



## Oktakis-[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi] Sübstitüe Metalli Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu

Ayşegül Yazıcı \*, Ayşe Avcı

\*Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Elazığ

ayazici@firat.edu.tr

### Özet

Yeni disüstitüe ftalonitril türevi **1** aromatik halkadaki klorların nükleofilik yer değiştirme metoduyla K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> baz varlığında, kuru DMF çözücüsünde 4-(1,2,4-triazol-1-il) fenol ve 4,5-dikloro-1,2-disiyano-benzenin reaksiyonuyla hazırlandı. Uygun metal tuzları ile **1** bileşğinin template reaksiyonu yeni mono nükleer metalloftalosiyanınları CoPc **2**, ZnPc **3** and CuPc **4** verdi. Yeni bileşikler FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve UV/VIS spektroskopik verilerle karakterize edildi.

*Anahtar Kelimer:* Ftalosiyanınlar, Sentezler, Kobalt, Çinko, Bakır.

## Synthesis and Characterization of Octakis-[4-(1,2,4-triazol-1-yl) phenoxy] Substituted Metallo phthalocyanines

### Abstract

The novel disubstituted phthalonitrile derivative **1** was prepared by the reaction of 4-5-dichloro-1,2-dicyanobenzene with 4-(1,2,4-triazol-1-yl) phenol in dry DMF as the solvent in the presence of the base K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> by the common method of nucleophilic substitution of chloro groups in an aromatic ring. The template reaction of compound **1** with the corresponding metal salts gave the novel mono-nuclear metallophthalocyanines CoPc **2**, ZnPc **3** and CuPc **4**. The novel compounds were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H NMR and UV/VIS spectroscopic data.

*Keywords:* Phthalocyanines, Synthesis, Cobalt, Zinc, Copper.

## Giriş

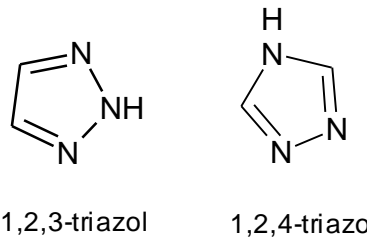
1907 yılında tesadüfen bulunan ftalosiyanimler, 1933 yılında yapısı aydınlatılmış ve bulunuşlarından bugüne kadar sayısız metalli ve metalsiz türevi sentezlenmiştir [1-3]. Ftalosiyanimler birçok metal iyonunu alabilecek merkezi boşluğu olan, dört iminoizindolin ünitesinden oluşmuş, 18- $\pi$  elektron sistemine sahip simetrik bir makrohalkadır [4-6].

Ftalosiyanimin ligandı genellikle dört koordinasyonlu kare düzlem kompleksler oluştururlar. Fakat daha yüksek koordinasyon sayısına sahip metallerle oktahedral veya kare piramit kompleksler oluşturulabilir. Ayrıca binükleer, binükleer çift katlı, trinükleer, tetranükleer, pentanükleer ve oktanükleer ftalosiyanimler de sentezlenmiştir [7-10]. Ftalosiyanimlerin periferel veya aksiyal süstitüentleri ve/veya merkez atomu değiştirilerek farklı özellikte sınırsız yeni materyal üretmek mümkündür [11-13].

Ftalosiyanimler genel olarak suda çözünmezler. Ancak bu komplekslerin çözünürlükleri periferel konumlarına bağlanan süstitüentlerin değişimi ile sağlanabileceği gibi bu sayede fiziksel ve kimyasal özelliklerinde de değişiklik yapılabilir [14,15].

Ftalosiyanimin bileşiklerinin zengin koordinasyon kimyası yüzünden, yüksek teknolojik uygulamalar için gerekli spesifik özellikli çeşitli bileşikler sentezlemek araştırmacılar için mümkün olmuştur. Nanoteknolojiden tıpa değişen çeşitli bilim ve teknoloji alanlarında ftalosiyanimlerin önemi yeni sentezlenmiş bileşiklerin sonucu olarak hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu makrosikliklerin bazı teknolojik uygulamaları; elektrofotograf, fotovoltaiik ve güneş pilleri, gaz sensör, non-lineer optik, fotodinamik kanser tedavisinde (terapisinde) ftohissedici şeklindedir [16-22].

