

T.C
İNÖNÜ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**TİYADİAZOL SÜBSTİTÜE SEPET TİPİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ
VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**



MEHMET PİRİNÇÇİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

TEMMUZ 2019

Tezin Başlığı : Tiyadiazol Sübstitüe Sepet Tipi Ftalosiyeninlerin Sentezi ve zelliklerinin İncelenmesi

Tezi Hazırlayan : Mehmet PİRİNÇÇİ

Sınav Tarihi : 01/07/2019

Yukarıda adı geçen tez jürimizce değerlendirilerek Anorganik Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Sınav Jüri yeleri:

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Mustafa SL
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. İsmail ÖZDEMİR
İnönü Üniversitesi

Prof. Dr. Mehmet KAYA
Fırat Üniversitesi

Prof. Dr. Halil İbrahim ADIGÜZEL

Enstitü Müdürü

ONUR SÖZÜ

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum “Tiyadiazol Sübstitüe Sepet Tipi Ftalosiyanimlerin Sentezi ve Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu çalışmanın bilimsel ahlak ve geleneklere aykırı düşecek bir yardıma başvurmaksızın tarafımdan yazıldığını ve yararlandığım bütün kaynakların, hem metin içinde hem de kaynakçada yöntemine uygun biçimde gösterilenlerden oluştuğunu belirtir, bunu onurumla doğrularım.

Mehmet PİRİNÇÇİ

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TIYADIAZOL SÜBSTİTÜE SEPET TİPİ FTALOSİYANİNLERİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mehmet PİRİNÇÇİ

x + 51 sayfa

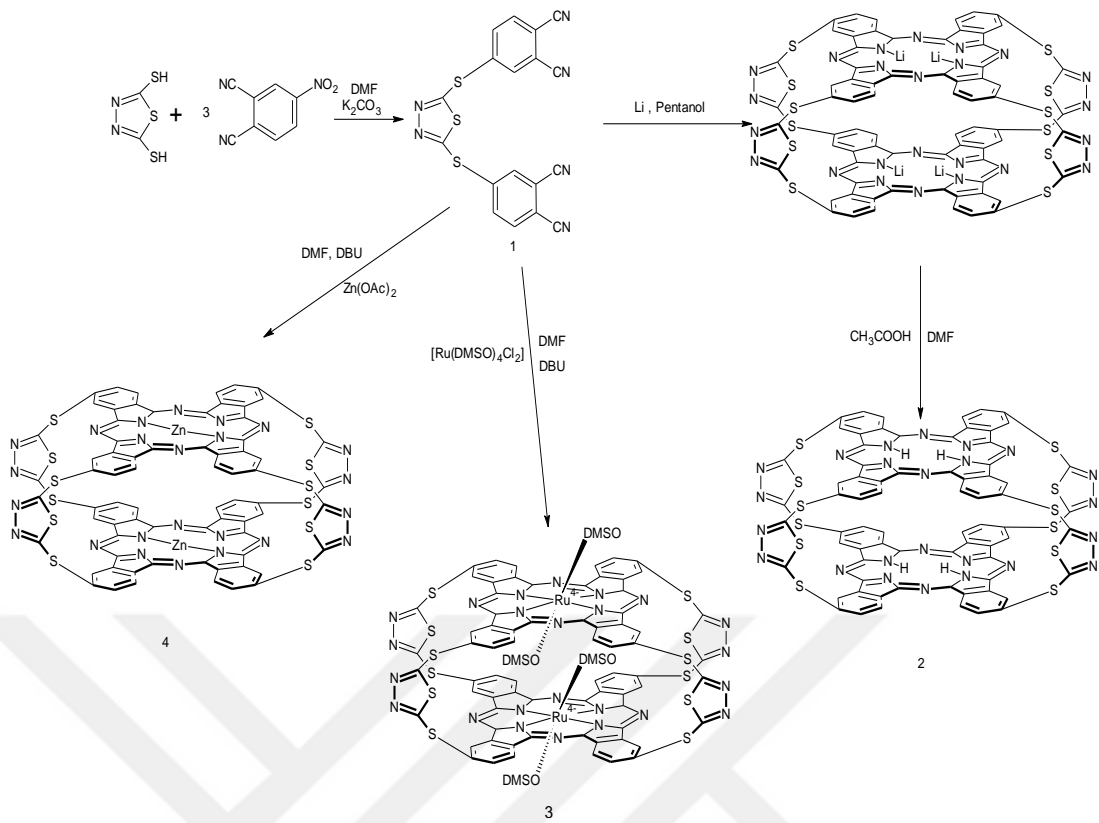
2019

Danışman: Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ

Ftalosiyanınların, hem farklı türevlerin sentezlenmesi hem de farklı uygulama alanlarının kullanılması gün geçtikçe artmaktadır. Sepet tipi ftalosiyanın ilk defa 2002 yılında sentezlenmiştir ve aren, naftalin, kumarin, pentaeritrol gibi farklı köprü gruplar içeren sepet tipi ftalosiyanın türevlerinin sayısı giderek artmaktadır. Sepet tipi ftalosiyanınların elektriksel, elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal, elektrokatalitik, gaz sensör, fotodinamik kanser tedavisi gibi özellikleri çalışılmaktadır. 1,3,4-tiyadiazol türevlerinin ise ilaç, tarım ve malzeme kimyası gibi geniş uygulama alanlarında kullanıldığı görülmektedir. Köprü konumunda tiyadiazol içeren yeni sepet tipi metalsiz, çinko ve rutenyum ftalosiyanınların sentezlenmesi ve karakterizasyonu, hem temel bilimlere hem de özellikle biyolojik aktivite gerektiren bazı uygulamalarda, sensör, yarı iletken, güneş hücresi gibi teknolojik malzemelerin hazırlanmasına katkı sağlayacaktır.

Bu çalışmada, DMF de 4-nitroftalonitril ve 1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol K_2CO_3 varlığında tepkimesi sonucu tiyadiazol sübtitüe ftalonitril türevi **1** sentezlendi. Pentanolde Li metali varlığında **1** bileşiğinin tetramerizasyonu sonucu lityum ftalosiyanın türevi hazırlandı ve bu bileşiğin derişik asetik asit ile hidrolizi sonucu metalsiz sepet ftalosiyanın **2** sentezlendi. **1** bileşiğinin DMF de, $[RuCl_2(DMSO)_4]$ ve $Zn(OAc)_2$ ile, DBU varlığında tepkimesiyle sırasıyla sepet tipi rutenyum ftalosiyanın türevi **3** ve sepet tipi çinko ftalosiyanın türevi **4** elde edildi. Hazırlanan ftalosiyanınlar DMF ve DMSO da çözünmektedir.

Sentezlenen yeni bileşikler 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-vis ve IR spektroskopi yöntemleriyle karakterize edildi.



ANAHTAR KELİMELER: Ftalosiyaninler, Sepet Tipi Ftalosiyaninler, Tiyadiazol Süpstitüe Sepet Tipi Ftalosiyaninler, Rutenyum, Çinko

ABSTRACT

MSc. Thesis

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THIADIAZOLE SUBSTITUTED BALL-TYPE PHTHALOCYANINES

Mehmet PİRİNÇÇİ

Inönü University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

x + 51 pages

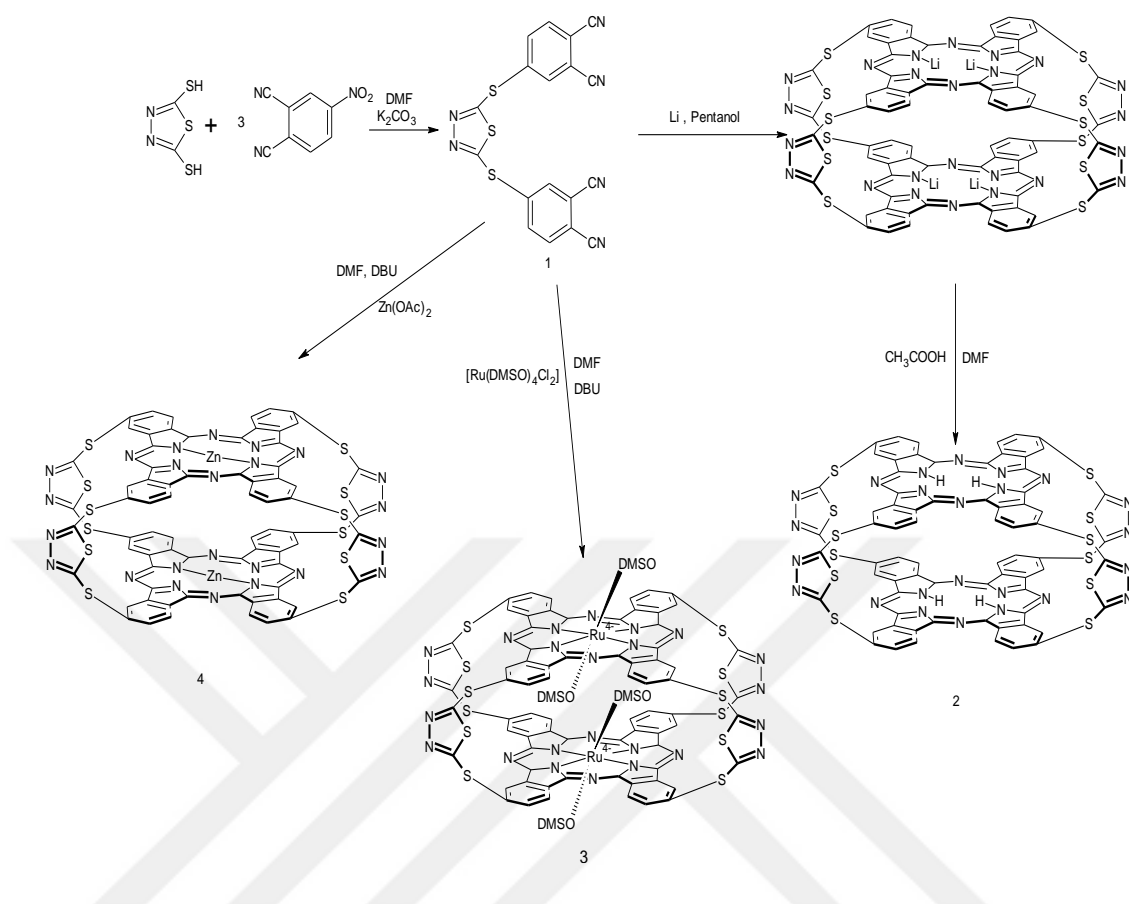
2019

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ

Phthalocyanines, both the synthesis of different derivatives and the use of different application areas are increasing day by day. Ball-type phthalocyanine was first synthesized in 2002 and the number of ball-type phthalocyanine derivatives containing different bridging groups such as arene, naphthalene, coumarin, and pentaerythritol are increasing. The properties of ball-type phthalocyanines such as electrical, electrochemical, spectroelectrochemical, electrocatalytic, gas sensor, photodynamic cancer treatment are studied. 1,3,4-thiadiazole derivatives are used in a wide range of applications such as pharmaceuticals, agriculture and materials chemistry. The synthesis and characterization of the new ball-type metal-free, zinc and ruthenium phthalocyanines containing thiadiazole in the position of bridges will contribute both to the basic sciences and to the preparation of technological materials such as sensors, semiconductors, solar cells, especially in some applications requiring biological activity.

In this study, thiadiazole substituted phthalonitrile derivative **1** was synthesized by reaction of 4-nitrophthalonitrile and 1,3,4-thiadiazole-2,5-dithiol in the presence of K_2CO_3 in DMF. The lithium phthalocyanine derivative was prepared by tetramerization of compound **1** in the presence of Li metal in pentanol, and hydrolysis of this compound with concentrated acetic acid yielded metal-free ball-type phthalocyanine **2**. Compound **1** was reacted in DMF with $[RuCl_2(DMSO)_4]$ or $Zn(OAc)_2$ in the presence of DBU to yield ball-type ruthenium phthalocyanine derivative **3** and ball-type zinc phthalocyanine derivative **4**, respectively. The prepared phthalocyanines are dissolved in DMF and DMSO.

The novel compounds were characterized by 1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-*vis* and IR spectroscopy methods.



KEYWORDS: Phthalocyanines, Ball-Type Phthalocyanines, Thiadiazole Substituted Ball-Type Phthalocyanines, Ruthenium, Zinc

TEŞEKKÜR

Bu çalışmanın seçiminde, planlanmasında ve yürütülmesinde bana yön veren, çalıőmam boyunca yakın desteğini ve bilimsel yardımlarını bir an olsun eksik etmeyen, yerinde yaptığı uyarılar ile yol göstererek bana güç ve moral veren çok değeli hocam Prof. Dr. Mustafa SÜLÜ'ye;

Çalıőmalarım esnasında IR ve NMR ölçümlerini yapan Emine Özge KARACA ve Enes EVREN'e;

Manevi desteğini esirgemeyen Biyoloji Bölümü Yüksek Lisans öğrencisi Burak ÖZLÜ'ye;

Madden yanımda olması mümkün olmayan ancak manen hep yanımda hissettiğim rahmetli babam Nizamettin PİRİNÇÇİ ve hiçbir zaman desteklerini esirgemeyen annem İsmet PİRİNÇÇİ, eşim Pınar PİRİNÇÇİ, ocuklarım N. Muhammed PİRİNÇÇİ ve Z. Hilal PİRİNÇÇİ'ye

teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Sepet Tipi Ftalosiyanimler.....	2
2.2. Sepet Tipi Ftalosiyanimlerin Sentezi.....	3
2.3. Ftalosiyanimlerin Saflaştırılması.....	4
2.4. Sepet Tipi Ftalosiyanimlerin Karakterizasyonu.....	5
2.4.1 UV-vis Spektroskopisi.....	5
2.4.2 IR Spektroskopisi.....	8
2.4.3 ¹ H-NMR Spektroskopisi.....	8
2.4.4 Kütle Spektroskopisi.....	9
2.5. Sepet Tipi Ftalosiyanimler ve Uygulama Alanları.....	10
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	27
3.1. Kullanılan Cihazlar.....	27
3.2. Kimyasal Maddeler.....	27
3.3. Bileşiklerin Sentezi.....	27
3.3.1 Tiyadiazol Sübstitüe Ftalonitril Türevi, 1 ,.....	27
3.3.2 Tiyadiazol Sübstitüe Sepet Tipi Metalsiz Ftalosiyanim, 2 ,.....	28
3.3.3 Tiyadiazol Sübstitüe Sepet Tipi Rutenyum Ftalosiyanim, 3 ,.....	29
3.3.4 Tiyadiazol Sübstitüe Sepet Tipi Çinko Ftalosiyanim, 4 ,.....	30

4	SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1.	Tiyadiazol Sübstitüe Ftalonitril Türevinin Sentezi, 1 ,.....	31
4.2.	Tiyadiazol Sübstitüe Sepet Tipi Metalsiz Ftalosiyanın Sentezi, 2 ,.....	33
4.3.	Tiyadiazol Sübstitüe Sepet Tipi Rutenyum Ftalosiyanın Sentezi, 3 ,...	37
4.4.	Tiyadiazol Sübstitüe Sepet Tipi ÇinkoFtalosiyanın Sentezi, 4 ,.....	40
5	KAYNAKLAR.....	44
	ÖZGEÇMİŞ.....	51



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1.	Ftalosiyanınların genel sentez yöntemleri.....	3
Şekil 2.2.	Ftalosiyanınların UV- <i>vis</i> Spektrumlarında Q ve B bandı Geçişleri.....	5
Şekil 2.3.	1,4-(C ₆ H ₁₃) ₈ NiPc ve 1,4-(C ₆ H ₁₃) ₈ H ₂ Pc'ye ait karakteristik UV- <i>vis</i> spektrumları.....	6
Şekil 2.4.	Dört kaliks[4]aren köprülü sepet tipi metalli ftalosiyanınların karakteristik UV/ <i>vis</i> spektrumları.....	7
Şekil 2.5.	Dört kaliks[4]aren köprülü sepet tipi metallsiz ftalosiyanınların karakteristik UV/ <i>vis</i> spektrumları.....	7
Şekil 2.6.	Sepet tipi çinko ftalosiyanınların MALDI-TOF kütle spektrumu.....	9
Şekil 4.1.	1 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	31
Şekil 4.2.	1 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	32
Şekil 4.3.	1 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 4.4.	LiPc UV- <i>vis</i> spektrumu.....	34
Şekil 4.5.	2 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	35
Şekil 4.6.	2 bileşiğinin UV- <i>vis</i> spektrumu.....	36
Şekil 4.7.	2 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	37
Şekil 4.8.	3 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	38
Şekil 4.9.	3 bileşiğinin UV- <i>vis</i> spektrumu.....	39
Şekil 4.10.	3 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 4.11.	4 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.12.	4 bileşiğinin UV- <i>vis</i> spektrumu.....	42
Şekil 4.13.	4 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	43

SİMGELER VE KISALTMALAR

s	Keskin
m	Orta şiddet
s	Singlet
m	Multiplet
br	Geniş
cm ⁻¹	Dalga sayısı
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undec-7-ene
DMF	N-N-Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
EI-MS	Elektron Impact Kütle Spektroskopisi
ESI	Elektrosprey İyonlaşması
EtOH	Etanol
FAB	Hızlı atom bombardımanı
FT-IR	Fourier Dönüştümlü Kızılötesi Spektroskopisi
H ₂ Pc	Metalsiz ftalosiyanin
HDFID	Heptedekaflo-10-iyodododekan
HOMO	Dolu Olan En Yüksek Enerjili Molekül Orbitali
ITO	İndiyum- Kalay- oksit
LUMO	Boş Olan En Düşük Enerjili Molekül Orbitali
MALDI	Matriks Dolgulu Lazer Desorption İyonlaşması
MHz	Mega Hertz
mmol	Milimol
mL	Mililitre
MS	Kütle Spektroskopisi
m/Z	Kütle/Yük

nm	Nanometre
OFET	Organic Field-Effect Transistor (Organik Alan Etkili Transistör)
Pcs	Ftalosiyanimler
PDT	Fotodinamik Terapi
SB	Schottky Bariyer
SIMS	İkinci İyon Kütleye Spektroskopisi
TFA	Triflorik asit
TMS	Tetrametilsilan
UV-vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi



1. GİRİŞ

Ftalosiyanimler on yıllar boyunca hem farklı türevlerinin sentezi hem de farklı alanlarda kullanımı giderek artan makro moleküllerdendir [1-5]. Ftalosiyanimlerin periferel ve non-periferel konumlarında alkil, aril gibi birçok farklı grup kullanılarak, metallsiz ve periyodik tablodaki birçok metalle mononükleer, polinükleer, sepet türü sayısız türevleri sentezlenmiştir [6-10]. Ftalosiyanimler, uygulamada yüksek teknolojiden, sağlık alanına kadar birçok farklı alanda; örneğin gaz sensörü [1,11,12], güneş pili [13,14], sıvı kristal [2,15], non-linear optik malzemelerde [16,17], katalizör [2,5,18], fotodinamik kanser tedavisi [19-21], elektro katalitik [22] gibi, kullanılmaktadır.

İlk sepet tipi ftalosiyanim Tomilova ve arkadaşları tarafından 2002 yılında sentezlenmiştir [23,24]. O günden bugüne aren, naftalin, kumarin, pentaeritritol gibi farklı köprü gruplar içeren sepet tipi ftalosiyanim türevlerinin sayısı giderek artmış ve elektrokatalitik [22], elektrokimyasal [25,27-29], fotodinamik kanser tedavisi [21,26], spektroeletrokimyasal [27], elektriksel [28,29], gaz sensör [29,30-33], gibi özellikleri incelenmiştir.

Tiyadiazol; beş üyeli, iki azot atomu ve bir kükürt içeren önemli heterosiklik bileşiklerdir. 1,3,4-tiyadiazol, halkasındaki hetero atomlar sebebiyle nispeten yüksek aromatikliğe ve nükleofilik duyarlılığa sahiptir ve bu durum tiyadiazolün birçok türevinin hazırlanmasını sağlamıştır. 1,3,4-tiyadiazol türevlerinin, ilaç, tarım ve malzeme kimyası gibi geniş uygulama alanı bulduğu görülmektedir. Örneğin antimikrobik, antitüberküloz, antioksidan, anti-inflamatuar, antidepresan, antihipertansif, antikanser ve antifungal etkilere sahiptir. 1,3,4-tiyadiazoller herbisitler, mantar öldürücüler, böcek öldürücü ilaçlar, bakterisitler ve hatta bitki büyüme düzenleyicileri olarak da kullanılmaktadır [34-43].

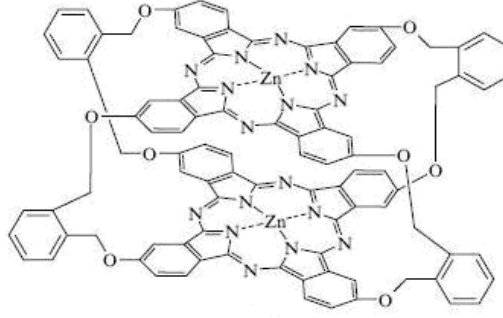
Köprü konumlarında tiyadiazol içeren yeni sepet tipi metallsiz, çinko ve rutenyum ftalosiyanimlerin sentezlenmesi ve karakterizasyonu, hem temel bilimlere hem de özellikle biyolojik aktivite gerektiren bazı uygulamalarda ve sensör, yarı iletken, güneş hücresi gibi teknolojik malzemelerin hazırlanmasına katkı sağlayacaktır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. SEPET TİPİ FTALOSİYANİNLER

Son zamanlarda, yeni bir ftalosiyanın sınıfı olarak sepet tipi ftalosiyanınlar görülmekte ve literatürde az sayıda çalışma olmasına rağmen çeşitli teknolojilerde önemli uygulama alanları bulmaktadır.

