

**MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİYLE
VANADİL SİKLOHEKZAN-1,4-
DİKARBOKSİLAT BİLEŞİĞİNİN SENTEZ VE
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Çiğdem KORKMAZ
DANIŞMAN
Doç. Dr. Sabri ÇEVİK
KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran, 2013

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİYLE
VANADİL SİKLOHEKZAN-1,4-DİKARBOKSİLAT
BİLEŞİĞİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**

Çiğdem KORKMAZ

DANIŞMAN

Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

KİMYA ANABİLİM DALI

Haziran, 2013

ONAY SAYFASI

Doç. Dr. Sabri Çevik danışmanlığında, Çiğdem Korkmaz tarafından hazırlanan “Mikrodalga Sentez Yöntemiyle Vanadil Sikloheksan-1,4-Dikarboksilat Bileşiğinin Sentez ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması, lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 27/06/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

Başkan : Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK
Dumlupınar Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü

Üye : Doç. Dr. Rıdvan ÜNAL
Afyon Kocatepe Üniversitesi,
Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü

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

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetin Kurulu’nun

...../...../..... tarih ve

..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN

Enstitü Müdürü

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.

27/06/2013

Çiğdem KORKMAZ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MİKRODALGA SENTEZ YÖNTEMİYLE VANADİL SİKLOHEKZAN-1,4-DİKARBOKSİLAT BİLEŞİĞİNİN SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU

Çiğdem KORKMAZ

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Sabri ÇEVİK

Bu çalışmada, yeşil kimyanın ilkeleri doğrultusunda mikrodalga sentez yönteminin metal organik kafes (MOK, “MOF: metal-organic framework”) yapılı veya koordinasyon polimeri bileşiklerin sentezinde kullanılması amaçlanmıştır. Bu amaçla 1,4-sikloheksandikarboksilik asit ligandı ile vanadyum bileşikleri çeşitli reaksiyon koşulları altında etkileştirilmiştir. Sentez çalışmaları sonucunda molekül formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olduğu düşünülen bileşik mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilmiştir. Bu bileşik hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen bileşik ile fiziksel özellikleri, elementel analiz, manganometrik titrasyon, IR spektroskopisi, TGA, XRD toz kırınım deseni çekimleri ve oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleri yapılarak karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar sonucunda her iki sentez yöntemiyle de aynı bileşiğin sentezlenebileceği, fakat mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilen ürünün tamamen saflaştırılmadığı sonucu ortaya çıkmıştır. Ayrıca bu metal-ligant sisteminde başka Vanadyum-sikloheksan-1,4-dikarboksilat bileşiklerin olabileceği ortaya çıkmıştır. Bu sebeple bu sistemde çalışmalara devam edilmesi gerektiği sonucuna varılmıştır.

2013, xiii + 68 sayfa

Anahtar kelimeler: 1,4-Sikloheksandikarboksilik Asit, Hidrotermal Sentez Yöntemi, Vanadyum, Yeşil Kimya, Koordinasyon Polimeri, Mikrodalga Sentez Yöntemi

ABSTRACT

M.Sc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF VANADYL CYCLOHEXANE-1,4-DICARBOXYLATE COMPOUND SYNTHESIZED BY MICROWAVE SYNTHETIC METHOD

Çiğdem KORKMAZ

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Sabri CEVIK

In this study, the microwave synthetic method in accordance with the principles of Green Chemistry was applied for purpose of synthesis of metal-organic framework "MOF" or coordination polymeric compounds. For this purpose, vanadium compounds reacted with 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid ligand under different reaction conditions. The compound with suggested molecular formula of $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COO})_2)]$ was synthesized by using the microwave synthetic method. The compound was compared with the compound synthesized by hydrothermal synthetic method by the physical characteristic features, elemental analysis, IR spectroscopy, TGA, XRD powder pattern, manganometric titration and the room temperature magnetic susceptibility measurement results. As a result of the comparisons, the compound could be synthesized by hydrothermal and microwave synthetic methods. But the main product in the microwave synthetic methods, $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COO})_2)]$ compound, was not completely purified due to solubility problems of side product(s) (colorless microcrystalline organic compound(s)). Moreover, vanadium-cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid ligand system might contain other new vanadium cyclohexane-1,4-dicarboxylate compounds. Overall result of this study, more work on the development of the metal-ligand system is suggested to synthesize new vanadium cyclohexane-1,4-dicarboxylate compounds.

2013, xiii + 68 pages

Key Words: Vanadium, Green Chemistry, Coordination Polymer, Microwave Synthetic Method, Hydrothermal Synthetic Method, 1,4-Cyclohexanedicarboxylic Acid

TEŞEKKÜR

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Sabri ÇEVİK yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

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

Tezime olan katkılarından dolayı Doç. Dr. Alper Tolga ÇOLAK hocama ve Doç. Dr. Rıdvan ÜNAL hocama teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvar çalışmalarımdaya destekte bulunan Dumlupınar Üniversitesi Kimya Bölümü öğretim üyesi Doç. Dr. Muharrem KAYA ve yüksek lisans öğrencisi Erhan BAŞAR' a teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim süresince desteğini gördüğüm hocam Doç. Dr. Mehmet POYRAZ'a teşekkürlerimi sunarım.

Bütün öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan sevgili babam Mehmet KORKMAZ'a, sevgili annem Hatice KORKMAZ'a ve sevgili ablam Ayşegül SERT' e çok teşekkür ederim.

Laboratuvar çalışmalarım süresince yardımlarıyla her zaman yanımda olan yüksek lisans öğrenci arkadaşlarım Özlem YAKUT'a ve Mürüvvet DÜZ'e çok teşekkür ederim.

Tez hazırlığım süresince manevi destekleriyle yanımda olan sevgili arkadaşlarım, Nevzat KEMER, Nuray GÖLCÜ, Dilek ATEŞ ve Kadir SARAN'a çok teşekkür ederim.

Çiğdem KORKMAZ

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|-------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| TEŞEKKÜR | iii |
| İÇİNDEKİLER DİZİNİ | iv |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ | ix |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | xi |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | xii |
| RESİMLER DİZİNİ..... | xiii |
| 1. GİRİŞ | 1 |
| 2. LİTERATÜR BİLGİLERİ | 4 |
| 2.1 Koordinasyon Bileşikleri | 4 |
| 2.1.1 Moleküler Koordinasyon Bileşikleri | 6 |
| 2.1.2 Polimerik Koordinasyon Bileşikleri | 7 |
| 2.1.2.1 Bir Boyutlu (1D) Koordinasyon Bileşikleri | 7 |
| 2.1.2.2 İki Boyutlu (2D) Koordinasyon Bileşikleri | 7 |
| 2.1.2.3 Üç Boyutlu (3D) Koordinasyon Bileşikleri..... | 10 |
| 2.1.2.4 Metal Organik Kafes (MOK) Yapılı Koordinasyon Bileşikleri | 12 |
| 2.2 Hidro/solvotermal Sentez Yöntemleri | 14 |
| 2.3 Mikrodalga Sentez Yöntemleri | 16 |
| 2.3.1 Mikrodalga Nedir | 16 |
| 2.3.2 Mikrodalga Fırınların Çalışma Prensibi | 18 |
| 2.3.2.1 Tekli Mod (Single-Mode) Mikrodalga Cihazları..... | 19 |
| 2.3.2.2 Çoklu Mod (Multi-Mode) Mikrodalga Cihazları..... | 20 |
| 2.3.3 Mikrodalga Yöntemi ile Sentezin Avantajları ve Dezavantajları | 22 |

| | |
|--|----|
| 2.3.4 Geleneksel Fırınlarda Ve Mikrodalga Fırınlarda Kimyasal Reaksiyonların Karşılaştırılması | 23 |
| 2.4 Vanadyumun Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi | 25 |
| 2.5 Bu Çalışmada Kullanılan Ligant 1,4-Siklohegzandikarboksilik Asit | 26 |
| 2.6 Literatür Özeti | 27 |
| 2.6.1 Tek Dişli Sikloheksan-1,4-dikarboksilik asit Kompleksleri..... | 28 |
| 2.6.2 Çift Dişli Sikloheksan-1,4-dikarboksilik asit Kompleksleri..... | 30 |
| 2.6.3 Üç Dişli Sikloheksan-1,4-dikarboksilik asit Kompleksleri | 32 |
| 2.6.4 Dört Dişli Sikloheksan-1,4-dikarboksilik asit Kompleksleri..... | 34 |
| 2.7 Bu Çalışmanın Amacı..... | 36 |
| 3. MATERYAL VE METOT..... | 38 |
| 3.1 Karakterizasyon Teknikleri..... | 38 |
| 3.2 Deneysel Kısım | 38 |
| 3.2.1 Materyaller ve Cihazlar..... | 38 |
| 3.2.2 Molekül Formülü [VO(C ₆ H ₁₀ (COO) ₂)] Olduğu Düşünülen Bileşiğin Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Eldesi | 40 |
| 3.2.3 Molekül Formülü [VO(C ₆ H ₁₀ (COO) ₂)] Olduğu Düşünülen Bileşiğin Mikrodalga Sentez Yöntemiyle Eldesi | 41 |
| 4. BULGULAR | 43 |
| 4.1 Sentez..... | 43 |
| 4.1 Molekül Formülü [VO(C ₆ H ₁₀ (COO) ₂)] Olduğu Düşünülen Bileşiğin Fiziksel Özellikleri | 43 |
| 4.2 Infrared Spektroskopisi Sonuçları | 44 |
| 4.3 Manganometrik Titrasyon ve Manyetik Duyarlılık Ölçümleri Sonuçları | 45 |
| 4.4 Elementel Analiz Sonuçları..... | 45 |
| 4.5 X-Işınlar Kırınım (XRD toz) Desenlerinin Karşılaştırılması..... | 47 |
| 4.6 Termogravimetrik Analiz Sonuçları..... | 47 |
| 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER | 51 |

| | |
|-------------------|----|
| 6. KAYNAKLAR..... | 53 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 68 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

| | |
|------------|-------------------|
| °C | Santigrat |
| cm | Santimetre |
| eV | Elektrovolt |
| g | Gram |
| m | Metre |
| ml | Mililitre |
| mmol | Milimol |
| V | Hacim |
| ϵ | Dielektrik Sabiti |

Kısaltmalar

| | |
|--------|---|
| GHz | Gigahertz |
| IR | Infrared |
| M | Metal |
| MHz | Megahertz |
| MOF | Metal Organic Framework |
| MOK | Metal Organik Kafes |
| MW | Mikrodalga Bölgesi |
| NIT4Py | 2-(4'-piridil)-4,4,5,5-tetrametilimidazolin-1-oksil-3-oksit |
| shdk | 1,4-Sikloheksandikarboksilik Asit |
| TGA | Termogravimetrik Analiz |

| | |
|----|---------------------------|
| 0D | Sıfır Boyutlu (Moleküler) |
| 1D | Bir Boyutlu (Zincir) |
| 2D | İki Boyutlu (Tabakalı) |
| 3D | Üç Boyutlu (Ağ Yapılı) |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|--|-------|
| Şekil 2.1 MOK yapılara örnekler a)MOF-177 b)MOF-2 c)MOF-5 d)MOF- 101..... | 5 |
| Şekil 2.2 2-((E)-(2-(2-(piridin-2-il)etil)tiyo)etilimino)metil)-4-bromofenol Schiff bazının a) Çinko kompleksi b) Kadmiyum kompleksi | 6 |
| Şekil 2.3 Koordinasyon Polimeri Oluşum Şeması | 8 |
| Şekil 2.4 Bir boyutlu koordinasyon bileşiğinin şematik gösterimi..... | 8 |
| Şekil 2.5 Bir Boyutlu Koordinasyon Bileşiklerinin Farklı Yapıları..... | 9 |
| Şekil 2.6 İki boyutlu Koordinasyon bileşiğinin şematik gösterimi | 9 |
| Şekil 2.7 İki Boyutlu (2D) [MCl ₂ (Bpy)] Koordinasyon Bileşiği | 10 |
| Şekil 2.8 Üç boyutlu (3D) koordinasyon bileşiğinin şematik gösterimi..... | 11 |
| Şekil 2.9 Prusya Mavisinin Üç Boyutlu Yapısı | 11 |
| Şekil 2.10 Üç boyutlu yapıda oluşan tek boyutlu kanallar..... | 12 |
| Şekil 2.11 MOK yapılı koordinasyon bileşiği oluşumu..... | 13 |
| Şekil 2.12 Elektromanyetik spektrum..... | 17 |
| Şekil 2.13 Elektromanyetik dalganın bileşenleri..... | 17 |
| Şekil 2.14 Ev tipi çoklu mod mikrodalga cihaz..... | 18 |
| Şekil 2.15 Atmosferik şartlar ve kapalı basınç şartlarına göre sentez amaçlı üretilen bir tekli-mod mikrodalga cihazı | 19 |
| Şekil 2.16 Sabit dalga örneğinin oluşumu..... | 19 |
| Şekil 2.17 Tekli mod ısıtma cihaz | 20 |

| | |
|--|----|
| Şekil 2.18 (a) Atmosferik şartlarda çalışmak üzere üretilmiş çoklu-mod mikrodalga cihazı (b) Paralel sentez sistemi | 21 |
| Şekil 2.19 Çoklu-Mod Mikrodalga Sistemi | 21 |
| Şekil 2.20 Klasik ve Mikrodalga Isıtmanın Karşılaştırılması | 23 |
| Şekil 2.21 Shdk ligandının izomerlerinin yapıları | 27 |
| Şekil 2.22 (a) sikloheksan-1,4-dikarboksilik asit, (b) monoanyonik sikloheksan-1,4-dikarboksilik asit (c) dianyonik sikloheksan-1,4-dikarboksilik asit | 28 |
| Şekil 2.23 Shdk Ligantının Bağlanma Modları | 29 |
| Şekil 2.24 L=1,3,10,12,16,19-hegzaazatetrasiklotetrakosan ligandının ve $[Ni(L)(H-shdk)_2]$ koordinasyon polimerinin yapısı | 30 |
| Şekil 2.25a) $[Co(shdk)(2-metil-1H-imidazol)_2].H_2O$ kompleksinin bir boyutlu yapısı b) $[Mn(shdk)(1,4-bis(imidazol-1-il-metil)benzen)(H_2O)_2]_n$ | 31 |
| Şekil 2.26 $Co_5(OH)_8(shdk).4H_2O$ bileşiğinin yapısı..... | 33 |
| Şekil 2.27 a) $[Co_2(phen)_2(e,a-cis-shdk)_2(H_2O)_2]_n$ bileşiğinin simetrik birimi b) $[Cd_2(shdk)_2(1-(1H-imidazo[4,5][1,10]-fenantrolin-2-il)naftalin2ol)(H_2O)_2].H_2O$ | 33 |
| Şekil 2.28 $[Cd(shdk)((2,2-bpy))(H_2O)]*2.5H_2O$ kompleksinin bir boyutlu yapısı..... | 34 |
| Şekil 2.29 $Ln[(shdk)_{1.5}(H_2O)]*0.5(H_2O)$ kompleksinin yapısı..... | 34 |
| Şekil 2.30 $[Mn_3(cis-shdk)_3(trans-shdk)(dipiridofenazin)_2]$ kompleksinin yapısı..... | 35 |
| Şekil 4.1 Molekül formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olduğu önerilen bileşik için FTIR spektrumlarının karşılaştırılması..... | 46 |
| Şekil 4.2 Hidrotermal ve Mikrodalga Sentez Yöntemiyle Sentezlenen Molekül Formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olduğu önerilen bileşik için XRD Toz kırınım desenleri..... | 49 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.3 Hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen molekül formülü $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COO})_2)]$ olduğu önerilen bileşik için TGA termogramların karşılaştırılması | 50 |
|--|----|

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | Sayfa |
|---|--------------|
| Çizelge 2.1 İki Dişli Sikloheksan-1,4-dikarboksilat Kompleksleri | 32 |
| Çizelge 2.2 Üç Dişli Sikloheksan-1,4-dikarboksilat Kompleksleri | 33 |
| Çizelge 2.3 Dört Dişli sikloheksan-1,4-dikarboksilat kompleksleri | 35 |
| Çizelge 4.1 Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar. | 45 |
| Çizelge 4.2 Elementel analiz sonuçlarının karşılaştırılması..... | 47 |

RESİMLER DİZİNİ

| | Sayfa |
|--|--------------|
| Resim 3.1 Özel tasarım mikrodalga reaksiyon kabının parçaları | 39 |

1. GİRİŞ

Bilim dünyası 1990'lı yılların sonlarından itibaren yeni bir kimyasal madde türü olarak görülen metal organik kafes (MOK, "MOF: metal-organic framework") yapılarına yoğun ilgi duymaya başladı. Bu ilgi her geçen yıl artan ivmeyle devam etmektedir. Bu artan ilginin sebepleri arasında özellikle alternatif enerji kaynaklarının geliştirilmesi ve yaygınlaştırılması çalışmalarının ve küresel iklim değişikliğine duyulan hassasiyetin artması, kimyasal bileşiklerin üretiminden ve kullanımından ortaya çıkan atık ürünlerin zararlarının anlaşılması gibi etmenler bulunmaktadır (Yaghi *et al.* 2009, Yaghi *et al.* 2008, Kitagawa *et al.* 2004, Çevik vd. 2007, Roger 2007, Taverner 2003, Beatty 2003). Özetle bu tür yeni bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu Yeşil Kimya "Green Chemistry" araştırmalarının kapsamı içerisine girmektedir. Bu sebeple aşağıda Yeşil Kimya'nın on iki temel prensibi sıralanmıştır (Roger 2007, Taverner 2003, Anastas and Warner 1998).

1) Atıkların önlenmesi

Kimyasal süreçlerde hiç atık oluşturmamak, işlenebilecek veya temizlenebilecek atık bırakmaktan daha makuldür.

2) Atom ekonomisi

Başlangıç maddelerinin maksimum etkileşimini sağlayarak hedef ürüne dönüşecek kimyasal süreçler tasarlanmalıdır (atık oluşum "atık atom" miktarı minimize edilmelidir).

3) Daha az zararlı kimyasal sentezler

İnsan sağlığına ve çevreye çok az zararlı ya da tamamen zararsız maddelerin kullanıldığı ya da üretildiği sentetik yöntemler geliştirilmelidir.

4) Güvenli kimyasallar tasarımı

İstenilen işlevleri için tasarlanmış olan kimyasal ürünlerin toksisitesi en az olmalıdır.

5) Daha güvenli çözücüler ve yardımcı maddeler

Yardımcı maddelerin kullanımı (örneğin çözücüler, ayırma kimyasalları, vb.) mümkün

olan her yerde en aza indirilmeli ve süreçler çevreye zararsız olmalıdır.

6) Enerji verimliliği

Kimyasal süreçlerin enerji gereksinimleri çevresel ve ekonomik etkilerden dolayı kabul edilebilir düzeyde olmalı ya da en düşük düzeyde olmalıdır. Eğer mümkünse, kimyasal süreçler ortam sıcaklığında ve basınçta gerçekleşecek biçimde tasarlanmalıdır.

7) Yenilenebilir ham maddelerin kullanımı

Ham maddeler her zaman ekonomik ve teknik açıdan uygun olmalı ve ayrıca tüketim ürünleri yerine yenilenebilir kaynaklardan elde edilmiş olmalıdır.

8) Kimyasalların kullanımını azaltma

Kimyasal veya fiziksel süreçlerde gereksiz çözücü, ayırma kimyasalları veya diğer yardımcı kimyasalların kullanımını minimuma indirilmeli veya eğer mümkünse sakınılmalı, çünkü bu işlemler daha fazla kimyasal gerektirir ve atık oluşturur.

9) Kataliz

En az kimyasal atık bırakacak şekilde katalizörler seçilmelidir, yani katalizörler kimyasal işlemlerin stokiyometrik olarak gerçekleşmesini sağlamalıdır.

10) Kullanımından sonra bozunmaya uğrayabilecek ürünlerin tasarlanması

Kullanımından sonra daha az zararlı maddelere (çevreye daha az veya hiç zarar vermeyecek) dönüşebilecek ürünler tasarlanmalıdır.

11) Eş zamanlı analizle kirliliğin önlenmesi

Kimyasalların üretim süreçlerinde eş zamanlı analiz, süreç süresince gözlem ve süreçten önce gözlem yapma olanağı verecek gerçek eş zamanlı analiz metotlarının geliştirilmesi gerekmektedir.

12) Kimyasal süreçlerde kaza risklerinin en aza indirilmesi

Kimyasal süreçlerde kullanılan kimyasallar patlama, yangın ve çevreye salınım gibi kimyasal kaza potansiyellerini en aza indirgeyecek olanlardan seçilmelidir (Anastas and Warner 1998).

Sentez sırasında zararlı atıkların ve buna bağlı risklerin azaltılması Yeşil Kimya'nın en temel hedefleri arasındadır. Yeşil Kimya'nın bu temel hedefi sentezle ilgilenen bilim insanlarının hem kullandıkları reaksiyon tekniklerini hem de endüstrinin bu konudaki gereksinimlerini gözden geçirmeye yöneltmiştir. Özellikle endüstriyel ölçekli sentez işlemlerinde kullanılan zayıf veya kuvvetli asit-bazların, organik çözücü veya maddelerin kullanımları sonucu aşırı miktarda doğaya bırakılan zararlı kimyasal atıkların (organik maddeler, asit/baz nötrleşme tuzları, metal tuzları vs.), miktarlarını azaltmak için bu sentez işlemlerinde katalitik aktivite gösterebilecek yeni katalizörlerin (moleküler koordinasyon bileşiklerinin ve/veya MOK yapılar içeren gözenekli bileşiklerin, v.s.) sentezine ve karakterizasyonuna ihtiyaç duyulmaktadır. Böylelikle yeni nesil katalizörlerin üretilmesi ve kullanılmasıyla, çevreye daha az miktarda atık kimyasal madde bırakan (yüksek verimli) ve daha düşük enerji tüketen kimyasal süreçler devreye sokularak çevrenin korunmasına hizmet edilebilir. Ayrıca çevreye kötü iz bırakan katalizörler varsa onların yerini alacak yeni nesil katalizörler sentezlenmeli ya da yeni sentez teknikleri geliştirilmelidir (Steeper *et al.* 1996, Anastas *et al.* 1998).

Mikrodalga sentez yöntemi sentez kimyası için yeni olanaklar sağlamaktadır. Mikrodalga etkisindeki organik reaksiyonlar daha hızlı, daha güvenli ve daha çevre dostu biçimde yüksek verimlerde gerçekleştiği bilinmektedir (Elmalı 2007). Çok az çözücü kullanımı ya da çözücü olarak su kullanımı mikrodalga kimyasının büyük bir avantajı sağladığı çok açıktır. Hatta birçok durumda mikrodalga destekli reaksiyonlar çözücüsüz şekilde katı-katı karışımları olarak gerçekleşebilmektedir. Böylece zararlı ve pahalı organik çözücülerin kullanımının önlenmesi mümkün olmaktadır. Bu tip reaksiyonlar sadece oluşan atık çözücünün miktarının azaltılmasıyla kalmamakta, ürünlerin saflaştırılmasını da kolaylaştırdığı bilinmektedir. Bu tür çalışmalar kapsamında enerji kaynaklarının ekonomik kullanımı, atom ekonomisinin sağlanması ve çözücü seçimiyle ilgili çeşitli yöntemler geliştirilmektedir (Taylor 2005, Caddick 2009, Crisostomo 2008).