**Triazololler:** Üç azot atomu içeren beş üyeli halkalı bileşikler triazol olarak tanımlanır. Bunlar iki tip olabilir; 1,2,3-triazol ve 1,2,4-triazol.



İlk defa 1885 de bu karbon-azot halka sistemine Bladin tarafından triazol ismi verildi. Tüm triazololler sentetik kökenlidir ve henüz doğadaki gibi bir triazol halka sistemi yoktur. 1,2,4-triazol çekirdeğinin kararlılığı onun aromatik doğasının bir özelliğidir.

1,2,4-triazol ve türevleri; antimikrobal, antikanser, antibakteriyel ve antifungal gibi biyolojik aktivitelere sahip ayrıca tarım ve sanayide de kullanılan önemli bir bileşik sınıfıdır [23].

## **Materyal ve Metot**

### **Kullanılan Kimyasal Maddeler**

4-(1,2,4-triazol-1-il) fenol, potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ), kobalt asetat, çinko asetat, bakır asetat, fosfor pentaoksit, DBU, argon gazı.

Çözücü olarak; asetik anhidrit, petrol eteri, dietil eter, dimetil formamid (DMF), tetrahidro furan (THF), dimetilsülfoksit (DMSO), formamid, % 25'lik amonyum hidroksit, % 33'lük amonyum hidroksit, tiyonil klorür ticari olarak temin edildi. Saflaştırma işlemleri için de kloroform, aseton ve hegzan kullanıldı.

4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiği dört basamakta sentezlendi.

### **Spektroskopik Çalışmalar**

Elde edilen ürünlerin karakterizasyonunda IR ölçümleri için Perkin Elmer precisely spectrum one FT-IR spektrofotometresi kullanıldı.  $^1H$ -NMR ölçümleri için Bruker 400 NMR spektrofotometresi ve çözücü olarak DMSO- $d_6$  kullanıldı. UV/VIS spektrumları Shimadzu UV-1700 spektrofotometresi ile alındı.

### **Gerçekleştirilen Reaksiyonlar ve Sentezlenen Maddeler**

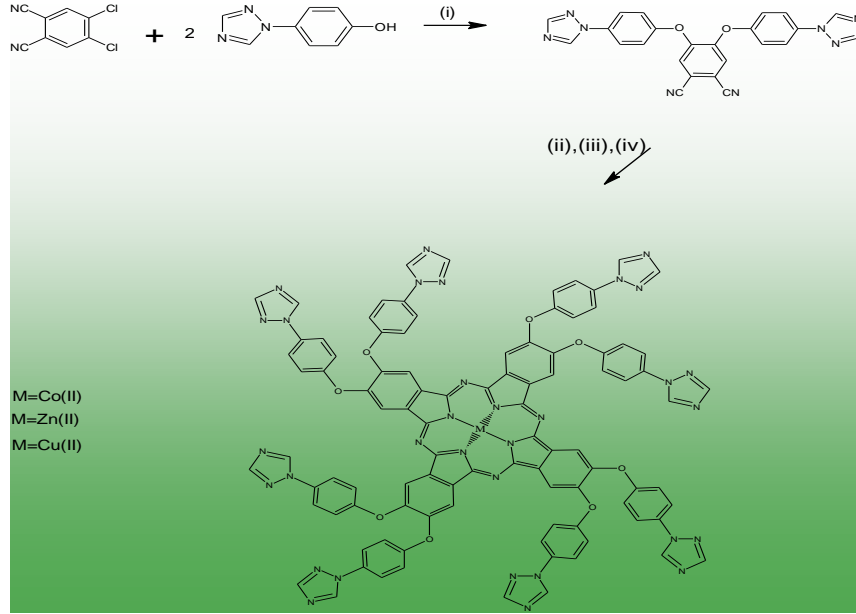
#### **Başlangıç Maddesinin Sentezi**

Bu çalışmada 5,6-dikloro-1,3-izobenzofurandion; 5,6-dikloro-1H-izoindol-1,3(2H)-dion ve 4,5-dikloro-1,2-benzendikarboks-amid bileşikleri üç basamakta sentezlendikten sonra dördüncü basamakta başlangıç maddesi; 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiği sentezlendi. Başlangıç maddesinin sentezine kadar olan ana basamaklar literatürden takip edilerek yapılmıştır[24].