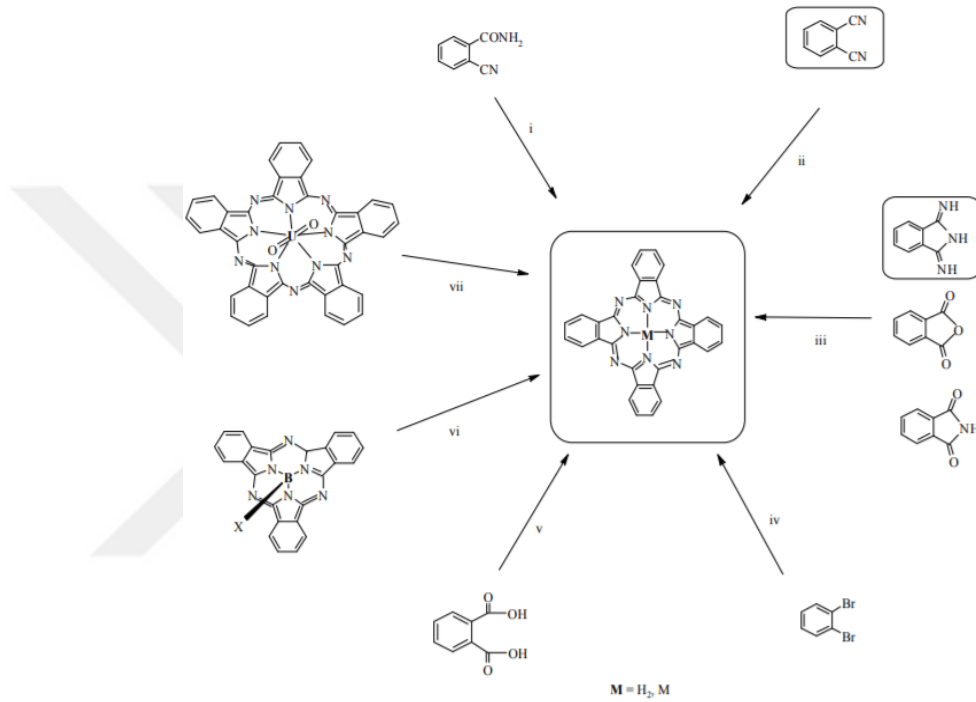
İlk sepet tipi ftalosiyanın, Tomilova ve arkadaşları tarafından 2002 yılında sentezlenmiştir. Bu yeni tip ftalosiyanın, iki ftalosiyanın monomerinin her biri benzen halkasının periferal konumları üzerinde, dört yüzlü olarak düzenlenmiş [1,2-bis(oksümetil)benzen] süstitüenti kullanılmıştır [23,24].



Sepet tipi ftalosiyanınlar, iki ftalosiyanın biriminin her bir benzen halkasının periferik pozisyonları üzerinden dört köprülü yapıya sahiptir. Karşılıklı konumlandırılmış ftalosiyanın halkaları ya da iki metal merkezi arasındaki güçlü etkileşim nedeniyle bu yeni bileşikler ilginç elektriksel, elektrokimyasal, gaz sensör ve optik özellikleri göstermektedir. Ftalosiyanınların elektronik ve diğer özellikleri süstitüentlerin periferal veya non-periferal pozisyonlarda yer almasına, metalin türüne ve çözücüyeye bağlı olarak değiştiği bilinmektedir.

2.2. Sepet Tipi Ftalosiyenin Sentezi

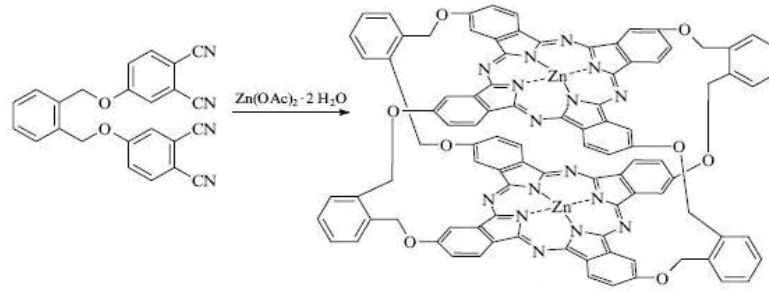
Aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi, o-siyanobenzamid, ftalik anhidrit, ftalimit, 1,2-dibromobenzen ve ftalik asit gibi bileşiklerden çıkılarak ftalosiyenin elde edilmektedir, ancak başlangıç maddesi olarak en yaygın kullanılanlar ftalonitril ve 1,3-diiminoizoidindoldür [1,44,45].



Şekil 2.1. Ftalosiyenin genel sentez yöntemleri (i: Metot A, EtOH/ Δ , Metot B, 1. Mg, Sb, MgO veya MgCO₃, 240 °C 2. H₂SO₄, ii: metal tuzu, çözücü, riflaks, iii: üre, metal tuzu, çözücü, riflaks, iv: CuCN, DMF, Δ , NH₄OH, v: NH₄Cl, üre, (NH₄)₂MoO₄, CuSO₄.5H₂O, Δ , vi: Diiminoizoidindol, 1-kloronaftalen, DMSO, Ar, Δ vii: Metal tuzu, çözücü, Δ)

Sepet tipi ftalosiyeninler için; uygun çözücü ortamında ftalosiyenin sentezi ve katı fazda ftalosiyenin sentezi olmak üzere iki sentez yöntemi kullanılmaktadır. İlk yayınlanan sepet tipi ftalosiyenin; 1,2-bis(3,4-disiyanofenoksimetil)benzen; çinko asetat ve DBU ile birlikte diklorbenzenin 14 saat boyunca argon atmosferi altında yüksek sıcaklıkta reaksiyona sokulmasıyla oldukça düşük (% 1,84) verimle elde edilmiştir [23].

Bir sonraki çalışmada ise, aynı sepet tipi ftalosiyanın için katı faz metodu ile çinko asetat miktarı 10 kat artırılarak karışımın 5 dakika boyunca 250 °C'de ısıtılmasıyla % 33 verimle sepet tipi ZnPc hazırlanmıştır [24].



2.3. Sepet Tipi Ftalosiyanınların Saflaştırılması

Süstitüe olmayan ftalosiyanın ve onların metal türevleri, süblimasyon metoduyla ve derişik sülfirik asitte çözüp, buzlu suda çöktürmeyle saflaştırılabilmektedir. Bu klasik saflaştırma metodları, ftalosiyanın bileşikleri yüksek sıcaklığa (550 °C) ve kuvvetli asitlere karşı dayanıklılık gösterdiklerinden bu bileşiklere uygulanabilir. Süstitüe ftalosiyanınlar için süstitüe gruplar arasındaki olası dipol etkileşimlerinden dolayı süblimasyon yöntemi uygun değildir [1].

Genel olarak süstitüe ftalosiyanınlar kromatografik yöntemler ve çözünlük farklarından yararlanılarak saflaştırılmaktadırlar [1].

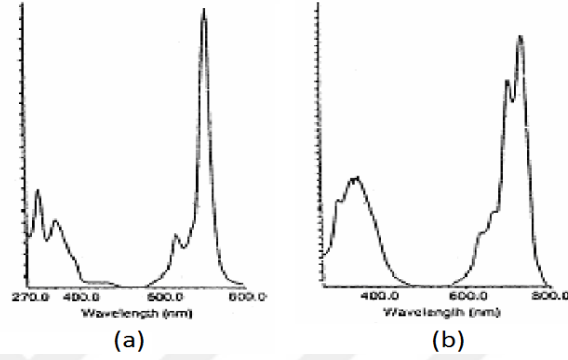
Sepet tipi ftalosiyanınların saflaştırılmasında ise;

a) Çözünlüğü az olan sepet tipi ftalosiyanınları çeşitli çözenlerle yıkayarak çözünen safsızlıkları uzaklaştırma,

b) Çözünmeyen safsızlıkları uzaklaştırmak için, çözünen süstitüe ftalosiyanınların ekstraksiyonu ve daha sonra çözücünün buharlaştırılması ya da yeniden kristallendirme,

c) Alümina ve silikajel gibi dolgu maddeleri üzerinde normal, flaş veya vakum yöntemleri kullanılarak kolon kromatografisi işlemleri uygulanmaktadır.

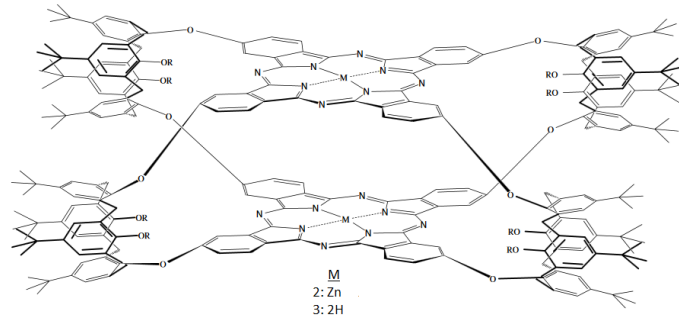
1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzil NiPc ve 1,4,8,11,15,18,22,25-oktahekzil H₂Pc'nin karakteristik çözelti absorpsiyon spektrumu Şekil 2.3. de görülmektedir [50]. Metalli ftalosiyaninde Q bandı bir omuz ile birlikte tek bir pik olarak gözlenirken (a), metalsiz ftalosiyaninin ise Q bandının ikiye bölündüğü (b) gözlenmektedir.

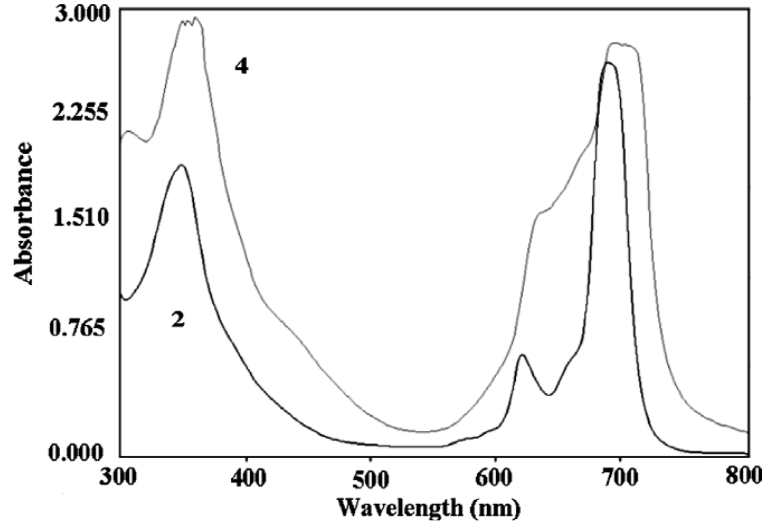


Şekil 2.3. 1,4-(C₆H₁₃)₈ NiPc ve 1,4-(C₆H₁₃)₈ H₂Pc'ye ait karakteristik UV-*vis* spektrumları [N. Yılmaz, 2011].

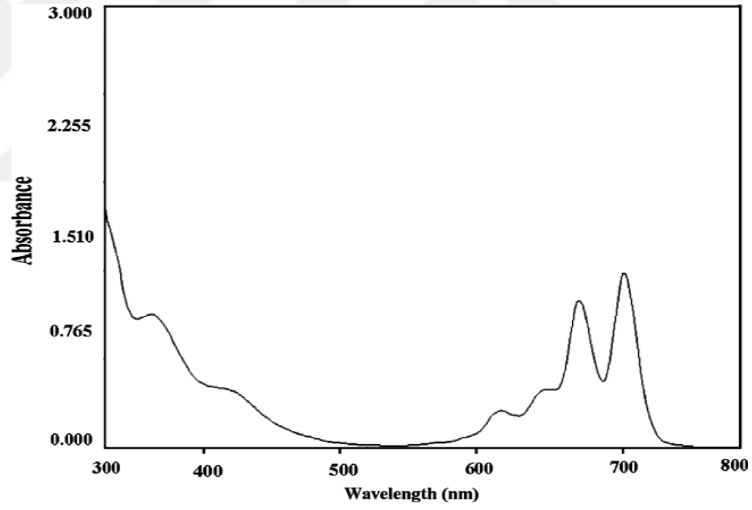
Sepet tipi ftalosiyaninlerin UV-*vis* spektrumlarında da Q ve B bandları gözlenmekte, ancak absorpsiyon piklerinin biraz daha yayvan olduğu görülmektedir [51].

Köprü konumlarında kaliks[4]aren bağlı sepet tipi metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin UV-*vis* spektrumları Şekil 2.4 ve Şekil 2.5 te görülmektedir.





Şekil 2.4. Dört kaliks[4]aren köprülü sepet tipi çinko ftalosiyanınların karakteristik UV/*vis* spektrumları [T. Ceyhan, 2007].



Şekil 2.5. Dört kaliks[4]aren köprülü sepet tipi metallsiz ftalosiyanınin karakteristik UV/*vis* spektrumları [T. Ceyhan, 2007].

Bu geçişler; çözücü cinsine, konsantrasyona, sübstitüentlere, metal iyonunun türüne, oksidasyon sayısına ve elektronik konfigürasyona göre farklılıklar gösterir.

2.4.2. IR Spektroskopisi

Ftalosiyeninlerin sentezinde genel olarak kullanılan ftalonitril türevlerinin infrared spektrumlarında yaklaşık 2300 cm^{-1} de CN titreşim bantları gözlenmektedir. Ancak ftalosiyenin türevleri hazırlandığında, bu piklerin yok olduğu görülmektedir [52].

Ftalosiyeninlerin FT-IR spektrumlarında gözlenen bandların sayısındaki fazlalık ve makro halkalı sistemin çok büyük olması, tüm bandların karakterize edilmesini güçleştirmektedir. Metalli ve metallsiz ftalosiyeninlerin IR spektrumları büyük benzerlik göstermektedir. Aradaki önemli farklardan biri ftalosiyenin iç kısmındaki -NH titreşimlerinden kaynaklanır. Metallsiz ftalosiyeninde 3280 cm^{-1} civarında zayıf -NH bandı görülmektedir. Bunlara ilave olarak periferik ve non-periferik konumlardaki süstitüentlere ait titreşim bantları gözlenebilmektedir [53].

2.4.3. $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopisi

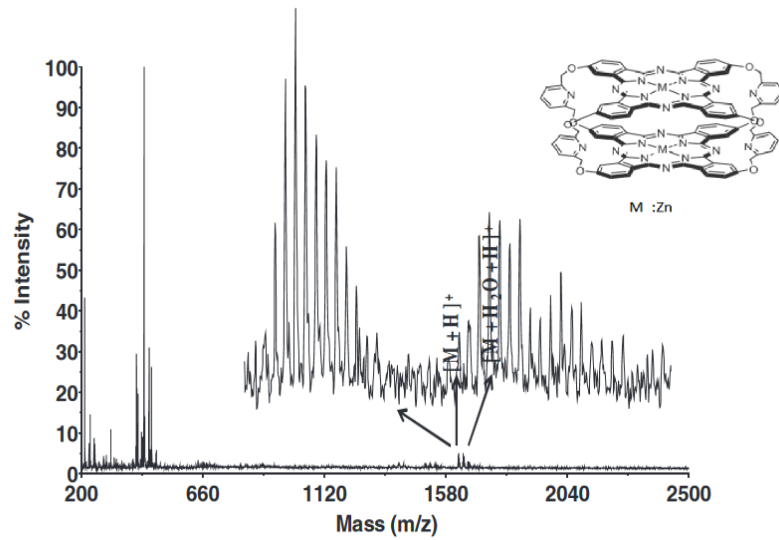
Çözünebilen ftalosiyeninlerin sentezi, NMR ölçümlerinin yapılabilmesini mümkün kılmıştır. Metallsiz ftalosiyeninlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda göze çarpan en ilginç özellik, 18π elektron sisteminin etkisiyle, ftalosiyenin çekirdeğindeki NH protonlarının TMS'den daha kuvvetli alan kaymasıdır [54].

Ftalosiyenin halkalarındaki proton pikleri, molekülün büyük olması ve agregasyondan dolayı yayvan olarak gözlenir. Aksiyel konumlara grup bağlanması ve periferik konumlarda hacimli grupların olması agregasyonu azaltırken, her iki halka proton piklerinin yayvanlaşması da azalır. Genel olarak ftalosiyeninlerin periferik ve non-periferik konumlarındaki alifatik gruplara ait proton pikleri gözlenmektedir [54,55].

2.4.4. Kütle Spektroskopisi

Kütle spektrumu temelde kütle/yük (m/z) oranlarına ayrılması istenen analitik olarak tayini yapılacak yapının, gaz iyonlarına dönüştürülmesi ile elde edilir. Kütle spektrumu (MS) bir molekülün direk mol kütesinin ölçülmesini sağlar. Analiz için gereken madde miktarı çok azdır. 1960'lerden 1980'lere kadar Elektron Impact yöntemi (EI-MS) kullanılmaktadır. Ancak EI-MS'in ftalosiyaninler için kullanımı sınırlıdır. Hızlı atom bombardımanı (FAB) ve ikincil iyon kütle spektrumu (SIMS) tekniklerinin gelişmesi ile durum değişmiştir. Birçok periferel ve aksiyel süstitüe olmuş ftalosiyaninler bu metodlar ile karakterize edilmektedir. Son zamanlarda elektrosprey iyonlaşma (ESI) ya da matriks dolgulu lazer desorpsiyon iyonlaşması (MALDI) gibi soft iyonlaşma teknikleri ftalosiyaninlerin analizine olanak sağlamıştır [56].

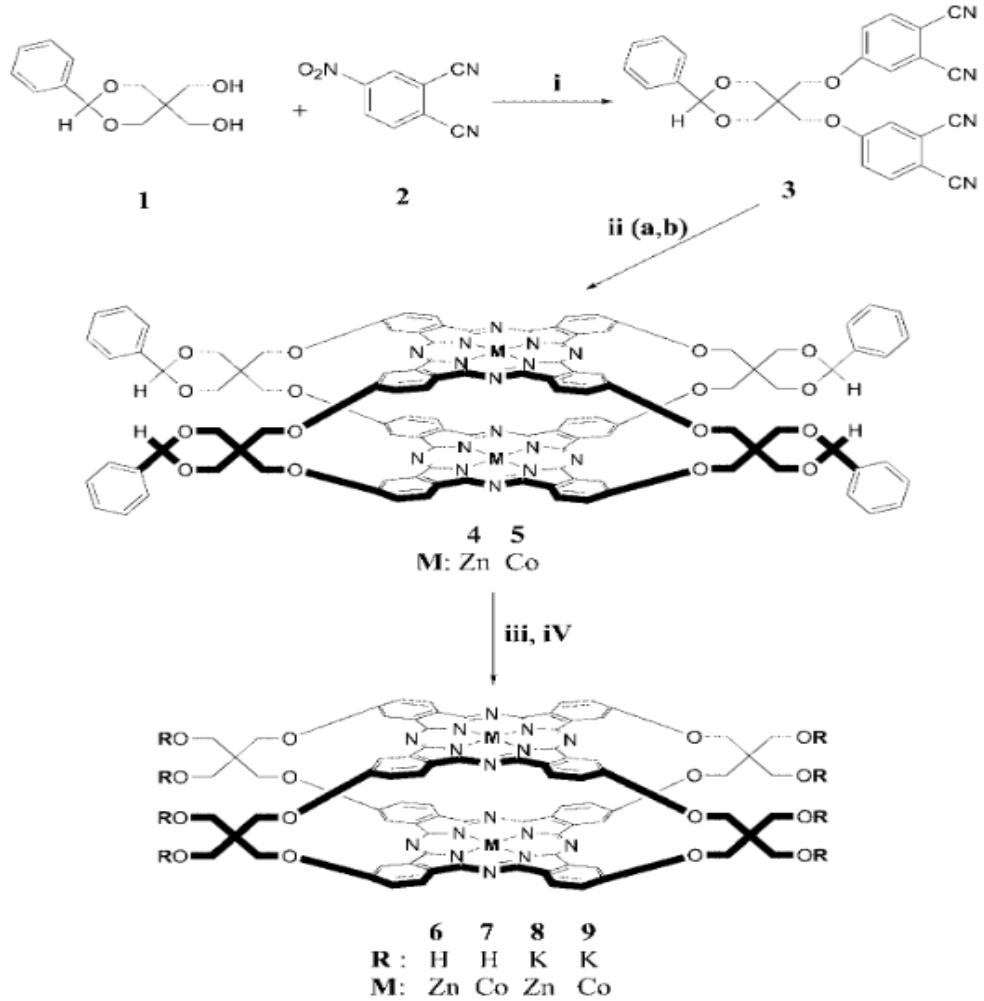
Şekil 2.6 da (Piridin-2,6-dimetiloksi)diftalonitril süstitüe sepet tipi çinko ftalosiyanininin kütle spektrumu görülmektedir.



Şekil 2.6. Sepet tipi çinko ftalosiyanininin MALDI-TOF kütle spektrumu [A. Yazıcı.,2013].

