

## سنتز و شناسایی برخی از باریم فسفونات‌ها: بررسی برخی از عوامل مؤثر بر مورفولوژی (ریخت‌شناسی) آن‌ها

علی محمودی، سعید دهقان‌پور،\* وحیده کرامتی: دانشگاه آزاد اسلامی

### چکیده

یک روش هیدروترمال برای سنتز نانو ذرات باریم فسفونات در حضور سورفکتانت‌های ستیل تری متیل آمونیم بروماید (CTAB) یا سدیم دو دسیل سولفات (SDS) در  $\text{pH} = 6$  طراحی شد. کمپلکس سنتز شده به کمک طیف‌بینی IR و EDAX و XRF شناسایی شد. فاز کریستالی کمپلکس توسط XRD مشخص گردید. مورفولوژی کمپلکس با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، بررسی شد و مشخص گردید کمپلکس ساختار لایه‌ای دارد. اثر تغییر حلال بر مورفولوژی کمپلکس بررسی شد و تصاویر SEM این تغییر مورفولوژی را تأیید کرد و شکل‌های کروی و تقریباً میله‌ای از آن حاصل شد. پایداری گرمایی این کمپلکس، با آنالیز گرماسنجی وزنی (TGA) مشخص شد. با کمک داده‌های XRF کمپلکس مورد نظر، نسبت فلز به فسفر، ۲:۳ به‌دست آمد.

### مقدمه

در سال‌های اخیر، پلیمرهای متخلخل کوئوردیناسیون<sup>۱</sup> (PCP ها)، به‌دلایل متعددی مانند کاتالیز [۱] تا [۶]، ذخیره‌سازی [۷] تا [۱۲]، تبادل یونی [۱۳]، [۱۴]، جداسازی [۱۵] تا [۲۲]، پلیمریزاسیون [۲۳]، [۲۴]، [۲۵] و همچنین زئولیت‌ها، به‌شکل گسترده‌ای بررسی شده‌اند.

پلیمرها بدین سبب به این نام خوانده می‌شوند که ساختار نامتناهی متشکل از پیوندهای کوئوردیناسیون یون‌های فلزی و لیگاند‌های آلی [۲۶]، [۲۷]، [۲۸]، را گسترش می‌دهند. PCP ها چارچوب منظم دارند که ساختارهای خلل و فرج با اندازه روزنه مطلوب، شکل روزنه و سطوح عملیاتی روزنه را ارائه می‌کنند و در کاربردهای مربوط به جداسازی و تفکیک، مفید هستند [۲۹]، [۳۰]، [۳۱].

ساختارها و ویژگی‌های PCP ها از طریق برخی از مولکول‌ها و یون‌های مسدود شده در حفره‌های ریزشان، قابل کنترل است. به‌طور کلی، حفره‌های ریز PCP ها، در ابتدا با حلال به‌کار گرفته شده در واکنش سنتز (حلالی مثل آب) پر می‌شوند که به‌عنوان الگو عمل می‌کند.

واژه‌های کلیدی:

پذیرش ۹۰/۱۱/۸

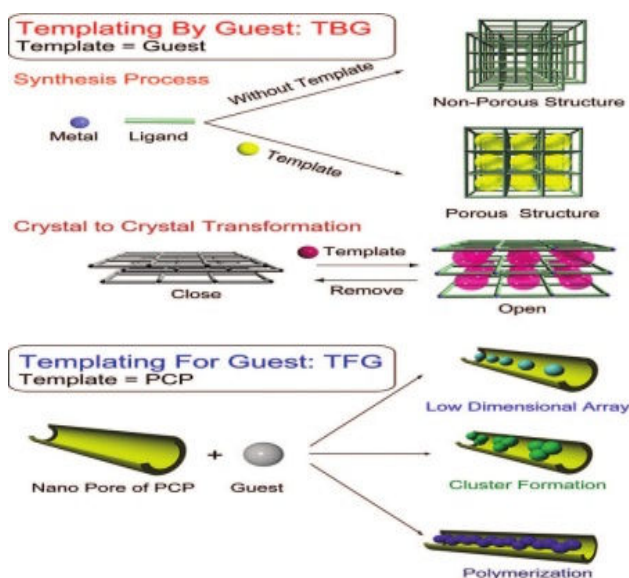
دریافت ۸/۹/۸

\*نویسنده مسئول mmirala@ymail.com

۱. Porous Coordination Polymer

PCPها به‌عنوان الگو، فواید و مزیت‌هایی دارند:

۱. نانوکانال‌های به‌خوبی تنظیم شده همراه با بلورینگی
  ۲. سطوح قابل طراحی حفرة که منجر به دیواره‌های گوناگون شده است
  ۳. انواع اشکال کانال در محدوده 1D – 3D
- تأثیر الگو در PCPها را می‌توان به دو نوع تقسیم کرد: (مطابق شکل ۱)
- (a) الگوگیری با مهمان‌ها،  $TBG^1$ : مولکول‌های مهمان به‌عنوان الگو عمل می‌کنند. انواع الگو، مولکول کوچک مجزایی است که به‌عنوان واحد مجزایی در چارچوب PCP گنجانده می‌شود [۳۲]، [۳۳]، [۳۴]
- (b) الگوگیری برای مهمان‌ها،  $TFG^2$ : چارچوب‌های PCP به‌عنوان یک الگو عمل می‌کنند. چارچوب PCP، داریستی را به‌همراه فضاهای خالی ارائه می‌کند [۳۵]، [۳۶]، [۳۷].



شکل ۱. تأثیرات الگو در PCPها

### روش سنتز

به‌طور کلی PCPها با استفاده از حلال به‌عنوان حدواسط برای القای چارچوب منظم در فاز مایع سنتز می‌شوند. واکنش از طریق ترکیب محلول یون‌های فلزی با محلول لیگاندها در دمای اتاق یا تحت شرایط هیدروترمال/ سولووترمال قابل انجام است [۳۸]. سه نوع لیگاندی که اغلب استفاده می‌شوند، لیگاندهای خنثی، کاتیونی و آنیونی را شامل می‌شوند.