2. LİTERATÜR BİLGİLERİ

2.1 Koordinasyon Bileşikleri

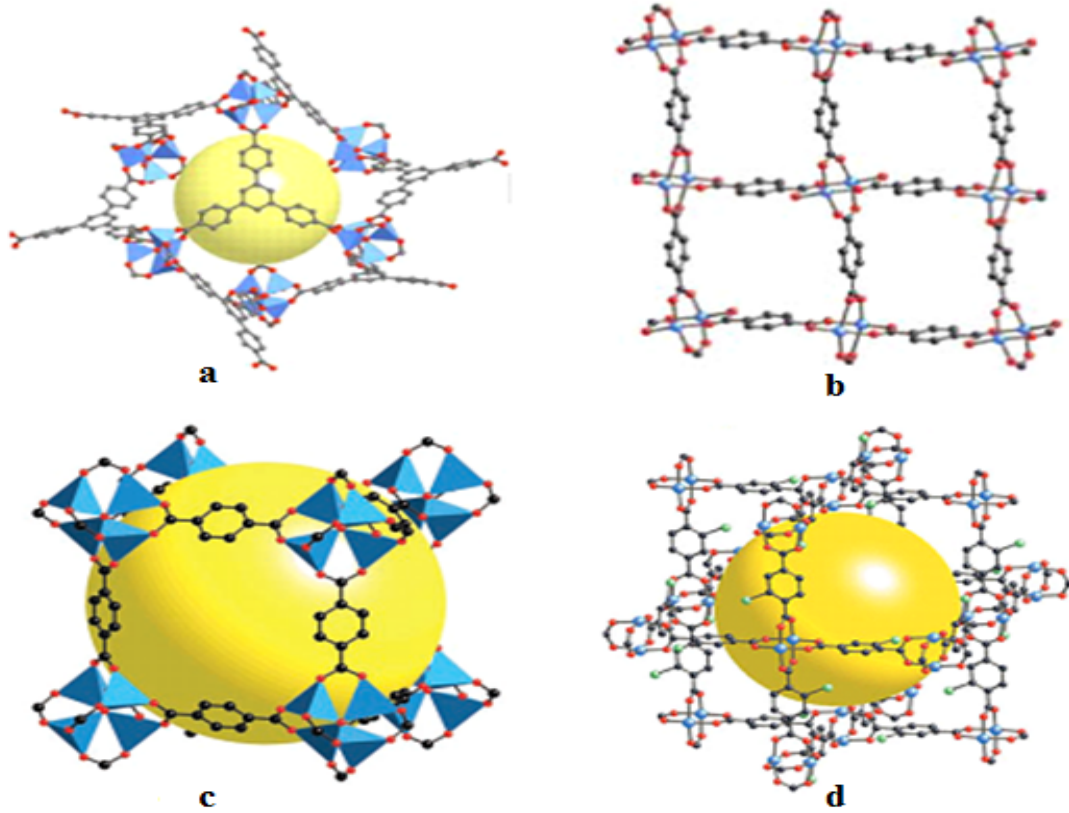
Koordinasyon kimyasının bütün kimya dallarının kesiştiği noktada bulunan bir dal olduğu bilinmektedir. Koordinasyon kimyasının gelişmesi bu bilim dallarının birlikte gelişmesine bağlı kalmıştır. Kimya dallarının gelişimi geciktiğinden dolayı koordinasyon kimyası da geciken bir gelişme göstermiştir. Koordinasyon bileşiklerine ait tepkimelerin açıklanması ve bağ kuramlarının incelenmesi İsviçreli Kimyager Alfred Werner ile başladığı kabul edildiği halde, bu bileşikler yüzyıllar önce de biliniyordu. Eski çağlardan beri boyar madde olarak bilinen koordinasyon bileşiklerine Prusya mavisi ($KFe[Fe(CN)_6]$), Aurolin ($K_3[Co(NO_2)_6].6H_2O$, sarı) ve Alizarin kırmızısı (1,2-dihidroksi-9,10-antrakinonun kalsiyum ve alüminyum tuzları) örnek olarak verilebilir (Miessler 1999).

Koordinasyon kimyası, metal komplekslerini bir başka deyişle koordinasyon bileşiklerini inceler (Paksoy 1992). Bir metal kompleksi, bir Lewis asidi (merkezi metal iyonu) ile değişik sayıda Lewis bazlarının (ligantlar) birleşiminden oluşur. Burada bahsettiğimiz ligant; merkez atomuna sistematik bir düzende bağlı olan gruplardır. Ligantlar koordine kovalent bağla merkez atomuna bağlanırlar. Lewis bazı olan ligant üzerinde merkezi metal atomu ile bağ oluşturan atom, verici atom olarak adlandırılır, zira bağ oluşumunda kullanılan elektronları sağlamaktadır. Böylece H_2O bir ligant olarak davrandığında oksijen verici atomdur. Kompleksteki Lewis asidi olan metal atomu veya iyonu alıcı atomdur (Shriver 2003). Koordinasyon bileşiklerinin genelde organik ve inorganik bileşiklerin bir araya gelmesinden oluştuğu bilinmektedir. Bu sebeple de iki anabilim dalı arasındaki sınır da ortadan kalkmıştır (Sezek 2005).

Koordinasyon bileşikleri metal-organik hibrit sistemlerdeki yapısal zenginlikten (Zaworotko 2004), ev sahibi-konuk kimyası "*host-guest chemistry* (iki veya daha fazla molekülün kovalent olmayan bir etkileşim içinde oluşturdukları supramoleküler kompleksler)" gibi eşsiz işlevselliğinden (Yaghi 2003), elektronik iletkenliğinden (Kato 1989), karakteristik optik ve manyetizma özelliklerinden (Verdaguer 1983) dolayı çok

ilgi çekmektedir. Bu çalışmada MOK yapılı koordinasyon bileşikler sentezlenmek istendiğinden dolayı bazı MOK yapılı bileşiklere örnekler Şekil 2.1’de verilmiştir (Yaghi *et al.* 2004, Yaghi *et al.* 1998, Yaghi *et al.* 1999).

Yukarıda belirtilen özelliklerinden dolayı koordinasyon bileşiklerinin endüstri alanında kullanımları gün geçtikçe artmaktadır. Tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, ilaç sanayinde, tarımda, boyar madde üretiminde, polimer teknolojisinde, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunların dışındaki daha birçok alanda bu bileşiklere olan ilgi arttığından, yeni koordinasyon bileşiklerinin sentez ve karakterizasyonunu içeren çalışmaların sayısının her geçen gün hızla arttığı görülmektedir (Zihnen *et al.* 1987, Zhao *et al.* 2003, Chen *et al.* 2008). Koordinasyon bileşikler terimi çok geniş anlam içerdiğinden bu tür bileşikler moleküler ve polimerik diye ikiye ayırarak sınıflandırabiliriz. Polimerik koordinasyon bileşiklerini de ağ yapılarına göre bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) olarak üzere üç alt sınıfa ayırabiliriz. Burada bu sınıflandırmaya göre bu yapılar çok kısaca açıklanacaktır.

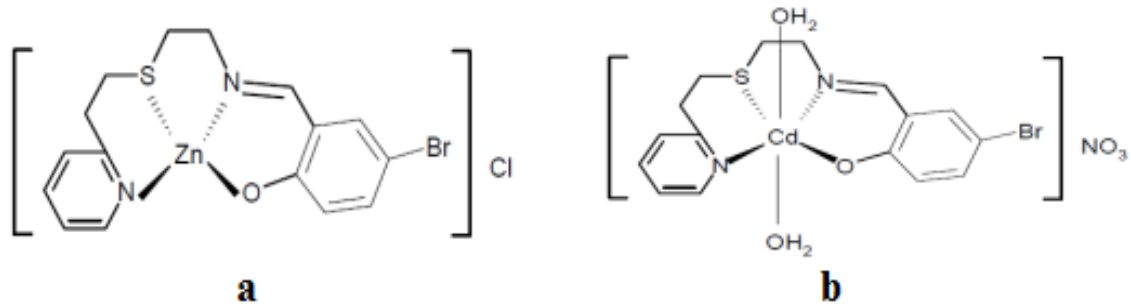


Şekil 2.1 MOK yapılara örnekler a) MOF-177 b) MOF-2 c) MOF-5 d) MOF-101 (Yaghi *et al.* 2004, Yaghi *et al.* 1998, Yaghi *et al.* 1999)

2.1.1 Moleküler koordinasyon bileşikleri

Ligand olarak simetrik olmayan organik/inorganik molekül veya iyonlar kullanıldığında tek çekirdekli (mononükleer) veya çok çekirdekli (polinükleer) moleküler koordinasyon bileşikleri elde edilebilir. Bu tür koordinasyon bileşikleri sıfır boyutlu (0D) olarak nitelendirilir. 0D koordinasyon bileşiklerinde ligantların verici atomlarının (halojenler, oksijen, azot, kükürt gibi) konumları koordinasyon bileşiğinin niteliğini belirler. Çok dişli ligantlarda verici atomların birbirine simetrik olan konumlarda olmaması yapının polimerleşmesini engeller ve koordinasyon bileşiğinin moleküler formda oluşmasını sağlar (Kitagawa *et al.* 2004, Cevik 2011).

Özellikle örnek olarak Schiff bazlarının oluşturduğu moleküler koordinasyon bileşikleri günümüzde kimyacılar tarafından çok çalışılan bir konu durumundadır. Yüklü veya yüksüz grupların meydana getirdiği ligantlar merkez metal azometin grubuna komşu, orto pozisyonunda $-OH$, $-SH$, $-NH_2$ gibi gruplarla bağlanarak koordinasyon bileşiklerini oluştururlar. Bu gruplar katyonla birlikte altılı halkalar oluşturdukları için dayanıklı kompleksler meydana getirirler. Bazen Schiff bazı ligandları yapılarında bulunan verici atomların sayısına bağlı olarak etkin bir şelat grubu oluştururlar. Schiff bazlarının metal kompleksleri bugüne kadar çok fazla miktarda sentezlenmiş ve halen de sentezlenmektedir. Schiff bazları sadece tek çekirdekli değil zaman zaman çok çekirdekli yapıda koordinasyon bileşikleri oluşturabilirler. Metal şelatlaşması, biyolojik süreçlerde değişik metal iyonlarının birçok ligant ile koordine edilebilmesinden dolayı çok önemlidir. Bu özellikler kompleks bileşikler vermelerini kolaylaştırır (Canpolat *vd.* 2004). Şekil 2.2’de moleküler koordinasyon bileşiklerine bazı örnekler verilmiştir (Saghatforoush *et al.* 2008).



Şekil 2.2 2-((E)-(2-(2-(piridin-2-il)etiltiyo)etilimino)metil)-4-bromofenol Schiff bazının a) Çinko kompleksi b) Kadmiyum kompleksi (Saghatforoush *et al.* 2008)

Bu tür moleküler koordinasyon bileşikleri metalobiyolojik moleküller olduklarından, canlı sistemlerde anahtar rol oynarlar ve ayrıca endüstriyel, antifungal, antibakteriyel, antikanser ve bitki öldürücü özellikleri taşıyabilirler. Ayrıca bazı biyolojik moleküllere benzerliklerinden dolayı da biyomimetik katalitik aktivite gösterebilirler (Ferrari *et al.* 1999, Cozzi 2004, Chandra *et al.* 2004, Canpolat *vd.* 2004, Yıldız *vd.* 2004).

2.1.2 Polimerik Koordinasyon bileşikleri

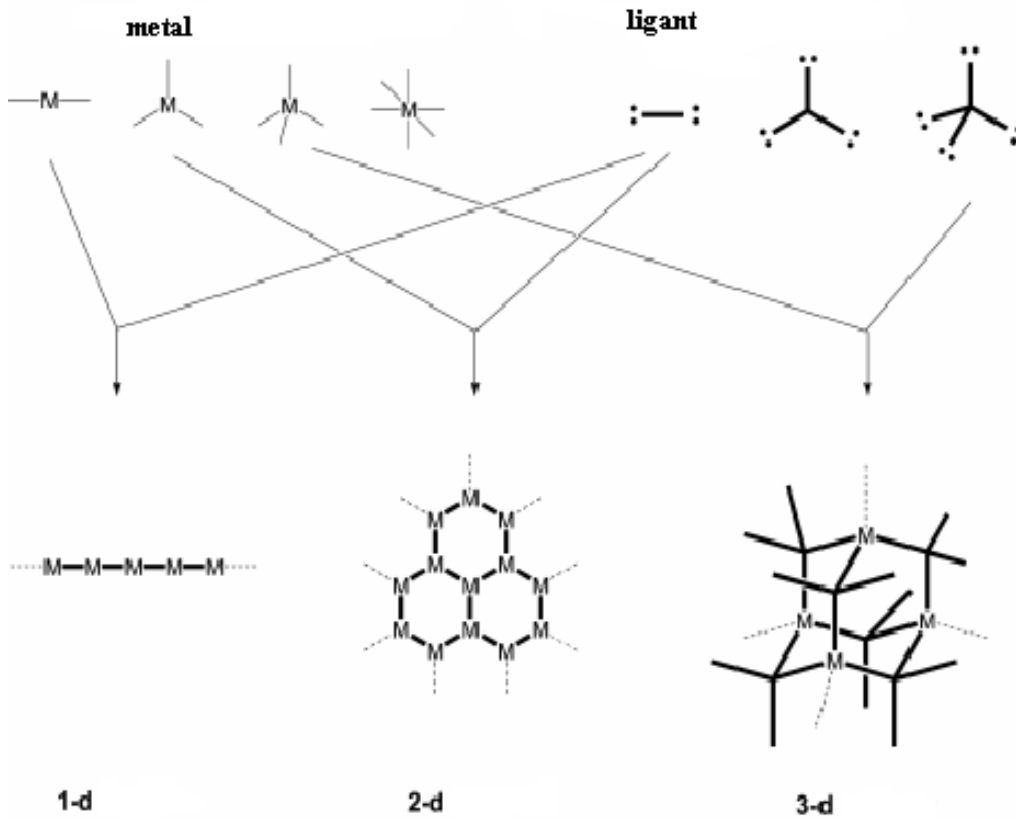
Ligand olarak verici atomları simetrik konumlanmış organik molekül veya iyonlar kullanıldığında genellikle polimerik koordinasyon bileşikleri elde edilebilir. Bu tür koordinasyon bileşikleri bir boyutlu (1D), iki boyutlu (2D, tabakalı “*layered*”) ve üç boyutlu (3D, genellikle gözenekli) olarak alt sınıflara ayrılabilir (Şekil 2.3). Kısacası polimerik koordinasyon bileşiklerinde ligantların verici atomları olan halojen, oksijen, azot, kükürt gibi verici atomların konumları koordinasyon bileşiğinin niteliğinde en önemli rolü oynar. Verici atomların birbirine simetrik olan konumlarda olması yapının polimerik olmasını sağlar ve ayrıca ağ yapısı, iyonik veya moleküler formda olabilir (Chen *et al.* 2004).

2.1.2.1 Bir boyutlu (1D) koordinasyon bileşikleri

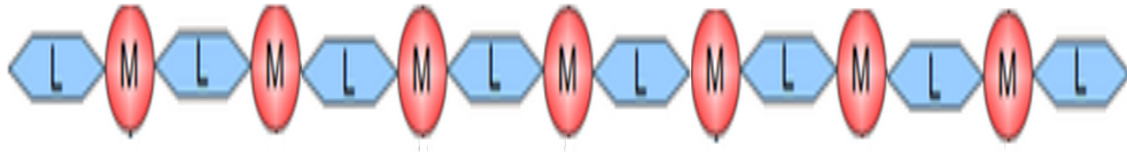
Bir boyutlu koordinasyon bileşiklerinde, metaller sonsuz uzunlukta zincir oluşturacak biçimde koordine olurlar, yani Şekil 2.4’ te gösterildiği gibi ligantlar metaller arasında sonsuz sayıda köprü oluştururlar (Fromm *et al.* 2006). Bir boyutlu yapıların şekilleri zincirlere benzetilmektedir ve bu koordinasyon bileşikleri Şekil 2.5’ te gösterildiği gibi düz veya zikzak zincirli yapıya sahip olabilirler (Zhu *et al.* 2004, Colak *vd.* 2011).

2.1.2.2 İki boyutlu koordinasyon bileşikleri

Şekil 2.3 ve Şekil 2.6’ da gösterildiği gibi iki boyutlu (2D) koordinasyon bileşikleri genellikle üç veya dört ligant molekülünün metal iyonlarına koordine olmasıyla ve başlangıç motifinin iki yönlü genişlemesiyle oluşan yapılardır (Fromm *et al.* 2006, James 2003).



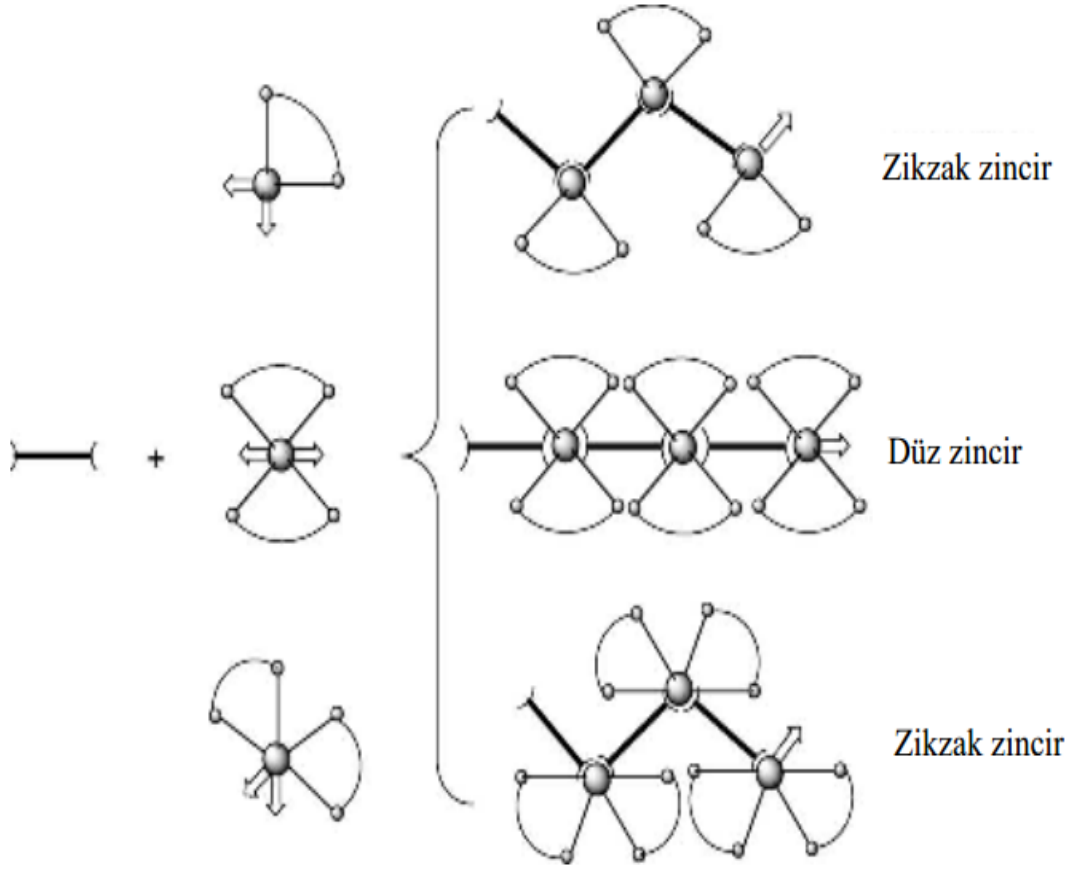
Şekil 2.3 Koordinasyon Polimeri Oluşum Şeması (James 2003)



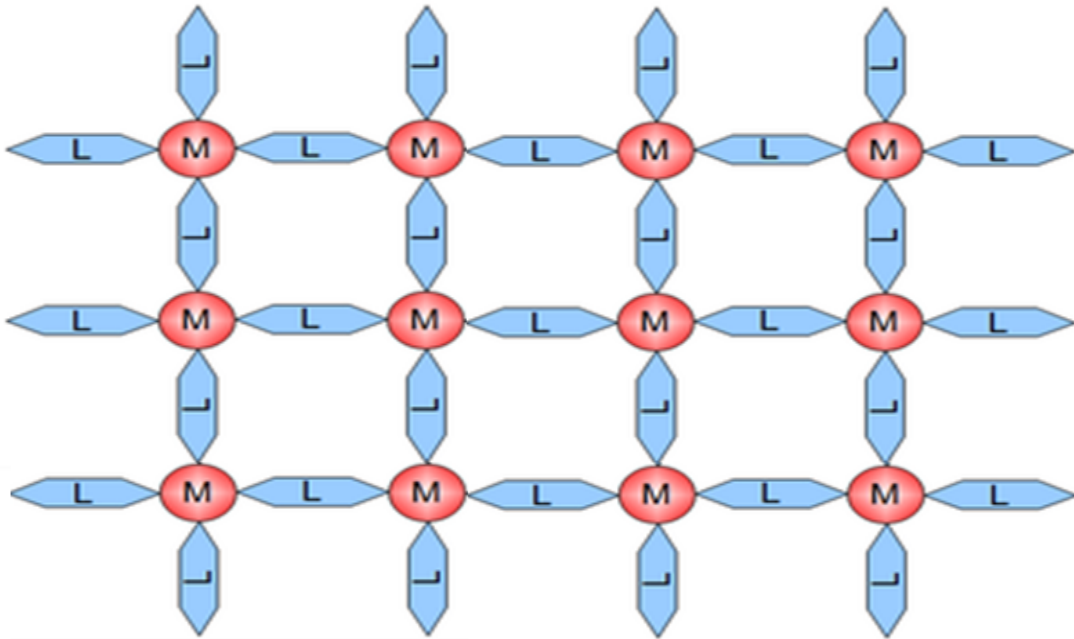
Şekil 2.4 Bir boyutlu (1D) koordinasyon bileşiğinin şematik gösterimi (Fromm *et al.* 2010)

2D koordinasyon bileşikler tabakalar içeren yapılardır. 2D yapı koordinasyon bileşikler katalitik aktivite ve iyon değiştirme özellikleri taşıyabilecek olmalarından dolayı önemli bileşiklerdir (Yaghi *et al.* 1997, Yang *et al.* 2001, Kitagawa *et al.* 2004).

Fonksiyonel konak-konuk kimyası için tasarlanmış iki boyutlu (2D) koordinasyon bileşiklerinin en uygun olanını test etmenin yolu, yapısal kararlılıklarını ve nano-ölçekli yapıların etkinliğini incelemektir (Stepanow *et al.* 2004).

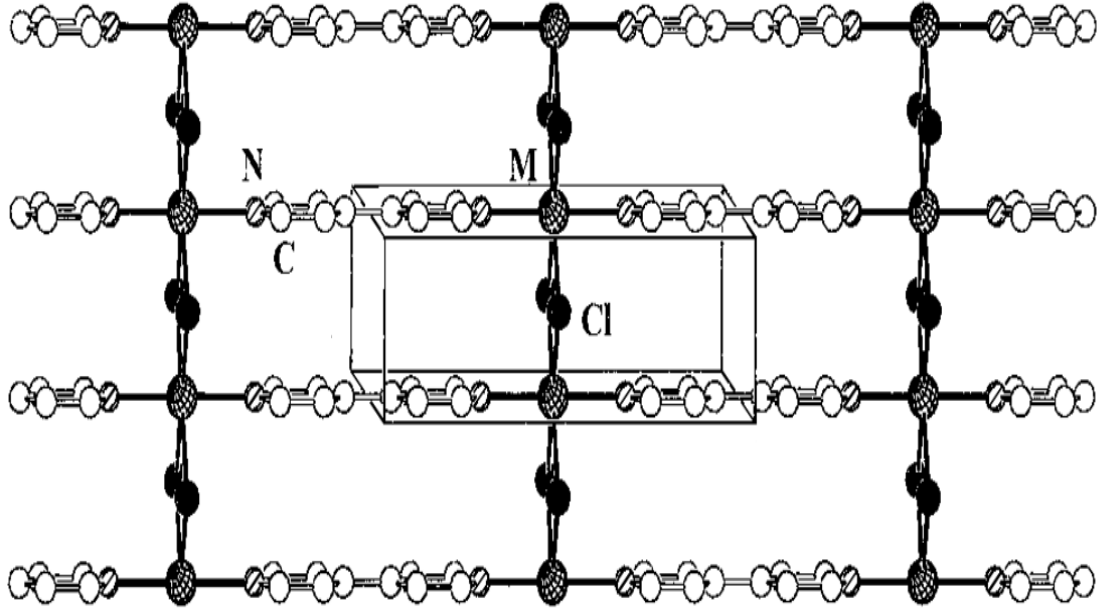


Şekil 2.5 Bir Boyutlu Koordinasyon Bileşiklerinin Farklı Yapıları (James 2003)



Şekil 2.6 İki boyutlu (2D) koordinasyon bileşiğinin şematik gösterimi (Fromm *et al.* 2010)

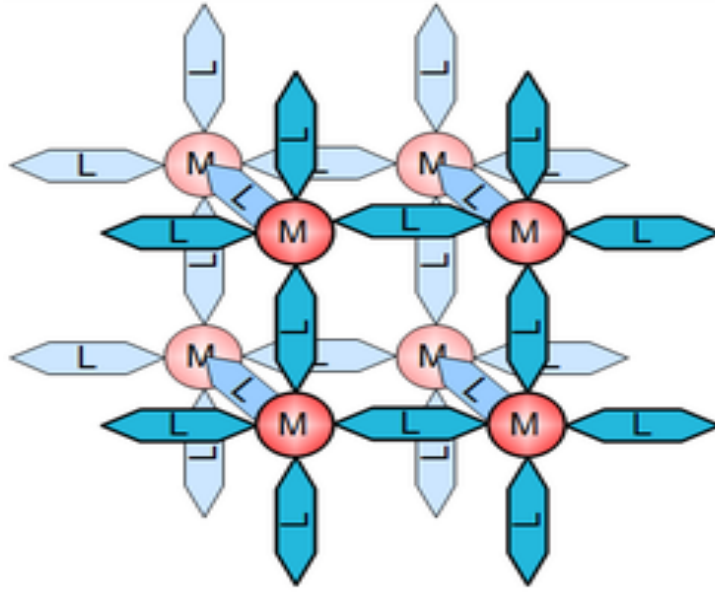
Literatürdeki çalışmalara baktığımızda çok sayıda iki boyutlu koordinasyon polimeri sentezlendiği görülmektedir. Li ve arkadaşlarının 1999'da yaptığı çalışma örnek verilebilir. Çalışmada hidrotermal sentez yöntemiyle 4,4'-bipiridin ligantı ile iki boyutlu M: Fe⁺², Ni⁺² ve Co⁺² metal iyonları içeren kompleksler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Oktahedral koordinasyon geometrisine sahip metal iyonları kloro ve 4,4'-bipiridin ligantlarını köprü ligantlar olarak kullanarak Şekil 2.7'de gösterilen 2D yapıyı oluşturmuştur.



