

文章编号: 1674-8085(2018)06-0028-05

一维螺旋链状配位聚合物 $[Zn(pam)(bpa)]_n$ 的水热合成及晶体结构

*钟 凡^{1,2}, 蔡金华^{1,2}

(1. 井冈山大学化学化工学院, 江西, 吉安 343009; 2. 井冈山大学应用化学研究所, 江西, 吉安 343009)

摘要: 通过水热反应, 合成了标题化合物 $[Zn(pam)(bpa)]_n$ (**1**), (*pam* = 4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸), *bpa* = 2,2'-二吡啶胺), 对该化合物通过 X-射线单晶衍射、红外和荧光光谱进行了结构表征。X-射线单晶衍射表明, 目标化合物中的锌(II)离子分别与来自两个不同 4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸)中的羧基氧和同一个 2,2'-二吡啶胺中的两个氮原子配位形成四配位的扭曲四面体结构。该配合物通过锌(II)离子的连接形成有趣的一维螺旋长链, 链与链之间通过氢键作用形成二维片状结构。

关键词: 晶体结构; 4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸); 2,2'-二吡啶胺; 水热合成; 荧光性质

中图分类号: O614.121

文献标识码: A

DOI:10.3969/j.issn.1674-8085.2018.06.005

HYDROTHERMAL SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE OF 1 D HELICAL CHAIN POLYMEIC COMPLEX $[Zn(pam)(bpa)]_n$

*ZHONG Fan^{1,2}, CAI Jin-Hua^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China;

2. Institute of Applied Chemistry, Jinggangshan University, Ji'an, Jiangxi 343009, China)

Abstract: The complex $[Zn(pam)(bpa)]_n$ (**1**), (*pam* = 4,4'-methelenebis(3-hydroxyl-2-naphthalenecarboxylic acid), *bpa* = 2-(2-pyridylamino)pyridine) was hydrothermally synthesized and characterized by single crystal X-ray diffraction, IR spectra and fluorescence property. The X-ray single crystal diffraction analysis demonstrates that Zn(II) ion is coordinated by two oxygen atoms from two different 4,4'-methelenebis(3-hydroxyl-2-naphthalenecarboxylic acid) ligands and two nitrogen atoms from one 2-(2-pyridylamino)pyridine ligand, forming a distorted tetrahedron. The complex contains a 1 D interesting helical chain, and a 2 D sheet which is managed by hydrogen bonding interactions.

Key words: crystal structure; 4,4'-methelenebis(3-hydroxyl-2-naphthalenecarboxylic acid); 2-(2-pyridylamino)pyridine; hydrothermal synthesis; fluorescence

配位超分子聚合物的设计合成与应用研究一直是配位化学、超分子化学、生物无机化学及材料科学等领域的热点研究课题之一, 具有螺旋链状结构的配位聚合物吸引了许多科学家的目光。这不仅

因为该类配合物具有新颖的结构, 展现了多种诱人的拓扑结构, 更主要的是因为它们在离子交换、催化、磁性材料、光学材料及气体贮存领域的应用潜力^[1-3]。研究表明, 在这类配位聚合物中, 作为

收稿日期: 2018-10-04; 修改日期: 2018-10-21

基金项目: 国家自然科学基金项目(21461013, 21561017); 江西省自然科学基金项目(2013ACB20010, 2016BAB206134); 江西省教育厅科技计划项目(GJJ160730)

作者简介: *钟 凡(1970-), 女, 广东兴宁人, 教授, 硕士, 主要从事配位化学研究(E-mail:383394733@qq.com);
蔡金华(1974-), 男, 江西抚州人, 副教授, 博士, 主要从事仿生材料研究(E-mail: 153355685@qq.com).