۱. Templating By Guest

۲. Templating For Guest

## فسفونات‌های فلزی

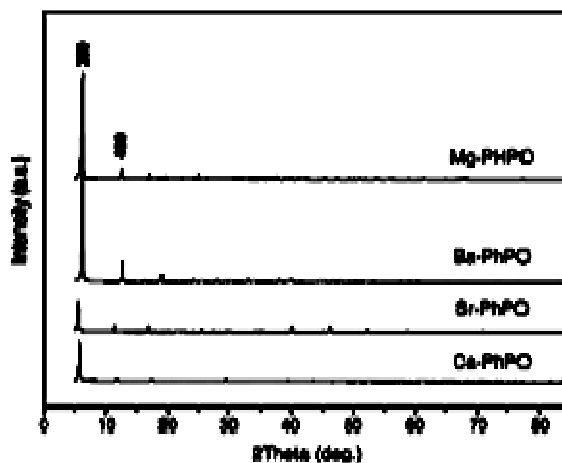
در سال‌های اخیر، فسفونات‌های فلزی که دسته‌ای غنی از مواد هیبریدی آلی-فلزی هستند، به دلیل کاربرد احتمالی‌شان در کاتالیز، تبادل یون، رسانش پروتون، ماده جذب کننده، حس‌گرها و شیمی بین لایه‌ای، در معرض رشد و توسعه چشمگیری قرار گرفته‌اند [۳۹].

مواد هیبریدی آلی-فلزی، ترکیباتی شامل مولکول‌های آلی و قسمت‌های غیرآلی هستند. چنین موادی به دو بخش تقسیم می‌شوند:

۱. پلیمرهای کنوردینه شده که به عنوان آرایه‌های مرکب از اتم‌های فلزی با کلاسترهای پل شده با مولکول‌های آلی تعریف می‌شوند.

۲. اکسیدهای فلزی هیبریدی که بخشی از ساختارشان شامل آرایه‌های فلز-اکسیژن-فلز (M-O-M) است. فنیل فسفونات‌های قلیایی خاکی معمولاً ساختار لایه‌ای را تشکیل می‌دهند و می‌توانند به عنوان ماده میزبان برای بررسی برهم‌کنش‌های مهمان-میزبان و پایداری ساختاری به کار برده شوند، که برای رسیدن به یک نوع ماده فعال به عنوان ذخیره مواد و کاتالیز انتقال فاز اهمیت بسیاری دارد.

لو<sup>۱</sup> و همکارانش نانو کریستال‌هایی به شکل‌های نانولایه<sup>۲</sup>، نانوگل<sup>۳</sup> و نانونواراز<sup>۴</sup> فنیل فسفونات‌های قلیایی خاکی به روش سولو و ترمال به وسیله واکنش نمک فلز قلیایی خاکی با فنیل فسفونات در اتیلان گلیکول تهیه کردند [۴۰] (شکل‌های ۲ و ۳).



شکل ۲. XRD پودر فسفونات‌های فلز قلیایی خاکی

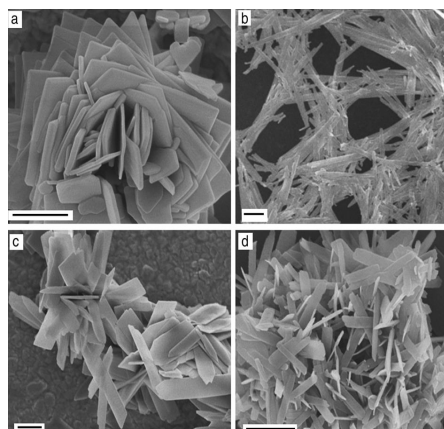
در این پژوهش، ما سنتز فسفونات فلز قلیایی خاکی باریم را تحت شرایط هیدروترمال و سولو و ترمال بررسی کردیم، درحالی که از CTAB (سئیل تری متیل آمونیوم برماید) یا SDS (سدیم دو دسیل سولفات) استفاده می‌کنیم.

۱. Can-Zhong Lu

۲. nanosheets

۳. nanoflowers

۴. nanoribbons



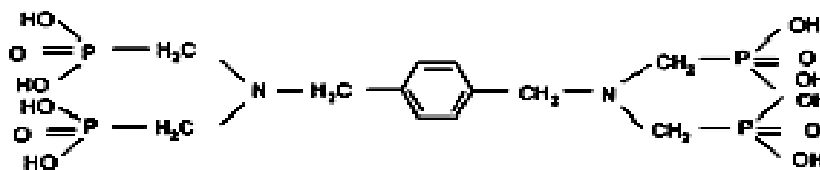
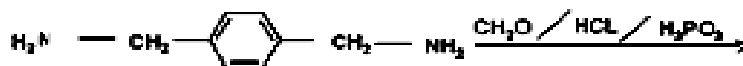
شکل ۳. تصاویر SEM فسفونات‌های فلز قلبایی خاکی (A) ساختار نانولایه‌های  $Mg-PhPO$  (b) نانوکمربندهای  $Ca-PhPO$  (c) نانولایه‌های  $PhPO$  (d) نانولایه‌های  $Sr-PhPO$  (e) نانولایه‌های  $Ba-PhPO$

### بخش تجربی

چند سالی است که بررسی انواع فسفونات‌ها مورد توجه قرار گرفته است. هدف، سنتز کمپلکس‌هایی از نمک‌های باریم با فسفونات و تعیین مورفولوژی و خواص آن‌ها است.

**سنتز لیگاند ( $H_8L$ ):** برای تهیه لیگاند، مخلوطی از ۲/۲۵ گرم از ۱-۴-بیس (آمینو متیل) بنزن (۱۶/۳ میلی‌مول) و ۱۴ گرم از فسفر و اسید و ۴ گرم از فرم آلدهید ( $CH_2O$ ) و ۶/۵ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ در ۵ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد، سپس این محلول را در یک بالن ریخته و بالن را مجهز به همزن مغناطیسی می‌کنیم و می‌گذاریم تا واکنش به مدت ۳ ساعت انجام پذیرد. سپس مخلوط حاصل را صاف کرده و رسوب حاصل را خشک و با هیدروکلریک اسید نوبلور می‌کنیم.

سنتز کمپلکس با استفاده از باریم کلراید و لیگاند: در این روش مخلوطی از ۰/۲۲ گرم (۱/۰۵ میلی‌مول) از باریم کلراید و ۰/۲ گرم از لیگاند در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر تهیه شد و برای مدت ۵ دقیقه با همزن مغناطیسی به هم زده شد. سپس قطره قطره محلول تترا متیل آمونیم هیدروکساید ۲۵٪ به آن اضافه شد و pH محلول در ۶ ثابت شد.



