

联吡啶与五氟苯酚、五氟苯甲酸共晶弱相互作用的光谱解析与结构研究

何 剑, 李爱森, 王 晶, 徐抒平, 徐蔚青*

吉林大学超分子结构与材料重点实验室, 理论化学研究所, 吉林 长春 130012

摘 要 五氟苯酚(PFP)、五氟苯甲酸(PFBA)与联吡啶(BP)利用溶剂缓慢挥发的方法制得 BP/PFP 和 BP/PFBA 两种共晶, 并获得其晶体结构。结合密度泛函理论模拟对这两种共晶的红外和拉曼光谱进行解析。红外光谱证明两种共晶内部存在氢键作用。拉曼光谱表明 BP/PFBA 共晶内部的氢键强于 BP/PFP。此外, 结合红外、拉曼及晶体结构数据可知, 在 BP/PFP 共晶中同时存在氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用。弱相互作用的差异导致其共晶的结构上的差异。该研究对进一步理解共晶结构和性质以及指导共晶设计具有一定的研究意义。

关键词 共晶; 红外; 拉曼; 氢键

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)05-1393-04

引 言

共晶是由两种或两种以上组分通过分子间弱相互作用结合而形成的一类更为复杂的晶体结构。由于共晶含有多种组分, 其性质相较于单组分晶体表现出更多的功能。共晶多样化的特性可应用于多个研究领域, 例如用于制备光电二极管、用作制备药物共晶等^[1-3]。共晶材料的设计和可控生长一直是科学家们努力探索的方向之一。通过更换不同的配体分子可以简单快速地调控共晶结构和性质^[4-5]。由于共晶的晶体结构清晰明确, 可用做结构与功能关联研究的有效实例。非共价键作用是调控分子组装、共晶形成的关键作用力。作为一种最为常见的非共价键作用, 氢键作为共晶形成的驱动力受到广泛研究^[6-7]。氢键在共晶内部存在不同类型和不同强度。除了单晶衍射可以最直接获得这些弱相互作用之外, 红外光谱和拉曼光谱也是常用于表征晶体的内部弱相互作用的重要工具^[8-9]。

本研究以联吡啶(BP)为主体分子, 以五氟苯甲酸(PFBA)和五氟苯酚(PFP)作为客体分子, 采用溶剂缓慢挥发的方式获得了两种共晶材料 BP/PFP 和 BP/PFBA。采用 X 射线单晶衍射解析了两种共晶的晶体结构, 进而采集了单组分与共晶晶体的红外光谱和拉曼光谱。通过这些光谱表征和解析进一步理解晶体结构与弱相互作用之间的关系。本研究对

于理解共晶结构调控和定向制备共晶具有一定指导意义。

1 实验部分

1.1 试剂

五氟苯酚(PFP)、五氟苯甲酸(PFBA)、联吡啶(BP)均购于阿拉丁试剂公司, 纯分别为 99%, 98% 和 98%。其分子结构式如图 1 所示。四氢呋喃、正己烷为分析纯。

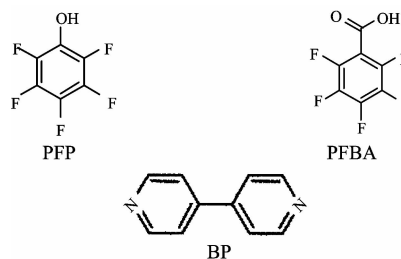


图 1 PFP, PFBA 和 BP 的化学结构

Fig. 1 The chemical structure of PFP, PFBA and BP

1.2 晶体制备

将 BP 与 PFP 或 PFBA 以 1 : 1 摩尔比混合, 并加入四氢呋喃直到全部溶解。再多次少量加入正己烷至澄清溶液刚好变浑浊。再逐滴加入四氢呋喃使其再次溶解至澄清溶液。将溶液静置于阴凉避光防震处。随着溶剂的缓慢挥发, 大约

收稿日期: 2019-04-17, 修订日期: 2019-08-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(21573087, 21573092, 21873039)资助

作者简介: 何 剑, 1992 年生, 吉林大学超分子结构与材料重点实验室硕士研究生 e-mail: 1768973328@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: xuwwq@jlu.edu.cn

