

# 雙核含鈷(II)金屬配位錯合物製備 及結構分析

## Synthesis and Crystal Structure Characterization of Binuclear Cobalt (II)-Complex via Hydrothermal Reaction

沈福銘 <sup>\*1</sup>Fwu-Ming Shen 駱詩富 <sup>2</sup>Shie-Fu Lush  
元培科技大學生物技術系 元培科技大學醫學檢驗生物技術系

<sup>1</sup> Department of Biotechnology, Yuanpei University

<sup>2</sup> Department of Medical Laboratory Science and Biotechnology, Yuanpei University

(Received, June 10, 2008; Revised, August 5, 2008; Accepted, November 11, 2008)

**摘要：**本研究利用水熱合成反應，得到雙核的鈷(II)錯合物，其化學式為  $\{[\text{Co}_2(\text{pda})_2(\text{dp})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  (**1**) (其中 pda = 2,6-吡啶雙羧酸, dp = 4,4'-雙吡啶)。使用元素分析儀、FT-IR 光譜儀及 X-Ray 晶體繞射儀，測定產物晶體結構及其性質，X-Ray 測定結果顯示錯合物是以鈷(II)離子為反置中心，鈷(II)離子配位的兩個氧原子為吡啶雙羧酸第二位置及第六位置羧酸上的 O 原子，以及分別為雙羧酸吡啶環及雙吡啶環上的兩個氮原子，和兩個配位水分子，配位構成六配位些微扭曲的八面體型幾何結構。兩個非對稱性的單元體，構成啞鈴型的二聚體，整個二聚體包含兩個鈷原子，兩個吡啶雙羧酸配位基和一個雙吡啶配位基，以及四個配位水分子和四個未配位晶格水分子。由於吡啶雙羧酸及配位水分子的分子間氫鍵作用，以及吡啶環之間的 $\pi$ - $\pi$  吸引力，自組裝成(**3-D**)三維空間無限延伸的網狀結構，使得此晶體結構很穩定。

**關鍵詞：**混合配位基、晶體結構、自組裝、水熱反應

\* Corresponding author



**Abstract:** A metal-organic Co(II) complex,  $\{[\text{Co}_2(\text{pda})_2(\text{dp})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  (**1**) (pda = 2,6-pyridine-dicarboxylate, dp = 4,4'-bipyridine), has been synthesized with hydrothermal reaction and characterized by elemental analysis, FT-IR spectroscopy and single crystal X-ray diffraction. X-ray structure analyses show the title compound, the coordination sphere of the Co(II) metal lies on an inversion centre and has slightly distorted octahedral coordination. The cobalt (II) atom is coordinated by two oxygen atoms, two nitrogen atoms and two water molecules. The two oxygen atoms are belong to carboxyl acid (at pyridine 2 and 6 position). One of the nitrogen atoms is belong to pda ligand and the other is belong to dp ligand. These two asymmetric units then form a dumbbell-shaped dimer which contains two cobalt atoms, two pda ligands, one dp ligand, four composed water ligands and four lattice water molecules. The stable structure of the compound exhibits a new **3-D** supramolecular network that formed by  $\pi$ - $\pi$  stacking interactions between aryl rings and intermolecular O-H $\cdots$ O hydrogen-bonding between pyridine-dicarboxylate and coordinated water molecules.

**Key words:** Mixed ligand, Crystal structure, Self-assembly, Hydrothermal reaction

## 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  $\pi$ - $\pi$  吸引力( $\pi$ - $\pi$  stacking interactions)進行分子自組裝，合成了許多結構特殊及具新穎功能的超分子化合物，近數十年來已廣泛的引起化學家們極大的研究興趣。因為這些高分子化合物可能擁有許多潛在的應用功能，如：分子吸附(molecular-absorption)、磁性材料(magnetic materials)、離子交換(ion exchange)、導電性(conducting)、非線性光學(non-linear optics)、超導體(superconductors)及微電子(microelectronic)等能力<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)，藉由金屬有機鍵結、芳香環  $\pi$ - $\pi$  吸引力或分子間氫鍵之間的作用力，堆積而成多維空間的聚合物，扮演關鍵性的角色<sup>3-5</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，常見適用第一列過渡金屬，價格上也比較便宜，而配位基常用較堅硬的配位基：吡啶羧酸<sup>6-8</sup>、吡啶雙羧酸<sup>9-20</sup>及吡啶三羧酸<sup>21-23</sup>...等，這些配基廣泛被研究。其中對稱性高的配基如：2,6-吡啶雙羧酸<sup>14, 24-33</sup>(2,6-pyridine-dicarboxylic acid)、3,5-吡啶雙羧酸<sup>11,18,34-37</sup>(3,5-pyridine-dicarboxylic acid)，及 2,4,6-吡啶三羧酸<sup>21-23</sup>(2,4,6-pyridine-tricarboxylic acid)，經常被利用合成金屬高分子聚合物。本研究報導使用混合配位基，利用水熱反應合成含鈷(II)金屬錯合物  $\{[\text{Co}_2(\text{pda})_2(\text{dp})(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 4\text{H}_2\text{O}\}$  (**1**)，使用元素分析儀及 FT-IR 光譜儀測定化合物的特性，其中 pda 表示 2,6-吡啶雙羧酸，而 dp 表示 4,4'-雙吡啶(4,4'-bipyridine)。化合物 **1** 由於吡啶雙羧酸及配位水分子，經由分子間的氫鍵作用，以及吡啶環之間的  $\pi$ - $\pi$  吸引力，自行組裝成穩定



