

CZU:547.7:371.385.1

## COMPUȘI COORDINATIVI CU LIGANZI PIRIDINDICARBOXILICI. ANALIZA LITERATURII. STRUCTURĂ ȘI PROPRIETĂȚI

COȘCODAN Elena<sup>1</sup>, CHIȘCA Diana<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Laboratorul de cercetări interdisciplinare CPPUBI, UST

<sup>2</sup>Institutul de Fizică Aplicată a MEC

**Rezumat.** *Sinteza și studiul compușilor coordinativi cu liganzi piridincarboxilici prezintă interes datorită arhitecturilor fascinante pe care le formează, dar și proprietăților sorbtive, luminescente, magnetice și biologice. În articolul dat prezentăm o analiză a literaturii de specialitate cu privire la compușii coordinativi deja existenți în perioada anilor 2015-2022 cu acizii piridin dicarboxilici precum: 2,3-piridindicarboxilic (2,3-pydc), 2,5-piridindicarboxilic (2,5-pydc) 2,6-piridindicarboxilic (2,6-pydc), și 3,5-piridindicarboxilic (3,5-pydc), metodele de sinteză, modurile de coordinare, metodele de analiză și proprietățile specifice.*

**Cuvinte cheie:** *compus coordinativ, acizi piridindicarboxilici, moduri de coordinare, proprietăți luminescente.*

## COORDINATIVE COMPOUNDS WITH PYRIDINDICARBOXYLIC LIGANDS. LITERATURE OVERVIEW. STRUCTURE AND PROPERTIES

**Abstract:** *The synthesis and study of coordinating compounds with pyridinecarboxylic ligands is of interest due to the fascinating architectures they form, but also to the sorbent, luminescent, magnetic and biological properties. In this article we present a literature overview on the coordinating compounds already existing during the years 2015-2022 with pyridine dicarboxylic acids such as: 2,3-pyridindicarboxylic acid (2,3-pydc), 2,5-pyridindicarboxylic acid (2, 5-pydc) 2,6-pyridindicarboxylic (2,6-pydc), and 3,5-pyridindicarboxylic (3,5-pydc), synthesis methods, coordination modes, methods of analysis and specific properties.*

**Keywords:** *coordinating compound, pyridindicarboxylic acids, coordination modes, luminescent properties.*

### Introducere

Acizii piridindicarboxilici sunt un grup de compuși organici derivați dicarboxilici ai piridinei. Acidul piridindicarboxilic se prezintă în mai mulți izomeri: acid chinolinic (acid 2,3-pydc), acid izocincomeronic (acid 2,5-pydc), acid dipicolinic (acid 2,6-pydc), acid dinicotinic (acid 3,5-pydc) etc [1]. Acești liganzi polidentati se pot chela cu ioni ai metalelor pământoase rare prin atomi de azot și atomi de oxigen. În plus, atomii de oxigen de la grupa carboxil se pot coordona și cu ionii metalelor alcalino-pământoase. Prin urmare, acizii piridindicarboxilici pot fi utilizați ca ligazi pentru sinteza complexilor heterometalici Me-L (metal-ligand) [2].

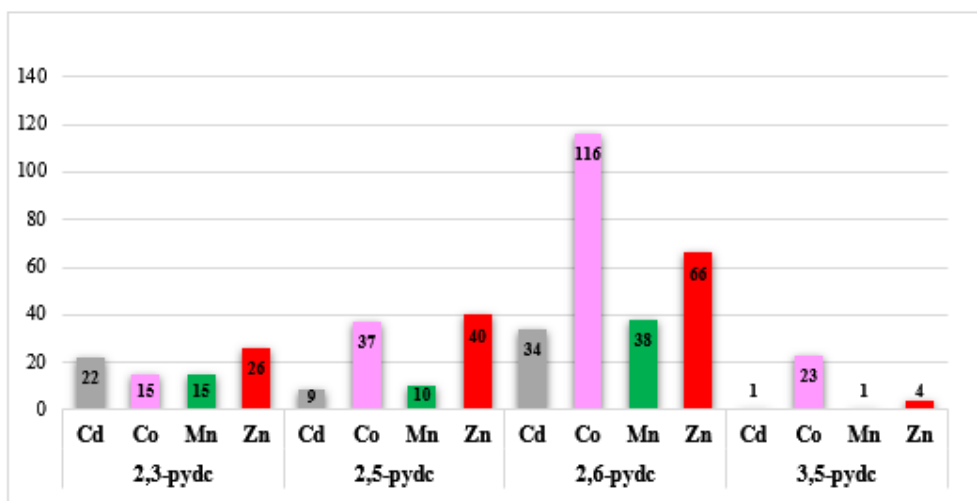
Compușii formați cu acești liganzi au potențialul de a fi utilizați în calitate de: catalizatori, senzori, substanțe cu proprietăți magnetice, conductori, în biochimie etc. Utilizarea lor pe scară largă se datorează avantajelor precum disponibilitatea,

accesibilitatea ca preț și existența unor moduri variate de coordinare, rezultând compuși cu structuri diferite [3].

