

# MİKRODALGA ve HİDROTERMAL SENTEZ YÖNTEMLERİYLE VANADYUMUN 5-AMİNOİZOF TALATO LİGANTIYLA OLUŞTURDUĞU BİLEŞİĞİN SENTEZİ ve KISMİ KARAKTERİZASYONU

Sabri Çevik ve Muruvvet Düz

Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Afyonkarahisar.  
e-posta: scevik@aku.edu.tr

Geliş Tarihi:22.07.2014; Kabul Tarihi:26.08.2014

## Anahtar kelimeler

5-Aminoizofthalik asit; 5-Aminoizofthalato; Vanadium; Mikrodalga sentez yöntemi; Hidrotermal sentez yöntemi.

## Özet

Hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemiyle 5-aminofthalik asit (H<sub>2</sub>ASP) ile vanadyum bileşikler i etkileştirilerek yeni bir koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir. Basit formülü tam olarak belirlenemeyen ve her iki yöntemle hazırlanan bileşiğin kısmi karakterizasyonu elementel analiz, IR spektroskopisi, TGA, XRD toz deseni çekimleri ve oda sıcaklığı manyetik duyarlılık ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir.

# HYDROTHERMAL and MICROWAVE SYNTHESIS and PARTIAL CHARACTERIZATION of COORDINATION COMPOUND of VANADIUM INVOLVING 5-AMINOISOPHTHALATO LIGAND

## Keywords

5-Aminoisofthalato; 5-Aminoisophthalic acid; Vanadium; Microwave Synthetic Method; Hydrothermal Synthetic Method.

## Abstract

A new coordination compounds of vanadium involving 5-aminoizofitalato (ASP) ligand was prepared with the reaction between vanadium compounds and 5-aminoisophthalic acid (H<sub>2</sub>ASP) by using hydrothermal and microwave synthetic methods. The compound with undefined basic formula and prepared with both synthetic methods was compared and partly characterized by using elemental analysis, IR spectroscopy, TGA, XRD powder diffraction and the room temperature magnetic susceptibility measurements.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

## 1. Giriş

Doğal ve sentetik inorganik zeolitler ile açık çerçeveli metal organik (AÇMO, metal organik framework, MOF) yapılar günümüzün geniş uygulama alanlarına sahip gözenekli işlevsel malzemeleridir. Bunlar endüstride, şekil ve büyüklüğüne göre iyonik ayırma işlemlerinde kullanıldığı gibi moleküler ayırıcı/elek (molecular sieve) olarak da kullanılmaktadır (Davis and Lobo 1992; McGoff 2008; Cappellazzo *et al.* 1991; Degnan *et al.* 2000; Wilson *et al.* 1982; Cheetham *et al.* 1999; Yan *et al.* 2001; Huang *et al.* 2011).

Metalle organik ligant arasındaki kuvvetli kovalent bağlara ve bunun sonucunda oluşan sağlam ağ yapılara sahip olan AÇMO yapılar zeolitler ve organik polimerlerden oldukça farklıdır. AÇMO yapılar katı halde olup düzenli bir kristal yapıya sahiptir. AÇMO yapıların geometrisi, tercih edilen metal iyon türünün yanında organik ligantların yapısı ile koordinasyon yapma yeteneğine sahip fonksiyonel grupların türlerine ve sayılarına göre farklılık gösterebilir. Bütün bu unsurlar AÇMO yapıların tasarlanan bağlantıyı oluşturmaya veya tasarlanarlardan çok farklı yapıların oluşmasına izin

verebilir (Yaghi and Li 1995; Lee 2008; Meek *et al.* 2011; Yaghi *et al.* 1997; Janiak 2003; James 2003; Robin and Fromm 2006). AÇMO yapıların sentezinde köprü ligantların seçimi önemlidir ve ligantın uzunluğu, esnekliği, bağlanma noktaları ve yerlerinin sayısı yapıdaki gözenek büyüklüğünü veya tabaklar arasındaki uzaklığı belirler (Janiak 2003). Bir metal aynı ligant ile farklı koordinasyon modlarında etkileşerek, birbirinden çok farklı yapılara sahip kompleks bileşikler oluşturabilir (Li *et al.* 2011).