۱. Phenylphosphonic acid

سوسپانسیون حاصل در یک ظرف استیل با لایه‌ای از تفلون با ظرفیت ۲۵ میلی‌لیتر ریخته شد و در یک آون با برنامه دمایی زیر گرما داده شد:

ابتدا به مدت ۵ ساعت دما افزایش یافت تا به ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد رسید و در این دما به مدت ۴۸ ساعت گرما داده شد، بعد از آن به مدت ۵ ساعت دما کاهش یافت تا به دمای محیط رسید.

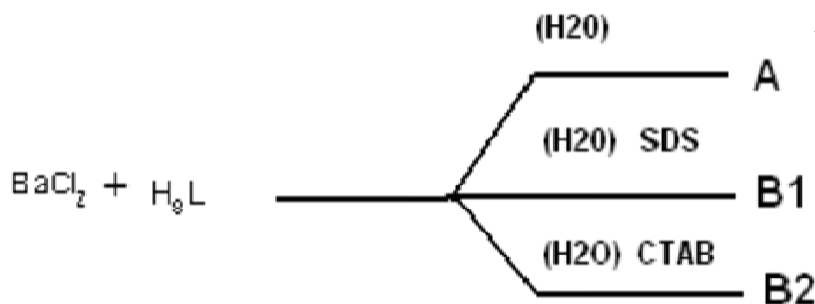
بعد از این مدت رسوب سفید رنگی حاصل شد. پس از صاف کردن این مخلوط، رسوب روی کاغذ صافی سه بار با آب مقطر و سه بار با اتانول ۹۹٪ و در انتها یک بار با آب مقطر شسته شد. در انتها رسوب باقی مانده در مجاورت هوا خشک شد.

از این قسمت به بعد، تأثیرات مواد افزودنی نظیر سورفکتانت‌ها بر مورفولوژی کمپلکس‌های این لیگاند با یون باریم در شرایط مختلف از جمله حلال-تغییر نسبت فلز به لیگاند و... بررسی شد.

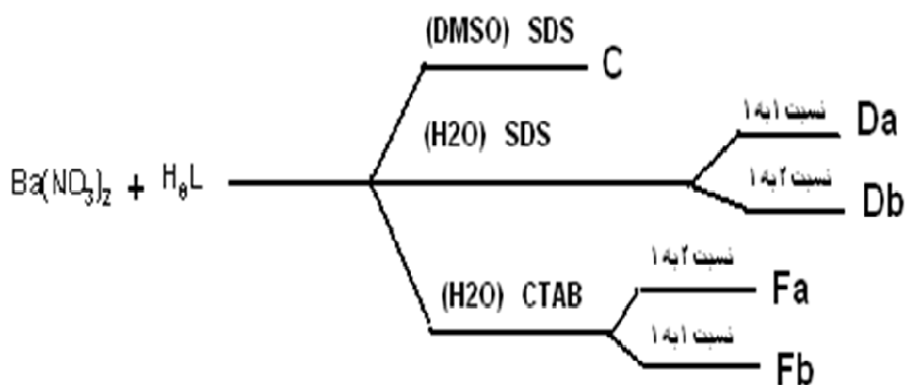
سنتر کمپلکس با استفاده از باریم کلراید و لیگاند (H<sub>8</sub>L) در حضور SDS و CTAB: در این روش به مواد واکنش ۲-۲: (آ) یک بار ۰/۲ گرم از SDS (سدیم دو سولفات) (ب) و بار دیگر به جای SDS، ۰/۵ گرم CTAB (ستیل تری متیل آمونیم بروماید) اضافه کردیم.

سنتر کمپلکس با استفاده از باریم نیترات و (H<sub>8</sub>L) در حضور SDS در حلال دی‌متیل سولفوکساید (DMSO): در این روش به جای حلال آب در سنتر ۲-۳ (آ)، از ۱۰ میلی‌لیتر حلال دی‌متیل سولفوکساید (DMSO) استفاده کردیم و بقیه شرایط مانند سنتر ۲-۳ (آ) بود.

سنتر کمپلکس با استفاده از باریم نیترات و (H<sub>8</sub>L) در حضور SDS در حلال آب در نسبت مختلفی از فلز به لیگاند: در این سنتر نسبت فلز به لیگاند را تغییر دادیم. در سنتر ۲-۳ (آ) نسبت فلز به لیگاند ۱:۱ انتخاب شده بود. در این سنتر نسبت فلز به لیگاند را ۱:۲ انتخاب کردیم و بقیه شرایط مانند سنتر ۲-۳ (آ) بود. سپس نتایج را با هم مقایسه کردیم.



شمای آزمایش‌های ۲-۲ و ۳-۲



## شمای آزمایش‌های ۴-۲ و ۵-۲

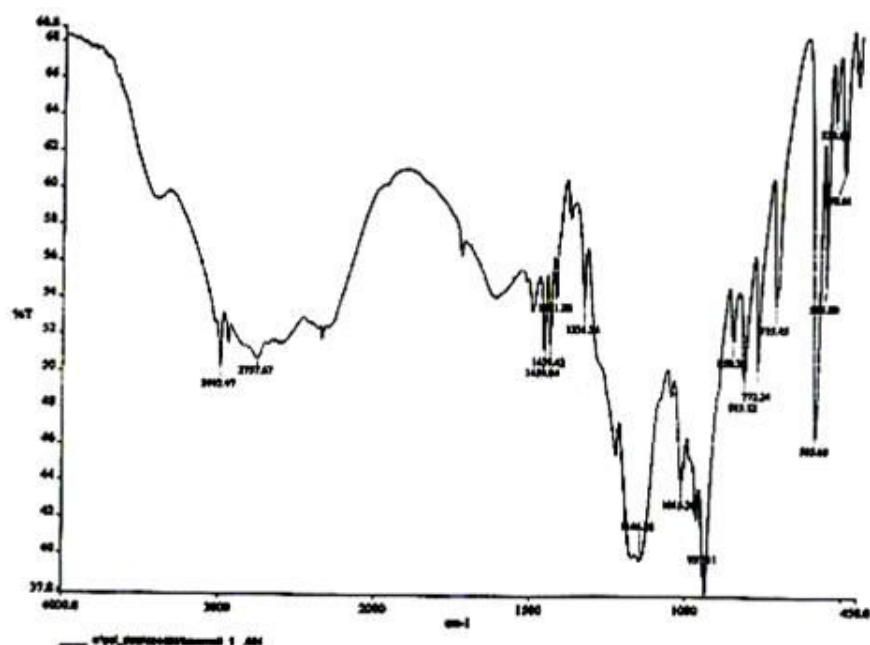
طیف مادون قرمز (FT IR) لیگاند و کمپلکس با دستگاه پرکین-المر<sup>۱</sup> ۸۴۳ گرفته شد. XRD پودر<sup>۲</sup> نمونه‌ها با دستگاه فیلیپس<sup>۳</sup> ۳۷۱۰ ساخت کشور هلند و XRF نمونه‌ها با ۸۴۱۰ ARL ساخت کشور سوئیس انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) نمونه‌ها با دستگاه فیلیپس<sup>۳</sup> XL ساخت کشور هلند و نمودار آنالیز گرماسنجی وزنی (TGA) نمونه‌ها نیز با پلیمر آزمایشگاهی<sup>۴</sup> PL۱۵۰۰ ساخت کشور انگلستان با ۱۰°C و Rate = ۵ بر دقیقه تا دمای حدود ۷۰۰ درجه انجام شد.