Din trecut, compușii pe bază de metal au fost folosiți pentru potențialul lor terapeutic și în acest sens, complecșii metalici au atras mult interes în principal datorită caracteristicilor unice, cum ar fi moduri de coordinare variate, reactivitate față de substratul organic, activitatea redox și efecte anticancerigene. Afinitatea electronică mare a metalelor și capacitatea lor de a forma ioni încărcăți pozitiv sunt caracteristici semnificative care sporesc rolul complecșilor metalici ca agenți antitumorali. Studiile au arătat că complecșii metalici pot acționa selectiv pentru a se lega de țintele biomoleculare și pot provoca o modificare rezultată a mecanismului celular de proliferare [4]. Analizând literatura de specialitate am observat că pentru a sintetiza structuri supramoleculare care pot avea efecte diferite asupra produsului final, au fost utilizate diverse metode precum solvotermală, hidrotermală, mecanochimică, microunde, electrochimică și sonochimică. Metoda sonochimică în literatură este considerată una dintre cele mai potrivite metode pentru sinteza compușilor nanodimensionali, fiind valoroasă din punct de vedere economic și ecologic.

## Rezultate și discuții

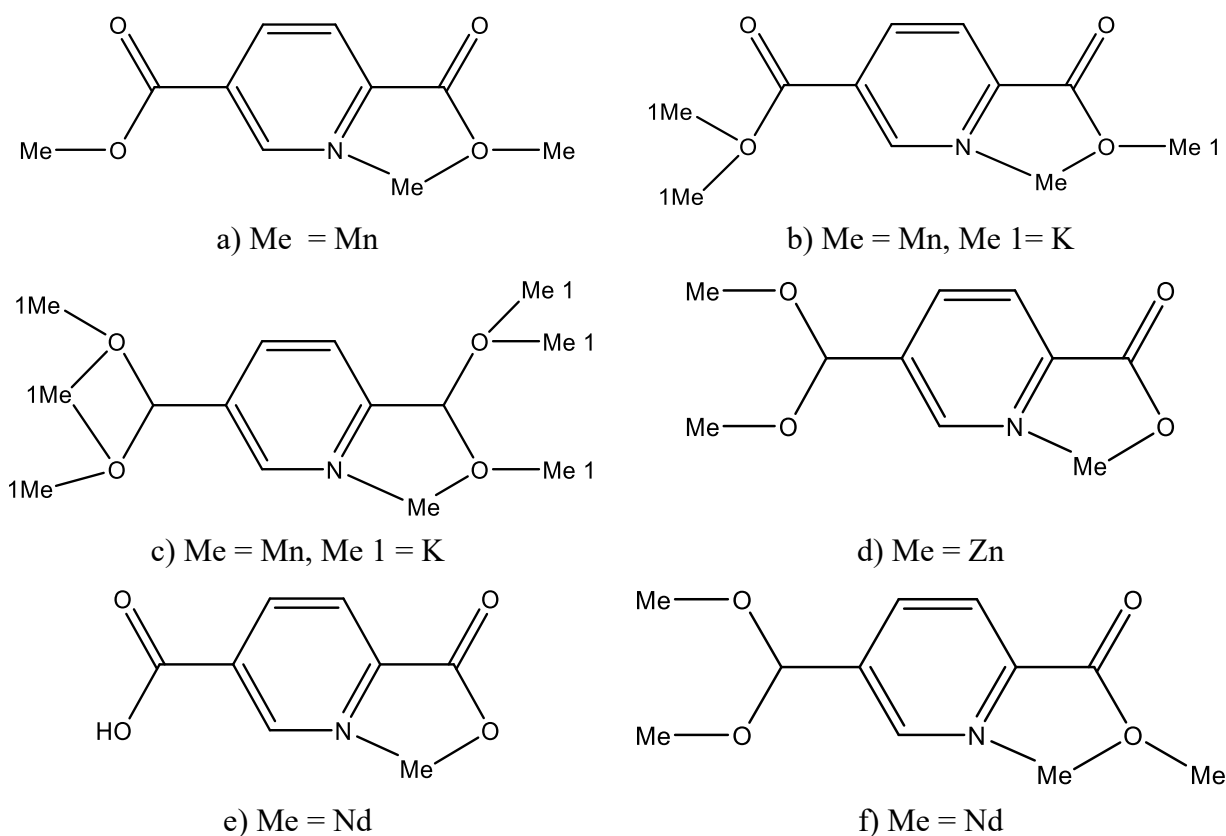
Analiza statistică a compușilor coordinativi (CC) ai Cd(II), Co(II), Mn(II), Zn(II) cu acizii dicarboxilici aromatici, cum ar fi 2,3-; 2,5-; 2,6-; și 3,5-piridindicarboxilici, a fost întreprinsă pe baza datelor extrase din Cambridge Structural Database (Figura 1). Din rezultatele obținute putem concluziona că sunt cca 455 rețelele coordinative cu metalele și liganzii menționați mai sus, obținuți în perioada anilor 2015-2022.



**Fig. 1.** Distribuția CC ai Cd(II), Co(II), Mn(II), Zn(II) cu liganzi piridindicarboxilici

Acest interes se bazează pe faptul că structura polimerică a unor complecși poate fi realizată prin utilizarea liganzilor polidentati piridindicarboxilici, ce realizează o saturare mai eficientă a orbitalilor atomului central cu electroni, ceea ce permite o luminiscentă mai pronunțată. Este de remarcat că acizii piridindicarboxilici reprezintă o varietate de moduri de coordinare atât prin grupele carboxil COOH cât și prin grupa piridin N de la inelul benzenic.