Şekil 2.7 İki boyutlu (2D) [MCl₂(bipiridin)] koordinasyon bileşiği M: Fe⁺², Ni⁺² ve Co⁺² (Li *et al.* 1999)

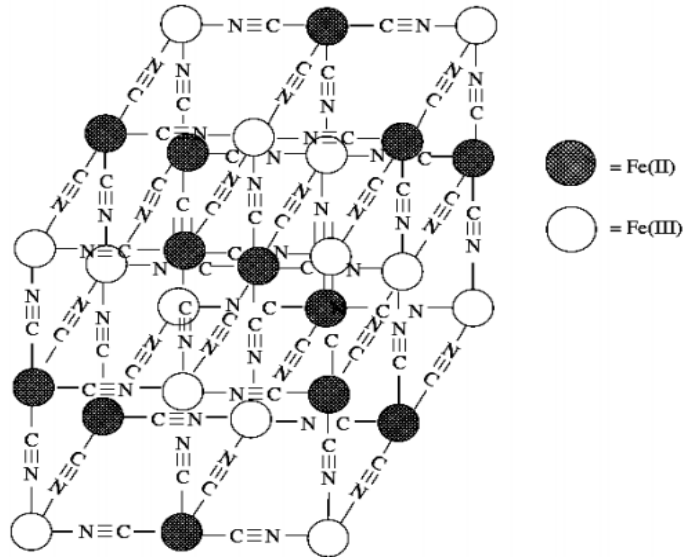
2.1.2.3 Üç boyutlu koordinasyon bileşikleri

Üç boyutlu (3D) koordinasyon bileşikleri, yüksek koordinasyon sayılı metal iyonlarının çok dişli simetrik ligantlarla her yönde koordine olmasıyla oluşan ağ yapılarla ortaya çıkabilirler. Bu durum Şekil 2.8'de şematize edilmiştir (Fromm *et al.* 2010). Kesişen kanallar şeklinde boşluklara sahip olabilirler. Bu boşluklar genellikle konuk molekülleri/iyonları barındırabilirler (Kitagawa *et al.* 2004). Bu yapılar içerdikleri boşluklar sayesinde moleküler depolama, taşıma ve de ayırma işlemleri için kullanılabilir gibi manyetik ve optik özellikleri bakımından farklı uygulama alanlarına sahip olabilirler (Yaghi *et al.* 1997, Yang *et al.* 2001, Kitagawa *et al.* 2004).



Şekil 2.8 Üç boyutlu (3D) koordinasyon bileşiğinin şematik gösterimi (Fromm *et al.* 2010)

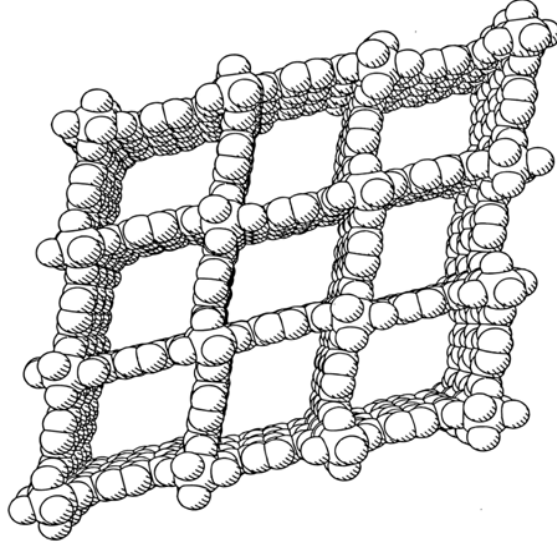
İlk koordinasyon polimeri olarak bilinen Prusya mavisi, Şekil 2.9’ da görüldüğü gibi köprü siyano ligandları ile oktahedral geometride çevrelenen Fe(II) ve Fe(III) iyonlarıyla, üç boyutlu (3D) gözenek içermeyen polimerik yapının klasik bir örneğidir (Aslan 2008).



Şekil 2.9 Prusya Mavisinin Üç Boyutlu Yapısı (Aslan 2008)

Gözenekli 3D koordinasyon bileşiklerine örnek olarak Şekil 2.10’ da gösterilen $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_n]$ bileşiğinde V—O zincirlerine tereftalat ligandının her yönde

bağlanmasıyla oluşan MOK yapısı örnek olarak gösterilmiştir. Bu yapıdaki gözenekler tek boyutlu boş kanallar olarak ortaya çıkmıştır. Bu sebepten dolayı yapı tuğlaya benzetilebilir (Cevik 2000, Khan 2002).

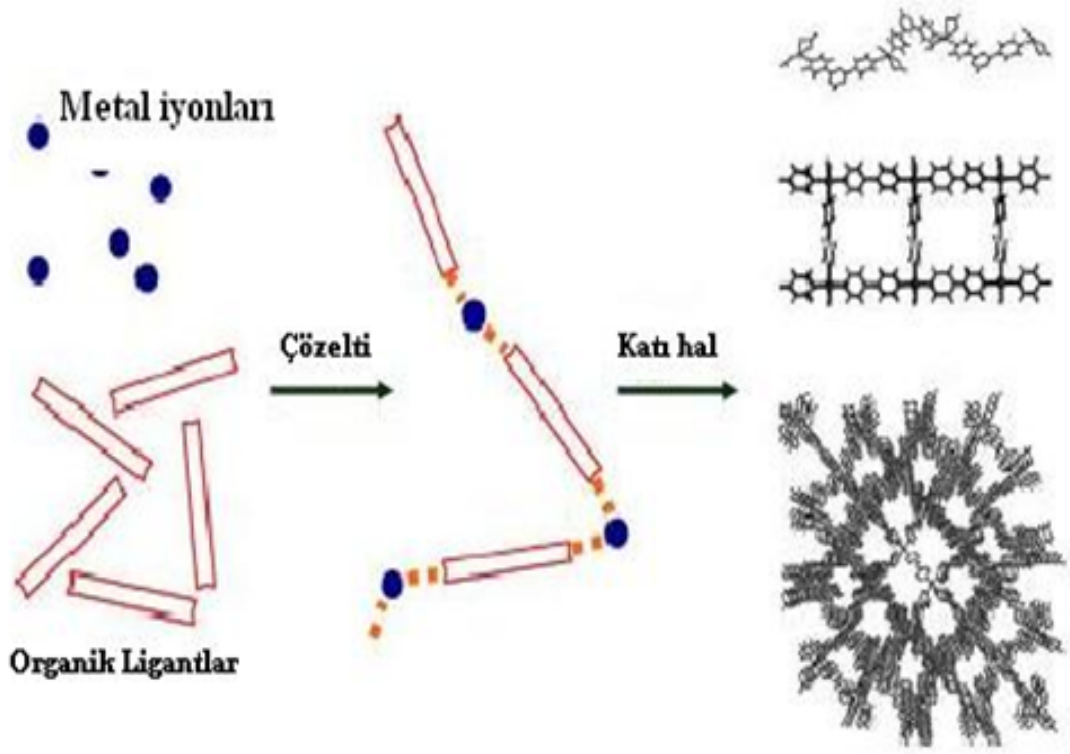


Şekil 2.10 Üç boyutlu bir yapıda oluşan tek boyutlu kanallar (Cevik 2001, Khan 2002)

2.1.2.4 Metal organik kafes (MOK) yapıli koordinasyon bileşikleri

MOK yapıli koordinasyon bileşikleri metal ile organik ligant arasında kuvvetli kovalent bağlara ve bunun sonucunda oluşan sağlam iskeletlere sahip yapılardır. Şekil 2.11’de MOK yapıların oluşumu şematize edilmiştir. MOK yapıların fiziksel özellikleri organik ligantların yapısına bağlıdır. Bu yapılar genellikle katı halde ve düzenli bir kristal yapıya sahiptirler (Yaghi *et al.* 1995, Lee 2008, Meek *et al.* 2011). MOK yapılar metal iyonları içeren yüksek gözenekliliğe sahip organik unsur içeren koordinasyon polimerleridir (Yaghi *et al.* 1995). MOK’lar diğer potansiyel malzemelere göre; bilinen, kesin ve uyumlu yapılar olmalarından dolayı çok büyük avantajlara sahiptirler (Yaghi *et al.* 2009).

MOK yapılar metal iyonu ve organik ligant içerdiğinden modüler yapıdadır. Bu modülerlik MOK yapıların tasarlanan bağlantıyı oluşturmasına ve yapıların çeşitliliğine izin verir (Kitagawa 2004, James 2003). Katı hal MOK yapıların sentezlenmesinde seçilen ligantlar hedeflenen mikrogözenegin veya kanalın boyutuna uygun olmalıdır.



Şekil 2.11 MOK yapılı koordinasyon bileşiği oluşumu (Wang *et al.* 2011)

Buna dayanarak katı hal MOK yapıların iki boyutlu olanlarında tabaka aralarındaki ve üç boyutlu olanlarında kanalları ve gözenekleri dolduran konuk moleküllerin uzaklaştırılmasıyla ana iskeletin yıkılmaması bu yapıların önemini arttırmaktadır (Yaghi 1997, James 2003, Fromm *et al.* 2006).

MOK'lar mikroskopik boyutta kanal, gözenek, kafes v.b. unsurlara sahip olan yapılardır. Bu MOK yapıları moleküler boyuttaki bal peteklerine benzetebiliriz. Küçük miktarlarda bile astronomik sayıda gözeneğe sahip olma özelliği, birçok kullanım alanında avantaj sağlamaktadır. Bu yapılar gazlar için depolama görevi görebilmektedir. Gaz molekülleri MOK katılarının içine yayılır ve gözenekler tarafından tutulur. Gaz deposu olarak kullanıldığında MOK'lar, gaz basıncının bir kısmını emer. Bu da yakıt hücreleri veya buna benzer fosil olmayan kaynaklardan elde edilen hidrojenin, yakıt olarak arabalarda kullanılmasını mümkün hale getirerek yeşil kimya uygulaması sağlanmış olur (Yaghi *et al.* 2008).

MOK'ların gözenekli yapısı onların gaz deposundan çok daha farklı bir alanda,

kimyasal reaksiyonları hızlandırmada ve ilaç alanındaki uygulamalarda katalizör olarak kullanılmasına olanak sağlamaktadır (Yaghi *et al.* 2008). MOK yapılar doğal yapılar olan zeolitlere benzemektedir. Fakat MOK yapılarıdaki organik unsurların bağlantıları kullanılarak gözenek boyutunun çok değişken olması bunları zeolit yapılarından oldukça farklı olmasını sağlamaktadır (Fischer *et al.* 2010).

2.2 Hidro/Solvotermal Sentez Yöntemleri

Maddelerin kapalı bir ortamda su içerisinde yüksek sıcaklık ve basınçtaki reaksiyonları hidrotermal sentez olarak bilinmektedir. Bu sentez yöntemi kullanılarak günümüzde çok yüksek sayıda yeni bileşikler elde edilmektedir. Hidrotermal terimi ilk olarak İngiliz jeolog Sir Roderick Murchison tarafından kullanılmıştır. Murchison (1792-1871), yüksek sıcaklık ve basınçta kayaç ve minerallerin oluşumu esnasında suyun davranışını açıklamıştır (Byrappa 2007). Bu yöntemde giderek artan ilginin nedenleri yüksek reaktivite, kolay çözücü kontrolü, yarı kararlı fazların oluşumu ve düşük enerji harcanması gibi özelliklerden dolayıdır (Emirdağ 2000). Solvotermal sentez ise hidrotermal işlemdeki çözücü olan suyun yerine başka bir çözücünün kullanılmasıdır. Böylelikle reaksiyonların her iki yöntemde de süper çözücü, süper kritik çözücü veya süper kritik koşullara yakın ortamlarda gerçekleştiğini ifade etmektedir (Gün 2006).

Hidrotermal sentez yönteminde su kullanılmasının birçok nedeni vardır. Hidrotermal şartlar altında suyun özellikleri normal şartlar altındakinden farklıdır. Yüksek sıcaklık ve basınçta iyonik olmayan kovalent bileşikleri çözebilir (Van Der Put 1998). Anorganik-organik koordinasyon bileşiklerinin birçoğu genellikle teflon kapların basınca dayanıklı çelik kapların içerisine konularak gerçekleşen hidrotermal/solvotermal yöntemlerle sentezlendiği görülmektedir (Zhang *et al.* 2003, Cabarrecq *et al.* 2004, Cevik *et al.* 2007).

Hidrotermal sentez metodunun en önemli parametreleri reaksiyon sıcaklığının, reaksiyon süresinin, pH'ın, stokiometrik oranın, reaksiyon kabının doluluk oranının, karşıt iyonun ve ligantın ile metal konsantrasyonlarının belirlenmesidir. Hidrotermal reaksiyonların süreleri genellikle saat cinsinden ifade edilir. Örneğin 48, 60, 72, 96, 120

saat gibi süreler sıklıkla görülmektedir. Böylelikle her reaksiyonun ideal reaksiyon şartlarında olup olmadığından emin olmak için büyük bir dikkat ve özen gerektirmektedir (Zhang *et al.* 2003, Gün 2006).

Çözücü ortamının hidro/solvotermal sentez tekniklerinde önemli bir parametre olduğu bilinmektedir. Bu sebeple bazen çözücüler farklı çözücülerle karıştırıp yeni çözücüler elde edilerek, yeni reaksiyon şartları oluşturularak çeşitli koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesi sağlanabilmiştir (Yaghi *et al.* 1997, Zhao *et al.* 2007).

Hidro/solvotermal sentez teknikleri geleneksel riflaks yöntemlerine göre daha sağlam ve kararlı yapıların hazırlanmasında kullanılmıştır. Bu durum bu tekniklerin geleneksel riflaks yöntemlerine karşı üstünlüğünü ortaya koymaktadır. Geleneksel riflaks tekniğinde uygulanan reaksiyon parametrelerindeki değişiklikler hidro/solvotermal tekniklerde de uygulanabilir fakat hidro/solvotermal tekniği tamamen kapalı bir sistem içerisinde yürütülmektedir. Özetle metal kaynağı, sıcaklık, reaksiyon süresi, pH veya çözücü gibi bir ya da daha fazla reaksiyon değişkenlerindeki küçük değişiklikler ürünün yapısı üzerinde önemli değişikliklere sebep olabilir (Jiang *et al.* 1998, Cheetham *et al.* 1999).

Riflaks metodunun aksine hidrotermal/solvotermal reaksiyon koşullarında reaksiyona giren maddelerin çözünürlüğü artmakta ve bu durum reaksiyonun beklenen sıcaklığın altında gerçekleşmesini sağladığı düşünülmektedir. Bu narin-kimya yaklaşımı “*soft-chemistry or chimie douce approach*” moleküler yapı taşları ile koordinasyon polimerinin oluşumunu sağlar (Gün 2006).

Literatür bilgileri tarandığında hidrotermal/solvotermal sentez yöntemlerinin zeolitlerin, organik-inorganik hibrit materyallerin, MOK yapıların kristal formda ve yarı kararlı büyük yapıli bileşiklerin sentezinde sıklıkla uygulanan ve çok iyi bilinen yöntem olduğu görülmektedir (Yan *et al.* 2010, Düz 2012).

Hidrotermal ve solvotermal sentez yöntemleri çok etkili yöntemlerdir. Ancak bu sentez yöntemlerinin de; reaksiyonların mekanizmalarını kontrol edememek, reaksiyonları

etkileyen etmenler üzerindeki kontrolü tam sağlayamamak ve müdahale edememek gibi birçok dezavantajı vardır. Sadece bu sentez yöntemlerinde değil diğer anorganik sentezcilerin kullandığı sentez yöntemlerinde de önceden tasarlanan yapıyı elde etmek oldukça zordur. Çünkü moleküler düzeyde yapının yönlendirmesinin kontrolü pek mümkün değildir. Elde edilen yapının tasarımı; grup geometrisini oluşturan ligant, zincir uzunluğu, stokiyometri, çözücü, metal koordinasyon tercihleri ve oksidasyon durumu gibi birçok etkileşim sonucu oluşmaktadır. Reaksiyonlardan elde edilen yeni bileşiklerin amorf yapıda olması veya kristallerin yeterli büyüklükte olmaması bileşiklerin yapılarının aydınlatılamamasına sebep olmaktadır. Bileşiğin tam yapı karakterizasyonunun tamamlanabilmesi için uygun büyüklükte kristallerin elde edilmesi ve X-ışınları Tek Kristal Yapı Tayini yöntemiyle yapının tam aydınlatılması gerekir (Şaşmaz 2009).

Hidrotermal/solvotermal yöntemlerde organik ligantlar yüksek sıcaklık ve basınçtan dolayı kolay bozunabilirler. Bu tür sorunlarla karşılaşıldığında, verim sorunu yaşandığında ve reaksiyon süresi veya ürünün süzüntüden uzun sürede gelmesi gibi durumlarla karşılaşıldığında mikrodalga sentez yöntemi kullanılabilir (Düz 2012, Yakut 2012).

2.3 Mikrodalga Sentez Yöntemi

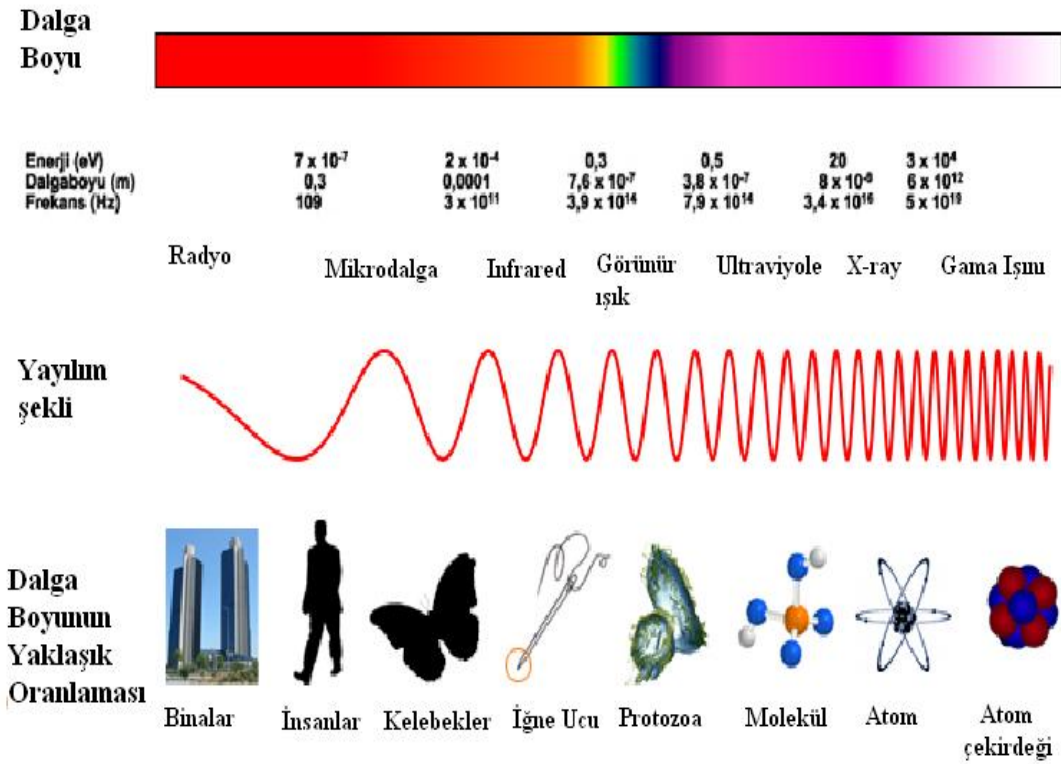
2.3.1 Mikrodalga Nedir?

Mikrodalga, 1 mm^{-1} ile 1 m dalga boyu (300 MHz ile 300 GHz frekans) aralığında bulunan, elektromanyetik spektrumun belirli bir kısmında yer alan iyonize edici olmayan elektromanyetik dalgalardır (Banik 2003). Elektromanyetik spektrumda mikrodalga (MW) bölgesi Şekil 2.12'de gösterildiği gibi radyo dalgaları ve infrared ışınları arasında yer alır.

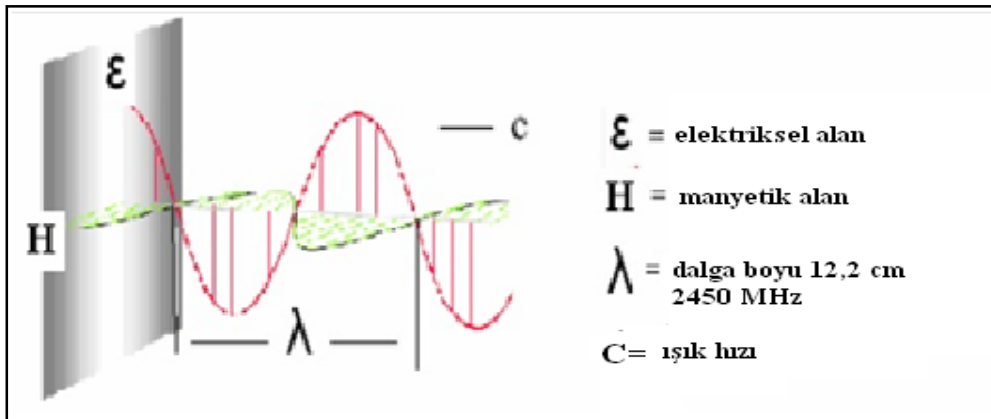
Genelde endüstri ve evlerde ısıtma amaçlı kullanılan mikrodalga cihazlarında, dalga boyu 12,2 cm olan mikrodalgalar kullanıldığı bilinmektedir. Bu dalga boyuna karşılık gelen frekans 2,450 (+/-0,050) GHz'dir (Şekil 2.13). Cihazların bu dalga boyunda

elektromanyetik dalga üretmesinin sebebi girişimlerden kaçınmak amacıyla (Loupy 2004).

Mikrodalga ışınlarına karşı maddeler çok farklı davranışlar sergilemektedir. Su, yağ ve şeker gibi moleküller mikrodalga ışınlarını soğururken, cam, seramik ya da pek çok plastik türü mikrodalga ışınlarını soğurmazlar. Metaller ise mikrodalga ışınlarını yansıtırlar (Loupy 1996).



Şekil 2.12 Elektromanyetik spektrum

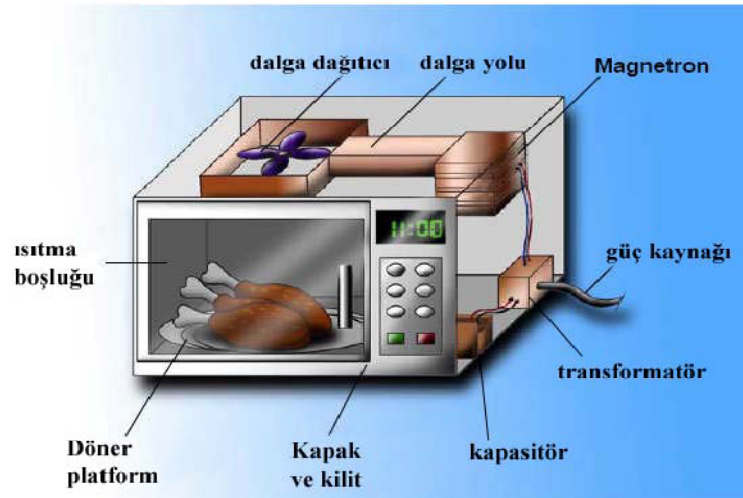


Şekil 2.13 Elektromanyetik dalganın bileşenleri

Son yıllarda hidrotermal sentez yönteminin yanında mikrodalga enerjinin kullanıldığı bir yöntemde de ilgi büyük oranda artmıştır. Bu yöntemde bileşiklerdeki atom ve kristal örgü hareketlerinin doğal frekanslarının, yollanan elektromanyetik mikrodalga frekansla etkileşmesi sonucu, maddenin iç enerjisi hızla yükselmekte ve bu enerji artışıyla katı kimyasal tepkimeler gerçekleşebilmektedir (Yılmaz 2004).

2.3.2 Mikrodalga Fırınlarda Çalışma Prensipleri

Mikrodalga ile anorganik sentezde ilk deneylerin çoğu Şekil 2.14’ de gösterilen ev tipi mikrodalga fırınlarda yapılmaktadır fakat günümüzde sentez amaçlı tasarlanmış mikrodalga cihazlar bulunmaktadır. Gelişmiş mikrodalga cihazlarda magnetik karıştırıcı, fiber-optik kablolar ile reaksiyon karışımının doğrudan sıcaklık kontrolü, mikrodalga güç verimini düzenleyici ve sıcaklık/basınç kontrolü sağlayan çeşitli özellikler bulunmaktadır (Kappe 2002). Bu cihazlar maliyeti çok yüksek olan cihazlardır.



Şekil 2.14 Ev tipi çoklu mod mikrodalga cihaz

Günümüzde tekli mod (single-mode) (Şekil 2.15) ve çoklu mod (multi-mode) olmak üzere iki çeşit mikrodalga cihaz bulunmaktadır. Tekli mod mikrodalga cihazlar kimyasal sentezlerde kullanılırken çoklu mod mikrodalga cihazlar ise genellikle kimyasal analizlerde çözünmeyen inorganik maddeleri asit içerisinde bozunmaya uğratarak çözünür hale getirmek için kullanılmaktadır (Başarır 2006).

