



Gaziosmanpaşa Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü

## Gaziosmanpaşa Bilimsel Araştırma Dergisi

Dergiye Geliş Tarihi: 19.11.2013

Yayına Kabul Tarihi: 03.12.2013

Baş Editör: Naim Çağman

Alan Editörü: Yakup Budak

# Mikrodalga Sentez Yöntemi ile Vanadyumun Pirazin-2-karboksilik Asitle Oluşturduğu Bileşiğin Sentezi ve Karakterizasyonu

Sabri ÇEVİK<sup>a,1</sup> ([scevik@aku.edu.edu.tr](mailto:scevik@aku.edu.edu.tr))  
Özlem YAKUT<sup>a</sup> ([ozlemyakut@hotmail.com](mailto:ozlemyakut@hotmail.com))

<sup>a</sup> Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 03200 Afyonkarahisar

**Özet** – Hidrotermal sentez yöntemiyle, düşük verimde sentezlenebilen vanadyum ve pirazin-2-karboksilat ligandı içeren moleküler koordinasyon bileşiği olan  $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2(\text{COO}))_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak daha yüksek verimde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Her iki yöntemle hazırlanan ürünler elementel analiz, IR spektroskopisi, TGA, XRD toz deseni çekimleri ve oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleri yapılarak karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalar sonucunda her iki yöntemle aynı bileşiğin sentezlenebildiği sonucuna varılmıştır.

**Anahtar Kelimeler** –  
Vanadyum, Pirazin  
karboksilik asit,  
Mikrodalga sentez  
yöntemi.

Gaziosmanpaşa Journal of Scientific Research 8 (2013) 48-55

## Microwave Synthesis and Characterization of Vanadium Complex Containing Pyrazine-2-carboxylate Ligand

**Abstract** –  $\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  molecular coordination compound involving pyrazine-2-carboxylate ligand was hydrothermally prepared in low yield and reported before. The compound has also been successfully prepared under microwave synthetic reaction conditions. The products of these two methods were compared by using elemental analysis, IR spectroscopy, TGA, manganometric titration, XRD powder diffraction and the room temperature magnetic susceptibility measurements. The results of the comparisons show that the compound can be synthesized by both synthetic methods.

**Keywords** –  
Vanadium, pyrazine-  
2-carboxylic acid,  
pyrazine-2-  
carboxylate,  
Microwave synthetic  
method.

Received: 19.11.2013

Accepted: 03.12.2013

<sup>1</sup>Sorumlu Yazar

## 1. Giriş

Mikrodalga teknolojisinin kimyada kullanımı 1970'lerin sonunda olmasına karşın organik kimyacıların bu teknolojiyi kullanması 1980'li yıllardan itibaren yoğunluk kazanmıştır. Mikrodalga teknolojisinin yavaş gelişimi mikrodalga dielektrik ısıtma sistemini anlama zorluğuna, güvenlik unsurlarının sağlanamamasına ve üretime bağlı kontrol eksikliğine bağlanmıştır (Kappe 2003). Güvenlik sorunlarının aşılması, çözücüsüz reaksiyon tekniklerinin gelişmesi ve kimyasal reaksiyonlar için özel tasarlanmış mikrodalga cihazların bilim insanlarının hizmetine sunulması sonucunda 1990'ların ortasından bu yana organik sentezlerde mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak yapılan bilimsel çalışmaların sayısında önemli derecede artış görülmüştür. Bu çalışmalarda hızlı ısıtma sağlanması, seçici ürünlerin elde edilebilmesi, verimin yüksek olması ve reaksiyon kabı ile enerji kaynağı arasında temasın bulunmaması mikrodalga fırınların organik sentezler için kullanımını oldukça elverişli hale getirdiği gözlenmiştir (Stadler ve ark. 2002, Kappe ve Stadler 2005, Efil 2010). Bunlarla beraber bu sentez yönteminin anorganik-organik sisteminde kullanıldığını gösteren sınırlı sayıda çalışma göze çarpmaktadır (Terova 2008, Chiu 2009, Reinhart 2011).