一个星期即可生长出晶体。对于单纯 BP 晶体的获得也采取同样的操作。

1.3 晶体表征

BP, BP/PFP 和 BP/PFBA 的晶体数据通过日本理学的 X 射线单晶衍射仪 (R-AXIS RAPID) 获得。利用 Mercury 软件对晶体数据进行解析以获得晶体中的分子的堆积形式、分子间相互作用和分子扭曲角度等参数和信息。红外光谱通过傅立叶红外光谱仪 (Bruker VERTEX 80V) 获得, 其样品通过将晶体或单体与 KBr 混合研磨均匀后压片制成。分别对 BP, BP/PFP, BP/PFBA 晶体和 PFP, PFBA 单体进行红外测试。三种晶体的拉曼光谱是通过 Horiba Jobin Yvon 的共聚焦拉曼 (LabRAM Aramis) 采集。选取晶体样品放于载玻片上, 在显微镜下 (50/0.75NA 倍物镜) 观察并收集拉曼光谱。激发光波长为 633 nm, 激光功率为 8.0 mW。积分 2 次, 积分时间为 10 s。

1.4 理论模拟

拉曼光谱的密度泛函计算 (DFT) 通过 Gaussian 09 软件完成。结构模型源于的晶体结构数据。基态分子几何结构的优化方法为 B3LYP, 基组为 6-31G(d, p)。

2 结果与讨论

2.1 BP, BP/PFBA 和 BP/PFP 共晶的红外光谱

通过溶液缓慢挥发法, 成功获得了 BP 单晶和 BP/PFP, BP/PFBA 两种共晶, 对其进行了红外光谱测试。图 2(a) 分别是 BP/PFP 共晶和其两种组分 BP 和 PFP 的红外光谱。1 300 cm^{-1} 处的峰为 BP/PFP 共晶中酚环上 C=C 伸缩振动。在 PFP 中, 该振动模式出现在 1 274 cm^{-1} 。在 BP 单体中 1 589 cm^{-1} 处的吸收峰对应于吡啶环上的 C=N 伸缩振动和 C=C 伸缩振动; 这几个振动模式在 BP/PFP 共晶中向高波数移动, 出现在 1 605 cm^{-1} 处。相比于单组分的红外峰, 共晶的红外峰向高波数移动, 是因为 BP/PFP 共晶中 PFP 的酚羟基和 BP 的吡啶基团形成氢键, PFP 上的氟原子的强吸电子效应导致吡啶环上振动频率向高波数移动^[10]。此外, 共晶内的大量氢键使 BP/PFP 共晶在 2 468 cm^{-1} 处形成一个很宽的峰, 可归属于 C=N + ...H—O⁻ 中的 N...H 振动。对比的红外光谱可知, BP/PFP 共晶中 PFP 的强吸电子效应和氢键作用对红外光谱产生了明显的影响。

图 2(b) 是 BP/PFBA, BP 和 PFBA 三者的红外光谱。在 BP/PFBA 共晶中, 1 716 cm^{-1} 处的峰位属于羧基伸展振动, 此峰源于 PFBA。在 PFBA 中存在 2 400~3 300 cm^{-1} 处的较宽峰, 这是由 PFBA 内分子与分子间的羧酸的氢键缔合引起的。在 BP/PFBA 共晶的红外光谱中, 该峰消失, 说明 PFBA 分子间氢键的缔合被破坏。如前文所述, BP/PFBA 在 2 400 cm^{-1} 处也出现了一个新的峰位, 表明 BP/PFBA 中 PFBA 的羧基和 BP 的吡啶基团形成氢键。在 BP 单体中, 位于 3 030 cm^{-1} 处的红外峰属于苯环上的 C—H 振动。相比之下, 在 BP/PFBA 中, 此峰向高波数方向移动了 60~3 090 cm^{-1} , 这主要归因于 PFBA 的吸电子效应。通过红外光谱对比分析可知, 在 BP/PFP 和 BP/PFBA 共晶中存在较强的氢键作用,