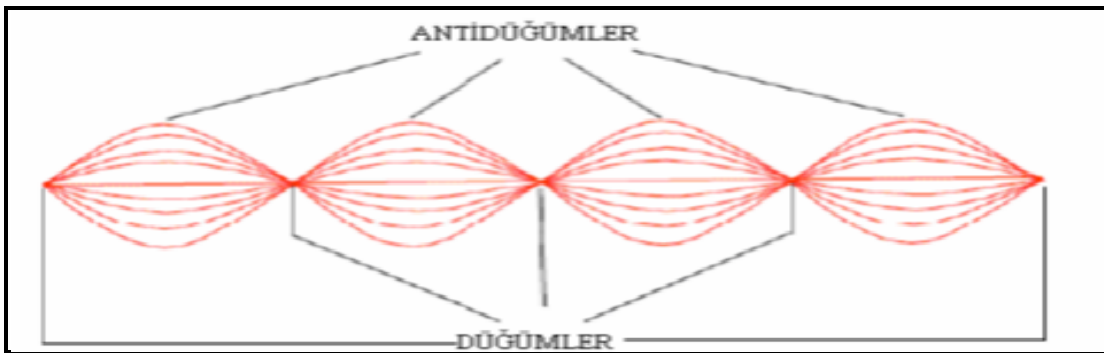
2.3.2.1 Tekli Mod (Single-Mode) Mikrodalga Cihazları

Tekli-mod mikrodalga cihazının en önemli özelliği içerisinde sabit duran bir dalga deseninin oluşmasıdır. Aynı genişliğe sahip farklı yönlerde titreşen alanın engellenmesiyle sabit duran dalga deseni gerçekleştirilir (Taylor 2005).

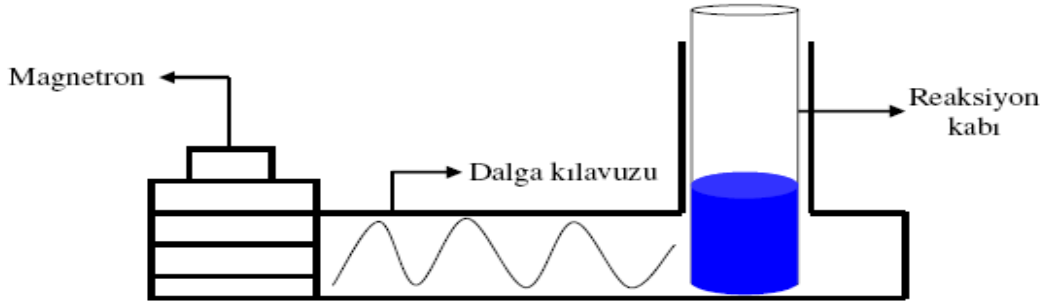


Şekil 2.15 a) Atmosferik şartlar için tasarlanmış ve yüksek basınç ve kapalı sistemler için sentez amaçlı üretilen bir tekli-mod mikrodalga cihazları

Bu alanlar aynı genişlikte ama farklı salınım yönlerine sahiptirler. Bu ara yüz Şekil 2.16'da gösterildiği gibi mikrodalga enerjisinin şiddetinin sıfır olduğu noktalarda düğüm (node) düzenleri oluştururken, mikrodalga enerjisinin büyüklüğünün en yüksek olduğu noktalarda ise anti düğüm (antinode) düzenleri oluşturur (Başarır 2006). Bir tekli mod mikrodalga cihazda önemli olan magnetrondan numunenin uzaklığıdır (Şekil 2.17). Bu uzaklıkta sabit elektromanyetik dalga örneğinin anti düğümünde (antinode) numunenin yerleştirilmiş olması kesinleştirilmelidir.



Şekil 2.16 Sabit dalga örneğinin oluşumu (Saral 2007)



Şekil 2.17 Tekli mod ısıtma cihaz (Yakut 2012)

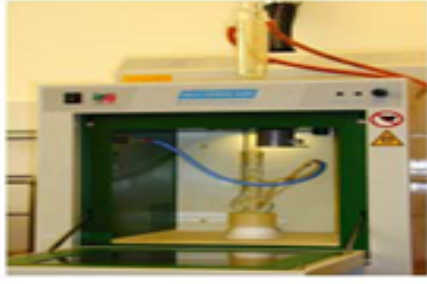
Tekli-mod mikrodalga cihazlarının bazı avantajları homojen enerji dağılımının oluşması, küçük miktarlardaki maddelerle çalışma yapılabilmesi, hızlı ısıtma sağlanması, sıcaklık/basınç gibi parametrelerin kontrolü ve de tekrarlanabilirlik şeklinde açıklanabilir (Lindström 2001).

Tekli-mod mikrodalga cihazlarının avantajları bulunduğu gibi dezavantajları da mümkündür. İlk olarak madde miktarını arttırmak için tekli-mod mikrodalga fırın pratik değildir (Lindström 2001). Bu fırına yerleştirilen herhangi bir şey, fırının içindeki dalga modelini bozabilir. Tekli-mod fırınlar çok sayıda reaksiyon kabının aynı anda ısıtılmasında etkili değildirler. Ayrıca tekli-mod bir fırında maddenin fiziksel özellikleri ve hacmi değişecek olursa mikrodalgaların madde ile etkileşmesi engellenebilir. Tekrarlanamayan sentezler meydana gelebilir (Collins 2001).

2.3.2.2 Çoklu Mod (Multi-Mode) Mikrodalga Cihazları

Işın dağılımının düzensiz olduğu mikrodalga sistemleri çoklu-mod (Şekil 2.18 ve Şekil 2.19) mikrodalga cihazı olarak adlandırılır. Bir çoklu-mod mikrodalga cihazının amacı mümkün olduğu kadar ışın karmaşası üretmektir. Oluşan bu karmaşa ne kadar büyük olursa mikrodalga ışın dağılımı o kadar yüksek olur ve cihaz içinde ısıtma etkisine maruz kalan bölge sayısı o derece artar (Gedye 1986).

Şekil 2.19'da çoklu-mod mikrodalga sistemi şematize edilerek görülmektedir (Taylor 2005). Çok modlu fırına ait birkaç noktayı değerlendirmek gerekir. Bunlar şöyle sıralanabilir;

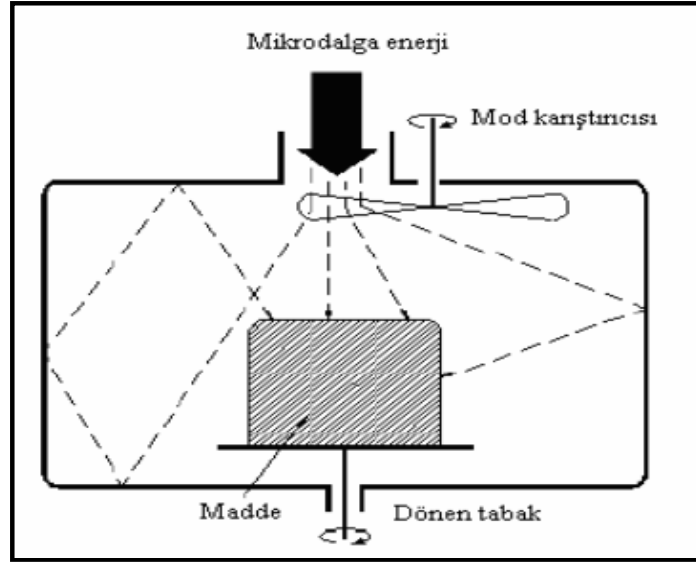


(a)



(b)

Şekil 2.18 a) Atmosferik şartlarda çalışmak üzere üretilmiş çoklu-mod mikrodalga cihazı b) Paralel sentez sistemi ([http:// www.cemsynthesis.com](http://www.cemsynthesis.com))



Şekil 2.19 Çoklu-Mod Mikrodalga Sistemi

1) Uygun şekilde tasarlanan çok modlu mikrodalga fırınlarda, maddelerin yerleştirilmesi için belirli bir pozisyon yoktur. Çünkü alan her yerde ve her yönde eşittir. Fırındaki her pozisyon bir diğer pozisyon gibidir (Collins 2001).

2) Alan sürekli olarak homojen tutulduğu için içerideki hiçbir şey, alan şiddetinin dağılımını etkilemez. Bu da fırındaki maddelerin şeklinde ve hacminde hiçbir kısıtlama olmadığını ifade eder. Buda çoklu reaksiyon kaplarıyla aynı anda tek bir madde gibi etkili şekilde çalışabileceği anlamına gelir. Bu çok modlu sistemin avantajıdır (Collins 2001).

3) Tekli mod yöntemin aksine madde miktarını arttırmak mümkündür. Çok modlu bir fırın her boyutta sınırsız büyütülebilir. Çok modlu dizayn ile büyütülen fırın boşluğunu doldurmak için ilave alan şiddeti, sisteme eklenen ilave magnetronlarla kolayca sağlanabilir (Lindström 2001).

Tek-mod mikrodalga cihazlarının aksine çoklu-mod mikrodalga cihazları ile aynı anda birden fazla reaksiyon kabı mikrodalga ışınlarla etkileştirilebilir. Gerektiğinde çoklu-mod sistemlerinde büyük miktarlarla çalışılabilir. Bu sistemlerde ısınan madde etrafında yayılan ışımanın kontrol edilememesi, düzensiz mikrodalga alan dağılımının sonucunda sıcak ve soğuk noktaların oluşumu dezavantaj oluşturmaktadır. Kontrol ve tekrarlanabilirlikteki sorunlar sebebiyle çoklu-mod mikrodalga sistemleri daha çok analitik uygulamalar için kullanılmaktadır (Collins 2004).

2.3.3 Mikrodalga Yöntemi ile Sentezin Avantajları ve Dezavantajları

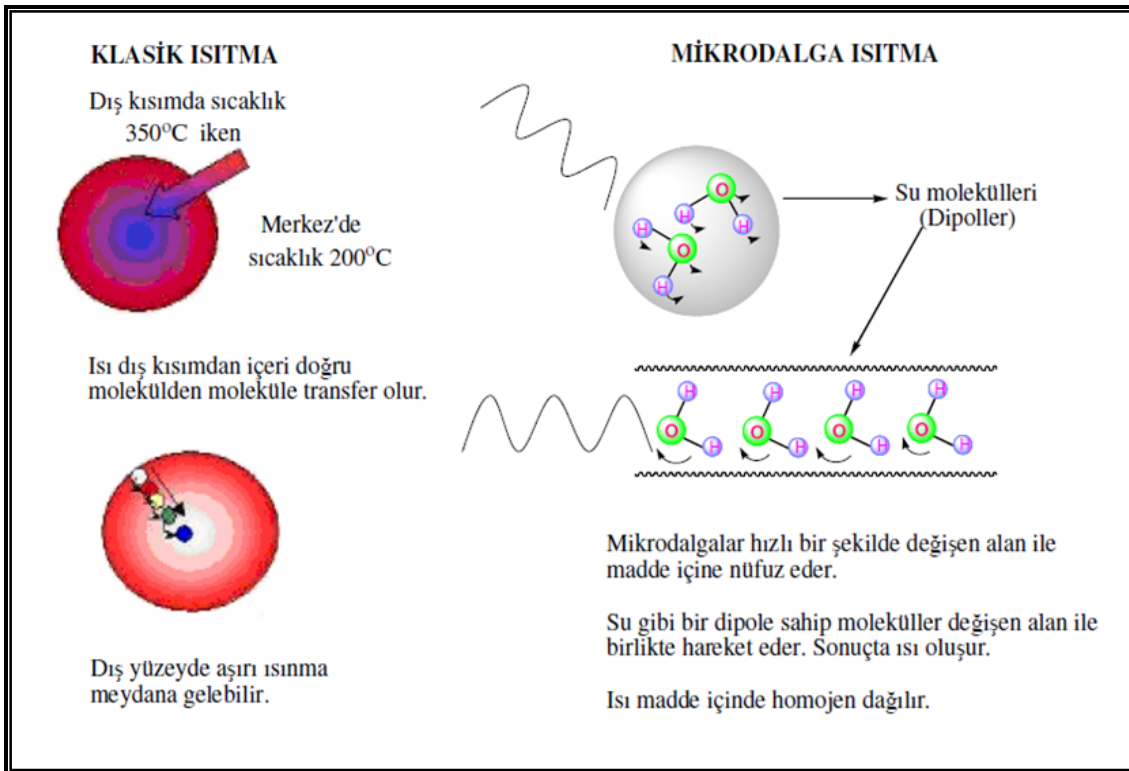
Günümüzde mikrodalga sentez yöntemi, avantajlarından dolayı kimyanın birçok dalında tercih edilmektedir. Bu dallardan bir tanesi de anorganik kimya dalıdır. Mikrodalga sentez yönteminin en önemli avantajlarından birisi çözücüsüz sentez yöntemlerinin uygulanabilmesidir. Çözücü içermeyen teknikler sayesinde güvenlik sorunu ortadan kaldırılmıştır ve bu yüzden çevre dostu bir yöntem olarak kabul edilmiştir. Reaksiyon çözücüsüz şartlarda gerçekleştirildiği zaman reaktantlar hemen mikrodalga ışınlarını soğururlar ve bu sayede mikrodalgaların etkisi arttırılmış olur, katı destekler etkili bir şekilde kullanılabilir (Loupy 1992, Elmalı 2007).

Mikrodalgaların kimyasal sentezlerdeki kullanımının sağladığı en önemli avantaj reaksiyon hızını arttırarak reaksiyon sürelerini bir hayli kısaltmasıdır. Bu da zamandan tasarruf sağladığı gibi ısı ve enerji tasarrufu da sağlar. Reaksiyon sürelerinin kısalması bilim adamları arasında tartışma konusu olmuş ve geleneksel ısıtma yöntemleriyle kıyaslandığında bazı bilim adamları iki yöntem arasındaki farkı mikrodalgaların oluşturduğu termal ısı etkilerine bağlarken bazıları ise bu sonuçların mikrodalga sentez yöntemine ait bazı özel etkilerden kaynaklandığını savunmuşlardır (Elmalı 2007). Mikrodalga yönteminin kullanımı kolaydır, kimyasal verim yüksektir, ürünler saf bir şekilde üretilir (Elmalı 2007).

Mikrodalga sentez yönteminin avantajlarının yanı sıra dezavantajları da bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi ev tipi mikrodalga fırınlar kullanıldığından deney sonuçlarının tekrar edilebilirliği çok zor olmasıdır. Mikrodalga sentez yönteminin temeli çok iyi anlaşılmadığından dolayı patlamalar meydana gelebilmektedir. Bu yöntemin kontrolü çok zordur. Mikrodalga fırınlar iyi tasarlanmış olmayabilir. Fakat günümüzde ticari mikrodalga fırınların geliştirilmesiyle ve çözücü içermeyen tekniklerin gelişmesinden dolayı yayınların sayısı artmıştır (Başarı 2006).

2.2.4 Geleneksel Fırınlarda ve Mikrodalga Fırınlarda Kimyasal Reaksiyonların Karşılaştırılması

Mikrodalga ısıtma ile klasik ısıtma arasındaki temel fark ısıtma formundaki değişikliklerden meydana gelir (Şekil 2.20). Klasik ısıtma iç ısı transferidir (ısı kaynağından reaktörün duvarlarına oradan ortama), mikrodalga ısıtmada polar moleküllerin veya iyonik türlerin elektrik alan ile etkileşimi nedeniyle termal enerji, tam merkezde oluşur. Geniş çaplı ısıtmadır ve ısı transferi ortamdan kabın dışına doğru



Şekil 2.20 Klasik ve Mikrodalga Isıtmanın Karşılaştırılması

meydana gelir, bir dış ısı transferidir (Chemat 1994). Mikrodalga ısıtma numunenin derinliklerine nüfus edebilen elektromanyetik enerji formunda olmasından dolayı klasik ısıtmaya göre daha etkilidir (Collins 2004).

Klasik ısıtma sistemleri taşınma (konveksiyon), iletim (kondüksiyon) ve yayılma gibi standart ısı transfer mekanizmasından geçerek numuneyi dışarıdan ısıtır fakat mikrodalga ile ısıtma seçimli ve matriksteki bazı fazların diğerlerinden çok daha hızlı ısınabilmesi avantajına sahiptir (Başarır 2006).

Mikrodalga ısınmanın geleneksel ısınmaya göre en büyük avantajı reaksiyon süresinin çok kısa olmasıdır. Geleneksel ısınmada reaksiyonun gerçekleşmesi saatler sürerken mikrodalga ısınmada birkaç dakikada gerçekleşebilir (Başarır 2006).

Mikrodalga ısıtma yönteminde geleneksel ısıtmadaki gibi reaksiyon çeperinde aşırı ısınma meydana gelmediğinden dolayı ürünlerin saflığı artar ve de yan ürün oluşumu azalır (Kappe *et al.* 2002, Crisostomo 2008).

Mikrodalga ısıtma yönteminde reaksiyonların kontrol edebilmesinin kolay olmasından dolayı küçük moleküllü bileşik sınıfları oluşabilir. Böylece aynı anda çok sayıda bileşiğin sentezine de imkân sağlanır (Varma 2001, Liu 2002).

Mikrodalga ısıtma yönteminde ısınma oldukça spesifik ve hızlıdır. Çözücünün/reaktiflerin dielektrik özelliklerine bağlıdır. Yüksek sıcaklıklar (Süper ısınma/kapatılmış reaksiyon kapları) elde edilebilir. Daha yüksek verimde ürünler elde edilebilir (Nüchter 2000).

Son zamanlarda organik kimya dalında katı faz çalışmaları yoğunluk kazanmıştır. Bu da reaksiyonun ilerlemesini ve saflaştırmayı kolaylaştırır. Ceketli ısıtıcı veya yağ banyosu, reaksiyon balonu, geri soğutucu, spor gibi ihtiyaçları ortadan kaldırır. Bu da mali açıdan büyük bir avantajdır (Bari 1992).

Mikrodalga ısıtmayla bileşikler doğrudan ısıtılmasından dolayı reaksiyonlarda

kullanılan çözücü miktarı azaltılır ya da hiç kullanılmaz. Bu da maliyetin düşmesinin yanı sıra çevreci bir yaklaşımda ortaya koyar (Başarır 2006, Li *et al.* 2006, Voutchkova 2009).

Mikrodalga ısıtma koşullarında daha polar olan, zor geçiş halinin desteklendiği belirtilmiştir. Bu sonuç geçiş halleri farklı güçlük düzeyine sahipse yarışmalı reaksiyonların seçiciliğinde çarpıcı değişimlere neden olabilmektedir (Hoz 2000).

Mikrodalga fırınla ısıtmanın da geleneksel ısıtma gibi birçok dezavantajı mevcuttur. Mikrodalga soğurma etkinliği, sıcaklık artışı ile azalır ve özellikle akışkan, süper kritik hale yaklaştıkça mikrodalga numune ile eşleşmesi zayıflayabilir. Aşırı mikrodalga enerji girişi fırında kıvılcımlara neden olduğu için çözücüler ve reaksiyon sıcaklıkları, bu durumlar dikkate alınarak belirlenmelidir. Mikrodalga ünitelerinde bu yüzden gelen ve yansıyan gücün ölçülmesi, mikrodalga enerji girişinin sonsuz değişken olması veya numuneye uyumlu fırın seçilmelidir. Aşırı enerjiyi soğurabilen, ancak reaksiyon karışımından bağımsız olarak mikrodalga bölgede tutulan “yalancı bir numunenin” kullanımını da kıvılcım riskini azaltabilir. Mikrodalga ile ısıtma, düşük kaynama noktalı çözücüler ve başlangıç maddelerini içeren reaksiyonlar için uygun değildir. Reaksiyon esnasında reaktiflerin karıştırılmaması sebebiyle kimyasallar sıçrayabilir. Ancak döner tablaya veya mod karıştırıcısına sahip ev tipi fırınlarla daha düzenli ısınma sağlanabilir ve nispeten kimyasalların sıçraması önlenir (Strauss 1995).

Standart laboratuvar düzeneklerinin güvenli kullanımını sağlamak üzere mikrodalga fırına gereken düzenlemelerin, kaliteli teknisyenler tarafından kolayca yapılamaması esas dezavantajdır. Kullanılan fırındaki mikrodalga kaçakları kabul edilen düzeyler içerisinde olmalıdır ve periyodik olarak kontrol edilmelidir (Davies 2001).

2.4 Vanadyumun Koordinasyon Bileşiklerinin Önemi

Vanadyum koordinasyon bileşiklerinin katalitik ve biyolojik önemi her geçen gün büyük bir önem kazanmıştır (Butler *et al.* 1994, Hirao 1997). Bunlar içerisinde en dikkat çekici olan insüline alternatif olarak antidiyabetik etkiye sahip olmasıdır

(Sasagawa *et al.* 2002, Süss *et al.* 2004, Sakurai *et al.* 2002, Maurya *et al.* 2005).

Vanadyum bir geçiş elementidir ve çok farklı yükseltgenme basamağına (II–V) sahiptir. Biyolojik sistemlerde vanadyum genelde vanadil ($V^{IV}O$)⁺² ve vanadat (V^VO)⁺³ (V^VO_2)⁺ formunda bulunmaktadır. Vanadyum insülinin etkilerini taklit eder ve belirli aminoasitlerle kompleksler oluşturur (Nechay *et al.* 1984, Fink *et al.* 2004).

Vanadyum bileşikleri fizyolojik şartlar altında kolayca indirgenerek katyonik ürünler oluşturabilirler. Vanadyum koordinasyon bileşiği yükseltgenmede, katalitik aktivite ve oksijen transfer reaksiyonlarında yer almaktadır (Plass 2002, Maurya *et al.* 2005).

Literatürde vanadyumun köprü yapan organik ligantlarla oluşturduğu koordinasyon polimerleri yok denilecek kadar azdır. Bunun sebebi vanadyumun düşük değerlikli durumlarda oksitlenme eğiliminde olması ve yüksek değerlikli durumlarda kümeler (polioksovanadatlar) oluşturma eğiliminde olmasıdır (Cevik 2001, Cevik 2006, Alkan 2008, Düz 2012).

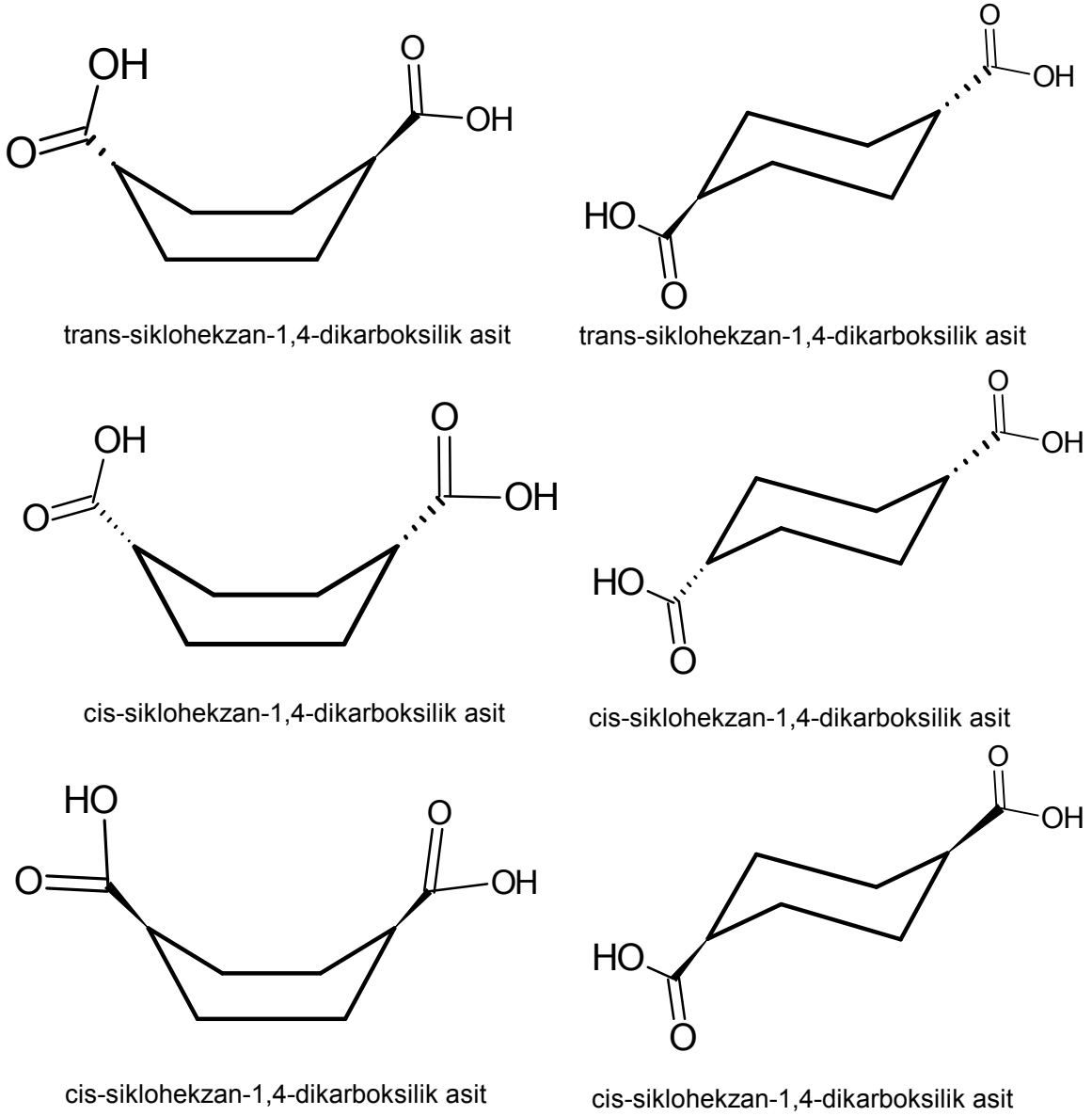
Vanadyum bileşiklerinin kullanım alanları biyolojik sistemlerden çelik endüstrisine, nanoteknolojik uygulamalardan basit kimyasal uygulamalara kadar yer almaktadır (Şaşmaz 2009, Yakut 2012).