的 **3-D** 超分子化合物。

## 貳、研究方法

### 一、化合物 1 的合成

取  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0.0450 克, 0.20 毫莫耳), 放入鐵氟龍杯中, 再加入 2,6-吡啶雙羧酸 (0.0346 克, 0.20 毫莫耳) 和 4,4'-雙吡啶 (0.0312 克, 0.20 毫莫耳), 加蒸餾水 10 mL, 室溫攪拌 15 分鐘, 將其鎖入高壓反應鋼瓶, 置入烘箱中, 加熱至  $160^\circ\text{C}$  持溫 36 hr, 再以  $1^\circ\text{C/hr}$  降至  $100^\circ\text{C}$ , 然後自然降溫至室溫。得到橘黃色晶體, 產率(40.35 %, 以鈷金屬為準)。 $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{CoN}_2\text{O}_8$  (Mr = 374.19), 元素分析: 理論值: C 38.49(%), N 7.48(%), H 4.04(%); 實驗值: C 39.09(%), N 7.38(%), H 3.96(%)。

### 二、X-射線晶體結構測定

選取  $0.25\text{ mm} \times 0.20\text{ mm} \times 0.20\text{ mm}$  的單晶, 在 **Bruker SMART CCD X-射線單晶繞射儀**上, 用石墨單色器單色光  $\text{Mo K}\alpha$  輻射 ( $\lambda = 0.71073\text{ \AA}$ ), 在 294K 收集繞射數據, 在  $2.5^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$  的範圍內收集到 11522 個反射數據, 其中獨立繞射數據 5413 個, 可觀察繞射數據 [ $I > 2\sigma(I)$ ] 4087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, 氫原子置於計算的位置, 羥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。最終偏差因子  $R_{\text{int}} = 0.0594$ ,  $wR(F^2) = 0.1303$ , 所有計算均採用 **SHELXTL** 程式<sup>38</sup>, 晶體結構分析顯示, 該晶體為單斜晶系(Monoclinic), 空間群為  $P2(1)/c$ , 晶體參數如表一所示。

### 三、FT-IR 光譜測定

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。**FT-IR** 光譜儀採用 **Bruker Vector 22 FT-IR** 光譜儀, 測定範圍為  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ 。測定數據如下:  
**IR(KBr) ( $\text{cm}^{-1}$ ):** 3483(s)、3165(m)、1615(s) (C=O)、1576(m) (C=O)、1437(m) (C=O)、1379(m)、1361(s)、1264(w)、1212(w)、1181(w)、1084(m)、1039(w)、1001(w)、910(w)、849(m)、841(m)、782(m)、737(m)、692(m)、594(w)、556(w)。

## 參、結果與討論

將  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  加 4, 4'-雙吡啶與 2,6-吡啶雙羧酸混合, 在水熱條件下反應得到化合物 **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、 $\text{CH}_3\text{CN}$  及 DMF。

化合物 **1** 從傅立葉轉換紅外線光譜(FT-IR spectrum) 可看出在  $3483\text{ cm}^{-1}$  及  $3165\text{ cm}^{-1}$  附



近有兩個寬的吸收峰，它是 H<sub>2</sub>O 中-OH 的特徵吸收峰，明顯呈現配位水分子及晶格水分子 (H<sub>2</sub>O) 的  $\nu_{O-H}$  吸收峰。從光譜中可看出有三個對稱  $\nu_{sym}(C=O)$  及非對稱  $\nu_{asym}(C=O)$  的強吸收峰，分別為 1615, 1576 及 1437 cm<sup>-1</sup> (圖一)，而 2,6-吡啶雙羧酸配位基所呈現三個強吸收峰分別為 1703, 1583 及 1461 cm<sup>-1</sup>。從 FT-IR 光譜中很明顯的看出錯合物 **1** 的 C=O 強吸收峰已看不到 1703 cm<sup>-1</sup>，顯見配位基吡啶雙羧酸(H<sub>2</sub>pda)已完全去質子化，以 pda<sup>2-</sup> 的型態與鈷金屬離子配位形成化合物 **1**<sup>39,40</sup>。

