T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MESOMORFİK ALKOKSİ VE ALKİLTİYO SÜBSTİTÜE KURŞUN FTALOSİYANİNLER

Sinem TUNCEL

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

GEBZE

2012

T.C.

GEBZE YÜKSEK TEKNOLOJİ ENSTİTÜSÜ

MÜHENDİSLİK VE FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

MESOMORFİK ALKOKSİ VE ALKİLTİYO SÜBSTİTÜE KURŞUN FTALOSİYANİNLER

Sinem TUNCEL

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI

Prof. Dr. Vefa AHSEN

GEBZE

2012

DOKTORA TEZİ JÜRİ ONAY SAYFASI

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 15.06.2012 tarih ve 2012/22 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 10/07/2012 tarihinde tez savunma sınavı yapılan Sinem TUNCEL'in tez çalışması Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE
(TEZ DANIŞMANI) : Prof. Dr. Vefa AHSEN

ÜYE : Prof. Dr. Ahmet GÜL

ÜYE : Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK

ÜYE : Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ

ÜYE : Doç. Dr. Devrim ATİLLA

ONAY

G.Y.T.E. Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ...../...../20... tarih ve ...../..... sayılı kararı.

İMZA/MÜHÜR

ÖZET

TEZİN BAŞLIĞI: MESOMORFİK ALKOKSİ VE ALKİLTİYO SÜBSTİTÜE KURŞUN FTALOSİYANİNLER

YAZAR ADI : SİNEM TUNCEL

Bu çalışma kapsamında, okta periferal ve tetra periferal/nonperiferal alkiltiyo ve alkoksi sübstitüe Pb(II) ftalosiyanin (PbPc) bileşikleri sentezlenmiş ve sentezlenen bu bileşiklerin yapıları çeşitli spektroskopik yöntemlerle aydınlatılmıştır. Farklı heteroatom, sübstitüent pozisyonu, sübstitüent sayısı ve zincir uzunluğu etkisini incelemek üzere hazırlanan PbPc komplekslerinin, spektroskopik, sıvı kristal (LC) ve ince film özelliklerinin karşılaştırmalı bir analizi yapılmıştır.

Kullanılacak ince film karakterizasyon tekniklerine uygun olacak şekilde seçilen farklı altlıklar üzerine dönel kaplama yöntemi ile hazırlanan PbPc ince filmleri, spektral elipsometre, polarize optik mikroskop (POM), ultraviyole-görünür bölge (UV-Vis) absorpsiyon spektroskopisi, fourier transform-infrared (FT-IR) spektroskopisi ve yansıtmalı absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS) ile karakterize edilmiştir.

UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, PbPc filmlerinde ısıtma-soğutma yardımıyla moleküler yeniden düzenlenmenin gerçekleştiğini göstermektedir. FT-IR spektroskopisi ise moleküllerin altlık yüzeyine göre tercihli yönelimlerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Okta sübstitüe PbPc kompleksleri kullanılarak hazırlanan ITO (indiyum kalay oksit)/PbPc/In sandviç yapılarının ısıtma-soğutma öncesi ve sonrası akım-voltaj (I-V) karakteristiği ve elektriksel anahtarlama davranışları incelenmiştir. Sentezlenen okta sübstitüe PbPc filmlerinde ısıtma-soğutma sonrası iletkenliklerinde bir artış görülmüştür.

SUMMARY

THESIS TITLE: MESOMORPHIC ALKOXY AND ALKYLTHIO SUBSTITUTED LEAD PHTHALOCYANINES

AUTHOR : SİNEM TUNCEL

Peripherally and nonperipherally tetra alkylthio- and tetra alkyloxy-substituted Pb(II) phthalocyanines (PbPcs) and peripherally octa alkylthio- and octa alkyloxy-substituted PbPcs were synthesized and characterized using various spectroscopic methods within this work. Furthermore, a comparative analysis of the spectral, mesogenic and thin film properties of PbPc derivatives has been performed in terms of the different heteroatom, substituent position, substituent number and chain length.

PbPc films were prepared by spin coating method on different substrates selected according to purpose and investigated by various characterization techniques as spectral ellipsometry, polarized optical microscopy (POM), ultraviolet-visible (UV-Vis) absorption spectroscopy, fourier transform-infrared (FT-IR) spectroscopy and reflection-absorption infrared spectroscopy (RAIRS).

UV-Vis absorption spectroscopy yielded an evidence of a thermally induced molecular reorganization in the films. FT-IR spectroscopy was used to study the preferential orientation of molecules relative to the substrate surface.

The current-voltage (I-V) characteristics and electrical switching behavior in sandwich structures of ITO (indium tin oxide)/PbPc/In which were prepared by using octa substituted PbPcs were also studied. The films of the synthesized octa substituted compounds exhibited an increase in electronic conduction after heat treatment.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında, bilgi ve deneyimleri ile beni yönlendiren, gerekli olan her türlü imkânı sağlayan, tez danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Vefa AHSEN'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Adem KILIÇ'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Gerektiği her anda deneyim ve düşüncelerini sunan tüm değerli hocalarım Prof. Dr. Ayşe Gül GÜREK, Prof. Dr. Ahmet GÜL, Doç. Dr. Mahmut DURMUŞ, Doç. Dr. Fatma YÜKSEL, Doç. Dr. Devrim ATİLLA, Doç. Dr. Fabienne DUMOULIN ve Yrd. Doç. Dr. Catherine HIREL'e çok teşekkür ederim.

Araştırma görevlisi arkadaşlarım Mehmet Menaf AYHAN, Duygun AYDIN TEKDAŞ, Cem GÖL ve Dr. Ümit İŞÇİ'ye; uzman arkadaşlarım İlker ÜN, Dr. Bünyemin COŞUT, Dr. Yunus ZORLU ve Ayşen ORHAN'a; uzman Dr. Serpil HARBECK ve uzman Nuray DEMİRCAN ile diğer tüm çalışma arkadaşlarıma yardım ve desteklerinden ötürü teşekkür ederim.

Ayrıca ince film çalışmalarımda tüm yardımını ve desteğini sunan Dr. Tamara BASOVA ile Dr. Vladimir PLYASHKEVICH'e ve elektriksel ölçümlerde desteklerini esirgemeyen Dr. Aseel K. HASSAN'a teşekkür ederim.

Benden her türlü maddi ve manevi desteğini esirgemeyen anneme, babama ve kardeşime çok teşekkür ederim.

Bu çalışmayı, Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) ile Rusya Temel Araştırma Vakfı (RFBR) arasında gerçekleşen ikili işbirliği çerçevesinde yapılan 108M384 numaralı proje kapsamında destekleyen TÜBİTAK'a ve Mühendislik Araştırma Grubu (MAG) çalışanlarına teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	Sayfa
ÖZET	iv
SUMMARY	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xiv
TABLOLAR DİZİNİ	xviii
SPEKTRUMLAR DİZİNİ	xix
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	3
2.1. Ftalosiyaninler	3
2.1.1. Tarihçe	3
2.1.2. Ftalosiyaninlerin Sentez Teknikleri	4
2.1.2.1. Metalsiz Ftalosiyanin (PcH_2) Sentezi	5
2.1.2.2. Metalli Ftalosiyanin (PcM) Sentezi	5
2.1.2.3. Benzo-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi	6
2.1.2.4. Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninler	7
2.1.2.5. Okta Sübstitüe Ftalosiyaninler	8
2.1.3. Ftalosiyaninlerin Özellikleri	8
2.1.3.1. Fiziksel Özellikleri	8
2.1.3.2. Kimyasal Özellikleri	10
2.1.3.3. Spektroskopik Özellikleri	11
2.1.4. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları	15
2.1.5. Kurşun Ftalosiyaninler	16
2.2. Sıvı Kristaller	21
2.2.1. Tarihçe	21
2.2.2. Tanımı ve Türleri	22
2.2.2.1. Termotropik Sıvı Kristaller	23
2.2.2.2. Liyotropik Sıvı Kristaller	25
2.2.3. Sıvı Kristallerin Fiziksel Özellikleri	26

2.2.4.Mezomorfik Özelliklere Etki Eden Faktörler 27
2.2.5. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu 28
2.2.6. Diskotik Sıvı Kristaller 29
2.2.6.1. Diskotik Sıvı Kristallerin X-Işınları Kırınımı ile Karakterizasyonu 31
2.2.7. Sıvı Kristal Ftalosiyaninler 33
2.3. İnce Filmler 40
2.3.1. Genel İnce Film Hazırlama Teknikleri 40
2.3.1.1. Daldırmalı Kaplama Tekniği (Dip Coating) 40
2.3.1.2. Püskürtmeli Kaplama Tekniği (Spray Coating) 41
2.3.1.3. Akış Kaplama Tekniği (Flow Coating) 41
2.3.1.4. Dönel Kaplama (Spin Coating) 42
2.3.2.5. Laminer Kaplama Yöntemi (Laminar Coating) 43
2.3.2. Ftalosiyanin İnce Filmleri 44
2.3.3. Sıvı Kristal İnce Filmlerde Yönlenme 45
2.3.4. İnce Filmlerin Karakterizasyonu 48
2.3.4.1. Moleküler Eksiton Teorisi 48
2.3.4.2. İnce Filmlerin UV-Vis Spektroskopisi ile Karakterizasyonu 50
2.3.4.3. İnce Filmlerin FT-IR Spektroskopisi ile Karakterizasyonu 51
2.3.4.4. İnce Filmlerin Elipsometre ile Karakterizasyonu 53
2.4. Tez Çalışmasının Amacı, Kapsamı ve Literatürdeki Yeri 58
3. GEREÇ ve YÖNTEM 61
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar 61
3.2. Deneysel Çalışmalar 64
3.2.1. Başlangıç Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi 64
3.2.1.1. 3-Nitroftalonitril (**3**) Sentezi 64
3.2.1.2. 4-Nitroftalonitril (**6**) Sentezi 65
3.2.1.3. 4,5-Dihidroksi ftalonitril (**10**) Sentezi 67
3.2.1.4. 4,5-Dikloroftalonitril Sentezi (**14**) 69
3.2.2. Alkoksi- ve Alkiltiyo- Sübstitüe Ftalonitril Bileşiklerinin 71

Sentezi
3.2.2.1. 3-(Oktiloksi)ftalonitril (**15**) Sentezi 71
3.2.2.2. 3-(Hekzadesiloksi)ftalonitril (**16**) Sentezi 72
3.2.2.3. 3-(Oktiltiyo)ftalonitril (**17**) Sentezi 73
3.2.2.4. 3-(Hekzadesiltiyo)ftalonitril (**18**) Sentezi 73
3.2.2.5. 4-(Oktiloksi)ftalonitril (**19**) Sentezi 74
3.2.2.6. 4-(Hekzadesiloksi)ftalonitril (**20**) Sentezi 74
3.2.2.7. 4-(Oktiltiyo)ftalonitril (**21**) Sentezi 75
3.2.2.8. 4-(Hekzadesiltiyo)ftalonitril (**22**) Sentezi 76
3.2.2.9. 4,5-Bis(oktiloksi)ftalonitril (**23**) Sentezi 76
3.2.2.10. 4,5-Bis(hekzadesiloksi)ftalonitril (**24**) Sentezi 77
3.2.2.11. 4,5-Bis(oktiltiyo)ftalonitril (**25**) Sentezi 77
3.2.2.12. 4,5-Bis(hekzadesiltiyo)ftalonitril (**26**) Sentezi 78
3.2.3. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi 79
3.2.3.1. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(n-oktiloksi)ftalosiyaninato Kurşun (II) (**27**) Sentezi 80
3.2.3.2. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(n-hekzadesiloksi)ftalosiyaninato Kurşun (II) (**28**) Sentezi 81
3.2.3.3. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(n-oktiltiyo)ftalosiyaninato Kurşun (II) (**29**) Sentezi 81
3.2.3.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(n-hekzadesiltiyo)ftalosiyaninato Kurşun (II) (**30**) Sentezi 82
3.2.3.5. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(n-oktilokso)ftalosiyaninato Kurşun (II) (**31**) Sentezi 83
3.2.3.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(n-hekzadesiloksi)ftalosiyaninato Kurşun (II) (**32**) Sentezi 83
3.2.3.7. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(n-oktiltiyo)ftalosiyaninato Kurşun (II) (**33**) Sentezi 84
3.2.3.8. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(n- 84

hekzadesiltiyo)ftalosiyaninato Kurşun (II) (**34**) Sentezi
3.2.3.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(n-oktiloksi)ftalosiyaninato Kurşun (II) (**35**) Sentezi 85
3.2.3.10. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(n-hekzadesiloksi)ftalosiyaninato Kurşun (II) (**36**) Sentezi 86
3.2.3.11. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(n-oktiltiyo)ftalosiyaninato Kurşun (II) (**37**) Sentezi 86
3.2.3.12. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(n-hekzadesiltiyo)ftalosiyaninato Kurşun (II) (**38**) Sentezi 87
3.3. İnce Filmlerinin Hazırlanması 87
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 90
4.1. Sentez 90
4.2. Yapı Analizi 92
4.2.1. Ftalonitril Bileşiklerinin Yapı Analizi 92
4.2.1.1. FT-IR Spektrumları 92
4.2.1.2. NMR Spektrumları 93
4.2.1.3. Kütle Spektrumları 96
4.2.2. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Yapı Analizi 96
4.2.2.1. FT-IR Spektrumları 97
4.2.2.2. NMR Spektrumları 98
4.2.2.3. Kütle Spektrumları 106
4.2.2.4. UV-Vis Spektrumları 108
4.3. Sıvı Kristal Özelliklerin İncelenmesi 113
4.3.1. TGA Ölçümleri 114
4.3.2. DSC Ölçümleri 116
4.3.3. Polarize Optik Mikroskop İncelemeleri 120
4.3.4. X-Işınları Kırınımı Ölçümleri 123
4.4. İnce Filmlerinin Karakterizasyonu 129
4.5. Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi 138

4.5.1. İnterdijital Elektrotlar 139
4.5.2. ITO/PbPc/ITO Sandviç Yapıları 140
4.5.3. ITO/PbPc/In Sandviç Yapıları 143
4.5.4. Anahtarlama (Switching) Etkisi 147
5. SONUÇLAR 149
KAYNAKLAR 151
ÖZGEÇMİŞ 162
EKLER

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
B	Bozulma
Col	Kolumnar mezofaz
Col_h	Kolumnar hekzagonal mezofaz
Col_r	Kolumnar rektangular mezofaz
Col_o	Kolumnar oblik mezofaz
Col_t	Kolumnar tetragonal mezofaz
Cr	Kristal
DBN	1,8-Diazabisiklo[4.3.0]non-5-en
DBU	1,8-Diazabisiklo[5.4.0]undek-7-en
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
DMAE	Dimetilaminoetanol
DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
EN	Erime noktası
ESI-MS	Elektrosprey iyonlaşma kütle spektrometresi
FT-IR	Fourier transform-infrared
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
HPLC	Yüksek performans sıvı kromatografisi
I	İzotrop
ITO	Indiyum kalay oksit
I-V	Akım-voltaj
J-V	Akım yoğunluğu-voltaj
LB	Langmuir-Blodgett
LC	Sıvı kristal
LCD	Sıvı kristal ekran
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
MALDI-TOF-MS	Matriks destekli lazer desorpsiyon/iyonizasyon-uçuş zamanı-kütle spektrometresi
N_{col}	Nematik kolumnar mezofaz
N_D	Nematik diskotik mezofaz

NIR	Yakın infrared
NLO	Non-lineer optik
NMR	Nükleer magnetik rezonans
PbPc	Pb(II) ftalosiyanin
$PbPcP_8$	Okta sübstitüe Pb(II) ftalosiyanin
Pc	Ftalosiyanin
PcH_2	Metalsiz ftalosiyanin
PcM	Metalli ftalosiyanin
PDT	Fotodinamik terapi
Pn	Ftalonitril
POM	Polarize optik mikroskop
RAIRS	Yansıtmalı absorpsiyon infrared spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Trimetilsilan
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge
X	Tanımlanmamış mezofaz
XRD	X-Işını kırınımı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
2.1. Metalsiz (PcH_2) (**a**) ve metalli (PcM) (**b**) ftalosiyaninler.	3
2.2. Metalsiz ftalosiyaninlerin sentez şeması.	5
2.3. Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez metotları.	6
2.4. Ftalosiyanin molekülünün sübstitüsyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması.	7
2.5. Tetra periferal ve nonperiferal sübstitüe ftalosiyaninler.	7
2.6. 1,4-Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.	8
2.7. Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.	9
2.8. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi. a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu; b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu; c) Tetragonal, altı koordinasyonlu	10
2.9. PcH_2'nin α, β ve x formundaki kristallerinin infrared spektrumlarının 700-800 cm^{-1} bölgesi.	12
2.10. a) Benzen halkasının manyetik alan içerisinde oluşturduğu manyetik akım ve kuvvet çizgilerinin yönü, b) Benzen halkası etrafında oluşan manyetik anizotropinin şematik olarak gösterilmesi.	13
2.11. PcM ve PcH_2 bileşiklerinin Q bandlarının şematik enerji seviyeleri	14
2.12. Ftalosiyaninlerin potansiyel uygulama alanları.	15
2.13. Sübstitüe olmamış PbPc bileşiğinin triklinik (a) ve monoklinik (b) formları.	18
2.14. a)PbPc filminin ısıtma öncesi ve sonrası UV-Vis spektrumu, b) ısıtma öncesi filmin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü, c) ısıtma sonrası filmin AFM görüntüsü [69].	18
2.15. 1,4,8,11,18,22,25-oktakis(tiyofenil)ftalosiyanin bileşiği [70].	19
2.16. Etinil ve bütanidil köprülü dimerik ftalosiyaninler [76].	20
2.17. Sıvı PbPc bileşiği [77].	20
2.18. Pb(Pc(α-OC_5H_{11})$_4$) kristalinin "*pseudo-double-decker*" supramoleküler yapısı [49].	20
2.19. Pb(Pc(α-OC_4H_9)$_8$) kristalinin a) üstten görünüşü, b) yandan görünüşü, c) "*Pseudo-double-decker*" yapısı [78].	21

Şekil **Sayfa**

2.20. Maddenin halleri ve sıvı kristallerin türleri. 23

2.21. Smektik A (a), smektik C (b), nematik (c) ve kolesterik (d) mezofazlar. 24

2.22. Küresel bir misel ve enine kesiti. 25

2.23. Işığın çift kırınım özelliğine sahip maddeden geçişi. 26

2.24. Diskotik benzen hekzaalkanoatları. 30

2.25. a: Nematik diskotik (N_D) , b: Kolumnar hekzagonal (Col_h), c: Nematik kolumnar (N_{col}) fazlar. 29

2.26. a: Hekzagonal, b: Oblik, c,d: Rektangular kolumnar fazların kafes yapıları ve simetrileri. 31

2.27. Hekzagonal kolumnar mezofazın simetri elemanları 32

2.28. Sıvı kristal mezofazlarda diskotik kolumnar hekzagonal paketlenme parametrelerinin şematik gösterimi. d_{100}: kolonlar arası mesafe, a: hekzagonal kafes parametresi, d_{001}: kolon içi tekrar mesafesi. 32

2.29. a: Ferroelektrik istiflenme, b: Antiferroelektrik istiflenme, c: PbPc bileşikleri için olası istiflenme türleri. 35

2.30. PbPc dimerlerinin antiferroelektrik istiflenmesi. a: düz (*nontilted*), b: eğik (*tilted*) 35

2.31. Daldırmalı kaplama tekniğinin şematik gösterimi (sırasıyla daldırma, ıslak yüzey oluşumu ve çözücünün buharlaşması) [131]. 40

2.32. Daldırmalı kaplama aparatı. 41

2.33. Akış kaplama tekniğinin şematik gösterimi [131]. 42

2.34. Dönel kaplama tekniğinin şematik gösterimi. 42

2.35. Dönel kaplama cihazı. 43

2.36. Laminer kaplama tekniğinin şematik gösterimi. 44

2.37. a) Düzlemsel (*edge-on*) ve b) homeotropik (*face-on*) yönlenme [139]. 46

2.38. Moleküler dimer yapıları için enerji seviyeleri diyagramları. 49

2.39. Dönel kaplama yöntemi ile hazırlanan ftalosiyanin filmlerinde moleküllerin düzenlenişi. a: yüzyüze, b: zikzak, c: uçuca, d: izole [150]. 51

