

利用水熱合成含吡啶雙羧根及菲囉啉 之鈷(II)金屬配位化合物及其構造分析

Hydrothermal Synthesis and Structure of the Cobalt(II) Complex based on Pyridinedicarboxylate and Phenanthroline

沈福銘 ^{*1}Fwu-Ming Shen

元培科技大學生物技術系

駱詩富 ²Shie-Fu Lush

元培科技大學通識教育中心

方茂青 ³Mao-Ching Fang

元培科技大學食品科學系

¹Department of Biotechnology, Yuanpei University

²Department of General Education Center, Yuanpei University

³Department of Food Science, Yuanpei University

(Received, July 18, 2010 Revised, September 7, 2010; Accepted, October 13, 2010)

摘要：將 2,6-吡啶雙羧酸與 NaOH 反應，再與 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 與菲囉啉加水混合，利用水熱反應合成，得到含鈷(II)的配位錯合物，其化學式為 $[\text{Co}(\text{pda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**) (pda = 2,6-吡啶雙羧酸根，phen = 1,10-菲囉啉)。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 **1** 是以鈷(II)離子為配位中心，含兩個 O 原子，以及三個 N 原子和一個配位水分子以及兩個晶格水分子；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菲囉啉環上的兩個氮原子，配位構成些微扭曲八面體型的幾何結構，具有 Cs 對稱性。吡啶雙羧酸配位基以及配位水分子和兩個未配位晶格水分子，由於吡啶雙羧酸以及配位水分子

*Corresponding author

和晶格水分子的分子間氫鍵(O-H...O)、分子內氫鍵(C-H...O)作用，以及芳香環之間的 π - π 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：水熱合成、2,6-吡啶雙羧酸、1,10-菲囉啉、氫鍵

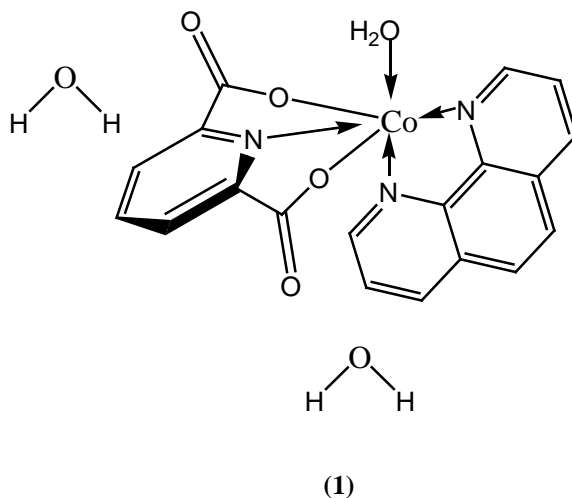
Abstract: A metal-organic coordination complex, [Co(pda)(phen)(H₂O)]·2H₂O (**1**) (pda = 2,6-pyridinedicarboxylate, phen = 1,10-phenanthroline), has been hydro thermally synthesized from the reaction of Co(NO₃)₂·6H₂O, NaOH, 2,6-pdaH₂ and phen. The compound was structurally characterized by elemental analysis, FT-IR and single-crystal X-ray diffraction. X-ray structure analyses show the cobalt (II) atom of the title compound is coordinated by two oxygen atoms, three nitrogen atoms and one water molecule. Two lattice water molecules were also found in close proximity to cobalt(II). The two oxygen atoms are from to carboxyl acid (at pyridine 2 and 6 position). One of the nitrogen atoms is from to pda ligand and the others are from to phen ligand. The cobalt(II) center can be described as a slightly distorted octahedral coordination with an approximate C_s symmetry. The structure extends to a new 3-D supramolecular network by π - π stacking interactions between aryl rings and intermolecular (O-H...O)、intramolecular (C-H...O) hydrogen-bonding between pyridine-dicarboxylate, coordinated water molecules and lattice water molecules.

Key words: Hydrothermal Synthesis, 2,6-Pyridinedicarboxylic acid, 1,10-phenanthroline, Hydrogen bonding.

壹、前 言

近年來，利用分子間非共價鍵的弱吸引力，如：靜電作用力、氫鍵、凡德瓦力或芳香環之間的 π - π 作用力，建構成超分子晶體體系，引起化學家們極大的研究興趣。在水熱合成領域中，使用含有 N- 及 O-提供者(donor)，有芳香環(或吡啶環)的配位基，設計合成具有新穎結構和功能的配位化合物，近年來已成無機化學研究的焦點。所以，在設計合成無機/有機配位高分子化合物，為了想得到預期的化合物，金屬和配位基的選擇是很重要的¹⁴。有關於配位高分子合成研究中，常見適用第一列過渡金屬，價格上也比較便宜，而配位基常使用較堅硬的配位基：吡啶單(多)羧酸、雙吡啶、胺基苯(多)甲酸...等，這些配位基在結構和性能上具有獨特性，是構造功能型配位化合物的理想配位基，且近年來已廣泛被研究³⁻¹⁵。其中對稱性高的配位基如 2,6-吡啶雙羧酸及3,5-吡啶雙羧酸，經常被利用合成金屬高分子化合物^{6,9,16-19}。配位基2,6-吡啶雙羧酸對稱性極高，且為多螯配位基，其不同的配位模式如Chart 1，配位基若未完全去質子化，其配位模式如Chart 1 (a, c, f)³⁹，若完全去質子化其配位模式如 Chart 1 (b, d, e, g)¹⁹⁻²³。1,10-菲囉啉以及其衍生物均是金屬-有機錯合物合成中很重要的配位基，這幾年來，本研究團隊亦曾報導過鉛金屬與1,10-菲囉啉及其衍生物的研究^{24,25}。本研究報導使用混合配位

