

# 利用水熱合成含吡啶雙羧酸及草酸之 鈮(III)金屬配位聚合物及其結構分析

## Hydrothermal Synthesis and Structure of the Yttrium(III) Coordination Polymer based on Pyridinedicarboxylate and Oxalate

沈福銘\* Fwu-Ming Shen

元培科技大學生物技術系

Department of Biotechnology, Yuanpei University

(Received June 6, 2007; Revised, October 24, 2007; Accepted, November 13, 2007)

**摘要：**將吡啶-2,4-雙羧酸加  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  及 4,4'-雙吡啶加水混合，利用水熱合成，得到鈮(III)的配位聚合物，其化學式為  $[Y_2(pda)(C_2O_4)_{0.5}(H_2O)_{3.5}]_{\infty}$  (**1**) (pda = 吡啶-2,4-雙羧酸)。利用 X-Ray 晶體繞射儀及 FT-IR 光譜儀測定產物晶體結構及性質，結果顯示錯合物含有草酸的橋鍵配位基，此草酸配基來自吡啶-2,4-雙羧酸上的羧酸基，經由 C-C 鍵的裂解產生  $CO_2$  分子， $CO_2$  分子經由電子轉移產生二氧化碳自由基，兩個二氧化碳自由基再經由還原偶合產生草酸根離子。化合物 **1** 為 2-D 的配位聚合物，由於吡啶雙羧酸以及配位水分子，因分子間的氫鍵作用，以及吡啶環之間的  $\pi$ - $\pi$  吸引力，使得此晶體自組裝成 3-D 無限延伸的網狀結構。

**關鍵詞：**水熱合成、吡啶-2,4-雙羧酸、4,4'-雙吡啶、氫鍵

**Abstract:** A new complex,  $[Y_2(pda)(C_2O_4)_{0.5}(H_2O)_{3.5}]_{\infty}$  (**1**) (pda = pyridine-2,4-dicarboxylate), is hydrothermal synthesized from the reaction of  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , pdaH<sub>2</sub>, and 4,4'-bipyridine. Compound **1** is fully characterized by FT-infrared and single crystal X-ray diffraction. X-ray structure analyses show that both polymers contain bridging oxalate ( $C_2O_4^{2-}$ ) ligands, which might

\* Corresponding author



have been formed by the reductive coupling of CO<sub>2</sub> molecules released from the pda ligands through the C–C bond cleavage. The 2-D coordination polymers were assembled into 3-D networks via O–H...O hydrogen bond and  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions.

**Key words:** Hydrothermal Synthesis, Pyridine-2, 4-dicarboxylic acid, 4, 4'-Bipyridine, Hydrogen Bonding

## 壹、前言

利用無機過渡金屬(transition metals)和有機配位基(ligands)當橋基(bridge)所構成的配位高分子化合物,近幾十年來已被廣泛研究發表<sup>1,2</sup>。然而在設計與製備上,化學家們一致的目標是得到具有多孔性架構的配位聚合物。這是因為其將有可能擁有許多潛在的功能,如:分子吸附(molecular-sorption)、形狀選擇催化(shape-selective catalysis)、磁性(magnetism)、離子交換(ion exchange)、導電性(conducting)、非線性光學(nonlinear optical effect)、選擇性催化能力及電子傳遞等能力<sup>1,2</sup>。因此,無機/有機配位高分子化合物在合成上,為了想得到預期的化合物,我們可以選擇不同結構的有機配位基,利用其配位能力、分子長度與幾何形狀來進行結構上的修飾。另外金屬離子、平衡電荷之陰離子、溶劑系統、金屬對配位基的比例和溶液的pH值也會影響幾何配位的方式,所以這些因素都會對配位高分子化合物的生成及結構上有重大影響<sup>1,2</sup>。有機配位基是連結金屬與金屬之間的橋基,也是整體架構的骨幹,所以其配位能力、分子長度、幾何形狀、配位分子的立體位向及相對環境,在整個結構中是非常重要的<sup>1,2</sup>;有機連結分子自行組裝而成金屬-有機的開放架構(metal-organic framework),藉由 metal-organic bonding、 $\pi$ - $\pi$  interactions 或分子間氫鍵(inter-molecular hydrogen bonding)之間的作用力,堆積而成多維空間的聚合物,扮演關鍵性的角色<sup>3,4</sup>。因此,金屬和配位基的選擇是很重要的,對於配位高分子研究中,在過去幾十年常見使用多羧酸配位基及第一列過渡金屬<sup>5-17</sup>,但是較少使用稀土金屬離子的相關報導。最近有少數的研究團隊,使用吡啶雙羧酸及稀土金屬合成一系列的配位高分子化合物<sup>18-20</sup>。因為稀土金屬離子(f-block)比過渡金屬離子(d-block)具有較高配位數,通常為8~10配位。稀土有機金屬網狀結構,當配位基及配位水分子移除時,不會破壞原來的骨幹,這些未飽和性的孔洞材料及具路以土酸性質的稀土金屬離子,在化學催化上具有相當的潛在功能。基於這些理論引發我們使用吡啶雙羧酸及稀土金屬合成孔洞材料。近年來在化學、光化學及電化學反應中,利用二氧化碳可以製備成很多產物,其中包含一氧化碳、碳酸鹽、甲醇、甲酸、草酸及烷類製備,以及有關有機金屬中 CO<sub>2</sub> 的插入反應,均有一系列的報導<sup>21-22</sup>。此類的反應大都是在過渡金屬的過程中反應,而有關稀土金屬含 CO<sub>2</sub> 的金屬-有機化合物甚少報導<sup>23,24</sup>。本研究報導利用水熱反應,合成一個鈮(III)-草酸-吡啶雙羧酸的配位高分子化合物 [Y<sub>2</sub>(pda)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3.5</sub>]<sub>∞</sub> (**1**),使用X-ray 單晶繞射分析儀及 FT-IR 測定化合物的特性,其中 pda 表示吡啶-2,4-雙羧酸。化合物 **1** 經 X-ray 單晶繞射分析,顯示結構中含有草酸的橋鍵配位基,此草酸配基來自吡啶-2,4-雙羧酸上的羧酸基,經由 C-C 鍵的裂解產生 CO<sub>2</sub> 分子,CO<sub>2</sub> 分子經由電子轉移產生二氧化碳自由基,兩個



