

**MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİ İLE
VANADYUMUN PİRAZİN-2 KARBOKSİLİK
ASİTLE OLUŞTURDUĞU BİLEŞİĞİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Özlem YAKUT

**DANIŞMAN
Doç. Dr. Sabri ÇEVİK
KİMYA ANABİLİM DALI**

Haziran, 2012

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİ İLE VANADYUMUN PİRAZİN-2
KARBOKSİLİK ASİTLE OLUŞTURDUĞU BİLEŞİĞİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Özlem YAKUT

DANIŞMAN

Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran 2012

TEZ ONAY SAYFASI

Özlem YAKUT tarafından hazırlanan “Mikrodalga Sentez Yöntemi ile Vanadyumun Pirazin-2 karboksilik Asitle Oluşturduğu Bileşiğin Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 25/06/2012 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

Başkan: Doç. Dr. Musa SARI
Gazi Üniversitesi, Eğitim Fakültesi,

İmza

Üye: Doç. Dr. Hakan DAL
Anadolu Üniversitesi, Fen Fakültesi,

İmza

Üye: Doç. Dr. Sabri ÇEVİK
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,

İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../...../..... tarih ve
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Enstitü Müdürü
Prof.Dr. Mevlüt DOĞAN

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

11/ 07 / 2012

Özlem YAKUT

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİ İLE VANADYUMUN PİRAZİN-2 KARBOKSİLİK ASİTLE OLUŞTURDUĞU BİLEŞİĞİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Özlem YAKUT

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

Bu araştırmanın temel amacı, vanadyum ve kadmiyum bileşiklerinin, oksijen ve/veya azot grupları içeren ligantlarla etkileştirilerek, açık çerçeveli yapılar içeren yeni koordinasyon bileşikleri sentezlenmesi ve karakterize edilmesi olarak belirlenmiştir. Ancak, yukarıda belirtilen nitelikteki ligantlarla yapılan hidro/solvotermal sentez yöntemi içeren çalışmalarda ya ligantlar parçalanmış ya da vanadyumun çok çekirdekli küme anyonları oluşmuştur. Bu sebeple daha yumuşak reaksiyon koşulları içeren mikrodalga sentez yöntemine odaklanılmıştır.

Bu çalışmaya konu olan bileşik $[VO(C_4H_3(COO)N_2)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ daha önce 2007 yılında Doç. Dr. Sabri ÇEVİK'in danışmanlığında yüksek lisans öğrencisi Bihter ŞAŞMAZ tarafından sentezlenmiştir (Şaşmaz 2009). Bu bileşiğin sentezini ve karakterizasyonunu içeren makale, 2011 yılında Journal of Chemical Crystallography'de yayınlanmıştır (Cevik 2011). Bu bileşik hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilen süzüntüden 70 gün sonra, % 9 verimle elde edilmiştir. Bu çalışmada mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak, yeni vanadyum pzc kompleks bileşikleri sentezlenmek istenirken, %50 verimle $[VO(C_4H_3(COO)N_2)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ bileşiği elde edilmiştir. Bu bileşiğin fiziksel özellikleriyle beraber IR spektrumunu, elementel analiz (C,H,N,S), TGA, manganometrik titrasyon ve oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçüm sonuçlarını hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen bileşikle karşılaştırılarak

karakterize edilmiştir. Sonuç olarak her iki sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin aynı bileşik olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca mikrodalga sentez tekniğinin reaksiyon süresini ve verimini önemli ölçüde etkilediği gözlenmiştir.

2012, xii + 49 sayfa

Anahtar Kelimeler: Vanadyum, Mikrodalga Sentez, Karakterizasyon, Pirazin karboksilik asit.

ABSTRACT

M.Sc Thesis

THE MICROWAVE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF VANADIUM COMPLEX CONTAINING PYRAZINE-2-CARBOXYLATE LIGAND

Özlem YAKUT

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Sabri CEVIK

The main goal of this work is determined as synthesis and characterization of novel coordination compounds of vanadium and cadmium metals. Compounds of these metals were tried to incorporate with ligands containing oxygen and/or nitrogen groups to form coordination polymers with open-framed structures. However, in the hydro/solvothermal reaction conditions, the ligands used in this work were decomposed or polyoxometalate clusters were formed. For this reason, hydro/solvothermal synthetic methods were changed with microwave synthetic method to provide softer reaction conditions.

The compound, $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was synthesized and characterized by former graduate student, Bihter ŞAŞMAZ, of Assoc. Prof. Sabri ÇEVİK (Şaşmaz 2009). The synthesis and characterization of this compound was published in Journal of Chemical Crystallography (Cevik 2011). The compound was obtained by 9% yield from the filtrate after 70 days by using the hydrothermal synthetic method. In this work, the compound was obtained by 50% yield from the filtrate after 3 days by using the microwave synthetic method. The compound prepared with microwave synthetic method was compared with compound prepared with hydrothermal synthetic method by using the results obtained by elemental analysis, IR spectroscopy, TGA, manganometric titration and the room temperature magnetic susceptibility measurements. As a result, same compound can be prepared by both synthetic methods and the microwave

synthetic method has potential for preparation of coordination compounds and advantages due to providing soft reaction conditions.

2012, xii + 49 pages

Key Words: Vanadium, Microwave Synthesis, Characterization, Pyrazinecarboxylic acid.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Do. Dr. Sabri ÇEVİK yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuŐtur.

Bilgi ve tecrübeleriyle beni yönlendiren, yüksek lisans öğrenimim boyunca desteğini benden esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Sabri ÇEVİK' e teŐekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim boyunca ders aldığım, desteğini gördüğüm, Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinin hepsine teŐekkürlerimi sunarım.

Tezime olan katkılarından dolayı Doç. Dr. Musa SARI' ya ve Doç. Dr. Hakan DAL 'a teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım sırasında katkılarından dolayı arkadaşlarım Mürüvvet DÜZ, iđdem KORKMAZ' a ve can dostum Hayriye AKIROđLU' na teşekkür ederim.

Tüm yaŐantım boyunca maddi, manevi desteklerini esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Özlem YAKUT
AFYONKARAHİSAR, 2012

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLER	vi
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
RESİMLER DİZİNİ	xii
1. GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER.....	1
1.1 Mikrodalga nedir?	1
1.2 Mikrodalga kullanımının gelişimi	2
1.3 Mikrodalga madde etkileşimi	3
1.4 Mikrodalga ısıtmanın mekanizması	5
1.5 Kimyasal sentezde kullanılan mikrodalga cihazları	7
1.6 Mikrodalga ile sentez yöntemleri	11
1.7 Geleneksel sentez ve tasarım yöntemlerinin mikrodalga sentez yöntemiyle karşılaştırılması.....	15
1.8 Mikrodalga sentezi yöntemiyle sentezlenen bazı kompleks bileşikler	17
1.9 Anorganik–organik polimerik koordinasyon bileşikleri	21
1.10 Anorganik–organik moleküler koordinasyon bileşikleri	24
1.11 Vanadyum moleküler kompleks bileşiklerinin önemi	25
1.12 Bu çalışmada kullanılan ligand pirazin-2-karboksilik asit (pzc)	26
1.13 Bu çalışmanın amacı	26
2. MATERYAL ve METOT.....	29
2.1 Karakterizasyon Teknikleri.....	29
2.2 Deneysel Kısım.....	29
2.2.1 Materyaller ve Cihazlar.....	29

2.2.2 [VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O Bileşiğin Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Eldesi.....	31
2.2.3 [VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O Bileşiğin Mikrodalga Sentez Yöntemiyle Eldesi.....	31
3. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	32
3.3.1 Fiziksel Özellikleri.....	32
3.3.2 Infrared Spektroskopisi Sonuçları.....	32
3.3.3 Termogravimetrik Analiz Sonuçları.....	32
3.3.4 Elementel Analiz Sonuçları.....	36
3.3.5 X-Işınlar Kırınım Deseni Çekimi (XRD toz) ve Teorik X-Işınları Kırınım Deseni Sonuçları.....	36
3.3.6 Manganometrik Titrasyon Sonuçları ve Oda Sıcaklığı Manyetik Susebtibilite Sonuçları.....	36
4. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	38
5. KAYNAKLAR.....	40
6. ÖZGEÇMİŞ.....	49

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

°C	Santigrad
g	Gram
eV	Elektrovolt
ml	Mililitre
mmol	Milimol
V	Hacim
ϵ	Dielektrik sabiti

Kısaltmalar

GHz	Gigahertz
XRD	X-Işınlar Kırınım Deseni
TGA	Termogravimetrik Analiz
IR	Infra Red Spektroskopisi
AÇMO	Açık Çerçevesel Metal Organik

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.1	Elektromanyetik spektrum..... 1
Şekil 1.2	Bir elektromanyetik ışının bileşenleri..... 5
Şekil 1.3	Elektrik alanın dipollerin karşılıklı yönlenmesine etkileri: (a) Elektrik alan yokken, (b). Sürekli bir elektrik alanının varlığında (c) Yüksek frekanslı değişen bir elektrik alan varlığında..... 5
Şekil 1.4	150 W'lık mikrodalga enerjiye maruz bırakılan dioksan ve suyun sıcaklık artışları..... 6
Şekil 1.5	Bir çözeltideki yüklü parçacıkların elektrik alanını takip etmesi..... 7
Şekil 1.6	150 W'lık mikrodalga enerjisi altında saf su ve musluk suyunda meydana gelen sıcaklık artışları..... 7
Şekil 1.7	Ev tipi bir mikrodalga fırının iç yapısı..... 8
Şekil 1.8	Mikrodalga reaktör teknolojisi örnekleri..... 9
Şekil 1.9	Sabit duran dalga deseni..... 9
Şekil 1.10	Bir tek-mod mikrodalga sistemi..... 10
Şekil 1.11	Çoklu-Mod mikrodalga reaktör..... 11
Şekil 1.12	150 W'lık mikrodalga enerjisine maruz bırakılan etanol ve asetondaki sıcaklık artışı 12
Şekil 1.13	Geleneksel ısıtma ile mikrodalga ısıtmanın karşılaştırılması a) Geleneksel ısıtma, b) Mikrodalga destekli ısıtma yöntemi..... 16
Şekil 1.14	Dikarboksilat çapraz köprülü siklam ligandından In(III) kompleksinin oluşumu reaksiyonu..... 17
Şekil 1.15	Dikarboksilat çapraz köprülü siklam ligandından In(III) kompleksinin klorür tuzunun oluşumu reaksiyonu..... 18

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 1.16	Dikarboksilat çapraz köprülü siklam ligandından Cu(II) kompleksinin oluşumu reaksiyonu..... 18
Şekil 1.17	1,4,5,8,9,12-Hekzaazatriphenilen (Hat) ligandı..... 19
Şekil 1.18	[Ru(Hat) ₃] ²⁺ kompleksi iyonun sentez reaksiyonu..... 19
Şekil 1.19	Renyum(I) trikarbonil komplekslerinin yaygın geometrisi..... 20
Şekil 1.20	4-[4,6-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,3,5-triazin-2-yl] N,Ndiethyl-benzenamine (Ptb) ligandı..... 20
Şekil 1.21	Ptb ligandı ve penta karbonil kloro renyum (I)' in eşit molar miktarı ile elde edilen ürünler a)fac-[RePtb(CO) ₃ Cl] ve b) [Re ₂ Ptb(CO) ₆ Cl ₂]..... 21
Şekil 1.22	a) 9S3 ligandı b) [Ru(9S3)(DMSO)Cl ₂] kompleks bileşiği 21
Şekil 1.23	Pirazinkarboksilik asidin yapısı..... 27
Şekil 1.24	Pirazinkarboksilat ligantının a) İki dişli (iki M-O) b) Üç dişli (iki M-O ve MN) c) Üç dişli (iki M-O ve M-N) d) İki dişli (M-O ve M-N) olarak metale bağlanma biçimleri..... 27
Şekil 3.1	[VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O Bileşiğinin a) Kristal yapısı b) Moleküldeki atomların etiketlenmiş gösterimi c) Birim hücre içeriği (Mercury yazılımı) 33
Şekil 3.2	[VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O bileşiği için IR spektrumlarının karşılaştırılması (Kırmızı: mikrodalga yoluyla sentezlenen; Siyah: hidrotermal sentez yoluyla sentezlenen)..... 34
Şekil 3.3	[VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O bileşiği için TGA termogramların karşılaştırılması (Kırmızı: mikrodalga yoluyla sentezlenen; Mavi: hidrotermal sentez yoluyla sentezlenen)..... 35
Şekil 3.4	[VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·H ₂ O bileşiği için XRD toz kırınım desenleri (Siyah hidrotermal sentez yoluyla sentezlenen; Mavi mikrodalga yoluyla sentezlenen)..... 37

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1 Mikrodalga frekans bantları	2
Çizelge 1.2 Işın tiplerinin karşılaştırılması.....	4
Çizelge 1.3 Bağ enerjilerinin karşılaştırılması.....	4
Çizelge 1.4 Bazı çözücülerin dielektrik sabitleri ve $\tan \delta$ değerleri.....	13
Çizelge 1.5 Ru(9S3)(DMSO)Cl ₂ kompleksinin 50 °C'deki mikrodalga sentezinde reaksiyon süreleri ve verimi.....	22
Çizelge 1.6 Ru(9S3)(DMSO)Cl ₂ kompleksinin mikrodalga sentezinde beş dakika reaksiyon süresinde farklı sıcaklıklardaki verimleri....	22
Çizelge 3.1 [VO(C ₄ H ₃ (COO)N ₂) ₂ (H ₂ O)]·2H ₂ O bileşiği için elementel analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....	36

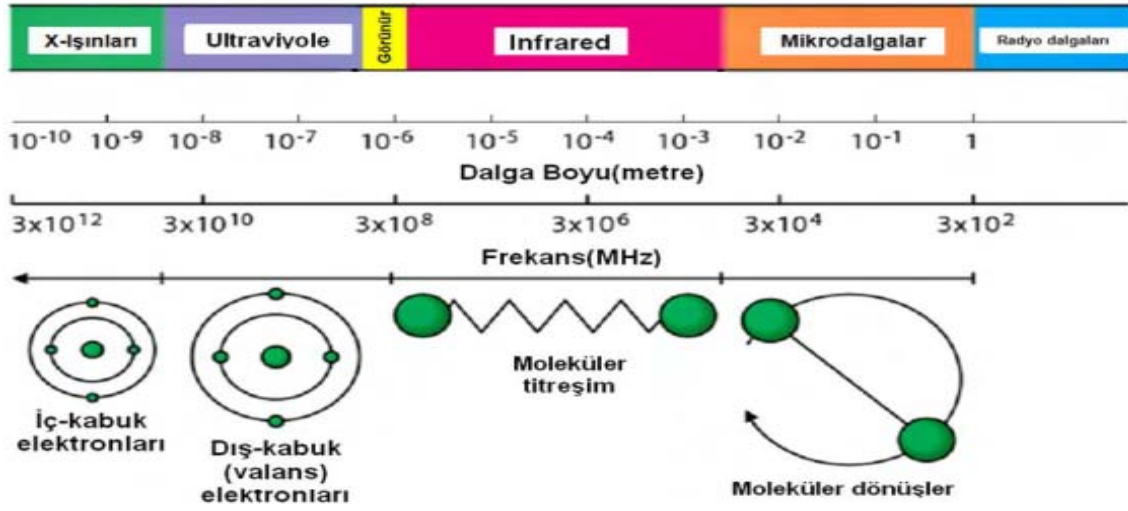
RESİMLER DİZİNİ

	Sayfa
Resim 1.1 Özel tasarım mikrodalga reaksiyon kabının parçaları	30

1. GİRİŞ VE GENEL BİLGİLER

1.1 Mikrodalga nedir?

Elektromagnetik spektrumda mikrodalga bölgesi, Şekil 1.1 de gösterildiği gibi infrared ve radyo dalgaları arasında kalan bölgedir. Bu aralık 0.01-1 m dalga boyuna karşılık 30-0.3 GHz arasında değişen frekansa sahiptir (Zhao and Yan 2011).



Şekil 1.1. Elektromanyetik spektrum

Mikrodalga, elektrik ve manyetik alan bileşenleri içeren elektromanyetik dalgadır. Elektromanyetik dalgaların sınıflandırılmasında, belirli bir frekans grubu mikrodalga bandını oluşturmaktadır (Başarır 2006).

İletişim amaçlı kullanılan, en düşük mikrodalga frekans aralığı (L bandı) iken, spektrumdaki en yüksek frekans aralığı (W bandı) ise spektroskopi gibi analitik tekniklerde kullanılmaktadır. Mikrodalga frekans aralığı 30 GHz ötesinde, radyo frekans aralığıyla örtüşmektedir. Endüstriyel uygulamalarda 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz ve 24,124 GHz frekanslarından yararlanılmaktadır. Laboratuvar reaksiyonlarında ise 2,45 GHz frekansı tercih edilmektedir (Thostenson and Chou 1999, Başarır 2006).

Mikrodalgalar ultraviyole ve görünür ışının aksine, kimyasal reaksiyonları doğrudan elektromanyetik enerji absorpsiyonu ile uyarmaz. Çizelge 1.1'de gösterilen bilgiler

ışığında, 2.45 GHz (0.0016 eV) frekanstaki mikrodalga fotonun enerjisinin moleküler bağları kırmak için çok düşük olduğu açıkça görülmektedir (Zhao and Yan 2011).