În lucrarea [5] au fost obținuți compuși noi cu ligandul 2,5-piridindicarboxilic care are capacitatea de coordinare atât a dicarboxilatului cât și a liganzilor de piridil și se așteaptă să producă un grup nou de topologii în virtutea flexibilității sale coordinative. Ca ligand multifuncțional, 2,5-pydc se coordinează cu atomii metalelor Zn, Mn, Nd, K în moduri de chelare-punte folosind cei cinci atomi donatori. Figura 2 prezintă toate modurile de coordonare ale ligandului 2,5-pydc în complecșii  $[\text{Mn}(\text{phen})(2,5\text{-pydc})]_n$  (1) (phen = 1,10-fenantrolină),  $[\text{K}_2\text{Mn}(2,5\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_5]_n$  (2),  $[\{\text{Zn}(2,5\text{-pydc})(\text{H}_2\text{O})_2\}(\text{H}_2\text{O})]_n$  (3) și  $[\{\text{Nd}_2(2,5\text{-pydc})_2(2,5\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_4\} 2\text{H}_2\text{O}]_n$  (4). Merită să explicăm că ligandul 2,5-pydc acționează ca o punte 1-3, 1-4 sau 1-7 pentru a lega 3-7 atomi de metal în compuși (Figura 2).



**Fig. 2.** Moduri de coordonare ale ligandului 2,5-piridindicarboxilic la ionilor de metale

Comparativ cu alți acizi piridin-dicarboxilici, acidul piridin-2,3-dicarboxilic (2,3-pydc) este rar folosit ca ligand de legătură. Probabil se datorează următoarele motive:

- ✓ se comportă adesea ca acidul picolinic, acționând ca un ligand bidentat chelat prin atomul de azot și un atom de oxigen al grupării carboxilice în poziție orto, iar a doua grupare carboxilică rămâne inactivă;
- ✓ preferă decarboxilarea grupării carboxilice în poziția orto și se transformă în acid nicotinic.

**Tabelul 1.** Unii compuși coordinativi ai 2,3-pydc; 2,5-pydc; 2,6-pydc și 3,5-pydc existenți în CSD în anii 2015-2022

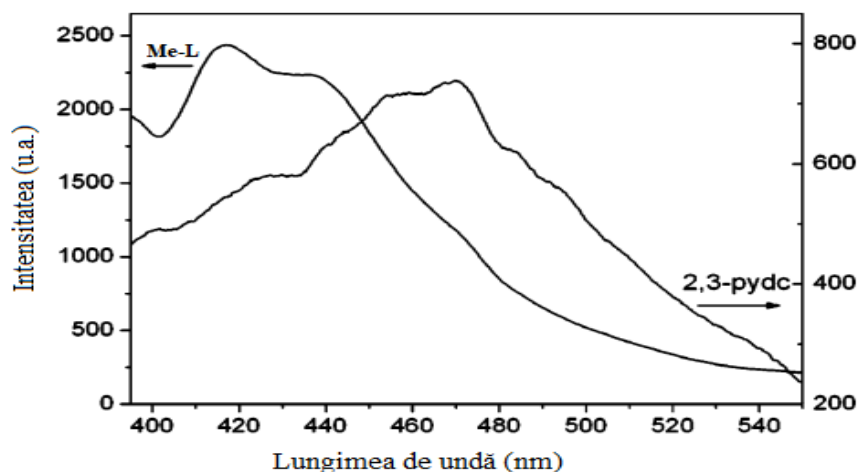
Nr.	Formula moleculară	Studii realizate	MS	Condiții	Solvent	Codul din CSD
<b>2,3-pydc = 2,3-Pyridindicarboxylic acid</b>						
1.	[Cd(2,3-pydc)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	X-ray, IR, TGA, AM	A, H	agitare 5 min, 120 °C 3 zile	10 ml H <sub>2</sub> O	PEPXOY [6]
2.	Gd(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> Co[2,3-pydc] <sub>3</sub> ,	PXRD, IR, TGA, UV-Vis, AM, AF	H	T=140 °C 72 h	14 ml H <sub>2</sub> O	VAZZIG [7]
3.	[Mn(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> (2,3-pydc)] <sub>n</sub>	X-ray, IR, TGA/DTG AM	A	Agitare 5 ore	H <sub>2</sub> O	HAZSIK01 [8]
4.	{(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [Zn(2,3-pydc) <sub>2</sub> ]*2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub>	X-ray, IR, TGA/DTG, DTA, AF	A, H	Agitare la T=cam 60 min, T=160°C 4 zile	10 ml H <sub>2</sub> O, 2 ml de % 25 NH <sub>4</sub> OH, 10 ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	ICUDAN [9]
5.	[Zn <sub>2</sub> (2,3-pydc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sub>n</sub>	X-ray, IR, TGA/DTG, DTA, AF	H	4h -160°C 60h - 160°C 60h - 80°C 12h	6ml H <sub>2</sub> O	TEDFOY [10]
<b>2,5-pydc = 2,5-Pyridindicarboxylic acid</b>						
1.	[Cd(phen)(2,5-pydc)] <sub>∞</sub>	X-ray, TGA, DTA, AM	H	160 °C 36 h	6ml H <sub>2</sub> O	QARZOZ [11]
2.	Co(2,5-pydc) <sub>3</sub>	X-ray, AM, DTA	H	160 °C 3 zile	5 ml H <sub>2</sub> O	BOKRID [12]