Koordinasyon polimeri ifadesi ilk olarak 1960 yılında ortaya çıkmış ve 1964'te ise ilk bilimsel çalışmada J.C. Bailar tarafından kullanılmıştır (Kitagawa *et al.* 2004, Fromm *et al.* 2010). Daha sonra koordinasyon polimerleri, AÇMO yapılarını da içine alacak şekilde genişletilmiştir. Bunlar metallerin ligantlara koordine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan bir, iki ve üç boyutlu (1D, 2D ve 3D) koordinasyon bileşikleridir (Janiak 2003). Her koordinasyon polimerinin gözenekli olması beklenemez. Seçilen ligantın metal merkezleriyle etkileşiminin nasıl olacağını kontrol etmek bu günkü teknik ve yöntemlerle mümkün değildir. Kısacası elimizde organik sentezlerdeki gibi güçlü reaksiyon mekanizmalarını kontrol eden unsurlar bilinmemektedir (Cevik 2001). Ayrıca ürünlerin en azından karakterizasyonu için tek kristal formunda elde edilmesi gerekliliği, bu çalışmalar için sınırlayıcı etkiye sahiptir (Fromm 2010; Lee 2008).

Koordinasyon polimeri ve AÇMO yapıların tasarımında/sentezinde şu ana unsurlar dikkate alınmalıdır: **(i)** İçerisinde büyük boşluk içeren yapıları sentezlemek neredeyse mümkün değildir. Çünkü doğa vakum oluşturmayı tercih etmez. Diğer bir deyişle gözenekler her zaman bir çeşit konuk veya kalıp molekül(ler) (templates) tarafından işgal edilir. Bu sebeple uçucu veya kolay yer değiştirebilen uygun boyuttaki konuk moleküller sentezde kullanılmalıdır. **(ii)** Büyük köprüleyici organik ligantlar, göreceli olarak büyük mikrogözenekli yapıların elde edilmesinde kullanılabilir. Ancak bu tür ligantlar sıklıkla birbirine

geçmeye (interpenetration) sebep olabilir. **(iii)** Bir alternatif strateji, içerisinde boşluklar bulunan ağ yapıları teorik olarak tasarlamak ve uygun ligant ile metal kaynaklarını etkileştirmektir (Kitagawa *et al.* 2004; Kitagawa and Kondo 1998; Zhu, *et al.* 2004; Du and Zhao 2004, Holman, *et al.* 2005; Robin and Fromm, 2006).

Azot ve oksijen verici atomları içeren çok dişli ligantlar, koordinasyon polimerlerinin veya AÇMO yapıların sentezinde sıklıkla kullanılmıştır ve kullanılmaya da devam edilecektir (Li *et al.* 2006). Karboksilato ligantlarının çok çeşitli koordinasyon modlarında metale bağlanabilmesi ve nötr kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturabilmeleri bu tür fonksiyonel grup içeren ligantlara yönelimi arttırmaktadır. Ayrıca bu durum kendine özgü özelliklere sahip farklı ağ yapıları bileşiklerin çeşitliliği ve sayısının artmasına sebep olabilir. Azot verici fonksiyonel gruplara sahip ligantlarla metal merkezleri arasındaki oluşan yapılar katyonik olacaktır (Rowell and Yaghi 2004; Sun *et al.* 2007). Bu alandaki araştırmacılar, çok geniş bir yelpazede uzun köprü/doğrusal bağlantı/yapısal sertlik özelliklerine sahip ligantlar kullanarak hedefledikleri büyüklükte mikrogözenek içeren AÇMO yapıları sentezlemeyi başarmışlardır (Kitagawa *et al.* 2004; Wu *et al.* 1998; Cevik 2001; Cevik *et al.* 2007; Murugavel *et al.* 2002; Yaghi *et al.* 2003; Janiak 2003; Feorey *et al.* 2004).

Bu çalışma, vanadyum bileşikleriyle 5-aminoizoftalik asitin (H<sub>2</sub>ASP) reaksiyonlarından AÇMO yapılı yeni polimerik koordinasyon bileşiklerini sentezlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu amaca ulaşmak için hidro/solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemleri kullanılmıştır. Üç farklı reaksiyondan, V/O/ASP içeren ve yeni bir koordinasyon polimeri olduğu düşünülen bileşiğin sarı-turuncu arası renkli prizmatik kristalleri elde edilmiştir. Bu bileşiğin tek kristal yapısı tam olarak aydınlatılamamıştır. Bu sebeple elde edilen yeni bileşik kısmen karakterize edilerek burada sunulmuştur. Karakterizasyonun en önemli ayağı olan kristal yapısı hariç, koordinasyon bileşiğinin

fiziksel özellikleri, oda sıcaklığı manyetik duyarlılık ölçümleri, infrared spektroskopisi, elementel analiz (CHNS), termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları ve X-ışınları kırınım deseni kullanılarak kısmi karakterizasyon yapılmıştır.