基，利用水熱合成反應，得到一個含鈷(II)配位錯合物 $[\text{Co}(\text{pda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1)，使用 X-ray 單晶繞射分析儀及 FT-IR 光譜儀測定化合物的結構及其特性，其中 pda 表示 2,6-吡啶雙羧酸根，phen 表示 1,10-菲囉啉。錯合物 1 經由 X-ray 單晶繞射分析，顯示結構中由吡啶雙羧酸以及配位水分子和晶格水分子，因分子間的氫鍵作用(O-H---O)，以及芳香環之間的 π - π 吸引力，自組裝成穩定的 3-D 網狀結構。



貳、研究方法

一、化合物 1 的合成

取 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 粉末 (0.1477克, 0.50 毫莫耳) 溶於 5 毫升蒸餾水中。取 2,6-吡啶雙羧酸 (0.0836克, 0.50毫莫耳) 溶於 5 毫升蒸餾水，加入 2 當量(eq)的NaOH攪拌之，使2,6-吡啶雙羧酸溶解之。將金屬溶液與配位基轉移至鐵氟龍杯中，加1,10-菲囉啉粉末(0.0901克, 0.50毫莫耳)混合之，室溫攪拌 15 分鐘，再將其鎖入高壓反應鋼瓶，加熱至418 K，持溫 30 h，再以 2 K/h 降溫至373K，然後自然降溫至室溫。得到橘黃色晶體，產率(60.50%，以鈷金屬為準)。

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{CoN}_3\text{O}_7$ (Mr = 458.29)，元素分析：理論值：C 49.75(%)，N 9.16(%)，H 3.71(%)；實驗值：C 49.76(%)，N 9.18 (%)，H 3.71 (%)。IR(KBr, cm^{-1}): 3368(m), 1620(s)(C=O), 1521(w)(C=O), 1428(m)(C=O), 1373(s), 1285(m), 853(m), 730(m)。

二、X-射線晶體結構測定

選取 0.15 mm x 0.12 mm x 0.10 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 Mo $\text{K}\alpha$ 輻射($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)，在 296 K 收集繞射數據，在 $2.5^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$ 的範圍內收集到 9165 個反射數據，其中繞射數據 3924 個，可觀察繞射數據 $[I > 2\sigma(I)]$ 2526 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，經由全矩陣最小二乘法轉化，最終偏差因子 $R_{int} = 0.1128$ ， $wR(F^2) = 0.2937$ ，所有計算均採用 SHELXTL 程式²⁶，晶體結構分析顯示，該晶體為三斜晶系 (Triclinic)，空間群為 P_1 ，晶體參數如表1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, cm^{-1}): 3425 (m), 3071 (w), 1632 (s) (C=O), 1504 (w) (C=O), 1437 (m) (C=O), 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2,6-吡啶雙羧酸加 NaOH 加水反應，再將 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加 1,10-菲羅林與配位基溶液混合，利用水熱合成反應得到錯合物 **1**。錯合物 **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_3CN 及 DMF。

錯合物 **1** 從傅立葉轉換紅外線光譜 (FT-IR spectrum) 可看出在 3425 cm^{-1} 及 3071 cm^{-1} 附近有兩個寬的吸收峰，它是 H_2O 中-OH 的特徵吸收峰，明顯呈現配位水分子及晶格水分子 (H_2O) 的 $\nu_{\text{O-H}}$ 吸收峰。從光譜中可看出有三個對稱 $\nu_{\text{sym}}(\text{C=O})$ 及非對稱 $\nu_{\text{asym}}(\text{C=O})$ 的強吸收峰，分別為 1632, 1504 及 1437 cm^{-1} 。而 2,6-吡啶雙羧酸配位基亦呈現三個強吸收峰分別為 1707, 1678 及 1575 cm^{-1} (如圖 1)。從 FT-IR 光譜中很明顯的看出化合物 **1** 的 C=O 強吸收峰已看不到 1707 cm^{-1} ，顯見配位基吡啶雙羧酸 (H_2pda) 已完全去質子化，以 pda^{2-} 的型態與鈷金屬離子配位形成化合物 **1**，其配位模式為 Chart 1 (b), $[(\text{O})(\text{ONO})(\text{O})]$ ²⁷。