3.	[CuMn(2,5-pydc) <sub>2</sub> ]	X-ray, IR, UV/Vis, AM	A, H	200 °C 17 h	KOH 1M 2,0 cm <sup>3</sup> H <sub>2</sub> O 7,0 cm <sup>3</sup>	XINKIP [13]
4.	{[ZnNdCl(2,5-pydc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> · 3H <sub>2</sub> O]} <sub>n</sub>	X-ray, IR, UV-Vis-NIR, AL	A, H	170 °C 5 zile	HCl <sub>exces</sub> 36–38%, 5 mL, H <sub>2</sub> O 15 ml, NaOH 5 mL	KUFLUT [14]
5.	[K <sub>2</sub> Mn (2,5-pydc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sub>n</sub>	X-ray AM	H	53 K 72 h	MeOH:H <sub>2</sub> O (1:1) 15 ml	FEBMOP [15]
<b>2,6-pydc = 2,6-Pyridindicarboxylic acid</b>						
1.	[Cd <sub>2</sub> Cl(2,6-pydc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	X-ray, TGA, DSC	A, H	60° C 10 zile	3ml H <sub>2</sub> O	BEBTOT [16]
2.	[Zn(2,6-pydc)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	X-ray, DTA, AL	H	120 °C 3 zile	4 ml H <sub>2</sub> O	CAYCUB [17]
3.	[Co(bpt)(2,6-pydc) <sub>n</sub> · 2n CHCl <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O	X-ray, PXRD, DTA, AL	D	T = cam, cîteva luni	15 ml H <sub>2</sub> O, 30 ml CH <sub>3</sub> OH, 15 ml sol. mixtă CH <sub>3</sub> OH:CHCl <sub>3</sub>	MOYWU T [18]
4.	[Mn(2,6-pydc)(phen) <sub>2</sub> ] · CH <sub>3</sub> OH	X-ray, IR, UV	H	120°C 3 zile	8 mL CH <sub>3</sub> OH	BEFSEM [19]
5.	(dmpH)(H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> ) [Mn(2,6-pydc) <sub>2</sub> ] · 0.5H <sub>2</sub> O	X-ray, IR, <sup>1</sup> H NMR, <sup>13</sup> C NMR,	A	T = cam	H <sub>2</sub> O 10 ml, 1ml CH <sub>3</sub> OH	XOWLIF [20]
<b>3,5-pydc = 3,5-Pyridindicarboxylic acid</b>						
1.	[Co(3,5-pydc)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	X-ray, PXRD, TGA, IR, UV-vis	D	T = cam, 3 săptămâni	1ml CH <sub>3</sub> OH, 2 ml soluție mixtă DMF:H <sub>2</sub> O	SOJTEQ0 3 [21]
2.	[Zn(3,5-pydc)(dma)]	X-ray, IR, AG	S	100 °C 48 h	DMF: H <sub>2</sub> O	BUKMU Q [22]
3.	[Ba <sub>2</sub> Co(3,5-pydc) <sub>2</sub> (HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]	X-ray, PXRD, IR, AL	S	100 °C 48 h	DMF:H <sub>2</sub> O	FILSOK [23]

4.	$\{[\text{Co}_2(\mu_3\text{-OH})(\mu_2\text{-NO}_3)(\text{bib})(3,5\text{-pydc})\cdot \text{solvents}]_n$	X-ray, PXRD, TGA, AM	S	160 °C 36 h	5 mL DMF:H <sub>2</sub> O 4:1	GECKUX [24]
5.	$\{[\text{Mn}(1,4\text{-bib})(3,5\text{-pydc})(2\text{H}_2\text{O})]_n$	X-ray, PXRD, IR, TGA, AG, CHNS	D	T=cam	CH <sub>3</sub> OH: H <sub>2</sub> O (1:1)	UZAJIP01 [25]

**Abrevieri:** H-hidrotermal; S- solvotermală; D- difuzie; A-agitare; U-ultrasonare; MS-metoda de sinteză; X-ray – difracția cu raze X pe monocristal, PXRD - difracția cu raze X pe pulbere, IR- spectroscopia în infra roșu, TGA-analiza termogravimetrică, DTA- analiza termică diferențiată, DSC-calorimetrie diferențială dinamică, DTG- termogravimetria derivată, UV-Vis-spectrofotometria ultraviolet-vizibil, UV-Vis-NIR spectrofotometria ultraviolet-vizibil-infraroșu, <sup>1</sup>H NMR- rezonanța magnetică nucleară pe bază de hidrogen 1, <sup>13</sup>C NMR- rezonanța magnetică nucleară pe bază de carbon 13, CHNS- analiza carbonului, hidrogenului și nitrogenului, AM- analiza magnetică, AG- adsorbția gazelor, AL- analiza luminiscentei, AF- analiza fotocatalitică, bpt- 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole, (1,4-bib)- 1-(4-(1H-imidazole-1-yl)butyl)-1H-imidazole, (bib)- 1,3-bis(1- imidazolyl)benzene, dma- N,N0 – dimethylacetamide, dmp = 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, phen = 1,10-phenanthroline

Acidul dipicolinic este un ligand chelator versatil care poate interacționa cu ionii metalici atât în formă complet deprotonată (dipic) și parțial deprotonată (dipicH). Afișează un număr mare de moduri de coordonare datorită poziției grupărilor sale carboxilat și a atomului său de azot, cu potențialul de a acționa ca un ligand bidentat, tridentat și/sau de legătură.



