



Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü

Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi

Dergiye Geliş Tarihi: 12.06.2014

Yayına Kabul Tarihi: 17.07.2014

Baş Editör: Naim Çağman

Alan Editörü: Yakup Budak

Mikrodalga ve Hidrotermal Sentez Yöntemleriyle Vanadyumun İminoasetato (IDA) Ligandıyla Oluşturduğu Bileşiğin Sentezi ve Kısmi Karakterizasyonu

Sabri ÇEVİK^{a,1} (scevik@aku.edu.edu.tr)
Mürvet DÜZ^a (muruvvetduz@aku.edu.tr)

^aAfyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 03200 Afyonkarahisar

Özet – Hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemiyle iminodiasetik asit ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{COO})_2$, H_2IDA) ile vanadyum bileşikleri etkileştirilerek yeni koordinasyon bileşikleri sentezlenmek istenmiştir. Basit formülü $\text{VO}(\text{IDA})$ olduğu tahmin edilen bileşik her iki sentez yöntemiyle sentezlenmiştir. Ürünler tek kristal formunda olmasına rağmen kristaller zayıf difraktör olduğundan, değişik kurum ve cihazlarda defalarca tek kristal verileri toplanmasına rağmen bileşiğin tek kristal yapısı aydınlatılamamıştır. Bu sebeple her iki yöntemle hazırlanan ürünlerin kısmi karakterizasyonu elementel analiz, IR spektroskopisi, TGA, XRD toz deseni çekimleri ve oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler – Vanadyum, IDA, H_2IDA , iminodiasetik asit, Mikrodalga sentez yöntemi, Hidrotermal sentez yöntemi.

Gaziosmanpaşa Journal of Scientific Research 9 (2014) 96-105

Hydrothermal and Microwave Synthesis and Partial Characterization of Coordination Compound of Vanadium Involving Iminodiacetato Ligand

Abstract – Vanadium compounds and iminodiacetic acid ($\text{HN}(\text{CH}_2\text{COO})_2$, H_2IDA) were reacted to form new coordination compounds of vanadium involving IDA ligand by using hydrothermal and microwave synthetic methods. A coordination compound that is formulated as $\text{VO}(\text{IDA})$ was prepared with both synthetic methods. Although the products of reactions were single crystalline, they are weak diffractor for determining single crystal structure. So that, the products of both synthetic methods were compared and partly characterized by using elemental analysis, IR spectroscopy, TGA, manganometric titration, XRD powder diffraction and the room temperature magnetic susceptibility measurements.

Keywords – Vanadium, H_2IDA , IDA, Iminodiacetic acid, Microwave Synthetic Method, Hydrothermal Synthetic Method

Received: 12.06.2014

Accepted: 17.07.2014

¹Sorumlu Yazar

1. Giriş

İminodiasetik asitin koordinasyon kimyası sürekli araştırılan bir konudur. Çünkü metal iyonlarına karşı üç dişli şelatlama davranışı göstermesi ile yapısal farklılıklar gösteren kompleksler oluşturabilmektedir. Biyolojik pH aralığı (pH=6-7) olan sulu ortamda H₂IDA'nın (HN(CH₂COOH)₂) karboksilik asit protonları ayrılarak geçiş metali iyonları ile metal iminodiasetat kompleksleri oluşturan oldukça reaktif olan iminodiasetato IDA⁻² dianyonunu vermektedir (Siddiqi ve ark. 2009). Çinkonun IDA ile üç farklı koordinasyon polimeri oluşturduğu ve bunlardan ikisinin zincirli ve diğerinin üç boyutlu bir yapıya sahip olduğu gösterilmiştir (Ni ve ark. 2009). IDA ligandı diğer iki karboksilli ligantlar gibi çok farklı koordinasyon modlarında metallere bağlanabilirler. IDA'nın köprü ve/veya üç dişli şelat yapan ligant olarak davrandığı gözlenmiştir (Selvakumar ve ark. 2006, Ni ve ark. 2009).

Beş üyeli şelat halkası oluşturabilen bir ligand olan IDA'nın vanadyum ile oluşturduğu herhangi bir koordinasyon bileşiği henüz sentezlenip karakterize edilmemiştir. İnorganik-organik koordinasyon bileşiklerinin uygulama alanları biyolojik alanlardan (antitümör, antifungal, antioksidan, dezenfektan, stabilizatör gibi) fiziksel alanlara (kataliz, fotokimya, elektriksel iletkenlik, moleküler ayırma, manyetizma, v.b.) doğru geniş bir yelpazeye sahiptir (Davis ve Lobo 1992, Plass 2002, Yuan ve ark. 2003, Fink ve ark. 2004, Maurya ve ark. 2005, Mandal ve ark. 2008, Czaja ve ark. 2009, Champness ve Schröder 1998, Allendorf ve ark. 2009, Eddaoudi ve ark. 2001, Gándara ve ark. 2008, Kuppler 2009, Kurmoo 2009). Bu sebeple IDA içeren vanadyumlu koordinasyon bileşiklerinin ilgi çekeceği düşünülmektedir.