且该作用是两种共晶生长的主要驱动力。

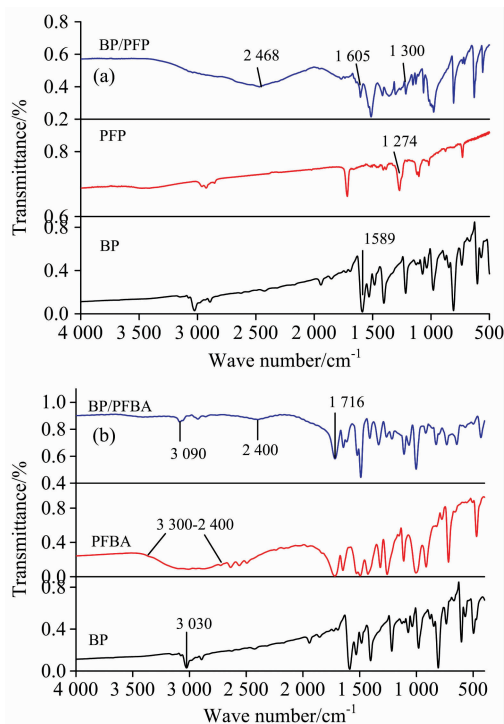


图 2 共晶和前体的红外光谱

(a): BP/PFP, PFP, BP; (b): BP/PFBA, PFBA, BP

Fig. 2 Infrared spectra of co-crystals and their precursors

(a): BP/PFP, PFP, and BP; (b): BP/PFBA, PFBA, and BP

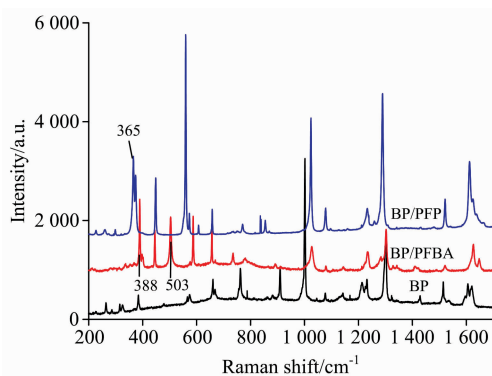


图 3 BP/PFP, BP/PFBA, BP 三者的拉曼光谱, 200~2 000 cm^{-1}

Fig. 3 The Raman spectra of BP/PFP, BP/PFBA and BP in 200~2 000 cm^{-1}

2.2 BP, BP/PFBA 和 BP/PFP 共晶的拉曼光谱

为进一步深入理解共晶内的弱相互作用, 对 BP, BP/PFP, BP/PFBA 进行了拉曼光谱测试。首先, 采用密度泛函理论 (DFT) 对 BP/PFBA 和 BP/PFP 的拉曼光谱进行了计算, 并通过对比分析相关拉曼峰的实验值和理论值对其振动模式进行了归属。如表 1 所示, BP/PFBA 和 BP/PFP, 联吡啶的 C—C 伸缩振动峰分别位于 388 和 365 cm^{-1} 处。两者相

比, BP/PFBA 的峰位于较高波数处, 这是因为 PFBA 与 BP 形成氢键作用强于 PFBA 与 PFP。更强的吸电子效应加大了吡啶环上桥连的 C—C 伸缩振动。BP/PFBA 在 503 cm^{-1} 处的峰归属于吡啶环上的面外变形振动。在 BP/PFP 共晶中并未观察到此峰, 推测是因为 BP/PFP 中的 BP 分子趋于平面结构, 导致 BP 分子间存在 $\pi-\pi$ 相互作用, 限制了其芳环上的面外变形振动。在 BP/PFP 和 BP/PFBA 共晶中, BP 的环呼吸 ($1\ 027, 1\ 078$ 和 $1\ 235\text{ cm}^{-1}$) 和芳环上的 C=C 伸缩振动 ($1\ 628\text{ cm}^{-1}$) 基本相同, 说明共晶内的氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用基本没有影响到环的面内振动模式。

表 1 BP/PFBA 和 BP/PFP 共晶的模拟拉曼光谱和实验值的对应, 及其振动模式的归属

Table 1 Simulated Raman spectra of BP/PFBA and BP/PFP co-crystal correspond to experimental values, and the attribution of their vibration modes

	实验值 / cm^{-1}	理论值 / cm^{-1}	振动模式
BP/PFBA	388	390	联吡啶 C—C 伸缩振动
	503	528	吡啶环上的面外变形振动
	1 027	1 049	吡啶环呼吸
	1 078	1 067	吡啶环呼吸
	1 235	1 264	吡啶三角环呼吸
	1 628	1 667	吡啶环上 C=C 伸缩振动
BP/PFP	365	378	联吡啶 C—C 伸缩振动
	1 027	1 060	吡啶环呼吸
	1 079	1 083	吡啶环呼吸
	1 236	1 284	吡啶三角环呼吸
	1 611	1 692	吡啶环上 C=C 伸缩振动

