

1,2-雙(4-吡啶)乙烷-1,3-苯二甲酸(1/1) 共結晶體的合成及其結構分析 Synthesis and Co-crystal Structure of 1,2-bis(4-pyridyl)ethane-1,3-benzenedicarboxylic acid (1/1)

駱詩富 ¹Shie-Fu Lush

元培科技大學通識教育中心

陳重璋 ²Chong-Wei Chen

元培科技大學醫學檢驗生物技術系

沈福銘 ^{*3}Fwu-Ming Shen

元培科技大學生物科技系

¹General Education Center, Yuanpei University

²Department of Medical Laboratory Science and Biotechnology, Yuanpei University

³Department of Biotechnology, Yuanpei University

(Received, March 05, 2012; Revised, April 10, 2012; Accepted, November 08, 2012)

摘要：本研究利用溶劑室溫水熱合成反應，以 1,2-雙(4-吡啶)乙烷和 1,3-苯二甲酸反應形成共結晶體化合物，其化學式[C₁₂H₁₂N₂·C₈H₆O₄]。化合物中含一分子的 1,3-苯二甲酸及一分子的 1,2-雙(4-吡啶)乙烷。1,2-雙(4-吡啶)乙烷分子中兩吡啶環略為扭轉，其雙面角為 13.24(9)°。1,3-苯二甲酸羧酸上 H 原子與吡啶環上的 N 原子產生強的氫鍵作用力(O-H···N)，鄰接形成直鍊型氫鍵，平行向量為 [1 5 1]。結構中含有 COOH···N(吡啶環)氫鍵作用力，以及芳香環上的氫原子與間苯二甲酸上的氧原子產生非典型的分子(內)間氫鍵作用(C-H···O)，以及吡啶環之間的π-π吸引力，[其中中心最近距離為 3.7514(10)Å，兩芳香環的雙面角為 4.61(9)°]。

關鍵詞：水熱反應、氫鍵、1,2-雙(4-吡啶)乙烷、1,3-苯二甲酸

*Corresponding author



Abstract : A co-crystal compound with the empirical formula of $[C_{12}H_{12}N_2 \cdot C_8H_6O_4]$, is hydrothermal synthesized from the reaction of 1,2-bis(4-pyridyl)ethane and 1,3-benzenedicarboxylic acid. The title compound contains one 1,3-benzenedicarboxylic acid molecule and one 1,2-bis(4-pyridyl)ethane molecule. The two pyridine rings of the 1,2-bis(4-pyridyl)ethane are twisted to each other by a dihedral angle of $13.24(9)^\circ$. The 1,3-benzenedicarboxylic acid molecules are linked by O-H \cdots N hydrogen bonds to 1,2-bis(4-pyridyl)ethane, forming linear hydrogen bonded chains parallel to [1 5 1]. The structure exhibits a hydrogen-bonding network involving COOH \cdots N(pyridyl), aryl group and carboxylic C-H \cdots O non-classical hydrogen-bonding interactions. In addition, π - π stacking interactions [centroid-centroid distance = $3.7514(10)$ Å, dihedral angles is $4.61(9)^\circ$] are also present.

Key words : Hydrothermal reaction, Hydrogen bonding, 1, 2-bis (4-pyridyl) ethane, 1,3-benzenedicarboxylic acid

壹、前言

利用非共價鍵的弱相互作用力：氫鍵(hydrogen bonding)、凡德瓦力(Van der waals interaction)、靜電作用力(electrostatic interaction)及 π - π 吸引力(π - π stacking interaction) 進行分子自組裝，產生共結晶體(co-crystal)，近數十年來已廣泛的引起化學家們極大的研究興趣。分子間氫鍵的相互作用，可使配位基之間相互連結，進而降低了分子體系的能量，穩定了晶格體系結構，堆疊而成多維空間的聚合物，扮演關鍵性的角色¹⁻²。氫鍵是超分子自組裝和自組裝過程中傳遞化學信息的重要相互作用單元，亦是構築有機高分子聚合物的重要途徑，具有方向性、可預見性及可再現性，在有機超分子合成策略極為重要³⁻⁶。近幾十年化學家們大都選用路以士鹼(Lewis base)如：吡啶或雙吡啶，與芳香單羧酸或多羧酸反應形成共結晶體，經常被利用合成有機高分子聚合物⁷⁻¹³。最近幾年我們研究團隊曾報導 1,2-雙(4-吡啶)乙烷及胺基(amino)苯甲酸的共結晶體¹⁴⁻¹⁶。本研究延續先前的研究，使用 1,2-雙(4-吡啶)乙烷與 1,3-苯二甲酸加乙醇混合反應，利用室溫水熱合成共結晶體化合物，其化學式為 $[C_{12}H_{12}N_2 \cdot C_8H_6O_4]$ ，使用元素分析儀、FT-IR 光譜儀及 X-ray 晶體繞射儀測定化合物的特性。化合物由於 1,2-雙(4-吡啶)乙烷及 1,3-苯二甲酸，經由分子(內)間氫鍵作用，以及吡啶環之間的 π - π 吸引力，自組裝成穩定的(1-D)超分子有機化合物。