Sıvı veya sol-jel ortamında çeşitli sentez yöntemleri kullanılarak koordinasyon bileşikleri sentezlenebilmektedir (Imhof ve Pine 1997, Holman ve ark. 2005, Robin ve Fromm 2006, Tarushi ve ark. 2007, Huang ve ark. 2011). Hem moleküler hem de polimerik yapıda koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesinde hidro/solvotermal sentez yöntemleri son yıllarda en yaygın kullanılan yöntemlerdir (Cundy ve Cox 2003, Cabarrecq ve ark. 2004, Cevik ve ark. 2007, Cevik 2011). Diğer sentez yöntemlerinin aksine bu yöntemler, bileşiklerin (ürünlerin) kristal formunda olmasını ve reaktiflerin çözünürlüğünü arttırması bakımından önemli avantajlar içermektedir (Liu ve ark. 2003, Huang ve ark. 2003, Ma ve ark. 2004, Luo ve ark. 2004, Liu ve ark. 2010, Liu ve ark. 2011, Feng ve Li 2011).

Mikrodalga teknolojisinin kimyada kullanımı 1970'lerin sonlarında başlamasına karşın özellikle organik kimyacıların sentez çalışmalarında bu teknolojiyi kullanmaları 1980'li yıllardan itibaren hız kazanmıştır. Dielektrik ısıtma sistemini anlama zorluğunu, güvenlik unsurlarının sağlanamaması ve üretime bağlı kontrol eksikliği sebeplerinden dolayı mikrodalga teknolojinin kullanımı yavaş gelişmiş ve özel tasarlanmış mikrodalga cihazların bilim insanlarının hizmetine sunulmasıyla 1990'ların ortasından bu yana organik sentezlerde mikrodalga sentez yöntemi sıklıkla kullanılmaya başlamıştır (Stadler ve ark. 2002, Kappe ve Stadler 2006, Gustavo 2010, Efil 2010). Hızlı ısıtma sağlanması, seçici ürünlerin elde edilebilmesi, verimin yüksek olması ve reaksiyon kabı ile enerji kaynağı arasında temasın bulunmaması mikrodalga fırınların sentez amaçlı kullanılmasını elverişli hale getirmiştir (Stadler ve ark. 2002). Bunlarla beraber bu sentez yönteminin anorganik-organik sisteminde kullanıldığını gösteren sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Terova 2008, Chiu 2009, Reinhart 2011, Çevik ve Yakut 2013). Bu durum bizi bu alanda denemeler yapmaya yöneltmiştir. Ayrıca şu ana kadar elde ettiğimiz sonuçlar bu çevreci

sentez yöntemi kullanılarak yeni veya sentezi zor olan inorganik-organik koordinasyon bileşiklerin sentezinde iyi alternatif olabileceğini göstermiştir. Ancak hala tek başına bu yöntemin kullanılması için aşılması gereken teknik sorunlar olduğu da dikkate alınmalıdır.

Bu çalışma vanadyumun iminodiasetato (IDA) ligandıyla yeni koordinasyon bileşiklerini sentezlemek amacıyla yanı sıra hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiklerin daha çevreci mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenip sentezlenemeyeceğini ortaya koymak için yapılmıştır. V_2O_5 ve VCl_3 'nin iminodiasetik asitle (H_2IDA) 0,1 M H_2SO_4 'lü ortamda hidrotermal sentez yöntemiyle etkileştirilmesinden oluşan mavi renkli koordinasyon bileşiğinin sentezi aynı içerikle mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak da gerçekleştirilebilmiştir. Her ne kadar kristaller tek kristal formunda olsa da kristallerin çok zayıf difraktör olmasından dolayı tek kristal yapı tayini gerçekleştirilememiştir. Değişik kurumlardaki farklı cihazlarda defalarca tek kristal yapı tayini için data toplama işlemleri gerçekleştirilmiş fakat hepsinde de kristaller yapı tayinine uygun data elde edilememiştir. Bu sebeple elde edilen yeni bileşik kısmen karakterize edilebilmiştir. Karakterizasyonun en önemli ayağı olan kristal yapısı hariç, koordinasyon bileşiğinin fiziksel özellikleri, oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleri, infrared spektroskopisi, elementel analiz (CHNS), termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları ile XRD toz deseni çekimi burada sunulmuştur.

2. Materyal ve Metot

Bu çalışmanın yürütülmesi boyunca kullanılan bütün kimyasallar, herhangi bir saflaştırma yapılmadan, ticari kuruluşlardan (Alfa Aesar, Aldrich, Sigma, Fluka) satın alındığı gibi kullanılmıştır. Mikrodalga reaksiyonlar özel tasarım teflon kaplar içerisinde gerçekleştirilmiş ve Arçelik marka MD 595 model ev tipi mikrodalga fırın kullanılmıştır. Her iki sentez yöntemiyle elde edilen ürünler elementel analiz, IR spektroskopisi, TGA, XRD toz deseni çekimleri ve oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleri yapılarak karşılaştırılmıştır.