#### **4,5-Bis[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi]-1,2-disiyanobenzen Sentezi, 1**

(1.2 g, 6 mmol) 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen ( $C_8H_2Cl_2N_2$ ) 35 ml kuru DMF içinde, argon (Ar) örtüsü altında çözüldü. (2 g, 12 mmol) 4-(1,2,4-triazol-1-il) fenol ilave edilerek 15 dakika karıştırıldı. (2.48 gr, 18 mmol) ince öğütülmüş kuru  $K_2CO_3$  2 saat süresince azar azar katıldı. Argon atmosferinde ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırıldı. Daha sonra 350 ml

buzlu su üzerine dökülerek çöktürüldü. Oluşan çökelti süzüldü ve saf suyla yıkandı. Çökelek kurutularak, saflaştırma işlemi çözünürlük farkından faydalanarak yapıldı. Bu amaçla önce çökelek kloroformda çözüldü, n-hegzanda çöktürüldü. Bu işlem birkaç kez tekrarlandı. Ürün rengi parlak sarı, 2.36 g (% 88),  $C_{24}H_{14}N_8O_2$  (446.42 g/mol), en: 312 °C.



**Şekil 1.** (i)  $K_2CO_3$ , DMF, Ar; (ii)  $Co(AcO_2)_2 \cdot 4H_2O$ , DBU, Ar, 300 °C; (iii)  $Zn(AcO_2)_2 \cdot 2H_2O$ , DBU, Ar, 300 °C; (iv)  $Cu(AcO_2)_2 \cdot H_2O$ , DBU, Ar, 300 °C.

### Metalli Ftalosiyeninlerin Sentezi

Sentezlenen 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiğinden çıkılarak elde edilen 4,5-Bis[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi]-1,2-disiyanobenzen **1** bileşiği ikinci adımda ısı tabancası ile kuru kuruya yüksek sıcaklıkta halka kapanması reaksiyonu sonucu metalli Co(II), Zn(II) ve Cu(II) ftalosiyenin bileşikleri sentezlenmiştir.

### Oktakis-[4-(1,2,4-Triazol-1-İl) Fenoksi] Ftalosiyeninato Kobalt(II) Sentezi, 2

(0.1 g, 0.2 mmol) 4,5-Bis[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi]-1,2-disiyanobenzen **1**, (0.01 g, 0.05 mmol) kobalt (II) asetat ile birlikte iyice öğütülerek karıştırıldı. 1-2 damla DBU damlatılarak argon gazı atmosferinde bu karışım ısı tabancasıyla önce 250°C de 5 dak. daha sonra 300°C de 20 dakika ısıtıldı. Reaksiyon sonlandırıldı ve koyu yeşil çökeleğe hemen sıcak DMF ilave edilerek, buz-su karışımında çöktürme yapıldı. Çöken koyu yeşil çökelek

süzüldükten sonra su, metanol, kloroform ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Ürün rengi koyu yeşil, 0.032 g, % 34,  $C_{96}H_{56}N_{32}O_8Co$ , e.n: 350 °C'nin üstü.

### **Oktakis-[4-(1,2,4-Triazol-1-il) Fenoksi] Ftalosiyaninato Çinko(II) Sentezi, 3**

(0.1 g, 0.2 mmol) 4,5-Bis[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi]-1,2-disiyanobenzen **1**; (0.009 g, 0.05 mmol) çinko (II) asetat ile birlikte öğütülerek karıştırıldı. 1-2 damla DBU damlatılarak argon gazı atmosferinde bu karışım ısı tabancasıyla önce 250°C de 5 dakika daha sonra 300°C de 15 dakika ısıtıldı. Reaksiyon sonlandırıldı ve koyu yeşil çökeleğe hemen DMF ilave edildi, buz-su karışımına dökülerek çöktürüldü. Çöken koyu yeşil çökelek süzüldükten sonra su, metanol, kloroform ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Ürün rengi koyu yeşil, 0.026 g, % 26,  $C_{96}H_{56}N_{32}O_8Zn$ , e.n: 350 °C'nin üstü.