## 2. Materyal ve Method

Bu çalışmada kullanılan bütün kimyasallar, herhangi bir saflaştırma yapılmadan, ticari kuruluşlardan (Alfa Aesar, Aldrich, Sigma, Fluka) satın alındığı gibi kullanılmıştır. Hidrotermal reaksiyonlar Parr marka asit sindirme kaplarında ve mikrodalga reaksiyonlar özel tasarım teflon kaplarda gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga fırın olarak Arçelik marka MD 595 model ev tipi mikrodalga fırın kullanılmıştır.

Her iki sentez yöntemiyle elde edilen ürünler elementel analiz, IR spektroskopisi, TGA ve oda sıcaklığı manyetik duyarlılık ölçümleri yapılarak karşılaştırılmıştır. FTIR spektrumu (KBr Palet 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ) Perkin Elmer BX-II FTIR spektrometre cihazında alınmıştır. Manyetik duyarlılık ölçümleri Sherwood Magway marka MSB MK1 model manyetik duyarlılık cihazında gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz (CHNS) için Elementar marka Vario III EL model ve termogravimetrik analiz için Shimadzu marka DTG 60 model cihazlar kullanılmıştır. XRD toz kırınım deseni Bruker marka D8 Advance model cihazında çekilmiştir.

### 2.1. Sentez

#### 2.1.1. Hidrotermal sentez yöntemi

**Metot 1:** Sırasıyla  $\text{NaVO}_3$  (1 mmol), 5-Aminoizoftalik asit ( $\text{H}_2\text{ASP}$ ) (1 mmol) ve 5 ml su karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabına konuldu ve cam bagetle karıştırıldıktan sonra kapağı kapatıldı. Daha sonra bu teflon kap Parr marka paslanmaz çelikten üretilmiş basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine yerleştirildi.  $180^\circ\text{C}$  deki Nüve marka FN 300 model programlı etüvde 48 saat süreyle reaksiyonun gerçekleşmesi beklendi. Bu süre sonunda reaksiyon kabı etüvden çıkartıldı, yaklaşık 4 saat süreyle kendiliğinden oda sıcaklığına

kadar soğuması için bekletildi. Reaksiyondan, sarı-turuncu arası renkli prizmatik kristaller ile yeşil toz ve çok az miktarda açık kahve renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü, deney tüpüne koyulup, ağzı parafinle kapatılmış ve uygun aralıklarla 10 iğne deliği açılarak beklemeye bırakılmış olmasına rağmen süzüntüden kristal elde edilememiştir. Safsızlık olarak bulunan yeşil toz yıkama ile uzaklaştırılmadığından, kristaller (105 mg) yeşil toz karışımı içerisinde mikroskop altında seçilerek ayrılmıştır.

**Metot 2:**  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$  (0,25 mmol),  $\text{VCl}_3$  (0,5 mmol),  $\text{H}_2\text{ASP}$  (1 mmol) ve 5 ml su karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabına konuldu ve cam bagetle karıştırıldıktan sonra kapağı kapatıldı. Daha sonra bu teflon kap Parr marka paslanmaz çelikten üretilmiş basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine yerleştirildi.  $180^\circ\text{C}$  deki Nüve marka FN 300 model programlı etüvde 48 saat süreyle reaksiyonun gerçekleşmesi beklendi. Bu süre sonunda reaksiyon kabı etüvden çıkartıldı, yaklaşık 4 saat süreyle kendiliğinden oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletildi. Reaksiyondan, sarı-turuncu arası renkli prizmatik kristaller ile yeşil toz ve çok az miktarda açık kahve renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü, deney tüpüne koyulup, ağzı parafinle kapatılmış ve uygun aralıklarla 10 iğne deliği açılarak beklemeye bırakılmış olmasına rağmen süzüntüden kristal elde edilememiştir. Safsızlık olarak bulunan yeşil toz yıkama ile uzaklaştırılmadığından, kristaller (82 mg) yeşil toz karışımı içerisinde mikroskop altında seçilerek ayrılmıştır.