2.3 共晶的晶体结构

为进一步研究晶体中分子间的弱相互作用, 通过 X 射线单晶衍射仪获得了这三种晶体的晶体数据, 根据 mercury 软件处理之后得到其晶体结构。详细的晶体数据见表 2。如图 4 (a) 所示, 形成 BP 单晶的主要驱动力是联吡啶环上的氢原子与相邻吡啶环上氮之间的 C—H \cdots N 弱相互作用。在 BP/PFP 共晶中, 见图 4 (b), 一个 BP 分子受到相邻六个 PFP 分子作用的影响。其中 BP 分子两端的氮原子与其相邻酚羟基

形成氢键, 同时环上的氢原子与 PFP 上的氟原子存在 C—H \cdots F 弱相互作用。在 BP/PFBA 共晶中见图 4 (c), 在弱相互作用和氢键的驱动下, BP 分子依然与相邻的六个 PFBA 分子相连。其中在 BP 分子的两端依旧是以 O—H \cdots N 氢键作用与 PFBA 相连接, 其余的都是 C—H \cdots F 弱相互作用。在 BP/PFP 和 BP/PFBA 中氢键的距离分别是 2.598 和 1.786 \AA , 说明 BP 与 PFBA 之间的氢键效应明显强于 BP 与 PFP 之间的作用。在拉曼光谱的相关分析中, 推测在 BP/PFP 中存在 $\pi-\pi$ 相互作用。因此, 对共晶结构中的 BP 单体的堆积模式进行分析。如图 5 (a) 所示, 在 BP/PFP 共晶内部, BP 分子呈现的是平面构型, $\pi-\pi$ 作用的直接距离为 4.3055 \AA , 垂直距离为 3.7016 \AA 。相比较而言, BP/PFBA 中的 BP 分子的扭曲角为 143.769° , 呈现较为扭曲的构型, 见图 5 (b)。推测, 在该共晶中存在较大的分子间空间位阻, 从而抑制了 $\pi-\pi$ 堆积模式的出现。

表 2 BP/PFP 和 BP/PFBA 共晶的晶体数据

Table 2 The co-crystal data of BP/PFP and BP/PFBA

	BP/PFP	BP/PFBA
Sum formula	$\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{F}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$
Formula wt	524.32	580.34
T/K	273	293
Space group	P 21/n	C 2/c
A/ \AA	11.514 3(11)	17.888 4(13)
B/ \AA	5.106 3(4)	10.677 2(7)
C/ \AA	18.648 0(16)	13.489 1(8)
α/deg	90	90
β/deg	105.018(4)	119.706(2)
γ/deg	90	90
Volume/ \AA^3	1 058.97(16)	2 237.8(3)
Z	2	4
Density/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1.644	1.723
$\mu(\text{M}_0\text{ K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.166	0.173
R(reflections)	0.080 5(1 025)	0.063 7(1 680)
wR ₂ (reflections)	0.145 7(1 750)	0.211 6(2 737)
Goodness of fit	0.943	0.987
CCDC number	1 909 866	1 909 867

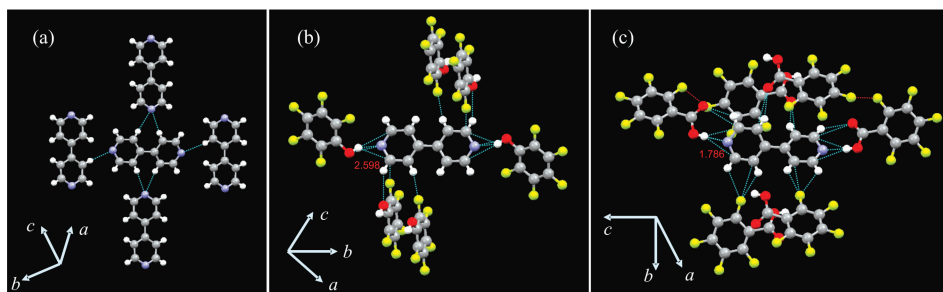


图 4 BP (a), BP/PFP (b) 及 BP/PFBA (c) 的晶体结构图

Fig. 4 The crystal structures of BP (a), BP/PFP (b) and BP/PFBA (c), respectively