IR spektrumu (KBr Palet $4000-400\text{ cm}^{-1}$) Perkin Elmer BX-II FTIR spektrometre cihazı ile alınmıştır. Oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleri Sherwood Magway marka MSB MK1 model manyetik süseptibilite cihazında gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz (CHNS) için Elementar marka Vario III EL model, termogravimetrik analiz için inert gaz atmosferi (N_2) altında Shimadzu marka DTG 60 model ve XRD toz analizi için Shimadzu marka XRD-6000 model cihazları kullanılmıştır.

2.1. Sentez

2.1.1. Hidrotermal Sentez Yöntemi

Metot 1: Sırasıyla V_2O_5 (0,4 mmol), VCl_3 (0,2 mmol), H_2IDA (1 mmol) ve 5 ml 0,1M H_2SO_4 23 ml'lik teflon reaksiyon kabına konuldu ve cam bagetle karıştırıldıktan sonra kapağı kapatıldı. Daha sonra bu teflon kap Parr marka paslanmaz çelikten üretilmiş basınca dayanıklı asit sindirme kabına içerisine yerleştirildi. $150^\circ C$ deki Nüve marka FN 300 model programlı etüvde 72 saat süreyle reaksiyonun gerçekleşmesi beklendi. Bu süre sonunda reaksiyon kabı etüvden çıkartıldı, yaklaşık 4 saat süreyle kendiliğinden oda sıcaklığına kadar soğuması için oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyon sonucunda küçük prizmatik

şekle sahip mavi renkli tek kristaller ile mavi renkli süzüntü elde edildi. Kristaller süzülerek süzüntüden ayrıldı ve suyla yıkandı. Ayrıca süzüntüden kristal elde edilemediği için bekletilmesine gerek görülmedi. Vanadyum içeriğine göre yapılan verim hesabından verimin % 66 (132 mg) olduğu tahmin edilmektedir.

2. Metot: Sırasıyla $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ (0,25 mmol), VCl_3 (0,5 mmol), H_2IDA (1mmol) ve 5 ml 0,1M H_2SO_4 23 ml'lik teflon reaksiyon kabına konuldu ve cam bagetle karıştırıldıktan sonra kapağı kapatıldı. Daha sonra bu teflon kap Parr marka paslanmaz çelikten üretilmiş basınca dayanıklı asit sindirme kabına içerisine yerleştirildi. 150°C deki Nüve marka FN 300 model programlı etüvde 72 saat süreyle reaksiyonun gerçekleşmesi beklenildi. Bu süre sonunda reaksiyon kabı etüvden çıkartıldı, yaklaşık 4 saat süreyle kendiliğinden oda sıcaklığına kadar soğuması için oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyon sonucunda küçük prizmatik şekle sahip mavi renkli tek kristaller ile mavi renkli süzüntü elde edildi. Kristaller süzülerek süzüntüden ayrıldı ve suyla yıkandı. Ayrıca süzüntüden kristal elde edilemediği için bekletilmesine gerek görülmedi. Vanadyum içeriğine göre yapılan verim hesabından verimin % 61 (122 mg) olduğu tahmin edilmektedir.

2.1.2. Mikrodalga Sentez Yöntemi

Sırasıyla V_2O_5 (0,4 mmol), VCl_3 (0,2 mmol), H_2IDA (1 mmol) ve 5 ml 0,1M H_2SO_4 23 ml'lik teflon reaksiyon kabına konuldu ve cam bagetle karıştırıldıktan sonra kapağı kapatıldı. Daha sonra bu teflon kap yine teflondan yapılmış basınca dayanıklı özel tasarım bir başka kap içerisine yerleştirildi. 10 dakika süreyle 720 W güce ayarlanan Arçelik MD 595 model ev tipi mikrodalga fırında reaksiyonun gerçekleşmesi beklenildi. Bu süre sonunda reaksiyon kabı etüvden çıkartıldı, yaklaşık 1-1,5 saat süreyle kendiliğinden oda sıcaklığına kadar soğuması için oda sıcaklığında bekletildi. Reaksiyon sonucunda küçük prizmatik şekle sahip mavi renkli tek kristaller ile mavi renkli süzüntü elde edildi. Kristaller süzülerek süzüntüden ayrıldı ve suyla yıkandı. Ayrıca süzüntüden kristal elde edilemediği için bekletilmesine gerek görülmedi. Vanadyum içeriğine göre yapılan verim hesabından verimin % 55 (110 mg) olduğu tahmin edilmektedir.