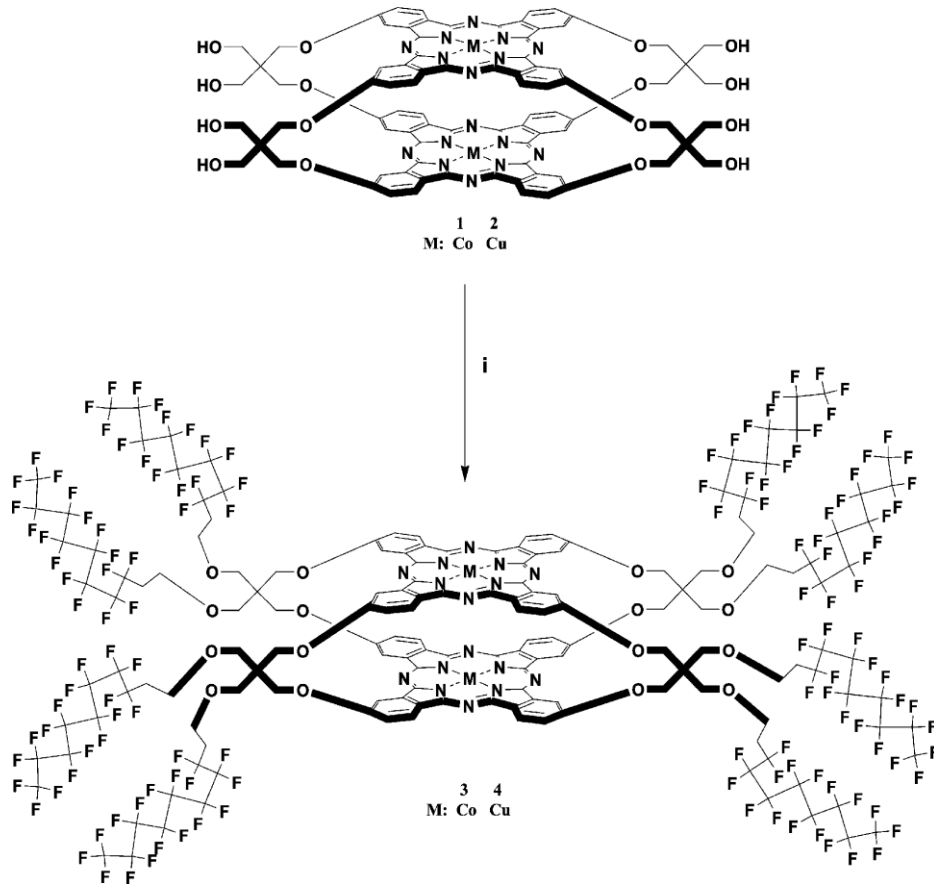
2.5. Sepet Tipi Ftalosiyeninler ve Uygulama Alanları

Bekaroğlu ve çalışma arkadaşları, dört pentaeritritol köprülü co-facial bis-metalloftalosiyenin sentezlemiş ve bileşiğin elektrokimyasal ve elektriksel özelliklerini incelemişlerdir [57].



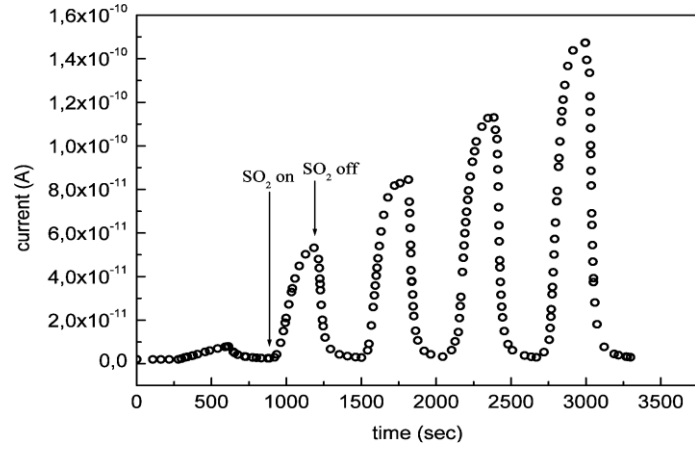
Hazırlanan bileşiklerin redoks özellikleri ve oksijen indirgenmesi için katalitik aktiviteleri incelenmiştir. Yapılan elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal ölçümler, bileşiklerdeki iki co-facial ftalosiyenin birimi arasındaki kuvvetli moleküller arası etkileşimlerin sonucu olarak oksijenin indirgenmesi için katalitik aktivite sergilediği tespit edilmiştir.

Heptadekaflorodesil sübstitüe bis-metalloftalosiyeninler BTMPcs (3 ve 4) heptadekafloro-10-iyododekan (HDFID) ve baz olarak NaH'ın DMF içerisinde, üzerinde sekiz hidroksi grubu barındıran dört pentaeritritol ile 120 °C'de reaksiyonu sonucu sentezlenmiştir [58].



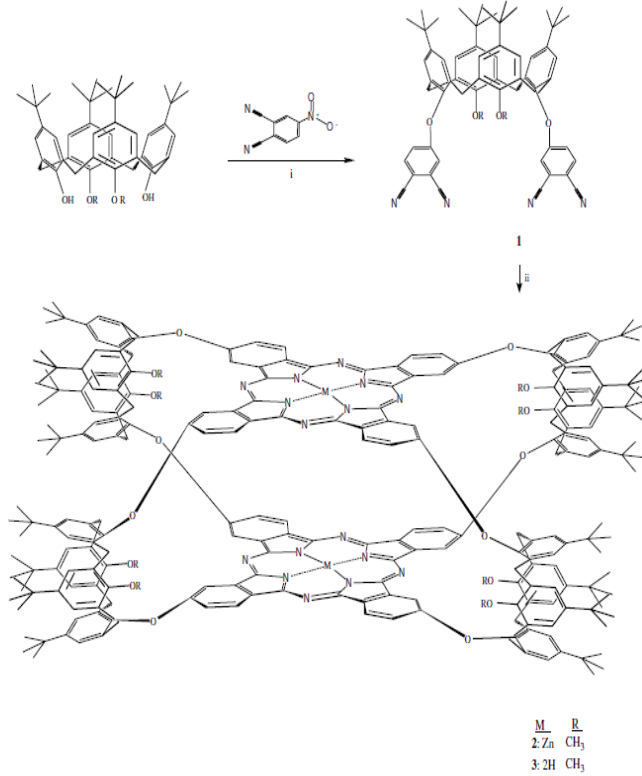
Hazırlanan bileşiklerin redoks özellikleri ve oksijen indirgenmesi için katalitik aktiviteleri incelenmiş; sepet tipi kobalt ftalosiyenin oksijen indirgemesi için çok iyi katalitik aktivite sergilediği tespit edilmiştir.

Ayrıca bu sepet tipi ftalosiyeninlerle hazırlanan filmlerin SO₂, CO₂, CO gazlarına ve bazı organik bileşiklerin buharlarına karşı sensör özellikleri incelenmiş. Oda sıcaklığında kobalt ftalosiyenin ile hazırlanan filmin düşük derişimler de bile SO₂ gazına çok yüksek tepki verdiği tespit edilmesine rağmen, çinko ftalosiyenin ile hazırlanan filmin aynı gazlara duyarlı olmadığı tespit edilmiştir.

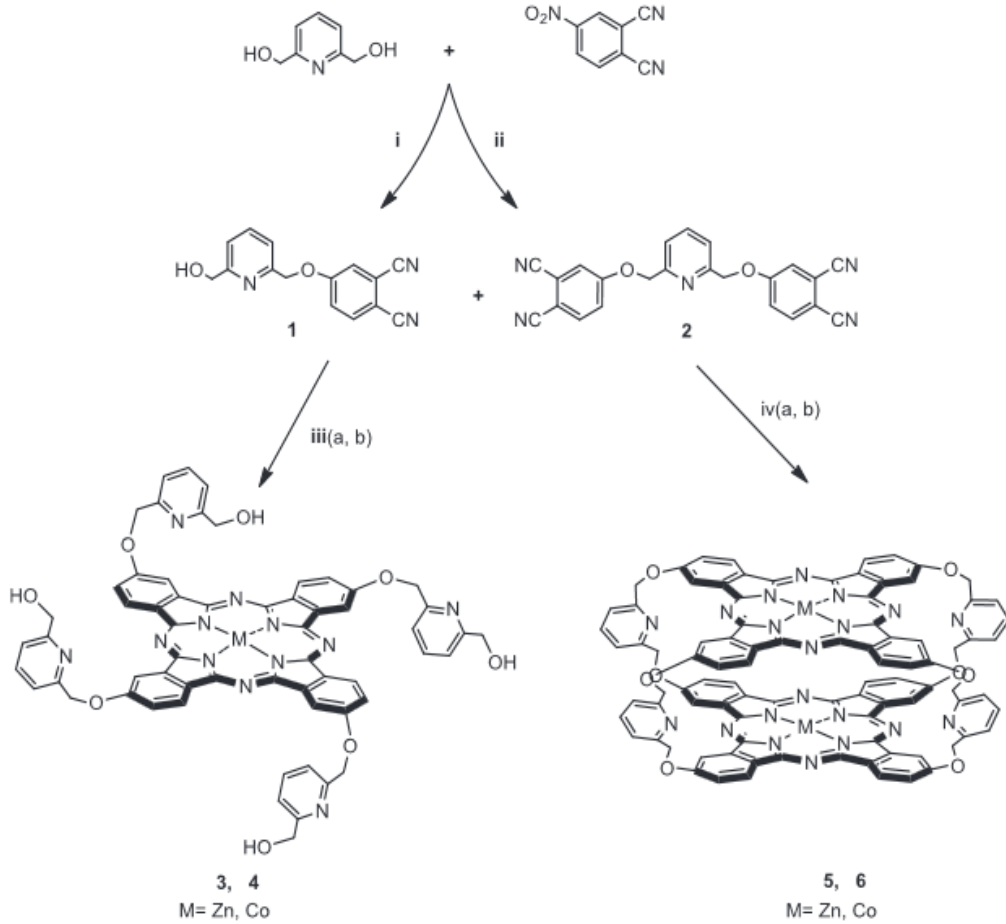


Oda sıcaklığında 50, 100, 150, 200 ve 250 ppm SO₂

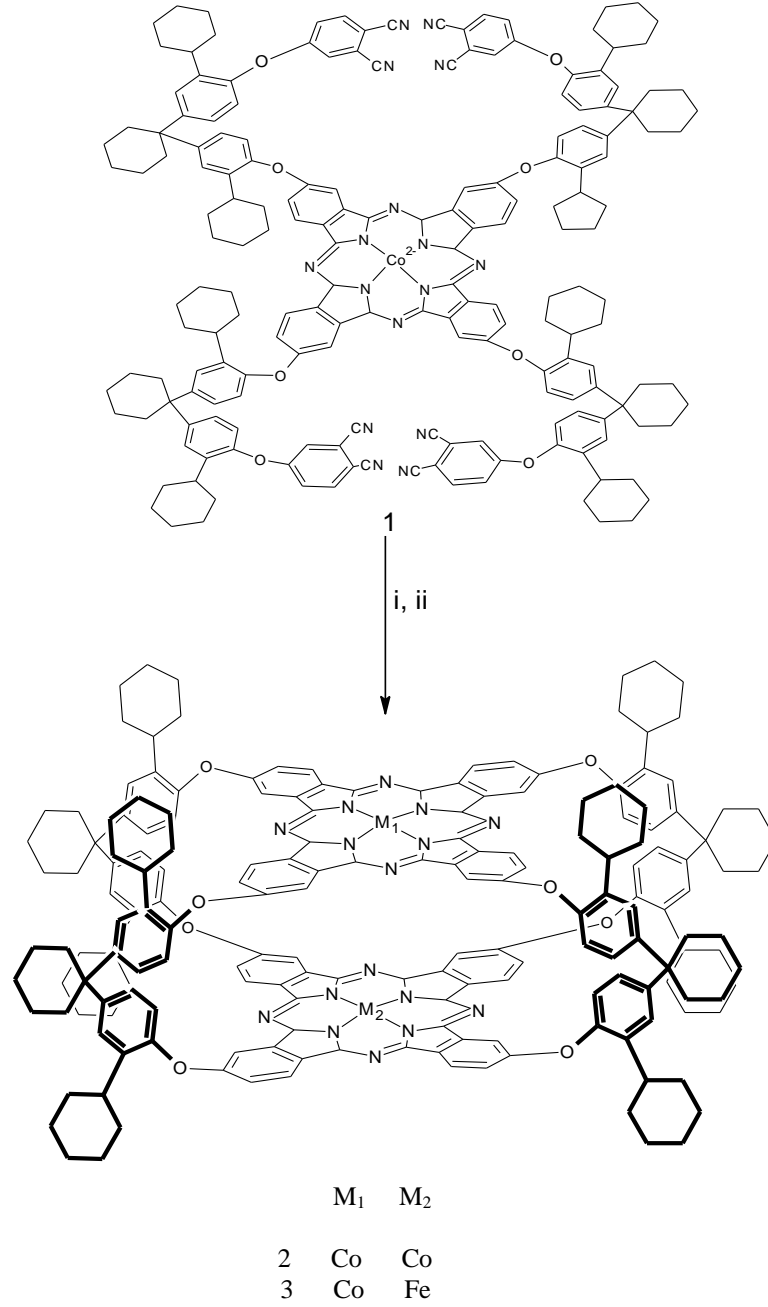
Köprü konumlarında dört kaliks[4]aren bulunan binükleer sepet tipi çinko(II) ftalosiyanın ve sepet tipi metallsiz ftalosiyanın % 55 verimle sentezlenmiş, mavi-yeşil renkli ürünün metanol, asetik asit, dimetilformamid, sıcak etanol ve sıcak dimetilsülfoksitte çözüldüğü tespit edilmiştir. Elde edilen bileşiğin; elektrik, elektrokimyasal ve gaz sensör özellikleri incelenmiş, oda sıcaklığında 50 ppm toluen buharına yüksek duyarlılık gösterdiği tespit edilmiştir [59].



Köprü konumlarında piridin-2,6-dimetiloksi bulunan sepet tipi ftalosiyanın sentezlemiş, elektriksel özelliklerini incelemişlerdir. Sepet tipi ftalosiyanın bileşiklerinin, monoftalosiyaninlere oranla daha iyi elektriksel özelliklere sahip olduğu gözlenmiştir [60].

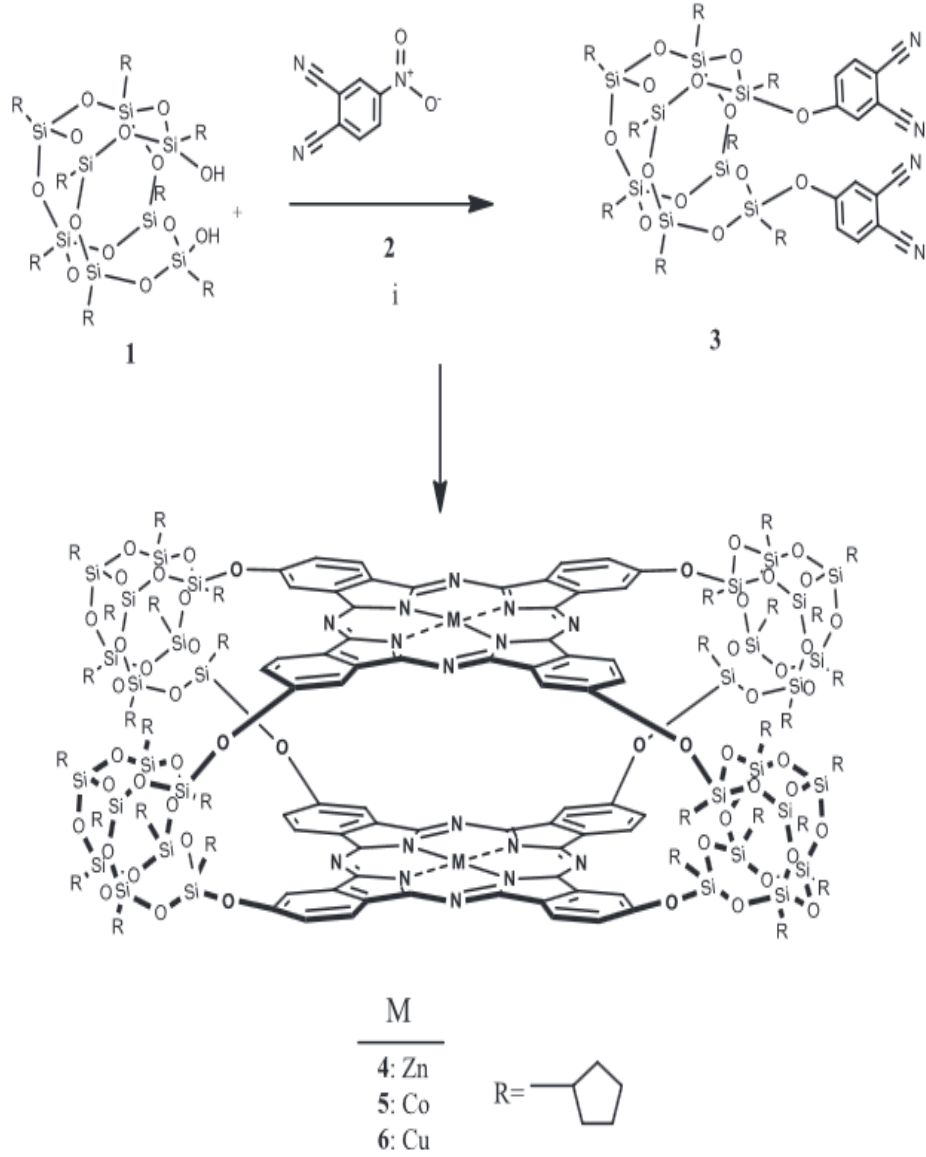


[2,10,16,24 – tetrakis - 4,4' – sikloheksilidenebis - (2-sikloheksifenoksiftalonitril) ftalosiyanatokobalt(II)]'den yola çıkarak yeni sepet tipi homodinükler Co(II)–Co(II) ftalosiyanın ve sepet tipi heterodinükler Co(II)–Fe(II) ftalosiyanın sentezlenmiş, elde edilen bileşiklerin kloroform, dimetilformamid, diklorometan ve tetrahidrofuranda çözündüğü tespit edilmiştir [61].



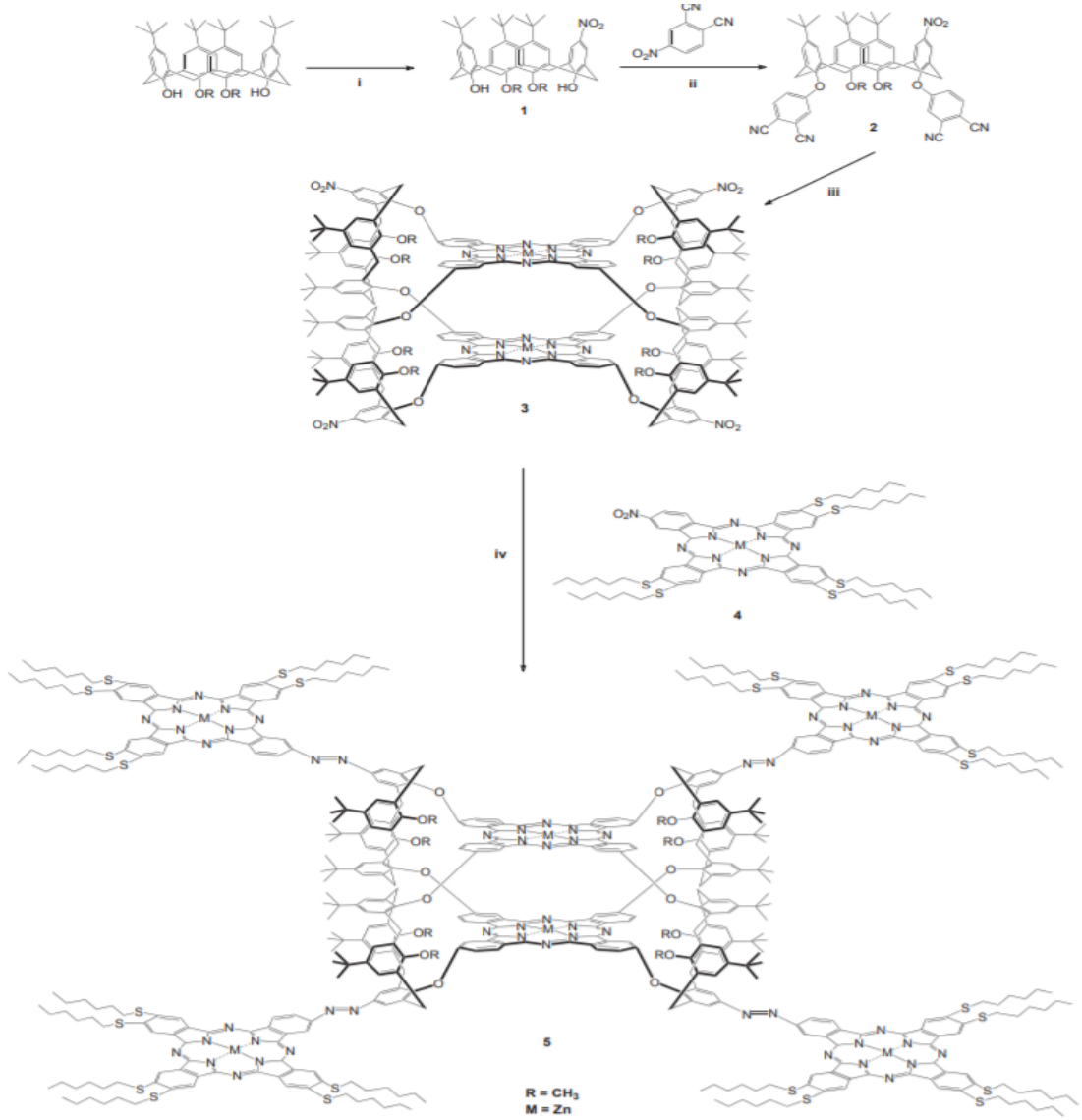
Bileşiklerin toluen, benzen, etanol ve metanol buharları için sensör özellikleri incelenmiş, alkol buharlarına kıyasla aromatik buharlara karşı daha hassas oldukları, düşük ve yüksek konsantrasyonlarda sepet tipi heterodinükleer Co(II)–Fe(II) ftalosiyanın bileşiminin toluen için çok iyi sensör özelliği gösterdiği tespit edilmiştir.

Dört siklopentildisilanoksi-POSS köprüli binükleer metalli ftalosiyaninler (M: Zn, Co, Cu) sentezlenmiş, oluşan bileşiklerin dimetilsülfoksit içinde ve sıcak dimetilformamid içinde çözüldüğü, sıcak aseton ve sıcak tetrahidrofuranda az çözüldüğü tespit edilmiştir [62].