Çizelge 1.1 Mikrodalga frekans bantları (Başarır 2006).

Bantlar	Frekans (GHz)
L	1-2
S	2-4
C	4-8
X	8-12
KU	12-18
K	18-26
KA	26-40
Q	30-50
U	40-60
V	46-56
W	56-100

1.2. Mikrodalga Kullanımının Gelişimi

Mikrodalga ilk olarak 1946 yılında, bir ısıtma yöntemi olarak keşfedilmiştir. Bu keşif Dr. Percy Le Baron Spencer'in magnetron denen yeni bir vakum tüpü için yaptığı iletken laboratuvar testleri sırasında, kazayla cebindeki mikrodalga radyasyonuna maruz kalan şekerlemenin ısındığını fark etmesi ile olmuştur. 1947 yılında ise ilk ticari ev mikrodalga fırını geliştirilmiştir (Efil 2010).

Mikrodalga teknolojisinin kimyada kullanımı 1970'lerin sonundan bu yanadır. Organik kimyada kullanılması ise 1980'li yıllardan sonra mümkün olmuştur. Mikrodalga teknolojisinin bu yavaş gelişimi mikrodalga dielektrik ısıtma sistemini anlama zorluğuna, güvenlik unsurlarının sağlanamamasına ve üretime bağlı kontrol eksikliğine bağlanmıştır (Kappe 2003).

Kimyasal sentezlerde mikrodalganın ilk denemesi 1986 yılında Robert Gedye, George Majetich ve Raymond Giuere tarafından yapılmıştır. Geleneksel ısıtma yöntemleri yerine mikrodalga ısıtma yöntemini kullanarak reaksiyonların daha hızlı gerçekleşmesi sağlanmıştır (Larhed and Hallberg 2001, Meriç 2006, Terova 2008, Efil 2010).

Güvenlik sorunları aşılmış kimyasal reaksiyonlar için özel tasarlanmış mikrodalga cihazların bilim insanlarının hizmetine sunulmasıyla ve çözücüsüz reaksiyon tekniklerinin gelişmesiyle, 1990'ların ortasından bu yana, organik sentezlerde bu yöntem kullanılarak yapılan bilimsel çalışmaların sayısında önemli derecede artış görülmüştür. Hızlı ısıtma sağlaması, seçici ürünlerin elde edilebilmesi, verimin yüksek olması ve reaksiyon kabı ile enerji kaynağı arasında temasın bulunmaması mikrodalga fırınların organik sentezler için kullanımını oldukça elverişli hale getirmiştir (Stadler *et al.* 2002, Kappe and Stadler 2005, Efil 2010).

1.3 Mikrodalga madde etkileşimi

Mikrodalgayla etkileşimine göre maddeler şöyle sınıflandırılabilir:

Mikrodalgaya karşı geçirgen olan maddeler: Geçirgen maddeler iyi yalıtkanlardır. Çünkü mikrodalga enerjii geçirirler ve ısınmazlar. Teflon oldukça inert olduğu için mikrodalga sistemlerde reaksiyon kabı olarak yaygın şekilde kullanılan geçirgen bir materyaldir. Teflondan başka, polistiren, cam, seramik, kağıt ve plastik malzemeler mikrodalgalara karşı geçirendir (Park *et al.* 2004).

Mikrodalgayı yansıtan maddeler: Pirinç gibi dökme metal ve alaşımlar iyi iletkenlerdir. Çünkü onlar ısınmazlar, ancak mikrodalga enerjii yansıtırlar (Rao *et al.* 1999).

Mikrodalgayı soğuran (absorbe eden) maddeler: Mikrodalga soğurucu maddeler, su gibi polar maddeler olup mikrodalga ışınlarını soğurarak ederek hızlıca ısınırlar. Mikrodalga kimyası sadece mikrodalga ışımasını soğuran eden maddelerle ilgilendir. Mikrodalga enerjinin ısıya dönüşümü maddenin polarlığıyla doğrudan ilgilidir. Bundan dolayı mikrodalga ışımayla organik sentez reaksiyonları polar moleküllere sahip bileşiklerle gerçekleştirilir (Kahriman 2011).

Bir kimyasal bağa ait enerji değeri 80 kJ/mol'den 1100 kJ/mol'e kadar uzanabilir. Ancak genel olarak bu değerler 200-300 kJ/mol arasında kalır. Mikrodalga fotonlarının enerjisi ise 0,123 kJ/mol kadardır (Çizelge 1.2). Çizelge 1.3' de bazı kimyasal bağ enerjii

değerleri verilmiştir. Bu tablodan anlaşılacağı gibi, mikrodalgaların 0,123 kJ/mol olan enerjisi yapıyı direk etkileyemez, iyonlaştıramaz ve kimyasal bağları kıramaz. Dolayısıyla 2450 MHz'lik frekans ile sadece moleküllerdeki dönme hareketleri etkilenebilir. Ancak bu frekansta mikrodalgalar çalışılan kimyasallar içerisinde kolayca ilerleyebilir. Kimyasal reaksiyonun unsurları mikrodalga enerjisini soğurduğunda (absorbe ettiğinde), soğurmayı yapan moleküllerin sadece kinetik enerjileri artar. Böylece aktivasyon enerji engelini aşmak için gereken enerji sağlanmış olur ve reaksiyon gerçekleşebilir (Saral 2007).

Çizelge 1.2 Işın tiplerinin karşılaştırılması

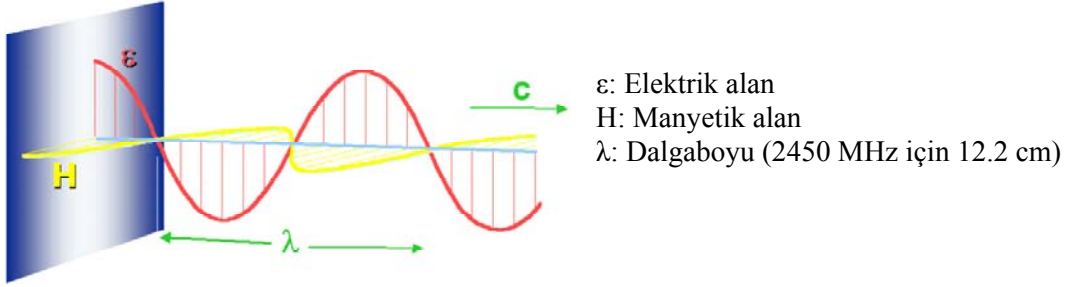
Işın tipi	Frekans (MHz)	Kuantum enerjisi (kJ/mol)
Gama ışınları	$3,0 \times 10^{14}$	$1,2 \times 10^8$
X-ışınları	$3,0 \times 10^{13}$	$1,2 \times 10^7$
Ultraviyole	$1,0 \times 10^9$	398
Görünür ışık	$6,0 \times 10^8$	243
İnfrared	$3,0 \times 10^6$	1,2
Mikrodalga	2450	0,123
Radyo dalgaları	1	$3,8 \times 10^{-7}$

Çizelge 1.3 Bağ enerjilerinin karşılaştırılması

Kimyasal Bağ Tipi	Kimyasal Bağ Enerjisi (kJ/mol)
H-OH	502
H-CH ₃	435
H-NHCH ₃	385
H ₃ C-CH ₃	368
PhCH ₂ -COOH	230
Hidrojen bağı (su)	200
V-V	242
V-Cl	477
V-Br	439
V-C	469
V-O	644

1.4. Mikrodalga ısıtmanın mekanizması

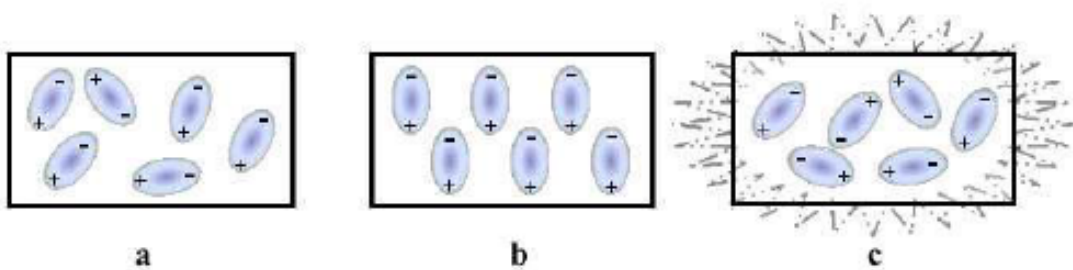
Mikrodalga ışınım, bütün elektromanyetik ışınmalarda olduğu gibi elektrik ve manyetik alan olmak üzere birbirine dik iki bileşene sahiptir (Şekil 1.2). Dielektrik ısıtmadan sorumlu olan elektrik alan bileşeni olup, bu bileşen mikrodalga enerjisini absorplayıcı maddelerle etkileşerek maddelerin ısınmasını sağlar (Ertürk 2007).



Şekil 1.2. Bir elektromanyetik ışının bileşenleri

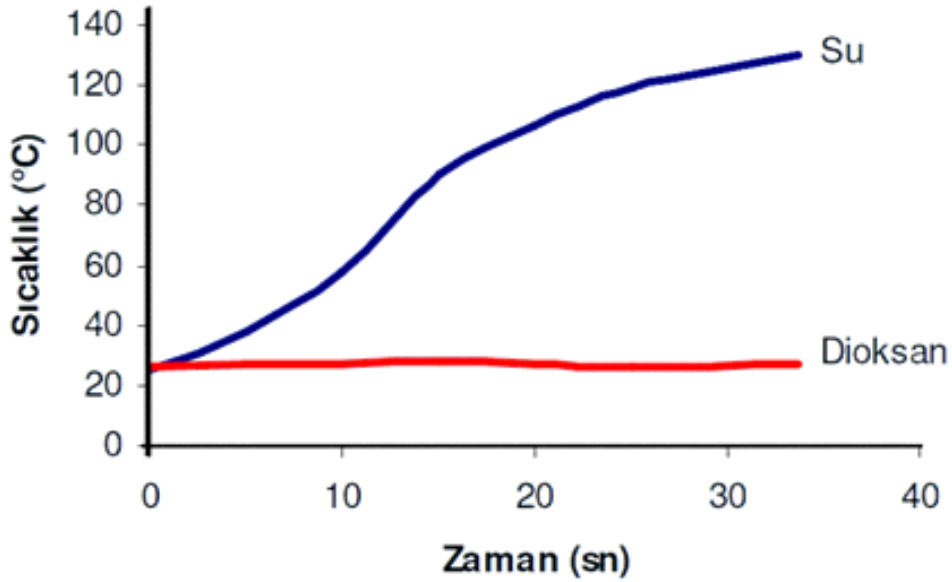
Bir maddeye mikrodalgalarla enerji transferi iki mekanizma ile açıklanmaktadır. Bunlar; dipol dönme ve iyonik iletimdir. (Zhao and Yan 2011).

Dipol Dönme: Polar moleküllerde oluşan ısıtma mekanizması dipolar polarizasyondur. Uygun frekanstaki elektromanyetik alanda, polar moleküller alanı takip etmeye ve kendilerini alanla birlikte bir faz içinde düzene sokmaya çalışırlar (Şekil 1.3). Bununla birlikte, moleküller arası kuvvetler sebebiyle, polar moleküller tembellik gösterip alanı takip edemezler. Bu nedenle parçacıkların düzensiz hareketi ve bu düzensiz etkileşim ısının oluşmasını sağlar (Başarı 2006).



Şekil 1.3 Elektrik alanın dipollerin karşılıklı yönlenmesine etkileri: a) Elektrik alan yokken, b) Sürekli bir elektrik alanının varlığında c) Yüksek frekanslı değişen bir elektrik alan varlığında (Ertürk 2007).

Şekil 1.4’de görüldüğü gibi aynı mikrodalga şartlarına maruz bırakılan dioksan ve su, farklı ısınma eğrileri vermiş olup dioksanın mikrodalga enerjiyi absorblamak için gerekli dipolar karaktere sahip olmaması ısınmasını engellemiş, suyun ise yüksek dipol momenti ise hızlıca ısınmasına neden olmuştur (Lindström *et al.* 2001).

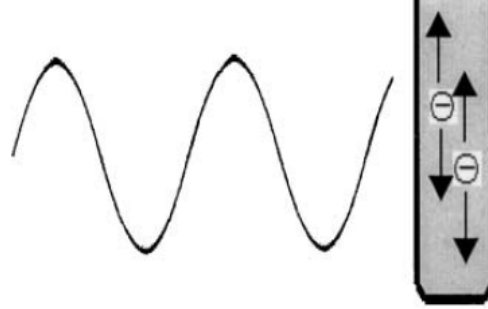


Şekil 1.4 150 W’lık mikrodalga enerjiye maruz bırakılan dioksan ve suyun sıcaklık artışları (Lindström *et al.* 2001).

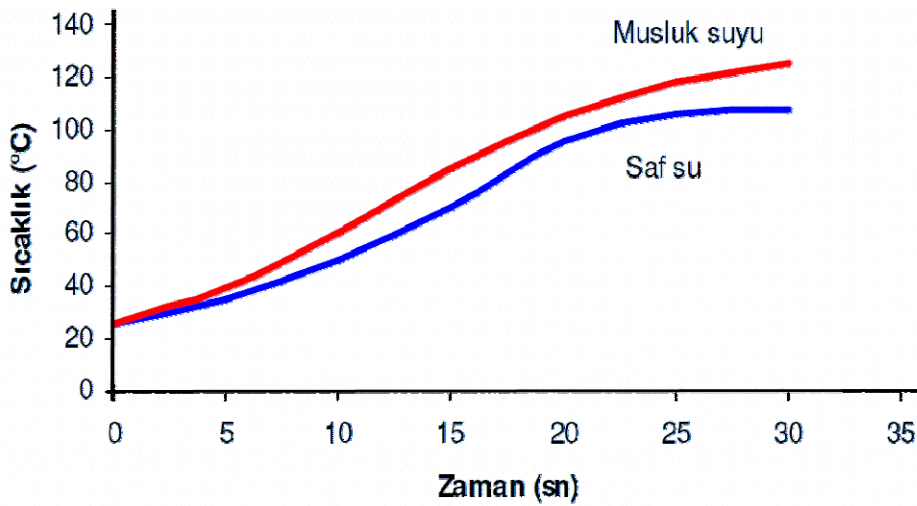
İyonik iletim: İletme mekanizması, elektrik akımına olan direnç sayesinde ısıtmadır. Elektromanyetik alan bir iletkendeki ya da çözeltideki iyon ve elektronların salınım yapmasına ve elektrik akımına neden olur (Şekil 1.5). Bu akım iç direnç ile karşı karşıya kalır ve iletken ısınır. Isı oluşturma kapasitesine bakıldığında iletme mekanizması, dipolar polarizasyon mekanizmasına göre çok daha kuvvetli etkileşime sahiptir (Lindström *et al.* 2001).

Bu yöntemin ana sınırlanması, yüksek iletken materyallere uygulanamamasıdır. Bu tip materyaller üzerlerine düşen enerjinin çoğunu yansıtırlar. Eğer saf su ve musluk suyu sırasıyla basit bir mikrodalga cihazında belirli bir enerjide ve belirli bir zaman da ısıtılırsa, yüklü tanecikler uygulanan elektriksel alanın etkisinde kalır ve musluk suyunun ulaşabildiği son sıcaklık saf suya göre daha yüksek olur (Şekil 1.6). Bu durum musluk suyu içerisindeki iyonik türlerin mikrodalgaın elektriksel alan bileşeni ile daha

verimli etkileşimi sonucu, iyonik iletim yoluyla daha etkili ısınmalarından kaynaklanmaktadır (Lindström *et al.* 2001).



Şekil 1.5 Bir çözeltideki yüklü parçacıkların elektrik alanını takip etmesi (Lindström *et al.* 2001).



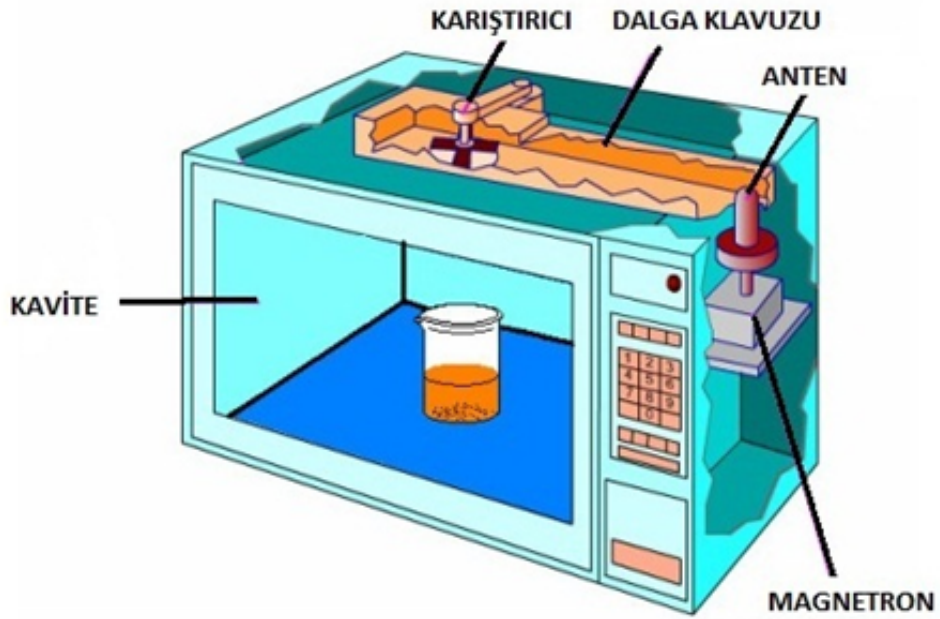
Şekil 1.6. 150 W'lık mikrodalga enerjisi altında saf su ve musluk suyunda meydana gelen sıcaklık artışları.