3. Bulgular ve Tartışma

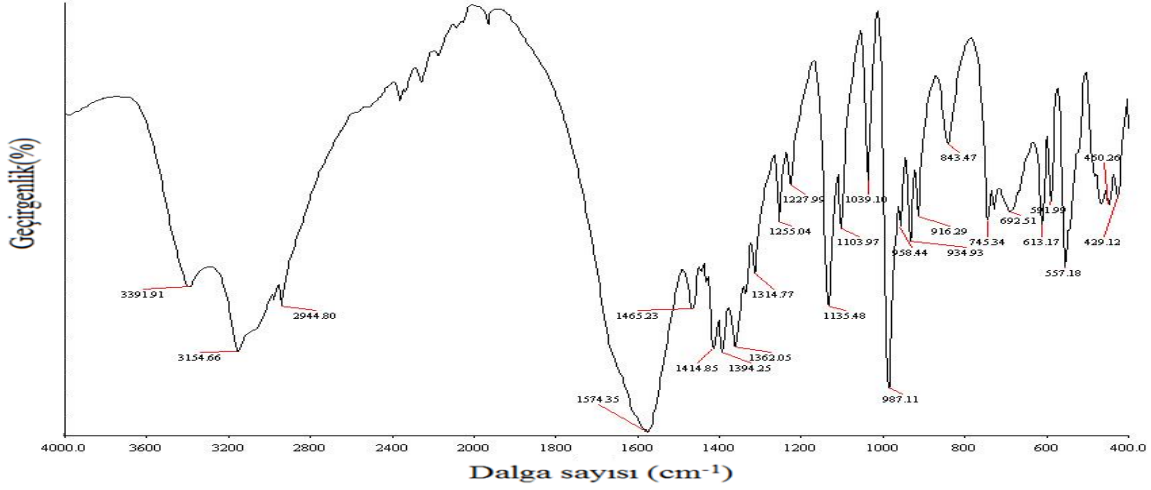
Tahmini basit formülünü $\text{VO}(\text{IDA})$ olarak belirlediğimiz bileşiğin kristalleri prizmatik şekle sahiptir ve mavi renklidir. Bileşik suda, etil alkol, aseton ve asetonitril gibi çözücülerde çözünmemektedir.

Bileşiğin infrared spektrumu (KBr paleti; $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) şekil 1'de gösterilmiştir. Ayrıca her iki sentez yöntemiyle elde edilen ürünlerin spektrumları tamamen örtüşmektedir. $950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ aralığı $\text{V}=\text{O}$ gerilme piklerinin gözlemlendiği aralıktır, 989 cm^{-1} 'de gözlenen bu pikin $\text{V}=\text{O}$ gerilmesine ait olduğu düşünülmektedir. Karboksil grubu içeren koordinasyon bileşiklerinde $1670\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözükten asimetrik gerilme $\nu_a(\text{COO})$ titreşimi 1575 cm^{-1} de ortaya çıkmıştır (Nakamoto 2010). Alifatik $\nu(\text{C-H})$, $\nu_a(\text{N-H})$ ve $\nu_s(\text{N-H})$ titreşimleri sırasıyla 2945 , 3392 ve 3155 cm^{-1} de gözlenmiştir (Erdik 1993). Spektrumun bu verilerinin incelenmesinden, bileşiğin oksovanadyum ve IDA ligandı içeren bir koordinasyon bileşiği olduğu sonucuna varılabilir.

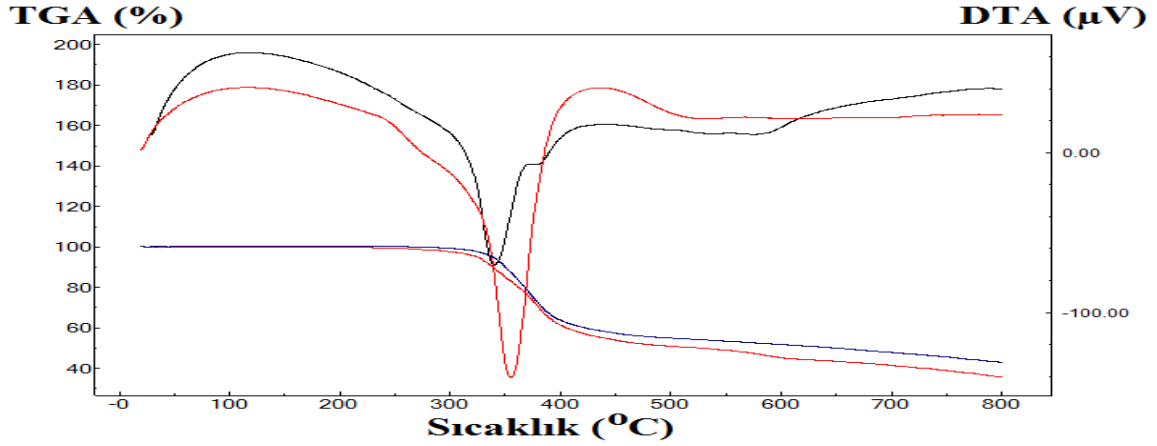
Her iki sentez yoluyla hazırlanan ürünlerin elementel analiz (CHNS) sonuçlarına göre karbon için %24,26 ve azot için %7,07 değerlerine çok yakın değerler elde edilmiştir.