錯合物 **1**， $[\text{Co}(\text{pda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 晶體數據，如表 1 所示。依據價鍵理論 (Bond valence sum, BVS) 計算²⁸，錯合物 **1** 中鈷金屬的氧化數平均值為 1.83，我們推算鈷的氧化態為 +2 ($[\text{Ar}]3d^74s^0$)。錯合物 **1** 是以鈷 (II) 離子為配位中心，含兩個 O 原子 ($\text{Co}(1)\text{-O}(1) = 2.144(9)\text{ \AA}$, $\text{Co}(1)\text{-O}(3) = 2.161(9)\text{ \AA}$)，以及三個 N 原子 ($\text{Co}(1)\text{-N}(1) = 2.099(10)\text{ \AA}$, $\text{Co}(1)\text{-N}(2) = 2.134(12)\text{ \AA}$, $\text{Co}(1)\text{-N}(3) = 2.034(10)\text{ \AA}$)，和一個配位水分子 ($\text{Co}(1)\text{-O}(5) = 2.097(11)\text{ \AA}$) (表 2)；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菲囉啉環上的兩個氮原子，配位構成些微扭曲八面體型的幾何結構 (圖 2)，具有 Cs 對稱性。三芽螯合的 pda^{2-} 配基 (O1, N3, O3) 及一個 phen 配位基 (N1)，其中 O1、N3、O3、N1 位於赤道上，其各鍵的距離為 2.034-2.144 \AA ，而配位水分子 O5 及 phen 配位基 (N2) 位於軸鍵上。吡啶雙羧酸上的 N 原子和 phen 上的 N 原子與 Co 離子的配位能力也有一定的差別，與 phen 的鍵長為 2.099(10) \AA ~2.134(12) \AA ，而與 pda 的鍵長為 2.034(10) \AA 。鍵長數據表明，pda 中的 N 原子與鈷離子的配位能力強於 phen 中的 N 原子，可能是由於 phen 的共振效應使得其 N 原子的電子雲密度較 pda 中的 N 原子低之故。鈷離子與 pda 的兩個氧原子的鍵

長均比配位水分子長。說明鈷離子與水分子的配位能力比 phdaH_2 脫去氫後的氧原子的配位能力強。錯合物 **1** 中所有吡啶雙羧酸上的 O 原子均與吡啶環幾乎共平面 (其扭曲角分別為 $\text{O3-C19-C17-N3} = 7.65(146)^\circ$, $\text{N3-C13-C18-O1} = -9.67(153)^\circ$)。配位基 phen 與吡啶環幾近垂直其雙面角²⁹ (dihedral angle) 介於 $85.7(6)^\circ$ - $86.6(6)^\circ$ 之間。

錯合物 **1** 發現有分子間的氫鍵(O-H...O)存在, 吡啶雙羧酸配位基吡啶環上的 H 原子、配位水分子的 O 原子及晶格水分子間, 產生分子間的氫鍵作用力(表 3)。配位水分子與 pda 上未配位的氧原子形成氫鍵(圖 3), 再與未配位水分子結合, 形成三聚體(圖 4)。這些氫鍵作用力均屬正常範圍³⁰。另外菲囉啉配位基上芳香環間的 π - π 吸引力, 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。其中 $\text{Cg4(N1/C2-C6)} \cdots \text{Cg4}^{(v)}$ (距離為 $3.881(7) \text{ \AA}$)、 $\text{Cg4} \cdots \text{Cg7}^{(v)}(\text{C1-C9})$ (距離為 $3.623(7) \text{ \AA}$) 及 $\text{Cg5(N2/C1-C9-C12)} \cdots \text{Cg7}^{(i)}$ (距離為 $3.623(7) \text{ \AA}$)、 $\text{O5-H5A} \cdots \text{Cg2}(\text{Co1/O3-N3-C17-C19})$ (距離為 $2.633(7) \text{ \AA}$)、 $\text{C19-O4} \cdots \text{Cg2}^{(i)}$ (距離為 $3.283(6) \text{ \AA}$)、整個晶體結構吡啶環間的距離介於 3.256 - 3.686 \AA 之間(圖 5)。錯合物 **1** 經由分子間氫鍵作用 O-H...O、芳香環間 π - π 吸引力、O-H... π 及 C-O... π 吸引力, 自行組裝成三維空間 (3-D) 無限延伸的網狀結構(圖 6)。

肆、結 論

本研究成功的利用水熱合成反應使用混合配位基, 合成出含鈷(II)之配位化合物 $[\text{Co}(\text{pda})(\text{phen})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), 且顯示有機連結分子藉由分子間微弱的氫鍵 (O-H...O) 作用力及芳香環之間 π - π 吸引力, 自行組裝而成金屬-有機的開放架構, 堆積而成多維空間的高分子聚合物。研究指出利用混合配位基不同的配位模式, 可幫助我們設計合成穩定性高且具高孔洞的金屬-有機羧酸根架構, 提供我們設計適當的合成模式。