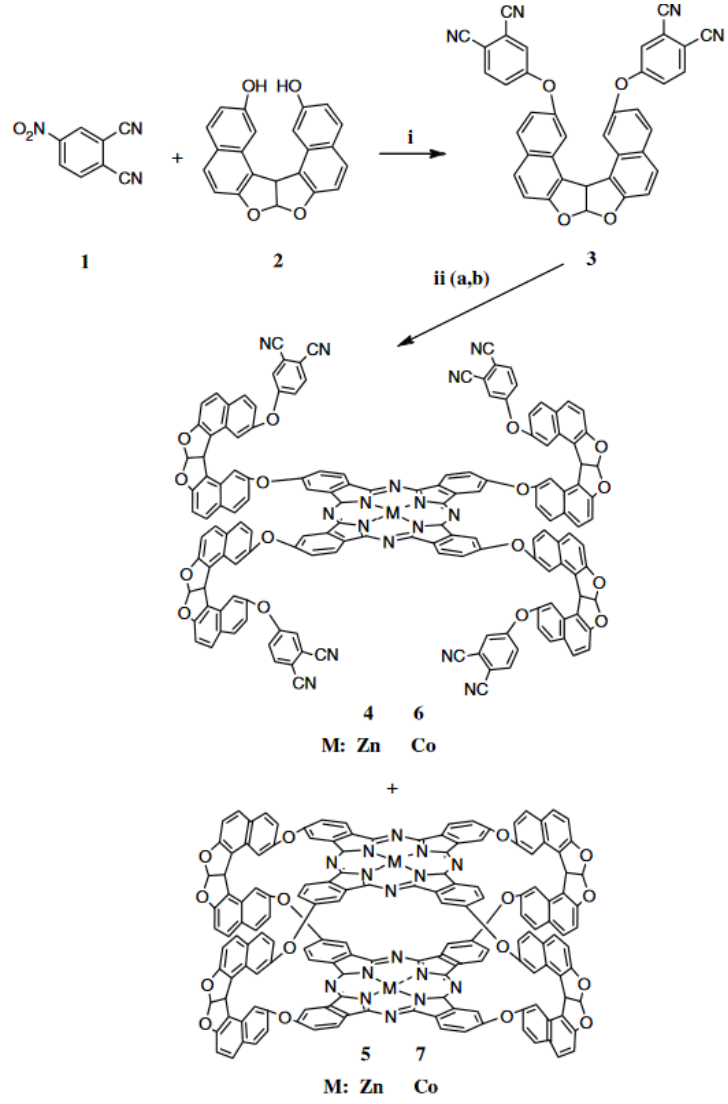
Bu bileşiklerin elektrokatalitik ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiş, redoks özellikleri ve oksijen indirgenmesi için katalitik aktiviteleri incelenmiştir.

Dört heksilaren ftalosiyanın süstitüe heksanükleer kaliks(4)aren köprülü sepet tipi ftalosiyanın sentezlenmiş, bileşiğin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal özellikleri de incelenmiştir. Ölçümler, ftalosiyanın halkaları arasındaki kuvvetli moleküller arası etkileşimlere bağlı olarak çeşitli oksidasyon ve indirgeme türlerinin oluşumunu göstermiştir [63].

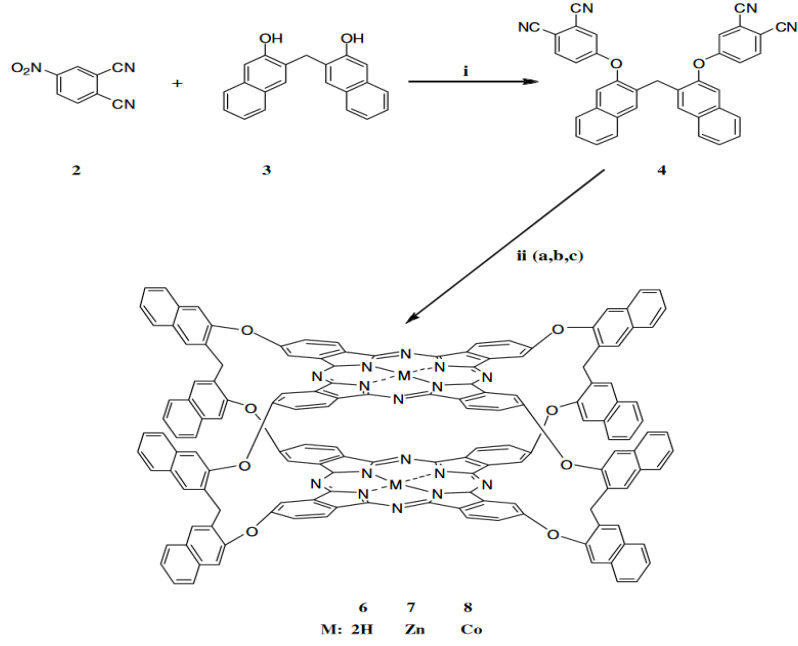


Sentezlenen sepet tipi ftalosiyanınle hazırlanan filmlerin ksilen buharlarına karşı sensör özellikleri incelenmiş, oda sıcaklığında çinko ftalosiyanın ile hazırlanan filmin ksilen gazına yüksek tepki verdiği tespit edilmiştir.

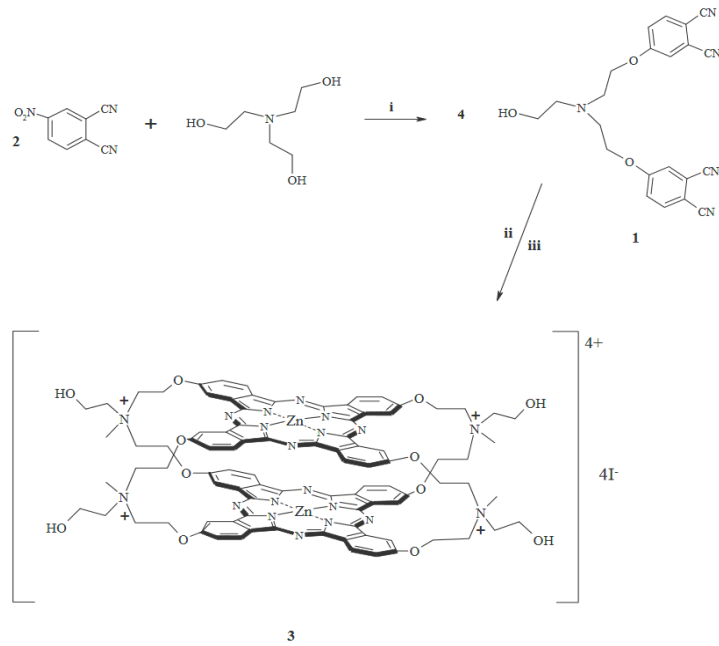
Periferal konumlarda asit tiyoheksil sübtitüe, çinko ve kobalt mononükleer ftalosiyanın ile sepet tipi çinko ve kobalt ftalosiyanınler sentezlenmiş, oluşan bileşğin kloroform, tetrahidrofuran, dimetilformamid ve dimetilsülfoksitte çözündüğü tespit edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin elektrokimyasal ve elektriksel özellikleri incelenmiş, ölçümler ftalosiyanın halkaları arasındaki kuvvetli moleküller arası etkileşimlere bağlı olarak çeşitli oksidasyon ve indirgeme türlerinin oluşumunu göstermiştir [64].



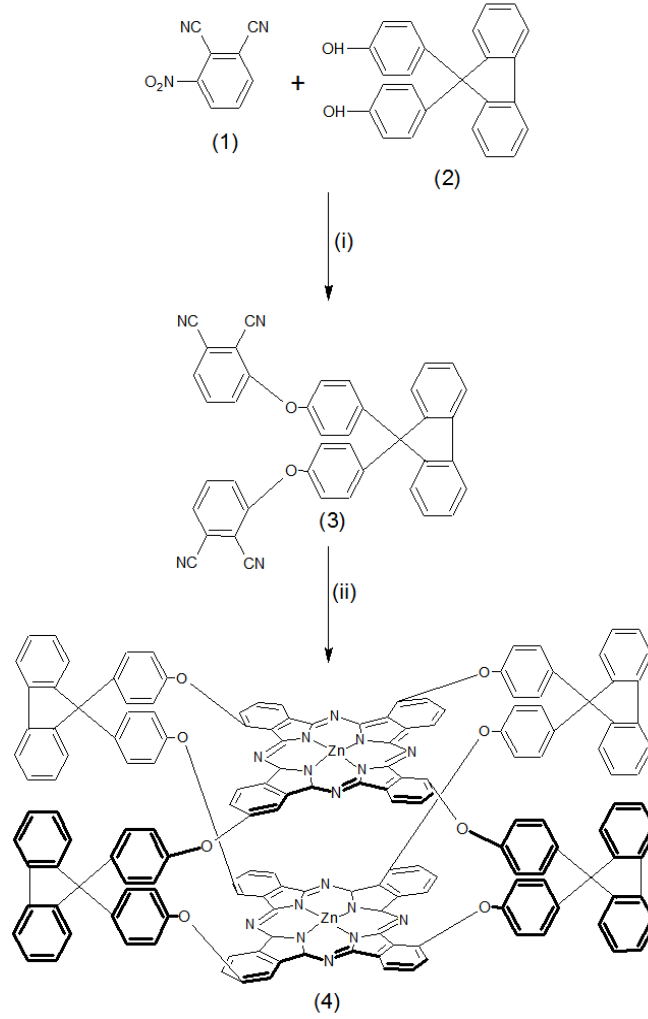
1,1'-metilendinaftalen-2-oksi köprülü sepet tipi metallsız, çinko ve kobalt ftalosiyanın türevleri sentezlemiş, bileşiğin kloroform, diklormetan, tetrahidrofur, dimetilformamid ve dimetilsülfoksitte çözüldüğü tespit edilmiştir. Elde edilen bileşiklerin gaz sensör, elektrokimyasal, spektroeletrokimyasal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir [65].



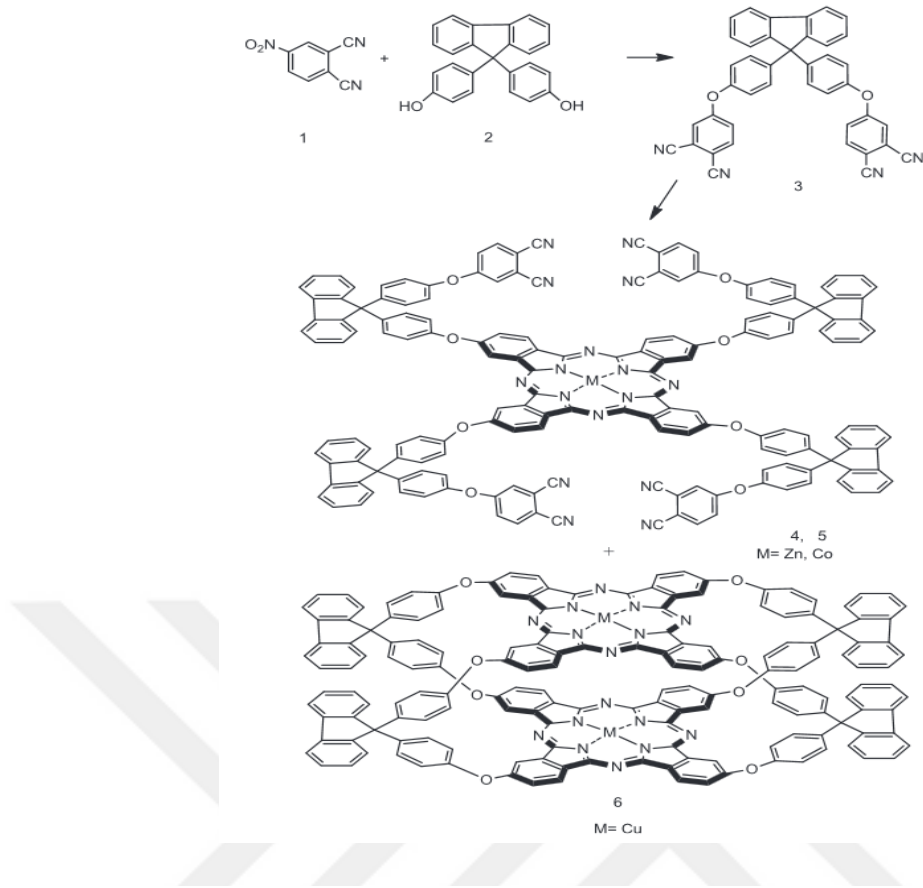
Yabaş ve çalışma arkadaşları tarafından ftalonitril türevi $Zn(OAc)_2$ varlığında tetramerizasyon ile çinko ftalosiyanın türevi % 18 verimle hazırlanmış, koyu yeşil renkli katının kloroform, tetrahidrofuran, dimetilformamid ve dimetilsülfoksitte çözündüğü tespit edilmiştir. MeI ile tepkimesi sonrası suda çözünebilir çinko ftalosiyanın türevi % 74 verimle hazırlanmış, DNA bağlama mekanizması ve bağlayıcının termodinamik özellikleri çalışılmıştır. Deneysel sonuçlar, interkalasyon yoluyla buzağı timus DNA'sına bağlandığını göstermiştir [66].



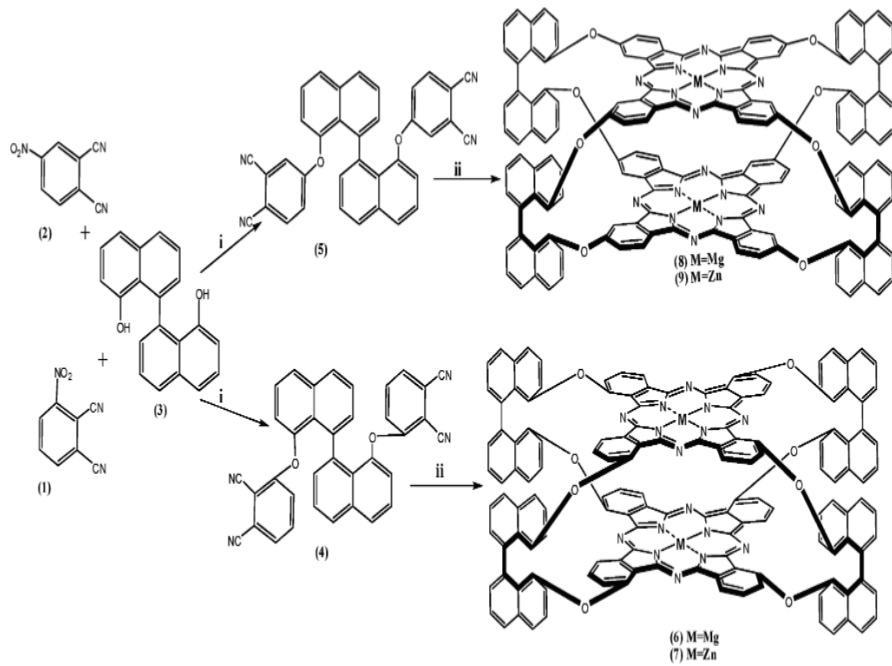
Canlıca ve çalışma arkadaşları non-periferal konumlarda dört 4,4'-(9H-floren-9,9-diil)difenoksi süstitüe sepet tipi Zn(II) ftalosiyanın sentezleyerek dielektrik ve fotofiziksel özellikleri üzerinde çalışmış, bu sepet tipi ftalosiyanın dielektrik davranışının ilk kez ITO / ZnPc / Au yapılarında incelenmiştir [67].



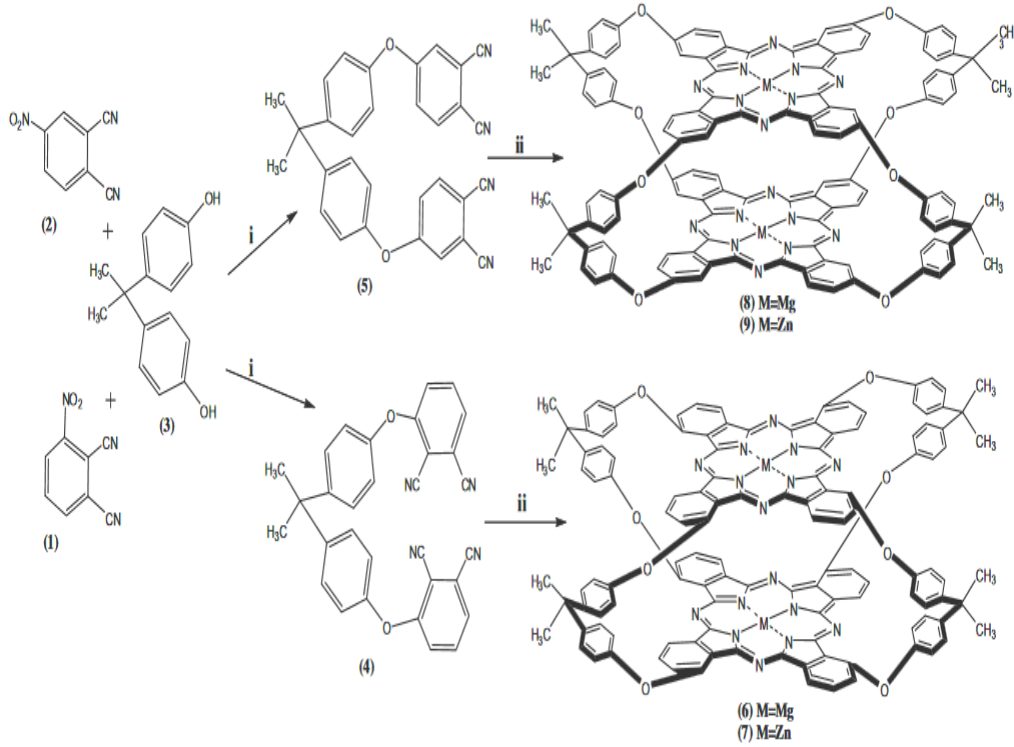
Periferal konumlarda dört 4,4'-(9H-floren-9,9-diil)difenoksi süstitüe ftalodinitril türevi ile mononükleer çinko ftalosiyanın (verim % 29), kobalt ftalosiyanın (verim % 48) ve sepet tipi homodinükleer bakır ftalosiyanınlar (verim % 43) sentezlenmiş, bu bileşiklerin elektrokimyasal ve elektriksel özellikleri incelenmiştir. Bu bileşikler dimetilformamid, tetrahidrofuran ve dimetilsülfoksitte çözünmektedir. Sepet tipi homodinükleer bakır ftalosiyanınin SO₂ gazı için sensör özelliği, yüksek duyarlılık, hızlı tekrarlanabilirlik özellikleri gösterdiği tespit edilmiştir [68].



Periferal ve non-periferal pozisyonlarda dört 4,4'-izopiridendioksifenoksi süstitüe yeni sepet tipi Zn(II) ve Mg(II) ftalosiyaninler sentezlenmiş, bu bileşiklerin kanser hastalığı için PDT açısından potansiyel taşıdığı belirtilmiştir [69,70].

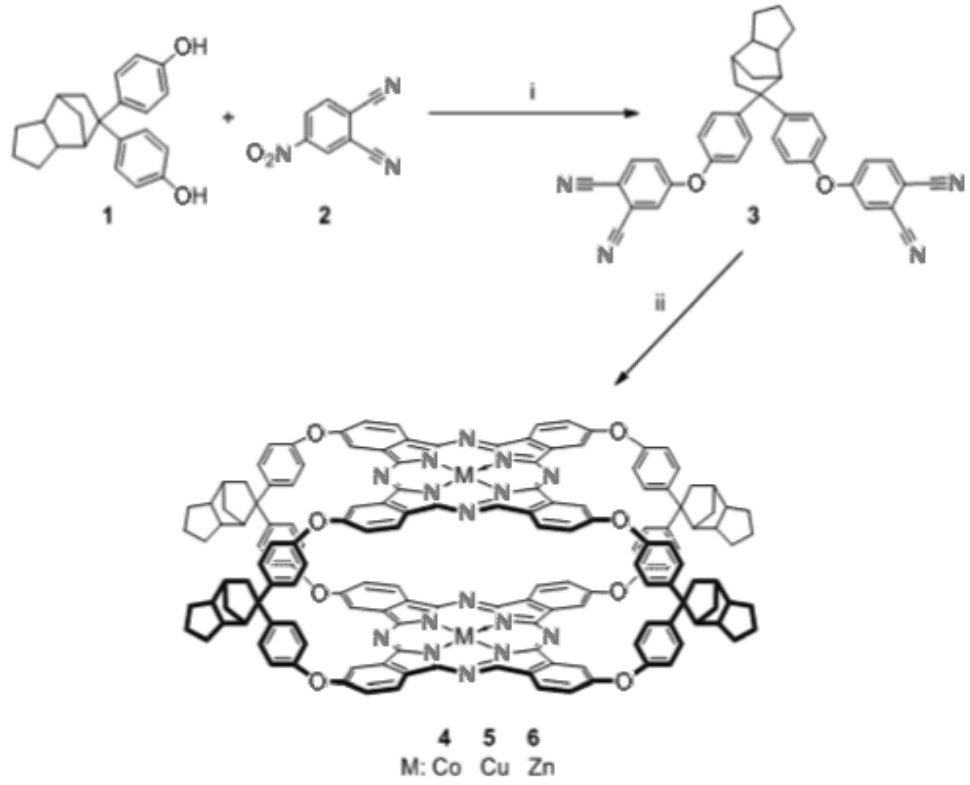


Periferal ve non-periferal konumlarda dört 4,4'-izopropiridendioksifenil süstitüe sepet tipi Zn (II) ve Mg (II) ftalosiyeninler sentezlenmiş, bu bileşiklerin kanser hastalığı için PDT açısından potansiyel taşıdıkların belirtilmiştir [71].