2.5 Bu Çalışmada Kullanılan Ligant 1,4-sikloheksandikarboksilik asit (shdk)

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde, iki metal atomu arasında köprü olarak koordine olabilen çok dişli ligant özelliğine sahip genellikle karboksilat grubu içeren ligantlar daha fazla kullanılmaktadır. Karboksilik asitler, proton verici karboksil grubu içeren ve -COOH formülüne sahip organik asitlerdir. Karboksilik asit fonksiyonel grupları alifatik, aromatik ve halkalı yapılarda bulunabilirler.

Bu çalışmada kullanılan 1,4-sikloheksandikarboksilik asit (shdk) ligantının izomerik yapıları Şekil 2.21'de gösterilmiştir. Ligant halkalı yapıda ve 1 ve 4 numaralı karbon atomuna bağlı iki adet karboksilat grubu bulundurmaktadır. Kullandığımız shdk ticari

kaynaktan alınmış ve herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Dolayısıyla reaksiyon kabında cis ve trans izomerin karışımı bulunmaktadır. Ligantın erime noktası 164–167 °C'dir. Çözünürlüğü su ve asetonitril de yüksektir.

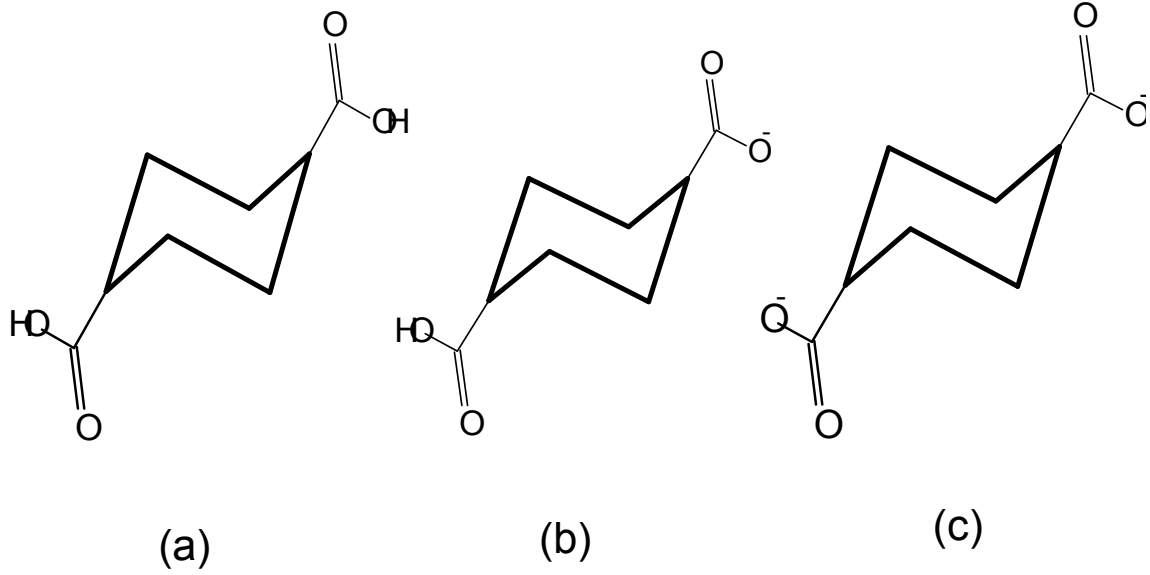


Şekil 2.21 Shdk ligandının izomerlerinin yapıları

2.6 Literatur Özeti

Shdk ligantının metal atomlarıyla koordinasyonunda, iki karboksilat grubundaki dört

oksijen atomunu kullanılabilir. Koordinasyonu gerçekleştirdiği atom sayısının fazla olmasından dolayı shdk'nın çok sayıda koordinasyon modu mevcuttur. Shdk yapısında bulundurduğu hidrojenlerin uzaklaşmasıyla hem monoanyonik hem de dianyonik olarak bulunabilir (Şekil 2.22).

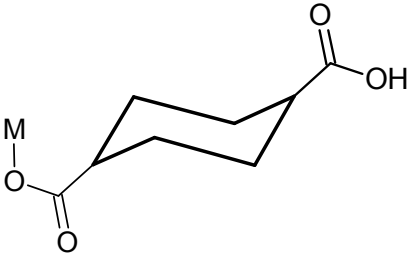
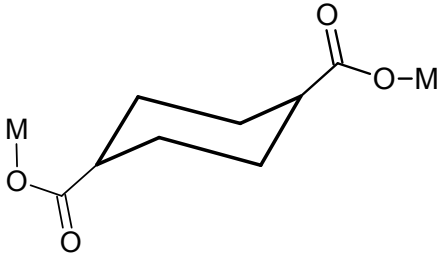
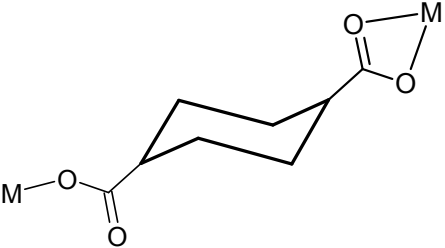
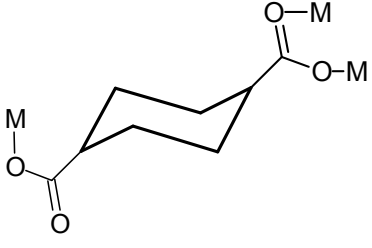
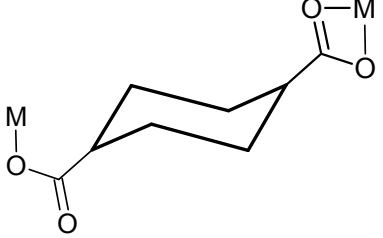
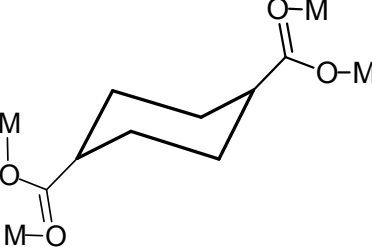
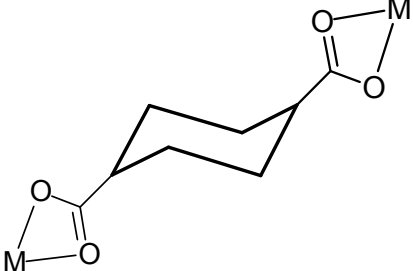
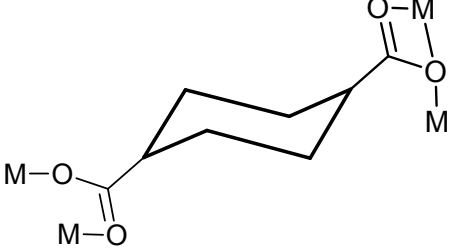


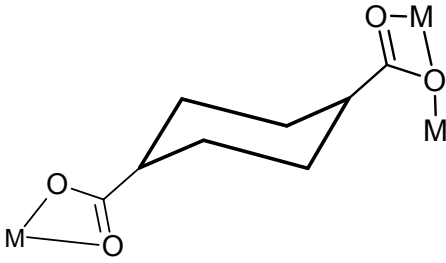
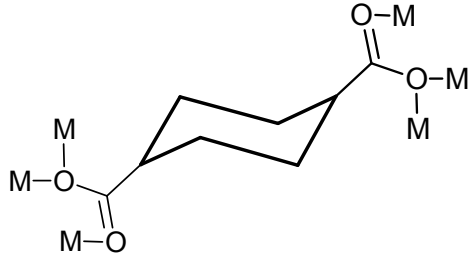
Şekil 2.22 (a) sikloheksan-1,4-dikarboksilik asit, (b) monoanyonik sikloheksan-1,4-dikarboksilat anyonu (c) dianyonik sikloheksan-1,4-dikarboksilat anyonu

Bugüne kadar shdk ligantı içeren koordinasyon bileşiklerinde bulunan karboksilat gruplarının hangi metallere hangi moda bağlandıkları Şekil 2.23’de gösterilmiştir. Bu şekilde görüldüğü gibi metallerle bu kadar çok farklı bağlanma modlarının ortaya çıkmış olması metal-shdk sisteminde çok sayıda yeni koordinasyon bileşiğinin sentezlenebileceği öngörüsünü ortaya koymaktadır.

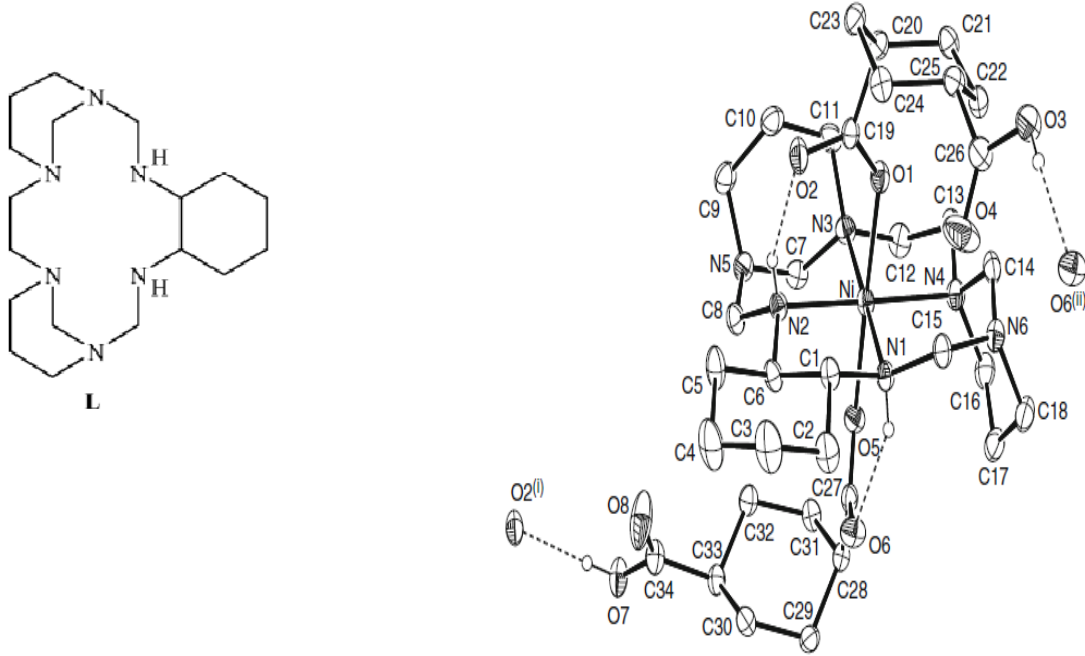
2.6.1 Tek Dişli Sikloheksan-1,4-dikarboksilik Asit Kompleksi

Sikloheksan-1,4-dikarboksilik asit sadece bir hidrojenini kaybederek, Ni(II) iyonuna bağlanarak hidrojen bağı içeren zincir yapılı $[Ni(L)(H-shdk)_2]$ ($L = 1,3,10,12,16,19$ -hegzaazatetrasiklotetrakosan) koordinasyon polimerini oluşturmuştur. L ligandının ve koordinasyon bileşiklerinin yapıları Şekil 2.24’te gösterilmiştir. Ni(II) iyonunun koordinasyon geometrisi oktahedral olup makrosiklik ligandın dört azotu ve shdkH ligandının iki oksijeniyle koordinasyon geometrisi tamamlanmıştır (Choi 2010).

| | |
|---|--|
| Tek Dişli | Çift Dişli |
|  |  |
| M=Ni(II) | M= Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I), Pr(III) |
| Çift Dişli | Üç Dişli |
|  |  |
| M=Cd(II) | M=Co(II) |
| Üç Dişli | Dört Dişli |
|  |  |
| M=Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) | M=Zn(II), Cd(II), Ni(II), Mo(II), Cu(II), Co(II), Ag(I), Pr(III) |
| Dört Dişli | Dört Dişli |
|  |  |
| M=Co(II), Ni(II), Pr(III), Cd(II), Pb(II), Mo(II), Eu(III) | M=Cd(II), Pr(III), Mn(II), Eu(III), Nd(III), Sm(III) |

| Dört Dişli | Dört Dişli |
|---|--|
|  |  |
| $M = \text{Eu(III)}, \text{Nd(III)}, \text{Sm(III)}$ | $M = \text{Mn(II)}, \text{Cd(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Pr(III)}$ |

Şekil 2.23 Shdk Ligantının Bağlanma Modları

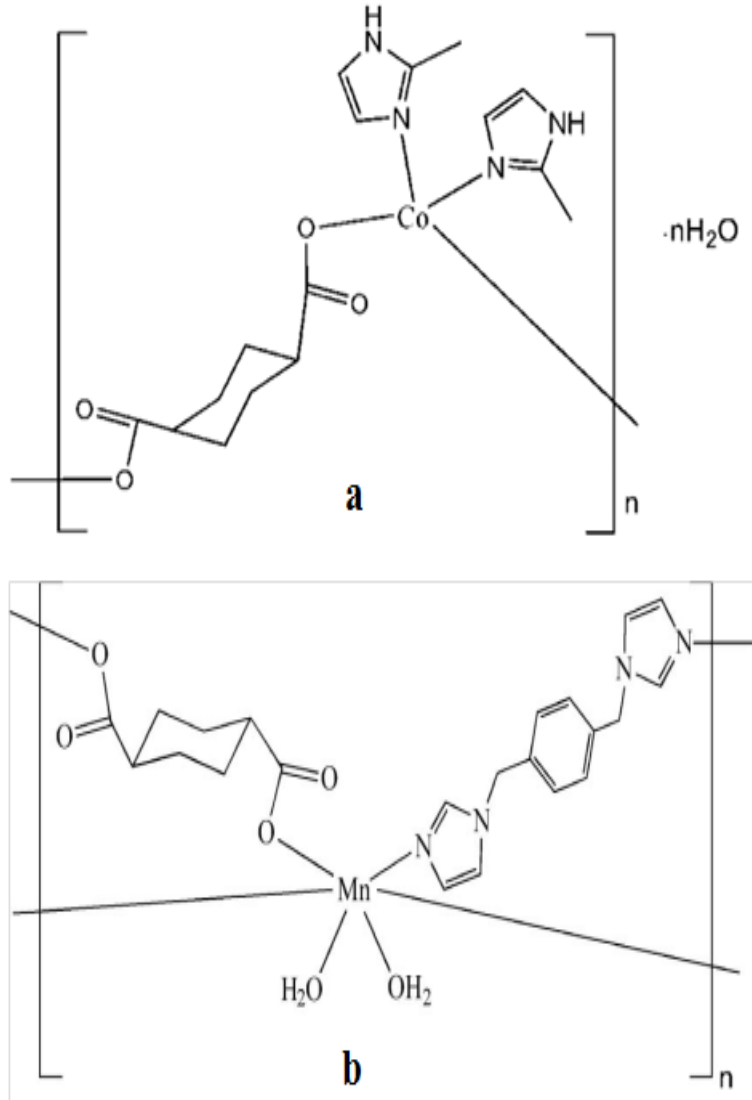


Şekil 2.24 L=1,3,10,12,16,19-hegzaazatetrasiklotetrakosan ligandının ve $[\text{Ni(L)(H-shdk)}_2]$ koordinasyon polimerinin yapısı (Choi 2010)

2.6.2 Çift Dişli Sikloheksan-1,4-dikarboksilik Asit Kompleksleri

Bu bağlanma modunda iki dişli sikloheksan-1,4-dikarboksilat ligandı her bir ucundaki bir oksijeninden metal atomlarına bağlanarak ve köprü ligand görevi görerek koordinasyon polimerleri oluşturmaktadır (Wei 2011, Zhang, Y. 2007, Bi 2003, Du 2005, Wang 2009, Chen 2010, Kurmoo 2006). Şekil 2.25a'da gösterilen $[\text{Co(shdk)}_2(2-$

metil-1H-imidazol)₂].H₂O kompleksinde tetrahedral koordinasyon geometrisine sahip Co(II) iyonlarına, ikişer shdk ligandı iki ayrı uçtaki birer oksijenlerini kullanarak ve köprü görevi görerek bağlanmış ve de iki adet 2-metil-1H-imidazol ligantının azotu tek dişli olarak bağlanarak bir zincir yapı ortaya çıkmıştır (Zhang 2007). Şekil 2.25b’de gösterilen [Mn(shdk)(1,4-bis(imidazol-1-il-metil)benzen)(H₂O)₂]_n bileşiğinin yapısı shdk ligandının bağlanma modu bakımından aynı olmasına karşın metallerin koordinasyon geometrileri farklıdır. Ancak her iki yapı da zincir yapıli koordinasyon polimerleridir (Wang 2009). Ayrıca iki dişli shdk ligandı içeren ve yapısı tam olarak aydınlatılan bazı koordinasyon bileşikleri ve referanslar Çizelge 2.1’de listelenmiştir.



Şekil 2.25 a) [Co(shdk)(2-metil-1H-imidazol)₂].H₂O kompleksinin bir boyutlu yapısı (Zhang 2007) **b)** [Mn(shdk)(1,4-bis(imidazol-1-il-metil)benzen)(H₂O)₂]_n (Wang 2009)

Çizelge 2.1 İki Dişli Sikloheksan-1,4-dikarboksilat Kompleksleri

| Kompleksler | Referans |
|--|------------------|
| $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{cis-shdk})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | (Kurmoo 2006) |
| $[\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{trans-shdk})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | (Kurmoo 2006) |
| $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{trans-shdk})]$ | (Kurmoo 2006) |
| $[\text{Co}(\text{shdk})(1,2\text{-bis}(\text{imidazol-1-ilmetil})\text{benzen})]$ | (Chen 2010) |
| $[\text{Mn}(\text{shdk})(1,4\text{-bis}(\text{imidazol-1-il-metil})\text{benzen})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ | (Wang 2009) |
| $[\text{Cu}(2,5\text{-bis}(4\text{-piridil})-1,3,4\text{-oksadiazol})(\text{shdk})(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_{0.5}$ | (Du 2005) |
| $[\text{Ag}(\text{shdk})_{0.5}]_n$ | (Bi 2003) |
| $[\text{Co}(\text{shdk})(\text{L})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | (Zhang, Y. 2007) |
| $[\text{M}(\text{NIT4Py})_2(\text{e,e-shdk})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ | (Wei 2011) |

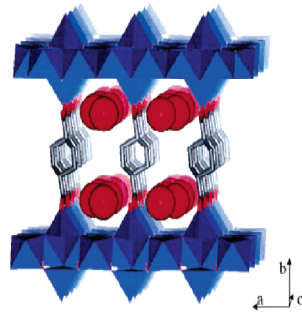
2.6.3 Üç Dişli Sikloheksan-1,4-dikarboksilik Asit Kompleksleri

Üç dişli bağlanma modu literatürde iki türde ortaya çıkmıştır. Bunlardan birisi ve tek örneği bulunan yapıda shdk ligandının üç oksijeni üç farklı metale bağlanmıştır. $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{shdk}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde gözlenen bu bağlanma modu metal hidroksit tabakaları shdk ligantları tarafından bağlanarak 3D gözenekli bir yapıyı açığa çıkarmaktadır. Bu bileşiğin yapısı Şekil 2.26'da gösterilmiştir (Kurmoo 2003). Diğer üç dişli bağlanma modu ise shdk ligantının 3 oksijeninin iki farklı metal atomuna bağlanmasıdır. Literatürde daha yaygın olan bu bağlanma modunu içeren koordinasyon bileşiklerine örnekler şunlardır; $[\text{M}_2(\text{fenantrolin})_2(\text{e,a-cis-1,4-shdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$, (M=Zn(II), Co(II) ve Ni(II) (Şekil 2.27a)(Qi 2003, Qi 2006), $[\text{Cd}_2(\text{shdk})_2(1-(1\text{H-imidazol}[4,5][1,10]\text{-fenantrolin-2-il})\text{naftalin-2-ol})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Şekil 2.27b) (Wang

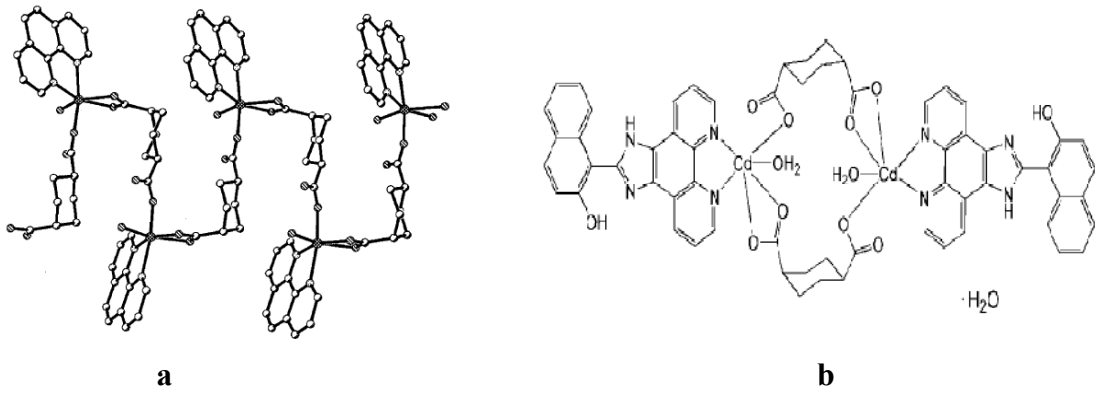
2011). Ayrıca üç dişli shdk ligantı içeren koordinasyon bileşikleri ve referanslar Çizelge 2.2’de listelenmiştir.