连接体的有机分子对最终产物的结构起着很大的作用^[4]。已经被广泛研究的连接配体有羧酸类和联吡啶类^[5-8], 将羧酸类和吡啶类混合配体来合成配位聚合物的研究也已经展开, 但将柔性羧酸和多吡啶胺应用于构筑配位聚合物目前开展还比较少^[9-10], 依靠两者在反应过程中的协同效应来调控螺旋聚合物是个比较大的挑战。

4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸)是一种有多种可能配位方式的多齿配体, 它与金属离子配位有不同的配位模式, 主要有图1中所示6种, 它们都可以作为中间的桥联配体, 形成链状超分子化合物, 有报道用4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸)作为有机添加物合成光致发光材料^[11]。我们所得到的配合物中, 4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸)以(a)配位方式与金属锌(II)离子配位, 形成了一个螺旋聚合物。依靠氢键作用力, 配合物分子被连成三维超分子结构。本研究报道它的合成、晶体结构和光谱性质等。

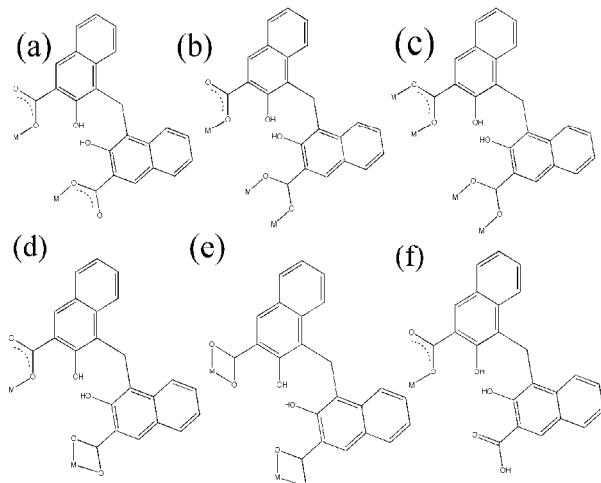


图1 4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸)的主要配位模式

Fig.1 The major coordinated modes of 4,4'-methelenebis(3-hydroxyl-2-naphthalenecarboxylic acid)

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸)(阿拉丁), 2,2'-二吡啶胺(阿拉丁), 醋酸锌(金山县兴塔化工厂)和其它试剂均为分析纯; Bruker CCD Area Detector型衍射仪; 美国NICOLET公司产AVATAR370傅立叶红外光谱仪(KBr压片); F-4500型荧光光度计。

1.2 配合物的合成

将Zn(Ac)₂·2H₂O (0.2196 g, 1.0 mmol), pam (0.3884 g, 1.0 mmol), bpa(0.1710 g, 1.0 mmol), NaOH (0.5 mol/L) 与16 mL水-甲醇溶剂混合搅拌0.5 h 后, 封入20 mL带聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应器内, 于150 ℃条件下晶化96 h, 然后以3 ℃/h的速率程序降温至室温, 得无色块状单晶。用二次水、乙醇洗涤后于室温下自然干燥, 产率65%(以Zn计)。

1.3 数据采集、结构解析及结构精修

选取大小为0.13 mm×0.10 mm×0.08 mm的无色块状单晶, 在Bruker Smart Apex CCD单晶衍射仪上收集衍射数据。用石墨单色化的MoK α 辐射($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), 采用 $\varphi\text{-}\omega$ 扫描, 在 $2.74 < \theta < 23.26^\circ$ 范围内, 于温度 293(2) K, 收集数据, 从衍射区 $-13 \leq h \leq 12$, $-13 \leq k \leq 13$, $-25 \leq l \leq 25$ 收集到 16104 个衍射数据, 其中独立衍射 8399 个($R_{\text{int}} = 0.0360$), $I > 2\sigma(I)$ 的可观测衍射 5040 个。全部数据经经验吸收校正。晶体结构由直接法解出, 对非氢原子和有机配体上的氢原子分别采用各向异性和各项同性温度因子进行全矩阵最小二乘法修正, 水分子上的氢原子通过傅里叶合成得到, 未删除溶剂分子。计算在PC机上用Shelxtl程序包完成^[12-13]。拟合优度 $S = 1.033$, $(\Delta/\rho)_{\text{max}} = 0.000$, 差值Fourier图最高残余电子密度峰 $\rho_{\text{max}} = 0.226 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, 最低电子密度峰 $\rho_{\text{min}} = -0.250 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ 。基于晶体结构数据, 分子轨道使用B3LYP密度泛函理论得到, C、N、O和H原子采用6-311+G(d)基组, Zn使用DGDZVP基组, 计算采用GAUSSIAN 09 (A.02)程序包^[14]。