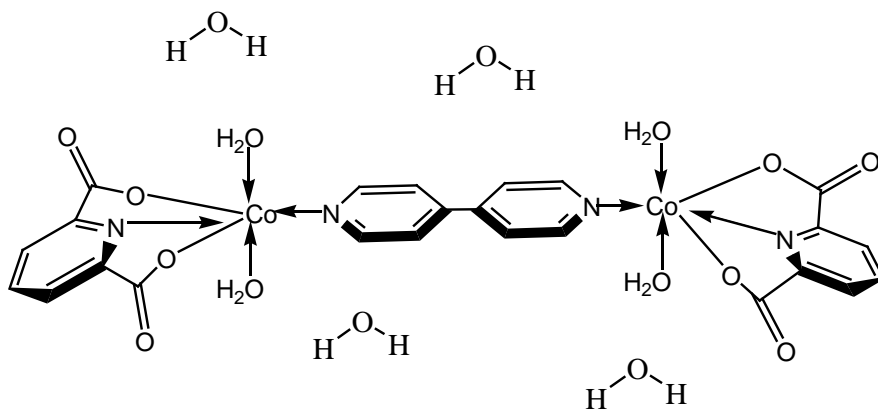
化合物 **1** {[Co<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]}·4H<sub>2</sub>O 晶體數據如表一所示。依據價鍵理論 (Bond valence sum, BVS) 計算<sup>41</sup>，化合物 **1** 鈷金屬的氧化數平均值為 1.82，我們推論鈷金屬的氧化態為 +2 ([Ar]3d<sup>7</sup>4s<sup>0</sup>)。化合物 **1** 是以鈷(II)離子為配位中心，含兩個 O 原子 (Co(1)-O(3) = 2.152(2) Å, Co(1)-O(5) = 2.164(2) Å)，以及兩個 N 原子 (Co(1)-N(1) = 2.026(2) Å, Co(1)-N(2) = 2.076(3) Å)，和兩個配位水分子 (Co(1)-O(1) = 2.137(2) Å, Co(1)-O(2) = 2.131(2) Å) (表二)；氧原子分別來自一個吡啶雙羧酸上的第二位置以及第六位置上的 O 原子，氮原子分別為雙羧酸吡啶環上的氮原子及雙吡啶環上的兩個氮原子，配位構成些微扭曲八面體型的幾何結構。兩個非對稱性的單元體，經由雙吡啶配位基上的 N 原子連接，構成具有對稱中心的二聚體 (dimer) (圖二)，型狀類似啞鈴型的二聚體 (dumbbell-shaped dimer) (圖三)，整個二聚體包含兩個鈷原子，兩個吡啶雙羧酸配位基和一個雙吡啶配基，以及四個配位水分子和四個晶格水分子。其雙羧酸與吡啶環幾近於共平面，其扭曲角 (torsion angles) 為 [O(5)-C(7)-C(5)-N(1) 4.51(37)<sup>0</sup>] 及 [O(3)-C(6)-C(1)-N(1)-6.93(37)<sup>0</sup>]。在 2004 年 Wang 研究團隊<sup>3</sup>，曾發表錯合物 {[Ni<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]}·4H<sub>2</sub>O，其分子結構與化合物 **1** 相同，僅中心金屬不同，中心金屬為鎳，其鎳金屬氧化態亦為 +2 ([Ar]3d<sup>8</sup>4s<sup>0</sup>)，因此鍵長較化合物 **1** 短，分別為 (Ni(1)-O(1) = 2.118(14)Å, Ni(1)-O(3) = 2.137(14)Å, Ni(1)-N(1) = 1.966(15)Å, Ni(1)-N(2) = 2.024(15)Å)，配位水分子 (Ni(1)-O(5) = 2.101 (16)Å, Ni(1)-O(6) = 2.097(16) Å)。2004 年 Ghosf 研究團隊<sup>42</sup>，利用 Cu(II) 與 2,6-吡啶雙羧酸及 4,4'-雙吡啶合成錯合物 {[Cu<sub>2</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)]·2H<sub>2</sub>O}<sub>n</sub>，其分子結構與化合物 **1** 類似，但中心金屬為銅(II)，且僅五配位，其銅金屬氧化態亦為 +2 ([Ar]3d<sup>9</sup>4s<sup>0</sup>)，因此金屬與氮原子鍵長，較化合物 **1** 短，而與羧酸上氧原子的鍵長亦短。而在 2005 年 Ghosf 研究團隊<sup>43</sup>，亦曾發表 {[Co(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)]·1/2MeOH}，其分子結構與化合物 **1** 類似，其鍵長分別為 (Co(1)-O(1) = 2.035(3)Å, Co(1)-O(3) = 2.128(3)Å, Co(1)-N(1) = 2.068(4)Å, Co(1)-N(2) = 2.165(4)Å, Co(1)-N(3) = 2.167(4)Å, Co(1)-O(2) = 2.216(3)Å)，比化合物 **1** 略長，且含有 7.73Å x 4.05 Å 的 2-D 孔洞，容納甲醇分子。在 2005 年 Ghosf 研究團隊<sup>21</sup>，利用 Co(II) 與 2,4,6-吡啶三羧酸及 4,4'-雙吡啶，合成錯合物 {[Co<sub>2</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>6</sub>)<sub>2</sub>(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]}·2H<sub>2</sub>O<sub>n</sub>，因吡啶環上多了拉電子基(羧基)，鍵長比化合物 **1** 略短。在 2007 年 Xie 研究團隊<sup>22</sup>，利用 Co(II) 與 2,4,6-吡啶三羧酸及 4,4'-雙吡啶，合成錯合物 [Co(C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>NO<sub>6</sub>)(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]}·2H<sub>2</sub>O，因配位基吡啶環上多了拉電子基(羧基)，鍵長亦比化合物 **1** 略短。2008 年 Manna 研究團隊<sup>44</sup>，利用 Cu(II) 與 2,6-吡啶雙羧酸及 1,3-雙(4-吡啶)丙烷 (1,3-bis(4-pyridyl)propane)，合成錯合物 [Cu(C<sub>7</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>4</sub>)(C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]}·2H<sub>2</sub>O，分子結構亦與化合物 **1** 類似，中心金屬為銅(II)，僅五配位，因此相對鍵長，較化合物 **1** 略短。