#### 2.1.2. Mikrodalga sentez yöntemi

Sırasıyla  $\text{NaVO}_3$  (1 mmol), 5-Aminoizoftalik asit ( $\text{H}_2\text{ASP}$ ) (1 mmol) ve 5 ml su karışımını 23 ml'lik teflon reaksiyon kabına konuldu ve cam bagetle karıştırıldıktan sonra kapağı kapatıldı. Daha sonra bu teflon kap yine teflondan yapılmış basınca dayanıklı özel tasarım bir başka kap içerisine yerleştirildi. 10 dakika süreyle 720 W güce ayarlanan Arçelik MD 595 model ev tipi mikrodalga fırında reaksiyonun gerçekleşmesi beklenildi. Bu

süre sonunda reaksiyon kabı etüvden çıkartıldı, yaklaşık 1-1,5 saat süreyle kendiliğinden oda sıcaklığına kadar soğuması için bekletildi. Reaksiyon sonucunda sarı-turuncu arası renkli mikrokristaller ile yeşil toz ve çok az miktarda açık kahve renkli süzüntü elde edildi. Süzüntü, deney tüpüne koyulup, ağzı parafinle kapatılmış ve uygun aralıklarla 10 iğne deliği açılarak beklemeye bırakılmış olmasına rağmen süzüntüden kristal elde edilememiştir. Safsızlık olarak bulunan yeşil toz yıkama ile uzaklaştırılmadığından, kristaller (116 mg) yeşil toz karışımı içerisinde mikroskop altında seçilerek ayrılmıştır.

### 3. Bulgular ve Tartışma

Bileşik sarı-turuncu arası renkte prizmatik kristallere sahiptir. Kristaller su, etil alkol, aseton ve asetonitril gibi çözücülerde çözünmemektedir. Sulu metil aminde çözünmekte veya bozunmaktadır.

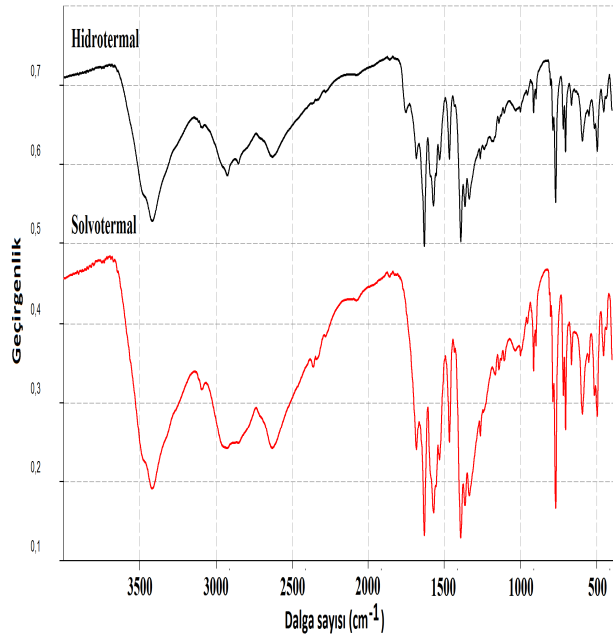
Bileşiğin infrared spektrumu (KBr paleti; 4000–400  $\text{cm}^{-1}$ ) şekil 1'de gösterilmiştir. Ayrıca her iki sentez yöntemiyle elde edilen ürünlerin spektrumları tamamen örtüşmektedir. 3200-3600 arasındaki pikler bileşikte  $\nu_a(\text{N-H})$  ve  $\nu_s(\text{O-H})$  titreşimlerine karşılık geldiği düşünülmektedir. Ayrıca bu bölgede yayvan bir pikin olmaması hidrojen bağının olmadığını göstermektedir. Aromatik C-H piki 2945  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. 1500  $\text{cm}^{-1}$  ve 1600  $\text{cm}^{-1}$  civarındaki piklerin benzen halkasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Erdik 1993).

Karbonilin, koordine olmuş karboksil grubunun asimetrik gerilme  $\nu_a(\text{COO})$  ve simetrik gerilme  $\nu_s(\text{COO})$  titreşimleri sırasıyla 1681, 1570 ve 1397  $\text{cm}^{-1}$  olduğu düşünülmektedir (Nakamoto, 1986; Sgarabotto, *et al.* 1999; Costa, *et al.* 2004; Tarushi, *et al.* 2007). 950–1000  $\text{cm}^{-1}$  aralığı V=O gerilme piklerinin gözlemlendiği aralıktır, ancak bu bölgede güçlü bir pik olmadığından bileşiğin V=O bağı içermediği söylenebilir (Nakamoto, 1989).