2.40. RAIRS ve IR tekniği ile ftalosiyanin ince filmlerinin karakterizasyonu [155]. 52

Şekil	**Sayfa**
2.41. Yüzey seçimlilik kuralı [156].	52
2.42. Moleküler titreşimler.	52
2.43. Işığın doğrusal kutuplanması.	53
2.44. (a) Doğrusal; (b) Dairesel; ve (c) Eliptik kutuplanmış ışık.	54
2.45. Işık hızının ve dalga boyunun kırılma indisine bağlı değişimi (Film 1: n=4, Film 2: n=2).	55
2.46. Snell yasasına göre ışığın yüzey üzerinden yansıması ve kırılması.	55
2.47. Yüzeye gelen ışığın son yansıması.	56
2.48. Elipsometre ölçümünün geometrisi.	56
2.49. Veri analiz diyagramı.	57
3.1. 3-Nitroftalonitril (**3**) sentezi.	64
3.2. 4-Nitroftalonitril (**6**) sentezi.	65
3.3. 1,2-Dihidroksi-4,5-disiyanobenzen (**10**) sentezi.	67
3.4. 4,5-Dikloroftalonitril **(14)** sentezi.	69
3.5. 33 bileşiğinin cam altlık üzerine hazırlanmış ince filmi.	88
3.6. Vakumda termal biriktirme yöntemi.	88
4.1. 37 bileşiğinin asidik safsızlıklar içeren kloroform (sol) ve saf kloroform (sağ) içerisindeki çözeltileri.	91
4.2. PbPc sentezi için alternatif sentez yöntemlerinin şematik gösterimi.	91
4.3. 37 bileşiğine ait absorbans-konsantrasyon grafiği (λ_{maks}=740nm)	110
4.4. 27, **28**, **29** ve **30** bileşiklerinin POM görüntüleri.	121
4.5. 31, **32**, **33** ve **34** bileşiklerinin POM görüntüleri.	122
4.6. 35, **36**, **37** ve **38** bileşiklerinin POM görüntüleri.	122
4.7. 35 bileşiği için elde edilen homeotropik düzenlenme. Soğutma sürecinde homeotropik domain oluşumu (a:çapraz polarizör, b:paralel polarizör), homeotropik düzenlenme, 25°C (c:çapraz polarizör).	123
4.8. 37 bileşiğinin filmi için kırılma indisi ve ekstinksiyon katsayısının gelen fotonun dalgaboyu ile değişimi.	129
4.9. İnterdijital elektrot yapısı.	139
4.10. Planar interdijital yapı üzerinde hazırlanan **34** ve **38** filmlerinin ısıtma-soğutma öncesi (mavi) ve sonrası (kırmızı) I-V karakteristiği [54].	140

Şekil	**Sayfa**
4.11. Ftalosiyanin moleküllerinin homeotropik yönlenmeleri.	141
4.12. ITO/PbPc/ITO yapısı.	141
4.13. 28 bileşiğinin I-V karakteristiği.	142
4.14. 30 bileşiğinin I-V karakteristiği.	142
4.15. 37 bileşiğinin I-V karakteristiği (125°C'ye ısıtma ve soğutma).	142
4.16. 37 bileşiğinin I-V karakteristiği (180°C ye ısıtma ve soğutma).	143
4.17. ITO ve In elektrot arasında hazırlanan **37** ince filminin J-V karakteristiği (içerdeki grafik: düz bias karakteristiğinin log-log skalasında gösterimi).	144
4.18. ITO ve metal elektrot (In) arasında hazırlanan **35** (a)**, 36** (b)**, 37** (c) ve **38** (d) bileşiklerinin ince filmlerinin çapraz polarizer altında alınan POM görüntüleri.	146
4.19. ITO ve metal elektrot (In) arasında hazırlanan **37** bieşiğinin ince filminin anahtarlama davranışı.	148

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo	**Sayfa**
2.1. Okta periferal $-CH_2OC_nH_{2n+1}$ sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri için geçiş sıcaklıkları.	34
2.2. Okta periferal $-C_nH_{2n+1}$ sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri için geçiş sıcaklıkları.	36
2.3. Okta periferal $-OC_nH_{2n+1}$ sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri için geçiş sıcaklıkları.	38
2.4. Okta periferal $-SC_nH_{2n+1}$ sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri için geçiş sıcaklıkları.	39
3.1. Sentezlerde, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.	61
3.2. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan cihazlar.	63
3.3. Alkoksi- ve alkiltiyo- sübstitüe ftalonitril bileşiklerinin sentezi.	71
3.4. PbPc bileşiklerinin sentezi.	80
4.1. Ftalonitril bileşiklerine ait tipik IR soğurma bandları (cm^{-1}).	93
4.2. Ftalonitril bileşiklerine ait ^1H NMR kimyasal kayma değerleri, ppm.	94
4.3. Ftalonitril bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri, ppm.	95
4.4. Ftalonitril bileşiklerine ait molekül iyon pikleri (m/z).	96
4.5. PbPc bileşiklerine ait tipik FT-IR soğurma bandları frekansları (cm^{-1}).	98
4.6. PbPc bileşiklerine ait ^1H NMR kimyasal kayma değerleri, ppm (m: çoklu pik, t: üçlü pik, s: tekli pik, d: ikili pik).	103
4.7. PbPc bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri, ppm.	106
4.8. PbPc bileşiklerine ait molekül iyon pikleri (m/z).	107
4.9. PbPc bileşiklerinin UV-Vis spektrumunda gözlenen Q bandına ait maksimum dalga boyu (λ_{maks}) ve ekstinksiyon katsayıları (ε).	109
4.10. PbPc bileşiklerine ait bozulma sıcaklıkları (°C).	114
4.11. 27, **31**, **33**, **35**, **36**, **37** ve **38** bileşiklerine ait XRD dataları.	128
4.12. 35-38 bileşiklerinin film kalınlıkları, kırılma indisleri ve ekstinksiyon katsayıları (λ=633 nm)	130
4.13. 35-38 bileşiklerinin ısıtma öncesi ve sonrası DC iletkenlik değerleri.	144

SPEKTRUMLAR DİZİNİ

Spektrum	**Sayfa**
4.1. 15 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	92
4.2. 27 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.	97
4.3. 27 ve **29** bileşiklerine ait ^{1}H NMR spektrumları.	99
4.4. 28 ve **32** bileşiklerine ait ^{1}H NMR spektrumları.	99
4.5. 31 ve **35** bileşiklerine ait ^{1}H NMR spektrumları.	100
4.6. 35 (A) ve **37** (B) bileşiklerine ait ^{1}H NMR spektrumları.	101
4.7. 27 ve **29** bileşiklerine ait ^{13}C NMR spektrumları.	104
4.8. 28 ve 32 bileşiklerine ait ^{13}C NMR spektrumları.	105
4.9. 31 ve **35** bileşiklerine ait ^{13}C NMR spektrumları.	105
4.10. 28 bileşiğinin matrikssiz (a) ve matriksli (b) koşullarda alınan kütle spektrumları.	107
4.11. 37 bileşiğine ait THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda ($1x10^{-5}$-$2x10^{-6}$ M) alınan UV-Vis spektrumu.	110
4.12. 28, **30**, **32**, **34**, **36** ve **38** bileşiklerine ait THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumları (absorbans değerleri normalize değerlerdir).	111
4.13. 35-38 bileşiklerine ait THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumları ($1x10^{-5}$ M).	112
4.14. 29 bileşiğinin farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları (absorbans değerleri normalize değerlerdir).	113
4.15. 35, **36**, **37** ve **38** bileşiklerine ait TGA spektrumları.	115
4.16. 29, **33**, **37** bileşiklerine ait TGA spektrumları.	115
4.17. 27 ve **28** bileşiklerine ait DSC spektrumları.	117
4.18. 29 ve **30** bileşiklerine ait DSC spektrumları.	117
4.19. 31 ve **32** bileşiklerine ait DSC spektrumları.	118
4.20. 33 ve **34** bileşiklerine ait DSC spektrumları.	118
4.21. 35 ve **36** bileşiklerine ait DSC spektrumları.	119
4.22. 37 ve **38** bileşiklerine ait DSC spektrumları.	119
4.23. 27, **29**, **31** ve **33** bileşiklerinin XRD spektrumları.	125
4.24. 28, **30** ve **32** bileşiklerinin XRD spektrumları.	126
4.25. 35, **36** ve **37** bileşiklerinin XRD spektrumları.	127

Spektrum	**Sayfa**
4.26. Nonperiferal (**27-30**) ve periferal (**31-34**) tetra sübstitüe PbPc bileşiklerinin UV-Vis spektrumları: THF çözeltisi (**a**), cam altlık üzerine hazırlanan ve ısıtma-soğutma işlemi yapılmayan film (**b**), cam altlık üzerine hazırlanan ve T°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**c**). (**27** ve **28** bileşikleri için T=150°C; **29** ve **30** bileşikleri için T=100°C; **31**, **32** ve **34** bileşikleri için T=200°C; **33** bileşiği için T=250°C.)	132
4.27. Periferal okta sübstitüe PbPc bileşiklerinin (**35-38**) UV-Vis spektrumları: THF çözeltisi (**a**), cam altlık üzerine hazırlanan ve ısıtma-soğutma işlemi yapılmayan film (**b**), cam altlık üzerine hazırlanan ve 250°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**c**).	133
4.28. 33 bileşiğinin UV-Vis spektrumu: THF çözeltisi (**a**), cam ya da NaCl altlık üzerine hazırlanan ve ısıtma-soğutma işlemi yapılmayan film (**b**), cam ya da NaCl altlık üzerine hazırlanan ve T°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**c**), manyetik alan varlığında T°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**d**).	133
4.29. 31 bileşiğinin UV-Vis spektrumu: THF çözeltisi (**a**), cam altlık üzerine hazırlanan ve ısıtma-soğutma işlemi yapılmayan film (**b**), cam altlık üzerine hazırlanan ve 200°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**c**), iki cam altlık arasında eritme yöntemi ile hazırlanan film (**d**).	134
4.30. 34 bileşiğinin UV-Vis spektrumu: THF çözeltisi (**a**), iki cam altlık arasında hazırlanan ve 150°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**b**), iki cam altlık arasında hazırlanan ve 220°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**c**).	134
4.31. 38 bileşiğinin UV-Vis spektrumu: THF çözeltisi (**a**), iki cam altlık arasında hazırlanan ve 220°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**b**), iki cam altlık arasında hazırlanan ve 220°C ye kadar ısıtılıp 150°C de 1 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulan film (**c**).	134
4.32. 33 bileşiğinin ince filmine ait ısıtma öncesi ve sonrası IR ve RAIRS spektrumları. (**a**: KBr pelleti, **b**: ısıtma öncesi KBr filmi, **c**: ısıtma sonrası KBr filmi, **d**: ısıtma öncesi Au filmi, **e**: ısıtma sonrası Au filmi.)	136
4.33. 31 (KBr**), 34** ve **38** (NaCl) ince filmlerinin [54] FT-IR spektrumları.	136

Spektrum **Sayfa**

4.34. 27-30, **32**, **35-37** bileşiklerinin ince filmlerine ait ısıtma öncesi ve sonrası IR ve RAIRS spektrumları. 137

1. GİRİŞ

Ftalosiyanin (Pc) kelimesi ilk olarak 1933 yılında R.P. Linstead tarafından kullanılmıştır. Yapısında bulunan 18π elektron delokalizasyonu nedeniyle ftalosiyaninlerin rengi maviden sarımsı yeşile kadar değişebilmektedir. Ftalosiyaninler, periyodik tablodaki metallerin hemen hepsiyle kompleks oluşturabilmektedirler.

Teknolojik ürünler sınıfına giren metalsiz ve metalli ftalosiyaninler günümüzde çok önem kazanmıştır. Ftalosiyaninler periferal veya nonperiferal pozisyondaki sübstitüe gruplar sayesinde kimyasal sensör, non-lineer optik (NLO) ve fotodinamik terapi (PDT) alanlarında geniş bir şekilde araştırılmaya başlanmıştır. Bu bakımdan yeni ftalosiyanin türevlerinin sentez çalışmaları ve uygulama alanlarının belirlenmesi oldukça önemlidir.

Uzun alkil, alkoksi ve alkiltiyo sübstitüe ftalosiyaninlerin sıvı kristal davranış sergiledikleri bilinmektedir. Sıvı kristal ftalosiyaninler diskotik sıvı kristal sınıfındandırlar. Diskotik sıvı kristaller çoğunlukla kolumnar (sütunlu yapı) formunda sıvı kristal oluşturmak için kendiliğinden düzenlenerek kümeleşirler.

Ftalosiyaninlerin sıvı kristal özellikleri ile ilgili olarak önce tetrakarboksilik asit sübstitüe ftalosiyanin bileşiğinin sodyum tuzunun sulu çözeltisinin liyotropik sıvı kristal olarak 1979'da tesbiti yapılmış, daha sonra ilk termotropik ftalosiyanin bileşiği 1982 yılında Simon ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir.

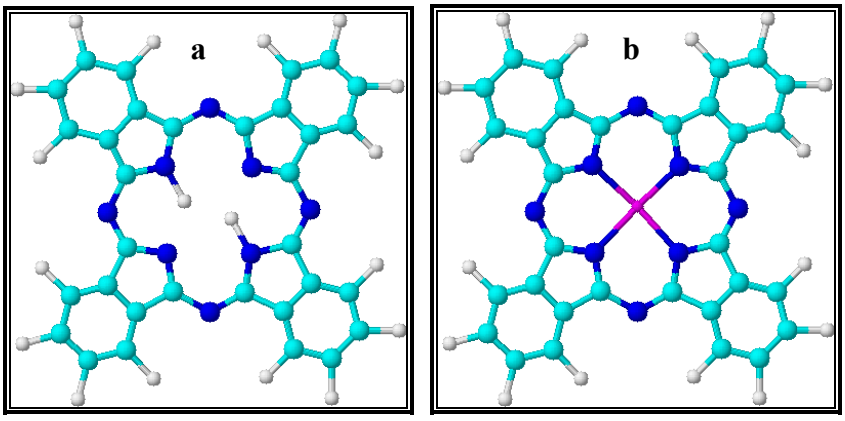
Metalli ftalosiyaninler arasında karakteristik yapısal ve elektriksel özellikleri nedeniyle PbPc bileşikleri dikkat çekmektedirler. Periyodik tablodaki diğer metallerle karşılaştırıldığında Pb metali ile ilgili çalışmalar oldukça azdır. Özellikle sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi ile ilgili çalışmalar literatürde kısıtlıdır. PbPc bileşiğinin kendine özgü yapısı çay tabağını andırmaktadır. Birçok metalli ftalosiyanin düzlemsel yapıdayken, PbPc bileşiğinde, Pb atomu ftalosiyanin düzleminden 0.37-0.40 Å sapmıştır. Molekülün bu farklı yapısının sıvı kristal özelliklerine olan etkileri araştırılması elektronik uygulamalar açısından önemlidir.

Son yıllarda birçok organik elektronik aygıtta çok geniş bir kullanım alanına sahip olan sıvı kristaller, gelişmiş ülkelerde pek çok sayıda araştırma grubunun çalışma konusunu oluşturmaktadır. Organik elektronik aygıtlar, özellikle düşük maliyetli düz panelli TV ekranları, radyo dalgaları ile çalışan elektronik etiketler ve güneş pilleri gibi uygulamalarında oldukça ilgi çekici hale gelmiştir. Kolonlar şeklinde düzenlenen diskotik sıvı kristal bileşikler, özellikle kolonlar boyunca elektriksel hızlı yük taşıyıcı hareketlilikleri nedeniyle elektronik cihaz uygulamalarında kullanılacak organik yarı iletken maddeler olarak önem kazanmaktadırlar. Film yüzeyindeki düzenlenmeler iyi bir şekilde kontrol edilebildiğinde, diskotik yapıdaki sıvı kristal özelliği, bileşikleri organik ince film aygıt uygulamaları için elverişli kılmaktadır.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Ftalosiyaninler

Tetrabenzotetraazaporfirin olarak da bilinen ftalosiyaninler, 18π elektron sistemli düzlemsel makro halkalardır ve dört iminoizoindolin biriminin kondenzasyonundan meydana gelirler (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Metalsiz (PcH_2) (**a**) ve metalli (PcM) (**b**) ftalosiyaninler.

Ftalosiyanin ligandı metallerin hemen hepsiyle koordine edilebilir. Kare düzlem ftalosiyanin halkasının koordinasyon sayısı dörttür. Ftalosiyaninlerin daha yüksek bir koordinasyon sayısını tercih eden metallerle birleşmesi kare piramit, tetrahedral ya da oktahedral yapılarla sonuçlanabilir. Böyle durumlarda merkez metal atomu klorür, su ya da piridin gibi ligandlarla eksensel olarak koordine olur. Lantanit metal iyonları, iki ftalosiyanin bileşiğinin sekiz azot atomuyla koordine olarak sandviç yapı komplekslerini oluştururlar [1-3].

2.1.1. Tarihçe

Ftalosiyanin, ilk olarak bazı 1,2-disübstitüe benzen türevlerinin reaksiyonları sırasında gözlenmiştir. 1907 yılında, South Metropolitan Petrol Şirketi'nde (Londra) çalışan Braun ve Tcherniac, 2-siyanobenzamid sentezi sırasında koyu renkli çözünmeyen bir madde ile karşılaştılar [4]. Benzer bir şekilde, 1927 yılında Fribourg Üniversitesi'nden de Diesbach ve von der Weid ise 1,2-dibromo benzenin pridinde

bakır(I) siyanürle reaksiyonu sırasında kararlı mavi bir madde tanımladılar [5]. Daha sonra yapılan çalışmalar, bu bileşiklerin sırasıyla metalsiz ve bakır ftalosiyanin olduğunu ortaya çıkarmıştır.

Ftalosiyanin yapısının aydınlatılmasını sağlayan olaylar zinciri, 1928 yılında İskoç boya firmasının (*Scottish Dyes*) Grangemouth tesislerinde, ftalik anhidritten ftalimid üretimi sırasında başladı [6]. Reaktördeki çatlak nedeniyle dış çelik kaplama reaksiyona girmiş ve mavi-yeşil bir madde oluşmuştur. Ancak, metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin yapısı tam olarak Linstead ve grubu tarafından 1934 yılında aydınlatılmıştır [7,8]. Bundan sonra periyodik cetvelin hemen hemen tüm metal iyonlarını kullanarak çok sayıda metalli ftalosiyaninler hazırlanmıştır.

Periferal ya da nonperiferal konumda sübstitüent içermeyen ftalosiyaninler genellikle organik çözücülerde çözünmezler. Bu çözünürlük problemi ftalosiyaninlere karşı olan akademik ilgiyi azaltmıştır. Ancak 1960'larda Luk'yanets ve grubu ftalosiyaninlerin çözünür türevlerini sentezlemiştir.

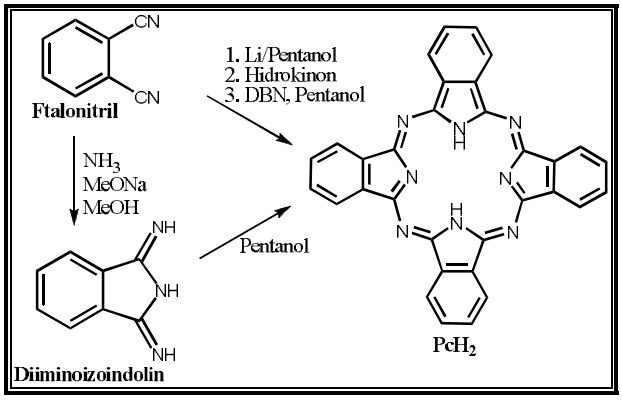
1980'lerden günümüze, Fransa (Simon), Almanya (Hanack-Wöhrle), Kanada (Leznoff), Hollanda (Nolte), Japonya (Kobayashi), İspanya (Torres), Türkiye (Bekaroğlu), İngiltere (Cook, Lever) ve ABD'deki (Snow) araştırma grupları çözünürlük, ışık absorpsiyonu, kendiliğinden düzenlenme, film oluşturma gibi özelliklere sahip yeni tip ftalosiyaninlerin sentezi ve karakterizasyonu ile ilgili çalışmalarını sürdürmektedirler [9].

2.1.2. Ftalosiyaninlerin Sentez Teknikleri

Ftalosiyaninler genelde ftalik asit, ftalik anhidrit, ftalimid, siyanobenzamid, ftalonitril (Pn), izoiminoindolin ya da 1,2-dibromobenzen türevlerinin yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içinde veya doğrudan ısıtılmasıyla elde edilirler. Ftalosiyaninlerin periyodik tablodaki hemen her metalle kompleksleri sentezlenebilir [10]. Örneğin bir metal tuzu varlığında ve genellikle yüksek kaynama noktasına sahip bir çözücü içerisinde kullanılan metalin ftalosiyanin türevi elde edilir [11-14].