顯而易見的吡啶雙羧酸配位基上的 O 原子、配位水分子以及未配位水分子的 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 1.578-2.048 Å，D...A 距離為 2.642-2.993 Å，鍵角為 159.96-172.76<sup>0</sup>(表三)，而這些氫鍵作用力屬正常範圍<sup>45</sup>。兩個晶格水分子因氫鍵作用力與化合物 **1** 形成三聚物 (trimers)，四個 O 原子幾乎共平面，扭曲角[O(5)-O(7)-O(8)-O(2) -13.04(14)<sup>0</sup>]，而[Co(1)-O(5)-H7A- O(7)-H8A- O(8)-H8B- O(2)]形成穩定的八元環(圖四)。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，在穩定此晶體化合物的無限延伸結構中扮演著極重要的角色。整個晶體結構吡啶環間的平均距離為 3.352~3.491 Å(圖五)。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，自組裝成三維空間(3-D)穩定的網狀聚合物(圖六)。

## 肆、結 論

本研究利用水熱反應，合成一個含鈷(II)金屬-有機配位高分子化合物並探討其結構特性。不僅成功的使用混合配位基，利用水熱反應合成含金屬之高分子化合物，並顯示有機連結分子藉由吡啶環之間  $\pi$ - $\pi$  吸引力及分子間氫鍵 (O-H...O)作用力，自組裝而成金屬-有機的開放架構，進而堆積而成多維空間穩定的高分子聚合物。



(1)