Geleneksel ısıtma teknikleri oldukça yavaş ısıtma sağlar. Bundan başka bölgesel aşırı ısınmadan dolayı oluşacak ürünlerin ve/veya reaktiflerin bozunmasına sebep olabilir. Bunun aksine mikrodalga dielektrik ısıtmada, mikrodalga enerjisi kimyasal reaksiyonun gerçekleştiği noktaya doğrudan ulaşır. Doğrudan reaksiyon karışımı ısıtılır ve tamamen homojen bir ısıtma sağlanarak bölgesel ısınmayı engeller (Hayes 2004, Voutchkova 2009, Gustavo 2010). Bu sebeple mikrodalga dielektrik ısıtma, reaksiyon kaplarının yerine reaktiflerin oldukça hızlı şekilde ısınmalarını sağladığı için önemli ölçüde zaman ve enerjiden tasarruf sağlar (Murugan ve ark. 2001, Deshmane 2011, Büyükkakıncı 2012). Mikrodalga sentez yönteminde reaktifler doğrudan ısıtıldığından dolayı kimyasal reaksiyonlarda kullanılan çözücü miktarı azalır veya hiç kullanılmaz. Böylelikle geleneksel yöntemlere göre daha çevreci bir yaklaşım ortaya konmuş olur (Başarı 2006, Li ve ark. 2006, Voutchkova 2009). Atmosferik basınç altında mikrodalga enerjisine maruz bırakılan çözücüler normal kaynama noktalarının 13-26 °C üzerinde kaynayabilmektedir. Bu durumun mikrodalga destekli reaksiyonlardaki hız artışına neden olduğu düşünülmektedir (Kahriman 2011). Özellikle basıncın kontrol edilebildiği sistemlerde, geleneksel yöntemlerin aksine çözücünün kaynama noktasından daha yüksek bir sıcaklıklara ulaşıldığından reaksiyonların daha hızlı gerçekleşebildiği belirtilmektedir (Ertürk 2007, İslam 2007).

İnorganik-organik koordinasyon bileşikleri, malzeme kimyasının en umut verici ve hızla gelişen araştırma alanlarından birisi olarak bilinir. Bu tür bileşiklerin sentezi genellikle sıvı veya sol-jel ortamında, çeşitli sentez yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Günümüzde hem moleküler hem de polimerik yapıda koordinasyon bileşiklerinin elde edilmesinde hidrotermal veya solvotermal sentez yöntemlerinin yaygın olarak kullanıldığı gözlenmektedir (Alkan 2008). Diğer sentez yöntemlerinin aksine bu yöntemler, bileşiklerin (ürünlerin) kristal formunda olmasını ve reaktiflerin çözünürlüğünü arttırması bakımından önemli yöntemlerdir. Kısacası bu yöntemler bu özellikleri açısından geleneksel yöntemlerle üstünlük sağlamaktadır (Liu ve ark. 2003, Huang ve ark. 2003, Ma ve ark. 2004, Luo ve ark. 2004, Telli 2010, Feng ve Li 2011).

Literatüre bakıldığında mikrodalga sentez yönteminin inorganik-organik koordinasyon bileşiklerinin sentezinde çok az kullanıldığı görülmektedir (Terova 2008, Chiu 2009, Marutharaj 2009, Reinhart 2011). Mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen çok sınırlı sayıda moleküler koordinasyon bileşiğinin bulunması ve hatta hiçbir polimerik koordinasyon bileşiğine rastlanmaması dikkat çekicidir. Bu sebeple mikrodalga sentez yönteminin koordinasyon bileşiklerinin sentezinde kullanılması, keşfedilmesi gereken bir alan olduğunun göstergesidir.

Bu çalışma, daha önce hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiklerin mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenip sentezlenemeyeceğini ortaya koymak amacıyla yapılmıştır. Bir başka deyişle daha çevreci mikrodalga sentez yönteminin anorganik-organik koordinasyon bileşiklerinin sentezinde kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmıştır. Bu sebeple daha önce hidrotermal sentez yöntemiyle düşük verimde sentezlenebilen vanadyum ve pirazin-2-karboksilat ligandı içeren  $[VO(C_4H_3N_2(COO))_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$  moleküler bir koordinasyon bileşiği, bu kez mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak daha yüksek verimde sentezlenebilmiştir (Cevik ve ark. 2011).