CO<sub>2</sub> 自由基再經由還原偶合產生草酸根離子。化合物 **1** 為 2-D 的配位聚合物，由於吡啶雙羧酸以及配位水分子，因分子間的氫鍵作用，以及吡啶環之間的  $\pi$ - $\pi$  吸引力，自組裝成 3-D 的網狀結構。

## 貳、實驗方法

取 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (0.0450 克, 0.20 毫莫耳), 放入鐵氟龍杯中, 再加入吡啶-2,4-雙羧酸 (0.0346 克, 0.20 毫莫耳) 及 4,4'-雙吡啶 (0.0312 克, 0.20 毫莫耳); 加入 10 毫升蒸餾水於鐵氟龍杯中, 室溫攪拌 15 分鐘, 將其鎖入高壓反應鋼瓶, 加熱至 145 °C 持溫 48 小時, 再以 0.5 °C/小時降至 100 °C, 然後自然降溫至室溫。得到透明無色晶體, 產率(52.6 %,以鈮金屬為準), C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>Y<sub>2</sub>NO<sub>9.5</sub> (Mr = 450.13)。

## 參、結果與討論

將 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 加 4,4'-雙吡啶與吡啶-2,4-雙羧酸反應得到化合物 **1**。化合物 **1** 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<sub>3</sub>CN 及 DMF。

當製備化合物 **1** 時, 我們曾經嘗試不加 4,4'-雙吡啶進行反應, 僅得到很差的晶體產物, 因此我們放棄檢測其性質。

化合物 **1** 從傅立葉轉換紅外線光譜 ( FT-IR spectrum ) 可看出有三個對稱及非對稱的 C=O 強吸收峰, 分別為 1604, 1556 及 1487 cm<sup>-1</sup>。而吡啶-2,4-雙羧酸配位基亦呈現三個強吸收峰分別為 1702, 1623 及 1585 cm<sup>-1</sup> (如圖 1)。