1.5. Kimyasal sentezde kullanılan mikrodalga cihazları

Bir mikrodalga fırın magnetron, dalga klavuzu, mod karıştırıcısı ve kavite adı verilen bölümlerden meydana gelir (Şekil 1.7). Magnetron, 60 Hz'lik elektrik enerjisini mikrodalga enerjiye çeviren bir vakum tüpüdür. Bir anoda ve bir de direkt ısınan katoda sahiptir. Katot ısındığında elektronlar serbest kalıp anoda giderler. Anot çok sayıda küçük oyuktan meydana gelir. Bu oyukların her biri bir elektrik devresi olarak davranır.

Bu sayede anot yardımıyla çok güçlü bir manyetik alan oluşturulur. Bu manyetik alan katottan anoda doğru gelen elektronların yönünü değiştirir. Sapan elektronlar oyuklardan geçtiğinde bir yük meydana getirir. Birbirlerine tel şeritlerle bağlanan oyuklar arasında mikrodalga enerji meydana gelir. Oluşan elektromanyetik enerji dalga klavuzuna gönderilir. Dalga klavuzu metalden yapılmış dikdörtgen bir kanaldır (Saral 2007).

Yansıtıcı duvarları sayesinde magnetron, gelen mikrodalgaları kavite adı verilen ısınmanın gerçekleşeceği fırın boşluğuna gönderir. Mod karıştırıcısı ise döner pervane sistemi ile kaviteye gidecek ışınların, kavite içinde homojen şekilde dağılımını sağlar (Park *et al.* 2004, Ertürk 2007).



Şekil 1.7 Ev tipi bir mikrodalga fırının iç yapısı (Park *et al.* 2004).

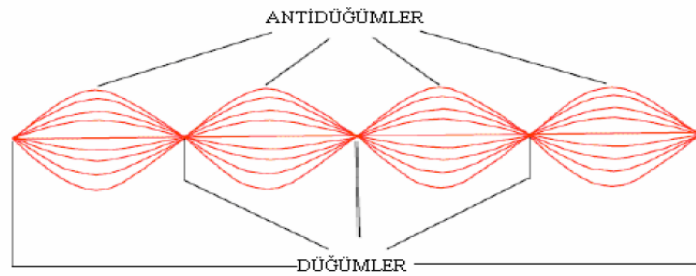
Mikrodalga ile organik sentezde ilk denemelerin büyük bir bölümü ev tipi mikrodalga fırınlarda yapılmasına karşın, günümüzde sentez amaçlı özel tasarlanmış cihazlar kullanılmaktadır (Şekil 1.8). Mevcut mikrodalga cihazlarının çoğunda manyetik karıştırıcı, fiber optik kablolar ile reaksiyon karışımının doğrudan sıcaklık kontrolü, mikrodalga güç verimini düzenleyici ve sıcaklık/basınç kontrolü sağlayan donanımlar ve bu donanımların bilgisayar kontrollü çalışmasını sağlayan yazılımlar bulunmaktadır.

(Kappe and Stadler 2005). Sentezler için özel olarak geliştirilmiş cihazlar tekli-mod ve çoklu-mod olmak üzere iki tipte dizayn edilmiştir (Lidström *et al.* 2001). Çoklu-mod olarak adlandırılan cihazlarda mikrodalgalar boşluğa girdiğinde duvarlardan yansır ve tipik olarak geniş boşluklu sistemlerde bu özellik kullanılır. Bu sistemlerde ışınlar bir karıştırıcı yardımıyla yansıtılarak mümkün olduğunca homojen dağıtılır. Tekli-mod sistemlerde ise elektromanyetik ışın, ışın kaynağından sabit bir uzaklıkta bulunan reaksiyon kabına dalga kılavuzu yoluyla doğrudan gönderilir (Kappe, 2003).



Şekil 1.8 Mikrodalga reaktör teknolojisi örnekleri (Kappe and Dallinger 2006).

Tekli-Mod Mikrodalga Reaktörler: Tek-mod mikrodalga cihazının en önemli özelliği içerisinde sabit duran bir dalga deseninin oluşmasıdır (Şekil 1.9). Sabit duran dalga deseni aynı genişliğe sahip farklı yönlere titreşen alanın engellenmesiyle gerçekleştirilir. Bu dalga deseni mikrodalga enerji yoğunluğunun sıfır olduğu düğümler ve mikrodalga enerjinin en büyük olduğu antidüğümlerden oluşur (Başarı 2006, Saral 2007).

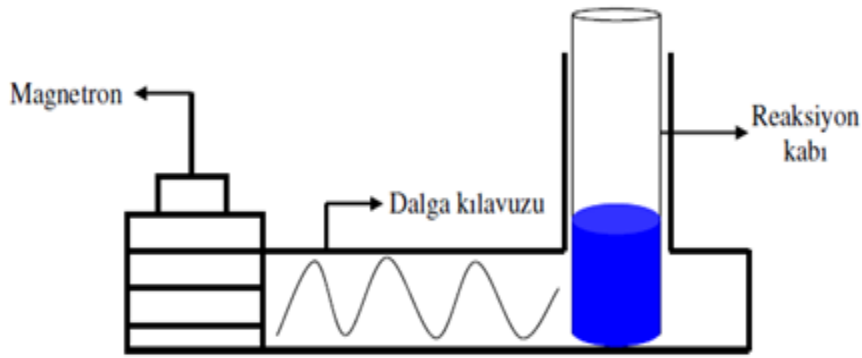


Şekil 1.9 Sabit duran dalga deseni (Saral 2007).

Şekil 1.10'da gösterilen iyi tasarlanmış tekli-mod bir boşlukta sıcak ve soğuk noktaların oluşumu önleneneği için, tek düze bir ısınma modeli elde edilir. Bu durum sonuçlarda yüksek tekrarlanabilirlik ve tahmin edilebilirlik oluşturduğundan, küçük miktarda numunelerle sentetik amaçlı çalışırken tekli-mod fırınlar tercih edilmelidir (Lindström

et al. 2001).

Tekli-mod cihazın dezavantajlarından biri her seferinde sadece bir numune kabı için uygulama gerçekleştirilmesidir. Bununla birlikte reaksiyon karışımı basınçlı hava kullanılarak çabuk bir şekilde soğutulabilir. Bu soğutma sistemi cihazın önemli bir özelliğidir. Sonuç olarak cihaz daha kullanışlı olmaktadır. Bu cihazlar hacmi 0,2-50 ml olan kapalı kap koşulları (250 °C, 20 bar) ve 150 ml ye kadar ki açık kap koşulları için uygundur (Kappe and Stadler 2005).



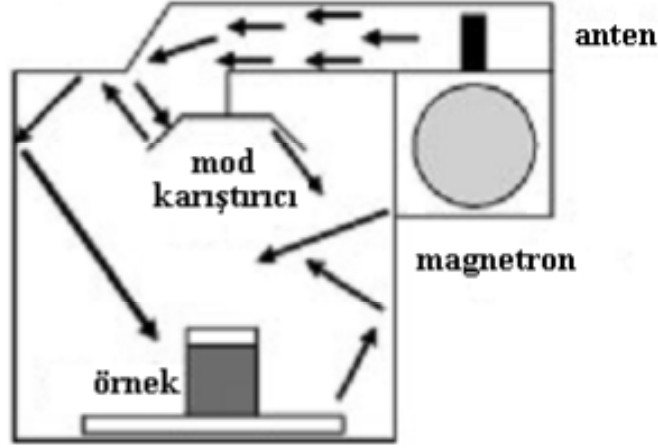
Şekil 1.10 Bir tek mod mikrodalga sistemi (Saral 2007).

Çoklu-mod Mikrodalga Reaktörler: Çok modlu fırınlarda amaç, fırının içinde karışıklık oluşturmak için ışın dağılımının düzensizliğini kullanmaktır (Şekil.1.11). Mod karıştırıcı ile ışınlar yansıtılarak mümkün olduğunca homojen bir şekilde dağıtılır (Efil 2010).

Benzer ya da aynı tip numuneler için eşit ısıtılma koşulları sağlanamayacağı için numuneler kontrol edilememektedir. Çoklu-mod cihazının en önemli dezavantajı budur. Çoklu-mod mikrodalga cihazı, ısıtmak için aynı reaksiyon karışımlarından bir arada içerebilir. Tekli-mod mikrodalga cihazı ise sadece bir reaksiyon kabı içerebilir. Bu özellik sayesinde çoklu-mod ısıtma cihazı hacimli ısıtma ve kimyasal analiz yöntemleri için kullanılabilir (Başarı 2006).

Çoklu-mod cihazlarının bir çoğunda, birkaç litrelik reaksiyon karışımlarının ısıtılması sağlanabildiği gibi bu reaksiyonlar açık ya da kapalı kap koşullarından her hangi birisine de sahip olabilir. Günümüzdeki araştırmalar ile tekli ve çoklu-mod cihazlarında

kilolarca madde hazırlanmasına imkan sağlayacak koşulların geliştirilmesi için önemli sonuçlar alınmıştır (Kappe and Stadler 2005).



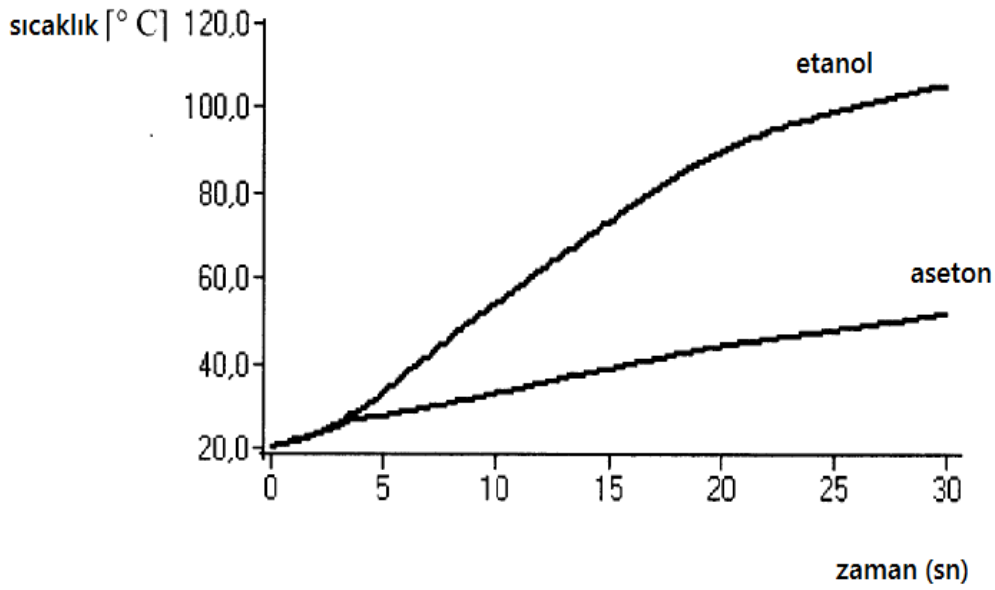
Şekil 1.11 Çoklu-Mod mikrodalga reaktör (Efil 2010).

1.6. Mikrodalga ile sentez yöntemleri

Polar veya apolar çözücü ihtiva eden reaksiyonlar: Mikrodalga ısıtmayı sağlamak için, mikrodalgayı doğrudan soğuran polar çözücülere ve iyonlara ihtiyaç vardır ve bunlar reaksiyon hızını artırmaktadır. Mikrodalga enerjisi çözücüden reaksiyon karışımına transfer edilmektedir. Daha düşük molekül ağırlıklı ve daha büyük dielektrik sabitine sahip çözücülerle mikrodalga ışımaya daha verimli soğuracağından, kısa sürede yüksek sıcaklıklara çıkılabilmektedir. Aseton ($\epsilon : 20.6$ D) ve etanol ($\epsilon : 24.6$ D) dielektrik sabitleri yakın olan iki çözücü olmasına rağmen aynı sürede, aynı enerji seviyesinde ısıtılırlarsa son sıcaklık etanolde daha yüksek olmaktadır (Şekil 1.12) (Lindström *et al.* 2001).

Çözücülerin mikrodalga ile ısınma kabiliyetlerini karşılaştırmak için, bu çözücülerin mikrodalga enerjisi soğurabilme ve ısıya çevirebilme yetenekleri önemlidir. Bu değer kayıp açısı olarak adlandırılan δ değerinin tanjantı ile ifade edilir ve kayıp tanjant ($\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'$) olarak adlandırılır. Elektriksel alan etkisindeki polar bir maddenin elektriksel potansiyel enerjisi depolayabilme yeteneğini ϵ' ile gösterilir. Oda şartlarında ve statik bir elektriksel alan etkisi altında ϵ' , dielektrik sabite (ϵ) eşittir. ϵ'' ise absorblanan

enerjinin ısıya dönüştürebilme verimliliğinin ölçüsü olup kayıp faktör olarak adlandırılır. ϵ' değerleri birbirine yakın olan çözücüler için kayıp tanjant $\tan \delta$, çözücülerin mikrodalga enerjiiyi ısı enerjisine dönüştürme yeteneklerini karşılaştırmak için en uygun parametredir. Bundan dolayı aseton ve etanol yakın dielektrik sabitlere sahip olmalarına rağmen, etanolün kayıp açısı değeri asetona göre daha yüksek olduğu için mikrodalga enerjiiyi daha iyi bir şekilde absorblamada ve daha hızlı bir sıcaklık artışı göstermektedir (Çizelge 1.4) (Lindström *et al.* 2001).



Şekil 1.12 150 W'lık mikrodalga enerjisine maruz bırakılan etanol ve asetondaki sıcaklık artışı (Lindström *et al.* 2001).

Apolar çözücüler ise mikrodalgayı soğurmadıklarından, bu çözücülerini ısıtma dolaylı yoldan yapılmaktadır. Mikrodalgayı soğuran yüksek kayıp tanjant değerine sahip polar çözücülerden bir miktar ortama ilave edilerek yüksek ısınma hızına ulaşılabilir. Böylelikle apolar çözücüler de mikrodalga destekli organik sentezlerde kullanılabilir. Isınma hızını artıran bir diğer yöntem ise çözücü içerisinde tuz ilavesidir. Fakat bu durumda da organik çözücülerdeki çözünürlük probleminden dolayı heterojen karışımlar oluşur. Mikrodalga ile homojen ve düzenli bir ısıtma için homojen karışımlar tercih edilmektedir. Bu amaçla son yıllarda tuz olmalarına rağmen birçok organik çözücüde suya ve alkole oranla daha iyi çözünen, çevre dostu ve geri dönüşümlü iyonik sıvılar tercih edilmektedir. Bunlar buhar basınçlarının düşük olması

ve dielektrik sabitlerinin yüksek olması nedeniyle mikrodalga ısıtma için oldukça elverişlidirler (Lindström *et al.* 2001, Ertürk 2007).

Atmosferik basınç altında mikrodalga enerjisine maruz bırakılan çözücüler normal kaynama noktalarının 13-26 °C üzerinde kaynamaktadır. Mikrodalga dielektrik ısıtmadan oluşan bu olay süper ısıtma etkisi, yeni kaynama noktası ise gecikmiş kaynama noktası olarak adlandırılır. Bu durumun, mikrodalga destekli reaksiyonlardaki hız artışına neden olduğu düşünülmektedir (Kahriman 2011).

Çizelge 1.4 Bazı çözücülerin dielektrik sabitleri ve tan δ değerleri (Kahriman 2011).

Çözücü	Dielektrik Sabiti (ϵ) (oda sıcaklığı)	Kayıp tanjant (tan δ)
Hekzan	1,9	-
Benzen	2,3	-
Karbontetraklorür	2,2	-
Kloroform	4,8	-
Asetik asit	6,1	0,091
Etil asetat	6,2	0,174
Tetrahidrofur	7,6	0,059
Metilen klorür	9,1	0,047
Aseton	20,6	0,042
Etanol	24,6	0,054
Asetonitril	36	0,941
Dimetil Formamit	36,7	0,659
Dimetil Sülfoksit	47	0,062
Formik asit	58	0,161
Su	80,4	0,123

Çözücü olarak su: Mikrodalga sentezlerde organik çözücülerin kullanımından başka su veya iyonik sıvıların kullanımı son yıllarda daha popüler hale gelmiştir. Organik reaksiyonları gerçekleştirmek için sulu reaksiyon ortamlarının kullanılmasına son on yılda ilgi artmıştır. Genellikle 100°C ve altında gerçekleşen reaksiyonlar için kullanılır. Mikrodalga sentezler için sıcaklığın 150-300 °C olduğu alanlarda su özellikle dikkat

çekmektedir. Dielektrik sabiti olan ϵ , su için 25° C’de 78 iken, 300°C’de 20’dir. İkinci sıcaklıktaki değer suyun tipik organik çözücülerden asetonun oda sıcaklığındaki özellikleri ile benzerlik gösterir. Bu yüzden yüksek sıcaklıklarda organik çözücüler gibi davranan su, bazı organik substratların çözünmesine izin verir. Ayrıca çevreye de zararlı olmadığından organik çözücülere göre daha avantajlıdır (Kappe and Stadler 2005, Polshettiwar and Varma 2010, Koca 2011).