2 结果与讨论

2.1 配合物的晶体结构

标题配合物属三斜晶系, $P-1$ 空间群, 晶胞参数 $a = 12.000(2) \text{ \AA}$, $b = 12.100(2) \text{ \AA}$, $c = 23.262(5) \text{ \AA}$, $\alpha = 102.86(3)^\circ$, $\beta = 99.85(3)^\circ$, $\gamma = 103.70(3)^\circ$, $V = 3108.7(11) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.331 \text{ Mg/m}^3$, $\mu = 0.837 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1280$, 最终偏差因子 $R_1 = 0.0396$, $wR_2 = 0.0788$ (对 $I > 2\sigma(I)$ 的衍射点)和 $R_1 = 0.0776$, $wR_2 = 0.0861$ (对所有衍射点)。 $W = 1/[\sigma^2(F_0^2)+(0.0323p)^2+0.0000 p]$, $p = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ 。

部分键长、键角和扭角列于表1, 氢键数据列于表2, 分子结构图见图2。

表 1 部分键长(Å)、键角(°)和扭角(°)

Table 1 Selected bond lengths (Å), bond angles (°) and torsional angles (°)

Zn1-O4	1.907(3)	Zn1-N1	1.990(3)
Zn1-O1	1.959(3)	Zn1-N3	2.001(3)
O4-Zn1-O1	100.92(12)	O4-Zn1-N1	129.32(13)
O4-Zn1-N3	108.08(12)	O1-Zn1-N3	110.00(11)
O1-Zn1-N1	112.98(11)	N1-Zn1-N3	94.77(13)
Zn2-O11-C55-O10	-7.3(7)	Zn2-O11-C55-C56	173.7(2)
Zn2-N4-C49-C48	-173.2(2)	Zn1-O4-C22-O3	-6.7(7)
Zn2-N6-C50-N5	-3.6(4)	Zn2-N6-C50-C51	176.9(2)
Zn1-O1-C1-C2	-177.7(2)	Zn1-N1-C16-N2	6.8(5)
Zn1-N3-C17-N2	-2.8(4)	Zn1-N3-C17-C18	176.6(2)
Zn2-N4-C45-C46	174.1(3)	Zn1-N3-C21-C20	-177.5(3)
Zn2-O8-C44-O20	1.3(5)	Zn2-O8-C44-C42	-177.9(2)
Zn2-N4-C49-C48	-173.2(2)	Zn1-O4-C22-C23	174.1(2)
Zn1-O1-C1-O2	1.3(4)	Zn1-N1-C16-C15	-173.4(2)
Zn2-N6-C54-C53	-177.1(2)	Zn1-N1-C12-C13	174.9(3)

表 2 晶体结构中的氢键

Table 2 The hydrogen built of crystal structure (Å, °)

	D-H	H···A	D···A	D-H···A
N(5)-H(66)···O(10)	0.900	1.942	2.829(5)	168(3)
N(2)-H(67)···O(3)	0.734	2.115	2.843(5)	172(4)
O7-H7···O(20)	0.820	1.864	2.575(5)	144.3
O6-H6···O(2)	0.820	1.827	2.561(5)	148.1
O5-H5···O(4)	0.820	1.818	2.545(5)	146.9
O9-H9···O(11)	0.820	1.819	5.30(5)	144.3

由分子结构图和结构参数可知, 中心锌(II)离子采取了四配位方式, 结合锌(II)离子的电子结构, 我们可以得出锌(II)离子发生了sp³杂化, 提供了四个空轨道来接受配体的孤电子对。锌(II)离子内层的d电子排布已满, 所以此配合物中, 锌(II)离子与配体配位时提供的是外层轨道, 属于外轨型配合物。结构单元中, 与金属中心锌(II)离子配位的两个氧原子分别来自单齿配位的两个不同羧酸根, 两个氮原子来自同一个2,2'-二吡啶胺配体, 形成了四配位的扭曲四面体结构。金属锌(II)离子与配体2,2'-二吡啶胺形成了一个六元环, 配合物通过4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸)的羧酸根的桥联作用, 形成一维链