化合物 [Y<sub>2</sub>(pda)(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3.5</sub>]<sub>n</sub> 晶體數據, 如表 1 所示。依據價鍵理論 (Bond valence sum, BVS) 計算<sup>25</sup>, 化合物 **1** 中鈮金屬的氧化數平均值為 2.508, 我們推算鈮的氧化態為 +3 ([Kr]4d<sup>0</sup>5s<sup>0</sup>)。化合物 **1** 是以鈮(III)離子為配位中心, 含 9 個 O 原子, 以及一個 N 原子 (YO<sub>5</sub>N(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>) (如圖 2); 氧原子分別來自兩個吡啶雙羧酸上的第二位置的 O 原子 ( Y(1)-O(3) = 2.506(5) Å, Y(1)-O(4)=2.514(4) Å ), 以及另一吡啶雙羧酸第四位置上的 O 原子 (Y(1)-O(1)=2.409(5) Å), 和草酸根的兩個氧原子 ( Y(1)- O(5) = 2.507(5) Å, Y(1)-O(6)=2.522(5) Å) 及四個配位水分子 (Y(1)-O(7)=2.560(4) Å, Y(1)- O(8) =2.514(4) Å, Y(1)-O(9)=2.700(12) Å, Y(1)-O(9)' =2.506(5) Å ), N 原子為雙羧酸吡啶環上的氮原子 ( Y(1) - N(1) = 2.687(4) Å ) (表 2), 配位構成扭曲 10 配位的雙帽方形反稜型 ( bicapped square antiprism ) 的幾何結構 (如圖 3), 兩個方形平面分別為 [O(1)-O(3)-O(4)-O(8)] 與 [O(5)-O(6)-O(7)-O(9)], 兩平面夾角 (dihedral angle) 為 1.4(5)<sup>0</sup>。所有原子與金屬鍵結均為單芽配位形態 (mono dentate)。其雙羧酸與吡啶環幾近於共平面, 與金屬配位形成穩定性的五元環 [O(4)-C(7)-C(1)- N(1)- Y(1)], 其扭曲角 (torsion angles) [O(4)-C(7)-C(1)-N(1) -10.23 (69)<sup>0</sup>]。草酸根亦與金屬配位形成穩定性的五元環 [C(8)-C(8)′-O(6)-Y(1)-O(5)], 其扭曲角為 [O(5)-C(8)-C(8)′-O(6) -0.09(67)<sup>0</sup>]。非對稱性的單元體, 藉由超分子二級建構單元 (SBU secondary building blocks) pda 的交差連接 (圖解 1),



以及草酸根的連接，配位構成 2-D 無限延伸的網狀結構(如圖4)。2002 年 Min 研究團隊曾發表錯合物 $[\text{Tb}_2(\text{pda})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_\infty$ ，中心金屬為鈹(Tb)離子<sup>26</sup>，化合物  $[\text{Tb}_2(\text{pda})_2(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]$  為八配位扭曲方形反稜型( square-antiprism )的幾何結構。其分子結構與化合物 **1** 類似，其中中心原子鈹 ( Tb ) 的氧化態為+3 ( $[\text{Xe}]4f^85d^06s^0$ )，其Tb-O 鍵長 2.313(6)–2.476(4) Å，與化合物 **1** 比較，具較短的鍵長。而 Tb-N(1) 鍵長為2.639(10) Å，亦比化合物 **1** 的鍵長短。

依據 2002 年 Min 研究團隊的研究報導<sup>26</sup>，化合物 **1** 結構中的草酸根橋鍵配基是來自配位基的羧酸根，經加熱裂解成二氧化碳分子，而二氧化碳分子再經由一連串的電子轉移步驟，形成 CO<sub>2</sub> 自由基，兩個二氧化碳自由基再經由還原偶合反應形成草酸根離子(圖解 2)。在水熱反應中有關 CO<sub>2</sub> 分子經由電化學反應，還原偶合形成草酸根離子，在金屬-有機結構中形成金屬-草酸(metal-oxalate)構造的特性，甚少有相關文獻報導<sup>26</sup>。我們無法在本研究中詳細說明其反應機構，因為水熱合成反應系統是相當複雜<sup>27</sup>。

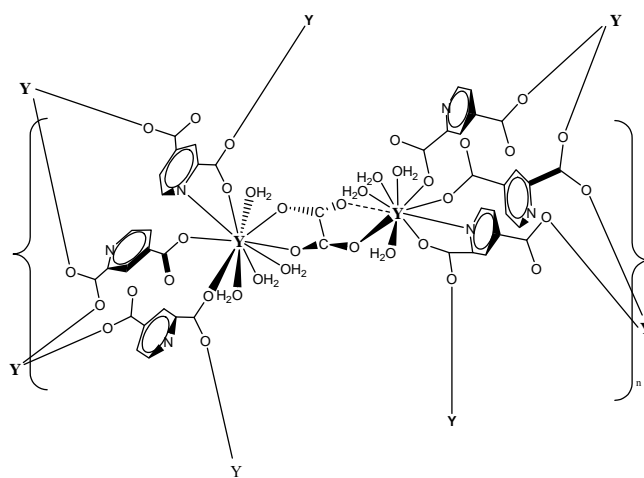
顯而易見的吡啶雙羧酸配位基上的 O 原子以及配位水分子的 H 原子間，產生很多分子間的氫鍵作用力(intermolecular hydrogen-bonding)。基於 H...A 距離為 1.505-2.259 Å，D...A 距離為 2.290-3.030 Å，以及鍵角為 141.33-169.18<sup>0</sup>(表 3)，而這些氫鍵作用力屬正常範圍<sup>28</sup>。很明顯的，這些強的氫鍵作用力，在金屬-有機化合物自組裝成三維(3-D)空間的網狀聚合物扮演很重要的角色。另外吡啶雙羧酸配位基上吡啶雙羧酸配位基上  $\pi$ - $\pi$  吸引力 (interactions)，使得此晶體化合物無限延伸穩定結構扮演著極重要的角色。