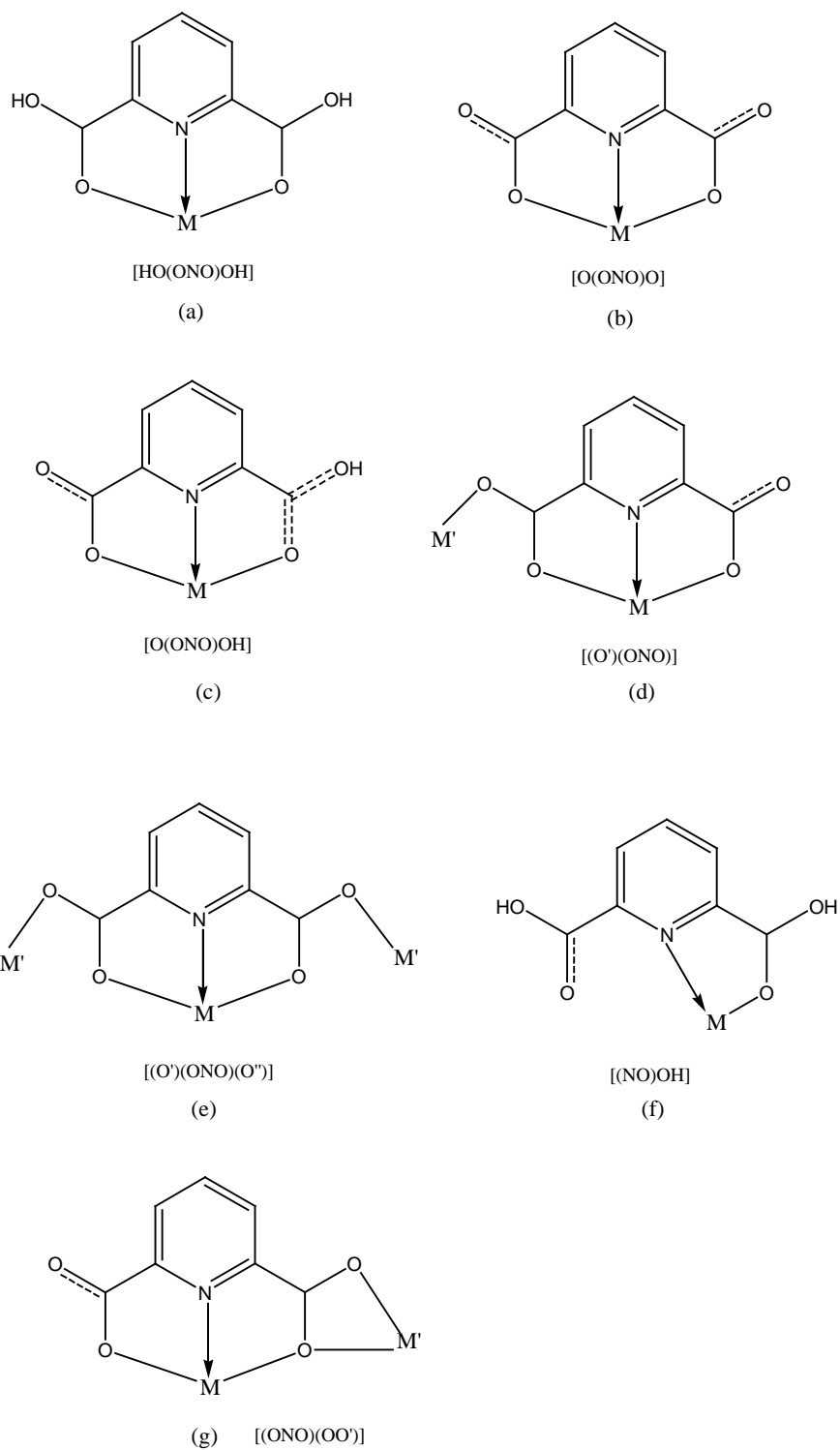


Chart 1 配位基 pda 不同的配位模式

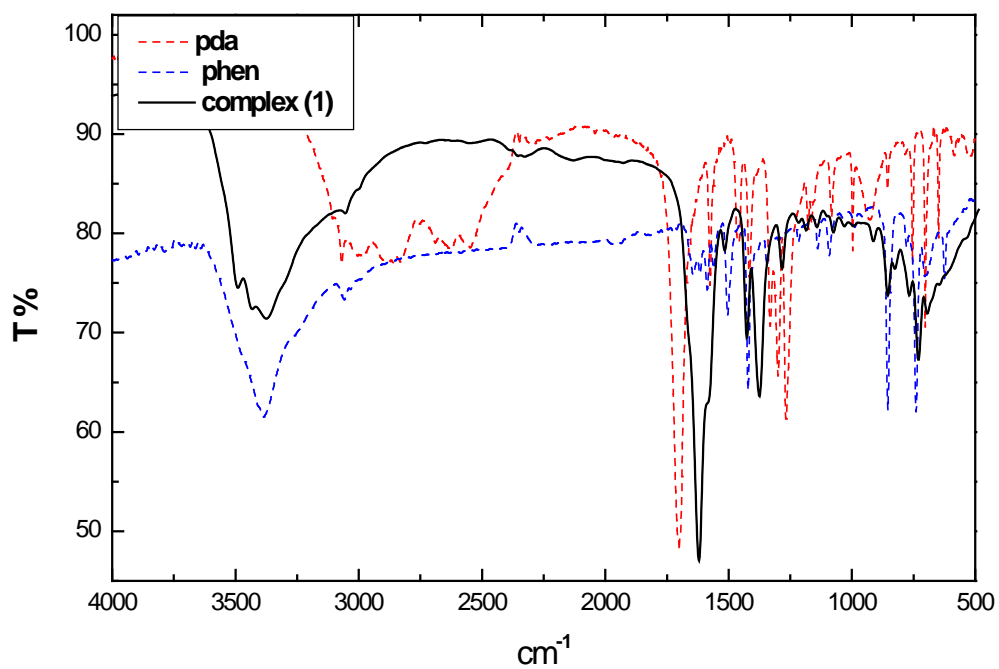


圖 1 錯合物 1 及配位基的 FT-IR 圖譜

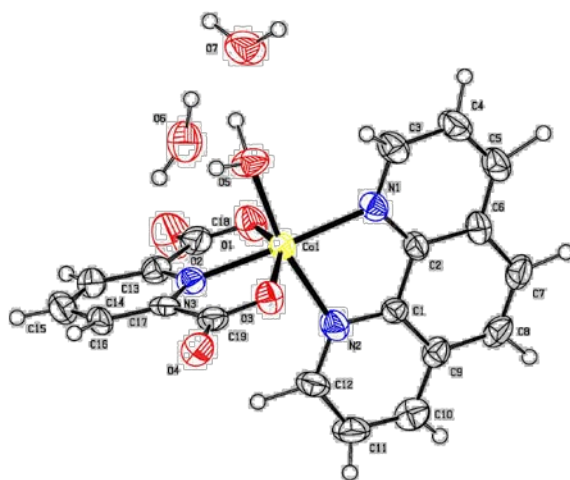


圖 2 錯合物 1 的 ORTEP 分子結構圖

