

## تهیه، شناسایی و تعیین ساختار بلوری پلیمرهای کوئوردیناسیونی جدید از کادمیوم

## بر پایه‌ی لیگاند باز شیف پل‌ساز پیریدینی؛ بررسی آنالیز سطح هرفشلفد

بهروز نوتاش\*، مهناز سادات ذوالفقاری، بهاره میرمحمدصادق

گروه شیمی معدنی و کاتالیست، دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۷/۱۱/۲۱ تاریخ تصحیح: ۹۸/۰۱/۱۴ تاریخ پذیرش: ۹۸/۰۳/۱۱

## چکیده

دو ترکیب پلیمری جدید  $[Cd(OAc)_2(L)]_n$  (۱) و  $[Cd(OAc)_2(L)(H_2O)]_n$  (۲) از واکنش نمک کادمیوم استات و لیگاند باز شیف (۱ و ۲- بیس(۱-پیریدین-۴-یل)تیلیدین) هیدرازین،  $L$  تهیه و ساختار آن‌ها با آنالیز پراش پرتو ایکس تک‌بلور شناسایی شد. بررسی‌های ساختاری نشان داد که هر دو ترکیب در سیستم بلوری مونوکلینیک و به ترتیب در گروه‌های فضایی  $P2_1/c$  و  $I2/a$  متبلور شده‌اند. پلیمر کوئوردیناسیونی ۱ در حلال دی‌متیل سولفوکساید به روش تبخیر آرام حلال سنتز شد و دارای ساختاری با زنجیرهای یک‌بعدی نردبانی است. در مقابل پلیمر کوئوردیناسیونی ۲ به روش لایه نشانی در مخلوطی از حلال‌های متانل و آب سنتز شد و ساختار بلوری آن حاصل از انباشتگی زنجیرهای یک‌بعدی خطی است. همچنین با بررسی آنالیز سطح هرفشلفد هر دو ترکیب، تاثیر برهم‌کنش‌های موثر در انباشتگی بلوری ترکیب‌های سنتز شده و میزان مشارکت هریک از این برهم‌کنش‌ها تعیین گردید.

کلمات کلیدی: پلیمر کوئوردیناسیونی، کادمیوم، اثر حلال، انباشتگی بلوری، آنالیز سطح هرفشلفد.

## ۱- مقدمه

پلیمرهای کوئوردیناسیونی شامل آرایه‌ای نامحدود از کمپلکس‌های کوئوردیناسیونی می‌باشند که در آن‌ها یون‌های فلزی توسط لیگاندهای پل‌ساز به یکدیگر متصل شده‌اند [۱]. بر این اساس توپولوژی شبکه‌ی کوئوردیناسیونی حاصل شده بر مبنای هندسه و فضای کوئوردیناسیونی یون‌های فلزی (گره) بوده و لیگاندها (اتصال دهنده‌ها) ارتباط خطی بین گره‌های مجاور را برقرار می‌کنند. پلیمرهای کوئوردیناسیونی پتانسیل‌های فراوانی را در صنعت از جمله جذب گاز، کاتالیزورهای معدنی، نانومواد رایج در نانو تکنولوژی، حسگرهای شیمیایی و ... از خود نشان داده‌اند [۲-۵]. از این رو تهیه و شناسایی این مواد، توجه پژوهشگران زیادی را به خود جلب کرده است. سنتز و طراحی هدفمند پلیمرهای کوئوردیناسیونی به ویژه چارچوب‌های فلز-آلی هنوز امری چالش برانگیز برای شیمی‌دانان می‌باشد. به منظور بررسی ساختارهای متنوع پلیمرهای کوئوردیناسیونی و توسعه ویژگی‌های منحصر به فرد این ترکیب‌ها، درک صحیحی از عوامل تاثیرگذار در کنترل ساختاری آن‌ها از اهمیت ویژه‌ای برخوردار می‌باشد. عواملی از قبیل تکتون‌های فلزی که می‌توانند گستره وسیعی از اعداد کوئوردیناسیونی و هندسه‌های مختلف

\* نویسنده مسئول: استادیار گروه شیمی معدنی و کاتالیست، دانشکده علوم شیمی و نفت، دانشگاه شهید بهشتی، اوین، تهران، ایران b\_notash@sbu.ac.ir

را در برگیرند و همچنین لیگاندهای اتصال دهنده آلی که در پدیده خود تجمعی نقشی موثر در تعیین ابعاد پلیمرهای نهایی را ایفا می‌کنند از جمله عوامل مهم در تهیه پلیمرهای کوئوردیناسیونی می‌باشند [۸-۶]. به علاوه شرایط آزمایشگاهی همچون دمای انجام واکنش، pH محلول، حضور حلال‌ها و آنیون‌های همراه متنوع که توانایی اتصال به مراکز فلزی را دارند، در تعیین ابعاد و ویژگی‌های ساختار نهایی موثر می‌باشند [۹-۱۶].

در بسیاری از موارد تنوع ساختاری که در پلیمرهای کوئوردیناسیونی حاصل می‌شود در نتیجه‌ی طراحی خلاقانه و هدفمند لیگاندها می‌باشد. به طور معمول برای تشکیل یک پلیمر کوئوردیناسیونی، یک لیگاند باید دارای دو مرکز کوئوردینه شونده و اگر باشد که به طور معمول این مرکزهای کوئوردینه شونده حلقه‌های هتروسیکلی نظیر پیریدیل یا ایمیدازول می‌باشند. یکی از لیگاندهای مناسب جهت تهیه پلیمرهای کوئوردیناسیونی، لیگاند باز شیف ۱ و ۲-بیس(۱-پیریدین-۴-ایل) اتیلیدین (هیدرازین) بوده که تاکنون گزارش‌های زیادی از پلیمرهای کوئوردیناسیونی سنتز شده با این لیگاند به چاپ رسیده است [۲۰-۱۷]. با توجه به حضور پیوندهای ساده در ساختار این لیگاند، کنفورماسیون‌های مختلف ناشی از چرخش حول پیوندهای یگانه می‌تواند منجر به تشکیل پلیمرهای کوئوردیناسیونی با ساختارهای متنوع گردد.

در این راستا با هدف بررسی ساختاری و اثر حلال در تشکیل پلیمرهای کوئوردیناسیونی از واکنش نمک  $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  و لیگاند باز شیف ۱ و ۲-بیس(۱-پیریدین-۴-ایل) اتیلیدین (هیدرازین)، L دو ترکیب پلیمری  $[Cd(OAc)_2(L)]_n$  (۱) و  $[Cd(OAc)_2(L)(H_2O)]_n$  (۲)، به ترتیب در حلال‌های دی متیل سولفوکساید به روش تبخیر آرام حلال و مخلوطی از آب و متانل با روش لایه نشانی تهیه شدند.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

کلیه مواد شیمیایی مورد استفاده از شرکت‌های مرک و آلدیچ تهیه شدند و بدون هیچ گونه خالص سازی مورد استفاده قرار گرفتند. جهت ثبت طیف مادون قرمز ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) با استفاده از قرص KBr از دستگاه مادون قرمز شیمادزو ۴۷۰ مجهز به کامپیوتری از نوع شیمادزو مدل GDU-10C استفاده شد. همچنین داده‌های تجزیه‌ی عنصری با استفاده از دستگاه Heraeus CHN-O Rapid analyzer به دست آمدند. نقاط ذوب ترکیب‌ها نیز به وسیله‌ی دستگاه الکتروترمال ۹۱۰۰ اندازه‌گیری شدند. طیف‌سنجی  $^1H-NMR$  به وسیله‌ی دستگاه ساخت شرکت بروکر<sup>۱</sup> مدل AVANCE-AQS-300 انجام گرفت. طیف  $^1H-NMR$  لیگاند در حلال DMSO دوتره انجام شد و TMS به عنوان استاندارد داخلی مورد استفاده قرار گرفت.