### **Oktakis-[4-(1,2,4-Triazol-1-il) Fenoksi] Ftalosiyanin Bakır(II) Sentezi, 4**

(0.1 g, 0.2 mmol) 4,5-Bis[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi]-1,2-disiyanobenzen **1**; (0.01 g, 0.05 mmol) bakır (II) asetat ile birlikte öğütülerek karıştırıldı. Argon gazı atmosferinde 1-2 damla DBU damlatılarak karışım ısı tabancasıyla önce 250°C de 10 dakika daha sonra 300°C'de de yine 20 dakika ısıtıldı. Reaksiyon sonlandırıldı ve koyu yeşil çökeleğe hemen DMF ilave edildi, buz-su karışımına dökülerek çöktürme işlemi yapıldı. Çöken koyu yeşil çökelek süzüldükten sonra su, metanol, kloroform ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. Ürün rengi koyu yeşil, 0.031 g, % 33,  $C_{96}H_{56}N_{32}O_8Cu$ , e.n: 350 °C'nin üstü.

## **Sonuçlar ve Tartışma**

İlk adımda dört basamakta sentezlenen 4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiği ile 4-(1,2,4-triazol-1-il) fenol bileşiği reaksiyona sokulmuş; ikinci adımda ise elde edilen ürün (bis[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi] ftalonitril) tek tek kobalt(II) asetat, çinko(II) asetat ve bakır (II) asetat ile reaksiyona sokularak (4:1) metalli ftalosiyaninler (CoPc, ZnPc ve CuPc) elde edilmiştir. Karakterizasyonda kullanılan FT-IR, UV/VIS ve  $^1H$ -NMR ile elde edilen spektrumların sentezlenen bileşikler için önerilen yapılarla uyum halinde olduğu gözlenmiştir.

### 4,5-Bis[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi]-1,2-disiyanobenzen Karakterizasyonu, 1

4,5-dikloro-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin sentezine kadar olan başlangıç maddelerinin karakterizasyonu literatürde verilmiştir.[24]

#### FT-IR Spektrumu

3103-3026 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2228 cm <sup>-1</sup>	C≡N gerilme titreşimi(keskin)
1587,1516 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1231 cm <sup>-1</sup>	Ar-O-Ar gerilme titreşimi

Bileşiğin sentezlendiğini 2228 cm<sup>-1</sup> deki C≡N ve 1231 cm<sup>-1</sup> deki Ar-O-Ar pikleri doğrulamaktadır.

#### Metalli Ftalosiyanınların Karakterizasyonu

4,5-Bis[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi]-1,2-disiyanobenzen 1 bileşiği kobalt(II) asetat, çinko(II) asetat ve bakır (II) asetat ile reaksiyona sokularak (4:1) metalli ftalosiyanınlar (CoPc,ZnPc,CuPc) elde edilmiştir.

### Oktakis-[4-(1,2,4-Triazol-1-İl) Fenoksi] Ftalosiyanın Kobalt(II) Karakterizasyonu, 2

#### FT-IR Spektrumu

3103 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1516,1455 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1602 cm <sup>-1</sup>	C=N gerilme titreşimi
1210 cm <sup>-1</sup>	Ar-O-Ar gerilme titreşimi

4,5-Bis[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi]-1,2-disiyanobenzen bileşiğinin IR spektrumunda 2228 cm<sup>-1</sup> de gözlenen C≡N gerilme titreşim frekansı metalli ftalosiyanınlarda kaybolmuştur. Bu da yapıyı desteklemektedir.