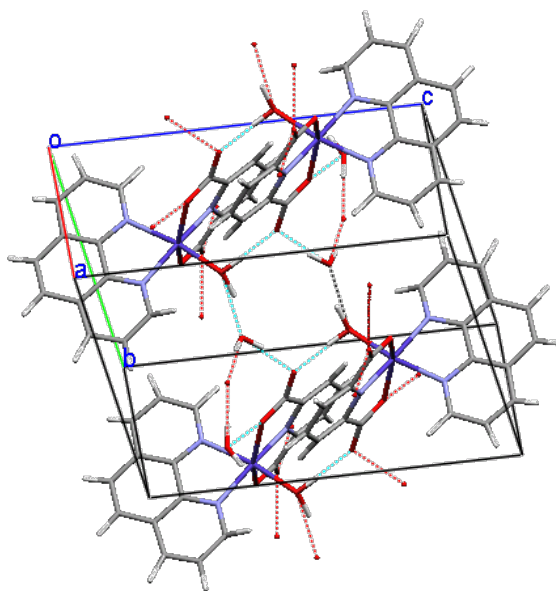


圖 3 錯合物 1 經由晶格水分子間氫鍵作用形成

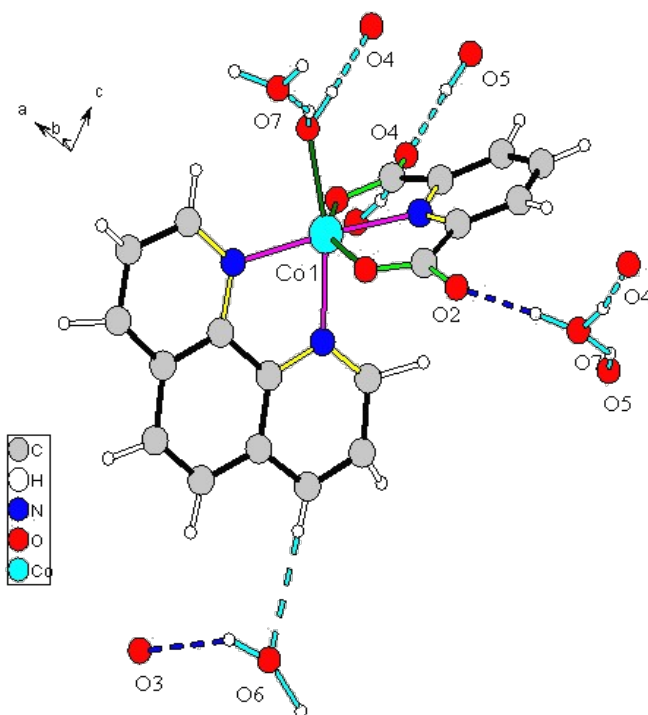


圖 4 錯合物 1 經由晶格水分子間氫鍵作用形成三聚物(trimers)的金屬-有機骨架(虛線表示氫鍵 $\hat{O}H\cdots O$)。

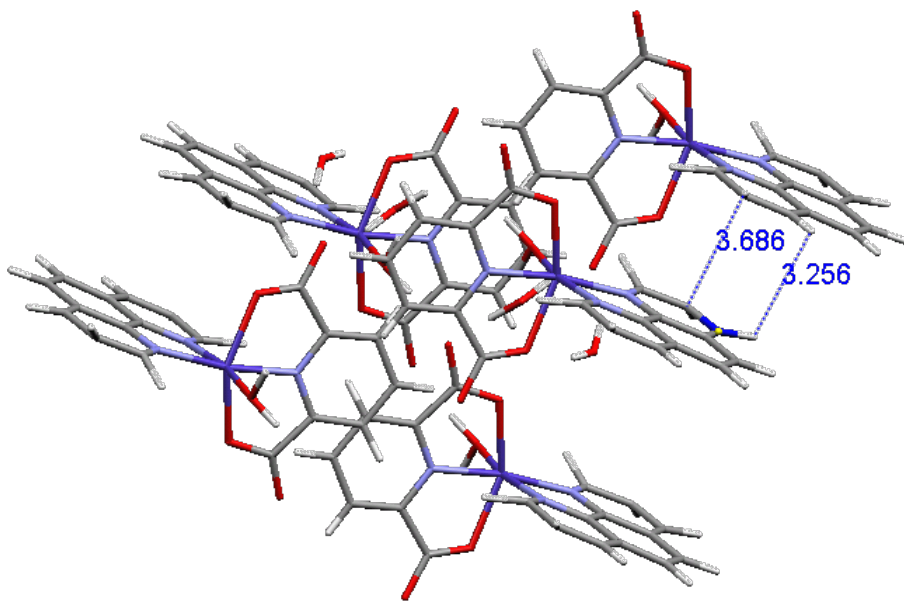