2.1.2.1. Metalsiz Ftalosiyanin (PcH_2) Sentezi

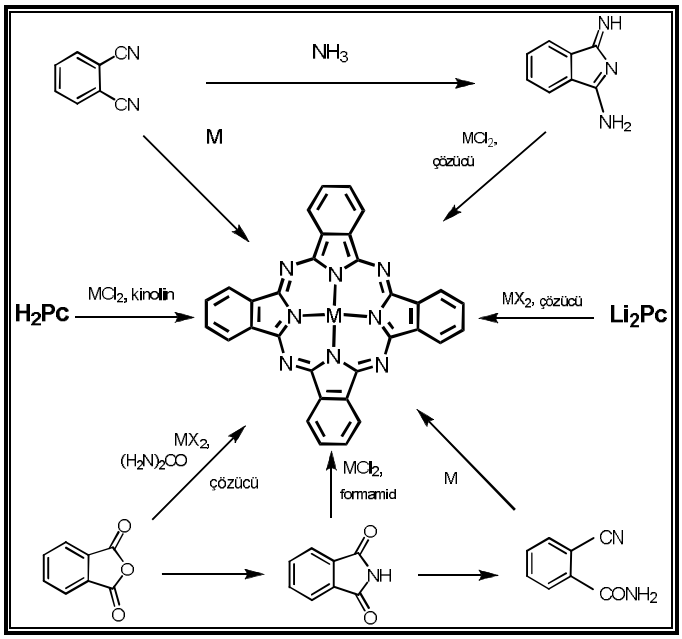
Metalsiz ftalosiyanin sentezinde, genelde ftalonitril (1,2-disiyanobenzen) kullanılır. Ftalonitrilden PcH_2 oluşturmak için çeşitli siklotetramerizasyon metotları vardır (Şekil 2.2) [15]. Ftalonitrilin amonyakla reaksiyonu ile elde edilen diiminoisoindolin, PcH_2'yi oluşturur [16]. İndirgeyici olarak kullanılan hidrokinon içinde eritilmiş ftalonitrilin siklotetramerizasyonu ile de PcH_2 hazırlanabilir ama ortamda çok az metal iyonu varlığında bile PcM safsızlığı oluşur [17]. 1,8-diazabisiklo[4.3.0]non-5-en (DBN) gibi bir baz da ftalonitrilin siklotetramerizasyonu için etkili bir maddedir [18]. Diğer bir yöntemde, Li_2Pc'nin sulu asit çözeltisi ile demetalizasyonu sonucu PcH_2 hazırlanmasıdır (Şekil 2.2) [19].



Şekil 2.2. Metalsiz ftalosiyaninlerin sentez şeması.

2.1.2.2. Metalli Ftalosiyanin (PcM) Sentezi

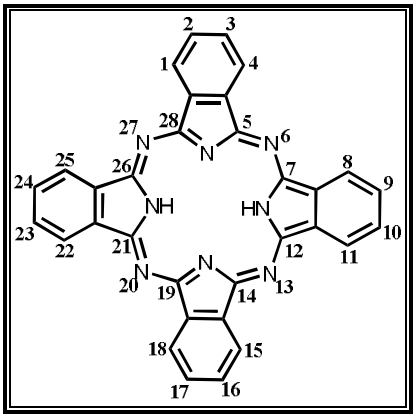
Metalli ftalosiyanin, en basit şekilde ftalonitrilden ya da diiminoisoindolinden siklotetramerizasyon için template etki gösteren metal iyonu kullanılarak sentezlenebilir (Şekil 2.3). Buna ilave olarak PcM, metal tuzu (örneğin bakır(II) asetat ya da nikel(II) klorür) ve bir azot kaynağı (üre) varlığında ftalik anhidrit veya ftalimid kullanılarak da sentezlenebilir. Alternatif olarak, PcH_2 ya da Li_2Pc ve metal tuzu arasındaki reaksiyon da PcM oluşturur. Ancak bu yol, PcH_2'nin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi nedeniyle kloronaftalen veya kinolin gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik çözücülerin kullanılmasını gerektirir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Metalli ftalosiyaninlerin genel sentez metotları.

2.1.2.3. Benzo-Sübstitüe Ftalosiyaninlerin Sentezi

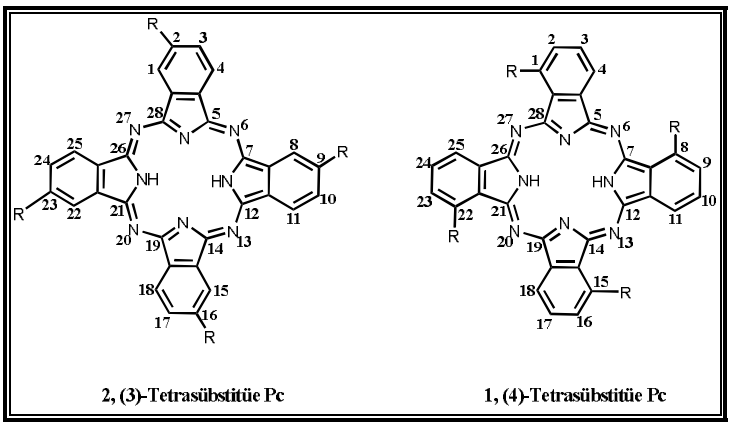
Benzen üzerinde sübstitüenti olmayan PcH_2 ve PcM genellikle pek çok organik çözücüde çözünmez (bazı Li_2Pc, MgPc, ZnPc ve aksiyal olarak sübstitüe olmuş ftalosiyaninler dışında). Bunlar sadece konsantre sülfürik asit içerisinde protone olmuş halde veya 1-kloronaftalen gibi yüksek kaynama noktasına sahip aromatik bir çözücüde ısıtılarak çözünürler. Ftalosiyaninlerin çözünürlüğü, ftalosiyanin halkasındaki periferal (p=2,3,9,10,16,17,23,24) ve periferal olmayan (np=1,4,8,11,15,18,22,25) konumdaki benzen kısımlarına (Şekil 2.4) sübstitüentlerin yerleştirilmesi ile büyük oranda artırılır. Sübstitüentler kristal form içindeki moleküller arası etkileşimleri azaltır ve çözücü içerisindeki çözünürlüğünü arttırır. Halkanın uygun sübstitüsyonu ile sıvı kristal özellik gösteren türevler oluşturulabilir veya ftalosiyaninin elektronik özellikleri değiştirilebilir. Birçok durumda, sübstitüe ftalosiyaninler istenen sübstitüentleri içeren ftalonitril türevlerinden hazırlanabilir.



Şekil 2.4. Ftalosiyanin molekülünün sübstitüsyon yapılabilen karbonlarının numaralandırılması.

2.1.2.4. Tetra Sübstitüe Ftalosiyaninler

Tetra sübstitüe ftalosiyaninler sübstitüentlerin makrosiklik halka üzerindeki pozisyonlarına göre genel olarak iki gruba ayrılır (Şekil 2.5).

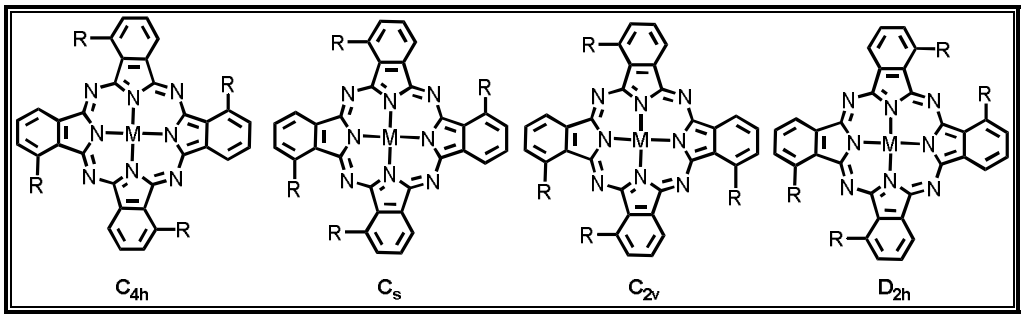


Şekil 2.5. Tetra periferal ve nonperiferal sübstitüe ftalosiyaninler.

Tetra sübstitüe ftalosiyaninler dört yapısal izomerin karışımı olarak elde edilirler (Şekil 2.6). Bu izomerlerin ayrılmasında HPLC (Yüksek Performans Sıvı Kromatografisi) kullanılır. İzomerlerin oranları sübstitüe gruplara ve bu grupların pozisyonuna bağlı olarak değişir.

Tetra sübstitüe ftalosiyaninler makrosiklik halkadaki sübstitüentlerin pozisyonlarına göre değişik fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Elde edilen izomer karışımlarını birbirlerinden ayırmak için temel olarak iki metot vardır.

Bunlardan birisi karışımın kromatografik olarak ayrılması [20], diğeri ise seçici sentez ile tek izomerin sentezlenmesidir [21]. 2,3-tetrasübstitüe ftalosiyaninler 3-sübstitüe ftalonitrillerden başlanarak sentezlenirken 1,4-tetrasübstitüe ftalosiyaninlerde başlangıç maddesi olarak 4-sübstitüe ftalonitril türevleri kullanılır.



Şekil 2.6. 1,4-Tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin yapısal izomerleri.

2.1.2.5. Okta Sübstitüe Ftalosiyaninler

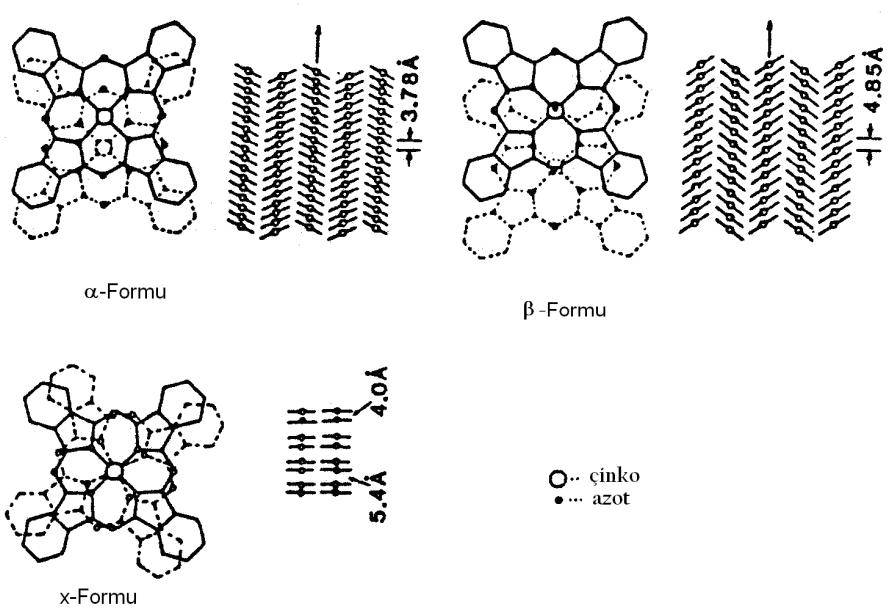
Okta sübstitüe ftalosiyaninleri periferal ve nonperiferal sübstitüe olarak iki gruba ayırmak mümkündür. Periferal okta (*op*)-sübstitüe ftalosiyaninler tek izomerlidir ve 4,5-disübstitüe ftalonitrillerden hazırlanabilir. 4,5-Dialkilftalonitrilin sentez metodu aromatik grup ve esnek alkil zinciri arasındaki bağlayıcı gruplara bağlıdır. Bu çok basit bir kovalent bağ (PcM-*op*-C_n), bir eter bağı (PcM-*op*-C_1OC_n) ya da bir oksimetilen kısmı (MPc-*op*-OC_n) olabilir. 1,2-Dibromobenzen türevi DMF içerisinde bakır(I) siyanür kullanılarak bromun yer değiştirmesi ile ftalonitrile dönüştürülür.

2.1.3. Ftalosiyaninlerin Özellikleri

2.1.3.1. Fiziksel Özellikleri

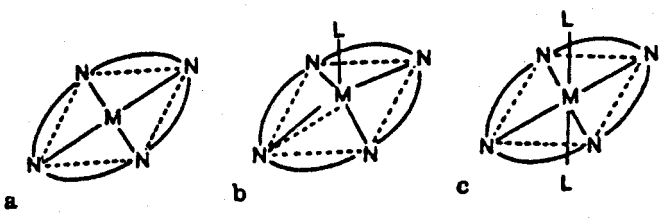
Renkli olmaları ve yüksek kararlılıkları ftalosiyaninlerin iki önemli fiziksel özelliğidir. Ftalosiyaninlerin birçoğunun rengi kimyasal ve kristal yapısına bağlı olarak maviden yeşile kadar çeşitlilik gösterir. Örneğin, bakır ftalosiyaninin rengi substitüe klor atomlarının sayısının artması ile maviden yeşile doğru kayar.

Ftalosiyaninlerin üretim şekline göre birçok kristal yapısı gözlenmiştir [22]. En önemli kristal yapıları α-formu ve termodinamik olarak daha kararlı olan β-formudur. β-formunda metal atomu, ikisi komşu moleküldeki azotla olmak üzere oktahedral bir yapıya sahiptir. α-formu ise daha sık bir şekilde üst üste istiflenmiş ftalosiyanin moleküllerinden oluşmaktadır. 200°C' nin üzerinde ısıtma ile α-formu, daha kararlı olan β-formuna dönüşür. Metalsiz ve düzlemsel metalli ftalosiyaninlerde görülen diğer bir kristal yapısı da x-formudur. α-formunun öğütülmesiyle elde edilen PcH_2'nin x-formu, optoelektronik uygulamaların fotoduyarlılığını arttırmasından ve infrared bölgesinde kuvvetli absorpsiyonu olmasından dolayı ilginç bulunmuştur [23]. Şekil 2.7'de bu üç kristal şekli görülmektedir.



Şekil 2.7. Metalli ftalosiyaninlerin kristal yapılarının şematik olarak gösterimi.

Ftalosiyanin bileşiklerinin çoğunda makrosiklik halka düzlemseldir. Düzlemsellikten sapma 0.3 Å'dur. Ftalosiyanin molekülünün kalınlığı yaklaşık 3.4 Å'dur. Metalli ftalosiyanin molekülünün simetrisi D_{4h}, metalsiz ftalosiyanin molekülünün simetrisi de D_{2h} simetrisine uymaktadır. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi metal atomuna bağlı olarak 4 koordinasyon sistemli kare düzlemsel ve çeşitli moleküllerin aksiyal olarak metale bağlanmasıyla 5 koordinasyon sistemli kare düzlemsel piramidal ve 6 koordinasyon sistemli tetragonal simetri oluşur (Şekil 2.8) [24].



Şekil 2.8. Ftalosiyanin molekülünün geometrik yapısının şematik gösterimi. a) Kare düzlemsel, dört koordinasyonlu; b) Kare tabanlı piramit, beş koordinasyonlu; c) Tetragonal, altı koordinasyonlu

Ftalosiyaninlerin organik çözücülerdeki çözünürlüğü, makro halkanın periferal pozisyonda uzun alkil zincirleri veya hacimli gruplarla sübstitüsyonu veya merkez atoma aksiyal ligandlar eklenmesiyle arttırılabilir [25]. Sübstitüentlerin 2,3,9,10,16,17,23,24 veya 1,4,8,11,15,18,22,25 pozisyonlarına yerleşmelerinden dolayı tetra ve okta sübstitüe ftalosiyaninler 2,3- (*periferal*) ve 1,4- (*nonperiferal*) sübstitüe olarak adlandırılırlar. Bunlar sırasıyla 4-,4,5- ve 3-,3,6-sübstitüe ftalonitrillerden hazırlanırlar. Ayrıca bunlardan tetra ve okta sübstitüe ftalosiyaninler, 1,3,8,10,15,17,22,24-okta substitüe ve 1,2,3,4,8,9,10,11,15,17,18,22,23,24,25-hekzadeka sübstitüe ftalosiyaninler hazırlanır [26].

Bu sübstitüentler makrosiklik yığınlar arasındaki uzaklığı arttırır ve çözünürlüğü sağlar. Genelde tetra ve okta sübstitüe ftalosiyaninler araştırıldığında tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin okta sübstitüe analoglarına göre daha yüksek çözünürlüğe sahip oldukları görülmüştür. Bu davranışın başlıca nedeni tetra sübstitüe ftalosiyaninlerin dört yapı izomeri karışımı olarak izole edilmeleri ve simetrik okta sübstitüe ftalosiyaninlerle karşılaştırıldığında katı halde daha düzensiz olmalarıdır. Aynı zamanda, daha düşük simetrili izomerler makrosiklikliğin periferal sübstitüentlerinin simetrik olmayan düzenlenmesinden dolayı daha yüksek dipol moment gösterirler. Bu yapı izomerleri karışımının ayrılması mümkündür [27].

2.1.3.2. Kimyasal Özellikleri

Dört izoiminoindolin çekirdeğinden oluşan ftalosiyanin molekülü oldukça gergin bir yapıdadır. Metal içeren ftalosiyaninlerin elde edilmesi sırasında ortamda bulunan metal iyonunun template etkisi ürün veriminin yükselmesini sağlar. Bu nedenle metalsiz ftalosiyaninlerin elde edilmesinde ürün verimi metal içeren

ftalosiyaninlere kıyasla daha düşüktür. Ftalosiyanin molekülünün merkezini oluşturan, izoiminoindolin hidrojen atomları metal iyonuyla kolaylıkla yer değiştirerek metal içeren ftalosiyanin oluşumunu sağlar. Ftalosiyanin bileşiklerinin kimyasal özellikleri büyük oranda merkez atomuna ve sübstitüentlerine bağlıdır [11].

Metalli ftalosiyaninlerin genel olarak, elektrovalent ve kovalent olmak üzere iki tipi vardır. Elektrovalent ftalosiyaninler genellikle alkali ve toprak alkali metallerini içerirler ve organik çözücülerde çözünmezler. Vakumda yüksek sıcaklıkta süblime olmazlar. Seyreltik anorganik asitler, sulu alkol, hatta su ile muamele edildiğinde bile kolayca metal iyonu metalden ayrılır ve metalsiz ftalosiyaninler elde edilir.

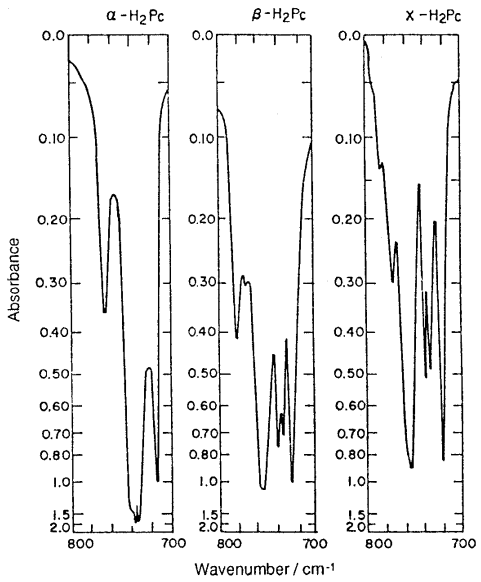
Kovalent ftalosiyanin kompleksleri, elektrovalent olanlara kıyasla daha kararlıdırlar. Organik çözücülerde çözünebilirler. Bazı türleri vakumda 200°C'nin üstündeki sıcaklıkla bozunmaksızın süblime olabilirler. Nitrik asit dışındaki diğer anorganik asitlerle muamele edildiğinde yapılarında herhangi bir değişiklik olmaz. Bunun sebebi metal ile ftalosiyanin arasındaki bağın sağlam olmasıdır. Ftalosiyaninlerin kararlılığı ortamdaki oyuk çapıyla metal iyonu çapının uygun olmasına bağlıdır. Metallerin çapı ftalosiyanin halkasının oyuk çapı değerinden önemli ölçüde büyük veya küçük olduğunda, metal ftalosiyaninden ayrılabilir.

Ftalosiyaninler porfirinlerle karşılaştırıldığında daha kolay yükseltgenir veya indirgenebilirler. Yükseltgenme ve indirgenme metal atomunda olabildiği gibi ftalosiyanin halkasında da şartlara bağlı olarak tersinir veya tersinmez olabilir. Bütün ftalosiyaninler nitrik asit ve potasyum permanganat gibi kuvvetli oksitleyici reaktifler ile ftalimide yükseltgenir.