Çizelge 2.2 Üç Dişli Sikloheksan-1,4-dikarboksilat Kompleksleri

| Kompleksler | Referans |
|---|-------------|
| $[\text{Co}_2(\text{fenantrolin})_2(\text{e,a-cis-1,4-shdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ | Qi 2003 |
| $[\text{Zn}_2(\text{fenantrolin})_2(\text{e,a-cis-1,4-shdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ | Qi 2006 |
| $[\text{Cd}_2(\text{shdk})_2(\text{C}_{23}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Wang 2011 |
| $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{shdk}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | Kurmoo 2003 |
| $[\text{Cd}_2(\text{shdk})_2(2,2'\text{-bipiridin})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ | Liang 2013 |



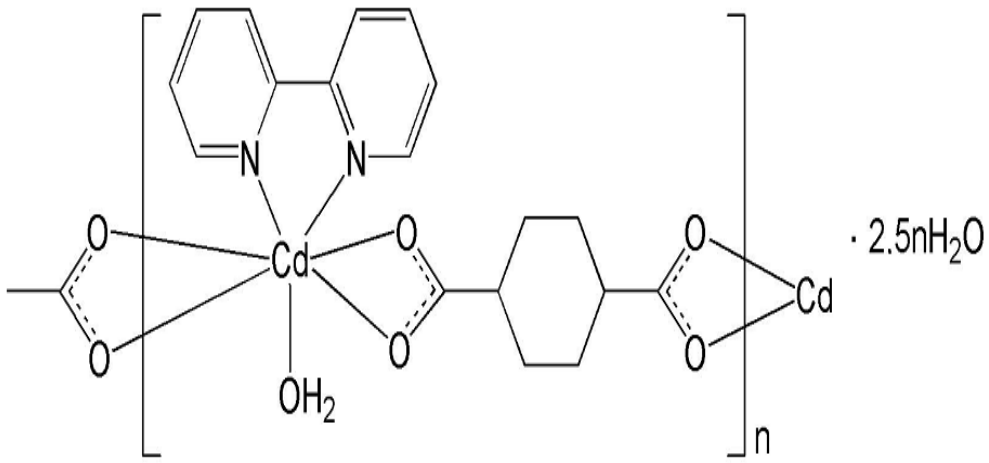
Şekil 2.26 $\text{Co}_5(\text{OH})_8(\text{shdk}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bileşiğinin yapısı



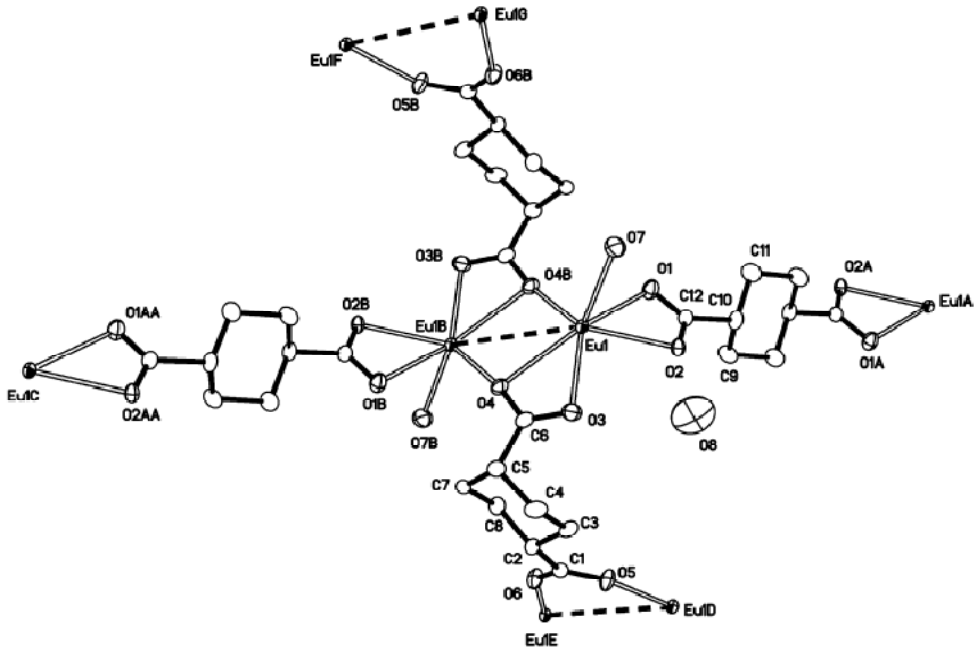
Şekil 2.27 a) $[\text{Co}_2(\text{phen})_2(\text{e,a-cis-shdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ bileşiğinin simetrik birimi (Qi 2003, Qi 2006)
b) $[\text{Cd}_2(\text{shdk})_2(1\text{-}(1\text{H-imidazol-fenantrolin-2-il)naftalin-2-ol})](\text{H}_2\text{O})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Wang 2011)

2.6.4 Dört Dişli Sikloheksan-1,4-dikarboksilik Asit Kompleksleri

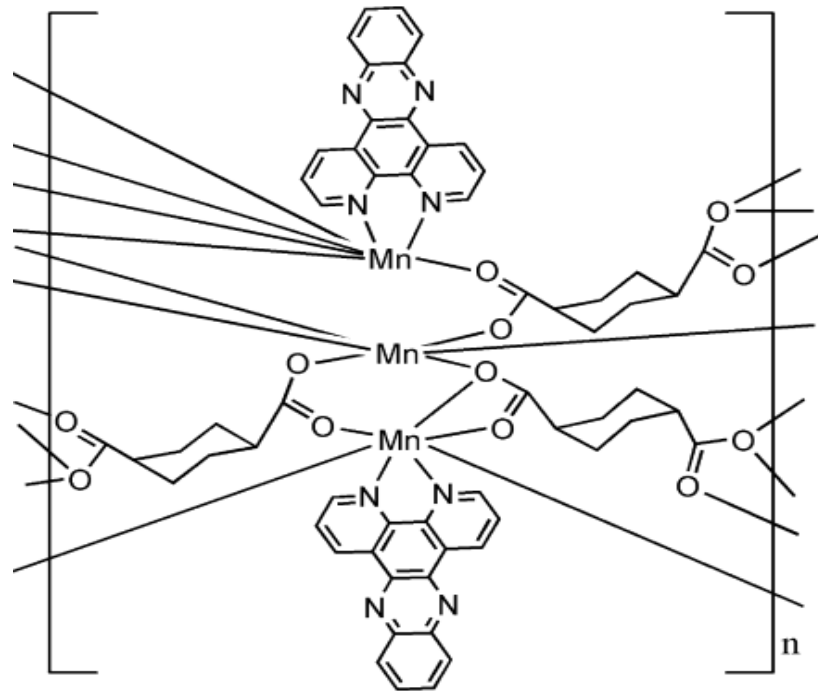
Shdk ligantı bütün oksijenleriyle metallerle koordine olduğunda dört dişli bir ligant olarak davranmış olur ve bu durum literatürde gözlenen en yaygın durumdur. Şekil 2.23'te gösterildiği gibi dört dişli koordinasyonda bağlanma modlarının sayısı diğerlerine göre daha fazladır. Bu sebeple her bir bağlanma modundan birer örnek yapı aşağıdaki şekillerde gösterilmiştir (Şekil 2.28-2.30). Ayrıca yapısı tam olarak aydınlatılan bileşiklerin formülleri ve referansları Çizelge 2.3'te listelenmiştir.



Şekil 2.28 [Cd(shdk)((2,2-bipiridin))(H₂O)]*2,5H₂O kompleksinin yapısı (Li 2007)



Şekil 2.29 Ln[(shdk)_{1.5}(H₂O)]*0.5(H₂O) kompleksinin yapısı (Haitao 2008)



Şekil 2.30 $[Mn_3(cis-shdk)_3(trans-shdk)(dipiridofenazin)_2]$ kompleksinin yapısı (Yu 2007)

Çizelge 2.3 Dört Dişli sikloheksan-1,4-dikarboksilat kompleksleri

| Kompleksler | Referans |
|--|-----------------|
| $[Cd(shdk)(2\text{-metil-1H-imidazol})_2] \cdot 2H_2O$ | Li 2007 |
| $[Cd(shdk)((2,2\text{-bpy})) (H_2O)] \cdot 2.5H_2O$ | Li, N. 2007 |
| $M(shdk)(imi)_n$ | Gong 2005 |
| $Ln[(shdk)_{1.5}(H_2O)] \cdot 0.5(H_2O)$ Ln=Eu, Nd, Sm | Haitao 2008 |
| $[Cd_2(shdk)_2(2,2'\text{-bipiridin})_2(H_2O)_2]H_2O$ | Liang 2013 |
| $[Cd(shdk)(C_{10}H_{14}N_4)] \cdot 0.5H_2O$ | Zhou 2009 |
| $[Ni(shdk)(C_{10}H_{14}N_4)] \cdot 0.25H_2O$ | Yang 2009 |
| $[Ni_2(shdk)_2(C_{14}H_{14}N_4)]$ | Li 2009 |
| $[Co_2(shdk)_2(C_{14}H_{14}N_4)]$ | Yu 2009 |
| $[Pb(shdk)(H_2O)]_n$ | Du 2005 |
| $Cu(trans-shdk)$ | Inouea 2002 |
| $Mo(II)(trans-shdk)$ | Takamizawa 1998 |
| $[Cu_2^{I,II}(shdk)_2] \cdot H_2O$ | Kato 2005 |

Çizelge 2.3 (Devam) Dört Dişli sikloheksan-1,4-dikarboksilat kompleksleri

| | |
|--|--------------------|
| $[\text{Mn}_3(\text{cis-shdk})_3(\text{transshdk})(\text{dipirido fenazin})_2]$ | Zhang 2008 |
| $[\text{Pr}_2(\text{shdk})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ | Yu 2007 |
| $[\text{Ag}(\text{shdk})_{0,5}]_n$ | Bi 2003 |
| $\text{Ni}_3(\text{OH})_2(\text{cis-shdk})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Kurmoo 2006 |
| $[\text{Ni}(\text{shdk})(\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_4)] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ | Yang 2009 |
| $\text{Cu}_2(\text{shdk})_2(4,4'\text{-Bipy}) \cdot 0.5\text{H}_2\text{shdk} \cdot 1.25\text{H}_2\text{O}$ | Chen 2006 |
| $[\text{cis-Mo}_2(\text{DAniF})_2]_3 \cdot [\text{e,e-shdk}]_3$ | Cotton 2001 |
| $\text{Cu}_2(\text{shdk})$ | Inoue 2005 |
| $[\text{Cd}_2(\text{shdk})_2 \cdot \text{DMF}]$ | Yoon 2012 |
| $[\text{Zn}_5(\text{shdk})_4(\text{OH})_2]$ | Chen and Meng 2010 |

Shdk ligantı içeren ve yukarıdaki çizelgelerde listelenen koordinasyon bileşiklerine baktığımızda şu genellemeleri yapabiliriz:

- 1) Sadece shdk içeren bileşiklerin sayısının sınırlı sayıdadır.
- 2) Vanadyum ve shdk içeren bir koordinasyon bileşiğine rastlanılmamıştır.
- 3) Bileşiklerin çok büyük çoğunluğu hidrotermal sentez yöntemi ile sentezlenmiştir.
- 4) Bileşiklerden birkaçı hariç hepsi polimerik yapıya sahiptir ve polimerizasyon shdk ligantıyla gerçekleşmiştir.
- 5) Bileşiklerden hiçbiri mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenmemiştir.
- 6) Yapılan çalışmaların çok büyük çoğunluğu gözenekli koordinasyon bileşiklerini elde etmek amacıyla gerçekleştirilmiştir.

2.7 Bu Çalışmanın Amacı

Bu çalışmada, anorganik-organik sentez sisteminde yeşil kimyanın ilkeleri doğrultusunda mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak MOK yapılı yeni bileşiklerin sentezi ve karakterizasyonu amaçlanmıştır.

Vanadyum bileşiklerinin kullanımı, biyolojik sistemlerden çelik endüstrisine, nanoteknolojik uygulamalardan basit kimyasal uygulamalara kadar uzanmaktadır. Bu kullanım alanındaki çeşitlilik nedeniyle vanadyum metali seçilmiştir. Ayrıca vanadyum metali ve 1,4-sikloheksandikarboksilat ligandı içeren herhangi bir koordinasyon bileşiği henüz tamamen karakterize edilmediğinden dolayı vanadyum bileşikleriyle 1,4-sikloheksandikarboksilik asit etkileştirilerek yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezlenmesi ve karakterize edilmesi amaçlanmıştır.

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Karakterizasyon Teknikleri

Elde edilen bileşimin karakterizasyonu için aşağıdaki analiz yöntemleri kullanılmıştır.

- 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-ışınları kırınım deseni analizi (XRD toz)

3.2 Deneysel Kısım

3.2.1 Materyaller ve Cihazlar

Bu çalışma süresince kullanılan bütün kimyasallar, herhangi bir saflaştırma yapılmadan, ticari kuruluşlardan (Alfa Aesar, Aldrich, Fluka, Sigma) satın alındığı gibi kullanılmıştır.

Kimyasal reaksiyonlar, Resim 3.1' de gösterilen özel tasarım teflon kaplar içerisinde Arçelik marka MD 595 model ev tipi mikrodalga fırında gerçekleştirilmiştir. Başarılı reaksiyonlar Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde bulunan Cem marka Discover SP software model tek modlu mikrodalga cihaz kullanılarak tekrar edilmiştir.

IR spektrumları (KBr Palet 4000-400 cm^{-1}), Perkin Elmer BX-II FTIR spektrometre cihazı kullanılarak elde edilmiştir. Elementel Analiz (CHNS) için Elementar Vario III EL cihazı kullanılmıştır. Termogravimetrik analizler inert gaz atmosferi (N_2) altında Shimadzu DTG 60 cihazı kullanılarak yapılmıştır.



Resim 3.1 Özel tasarım mikrodalga reaksiyon kabının parçaları.

Oda sıcaklığı manyetik duyarlılık (süseptibilitesi) ölçümü Sherwood Magway MSB MK1 Manyetik Susceptibility cihazı kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Manyetik hassasiyet ölçümleri oda sıcaklığında kalibrant olarak $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ kullanılarak Gouy metoduyla yapılarak tüm numuneler toz haline getirilmiş 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 süseptibilite (hassasiyet)

X_m= Molar manyetik süseptibilite

T= Sıcaklık (K)

3.2.2 Molekül Formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ Olduğu Düşünülen Bileşiğin Hidrotermal Sentez Yöntemiyle Eldesi

1. Metod

V_2O_5 (0,091g, 0,5 mmol), 1,4-sikloheksandikarboksilik asit (0,172g, 1 mmol), $N(Met)_4Cl$ (0,183g, 1 mmol) ve H_2O (5 mL) karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine koyuldu. Ağzı sıkıca kapatılmış olan bu kap daha sonra, $180^\circ C$ de 67 saat süreyle Isolab marka elektrik fırınına yerleştirildi. Reaksiyon kabı, fırından çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyondan, açık sarı-kahve renkli küçük iğne şeklinde kristaller, renksiz ince uzun kristaller, koyu mavi tanımlanamayan toz madde ve açık kahverengi süzüntü elde edildi. Açık sarı-kahve renkli iğne şeklindeki kristaller, önce 0,5 M H_2SO_4 ile yaklaşık $40^\circ C$ 'de 30 dakika süreyle ısıtılarak koyu mavi toz maddeden, daha sonra ılık asetonitril ile 10-15 dakika $35-40^\circ C$ 'de ısıtılarak renksiz kristallerinden ayrıldı. Reaksiyondan 45 mg (vanadyum içeriğine göre %18 verimle) molekül formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olduğu düşünülen bileşiğin açık sarı-kahve renkli iğne şeklindeki kristalleri elde edildi (Alkan 2006).

2. Metod

$NaVO_3$ (0,122 g, 1 mmol), 1,4-sikloheksandikarboksilik asit (0,172 g, 1 mmol), Na_2SO_4 (0,426 g, 3 mmol) ve 0,5 M H_2SO_4 (5 mL) karışımı 23 ml'lik teflon reaksiyon kabı içeren Parr marka basınca dayanıklı asit sindirme kabı içerisine koyuldu. Ağzı sıkıca kapatılmış olan bu kap daha sonra, $160^\circ C$ de 18 saat süreyle Isolab programlı elektrik fırınına yerleştirildi. Reaksiyon kabı, fırından çıkarıldıktan sonra soğuması için 4 saat bekletildi. Reaksiyondan, açık sarı-kahve renkli iğne şeklinde kristaller, renksiz polikristalin madde, koyu mavi tanımlanamayan toz madde ve açık kahverengi süzüntü elde edildi. Açık sarı-kahve renkli iğne şeklindeki kristaller, önce 0,5 M H_2SO_4 ile yaklaşık $40^\circ C$ 'de 30 dakika süreyle ısıtılarak koyu mavi toz maddeden, daha sonra ılık asetonitril ile 10-15 dakika $35-40^\circ C$ 'de ısıtılarak renksiz kristallerinden ayrıldı. Reaksiyondan 169,7 mg (vanadyum içeriğine göre %71,6 verimle) molekül formülü olarak önerilen $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ bileşiğinin açık sarı-kahve renkli iğne şeklindeki kristalleri elde edildi (Alkan 2006).

3.2.3 Molekül Formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ Olduğu Düşünölen Bileşinin Mikrodalga Sentez Yöntemiyle Eldesi

1. Metod

V_2O_5 (0,091 g, 0,5 mmol), 1,4-sikloheksandikarboksilik asit (0,172 g, 1 mmol), $N(Met)_4Cl$ (0,183 g, 1 mmol) ve H_2O (5 mL) karışımı 23 ml'lik teflondan yapılmış reaksiyon kabına konuldu. Daha sonra bu kap basınca dayanıklı özel tasarım teflon kabın içerisine konularak kapağı sıkıca kapatıldı ve mikrodalga fırına yerleştirildi. 10 dakika süreyle 720 W güce ayarlanmış Arçelik MD 595 model mikrodalga fırında tutulan reaksiyon kabı fırından çıkartıldı ve oda sıcaklığına gelene kadar kendiliğinden soğumaya bırakıldı (yaklaşık 1-1,5 saat). Reaksiyon sonucunda ana ürünün (sarı-kahve renkte toz madde) yanında çok az miktarda yeşil süzüntü ve tanımlanamayan yeşil-kahve katı madde ile renksiz kristalin maddeler elde edilerek karışım kurumaya bırakıldı. Tamamen kuruyan karışım havanda ezildi. Daha sonra önce 4 defa 1M H_2SO_4 ile yaklaşık $40^\circ C$ 'de 30 dakika süreyle ısıtılarak koyu renkli olan ve bir metaloksit bileşimi olduğu düşünölen madde uzaklaştırıldıktan sonra ılık asetonitril ile defalarca 10-15 dakika $35-40^\circ C$ 'de ısıtılarak renksiz kristaller uzaklaştırılmaya çalışıldı. Ancak ana ürünümüz kristal formda olmadığından molekül formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ (vanadyum içeriğine göre % 41 tahmini verimle) olduğu düşünölen maddenin tamamen saflaştırılmadığı TGA analizlerinden anlaşılmaktadır.

3. Metod

V_2O_5 (0,091 g, 0,5 mmol), 1,4-sikloheksandikarboksilik asit (0,172 g, 1 mmol) ve $N(Met)_4Cl$ (0,183g, 1 mmol) karışımı havanda ezilerek 23 ml'lik teflondan yapılmış reaksiyon kabına konuldu. Daha sonra bu kap basınca dayanıklı özel tasarım teflon kabın içerisine konularak kapağı sıkıca kapatıldı ve mikrodalga fırına yerleştirildi. 10 dakika süreyle 720 W güce ayarlanmış Arçelik MD 595 model mikrodalga fırında tutulan reaksiyon kabı fırından çıkartıldı ve oda sıcaklığına gelene kadar kendiliğinden soğumaya bırakıldı (yaklaşık 1-1,5 saat). Reaksiyon sonucunda ana ürünün (sarı-kahve renkte toz madde) yanında çok az miktarda yeşil süzüntü ve tanımlanamayan yeşil-kahve katı madde ile renksiz kristalin maddeler elde edilerek karışım kurumaya bırakıldı. Tamamen kuruyan karışım havanda ezildi. Daha sonra önce 4 defa 1M H_2SO_4

ile yaklaşık 40°C’de 30 dakika süreyle ısıtılarak koyu renkli olan ve bir metaloksit bileşiği olduğu düşünölen madde uzaklaştırıldıktan sonra ılık asetonitril ile defalarca 10-15 dakika 35-40°C’de ısıtılarak renksiz kristaller uzaklaştırılmaya çalışıldı. Ancak ana ürünümüz kristal formda olmadığından moleköl formölü [VO(C₆H₁₀(COO)₂)] (vanadyum içeriğine göre % 41 tahmini verimle) olduğu düşünölen maddenin tamamen saflaştırılmadığı TGA analizlerinden anlaşılmaktadır.

3. Metod

V₂O₅ (0,091 g, 0,5 mmol), 1,4-sikloheksandikarboksilik asit (0,172 g, 1 mmol) ve N(Met)₄Cl (0,183 g, 1 mmol) karışımı CEM marka discovery SP model mikrodalga cihazı için tasarlanmış özel cam tüpe konuldu ve tüpün kapağı kapatılarak cihazın içine yerleştirildi. Değişken modda 150 W güce ayarlanmış cihaz 5 saniye gibi kısa bir sürede aşırı ısınmadan dolayı kendini kapattı. Reaksiyon kabı cihazdan çıkarıldı. Reaksiyon sonucunda tepkimeye girmeyen V₂O₅ bileşiği, ana ürün, yeşil-kahve katı madde ile renksiz kristaller elde edildi. Bu karışım suyla kabtan alınarak rutin yıkama işlemine geçildi. Bütün karışım saf su ile yıkandı. Daha sonra önce 4 defa 1M H₂SO₄ ile yaklaşık 40°C’de 30 dakika süreyle ısıtılarak koyu renkli olan ve bir metaloksit bileşiği olduğu düşünölen madde uzaklaştırıldıktan sonra ılık asetonitril ile defalarca 10-15 dakika 35-40°C’de ısıtılarak renksiz kristaller uzaklaştırılmaya çalışıldı. Ancak ana ürünümüz kristal formda olmadığından moleköl formölü [VO(C₆H₁₀(COO)₂)] (vanadyum içeriğine göre % 52 tahmini verimle) olduğu düşünölen maddenin tamamen saflaştırılmadığı TGA analizlerinden anlaşılmaktadır.

4. BULGULAR

Tezin giriş kısmında hidro/solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemleri hakkında detaylı bilgiler verilmiştir ve bu yöntemlerin birbirine olan üstünlüklerinin ya da zayıflıklarının neler olduğu, molekül formülü $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COO})_2)]$ olduğu tahmin edilen bileşiğin sentez yöntemleri ve karakterizasyonu burada tartışılacaktır.

4.1 Sentez

Tezin deneysel kısmında 5 farklı metodla molekül formülü $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COO})_2)]$ olduğu tahmin edilen bileşik sentezlenmiştir. Hidrotermal sentez yönteminde iki farklı metod uygulanarak aynı bileşik farklı verimlerde elde edilmiştir. Mikrodalga sentez yöntemine baktığımızda ise ev tipi mikrodalga cihazda 720W' ta çalışıldığında olumlu sonuçlar gözlenmiştir. Fakat 180-540W aralığında çalışıldığında ise istenilen sonuçlar elde edilememiştir. Başarılı reaksiyonlar, en yüksek 250 W'a kadar kullanılabilen, mikrodalga sentez yöntemi için özel tasarlanmış Cem marka tek modlu mikrodalga cihazda farklı sıcaklıklarda ve modlarda çalışılmıştır. Ev tipi mikrodalga fırınında gerçekleştirilerek susuz ortam reaksiyonlarında elde edilen ürünler mikrodalga sentez cihazında da elde edilmiştir. Ancak ev tipi mikrodalga fırınında gerçekleştirilerek sulu ortam reaksiyonlarında elde edilen ürünler tek modlu mikrodalga sentez cihazında elde edilememiştir. Burada elde edilen ürünlerin IR spektroskopisi analiz sonuçlarına göre bir poliooksovanadat olduğu düşünülmektedir.

4.2 Molekül Formülü $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COO})_2)]$ Olduğu Düşünülen Bileşiğin Fiziksel Özellikleri

Hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemleriyle hazırlanan bileşiklerin fiziksel özelliklerinin uyumluğuna bakıldığında hidrotermal yöntemlerle elde edilen ürünlerin tek kristal formda, mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilen ürünün ise polikristalin formda olduğu gözlenmiştir. Ayrıca hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilen ana ürünün yanındaki hem renkli hem de renksiz maddeler kolaylıkla uzaklaştırılırken, mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilen polikristalin ürünün yanında oluşan sadece

renkli maddeler kolaylıkla uzaklaştırılmış, tanımlanamayan renksiz ürünler ise tamamen uzaklaştırılmamıştır. Yıkama sayısı arttırıldığında ise ana ürün de kaybolmaktadır. Molekül formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olduğu düşünülen bileşik su, etil alkol, aseton, asetonitril gibi sık kullanılan çözücülerde çözünmemektedir. Asidik ortama dayanıklı olmasına karşın bazik ortamda bozunmaktadır.

4.3 Infrared Spektroskopisi Sonuçları

Şekil 4.1'de mikrodalga sentezle elde edilen bileşiğin IR spektrumu (KBr paleti; $4000-400\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde) ve hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin IR spektrumu gösterilmiştir. Bu spektrumlara bakarak her iki bileşimde aynı bileşik olduğu düşünülebilir.

Bileşiğin formülünü belirlemek amacıyla spektrumlar detaylı incelendiğinde seçilen bandların hangi gruplara ait olduğu tahmin edilmiştir ve Çizelge 4.1'de gösterilmiştir. Alifatik C-H titreşimleri $3000-2850\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bölgede bulunur (Erdik 1993). Bu bandlar spektrumda bulunmaktadır. $1150-1460\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki bandların çoğunun sikloheksan halkasına ait olduğu düşünülmektedir. 1522 cm^{-1} 'de var olan şiddetli bandın karboksilat grubunun asimetrik gerilmesine ve 1433 cm^{-1} 'de görülen bandın ise karboksilat grubunun simetrik gerilmesine sebep olduğu düşünülebilir (Nakamoto 1986, Sgarabotto *et al.* 1999, Costa *et al.* 2004, Tarushi *et al.* 2007).

Karboksilat grubunun asimetrik ve simetrik gerilme bandlarının dalga sayıları farkı $\Delta = \nu_{\text{asym}}(\text{CO}_2) - \nu_{\text{sym}}(\text{CO}_2)$ karboksilato ligandının koordinasyon şeklini tanımlamak için kullanılabilir. Δ değeri 89 cm^{-1} olduğundan karboksilato ligandı metale şelat oluşturacak şekilde bağlandığı kanısına varılmıştır. Bu durum ligandın simetrik (köprü ligantı) olmasından dolayı oluşan koordinasyon bileşiğinin polimerik bir yapıda olduğu hususunda güçlü bir kanıt olarak karşımıza çıkmaktadır (Nakamoto 1986, Sgarabotto *et al.* 1999, Zhang *et al.* 2007).

$950-1000\text{ cm}^{-1}$ bölgesi $V=O$ bandının görüldüğü bölgedir. Bileşik bu bölgede şiddetli bir band içermediğinden dolayı bileşikte uç $V=O$ bağı bulunmadığı düşünülmektedir.

800 cm^{-1} ve 900 cm^{-1} aralığı aynı zamanda M–O–M gerilme bandlarının da görüldüğü aralıktır (Nakamoto 1986). $\nu(\text{V–O–V})_{\text{as}}$ bandı spektrumda 898 cm^{-1} olarak kendini göstermektedir.

Çizelge 4.1 Seçilen IR bandları ve tahmin edilen gruplar.