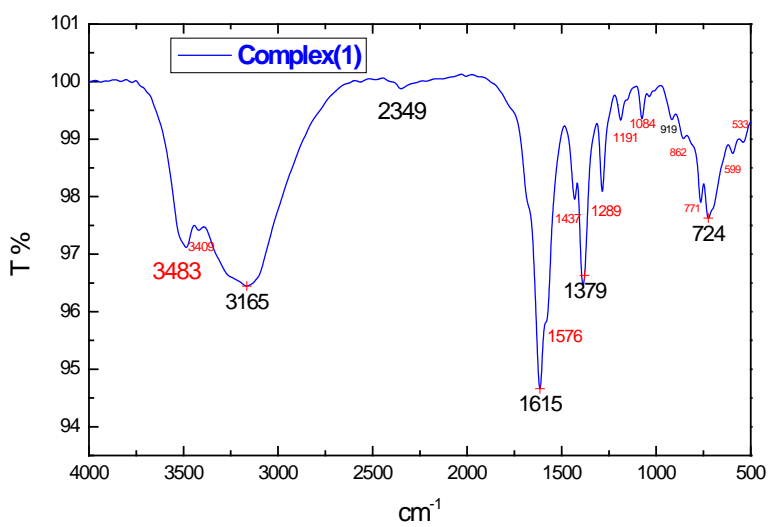


圖 1 化合物 1 的 FT-IR 光譜圖

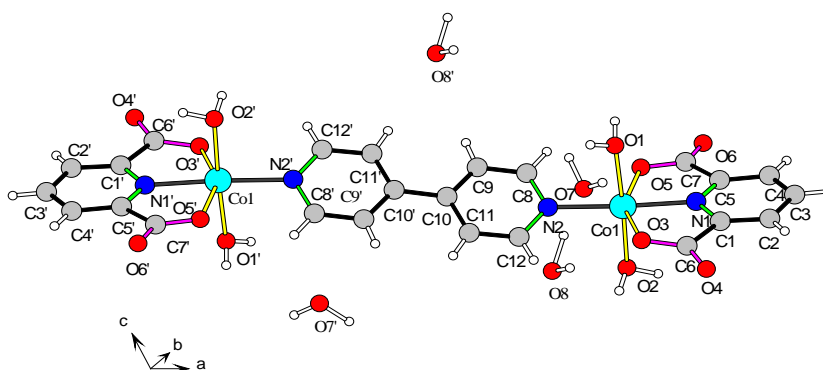


圖 2 化合物 1 的配位環境及其幾何結構



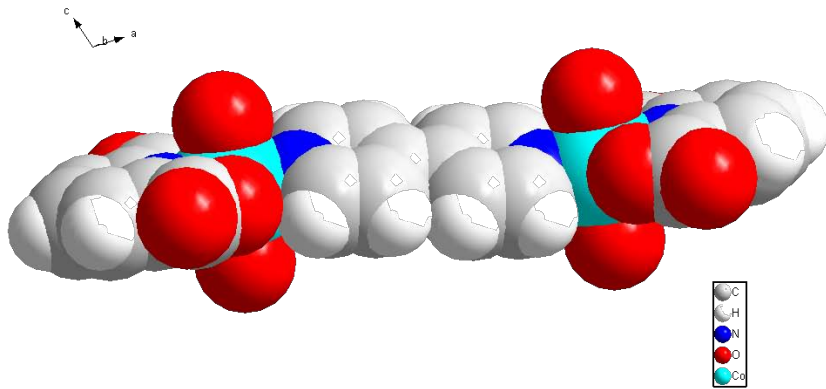


圖 3 化合物 1 像啞鈴型的堆疊結構

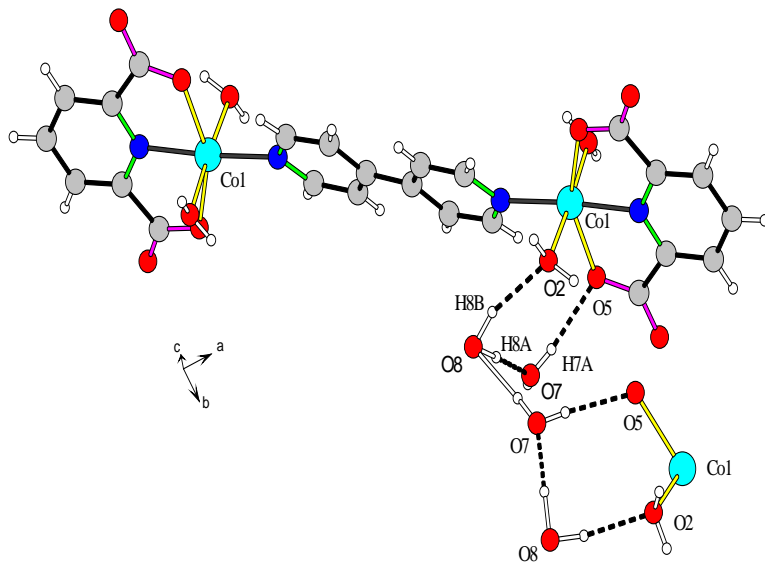


圖 4 化合物 1 經由晶格水分子間氫鍵作用形成三聚物(trimers)的金屬-有機骨架  
(虛線表示氫鍵  $\dot{O}H \cdots O$ )



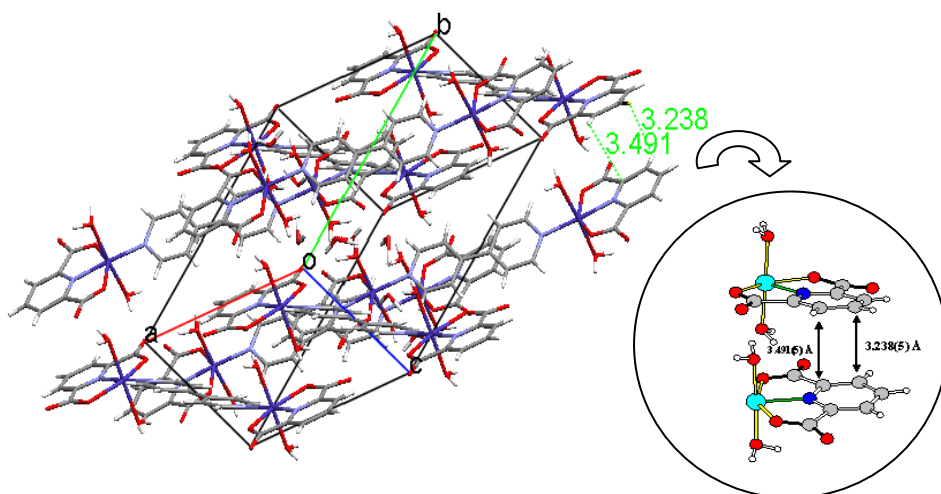


圖 5 化合物 1 吡啶環之間  $\pi$ - $\pi$  吸引力( $\pi$ - $\pi$  interactions)

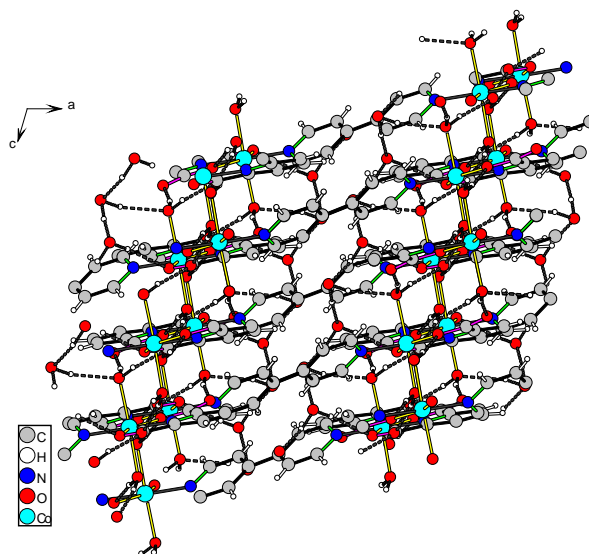


圖 6 化合物 1 吡啶環之間  $\pi$ - $\pi$  吸引力(interactions)及分子間氫鍵(O-H $\cdots$ O)，自行組裝而成金屬-有機的開放架構，堆積而成 3-D 的高分子化合物( along b-axis)。