Çözücüsüz ortamda yapılan reaksiyonlar: Bu reaksiyonlarda reaktifler ya mikrodalga geçiren bir maddeyle (silika, alümina, kalay) sarılır ya da güçlü adsorbe edici özelliği olan inorganik bir destek kullanılır. Özellikle ilk yıllarda bu teknoloji, evde bulunan mikrodalga fırınlarla güvenli bir şekilde uygulanabileceğinden çok popüler olmuştur. Homojen ısıtmanın olmayışı, karıştırma, reaksiyon sıcaklığının kesin olarak belirlenememesi gibi problemler mevcuttur (Varma 1999, Kidwai 2001).

Çözücüsüz (kuru-ortam) işlemler, 1990’ların başından beri mikrodalga-destekli organik sentezde (MAOS), sıkça kullanılan bir teknik haline gelmiştir. Bu işlemlerde, çözücü olmadan yalnızca reaktifler reaksiyona sokulur. Alternatif olarak reaktifler, mikrodalga geçirgen (silika, alümina veya kil) ya da, güçlü bir absorban (grafit) inorganik destek reaktifleri üzerine önceden adsorbe ettirilebilir (Kappe *et al.* 2009).

Özellikle, MAOS’un ilk zamanlarında çözücüsüz yaklaşım çok popülerdi, çünkü ev tipi mikrodalga fırınlar ve standart açık kap teknolojisinin kullanımında güvenlik sağlıyordu. Bugün bile, literatürde bildirilen birçok çözücüsüz işlem, ev tipi mikrodalga fırınlarda gerçekleştirilir. Çözücüsüz tekniğin çevresel olarak temiz olduğu ve yeşil kimya felsefesine katkıda bulunduğu iddia edilir. Bazı durumlarda, ürünler basit ekstraksiyon, destilasyon veya süblimasyon teknikleriyle elde edilebileceği için çalışma işlemi basitleşir (Kappe *et al.* 2009).

Bu reaksiyonlar, gözenekli katı desteklere tutturulmuş reaktifler/substratlar tarafından etkilenir ve onların aktif reaktif alanlara iyi dağılmaları, seçicilik ve kolay çalışma nedeniyle, klasik çözücü faz reaksiyonlarına göre daha avantajlıdır. Bu katı desteklerin bazılarının geri dönüştürülebilir olması da bu işlemleri çevre dostu “yeşil” yöntemler yapmaktadır (Lekse 2009, Polshettiwar and Varma 2010).

1.7 Geleneksel Sentez ve Tasarım Yöntemlerinin Mikrodalga Sentez Yöntemiyle Karşılaştırılması

Mikrodalga destekli ısıtma tekniği klasik ısıtma yöntemlerine göre pek çok avantaja sahiptir. Bunlardan bazıları şöyledir :

Klasik yöntemlerle çok uzun süren reaksiyonlar mikrodalga yöntemiyle birkaç dakika içinde gerçekleşir (Başarır 2006, Kharissova *et al.* 2011).

Klasik yöntemle oranla daha saf ve daha yüksek verimde ürünler elde edilebilir (Crisostomo 2008, Kappe and Dallinger 2008, Caddick and Fitzmaurice 2009).

Geleneksel ısıtma teknikleri oldukça yavaş ısıtma sağlar. Bundan başka bölgesel aşırı ısınmadan dolayı oluşacak ürünün, reaktifin ve reaktantların bozulmasına neden olabilir. Bunun aksine mikrodalga dielektrik ısıtmada, mikrodalga enerjisi kimyasal reaktöre doğrudan ulaşır. Direkt reaksiyon karışımı ısıtılır ve tamamen homojen bir ısıtma sağlanarak bölgesel ısınmayı önler (Şekil 1.13) (Hayes 2004, Voutchkova 2009, Gustavo 2010).

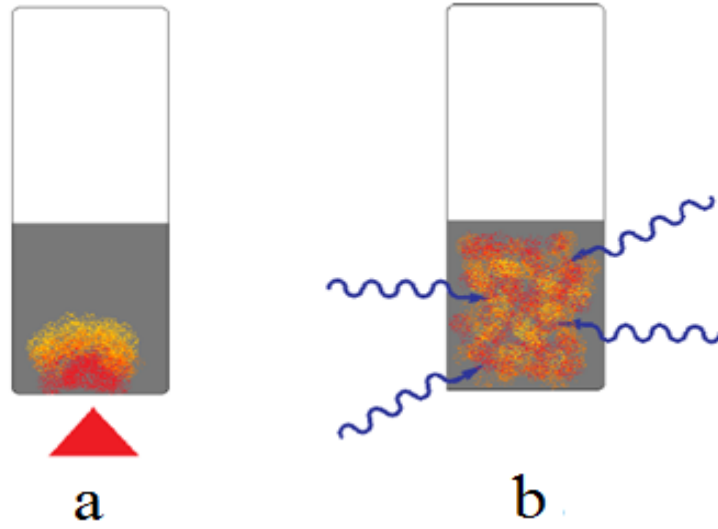
Reaksiyon kaplarının değil, reaktiflerin oldukça hızlı şekilde ısınmalarını sağladığı için önemli miktarda vakitten ve enerjiden tasarruf sağlar (Murugan *et al.* 2001, Deshmane 2011, Büyükkakıncı 2012).

Mikrodalgayla bileşikler doğrudan ısıtıldığından dolayı kimyasal reaksiyonlarda kullanılan çözücü miktarı azaltılır veya hiç kullanılmaz. Diğer yöntemlere göre daha çevreci bir yaklaşım ortaya koyar (Başarır 2006, Li *et al.* 2006, Voutchkova 2009).

Basınçlı sistemler varlığında sıcaklığın hızlı bir şekilde geleneksel yöntemle kullanılan çözücünün kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklığa ulaşılması mümkündür (Ertürk 2007, İslam 2007).

Geliştirilen çok modlu fırınlarla birden çok reaksiyonun farklı kaplarda aynı anda yürütülmesi ya da büyük reaksiyon kaplarında büyük miktarda çalışabilme imkanı

sağlar (Başarı 2006).



Şekil 1.13 Geleneksel ısıtma ile mikrodalga ısıtmanın karşılaştırılması a) Geleneksel ısıtma, b) Mikrodalga destekli ısıtma yöntemi (Gustavo 2010).

Mikrodalga reaksiyonlarında, daha polar olan zor geçiş haline sahip reaksiyonlar daha istemlidir. Bundan dolayı yarışmalı reaksiyonlar söz konusu ise seçicilikte belirgin artışlar ortaya çıkabilmektedir (Leonellia and Mason 2010, Deshmane 2011).

Organik reaksiyonlar için geliştirilmiş cihazlarda sıcaklık ve basınç gibi reaksiyon şartları düzenli olarak takip edilebildiği için reaksiyonların tekrarlanabilirliği artar (Aktaş 2010).

Çok bileşenli sentezlerde mikrodalga kullanımı önemli bir yere sahiptir. Bu yaklaşımda tek basamakta birden çok ürün elde edilmesi ve reaksiyon bileşiminin değiştirilerek ürün çeşitliliğinin artırılabilmesi sebebiyle özellikle sentetik ilaçların geliştirilmesinde önemli gelişmeler gerçekleşebilmektedir (Ertürk 2007, Koca 2011).

Bu yöntem ile daha az atık ve daha fazla kaliteli ürün alınmaktadır. Kütle yüzeyden ısıtılmadığı için aşırı ısınmalara, yüzeyde kabuk oluşmasına ve yanmalara neden olmamaktadır (Aktaş 2010).

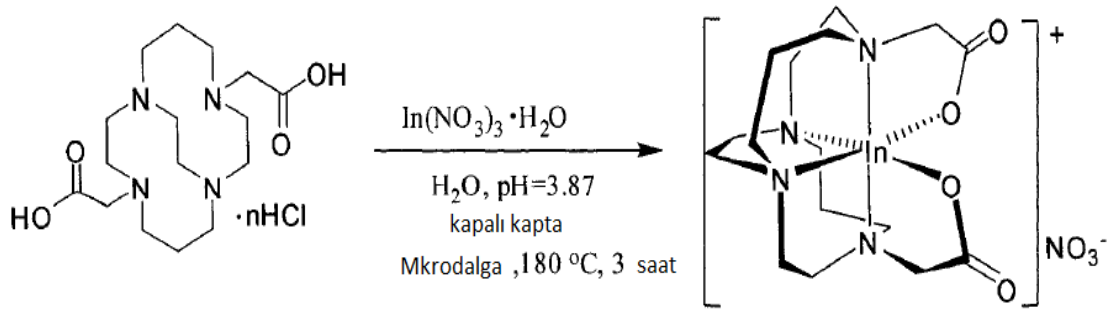
Bazı kimyasal reaksiyonları ve fiziksel işlemleri hızlandırabilmektedir. Kurutma, erime,

protein parçalanması ve benzer reaksiyonlar için mikrodalga ile ısıtma idealdir (Varma 1999).

Mikrodalga sentez yönteminin bazı dezavantajları da vardır. Aniden artan ısı ve basınç nedeniyle patlama tehlikesi olabilmektedir. Radyasyon sızıntısının önlenmesi gerektiğinden tamamen kapalı bir sistem olması zorunludur. Kullanılan kapların, ambalaj malzemelerinin mikrodalga ortamına uygunluğu önemlidir (Başarı 2006).

1.8 Mikrodalga Sentezi Yöntemiyle Sentezlenen Bazı Kompleks Bileşikler

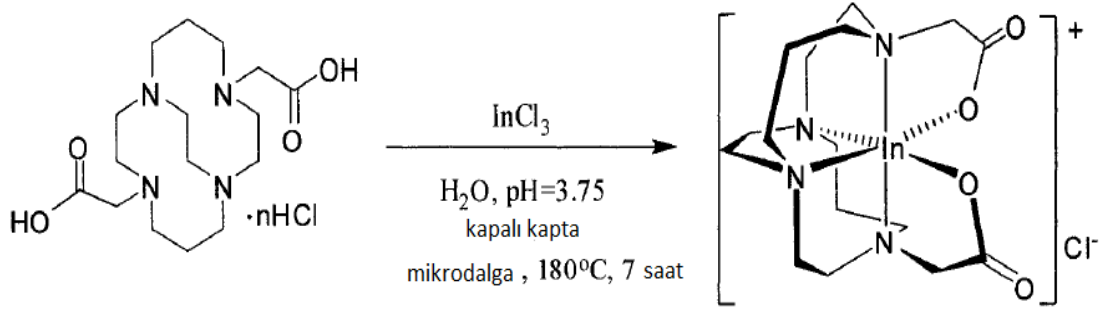
Dikarboksimetil askılı çapraz köprülü siklam (cyclam) ligandı ile In (III) ve Cu(II) komplekslerinin sentezi: Bu çalışmada, 180⁰C de 3 saat sürede, pH 3,87'e ayarlanmış kapalı bir kaptaki mikrodalga fırında, dikarboksilat çapraz köprülü siklam ligandı ile In(NO₃)₃.H₂O reaksiyona sokulmuş ve Şekil 1.14'te gösterilen In(III) kompleksi içeren reaksiyon ana çözeltisi çok az miktarda çökekle beraber elde edilmiştir. Bu reaksiyon sonucunda oluşan çok az miktardaki çökelek santrifüj yöntemiyle uzaklaştırılarak, süzüntü kristallendirmeye bırakılmış ve belli bir süre sonra In(III) kompleksinin kristalleri elde edilmiştir (Terova 2008).



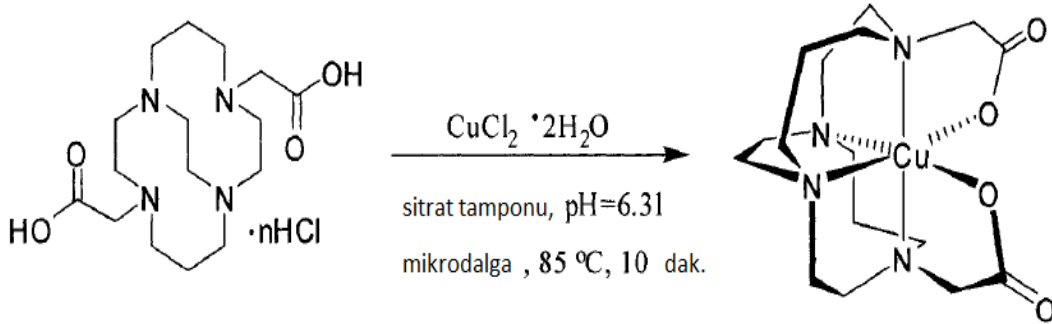
Şekil 1.14 Dikarboksilat çapraz köprülü siklam ligandından In(III) kompleksinin oluşumu reaksiyonu

Şekil 1.15'te gösterilen reaksiyonda, aynı siklam ligandı aynı reaksiyon şartlarında, InCl₃ metal tuzu ile 7 saat süreyle etkileştirilmiş, aynı kompleksin klorür tuzu %75 verimle elde edilmiştir (Terova 2008).

Yine aynı çalışmada, bu kez aynı siklam ligandı bakır tuzlarında bakır(II) klorür ile reaksiyona sokulmuş ve In kompleksindeki geometriye sahip bakır(II) kompleksi elde edilmiştir (Şekil 1.16). Burada dikkat çekici hususlar ise reaksiyon süresinin 10 dakika, sıcaklığın 85 °C ve pH'nın 6,31 olmasıdır (Terova 2008).



Şekil 1.15 Dikarboksilat çapraz köprülü siklam ligandından In(III) kompleksinin klorür tuzunun oluşumu reaksiyonu



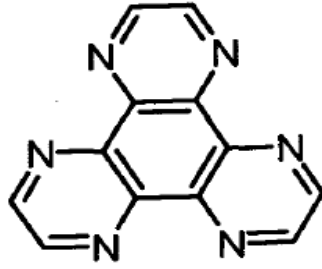
Şekil 1.16 Dikarboksilat çapraz köprülü siklam ligandından Cu(II) kompleksinin oluşumu reaksiyonu

Cis-[Ru(DMSO)₄Cl₂] ve Trans-[H(DMSO)₂][Ru(DMSO)₂Cl₄] komplekslerinin mikrodalga yöntemiyle sentezleri: Bu kompleksler diğer rutenyum kompleksleri için önemli çıkış bileşikleri olup, klasik sentez yöntemleriyle, düşük verimde ve uzun sürede hazırlanabilmektedir. Bu komplekslerin eldesindeki verimi arttırmak amacıyla mikrodalga sentez yöntemi kullanılmıştır. Cis izomerinin mikrodalga sentezinde; 0,10 g RuCl₃, 2 ml DMSO içeren kaba, N₂ veya Ar altında eklenerek, reaksiyon kabı 5 dakika süreyle 135 °C'de ısıtıldığında, oluşan sarı renkli çökelğin veriminin % 49 olduğu belirlenmiştir. Trans-[H(DMSO)₂][Ru(DMSO)₂Cl₄] izomeri ise 0,15 g RuCl₃, 0,7 ml DMSO ve 0.1 mL %37 HCl karışımı içerisinde çözülmüş ve bu karışım 2 dakika

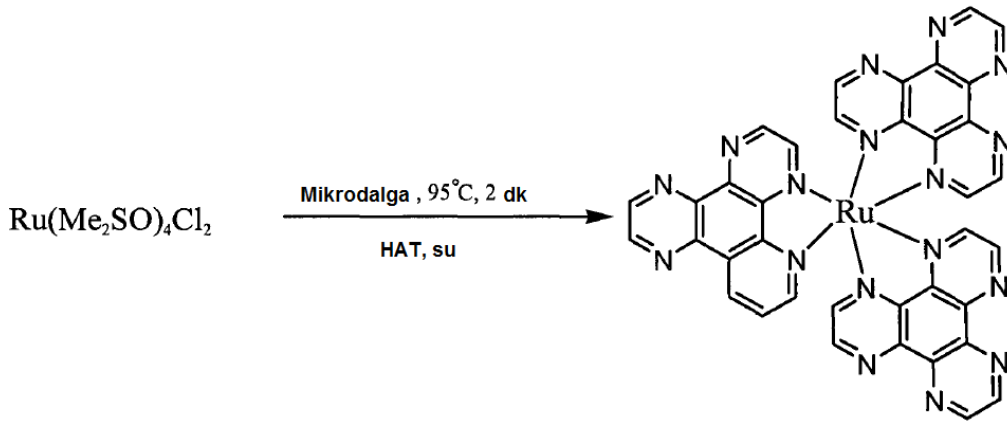
süreyle 80 °C'de mikrodalga fırında ısıtıldığında, oluşan kırmızı-turuncu reaksiyon çözeltilisinden saatler sonra %95 verimle kırmızı-turuncu kristallerin oluştuğu gözlenmiştir (Chiu 2009).

Güçlü oksitleyici özellik taşıyan Ru(II) komplekslerinin sentezi: Yapısı Şekil 1.17'de gösterilen 4,5,8,9,12-hekzaazatriphenilen (Hat) ligandını içeren rutenyum kompleksi mikrodalga reaktörü kullanılarak sentezlenmiştir.