<sup>۱</sup> Bruker

## ۲-۲- تهیه لیگاند ۱ و ۲-بیس (۱-پیریدین - ۴-ایل) اتیلیدین (هیدرازین (L)

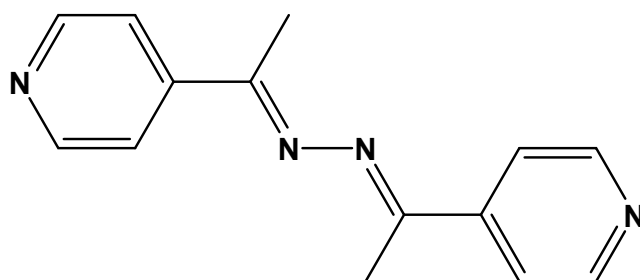
لیگاند بازشیف ۱ و ۲-بیس (۱-پیریدین - ۴-ایل) اتیلیدین (هیدرازین (شکل ۱)، از تراکم هیدرازین مونوهیدرات و متیل-۴-پیریدیل کتون با نسبت مولی ۲:۱ در حلال اتانل سنتز گردید [۲۱]. در این روش ۹/۴۴ میلی لیتر معادل ۸۴ میلی مول از ترکیب متیل-۴-پیریدیل کتون با ۳۰ میلی لیتر اتانل رقیق شد. سپس مقدار ۲ میلی لیتر معادل با ۴۰/۷۳ میلی مول از ترکیب هیدرازین مونوهیدرات به صورت قطره قطره به محلول فوق اضافه گردید. سپس مخلوط بر روی همزن مغناطیسی قرار داده شد و پس از پنج ساعت رفلکس، واکنش به طور کامل انجام شد. رسوبات زرد کم رنگ تشکیل شده با n-هگزان شست و شو داده شدند و در نهایت در مجاورت هوا خشک شدند. دمای ذوب تعیین شده برای این ترکیب  $125^{\circ}\text{C}$ - $121$  و بازده برای تهیه آن ۸۴/۴۵ درصد به دست آمد.

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): ۱۶۹۶(w), ۱۵۸۸(s), ۱۵۳۸(m), ۱۴۹۳(w), ۱۴۳۵(w), ۱۴۰۳(s), ۱۳۷۰(m), ۱۲۹۴(s), ۱۲۱۱(w), ۱۰۸۴(w), ۱۰۵۶(m), ۹۸۶(m), ۹۱۷(w), ۸۷۶(w), ۸۲۲(s), ۷۷۲(w), ۶۷۳(s), ۵۷۳(s), ۵۰۳(m), ۴۶۲(w).

نوار موجود در ناحیه  $1588\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=N در لیگاند بازشیف می باشد. همچنین نوارهای موجود در ناحیه های  $1493\text{cm}^{-1}$  و  $1538\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای C=N و C=C حلقه ی پیریدین است. نوار موجود در ناحیه  $1403\text{cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C-H حلقه پیریدین می باشد. نوارهای موجود در ناحیه  $900-690\text{cm}^{-1}$  نیز مربوط به فرکانس ارتعاش های خمشی خارج از صفحه ای هیدروژن های آروماتیک می باشند. طیف IR لیگاند L در بخش اطلاعات تکمیلی آورده شده است (شکل تکمیلی-۱).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{d}^6\text{-DMSO}$ , ppm): (d,  $\text{H}_{\text{ortho}}$ ) ۸/۶, (d,  $\text{H}_{\text{metha}}$ ) ۷/۶, (s,  $\text{H}_{\text{methyl}}$ ) ۲/۲.

در طیف  $^1\text{H-NMR}$  لیگاند L سه پیک مشاهده می شود که نشان دهنده ی وجود سه نوع پروتون در لیگاند L می باشد. این سه پیک در جابجایی های شیمیایی ۸/۶ و ۷/۶ ppm که به ترتیب مربوط به هیدروژن های موقعیت ارتو و متای حلقه ی پیریدینی است و جابجایی شیمیایی ۲/۲ ppm مربوط به پروتون های گروه متیل متصل به پیوند ایمینی می باشد. طیف  $^1\text{H-NMR}$  لیگاند L در بخش اطلاعات تکمیلی آورده شده است (شکل تکمیلی-۲ و ۳).



شکل ۱- لیگاند ۱ و ۲-بیس (۱-پیریدین - ۴-ایل) اتیلیدین (هیدرازین (L)

۲-۳- تهیه ترکیب پلیمری  $[Cd(OAc)_2(L)]_n$  (۱)

۰/۰۲۲۳ گرم معادل ۰/۰۸۴ میلی مول از  $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  در ۲/۵ میلی لیتر حلال دی‌متیل‌سولفوکساید به طور کامل حل شد. به محلول فوق ۰/۰۲ گرم معادل با ۰/۰۸۴ میلی مول از لیگاند L که به طور کامل در ۲/۵ میلی لیتر دی‌متیل‌سولفوکساید حل شده بود، اضافه گردید. محلول حاصل در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی قرار داده شد. سپس محلول به یک ظرف مناسب جهت رشد بلور به روش تبخیر آرام حلال منتقل شد. پس از حدود یک هفته، بلورهای زرد کم‌رنگ صفحه‌ای شکل حاصل شدند. این ترکیب تا دمای  $260^\circ C$  ذوب نشد و بازده برای تهیه آن ۵۴ درصد به دست آمد.

نتایج تجزیه عنصری برای  $C_{18}H_{20}CdN_4O_4$  عبارتند از: تئوری: C: ۴۶/۱۲، H: ۴/۳۰، N: ۱۱/۹۵. تجربی: C: ۴۶/۲۲، H: ۴/۳۲، N: ۱۱/۹۹.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): ۳۲۱۶ (s), ۱۵۹۷(s), ۱۵۷۴(s), ۱۴۱۷(s), ۱۳۰۳(m), ۱۲۲۱(w), ۱۰۷۰(w), ۱۰۱۱(w), ۹۳۲(w), ۸۴۲ (m), ۶۷۸(m), ۶۱۷(w), ۵۷۸(m).

نوار موجود در ناحیه  $1597cm^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند  $C=N$  در لیگاند بازشیف می‌باشد. نوارهای موجود در ناحیه  $1417cm^{-1}$  و  $1574cm^{-1}$  مربوط به فرکانس‌های کششی متقارن و نامتقارن گروه استات است. همچنین نوار موجود در ناحیه  $678cm^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی گروه استات می‌باشد. طیف IR ترکیب ۱ در بخش اطلاعات تکمیلی آورده شده است (شکل تکمیلی-۴).

علاوه بر روش تهیه فوق، روش‌های لایه نشانی با استفاده از مخلوط حلال‌های دی‌متیل‌فرمامید و کلروفرم، دی‌متیل‌فرمامید و دی‌کلرومتان، دی‌متیل‌فرمامید و متانل و همچنین دی‌متیل‌سولفوکساید و دی‌کلرومتان نیز منجر به تهیه ترکیب ۱ شدند. در تمامی موارد طیف‌سنجی IR و مقایسه داده‌های ابعاد سلول واحد به روش پراش پرتو ایکس تک‌بلور، تشابه این ترکیب‌ها را با ترکیب ۱ به اثبات رسانید.

۲-۴- تهیه ترکیب پلیمری  $[Cd(OAc)_2(L)(H_2O)]_n$  (۲)

۰/۰۲۲۳ گرم معادل با ۰/۰۸۴ میلی مول از  $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  در ۲/۵ میلی لیتر آب به طور کامل حل شد و محلول فوق با توجه به دانسیته‌ی حلال در قسمت انتهایی لوله ریخته شد. سپس ۱ میلی لیتر مخلوط ۱:۱ از حلال‌های آب و متانل به عنوان بافر بر روی آن اضافه شد. در نهایت، ۰/۰۲ گرم معادل با ۰/۰۸۴ میلی مول از لیگاند L در ۲/۵ میلی لیتر متانل حل شد و به محلول فوق اضافه شد. پس از گذشت چند روز، بلورهای صفحه‌ای بی‌رنگ ترکیب ۲ تشکیل شدند. دمای ذوب تعیین شده برای این ترکیب بالاتر از  $260^\circ C$  و بازده برای تهیه آن ۳۳ درصد به دست آمد.