圖 5 錯合物 **1** 芳香環之間 π - π 吸引力 (π - π interactions)

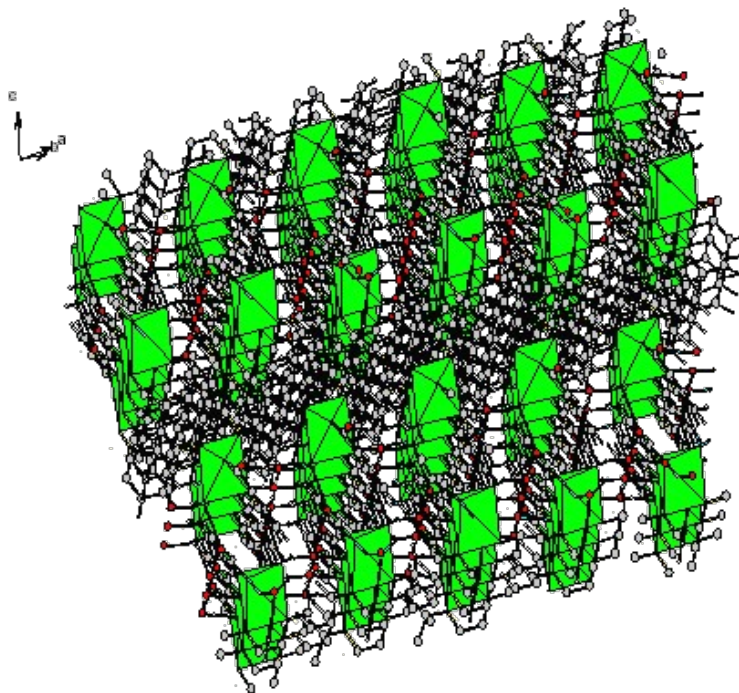


圖 6 錯合物 **1** 吡啶環之間 π - π 吸引力 (interactions) 及分子間氫鍵 (O-H \cdots O), 自行組裝而成金屬-有機的開放架構, 堆積而成 **3-D** 的高分子化合物 (along a-axis)