### Oktakis-[4-(1,2,4-Triazol-1-İl) Fenoksi] Ftalosiyanın Çinko(II) Karakterizasyonu, 3

#### FT-IR Spektrumu

3105 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1515,1447 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C=C gerilme titreşimi

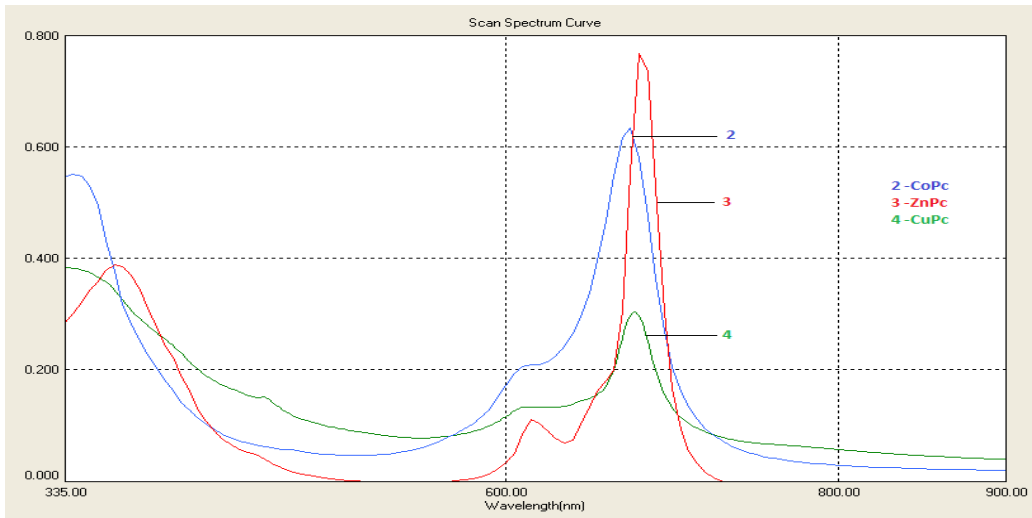
1611 cm <sup>-1</sup>	C=N gerilme titreşimi
1212 cm <sup>-1</sup>	Ar-O-Ar gerilme titreşimi

## Oktakis-[4-(1,2,4-Triazol-1-İl) Fenoksi] Ftalosiyanın Bakır(II) Karakterizasyonu, 4

### FT-IR Spektrumu

3105 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1517,1453 cm <sup>-1</sup>	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1607 cm <sup>-1</sup>	C=N gerilme titreşimi
1210 cm <sup>-1</sup>	Ar-O-Ar gerilme titreşimi

### UV/VIS Spektrumu



**Şekil. 2.** CoPc, ZnPc ve CuPc nin UV-vis Spektrumları ( $1 \times 10^{-5}$  M, DMF).

Oktakis-[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi] ftalosiyanın kobalt (II) (**CoPc**) bileşiğinin DMF de oda sıcaklığında alınan UV sektrumu incelendiğinde 673 nm ( $\log \epsilon = 4.80$ ) de Q-bandı gözlenmiş, 340 nm ( $\log \epsilon = 4.74$ ) de B-bandı ve 610 nm ( $\log \epsilon = 4.33$ ) de ise agregasyona ait omuz görülmüştür.

Oktakis-[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi] ftalosiyanın çinko (II), (**ZnPc**) bileşiğinin DMF de alınan UV sektrumu incelendiğinde 680 nm ( $\log \epsilon = 4.89$ ) de Q-bandı, 365 nm ( $\log \epsilon = 4.59$ ) de B-bandı ve 615 nm ( $\log \epsilon = 4.05$ ) de ise agregasyona ait omuz görülmüştür.

Oktakis-[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi] ftalosiyenin bakır (II) (CuPc) bileşiğinin DMF de alınan UV spektrumu incelendiğinde 677 nm ( $\log\epsilon=4.50$ ) de Q-bandı, 346 nm ( $\log\epsilon=4.58$ ) de B-bandı ve 608 nm ( $\log\epsilon=4.12$ ) de ise agregasyona ait omuz tespit edilmiştir.