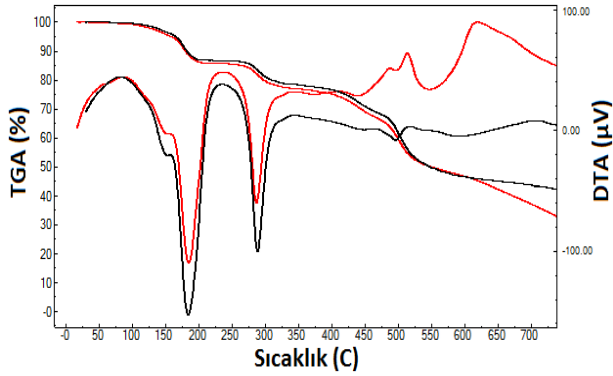
Karboksilat grubunun asimetrik ve simetrik gerilme piklerinin dalga sayıları farkı  $\Delta = \nu_a(\text{COO}) - \nu_s(\text{COO})$ ,

karboksilato ligantınının koordinasyon modunu tanımlamak için kullanılabilir.  $\Delta$  değeri 173  $\text{cm}^{-1}$  olduğundan, ASP ligantınının bir köprü ligantı olduğu ve bu durumu karboksilat grupları üzerinden gerçekleştirdiği ifade edilebilir. Ayrıca bileşimizde karboksilat gruplarının metale tek dişli olarak bağlandığı da söylenebilir (Sgarabotto, *et al.* 1999; Zhang *et al.* 2007).

Termogravimetrik analiz 20-750°C sıcaklık dakikada 20 °C arttırılarak azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. TGA ve DTA eğrileri şekil 2'de gösterilmiştir. 120-195 °C arasında gözlenen % 14'lük kütle kaybı, yaklaşık olarak altı adet su molekülüne karşılık geldiği düşünülmektedir. Bu kütle kaybı sadece akua ligantlarından ileri gelmeyebilir. Yapıda O ve OH grupları varsa bunlar da suya dönüşerek yapıdan ayrılabilir. ASP ligantınının bozunma sıcaklığı 303 °C'dir (Yan *et al.* 2010). Bu nedenle 270 °C de başlayan ve 315 °C'de biten %8'lik kütle kaybıyla, ASP ligantındaki amin grubunun  $\text{NO}_x$  veya  $\text{NH}_3$  olarak uzaklaşabileceğini düşündürmektedir. 400-550 °C %34'lük kütle kaybının, bileşikte geriye kalan organik kısmın karbondioksit ve su buharı olarak parçalanması olarak düşünülebilir. 20-220, 20-320 ve 20-550 °C aralıklarında azot gazı atmosferinde termogravimetrik analizler gerçekleştirilmiştir ve analizler sonucunda kalan maddelerin infrared spektrumları alınarak organik kısmın kalıp kalmadığı tespit edilmiştir. Yukarıdaki yorumlar, infrared spektrumu sonuçları ışığında yapılmıştır. Son kalan kısım ise yapısı ve formülü bilinmeyen bir vanadyum okside ait olduğu düşünülmektedir.



**Şekil 1.** Hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemleriyle sentezlenen bileşiğin FTIR spektrumları.



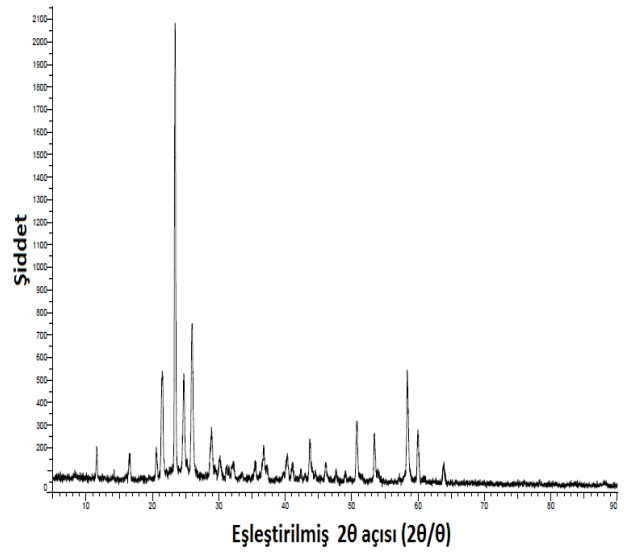
**Şekil 2.** Hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemleriyle sentezlenen bileşiğin TGA ve DTA eğrileri (Siyah: Hidrotermal; Kırmızı: Mikrodalga).