**Fig. 3.** Spectrele de emisie ale complexului Me-L și ale ligandului liber 2,3-Pydc în stare solidă la temperatura camerei ( $\lambda_{\text{ex}} = 363$  și  $370$  nm) [26]

Ligandul 3,5- pydc posedă două moduri potențiale de coordonare la grupele carboxilice, care pot fi fiecare deprotonate, rezultând un anion divalent și un al treilea mod de coordonare neutru prin azotul aromatic. În general, acest ligand acționează ca un nod tri-conectat care își stabilește echilibrul când este coordonat corespunzător de cationi divalenți metalici.

Un mare interes prezintă proprietățile variate ale compușilor coordinativi. Autorii lucrării [26] au identificat și analizat proprietățile fotoluminiscente ale ligandului 2,3-pydc și a compusului (Me-L),  $[\text{Zn}(2,3\text{-Pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  care sunt reprezentate în Figura 3. Din Figura 3 observăm că ligandul 2,3-piridindicarboxilic liber prezintă luminiscentă cu o emisie maximă de 470nm ( $\lambda$  ) 370 nm), care este atribuită tranziției  $\pi^* \rightarrow n$ . Comparativ cu ligandul liber, compusul  $[\text{Zn}(2,3\text{-Pydc})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  prezintă proprietăți luminiscente diferite și prezintă o emisie largă la 417 nm, când este excitat la 363 nm. Această emisie poate fi atribuită transferului de sarcină de la ligand la metal (LMCT), mai degrabă decât tranziția ligandului  $\pi^* \rightarrow n$ . LMCT similar a fost raportat în mulți polimeri coordinativi de tipul metal-ligand organic. Proprietățile luminiscente ale compușilor asemănători metal- ligand piridindicarboxilic au mai studiate de autorii lucrărilor [ 27, 28, 29] etc.

Proprietățile magnetice au fost studiate de Yongli W. [30], Agnieszka J.W.[31] și Chen C. [32]. În [30] au fost investigate proprietățile în intervalul de temperatură 5-300K la 500 G. Din punct de vedere magnetic, este important de punctat unele caracteristici structurale:

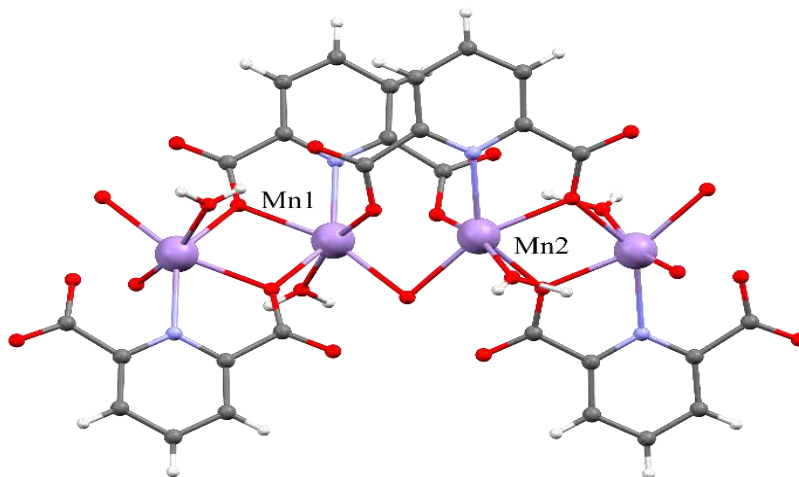
- sistemul 1D,  $\text{Mn}_2(2,6\text{-pyd})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$  este construit din ligandul 2,6-pydc, care leagă doi ioni de Mn situați la distanțe scurte (3,357, 3,696 Å), Figura 4;
- cuplajul de schimb este condus în principal prin două tipuri de punți, cel  $\mu_2\text{-O}$  monoatomic este provenit din grupări carboxilate și atomi de oxigen deprotonați;
- interacțiunea  $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$  ar putea fi afectată de mai mulți factori: distanța Mn-O, unghiul  $\text{O}_{\text{syn}}\text{-Mn-O}_{\text{syn}}$ , unghiul  $\text{Mn-O}_{\text{syn}}\text{-C}$ .

Modificarea acestor parametri ar putea conduce la interacțiuni  $\text{Mn} \cdots \text{Mn}$  diferite. Pentru compusul  $[\text{Mn}_2(2,6\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$  distanțele Mn-O variază de la 2,185(4) la 2,500(4) Å, iar lungimile punților sunt de aproximativ 4,6 Å, ceea ce este o distanță de transmisie foarte scurtă, utilă pentru cuplaj magnetic.