Metalli ftalosiyeninler (CoPc, ZnPc ve CuPc) 4,5-bis[4-(1,2,4-triazol-1-il) fenoksi]-1,2-disiyanobenzenin Co(II) asetat, Zn(II) asetat ve Cu(II) asetat ile ayrı ayrı literatürde benzeri bulunan şekilde doğrudan katı faz ısıtma yöntemi kullanılarak elde edildi. Bu metotta ısıtma işlemi argon gazı altında, ısı tabancası kullanılarak 300 °C de gerçekleştirilmiştir. Koyu yeşil renkli ürünler CoPc, ZnPc ve CuPc; çözünürlük farkından yararlanılarak saflaştırılmış ve %34, %26, %33 verimlerle elde edilmiştir. Sentezlenen bu bileşiklerin erime noktaları; başlangıç nitril bileşiği için 312 °C iken, ftalosiyeninler için 350 °C nin üzeri olarak ölçülmüştür.

Yapı aydınlatılması amacıyla alınan IR spektrumlarında iki bölge önemlidir. . -OH, -NH ve -C=O gibi önemli fonksiyonel grupların karakteristik gerilme piklerinin görüldüğü 4000-1300  $\text{cm}^{-1}$  arası “fonksiyonel grup” bölgesi olarak adlandırılır. 1300-909  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki bölgedeki absorpsiyon şekli çoğunlukla karışıktır ve büyük olasılıkla bir molekülün yalnız kendine özgüdür. Spektrumun bu bölgesi genellikle “parmak izi bölgesi” olarak kabul edilir. Birbiri ile etkileşimde olan titreşimlerin oluşturduğu pikler bu bölgededir. Sentezlenen CoPc, ZnPc ve CuPc bileşiklerinin KBr tabletleriyle alınan IR spektrumlarında **1** bileşiğinin 2228  $\text{cm}^{-1}$  de gözlenen  $\text{C}\equiv\text{N}$  piki bu bileşiklerin spektrumlarında kaybolmuştur.

Çok keskin renkleri ve zengin  $\pi$  elektronlarıyla ftalosiyeninler morötesi ve görünür (UV/VIS) bölgede karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. 670-700 nm arasında görünür bölgede Q-bandı olarak adlandırılan şiddetli bir absorplama vardır. Bundan başka 320-370 nm arasında da UV bölgede B-bandı (ya da Soret bandı) denilen bir absorpsiyon bandı bulunur. İlk absorpsiyon bileşiğin karakteristik şiddetli mavi (ya da yeşil) renginin sonucudur. Bu Q-bandı ftalosiyenin makro halkasının çevre şartlarına ve süstitüsyona bağlıdır. 600 nm civarındaki absorpsiyon pikleri  $\pi-\pi^*$  geçişiyle oluşan Q-bandına aittir. Düzlemsel metalli ftalosiyeninler de  $D_{4h}$  simetrisindedirler ve Q-bandı tek pik olarak ortaya çıkar. Metalsiz ftalosiyeninlerde Q-bandı ikiye ayrılır. Ftalosiyeninlerin UV/VIS spektrumlarında 300 nm civarında görülen karakteristik Soret bantları (B bandı) ise  $n-\pi^*$  geçişleri yüzündendir. CoPc, ZnPc ve CuPc bileşiklerinin DMF’de oda şartlarında alınan UV/VIS spektrumlarında sırasıyla 673, 680 ve 677 nm de Q-bandı, 340, 365 ve 346 de de B-bandı görülmektedir. Ayrıca sırasıyla 610, 615 ve 608 nm 'de gözlenen omuzlar agregasyona aittir( Şekil.2).

Sentezlenen başlangıç maddesinin ve ftalosiyeninlerden ZnPc nin DMSO- $d_6$  da alınan  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları incelendiğinde birbirine benzediği görülür. **1** bileşiğinin ve ZnPc nin



aromatik protonlarına ait sinyaller sırasıyla 9.31-7.40 ppm ve 9.27-7.36 ppm de gözlemlendi. Diğer ftalosiyeninlerin **2,4** paramanyetik yapıları nedeniyle <sup>1</sup>H-NMR spektrumları alınmadı.