Ürünlerdeki C/N mol oranının 3,96 ile 4,04 arasında sonuçlar vermesi koordinasyon bileşiğinde IDA ligandının bulunduğu sonucuna ulaştırmaktadır. Şekil 2'den koordinasyon bileşiğinin hidratize su molekülleri içermediği ve 300 °C'nin üstünde yaklaşık %58'lik kütle kaybı ile tek basamakta vanadyum okside parçalandığı anlaşılmaktadır.

Renginden dolayı paramanyetik olması beklenen bileşiğin oda sıcaklığında manyetik suseptibilitesi ölçülmüştür ve bileşiğin paramanyetik bir bileşik olduğu tespit edilmiştir. Bileşiğin tam formülünün bilinmemesinden dolayı, önce yapısı tam bilinen vanadyum (IV) bileşiklerinden vanadyum(IV) sülfat oksit hidrat ($\text{VO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x \approx 5$) hem hidratlı hem de



Şekil 1. Bileşiğin infrared spektrumu

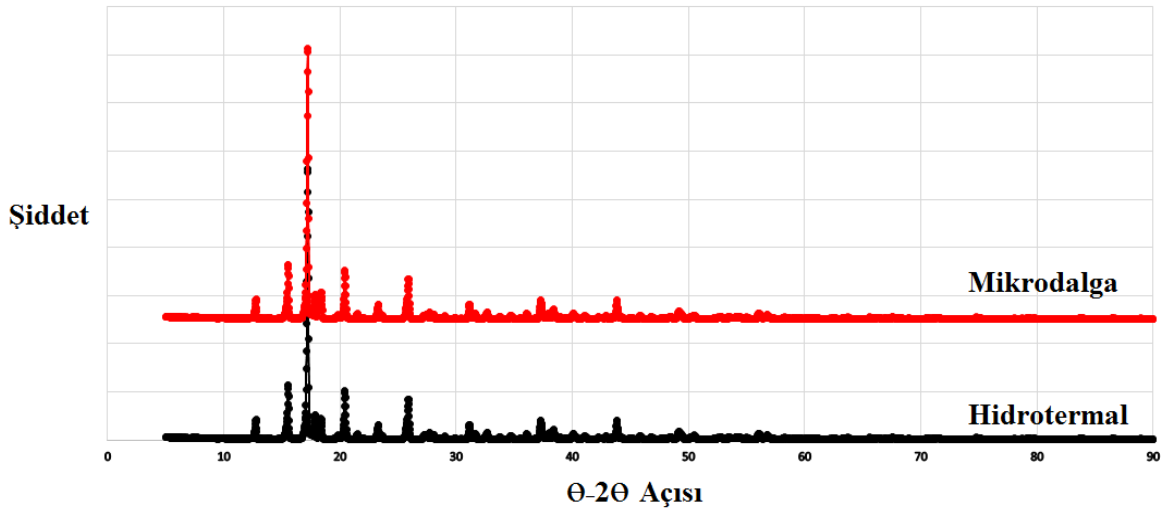


Şekil 2. Bileşiğin TGA ve DTA eğrileri (Siyah: Hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen ürün; Kırmızı: Mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen ürün).

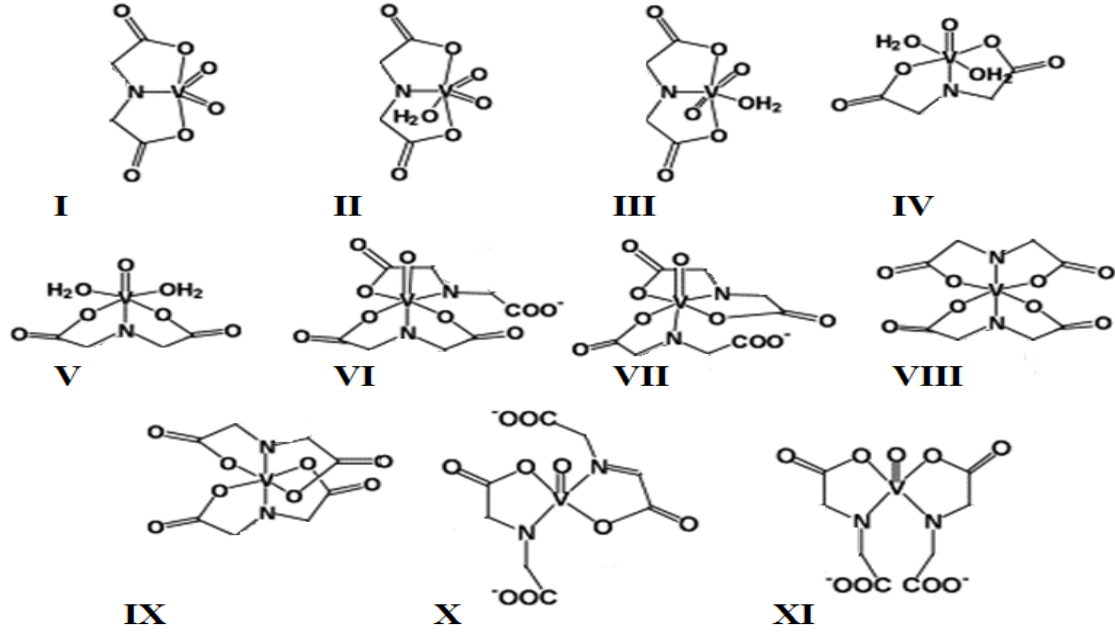
susuz olarak manyetik suseptibilitesi ölçülmüş ve sırasıyla etkin manyetik moment değerleri 1,87 ve 1,78 Bohr Magneton olarak hesaplanmıştır. Bileşiğin infrared spektrumu, elemental analiz, manyetik suseptibilite ölçümleri ve TGA sonuçlarından $\text{VO}(\text{IDA})$ şeklinde bir basit formüle sahip olduğu sonucuna ulaşılabilir. Bu basit formül kullanılarak koordinasyon bileşiğinin etkin manyetik momentini 1,64 Bohr Magneton olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bütün sonuçlar, vanadyumun yükseltgenme basamağının +4