## 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.

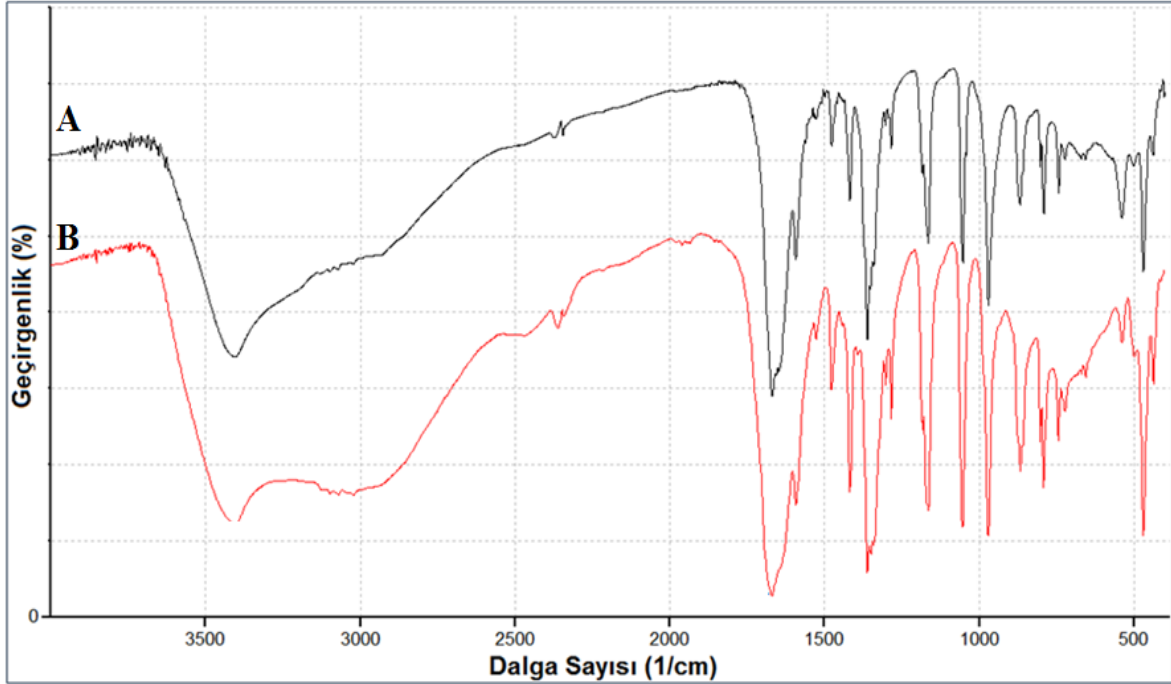
IR spektrumu (KBr Palet  $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ) Perkin Elmer BX-II FTIR spektrometre cihazı ile alınmıştır. Oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleri Sherwood Magway marka MSB MK1 model manyetik süseptibilite cihazında gerçekleştirilmiştir. Elementel analiz (CHNS) için Elementar marka Vario 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.

23 ml'lik teflon reaksiyon kabının içerisine  $V_2O_5$  (0,5 mmol), V (0,25 mmol), pirazinkarboksilik asit (1 mmol) ve  $H_2O$  (5 ml) konularak cam bagelele karıştırıldı ve kabın kapağı kapatıldı. Daha sonra bu kap basınca dayanıklı özel tasarım diğer bir teflon kabın içerisine konulup, kapağı sıkıca kapatılan bu kap ev tipi mikrodalga fırına yerleştirildi. 10 dakika süreyle 720 W güce ayarlanan Arçelik MD 595 model mikrodalga fırında tutulan reaksiyon kabı fırından çıkartıldıktan sonra oda sıcaklığına ulaşınca kadar kendiliğinden soğumaya bırakıldı (yaklaşık 1-1,5 saat). Reaksiyon sonucunda tanımlanamayan siyah toz madde süzülerek ayrıldı ve koyu yeşil renkli süzüntü kristallerin oluşması için ağzı açık bir deney tüpünde beklemeye bırakıldı. 3-5 gün sonra safsızlık içermeyen plaka şeklinde yeşil renkli  $[VO(C_4H_3(COO)N_2)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$  kristalleri (230 mg ve vanadyum içeriğine göre %50 verim) süzüntüden süzülerek ayrıldı, asetonla yıkandı ve açık havada kurutuldu.

### 3. Bulgular ve Tartışma

[VO(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(COO)N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O bileşiği daha önce hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Cevik ve ark. 2011). Ayrıca bu yöntemde bileşik %9 gibi çok düşük bir verimle süzütüden 70 gün sonra elde edilebilmiştir. Hidrotermal sentez yönteminde kullanılan reaksiyon kaplarına benzer fakat tamamen teflondan üretilmiş özel tasarım reaksiyon kapları kullanılarak, aynı reaksiyon mikrodalga cihazında 10 dakika sürede gerçekleştirilmiş ve 3-5 gün sonra süzütüden gelen kristal formdaki ürün hidrotermal yolla elde edilen ürünle karşılaştırılmıştır.