2.1.3.3. Spektroskopik Özellikleri

a) Ftalosiyaninlerin FT-IR Spektroskopisi: Ftalosiyanin bileşiklerinin çözünürlüklerinin iyi olmamasından dolayı FT-IR spektrumlarından alınan bilgiler oldukça önemlidir. Metalli ftalosiyaninler D_{4h} simetri grubuna aittir ve titreşim alt bölümleri $14_{a1g} + 16_{a1u} + 13_{a2g} + 8_{a2u} + 14_{b1g} + 7_{b1u} + 14_{b2g} + 7_{b2u} + 13_{e2g} + 28_{e2u}$'dur. Bunlardan IR aktif olanlar ise 8_{a2u} ve 28_{e2u}' dur. PbPc ve SnPc gibi metalli

ftalosiyaninlerde, metal atomunun halka düzleminin dışında olmasından dolayı simetri C_{4v}'dir ve bu yüzden tahmin edilen aktif titreşim bantlarının sayısı artar. Metalli ftalosiyaninlere göre daha düşük simetri grubuna (D_{2h}) sahip metalsiz ftalosiyaninlerde de aktif IR band sayısı daha fazladır.

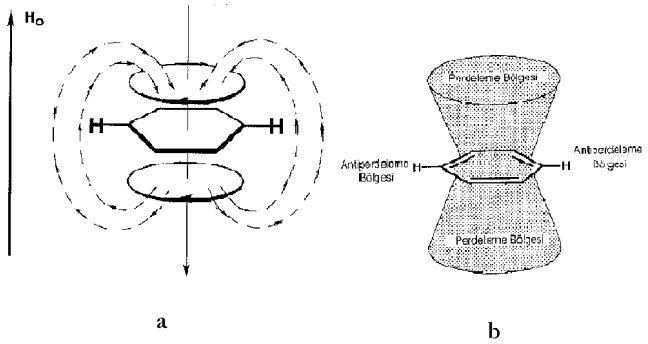


Şekil 2.9. Metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin α, β ve x formundaki kristallerinin FT-IR spektrumlarının 700-800 cm^{-1} bölgesi.

Farklı kristal yapılarının, spektrumları arasında da farklılıklar gözlenir. Ancak bu farklılıkların belirlenmesi, formlarının tayininde ve formlar arası değişimin denetlenmesindeki güçlüklerden dolayı oldukça zordur. Genelde, β formu, α formundan daha fazla band gösterir. Bu iki formun spektrumları arasında görülen en belirgin farklardan birisi de β formunun, diğer formlardan daha düşük dalga sayısında N-H gerilme (νN-H) bandı vermesidir. Ayrıca 800–700 cm^{-1} bölgesinde de belirgin farklılıklar gözlenir. Şekil 2.9'da metalsiz ftalosiyanin bileşiğinin β, α ve x formlarına ait 800–700 cm-1 bölgesi görülmektedir [28].

b) Ftalosiyaninlerin Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi: Sübstitüe olmamış metalli ve metalsiz ftalosiyaninlerin organik çözücüler içindeki çözünürlükleri iyi olmadığı için bu bileşiklerin karakterizasyonunda NMR spektroskopisinden etkin bir şekilde faydalanılamamaktadır. Ancak ftalosiyaninlerin sübstitüe gruplar sayesinde çözünürlüklerinin artması ile bu yöntem kullanışlı hale

gelmiştir. Yine de bakır gibi paramanyetik metal içeren ftalosiyaninlerin NMR spektrumları alınamamaktadır.



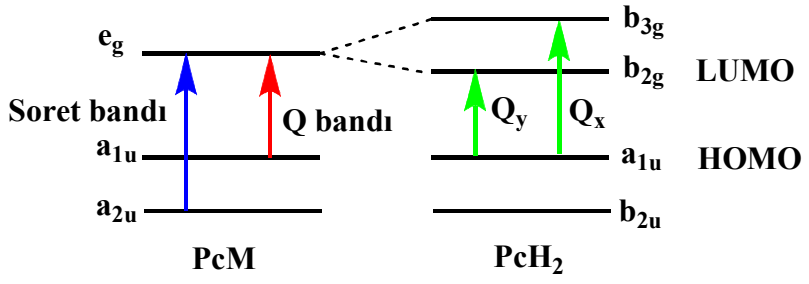
Şekil 2.10. a) Benzen halkasının manyetik alan içerisinde oluşturduğu manyetik akım ve kuvvet çizgilerinin yönü, b) Benzen halkası etrafında oluşan manyetik anizotropinin şematik olarak gösterilmesi.

Ftalosiyaninlerin ^{1}H NMR spektrumları genellikle makrosiklik π-sisteminden dolayı geniş diyamanyetik halka akımı kayması gösterir. Bilindiği gibi yapısında aromatik halka bulunan bileşikler bir manyetik alan içerisine getirildiğinde aromatik halkada bulunan π-elektronları, dış manyetik alanın etkisi ile bir halka akımı oluşturur. Bu halka akımı, sekonder bir manyetik alan meydana getirir. Oluşan sekonder manyetik alanın yönü, halka içinde dış manyetik alan ile zıt, halka dışında ise paralel yöndedir. Aromatik halkanın meydana getirdiği halka akımına diyamanyetik halka akımı denir (Şekil 2.10a). Bunun sonucu olarak, aromatik halkanın dışında kalan bölgede dış manyetik alanın şiddeti artarken, halka içinde ve üstünde kalan bölgelerde dış manyetik alanın şiddeti azalır. Böylece, aromatik halka çevresinde manyetik anizotropi oluşur. Halka dışında bulunan protonlar, dış manyetik alana oranla daha şiddetli bir manyetik alanın etkisinde kalarak anti-perdelemeye uğrar ve rezonansları aşağı alana kayar. Diğer taraftan, halka içinde ve halka üzerinde bulunan protonlar, kuvvetli perdeleme bölgesinde bulunduklarından, rezonansları yukarı alana kayar [29] (Şekil 2.10b).

Bu yüzden ftalosiyaninlerin aromatik protonlarının sinyalleri düşük alanda gözlenir. Metalsiz ftalosiyaninlerde merkezde bulunan NH protonları TMS'den daha kuvvetli alanda sinyal verir. Aksiyal bağlı ligandların protonları yüksek alana kayar. Yüksek alana kayma protonların makrosiklikliğe uzaklığı ve rölatif pozisyonlarına bağlıdır.

Ayrıca, son zamanlarda yapılan çalışmalara göre düzlemsel ftalosiyaninlerin ^{1}H NMR spektrumunda, agregasyondan dolayı farklı konsantrasyon ve sıcaklıklarda aromatik ve merkez halka protonlarının sinyallerinde genişleme gözlenir. Eğer agregasyon ilave aksiyal ligandlarla veya 1,4-pozisyonundaki uzun yan zincirlerle önlenirse, bu etki azaltılabilir.

c) Ftalosiyaninlerin UV-Vis Absorpsiyon Spektroskopisi: Ftalosiyaninlerin π-elektronca zengin olmaları nedeniyle UV-Vis'de $\pi \rightarrow \pi^*$ veya $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen karakteristik absorpsiyon pikleri verirler. Çözelti halinde ftalosiyaninlerin absorpsiyon spektrumları Soret bandı (B bandı) ve Q bandı olmak üzere iki ana bant içerir. $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelen ve 650-750 nm'de görülen Q bantları ftalosiyaninlerin metalli veya metalsiz oldukları hakkında bilgi verirler. Metalsiz ftalosiyaninler eşit çift bant verirken, metalli ftalosiyaninler tek ve daha şiddetli bir bant verirler. Çünkü metalli ftalosiyanin bileşiklerinde ftalosiyanin halkası üzerinde bulunan ve metal ile bağ yapabilen dört azot atomu da birbirlerine eşdeğer oldukları için metalli ftalosiyanin bileşikleri D_{4h} simetrisine sahiptirler. Bu nedenle en yüksek enerjili dolu moleküler orbital (HOMO) $\rightarrow$ en düşük enerjili boş moleküler orbital (LUMO) geçişine karşılık gelen tek bir Q bandı verirler. Metalsiz ftalosiyaninlerde ise ftalosiyanin halkası içerisinde bulunan azot atomlarının iki tanesi NH azot atomu oldukları için molekülün simetrisinde bir değişme meydana gelerek molekülün simetrisi D_{2h} olur. Meydana gelen bu simetri değişiminden dolayı molekülün LUMO orbitalinde bir bozunma olur ve birisinin şiddetinin diğerininkinden biraz az olan iki adet Q bandı absorpsiyon piki gözlenir (Şekil 2.11.).



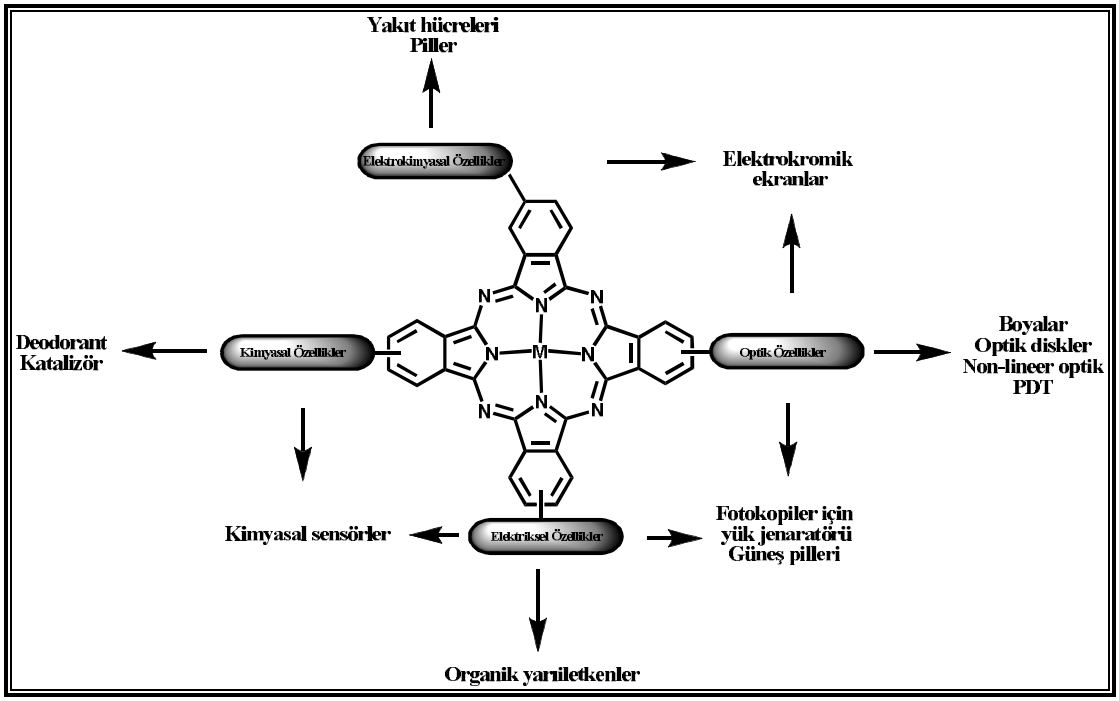
Şekil 2.11. PcM ve PcH_2 bileşiklerinin Q bandlarının şematik enerji seviyeleri.

Ftalosiyaninlerin UV-Vis spektrumlarında önemli karakteristik bantlardan birisi de Soret (B bandı) bandıdır. 300 nm civarında görülen bu band $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir.

2.1.4. Ftalosiyaninlerin Uygulama Alanları

Tetrapirol türevleri olarak gruplandırabileceğimiz porfirinler, ftalosiyaninler, tetrabenzoporfirinler ve porfirazinler son yıllarda hem temel bilim hem de uygulamalı çalışmalar için üzerinde önemle durulan konulardır.

Porfirinlerin aksine tamamen sentetik ürünler olan ftalosiyaninlerin boyar madde ve pigment [30] olarak değerlendirilmesinin yanında moleküler yarıiletken [31], elektrofotografi [32], optik veri depolanması [33], gaz sensör [34], fotodinamik terapi [35,36,37], sıvı kristal [38] ve yakıt hücreleri [39] gibi pek çok uygulama alanında kullanılabilirlikleri araştırılmaktadır. Şekil 2.12'de ftalosiyaninlerin kullanılabildiği uygulama alanları gösterilmiştir.



Şekil 2.12. Ftalosiyaninlerin potansiyel uygulama alanları.

2.1.5. Kurşun Ftalosiyaninler

PbPc bileşikleri, gelecek vaadeden yapısal, elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle ilgi çekicidir [40-46]. Pc halkasına periferal ve nonperiferal pozisyonda yapılan sübstitüsyonların Pc bileşiklerinin yapısal ve optik özelliklerini kaydadeğer bir biçimde değiştirdiği bilinmektedir [38,47-52]. Örneğin, alkoksi-sübstitüe PbPc kompleksleri optik sınırlayıcı malzemeler elde etmek üzere kullanılmıştır [53]. Mezomorfik Pc bileşiklerinin sıvı kristal özellikleri de makrosiklik halkaya yapılan sübstitüsyonların pozisyon ve türünde göre değişmektedir.

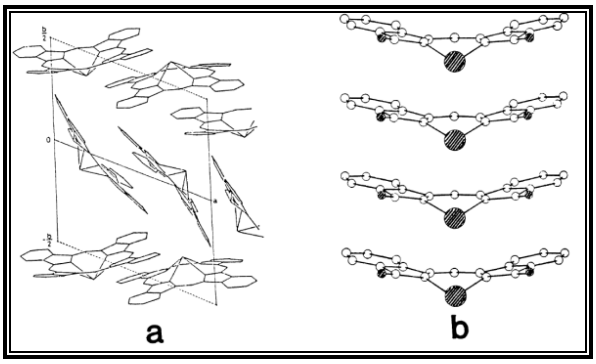
İlk mezomorfik PbPc bileşikleri 1987 yılında yayınlanmıştır [44,52]. Simon ve arkadaşları alkoksimetil sübstitüe PbPc komplekslerinin (R=-$CH_2OC_nH_{2n+1}$ (n=8, 12, 18) $PbPcR_8$) n=8 ve n=12 olduğu durumda oda sıcaklığında kararlı hekzagonal kolumnar mezofaz oluşturduklarını göstermişlerdir [44,52]. Ford ve arkadaşları ise, okta (2-etilhekziloksi) sübstitüe PbPc bileşiğinin -100°C ile 200°C arasında mezofaz gösterdiğini belirtmişlerdir [47]. Oktahekzadesiltiyo ve tetrahekzadesiltiyo sübstitüe LC PbPc bileşikleri grubumuz tarafından sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve kristal-mezofaz ve mezofaz-izotrop geçişlerinin sübstitüe edilen alkil zinciri sayısına bağlı olduğu görülmüştür [54]. Mezofazların geçiş sıcaklıkları aynı zamanda alkil zincirinin uzunluğuna ve yan gruplar ile aromatik Pc çekirdeğinin arasındaki bağlantı atomuna da bağlıdır [54,55-56]. Ayrıca izomer karışımı olmaları nedeniyle tetra sübstitüe LC PbPc bileşiklerinin berraklaşma noktalarının okta sübstitüe bileşiklere göre daha düşük olduğu görülmüştür [54]. Bağlantı heteroatomunun türünün Pc türevlerinin spektral özelliklere etkisi oldukça fazladır. Örneğin, kükürt heteroatomuna sahip bileşikler diğer türevlerine göre daha yüksek dalga boyunda absorpsiyon verirler (>700 nm) [57,58]. Bu özellikleri, bu maddelerin optoelektronik yakın infrared (NIR) cihazları ve PDT gibi alanlardaki uygulamalarda kullanılmak için olanak sağlar.

Pb metali, ftalosiyaninlerle kompleks oluşturan metal iyonları arasında ftalosiyanin kavitesinden (1.6 Å) daha büyük yarıçapa (2.4 Å) sahip olması nedeniyle özellikle ilgi çekmektedir. PbPc komplekslerinde Pb atomu ftalosiyanin halka düzleminden 0.37-0.40 Å sapar. Sübstitüe olmamış türevlerine benzer şekilde [59,60] sübstitüte PbPc bileşikleri de nonplanar (düzlemsel olmayan) badminton topu

yapısındadır. Küçük divalent metal iyonları (Cu, Ni, Zn, Mg gibi) düzlemsel Pc kompleksleri oluştururken Pb, Sn gibi daha büyük metal iyonları ise Pc iskeletinin moleküler düzleminin dışında durmaları nedeniyle nonplanar kompleksler oluştururlar. Bu nonplanar geometri, hem molekül düzlemine dik güçlü bir elektrik dipol momentinin ortaya çıkmasını, hem de diğer metalli ftalosiyanin türevleri arasında PbPc bileşiklerinin düşük geçiş sıcaklıklarına sahip olmasını sağlar. Pc halkasına büyük alkil gruplarının takılması Pc makrosiklik yapısında daha ileri bir bozulmaya neden olur ve moleküler yapı bükülerek, molekül simetrisi C4 halini alır.

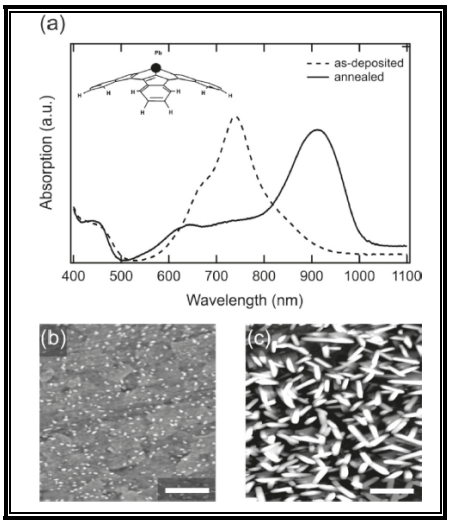
3-pentil, 2,4-dimetil-3-pentil ve 2-naftil sübstitüte PbPc bileşiklerinin sentezi, yapısı ve elektrokimyası incelenmiştir [49]. PbPc(α-OC_2H_5)$_4$ ve PbPc(α-OC_2H_4)$_4$ bileşiklerinin molekül orbital enerji farkları, atomik yükleri ve UV-Vis spektrumları "*density functional theory*" (DFT) hesapları yapılarak incelenmiştir [61]. 1,4,8,11,15,18,22,25-okta-(hekzilsülfonil) PbPc bileşiğinin yapısı ise X-ışınları kristalografisi ile karakterize edilmiştir [45]. Bu çalışmaların yanı sıra, tetra sübstitüe kumanilfenoksi [46], tetra ve okta dietoksimalonil sübstitüe [50], tetranitro ve tetraamino sübstitüe [51] PbPc bileşikleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir.

Diğer nonplanar ftalosiyaninlerde olduğu gibi PbPc komplekslerinde de monoklinik ve triklinik kristal yapılarına sahip iki baskın polimorf vardır. Monoklinik krisal yapısında, PbPc molekülleri c-eksenine paralel doğrusal kolonlar oluşturacak şekilde istiflenerek, tek boyutlu karakteristik iletken davranışı sergiler [59]. Triklinik kristal yapısında ise, moleküller a-ekseni boyunca konveks ve konkav halleri sırayla yönlenecek şekilde istiflenirler [60]. TiOPc ve VOPc için de gözlendiği gibi bu istiflenme düzeni komşu ftalosiyanin halkaları arasındaki π-π etkileşimini arttırır ve spektrumun NIR bölgesine doğru genişlemesine neden olur [62-65].



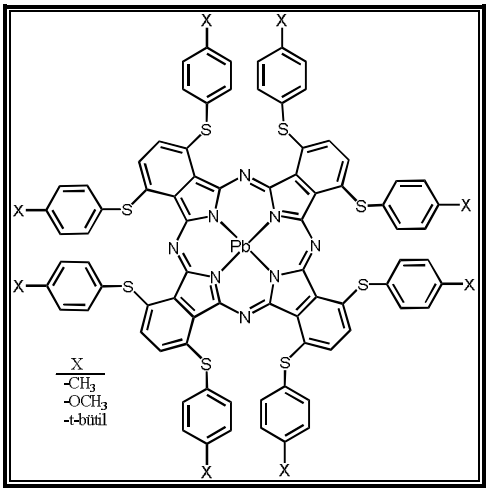
Şekil 2.13. Sübstitüe olmamış PbPc bileşiğinin triklinik (a) ve monoklinik (b) formları.