貳、研究方法

一、化合物的合成

取 1,3-苯二甲酸粉末(0.164 克，1 毫莫耳)和 1,2-雙(4-吡啶)乙烷粉末(0.156 克，1 毫莫



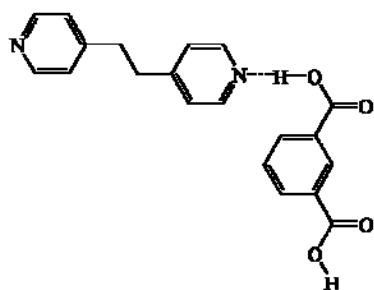
耳)加入 30 毫升甲醇，在室溫攪拌 30 分鐘，再加熱濃縮至約 20 毫升，過濾至試管內。室溫靜置 7 天，得到透明無色晶體。產率(58.6 % 以 1,3-苯二甲酸為準)。C₂₀H₁₈N₂O₄(Mr = 350.36)，元素分析：理論值：C 68.50(%)，N 7.99(%)，H 5.18(%)；實驗值：C 69.25(%)，N 8.13(%)，H 5.09(%)。

二、X-射線晶體結構測定

選取 0.45mm × 0.44mm × 0.26mm 的單晶，在 Bruker SMART CDD X-射線單晶繞射儀上，用石墨單色器單色光 Mo K α 輻射($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)，在 110 K 收集繞射數據，在 $2.8^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 的範圍內收集到 6332 個反射數據，其中獨立繞射數據 3000 個，可觀察繞射數據 [$I > 2\sigma(I)$] 2309 個，強度數據經 LP 因子校正和經驗吸收校正，非氫原子座標由直接法解出，氫原子至於計算的位置，羧基氫及配位水分子中氫原子座標由差值 Fourier 合成法得到，其餘氫原子座標均通過理論加氫方法及跨式模型進行修正。最後經由全矩陣最小二乘法對結構進行修正。最中偏差因子 $R_{int} = 0.020$ ， $wR(F_2) = 0.123$ ，所有計算採用 SHELXTL 程式¹⁷，晶體結構分析顯示，該晶體為三斜晶系(triclinic)，空間群為 P_1 (no. 2)，晶體參數如表 1 所示。

三、FT-IR 光譜測定及元素分析

元素分析(C, H 及 N) 使用 Heraeus CHN-O-Rapid 元素分析儀。FT-IR 光譜儀採用 JASCO 6200 FT-IR 光譜儀，測定範圍為 400-4000 cm^{-1} 。先將 KBr 研磨均勻，用壓片機壓成薄片，置入樣品槽，測量記錄當背景值，然後將樣品放入瑪瑙研鉢加入少許 KBr，研磨均勻，用壓片機壓成薄片，置入樣品槽，測量記錄。測定數據如下：測定數據如下: IR(KBr)(cm^{-1}) : 3056(w)、2931(w)、1705(s) (C=O)、1605(s)、1506(w)、1412(s)、1288(s)、1250(m)、1225(w)、1151(m)、827(s)、729(s)、690(m)、553(s)。



Scheme

參、結果與討論



1,2-雙(4-吡啶)乙烷加入 1,3-苯二甲酸加水混合，在室溫水熱條件下反應得到共結晶體化合物。化合物晶體在空氣中很穩定，而且不溶於水及一般的有機溶劑，如：丙酮、乙醇、1,2-二氯乙烷、THF、 CH_3CN 及 DMF。

化合物的傅立葉轉換紅外線光譜 (FT-IR spectrum) 如圖 1。從 FT-IR 光譜中很明顯的看出化合物的 C=O 強吸收峰依然看到 1705 cm^{-1} ，顯見化合物中 1,3-苯二甲酸並沒有去質子化¹⁸。