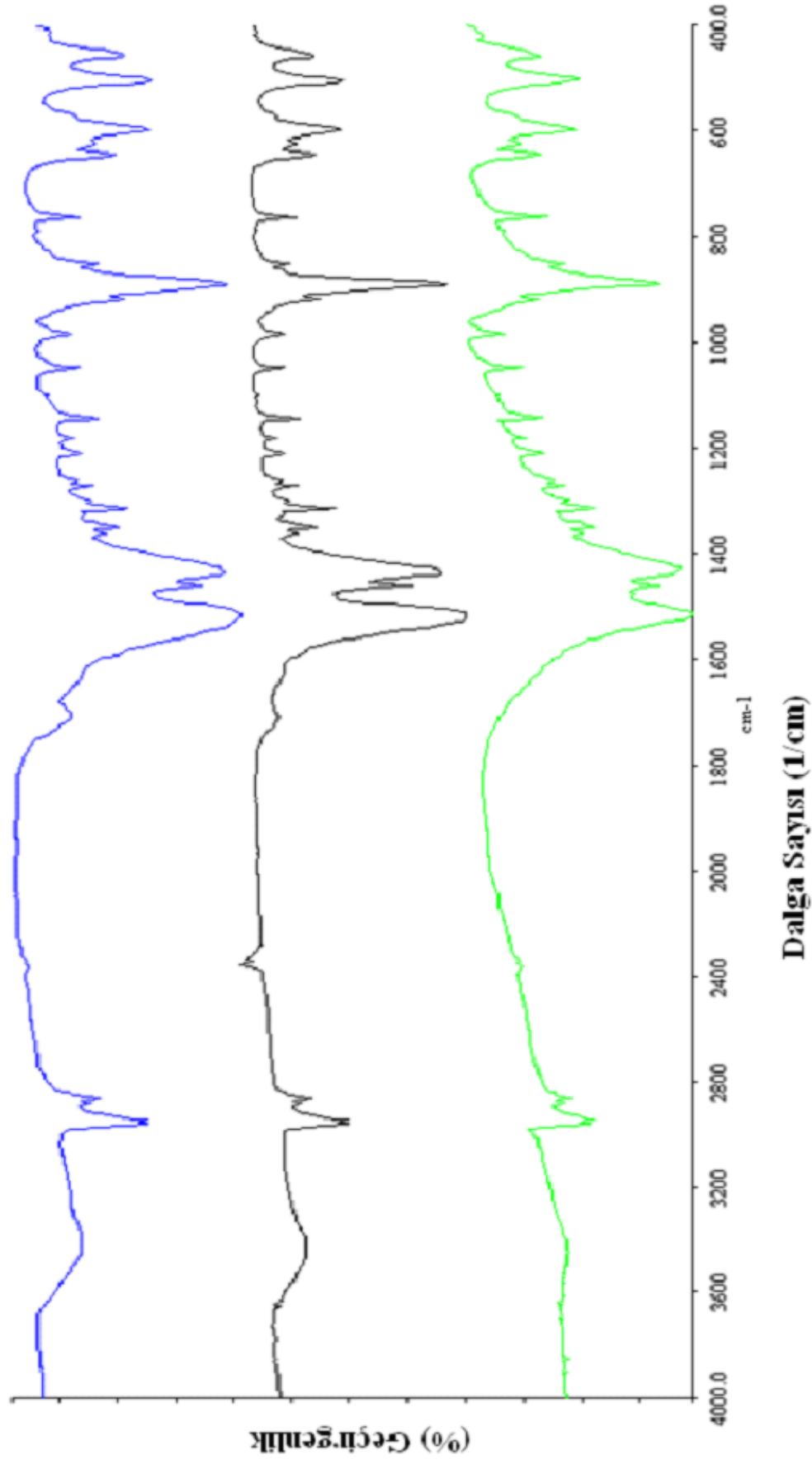
| Dalga Sayısı (cm^{-1}) | Tahmin Edilen Gruplar |
|-----------------------------------|---------------------------------|
| 2963, 2950, 2888, 2867 | $\nu(\text{C–H})$ |
| 1522 | $\nu(\text{COO})_{\text{as}}$ |
| 1455 | $\nu(\text{C–H})$ |
| 1433 | $\nu(\text{COO})_{\text{s}}$ |
| 898 | $\nu(\text{V–O–V})_{\text{as}}$ |

4.4 Manganometrik Titrasyon ve Manyetik Duyarlılık Ölçümleri Sonuçları

Hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen üründe vanadyumun yükseltgenme basamağının +4 olduğu hem manyetik duyarlılık ölçümleri sonucunda hem de manganometrik titrasyon sonucunda ulaşılmıştır. Mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen ürünün de manyetik duyarlılık ölçümleri sonucunda vanadyumun yükseltgenme basamağının +4 olduğu tespit edilmiştir. Bileşiğin rengi de bu sonuçları desteklemektedir. Burada bileşiğin manyetik duyarlılık ölçümleriyle hesaplanan manyetik momenti 1,63 BM olarak bulunmuştur. Teorik manyetik moment değerine bakıldığında 1,73 BM' dir. Deneysel manyetik moment değerleri teorik manyetik moment değerleri ile uyum içerisindedir. Tahmin edilen molekül formülü $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COO})_2)]$ olan bileşikte d^1 elektron dizilimine sahip vanadyum(IV) iyonu bir ortaklaşmamış elektrona sahiptir.

4.5 Elementel Analiz Sonuçları

Çizelge 4.2'de mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin elementel analiz sonuçları ile hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen ürünün elementel analiz



Şekil 4.1 Molekül formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olabığı önenilen bileşik için FTIR spektrumlarının karşılaştırılması (yeşil: hidrotermal sentez yoluyla sentezlenen; siyah: ev tipi mikrodalga cihazla sentezlenen; mavri: tek modlu mikrodalga cihazla sentezlenen)

Çizelge 4.2 Elementel analiz sonuçlarının karşılaştırılması

| Sentez Yöntemi | Element | | | | | |
|---------------------------|---------|--------|-------|--------|-------|--------|
| | C (%) | | H (%) | | N (%) | |
| | Denel | Teorik | Denel | Teorik | Denel | Teorik |
| Hidrotermal | 40,59 | 40,52 | 3,19 | 4,25 | - | - |
| Mikro Dalga Sentez | 43,1 | 40,52 | 3,67 | 4,25 | - | - |

sonuçları karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlara göre her iki bileşiminde aynı basit formüle sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca yapılan elementel analiz ve TGA analizlerinde tutarlı sonuçlar alınamamasının sebebi ana üründen uzaklaştırılmayan renksiz yan ürün olduğu düşünülebilir.

4.6 X-Işınlar Kırınım (XRD toz) Desenlerinin Karşılaştırılması

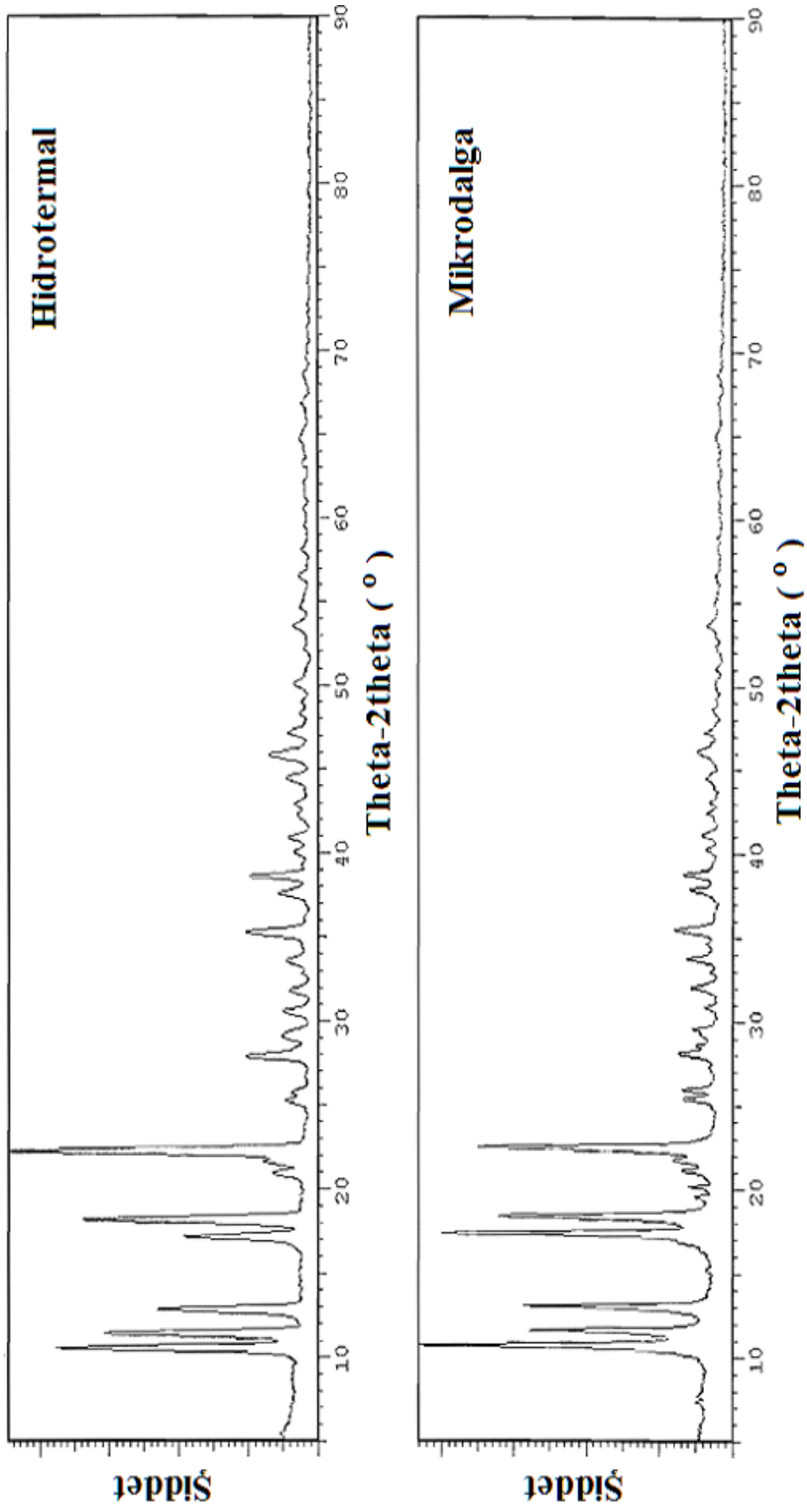
Hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen ürün ile mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen ürünün XRD toz kırınım desenleri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Bu desenlerden anlaşılacağı gibi şiddetli bandların konumları örtüşmektedir. Ancak bu bandların şiddet oranlarının örtüşmesi gerekirken safsızlıklardan dolayı bu örtüşme gözlenmemektedir. Buradan mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen ana ürünün hidrotermal sentezle sentezlenen ana ürünle aynı olduğu fakat safsızlık içerdiği düşünülebilir.

4.7 Termogravimetrik Analiz Sonuçları

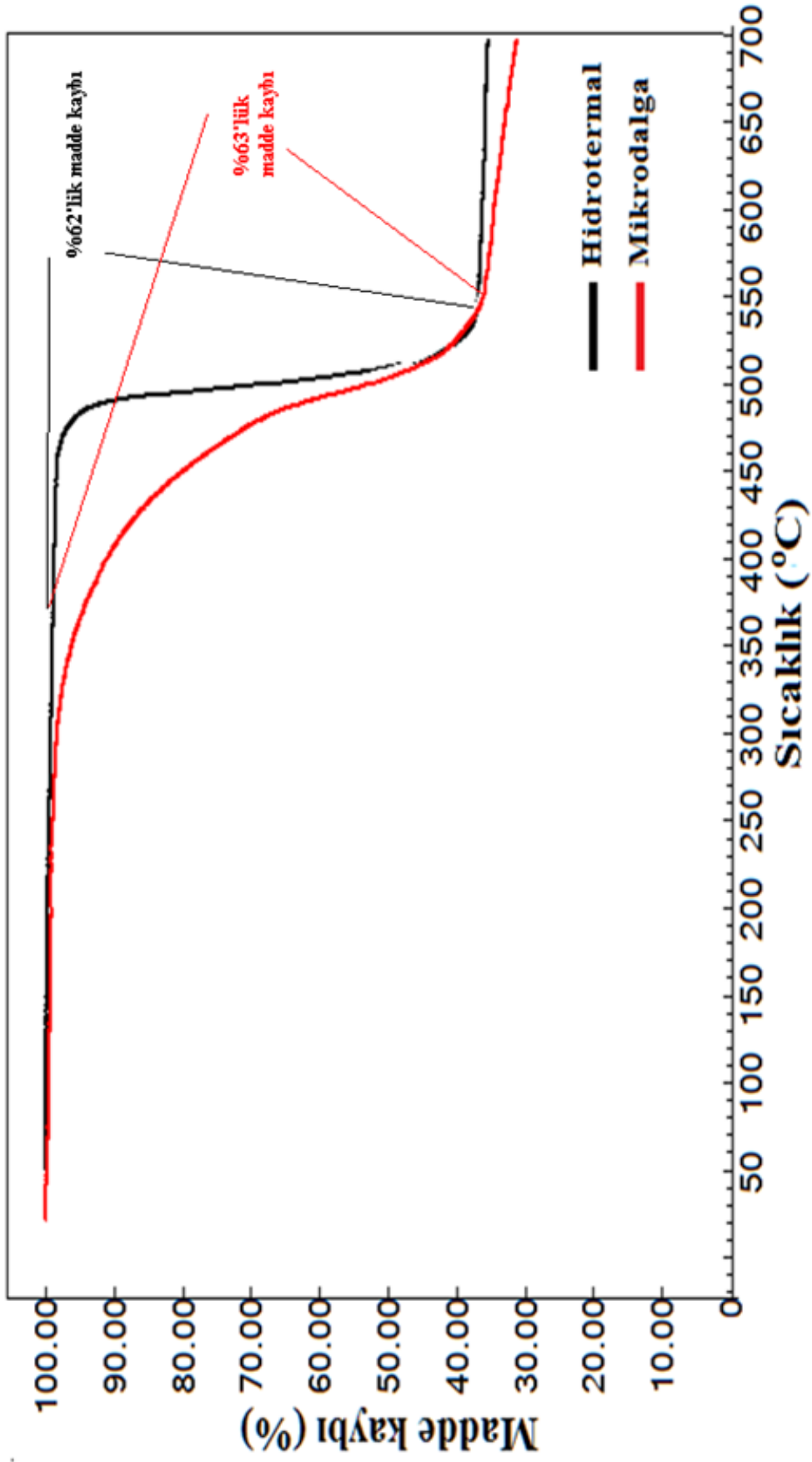
Şekil 4.3’te mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin TGA analizinde elde edilen termogram ile hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin TGA analiz sonucunda elde edilen termogram gösterilmiştir. Mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilen, molekül formülü $[\text{VO}(\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{COO})_2)]$ olduğu düşünülen bileşikten numune olarak 3 mg alınarak TGA analizi, sıcaklık 800°C’ye kadar çıkılarak azot gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Bu analizde 300°C’ye kadar kütle kaybı

gözlenmemiştir. 300-540 °C aralığında ise kütlenin yavaş yavaş azaldığı gözlenmiştir (toplam kütle kaybı ≈63%). Hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilen molekül formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olarak tahmin edilen bileşikte ise 450 °C' ye kadar kütle kaybı gözlenmemiştir. 450-530 °C aralığında ise kütlenin yavaş yavaş azaldığı gözlenmiştir (toplam kütle kaybı ≈62%). Her iki metotta oluşan kütle kaybının, organik ligandın tamamen bozunarak uzaklaştığı ve geriye V_xO_y gibi bir metal oksidin kaldığı yorumu yapılabilir.

Bu termogramlarda görülen en önemli husus mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilen ürünün safsızlık içerdiği ancak bu safsızlığın genelde IR spektrumunda ve XRD toz analizlerinde net olarak gözükmemesi şaşırtıcıdır. Yıkamanın son aşamalarında elde edilen ürünlerin yıkamaya bağlı olarak 1703, 1635 (omuz) ve 987 cm^{-1} de bulunan bandların şiddet oranlarının çok yüksek olduğu görülmüştür. Yıkama işlemleri devam ettirilerek bu bandlar kaybolmaktadır. Bu durumun amorf formdaki uzaklaştırılması başarılabilen safsızlıklardan kaynaklandığı sonucuna varılabilir.



Şekil 4.2 Hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemleriyle sentezlenen molekül formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)_2]$ olduğu önerilen bileşik için XRD toz kırınım desenleri



Şekil 4.3 Hidrotermal ve mikroalga sentez yöntemleriyle sentezlenen molekül formülü $[VO(C_8H_{10}(COO)_2)]$ olduğu önerilen bileşik için TGA termogramların karşılaştırılması

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, özellikle MOK yapılara sahip koordinasyon bileşikleri elde etmek amacıyla, verici oksijen atomlarına sahip simetrik sikloheksan-1,4-dikarboksilik asit ligandıyla vanadyum bileşikleri mikrodalga sentez yöntemiyle etkileştirilmiştir. Ancak denemelerden X-ışınların tek kristal analizinde kullanılabilecek kalitede kristaller veya yukarıda kullandığımız karakterizasyon tekniklerini kullanabilecek yüksek 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 başlandığından bu sentez tekniği çalışma kapsamına alınmıştır. İlk bölümde açıklandığı gibi bu mikrodalga sentez yönteminin avantajları ve dezavantajları dikkate alınarak bu çalışmada çok sayıda denemeler yapılmıştır. Ayrıca özel tasarım mikrodalga reaksiyon kablarının bir kısmının parçalanması (kırılması) nedeniyle başka ligantların bu sentez sistemde çalışmasına engel olmuştur.

Molekül formülü $[VO(C_6H_{10}(COO)_2)]$ olarak tahmin edilen bileşik, mikrodalga sentez yöntemiyle üç farklı reaksiyondan farklı verimle elde edilebilmektedir. Bu bileşiğin spektroskopik ve fiziksel karakteristik özellikleri elementel analiz, manganometrik titrasyon, IR spektroskopisi, TGA, XRD toz deseni çekimleri ve oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleri yapılarak karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu bilgiler ışığında hidrotermal sentez yöntemiyle elde edilen bileşik mikrodalga sentez yöntemi ile elde edilen bileşikle karşılaştırıldığında;

1) Termogramlara ve XRD toz kırınım desenlerine bakıldığında mikrodalga sentez yöntemiyle elde edilen ürünün belirli bir miktarda uzaklaştırılamayan safsızlık içerdiği açıkça görülmektedir.

2) Karakterizasyon sonuçları mikrodalga sentez yöntemiyle aynı bileşiğin veya başka bileşiklerin sentezlenebileceğini net bir şekilde ortaya koyulmuştur.

3) Vanadyum ve sikloheksan-1,4-dikarboksilik asit sisteminde farklı bileşiklerin olduğu kanaatine varıldığından bu sistemin hem hidro/solvotermal hem de mikrodalga sentez yöntemleriyle çalışılmaya devam edilebilir.

Vanadyum haricinde diğer geçiş metalleriyle de sikloheksan-1,4-dikarboksilik asit sisteminde hem hidro/solvotermal hem de mikrodalga sentez yöntemleriyle çalışılması önerilebilir.

2.5 kısımda gösterildiği gibi ligantın izomerlerinin bulunması ve bu izomerlerden hangisinin reaksiyona gireceği kontrol altında olmadığından sistemde başka kararlı bileşiklerin bulunabileceği göz önünde alınmalıdır. Ayrıca bu farklılık bir dezavantaj olarak düşünülmemeli aksine farklı MOK yapılar sentezlemek için avantaj olarak düşünülmalıdır.

Sadece başarılı reaksiyonlar, Dumlupınar Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde CEM marka Discover SP software model tek modlu mikrodalga cihazda tekrar edilmiştir. Bu deneylerden sadece çözücüsüz ortam reaksiyon sonuçları, ev tipi mikrodalga fırındaki reaksiyon sonuçlarıyla örtüşmüştür. Sulu ortamda gerçekleştirilen reaksiyonlarda ise polioksovatat bileşiği olduğunu düşündüğümüz bir ürün elde edilmiştir. Bu sebeple, bu çalışmada gerçekleştirilen bütün sentez deneylerinin CEM marka Discover SP software model tek modlu mikrodalga cihazı gibi sentez amaçlı tasarlanmış bir cihazı kullanarak tekrar edilmesi önerilir.

6. KAYNAKLAR

- Alkan, Z. (2008). Vanadyum ve molibdenin oksijen içeren ligantlarla oluşturduğu bileşiklerin sentez ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Anastas, P. T. and Warner, J. C. (1998). Green Chemistry: Theory and Practice. Oxford University Press: New York, p. 30.
- Aslan, Ş. (2008). N,N-Bis (2-Hidroksietil) Etilendiaminlibimetalik Siyano Komplekslerinin Sentezi, Spektroskopik, Voltametrik ve Termik Özelliklerinin İncelenmesi. Gazi Osmanpaşa Üniversitesi, Yüksek lisans tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Tokat.
- Banik, S., Bandyopadhyay, S. and Ganguly, S. (2003). Bioeffects of microwave- a brief review. *Bioresource Technoli*, **87**:155-159.
- Bari, S. S., Bose, A. K., Chaudhary, A. G., Manhas, M. S. (1992). Reactions accelerated by microwave radiation in the undergraduate organic laboratory. *J. Chem. Educ*, 938.
- Başarır, M. (2006). N-Süstitüe pirol türevlerinin mikrodalga etkisi altında sentezi. Yüksek Lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Beatty, A.M. (2003). Open-framework coordination complexes from hydrogen-bonded networks: toward host/guest complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, **246**: 131-143.
- Bi, W., Cao, R., Sun, D., Yuan, D., Li, X. and Hong, M. (2003). A novel 3D structure of Ag-1,4-cyclohexanedicarboxylate coordination framework . *Inorganic Chemistry Communications*, **6**: 1426-1428.
- Butler, A. Clague, M.J. Meister, G.E. (1994). Vanadium Peroxide Complexes. Department of chemistry, university of California, Santa Barbara, California. *Chemistry reviews*, **94**: 625-638.

- Byrappa, K., Adshiri, T. (2007). Hydrothermal technology for nanotechnology Progress. *Crystal Growth and Characterization of Materials* 117–166.
- Cabarrecq, C., Mohanu, A., Millet, P. and Trombe, J.C. (2004). New binuclear vanadium (III) and (IV) squarate species: synthesis, structure and characterization of $[\text{V}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{O}_4)]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)-[\text{VO})_2(\text{OH})(\text{C}_4\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**: 2575–2583.
- Caddick, S. and Fitzmaurice, R. (2009). Microwave enhanced synthesis. *Tetrahedron* **65**: 3325–3355.
- Canpolat, E. and Kaya, M. (2004). Studies on mononuclear chelates derived from substituted Schiff-base ligands (part 2): synthesis and characterization of a new 5-bromosalicyliden-paminoacetophenone oxime and its complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II). *J. Coord.Chem.* **57**: 1217-1223.
- Cevik, S. (2001). Synthesis and Characterization of New Vanadium Oxide Phases Incorporating Polyoxo ligands, PhD Thesis, Illinois Institute of Technology, USA.
- Cevik, S., Alkan, Z., Poyraz, M., Sarı, M., Büyükgüngör, O. (2007). Hydrothermal Synthesis and Characterization of $(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)_4[\text{VMo}_{12}\text{V}_2\text{O}_{44}]$. *Crystal Research and Technology*, **42**: 10, 955–960.
- Cevik, S., Poyraz, M., Sarı, M. and Büyükgüngör, O. (2007). A novel three dimensional organic–inorganic hybrid based porous phase: synthesis and characterization of reduced oxovanadium pyromellitate, $[\text{V}^{\text{IV}}_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_6\text{H}_2(\text{COO})_4)]$. *Journal of Chemical Crystallography*, **37**: 497–502.
- Cevik, S., Şaşmaz B., Poyraz M., Sarı M. and Büyükgüngör O. (2011). Synthesis and characterization of Cis- $[\text{V}^{\text{IV}}\text{O}(\text{pzc})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pzc: 2 pyrazinecarboxylate). *J. Chem crystallogr*, **41**:796–800.
- Chandra, S., Sangeetika, J. (2004). EPR and electronic spectral studies on copper(II) complexes of some N-O donor ligands *J. Indian Chem. Soc*, **81**: 203-206.

- Cheetham, A.K., Ferey, G., Loiseau, T. (1999). Open-framework inorganic materials *Angewandte Chemie International Edition*, **38**: 3268–3292.
- Chemat, F., Poux, M., Berlan, J. (1994). Dry Hydrolysis of Nitriles Effected by microvawe heating *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2597-2602.
- 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, B., Fronczek, F., Courtney, B. and Zapata, F. (2006). Po Nets of Copper(II)-trans-1,4-Cyclohexanedicarboxylate Frameworks Based on a Paddle-Wheel Building Block and Its Enlarged Dimer. *Crystal Growth & Design*, **6**: 825-828.
- Chen, J.X. and Meng, W.W. (2010). Poly[tetrakis(-cyclohexane-1,4-dicarboxylato)di-hydroxido-pentazinc(II)]. *Acta Cryst.* **66**: 16-17.
- Chen, M. and Xing, M. (2010). Poly[[2-1,2-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene](2-cyclohexane-1,4-dicarboxylato)cobalt(II)]. *Acta Cryst.*, **66**: 330.
- Choi, K. (2010). One-Dimensional Hydrogen-Bonded Polymer from Hexaazamacrotetracyclic Nickel(II) Complex and trans-1,4-Cyclohexanedicarboxylate Ligand. *J Inorg Organomet Polym*, **20**: 867–872.
- Colak, T.A., Pamuk, G., Yeşilel, Z.O. and Yüksel, F. (2011). Hydrothermal synthesis and structural characterization of Zn(II) and Cd(II)-pyridine-2,3-dicarboxylate 2D coordination polymers, $\{(NH_4)_2[M(\mu\text{-pydc})_2]2H_2O\}_n$. *Solid State Sciences*. **13**: 2100-2104.
- Collins, M. J. (2001). Drug Discovery at the Speed of Light. *R&D Magazine*, **3**: 43, 12, 57-59, Comprehensive Inorganic Chemistry, USA.
- Costa, B.S., Wagner, C.C. and Baran, E.J. (2004). Vibration spectra and electrochemical behavior of bispicolinate copper(II). *The Journal of the Argentine Chemical Society*, **92**: 109-117.