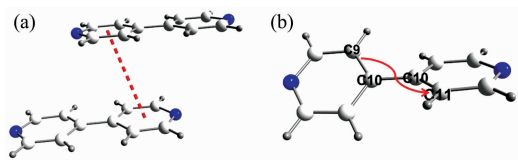


图 5 (a) BP/PFP 共晶中 BP 分子间的作用形式, BP 直接距离(虚线)为 4.3055 \AA , 垂直距离为 3.7016 \AA ; (b) BP/PFBA 共晶中 BP 分子构象和夹角 C9-C10-C10-C11 扭曲角为 143.769°

Fig. 5 (a) The stacking model of BP in the BP/PFP co-crystal. The distance of BP (dashline) is 4.3055 \AA and the vertical distance between two BP is 3.7016 \AA ; (b) The twist angle of C9-C10-C10-C11 of BP in the BP/PFBA is 143.769°

3 结 论

采用两种配体 PFP 和 PFBA 与主体 BP 形成两种共晶结构 BP/PFP 和 BP/PFBA。通过对单体及共晶的红外及拉曼光谱分析可知, 羧基与吡啶基团形成的氢键要强于酚羟基与吡啶基团之间的氢键作用。在 BP/PFP 共晶中的 BP 分子趋于平面, 存在 $\pi-\pi$ 相互作用; 在 BP/PFBA 中却不存在 $\pi-\pi$ 相互作用。BP/PFBA 中 BP 分子构象较为扭曲。在共晶的设计中, 对于主客体, 不同基团的选择会形成不同强度的氢键作用, 从而影响分子的堆积模式及分子间弱相互作用。基于共晶体系中配体基团的不同, 对共晶生长中弱相互作用影响的研究, 对进一步理解共晶结构和性质以及指导共晶设计具有一定的意义。

References

- [1] Xu H X, Zhou Y C, Zhang J, et al. ACS Appl. Mater. Inter., 2018, 10: 11837.
- [2] Gu X X, Liu Y X, Chen G P, et al. ACS Appl. Mater. Inter., 2018, 10: 33936.
- [3] Maeno Y, Inoue M, Suzuki T, et al. CrystEngComm., 2016, 18: 8004.
- [4] Bora P, Saikia B, Sarma B. Cryst. GrowthDes., 2018, 18: 1448.
- [5] Luo Y H, Wang J W, Chen C, et al. Cryst. GrowthDes., 2017, 17: 2576.
- [6] Zhang X J, Lin F, Yuan Q, et al. Carbohydr. Polym., 2019, 215: 58.
- [7] Zhu W G, Dong H L, Zhen Y G, et al. Sci. China Mater., 2015, 58: 854.
- [8] Shen F, Chow P S, Yu Z Q, et al. Org. Process Res. Dev., 2016, 20: 1068.
- [9] Wang Y G, Xue J D, Wang Q Q, et al. Spectrochim. Acta, Part A, 2019, 216: 98.
- [10] Srivastava K, Tandon P, Sinha K, et al. Spectrochim. Acta, Part A, 2019, 216: 7.

Spectral and Structural Investigation on Weak Interactions of Bipyridine/Pentafluorophenol and Bipyridine/Pentafluorobenzoic Acid Co-Crystals

HE Jian, LI Ai-sen, WANG Jing, XU Shu-ping, XU Wei-qing*

State Key Laboratory of Supramolecular Structure and Materials, Institute of Theoretical Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China

Abstract Pentafluoro phenol (PFP) and pentafluorobenzoic acid (PFBA) as ligands were combined with 4,4'-bipyridine (BP) to obtain two kinds of co-crystals, BP/PFP and BP/PFBA, respectively. Raman and infrared spectra of two co-crystals and their precursors were obtained. The relevant peaks were analyzed, with the help of the calculated spectra through density functional theory (DFT). Infrared spectra show rich hydrogen bonds existed in these two co-crystals. Raman characterization indicates that hydrogen bonding in the BP/PFBA co-crystal is stronger than that in the BP/PFP. In addition, combined with infrared, Raman and crystal structure data, it is found that hydrogen bond and $\pi-\pi$ interaction coexist in the BP/PFP co-crystal. The difference of weak interaction results in the difference of crystal structure. This study displays significance for further understanding of the structure and properties of co-crystals, which is helpful for the design of novel co-crystals.

Keywords Co-crystal; Infrared; Raman; Hydrogen bond

(Received Apr. 17, 2019; accepted Aug. 25, 2019)

* Corresponding author