## نتایج و بحث

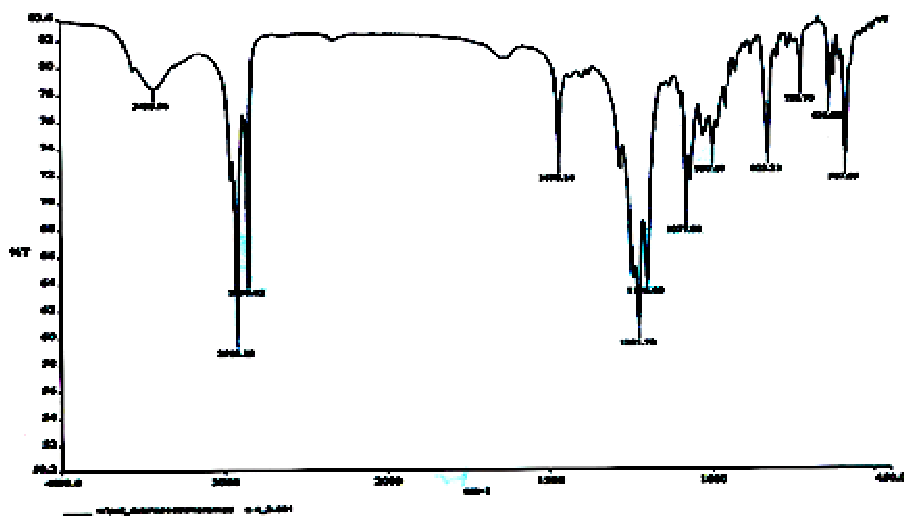
مجموعه‌ای از نانوکریستال‌های باریم فسفونات با روش هیدروترمال در دمای ۱۱۰°C بدون حضور سورفاکتانت‌های SDS و CTAB و یا در حضور سورفاکتانت‌های SDS و CTAB سنتز شدند که در آب نامحلول بودند.

طیف مادون قرمز لیگاند در شکل ۴ نشان داده شده است. P=O کششی یک نوار در  $1240-1300\text{ cm}^{-1}$  دارد. در ناحیه  $815\text{ cm}^{-1}$  نوازی مربوط به گروه P-O وجود  $3000\text{ cm}^{-1}$  نوار پهن گروه O-H مشاهده می‌شود.

طیف مادون قرمز کمپلکس در شکل ۵ نشان داده شده است. مهم‌ترین مشخصه طیف ارتعاشی کمپلکس نوار کششی P=O در ناحیه  $1077\text{ cm}^{-1}$  است که در مقایسه با طیف مادون قرمز لیگاند جابه‌جایی صورت گرفته است. این جابه‌جایی به علت عوض شدن محیط و کئوردینه شدن با باریم است. همچنین نوار مربوط به گروه O-H نیز جابه‌جا شده است. این جابه‌جایی‌ها تشکیل کمپلکس را نشان می‌دهند (شکل‌های ۴ و ۵).