نتایج تجزیه عنصری برای  $C_{18}H_{22}CdN_4O_5$  عبارتند از: تئوری: C: ۴۴/۴۱، H: ۴/۵۶، N: ۱۱/۵۱. تجربی: C: ۴۶/۵۲، H: ۴/۵۸، N: ۱۱/۵۵.

IR (KBr,  $cm^{-1}$ ): ۳۲۱۱(s), ۱۶۰۳(s), ۱۵۷۴(s), ۱۵۰۴(w), ۱۴۱۷(s), ۱۳۰۳(w), ۱۲۲۱(w), ۱۰۱۰(m), ۸۳۷(m), ۶۷۹(m).

نوار موجود در ناحیه  $1603\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش کششی پیوند C=N در لیگاند بازشیف است. نوارهای موجود در ناحیه  $1417\text{ cm}^{-1}$  و  $1574\text{ cm}^{-1}$  مربوط به فرکانسهای کششی متقارن و نامتقارن گروه استات می‌باشند. همچنین نوار ناحیه  $679\text{ cm}^{-1}$  مربوط به ارتعاش خمشی گروه استات می‌باشد. طیف IR ترکیب ۲ در بخش اطلاعات تکمیلی آورده شده است (شکل تکمیلی ۵-).

## ۲-۵- بلورشناسی ترکیبها با استفاده از پراش پرتو ایکس

ساختار بلوری کمپلکسها با پراش سنج پرتو ایکس مدل IPDS-II متعلق به شرکت STOE بر پایه‌ی پراش سنجی از نوع Image plate، که مجهز به یک تکفام کننده‌ی گرافیتی جهت تکفام کردن تابش Mo- $K_{\alpha}$  بود، انجام گرفت. جمع آوری اطلاعات در گستره‌ی  $\theta$  مورد نیاز بر پایه‌ی روبش  $\omega$  و با استفاده از بسته‌ی نرم افزاری X-AREA [۲۲] انجام گرفت. تصحیح جذب به صورت عددی و با استفاده از نرم افزارهای X-RED32 [۲۳] و X-SHAPE [۲۴] صورت پذیرفت. داده‌های بلوری مربوط به ترکیبهای ۱ و ۲ در جدول ۱ آورده شده است.

## ۳- نتایج و بحث

### ۳-۱- بررسی ساختار بلوری ترکیب پلیمری $[Cd(OAc)_2(L)]_n$ (۱)

ترکیب پلیمری  $[Cd(OAc)_2(L)]_n$  از واکنش کادمیوم استات و لیگاند L با نسبت مولی ۱:۱ به روش تبخیر آرام در حلال دی‌متیل سولفوکساید سنتز شد. این ترکیب در گروه فضایی  $P2_1/c$  از سیستم بلوری مونوکلینیک ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ) متبلور شد و تعداد مولکول در سلول واحد آن ۴ واحد ساختاری می‌باشد ( $Z=4$ ). تصویری از بیضوی‌های گرمایی<sup>۱</sup> واحد بی‌تقارن این ترکیب با سطح احتمال ۳۰٪ در شکل ۲a نشان داده شده است. پارامترهای  $R_1$ ،  $wR_2$  و  $S$  برای این ترکیب به ترتیب برابر با ۰/۰۳۴۴، ۰/۰۸۸۳ و ۱/۰۳۱ می‌باشند. برخی از طولها و زاویه‌های پیوندی انتخابی در جدول ۲ آورده شده است. مقایسه طولها و زاویه‌های پیوندی اطراف فلز مرکزی کادمیوم با برخی از ساختارهای گزارش شده نشان داد که این اعداد در محدوده قابل قبول قرار دارند [۱۰-۱۲]. واحد بی‌تقارن این ترکیب شامل یک اتم کادمیوم، یک لیگاند L و دو آنیون استات می‌باشد.

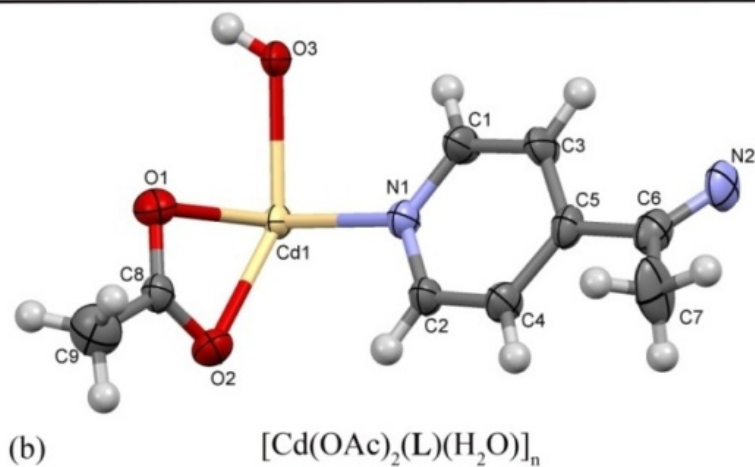
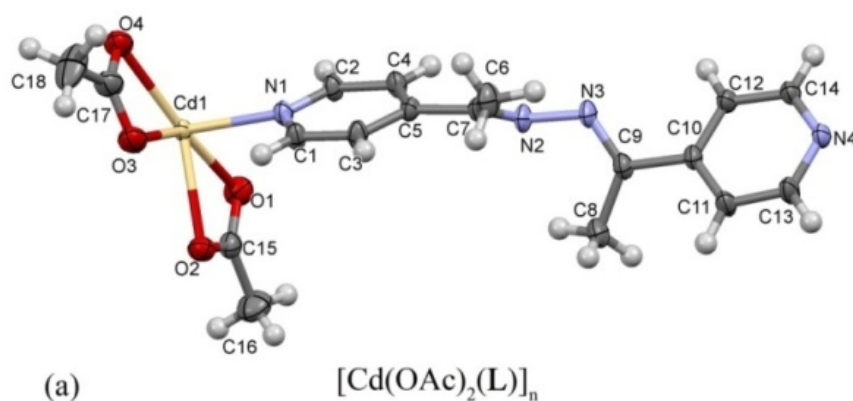
<sup>۱</sup>Thermal ellipsoid

جدول ۱. داده‌های بلورشناسی ترکیب‌های ۱ و ۲

[Cd(OAc) <sub>2</sub> (L)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub>	[Cd(OAc) <sub>2</sub> (L)] <sub>n</sub>	نام ترکیب
C <sub>18</sub> H <sub>22</sub> CdN <sub>4</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> CdN <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	فرمول مولکولی
۴۸۶/۸۱	۴۶۸/۷۹	جرم فرمولی (g.mol <sup>-1</sup> )
بی‌رنگ، صفحه‌ای	بی‌رنگ، صفحه‌ای	رنگ بلور، شکل ظاهری
۰/۵۰×۰/۴۵×۰/۱۰	۰/۵۰×۰/۵۰×۰/۲۰	اندازه بلور (mm <sup>3</sup> )
۰/۷۱۰۷۳	۰/۷۱۰۷۳	طول موج λ (Å)
۲۹۸(۲)	۲۹۸(۲)	دما (K)
مونوکلینیک	مونوکلینیک	سیستم بلوری
<i>I2/a</i>	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>	گروه فضایی
۸/۴۹۲۸(۱۷)	۸/۸۶۴۱(۱۸)	<i>a</i> (Å)
۲۰/۱۶۰(۴)	۱۸/۰۷۰(۴)	<i>b</i> (Å)
۱۲/۴۶۲(۵)	۱۲/۱۷۳(۲)	<i>c</i> (Å)
۹۵/۸۷(۳)	۹۵/۱۹(۳)	β (°)
۲۱۲۲/۵(۱۰)	۱۹۴۱/۸(۷)	حجم سلول واحد (Å <sup>3</sup> )
۴	۴	تعداد مولکول در سلول واحد (z)
۱/۵۲۳	۱/۶۰۴	چگالی (mg/cm <sup>3</sup> )
-۸ ≤ h ≤ ۱۰	-۱۰ ≤ h ≤ ۱۰	مقادیر <i>l k h</i>
-۲۳ ≤ k ≤ ۲۱	-۲۱ ≤ k ≤ ۲۱	
-۱۴ ≤ l ≤ ۱۴	-۱۴ ≤ l ≤ ۱۲	
۰/۰۶۸۹	۰/۰۳۴۴	<i>R</i> <sub>1</sub>
۰/۱۶۶۷	۰/۰۸۸۳	<i>wR</i> <sub>2</sub>
۰/۱۶۲۱	۰/۰۴۲۳	<i>R</i> <sub>int</sub>
۱/۰۶۳	۱/۱۵۵	ضریب جذب (mm <sup>-1</sup> )
۱۳۰	۲۳۶	تعداد پارامترها
۱۸۵۶	۳۴۲۲	تعداد بازتاب‌های مستقل
۲۵ تا ۲/۶۱	۲۵ تا ۲/۲۵	گستره جمع آوری θ
-۱/۲۰۶	-۱/۲۲۷	(e.Å <sup>-3</sup> ) Δρ <sub>min</sub>
۱/۷۲۹	۱/۲۹۲	(e.Å <sup>-3</sup> ) Δρ <sub>max</sub>
۱۸۷۵۰۵۶	۱۸۷۵۰۵۷	CCDC No.