Monoklinik ve triklinik polimorfların (Şekil 2.13) farklı optoelektronik özellikler göstermeleri nedeniyle, PbPc ince filmlerinin karakterizasyonu cihaz optimizasyonu için oldukça önemlidir. PbPc ince filmleri üzerine kontrolün elde edilmesiyle, bu malzemeler ince film transistörleri [66], gaz sensörleri [67,68] ve güneş pillerinde [69] uygulama olanağı bulurlar. NIR duyar güneş pillerinde kullanılmak üzere absorpsiyon bandını NIR bölgesine kaydırmak için triklinik kristal yapıyı tercih edecek şekilde PbPc ince filmlerin kristal yapılarını kontrol etmek gerekmektedir. Film kalınlığı ve kullanılan altlık malzemenin sıcaklığının arttırılması ve buharlaşma hızının azaltılması ile 900 nm civarında maksimum absorpsiyon veren malzemeler elde edilebilir (Şekil 2.14) [69].



Şekil 2.14. a)PbPc filminin ısıtma öncesi ve sonrası UV-Vis spektrumu, b) ısıtma öncesi filmin atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüsü, c) ısıtma sonrası filmin AFM görüntüsü [69].

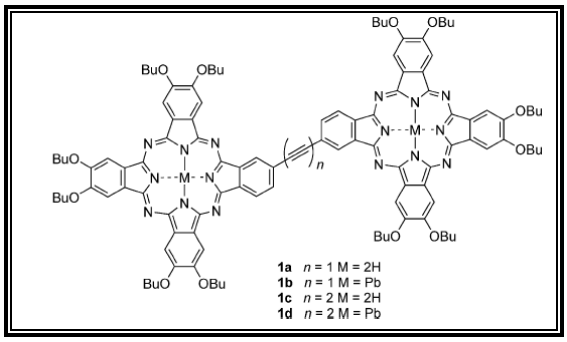
PbPc bileşiklerinin kendilerine özgü badminton topu şeklindeki moleküler yapıları, maksimum absorpsiyonlarının kırmızıya kaymasını sağlar. Nonperiferal pozisyonlara tiyoaril grupları takılarak PbPb bileşiklerinin maksimum absorpsiyonu kloroform içerisinde 857 nm'ye kadar kaymıştır [70]. NIR bölgede absorpsiyon yapan tiyofenil sübstitüe ftalosiyanin bileşiği Şekil 2.15'de verilmiştir.



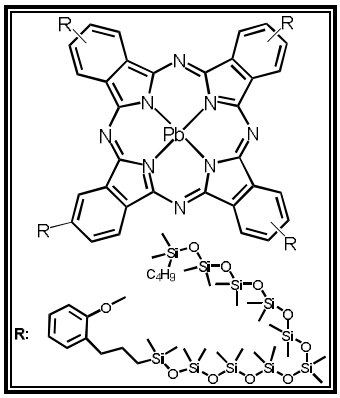
Şekil 2.15. 1,4,8,11,18,22,25-oktakis(tiyofenil)ftalosiyanin bileşiği [70].

Ağır metal atomu (In, Sn..vb) içeren diğer ftalosiyanin bileşikleri gibi PbPc bileşikleri de sistemler arası geçisi arttırdıklarından optik sınırlıyıcılarda önemli bir rol oynamaktadırlar. Ağır atom etkisi, sistemler arası geçiş ile triplet hal popülasyonunu arttırır ve böylece triplet-triplet absorpsiyonunu da arttırmış olur. Bu durum optik sınırlayıcı özelliğin iyileşmesini sağlar. PbPc türevlerinin Ni(II) ve metalsiz türevlerine göre optik sınırlayıcı özellikleri iyi olmasına rağmen [71-73], uyarıldığında PbPc demetalize olmaktadır [74,75].

Torres ve arkadaşları tarafından yine aynı amaçla sentezlenen etinil ve bütadinil köprülü dimerik PbPc komplekslerinin (Şekil 2.16) optik davranışı, oluşan bozulma ürünleri nedeniyle tersinmezdir [76]. Bu durum, sentezi yapılan dimerik PbPc komplekslerinin optik sınırlayıcı cihazlarda kullanılma potansiyellerini azaltmaktadır. Polidimetil siloksan oligomerleri sübstitüe edilmiş PbPc kompleksi (Şekil 2.17) ise sıvıdır ve böylece termorefraktif ve NLO özelliklerin eşsiz kombinasyonu sağlanmıştır [77].

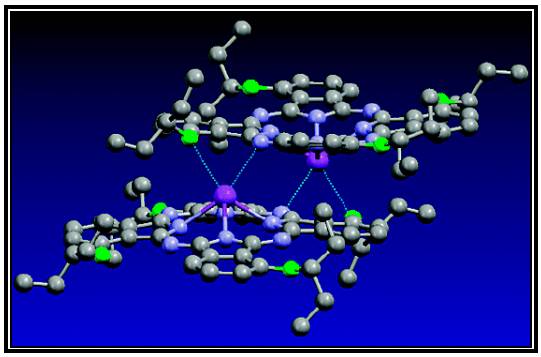


Şekil 2.16. Etinil ve bütanidil köprülü dimerik ftalosiyaninler [76].

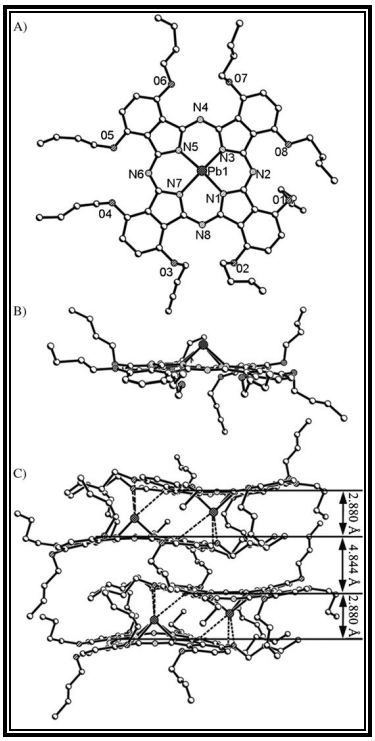


Şekil 2.17. Sıvı PbPc bileşiği [77].

Tek kristal X-ışını kırınımı (XRD) analizine göre (Şekil 2.18), PbPc(α-$OC_5H_{11})_4$ bileşiği monoklinik sistemde kristallenmiştir ve sistemin birim hücresi, bir molekülün Pb atomu, diğerinin bir aza azot atomu ve oksijen atomuyla zayıf koordinasyon bağı yaparak bağlanmasıyla meydana gelen bir enantiyomerik molekül çiftinden oluşmuştur [49]. Aynı moleküler yapı (Şekil 2.19), okta nonperiferal PbPc türevi için de gözlenmiştir [78].



Şekil 2.18. PbPc(α-$OC_5H_{11})_4$ kristalinin "*pseudo-double-decker*" supramoleküler yapısı [49].



Şekil 2.19. $PbPc(\alpha\text{-}OC_4H_9)_8$ kristalinin A) üstten görünüşü, B) yandan görünüşü, C)"*Pseudo-double-decker*" yapısı [78].

2.2. Sıvı Kristaller

2.2.1. Tarihçe

Sıvı kristallerin keşfi, Avusturyalı botanikçi Friedrich Reinitzer'in kolesteril benzoat ve kolesteril asetat bileşikleri için çift erime noktası gözlediği 1888 yılına uzanır [79]. Reinitzer, keşfinin etkisini tam olarak açıklayamamış olmasına rağmen, incelediği bileşikler için gözlediği davranışın maddenin halleri üzerine kendi zamanında kabul edilmiş genel görüşlerden farklı olduğunun bilincindeydi. Daha ileri karakterizasyon için Reinitzer, örnekleri polarize mikroskop konusunda uzman olan Otto Lehmann'a gönderdi. Lehmann sadece bir yıl sonra, meslektaşlarından büyük bir karşı koyma görmeksizin sıvı kristal ("*flüssiger Kristal*") [80] terimini literatüre katmış oldu.

Reinitzer'in incelemesinden daha önce de muhtemelen sıvı kristal faz gözlenmişti ancak bu çalışmalarda, bu yeni fazın maddenin yeni bir davranışı olduğuna dair bir açıklama eksikti [81]. Şimdilerde sıvı kristal özellik olarak

bildiğimiz davranışın, 1850'lerde sinir hücreleri aksonlarını saran miyelin kılıfında [82] ve yine aynı tarihlerde magnezyum sabunlarında [83] gözlendiğinin kanıtları olmasına rağmen, sıvı kristal halin tanınması, Reinitzer'in 1888 yılında kolesteril esterlerinin iki farklı erime noktasına sahip olduğuna ilişkin gözlemlerini yayınladığı çalışmasına [79] dayanmaktadır.

Bu ilk bulgulardan beri sıvı kristaller, Gray tarafından 1970'lerin başlarında sıvı kristal ekran (LCD) endüstrisinin doğmasına yol açan siyanobifenil sıvı kristallerinin keşfini takip eden yolda toplumu etkileyen, biyolojiden fizik, kimya, matematik ve elektronik mühendisliğine uzanan disiplinler arası büyük bir araştırma alanı olmuştur.

2.2.2. Tanımı ve Türleri

Sıvı kristaller, termodinamik olarak üç boyutlu düzenlenmiş katı hal kristali ile izotropik sıvı arasında kalan, kısmi düzenlenmiş anizotropik akışkanlardır. Sıvılarda moleküllerin düzenlenmesinde uzun erişimli düzen mevcut değildir, yalnızca moleküllerin ağırlık merkezlerinin yerleşmesinde kısa erişimli düzen mevcuttur. Kristallerde moleküllerin ağırlık merkezleri üç boyutlu periyodik örgü oluşturmaktadır ve moleküler anizotropi özelliğine sahip oldukları için hem moleküllerin ağırlık merkezleri, hem de moleküllerin yönelimleri uzun erişimli düzene sahiptir. Sıvı kristal halde ise düzen azalmaktadır ve yalnızca yönelim bakımından düzen sağlanmaktadır [84].

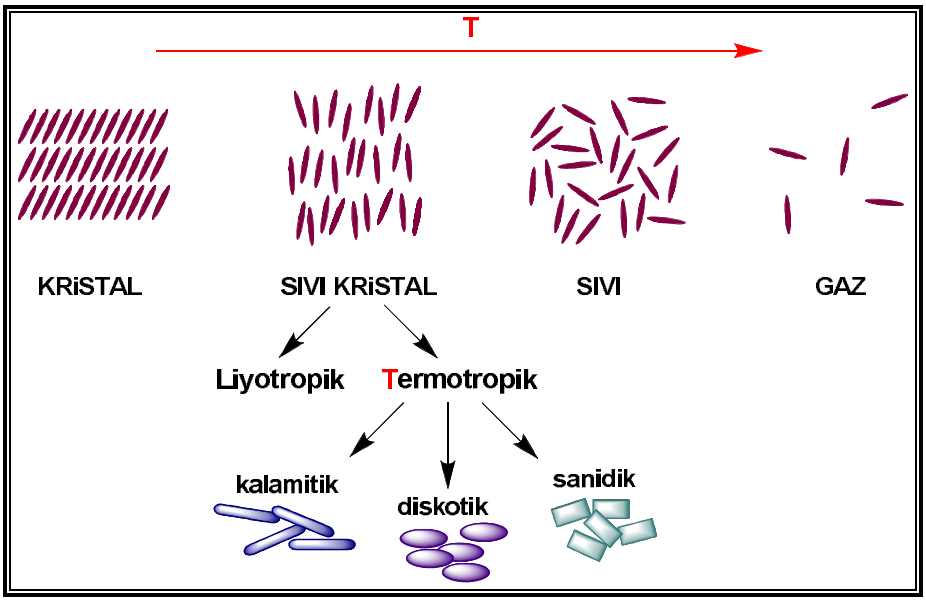
Sıvı kristaller kendilerine özgü yapıya sahip moleküllerin düzgün bir yapı oluşturacak şekilde düzenlenmeleriyle oluşan sistemlerdir. Moleküllerin bu düzgün sıralanışı sıvı kristallerin mekanik, viskoelastik, manyetik, elektrofiziksel ve optiksel anizotropilerinde çeşitliliğe neden olmaktadır. Sıvı kristaller, hem sıvıların özelliklerine (reoloji) hem de katı kristallerin özelliklerine (anizotropi) sahip olmalarına karşın, bu maddelerin fiziksel özellikleri tümüyle kendilerine özgüdür [84].

Sıvı kristal hal, sıvı hal ile katı kristalik hal arasında olan ara haldir. Sıvı kristal özellik gösteren bu malzemeleri mezomorf malzemeler veya mezomorf sistemler

olarak adlandırmak daha doğru olur. Mezofaz terimi, "arasında" anlamına gelen Yunanca "meso" kelimesinden türemiştir [85].

Sıvı kristal malzemeler genel olarak *termotropik* ve *liyotropik* olmak üzere iki gruba ayrılırlar. Termotropik sıvı kristallerde söz konusu özellikler belli sıcaklık aralığında ortaya çıkarken, liyotropik sıvı kristallerde mezomorfik özellikler belirli sıcaklık ve konsantrasyon aralığında ortaya çıkar. Hem liyotropik hem de termotropik faz gösteren maddeler ise *amfotropik* olarak adlandırılırlar [85].

Termotropik sıvı kristaller, fazı oluşturan moleküllerin şekline göre sınıflandırılırlar [85]. Çubuk benzeri moleküller *kalamitik*, disk benzeri moleküller *diskotik*, tuğla benzeri moleküller ise *sanidik* olarak adlandırılırlar (Şekil 2.20).

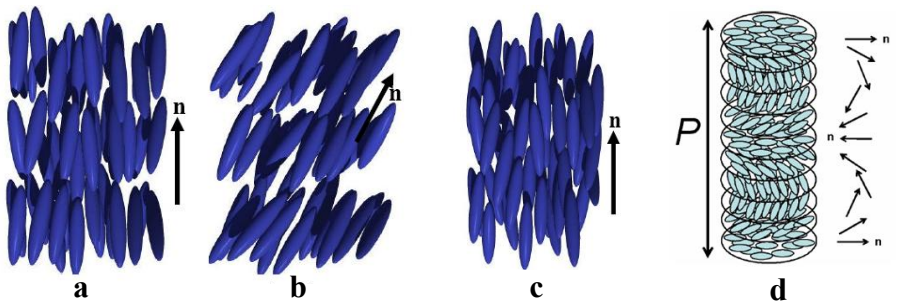


Şekil 2.20. Maddenin halleri ve sıvı kristallerin türleri.

2.2.2.1. Termotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristaller belirli sıcaklık aralığında oluşurlar ve bu malzemeler söz konusu aralıktan düşük sıcaklıklarda katı kristal halinde, yüksek sıcaklıklarda ise izotrop sıvı halinde bulunurlar. Malzemenin mezomorfik özelliklerine sahip olması için moleküller çubuk biçimli ve geometrik anizotrop olmalıdır. Bu moleküllerin merkezinde veya merkez yakınında çoğu kez yüksek, kenarlar tarafında daha düşük dipol momentleri vardır. Dipoller arasındaki çekici

kuvvetler moleküllerin birbirine yakın ve paralel olarak düzenlenmesine neden olur ve bu kuvvetler hidrojen bağlarıyla ve dispersiyon kuvvetleriyle birlikte sıvı kristal yapının oluşmasına yol açar. Termotropik sıvı kristallerde, smektikler, nematikler ve kolesterikler olmak üzere üç tür faz gözlenir:



Şekil 2.21. Smektik A (a), smektik C (b), nematik (c) ve kolesterik (d) mezofazlar.

a) ***Smektikler:*** Smektikler, katlı yapılı ve iki boyutlu kristallere benzerler (Şekil 2.21a ve Şekil 2.21b). Moleküllerin ağırlık merkezleri bir tabakada yerleşir, tabakaların kalınlığı yaklaşık olarak moleküllerin uzunluklarına eşittir. Moleküllerin dizilmesini karakterize eden *n* yön vektörü tabakalara dik yönde yönlenmiştir. Smektiklerde çok geniş bir polimorfizm vardır. Smektik A ve simektik C şu ana dek daha ayrıntılı olarak incelenen smektiklerdir. Smektik A'lar optiksel bir eksenlidirler ve optik eksen tabakalara dik olarak yönlenmiştir. Smektik C ler ise optiksel olarak iki eksenlidirler. Moleküllerin ağırlık merkezleri bir tabakada yerleşirler ve tabakaların d kalınlığı moleküllerin *l* uzunluğundan azdır ($d=l\cos\omega$). Moleküller, *n* yön vektörüne göre ω açısı altında yönelmiştir [84].

b) ***Nematikler:*** Nematiklerde yapı tabakalı değildir ve moleküllerin ağırlık merkezlerinin dizilmesi rastgeledir (Şekil 2.21c). Moleküllerin ağırlık merkezlerinin dizilmesinde uzun erimli düzen yoktur; uzun erimli düzen ancak moleküllerin yönelimine yani uzun eksenlerinin dizilmesine göre vardır. Nematikler optiksel olarak bir eksenlidirler ve optiksel eksen *n* vektörü yönünde yönlenmiştir [84].

c) ***Kolesterikler:*** Kolesteriklerde moleküllerin ağırlık merkezleri ve moleküllerin yönlerini karakterize eden *n* yön vektörü bir yüzeyde yerleşir. *n* yön vektörünün yönelimi sabit kalmaz ve yüzeyden yüzeye geçerken değişir. Dolayısıyla Şekil 2.21d'de gösterilen spiral konformasyon oluşur. Kolesterikler spiral adım ile

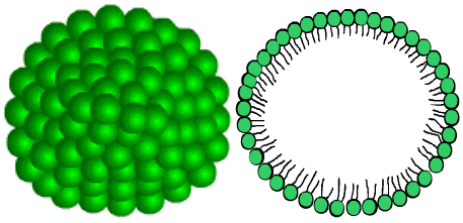
karakterize edilir ve bu spiral hem sağa hem de sola burkulur. Spiralin eksenine dik yönde belirli büyüklükte manyetik veya elektrik alan uygulayarak kolesteriğin kiral yapısını bozup nematik yapılı sistem oluşturmak mümkündür. Optiksel olarak kolesterikler iki eksenlidirler ve optiksel eksen spiralin eksenine paralel yöndedir [84].

2.2.2.2. Liyotropik Sıvı Kristaller

Termotropik sıvı kristallerin gelişimi, liyotropik sıvı kristaller üzerine yapılan araştırmaların gelişmesine yol açmıştır. Aynı zamanda birçok biyolojik türlerin yapılarının liyotropik sıvı kristal sistemlerindeki misel yapılarına benzer oluşu canlı organizmalarda ortaya çıkan süreçlerin incelenmesi için liyotropik sıvı kristallerin model sistemler olarak kullanılmasına yol açmaktadır.

Liyotropik sıvı kristaller, bir bileşeni polar veya apolar sıvıda çözünen amfifilik madde olan iki ya da daha çok bileşenden oluşur. Yapı elemanları arasındaki etkileşmeler uzun erimli moleküller arası kuvvetler yani elektrostatik (hidrofil etkileşmeler) ve van der Waals (lipofil etkileşmeler) kuvvetleri olmak üzere iki tür moleküler arası kuvvetlerdir [84].

Amfifilik maddenin molekülleri hidrofil (lipofob) polar baş kısmından ve suda çözünmeyen hidrofob (lipofil) kuyruk kısmından oluşur. Tipik hidrofil gruplar: -OH, $-CO_2Na$, $-NH_2$, $-SO_3K$, $-OSO_3K$, $-NH_3Cl$, $-SO_3Na$, -COO…vb ve lipofil gruplar ise farklı uzunlukta alifatik veya aromatik apolar zincirlerden oluşur [84].



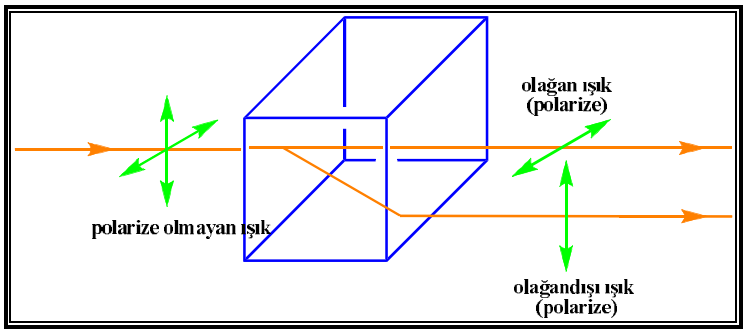
Şekil 2.22. Küresel bir misel ve enine kesiti.