olduğu ve basit formülün VO(IDA) şeklinde olabileceği öngörüsünü desteklemektedir. Hidrotermal ve mikrodalga sentez yöntemleriyle hazırlanan ürünlerin XRD toz kırınım desenleri Şekil 3'te gösterilmiştir. Yukarıdaki tüm analitik veriler her iki bileşiğin aynı bileşik olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

Bu çalışmanın tasarım (sentez öncesinde ne gibi bileşiklerin ele edilebileceğinin modellenmesi) kısmı Şema 1'de özetlenmeye çalışılmıştır. Şema 1 onbir tane olası yapı gösterilmesine karşın bunların dışında daha onlarca yapı daha önerilebilir. Kısaca bu yapılar arasında bir değerlendirme yapacak olursak, şemadaki yapılardan I, II ve III yapıları VO^{+2} yerine VO_2^{+} içerdiğinden bileşiğimizin I, II ve III yapılarına sahip olması mümkün görünmemektedir. Yine IV ve V yapıları VO^{+2} içermesine karşın koordine akua ligantı içerdiğinden ve TGA analizine göre bileşiğimiz akua ligantları içermediğinden IV ve V yapılarına sahip olması da mümkün görünmemektedir. VI, VII, X ve XI yapılarında negatif yükle gösterilen karboksilat gurupları başka vanadyum merkezlerine bağlanarak çok çekirdekli veya polimerik koordinasyon bileşikleri oluşturabilirler ve bunlardan bazılarının basit formülü VO(IDA) olabilir. Ancak bu yapılardan hangisinin bizim bileşiğin yapısı olduğunu elimizdeki analitik sonuçlarla veya tek kristal yapı analizi dışında bir analitik yöntemle tespit edebilmemiz mümkün görünmemektedir. Bununla beraber burada gösterilmemiş olası yapıların olduğu da gözden kaçırılmamalıdır. VIII ve IX yapıları ise V(IDA)₂ basit formüle sahip olduğundan önerilemez. Kısacası IDA ligantının metale bağlanma modları ve vanadyumun tetrahedral, kare düzlem veya oktahedral koordinasyon geometrilerine sahip olabilmesi çalışmanın tasarım kısmını çok zorlaştırmaktadır. Bu da yapılar hakkında öngörüde bulunmamızı zorlaştırmakla beraber çok farklı topolojik yapıya sahip olabilecek bileşiklerin sentezi gibi bir avantaj sağlamaktadır.



Şekil 3. Bileşiğin XRD toz kırınım desenleri



Şema 1. Vanadyum ile IDA ligantının oluşturabileceği koordinasyon geometrilerinden bazıları

4. Sonuç ve Öneriler

Yeni inorganik-organik koordinasyon bileşikleri elde etmek amacıyla, azot ve oksijen verici atomlara sahip IDA ligandı vanadyum bileşikleriyle hidro/solvotermal ve mikrodalga sentez yöntemleri kullanılarak etkileştirilmiştir. Her iki yöntemle elde edilen bileşiğin birbirinin aynısı ve VO(IDA) basit formülüne sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca şu anki bilgilerimiz ışığında, bu koordinasyon bileşiği sadece IDA ligandı içeren ilk vanadyum koordinasyon bileşiğidir. Ayrıca bu bileşik mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak sentezlenen vanadyumun içeren koordinasyon bileşiklerinden ikincisidir.

Özel tasarım mikrodalga reaksiyon kaplarının pahalı olması, oluşan yüksek basınçtan dolayı çözücü kaybının olabilmesi ve kabın parçalanma olasılığının bulunması nedeniyle mikrodalga sentez yönteminin yoğun bir şekilde kullanılmasını sınırlamıştır. Buna rağmen mikrodalga sentez yönteminin üstünlükleri ve dezavantajları dikkate alınarak, başarılı reaksiyon setleri için hidro/solvotermal sentez tekniğinin yanı sıra mikrodalga sentez yönteminin de kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

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

Teşekkür

Bu çalışma Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri kapsamında yürütülen 09.FENED.03 numaralı projisiyle gerçekleştirilmiştir. Bu sebeple üniversitemize proje desteğinden dolayı teşekkür ederiz.