در شکل ۳a زوایای دوجهی میان حلقه‌های پیریدینی و گروه ایمینی در لیگاند **L** نمایش داده شده‌اند. این زاویه‌ها در هر دو لیگاند کوئوردینه شده به فلز کادمیوم یکسان می‌باشند. بنابراین تنها یک لیگاند در واحد بی‌تقارن این ترکیب وجود دارد. با توجه به حضور پیوندهای ساده در ساختار لیگاند بازشیف **L**، برای این لیگاند کنفورماسیون‌های مختلفی ناشی از چرخش حول پیوندهای یگانه می‌توان در نظر گرفت. دو کنفورماسیون محتمل از لیگاند **L** در شکل ۴ نشان داده شده است. به منظور نامگذاری کنفورماسیون‌های لیگاند، با توجه به جهت‌گیری حلقه‌های پیریدینی در دو سوی مخالف پیوند N-N، از عبارت *trans* استفاده نمودیم. به علاوه هنگامی که حلقه‌های پیریدینی دارای زاویه‌ی بین صفر تا ۴۵ درجه نسبت به یکدیگر بوده و تقریباً هم‌صفحه می‌باشند از عبارت *anti* و هنگامی که دارای زاویه‌ای بین ۴۵ تا ۹۰ درجه نسبت به یکدیگر می‌باشند از عبارت *gauche* استفاده شده است. به نظر می‌رسد به دلیل حضور گروه‌های متیل و ایجاد ممانعت فضایی بین این گروه‌ها، شکل‌گیری کنفورماسیون‌های *cis* تا حد زیادی دشوار می‌باشد. بررسی ساختار بلوری ترکیب **۱** نشان می‌دهد که لیگاند **L** در این ترکیب دارای کنفورماسیون *trans-anti* می‌باشد.

در شکل ۳ ساختار گسترش داده شده ترکیب **۱** و محیط کوئوردیناسیونی اطراف اتم کادمیوم نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود به هر اتم کادمیوم پنج اتم اکسیژن از یون‌های استات و دو لیگاند **L** کوئوردینه شده است. بنابراین محیط اطراف هر اتم کادمیوم هفت کوئوردینه و از نوع  $(CdN_2O_5)$  و دارای هندسه دوهرمی پنج ضلعی انحراف یافته است. آنیون‌های استات در ساختار ترکیب **۱** با دو شیوه‌ی کوئوردیناسیونی متفاوت کی‌لیت و کی‌لیت-پل و لیگاند **L** به عنوان لیگاند پل‌ساز حضور دارند. موتیف ساختاری این ترکیب به صورت پلیمر یک‌بعدی نردبانی می‌باشد که لیگاندهای **L** مسئول گسترش ساختار بوده و آنیون‌های استات به صورت کی‌لیت-پل، پله‌های ساختار نردبانی را تشکیل داده‌اند. به منظور درک بهتر، ساختار گسترده‌ی ترکیب **۱** با استفاده از نرم افزار توپوس [۲۵] در شکل ۳b رسم شده است. این شکل جهت‌گیری موتیف‌های نردبانی نسبت به یکدیگر و اندازه ابعاد یک لایه از موتیف ساختاری ترکیب **۱** را نشان می‌دهد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود، هر گره در این موتیف ساختاری نردبانی با سه اتصال‌دهنده (دو لیگاند **L** و یک آنیون استات) در ارتباط است. از طرف دیگر کوچک‌ترین واحد حلقوی این موتیف لوزی شکل است که چهار اتصال‌دهنده (دو لیگاند **L** و دو آنیون استات) را شامل می‌شود.

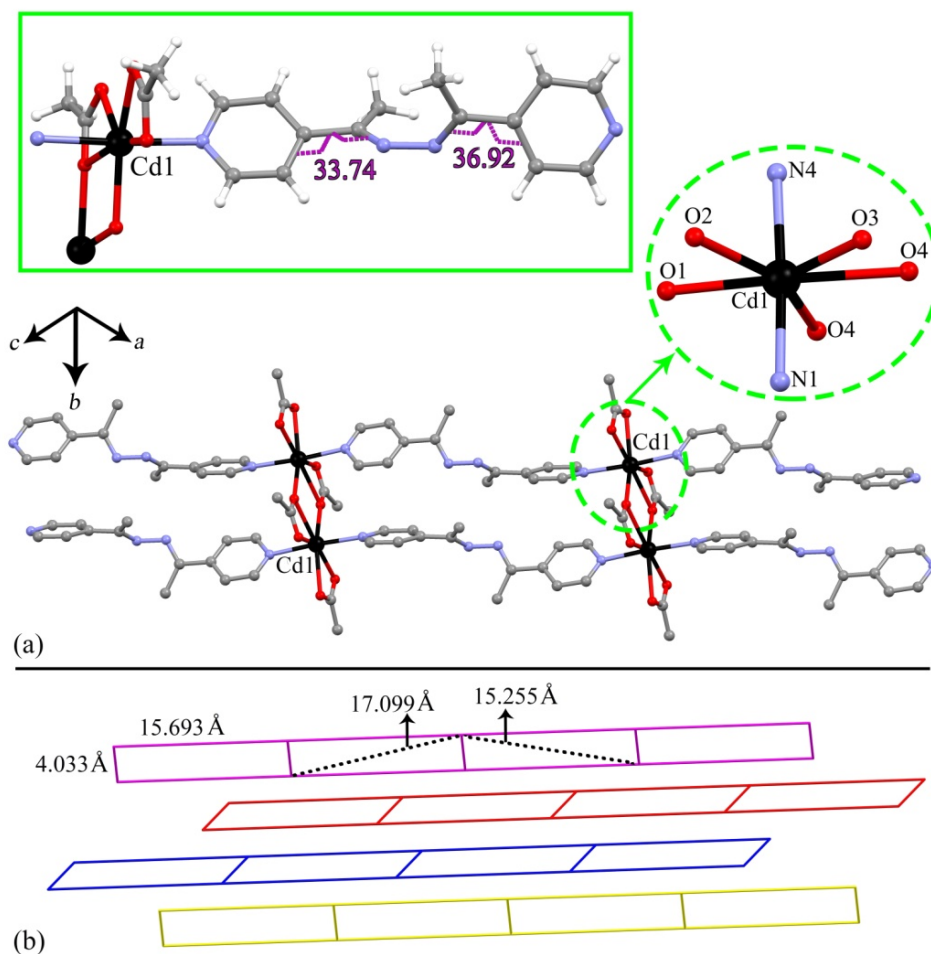


شکل ۲- تصویر بیضوی‌های گرمایی از واحد بی‌تقارن با سطح احتمال ۳۰٪  
در ترکیب (a)  $[\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{L})]_n$  (۱) و ترکیب (b)  $[\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]_n$  (۲).