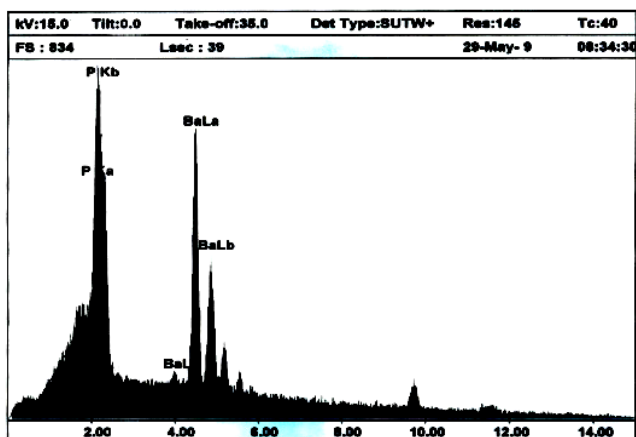


شکل ۴. طیف مادون قرمز لیگاند



شکل ۵. طیف مادون قرمز کمپلکس

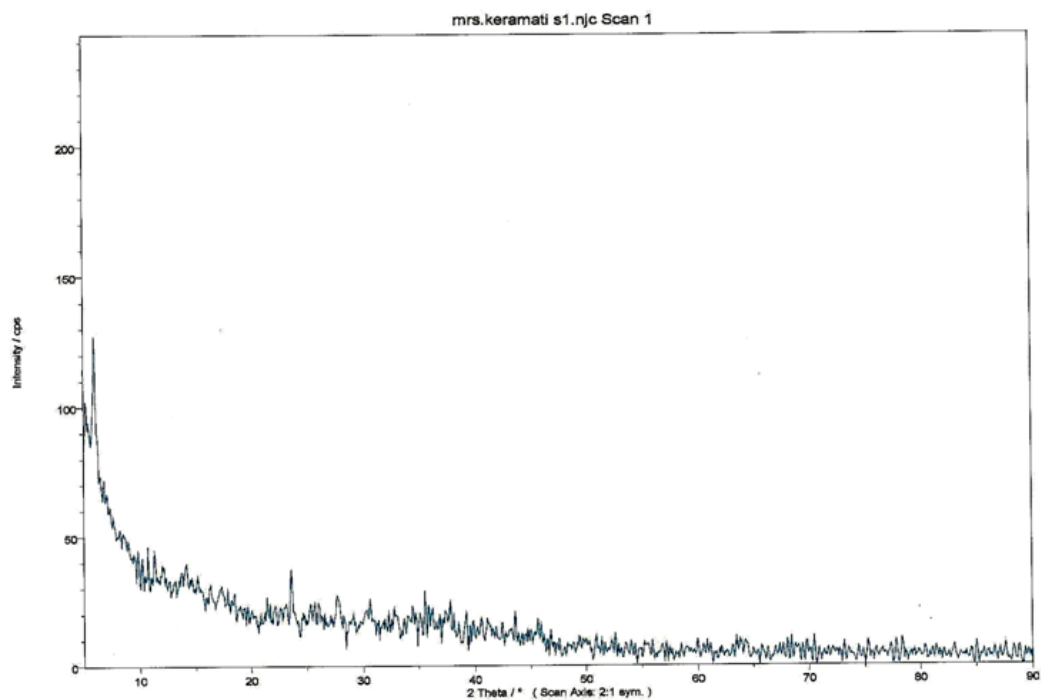
باتوجه به نتایج XRF این نمونه و محاسبات انجام شده، نسبت فلز (Ba) به فسفر (P)، ۲:۳ به دست آمد. طیف EDAX از ترکیب در شکل ۶، پیک‌های قوی مربوط به فسفر (P) و باریم (Ba) را چنان که مورد انتظار است، نشان می‌دهد.



شکل ۶. طیف EDAX کمپلکس

XRD پودر نمونه‌ها در شکل‌های ۷ و ۸ نشان دهنده فاز کریستالی باریم فسفونات است. با توجه به این شکل‌ها می‌توان گفت دو نمونه‌ای که در سنتزهای ۲-۳ (I) و ۲-۴، تهیه شدند در یک فاز هستند. نتایج بالا می‌تواند به کمک SEM نمونه‌های مورد نظر ثابت شود.

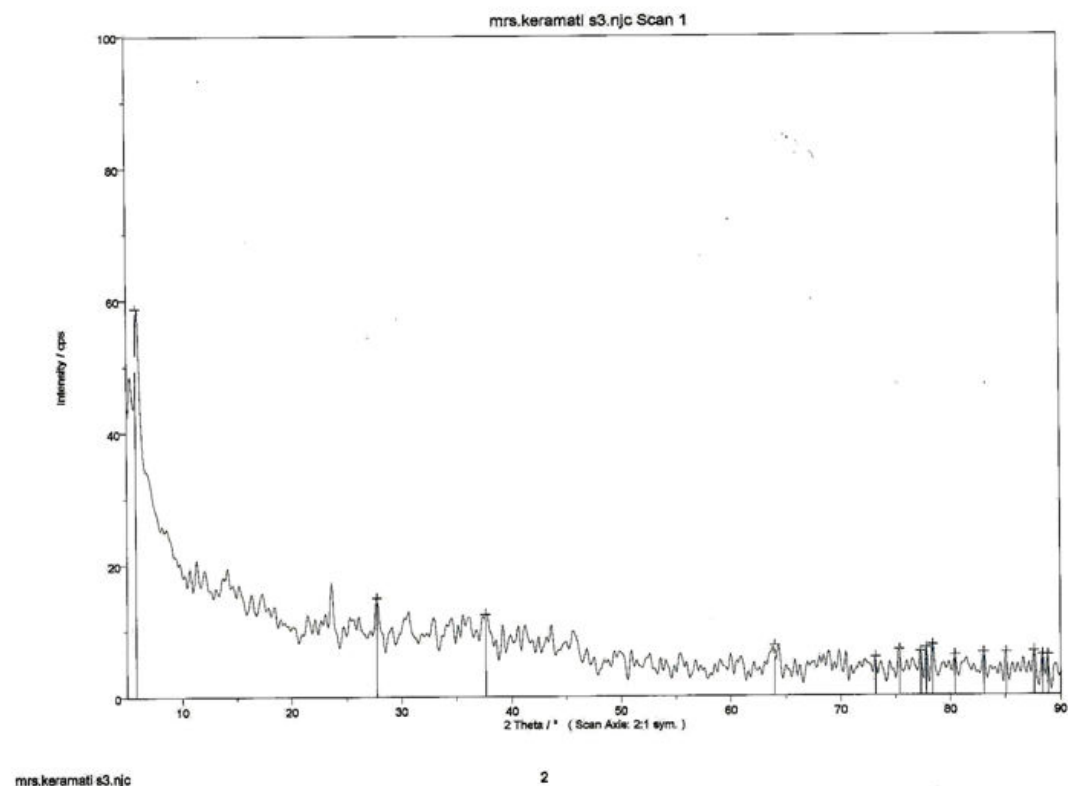
Jun-29-2008



۷. XRD پودر نمونه در سنتز ۲-۳ (I)

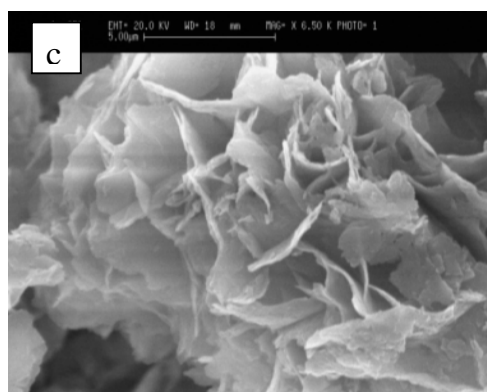
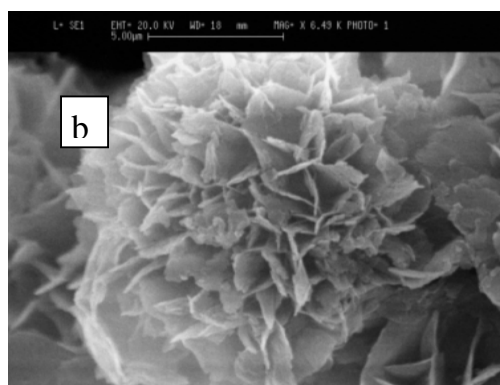
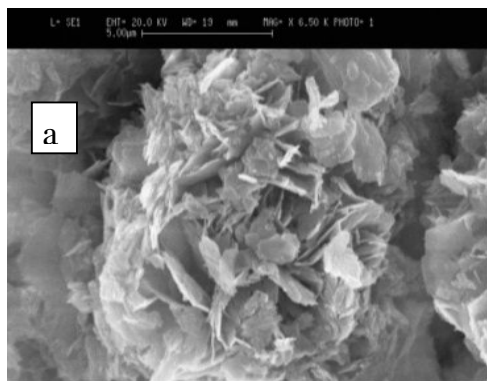