表 1 晶體數據

[C ₁₉ H ₁₇ CoN ₃ O ₇]	Z = 2
Mr = 458.29	Dx = 1.584 Mg m ⁻³
Triclinic P-1	Mo K α radiation
a = 7.8242(15) Å	Cell parameters from 2112
b = 9.2965(18) Å	Reflections
c = 14.064(3) Å	$\theta = 2.5\text{-}25^{\circ}$
$\alpha = 81.456(4)^{\circ}$	$\mu = 0.942 \text{ mm}^{-1}$
$\beta = 81.456(4)^{\circ}$	T = 296(2) K
$\gamma = 72.930(4)^{\circ}$	Yellow
V = 961.1(3) Å ³	0.15 x 0.12 x 0.10 mm ³
Data collection	
Bruker SMART CCD area-detector	3374 independent reflections
Diffractometer	2526 reflections with I > 2 σ (I)
ψ and ω scans	R _{int} = 0.1128
Absorption correction: multi-scan (SADABS; Sheldrick, 1995)	$\theta_{\text{max}} = 26.42^{\circ}$
T _{min} = 0.83507, T _{max} = 0.96299	h = -9→9
9165 measured reflections	k = -11→11
Refinement	l = -17→17
Refinement on F ²	H-atom parameters not refined
R[F ² > 2 σ (F ²)] = 0.1170	w = 1/[$\sigma^2(\text{Fo}^2) + (0.0671\text{P})^2 + 16.7978\text{P}$]
wR(F ²) = 0.2937	where P = (Fo ² + 2Fc ²)/3
S = 1.104	(Δ/σ) _{max} = 0.000
3924 reflections	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1.415 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$
271 parameters	$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.680 \text{ e} \text{ \AA}^{-3}$

表 2 selected geometric parameters(\AA°)

Co1—N3	2.034(10)	N3—Co1—O5	91.12(36)
Co1—O5	2.097(11)	N3—Co1—N1	170.92(36)
Co1—N1	2.099(10)	O5—Co1—N1	90.40(35)
Co1—N2	2.134(12)	N3—Co1—N2	100.84(37)
Co1—O1	2.144(9)	O5—Co1—N2	167.40(38)
Co1—O3	2.161(9)	N1—Co1—N2	78.42(36)
N3—Co1—O1	75.74(35)	O5—Co1—O1	97.88(35)
N1—Co1—O1	95.18(35)	N2—Co1—O1	89.00(36)
N3—Co1—O3	75.63(32)	O5—Co1—O3	89.13(32)
N1—Co1—O3	113.35(31)	N2—Co1—O3	89.99(33)

表 3 Hydrogen-bonding geometry (\AA°)

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O5-H5A...O4 ⁽ⁱ⁾	0.966(8)	1.800(7)	2.763(11)	174.38(55)
O5-H5B...O7	1.105(9)	1.646(11)	2.688(15)	150.03(58)
O6-H6B...O3 ⁽ⁱⁱ⁾	0.959(11)	2.306(9)	2.939(13)	122.86(63)
O7-H7A...O4 ⁽ⁱⁱⁱ⁾	1.023(10)	1.722(8)	2.780(14)	167.55(61)
O7-H7B...O2 ^(iv)	1.015(10)	1.749(11)	2.722(15)	159.10(71)
^{Intra} C3-H3A...O5	1.050(13)	2.504(10)	3.124(15)	117.04(71)
^{Intra} C7-H7A...O1 ^(v)	1.085(12)	2.521(10)	3.426(17)	140.32(60)
^{Intra} C10-H10A...O6 ^(vi)	0.859(14)	2.494(9)	3.351(17)	175.75(86)

Symmetry code: (i) 1-x, 2-y, 1-z (ii) -1+x, 1+y, z (iii) x, 1+y, z (iv) 1+x, y, z (v) 1-x, 3-y, -z (vi) -x, 3-y, -z

伍、誌 謝

感謝元培科技大學對本研究的經費贊助。

參考文獻

1. James, S. L., "Metal-organic Frameworks," *Chem Soc Rev*, 32, 2003, pp. 276-288.
2. Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S. I., "Functional Porous Coordination Polymers," *Angew Chem Int Ed*, 43, 2004, pp. 2334-2375.
3. Wang, Y., Odokob, M. and Okabeb, N., "(6-Carboxylatopyridine-2-carboxylic acid- κ^2 N,O)-(pyridine-2,6-dicarboxylic acid- κ^2 N,O)silver(I) dihydrate," *Acta Cryst*, E60, pp.