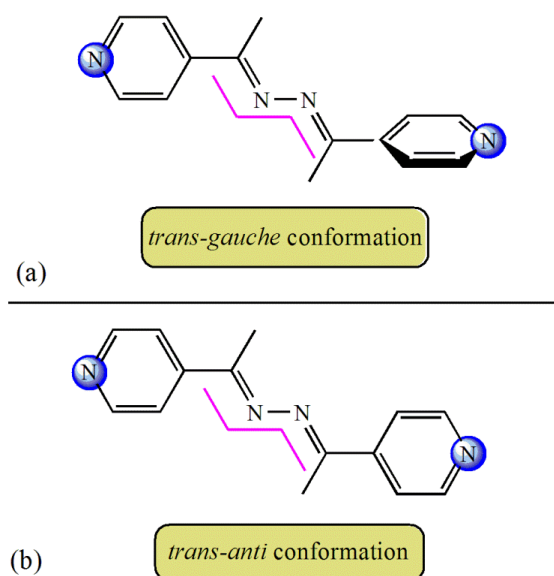
جدول ۲. طول‌ها (Å) و زاویه‌های پیوندی (°) انتخابی در ترکیب‌های ۱ و ۲

$[\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{L})]_n$ (1)			
Cd(1)-N(1)	۲/۳۲۶(۳)	N(1)-Cd(1)-O(1)	۸۷/۶۰(۱۳)
Cd(1)-O(1)	۲/۳۰۷(۳)	O(4) <sup>i</sup> -Cd(1)-O(2)	۱۵۳/۰۷(۱۲)
Cd(1)-O(2)	۲/۴۵۱(۳)	N(1)-Cd(1)-O(3)	۸۹/۰۶(۱۲)
Cd(1)-O(3)	۲/۳۶۹(۴)	O(1)-Cd(1)-O(3)	۱۴۱/۵۹(۱۱)
Cd(1)-O(4)	۲/۵۵۴(۴)	O(1)-Cd(1)-O(4)	۱۶۶/۸۷(۱۱)
Cd(1)-O(4) <sup>i</sup>	۲/۳۲۸(۳)	O(4) <sup>i</sup> -Cd(1)-N(1)	۹۰/۹۹(۱۱)
Symmetry code: (i): -x, -y+1, -z+2			
$[\text{Cd}(\text{OAc})_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})]_n$ (2)			
Cd(1)-N(1)	۲/۳۶۲(۶)	N(1)-Cd(1)-O(1) <sup>i</sup>	۸۴/۲(۲)
Cd(1)-O(1)	۲/۳۹۹(۷)	O(3)-Cd(1)-O(1)	۸۴/۵۲(۱۴)
Cd(1)-O(2)	۲/۴۰۷(۶)	N(1)-Cd(1)-O(3)	۸۹/۶۰(۱۵)
Cd(1)-O(3)	۲/۲۹۹(۸)	O(1) <sup>i</sup> -Cd(1)-O(2)	۱۳۷/۱(۲)
Symmetry code: (i): -x+1/2, y, -z+1			





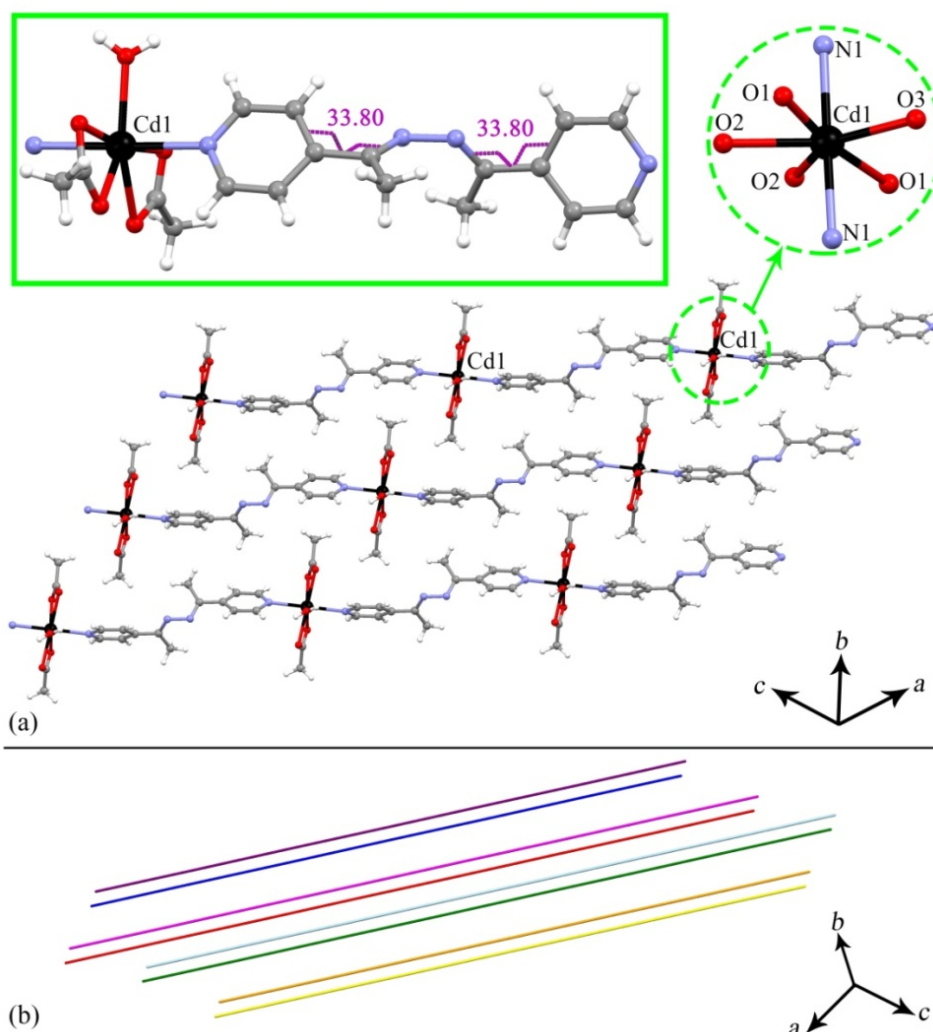
شکل ۳- (a) نمایش موتیف ساختاری یک‌بعدی نردبانی گسترش داده شده از ترکیب ۱ به همراه محیط کوئوردیناسیونی اطراف اتم کادمیوم و زاویه‌های دووجهی میان حلقه‌های پیریدینی و گروه ایمینی. (b) آرایش فضایی موتیف‌های ساختاری یک‌بعدی نردبانی به همراه اندازه ابعاد در ترکیب ۱



شکل ۴- کنفورماسیون‌های ساختاری محتمل از لیگاند L در ترکیب‌های ۱ و ۲

۳-۲- بررسی ساختار بلوری ترکیب پلیمری  $[Cd(OAc)_2(L)(H_2O)]_n$  (۲)

ترکیب پلیمری  $[Cd(OAc)_2(L)(H_2O)]_n$  از واکنش کادمیوم استات و لیگاند **L** با نسبت مولی ۱:۱ به روش لایه نشانی در حلال‌های آب و متانل تهیه شد. این ترکیب در گروه فضایی  $I2/a$  از سیستم بلوری مونوکلینیک ( $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ) متبلور شد و تعداد مولکول در سلول واحد آن ۴ واحد ساختاری می‌باشد ( $Z=4$ ). تصویری از بیضوی‌های گرمایی از واحد بی‌تقارن این ترکیب با سطح احتمال ۳۰٪ در شکل ۲b نشان داده شده است. پارامترهای  $R_1$ ،  $wR_2$  و  $S$  برای این ترکیب به ترتیب برابر با ۰/۰۶۸۹، ۰/۱۶۶۷ و ۱/۰۳۰ می‌باشند. برخی از طول‌ها و زاویه‌های پیوندی انتخابی در جدول ۲ آورده شده است. مقایسه طول‌ها و زاویه‌های پیوندی اطراف فلز مرکزی کادمیوم با برخی از ساختارهای گزارش شده نشان داد که این اعداد در محدوده قابل قبول قرار دارند [۱۰-۱۲]. واحد بی‌تقارن این ترکیب شامل نیمی از یک اتم کادمیوم، نیمی از لیگاند **L**، یک آنیون استات و نیمی از یک مولکول آب کوئوردینه شده می‌باشد.