表 1 晶體數據

$[\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{CoN}_2\text{O}_8]$	$Z = 4$
$M_r = 374.19$	$D_x = 1.641 \text{ Mg m}^{-3}$
Monoclinic $P2(1)/c$	Mo $K\alpha$ radiation
$a = 10.6362(8) \text{ \AA}$	Cell parameters from 4983
$b = 20.1774(16) \text{ \AA}$	reflections
$c = 7.3537(6) \text{ \AA}$	$\theta = 2.5\text{-}25^{\circ}$
$\alpha = 90.00^{\circ}$	$\mu = 1.177 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 106.377(1)^{\circ}$	$T = 295(2) \text{ K}$
$\gamma = 90.00^{\circ}$	Red
$V = 1514.2(2) \text{ \AA}^3$	$0.25 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$
Data collection	
Bruker SMART CCD area-detector	3655 independent reflections
Diffractionmeter	3153 reflections with $I > 2\sigma(I)$
$\psi$ and $\omega$ scans	$R_{int} = 0.0375$
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 1995)	$\theta_{max} = 28.26^{\circ}$
$T_{min} = 0.87953$ , $T_{max} = 0.97346$	$h = -13 \rightarrow 14$
9976 measured reflections	$k = -25 \rightarrow 26$
	$l = -5 \rightarrow 9$
Refinement	
Refinement on $F^2$	H-atom parameters not refined
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0.0558$	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0282P)^2 + 1.5104P]$
$wR(F^2) = 0.1017$	where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$S = 1.243$	$(\Delta/\sigma)_{max} = 0.001$
3655 reflections	$\Delta\rho_{max} = 0.328 \text{ e \AA}^{-3}$
208 parameters	$\Delta\rho_{min} = -0.369 \text{ e \AA}^{-3}$

表 2 化合物 1 部份鍵長與鍵角( $\text{\AA}$ ,  $^{\circ}$ )

N1-Co1	2.026(2)	O5-Co1	2.164(2)
N2-Co1	2.076(2)	N1-Co1-N2	174.97(11)
O1-Co1	2.137(2)	O1-Co1-O2	176.95(8)
O2-Co1	2.131(2)	O3-Co1-O5	152.54(8)
O3-Co1	2.152(2)		



表 3 化合物 1 氫鍵鍵長與鍵角(Å<sup>0</sup>)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O1-H1A...O3 <sup>(i)</sup>	0.836(2)	1.946(2)	2.777(3)	172.76(14)
O1-H1B...O6 <sup>(ii)</sup>	0.809(2)	1.921(2)	2.723(3)	171.07(15)
O2-H2A...O6 <sup>(iii)</sup>	0.932(2)	1.838(2)	2.760(3)	170.11(14)
O2-H2B...O4 <sup>(iv)</sup>	0.886(2)	1.772(2)	2.642(3)	166.84(14)
O7-H7A...O5	0.830(2)	2.048(2)	2.873(4)	172.51(25)
O7-H7B...O8 <sup>(v)</sup>	1.058(4)	1.834(5)	2.852(6)	159.96(24)
O8-H8A...O7	1.142(4)	1.578(4)	2.717(6)	174.67(25)
O8-H8B...O2	0.959(4)	2.074(2)	2.993(5)	159.74(27)

Symmetry code: (i)1-x,-y,1-z (ii)x,0.5-y,0.5+z (iii)x,0.5-y,-0.5+z (iv)1-x,-y,-z  
(v)x,0.5-y,0.5+z

## 五、誌 謝

本研究感謝清華大學貴儀中心廖芬鈴小姐幫忙晶體檢測。更感謝元培科技大學對本研究的經費贊助，特此致謝。

## 參考文獻

1. James, S. L., "Metal-organic Frameworks," *Chemical Society Reviews*, Vol. 32, 2003, pp. 276-288.
2. Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S. I., "Functional Porous Coordination Polymers," *Angewandte Chemie International Edition*, 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 Organization of Polymeric Coordination Chains into a Three-Dimensional Network with Nanosized Channels that Clathrate Large Organic Molecule," *European Journal Inorganic Chemistry*, 2003, pp. 138-142.
5. Zaworotko, M. J., "Crystal Engineering of Diamondoid Network," *Chemical Society Reviews*, Vol. 23, 1994, pp. 283-288.
6. Chen, H. J., "Polymeric hexa- $\mu$ -nicotinato-tricadmium(II) tetrahydrate," *Acta Crystallographic Section C: Crystal Structural Communication*, Vol. C59, 2003, pp.



m371-m372.