Şekil 1.18'de yapısı ve reaksiyonu gösterilen $[\text{Ru}(\text{Hat})_3](\text{PF}_6)_2$ kompleksi % 65 verimle 2 dakikalık bir reaksiyon süresinde sentezlenmiştir. Kompleksin sentezi literatürdeki sentez biçimiyle (230°C sıcaklık, 20 saat reaksiyon süresi ve %30 verim) karşılaştırıldığında hem zaman hem de verim açısından ciddi farklılıklar olduğu görülmektedir (Marutharaj 2009).



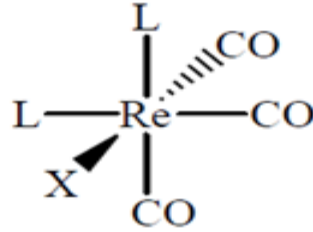
Şekil 1.17 1,4,5,8,9,12-Hekzaazatriphenilen (Hat) ligandı



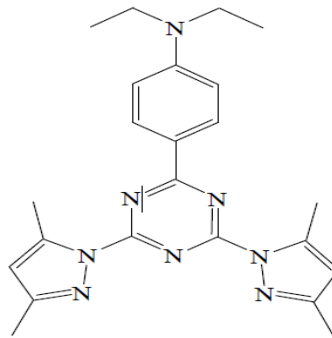
Şekil 1.18 $[\text{Ru}(\text{Hat})_3]^{2+}$ kompleksi iyonun sentez reaksiyonu (Marutharaj 2009).

Renyum(I) pirazol triazin komplekslerinin mikrodalga yöntemiyle sentezi: Renyum(I) iyonunun, iki veya daha fazla π -verici ligandlar ve halojenürlerle, nötr formları ile oluşan çok çeşitli trikarbonil kompleks yapıları bilinmektedir (Şekil 1.19). Şekil 1.20'de gösterilen ligand ile $\text{Re}(\text{CO})_6$ 'nın reaksiyonundan elde edilen iki izomeri mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Şekli 1.21'de gösterilen reaksiyonun Ptb ligandı ve penta karbonil kloro renyum (I)' in eşit molar miktarı ile elde edilen ürünleri fac $[\text{RePtb}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ve $[\text{Re}_2\text{Ptb}(\text{CO})_6\text{Cl}_2]$ 'dir.

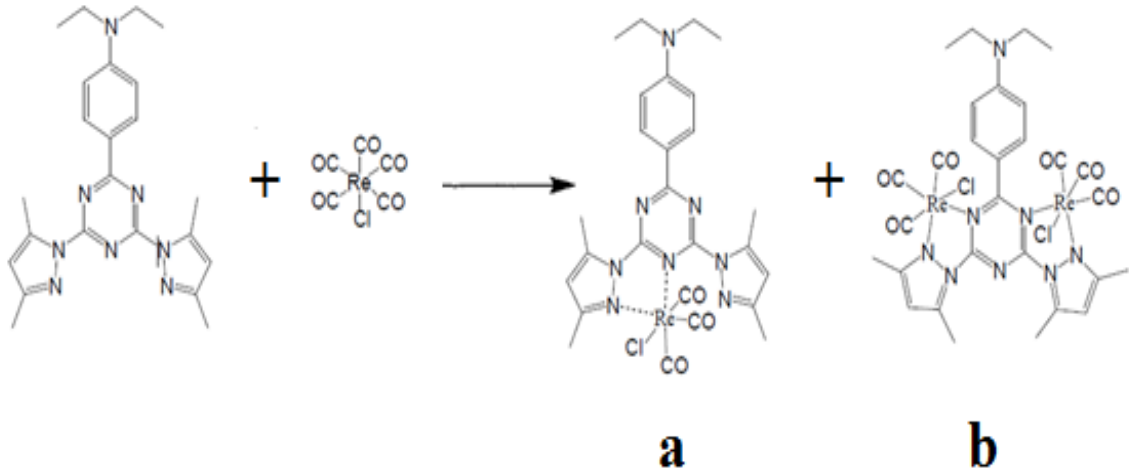
Ru(9S3)(DMSO)Cl₂ kompleksinin, çeşitli zaman aralıkları ile mikrodalga sentez reaksiyonları: Ru(9S3)(DMSO)Cl₂ yarım sandviç tiyoeter kompleks bileşiği, kloroformun çözücü olarak kullanıldığı reflux yöntemiyle %91 verimle sentezlenebilmektedir (Şekil 1.22). Aynı bileşik makul verimde mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak oldukça düşük sıcaklıkta ve kısa sürede hazırlanabilmektedir (Reinhart 2011).



Şekil 1.19 Renyum(I) trikarbonil komplekslerinin yaygın geometrisi (Gustavo 2010).

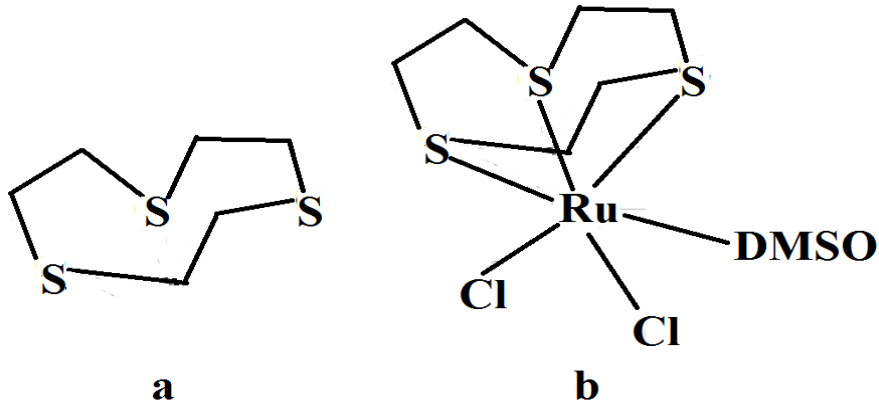


Şekil 1.20 4-[4,6-bis(3,5-dimetil-1H-pirazol-1-yl)-1,3,5-triazin-2-yl] N,Ndietil-benzenamin (Ptb) ligandı.



Şekil 1.21 Ptb ligandı ve penta karbonil kloro renyum (I)' in eşit molar miktarı ile elde edilen ürünler **a)** $\text{fac-}[\text{RePtb}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ve **b)** $[\text{Re}_2\text{Ptb}(\text{CO})_6\text{Cl}_2]$

Mikrodalga sentez yönteminde $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ bileşiği kloroform içerisinde çözülmüş ve 1,4,7-tritiosiklononan (9S3) eklenerek 30, 35, 40, 45 ve 50 °C' lerde denemeler gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sürelerine ve verimlerine ilişkin sonuçlar Çizelge 1.5 ve 1.6' da gösterilmiştir. Bu senteze yönelik dikkat çekici bir durum ise, reaksiyon süresinin uzadıkça verimin düşmesine sebep olduğudur.



Şekil 1.22.a) 9S3 ligandı **b)** $[\text{Ru}(9\text{S}3)(\text{DMSO})\text{Cl}_2]$ kompleks bileşiği

1.9 Anorganik–Organik Polimerik Koordinasyon Bileşikleri

Katı hal organik inorganik hibrit malzemelerin alanı, malzeme kimyasının en umut verici ve hızla gelişen araştırma alanlarından birisi olarak tanınır. Bu tür malzemelerin sentezi sıvı veya sol-jel ortamında, inorganik kimyanın çeşitli yöntemleri kullanılarak

üretilmektedir. Koordinasyon polimerleri ve kümeleri gibi, yaygın organik- inorganik hibrit malzemelerin sentezi için hidrotermal ve solvotermal reaksiyonlar uygulanmıştır. (Alkan 2008). Diğer sentez yöntemlerinin aksine bu yöntem, mükemmel kristal malzemelerin büyümesini sağlayan, reaktantların çözünürlüğünü arttıran ve reaktivitesini yükselten bir yöntemdir. Geleneksel yöntemlerle hazırlanamayan ya da hazırlanması zor, önemli yarı kararlı aşamaları hazırlama yeteneğine sahiptir (Liu *et al.* 2003, Huang *et al.* 2003, Ma *et al.* 2004, Luo *et al.* 2004, Telli 2010, Feng and Li 2011).

Çizelge 1.5 Ru(9S3)(DMSO)Cl₂ kompleksinin 50 °C'deki mikrodalga sentezinde reaksiyon süreleri ve verimi

Reaksiyon Süresi (dakika)	Ürün Kütlesi (g)	Verim (%)
1	0,003	14
2	0,005	23
3	0,006	28
5	0,008	37
10	0,006	28

Çizelge 1.6 Ru(9S3)(DMSO)Cl₂ kompleksinin mikrodalga sentezinde beş dakika reaksiyon süresinde farklı sıcaklıklardaki verimleri

Reaksiyon Sıcaklığı (°C)	Ürün Kütlesi (g)	Verim (%)
30	reaksiyon yok	reaksiyon yok
40	0,01	40
45	0,01	40
50	0,008	37

Son çeyrek yüzyılda, kristal organik-inorganik hibrit malzemeler, yaptıkları çeşitli muazzam, ilginç yapıları ve pek çok alandaki fonksiyonel malzemeler gibi potansiyel uygulamaları nedeniyle büyük ilgi çekmiştir ve çekmeye devam etmektedir. Bu çalışmalarda organik N, O ve S tabanlı ligantlar kullanılarak yeni koordinasyon polimerleri ve kümelerinin hidrotermal senteziyle sentezlendiği görülmektedir (Yaghi and O’Keeffe 2003, James 2003, Kitagawa *et al.* 2004).

Feorey ve arkadaşlarının çalışmalarına göre, lineer difosfatlar ve dikarboksilatların kullanımı ile tasarlanmış fosfat içermeyen hibrit katılar hazırlanmıştır (Feorey *et al.* 2004). Cheetham ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, gözenekli oksalatofosfat koordinasyon polimerleri keşfedilmiştir (Cheetham *et al.* 1999). Yaghi, açık çerçeveli metal organik ağ (AÇMO ve İngilizce, metal organic framework: MOF) yapılarının yolu açmış ve bunların sonucu olarak birçok sentezci anorganik kimyacı (molekül mühendisi) koordinasyon kimyasının temel kuramlarını ve hidro/solvotermal sentez tekniklerini kullanarak çok sayıda organik-inorganik hibrit bileşik sentezlemiştir (Yaghi *et al.* 1997).

Bu alandaki son yapılan çalışmalar, anyonik ligantlar (karboksilat gibi) ve onların kombinasyonları ile yeni koordinasyon polimerleri ve kümelerinin oluşumu üzerine yoğunlaşmıştır (Yaghi and O’Keeffe 2003, Chen *et al.* 2005, McGoff 2008). Örnek olarak, V_2O_5 , $H_2C_2O_4$, $Ni(CO_3)_2$, etilendiamin (en) ya da 1,2-diaminopropan (enMe) ve suyun hidrotermal reaksiyonundan, metal koordinasyon kompleksleri tabakası ile katmanlı vanadyum oksitleri elde edilmiştir. $[Ni(en)_2]_{0.5}[V_3O_7]$ ve $[Ni(enMe)_2]_{0.5}, [H_2enMe]_{0.5}[V_6O_{14}]$. Her iki bileşik, katmanlar arasında $\{Ni(en)_2\}^{+2}$ ya da $\{Ni(enMe)\}^{+2}$ ve H_2enMe^{+2} kimyasal türleri içeren 3 boyutlu karma yükseltgenme basamaklı vanadyum oksit yapılar içermektedir (Feng and Li 2011).

Literatürden birkaç örnek verecek olursak, dikkat çekici inorganik-organik hibrid bileşiklerin bir ailesi olarak, formülü, $CuL(VO_2)(PO_4)$ (L=4,4'-bipiridin (4,4'-bipy), 1,10-fenantrolin (1,10-phen) ve 2,2'-bipiridin (2,2'- bipy)) olan kompleks yapılar sıklıkla görülür. Bu tür kompleks bileşikler genelde 3-5 günlük reaksiyon süre ve 160-200 °C gibi reaksiyon sıcaklıklarında hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Ayrıca başlangıç maddesi olarak, reaksiyon sistemlerinde, iki dişli organodiamin bağların kullanılması, aynı inorganik bileşimi ile çeşitli ürün yapılarının sayısının artmasını sağladığı literatürde sıklıkla görülmektedir (Feng and Li 2011).

AÇMO yapılar aynı zamanda, emici polimer koordinasyon olarakta bilinir ve günümüzde hibrid malzemeler alanında geniş yer tutmaktadır. Böyle yoğun bir ilgi, sadece ilginç moleküler topolojilerin muazzam çeşitliliği ile değil, aynı zamanda,

gazların depolanması, gaz ve sıvı karışımlardan moleküllerin ayrılması, seçicilik gösteren moleküllerin özel sınıfları sensörler gibi gelecek vaat eden uygulamalar içindir. Ayrıca manyetizma, parlaklık ve optoelektronik gibi mükemmel fiziksel özelliklere sahip çok işlevli malzemeler olarak dizayn edilebilir (Liang *et al.*2002, Cai *et al.* 2002, Garribba *et al.* 2006, Cevik *et al.*2007).

2008 yılında, Banerjee ve arkadaşları tarafından, solvothermal şartlarda yüksek verimli 25 farklı zeolitik imidazol içeren (ZIFs) AÇMO yapılar hazırlanmıştır. ZIFs sentezi için deneysel prosedür, imidazol solüsyonu, bir hidrat metal tuzunun (genellikle nitrat) DMF/DEF içindeki bir çözeltisi, stok çözelti olarak kullanılmaktadır. ZIF yapıların herbirinde çok sayıda ve farklı bağlanma biçimlerinde tetrahedral unsurlar içermektedir (Banerjee *et al.* 2007).

Bu kısımda verilen örnekler bu alandaki çalışmaların içerisinde sadece ama sadece denizdeki bir damla gibidir. Özellikle bu konu geçince Omar Yaghi'nin çalışmaları çok önemlidir. Ancak bizim amacımız AÇMO yapılar hazırlamak olmasına karşılık, yapmış olduğumuz deneyler sonucunda moleküler koordinasyon bileşiği hazırladığımız için bu konuyla ilgili fazla detay verilmesine gerek duyulmamıştır.

1.10 Anorganik–Organik Moleküler Koordinasyon Bileşikleri

Organik ve inorganik bileşiklerin kaynaşması ile meydana gelen koordinasyon bileşikleri sayılarının fazlalığı, yapıları, renkleri, magnetik özellikleri ve kimyasal tepkimeleri nedeniyle anorganik kimyada büyük önem taşıdığı gibi diğer bilim alanlarındaki uygulama alanlarının çeşitliliğinden dolayı da günümüzün en popüler bileşik türlerinden birisidir (Yenikaya *et al.* 2009).

Koordinasyon bileşikleri, koordine kovalent bağlar, hidrojen bağlar, aromatik π - π etkileşimleri ve van der Waals kuvvetlerinin etkileşimleri sonucunda oluşmaktadır. Koordine kovalent bağlar, oldukça kuvvetli hidrojen bağlar ve π - π etkileşimlerinin yanı sıra çözücü molekülleri, karşıt iyonlar ve templatlar da asıl yapının oluşumu önemli katkıda bulunur. Ayrıca katı hal molekül yapılarının tasarımında, bazen

koordine olmayan iyonlar yada moleküller de kullanılabilir (Chen *et al.*2004).

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik sistemlerde önemi gün geçtikçe artmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmadaki etkinliğinin tespit edilmesi bu bileşiklerin daha çok araştırılmasına olan ilgiyi artırmaktadır. Bu çalışmalar daha çok biyoorganik kimya bilim dalı kapsamına girmektedir. Vücutta biriken zararlı maddelerin atılmasında, kanser tedavisinde hep koordinasyon bileşiklerinden faydalanılır. Biyolojik yapıda oluşan olayların ve biyolojik yapıda bulunan fonksiyonlu maddelerin yapılarının aydınlatılmasında model bileşik olarak kullanılması, sanayide kullanım oranı ve alanının gün geçtikçe artması, kanser araştırmalarında ligandların kendilerinin ve bazı metal komplekslerinin anti-tümör etkisinin ortaya çıkması, kompleks bileşikler üzerindeki araştırmaların artmasına sebep olmuştur (Kara 2007).

Biyolojik sistemlerden başka, günümüzde endüstrinin birçok dalında, ilaç, tekstil ve elektronik sanayinde çok çeşitli yollardan sentezlenmiş olan koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır. Uzun zamandır araştırmalar, koordinasyon polimerlerinin kristal mühendisliğine odaklanmıştır. Çünkü bu tür yeni bileşikler, katalitik aktivite, mikrogözenekli, elektriksel iletkenlik, doğrusal olmayan optikçe aktiflik, manyetik davranış işbirliği, vb yararlı özellikleri ile yeni materyaller olabilir (Zhao *et al.* 2003, Chen *et al.* 2008).

1.11 Vanadyum Moleküler Kompleks Bileşiklerinin Önemi

Yükseltgenme basamağı III'den V'e olan vanadyumun, biyokimyasal ve fizyolojik işlevleri çok çeşitlidir. Vanadyum kompleksleri katalitik organik kimya için, en son yayınlanan çalışmalara göre, canlı organizmalarda önemli rol oynar. Bunların arasında en dikkat çekici olanı, insüline alternatif olarak, ona benzer şekilde antidiyabetik etkiye sahip olmasıdır (Sakurai *et al.* 2002, Maurya *et al.* 2002, Sasagawa *et al.* 2002, Süss *et al.* 2004).