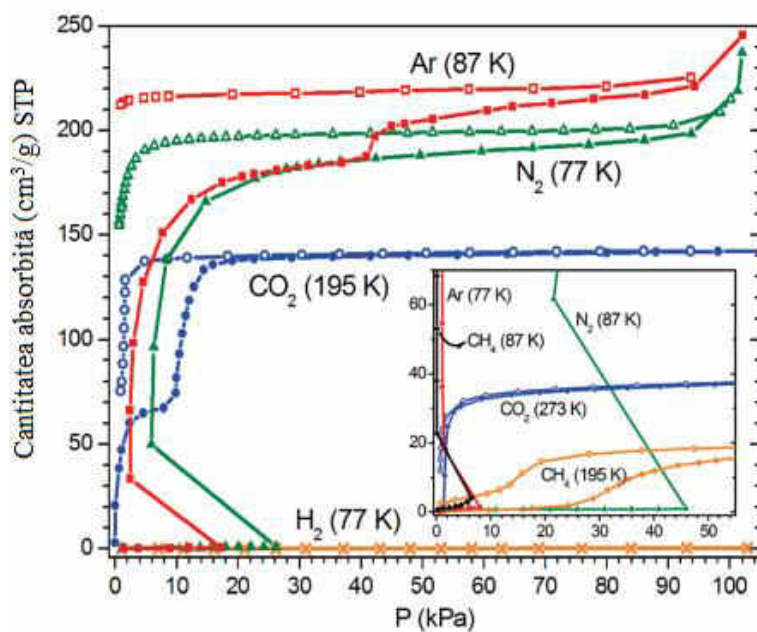
Examinând structura compusului  $[\text{Mn}_2(2,6\text{-pydc})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_\infty$ , observăm că va fi activă magnetic doar puntea carboxilat syn-syn. Cele aproximativ  $136^\circ$  pentru unghiul  $\text{O}_{\text{syn}}\text{-Mn-O}_{\text{syn}}$  sunt antiferomagnetice.

O altă proprietate a compușilor Me-Ligand piridindicarboxilic des întâlnită în literatură este proprietatea de absorbție a gazelor. Mai mulți cercetători susțin ideea de utilizare a acestor materiale pentru aplicații practice, cum ar fi captarea, purificarea sau stocarea diferitelor gaze. De exemplu, separarea eficientă a  $\text{CO}_2$  din aer sub presiune atmosferică a devenit o problemă importantă atât pentru știință cât și industrie, și de aceea MOF-urile care prezintă un comportament selectiv de sorbție pentru  $\text{CO}_2$  pot fi

utilizate în astfel de scopuri. În lucrarea [33] este reprezentat un astfel compus coordinativ pe bază de ioni de  $Zn^{2+}$  și ligandul 3,5-pydc care formează rețea noninterpenetrată (10,3) și posedă proprietăți absorbitive a gazului extrem de neobișnuite, iar deschiderea porilor pentru gazele ușoare este în funcție de temperatură. Izotermele de adsorbție-desorbție a gazelor obținute pentru compusul  $[Zn(3,5-pydc)(dma)]$ , ( $dma = N,N'$  - dimethylacetamide) la diferite temperaturi sunt reprezentate în Figura 5.



**Fig. 4.** Structura compusului  $[Mn_2(2,6-pydc)_2(H_2O)_3]_\infty$  cu numerotarea parțială a atomilor



**Fig. 5.** Izoterme de adsorbție-desorbție pentru compusul  $[Zn(3,5-pydc)(dma)]$  la diferite temperaturi [33]



Au fost analizate izotermele de adsorbție ale H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> (77 K), Ar (87 K) la presiuni cuprinse între 17 și 26 kPa, care arată o curbă de tip I tipică pentru materiale microporoase cu o histerază semnificativă. La 195 K, doar CO<sub>2</sub> este adsorbit selectiv de [Zn(3,5-pydc)(dma)]. În cazul desorbției de N<sub>2</sub> la 87 K și Ar la 77 K. presiunile de străpungere sunt mai scăzute la temperaturi mai joase. O străpungere asemănătoare se observă la izotermele pentru CH<sub>4</sub> măsurat la 87 și 195 K dar nu pentru CO<sub>2</sub> la 195 și 273 K. Prin urmare, noile proprietăți de adsorbție a gazului ale compusului oferă principiile de lucru ale proceselor de adsorbție prin schimbarea presiunii și/sau a temperaturii pentru separarea eficientă a CO<sub>2</sub> atmosferic sau purificarea H<sub>2</sub> folosind MOF-uri poroase.

## Concluzii

Au fost efectuate cercetări ample despre compușii corodinativi (CC) pe bază de metale d și liganzii 2,3-; 2,5-; 2,6- și 3,5-pyridindicarboxylic, metode de sinteză, moduri de coordinare, metode de analiză și proprietățile specifice. Acizii piridindicarboxilici posedă o varietate de moduri de coordinare la grupele carboxil COOH și la N piridic, acționând ca liganzi bidentați, tridentați și/sau de legătură. Cele mai întâlnite metode în obținerea CC cu liganzii dați sunt solvothermală, hidrotermală, ultrasonare, difuzie și agitare la temperatură. Compușii rezultați sunt analizați printr-un șir de măsurări și anume X-ray, PXRD, IR, TGA, DTA, DTG, DSC, NMR, UV-Vis, AM, AG, AL, AF etc. În rezultatul acestor analize sunt cercetate o varietate de proprietăți fizice pe care le dețin compușii, cum ar fi proprietăți magnetice, de adsorbție a gazelor, luminiscente, fotocatalitice ș.a. Proprietățile biologice sunt mai puțin întâlnite în literatură de aceea ne propunem pe viitor obținerea structurilor noi și studierea proprietăților biologice ale acestora.