Her iki sentez yoluyla hazırlanan ürünlerin elementel analiz (CHNS) sonuçlarında karbon ve azot değerleri birbirine çok yakındır. Ayrıca bu ürünlerdeki C/N mol oranları 7,95-8,05 olduğundan ASP'deki mol oranına yakın değerlerden dolayı koordinasyon bileşiğinin ASP ligantı içerdiği söylenebilir.

Renginden dolayı paramanyetik olması beklenmeyen bileşiğin oda sıcaklığında manyetik duyarlılığı ölçülmüştür ve bileşiğin diyamanyetik bir bileşik olduğu tespit edilmiştir. Buna göre bileşikteki vanadyum +5 yükseltgenme

basamağındadır. Bileşiğin infrared spektrumu, elementel analiz, manyetik duyarlılık ölçümleri ve TGA sonuçlarından, yük denkliliğini sağlayacak hidrojenler hariç  $V_2O_6(C_6H_3(COO)_2NH_2)_3$  veya kısaca  $V_2O_6(ASP)_3$  gibi formüle sahip olduğu söylenebilir. Özetle, vanadyumlara bağlı ASP ligantının dışında kalan oksijenlerin okso, hidrokso ve/veya akua ligantınları mı olduğu kristallografik olarak tespit edilememiştir. Ayrıca basit formülün yük denkliliği sağlandıktan sonra  $C_{24}H_{17}N_2O_{18}V_2$  şeklinde olacağı tahmin edilmektedir. Hidrotermal sentez yöntemleriyle hazırlanan ürünlerin XRD toz kırınım deseni şekil 3'te gösterilmiştir.

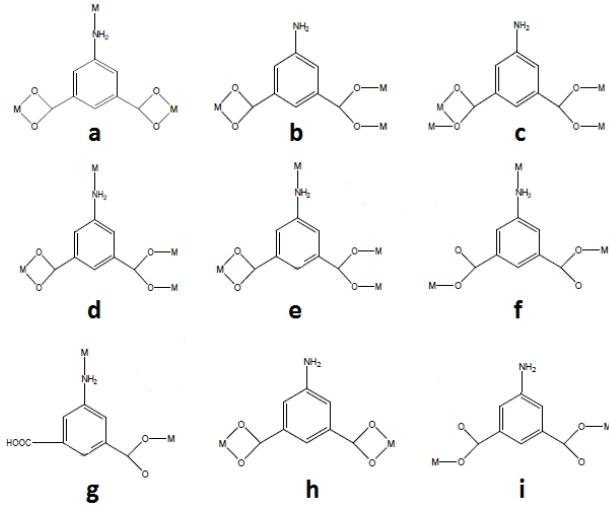
Bu çalışmanın tasarımın (sentez öncesinde metalin ligantına bağlanma olasılıklarına örnekler) bir kısmı şema 1'de özetlenmiştir. Şema 1, dokuz olası metal-ligantının etkileşimini göstermektedir. Bunlardan farklı etkileşimler de vardır. Ayrıca bu



**Şekil 3.** Bileşiğin XRD toz kırınım deseni

etkileşimlerden ikisi veya daha fazlası aynı bileşikte gözlemlenebilir. Ek olarak bağlanma moduna etki eden unsurlar, vanadyumun yükseltgenme basamağı ve koordinasyon geometrileridir (tetrahedral, kare düzlem veya oktahedral, vb). Bütün bu unsurlar, koordinasyon polimerlerinin tasarım ve yapıların tahminini zorlaştırmaktadır.





**Şema 1.** Vanadyum ile ASP ligantının oluşturabileceği koordinasyon geometrilerinden bazıları.

İnfrared spektrumu sonuçlarından, bileşikte **f** ve/veya **i**'de gösterilen bağlanma modları bulunabilir. Ayrıca bileşiğin bir koordinasyon polimeri olduğu da söylenebilir, ancak bileşiğin yapısının gözenekli olup olmadığını ve 1D, 2D veya 3D olduğunu öngörmemiz mümkün değildir. Özetle, ASP ligantının metale bağlanma modlarıyla vanadyumun koordinasyon geometrisindeki çeşitliliğin çok olması, çalışmanın tasarım kısmını zorlaştırırken, yeni ve farklı geometrik yapıların oluşma olasılığını arttırır.