Moleküler vanadyum bileşiklerinin kullanım alanları biyolojik sistemlerden çelik endüstrisine, nanoteknolojik uygulamalardan basit kimyasal uygulamalara kadar uzanabilmektedir (Şaşmaz 2009). Oxovanadium iyonu ve çift dişli/çok dişli

ligantlarının sınırsız molekül bileşenlerinin sentezi, organik kimya ve canlı organizma ile ilgili katalitik uygulamalarda potansiyel kullanımı nedeniyle büyük bir ilgi çekmiştir (Cevik *et al.* 2011). Bununla birlikte seçilen ligand ve metalin oluşturacağı kompleks bileşiğin biyolojik aktivitesinin araştırılmasının yararlı olacağı öngörülerek bu çalışma yapılmıştır.

1.12 Bu Çalışmada Kullanılan Ligand Pirazin-2-karboksilik Asit (pzc)

Pirazin karboksilik asit ligandının yapısı Şekil 1.23'de gösterilmektedir. Ligandın erime noktası 225 °C'dir. Bu ligantın üç dişli olma özelliğinin yanı sıra verici atomlarının konumlarından kaynaklanan çok farklı sayıda metale bağlanma biçimi vardır. İlginç AÇMO yapıları elde etmek amacıyla pzc ligandının çok çeşitli koordinasyon modlarından yararlanılabilir. Bunlardan bazıları Şekil 1.24'te gösterilmiştir.

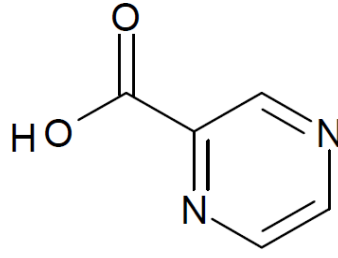
Karboksilat grubu içeren ligantlar inorganik ve biyoinorganik kimya için önemli bir sınıftır. Monokarboksil içeren çok sayıda metal kompleksleri iyi bilinmektedir. Pzc nin koordinasyon kimyası az gelişmiştir ve bu sınıf kompleksler için yapısal bilgiler nispeten düşüktür. Bunun temel nedeni bu ligandlar, kristal olmayan yada zorlukla tek kristal ürünlere sahip olma eğilimi gerçeğine bağlı olabilir (Shi *et al.* 2003, Eliseeva *et al.* 2004, Ma *et al.* 2004, Tanese *et al.* 2006, Chen *et al.* 2008).

1.13 Bu Çalışmanın Amacı

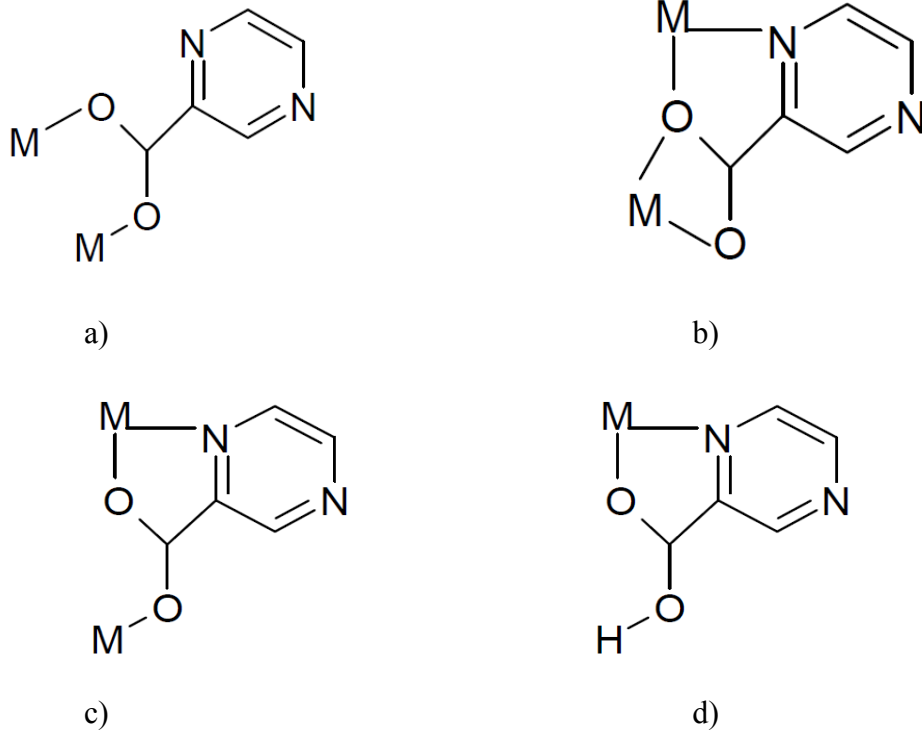
Vanadyum ve kadmiyum bileşiklerinin kullanım alanları biyolojik sistemlerden çelik endüstrisine, nanoteknolojik uygulamalardan basit kimyasal uygulamalara kadar uzanmakta olduğundan oksijen ve/veya azot grupları içeren ligandlar kullanılarak yeni koordinasyon bileşikleri sentezlenmek ve karakterize edilmek istenmiştir.

Tam simetrik ve/veya simetrik olmayan oksijen ve/veya azot grupları içeren ligantların seçilmesinin sebebi ise bunların yapılarında bulunan karboksilat gruplarının farklı bağlanma modları aracılığı ile yeni yapılar oluşturabileceği öngörüsüne dayanmaktadır. Örneğin pzc ligantının iki farklı grup içermesi ve üç dişli olması yeni yapısal farklılıkları

içeren koordinasyon bileşikleri oluşturma şansını artırdığı düşünülmüş ve mevcut bileşiklere yenileri eklenmek istenmiştir. Ligantın kolaylıkla her yükseltgenme basamağında vanadyum ile etkileşebileceği (özellikle +3, +4 ve +5) ve de bu metalin çok çeşitli koordinasyon geometrisine (düzgündörtüzlü, üçgençiftpiramit, karepiramit, düzgünsekizyüzlü) sahip olabilme özelliği yukarıda belirttiğimiz öngörülerimizin destekçisidir.



Şekil 1.23 Pirazinkarboksilik asidin yapısı



Şekil 1.24 Pirazin-2-karboksilat ligantının **a)** İki dişli (iki M-O) **b)** Üç dişli (iki M-O ve MN) **c)** Üç dişli (iki M-O ve M-N) **d)** İki dişli (M-O ve M-N) olarak metale bağlanma biçimleri.

Bu çalışmada amaca ulaşmak için, yukarıda bahsedilen madde sınıflarındaki bileşiklerin sentezinde, sıklıkla kullanılan yapıları, "*self assembly synthesis*" (kendiliğinden bir araya gelme) sentez sistemiyle oluşturmak için, hidro/solvo termal ve mikro dalga sentez yöntemleri kullanılmıştır.

2. MATERYAL ve METOT

2.1. Karakterizasyon Teknikleri

Elde edilen yeni bileşimin karakterizasyonu için aşağıdaki karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

- Bileşimin fiziksel özelliklerinin tespiti (çözünürlük, dış görünüş, vb.)
- Infrared Spektroskopisi (IR)
- Oda sıcaklığı manyetik duyarlılık (süseptibilite) ölçümü
- Manganometrik titrasyon
- Termogravimetrik Analiz (TGA)
- Elementel Analiz (CHNS analizi)
- X-Işınları Kırınımı Analizi (XRD toz)

2.2. Deneysel Kısım

2.2.1. Materyaller ve Cihazlar

Bu çalışmanın yürütülmesi boyunca kullanılan bütün kimyasallar, herhangi bir saflaştırma yapılmadan, ticari kuruluşlardan satın alındığı gibi kullanılmıştır. Kullanılan tüm kimyasallar, ticari kaynaklardan (Alfa Aesar, Aldrich, Fluka) temin edilmiştir.

Mikrodalga reaksiyonlar Resim 1.1'de gösterilen özel tasarım teflon kaplar içerisinde gerçekleştirilmiştir ve Arçelik marka MD 595 model ev tipi mikrodalga fırın kullanılmıştır.

IR spektrumu (KBr Palet $4000-400\text{ cm}^{-1}$), Perkin Elmer BX-II FTIR spektrometre cihazı ile alınmıştır. Oda sıcaklığı manyetik duyarlılık ölçümü Sherwood Magway MSB MK1 Manyetik Susceptibility Terazisi kullanılarak yapılmıştır. Elementel Analiz için Elementar Vario III EL cihazı, termogravimetrik analiz için inert gaz atmosferi (N_2) altında Shimadzu DTG 60 cihazı kullanılmıştır. XRD toz analizi için Shimadzu marka XRD-6000 model cihaz kullanılmıştır.

Manyetik hassasiyet ölçümleri oda sıcaklığında kalibrant olarak $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ kullanılarak Gouy metoduyla gerçekleştirilmiştir. Tüm numuneler toz haline getirilmiş mikrokristaller, polikristaller veya tek kristallerden oluşmuştur ve aşağıda verilen formüller kullanılarak efektif (etkin) manyetik moment hesaplanmıştır.

$$X_g = \frac{L \cdot [c \cdot (R - R_0)]}{109 \cdot m} \quad X_m = X_g \cdot M_a$$

$$c = \frac{1191}{R_{std} - R_0} \quad \mu = 2,84 \cdot (X_m T)^{1/2}$$

R= Okunan değer

R₀= Boş tüpte okunan değer

L= Tüp içerisindeki numunenin yüksekliği (cm)

m= Tüp içerisindeki numunenin kütlesi (g)

c= Cihazın kalibrasyon sabiti

X_g= Manyetik suseptibilite (hassasiyet)

X_m= Molar manyetik suseptibilite

T= Sıcaklık (K)

μ= Efektif (etkin) manyetik moment



Resim 1.1 Özel tasarım mikrodalga reaksiyon kabının parçaları.

2.2.2 [VO(C₄H₃(COO)N₂)₂(H₂O)]·2H₂O Bileşiğın Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Eldesi

V₂O₅ (0,5 mmol), V (0,25 mmol), pirazinkarboksilik asit (1 mmol) ve H₂O (5 ml) karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine konulmuştur. 180 °C' de 70 saat süreyle, Nüve FN 300 programlı etüve yerleştirilmiştir. Reaksiyon kabı fırından çıkarıldıktan sonra kendiliğinden soğuması için 3,5 saat oda sıcaklığında bekletilmiştir.

Reaksiyondan elde edilen siyah toz madde ve koyu yeşil süzüntü, oda sıcaklığında 70 gün bekletilmiş ve safsızlık içermeyen yeşil renkli, plaka şekilde kristaller elde edilmiştir. Bu kristaller süzüntüden alındıktan sonra oda sıcaklığında açık havada kurutulup, 40 mg [VO(C₄H₃(COO)N₂)₂(H₂O)]·2H₂O bileşiği % 9 verimle elde edilmiştir (Cevik *et al.* 2011).

2.2.3 [VO(C₄H₃(COO)N₂)₂(H₂O)]·2H₂O Bileşiğın Mikrodalga Sentez Yöntemiyle eldesi

V₂O₅ (0,5 mmol), V (0,25 mmol), pirazinkarboksilik asit (1 mmol) ve H₂O (5 ml) karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı yine basınca dayanıklı özel tasarım teflon kabın içerisine konularak kapağı sıkıca kapatıldıktan sonra mikrodalga fırına yerleştirildi. 10 dakika süreyle 720 W güce ayarlanmış Arçelik MD 595 model mikrodalga fırında tutulan reaksiyon kabı fırından çıkartılmış ve oda sıcaklığına kadar kendiliğinden soğumaya bırakılmıştır (yaklaşık 1-1,5 saat). Reaksiyondan tanımlanamayan siyah toz madde ve koyu yeşil süzüntü elde edildi. Oda sıcaklığında deney tüpünde ağzı açık olarak bekletilen koyu yeşil renkte süzüntüden, 3 gün sonra safsızlık içermeyen plaka şeklinde yeşil renkli [VO(C₄H₃(COO)N₂)₂(H₂O)]·2H₂O kristalleri (230 mg ve vanadyum içeriğine göre %50 verim) elde edildi.

3. BULGULAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmaya konu olan ve yapısı Şekil 3.1'de gösterilen bileşik $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ daha önce 2007 yılında Doç. Dr. Sabri ÇEVİK'in danışmanlığında yüksek lisans öğrencisi Bihter ŞAŞMAZ tarafından sentezlenmiştir. Bu bileşiğin sentezini ve karakterizasyonunu içeren makale, 2011 yılında Journal of Chemical Crystallography'de yayınlanmıştır (Cevik *et al.* 2011). Bu bileşik hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilen süzüntüden 70 gün sonra %9 verimle elde edilmiştir. Ancak bu çalışmada mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak yeni koordinasyon bileşikleri sentezlenmek istenirken 10 dakika sürede %50 verimle $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği elde edilmiştir. Bundan sonraki kısımda bu yöntemle sentezlenen bileşiğin hidrotermal yöntemle sentezlenen bileşikle karakterizasyon açısından karşılaştırmaları yapılmıştır.

3.1. Fiziksel Özellikler

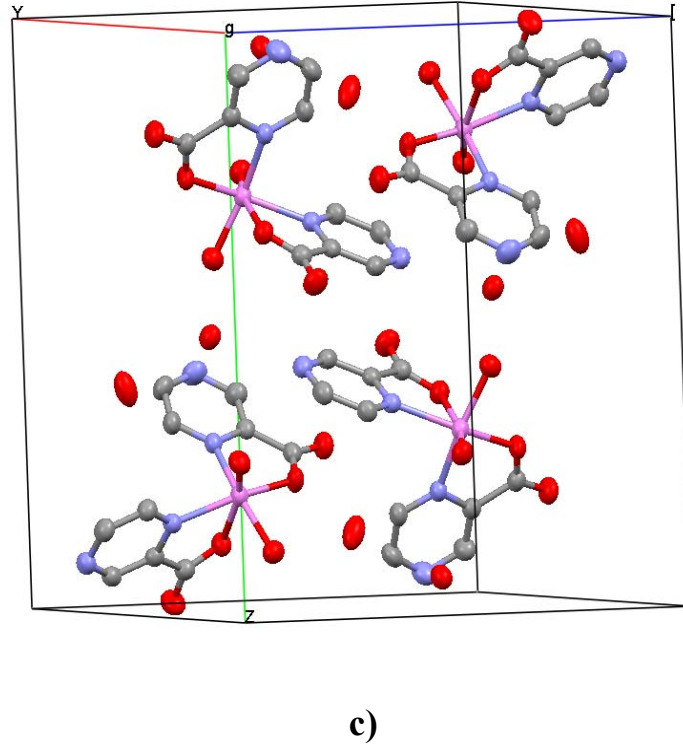
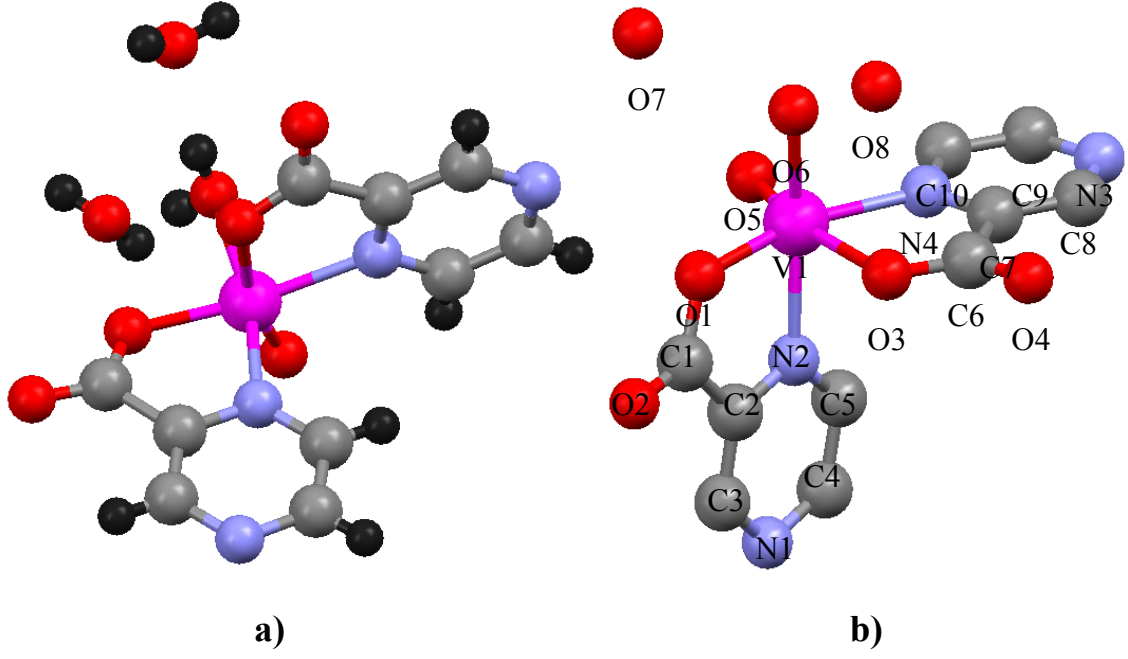
Her iki yöntemle hazırlanan bileşiklerin fiziksel özelliklerinin uyumlu olduğu gözlenmiştir. Buna göre $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olan bileşiğin kristalleri yeşil renkli ve plaka şeklindedir. Koordinasyon bileşiği su, etil alkol, aseton, asetonitril gibi sık kullanılan çözücülerde çok az çözünmektedir.