Maddelerin önerilen yapıları FT-IR, UV/VIS ve <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerlerinin kombinasyonu ile aydınlatılmıştır. FT-IR, UV/VIS ve <sup>1</sup>H-NMR spektrum sonuçları sentezlenen bileşiklerin önerilen yapılarını desteklemektedir.

## Kaynaklar

- [1] R. Bayrak, K. Karaoğlu, Y. Ünver, K. Sancak, F. Dumludağ, *J.Organomet.Chem.*, 2012, **712**, 57.
- [2] H. T. Akçay, R. Bayrak, S. Karslıoğlu, E. Şahin, *J.Organomet.Chem.*, 2012, **713**, 1.
- [3] A. Nas, S. Fandaklı, H. Kantekin, A. Demirbaş, M. Durmuş, *Dyes and Pigments*, 2012, **95**, 8.
- [4] İ. Acar, Z. Bıyıklıoğlu, M. Durmuş, H. Kantekin, *J.Organomet.Chem.*, 2012, **708-709**, 65.
- [5] A. M. Sevim, S. Arıkan, A. Koca, A. Gül, *Dyes and Pigments*, 2012, **92**, 1114.
- [6] A. Alemdar, A. R. Özkaya, M. Bulut, *Polyhedron*, 2009, **28**, 3788.
- [7] M. Özer, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu, *Tetrahedron Lett.*, 2008, **49**, 896.
- [8] P. Şen, F. Dumludağ, B. Salih, A. R. Özkaya, Ö. Bekaroğlu, *Synth. Met.*, 2011, **161**, 1245.
- [9] T. Ceyhan, A. Altındal, M. K. Erbil, Ö. Bekaroğlu, *Polyhedron*, 2006, **25**, 737.
- [10] C. C. Leznoff, P. I. Svirskaya, B. Khouw, R. L. Cerny, P. Seymour and A. B. P. Lever, *Org. Chem.*, 1991, **56**, 82.
- [11] T. Ceyhan, A. Altındal, A. R. Özkaya, Ö. Çelikkıçak, M. K. Erbil, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Polyhedron*, 2007, **26**, 4239.
- [12] E. Yabaş, M. Sülü, F. Dumludağ, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Polyhedron*, 2012, **42**, 196.
- [13] Ö. Bekaroğlu, *Struct. Bonding*, 2010, **135**, 105.
- [14] M. Özer, A. Altındal, B. Salih, M. Bulut, Ö. Bekaroğlu, *Science Direct*, 2008, **49**, 896.
- [15] H. G. Yağlıoğlu, M. Arslan, Ş. Abdurrahmanoğlu, H. Ünver, A. Elmalı, Ö. Bekaroğlu, *Science Direct*, 2008, **69**, 161.
- [16] T. Ceyhan, A. Altındal, A. R. Özkaya, Ö. Çelikkıçak, B. Salih, M. K. Erbil, Ö. Bekaroğlu, *Polyhedron*, 2007, **26**, 4239.
- [17] G. Gümrükçü, M. Ü. Özgür, A. Altındal, A. R. Özkaya, B. Salih, Ö. Bekaroğlu, *Synthetic Metals*, 2011, **161**, 112.
- [18] W. Orellana, *Chemical Physics Letters*, 2012, **541**, 81.

- [19] M. A. Özdağ, T. Ceyhan, H. Ünver, A. Elmalı, Ö. Bekaroğlu, 2010, *Optics Communications*, **283**, 330.
- [20] L. Gao, X. Qion, L. Zhang, Y. Zhang, 2001, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, **65**, 35.
- [21] F. Wang, G. Yuan, Y. Liu, G. Pan, 2012, *Materials Letters*, **83**, 56.
- [22] J. Ahmed, Y. Yuan, L. Zhou, S. Kim, 2012, *Journal of Power Sources*, **208**, 170.
- [23] R. M. Shaker, 2006, *Arkivoc*, **9**, 59.
- [24] A. Gürek, Ö. Bekaroğlu, 1994, *J. Chem. Soc, Dalton Transactions*, **9**, 1419.