状结构。依靠氢键作用力, 配合物分子被连成三维超分子结构。中心Zn(II)离子与配位原子之间的距离为Zn-O4, 1.907(3) Å; Zn-O1, 1.959(3) Å; Zn -N1, 1.990(3) Å; Zn-N3, 2.001(3) Å, 结合成键原子间的电负性差值数据, Zn-O(1.9), Zn-N(1.6), 电负性差值越大配位键越强, 表明单齿配位的羧基氧的配位能力强于2,2'-二吡啶胺中氮的配位能力。这些结构参数与其他三维网状Zn(II)配位聚合物^[15]的相似, 这表明羧酸脱氢以负离子形式配位。

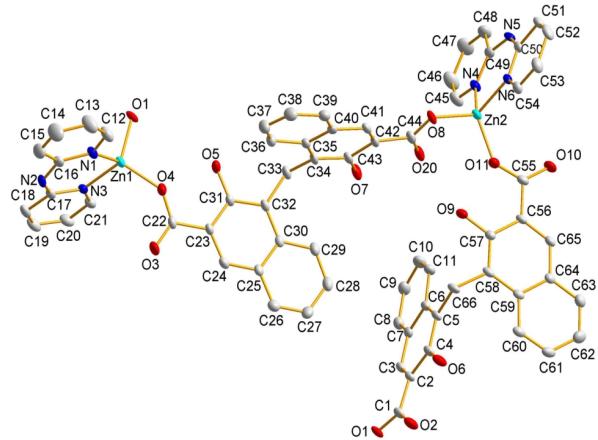


图2 配合物的分子结构

Fig.2 Molecular structure of 1(Ellipsoids at the 15% probability level)

4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸)有四个潜在配位基团, 在标题配合物中, 4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸)中的两个羟基氧并没有参与配位, 这是由于萘环的空间位阻造成的^[16]。两个羧基参与了配位, 每个羧基采取的都是羧基上的一个氧原子单齿桥连方式配位。而文献[16]中, 两个参与配位的羧基, 其中一个羧基是以两个氧采取双齿螯合方式配位, 而另一个羧基的一个氧采取单齿桥连方式配位。由于4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸)的立体效应, 在参与配位时候, 两个萘环之间的扭曲角度为79.088(10)°。金属Zn(II)离子通过双羟基萘酸羧酸根的桥联作用连接成一维螺旋结构(图3), 此类结构也有相关报道^[17-18]。有趣的是, 通过链间的氢键作用, 这些一维螺旋链形成了二维层状结构, 如图4所示, 层与层之间又通过氢键构筑成了三维超分子结构(图5)。同时在配合物晶体中, 存在着未配位羧基氧与亚氨基氢间的分子间以及未配位羧基氧与未配位羟基氢之间

的分子内氢键(表2), 进一步稳定了聚合物的骨架结构。

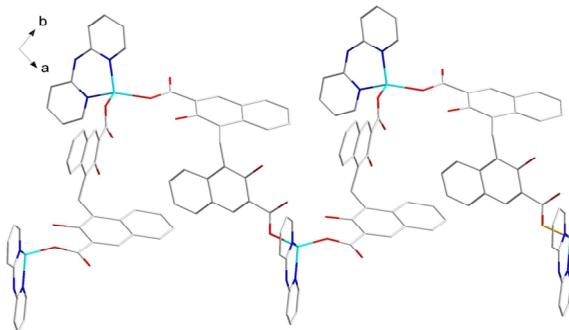


图3 配合物中的一维链结构

Fig.3 The 1D chain of **1** in wires or sticks representation

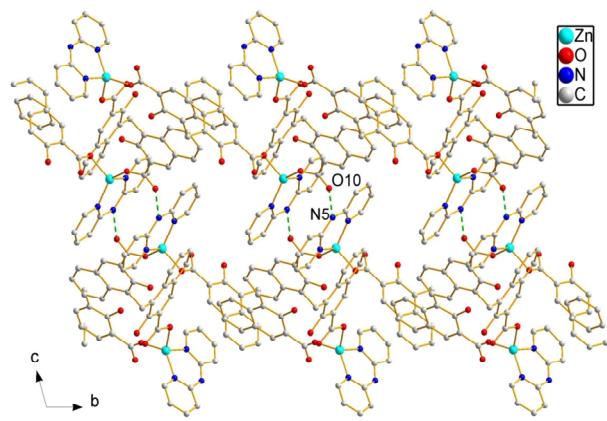


图4 配合物中的二维层状结构图

Fig.4 A 2-D layer of **1** with the dashed lines representing the hydrogen bonding interactions (\AA , $^\circ$):
N(5)-H(66)…O(10)(1-x,1-y,-z) 2.829(5), 168(3).