شکل ۵- (a) نمایش موتیف ساختاری یک‌بعدی خطی گسترش داده شده از ترکیب ۲ به همراه محیط کوئوردیناسیونی اطراف اتم کادمیوم و زاویه‌های دوجبهی میان حلقه‌های پیریدینی و گروه ایمینی. (b) آرایش فضایی و جهت‌گیری موتیف‌های ساختاری یک‌بعدی خطی در ترکیب ۲

در شکل ۵ زاویه‌های دووجهی میان حلقه‌های پیریدینی و گروه ایمینی در لیگاند L در ترکیب ۲ نمایش داده شده است. یکسان بودن زوایای دووجهی در این شکل نشان دهنده‌ی این است که در واحد بی‌تقارن این ترکیب نیمی از لیگاند L وجود دارد. بررسی ساختاری ترکیب ۲ نشان می‌دهد که لیگاند L در این ترکیب نیز دارای کنفورماسیون *trans-anti* می‌باشد.

ساختار گسترش داده شده ترکیب ۲ به همراه محیط کوئوردیناسیونی اطراف فلز مرکزی در شکل ۵ قابل مشاهده می‌باشد. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود به هر اتم کادمیوم دو یون استات، یک مولکول آب و دو لیگاند L کوئوردینه شده است. در نتیجه محیط اطراف هر اتم کادمیوم هفت کوئوردینه از نوع  $(CdN_2O_5)$  می‌باشد و دارای هندسه‌ی دوهرمی پنج‌ضلعی انحراف یافته است. دو یون استات در این ساختار دارای شیوه‌ی کوئوردیناسیونی یکسان بوده و به صورت کی‌لیت عمل نموده و نقشی در گسترش ساختار ندارند. لیگاند L به عنوان لیگاند پل‌ساز در ساختار حضور دارد و نقش اصلی در گسترش ساختار را ایفا می‌کند. بنابراین موتیف ساختاری این ترکیب به صورت پلیمر یک‌بعدی زنجیری می‌باشد.

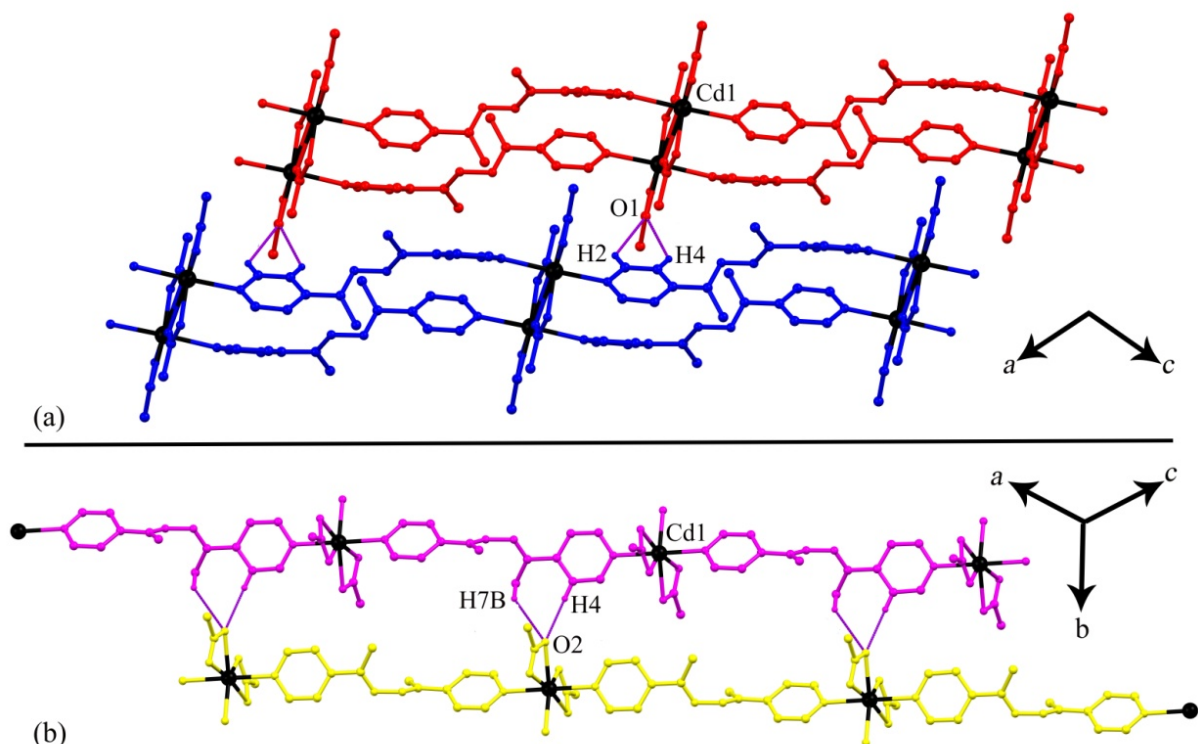
به منظور درک بهتر از نحوه‌ی آرایش و جهت‌گیری موتیف‌های ساختاری ترکیب ۲، ساختار گسترده‌ی این ترکیب با نرم افزار توپوس [۲۵] رسم شده است که در شکل ۵b آورده شده است. موتیف ساختاری این ترکیب به صورت پلیمر یک‌بعدی است که به وسیله‌ی لیگاندهای L تنها در یک راستا گسترش پیدا کرده است.

### ۳-۳- بررسی برهم‌کنش‌های موثر در انباشتگی بلوری

مطالعه ساختار بلوری ترکیب ۱ نشان می‌دهد که برهم‌کنش‌های هیدروژنی غیرکلاسیک بین مولکولی میان اکسیژن‌های گروه‌های استات و هیدروژن‌های حلقه‌ی پیریدینی از زنجیر مجاور و همچنین برهم‌کنش‌های هیدروژنی غیرکلاسیک از نوع درون مولکولی میان نیتروژن‌های گروه ایمینی با هیدروژن‌های گروه متیل، منجر به گسترش ساختار نردبانی یک‌بعدی می‌گردند. در شکل ۶a تصویری از موتیف‌های یک‌بعدی نردبانی گسترش یافته در صفحه *ac* که به واسطه‌ی پیوندهای هیدروژنی انباشته شده‌اند، نشان داده شده است. پارامترهای هندسی مهم مربوط به برخی از پیوندهای هیدروژنی ترکیب ۱ در جدول ۳ آورده شده است. نام‌گذاری سینتون حاصل از پیوند هیدروژنی نشان داده شده در شکل ۶a در این ترکیب به صورت  $R_2^1(5)$  می‌باشد.

مشابه با ترکیب ۱، آنالیز انباشتگی بلوری ترکیب ۲ نشان می‌دهد که در این ترکیب نیز برهم‌کنش‌های هیدروژنی غیرکلاسیک بین مولکولی میان اکسیژن گروه‌های استات و هیدروژن‌های حلقه‌ی پیریدینی و گروه متیل از زنجیر مجاور و همچنین برهم‌کنش‌های هیدروژنی درون مولکولی غیرکلاسیک میان نیتروژن‌های گروه ایمینی با هیدروژن‌های گروه متیل، منجر به گسترش ساختار یک‌بعدی می‌گردند. همچنین در این ترکیب به دلیل حضور مولکول آب کوئوردینه شده به فلز مرکزی، برهم‌کنش هیدروژنی کلاسیک بین مولکولی میان اتم اکسیژن گروه‌های استات و هیدروژن مولکول آب از زنجیر مجاور نیز از

دیگر عوامل مهم در گسترش ساختار می‌باشند. در شکل ۶b تصویری از برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین مولکولی در ترکیب ۲ با نامگذاری سینتون  $R_2^1(7)$  نشان داده شده است. در جدول ۳ پارامترهای هندسی مهم مربوط به برخی از پیوندهای هیدروژنی ترکیب ۲ آورده شده است.



شکل ۶- نمایشی از برهم‌کنش‌های هیدروژنی بین مولکولی در (a) موتیف‌های نردبانی یک‌بعدی از ترکیب ۱ و (b) زنجیرهای خطی یک‌بعدی از ترکیب ۲. به منظور وضوح بیشتر تصویر، تنها اتم‌های هیدروژن درگیر در برهم‌کنش هیدروژنی نشان داده شده‌اند.