m1178-m1180

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. Fu, Z. Y., Hu, S. M., Dai, J. C., Zhang, J. J. and Wu, X. T., "Three Novel Polymeric Frameworks Assembled from Cd^{II}, Co^{II}, and Mn^{II} with the Mixed Organic Ligands Pyridine-3,4-dicarboxylate, 1,3-Bis(4-pyridyl)propane, or 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane," *Eur J Inorg Chem*, 2003, pp. 2670-2677.
6. Xu, H., Zheng, N., Xu, H., Wu, Y., Yang, R., Ye, E. and Jin, X., "Synthesis and Studies on Single Structure of [Ni(3,5-pdc)·H₂O] (3,5-pdc = 3,5-pyridinedicarboxylic acid)," *Journal of Molecular Structure*, 606, 2002, pp. 117-122.
7. 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*, 40, 2001, pp. 4574-4582.
8. Okabe, N., Miura, J. and Shimosaki, A., "A Hydrated Cobalt(II) Complex of Quino-linic Acid: trans-[Co(C₇H₄NO₄)₂(H₂O)₂]," *Acta Cryst*, C52, 1996, pp. 1610-1612.
9. Okabe, N. and Oya, N., "Copper(II) and Zinc(II) Complexes of Pyridine-2,6-dicarboxylic Acid," *Acta Cryst*, C56, 2000, pp. 305-307.
10. Shiu, K. B., Chen, Z. W., Liao, F. L. and Wang, S. L., "Cis-Tetraaqua(η²-Pyridine-2,5-dicarboxylato-κ²O,N)Nickel(II) Dehydrate," *Acta Cryst*, C56, 2003, pp. m1072-m1074.
11. Suga, T. and Okabz, N., "Bis(pyridine-2,3-dicarboxylato-N,O)-copper(II)," *Acta Cryst*, C52, 1996, pp. 1410-1412.
12. Xu, H., Zheng, N., Xu, H., Wu, Y., Yang, R., Ye, E. and Jin, X., "The Study on Single Crystal Structure of [Zn(Hpdc)₂(H₂O)₂].2H₂O (Hpdc⁻=pyridine-2,5-dicarboxylic acid group)," *Journal of Molecular Structure*, 597, 2001, pp. 1-5.
13. Zaworotko, M. J., "Crystal Engineering of Diamondoid Network," *J Chem Soc Rev*, 1994, pp. 283-285.
14. Zhao, S. M., Wu, T. X. and Yu, Q. S., "Di-μ⁻-pyridine-2,5-dicarboxylato-1-κ²N,O²⁻: 2κO⁵⁻; -1-κO⁵⁻: 2κ²N,O²⁻-bis[aqua(2,2'-bipyridine--κ²N,N')]-cadmium(II)dihydrate," *Acta Cryst*, E61, 2005, pp. m2505-m2506.
15. Zhang, X. P., Yang, G. and Ng, S. W., "Pentaaqua(pyridine-3,5-dicarboxylato-κN)nickel(II)dihydrate," *Acta Cryst*, E62, 2006, pp. m791-m792.
16. 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 Crystalstructures of [Mn(pyr)₂]_n, [Mn(dipic)(bipy)₂].4.5H₂O and [Mn(chedam)(bipy)]·H₂O (pyr = 2-pyrazinecarboxylic acid; dipic = pyridine-2,6-dicarboxylic acid; chedam = chelidamic acid (4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylic acid); bipy = 2,2-bipyridine).

- Polyhedron*, 21, 2002, pp. 1063-1071.
17. 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," *Inorg Chem Comm*, 4, 2001, pp. 297-300.
 18. 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*, 692, 2004, pp. 187-193.
 19. 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 [Mn(3,5-pdc).2H₂O]," *Journal of Molecular Structure*, 610, 2002, pp. 47-52.
 20. Hou, Z. Y. and Zhu, D. M., "1,1'-(Butane-1,4-diyl) bis(1H-benzimidazol-3-ium) bis[bis(pyridine-2,6-dicarboxylato- κ^3 O,N,O')-ferrate(III)] Methanol Disolvate," *Acta Cryst*, E62, 2006, pp. m1-m3.
 21. Ghosh, S. K. and Bharadwaj, P. K., "Self-Assembly of Lanthanide Helicate Coordination Polymers into 3D Metal-Organic Framework Structures," *Inorg Chem*, Vol. 43, No. 7, 2004, pp. 2293-2298.
 22. Xiang, J. and Lin, X. C., "Diammine[pyridine-2,6-dicarboxylato- κ^3 O²,N,O⁶]zinc(II)," *Acta Cryst*, E62, 2006, pp. m593-m594.
 23. Xiang, J., Yin, Y. G. and Huang, X. C., "Poly[bis(μ^2 -pyridine-2,6-dicarboxylato)-nickel (II)disodium(I)]," *Acta Cryst*, E62, 2006, pp. m213-m215.
 24. Shen, F. M. and Lush, S. F., "Bis(2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline- κ^2 N,N')bis(nitrato- κ^2 O,O')lead(II)," *Acta Cryst.*, E66, 2010, pp. m805-m806.
 25. Shen, F. M. and Shiu, F. H., "The Synthesis and Crystal Structure Characterization of Coordination Complex : [Pb(phen)₂(NO₃)]·NO₃ (phen = 1, 10-Phenanthroline)," *Journal of National Ping Tung University of Education*, Vol. 29, No. 9, 2009, pp. 1-14.
 26. Bruker, SMART and SAINT, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA, 1997.
 27. Nakamoto, K., *Infrared Spectra and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*, Wiley, New York, 1986.
 28. Brown, I. D. and Altermatt, D., "Bond-valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database," *Acta Cryst*, B41, 1985, pp. 244-247.
 29. Spek, A. L., "Structure Validation in Chemical Crystallography," *Acta. Cryst.*, D.65, 2009, pp. 148-155.
 30. Steiner, T., "The Hydrogen Bond in the Solid State," *Angew Chem Int Ed*, 41, 2002, pp. 48-76.