化合物 **1** 經由分子間氫鍵作用 O-H...O 及吡啶環間  $\pi$ - $\pi$  吸引力，自行組裝成三維空間(3-D) 無限延伸的網狀結構(如圖 5)。

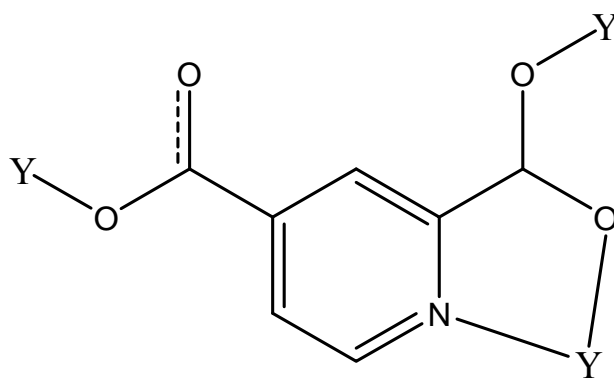
## 肆、結 論

本研究利用水熱合成反應，得到一個新的含鈹(III)-草酸-2,4-吡啶雙羧酸的 2-D 配位高分子聚合物，經 X-Ray 結構分析，顯示化合物 **1** 含有草酸的橋鍵配位基，我們認為此草酸配基來自吡啶-2,4-雙羧酸上的羧基，經由 C-C 鍵的裂解產生CO<sub>2</sub>自由基，兩個二氧化碳自由基再經由還原偶合產生草酸根離子。研究稀土金屬-有機羧酸網狀結構，當化合物中的配位基及配位水分子被移除時，不會破壞原來的骨幹，此類化合物在化學催化上及孔洞材料具有相當的潛在功能，可幫助我們爾後研究設計具大孔洞含金屬-有機羧酸根骨架(Metal-Organic Carboxyl ate Frameworks)的高分子聚合物，期望能應用於無機材料上。



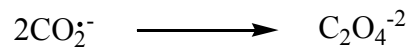
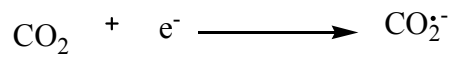
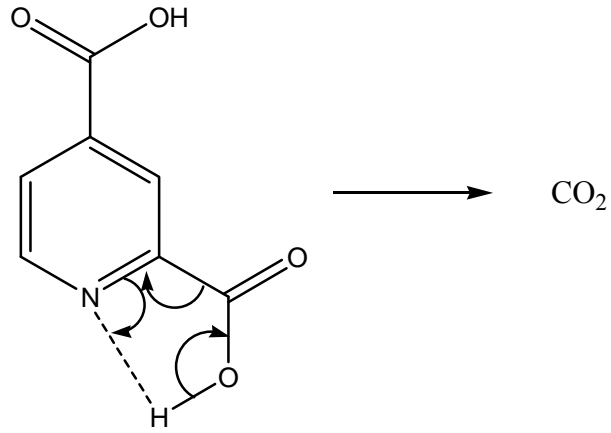


(1)