Kaynaklar

- Allendorf, M.D., Bauer, C.A., Bhakta, R.K. and Houk, R.T. (2009). Luminescent metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1330-1352.
- Cabarrecq, C., Mohanu, A., Millet, P. and Trombe, J.C. (2004). New binuclear vanadium(III) and (IV) squarate species: synthesis, structure and characterization of $[V(OH)(H_2O)_2(C_4O_4)]_2 \cdot 2H_2O$ and $(NH_4)[(VO)_2(OH)(C_4O_4)_2(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$. *Journal of Solid State Chemistry*, **177**: 2575–2583.
- 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, $[V^{IV}_2O_2(H_2O)_2(C_6H_2(COO)_4)]$. *Journal of Chemical Crystallography*, **37**: 497–502.
- Cevik, S., Şaşmaz B., Poyraz M., Sarı M. and Büyükgüngör O. (2011). Synthesis and characterization of Cis- $[V^{IV}O(pzc)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$ (pzc: 2 pyrazinecarboxylate). *J. Chem crystallogr*, **41**:796–800.
- Cevik S. ve Yakut Ö. (2013). Mikrodalga Sentez Yöntemi ile Vanadyumun Pirazin-2-karboksilik Asitle Oluşturduğu Bileşiğin Sentezi ve Karakterizasyonu *Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Bilimsel Araştırma Dergisi*, **Sayı 8**: 48-55.
- Champness, N.R. and Schröder, M.S. (1998). Extended networks formed by coordination polymers in the solid state. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, **3**: 419-424.
- Chiu, S. (2009). Microwave synthesis and thermal analysis of Ru-DMSO complexes. MSc dissertation, Department of Chemistry, Arkansas State University, USA.
- Cundy, C.S. and Cox, P.A. (2003). The hydrothermal synthesis of zeolites: History and development from the earliest days to the present time. *Chemical Reviews*, **103**: 663-701.
- Czaja, A.U., Trukhan, N., Muller, U. and Kurmoo, M. (2009). Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1284-1290.
- Davis, M.E. and Lobo, R.F. (1992). Zeolite and molecular sieve synthesis. *Chemistry of Materials*, **4**: 756-768.
- Eddaoudi, M., Moler, D.B., Li, H., Chen, B., Reineke, T.M., O’Keefe M. and Yaghi, O.M. (2001). Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal-organic carboxylate frameworks. *Accounts of Chemical Research*, **34**: 319-323.
- Efil, K. (2010). Bazı imin türevlerinin katı fazda mikrodalga yardımıyla sentezi. Yüksek lisans tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Erdik, E., (1993). Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitabevi, Ankara.
- Feng, S. and Li, G. (2011). Modern Inorganic Synthetic Chemistry, Chapter 4, Hydrothermal and Solvothermal Synthesis, Jilin University, Chine.
- 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.
- Gándara, F., Gomez-Lor, B., Gutiérrez-Puebla, E., Iglesias, M., Monge, M.A., Proserpio, D.M. and Snejko, N. (2008). An indium layered mof as recyclable lewis acid catalyst. *Chemistry of Materials*, **20**: 72–76.
- Gustavo, A.S.G. (2010). Microwave-assisted synthesis, characterization, and photophysical properties of new rhenium(I) pyrazolyl-triazine complexes. MSc dissertation,

Department of Chemistry, University of North Texas, Texas, USA.