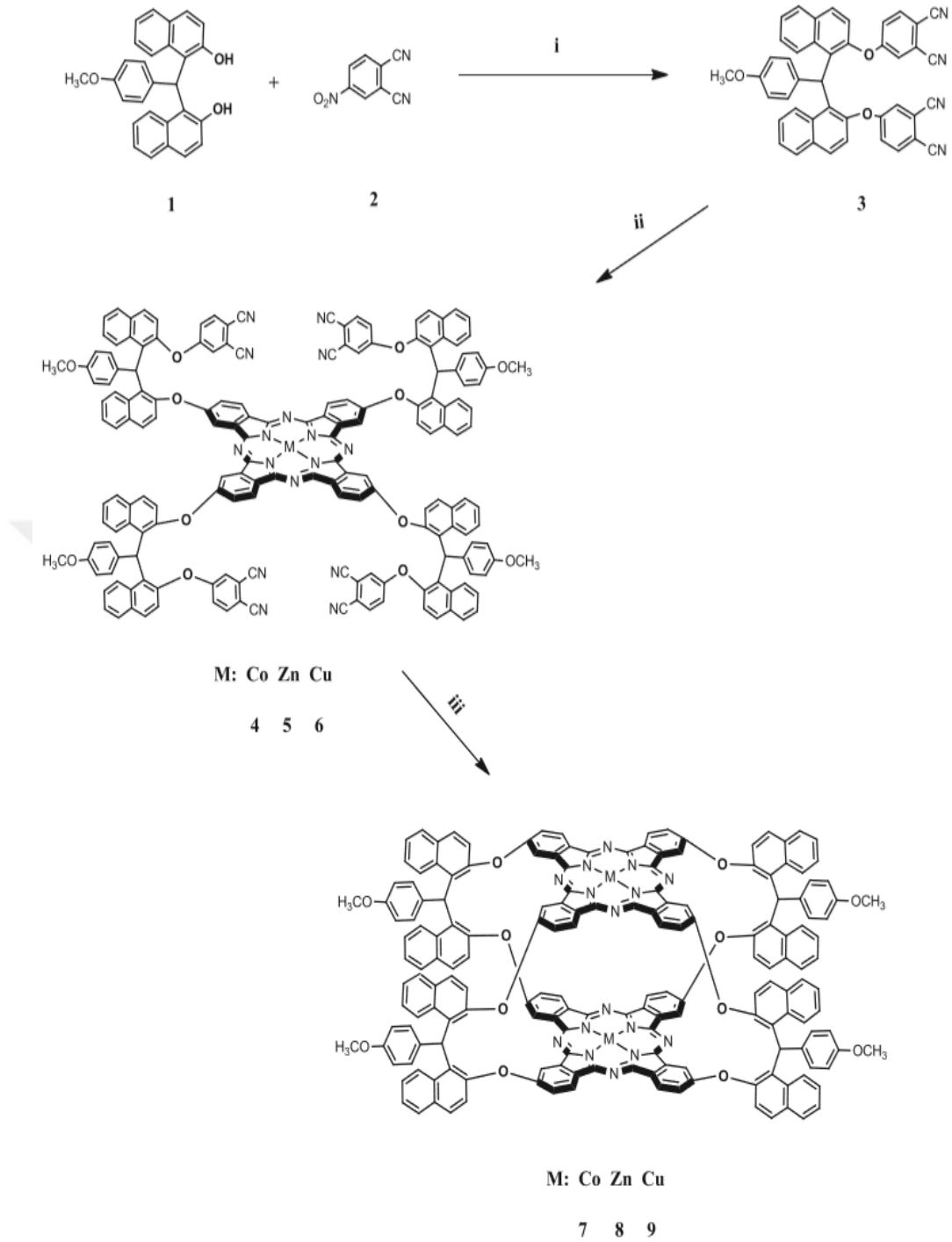


Ayrıca Magnezyum ftalosiyenin türevinin Ag / Pc / p-Si Schottky Bariyer (SB) diyot yapımında kullanılabilme özelliği incelenmiştir.

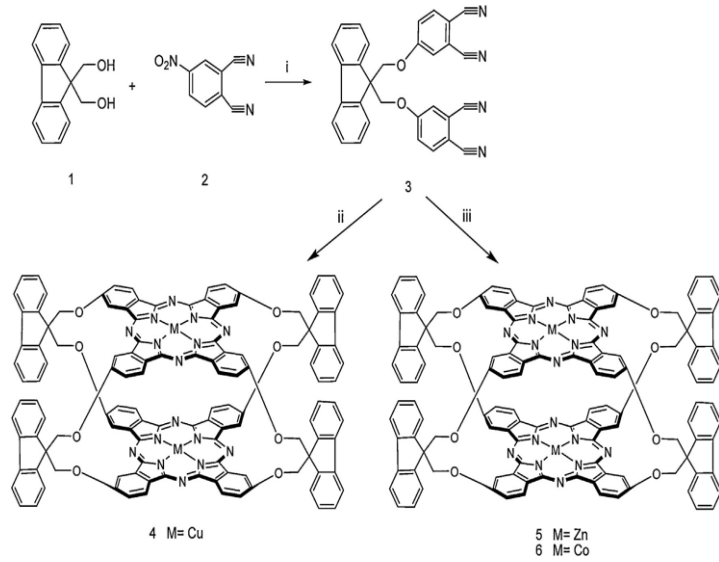
Şengül ve çalışma arkadaşları 4,4'-(oktahidro-4,7-metano-5H-ilidinden-5-ilidin)bisfenoksi, ftalonitril türevinin metal tuzları ile reaksiyonu sonucu yeni binükleer sepet tipi kobalt ftalosiyenin, bakır ftalosiyenin ve çinko ftalosiyeninler sentezlemiş ve bileşiklerin dielektrik özellikleri incelenmiştir. Sepet tipi kobalt ftalosiyenin, oksijenin indirgeme yönünden yüksek katalitik aktivite gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca, Au / 4 / p-Si kombinasyonunun yüksek dielektrik sabiti özelliği gösterdiği belirtilmiştir [72,73].



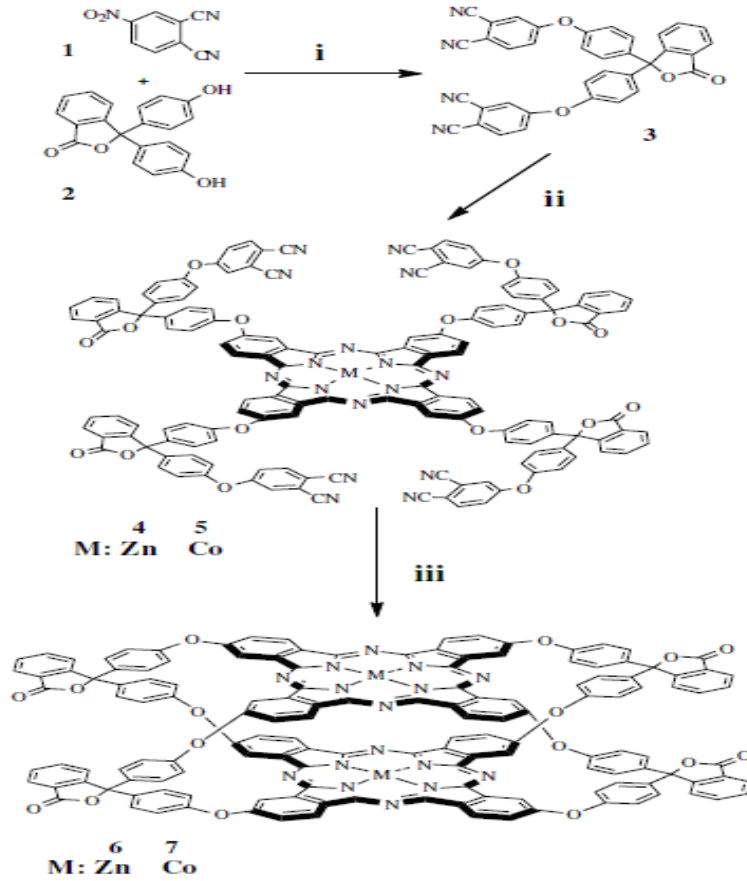
Bekaroğlu ve çalışma arkadaşları 1,1'-*p*-anisilidenbis(2-ftoksiftalonitril)'den yola çıkararak mono ve sepet tipi Co(II), Zn(II) ve Cu(II) metalloftalosiyanimler sentezlemişlerdir. Elde edilen bu bileşikler, tetrahidrofuran, aseton, diklorometan, metanol, dimetilsulfoksit, kloroform ve dimetilformamid gibi çeşitli özucülerde çözünmektedir. Dinükleer sepet tipi metalloftalosiyanimler organik alan etkili transistörlerinin (Organic Field-Effeckt Transistor) (OFET) performansları, mononükleer benzerlerinininkilerle karşılaştırılmıştır. En iyi sonuçlar dinükleer bakır ftalosiyanim ile elde edilmiştir. Sonuç olarak, sepet tipi filmlerin, özellikle de bakır ftalosiyanimin OFET'lerin üretimi için umut verici materyaller olduğunu göstermektedir [74].



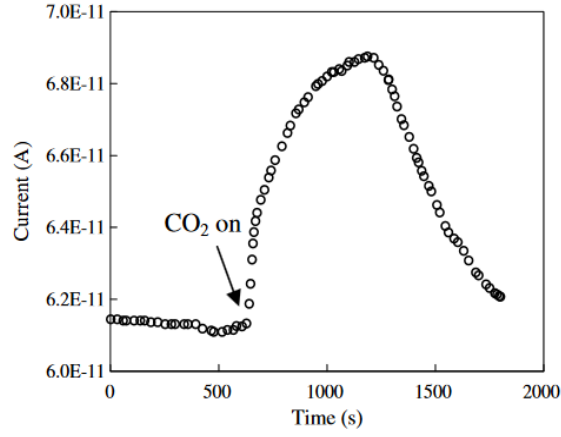
4,4'-(9H-floren-9-il-dimetoksi)diftalonitril süstitüe homodinükleer sepet tipi Cu(II)-Cu(II) ftalosiyanın, Zn(II)-Zn(II) ftalosiyanın ve Co(II)-Co(II) ftalosiyanınlar sentezlenmiş, bu bileşiklerden Co(II)-Co(II) ftalosiyanınin toluen, aseton ve kloroform buharlarına karşı iyi sensör özelliği gösterdiği belirlenmiştir [75].



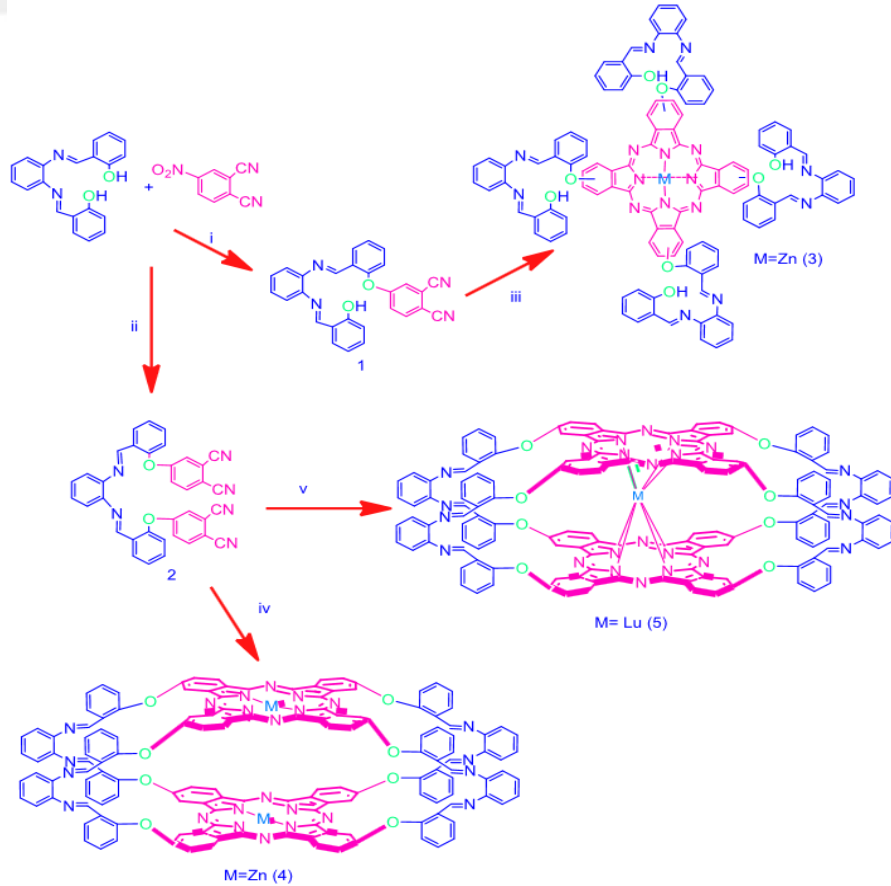
Yeni mono metalo [Zn(II) Bileşik 4 ve Co(II) Bileşik 5] ve sepet tipi veya co-facial bis-metallo Zn(II) ftalosiyanın ve Co(II) ftalosiyanın sentezlenmiştir [76].



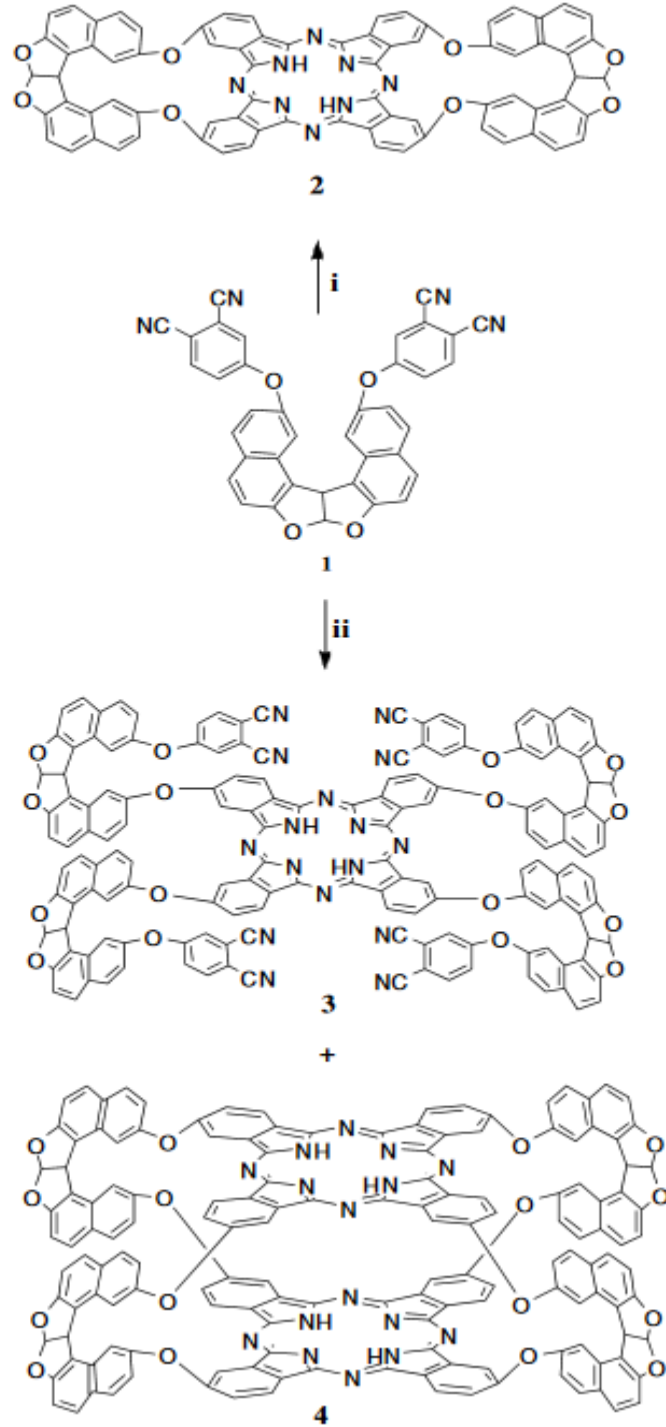
Sentezlenen bu bileşiklerin elektrokimyasal ve CO₂ sensör özellikleri incelenmiştir.



N-N'-bis(salisiliden)-1,2-fenilendiamin süstitüe mononükleer sandviç ve sepet tipi ftalosiyenin sentezlenmiş, sentezlenen ftalosiyanınların elektrokimyasal ve SO₂ algılama özellikleri incelenmiştir. Sepet tipi çinko ftalosiyanın ve sandviç tipi lütesyum ftalosiyanın ile kaplı filmlerin iletkenliğinde SO₂ gazının varlığına güçlü bir şekilde bağlı olduğunu göstermiştir [77].



Köprü pozisyonlarında [1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diil] bulunan sepet tipi ftalosiyanın sentezlenmiş, doğru akım ve alternatif akım elektriksel özellikleri incelenmiştir [78].



3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar

¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları 400 MHz BRUKER spektrometresinde ve oda sıcaklığında alındı. Kimyasal kaymalar ppm olarak verildi. Infrared spektrumları, PerkinElmer Spektrum 100 spektrometresinde 400-4000 cm⁻¹ aralığında alındı. UV/*vis* spektrumları, SHIMADZU UV/*vis* ve OCEAN OPTICS HR4000CG-UV-NIR/UV-*vis* spektrometrelerinde alındı.

3.2. Kimyasal Maddeler

4-Nitroftalonitril [79] ile [RuCl₂(DMSO)₄] [80] literatürdeki yöntemlere göre sentezlendi.

3.3. Bileşiklerin Sentezi

Tüm reaksiyonlar argon atmosferinde gerçekleştirildi. Reaksiyonlar aksi belirtilmedikçe, vidalı kapaklı, teflon musluklu, basınca ve ısıya dayanıklı şilenk kullanılarak gerçekleştirildi. Çözücüler uygun moleküler eleklerle veya literatürdeki uygun yöntemle [81] kurutulup kullanıldı.

3.3.1. Tiyadiazol Sübstitüe Ftalonitril Türevi, 1,

1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol (0,37 g 2,47 mmol) ve 4-nitroftalonitril (1,28 g 7,39 mmol)'in 50 mL DMF'deki çözeltisi oda sıcaklığında 20 dakika karıştırıldı. Oluşan kırmızı çözeltiye K₂CO₃ (2,04 g 14,76 mmol) 15 dakika aralıklarla 3 saatte eklendi. Oluşan koyu kırmızı karışım 80 °C de 5 gün ısıtıldı. Koyu kırmızı karışım 400 mL buzlu suya döküldü ve katı süzüldü. Elde edilen katı ürün sırasıyla 3x50 mL su, 3x5 mL aseton ile yıkandı ve havada kurutuldu. Açık sarı katı alkolde, THF'de ve asetonda az, DMF'de ve DMSO'da çözünüyor. Verim: 257 mg (% 26)

Karakterizasyon



(402,498 g mol⁻¹)

¹H-NMR: (400.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, δ ppm)

7.73 ppm (dxd ,1H), 8.06 ppm (d, 1H), 8.25 ppm (d, 1H)

¹³C-NMR: (100.613 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, δ ppm)

111.09, 115.75, 116.19, 117.58, 125.20, 125.24, 137.08, 158.92 ppm.

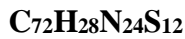
IR: (ATR)

3075, 2234, 1588, 1569, 1485, 1418, 1331, 1279, 1265, 1203, 1093, 968, 905, 851, 721, 613, 527 cm⁻¹.

3.3.2. Tiyadiazol Süstitüe Sepet Tipi Metalsiz Ftalosiyenin, 2,

Tiyadiazol süstitüe ftalonitril türevinin, **1**, (0,4 g 0,99 mmol) 2 mL Pentanolde oluşan sarı süspansiyona Lityum metali (0,002 g 0,26 mmol) eklendi. Bu karışım 190 °C de 25 dakika ısıtıldı. Oluşan koyu yeşil süspansiyon (DMF’de UV-*vis* spekturumu ölçüldü) 5 mL DMF’de çözüldü ve üzerine 1 ml derişik CH₃COOH eklendi, 15 dakika oda sıcaklığında karıştırıldı. Hidrolizin tamamlanması UV-*vis* ile takip edildi. Bu karışıma 20 mL alkol eklendi ve oluşan katı santrifüj ile ayrıldı. Katı sırasıyla 2x10 mL alkol, 10 mL su, 10 mL metanol ile yıkandı ve havada kurutuldu. Katı DMF ve DMSO’da çözüyor. Verim: 124 mg (% 31)

Karakterizasyon



(1614,024 g mol⁻¹)

¹H-NMR: (400.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, δ ppm)

6,87 – 8,16 ppm aralığında Pc halkalarına ait protonlar yayvan olarak gözlenmiştir.

IR: (ATR)

1578, 1412, 1226, 1092, 872, 712, 684 cm⁻¹.

UV-vis: (DMSO-d₆, λ_{Max} / nm)

696.52 (0.799), 667.43 (0.804), 642.07 (0.534), 610.45 (0.379), 379.65 (0.990), 378.06 (0.997) nm.

3.3.3. Tiyadiazol Süstitüe Sepet Tipi Rutenyum Ftalosiyanın, 3,

Tiyadiazol süstitüe ftalonitril türevi, **1**, (0,2 g 0,49 mmol) ve [RuCl₂(DMSO)₄] (0,06 g 0.12 mmol) 3 mL kuru DMF'deki koyu sarı çözeltilisine 3 damla DBU eklendi ve 190 °C de 2 saat ısıtıldı. Oluşan koyu yeşil çözeltiliye 20 mL alkol ve 20 mL su eklendi. Oluşan katı santrifüj ile ayrıldı ve katı sırasıyla 10 mL su, 2x10 mL alkol, 3x10 mL sıcak aseton ile yıkandı ve katı havada kurutuldu. Katı DMF ve DMSO'da çözünüyor. Verim:112 mg (% 42)

Karakterizasyon

C₈₀H₄₈N₂₄S₁₆O₄Ru₂

(2124,708 gmol⁻¹)

¹H-NMR: (400.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, δ ppm)

7,59 – 8,29 ppm aralığında Pc halkalarına ait protonlar yayvan olarak gözlenmiştir.

IR: (ATR)

1572, 1435, 1245, 1087, 958, 873, 713, 523 cm⁻¹.

UV-vis: (DMSO-d₆, λ_{Max} / nm)

629.49 (0.337), 578.96 (0.247), 357.62 (0.545) nm.