圖解 1 配位基(pda)對金屬的配位模式





圖解 2 配位基的羧酸根，經加熱裂解、還原偶合形成草酸根離子的流程



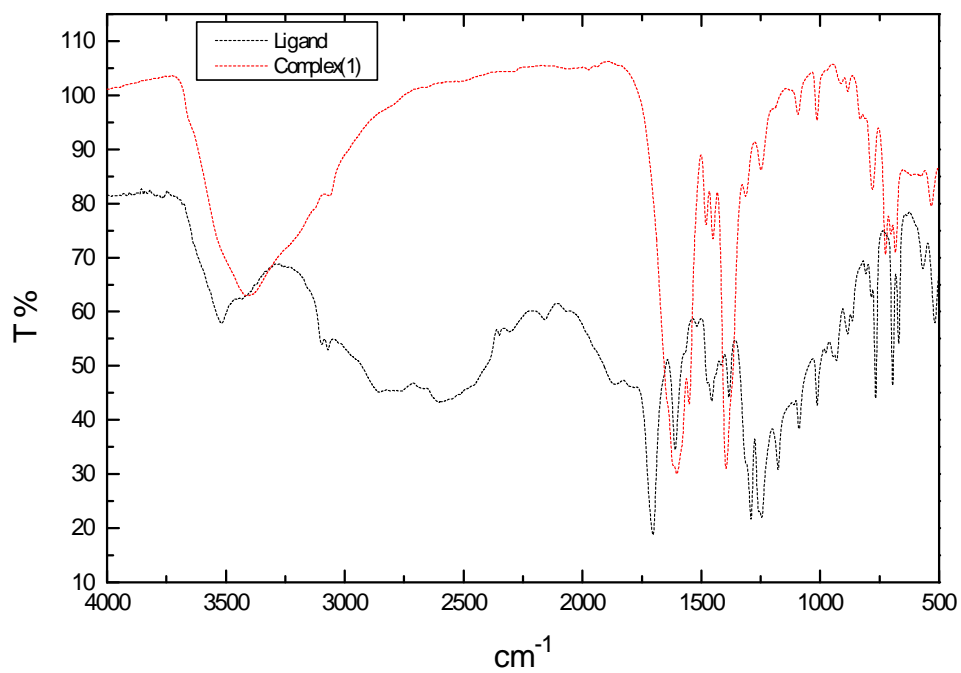


圖 1 化合物 **1** 及配位基(Ligand)的 FT-IR 圖譜

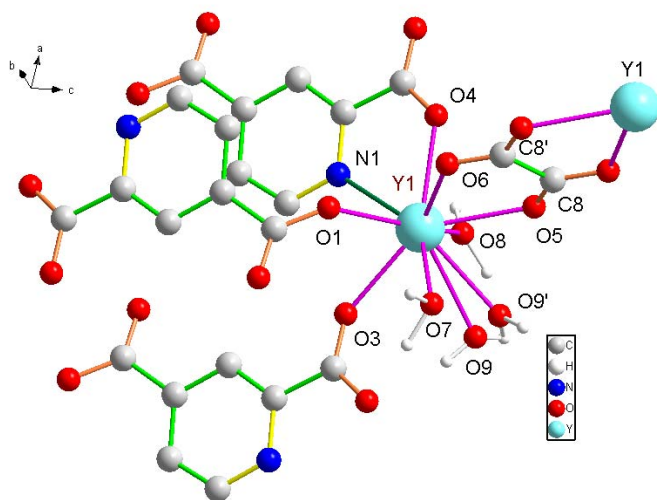


圖 2 化合物 **1** 非對稱單元體(asymmetry unit)的分子結構



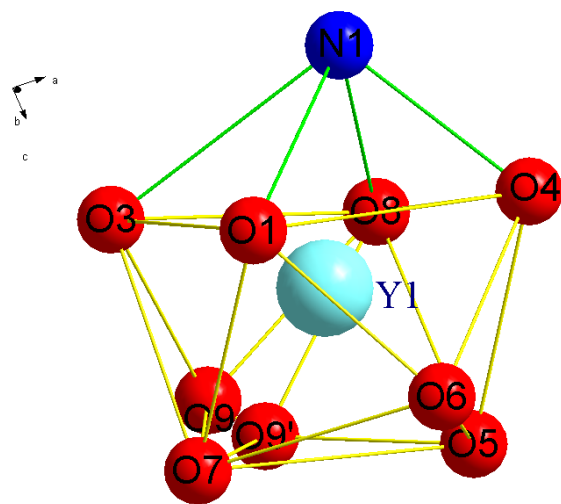


圖 3 化合物 **1** 中心金屬( $Y^{+3}$ )的配位環境

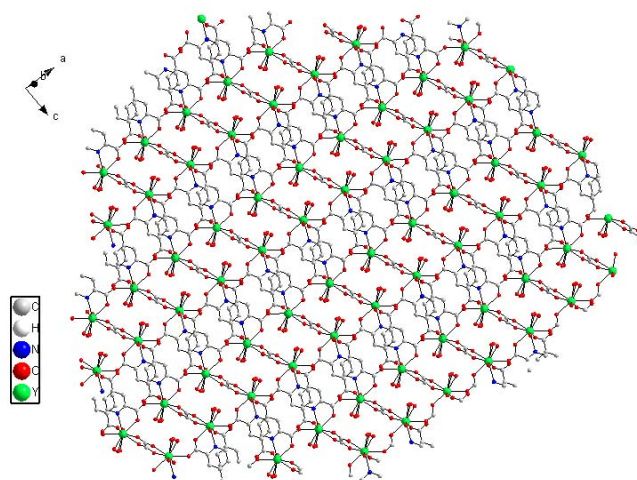


圖 4 化合物 **1** 無限延伸成 2-D 網狀結構





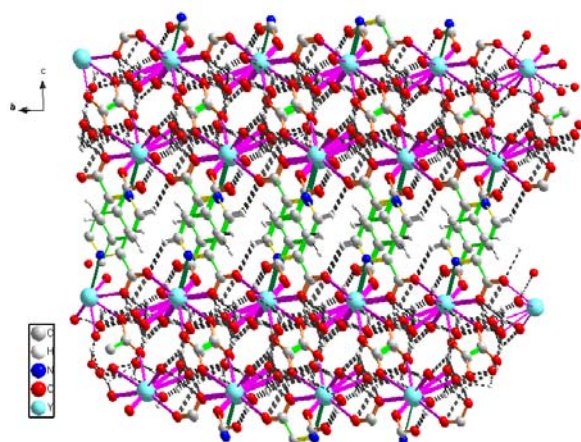


圖 5 化合物 **1** 的 3-D 結構，經由分子間氫鍵以及吡啶環之間的 $\pi$ - $\pi$  吸引力(虛線表示氫鍵  $\tilde{\text{O}}\text{H}\cdots\text{O}$ )

表 1 晶體數據

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Y}_2\text{NO}_{9.5}$	$Z = 2$
$\text{Mr} = 450.13$	$D_x = 1.309 \text{ Mg m}^{-3}$
Triclinic P-1	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 6.4160(5) \text{ \AA}$	Cell parameters from 4490
$b = 6.6486(6) \text{ \AA}$	reflections
$c = 13.9920(12) \text{ \AA}$	$\theta = 2.5\text{-}25^\circ$
$\alpha = 89.92(0)^\circ$	$\mu = 5.084 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 85.59(0)^\circ$	$T = 294(2) \text{ K}$
$\gamma = 73.68(0)^\circ$	Colorless
$V = 570.98(8) \text{ \AA}^3$	$0.30 \times 0.10 \times 0.10 \text{ mm}^3$
Data collection	
Bruker SMART CCD area-detector	2729 independent reflections
Diffractometer	2467 reflections with $I > 2\sigma(I)$
$\psi$ and $\omega$ scans	$R_{\text{int}} = 0.0311$
Absorption correction: multi-scan	$\theta_{\text{max}} = 28.31^\circ$
(SADABS; Sheldrick, 1995)	$h = -8 \rightarrow 8$
$T_{\text{min}} = 0.63892$ , $T_{\text{max}} = 0.93660$	$k = -8 \rightarrow 8$
6156 measured reflections	$l = -18 \rightarrow 18$
Refinement	
Refinement on $F^2$	H-atom parameters not refined