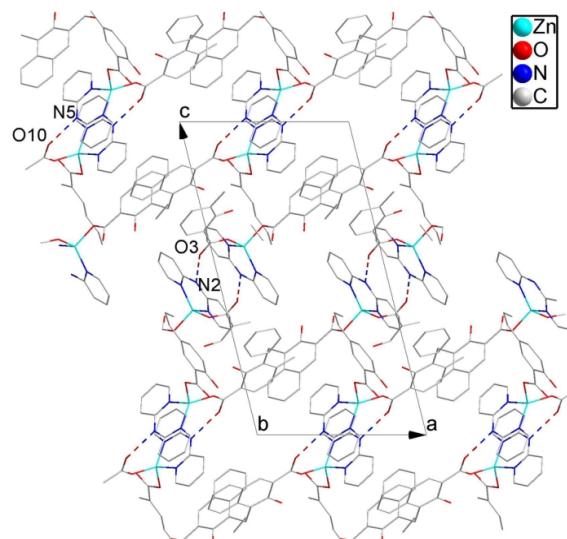


图5 配合物中的三维堆积图

Fig.5 A packing diagram of **1** with the dashed lines representing the hydrogen bonding interactions (\AA):
N(5)-H(66)…O(10)(1-x,1-y,-z) 2.829(5), 168(3) and
N(2)-H(67)…O(3)(2-x,-1-y,1-z) 2.843(5), 172(4).

2.2 配合物的红外光谱

标题配合物的红外光谱在3400 cm^{-1} 左右处未出现强伸缩振动峰, 表明配合物中没有晶格水。配合物羧基的不对称伸缩 $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ 及对称伸缩 $\nu_s(\text{COO}^-)$ 振动的特征吸收峰分别呈现在1580 cm^{-1} 和 1382 cm^{-1} 处, 其 $\Delta[\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)-\nu_s(\text{COO}^-)] = 198 \text{ cm}^{-1}$, 加之配合物在1750~1700 cm^{-1} 区域没有出现未配位羧基的特征吸收峰, 表明配合物中, 双羟基羧酸根的两个羧基都与Zn (II)离子配位了。配体bpa的特征吸收峰由1434 cm^{-1} 位移至1390 cm^{-1} , 表明2,2'-二吡啶胺中的N原子参与了配位。此外, 配合物在1680 cm^{-1} 处呈现出苯环 $\nu_{\text{C=C}}$ 的强吸收峰。

2.3 配合物的荧光光谱

具有稳定的d¹⁰电子结构的简单金属有机化合物是不发光的^[19], 然而, 采用具有共轭芳香类有机物为配体所构建的Zn (II)配合物却能够发射荧光^[20]。自由的2,2'-二吡啶胺固体在激发波长为530 nm时有微弱的荧光, 而自由的4,4'-亚甲基二(3-羟基-2-萘甲酸)在激发波长为467 nm时有荧光^[21]。标题化合物的荧光测试条件为激发和发射狭缝均为10 nm、PMT电压800 V、扫描速度为3000 nm/min。在室温下, 激发波长为247 nm时测试了固态配合物[Zn(pam)(bpa)]_n的荧光性质, 其光谱图见图6。配合物的荧光发射主峰位于392.2 nm, 这个跃迁变化应归属于配体→Zn (II)离子电荷转移LMCT^[22], 这与晶体结构分析结果一致。