Her iki yöntemle elde edilen bileşiklerin kristalleri plaka şeklinde ve yeşil renklidir. Bu kristaller su, etil alkol, aseton, asetonitril gibi sık kullanılan çözücülerde eser miktarda çözünmektedir. Şekil 1'de her iki yöntemle elde edilen bileşiklerin IR spektrumları gösterilmiştir. Bu spektrumlar üst üste çakıştırıldığında her iki bileşiğin aynı spektruma sahip olduğu gözlenmiştir. Her iki bileşiğin aynı bileşik olup olmadığı, diğer analitik yöntemlerle de test edilmiştir.



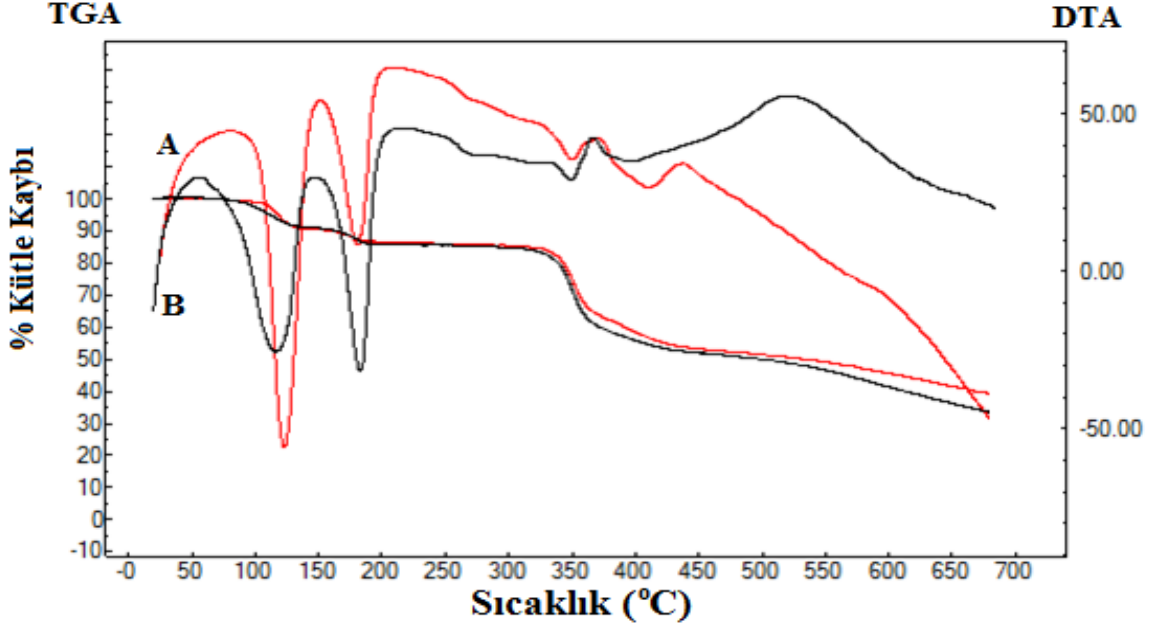
Şekil 1. [VO(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>(COO)N<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)]·2H<sub>2</sub>O bileşiği için IR spektrumları (A: hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen ve B: mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen)

Şekil 2'de her iki yöntemle elde edilen bileşiklerin termogravimetrik analiz sonucunda elde edilen TGA ve DTA grafikleri üst üste çakıştırılarak gösterilmiştir. Buradan her iki bileşiğin de birbirine çok benzer termal davranış gösterdiği anlaşılmaktadır. Küçük farklılıkların ise kristallerin boyutlarından kaynaklandığı düşünülmektedir.