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0269$	$w = 1/[\sigma^2(\text{Fo}^2) + 0.0545\text{P}^2 + 0.5142\text{P}]$
$wR(F^2) = 0.0896$	where $\text{P} = (\text{Fo}^2 + 2\text{Fc}^2)/3$
$S = 1.102$	$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} = 0.001$
2729 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.470 \text{ e \AA}^{-3}$
185 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.436 \text{ e \AA}^{-3}$



表 2 selected geometric parameters( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

O6-Y1	2.522(5)	O9-Y1	2.700(12)
O5-Y1	2.507(4)	O9'-Y1	2.533(11)
O4-Y1	2.514(4)	O1-Y1-O5	132.08(14)
O1-Y1	2.409(5)	O1-Y1-O8	144.56(15)
N1-Y1	2.687(4)	N1-Y1-O9'	132.19(26)
O3-Y1	2.506(5)	O4-Y1-O7	142.74(14)
O7-Y1	2.560(4)	O4-Y1-O9	134.98(25)
O8-Y1	2.514(4)	O3-Y1-O6	136.42(14)

表 3 Hydrogen-bonding geometry( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ )

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C5-H5A...O3	0.939(5)	2.365(4)	3.119(7)	137.20(35)
O7-H7A...O10 <sup>(i)</sup>	0.905(5)	1.710(1)	2.577(11)	159.47(46)
O7-H7B...O4 <sup>(ii)</sup>	1.044(5)	1.890(5)	2.851(7)	151.46(28)
O8-H8A...O6 <sup>(iii)</sup>	1.005(5)	1.944(5)	2.920(7)	163.12(29)
O8-H8B...O2 <sup>(iv)</sup>	0.978(4)	1.688(4)	2.655(6)	169.18(31)
O9-H9A...O6 <sup>(iii)</sup>	0.851(10)	2.141(4)	2.961(10)	161.74(70)
O9-H9B...O4 <sup>(i)</sup>	0.809(11)	2.259(4)	2.971(11)	147.15(77)
O9'-H9A...O6 <sup>(iii)</sup>	1.047(11)	2.141(4)	3.030(1)	141.33(57)
O9'-H9C...O10 <sup>(v)</sup>	0.989(10)	1.505(11)	2.290(7)	163.15(29)
O10-H10B...O5 <sup>(i)</sup>	0.772(9)	2.115(4)	2.848(9)	158.49(74)