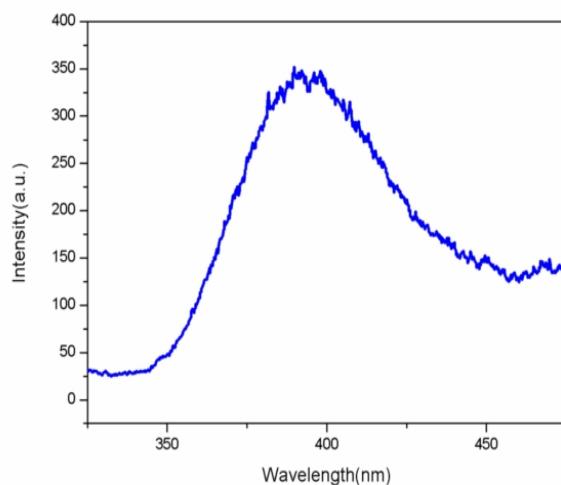


图6 室温下固体配合物的荧光光谱

Fig.6 Solid-state emission spectrum of **1** at room temperature

2.4 配合物的前线分子轨道

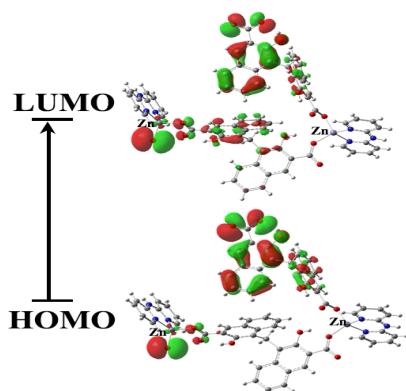


图7 配合物的前线分子轨道
Fig.7 Frontier molecular orbital of **1**

为了进一步理解标题配合物的电荷跃迁，它的前线分子轨道见图7。从图7可看出，最高占据分子轨道(HOMO)和最低空轨道(LUMO)的电子云均主要分布在含羧基的萘环上，所不同是LUMO轨道电子云分布在含羧基的萘环及一个金属Zn(II)离子上。因此，电荷跃迁主要是较弱的配体(萘环)到金属Zn(II)离子的电荷跃迁(LMCT)，这与前面的实验是一致的，是对实验的有力支持。

3 小结

通过水热反应，自组装合成了标题配位聚合物 $[Zn(pam)(bpa)]_n$ (**1**)，并对该配位聚合物进行了结构表征。固态荧光发现，该配位聚合物的发光行为为配体到金属中心的跃迁，利用理论计算手段进一步证实了该发光特征。在后续的工作中，我们将进一步探讨配体的不同配位行为诱导发光行为的研究。

参考文献：

- [1] Zhang S H, Zhao R X, Li G, et al. Structural variation from heterometallic heptanuclear or heptanuclear to cubane clusters based on 2-hydroxy-3-ethoxybenzaldehyde: effects of pH and temperature [J]. RSC Adv., 2014, 4(97): 54837-54846.
- [2] Wen H. L, Kang J J, Dai B, et al. Syntheses, crystal structures and antibacterial activities of 5-chloro-3-m ethyl-1-phenyl-1H-pyrazole- 4-carboxylic acid and its copper(II) compound[J].Chin. J. Struct. Chem., 2015,34(1): 33-40.
- [3] Zhang X, Huang Y Y, Lin Q P, et al. Using alkaline-earth metal ions to tune structural variations of 1,3,5-benzenetricarboxylate coordination polymers [J]. Dalton Trans., 2013, 42(6):2294-2301.
- [4] Eddaoudi M, Moler D B, Li H L, et al. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks [J]. Acc. Chem. Res., 2001, 34(4): 319-330.
- [5] Yaroslav E R, Larysa P, Marushko, et al. Formation of intermediate solid solvations in the quaternary exchange system Cu(In,Ga)(S,Se)₂-2Cd(S,Se)[J]. Cryst. Eng. Comm., 2013, 15(24), 4838-4843.
- [6] Chen W T. Synthesis and structure of a cadmium 4,4'-bipyridine compound [J]. Journal of Jinggangshan University (Natural Science), 2014. 35(5):38-41.
- [7] 隋岩,胡荣华,张新宏.一种锁链型配位聚合物 $[Cu(dpp)_2bpdc]_n$ 的合成与晶体结构 [J]. 井冈山大学学报:自然科学版,2010,31(5): 46-49.
- [8] Yaghi O M, Li H L, Groy T L. A molecular railroad with large pores: synthesis and structure of Ni(4,4'-bpy)-2.5(H₂O)₂(ClO₄)₂·1.5 (4,4'-bpy)-2H₂O[J]. Inorg. Chem., 1997, 36(20): 4292-4293.
- [9] Wang S, Peng Y, Wei X, Zhang Q, et al. Temperature-dependent supramolecular isomerism in three zinc coordination polymers with pamoic acid and 1,4 bis(imidazol-1-ylmethyl)-benzene[J]. Cryst. Eng. Comm., 2011, 13(17):5313-5316.
- [10] Shi Q, Sun Y, Sheng L, et al. Anion-dependent crystallization of four supramolecular cadmium complexes: structure and property studies[J]. Cryst. Growth Des., 2008, 8(9): 3401-3407.
- [11] Md A A, Md H Z, M N S, et al. Hydrothermal synthesis of tin-doped indium oxide nanoparticles using pamoic acid as an organic additive and their photoluminescence properties[J]. J Mater Sci: Mater Electron., 2017, 28: 3226-3233.
- [12] Sheldrick G M. SHELXS, A system for structure solution and refinement[M]. Bruker-Axs, Madison, WI, 1997.
- [13] Sheldrick G M. SHELXL, Version 5.1, A system for structure solution and refinement[M]. Bruker-Axs, Madison, WI, 1997.