جدول ۳. پارامترهای هندسی پیوندهای هیدروژنی ( $^\circ$  و  $\text{\AA}$ ) در ترکیب‌های ۱ و ۲

$\langle \text{DHA} \rangle$	$d(\text{D}\cdots\text{A})$	$d(\text{H}\cdots\text{A})$	$d(\text{D}-\text{H})$	$\text{D}-\text{H}\cdots\text{A}$	ترکیب سنتز شده
۱۷۶/۵	۳/۴۳۶(۵)	۲/۵۱	۰/۹۳	$\text{C}(11)-\text{H}(11)\cdots\text{O}(3)^{\text{i}}$	[Cd(OAc) <sub>2</sub> (L)] <sub>n</sub> (1)
۱۰۲/۸	۲/۷۸۷(۶)	۲/۴۱	۰/۹۶	$\text{C}(8)-\text{H}(8\text{C})\cdots\text{N}(2)$	
۱۰۴/۸	۲/۷۸۹(۶)	۲/۳۹	۰/۹۶	$\text{C}(7)-\text{H}(7\text{C})\cdots\text{N}(3)$	
۱۲۲/۵	۳/۰۸۱(۵)	۲/۴۸	۰/۹۳	$\text{C}(4)-\text{H}(4)\cdots\text{O}(1)^{\text{ii}}$	
۱۵۳/۵	۳/۲۴۸(۵)	۲/۳۹	۰/۹۳	$\text{C}(3)-\text{H}(3)\cdots\text{O}(2)^{\text{iii}}$	
۱۲۰/۴	۳/۱۲۷(۵)	۲/۵۵	۰/۹۳	$\text{C}(2)-\text{H}(2)\cdots\text{O}(1)^{\text{ii}}$	
۱۶۷/۴	۲/۶۹۹(۸)	۱/۹۰	۰/۸۲	$\text{O}(3)-\text{H}(3\text{A})\cdots\text{O}(1)^{\text{iv}}$	
۱۷۳/۷	۳/۳۰۲(۱۰)	۲/۳۸	۰/۹۳	$\text{C}(1)-\text{H}(1)\cdots\text{O}(1)^{\text{v}}$	[Cd(OAc) <sub>2</sub> (L)(H <sub>2</sub> O)] <sub>n</sub> (2)
۱۶۲/۵	۳/۳۰۲(۱۰)	۲/۴۰	۰/۹۳	$\text{C}(4)-\text{H}(4)\cdots\text{O}(2)^{\text{vi}}$	
۱۰۳/۰	۲/۷۶۷(۱۵)	۲/۳۹	۰/۹۶	$\text{C}(7)-\text{H}(7\text{A})\cdots\text{N}(2)^{\text{vii}}$	

Symmetry codes: (i):  $x+1, -y+3/2, z-1/2$ , (ii):  $-x+1, -y+1, -z+2$ , (iii):  $x, -y+3/2, z-1/2$ , (iv):  $-x, -y, -z+1$ , (v):  $x+1/2, -y, z$ , (vi)  $-x+1/2, -y+1/2, -z+1/2$ , (vii)  $-x+3/2, y, -z$

## ۳-۴- بررسی آنالیز سطح هرشفلد

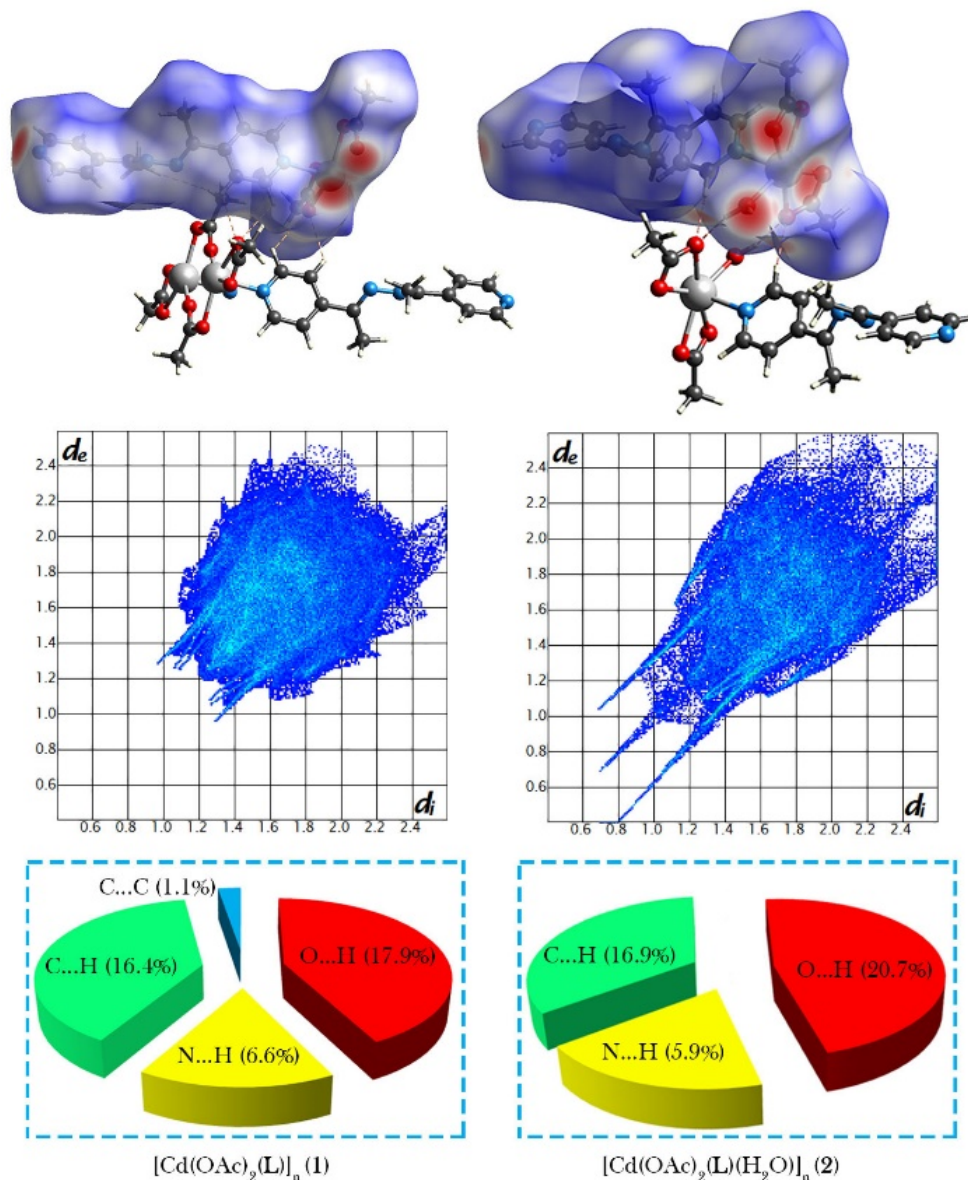
به منظور بررسی میزان تاثیر برهم کنش‌های موثر در انباشتگی ترکیب‌های پلیمری تهیه شده، آنالیز سطح هرشفلد<sup>۱</sup> این ترکیب‌ها مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز سطح هرشفلد روشی نوین به منظور درک و تجسم برهم کنش‌های موجود در انباشتگی بلوری ترکیب‌ها به شمار می‌رود. در این روش محاسبه سطوح هرشفلد برای هر مولکول، تصویری از فاصله تقریبی اتم‌های مجاور یکدیگر و برهم کنش‌های بین مولکولی آن‌ها ایجاد می‌کند که به کمک شکل‌های مولکولی سه‌بعدی نشان داده می‌شود. به علاوه نمودارهای اثر انگشت<sup>۲</sup> حاصل از انجام این محاسبات، نشان دهنده‌ی نوع و درصد هر یک از برهم کنش‌ها در ترکیب هستند. در راستای بررسی برهم کنش‌های موثر در انباشتگی بلوری ترکیب‌های پلیمری ۱ و ۲، آنالیز سطح هرشفلد این ترکیب‌ها به وسیله‌ی نرم افزار کریستال اکسپلورر<sup>۳</sup> انجام شد [۲۶].