Çözeltilerde amfifilik maddeler üç boyutlu agregatlar oluştururlar. Yapıları ve simetrileri ile farklı fazları karakterize eden ve fiziksel özelliklerini belirleyen bu agregatlara misel denir. Mezofazlar miseller arası etkileşimler ve misellerin karşılıklı

düzenlenmesi sonucu oluşur. Normal misel ve ters misel olmak üzere iki türlü misel vardır. Normal miseller, amfifilik malzemenin suda veya başka bir polar çözücüde çözülmesinin sonucu ortaya çıkar. Ters miseller amfifilik malzemenin apolar çözücüde çözülmesi sonucu amfifilik moleküllerin polar grupları etrafındaki moleküller apolar zincirlerden olan çevreyi oluştururlar [84].

2.2.3. Sıvı Kristallerin Fiziksel Özellikleri

Sıvı kristallerin en önemli özellikleri anizotropik olmalarıdır. Bunun anlamı fiziksel özelliklerinin de anizotropik olması yani doğrultu boyunca fiziksel özelliklerinin farklılık göstermesidir. Bu özellikleri bu maddelerin çok geniş bir uygulama alanına sahip olmalarının temelini oluşturur. Ayrıca birçok durumda karakterize edilmelerini de sağlar. Örneğin sıvı kristallerin kırılma indislerini düşünelim: Optiksel bir eksenli kristallerin özelliği iki kırılma indisinin olmasıdır (Şekil 2.23). Birisi olağan ışık ışınının yayılmasını karakterize eden n_o kırılma indisidir. Burada elektromanyetik dalganın elektrik vektörü optik eksene diktir. İkincisi ise olağandışı çizgisel kutuplanmış ışık dalgasının yayılmasını karakterize eden n_e kırılma indisidir. Burada elektromanyetik dalganın elektrik vektörü optik eksene paraleldir. Smektik A'larda ve nematiklerde optik eksenin, *n* yön vektörü ile aynı yönde olmasına göre $n_o=n_d$ ve $n_e=n_p$ yazılabilir. Kırılma indislerinin arasındaki fark çift kırınım ("*birefringence*") olarak bilinir ve $\Delta n=n_e-n_o$ eşitliği ile verilir [86].



Şekil 2.23. Işığın çift kırınım özelliğine sahip maddeden geçişi.

2.2.4. Mezomorfik Özelliklere Etki Eden Faktörler

Sıvı kristal hal, termodinamik kararlı agregat halidir ve bu halde malzeme fiziksel olarak anizotrop ve akışkanlık özelliklerine sahiptir. Maier ve Saupe tarafından ileri sürülen ve onu izleyen bir dizi araştırmacı tarafından geliştirilmiş olan statik teori [87,88] sıvı kristal halin oluşumunu açıklamaktadır. Sıvı kristallerde moleküllerarası etkileşim kuvvetleri üçe ayrılır. Bunlar, sürekli molekül dipolleri arasındaki dipol-dipol etkileşimler, indükte olan dipol etkileşimleri ve moleküller arası etkileşme kuvvetlerinin en genel türü olan dispersiyon kuvvetleridir. Bu kuvvetleri elektron yörüngelerinin kombinasyonları ile meydana gelen ani dipol momentler arasındaki kuvvetler olarak kabul etmek mümkündür. İndükte olana dipol etkileşimleri ise, hem polar moleküller arasında hem de polar ve polar olmayan moleküller arasındaki etkileşimler sonucu ortaya çıkar.

Mezomorfik özelliklerin meydana gelmesi için en önemli faktör moleküllerin anizotrop olmasıdır. Moleküllerin uzun eksen etrafında dönmesi silindir biçimli bir şekil vermelidir ve bu silindirin uzun ekseninin kısa eksenine oranı çok büyük olmalıdır. Bu oran ne kadar büyük olursa, mezofazın sıcaklık aralığı o kadar geniş olur.

Sıvı kristalleri oluşturan moleküller çoğu zaman dipol momente sahiptirler. Bu dipol moment molekülün merkezinde veya merkezine yakın bölgede olur. Sistem izotrop halden sıvı kristal hale geçtiği zaman moleküller birbirine paralel olarak dizilirler. Bu durumda dispersiyon etkileşiminin dipol-dipol bileşeni payı artar. Sonuç olarak sıvı kristal hali kararlı kılan enerji fazlalığı ortaya çıkar. Bu enerji fazlalılığının büyüklüğü, belli ölçüde moleküler kutuplanma anizotropisi $\Delta\alpha=\alpha_p-\alpha_d$ ile belirlenir (α_p ve α_d: molekülün uzun eksenine paralel ve dik yönlerdeki kutuplanmalardır). Enerji fazlalığının büyüklüğüne etki eden önemli faktörlerden biri moleküller arası sterik itmeyle karakterize edilen kuvvetlerdir [84].

2.2.5. Sıvı Kristallerin Karakterizasyonu

POM, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve XRD incelemeleri sıvı kristal bir malzemenin karakterizasyonu için kullanılması gereken tekniklerdir. DSC ölçümleri kolay ve hızlı bir şekilde yapılmasına rağmen sadece faz geçiş sıcaklıklarını, geçişlerin sırasını ve faz geçiş entalpilerini (ΔH) verir. Faz tipinin belirlenmesi gibi tam bir yapısal değerlendirmenin yapılabilmesi için X-ışınları incelemelerinin makroskopik olarak oldukça iyi yönlenmiş düzenli örnekler üzerinde yapılması gerekmektedir ki bu örneklerin hazırlanması zaman alıcıdır ve örneklerin yönlenip yönlenmediğinin anlaşılması zordur. Bu nedenle yapılan X-ışınları çalışmaları çoğu zaman yönlenme sağlanamamış örnekler üzerinde yapılmaktadır ve sonuçlar yapısal özelliklerin belirlenmesinde sınırlı bilgi vermektedir. POM kullanılarak ise hem faz geçiş sıcaklığı hem de faz tipi belirlenebilir. Bunun için çapraz polarizörler arasında sıcaklığa bağlı tekstür incelemeleri yapmak gereklidir. Tekstür analizi ile sıvı kristal karakterizasyonu yapabilmek için tecrübeye gerek olduğu da ayrıca vurgulanmalıdır [85].

POM, yeni sentezlenen bir maddenin sıvı kristalliğini karakterize etmek için öncelikli kullanılan tekniktir ve bilgi almanın en hızlı yoludur. Birbirine dik olarak yerleştirilmiş iki çapraz polarizör arasında numune incelenir. Numune izotropik sıvı ise, mikroskopta görüntü karanlık olacaktır. Çünkü düzlem polarize ışık değişmeden analizöre gelecek ve burada analizör tarafından absorblanacaktır. Bu durumda gözlemci yüzeyi karanlık görür. Ancak numune sıvı kristal ise, sıvı kristallerin anizotropik davranışları ve çift kırıcılık özellikleri nedeniyle düzlem polarize ışık sıvı kristal maddeden geçtiğinde eliptik olarak polarizlenir. Bu durumda gözlemci mezofazın simetrisine göre değişen görüntüde bir desen görür. Buna sıvı kristal tekstürü denir [85].

DSC tekniği, malzemelerın ısıl analizi için kullanılan termoanalitik bir yöntemdir. Katı faz ve mezofaz arasındaki, iki mezofaz arasındaki ya da bir mezofaz ve izotropik sıvı arasındaki geçişler de termodinamik olaylardır. Geçiş entalpilerinin rölatif büyüklüğü karşılaştırılarak faz geçişi ile ilgili bilgi elde edilebilir. Kristalden sıvı kristal faz geçiş entalpisi, sıvı kristal fazdan izotropik sıvı faza geçiş entalpisinden oldukça büyüktür. Tipik bir sıvı kristal-izotrop faz geçiş entalpisi 1

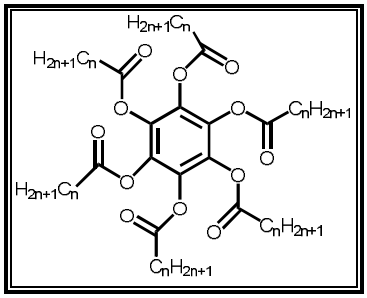
$kjmol^{-1}$ civarındayken, kristal-sıvı kristal faz geçiş entalpisi 30-50 $kjmol^{-1}$ arasında değişmektedir [85].

Bu teknik polarize optik mikroskobun tamamlayıcısı olarak kullanılmalıdır. Optik tekstürdeki tüm değişiklikler mezofaz tipinde bir değişikliğe karşılık gelmezken, tüm faz değişimleri de tekstürde kolaylıkla fark edilecek bir değişikliğe yol açmayabilir. Bu nedenle DSC cihazından alınan sonuçlar her zaman optik çalışmalarla kontrol edilmelidir.

XRD tekniği, bir sıvı kristal fazın yapısını belirlemede kesin çözümdür ve mezomorfik fazların teşhisinde ve faz geçişlerinin incelenmesinde büyük rol oynar. X-ışınları çalışmaları sadece tabakalar arası mesafeyi vermekle kalmaz aynı zamanda farklı tabaka gruplarının rölatif oryantasyonu ve uzaysal oryantasyonu hakkında da bilgi verir. Çok az sayıda yansıma elde edildiğindeni sıcaklık kontrolü gibi diğer gereklilikleri olduğundan ve numunenin düzenli olması gerektiğinden sıvı kristaller üzerine XRD çalışmaları yapmak tek kristal ölçümlerinden daha zordur. Kolumnar mezofazlar için düzenlenmiş (yönlenmiş) numunelerin elde edilmesi fazın yüksek viskozitesi nedeniyle kalamitik maddelere göre daha zordur. Kolumnar fazlarda yönlenmiş numunenin hazırlanabilmesi için cam bir plaka üzerine damlatılan örnek izotropik hale kadar ısıtılır ve incelemenin yapılacağı sıcaklığa kadar yavaş yavaş soğutulur. Bu yöntem kullanılarak yüzeyle etkileşim sonucu iyi dizilmiş monodomain yapılar elde edilebilir [85].

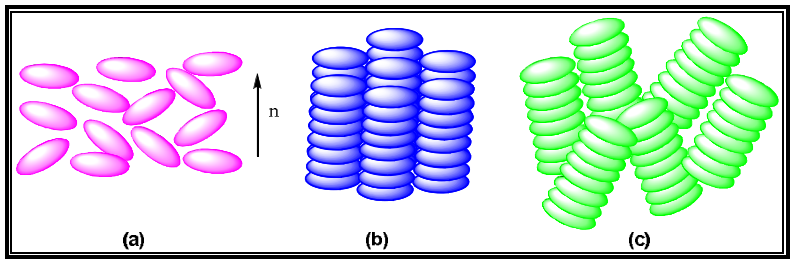
2.2.6. Diskotik Sıvı Kristaller

Diskotik sıvı kristaller, 1970'lerin sonlarında Chandrasekhar, Sadashiva ve Suresh'in kolumnar faz oluşturan bu yeni sıvı kristal molekül sınıfını keşfi ile öne çıkmıştır [89]. Bu moleküllerden ilki Şekil 2.24'de gösterilen bir benzen hekzaalkanoatıdır.



Şekil 2.24. Diskotik benzen hekzaalkanoatları.

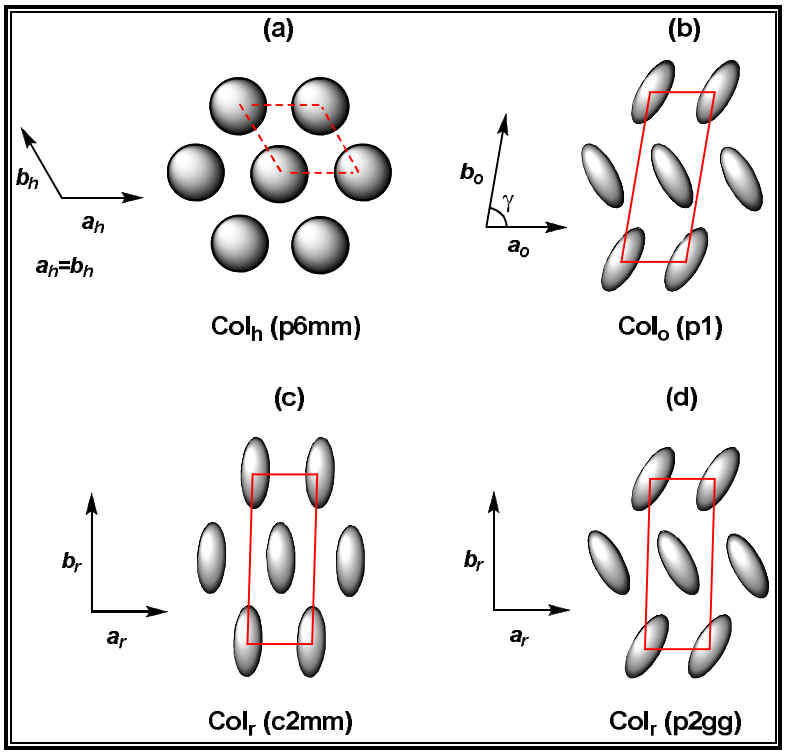
Diskotik moleküllerin oluşturduğu fazlar ise ilk önce "D" kısaltması kullanılarak "diskotik" olarak adlandırılmıştır [86]. Ancak bir sıvı kristal faz, fazları oluşturan moleküllerin şekline göre değil, simetrisine ve düzenlenmesine göre adlandırılmalıdır. Çünkü kolumnar faz göstermelerine rağmen diskotik olmayan moleküllerden oluşan kolumnar sistemler mevcuttur. Kolumnar mezofazlar, 1960 yıllarında Spegt ve Skoulious'un çeşitli metal sabunları üzerinde yaptığı çalışmalarda yıllar önce bulunmuştur [90]. Bu nedenle kolumnar fazların "Col" kısaltmasını ve bunu takip eden faz simetrisini alması uygundur [86].



Şekil 2.25. a: Nematik diskotik (N_D) , b: Kolumnar hekzagonal (Col_h), c: Nematik kolumnar (N_{col}) fazlar.

Diskotik moleküllerin oluşturduğu en basit faz nematik fazdır (Şekil 2.25a) ve bu durumda sadece yönelimsel düzenlenme söz konusudur. Bu fazın özelliğini gösteren maddeler oldukça azdır. Daha yaygın olanı ise, diskotik moleküllerin üst üste istiflenmesiyle oluşan, kolonların yüz yüze düzenlenme simetrilerine göre karakterize edilen çeşitli kolumnar fazlardır. Moleküllerin hekzagonal dizilmiş kolonlar halinde düzenlendiği kolumnar hekzagonal faz Şekil 2.25b'de gösterilmiştir. Kolumnar fazın en yaygın kafes yapıları olan hekzagonal, oblik ve rektangular kafes yapıları ise Şekil 2.26'da gösterilmiştir. Şekilde daireler diskleri, elipsler ise eğilmiş

("*tilted*") diskleri göstermektedir. Kolumnar yığınların nematik dizilişleri ise kolumnar nematik faz olarak adlandırılır (Şekil 2.25c) [91].

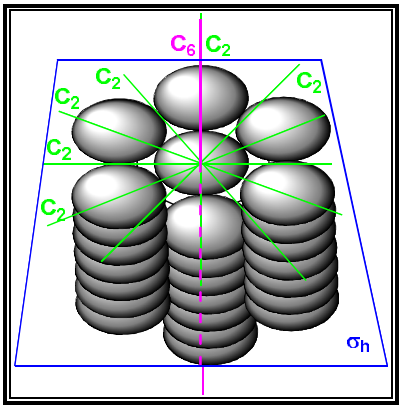


Şekil 2.26. a: Hekzagonal, b: Oblik, c,d: Rektangular kolumnar fazların kafes yapıları ve simetrileri.

Kolumnar faz oluşturan bileşikler çoğu zaman disk biçiminde moleküler şekle sahip makrosiklik bileşiklerdir. Makrosiklik sistemlerin yığılmaları ve kolumnar mezofaz oluşturacak şekilde kendiliğinden düzenlenme yetenekleri, fotonik, elektronik ya da düşük boyutlu iyonik taşıma temelli moleküler cihazlarda potansiyel olarak kullanılmaları için gereken özellikleri sunar [92-97]. Bu nedenle yeni diskotik sıvı kristal maddelerin kimyasal, termal ve fotofiziksel kararlılıklarını arttıracak araştırmaların yapılması hala ilgi çekmektedir.

2.2.6.1. Diskotik Sıvı Kristallerin X-Işınları Kırınımı ile Karakterizasyonu

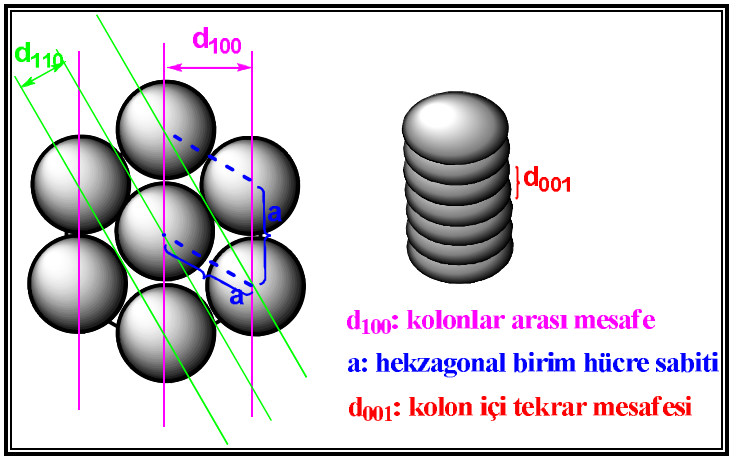
Hekzagonal Kolumnar Mezofaz: Hekzagonal kolumnar (Col_h) mezofazın (Col_h) uzay grubu P6/mmm, nokta grubu ise D_{6h}'dır [98]. Simetri elemanları Şekil 2.27'de gösterilmiştir.



Şekil 2.27. Hekzagonal kolumnar mezofazın simetri elemanları

Col_h mezofaza ait XRD profili incelendiğinde, dar açılı bölgede belirgin bazı piklerin olduğu görülür. Bu piklerin keskinliği uzun aralıklı kolonlar arası düzenden kaynaklanmaktadır [98]. Fontes ve arkadaşlarına göre, iki boyutlu hekzagonal birim hücrenin korelasyon uzunluğu en az 4000 Å ya da yaklaşık 200 kolondur [99]. (100) ve (110) yansımalarına karşılık gelen iki boyutlu birim hücre düzlemleri olan d_{100} ve d_{110} Şekil 2.28'de verilmiştir. Bu iki d mesafesi arasında aşağıdaki bağlantı bulunmaktadır:

$$d_{110} = \frac{d_{100}}{2\cos 30°} = \frac{d_{100}}{\sqrt{3}} \quad \text{.....(2.1)}$$



Şekil 2.28. Sıvı kristal mezofazlarda diskotik kolumnar hekzagonal paketlenme parametrelerinin şematik gösterimi. d_{100}: kolonlar arası mesafe, a: hekzagonal kafes parametresi, d_{001}: kolon içi tekrar mesafesi.

Hekzagonal kafes parametresi a ise aşağıdaki formülle hesaplanır:

$$a = \sqrt{\frac{4}{3} d_{10}^2} \quad \text{.....(2.2)}$$

Dar açılı bölgede hekzagonal birim hücrenin (100), (110), (200), (210), (300), (220) ve (310) yansımalarına karşılık gelen d mesafeleri arasında karakteristik $1:1/\sqrt{3}:1/\sqrt{4}:1/\sqrt{7}:1/\sqrt{9}:1/\sqrt{12}:1/\sqrt{13}$ oranı bulunmaktadır [98]. Ayrıca Miller indisleri (hkl) kullanılarak da aşağıdaki denklem ile parametreler bulunabilir.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3}\left[\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}\right] + \left[\frac{l^2}{c^2}\right] \quad \text{.....(2.3)}$$

2.2.7. Sıvı Kristal Ftalosiyaninler

Ftalosiyaninler, doğasında disk benzeri moleküllerdir. İlk ve en çok çalışılan kolumnar mezofaz gösteren diskotik metallomezojen grubuna girerler. Çok geniş çeşitlilikteki metal iyonlarıyla kararlı metal kompleksleri oluşturma yetenekleri bu malzemeleri oldukça ilgi çekici bir hale getirmektedir ve önemli sistematik çalışmalar yapılmıştır. Ftalosiyaninlerin kavitelerindeki iki hidrojen atomu kolaylıkla metal iyonlarıyla yer değiştirir. Bu moleküller zayıf dibazik asit sayılabilirler. Ftalosiyanin halkasının etrafına sübstitüentler yerleştirildiğinde sadece çözünürlük artışı sağlanmış olmaz, aynı zamanda kolumnar mezofaz oluşturacak şekilde kendiliğinden düzenlenme eğilimleri de artar. Periferal ve nonperiferal pozisyonda sekiz esnek zincir sübstitüe edilmiş mezomorfik ftalosiyaninler en çok çalışılan grubu oluşturur. Mezofaz oluşumu bir kendiliğinden düzenlenme sürecidir ve faz oluşumu meydana geldiği moleküllerin şeklinden etkilenmektedir. Kalamitikler, nematik ve simektik faz oluşturma eğilimindeyken, diskotik moleküller ise kolumnar faz oluştururlar. Her iki durumda da anizotropik düzen, rijit mezojenik çekirdeklerin spesifik düzenlenmeleri ile sağlanırken, akışkanlık ise alifatik zincirlerle sağlanır. Kolumnar mezofaz oluşumu mezojenik çekirdeğe ve yan zincirlerin sayısıyla türüne son derece bağlıdırlar. Bu amaçla birçok farklı tip mezofaz tanımlanmış ve sınıflandırılmıştır. Nematik diskotik faz (N_D) ve kolumnar nematik faz (N_{col}) olmak üzere iki farklı nematik faz bulunmaktadır. Kolumnar mezofazlar disk benzeri yapıya sahip maddelerin kolonlar oluşturacak şekilde yığılması sonucu oluşur. Kolonların

enine kesitleri, moleküllerin şekline, yan zincirlerin pozisyonuna ve sayısına, moleküllerin kolon eksenine göre eğimli olup olmamalarına bağlı olarak silindirik ya da eliptik olabilir. İki boyutlu simetrileri hekzagonal (Col_h), rektangular (Col_r), oblik (Col_o) ya da tetragonal (Col_t) olabilen farklı birçok kolumnar mezofaz tanımlanmıştır. Bazı durumlarda ise disk biçimindeki moleküllerin kolumnar yığınları simektik tabakalar halinde de düzenlenebilirler [86].