3.2. Infrared Spektroskopisi Sonuçları

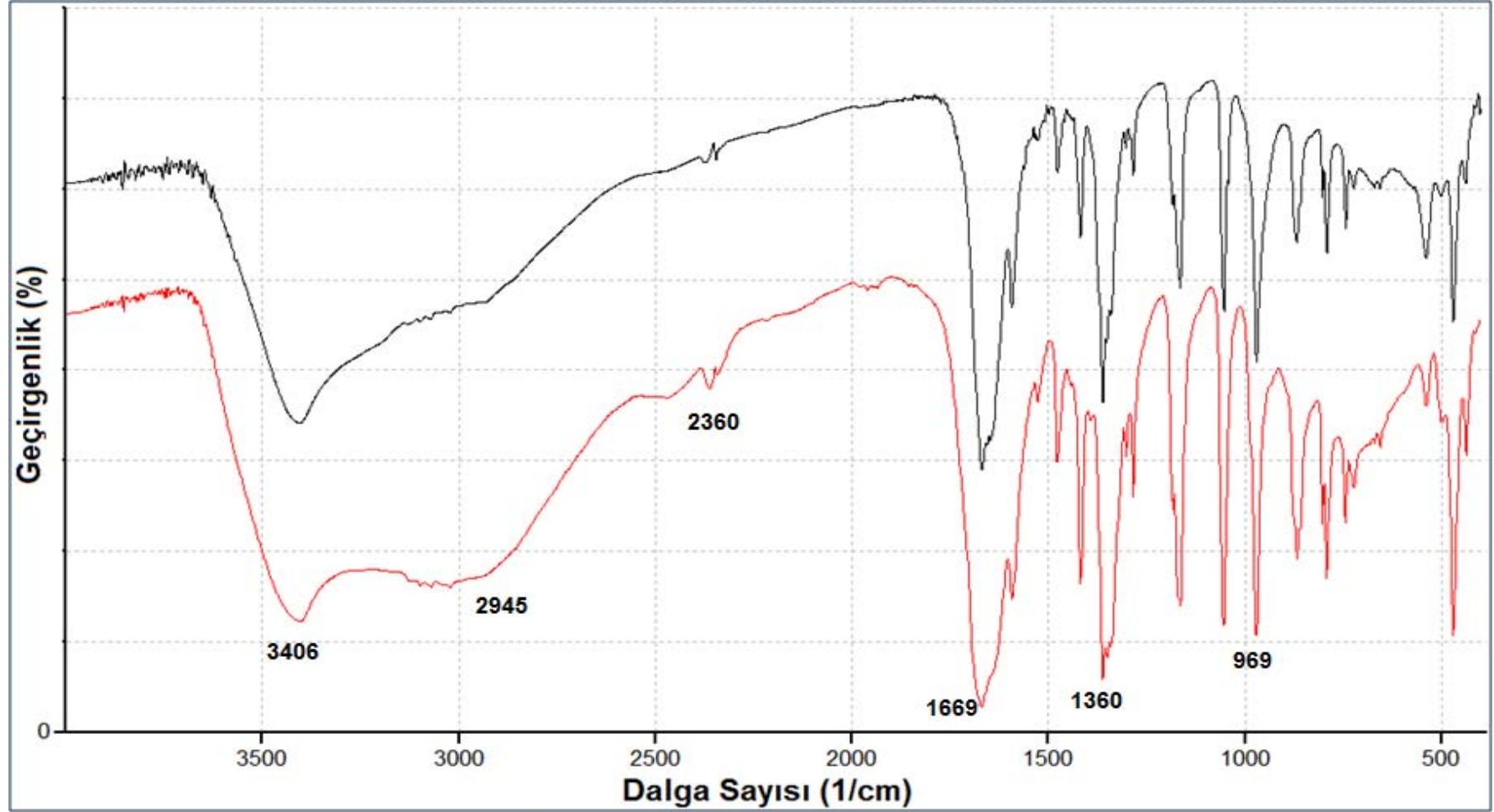
Şekil 3.2' de mikrodalga sentezle elde edilen bileşiğin IR spektrumu (KBr paleti; $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde) ve hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin IR spektrumları gösterilmiştir. Bu spektrumlara bakarak her iki bileşiginde aynı bileşik olduğu açıkça görülebilir.

3.3. Termogravimetrik Analiz Sonuçları

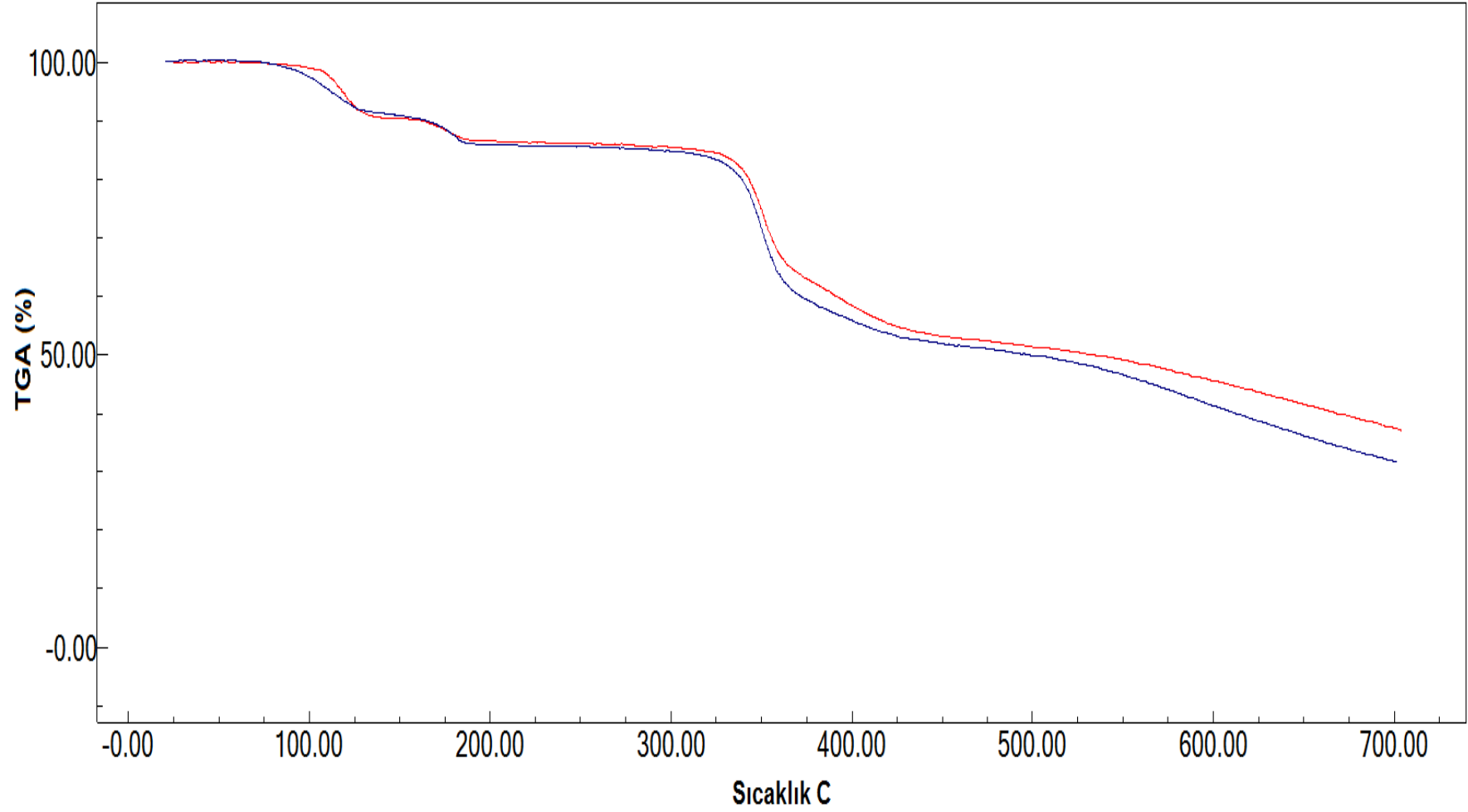
Şekil 3.3' de mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin TGA analiz sonuçları ile hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin TGA analiz sonuçları gösterilmiştir. Bu termogramlarına bakarak her iki bileşiginde aynı bileşik olduğu açıkça görülebilir.



Şekil 3.1 $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Bileşiğinin a) Kristal yapısı
b) Moleküldeki atomların etiketlenmiş gösterimi
c) Birim hücre içeriği (Mercury yazılımı, b ve c'de H atomları gösterilmemiştir)
(Şaşmaz 2009 ve Cevik *et al.* 2011).



Şekil 3.2 $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için IR spektrumlarının karşılaştırılması (Kırmızı: mikrodalga yoluyla sentezlenen; Siyah: hidrotermal sentez yoluyla sentezlenen).



Şekil 3.3 [VO(C₄H₃(COO)N₂)(H₂O)]·2H₂O bileşiği için TGA termogramlarının karşılaştırılması (Kırmızı: mikrodalga yoluyla sentezlenen; Mavi: hidrotermal sentez yoluyla sentezlenen).

3.4. Elementel Analiz Sonuçları

Çizelge 3.1' de mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin elementel analiz sonuçları ile hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin elementel analiz sonuçları gösterilmiştir. Sonuçlara göre her iki bileşimde aynı bileşik olduğu ifade edilebilir.

Çizelge 3.1 $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için elementel analiz sonuçlarının karşılaştırılması

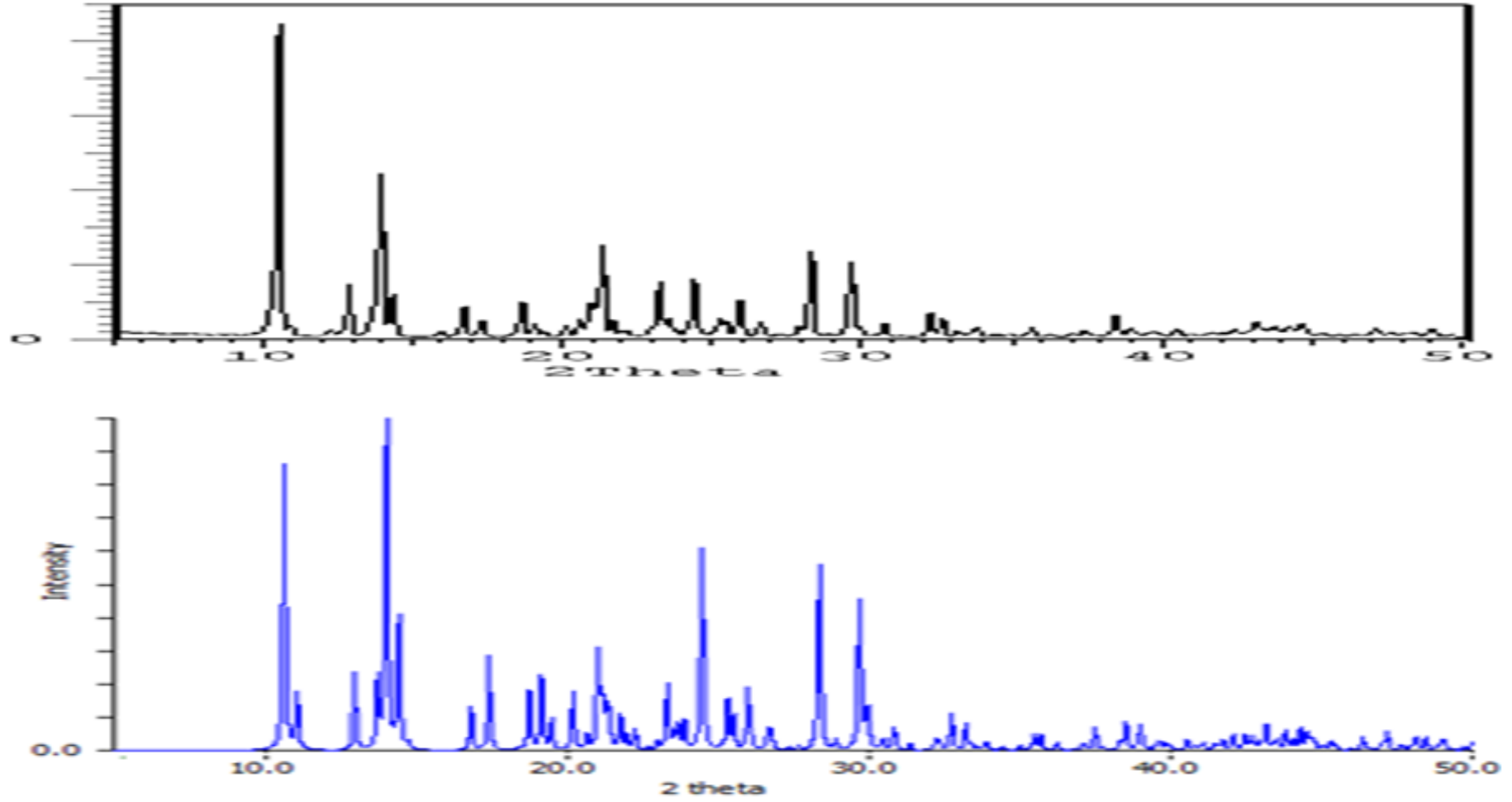
Sentez Yöntemi	Element					
	C (%)		H (%)		N (%)	
	Denel	Teorik	Denel	Teorik	Denel	Teorik
Hidrotermal	32,9	32,5	3,29	3,79	15,6	15,2
Mikro Dalga Sentez	32,8	32,5	3,27	3,79	15,9	15,2

3.5. X-Işınları Kırınımı Analizi (XRD toz) ve Teorik X-Işınları Kırınımı Analizi Sonuçları

Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış bileşiğin Mercury programı ile türetilmiş XRD toz kırınım deseni ile mikrodalga sentez yöntemiyle hazırlanmış bileşiğin deneysel XRD toz kırınım desenleri Şekil 3.4'te gösterilmiştir. Bu desenlerden görüleceği üzere şiddetli bandların konumları büyük oranda örtüşmektedir ve bu sonuçlar ışığında her iki bileşiğin aynı yapıda olduğu öngörülebilir.

3.6. Manganometrik Titrasyon Sonuçları ve Oda Sıcaklığı Manyetik Susebtibilite Sonuçları

Herşeyden önce yeşil renk, indirgenmiş vanadyumun varlığını gösterir ve bu durum manyetik süsebtibilite ölçümleri ile de doğrulanmıştır. Mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin oda sıcaklığı manyetik süsebtibilite ölçümleriyle hesaplanan manyetik momenti 1,63 BM olarak bulunmuştur. Aynı zamanda manganometrik titrasyon yapılarak, molekül başına düşen indirgenmiş vanadyum atomu sayısı belirlenmeye çalışılmıştır. Titrasyon sonuçlarına göre her iki sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiklerin birbirine oldukça yakın sonuçlar gösterdiği tespit edilmiştir.



Şekil 3.4 $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği için XRD toz kırınım desenleri (Siyah hidrotermal sentez yoluyla sentezlenen; Mavi mikrodalga yoluyla sentezlenen).

4. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmada özellikle AÇMO yapılara sahip koordinasyon bileşikleri elde etmek amacıyla, azot ve/veya oksijen verici atomlarına sahip simetrik veya simetrik olmayan çok sayıda ligand, kadmiyum ve vanadyum bileşikleriyle, hidro/solvotermal sentez yöntemleri kullanılarak etkileştirilmiştir. Ancak denemelerden X-ışınların tek kristal analizinde kullanılabilen kalitede kristaller veya yukarıda kullandığımız karakterizasyon tekniklerini kullanabilecek saflıkta mikrokristaller elde edilememiştir.

Son 30 yıldır organik kimyacılar tarafından sıklıkla kullanılan mikrodalga sentez yöntemi, son on yıla yakın bir süredir anorganik kimyacılar tarafından da kullanılmaya başlamış ve bu sentez tekniği çalışma konusu olmuştur. İlk bölümde açıklandığı gibi bu mikrodalga sentez yönteminin üstünlükleri ve dezavantajları dikkate alınarak bu çalışmada kısıtlı sayıda deneme yapılabilmektedir. Ayrıca özel tasarım mikrodalga reaksiyon kabının uzun süre randıman vermemesi bir çok ligantın bu sentez sisteminde çalışılmasına engel olmuştur.

Bu çalışmaya konu olan bileşik $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, daha önce 2007 yılında Doç. Dr. Sabri ÇEVİK'in danışmanlığında yüksek lisans öğrencisi Bihter ŞAŞMAZ tarafından sentezlenmiştir (Şaşmaz 2009). Bu bileşiğin sentezini ve karakterizasyonunu içeren makale 2011 yılında Journal of Chemical Crystallography'de yayınlanmıştır (Cevik *et al.* 2011). Bu bileşik hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilen süzüntüden 70 gün sonra %9 verimle elde edilmesine rağmen, bu çalışmada mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak, yeni vanadyum pzc kompleks bileşikler sentezlenmek istenirken, $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bileşiği %50 verimle elde edilmiştir.

Bu bileşiğin spektroskopik ve fiziksel karakteristik özellikleri, elementel analiz, IR spektroskopisi, TGA, XRD toz deseni çekimleri ve oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir. Her iki sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin aynı bileşik olduğu sonucuna varılmış ve mikrodalga sentez tekniğinin reaksiyon süresini ve verimini ne ölçüde etkilediği çok açıkça görülmüştür.