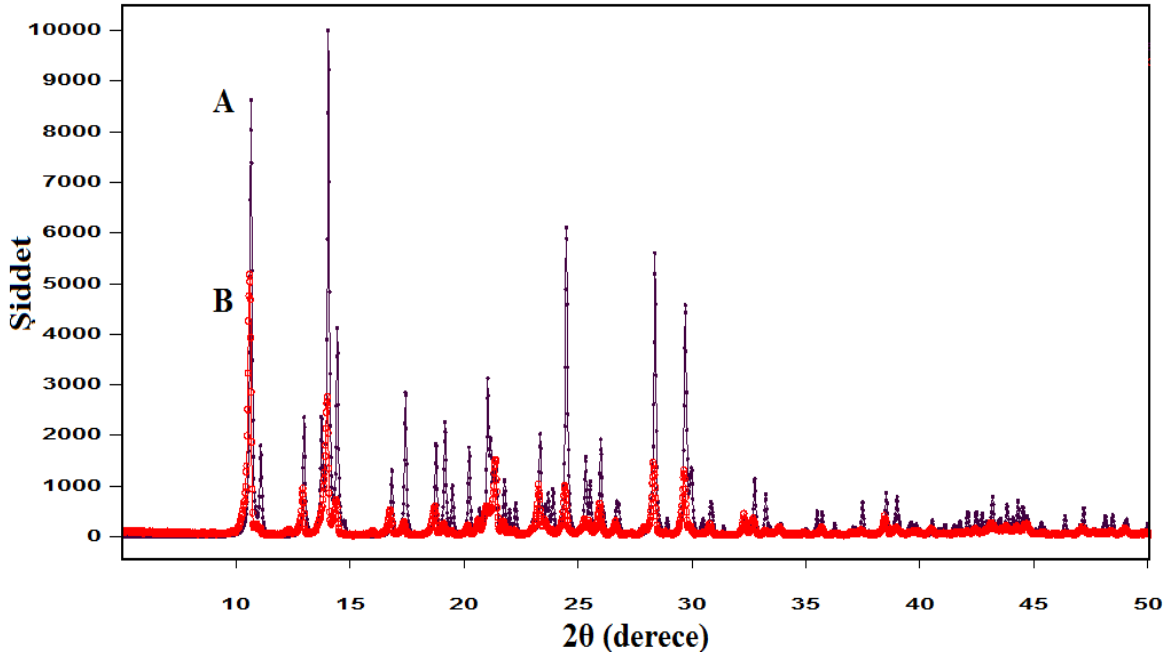
Yeşil renk indirgenmiş vanadyumun varlığını gösterir ve bu durum manyetik süseptibilite ölçümleri ile de doğrulanmıştır. Mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiğin oda sıcaklığı manyetik süseptibilite ölçümleriyle hesaplanan manyetik momentinin 1,63 BM olduğu belirlenmiştir. Ayrıca manganometrik titrasyon yapılarak, molekül başına düşen

indirgenmiş vanadyum atomu sayısı belirlenmeye çalışılmıştır. Her iki sentez yöntemiyle sentezlenen bileşiklerin birbirine oldukça yakın titrasyon sonuçları verdiği ve sonuçların teorik verilerle örtüştüğü görülmüştür.

Hidrotermal sentez yöntemi ile hazırlanmış bileşiğin Mercury Programı ile türetilmiş XRD toz kırınım deseni ile mikrodalga sentez yöntemiyle hazırlanmış bileşiğin deneysel XRD



Şekil 2.  $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiği için TGA ve DTA termogramları (A: hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen ve B: mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen)



Şekil 3.  $[\text{VO}(\text{C}_4\text{H}_3(\text{COO})\text{N}_2)(\text{H}_2\text{O})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  bileşiği için XRD toz kırınım desenleri (A: hidrotermal sentez yöntemiyle sentezlenen ve B: mikrodalga sentez yöntemiyle sentezlenen)

toz kırınım deseni Şekil 3'te gösterilmiştir. Bu kırınım desenlerindeki şiddetli bandların çakıştığı görülmektedir. Ayrıca CHNS elementel analiz sonuçlarının da her iki yöntemle sentezlenen bileşikler için birbirine uyumlu olduğu tespit edilmiştir. Yukarıdaki tüm analitik veriler her iki bileşiğin aynı bileşik olduğunu açıkça ortaya koymaktadır

#### 4. Sonuç ve Öneriler

Yeni açık çerçeveli metal organik yapıli koordinasyon bileşikleri elde etmek amacıyla, azot ve oksijen verici atomlarına sahip pirazin karboksilik asit ligantı vanadyum bileşikleriyle mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak etkileştirilmiştir. Mikrodalga sentez yöntemiyle yapılan deneyler sonucunda yeni bir koordinasyon bileşiği elde edilememesine rağmen, daha önce hidrotermal sentez yöntemiyle düşük verimde uzun sürede sentezlenmiş ve karakterize edilmiş olan  $[VO(C_4H_3(COO)N_2)_2(H_2O)] \cdot 2H_2O$  bileşiği daha yüksek verimde ve çok daha kısa sürede sentezlenmiştir. Ayrıca şu anki bilgilerimiz ışığında, mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak ilk defa bir vanadyumun moleküler koordinasyon bileşiğinin sentezlendiğini söyleyebiliriz.