**Studiul a fost realizat cu suportul proiectelor: ANCD 20.80009.5007.28 și ANCD 20.80009.5007.15**

## Bibliografie

1. [https://en.wikipedia.org/wiki/Pyridinedicarboxylic\\_acid](https://en.wikipedia.org/wiki/Pyridinedicarboxylic_acid)
2. CHEN, Y., LI, L., ZHANG, Q., LIU, S., TIAN, Z., & JU, Z. Effects of calcium ions on crystal structure and luminescence properties of six rare earth metal complexes. *Journal of Solid State Chemistry*, 2019, 121053. doi:10.1016/j.jssc.2019.121053
3. SOLTANI, S., AKHBARI, K., & WHITE, J. Synthesis, Crystal Structure and Antibacterial Activity of a Homonuclear Nickel(II) Metal-Organic Nano Supramolecular Architecture. *Polyhedron*, 2019, 114301. doi:10.1016/j.poly.2019.114301

- HEYDARI, R., MOTIEIYAN, E., ALIABADI, A., ABDOLMALEKI, S., GHADERMAZI, M., & YARMOHAMMADI, N. Synthesis, crystallographic studies, electrochemical and in vitro cytotoxicity properties of two Mn(II) and U(IV) complexes containing dipicolinic acid and 4-dimethylaminopyridine. *Polyhedron*, 2020, 114477. doi:10.1016/j.poly.2020.114477
- ZHANG, X., HUANG, D., CHEN, C., LIU, Q., LIAO, D., & LI, L. Synthesis, structural characterization and magnetic property of metal 2,5-pyridine dicarboxylate complex. *Inorganic Chemistry Communications*, 8(1), 2005, 22–26. doi:10.1016/j.inoche.2004.10.014
- LI, M., XIANG, J., YUAN, L., WU, S., CHEN, S., & SUN, J. Syntheses, Structures, and Photoluminescence of Three Novel Coordination Polymers Constructed from Dimeric d<sup>10</sup>Metal Units. *Crystal Growth & Design*, 6(9), 2006, 2036–2040. doi:10.1021/cg060042k
- MAHATA, P., MADRAS, G., & NATARAJAN, S. New photocatalysts based on mixed-metal pyridine dicarboxylates. *Catalysis Letters*, 115(1-2), 2007, 27–32. doi:10.1007/s10562-007-9067-z
- JABŁOŃSKA–WAWRZYCKA, A., ZIENKIEWICZ, M., HODOROWICZ, M., ROGALA, P., & BARSZCZ, B. Thermal behavior of manganese(II) complexes with pyridine-2,3-dicarboxylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(3), 2011, 1367–1376. doi:10.1007/s10973-011-1971-1
- ÇOLAK, A. T., PAMUK, G., YEŞİLEL, O. Z., & YÜKSEL, F. Hydrothermal synthesis and structural characterization of Zn(II)- and Cd(II)-pyridine-2,3-dicarboxylate 2D coordination polymers,  $\{(NH_4)_2[M(\mu\text{-pydc})_2]\cdot 2H_2O\}_n$ . *Solid State Sciences*, 13(12), 2011, 2100–2104. doi:10.1016/j.solidstatesciences
- Kang, Y., Zhang, J., Li, Z.-J., Cheng, J.-K., & Yao, Y.-G. Syntheses, structures, and photoluminescent properties of four d<sup>10</sup> metal-quinolinato coordination polymers with similar rod-like SBUs. *Inorganica Chimica Acta*, 359(7), 2006, 2201–2209. doi:10.1016/j.ica.2006.02.018
- Wei, Y., Hou, H., Li, L., Fan, Y., & Zhu, Y. From Dicarboxylic Acid to Tetranuclear Metallamacrocyclic Complex and 1D and 2D Polymers. *Crystal Growth & Design*, 5(4), 2005, 1405–1413. doi:10.1021/cg049596i
- HUANG, Y.-G., WANG, X.-T., JIANG, F.-L., GAO, S., WU, M.-Y., GAO, Q., HONG, M.-C. Cobalt-Lanthanide Coordination Polymers Constructed with Metalloligands: A Ferromagnetic Coupled Quasi-1D Dy<sup>3+</sup> Chain Showing Slow Relaxation. *Chemistry - A European Journal*, 14(33), 2008, 10340–10347. doi:10.1002/chem.200800344
- HUMPHREY, S. M., ANGLISS, T. J. P., ARANSAY, M., CAVE, D., GERRARD, L. A., WELDON, G. F., & WOOD, P. T. Bimetallic Metal-Organic Frameworks Containing the (M = Cu, Pd, Pt; x = 4, 5) Building Block – Synthesis, Structure, and Magnetic Properties. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 633(13-14), 2007, 2342–2353. doi:10.1002/zaac.200700235
- CHI, Y.-X., NIU, S.-Y., & JIN, J. Syntheses, structures and photophysical properties of a series of Zn–Ln coordination polymers (Ln=Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy). *Inorganica Chimica Acta*, 362(10), 2009, 3821–3828. doi:10.1016/j.ica.2009.05.001