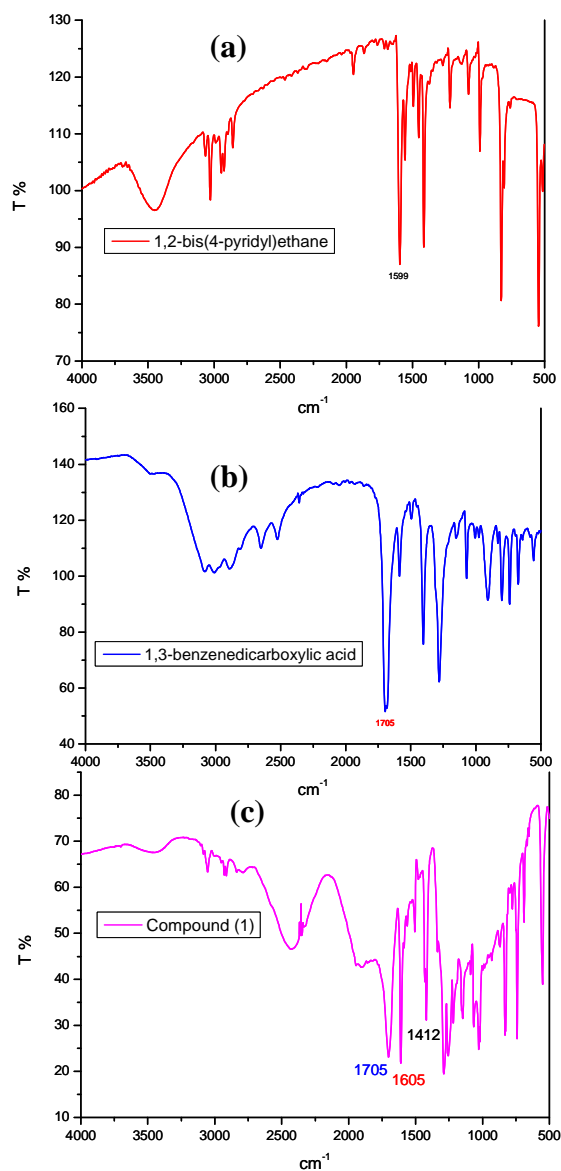


圖 1 FT-IR 光譜圖 (a) 1,2-雙(4-吡啶)乙烷 FT-IR 光譜圖 (b) 1,3-苯二甲酸 FT-IR 光譜圖 (c) 化合物的 FT-IR 光譜圖



化合物的 ORTEP 結構圖，如圖 2 所示。結構中 1,2-雙(4-吡啶)乙烷中兩個吡啶環略為扭轉並沒有共平面，其雙面角(dihedral angle)為 $13.24(9)^\circ$ ，其吡啶環與 1,3-苯二甲酸的芳香環非共平面，其雙面角為 $12.44(9)^\circ$ 。化合物的部份鍵長及鍵角如表 2 所示。1,3-苯二甲酸芳香環上的氫原子因苯環的立體關係形成穩定的五元環(C6-H6A-O4-C8-C5)。

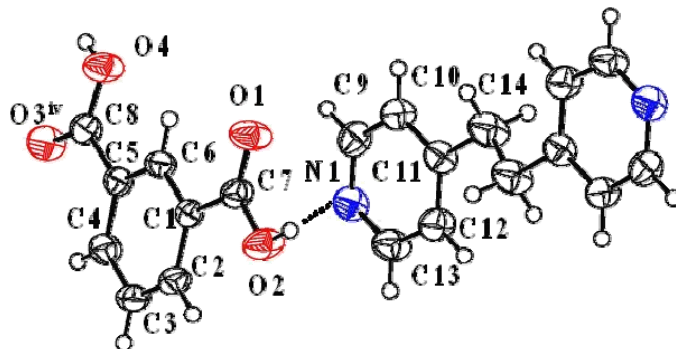


圖 2 化合物的 ORTEP 結構圖，橢圓球分佈機率 50% (symmetry code: (iv)x, y-1, z)

1,2-雙(4-吡啶)乙烷配位基上的 N 原子和 1,3-苯二甲酸配位基羧酸上 O 原子與 H 原子產生分子間的氫鍵作用力(O-H \cdots N)，而 1,3-苯二甲酸芳香環上的氫原子與羧酸上 O 原子，產生微弱的非典型氫鍵作用力(C-H \cdots O)(表二)，其 H \cdots A 距離為 1.77–2.60Å，D \cdots A 距離為 2.647–3.341 Å，鍵角為 100.00 – 177.00° (表三)而這些氫鍵作用屬正常範圍¹⁹。共聚物中亦發現環與環之間產生 π - π 吸引力(圖 3) [Cg3(C1—C6)N \cdots Cg2(N2/C15—C19)，其中心最近距離為 3.7514(10) Å，雙面角為 $4.61(9)^\circ$ 、Cg1(N1/C9—C13) \cdots Cg1^v，其中心最近距離為 3.7885(12) Å]symmetry code : (v) 2-x, -y, -z，自組裝成一維空間(1-D)無限延伸的網狀結構，平行向量 [1 5 1]²⁰。