Jun-29-2009

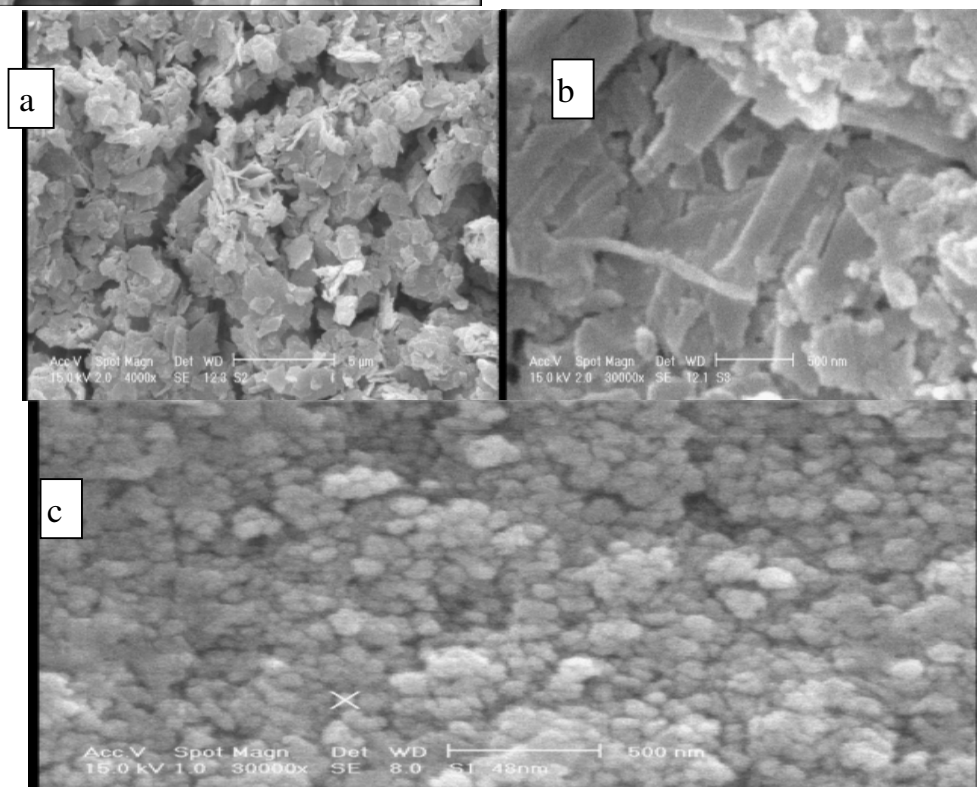


#### ۸. XRD پودر نمونه در سنتر ۲-۴

سطوح نمونه‌هایی که با میکروسکوپ الکترونی SEM بررسی می‌شوند باید دارای هدایت الکتریکی باشند. در این تحقیق چون نمونه‌های ما غیرهادی بودند، نمونه‌ها بر روی لایه نازکی از بستر طلا پوشیده شدند. تصویر SEM نمونه در شکل ۹ a نشان می‌دهد که ترکیب ساختاری لایه‌ای دارد. مقایسه تصاویر SEM نمونه در حضور سورفکتانت SDS و CTAB (شکل‌های ۹ b و c) با تصویر SEM نمونه بدون سورفکتانت (شکل ۹ a) نشان می‌دهد که در حضور سورفکتانت، نمونه ساختار منظم‌تری دارد. وقتی در سنتر نمونه، نسبت‌های مختلفی از فلز و لیگاند انتخاب شد، مقایسه تصاویر SEM آن‌ها مطابق شکل‌های ۱۰ a و b نشان داد که با تغییر این نسبت، شکل و نظم ذرات نمونه تغییر می‌کند. چنان که در شکل ۱۰ c مشخص است، ترکیبی که در حلال دی‌متیل سولفوکساید (DMSO) سنتز شده است، دارای ذرات کروی شکل است و اندازه رات نیز ۴۸ نانومتر شده است. در مقایسه با سنتری که در همان شرایط ولی با حلال آب انجام شده (شکل ۱۰ b) مشخص می‌شود که حلال می‌تواند عاملی تعیین کننده در مورفولوژی این ترکیب باشد.



شکل ۹. تصاویر SEM نمونه (a) بدون حضور سورفکتانت (b) در حضور سورفکتانت SDS و (c) در حضور سورفکتانت CTAB