نمودارهای اثر انگشت دوبعدی متعلق به هر دو ترکیب ۱ و ۲ در محدوده استاندارد ۲/۸-۰/۴ ترسیم گردید. آنالیز سطح هرشفلد برای این ترکیب‌ها حضور پیوندهای هیدروژنی موثر در انباشتگی بلوری آن‌ها و درصد مشارکت این برهم کنش‌ها را مشخص نمود. همان‌طور که در شکل ۷ نشان داده شده است در هر دو ترکیب ۱ و ۲ برهم کنش‌های هیدروژنی O<sup>+</sup>H از عوامل اصلی در هدایت و کنترل انباشتگی می‌باشند. این برهم کنش در نمودارهای اثر انگشت هر دو ترکیب نیز به صورت میخی<sup>۴</sup> شکل نمایش داده شده‌اند. همان‌طور که انتظار می‌رود، با توجه به حضور مولکول آب در محیط کوئوردیناسیونی فلز مرکزی کادمیوم در ترکیب ۲، درصد برهم کنش هیدروژنی O<sup>+</sup>H در مقایسه با ترکیب ۱ بیشتر می‌باشد.

یکی از روش‌های نمایش سطوح هرشفلد به منظور مقایسه برهم کنش‌های بین مولکولی در ساختارهای بلوری، استفاده از طرح نمادین قرمز- آبی- سفید،  $d_{norm}$ ، که به صورت فاصله تماس نرمالیزه شده است که بر اساس شعاع و اندروالسی تعریف می‌شود. در این طرح نواحی قرمز رنگ نماینده برهم کنش‌هایی در فواصل کوتاه‌تر از مجموع شعاع و اندروالسی، نواحی سفید رنگ معرف برهم کنش‌هایی نزدیک به مجموع شعاع و اندروالسی و نواحی آبی رنگ نشان دهنده برهم کنش‌هایی بزرگ‌تر از مجموع شعاع و اندروالسی می‌باشند. در شکل ۷ نمایشی از سطوح هرشفلد دو ترکیب ۱ و ۲ به صورت طرح  $d_{norm}$  نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در هر دو ترکیب نواحی قرمز رنگ در اطراف اتم‌های اکسیژن معرف وجود برهم کنش‌های هیدروژنی می‌باشند. هم‌چنین در ترکیب ۲ علاوه بر اکسیژن‌های آنیون استات، اتم اکسیژن آب کوئوردینه شده نیز حاوی دانسیته الکترونی مناسب جهت شرکت در برهم کنش‌های بین مولکولی هیدروژنی می‌باشد. در شکل ۷ مولکول مجاور سطح

<sup>1</sup>Hirshfeld surface analysis<sup>2</sup> Fingerprint plots<sup>3</sup>CrystalExplorer<sup>4</sup> Spike

هرشفلد مولکول موردنظر، به همراه برهم‌کنش‌های هیدروژنی اطراف آن که به صورت خط‌چین نمایش داده شده‌اند، آورده شده است.



شکل ۷- نمایش  $d_{norm}$  سطح هرشفلد، نمودار 2D اثر انگشت و درصد برهم‌کنش‌های موثر در حالت جامد در ترکیب‌های ۱ و ۲

#### ۴- نتیجه‌گیری

در کار پژوهشی ارائه شده دو ترکیب پلیمری جدید  $[Cd(OAc)_2(L)]_n$  (۱) و  $[Cd(OAc)_2(L)(H_2O)]_n$  (۲) از کادمیوم استات و لیگاند باز شیف پل‌ساز بر پایه‌ی پیریدین تهیه و با استفاده از آنالیز پراش اشعه ایکس تک‌بلور بررسی و شناسایی شدند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که تغییر حلال واکنش از دی‌متیل سولفوکساید در ترکیب ۱ به مخلوطی از آب و متانل در ترکیب ۲ منجر به تفاوت ساختاری ترکیب‌های سنتز شده از یک‌بعدی نردبانی به یک‌بعدی زنجیری می‌گردد. همچنین بررسی آنالیز

سطح هرشفلد و نمودارهای اثر انگشتی این ترکیبها نیز برهمکنشهای موثر در انباشتگی بلوری هر یک از پلیمرهای سنتز شده و میزان مشارکت آنها را تعیین نمود.

### ۵- تقدیر و تشکر

نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی و پژوهشی دانشگاه شهید بهشتی تشکر و قدردانی می‌نمایند.

### ۶- مراجع

- [1] S. R. Batten, S. M. Neville and D. R. Turner, Coordination polymers: Design, Analysis and Application. Cambridge, U. K.: Royal Society of Chemistry (2009).
- [2] G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, **37** (2008) 191.
- [3] C.-H. Kuo, Y. Tang, L.-Y. Chou, B.T. Sneed, C.N. Brodsky, Z. Zhao and C.-K. Tsung, *J. Am. Chem. Soc.*, **134** (2012) 14345.
- [4] F. Ke, J. Zhu, L.-G. Qiu and X. Jiang, *Chem. Commun.*, **49** (2013) 1267.
- [5] S.K. Nune, P.K. Thallapally, B.P. McGrail, H.V.R. Annapureddy, L.X. Dang, Mei, D. N. Karri, K.J. Alvine, M.J. Olszta, B.W. Arey and A. Dohnalkova, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, **7** (2015) 21712.
- [6] J. Yang, B. Wu, F. Zhuge, J. Liang, C. Jia, Y.-Y. Wang, N. Tang, X.-J Yang and Q.-Z. Shi, *Cryst. Growth Des.*, **10** (2010) 2331.
- [7] S.-R. Zheng, Q.-Y. Yang, R. Yang, M. Pan, R. Cao and C.-Y. Su, *Cryst. Growth Des.*, **9** (2009) 2341.
- [8] Y.-F. Hsu, H.-L. Hu, C.-J. Wu, C.-W. Yeh, D. M. Proserpio and J.-D. Chen, *CrystEngComm*, **11** (2009) 168.
- [9] H.R. Khavasi and B. Mir Mohammad Sadegh, *Inorg. Chem.*, **49** (2010) 5356.
- [10] B. Notash, *J. Mol. Struct.* **1156** (2018) 534.
- [11] B. Notash and B. Rezaei Kheirkhah, *New J. Chem.*, **42** (2018) 15014.
- [12] B. Notash, *Iran J. Cryst. Miner.*, **22** (2015) 109.
- [13] B. Notash, N. Safari and H.R. Khavasi, *Inorg. Chem.*, **49** (2010) 11415.
- [14] B. Notash, N. Safari and H.R. Khavasi, *CrystEngComm*, **14** (2012) 6788.
- [15] C.-P. Li and M. Du, *Chem. Commun.*, **47**(2011) 5958.
- [16] B. Zheng, J. Bai and Z. Zhang, *CrystEngComm*, **12** (2010) 49.
- [17] B. Ugale, C.M. Nagaraja, *RSC Advances*, **6** (2016) 28854.
- [18] B. Bhattacharya, D.K. Maity, R. Mondal, E. Colacio, D. Ghoshal, *Cryst. Growth Des.*, **15** (2015) 4427.
- [19] R. Dey, B. Bhattacharya, P. Pachfule, R. Banerjee, D. Ghoshal, *CrystEngComm*, **16** (2014) 2305.
- [20] M.Y. Masoomi, M. Bagheri, A. Morsali, P.C. Junk, *Inorg. Chem. Front.*, **3** (2016) 944.
- [21] U. Caruso, M. Russo and A. Sirigu, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **382** (2002) 113.

- [22] Stoe & Cie, *X-AREA*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany (2005).
- [23] Stoe & Cie, *X-RED*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany (2005).
- [24] Stoe & Cie, *X-SHAPE*. Stoe & Cie, Darmstadt, Germany (2004).
- [25] V. A. Blatov, *IUCr CompComm Newsletter* (2006) 4.
- [26] M. J. Turner, J. J. McKinnon, S. K. Wolff, D. J. Grimwood, P. R. Spackman, D. Jayatilaka and M. A. Spackman, *CrystalExplorer 17* (2017).