3.3.4. Tiyadiazol Sübstitüe Sepet Tipi Çinko Ftalosiyanın, 4,

Tiyadiazol sübstitüe ftalonitril türevi (0,2 g 0,49 mmol) ve Zn(OAc)₂ (0,016 g 0,09 mmol) 3 mL kuru DMF'deki koyu sarı karışımına 3 damla DBU eklendi ve 180 °C de 3 saat ısıtıldı. Koyu yeşil çözeltiliye 20 mL alkol ve 20 mL su eklendi. Oluşan katı santrifüj ile ayrıldı ve katı sırasıyla 10 mL su, 10 mL alkol 3x10 mL sıcak aseton ile yıkandı, havada kurutuldu. Koyu yeşil katı DMF ve DMSO'da çözünüyor. Verim: 38 mg (% 22)

Karakterizasyon

C₇₂H₂₄N₂₄S₁₂Zn₂
(1740,772 g mol⁻¹)

¹H-NMR: (400.13 MHz, DMSO-d₆, 25 °C, δ ppm)

7,49 – 8,21 ppm aralığında Pc halkalarına ait protonlar yayvan olarak gözlenmiştir.

IR: (ATR)

1592, 1572, 1416, 1279, 1249, 1091, 873, 713, 648, 524 cm⁻¹.

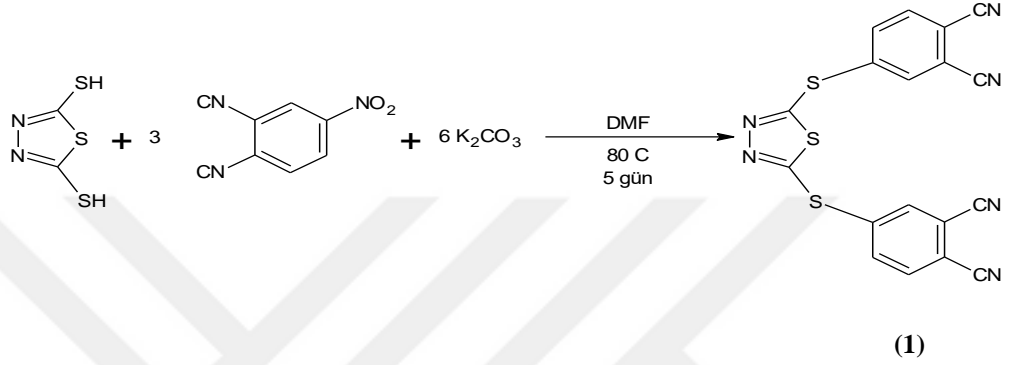
UV-vis: (DMSO-d₆, λ_{Max} / nm)

677.39 (1.772), 612.25 (0.615), 380.18 (1.495), 358.68 (1.337) nm.

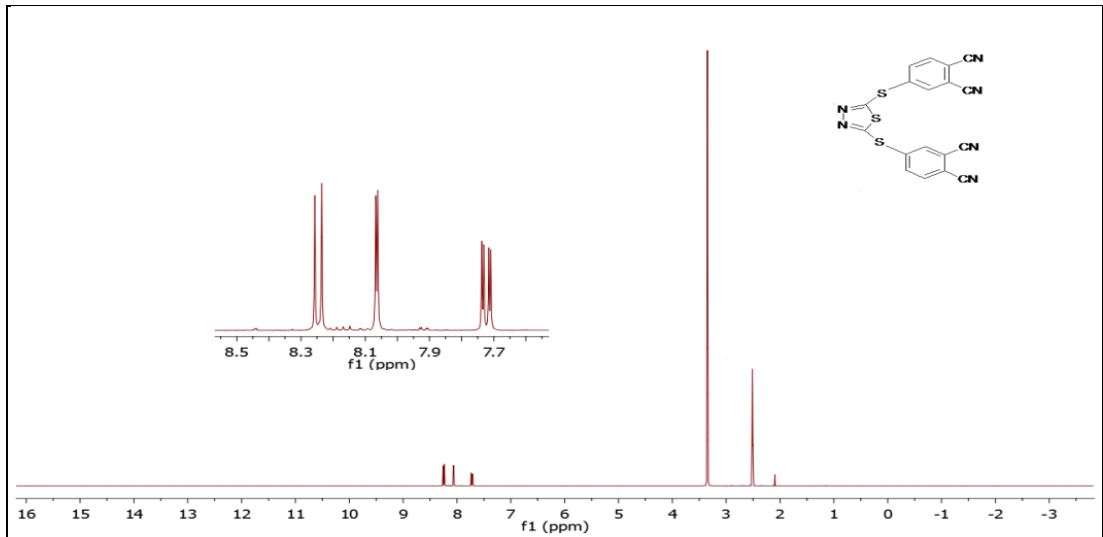
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

4.1. Tiyadiazol Süstitüe Ftalonitril Türevinin Sentezi, 1,

1,3,4-tiyadiazol-2,5-ditiyol ve 4-nitroftalonitrilin argon atmosferinde DMF’de K_2CO_3 varlığında reaksiyonu sonucu açık sarı renkli **1** bileşiği elde edildi.

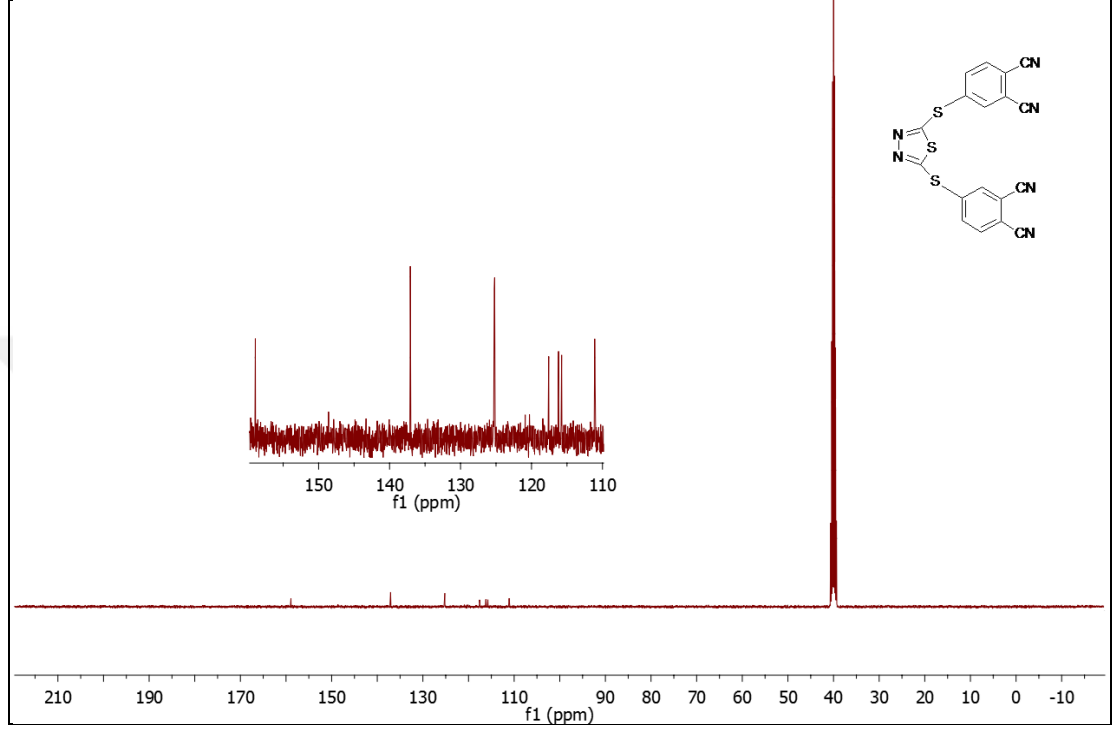


1 bileşiğinin oda sıcaklığında DMSO-d₆’ da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.1), 7.73 ppm dxd, 8.06 ppm d ve 8.25 ppm d olarak aromatik protonlar gözlemlendi.



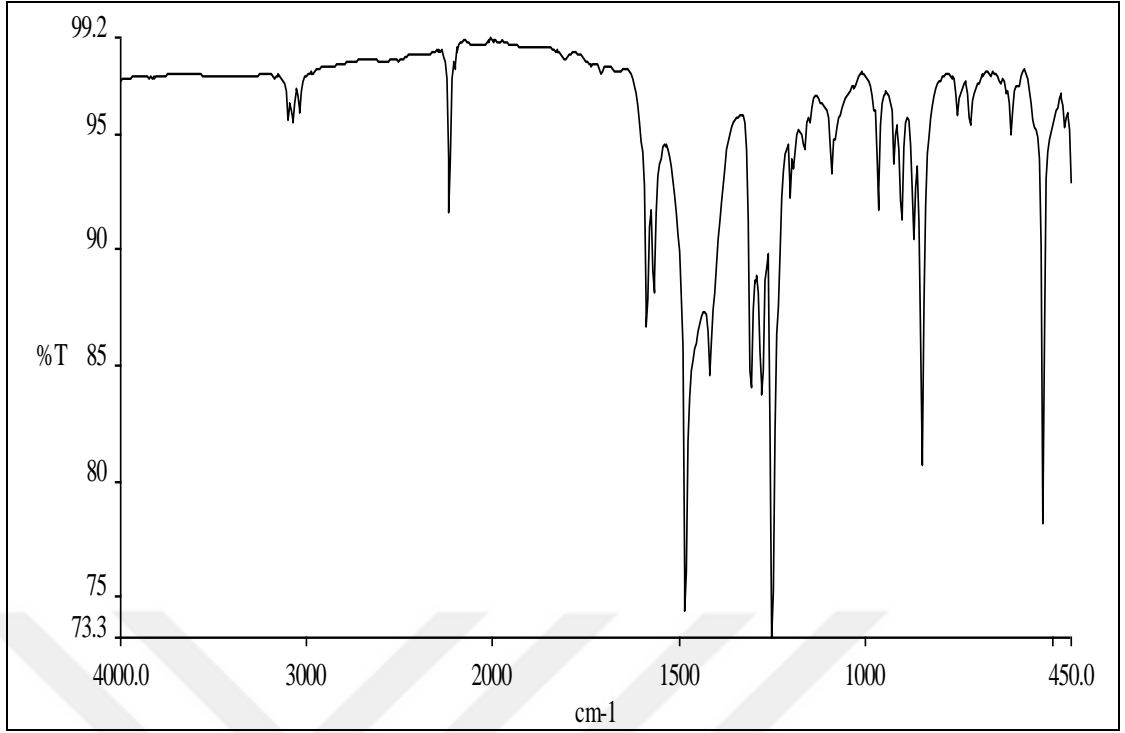
Şekil 4.1. **1** Bileşiğinin ¹H-NMR Spektrumu

1 bileşiminin oda sıcaklığında DMSO-d₆' da ölçülen ¹³C-NMR spektrumunda (Şekil 4.2), 115.75 – 137.08 ppm'de aromatik karbonlar, 111.09 ppm'de (CN) ve 158.92 ppm'de (tiyadiazol halkasındaki karbonlar) gözlemlendi.



Şekil 4.2. **1** Bileşiminin ¹³C-NMR Spektrumu

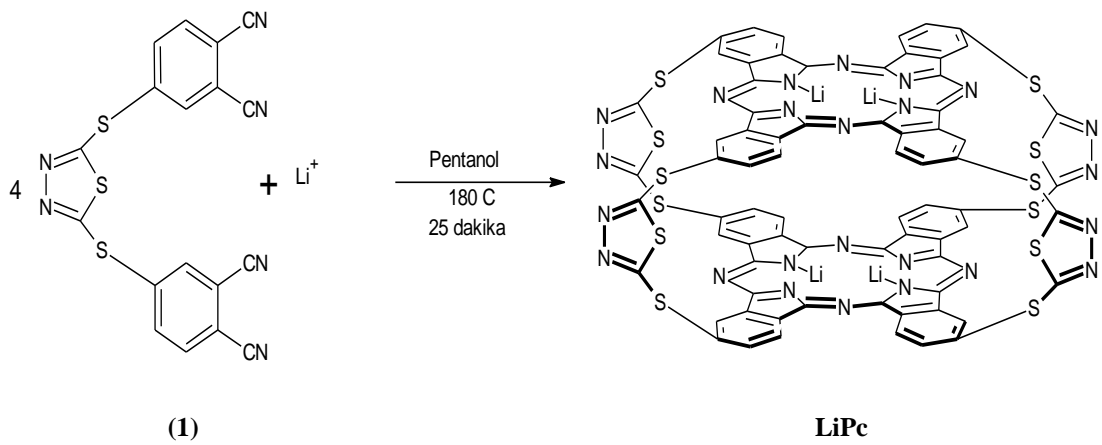
1 Bileşiminin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.3), 2233 cm⁻¹'de CN titreşim bandına ait pik gözlemlendi. Ayrıca S-C-S ve C=N (tiyadiazol halkası) titreşim bantlarına ait pikler sırasıyla 613 ve 1588 cm⁻¹ gözlemlendi.



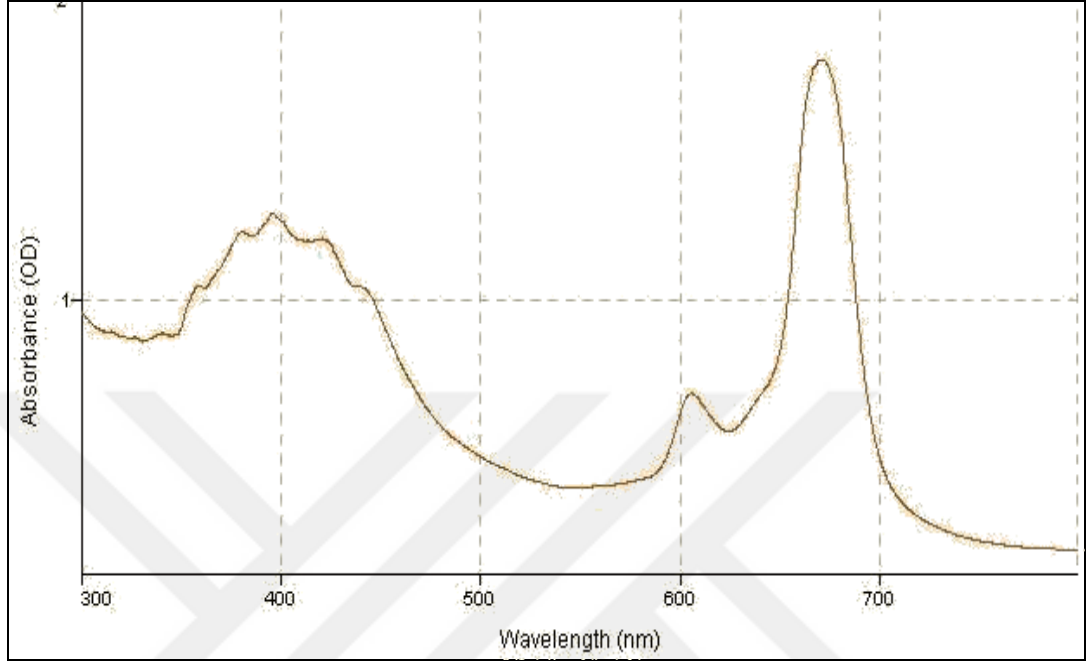
Şekil 4.3. 1 bileşiğinin FT-IR spektrumu

4.2. Tiyadiazol Sübstütü Sepet Tipi Metallsiz Ftalosiyanın Sentezi, 2,

1 ve Li metalinin pentanoldaki tepkimesi sonucu tiyadiazol sübstütü sepet tipi lityum ftalosiyanın sentezlendi.

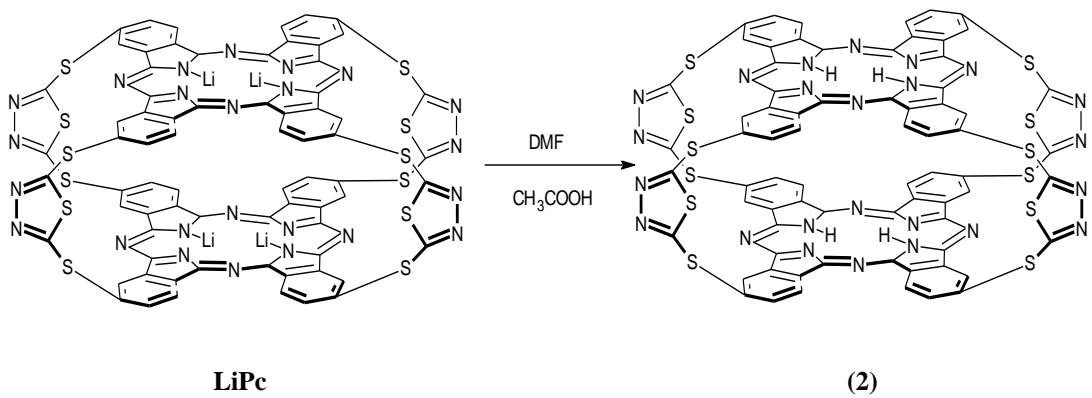


Oluşan siyahımsı koyu yeşil ürünün DMF’de UV-*vis* spektrumunda (Şekil 4.4) 671 nm’de Q Bandı ve 606 nm de bir omuz gözlenirken, 395 m’de B Bandı gözlemlendi.

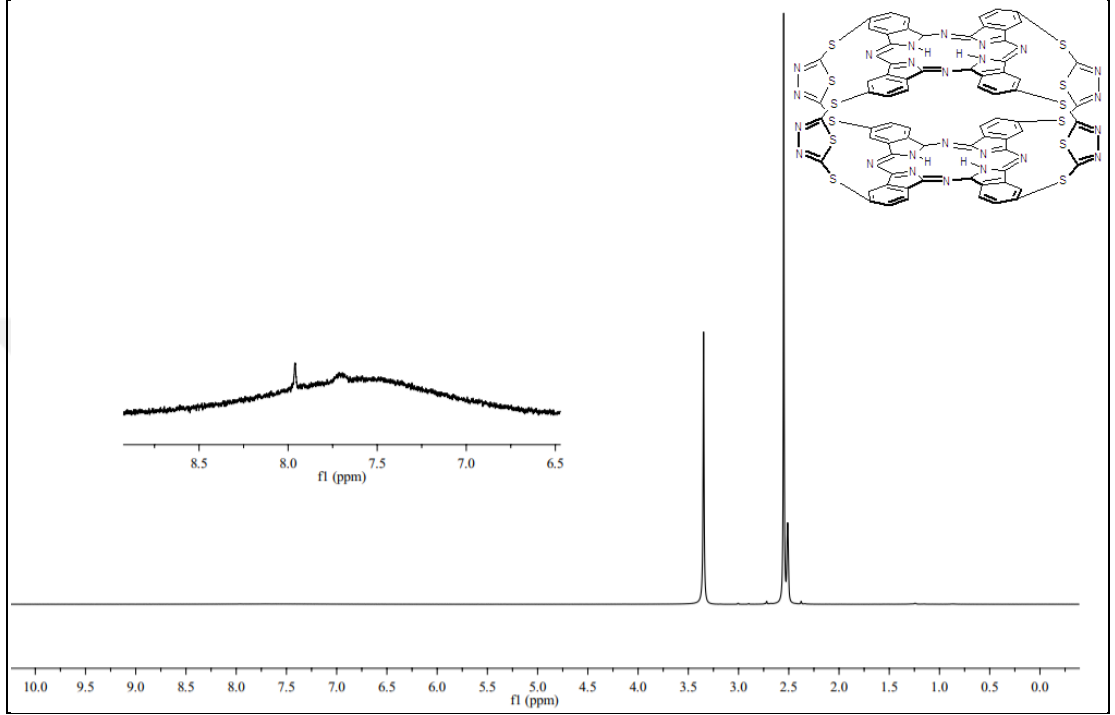


Şekil 4.4. LiPc UV-*vis* spektrumu

Tiyadiazol sübtitüe sepet tipi lityum ftalosiyanın DMF’de çözüldü ve derişik CH_3COOH ile hidrolizi sonucu metalsiz ftalosiyanın elde edildi. Koyu yeşil katı DMF ve DMSO’da çözüyor.

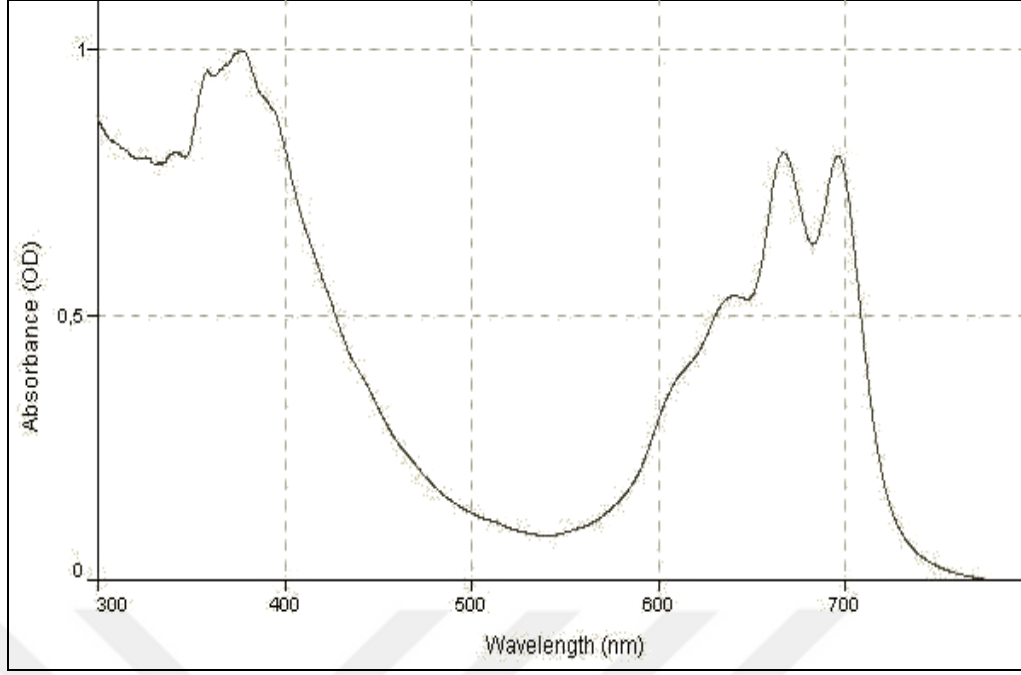


2 bileşiminin oda sıcaklığında DMSO-d₆'da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.5), 6,87 – 8,16 ppm aralığında aromatik protonlar yayvan olarak gözlemlendi.