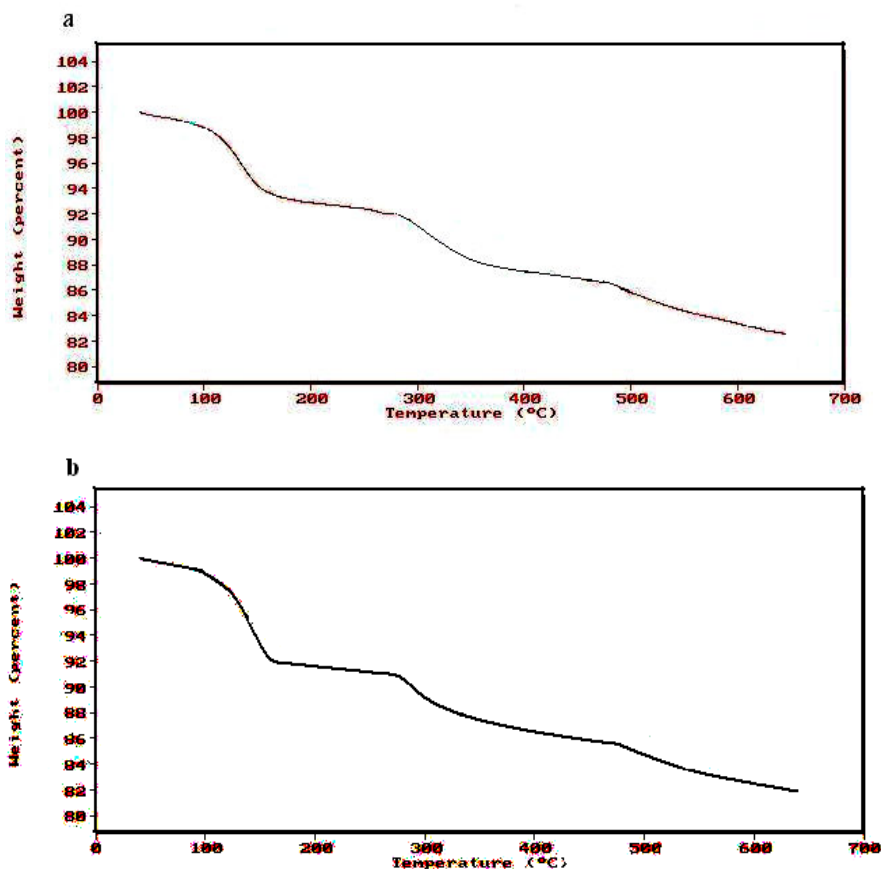


شکل ۱۰. تصاویر SEM نمونه (a) نسبت ۱:۲ فلز به لیگاند (b) نسبت ۱:۱ فلز به لیگاند و (c) با استفاده از حلال

DMSO

نمودارهای TGA کمپلکس‌ها که در شکل‌های ۱۱ a و b نشان داده شده است یک فرایند کاهش وزن چند مرحله‌ای را نشان می‌دهد. در دمای حدود  $100^{\circ}\text{C}$  حدوداً ۱۰٪ کاهش وزن داریم که می‌تواند مربوط به از دست دادن آب هیدراته یا آب به دام افتاده در حفره‌ها باشد. ساختار کریستالی کمپلکس باریم فسفونات در دمای حدود  $300^{\circ}\text{C}$  شروع به تجزیه شدن می‌کند که نشان دهنده پایداری کمپلکس تا دمای  $300^{\circ}\text{C}$  است.

با توجه به شکل‌های ۱۱ a و b در ۵، ۱۰ Rate تغییر زیادی در آنالیز گرمایی مشاهده نشد.



شکل ۱۱. TGA نمونه، (a) با Rate = 5 و (b) با Rate = 10

### جمع‌بندی

بمطور خلاصه در این تجربه، کمپلکس باریم فسفونات طی واکنش لیگاند  $\text{H}_2\text{L}$  و یون باریم با روش هیدروترمال در حضور سورفکتانت‌های SDS و CTAB تهیه شد. فاز کریستالی این کمپلکس، با آنالیز XRD مشخص شد و طیف IR و آنالیزهای EDAX و XRF وجود کریستال‌های باریم فسفونات را نشان دادند.

مورفولوژی کمپلکس، با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) بررسی شد و مشخص شد که کمپلکس ساختار لایه‌ای دارد. همچنین در این تجربه، اثر حلال روی مورفولوژی کمپلکس نیز بررسی شد و نشان داد حلال نقش تعیین کننده‌ای در مورفولوژی کمپلکس دارد. ضمن آن که در این تجربه، نانو ذرات کروی و میله‌ای شکلی نیز حاصل شد. پایداری گرمایی این کمپلکس نیز توسط آنالیز گرماسنجی وزنی (TGA) مشخص شد.

### منابع

1. M. Fujita, J. Y. Kwon, S. Washizu, "KOGuraMetal-Organic Frameworks as Adsorbents for Trapping and Preconcentration of Organic Phosphonates", *Chem.*, 79 (2007) 1290-1293.
2. J. S. Seo, D. Whang, H. Lee, I. Jun, S. J. Oh, J. Jeon Y. and K. Kim, "Mixed-solvothermal synthesis of hybrid nanostructures of alkaline earth phenylphosphonates", *Materials Letters* 61 (2007) 4980-4983.
3. S. Hasegawa, S. Horike, R. Matsuda, S. Furukawa, K. Mochizuki Y. Kinoshita, S. "Kitagawa Three-Dimensional Porous Coordination Polymer, Functionalized with Amide Groups Based on Tridentate Ligand: Selective Sorption and Catalysis", *J. Am. Chem. Soc.*, 129 (9) (2007) 2607-2614.
4. B. Gomez-Lor, E. Gutierrez-Puebla, M. Iglesias, M. A. Monge, C. Ruiz-Valero, N. Snejko, "Alkaline Earth Metal Organotriphosphonates: Inorganic-Organic Polymeric Hybrids from Dication-Dianion", *Association, Chem. Mater.* (2005) 836-838.
5. O. R. Evans, H. L. Ngo, W. Lin "MOFs as catalysts: Activity, reusability and shape-selectivity of a Pd-containing", *MOF Journal of Catalysis*, 250 (2007) 294-298.
6. M. Tada, Y. Iwasawa, "Calcification of synthetic polymers functionalized with negatively ionizable groups", *A critical review Reactive and Functional Polymers*, 67 (2007) 165-172.
7. G. Ferey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, A. Percheron-Guegan, "Fabrication and functions of surface nanomaterials based on multilayered or nanoarrayed assembly of metal complexes Coordination", *Chemistry Reviews*, 251 (2007) 2688-2701.
8. N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi Design, "Synthesis, and Properties of Inorganic and Hybrid Thin Films Having Periodically Organized Nanoporosity", *Chem. Mater.*, 20 (2008) 682-737.
9. J. L. Rowsell, O. M. Yaghi, "Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases", *Angew. Chem. Int. Edn* 44 (2005) 4670.