- Holman, K.T., Hammud, H.H., Isber, S. and Tabbal, M. (2005). One-dimensional coordination polymer $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyz})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pyz = pyrazine) with intra- and inter-chain H-bonds: structure, electronic spectral studies and magnetic properties. *Polyhedron*, **24**: 221-225.
- Huang, J., Fu, X., Wang, G. and Miao, O. (2011). Novel organic polymer–inorganic hybrid material zinc poly(styrene-phenylvinylphosphonate)-phosphate prepared with a simple method. *Journey of Solid State Chemistry*, **184**: 2605–2609.
- Huang, D.G., Zhang, X.F., Chen, C.N., Chen, F., Liu, Q.T., Liao, D.Z., Li, L.C. and Sun, L.C. (2003). *Inorganica Chimica Acta*, **353**: 284–291.
- Imhof, A. and Pine, D. (1997). Ordered macroporous materials by emulsion templating. *Nature Journal*, **389**: 948-955.
- Kappe, C.O. and Stadler, A. (2006). Microwaves in organic and medicinal chemistry in “Methods and Principles in Medicinal Chemistry” Eds. Mannhold, R. Kubinyi, H. and Folkers, G.. Wiley-VCH, Weinheim, Germany.
- Kuppler, R.J., Timmons, D.J., Fang, Q.R., Li, J.R., Makal, T.A., Young, M.D., Yuan, D.Q., Zhao, D., Zhuang, W.J. and Zhou, H.C. (2009). Potential applications of metal-organic frameworks. *Coordination Chemistry Reviews*. **253**: 3042-3066.
- Kurmoo, M. (2009). Magnetic metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews*, **38**: 1353-1358.
- Liu, C.M, Zhang, D.Q, Luo, J.L, Wang, N.L, Hu, H.M. and Zhu, D.B. (2003). A Novel Mixed-Valence $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ Coordination Polymer: Solvothermal Synthesis, Crystal Structure, and Magnetic Properties of $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(2\text{-Pyrazinecarboxylate})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)$. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **19**: 3618–3622.
- Liu, Y., Grzywa, M., Weil, M. and Volkmer D. (2010). $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{DABCO})_2] \cdot 0.5\text{DABCO} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ (“MFU-5”): Modular synthesis of a zeolite-like metal-organic framework constructed from tetrahedral $\{\text{Cu}_4\text{OCl}_6\}$ secondary building units and linear organic linkers. *Journal of Solid State Chemistry*, **183**: 208–217.
- Liu, B., Yang, G., Wang, Y., Liu, R., Hou, L. and Shi, Q. (2011). Two new pH –controlled metal–organic frameworks based on polynuclear secondary building units with conformation-flexible cyclohexane-1,2,4,5-tetracarboxylate ligand. *Inorganica Chimica Acta*, **367**: 127–134.
- Luo, J.H., Alexander, B., Wagner, T.R. and Maggard, P.A. (2004). Probing helix formation in chains of vertex linked octahedra. *Inorganica Chimica Acta*, **43**: 5537–5542.
- Ma, C.L , Han Y.F., Zhang. R.F. and Wang, D.Q. (2004). Self-assembly of diorganotin(IV) moieties and 2-pyrazinecarboxylic acid: syntheses, characterizations and crystal structures of monomeric, polymeric or trinuclear macrocyclic compounds. *Dalton Transactions*: 1832–1840.
- Mandal, N.T., Somnath Roy, S., Barik, K.A., Gupta, S., Butcher, J.R. and Kar, K.S. (2008). Synthesis and structural characterization of copper(II) and vanadium(V) complexes of pyridyl/pyrimidyl–pyrazole derived schiff base ligands–metal specific adjustment of ligand binding mode. *Polyhedron*, **27**: 3267–3274.
- Maurya, R.M., Agarwal, S., Bader, C., Ebelb, M. and Rehder, D. (2005). Synthesis, characterisation and catalytic potential of hydrazonatovanadium(V) model complexes with $[\text{VO}]_3^+$ and $[\text{VO}_2]^+$ cores. *Dalton Transactions*, 537-544.
- Nakamoto, K. (2010). Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Wiley, New York, USA.
- Ni, B.L., Zhang, H.R., Liu, X.Q., Xia, W.S., Wang, H., Zhou, H.Z. (2009). pH- and mol-ratio dependent formation of zinc (II) coordination polymers with iminodiacetic acid:

- Synthesis, spectroscopic, crystal structure and thermal studies. *Journal of Solid State Chemistry*, **182**: 2698–2706.
- Plass, W. (2002). Supramolecular interactions of vanadate species: vanadium(V) complexes with N-salicylidenehydrazides as versatile models. *Coordination Chemistry Reviews*, **237**:205-212.
- Reinhart, A.B. (2011). Select ruthenium complexes as potential candidates for thiol ligation. MSc dissertation, Department of Chemistry, Arkansas State University, Arkansas, USA.
- Robin, Y.A., Fromm, M.K. (2006). Coordination polymer networks with O- and N-donors: what they are, why and how they are made. *Coordination Chemical Review*, **250**: 2127-2157.
- Selvakumar, B., Rajendiran, V., Maheswari, U.P., Evans H:S. and Palaniandavar, M.(2006). Structures, spectra, and DNA-binding properties of mixed ligand copper(II) complexes of iminodiacetic acid: The novel role of diimine co-ligands on DNA conformation and hydrolytic and oxidative double strand DNA cleavage. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **100**: 316–330.
- Siddiqi, A.Z., Shahid, M., Khalid, M., Kumar, S. (2009). Antimicrobial and SOD activities of novel transition metal ternary complexes of iminodiacetic acid containing a diimine as auxiliary ligand. *European Journal of Medicinal Chemistry*, **44**: 2517–2522.
- Stadler, A., Pichler, S., Hories, G. and Kappe, O. (2002). Microwave-enhanced reactions under open and closed vessel conditions. A case study. *Tetrahedron*, **58**: 3177-3183.
- 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.
- Terova, O. (2008). Synthesis, characterization and inertness studies of gallium(III) and indium(III) complexes of dicarboxymethyl pendant -armed cross-bridged cyclam. MSc dissertation, Department of Chemistry, University of New Hampshire, New Hampshire, USA.
- Yuan, M., Wang, E., Lu, Y., Wang, S., Li, Y., Wang, L. and Hu, C. (2003). A novel chain-like binuclear vanadium(V) coordination polymer containing mixed ligands: hydrothermal synthesis and crystal structure of $[\{VO_2(2,2'\text{-bipy})\}_2(\text{tp})]_\infty$ (tp=terephthalate). *Inorganica Chimica Acta*, **344**: 257-261.