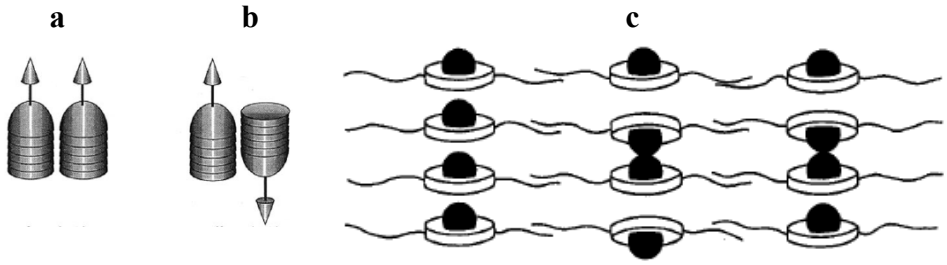
1982 yılında Simon ve arkadaşları sekiz periferal dodesiloksimetil zinciri ile sübstitüe edilmiş ilk sıvı kristal Cu(II) ftalosiyanin kompleksini yayınlanmışlardır. Kompleks, 53°C'den, bozulmaya başladığı 300°C'ye kadar Col_h faz göstermektedir [48]. Bu kompleksin ligandı ise daha dar bir sıcaklık aralığından Col_h faz göstermektedir [100-103]. Diğer birçok farklı metalli okta alkoksimetil sübstitüe ftalosiyaninler aynı şekilde geniş bir sıcaklık aralığından Col_h faz gösterirler [52,104-106]. Bazı termal veriler Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Okta periferal $-CH_2OC_nH_{2n+1}$ sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri için geçiş sıcaklıkları.

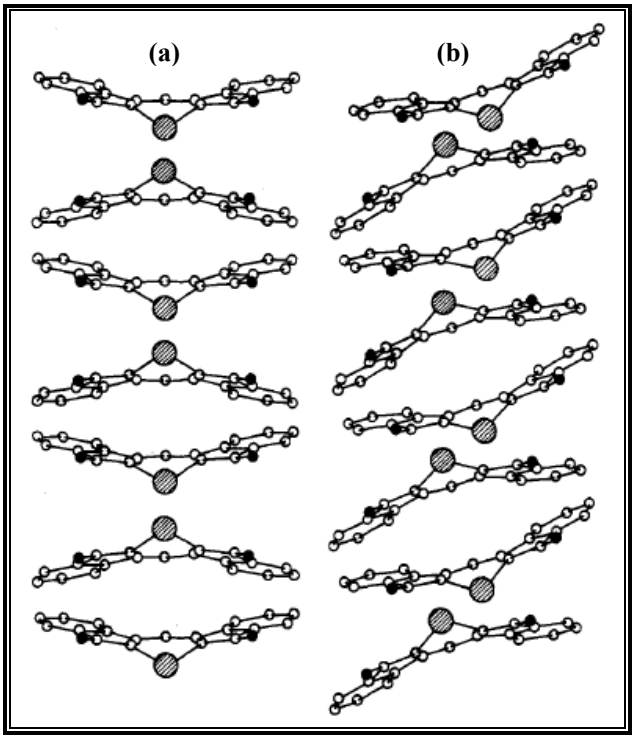
M	***n*=8**	***n*=12**
2H	Cr 66 Col_h 322 I	Cr 79 Col_h ~260 I
Cu	Cr 82 Col_h > 300 B	Cr 53 Col_h >300 I
Zn	Cr 88 Col_h > 300 B	Cr 78 Col_h >300 I
Pb	Cr -45 Col_h 155 I[44] Cr 53 Col_h > 300 I[107]	Cr -12 Col_h 125 I
Ni	Cr 67.5 Col_h > 300 I	Cr 58 Col_h > 300 B
Co	Cr 72 Col_h >300 I	Cr 71 Col_h > 300 B
Mn	-	Cr 44 Col_h > 280 I
$NaCo(CN)_2$	Cr 73 Col_h >300 I	-
$Si(OH)_2$	-	Cr -7 Col_h > 300 I
$Sn(OH)_2$	-	Cr 59 Col_r 95 X 114 I

Genel olarak mezofaz kararlılığı daha uzun aralıklı moleküler istiflenme düzeninden kaynaklanarak kompleksleşme nedeniyle artar ancak metal atomunun türüne bağlı olarak geçiş sıcaklıklarının ve kolonlardaki düzenlenmenin değiştiği anlaşılmaktadır. PbPc ve SnPc bileşikleri kolonlardaki bu alışılmadık olağandışı

düzenlenmenin en güzel örneklerindendir (Şekil 2.29). Büyük boyutları nedeniyle bu metal iyonları ftalosiyanin kavitesine yerleşemezler ve kompleks düzleminin dışında kalırlar. PbPc komplekslerinin XRD spektrumunda, molekül çiftlerinin antiferroelektrik olarak eşleştiğini gösteren yaklaşık 7.4 Å'da yayvan bir pik gözlenmiştir [44,107]. Bu dimerler daha sonra kolonları oluşturacak şekilde istiflenirler ve her bir çift, hekzagonal simetriyi korumak üzere kolumnar eksene göre eğilir (Şekil 2.30). Bu antiparalel istiflenme, PbPc bileşiklerinin diğer metal bileşiklerine göre düşük erime noktasına sahip olmalarını ve termal kararlılıklarını açıklayabilir.



Şekil 2.29. a: Ferroelektrik istiflenme, b: Antiferroelektrik istiflenme, c: PbPc bileşikleri için olası istiflenme türleri.



Şekil 2.30. PbPc dimerlerinin antiferroelektrik istiflenmesi. a: düz (*nontilted*), b: eğik (*tilted*)

Mezomorfizme ve geçiş sıcaklıklarına zincir uzunluğunun etkisi, yapı ve özellik arasında bazı korelasyonlar bulmak üzere sistematik olarak incelenmiştir. Bu geniş çalışmada yukarıda bahsedilen alkoksimetil zincirleri yerine düz ya da dallanmış alkil zincirleri alkoksi zincirleri, tiyoalkil zincirleri ve etilenoksit zincirleri kullanılmıştır. Ayrıca yan gruplardaki zincir sayısı da aynı amaçla değiştirilmiştir.

Nishi ve arkadaşları [108, 109] ile Hanack ve arkadaşları [110] okta alkil sübstitüe çeşitli metalli ftalosiyaninler sentezlemişlerdir ve bu çeşitlilik Zn(II) ve Co(II) komplekslerinin eklenmesiyle daha da genişlemiştir [106] (Tablo 2.2). İncelenen tüm bileşikler mezomorfiktir ve kompleksleşme sonucu geçiş sıcaklıkları artmıştır. Mezofazlar metalli ve metalsiz sistemlerin her ikisinde de Col_h olarak tanımlanmıştır. İzotrop geçişi ya çok yüksek olduğundan ya da bozulma mezofaz sıcaklığında başladığından uzun zincirli türevlerde berraklaşma sıcaklığı ölçülememiştir. Erime sıcaklıkları ise zincir uzunluğunun artmasıyla düşer. Dallanmış zincirler ise mezomorfizmi ortadan kaldırmıştır. Hem metalli hem de metalsiz türevler 270°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda mezofaz göstermeden erimişlerdir. Alkoksimetil türevleriyle karşılaştırıldığında bu sübstitüsyon sonucu geçiş sıcaklıklarında ciddi bir artışın olduğu görülmüştür. Çeşitli araştırma grupları metalsiz [56,111] ve Cu(II) [38,112] oktaalkoksi sübstitüe ftalosiyanin bileşiklerini sentezlemişlerdir. Tüm bileşikler için mezomorfizm gözlenmiştir. Metal seçiminin bu özellikleri etkileyip etkilemediğini test etmek amacıyla Pd, Pt, Co ve Zn türevleri sentezlenmiştir [113-116]. Genel olarak geçiş sıcaklıkları çok fazla değişmemiş hatta birçok durumda izotrop geçişe ulaşılamamıştır. En düşük erime sıcaklığı Pt(II) kompleksleri için gözlenmiştir (Tablo 2.3).

Tablo 2.2. Okta periferal -C_nH_{2n+1} sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri için geçiş sıcaklıkları.

M	***n*=8**	***n*=12**
2H	Cr 186 Col_h 325 I	Cr 120 Col_h 252 I
Cu	Cr 180 Col_h >380 I	Cr 169 Col_h 351 I
Ni	Cr 190 Col_h 373 I	Cr 123 Col_h >300 B
Zn	Cr 189 Col_h >325 B	Cr 160 Col_h >323 B
Co	Cr 158 Col_h >325 B	Cr 112 Col_h 290 I

Ayrıca bazı VO ftalosiyanin kompleksleri de sentezlenmiş [117] ve 250°C üzerinde bozulmaya başladıkları ve Col_r faz gösterdikleri bulunmuştur. VOPc kompleksleri de ftalosiyanin düzleminden dışarı yönlenen okso grubu nedeniyle PbPc komplekslerine benzer şekilde nonplanar özelliktedirler. XRD ile antiparalel dimerler oluşturdukları ve bu dimerlerin kolonlar oluşturmak üzere istiflendiği bulunmuştur. Ancak rektangular simetriyi korumak üzere uzun dimer ekseni boyunca bir eğim söz konusudur.

Dallanmış yan gruplara sahip ftalosiyaninlerde daha büyük etkiler gözlenmiştir [118,119,47]. Cu(II) ve metalsiz ftalosiyanin türevleri Col_t ve N_D olmak üzere yüksek sıcaklıklarda iki mezofaz göstermişlerdir. Düz zincirli bileşiklerle karşılaştırıldığında 2-etilhekziloksi zincirinin kiral merkezinden kaynaklı stereoizomer karışımı oldukları için bu kadar yüksek bir erime noktası beklenmemektedir. Aksine Pt(II)Pc ve PbPc türevleri oda sıcaklığında sıvı kristaldir. Pt(II)Pc kompleksleri Col_o iken PbPc kompleksleri Col_t faza sahiptir. İki boyutlu simetrideki bu değişiklik, doğrusal olmayan zincirlerin, kolonların hekzagonal düzenlenmeyi sterik etkiler nedeniyle yasaklamasındandır. Ancak bu iki komplekste de kristallenmenin gözlenmemesi muhtemelen sadece stereoizomer karışımı olmalarından değil aynı zamanda kendilerine has orijinal paketlenmelerinin bir sonucudur. Kristal fazda Pt(II)Pc kompleksleri için ve daha önce de PbPc kompleksleri için antiferroelektrik düzende moleküllerin istiflendiği bulunmuştur [120]. Pt(II) kompleksleri için bu yığılmanın nedeni mezojenik çekirdeğin (merkezin) konkav olmasıdır.

Yan zincirlerin sayısını azaltmak mezofaz oluşumunu engellememiştir ve 50-80°C arası mezofaz gözlenmiştir ancak mezofazın türü karakterize edilememiştir [121]. Mezofaz stabilitesindeki düşüşün nedeni, istatistiksel tetra sübstitüsyondan kaynaklanan dört farklı molekül simetrisinin bir karışımının olmasıdır.

Tablo 2.3. Okta periferal -OC_nH_{2n+1} sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri için geçiş sıcaklıkları.

M	***n*=8**	***n*=10**	***n*=12**	**R=$OCH_2CH(Et)C_4H_9$**
2H	Cr 94 Col_h >345 B	Cr 94 Col_h >345 I	Cr 83 Col_h 300 I	Cr 170 Col_t 223 N_D 270 I
Cu	Cr 112 Col_h >345 B	Cr 104 Col_h >345 I	Cr 95 Col_h >345 I	Cr 204 Col_t 242 N_D 290 I
Ni	Cr 110 Col_h >300 B	Cr 87 X >300 I	Cr 97 Col_h 254 I	
Pd		Cr 90 X >300 I		
Pt		Cr 64 X >300 I	Cr 77 Col_h >345 I	Col_o 205 I
Co	Cr 123 Col_h >300 B	Cr 111 Col_h >300 B	Cr 85 Col_h 345 I	
Pb				Col_t 79 X >340 I
Zn	Cr 135 Col_h >300 B		Cr 99 Col_h 375 I	
VO	Cr 63 Col_r 250 B		Cr 51 Col_t 250 B	

Alkoksimetil türevlerine ek olarak periferal pozisyonda alkoksi gruplarına sahip $Si(OH)_2$(IV) türevleri de sentezlenmiştir ve tüm kompleksler düşük sıcaklıkta Col_h faz göstermektedirler. Bunun nedeni, aksiyel hidroksil grupların varlığı nedeniyle düşük mezofaz stabilitesidir [121-124]. Sitronellol ile sübstitüe edilmiş, benzer Si ve metalsiz ftalosiyanin türevleri Col_h faz gösterirken yüksek sıcaklıklarda ise heliks yapıda Col_r faz gösterirler [124,125].

Ayrıca sekiz dodesiloksi zinciri sübstitüe edilmiş Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri, düz zincirli alkanlar, siklohekzan, benzen, kloroform gibi organik çözücülerde liyotropik N_{col} ve Col_h mezofazlar oluştururlar [126].

Schouten ve arkadaşları [127,128] alkoksi zincilerinin kuvvetli elektron vericiliği nedeniyle, alkoksi sübstitüe ftalosiyaninlerin elektronik absorpsiyon spektrumlarında alkil sübstitüe türevlerine göre maviye kayma gözlemişlerdir. Bu durumda elektron verici olmayan alkiltiyo fonksiyonlu gruba sahip ftalosiyanin türevlerinde HOMO ve LUMO arasındaki boşluğun azalması ve kolonlar arasındaki elektron iletkenliğinin artışı nedeniyle Q bandında kırmızıya kayma gözlenecektir. Bu düşünceyle yan grupların etkisini daha ileri boyutta inceleyebilmek için sekiz tiyoalkil zinciri sübstitüe Zn, Cu, Co, Ni, TiO ve VO ftalosiyanin kompleksleri sentezlenmiştir (Tablo 2.4).

Tablo 2.4. Okta periferal -SC_nH_{2n+1} sübstitüe ftalosiyanin bileşikleri için geçiş sıcaklıkları.

n	**M=2H**	**M=Cu**	**M=Ni**
8	Cr 68 Col_h >340 I	Cr 77 Col_h 350 B	*n*=6: Cr 36 Col_h 300 B
10	Cr 77 Col_h >340 I	Cr 54 Col_h 290 B	*n*=12: Cr 20 Col_h 275 B
12	Cr 88 Col_h 286 I	Cr 75.5 Col_h 323 B	
16	Cr 95 Col_h 228 I	Cr 26.5 Col_h 262 I	
	M=TiO	**M=VO**	**M=Co**
18	Cr 58 Col_h 68 Col_h' 292 I	Cr 56 Col_h 295 I	*n*=12: Cr 52 Col 300 B

HOMO ve LUMO arasındaki boşluk azaldığında kolon boyunca iletkenlik artacaktır. Tüm Cu(II) ftalosiyanin kompleksleri ve metalsiz türevleri geniş sıcaklık aralığında Col_h mezofaz göstermektedirler. Kompleksleşme daha önce de olduğu gibi mezofaz kararlılığını arttırmaktadır. XRD datalarında yan zincirlere ait yayvan pikler, kolonlardaki monomer ve dimer karışımlarının varlığını gösterir. Diğer bir açıklama ise büyük kükürt atomundan kaynaklı çekirdeklerin üstüste çakışmayacak şekilde istiflenmeleridir.

UV-Vis bölgesinde sıcaklığa bağlı ölçümler alınmış ve dodesiltiyo türevlerinin Col_h fazda dodesil ve dodesiloksi türevlerine göre Q bandında kırmızıya kayma gözlenmiştir. Bu durumda iletkenlikte de artış beklenmektedir. Ftalosiyanin halkasına dik güçlü dipol momente sahip TiO, VO gibi türevler de benzer şekilde Col_h faz sergilemektedir ancak ferroelektrik ya da antiferroelektrik yığılmaya dair bir bilgi X-ışını datalarında verilmemiştir. Dipollerin kolonlar boyunca rastgele istiflendiği belirtilmiştir. Bu durum MO gruplarına göre kükürt atomunun van der Waals çapının daha büyük olmasından kaynaklanabilir.

Sekiz oktiltiyo grubundan daha az sübstitüe gruba sahip Zn(II) ve Cu(II) ftalosiyaninler hem termotropik hem de hekzadekan içinde liyotropik mezofazlar göstermişlerdir. İzotropik sıvı kenarlarında N_{col} faz görülürken düşük çözücü konsantrasyonu olan bölgelerde ise Col_h faz gözlenmiştir. Moleküler düzenlenmenin boyutu (korelasyon uzunluğu) molekül içi ve moleküller arası düzenler ve termotropik mezofaz stabilitesi yan zincirlerin sayısına ve sonuç olarak izomer karışımlarının varlığına bağlıdır. Liyotropik faz için de aynı durum geçerlidir.

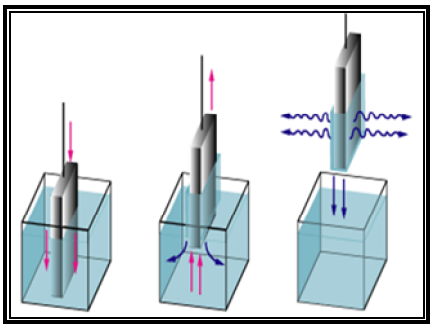
Liyotropik faz oluşumu periferal alkil zincirleri azaldıkça kolaylaşır çünkü hekzadekanla etkileşim yakın kolumnar çekirdeklerde daha kolay olacaktır. Bazı ftalosiyaninlerin akışkan liyotropik mezofazları iki cam plaka arasında kolaylıkla homeotropik olarak yönlenebilirler [129]. Aynı sonuçlar tetratiyo dodesiloksi sübstitüe Cu(II) ftalosiyanin bileşiğinin izomer karışımında da gözlenmiştir [126,130]. Alkanlarda, siklohekzan, benzen ve kloroformda %20 ve %75'lik konsantrasyonlarda bu bileşikler N_{col} ve Col_h fazlara sahiptir.

2.3. İnce Filmler

2.3.1. Genel İnce Film Hazırlama Teknikleri

2.3.1.1. Daldırmalı Kaplama Tekniği (Dip Coating)

Bu yöntem, bir cam altlığın kaplanmak istenen maddenin çözeltisi içerisine belli bir hızda daldırılıp, aynı hızda geri çıkarılması yoluyla film kaplanması işlemidir. Bu aşamada yerçekimi kuvveti, madde ile altlık arasındaki sürtünme kuvveti ve maddenin taşıcıya tutunmasından oluşan yüzey gerilimi kuvvetleri etkilidir.



Şekil 2.31. Daldırmalı kaplama tekniğinin şematik gösterimi (sırasıyla daldırma, ıslak yüzey oluşumu ve çözücünün buharlaşması) [131].