Şekil 4.5. Tiyadiazol Sübstitüe Sepet Tipi Metalsiz Ftalosiyenin ¹H-NMR Spektrumu

Sepet tipi ftalosiyenin **2** bileşiminin DMSO 'da ölçülen elektronik spektrumunda (Şekil 4.6), ftalosiyeninler için karakteristik olan 696 ve 667 nm de Q bandı, 642 nm ve 610 nm' de iki omuz gözlenirken, 379 ve 378 nm de B-bandları gözlemlendi.



Şekil 4.6. Tiyadiazol Sübtitüe Sepet Tipi Metalsiz Ftalosiyenin UV-*vis* Spektrumu

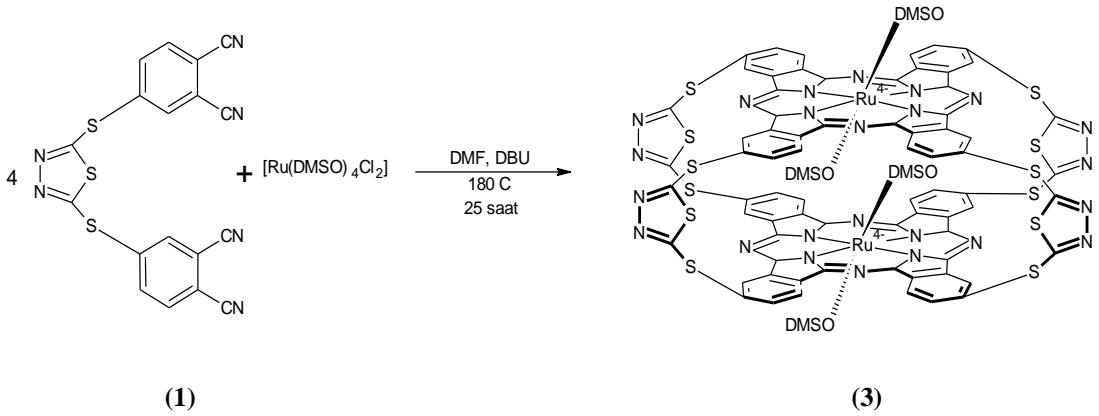
2 bileşiminin IR spektrumunda (Şekil 4.7), başlangıç maddesinin IR spektrumunda 2234 cm^{-1} deki CN gruplarına ait pikin kaybolduğu gözlemlendi. CN gruplarına ait bu pikin gözlenmemesi yapının sepet tipi olduğunu göstermektedir. Ayrıca **2** bileşiminin IR spektrumunda S-C-S ve -C=N (tiyadiazol halkası) titreşim bantlarına ait pikler sırasıyla 684 ve 1578 cm^{-1} gözlemlendi. **2** bileşiminin $^1\text{H-NMR}$, UV-*vis*, IR spektrumları birbirlerini desteklemekte ve **2** bileşiminin yapısını doğrulamaktadır.



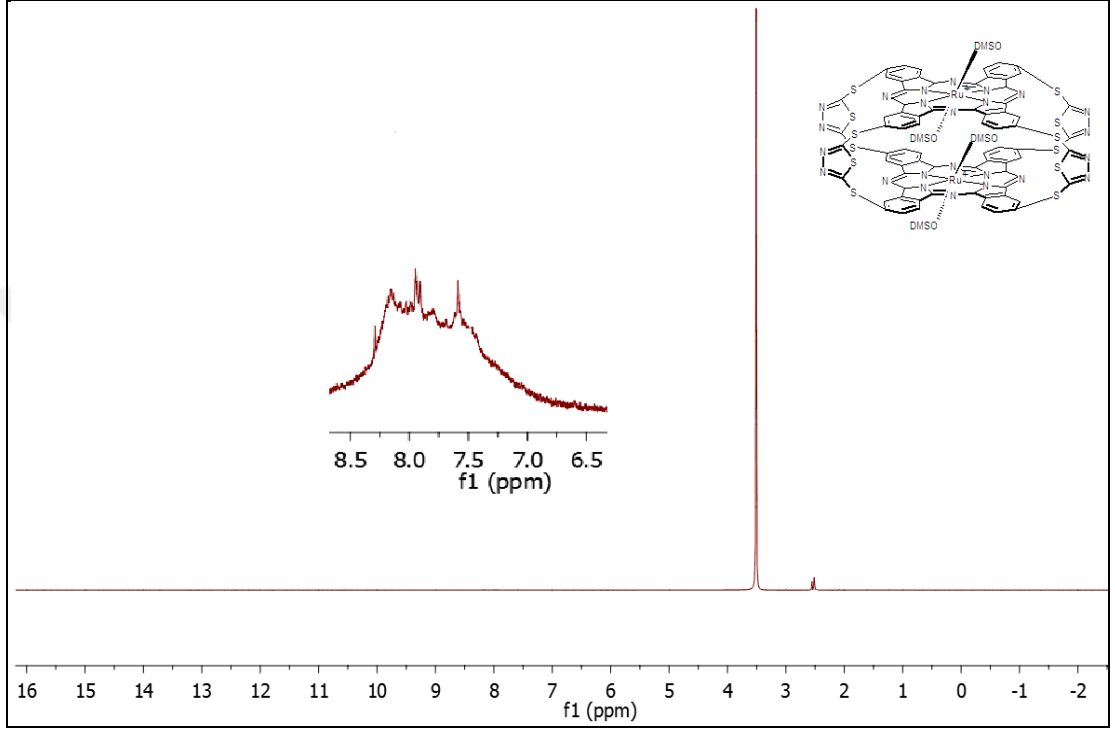
Şekil 4.7. 2 bileşiğinin FT-IR spektrumu

4.3. Tiyadiazol Süstitüe Sepet Tipi Rutenyum Ftalosiyanın Sentezi, 3,

1 ve $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO})_4]$ bileşiklerinin DMF’de DBU varlığında tepkimesi sonucu tiyadiazol süstitüe sepet tipi rutenyum ftalosiyanın sentezlendi. Koyu yeşil katı DMF ve DMSO’da çözünüyor.

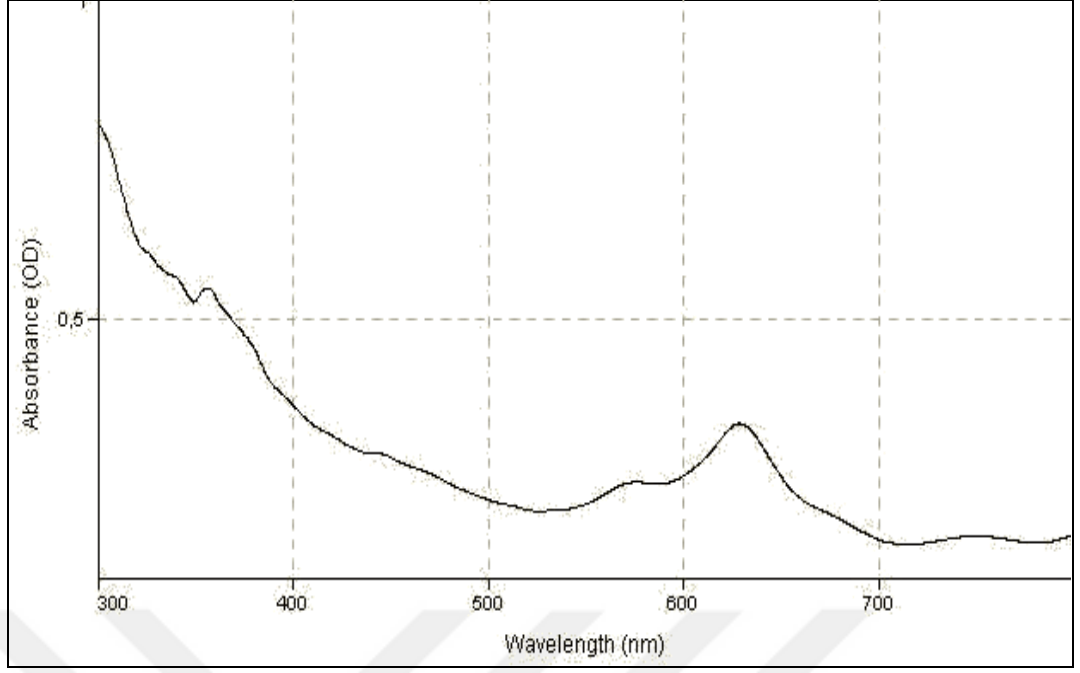


3 bileşğinin oda sıcaklığında DMSO-d₆'da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.8), 7,59 – 8,29 ppm aralğında aromatik protonlar yayvan olarak gözlendi. Ftalosiyanın molekülünün aksiyel konumlarına bağı olan DMSO'ya ait proton pikleri çözgen pikleri ile çakışmıştır.



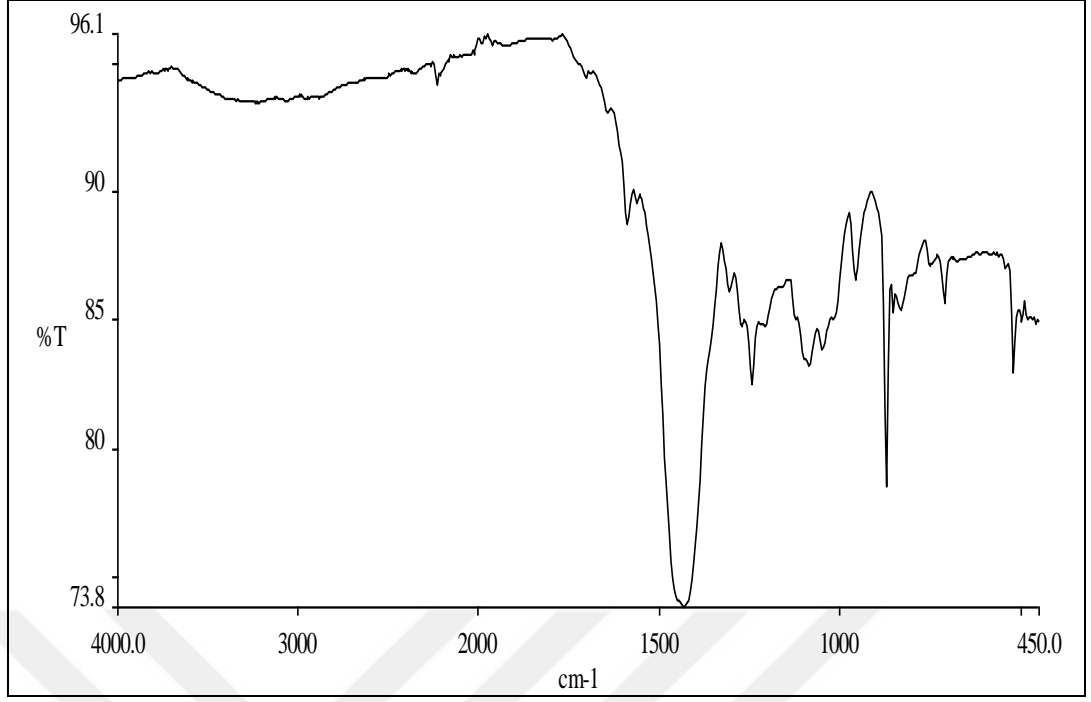
Şekil 4.8. Tiyadiazol Süstitüe Sepet Tipi Rutenyum Ftalosiyanın ¹H-NMR Spektrumu

Sepet tipi ftalosiyanın **3** bileşğinin DMSO 'da ölçülen elektronik spektrumunda (Şekil 4.9), ftalosiyanın için karakteristik olan 629 nm de Q bandı, 578 nm' de bir omuz gözlenirken, 357 nm de B-bandı gözlendi.



Şekil 4.9. Tiyadiazol Süstitüe Sepet Tipi Rutenyum Ftalosiyenin UV-*vis* Spektrumu

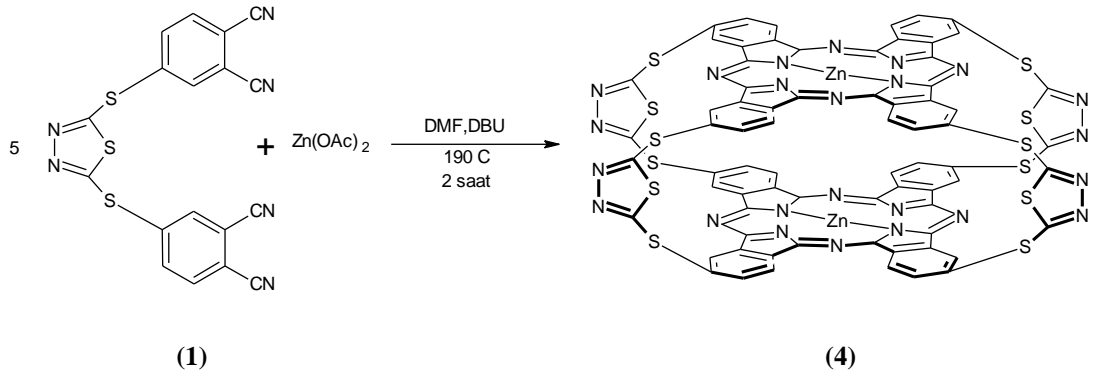
3 bileşiğinin IR spektrumunda (Şekil 4.10), başlangıç maddesinin IR spektrumlarında 2234 cm^{-1} deki CN gruplarına ait pikin kaybolduğu gözlemlendi. CN gruplarına ait bu pikin gözlenmemesi yapının sepet tipi olduğunu göstermektedir. Ayrıca **3** bileşiğinin IR spektrumunda S-C-S ve -C=N (tiyadiazol halkası) titreşim bantlarına ait pikler sırasıyla 601 ve 1572 cm^{-1} gözlemlendi. **3** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$, UV-*vis*, IR spektrumları birbirlerini desteklemekte ve **3** bileşiğinin yapısını doğrulamaktadır.



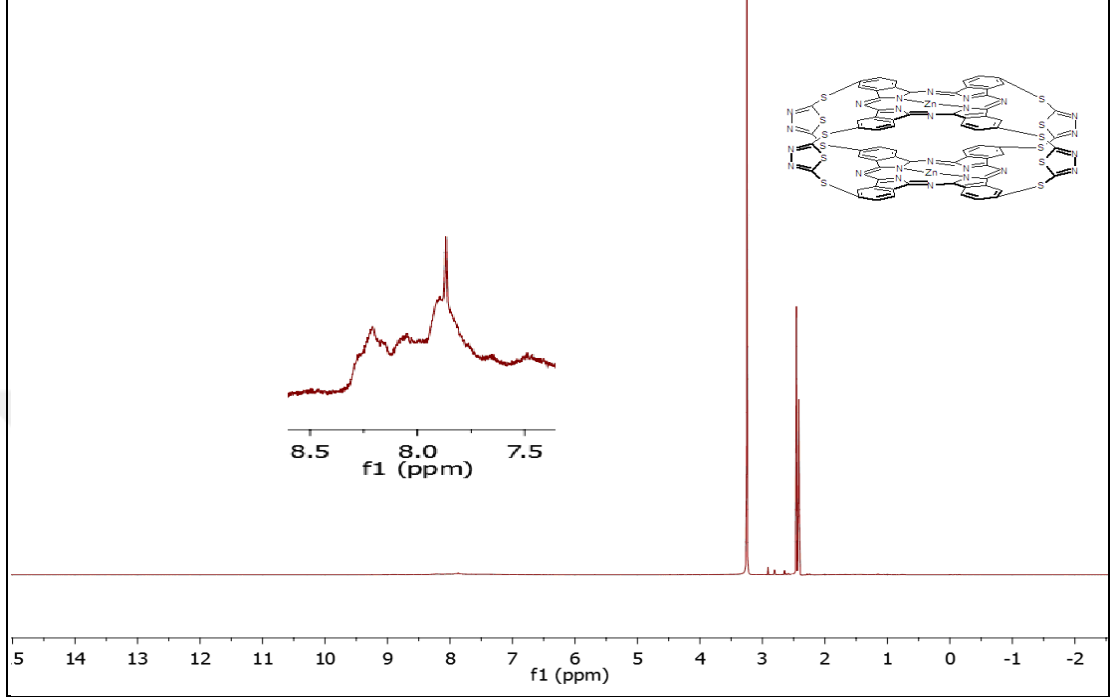
Şekil 4.10. 3 bileşiminin FT-IR spektrumu

4.4. Tiyadiazol Süstitüe Sepet Tipi Çinko Ftalosiyanın Sentezi, 4,

1 ve $Zn(OAc)_2$ bileşiklerinin DMF'de DBU varlığında tepkimesi sonucu tiyadiazol süstitüe sepet tipi çinko ftalosiyanın sentezlendi. Koyu yeşil katı DMF ve DMSO'da çözünüyor.

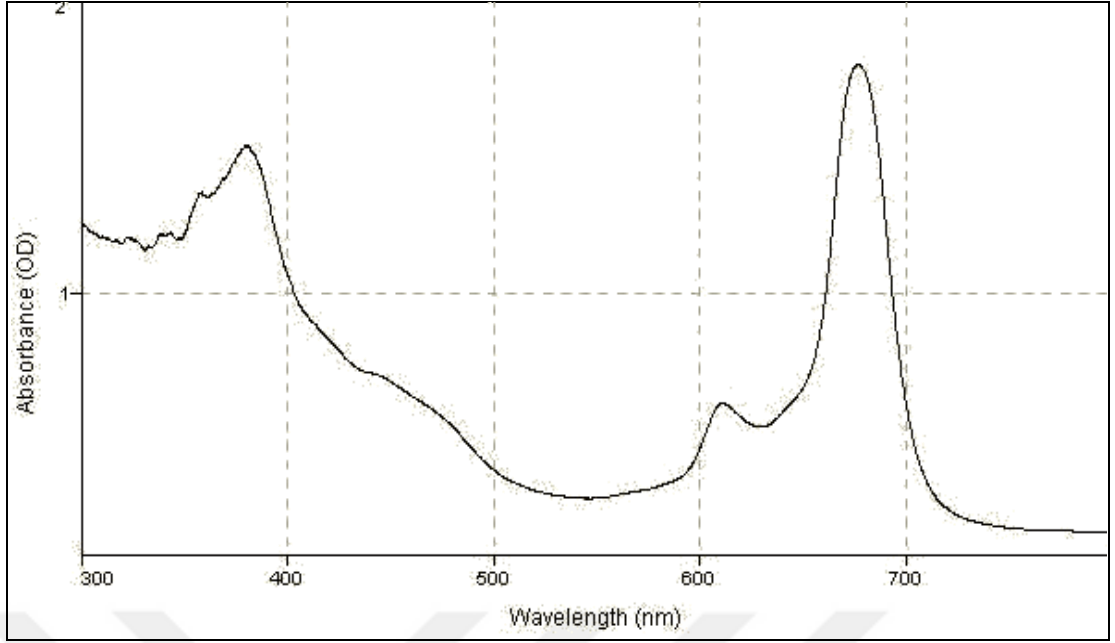


4 bileşiminin oda sıcaklığında DMSO-d₆'da ölçülen ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.11), 7,49 – 8,21 ppm aralığında aromatik protonlar yayvan olarak gözlemlendi.



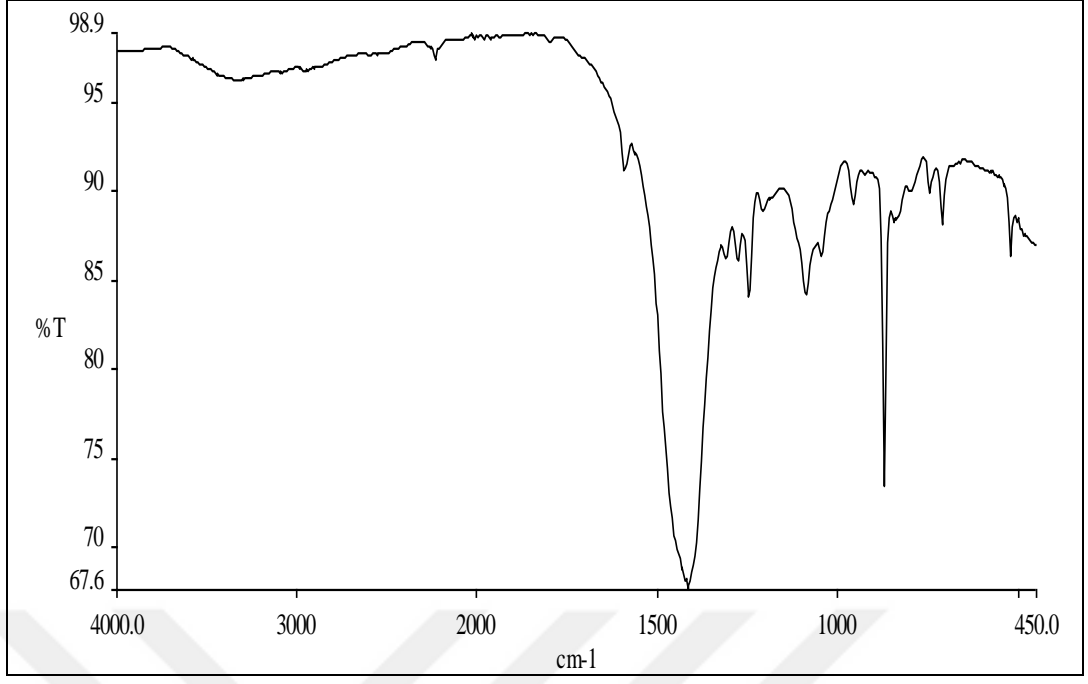
Şekil 4.11. Tiyadiazol Süstitüe Sepet Tipi Çinko Ftalosiyanın ¹H-NMR

Sepet tipi ftalosiyanın **4** bileşiminin DMSO 'da ölçülen elektronik spektrumunda (Şekil 4.12), ftalosiyanın için karakteristik olan 677 nm de Q bandı, 612 nm' de bir omuz gözlenirken, 380 ve 358 nm de B-bantları gözlemlendi.