7. Liang, Y. and Li, W., "Poly[bis( $\mu^3$ -pyridinecarboxylato- $\kappa^3$ N,O:O<sup>-</sup>)-cadmium(II)]," *Acta Crystallographica Section E : Structural Science*, Vol. E61, 2005, pp. m1135-m1137.
8. Fu, A. Y. and Wang, D. Q., "Tris(pyridine-2-carboxylato- $\kappa^2$ O,N)cobalt(III) monohydrate," *Acta Crystallographica Section E : Structural Science*, Vol. E61, 2005, pp. m481-m482.
9. Fu, Z. Y., Hu, S. M., Dai, J. C., Zhang, J. J. and Wu, X. T., "Three Novel Polymeric Frameworks Assembled from Cd<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, and Mn<sup>II</sup> with the Mixed Organic Ligands Pyridine-3,4-dicarboxylate, 1,3-Bis(4-pyridyl)propane, or 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane," *European Journal of Inorganic Chemistry*, Vol.?, 2003, pp. 2670-2677.
10. Xu, H., Zheng, N., Wu, Y., Yang, R., Ye, E. and Jin, X., "The Study on Single Crystal structure of [Zn(Hpdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>].2H<sub>2</sub>O (Hpdc<sup>-</sup>=pyridine-2,5-dicarboxylic acid group)," *Journal of Molecular Structure*, Vol. 597, 2001, pp. 1-5.
11. Xu, H., Zheng, N., Wu, Y., Yang, R., Ye, E. and Jin, X., "Synthesis and Studies on Single Structure of [Ni(3,5-pdc)·H<sub>2</sub>O] (3,5-pdc = 3,5-pyridinedicarboxylic acid)," *Journal of Molecular Structure*, Vol. 606, 2002, pp. 117-122.
12. 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," *Inorganic Chemistry*, Vol. 40, 2001, pp. 4574-4582.
13. Okabe, N., Miura, J. and Shimosaki, A., "A Hydrated Cobalt(II) Complex of Quino-linic Acid: trans-[Co(C<sub>7</sub>H<sub>4</sub>NO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]," *Acta Crystallographic Section C: Structural Science*, Vol. 52, 1996, pp. 1610-1612.
14. Okabe, N. and Oya, N., "Copper(II) and Zinc(II) Complexes of Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid," *Acta Crystallographic Section C: Structural Science*, Vol. 56, 2000, pp. 305-307.
15. Shiu, K. B., Chen, Z. W., Liao, F. L. and Wang, S. L., "Cis-Tetraaqua( $\eta^2$ -Pyridine-2,5-dicarboxylato- $\kappa^2$ O,N)Nickel(II) Dehydrate," *Acta Crystallographic Section E: Structural Science*, Vol. 59, 2003, pp. m1072-m1074.
16. Suga, T. and Okabz, N., "Bis(pyridine-2,3-dicarboxylato-N,O)-copper(II)," *Acta Crystallographic Section C: Structural Science*, Vol. 52, 1996, pp. 1410-1412.
17. Zhao, S. M., Wu, T. X. and Yu, Q. S., "Di- $\mu$ -pyridine-2,5-dicarboxylato-1- $\kappa^2$ N,O<sup>2-</sup>:2 $\kappa$ O<sup>5-</sup>; -1- $\kappa$ O<sup>5-</sup>:2 $\kappa^2$ N,O<sup>2-</sup>-bis[aqua(2,2'-bipyridine-- $\kappa^2$ N,N')-cadmium(II)]dihydrate," *Acta Crystallographic Section E: Structural Science*, Vol. 61, 2005, pp. m2505-m2506.
18. Zhang, X. P., Yang, G. and Ng, S. W., "Pent aqua (pyridine-3,5-dicarboxylato- $\kappa$  N) nickel(II) dihydrate," *Acta Crystallographic Section E: Structural Science*, Vol. 62, 2006, pp. m791-m792.
19. Chuang, S. T., Shen, F. M., Kuo, T. S. and Shiu, K. B., "Versatile 2,5-Pyridine-dicarboxylate in Linking Transition-Metal Atoms into 1D and 2D Coordination Polymers and



- Conformational Polymorphs,” *Journal of the Chinese Chemical Society*, Vol. 54, No. 4, 2007, pp. 893-902.
20. Zhao, Z., He, X., Zhao, Y., Shao, M. and Zhu, S., “Coordination Polymer based on Cu(II), Co(II) and 4,4'-bipyridine-2,6,2',6'-tetracarboxylate: Synthesis, Structure and Adsorption Properties,” *Dalton Transactions*, 2009, pp. 2802-2811.
  21. Ghosf, S. K. and Bharadwaj, P. K., “Self-assemble of a Co( II ) Dimer through H-Bonding of Water Molecules to a 3-D Open-framework Structure,” *Journal of Chemical Sciences*, Vol. 117, No. 1, 2005, pp. 23-26.
  22. Xie, C. Z., Qin, J. H., Wang, J. G., Li, C. B. and Li, Y. F., “Diaqua(pyridine- 2,4,6- tricarboxylato- $\kappa^3$ N,O<sup>2</sup>,O<sup>6</sup>)[4-4-pyridyl]pyridinium- $\kappa$ N<sup>1</sup>]cobalt( II ) dihydrate,” *Acta Crystallographic Section E: Structural Science*, Vol. E63, 2007, pp. 498-500.
  23. Peng, M. X. and Chen, Z. Y., “Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Fe( II )/Ni( II ) Coordination Polymers Bridged by pyridine-2,4,6-tricarboxylate,” *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, Vol. 25, No. 6, 2009, pp. 1055-1061.
  24. Aghabozorg, H., Ghadermazi, M., Sheshmani, S. and Nakhjavan, B., “Tris(piper azinediium) bis[tris(pyridine-2,6-dicarboxylato)- $\kappa^6$ O,N,O' ;  $\kappa^2$ O,N-indate( III )] dodecahydrate,” *Acta Crystallographic Section E: Structural Science*, Vol. E62, 2006, pp. m2371-m2373.
  25. Devereux, M., Mccann, M., Leon, V., McKee, V., Richard, J. and Ball, R. J., “Synthesis and Catalytic Activity of Manganese (II) Complexes of Heterocyclic Carboxylic Acids: X-ray Crystal Structures of [Mn(pyr)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, [Mn (dipic) (bipy)<sub>2</sub> ]·4.5H<sub>2</sub>O and [Mn (chedam) (bipy)]·H<sub>2</sub>O (pyr = 2- pyrazine carboxylic acid; dipic = pyridine-2,6-dicarboxylic acid; chedam = chelidamic acid (4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid); bipy = 2,2-bipyridine),” *Polyhedron*, Vol. 21, 2002, pp. 1063-1071.
  26. Aghabozorg, H., Ghasemikhah, P., Soleimannejad, J., Ghadermazi, M. and Gharamaleki, J. A., “Piperazinediium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato)manganate( II ) hexahydrate,” *Acta Crystallographic Section E: Structural Science*, Vol. E62, 2006, pp. m2266-m2268.
  27. Aghabozorg, H., Nakhjavan, B., Ghadermazi, M. and Ramezanipour, F., “Bis(propane-1,3-diaminum)tris(pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3$ O,N,O')cerate( III )nitrate 3.5-hydrate,” *Acta Crystallographic Section E: Structural Science*, Vol. E62, 2006, pp. m1527-m1529.
  28. Aghabozorg, H., Ghasemikhah, P., Ghadermazi, M., Gharamaleki, J. A. and Sheshmani, S., “ Piperazinediium bis(pyridine-2,6-dicarboxylato)mercurate( II ) hexahydrate,” *Acta Crystallographic Section E: Structural Science*, Vol. E62, 2006, pp. m2269-m2271.
  29. 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.
  30. Shen, F. M., “Hydrothermal Synthesis and Structure of the Copper( II ) Coordination Polymer based on Pyridinedicarboxylate and Bipyridine,” *Journal of National University of*