10. S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Seki, "Mix-Solvothermal Syntheses, Characterization, and Properties of New Zinc Diphosphonates with Zn-O-P Chains", *Layers, and 3D Frameworks Angew., Chem. Int. Edn.*, 39 (2000) 2081.
11. M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, "Room temperature synthesis of metal-organic frameworks", MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0 *Tetrahedron* 64 (2008) 8553-8557.
12. K. Seki, W. Mori, "Structure Determination of a Complex Tubular Uranyl Phenylphosphonate  $(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2 \cdot 2H_2O$ , from Conventional X-ray Powder Diffraction Data *Inorg.*", *Chem.*, 35 (1996) 1468-1473.
13. K. S. Min, M. P. Suh, "Hybrid inorganic-organic solids: an emerging class of nanoporous Catalysts", *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 6834.
14. O. M. Yaghi, H. Li, "Covalent Organic Frameworks as Exceptional Hydrogen Storage Materials", Published on Web 08/07 (2008).
15. L. Pan, D. H. Olson, L. R. Ciemmolonski, R. Heddy, J. Li, "Engineering coordination polymers towards applications", *The Royal society of chemistry* (2003) 2781-2804.
16. J. A. Rood, B. C. Noll, K. W. Henderson, "Metal organic frameworks (MOFs) as catalysts: A combination of  $Cu^{2+}$  and  $Co^{2+}$  MOFs as an efficient catalyst for tetralin oxidation", *Journal of Catalysis*, 255 (2008) 220-227.
17. S. Ma, X. S. Wang, E. S. Manis, C. D. Collier, H. C. Zhou, "Sn(IV) phosphonates as catalysts in solvent-free Baeyer-Villiger oxidations using  $H_2O_2$ ", *The Royal Society of Chemistry* (2008) 5556-5558.
18. R. Q. Snurr, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, "Au-Cu Alloy nanoparticles confined in SBA-15 as a highly efficient catalyst for CO oxidation", *The Royal Society of Chemistry Chem., Commun.*, (2008) 3187-3189.
19. K. Uemura, S. Kitagawa, M. Kondo, K. Fukui, R. Kitaura, "H-C Chang, T. Mizutani Functional Faceted Silver Nano-Hexapods: Synthesis, Structure Characterizations, and Optical Properties", *Chem. Mater.*, 20 (2008) 192-197.
20. K. S. Min and M. P. Suh, "Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds *The Royal Society of Chemistry*", *Chem., Soc., Rev.*, 34 (2005) 109-119.

21. D. N. Dybtsev, H. Chun, S. H. Yoon, D. Kim, K. Kim, "The first route to large pore metal phosphonates", *The Royal Society of Chemistry Chem. Commun.* (2006) 3305-3307.
22. D. Bradshaw, T. J. Prior, E. J. Cussen, J. B. Claridge, M. J. Rosseinsky, "Synthesis of thermally stable mesoporous titania nanoparticles via amine surfactant-mediated templating method *Materials*", *Chemistry and Physics* 96 (2006) 176-181.
23. T. Uemura, D. Hiramatsu, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa, "Surfactant-templated nanomaterials synthesis", *Journal of Colloid and Interface Science* 274 (2004) 355-364.
24. T. Uemura, S. Horike, S. Kitagawa, "Functional Faceted Silver Nano-Hexapods: Synthesis, Structure Characterizations", and Optical Properties *Chem., Mater.*, 20 (2008) 192-197.
25. T. Uemura, R. Kitaura, Y. Ohta, M. Nagaoka, S. Kitagawa, "The Importance of the CTAB Surfactant on the Colloidal Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods", *Langmuir*, 24 (2008) 644-649.
26. R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, S. Horike, M. Takata, "Structural Diversity and Polyttypism of Lead Phenylphosphonates", *BING-6 and BING-9 J. Am. Chem. Soc.*, 126 (2004) 14063.
27. S. L. James, "Enantioselective Esterification of Prochiral Phosphonate Pendants of a Polyphenylacetylene Assisted by Macromolecular Helicity", *Storage of a Dynamic Macromolecular Helicity Memory J. AM. CHEM. SOC.*, 127 (2005) 2960-2965.
28. J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, "Layered strontium phenylphosphonate: synthesis", thermal properties and crystal structure from X-ray powder diffraction data *Solid State Sciences* 4 (2002) 873-878.
29. Y. Kubota, M. Tanaka, T. C. Kobayashi, S. Kitagawa, "Corrugated, Sheet-Like Architectures in Layered Alkaline-Earth Metal R,S-Hydroxyphosphonoacetate Frameworks" Applications for Anticorrosion Protection of Metal Surfaces *Chem. Mater.*, 20 (2008) 4835-4846.
30. A. Y. Robin, K. M. Fromm, "Fabrication and functions of surface nanomaterials based on multilayered or nanoarrayed assembly of metal complexes *Coordination*", *Chemistry Reviews* 251 (2007) 2688-2701.
31. A. V. K. Ariga, J. P. Hill, T. Mori, "Chemistry and application of flexible porous coordination", *polymers Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9 (2008) 014108.

32. X. M. Chen, M. L. Tong, "On the crystal structures and magnetism of some hybrid organic-inorganic metal organophosphonates", *Inorganica Chimica Acta* 361(2008) 3785-3799.
33. E-Y. Choi, K. Park, C-M. Yang, H. Kim, J-H. Son, S. W. Lee, Y. H. Le, D. Min, Y-U. Kwon, "Preparation of pyrenebutyric acid-modified magnesia-zirconia stationary phases using phosphonate as spacers and their application to the separation of fullerenes", *Analytica Chimica Acta* 559 (2006) 79-88.
34. V. C. Menon, S. Komarneni, "Capillary electrophoretic separation and kinetic study of inert copper(II) complexes of 1, 8-bis(methylphosphonate) derivative of cyclam", *Polyhedron* 25 (2006) 1884-1892.
35. U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre, "Synthesis of inorganic nanomaterials", *The Royal Society of Chemistry* (2007) 3728-3749.
36. B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Bockrath, W. Lin, "Inorganic-organic hybrid compounds: Synthesis and characterization of three new metal phosphonates with similar characteristic structural features", *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 145-155.
37. X. L. Hong, Y. Z. Li, H. Hu, Y. Pan, J. Bai, X. Z. You, "Single crystals of calcium and strontium phenylphosphonate grown via hydrothermal crystallization", *Cryst., Growth Des.* 6 (2006) 1221.
38. X-L. Wang, C. Qin, E-B. Wang, L. Xu, Z-M. Su, C-W. Hu, "The Importance of the CTAB Surfactant on the Colloidal Seed-Mediated Synthesis of Gold Nanorods", *Langmuir*, 24 (2008) 644-649.
39. S. Horike, D. Tanaka, K. Nakagawa, "Kitagawa Identical experimental procedures are followed for the synthesis of all four metal", phosphonates, *J. Am., Chem. Soc.* (2007) 2607-2614.
40. A. Sharath Kirumakki, Z. A. Sandani Samarajeewa, W. A. Robert Harwell, W. A. Atashi Mukherjee, H. Rolfe, Herberb, A. Abraham Clearfield, "Pore surface engineering of microporous coordination polymers The Royal Society of Chemistry", *Chem. Commun* (2006) 701-707.