Şekil 4.12. Tiyadiazol Süstitüe Sepet Tipi Çinko Ftalosiyenin UV-*vis* Spektrumu

4 bileşğinin IR spektrumunda (Şekil 4.13), başlangıç maddesinin IR spektrumlarında 2234 cm^{-1} deki CN gruplarına ait pikin kaybolduğu gözlendi. CN gruplarına ait bu pikin gözlenmemesi yapının sepet tipi olduğunu göstermektedir. Ayrıca **4** bileşğinin IR spektrumunda S-C-S ve C=N (tiyadiazol halkası) titreşim bantlarına ait pikler sırasıyla 648 ve 1592 cm^{-1} gözlendi. **4** bileşğinin $^1\text{H-NMR}$, UV-*vis*, IR spektrumları birbirlerini desteklemekte ve **4** bileşğinin yapısını doğrulamaktadır.



Şekil 4.13. 4 bileşiğinin FT-IR spektrumu

KAYNAKLAR

- [1] C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 1, VCH Publisher, New York, 1989.
- [2] C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 2, VCH Publisher, New York, 1993.
- [3] C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines Properties and Applications*, Vol. 3, VCH Publisher, New York, 1993.
- [4] G. Torre, G. Bottari, U. Hahn, T. Torres, *Functional Phthalocyanines: Synthesis, Nanostructuration and Electro-Optical Applications*, **Struct. Bond**, 135 (2010) 1-44.
- [5] T. Nyokong, *Electronic Spectral and Electrochemical Behavior of Near Infrared Absorbing Metallophthalocyanines*, **Struct. Bond**, 135 (2010) 45-88.
- [6] A. Y. Tolbin, L. G. Tomilova, N. S. Zefirov, *Bi- and polynuclear phthalocyanines: synthesis and study physicochemical properties*, **Russ. Chem. Rev.**, 77 (2008) 435-449.
- [7] Ö. Bekaroğlu, *Ball-Type Phthalocyanines: Synthesis and Properties*, **Struct. Bond**, 135 (2010) 105-136.
- [8] N. Kobayashi, *Dimers, trimers and oligomers of phthalocyanines and related compounds*, **Coord. Chem. Rev.**, 227 (2002) 129-152.
- [9] R. G. Newkome and C. Shreiner, *Dendrimers Derived from 1,3 Branching Motifs*, **Chem. Rev.**, 110 (2010) 6338-6442.
- [10] W. S. Li and T. Aida, *Dendrimer, Porphyrins and Phthalocyanines*, **Chem. Rev.**, 109 (2009) 6047-6076.
- [11] V. Parra, M. Bouvet, J. Brunet, M. L. Rodríguez-Méndez, J. A. Saja, *Thin Solid Films*, **ScienceDirect** 516 (2008) 9012.
- [12] M. Bouvet, *Phthalocyanine-based field-effect transistors as gas sensors*. **Anal. Bioanal. Chem.**, 384 (2006) 366
- [13] F. Yang, S. R. Forrest, *Photocurrent Generation in Nanostructured Organic Solar Cells*, **Am. Chem. Soc.**, 2 (2008) 1022-1032
- [14] M. K. R. Fischer, I. Lopez-Duarte, M. M. Wienk, M. V. Martinez-Diaz, R. A. J. Janssen, P. Bauerle, T. Torres, *Functionalized dendritic oligothiophenes: ruthenium phthalocyanine complexes and their application in bulk heterojunction solar cells*, **J. Am. Chem. Soc.**, 131 (2009) 8669-76
- [15] S. Makhseed, A. Bumajdad, B. Ghanem, K. Msayip, N. B. Mc Keown, *Macrodiscotic liquid crystals derived from planar phthalocyanine oligomers*, **Tetrahedron Lett.**, 45 (2004) 4865-4868
- [16] N. Kobayashi, *Optically active phthalocyanines*, **Coord. Chem. Rev.**, 219-221 (2001) 99-123.

- [17] N. Kobayashi, F. Narita, K. Ishii, and A. Muranaka, *Optically active Oxo(phthalocyaninato)vanadium(IV) with geometric asymmetry synthesis and 47 correlation between the circular dichroism sign and conformation*, **Chem. Eur. J.**, 15 (2009) 10173–10181.
- [18] F. Yılmaz, M. Özer, I. Kani and Ö. Bekaroğlu, *Catalytic activity of a thermoregulated, phase-seperable Pd(II)-perfluoroalkylphthalocyanine complex in an organic/fluorous biphasic system: Hydrogenation of olefins*, **Catal. Lett.**, 130 (2009), 642-647.
- [19] A. M. Master, M. E. Rodriguez, M. E. Kenney, N. L. Oleinick, A. S. Gupta, *Delivery of the photosensitizer Pc 4 in PEG-PCL micelles for in vitro PDT studies*, **J. Pharm. Sci.**, 99 (2010) 2386-2398
- [20] M. E. Rodriguez, P. Zhang, K. Azizuddin, G. B. D. Santos, S. Chiu, L. Xue, J. C. Berlin, X. Peng, H. Wu, M. Lam, A. L. Nieminen, M. E. Kenney, N. L. Oleinick, *Structural factors and mechanisms underlying the improved photodynamic cell killing with silicon phthalocyanine photosensitizers directed to lysosomes versus mitochondria*, **Photochem. Photobiol.**, 85 (2009) 1189-1200
- [21] E. Bağda, E. Bağda, E. Yabaş, *Circular dichroism spectroscopic investigation of double-decker phthalocyanine with G-Quadruplex as promising telomerase inhibitor*, **Journal of Molecular Structure**, 1127 (2017) 716 - 721
- [22] N. Koçyiğit, Ü. E. Özen, M. Özer, B. Salih, A. R. Özkaya, Ö. Bekaroğlu, *Electrocatalytic activity of novel ball-type metallophthalocyanines with trifluoro methyl linkages in oxygen reduction reaction and application as Zn-Air battery cathode catalyst*, **Electrochimica Acta**, 233 (2017) 237–248
- [23] A. Y. Tolbin, A. V. Ivanov, L. G. Tomilova and N. S. Zefirov, *Preparation of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and the binuclear zinc phthalocyanine derived from it*, **Mendeleev Commun.**, 12 (2002) 96–97.
- [24] A. Y. Tolbin, A. V. Ivanov, L. G. Tomilova and N. S. Zefirov, *Synthesis of 1,2-bis(3,4-dicyanophenoxymethyl)benzene and binuclear zinc phthalocyanines of clamshell and ball types*, **J. Porphyrins Phthalocyanines**, 7 (2003) 162-166
- [25] M. Canlıca, I. N. Booyesen, T. Nyokong, *Synthesis and electrochemical behavior of novel peripherally and non-peripherally substituted ball-type cobalt phthalocyanine complexes*, **Polyhedron**, 30 (2011) 522–528
- [26] E. Yabaş, E. Bağda, E. Bağda, *The water soluble ball-type phthalocyanine as new potential anticancer drugs*, **Dyes and Pigments** 120 (2015) 220 - 227
- [27] M. Canlıca, I. N. Booyesen, T. Nyokong, *Syntheses, electrochemical and spectroelectrochemical properties of novel ball-type and mononuclear Co(II) phthalocyanines substituted at the peripheral and non-peripheral positions with binaphthol groups*, **Polyhedron**, 30 (2011) 508–514
- [28] E. Ermiş, Y. Çimen, F. Dumludağ, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type phthalocyanines*, **Polyhedron**, 49 (2013) 129–137

- [29] Ö. Bekaroğlu, *Ball-Type Phthalocyanines: Synthesis and Properties*, **Struct. Bond.**, 135 (2010) 105-136.
- [30] Y. Açıkbaz, M. Evyapan, T. Ceyhan, R. Çapan, Ö. Bekaroğlu, *Characterisation of Langmuir–Blodgett films of new multinuclear copper and zinc phthalocyanines and their sensing properties to volatile organic vapours*, **Sens. Actuators**, 123 (2007) 1017-1024
- [31] M. Sülü, A. Altındal, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization and electrical and CO₂ sensing properties of triazine containing three dendritic phthalocyanine*. **Synthetic Metals**, 155 (2005) 211-221.
- [32] T. Ceyhan, A. Altındal, M.K. Erbil, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, conduction and gas sensing properties of novel multinuclear metallophthalocyanines (Zn, Co) with alkylthio substituents*, **Polyhedron**, 25 (2006) 737-746.
- [33] Z. Odabaş, İ. Koç, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis and electrochemical, in situ spectroelectrochemical, electrical and gas sensing properties of ball-type homo and hetero-dinuclear phthalocyanines with four [1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] bridges*, **Synthetic Metals**, 160 (2010) 967-977.
- [34] Y. Hu, C. Y. Li, X. M. Wang, Y. H. Yang and H. L. Zhu, *1,3,4-Thiadiazole: synthesis, reactions, and applications in medicinal, agricultural, and materials chemistry*, **Chem. Rev.**, 114 (2014) 5572–5610
- [35] Ü. Demirbaş, D. Akyüz, B. Barut, R. Bayrak, A. Koca, H. Kantekin *Electrochemical and spectroelectrochemical properties of thiadiazole substituted metallo-phthalocyanines*. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 153 (2016) 71–78
- [36] H. Tahtacı, *2-Amino-1,3,4-Tiyadiazol halkası içeren schiff bazı türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu*. **AKÜ FEMÜBİD**, 17 (2017) 460-468
- [37] Y. Zhu, S. Gu, X. Wei, M. Xue, Q. Zhang, Q. Sheng and Y. Liu, *Fabrication and charge/energy-transfer study of 4,7-bis(4-triphenylamino)benzo-2,1,3-thiadiazole/Cu Pc composite films*, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, 43 (2010) 495301
- [38] E. Güzel, A. Günsel, A. T. Bilgiçli, G. Y. Atmaca, A. Erdoğan, M. N. Yaraşır, *Synthesis and photophysicochemical properties of novel thiadiazole-substituted zinc (II), gallium (III) and silicon (IV) phthalocyanines for photodynamic therapy*, **Inorganica Chimica Acta**, 467 (2017) 169–176
- [39] H. Y. Yenilmez, A. M. Sevim, Z. Altuntaş Bayır, *Synthesis and photophysics of new metallophthalocyanine complexes with thiazole groups and their fluorescence quenching studies with benzoquinone*, **Synthetic Metals**, 176 (2013) 11–17
- [40] Ü. Demirbaş, R. Z. Uslu Kobak, H. T. Akçay, D. Ünlüer, A. Koca, F. Çelik, H. Kantekin, *Synthesis, characterization, electrochemical and spectroelectrochemical properties of novel peripherally tetra-1,2,4-triazole substituted phthalocyanines*, **Synthetic Metals**, 215 (2016) 68–76

- [41] E. G. Duruk, H. Y. Yenilmez, A. Koca, Z. Altuntaş Bayır, *Synthesis, electrochemical and spectroelectrochemical properties of thiazole-substituted phthalocyanines*, **Synthetic Metals**, 209 (2015) 361–368
- [42] K. Eguchi, S. Heutz and K. Awaga, *Templating effects of tetrakis(thiadiazole)porphyrazine on the structure and optical properties of copper phthalocyanine thin films*, **J. Porphyrins Phthalocyanines**, 21 (2017) 323–326
- [43] Ü. Demirbaş, D. Akyüz, A. Mermer, H. T. Akçay, N. Demirbaş, A. Koca, H. Kantekin, *The electrochemical and spectroelectrochemical properties of metal free and metallophthalocyanines containing triazole/piperazine unit.*, **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 153 (2016) 478–487
- [44] F. Dumoulina, M. Durmuş, V. Ahsen, T. Nyokong, *Synthetic pathways to water-soluble phthalocyanines and close analogs*, **Coord. Chem. Rev.**, 254 (2010) 2792–2847.
- [45] V. N. Nemykina, E. A. Lukyanets, *Synthesis of substituted phthalocyanines*, **Arkivoc**, 2010 (i) 136-208
- [46] G. F. Herrman, F. Shortt, L. A. Sturdy, S. R. Thornton ve A. L. Williams, *Methods of Organic Chemistry.*, New York, (1998) 717-833.
- [47] J. Mack, M. J. Stillman, “*Assignment of the optical spectra of metal phthalocyanines through spectral band deconvolution analysis and ZINDO calculations*”, **Coordination Chemistry Reviews**, 219 (2001) 993-1032.
- [48] T. Nyokong, “*Electronic spectral and electrochemical behavior of near infrared absorbing metallo phthalocyanines, in functional phthalocyanine molecular materials structure and bonding*”, Eds. Jiang, **J.**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg., 135 (2010) 45-87,
- [49] B. Tyllemana, R. G. Aspeb, G. Gbabodea, Y. H. Geertsas and S. Sergeyevea, “*Ester-functionalized phthalonitriles and zinc phthalocyanines viapalladium-catalyzed cyanation of 4,5-dichlorophthalates*”, **Tetrahedron**, 64 (2008) 4155-4161.
- [50] Nihal Yılmaz, *İki katlı ftalosiyeninlerin sentezi, karakterizasyonu ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek lisans tezi, Sakarya üniversitesi, Sakarya, (2011).
- [51] T. Ceyhan, A. Altındal, A. R. Özkaya, Ö. Çelikkıçak, B. Salih, M. K. Erbil, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc(II) phthalocyanines of ball and clamshell types*, **Polyhedron**, 26 (2007) 4239–4249
- [52] H. Yurtseven, M. A. Kaya, A. Altındal and M. K. Şener, *Synthesis, thermal, and electrical properties of stilbene-bridged polymeric zinc phthalocyanine*, **Designed Monomers and Polymers**, 17 (2014) 58-68
- [53] Yunus Yıldırım. *Yeni sepet ve simetrik kumarin türevi ftalosiyenin bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, İstanbul, (2014).

- [54] A. G Gürek,. *Tetratiya-makrohalkaları içeren yeni tip ftalosiyanimler*, Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, İstanbul, (1996).
- [55] G. F. Herrmann, F. Shortt, L. A. Sturdy, S. R. Thornton, A. L. Williams, *Methods of Organic Chemistry*, Vol. E 9 d, New York, 1998, p. 717-833.
- [56] N. Kobayashi, T. Fukuda, *Recent Progress in Phthalocyanine Chemistry: Synthesis and Characterization*. Functional Dyes Chapter, 1, (2006) 1-45
- [57] M. Özer, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization and electrochemical and electrical properties of novel pentaerythritol-bridged cofacial bismetallophthalocyanines and their water-soluble derivatives*, Ö. Bekaroğlu et. al. **Eur. J. Inorg. Chem.**, (2007) 3519-3526
- [58] M. Özer, A. Altındal, A. R. Özkaya and Ö. Bekaroğlu, *Ball-type supramolecular metallophthalocyanines with eight perfluorodecyl units: chemosensors for SO₂ and electrocatalysts for oxygen reduction*, **Dalton Trans.**, (2009) 3175–3181
- [59] T. Ceyhan, A. Altındal, A. R. Özkaya, Ö. Çelikbıçak, B. Salih, M. K. Erbil, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization and electrochemical properties of novel metal free and zinc(II) phthalocyanines of ball and clamshell types*, **Polyhedron**, 26 (2007) 4239–4249
- [60] A. Yazıcı, C. Özkan, M. B. Gezer, A. Altındal, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Analysis of rectifying behavior of novel ball-type binuclear phthalocyanine based device*, Ö. Bekaroğlu et.al. **Inorganica Chimica Acta**, 404 (2013) 40–48
- [61] E. Kaki, A. Altındal, B. Salih and Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization and gas sensing properties of novel homo and heterodinuclear ball-type phthalocyanines*, **Dalton Trans.**, 44 (2015) 8293 – 8299
- [62] T. Ceyhan, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih and Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, and electrocatalytic and electrical properties of novel ball-type four cyclopentyl-disilanoxy-POSS bridged metallo phthalocyanines*, **Dalton Trans.**, (2009) 10318–10329
- [63] T. Ceyhan, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, M. K. Erbil and Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of a novel ball-type hexanuclear metallophthalocyanine, bridged by calix[4]arenes substituted with four hexylthiometallophthalocyanines through nitrocoupling*, **J. Porphyrins Phthalocyanines**, 11 (2007) 625-634
- [64] Z. Odabaş, A. Altındal, A. R. Özkaya, M. Bulut, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mononuclear and binuclear ball-type Zn(II) and Co(II) phthalocyanines substituted with 1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro-[3,2-d]furan-7,10-diyl*, **Polyhedron**, 26 (2007) 3505–3512

- [65] Z. Odabaş, A. Altındal, A. R. Özkaya, M. Bulut, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, and electrochemical, spectroelectrochemical and electrical measurements of novel ball-type four 1,10 -methylenedipthalen-2-ol bridged metal-free, zinc(II) and cobalt(II), and metal-free clamshell phthalocyanines*, **Polyhedron**, 26 (2007) 695–707
- [66] E. Yabaş, E. Bağda, E. Bağda, *The water soluble ball-type phthalocyanine as new potential anticancer drugs*, **Dyes and Pigments**, 120 (2015) 220-227
- [67] M. Canlıca, A. Altındal and T. Nyokong, *The synthesis, photophysical and dielectric properties of ball-type dinuclear zinc phthalocyanine*, **J. Porphyrins Phthalocyanines**, 16 (2012) 16: 1–7
- [68] M. S. Ağırtaş, A. Altındal, B. Salih, S. Saydam and Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, and electrochemical and electrical properties of novel mono and ball-type metallophthalocyanines with four 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene*, **Dalton Trans.**, 40 (2011) 3315 - 3324
- [69] M. Canlıca and T. Nyokong, *The syntheses and photophysical properties of 4,40 -isopropylidenedioxydiphenyl substituted ball-type dinuclear Mg(II) and Zn(II) phthalocyanines*, **Polyhedron**, 31 (2012) 704–709
- [70] M. Canlıca and T. Nyokong, *The synthesis and photophysical properties of peripherally and non-peripherally substituted ball-type Mg(II) and Zn(II) phthalocyanines*, **Dalton Trans.**, 40 (2011) 1497 - 1502
- [71] M. Canlıca and T. Nyokong, *The syntheses and photophysical properties of 4,40 -isopropylidenedioxydiphenyl substituted ball-type dinuclear Mg(II) and Zn(II) phthalocyanines*, **Polyhedron**, 31 (2012) 704–709
- [72] A. Şengül, H. Z. Doğan, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih and Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, interface (Au/M2Pc2/p-Si), electrochemical and electrocatalytic properties of novel ball-type phthalocyanines*, **Dalton Trans.**, 41 (2012) 7559-7572
- [73] A. Altındal, Ö. Kurt, A. Şengül, Ö. Bekaroğlu, *Kinetics of CO₂ adsorption on ball-type dicopper phthalocyanine thin film*, **Sensors and Actuators, B** 202 (2014) 373–381
- [74] A. S. Başak, A. R. Özkaya, A. Altındal, B. Salih, A. Şengül and Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, oxygen electrocatalysis and OFET properties of novel mono- and ball-type metallo phthalocyanines*, **Dalton Trans.**, 43 (2014) 5858 -5870
- [75] Y. Çimen, E. Ermiş, F. Dumludağ, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, electrochemistry and VOC sensing properties of novel ball-type dinuclear metallophthalocyanines*, **Sensors and Actuators, B** 202 (2014) 1137–1147
- [76] S. Altun, A. Altındal, A. R. Özkaya, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization, electrochemical and CO₂ sensing properties of novel mono and ball-type phthalocyanines with four phenolphthalein units*, **Tetrahedron Letters**, 49 (2008) 4483–4486

- [77] A. Yazıcı, B. Sarıççek, A. Altındal, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthesis and characterization, electrical and gas sensing properties of N,N'-bis(salicylidene)-1,2-phenyldiamine substituted novel mono and ball-type metallophthalocyanines*, Ö. Bekaroğlu et al. **Inorganica Chimica Acta**, 428 (2015) 83–92
- [78] Z. Odabaş, A. Altındal, B. Salih, M. Bulut and Ö. Bekaroğlu, *Synthesis, characterization and electrical properties of novel mono- and cofacial bis phthalocyanines bridged with four [1a,8b-dihydronaphtho[b]naphthofuro[3,2-d]furan-7,10-diyl] units*, **Tetrahedron Letters**, 48 (2007) 6326–6329
- [79] J. G. Young, W. Onyebuagu, *Synthesis and characterization of di-disubstituted phthalocyanines*, **J. Org. Chem.**, 55 (1990) 2156-2158.
- [80] B. R. James, E. Ochiai, G. L. Rampel, *Ruthenium(II) halide dimethylsulphoxide complexes from hydrogenation reactions*, **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters**, 7 (1971) 781-784.
- [81] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth/Heinemann, Tokyo, 2003.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad: MEHMET PİRİNÇÇİ

Doğum Yeri ve Tarihi: 01.01.1979 / PALU

Adres: Adli Tıp Kurumu Malatya Adli Tıp Grup Başkanlığı

E-Posta: m.pirincci23@hotmail.com

Lisans: Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Mesleki Deneyim: 2002 – 2005 yılları arasında 3 yıl çeşitli özel öğretim kurumlarında kimya öğretmenliği, 2005 – 2015 yılları arasında Emniyet Genel Müdürlüğü bünyesinde Olay Yeri İnceleme Uzman Yardımcılığı görevlerinde bulundum. 2015 yılında Malatya Adli Tıp Grup Başkanlığında başladığım vazifeme halen Kimyager olarak devam etmekteyim.

Ödüller: İçişleri Bakanlığınca 2005-2015 tarihleri arasında çeşitli nedenlerle 48 adet taltif ve 1 adet plaket tarafıma verilmiştir.