Yapılan bu çalışmada pzc ligand sisteminde daha başka koordinasyon bileşiklerinin olduğu kanaatine varılmıştır. Ancak bu bileşiklerin sentezinde ve saf olarak eldesindeki sorunlar aşılamamıştır. Ayrıca bir çok denemede özellikle vanadyumla yapılan çalışmalarda çok kararlı yapılar olan polioksometalat ve/veya hetepolioxometalatların olduğu gözlenmiştir. Ancak yukarıda belirtildiği gibi saflaştırma veya kristal kalitesi sınırlayıcı olması sebebiyle, bunların detayları bu tezin içine dahil edilmemiştir. Bununla beraber özel tasarım mikrodalga reaksiyon kabının uzun süre randıman vermemesi, pzc ligandı gibi diğer ligantlarla, bu sentez tekniği ile çalışılmasına engel olmuştur.

Çalışılan ligantların bazılarının hidro/solvotermal reaksiyon şartlarında bozunduğu tespit edilmiştir. Bu sebeple gelecek çalışmalarda, hidro/solvotermal sentez yönteminde parçalanmış ligantların mikrodalga sentez yöntemiyle daha yoğun bir şekilde çalışılması önerilebilir. Hidro/solvotermal reaksiyon şartlarında bozulan ligantlar, mikrodalga ile 150, 250, 450 watt gibi düşük güçlerde çalışılabilir.

Sonuç olarak, mikrodalga sentez yönteminin ligantları bozunmaya uğratabilecek çok yüksek bir enerji sağlamamasından dolayı, hidro/solvotermal sentez yöntemlerine üstünlük sağlayabileceği bu çalışmada gösterilmiştir. Özellikle moleküler koordinasyon bileşiklerinin tasarım ve sentezinde mikrodalga sentez yönteminin kullanılması önerilebilir.

5. KAYNAKLAR

- Aktaş, A. (2010). Substitue konumda benzotiazol halkaları içeren yeni ftalosiyanınların mikrodalga ortamında sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Alkan, Z. (2008). Vanadyum ve molibdenin oksijen içeren ligantlarla oluşturduğu bileşiklerin sentez ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Banerjee, S., Shanmugan, S. and Murugavel, R. (2007). Cobalt-5-aminoisophthalate [Co(AIPA)(OH₂)₂].nH₂O a new one-dimensional rail-road polymer with occluded water molecules. *Structural Chemistry*, **18**: 165–169.
- Başarır, M. (2006). N-Süstitüe pirol türevlerinin mikrodalga etkisi altında sentezi. Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Büyükakıncı, B.Y. (2012). Usage of microwave energy in Turkish textile production sector. *Energy Procedia*, **14**: 424–431.
- Caddick, S. and Fitzmaurice, R. (2009). Microwave enhanced synthesis. *Tetrahedron* **65**: 3325–3355.
- Cai, C.X., Tian, Y.Q., Ren, X.M., Li, Y.Z. and You, X.Z. (2002). Nickel pyrazinecarboxylate: A new 1D coordination polymer. *Transition Metal Chemistry*, **27**:924–927.
- Cevik, S., Şaşmaz B., Poyraz M., Sari M. and Büyükgüngör O. (2011). Synthesis and characterization of Cis-[V^{IV}O(pzc)₂(H₂O)].2H₂O (pzc: 2 pyrazinecarboxylate). *J. Chem crystallogr*, **41**:796–800.
- Cevik, S., Alkan, Z., Poyraz, M., Sari, M. and Büyükgüngör, O. (2007). Hydrothermal

synthesis and characterization of $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_4\text{VMo}_4\text{V}_2\text{O}_{20}$. *Crystal Research Technology*, **42**: 955–960.

Cheetham, A.K., Ferey, G. and Loiseau, T. (1999). Open-framework inorganic materials. *Angewandte Chemie International Edition*, **38**: 3268–3292.

Chen, B., Ockwig, W.N., Millward, A.R., Contreras, D.S. and Yaghi, O.M. (2005). High H_2 adsorption in a microporous metal–organic framework with open metal sites. *Angewandte Chemie International Edition*, **44**: 4745–4749.

Chen H., Ma, C., Xiang, M., Hu, M., Si, Y., Chen, C. and Liu, Q. (2008). Synthesis and characterization of vanadium(III) and vanadium(IV) polymers containing 3,5-pyrazoledicarboxylato. *Journal of Coordination Chemistry*, **61**: 3556–3567.

Chen, L.F., Li, Z.J., Qin, Y.Y. and Yao, Y.G. (2008). Synthesis crystal structures and photoluminescence of two new pyrazinecarboxylate-based cadmium(II) coordination polymers. *Journal of Molecular Structure*, **892**: 278–282.

Chen, X.M., Ye, B.H. and Tong, M.L. (2004). Metal organic molecular architectures with 2,2'-bipyridyl-like and carboxylate ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 545–565.

Chiu, S. (2009). Microwave synthesis and thermal analysis of Ru-DMSO complexes. Master of Science Arkansas State University.

Crisostomo, V.M.B. (2008). New synthetic routes to catalytically active manganite, KOMS_2 and $\text{KOMS}_2 / \text{SiO}_2$ and a preliminary study on the use of a continuous flow microwave technique in the synthesis of nanosized manganese and cerium oxides and cobalt and iron oxyhydroxides. University of Connecticut.

Deshmane, C. (2011). Rational design of mesoporous gallium oxide and gallium-based mixed oxide catalysts. Doctoral Thesis, Department of Chemical Engineering,

University of Louisville, Kentucky.

Efil, K. (2010). Bazı imin türevlerinin katı fazda mikrodalga yardımıyla sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Eliseeva, S., Mirzov, O., Troyanov, S., Vitukhnovsky, A.G. and Kuzmina, N. (2004). Synthesis, charecterization and luminescence properties of europium(III) and terbium(III) complexes with 2-pyrazinecarboxylic acid Crystal structure of [Eu(pyca)₃ (H₂O)]·6H₂O. *Journal of Alloys and Compounds*, **374**: 293–297.

Ertürk, A. (2007). Bazı sülfamitlerin sentezinde mikrodalga kullanımı. Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Feng, S. and Li, G. (2011). Modern inorganic synthetic chemistry, Chapter 4, Hydrothermal and solvothermal synthesis. Jilin University, Chine.

Feorey, G., Serre, C. and Mellot D. (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.

Garribba, G., Micera, G., Lodyga, C.E. and Sanna, E. (2006). Oxovanadium(IV) complexes with pyrazinecarboxylic acids: The coordinating properties of ligands with the (N-aromatic, COO-) donor set. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **13**: 2690–2700.

Gustavo, A.S.G. (2010). Microwave-assisted synthesis, characterization, and photophysical properties of new rhenium(I) pyrazolyl-triazine complexes. University of North Texas.

Hayes, B.L. (2004). Recent advances in microwave- assisted synthesis. *Aldrichimica Acta*, **37**: 66-76.

- Huang, D.G., Zhang, X.F., Chen, C.N., Chen, F., Liu, Q.T., Liao, D.Z., Li, L.C. and Sun, L.C. (2003). *Inorganica Chimica Acta*, **353**: 284–291.
- İslam, F. (2007). Bazı heterosiklik bileşiklerin mikrodalga ile sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- James, S.L. (2003). Metal-organic frameworks. *Chemical Society Review*, **32**: 276-288.
- Kahriman, N. (2011). Mikrodalga yöntemi ile diaza-flavon/ flavanon bileşiklerinin sentezi. Doktora Tezi, KTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Kara, H. (2007). Yeni vic-dioksim ligandlar ve onların geçiş komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve redoks özellikleri. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa.
- Kappe, C.O. (2003). Microwave-enhanced chemistry enabling technology revolutionising organic synthesis and drug discovery. Business briefing: Future Drug Discovery.
- Kappe, C.O. and Stadler, A. (2005). Microwaves in organic and medicinal chemistry. Wiley-VCH, *Weinheim*: 1-300.
- Kappe, C.O. and Dallinger, D. (2008). The impact of microwave synthesis on drug discovery. *Nature Reviews Drug Discovery*, **5**: 51-63.
- Kappe, C.O., Dallinger, D. and Murphree, S.S. (2009). Practical microwave synthesis for organic chemists: Strategies, Instruments, and Protocols. Wiley-Vch, 299, Weinheim.
- Kharissova, O.V., Kharisov, B.I. and Mendez, U.O. (2011). Microwave-assisted synthesis of coordination and organometallic compounds. Universidad Autonoma de Nuevo Leon, Monterrey, Mexico, **17**: 345-390.

- Kidwai, M. (2001). Dry media reactions. Department of Chemistry, University of Delhi, India, *Pure and Applied Chemistry*, **73**: 147–151.
- Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S. (2004). Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, **43**: 2334-2375.
- Koca, M. (2011). 1-aril-2-(4-metil piperazino) metil-2-propen-1-on dihidroklorür kimyasal yapısına sahip mannich bazlarının mikrodalga yöntemi ile sentezi ve antifungal etkilerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi, Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Eczacılık Fakültesi, Erzurum.
- Larhed, M. and Hallberg, A. (2001). Microwave-assisted high-speed chemistry: a new technique in drug discovery, **8**: 406–416.
- Lekse, J.W. (2009). Synthesis and physicochemical characterization of diamond-like semiconductors and intermetallic compounds using high temperature solid-state synthesis, polychalcogenide flux synthesis and the solid-state microwave synthetic method. Duquesne University.
- Leonellia, C. and Mason, T.J. (2010). Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. *Chemical Engineering and Processing*, **49**: 885–900.
- Liang, Y.C., Hong, M.C., Liu, J.C. and Cao, R. (2002). Hydrothermal syntheses, structural characterizations and magnetic properties of cobalt(II) and manganese(II) coordination polymeric complexes containing pyrazinecarboxylate ligand. *Inorganica Chimica Acta*, **328**: 152–158.
- Li, X.M., Le, G.W., Cheng, J.X., Wang, F. and Shi, Y.H. (2006). Optimization of microwave-assisted solid-phase oligosaccharides synthesis reaction and analysis of components and structure of synthetic product. *Carbohydrate Polymers*, **64**: 408–418.

- Lindström, P., Tierney, J., Wathey, B. and Westman, J. (2001). Microwave assisted organic synthesis a review. *Tetrahedron*, **57**: 9225-9283.
- Liu, C.M, Zhang, D.Q, Luo, J.L, Wang, N.L, Hu, H.M. and Zhu, D.B. (2003). A novel mixed-valence Cu-I/Cu-II coordination polymer: Solvothermal synthesis, crystal structure, and magnetic properties of (CuCuII)-Cu-I(2-pyrazinecarboxylate)(2)(H₂O)(ClO₄). *European Journal of Inorganic Chemistry*, **19**: 3618–3622.
- Luo, J.H., Alexander, B., Wagner, T.R. and Maggard, P.A. (2004). Probing helix formation in chains of vertex linked octahedra. *Inorganica Chimica Acta*, **43**: 5537–5542.
- Ma, C.L , Han Y.F., Zhang. R.F. and Wang, D.Q. (2004). Self-assembly of diorganotin(IV) moieties and 2-pyrazinecarboxylic acid: syntheses, characterizations and crystal structures of monomeric, polymeric or trinuclear macrocyclic compounds. *Dalton Transactions*: 1832–1840.
- Marutharaj, T. (2009). Synthesis and characterization of strongly oxidising Ru (II) dimers. Doctor of Philosophy in Chemistry, University of Arkansas.
- Maurya, M.R., Khurana, S., Zhang, W. and Rehder, D. (2002). Biomimetic oxo-, dioxo-, and oxo-proxo-hydratonato-vanadium (IV / V) complexes. *J.Chem Soc., Dalton Transactions*, 3015-3023.
- McGoff, M. (2008). Design of crystalline splids via solid-state reaction. PhD Thesis, The Faculty of Worcester Polytechnic Institute.
- Meriç, N. (2006). Mikrodalga yöntemiyle çözücüsüz ortamda amit sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır.
- Murugan, A.V., Sonawane, R.S, Kale, B.B., Apte, S.K. and Kulkarni, A.V. (2001).

Microwave–solvothermal synthesis of nanocrystalline cadmium sulfide. *Materials Chemistry and Physics*, **71**: 98–102.

Park, S.E., Chang, J.S., Hwang, Kim, D.S., Jung, S.H. and Hwang, J.S. (2004). Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials. *Catalysis Surveys from Asia*, **8**: 91.

Polshettiwar, V. and Varma, R.S. (2010). Fundamentals of aqueous microwave chemistry, Aqueous microwave chemistry, RSC Green Chemistry Book Series, RSC Publishing, Cambridge, England.

Rao, K.J., Vaidyanathan, B., Ganguli, M. and Ramakrishnan, P.A. (1999). Synthesis of inorganic solids using microwaves. *Chemistry Materials*, **11**: 882–895.

Reinhart, A.B. (2011). Select ruthenium complexes as potential candidates for thiol ligation. Arkansas State University, Jonesboro, Arkansas.

Sakurai, H., Kojima, Y., Yoshikawa, Y., Kawabe, K. and Yasui, H. (2002). Antidiabetic vanadium(IV) and zinc (II) complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, **226**: 187-198.

Saral, H. (2007). Bazı imin türevlerinin mikrodalga yardımıyla sentezi. Yüksek Lisans tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Sasagawa, T., Yoshikawa, Y., Kawabe, K., Sakurai, H. and Kojima, Y. (2002). Bis (6-ethylpicolinato) oxovanadium(IV) complex with normoglycemic activity in KK-A^y mice. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **88** : 108-112.

Shi, J.M, Xu, W. and Wu, C.J. (2003). Synthesis, crystal structure and magnetism of a 1-D polymeric manganese (II) complex with pyrazine-2-carboxylate as bridging ligand. *Transition Metal Chemistry*, **28**: 308–311.

- Stadler, A., Pichler, S., Hories, G. and Kappe, O. (2002). Microwave-enhanced reactions under open and closed vessel conditions. A case study. *Tetrahedron*, **58**: 3177-3183.
- Süss, F.G., Cuervo, L.G., Bruno, T., Stoeckli, E.H. and Shul'pin, G.B. (2004). Mono and oligonuclear vanadium complexes as catalysts for alkane oxidation: Synthesis, molecular structure, and catalytic potential. *Inorganica Chimica Acta*, **357**: 475–484.
- Şaşmaz, B. (2009). Vanadyumun karboksilli asit grubu içeren piridin ve pirazin ligantlarıyla oluşturduğu bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyon.
- Tanase, S., Son, M.V., Albada, G.A., Gelder, R., Brouwman, E. and Reedijk, J. (2006). Self-assembly of extended structures through non-coordination intermolecular forces: Synthesis, crystal structures, and properties of metal complexes with 5-methyl-2-pyrazinecarboxylate. *Polyhedron*, **25**: 2967-2975.
- Telli, B. (2010). Hidrotermal/solvotermal sentez koşullarında, 2,4,6 tri(2-piridil)-s-triazinin kadmiyumla etkileşmesi sonucu oluşan polimerik bileşiğin sentez ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Terova, O. (2008). Synthesis, characterization and inertness studies of gallium(III) and indium(III) complexes of dicarboxymethyl pendant -armed cross-bridged cyclam. University of New Hampshire.
- Thostenson E.T. and Chou T.W. (1999). Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites*, **30**: 1055–1071.
- Varma, R.S. (1999). Solvent-free organic syntheses using supported reagents and microwave irradiation. *Green Chemistry*: 43-55.

- Voutchkova, A. (2009). Novel synthetic method for N-heterocyclic carbene transition metal complexes and new green catalytic applications. Yale University.
- 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. and O’Keeffe, M. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, **423**: 705-714.
- Yenikaya, C., Demir, M. and İlkimen, H. (2009). 2-aminometil piridin esaslı yeni oksim bileşiği ile metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Dumlupınar Üniversitesi, *Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **19**: 1302-3055.
- Zhao, J. and Yan, W. (2011). Microwave-assisted inorganic syntheses. Jilin University, China, **8**: 173-195.
- Zhao, M., Shi, J., Yu, W., Wu, C. and Zhang, X. (2003). Synthesis and crystal structure of A 3D polymeric cobalt(II) and sodium complex with pyrazine-2-carboxylate as a bridging ligand. *Journal of Coordination Chemistry*, **56**: 1351-1356.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özlem YAKUT
Doğum Yeri ve Tarihi : Adana, 02.01.1973
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : ozlemyakuta@hotmail.com
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lise : Adana Erkek Lisesi (1986-1989)
Lisans : Akdeniz Üniversitesi (1990-1996)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2009-2012)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Çobanlar Ç.P.L (1997 – 2001)
Çobanlar Atatürk İlköğretim (2001- 2004)
Aydın Doğan Bilim ve Sanat Merkezi (2004 -)

Ulusal Poster ve Bildiriler :

Alkan Z., Düz M., Durmaz Ö., Yakut, Ö., Korkmaz, Ç. and Çevik S. (2011). Karboksilat/Amino/Piridin Fonksiyonel Grupları İçeren Simetrik Çok Dişli Organik Ligandlarla Vanadyumun Oluşturacağı Mikrogözenekli Polimerik Hibrit Moleküllerin Sentez ve Tasarımı. 3. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale, 12-22 Mayıs, 306.