Symmetry code: (i)  $x, 1+y, z$  (ii)  $-1+x, y, z$  (iii)  $x, -1+y, z$  (iv)  $1+x, -1+y, z$  (v)  $-x, -y, 2-z$

## 伍、誌 謝

感謝清華大學貴儀中心廖芬鈴小姐幫忙晶體檢測。

## 參考文獻

1. James, S. L., "Metal-organic Frameworks," *Chem Soc Rev*, Vol. 32, 2003, pp. 276-286.
2. Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S. I., "Functional Porous Coordination Polymers," *Angew Chem Int Ed*, Vol. 43, 2004, pp. 2334-2375.
3. Wang, X., Qin, C., Wang, E., Hu, C. and Xu. L., "A Novel Three-dimensional



- Supramolecular Network Containing One-dimensional Trapezoid Channels based on Nickel and Mixed Organic Ligands Assembly,” *Journal of Molecular Structure*, Vol. 692, 2004, pp. 187-193.
4. Zhang, X. M., Tong, M. L., Gong, M. L. and Chen, X. M., “Supramolecular Organisation of Polymeric Coordination Chains into a Three-Dimensional Network with Nanosized Channels that Clathrate Large Organic Molecules,” *Eur J Inorg Chem*, 2003, pp. 138-142.
  5. Liang, Y., Hong, M., Su, W., Cao, R. and Zhang, W., “Preparations, Structures, and Magnetic Properties of a Series of Novel Copper (II)-Lanthanide (III) Coordination Polymers via Hydrothermal Reaction,” *Inorg Chem*, Vol. 40, 2001, pp. 4574-4582.
  6. Okabe, N., Miura, J. and Shimosaki, A., “A Hydrated Cobalt(II) Complex of Quino-linic Acid:  $\text{trans}[\text{Co}(\text{C}_7\text{H}_4\text{NO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ ,” *Acta Cryst*, Vol. C52, 1996, pp. 1610-1612.
  7. Okabe, N and Oya, N., “Copper (II) and Zinc(II) Complexes of Pyridine-2,6-dicarboxylic acid,” *Acta Crystal*, Vol. C56, 2000, pp. 305-307.
  8. Shiu, K. B., Chen, Z. W., Liao, F. L. and Wang, S. L., “cis-Tetraqua( $\eta^2$ -Pyridine-2,5-dicarboxylato- $\kappa^2\text{O},\text{N}$ )Nickel(II) Dehydrate,” *Acta Cryst*, Vol. E59, 2003, pp. m1072-m1074.
  9. Suga, T. and Okabz, N., “Bis(pyridine-2,3-dicarboxylato-N,O)-copper(II),” *Acta Cryst*, Vol. C52, 1996, pp. 1410-1412.
  10. Xu, H., Zheng, N., Xu, H., Wu, Y., Yang, R., Ye, E. and Jin, X., “The Study on Single Crystal Structure of  $[\text{Zn}(\text{Hpdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Hpdc=pyridine-2,5-dicarboxylic acid group),” *Journal of Molecular Structure*, Vol. 579, 2001, pp. 1-5.
  11. Zaworotko, M. J., “Crystal Engineering of Diamondoid Networks,” *Chem Soc Rev*, 1994, pp. 283-293.
  12. Zheng, N., Xu, H., Xu, H., Wu, Y., Yang, R., Ye, E. and Jin, X., “Mn(II) Ion Center in Novel Coordination Environment: A New Two-dimensional Coordination Polymer  $[\text{Mn}(3,5\text{-pdc})\cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ,” *Journal of Molecular Structure*, Vol. 610, 2002, pp. 47-52.
  13. Zhao, S. M., Wu, T. X. and Yu, Q. S., “Di- $\mu$ -pyridine-2,5-dicarboxylato-1- $\kappa^2\text{N},\text{O}^2$ :2 $\kappa\text{O}^5$ ; -1- $\kappa\text{O}^5$ :2 $\kappa^2\text{N},\text{O}^2$ -bis[aqua(2,2'-bipyridine-- $\kappa^2\text{N},\text{N}'$ )-cadmium(II)]dihydrate,” *Acta Cryst*, Vol. E61, 2005, pp. m2505-m2506.
  14. Xu, H., Zheng, N., Xu, H., Wu, Y., Yang, R., Ye, E. and Jin, X., “Synthesis and Studies on Single Structure of  $[\text{Ni}(3,5\text{-pdc})\cdot \text{H}_2\text{O}]$  (3,5-pdc=pyridine-3,5-dicarboxylic acid),” *Journal of Molecular Structure*, Vol. 606, 2002, pp. 117-122.
  15. Shen, F. M and Shiu, K. B., “Versatile 2,5-Pyridinedicarboxylate in Linking Transition-Metal Atoms into 1D and 2D Coordination Polymers and Conformational Polymorphs,” *Journal of the Chinese Chemical Soc*, Vol. 54, No. 4, 2007, pp. 893-902.
  16. Shen, F. M and Shiu, F. H., “Synthesis, Characterization and Crystal Structure of Cobalt (II) Complex Containing 2, 4-Pyridinedicarboxylate and 4, 4'-Dipyridine,” *Journal of Tainan University*, Vol. 40, 2006, pp. 15-23.