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Yeni inorganik-organik koordinasyon bileşikleri elde etmek amacıyla, azot ve oksijen verici atomlara sahip ASP ligantını vanadyum bileşikleriyle hidro/solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemleri kullanılarak etkileştirilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen bileşiğin aynı bileşik olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu bileşik, ASP ligantını içeren ilk vanadyum koordinasyon bileşiğidir. İlaveten bu bileşik mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak sentezlenen vanadyum içeren koordinasyon bileşiklerinin üçüncüsüdür.

Özel tasarım mikrodalga reaksiyon kaplarının pahalı olması, oluşan yüksek basınçtan dolayı çözücü kaybının olabilmesi ve kabın parçalanma olasılığının yüksek olması nedeniyle mikrodalga sentez

yönteminin yoğun bir şekilde kullanılmasını engellemiştir. Buna rağmen mikrodalga sentez yönteminin üstünlükleri ve dezavantajları dikkate alınarak, başarılı reaksiyon setleri için hidro/solvotermal sentez tekniğinin yanı sıra mikrodalga sentez yönteminin de kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

Mikrodalga sentez yönteminin ligantları bozunmaya uğratabilecek çok yüksek bir enerji sağlamamasından dolayı, hidro/solvotermal sentez yöntemlerine üstünlük sağlayabileceği bu çalışmada gösterilmiştir. Son olarak, moleküler veya polimerik yeni koordinasyon bileşiklerinin tasarım ve sentezinde mikrodalga sentez yöntemi kullanılabilir.

#### Teşekkür

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında yürütülen 09.FENED.03 numaralı projeye gerçekleştirilmiştir.

#### Kaynaklar

- Cappellazzo, O., Cao, G., Messina, G. and Morbidelli, M., 1991., Kinetics of shape-selective xylene isomerization over a ZSM-5 catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **30**, 2280-2284.
- Costa, B.S., Wagner, C.C. and Baran, E.J., 2004. Vibration spectra and electrochemical behavior of bispicolate copper(II). *The Journal of the Argentine Chemical Society*, **92**, 109-117.
- Degnan, T.F., Chitnis, G.K. and Schipper, P.H., 2000. History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. *Microporous and Mesoporous Material*, **245**, 6-35.
- Davis, M.E. and Lobo, R.F., 1992. Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, **4**, 756-768.
- Du, M. and Zhao, X.J., 2004. {[Cu(bipy)<sub>2</sub>.5(H<sub>2</sub>O)](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.(H<sub>2</sub>O).(CH<sub>3</sub>OH)<sub>1.5</sub>]<sub>n</sub> (bipy = 4,4'-Bipyridine): organic template effect in formation of a novel bilayer coordination polymer with large chiral channels. *Inorganic Chemistry Communications*, **7**, 1056-1061.
- Erdik, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Feorey, G., Serre, C. and Draznieks, M., 2004. A Hybrid solid with giant pores prepared by a combination of targeted