15. MING LI, et. al. College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan UniVersity, Wuhan 430072, 2006, 2006.
16. KUKOVEC, B.-M., & OLIVER, C. L. Unique cadmium(II) dipicolinate coordination tetramers with different Cd(II) coordination environments and number of halide ions (Cl, Br). *Polyhedron*, 34(1), 2012, 46–55. doi:10.1016/j.poly.2011.12.010
17. WEN, L.-L., DANG, D.-B., DUAN, C.-Y., LI, Y.-Z., TIAN, Z.-F., & MENG, Q.-J. 1D Helix, 2D Brick-Wall and Herringbone, and 3D Interpenetration d10 Metal-Organic Framework Structures Assembled from Pyridine-2,6-dicarboxylic AcidN-Oxide. *Inorganic Chemistry*, 44(20), 2005, 7161–7170. doi:10.1021/ic0509985
18. WEN, G.-L. et. al. A series of 1-D to 3-D metal–organic coordination architectures assembled with V-shaped bis(pyridyl)thiadiazole under co-ligand intervention. *Inorganica Chimica Acta*, 362(6), 2009, 1730–1738. doi:10.1016/j.ica.2008.08.028
19. HU, X., LI, Y., WANG, Y., DU, W., & GUO, J. Synthesis, spectroscopic properties, and structures of copper(II) and manganese(II) complexes of pyridine-2,6-dicarboxylate and 1,10-phenanthroline. *Journal of Coordination Chemistry*, 62(21), 2009, 3438–3445. doi:10.1080/00958970903093686
20. AGHABOZORG, H., et. al. Synthesis, characterization, crystal structures, and solution studies of Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes obtained from pyridine-2,6-dicarboxylic acid and 2,9-Dimethyl-1,10-Phenanthroline. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 6(1), 2009, 55–70. doi:10.1007/bf03246502
21. CHEANSIRISOMBOON, A., PAKAWATCHAI, C., YOUNGME, S. 2D–1D structural phase transformation of Co(II) 3,5-pyridinedicarboxylate frameworks with chromotropism. *Dalton Transactions*, 41(35), 2012, 10698. doi:10.1039/c2dt31183f
22. CHUN, H., SEO, J. Discrimination of Small Gas Molecules through Adsorption: Reverse Selectivity for Hydrogen in a Flexible Metal–Organic Framework. *Inorganic Chemistry*, 48(21), 2009, 9980–9982. doi:10.1021/ic901456k
23. ZHANG, D.-J. et. al. Assembly of a heterometallic organic framework with a fluorite network incorporating 8-connected metalloligands and 4-connected tetrahedral units. *Inorganic Chemistry Communications*, 32, 2013, 47–50. doi:10.1016/j.inoche.2013.03.007
24. CAO, C. et. al. Spin-Canted Antiferromagnetic Ordering in Transition Metal–Organic Frameworks Based on Tetranuclear Clusters with Mixed V- and Y-Shaped Ligands. *Crystal Growth & Design*, 17(9), 2017, 4757–4765. doi:10.1021/acs.cgd.7b00682
25. HAQUE, F., HALDER, A., & GHOSHAL, D. Crystalline to Crystalline Phase Transformations in Six Two-Dimensional Dynamic Metal–Organic Frameworks: Syntheses, Characterizations, and Sorption Studies. *Crystal Growth & Design*, 2018, doi:10.1021/acs.cgd.8b00664
26. KUKOVEC, B.-M., & OLIVER, C. L. Unique cadmium(II) dipicolinate coordination tetramers with different Cd(II) coordination environments and number of halide ions (Cl, Br). *Polyhedron*, 34(1), 2012, 46–55. doi:10.1016/j.poly.2011.12.010
27. ZHANG, D.-J., ZHANG, R.-C., WANG, J.-J., QIAO, W.-Z., & JING, X.-M. Assembly of a heterometallic organic framework with a fluorite network incorporating 8-connected

- metalloligands and 4-connected tetrahedral units. *Inorganic Chemistry Communications*, 32, 2013, 47–50. doi:10.1016/j.inoche.2013.03.007
28. CHI, Y.-X., NIU, S.-Y., & JIN, J. Syntheses, structures and photophysical properties of a series of Zn–Ln coordination polymers (Ln=Nd, Pr, Sm, Eu, Tb, Dy). *Inorganica Chimica Acta*, 362(10), 2009, 3821–3828. doi:10.1016/j.ica.2009.05.001
29. WEI, Y., HOU, H., LI, L., FAN, Y., & ZHU, Y. From Dicarboxylic Acid to Tetranuclear Metallamacrocyclic Complex and 1D and 2D Polymers. *Crystal Growth & Design*, 5(4), 2005, 1405–1413. doi:10.1021/cg049596i
30. JABŁOŃSKA–W. et. al. Thermal behavior of manganese(II) complexes with pyridine-2,3-dicarboxylic acid. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 110(3), 2017, 1367–1376. doi:10.1007/s10973-011-1971-1
31. CHUN, H., & SEO, J. Discrimination of Small Gas Molecules through Adsorption: Reverse Selectivity for Hydrogen in a Flexible Metal–Organic Framework. *Inorganic Chemistry*, 48(21), 2009, 9980–9982. doi:10.1021/ic901456k