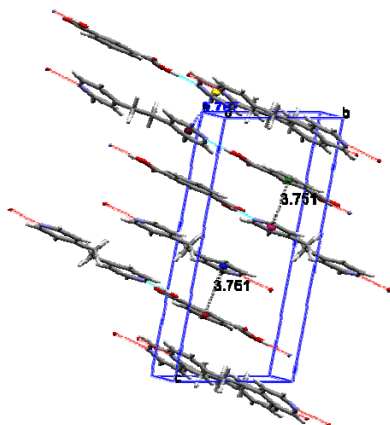


圖 3 化合物因氫鍵及 π - π 吸引力的分子結構圖



表 1 晶體數據

$C_{20}H_{18}N_2O_4$	$Z = 2$
$M_r = 350.36$	$D_x = 1.362 \text{ Mg m}^{-3}$
Triclinic P_1 (no. 2)	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 6.9424(3) \text{ \AA}$	Cell parameters from 0
$b = 7.4916(4) \text{ \AA}$	reflections
$c = 17.0971(10) \text{ \AA}$	$\theta = 2.82\text{--}29.16^\circ$
$\alpha = 100.732(5)^\circ$	$\mu = 0.10 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 90.186(4)^\circ$	$T = 110(2) \text{ K}$
$\gamma = 101.818(4)^\circ$	Colorless
$V = 854.35(8) \text{ \AA}^3$	0.45 mm x 0.44 mm x 0.26 mm
Data collection	
Bruker SMART CCD area-detector	3938 independent reflections
Diffractionmeter	2733 reflections with $I > 2\sigma(I)$
ψ and ω scans	$R_{int} = 0.021$
Absorption correction: multi-scan	$\theta_{max} = 29.2^\circ$
(SADABS; Sheldrick, 1995)	$h = -8 \rightarrow 8$
$T_{min} = 0.976$, $T_{max} = 1.000$	$k = -8 \rightarrow 8$
7587 measured reflections	$l = -19 \rightarrow 20$
Refinement	
Refinement on F^2	H-atom parameters not refined
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.047$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0701P)^2 + 0.1339P]$
$wR(F^2) = 0.123$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.042$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$
3000 reflections	$\Delta\rho_{max} = 0.21 \text{ e \AA}^{-3}$
235 parameters	$\Delta\rho_{min} = -0.23 \text{ e \AA}^{-3}$

表 2 化合物的部份鍵長與鍵角(\AA , $^\circ$)

N1–C9	1.335(3)	$\angle N1\text{--}C9\text{--}C10$	123.38(19)
N1–C13	1.329(3)	$\angle N1\text{--}C13\text{--}C12$	123.56(19)
N2–C19	1.331(3)	$\angle N2\text{--}C15\text{--}C16$	122.74(19)
N2–C15	1.333(3)	$\angle N2\text{--}C19\text{--}C18$	122.97(19)
O1–C7	1.207(2)	$\angle O1\text{--}C7\text{--}C1$	123.18(15)
O2–C7	1.315(2)	$\angle O1\text{--}C7\text{--}O2$	123.32(16)
O3–C8	1.212(2)	$\angle O2\text{--}C7\text{--}C1$	113.47(16)
O4–C8	1.312(2)	$\angle O3\text{--}C8\text{--}O4$	123.80(16)



$\angle O9-N1-C13$	116.63(17)	$\angle O3-C8-C4$	122.54(18)
$\angle C15-N2-C19$	117.35(17)	$\angle O4-C8-C5$	113.65(14)

表 3 氫鍵參數 (\AA°)

D-H...A	$d(D-H)$	$d(H...A)$	$d(D...A)$	$\angle D-H...A$
O2-H2A...N1	0.8200	1.8300	2.647(2)	177
O4-H4A...N2 ⁱ	0.8200	1.7700	2.585(2)	175
C3-H3A...O1 ⁱⁱ	0.9300	2.5200	3.272(2)	138
C6-H6A...O4	0.9300	2.4400	2.750(2)	100
C15-H15A...O3 ⁱⁱⁱ	0.9300	2.6000	3.240(3)	127
C19-H19A...O3 ^{iv}	0.9300	2.4700	3.341(3)	156

Symmetry code: (i) $x+1, y+1, z$ (ii) $x-1, y, z$ (iii) $x-1, y-1, z$ (iv) $x, y-1, z$.