- Collins, M. J. (2004) Drug Discovery at the Speed of Light. CEM persident/CEO
Reaction and temperature control for high power microwave-assisted chemistry
techniques.
- Cotton, F., Lin, C. And Murillo, C. (2001). A Neutral Triangular Supramolecule
Formed by Mo₂⁴⁺ Units. *Inorg. Chem.* **40**: 575-577.
- Cozzi, P.G. (2004). Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: Practical aspects.
Chem. Soc. Rev. **33**: 410-421.
- Crisostomo, V.M.B. (2008). New synthetic routes to catalytically active manganite,
KOMS2 and KOMS2 / SiO₂ 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.
- Davies, D. A., Schnik, C., Silver, J., Sanchez, J. L. S., Riby, P. G. (2001). High-yield
Microwave Heating Method for the Preparation of (phthalocyaninato) bis
(chloro) silicon (IV). *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **5**: 376-380.
- Du, M., Cai, H. and Zhao, X. (2005). Two-dimensional CuII and first PbII coordination
polymers based on a flexible 1,4-cyclohexanedicarboxylate ligand displaying
different conformations and coordination modes. *Inorganica Chimica Acta*, **358**:
4034–4038.
- Düz, M. (2012). Karboksil ve Amin Grubu İçeren Simetrik Olmayan Ligandlar ile Açık
Çerçevesel Metal Organik (MOK) Yapıların Tasarım ve Sentezi. Yüksek lisans
tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Elmalı, D. (2007). Bazı Heterosiklik Bileşiklerin Mikrodalga Yöntemi İle Sentezi.
Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Emirdağ, M. (2001). Hydrothermal synthesis and structural characterization of
NaLnGeO₄ (Ln = Ho, Er, Tb, Tm, Yb, Lu) family of lanthanide germanates.
Journal of Chemical Crystallography, **31**: 281-285.
- Ferrari, M.B., Capacchi, S., Pelosi, G., Reffo, G., Tarasconi, P., Albertini, R., Pinelli, S.,

- Lunghi, P. (1999). Synthesis, structural characterization and biological activity of helicin thiosemicarbazone monohydrate and a copper(II) complex of salicylaldehyde thiosemicarbazone. *Inorg. Chim. Acta*, **286**: 134-141.
- Fink, G., Cuervo, G.L., Therrien, B., Evans S.H. and Shul, B.G. (2004). Mono and oligonuclear vanadium complexes as catalysts for alkane oxidation: synthesis, molecular structure, and catalytic potential. *Inorganica Chimica Acta*, **357**: 475–484.
- Fischer, R., A., Henke, S., Schmid, R., Grunwaldt, J., D., (2010). Flexibility and Sorption Selectivity in Rigid Metal–Organic Frameworks: The Impact of Ether-Functionalised Linkers. *Chemistry - A European Journal*, **16**: 14296–14306.
- Fromm, M.K., Robin, Y.A. (2006). Coordination polymer networks with O- and N-donors: what they are, why and how they are made. *Coordination Chemical Review*, **250**: 2127-2157.
- Furukawa, H., Miller, M. A. and Yaghi, O. M. (2007). Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks. *J. Mater. Chem.*, **17**: 3197-3204.
- Gedye, R. N., Smith, F., Westaway, K., Ali, H., Baldisera, L., Labarge, L., Rousell, J. (1986). The use of microwave ovens for rapid organic synthesis. *Tetrahedron Letters*, **27**: 279–282.
- Gong, Y., Hu, C., Li, H., Huang, L., Tang, W. (2005). Isomer transformation and photoluminescence in novel coordination polymers constructed from 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid and imidazole. *Journal of Solid State Chemistry*, **178**: 3152–3158.
- Gün, Ö. (2006). Hydrothermal synthesis and characterization of ethylenediamine containing molybdenum oxides. Master thesis. İzmir Institute of Technology, İzmir.
- Haitao, X. And Zhihua, L. (2008). Microporous rare-earth coordination polymers

constructed by 1,4 cyclohexanedicarboxylate. *Microporous and Mesoporous Materials*, **115**: 522–526.

- Hirao, T. (1997). Vanadium in Modern Organic Synthesis. *Chem. Rev.* **97**: 2707.
- Hoz, A., Díaz-Ortiz, A., Moreno, A., Langa, F. (2000). Cycloadditions under Microwave Irradiation Conditions: Methods and Applications. *European Journal of Organic Chemistry*, **22**: 3659–3673.
- Inoue, M., Atake, T., Kawaji, H., Tojo, T. (2005). Structural and magnetic properties of the phase transition in absorbed and non-absorbed copper(II)trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate. *Solid State Communications*, **134**: 303–306.
- Inouea, M., Moriwaki, M., Atake, T., Kawaji, H., Tojo, T., Mori, W. (2002). Thermal studies on absorption/desorption of toluene in copper(II) trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate. *Chemical Physics Letters*, **365**: 509–513.
- James, S.L. (2003). Metal-organic frameworks. *Chemical Society Review*, **32**: 276-288.
- Jiang, T., Lough, A., Ozin, G.A. and Bedard, R.L. (1998). Intermediates in the formation of microporous layered tin(IV) sulfide materials. *Journal of Materials Chemistry*, **8**: 733-741.
- Kappe, C. O. (2002). High-speed combinatorial synthesis utilizing microwave Irradiation, *Current Opinion in Chemical Biology*, **6**: 314-320.
- Kato, C., Hasegawa, M., Sato, T., Yoshizawa, A., Inoue, T. and Mori, W. (2005). Microporous dinuclear copper(II) trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate: heterogeneous oxidation catalysis with hydrogen peroxide and X-ray powder structure of peroxo copper(II) intermediate. *Journal of Catalysis*, **230**: 226–236.
- Kato, T., Hattori, T., Iwadate, Y. (1989). Hydrothermal synthesis of hydroxyapatite from calcium pyrophosphate. *Journal of Materials Science Letters*, **8**: 305-306.
- Khan, M.I. (2002). Illinois Institute of Technology. Patent No:US6384253 B1, USA.
- Kitagawa, S., Kitaura, R. and Noro, S. (2004). Functional porous coordination

- polymers. *Angewandte Chemie-International Edition*, **43**: 2334-2375.
- Kurmoo, M., Kumagai, H., Hughes, S. and Kepert, C. (2003). Reversible Guest Exchange and Ferrimagnetism ($T_C = 60.5$ K) in a Porous Cobalt(II)–Hydroxide Layer Structure Pillared with trans-1,4-Cyclohexanedicarboxylate. *Inorg. Chem.* **42**: 6709–6722.
- Kurmoo, M., Kumagai, H., Tanaka, M., Inoue, K. and Seishi Takagi (2006) Metal–Organic Frameworks from Homometallic Chains of Nickel(II) and 1,4-Cyclohexanedicarboxylate Connectors: Ferrimagnet–Ferromagnet Transformation. *Inorg. Chem.* **45**: 1627–1637.
- Lee L. (2008). Design of porous solids from 2-D and 3-D coordination frameworks utilizing imidazolylbenzoic acids and esters. MSc Thesis, Department of Chemistry & Biochemistry, Worcester Polytechnic Institute, Worcester, USA.
- Lee, T.-B., Kim, D., Choi, S.-H, Lee, E., Oh, Y., Yoon, J. and Kim, J. (2005). Molecular modeling studies on a series of metal-organic frameworks. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **837**: 89-94.
- Li, B., Fang, G., Ji, X., Xiao, B. and Tiekink, E. (2009). Poly[[μ -1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene]bis(μ 4-cyclohexane-1,4-dicarboxylato)dinickel(II)]. *Acta Cryst.*, **65**: 1012.
- Li, J., Lawandy, M. A., Huang, X., Wang, R. J. and Lu, J. Y. (1999). Two-Dimensional Coordination Polymers with One-Dimensional Magnetic Chains: Hydrothermal Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic and Thermal Properties of $[MCl_2(4,4'$ -bipyridine)] ($M = Fe, Co, Ni, Co/Ni$). *Inorg. Chem.*, **38**: 5410-5414.
- Li, N., Wang, Q. And Weng, B. (2007). catena-Poly[[aqua(2,2-bipyridineN,N) cadmium(II)-l-cyclohexane-1,4-dicarboxylato- $k^4O, O^1:O^II, O^{III}$]]2.5-hydrate]. *Acta Cryst.*, **63**: 1654–1655.
- 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.

- Li, Y., J. (2007). Catena-Poly[[[bis(2-methyl-1H-imidazole-KN³)cadmium(II)]-cyclohexane-1,4-dicarboxylato]dihydrate].
- Liang, P., Wu, W., Tian, W., Ren, T., Xia, W. and Xian-Hong (2013). Yin Crystal structure of bis(cyclohexane-1,4-dicarboxylato)bis[aqua-(2,2'-dipyridyl) di cadmium(II)] monohydrate. *Z. Kristallogr. NCS*, **228**: 83-84.
- Lindström, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J. (2001). Microwave Assisted Organic Synthesis-a review. *Tetrahedron*, **57**: 9225-9283.
- Liu, C. (2002). Microwave Assisted Organic Synthesis. Literature Seminar, Lloyd Hall.
- Loupy, A. (2004). Solvent-free microwave organic synthesis as an efficient procedure for green chemistry. *C. R. Chimie*, **7**: 103-112.
- Loupy, A., Bram, G., Sansoulet, J. (1992). *New J. Chem.* **16**: 233-242.
- Loupy, A., Monteux, D., Petit A., Aizpurua, J.M., Palomo, C., and Dominguez, E. (1996). Towards the rehabilitation of the Leuckart reductive amination reaction using microwave technology, *Tetrahedron Lett.*, **37**: 8177-8180.
- Maurya, R.M., Agarwal, S., Bader, C., Ebelb, M. and Rehder, D. (2005). Synthesis, characterisation and catalytic potential of hydrazonovanadium(V) model complexes with [VO]₃⁺ and [VO₂]⁺ cores. *Dalton Transactions*, **3**: 537-544.
- Meek, S.T., Greathouse, J.A. and Allendorf, M.D. (2011). Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials. *Advanced Materials*, **23**: 249–267.
- Miessler, G.L. and Tarr, D.A. (1999). *Inorganic Chemistry*, 5, Prentice Hall, New Jersey.
- Nakamoto, K. (1986). *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley-Interscience Publication, New York.

- Nechay, R., B. (1984). Mechanisms of Action of Vanadium. *Annual Review of Pharmacology and Toxicology* **24**: 501-524.
- Nüchter, M., Ondruschka, B., Jungnickel, A., Müller, U. (2000). Organic Processes Initiated by Non-classical Energy Sources. *Organic Chemistry. Aust. J. Chem*, **48**: 1665-1692.
- Ölmez, H. ve Yılmaz V.T. (2004). Anorganik Kimya Temel Kavramlar, 3, Furkan Kitap evi.
- Paksoy Ş. (1992). Koordinasyon Kimyası.
- Plass, W. (2002). Supramolecular interactions of vanadate species: vanadium(V) complexes with N-salicylidenehydrazides as versatile models. *Coordination Chemistry Reviews*, **26**: 3963-3972.
- Qi, Y., Li, H., Cao, M., Zhang, Q., Hu, C. and Wang, E. (2003). A new type of single-helix coordination polymer with mixed ligands $[M_2(\text{phen})_2(\text{e,a-cis-1,4-shdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (M= Co and Ni; phen=1,10-phenanthroline; shdk=cyclohexanedicarboxylate). *Inorganic Chemistry Communications*, **782**: 32-35.
- Qi, Y., Li, H., Cao, M., Zhang, Q., Hu, C. and Wang, E. (2006). A single-helix coordination polymer with mixed ligands $[\text{Zn}_2(\text{phen})_2(\text{e,a-cis-1,4-shdk})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ (phen=1,10-phenanthroline; shdk=cyclohexanedicarboxylate). *Journal of Molecular Structure*, **782**: 32-35.
- Rebilly, N., Bacsá, J., Rosseinsky, M. (2009). 1D Tubular and 2D Metal-Organic Frameworks Based on a Flexible Amino Acid Derived Organic Spacer. *An Asian Journal*, **4**: 892–903.
- Roger, A. Sheldon, Arends, I., Hanefeld, U. (2007) Wiley-VCH Green Chemistry and Catalysis.
- Saghatforoush, L.,A., Aminkhani, A., Ershad, S., Karimnezhad, G., Ghammamy, S. and Kabiri, R. (2008) Preparation of Zinc(II) and Cadmium(II) Complexes of the

- Tetradentate Schiff Base Ligand 2-((E)-(2-(pyridine-2-yl)-ethylthio)ethylimino)methyl)-4-bromophenol (PytBrsalH). *Molecules* **13**: 804-811.
- Sakurai, H., Kojima, Y., Yoshikawa, Y., Kawabe, K., Yasui H., (2002) Antidiabetic vanadium(IV) and zinc(II) complexes. *Coordination Chemistry Reviews* ,187–198.
- 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.
- Sezek, S., Menteş, A. (2005). Çok dişli schiff bazları ile koordinasyon ve organometalik polimerlerin sentezi. Yüksek lisans tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak.
- Sgarabotto, P., Bisceglie, F., Pelosi, G., Abdel, R.L. (1999). Synthesis, X ray crystal structures and characterization of copper (II) -2,2'-bipyridyl derivatives of (4-amino)-hippuric acid and of proline. *Polyhedron*, **18**: 2505-2510.
- Shriver D. F., Atkins P. W., (2003). Anorganik Kimya, Bilim Yayıncılık.
- Steeper, R.R., Rice, S.F., Kennedy, I.M., Aiken, J.D., (1996). Kinetics Measurements of Methane Oxidation in Supercritical Water. *J. Phys. Chem.*, **100**:184-189.
- Stepanow, S., Lingenfelder, M., Dmitriev, A., Spillmann, H., Delvigne, E., Lin, N., Deng, X., Cai, C., Barth, J. and Kern, K. (2004). Steering molecular organization and host-guest interactions using two-dimensional nanoporous coordination systems. *Nature Materials* **3**: 229 – 233.
- Strauss, C. R., Trainor, R. W. (1995). Developments in Microwave-Assisted Organic Chemistry. *Aust. J. Chem*, **48**: 1665–1692.
- Süss, F., G., Cuervo, L., G., Therrien, B., Evans, H., S., Georgiy B Shul'pin, (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 İçeren Piridin ve Pirazin Ligantlarıyla Oluşturduğu Bileşiklerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Yüksek lisans tezi. Afyonkarahisar.
- Şaşmaz B. (2009). Vanadyumun Karboksilli Asit Grubu İçeren Piridin ve Pirazin Ligantlarıyla Oluşturduğu Bileşiklerin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Referans Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Takamizawa, S., Moil, W., Furihata, B., Takeda, S. (1998). Kizashi Yamaguchi Synthesis and gas-occlusion properties of dinuclear molybdenum (II) dicarboxylates (fumarate, terephthalate, trans-trans-muconate, pyridine-2,5-dicarboxylate, and trans- 1,4-cyclohexanedicarboxylate). *Inorganica Chimica Acta* **283**: 268-274.
- Tarushi, A., Christofis, P. and Psomas, G. (2007). Synthesis, characterization and interaction with DNA of mononuclear metal complexes with oxolinic acid. *Polyhedron*, **26**: 3963–3972.
- Taverner, S. J., Adams, D., J., Dyson, P. J. (2003). Wiley Chemistry in Alternative Reaction Media.
- Taylor M., Atri, B. S., Minhas, S. ve Bisht, P. (2005). Developments in Microwave Chemistry, Royal Society of Chemistry, Evaluateserve, UK.
- Van Der Put, P.J. (1998). The Inorganic Chemistry of Materials-How to Make Things out of Elements. *Plenum Press*, New York and London s, 273-316.
- Varma, R. S., (2001). Solvent-free Accelerated Organic Syntheses Using Microwaves. *Pure Appl. Chem.*, **73**: 193-198.
- Verdaguer, M., Julve, M., Michalowicz, O. (1983). *Inorganic Chem.* **22**: 2624-2629.
- Voutchkova, A. (2009). Novel synthetic method for N-heterocyclic carbene transition metal complexes and new green catalytic applications. Yale University.

- Wang, R.H., Gong, Y.Q., Han, L., Yuan, D.Q., Lou, B.Y., Wu, B.L. and Hong, C. (2006). From chain to layer structure: Cd(II) coordination polymers derived from diphenic acid. *Journal of Molecular Structure*, **784**: 1-6.
- Wang, W., Wang, X., Wang, M., Li, B. and Ma, X. (2009). Poly[*diaqua*[1-1,4-bis(imidazol-1-yl-methyl)benzene-2N³:N³](1-trans-cyclohexane-1,4-carboxylato-2O¹:O⁴)-manganese(II)]: a three-dimensional hydrogen-bonding-polonium net. *Acta Cryst*, **65**:276–278.
- Wang, X., Ma, S. and He, Y. (2011). Bis (cyclohexane-1,4-dicarboxylato)-bis{*aqua*[1-(1H-imidazo[4,5-f][1,10]-phenanthrolin-2-yl)naphthalen-2-ol]-cadmium} mono hydrate. *Acta Cryst*. **67**: 325.
- Wei, H., Chen, Y., Gao, D., Sun, Y., Zhang, G. and Xu, Y. (2011). Syntheses, structures and magnetic properties of three 1-D chain metal–nitroxide coordination polymers bridged by *e,e*-trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate. *Inorganica Chimica Acta*, **375**: 298–304.
- Yaghi O.M., H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe (1999). Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*, **402**: 276-279.
- Yaghi O.M., H.K. Chae, D.Y. Siberio-Perez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A.J. Matzger, M. O’Keeffe (2004). A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals. *Nature*, **427**: 523-527.
- Yaghi, M.O. and Li Q. (2009). Reticular chemistry and metal-organic frameworks for clean energy. *Bertrand Russell Society Bulletin*, **34**: 682-690.
- Yaghi, M.O., Britt, D. and Tranchemontagne, D. (2008). Metal-organic frameworks with high capacity and selectivity for harmful gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **105**: 11623–11627.
- Yaghi, O.M. and Li, H. (1995). Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society*, **117**: 10401-10402.

- Yaghi, O.M., Davis, C.E. and Li, G.M. (1997). Selective guest binding by tailored channels in a 3-d porous zinc(II)-benzenetricarboxylate network. *Journal of The American Chemical Society*, **119**: 2861-2868.
- Yaghi, O.M., Li, H.L. and Davis, C. (1998). Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids. *Accounts of Chemical Research*, **31**: 474-484.
- Yaghi, O.M., O’Keeffe and M., Ockwing. (2003). Reticular synthesis and the design of new materials. *Nature*, **423**: 705-714.
- Yakut, Ö., (2012). Mikrodalga sentez yöntemi ile vanadyumun pirzin-2-karboksilik asitle oluşturduğu bileşiğin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Yan, Z.W., Li, F., Zeng, H.F., Luo S.J. and Li, T.H., (2010). A new coordination mode of 5-aminoisophthalate in lead coordination polymers: synthesis, structure, and photoluminescence properties. *Journal of the Iranian Chemical Society*, **7**: 978-985.
- Yang, C., Yang, G., Du, Z., Lv, J. and Yin, W. (2009). Poly[[[μ -1,1'-(butane-1,4-diyl) diimidazole- κ^2 N³:N^{3'}](μ -cyclohexane-1,4-dicarboxylato- κ^4 O¹,O^{1'}:O⁴,O^{4'})-nickel(II)] 0.25-hydrate]. *Acta Cryst.* **65**: 263.
- Yang, G., Zhu, H.G., Liang, B.H. and Chen, X.M. (2001). Syntheses and crystal structures of four metal-organic coordination networks constructed from cadmium(II) thiocyanate and nicotinic acid derivatives with hydrogen bonds. *Journal of The Chemical Society-Dalton Transactions*, 580–585.
- Yılmaz Z., (2004). Hidrotermal Yöntemlerle kaolinin dekompozisyonu, Yüksek lisans tezi, Balıkesir üniversitesi, Balıkesir.
- Yildiz, M., Dulger, B., Koyuncu, S.Y., Yapıcı, B.M. (2004) Synthesis and antimicrobial activity of bis(imido) Schiff bases derived from thiosemicarbazide with some 2-hydroxyaldehydes and metal complexes. *J. Indian Chem. Soc* **81**: 7-12.

- Yoon, M., Sun, H., Lee, D., and Park, G. (2012). Synthesis and Structure of a 3-D Metal-Organic Framework, $[\text{Cd}_2(1,4\text{-cyclohexanedicarboxylate})_2\text{DMF}]$, Comprising Unusual Two Different Ligand Conformations. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2012, **33**: 3111-3114.
- Yu, M., Liu, S., Xie, L., H., Cao, R.-G., Ren, Y.-H. (2007). Poly[tetraaquabis(4-cyclohexane-1,4-dicarboxylato-6O:O,O':O":O",O''')hemi(2-cyclohexane-1,4-dicarboxylato-O:O')hemi(2-cyclohexane-1,4-dicarboxylatoO,O':O",O''')diprasedymium (III)]. *Acta Cryst.*, **6**: 1889-1890.
- Yu, Q., Sun, D. and Tiekink, E. (2009). Poly[[2-1,4-bis(imidazol-1-ylmethyl)benzene]bis(4-cyclohexane-1,4-dicarboxylato)dicobalt(II)]. *Acta Cryst.* **65**: 165.
- Zawarotko, M., J., Bose, D., Banerjee, J., Rahaman, H., Mostafa, G., (2004). Polymeric end-to-end bridged cadmium(II)thiocyanates containing monodentate and bidentate N-donor organic blockers: supramolecular synthons based on π - π and/or C-H $\cdots\pi$ interactions. *Polyhedron*, **23**: 2045-2053.
- Zhang, K., Qiao, N., Gao, H., Zhou, F. and Zhang, M. (2007). Self assembly of two novel three-dimensional supramolecular networks with blue photoluminescence. *Polyhedron*, **26**: 2461-2469.
- Zhang, W., Z. and Yua, X., H. (2008). Poly[di-cis-cyclohexane-1,4-dicarboxylato-trans-cyclohexane-1,4-dicarboxylatebis[dipyrido[3,2:2',3']]phenazine]trimanganese(II). *Acta Cryst.* **64**: 781-782.
- Zhang, X., Wu, H., Gao, S. and Chen, X. (2003). Hydrothermal synthesis, crystal structures and magnetic properties of two inorganic-organic hybrid materials: $[\{\text{Cu}(\text{phen})\}_2(\text{V}^{\text{V}}\text{O}_2)_2\text{V}^{\text{IV}}\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})(\text{PO}_4)_2]$ and $[\text{V}_4\text{O}_7(2,20\text{-bpy})_2(\text{HPO}_4)_2]$ (phen=1,10-phenanthroline, bpy=bipyridine). *Journal of Solid State Chemistry*, **176**: 69-75.
- Zhang, Y., M., Xin, G., Hou, Y., D. And Li, T., C. (2007). Catena-Poly[[[bis(2-methyl-1H-imidazole)cobalt(II)]-cyclohexane-1,4-dicarboxylato] monohydrate]. *Acta Cryst.* **63**: 735-736.

- 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.
- Zhao, X.X., Ma, J.P., Dong, Y.B. and Huang, R.Q. (2007). Construction of metal-organic frameworks (M = Cd(II), Co(II), Zn(II), and Cu(II)) based on semirigid oxadiazole bridging ligands by solution and hydrothermal reactions. *Crystal Growth & Design*, **7**: 1058-1063.
- Zhou, S., Liu, B. and Li, C. (2009). Poly[[[1-1,1-(butane-1,4-diyl)diimidazole-2N:N](1-cyclohexane-1,4-dicarboxylato $k^4O,O:O^4,O^4$)-cadmium(II)] hemihydrate]: a parallelinterpenetrating two-dimensional(4,4) network. *Acta Cryst.* **65**: 107–109.
- Zhu, H., Huang, C., Huang, W. and Gou, S. (2004). A novel coordination polymer constructed from 1D neutral chains via inter-chain π - π stacking and hydrogen bonding. *Inorganic Chemistry Communications*, **7**: 1095-1101.
- Zishen, W., Huixia, W., Zhenhuan, Y. And Changai, H. (1987). Xxv International Conference on Coordination Chemistry. Book of Abstracts, s.663.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Çiğdem KORKMAZ
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa/ 07.01.1988
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : ckorkmaz88@windowlive.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Gemlik Lisesi (Yabancı Dil Ağırlıklı) (2002-2006)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2006-2010)
Yüksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2010-2013)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl : Salt Madeni Yağ İmalatı Top. Per. Sat. Paz. Ltd. Şti. Afyonkarahisar ve (2012)

Ulusal 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 Lİgandlarla Vanadyumun Oluşturacağı Mikrogözenekli Polimerik Hibrit Moleküllerin Sentez ve Tasarımı. 3. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, **Çanakkale**.