(参考文献[14]–[22]转第55页)

- Review. 2012, 86(8): 1-6.
- [9] Kostas K, Navid N, Eryk S. Network Slices Toward 5G Communications: Slicing the LTE Network[J]. IEEE Communications Magazine, 2017, 55(8): 146-154.
- [10] Gordon L, Loeb M. 2015 CSI/FBI Computer Crime and Security Survey[C]//The 2014 Computer Security Institute. 2015: 48-64.
- [11] Holfeld B, Wieruch D, Wirth T. Wireless Communication for Factory Automation: an opportunity for LTE and 5G systems[J]. IEEE Communications Magazine, 2016, 54(6): 36-43.
- [12] 袁贻华,杜华,李石兵,等. 超短波电台通信网络中的自组网路由协议应用研究[J]. 井冈山大学学报:自然科学版, 2017, 38(4):57-61.
- [13] Yan J, He H, Zhong X L. Q-Learning-Based Vulnerability Analysis of Smart Grid Against Sequential Topology Attacks[J]. IEEE Transactions on Information Forensics & Security, 2017, 12(1): 200-210.
- [14] Hu H, Zhang H, Liu Y. Quantitative Method for Network Security Situation Based on Attack Prediction[J]. Security & Communication Networks, 2017(4): 1-19.

(上接第 32 页)

- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision A02[M]. Gaussian, Inc, Wallingford CT,2009.
- [15] Lv C W, Li J, Hou Z, et al. Construction of two new metal-organic frameworks from pamoic acid and N-containing auxiliary ligands[J]. J. Inorg. Organomet. Polym., 2014, 24(2):388-394.
- [16] 钟凡,黄俭根,曾锡瑞,等. 新型一维链状配位聚合物 $[\text{Cd}_2(\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{O}_6)_2 (\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 的研究[J]. 无机化学学报.2009, 25(9):1690-1694.
- [17] Shi X M, Li M X, He X, et al. Crystal structures and properties of four coordination polymers constructed from flexible pamoic acid[J]. Polyhedron., 2010, 29(9): 2075-2080.
- [18] Han Z X, Wang J J, Hu H M, et al. Effects of the size of aromatic chelate ligands and d^{10} metal ions on the structures of dicarboxylate complexes: From dinuclear molecule to helical chains and 2D network[J]. J. Mol. Struct., 2008, 891(1-3): 364-369.
- [19] 牛淑云,迟玉贤,金晶,等. 两个二维 Cd(II)配位聚合物的合成、晶体结构和荧光性质[J]. 高等学校化学学报,2004,25(10):1804-1806.
- [20] Kang Y, Seward C, Song D T, et al. Blue luminescent rigid molecular rods bears N-7-azaindolyl and 2,2'-dipyridylamino and their Zn(II) and Ag(I)complexes[J]. Inorg Chem, 2003,42(8): 2789-2797.
- [21] Zhang J, Li Z J, Kang Y, et al. Hydrothermal syntheses, crystal structures, and properties of a novel class of 3,3,4,4-benzopjenone-tetracarboxylate(BPTC) polymers[J]. Inorg.Chem., 2004,43(25): 8085-8091.
- [22] Wang S, Peng Y Q, Wei X L, et al. Temperature-dependent supramolecular isomerism in three zinc coordination polymers with pamoic acid and 1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)-benzene[J]. Cryst. Eng. Comm., 2011, 13(17):5313-5316.