誌 謝

感謝元培科技大學對本研究的經費贊助。

肆、結 論

本研究使用室溫水熱反應，合成一個有機共結晶體化合物，並探討其結構特性。顯示有機分子藉由環和環之間 $\pi-\pi$ 吸引力及分子(內)間氫鍵(O-H...N)和芳香環上的氫原子與羧酸上氧原子產生非典型氫鍵作用力(C-H...O)，自組裝而成有機共結晶體，進而堆疊而成一維空間穩定有機高分子聚合物

參考文獻

1. Gautam R. & Desiraju, G. R., "Crystal and co-crystal. *CrystEngComm*," Vol. 5, No. 82, 2003, pp. 466-467.
2. Liu, S. B., Xu, C., Duan, T., Chen, Q. & Zhang. Q. F., "4,4'-Bipyridine-pyridine-3,5-dicarboxylic acid (3/4)," *Acta Cryst*, E67, 2011, p. o2033.
3. Corlette, E. M. & Tiekink, E. R., "Crystal and Molecular Structure of the 1:2 Salt Formed Between 1,2-(4-Pyridyl)Ethane and 2-(4-Hydroxyphenylazo) Benzoic Acid," *J Chem Cryst*, Vol. 39, No. 8, 2009, pp. 603-606.



4. Etter, M. C., MacDonald, J. C. & Bernstein, J., "Graph-set analysis of hydrogen-bond patterns in organic crystals," *Acta Cryst*, B46, 1990, pp. 256–262.
5. Ebenezer, S. & Muthiah, P. T., "Supramolecular architectures in the co-crystals involving carboxylic acids and 1,2-bis(4-pyridyl)ethane an extended bipyridyl type ligand," *J Mol Struct*, 2011, 990, pp. 281-289.
6. Steiner, T., "Competition of hydrogen-bond acceptors for the strong carboxyl donor," *Acta Cryst*, B57, 2001, pp. 103-106.
7. Liu, S. B., Xu, C., Duan, T., Chen, Q. & Zhang, Q. F., "4,4'-Bipyridine-pyridine-3,5-dicarboxylic acid (3/4)," *Acta Cryst*, E67, 2011, p. o2033.
8. Smith, G., Wermuth, U. D. & White, J. M., "The 1:1 proton-transfer compound of 5-sulfosalicylic acid with 4-aminobenzoic acid," *Acta Cryst*, E61, 2005, pp. o313–o316.
9. Smith, G., Bott, R. C. & Lynch, D. E., "The 1:1 adduct of 4-aminobenzoic acid with 4-aminobenzonitrile," *Acta Cryst*, C56, 2000, pp. 1155–1156.
10. Lynch, D. E. & McClenaghan, I., "2-Amino-4-(4-pyridyl) pyrimidine and the 1:1 adduct with 4-aminobenzoic acid," *Acta Cryst*, C57, 2001, pp. 830–832.
11. Smith, G., "3-Carboxyanilinium 3-carboxy-4-hydroxybenzenesulfonate: the 1:1 proton-transfer compound of 5-sulfosalicylic acid with 3-aminobenzoic acid," *Acta Cryst*, E61, 2005, pp. o3398–o3400.
12. Shen, F. M. & Lush, S. F., "4,4'-(Ethane-1,2-diyl)dipyridinium bis(2-hydroxy benzoate). *Acta Cryst*," E.66, 2010, p. o2701.
13. Shen, F. M. & Lush, S. F., "4-Aminobenzoic acid-4,4'-(propane-1,3-diyl) dipyridine (1/1)," *Acta Cryst*, E.66, 2010, p. o2748.
14. Lush, S. F., Chen, C. W., Yang, C. & Shen, F. M., "4-amino-3-methylbenzoic acid-1,2-bis(4-pyridyl)ethane(1/1)," *Acta Cryst*, E.67, 2011, p. o652.
15. Shen, F. M. & Lush, S. F., "4-Aminobenzoic acid-1, 2-bis(4-pyridyl)ethane (2/1)," *Acta Cryst*, E66, 2010, p. o1551.
16. Shen, F. M. & Lush, S. F., "3-Aminobenzoic acid-1,2-bis(4-pyridyl)ethane (1/1)," *Acta Cryst*, E66, 2010, p. o1138.
17. Bruker SHELXTL. Version 5.1. Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1998.
18. Nakamoto, K., *Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*. Wiley, 1986, New York.
19. Steiner, T., "The Hydrogen Bond in the Solid State," *Angew Chem Int Ed*, 41, 2002, pp.48-76.
20. Spek, A. L., "Structure validation in chemical crystallography," *Acta Cryst*, D65, 2009, pp. 148–155.