Tainan, Vol. 42, No. 2, 2008, pp. 29-40.

31. Liu, Y., Dou, J. M., Wang, D., Zhang, X. X. and Zhou, L., "Diaqua(pyridine-2,6-dicarboxylato) nickel(II)," *Acta Crystallographic Section E: Structural Science*, Vol. E62, 2006, pp. m2208-m2209.
32. Rafizadeh, M., Mehrabi, B. and Amani, V., "Aquachloro(dimethyl sulfoxide- $\kappa$ O) (pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3$ O,N,O')iron(III)," *Acta Crystallographic Section E: Structural Science*, Vol. E62, 2006, pp. m1332-m1334.
33. Jia, B., Meng, X. G., Shi, S. M., Hu, Z. Q. and Luo, F. H., "Tris(dimethylammonium) tris(pyridine-2,6-dicarboxylato- $\kappa^3$ O,N,O')europate(III) dihydrate," *Acta Crystallographic Section E: Structural Science*, Vol. E62, 2006, pp. m1799-m1801.
34. Xu, H., Zheng, N., Xu, H., Wu, Y., Yang, R., Ye, E. and Jin, X., "Mn(II) Ion Centers in Novel Coordination Environment: A New Two-dimensional Coordination Polymer [Mn(3,5-pdc)·2H<sub>2</sub>O]," *Journal of Molecular Structure*, Vol. 610, 2002, pp. 47-52.
35. Min, D., Yoo, S. S., Lee, J. H., Suh, M. and Lee, S. W., "A Three-dimensional Cobalt (II) Coordination Polymer based on 3, 5-pyridinedicarboxylate," *Inorganic Chemistry Communications*, Vol. 4, 2001, pp. 297-300.
36. Whitfield, T., Zheng, L. M., Wang, X. and Jacobson, A. J., "Syntheses and Characterization of Co(pydc)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> and Ni(pydc)(H<sub>2</sub>O) (pydc=3,5-pyridine-dicarboxylate)," *Solid State Science*, Vol. 3, 2001, pp. 829-835.
37. Zheng, N., 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 [Mn(3,5-pdc)·2H<sub>2</sub>O]," *Journal of Molecular Structure*, Vol. 610, 2002, pp. 47-52.
38. Sheldrick, G. M., SHELXL97 & SHELXS 97, University of Göttingen, Germany, 1997.
39. Bellamy, L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*, Wiley, New York, 1958.
40. Nakamoto, K., *Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*. Wiley, New York, 1986.
41. Brown, I. D., and Altermatt, D., "Bond-valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database," *Acta Crystallographic Section B: Structural Science*, Vol. 41, 1985, pp. 244-247.
42. Ghosh, S. K., Ribas, J. & Bharadwaj, P. K., Metal-organic framework structures of Cu(II) with pyridine-2,6-dicarboxylate and different spacers: identification of a metal bound acyclic water tetramer. *CrystEngComm*, 6, 2004, pp. 250-256.
43. Ghosh, S. K., Ribas, J. & Bharadwaj, P. K. Characterization of 3-D Metal-Organic Frameworks Formed through Hydrogen Bonding Interactions of 2-D Networks with Rectangular Voids by Co<sup>II</sup>- and Ni<sup>II</sup>-Pyridine-2,6-dicarboxylate and 4,4'-bipyridine or 1,2-Di(pyridyl)-ethylene. *Crystal Growth & Design*, 5(2), 2005, pp. 623-629.
44. Manna, S. C., Zangrando, E. & Chaudhuri, N. R. Dinuclear Cu(II) complexes using



pyridine-2,6-dicarboxylate in combination with O/N donor spacer. *Journal of Molecular Structure*, 877, **2008**, pp. 145-151.

45. Steed, J. W. & Atwood, J. L.. *Supramolecular Chemistry*. New York: Wiley, 2000.