- chemistry, simulation, and powder diffraction. *Angewandte Chemie International Edition*, **43** 6296-6301.
- Fromm, K.M., Sague, L.J. and Mirolo, L., 2010. Coordination polymer networks: an alternative to classical polymers? *Macromolecular Symposia*, **291–292**, 75–83.
- Holman, K.T., Hammud, H.H., Isber, S. and Tabbal, M., 2005. One-dimensional coordination polymer [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(pyz)](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (pyz = pyrazine) with intra- and inter-chain H-bonds: structure, electronic spectral studies and magnetic properties. *Polyhedron*, **24**, 221-225.
- Huang, J., Fu, X., Wang, G. and Miao, O. 2011. Novel organic polymer–inorganic hybrid material zinc poly(styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate prepared with a simple method. *Journey of Solid State Chemistry*, **184**, 2605–2609.
- Janiak, C. 2003., Engineering coordination polymers towards applications. *Journal of The Chemical Society-Dalton Transactions*, 2781-2804.
- James, S.L., 2003. Metal-organic frameworks. *Chemical Society Review*, **32**, 276-288. Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S., 2004. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie-International Edition*, **43**, 2334-2375.
- Kitagawa, S. and Kondo, M., 1998. Functional micropore chemistry of crystalline metal complex-assembled compounds. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **71** 1739–1753.
- Lee L., 2008. Design of porous solids from 2-D and 3-D coordination frameworks utilizing imidazolylbenzoic acids and esters. MSc Thesis, Department of Chemistry & Biochemistry, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, USA.
- Li, C., Peng, Y., Wang, S., Zhang, X., Li, L., Dou, J. and Li, D. 2011. pH and metal-dependent structural diversity from mononuclear to two-dimensional polymers based on a flexible tricarboxylate ligand. *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 1581–1590.
- Li, X.J., Cao, R., Gua Z., Wang, Y.Q. and Zhu, X. 2006. In situ synthesis of a three-dimensional supramolecular architecture from modified flexible ligand. *Journal of Molecular Structure*, **798**, 64–68.
- Murugavel, R., Krishnamurthy, D., and Sathiyendiran, M., 2002. Anionic metal organic and cationic organic layer alternation in the coordination polymers {[M(BTEC)(OH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]{C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>}<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O]<sub>n</sub> (M=Co, Ni, and Zn; BTEC=1,2,4,5-benzenetetra-carboxylate). *Journal of the Chemical Society*, 34–39.
- Meek, S.T., Greathouse, J.A. and Allendorf, M.D., 2011. Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials. *Advanced Materials*, **23**, 249–267.
- McGoff, M., 2008. Design of Crystalline Splids via Solid-State Reaction. PhD Thesis, The Faculty of Worcester Polytechnic Institute.
- Nakamoto, K., 1986., Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley-Interscience Publication, New York.
- Rowell, J.L.C. and Yaghi, O.M., 2004. Metal–organic frameworks: a new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials*, **73**, 3–14.
- Robin, Y.A. and Fromm, M.K., 2006. Coordination polymer networks with O- and N-donors: what they are, why and how they are made. *Coordination Chemical Review*, **250**, 2127-2157.
- Sgarabotto, P., Bisceglie, F., Pelosi, G., Abdel, R.L., 1999. Synthesis, X ray crystal structures and characterization of copper (II) -2,2'-bipyridyl derivatives of (4-amino)-hippuric acid and of proline. *Polyhedron*, **18**, 2505-2510.
- Sun, F.X., Zhu, G.S., Fang, Q.R. and Qiu, S.L., 2007. A novel 3D metal-organic framework with the pcu topology constructed from 1,4-diaza-bicyclo[2.2.2]octane-N,N'-dioxide. *Inorganic Chemistry Communications*, **10**, 649-651.
- Tarushi, A., Christofis, P. and Psomas, G., 2007. Synthesis, characterization and interaction with DNA of mononuclear metal complexes with oxolinic acid *Polyhedron*, **26**, 3963-3972.
- Wu, H.P., Janiak, C., Rheinwald, G. and Lang, H., 1999. 5,5'-Dicyano-2,2'-bipyridine silver complexes: Discrete units or co-ordination polymers through a chelating and/or bridging metal-ligand interaction. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, 183–190.
- Wilson, S.T., Lok, B.M., Messina, C.A., Cannan, T.R. and Flanigen, E.M., 1982. Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids. *Journal of the American Chemical Society*, **104**, 1146-1151.
- Yaghi, O.M. and Li, H. ,1995. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society*, **117**, 10401-10402.
- Yaghi, O.M., Davis, C.E. and Li, G.M., 1997. Selective guest binding by tailored channels in a 3-d porous zinc(II)-benzenetricarboxylate network. *Journal of The American Chemical Society*, **119**, 2861-2868.
- Yaghi, O.M., O'Keeffe and Ockwing. M., 2003. Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, **423**, 705-714.
- Yaghi, O.M., Li, H.L. and Davis, C., 1998. Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids. *Accounts of Chemical Research*, **31**, 474-484.
- Yan, W., Yu, J., Shi, Z. and Xu, R., 2001. Synthesis and characterization of an open-framework aluminophosphate. [AlP<sub>2</sub>O<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>][H<sub>3</sub>O] containing propeller-like chiral motifs. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **135**, 245-249.
- Yan, Z.W., Li, F., Zeng, H.F., Luo S.J. and Li, T.H., 2010. A new coordination mode of 5-aminoisophthalate in lead coordination polymers: synthesis, structure, and photoluminescence properties. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **7**, 978-985.

- Zhang, K., Qiao, N., Gao, H., Zhou, F. and Zhang, M. 2007. Self assembly of two novel three-dimensional supramolecular networks with blue photoluminescence. *Polyhedron*, **26**, 2461–2469.
- Zhu, H., Huang, C., Huang, W. and Gou, S., 2004. A novel coordination polymer constructed from 1D neutral chains via inter-chain  $\pi$ - $\pi$  stacking and hydrogen bonding. *Inorganic Chemistry Communications*, **7**, 1095-1101.