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, aynı reaksiyon setleri için hidro/solvotermal sentez tekniğinin yanı sıra mikrodalga sentez yönteminin de kullanılması gerektiği sonucuna varılmıştır.

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

#### Teşekkür

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

#### Kaynaklar

- Başarır, M. (2006). N-Süstitüe pirol türevlerinin mikrodalga etkisi altında sentezi. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Büyükakıncı, B.Y. (2012). Usage of microwave energy in Turkish textile production sector. *Energy Procedia*, **14**: 424–431.
- 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.
- Chiu, S. (2009). Microwave synthesis and thermal analysis of Ru-DMSO complexes. MSc dissertation, Department of Chemistry, Arkansas State University, USA.
- Deshmane, C. (2011). Rational design of mesoporous gallium oxide and gallium-based mixed oxide catalysts. PhD dissertation, Department of Chemical Engineering, University of Louisville, Kentucky, USA.
- Efil, K. (2010). Bazı imin türevlerinin katı fazda mikrodalga yardımıyla sentezi. Yüksek lisans tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Ertürk, A. (2007). Bazı sülfamitlerin sentezinde mikrodalga kullanımı. Doktora Tezi, Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.
- Feng, S. and Li, G. (2011). Modern Inorganic Synthetic Chemistry, Chapter 4, Hydrothermal and Solvothermal Synthesis, Jilin University, China.
- 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.
- Hayes, B.L. (2004). Recent advances in microwave- assisted synthesis. *Aldrichimica Acta*, **37**: 66-76.
- Huang, D.G., Zhang, X.F., Chen, C.N., Chen, F., Liu, Q.T., Liao, D.Z., Li, L.C. and Sun, L.C. (2003). *Inorganica Chimica Acta*, **353**: 284–291.
- İslam, F. (2007). Bazı heterosiklik bileşiklerin mikrodalga ile sentezi. Yüksek lisans tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kahriman, N. (2011). Mikrodalga yöntemi ile diaza-flavon/ flavanon bileşiklerinin sentezi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Kappe, C.O. (2003). Microwave-enhanced chemistry enabling technology revolutionising organic synthesis and drug discovery. Business briefing: Future Drug Discovery, Internet.
- 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.
- 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.
- 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  $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Cu}^{\text{II}}(\text{2-Pyrazinecarboxylate})_2(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)$ . *European Journal of Inorganic Chemistry*, **19**: 3618–3622.
- Luo, J.H., Alexander, B., Wagner, T.R. and Maggard, P.A. (2004). Probing helix formation in chains of vertex linked octahedra. *Inorganica Chimica Acta*, **43**: 5537–5542.
- Ma, C.L., Han Y.F., Zhang. R.F. and Wang, D.Q. (2004). Self-assembly of diorganotin(IV) moieties and 2-pyrazinecarboxylic acid: syntheses, characterizations and crystal structures of monomeric, polymeric or trinuclear macrocyclic compounds. *Dalton Transactions*: 1832–1840.
- Marutharaj, T. (2009). Synthesis and characterization of strongly oxidising Ru (II) dimers. PhD dissertation, Department of Chemistry, University of Arkansas, Arkansas, USA.
- Murugan, A.V., Sonawane, R.S, Kale, B.B., Apte, S.K. and Kulkarni, A.V. (2001). Microwave–solvothermal synthesis of nanocrystalline cadmium sulfide. *Materials Chemistry and Physics*, **71**: 98–102.
- Reinhart, A.B. (2011). Select ruthenium complexes as potential candidates for thiol ligation. MSc dissertation, Department of Chemistry, Arkansas State University, Arkansas, USA.
- 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.
- Telli, B. (2010). Hidrotermal/solvotermal sentez koşullarında, 2,4,6 tri(2-piridil)-s-triazinin kadmiyumla etkileşmesi sonucu oluşan polimerik bileşiğin sentez ve karakterizasyonu. Yüksek lisans tezi, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Afyonkarahisar.
- Terova, O. (2008). Synthesis, characterization and inertness studies of gallium(III) and indium(III) complexes of dicarboxymethyl pendant -armed cross-bridged cyclam. MSc dissertation, Department of Chemistry, University of New Hampshire, New Hampshire, USA.
- Voutchkova, A. (2009). Novel synthetic method for N-heterocyclic carbene transition metal complexes and new green catalytic applications. PhD dissertation, Department of Chemistry, Yale University, Connecticut, USA .