17. Shen, F. M., "Synthesis, Characterizations, and Crystal Structure of Copper (II) Complex Containing, 2, 6-Pyridinedicarboxylate and, 1, 2-Bis (4-pyridyl) ethane," *Journal of Yuanpei University*, Vol. 13, 2006, pp. 1-10.
18. Pan, L., Woodlock, E. B. and Wang, X., "A New Porous Three-Dimensional Lanthanide Coordination Polymer," *Inorg Chem*, Vol. 39, 2000, pp. 4174-4178.
19. Pan, L. Nengwu, L. Wu, Z. N. and Li. J., "Synthesis, Characterization and Structural Transformation of A Condensed Rare Earth Metal Coordination Polymer," *Inorg Chem*, Vol. 40, 2001, pp. 828-830.
20. Sujit, K. Ghosh. and Parimal, K. B., "Coexistence of Water Dimer and Hexamer Clusters in 3D Metal-Organic Framework Structures of Ce(III) and Pr(III) with Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid, " *Inorg Chem*, Vol. 42, 2003, pp. 8250-8254.
21. Bhugun, I. Lexa, D. and Saveant, J. M., "Catalysis of the Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide by Iron (0) Porphyrins: Synergistic Effect of Weak Brönsted Acids," *J Am Chem Soc*, Vol. 118, 1996, pp. 1769-1778.
22. Beley, M., Collin, J. P., Ruppert, R. and Sauvage, J. P., "Electrocatalytic Reduction of Carbon Dioxide by Nickel Cyclam<sup>2+</sup> in Water: Study of the Factors Affecting the Efficiency and the Selectivity of the Process," *J Am Chem Soc*, Vol. 108, 1986, pp. 7461-7464.
23. Evans, W. J., Seibel, C. A. and Ziller, J. W., "Organosamarium-Mediated Transformations of CO<sub>2</sub> and COS: Monoinsertion and Disproportionation Reactions and the Reductive Coupling of CO<sub>2</sub> to [O<sub>2</sub>CCO<sub>2</sub>]<sup>2-</sup>," *Inorg Chem*, Vol. 37, 1998, pp. 770-776.
24. Farrugia, L. J., Lopinski, S., Lovatt, P. A. and Peacock, R. D., "Fixing Carbon Dioxide with Copper: Crystal Structure of [LCu(**1**-C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)CuL][Ph<sub>4</sub>B]<sub>2</sub> (L= N,N',N' '-Triallyl- 1,4,7-triazacyclononane) ," *Inorg Chem*, Vol. 40, 2001, pp. 558-560.
25. Brown, I. D. and Altermatt, D., "Bond-valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database," *Acta Crystallogr Sect*, Vol. B41, 1985, pp. 244-246.
26. Min, D., Yoo, S. S., Lee, J. H., Suh, M. and Lee, S. W., "A Three-dimensional Cobal(II) Coordination Polymer based on 3,5-pyridinedicarboxylate," *Inogr Chem Comm*, Vol. 4, 2001, pp. 297-300.
27. Yao, Y., Cai, Q. and Kou, H., "Self-Assembly of a Novel Manganiferous Coordination Polymer with Mixed Ligands," *Chemistry Letter*, Vol. 33, No. 10, 2004, pp. 1270-1271.
28. Steed, J. W. and Atwood, J. L., *Supramolecular Chemistry*, New York: Wiley, 2000.