Bu yöntemle, her şekilde ve boyutta numune kaplaması yapılabilir. Fazla miktarda numune aynı anda ekonomik bir şekilde kaplanabilir. Kolay bir yöntem olduğundan maliyeti oldukça düşüktür. Çözücü veya çözeltinin özelliklerine çok duyarlı değildir ancak işlem sırasında taşıyıcının her iki tarafı da kaplandığından

sadece bir tarafına kaplama yapmak istendiğinde diğer yüze maskeleme yapmak gereklidir.



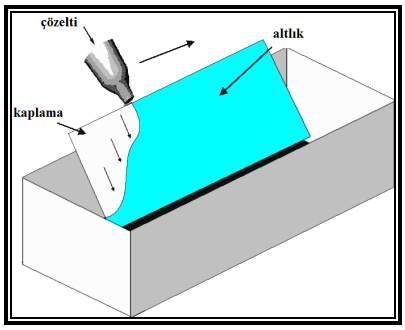
Şekil 2.32. Daldırmalı kaplama aparatı.

2.3.1.2. Püskürtmeli Kaplama Tekniği (Spray Coating)

Bu yöntemde çözeltinin basınçlı şekilde nozülden püskürtülmesiyle ince damlacıklar üretilir. Üretilen damlacıklar bir altlık yüzeyine püskürtülerek kaplama yapılır. Altlık yüzeyine ulaşan sıvı damlacıkların yüksek reaktiviteleri nedeniyle sürekli bir film oluşur. Oluşan film çözücü buharlaşması ile kurumaya başlar ve kaplama elde edilir. Bu tür kaplama işleminde altlık yüzeyine sıvı damlacıklar olarak değil de nanometre boyutlarındaki kuru küçük tanecikler şeklinde kaplama gerçekleşir. Püskürtme kaplama tekniği yüksek üretim hızı, karmaşık şekil kaplama kolaylığı, düşük maliyet, ucuz ekipman maliyeti ve sürekli proses olması gibi avantajlarının yanında kalınlığın her zaman homojen olamaması ve tekrarlanabilir kalınlık problemleri nedeniyle kısıtlamalara da sahiptir [131].

2.3.1.3. Akış Kaplama Tekniği (Flow Coating)

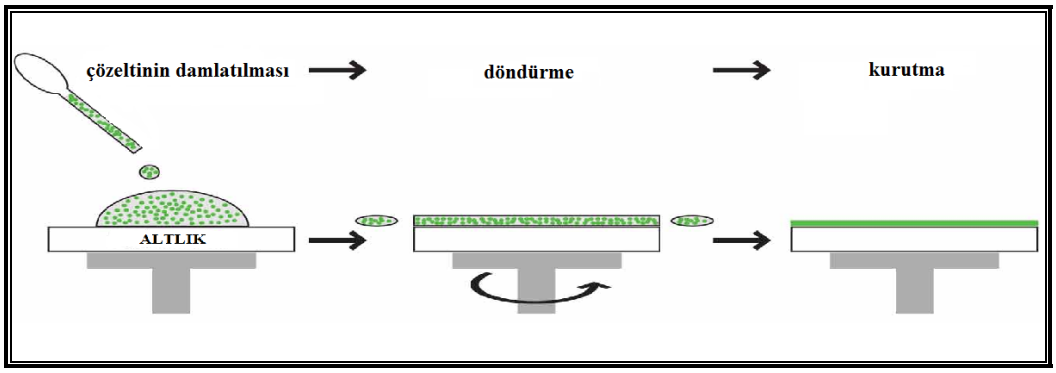
Akış kaplama tekniğinde kaplanacak parça askıda tutulur ve kaplama çözeltisi üzerine dökülür. Fazla çözelti malzeme üzerinden akarak bir tankta toplanarak tekrar kullanılır. Kaplama kalınlığı altlığın eğimine, kaplama sıvısının viskozitesine ve çözücü buharlaşma oranına bağlıdır. Bu tür kaplamalar daldırma kaplamaya uygun olmayan çok geniş yüzey alanlı parçalar için kullanılır. Kaplama döndürülemediği için kaplama yüzeyinde homojen kalınlık eldesi zordur. Kaplama kalınlığı tepeden tabana doğru artar ve görünüm kalitesi de düşüktür [131].



Şekil 2.33. Akış kaplama tekniğinin şematik gösterimi [131].

2.3.1.4. Dönel Kaplama (Spin Coating)

Bu kaplama tekniği, ince filmlerin üretiminde uzun yıllardır kullanılmaktadır. Tipik olarak proses bir çözelti damlasının bir altlığın merkezine damlatılması ve sonra altlığın yüksek dönme hızlarında (tipik olarak 3000 devir.dk^{-1}) döndürülmesi esasına dayanır. Merkezi hızlandırma fazla çözeltinin uzaklaştırılmasına ve kalan çözeltinin ise altlık yüzeyine ince film şeklinde yayılmasına neden olur. Nihai film kalınlığı ve diğer özellikler çözelti özellikleri (viskozitesine, kuruma hızına, katı oranına ve yüzey gerilimleri) ile işlem şartlarına (devir, hızlandırma) bağlıdır. Tipik olarak kaplama işlemi üç adımdan oluşur. Şekil 2.34'de şematik olarak gösterilmiştir. Hazırlanan altlık üzerine çözelti damlatılması ile başlayan işlem yüksek hızlı döndürme ile fazla çözücünün uzaklaşması ve çözeltinin yayılması ile devam eder ve daha sonra kurutma ile çözeltinin buharlaştırılması sonucu kaplama işlemi tamamlanmış olur.



Şekil 2.34. Dönel kaplama tekniğinin şematik gösterimi.

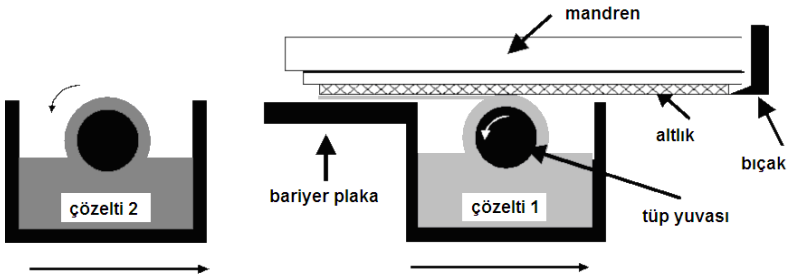
Çözeltinin dağıtılmasında dinamik ve statik olarak iki yaygın yöntem vardır. Statik dağıtım, çözelti damlasını altlığın merkezine veya merkezine yakın bölgeye damlatılmasıdır. Altlığın boyutlarına ve çözelti viskozitesine bağlı olarak gerekli çözelti miktarı 1-10 µL arasında değişir. Yüksek viskozitelerde veya büyük altlıklarda yüksek dönme hızlarında altlığın yüzeyini tamamen kaplaması için daha fazla çözelti damlatılması gerekir. Dinamik dağıtım ise altlık düşük hızlarda dönerken çözeltinin damlatılmasıdır.



Şekil 2.35. Dönel kaplama cihazı.

2.3.2.5. Laminer Kaplama Yöntemi (Laminar Coating)

Dönel ve püskürtmeli kaplama tekniklerinde kaplanan miktardan daha fazla kaplama malzemesi kullanılmaktadır. Daldırma ve akış (flow) kaplama teknikleri genellikle kaplama malzemesinin raf ömrüne bağlı olup, optik uygulamalarda daldırma kaplama tekniğinde kaplama sıvısının sadece % 10-20 kısmı kaplama üretimi için kullanılabilmektedir. Tüm bu problemlerin çözülebilmesi için kılcal (kapilar veya laminer) akış prosesi Floch ve CONVAC Co. tarafından geliştirilmiştir. Boru şeklindeki dağıtım ünitesi altlığın yüzeyinin altında fiziksel temas olmadan hareket ettirilir. Gözenekli silindir merdane ve altlık yüzeyi arasında bulunan çözelti kendi kendine meydana gelen bir menisküs yaratılır ve kılcal yığma koşulları gerçekleştirildiğinde yüksek derecede tek düze bir kaplama oluşturulur. Şekilde şematik olarak gösterilmiştir. Bu tür kaplamalarda çok katmanlı kaplama uygulamaları yapmak da mümkündür. Şekilde gösterildiği gibi biri diğerini takip eden iki ayrı hat kullanılarak çok katmanlı kaplamalar üretilebilir [131].



Şekil 2.36. Laminer kaplama tekniğinin şematik gösterimi [131].

2.3.2. Ftalosiyanin İnce Filmleri

Ftalosiyaninlerin katı halde sergiledikleri özellikleri onları fonksiyonel malzemeler için önemli bir sınıf haline getirmiştir. Bu spesifik bileşikler ve alt kümeleri, katkılı ya da katkısız yarı-iletkenlik [1,31,132], fotoiletkenlik [133], elektrokromizm ve NLO etki [134,135] göstermektedirler. Elektrofotografi, lazer baskı [6,32] ve optik veri depolama gibi teknolojilerde önemi büyüktür ve gaz sensör [136,137] yük taşıma aygıtları [96], elektrokimyasal hücre geliştirme ve fotovoltaik cihaz tasarımında [133] potansiyel kullanılabilirlikleri araştırılmaktadır. Bu gelişmelerin çoğu ftalosiyaninlerin ince filmler olarak hazırlanabilmelerinin kolaylığına dayanmaktadır. Bu gelişmelerin başarılı olma potansiyeli, ftalosiyanin ince filmleri oluşturma metodlarının detaylı araştırılması ve hazırlanan bu filmlerin yapı ve morfolojilerinin değerlendirilmesi için hız kazandırmıştır.

İnce film oluşturma metodları, gaz fazından film biriktirme, hava-su ara yüzeyinde film biriktirme ve çözelti fazından film biriktirmedir.

1930 yıllarında bu makrosiklik bileşiğin sistematik olarak araştırılmasından bu yana kullanılan yöntem, süblimleştirilmiş malzemenin buharının bir yüzey üzerinde biriktirilmesi temeline dayanmaktadır. Bu metod, süblimasyon için gerekli yüksek sıcaklıklarda kararlı sübstitüe grup ya da küçük sübstitüentler içeren bileşikler için idealdir.

Diğer bir ince film tekniği ise, moleküllerin su yüzeyinde biriktirilmesi ile elde edilen Langmuir-Blodgett (LB) filmlerdir. Aslında 1930 yıllarında hava-su ara yüzeyinde çalışmalar yapılmıştır ancak asıl 1980 yıllarında bu çalışmaya ilgi

artmıştır. LB tekniğine olan ilginin yeniden alevlenmesine yol açan "moleküler elektronik" disiplininin ortaya çıkışıyla fonksiyonel gruplara sahip moleküllerin ince filmlerine olan ihtiyacın artmasıdır [138].

LB tekniğinin avantajı, sübstitüe ftalosiyanin türevlerinde kontrol edilebilir kalınlıkta ftalosiyanin film oluşumunun sağlamasıdır. Ayrıca sübstitüentlerin çözünürlük artışını sağlamasıyla, maddeyi organik bir çözücüden hava-su ara yüzeyine transfer etme kolaylığı sağlanmış olur.

Diğer ince film hazırlama tekniği olan damlatma ya da dönel kaplama yönteminde, yine çözülebilir ftalosiyanin bileşikleri gerekmektedir. Her iki yöntemde de çözücünün uzaklaştırılmasıyla madde çözelti fazından katı altlık üzerine transfer edilmiş olur. Bu yöntemlerin önemi oldukça basit olmalarıdır.

Kendiliğinden düzenleme, ince film hazırlamada kullanılan diğer bir yöntemdir. Bu teknik, fonksiyonlandırılmış ftalosiyanin bileşiğinin bir metal ya da silika yüzeyine kendiliğinden düzenlenerek tek tabaka oluşturacak şekilde birikmesine dayanır. Bu durumda ftalosiyanin, başka bir malzemenin kendiliğinden düzenlenmiş tek tabakası olan bir ara ürün yolu ile altlık yüzeyine bağlanır. Sulu ortamda miseller içinde dağıtılmış ftalosiyaninlerin daha sonra misel oluşumu bozularak biriktirilmesi ise bir diğer tekniktir [138].

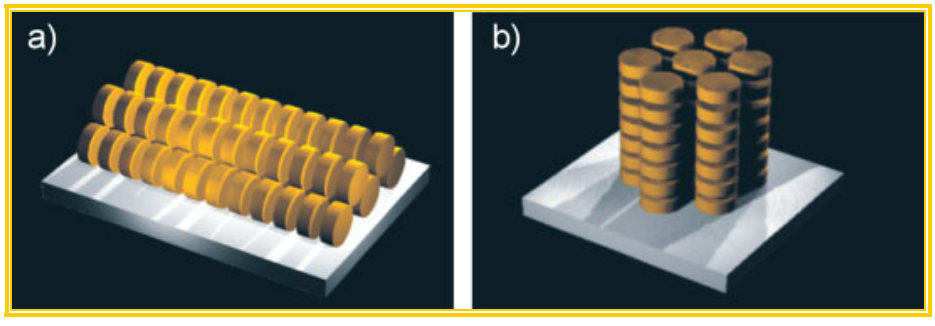
2.3.3. Sıvı Kristal İnce Filmlerde Yönlenme

Sıvı kristaller, fiziksel özellikleri açısından anizotropik yapılardır. Dolayısıyla kırılma indisi, dielektrik geçirgenliği, öz iletkenliği gibi fiziksel özelliklerinin yön vektörüne dik ve yön vektörüne paralel olan yönlerdeki büyüklükleri farklıdır. Fiziksel özelliklerin elektriksel ve manyetik alanların etkisi altında, geniş sıcaklık ve konsantrasyon aralıklarında değişimlerinin incelenmesi için, sıvı kristalin yön vektörünün yönü tüm örnek hacminde belirgin yönlere sahip olmayı gerektirir. Sıvı kristallerin belirli teknik aygıtlarda kullanılabilmesi için de yönlenmiş monokristalik örneklerin kullanılması gerekmektedir.

Sıvı kristallere dayalı belirgin teknik aygıtların yapılabilmesi için, sıvı kristal iki katlı tabaka arasına yerleştirilir. Sonuç olarak, sıvı kristal molekülleri ile katlı tabakalar arasındaki etkileşimlerden dolayı sıvı kristal belli deformasyon etkisi altında kalır. Yani sıvı kristaller için önemli özelliklerden biri olarak yönelimsel etkiler ortaya çıkar.

Genellikle sıvı kristallerde üç tür yönelme söz konusudur. Bunlar, homeotropik yönlenme, düzlemsel yönlenme ve burulmadır. Homeotropik yönlenmede moleküllerin uzun eksenleri referans yüzeyine diktir. Düzlemsel yönlenmede ise, moleküllerin uzun eksenleri referans yüzeylere paraleldir. Burulma ise, farklı spiral adımlara sahip burulmuş düzlemsel tekstürler verir [85].

Optik açıdan örneğin hacminde homeotropik yönelime sahip olan sıvı kristaller, optik eksenine dik yönde kesilmiş katı kristale benzer olarak davranmaktadır. Bu durumda, üzerinde homeotropik yönelmiş örnek olan mikroskop masası çapraz polarizörlerin arasında döndürüldüğünde mikroskopta görünen şekil hep siyah fon olacaktır. Düzlemsel yönelmiş sıvı kristalin optik özellikleri ise optik eksenine paralel kesilmiş katı kristal tabakasına benzerdir. Bu takdirde üzerinde paralel yönelmiş örnek olan mikroskop tablası çapraz polarizörler arasında döndürüldüğünde mikroskopta gözlenen fon ardı ardına gelen tam aydınlanma ve tam sönme şeklinde olacaktır [85].



Şekil 2.37. a) Düzlemsel (“*edge-on*”) ve b) homeotropik (“*face-on*”) yönlenme [139].

Yönelim yöntemlerini mekanik ve kimyasal olarak ikiye ayırmak mümkündür. Yüzeylerin bir yönde sürülmesi, yüzeylere çizintiler yapılması, yüzeylerin deformasyonları, referans yüzeylere organik ve anorganik ince filmlerin kaplanması,

yüzeylerin kimyasal olarak işlenmesi ve asit ya da bazla yıkanması bu yöntemler arasında sayılabilir.

Yüzey etkin maddeler (surfaktanlar) ile yönelimsel etki sağlanabilir. Bu maddeler yüzeye adsorbe olurlar. Yüzey etkin maddelerin kutupsal grupları yüzeyle etkileşirken, uzun alifatik zincirleri ise sıvı kristalle etkileşimde bulunur. Bu durumda sıvı kristalin değiştirilen yüzeyle etkileşmesi sonucu yönelmiş tekstür oluşabilir. Ancak fiziksel adsorbsiyon tersinir bir süreç olduğundan surfaktanların yaptığı tek katlar zaman içinde değişecektir. Bu nedenle, moleküllere yalnızca yönelim etkisi göstermeyen aynı zamanda da yüzeyle hep bağlı olan malzemelerin kullanılması uygun olacaktır. Alkoksisilan monomerleri sıvı kristallerin yönelimi için çok yararlıdır. Alkoksisilan molekülleri, silisyum içeren kenar grupları aracılığı ile yüzeye kimyasal olarak bağlanmaktadır. Bu arada hidrokarbon zincirler uzunluklarına bağlı olarak referans yüzeylere paralel veya dik dizilebilirler. Sıvı kristal molekülleri bu hidrokarbon kuyrukların dizilimine göre yönlenirler. Burada önemli ve temel rol oynayan van der Waals bağlarıdır [85].

Referans yüzeylerin asitte veya bazda yıkanması da yönelmiş tekstürlerin elde edilmesini sağlayabilir. Cam yüzeyi baz içinde tutulduğunda silikatlar oluşur. Asit eklenmesi ile baz metali hidrojen ile yer değiştirir ve silanol grupları oluşur. Bu durumda polar gruplara sahip olan sıvı kristal molekülleri dipol-dipol etkileşimlere ve hidrojen bağlarına göre yüzeylere dik olarak dizilirler.

Sıvı kristalin homojen yöneliminin elde edilmesi için, manyetik alan uygulanması yöntemi de kullanılmaktadır. Sıvı kristaller manyetik duygunluğunun (süseptibilite) anizotropisine sahiptirler. Bu anizotropi, manyetik alana moleküllerin paralel ve dik yönelimleri için serbest enerjinin yoğunluğunun değişik olmasını getirir. Genellikle manyetik alana paralel olan duygunluk manyetik alana dik olan duygunluktan büyük olduğu için moleküller manyetik alanda yönelmek zorundadırlar [85].

Termotropik sıvı kristallerin yönelmiş tekstürlerinin elde edilmesi Langmuir-Blodget (LB) filmler tarafından da sağlanmaktadır. Bu filmler katı yüzeylere kaplanan liyotropik sistemlerin mono katları olmaktadırlar. Sıvı kristal molekülleri

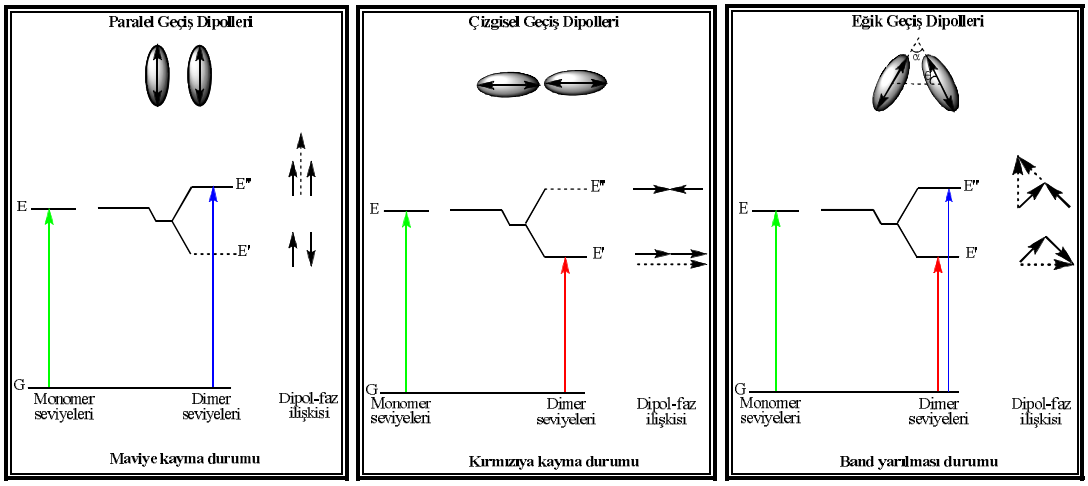
ile LB filmler arasındaki etkileşmeler sonucu düzlemsel, homeotropik ya da burulmuş tekstürler meydana gelmektedir [140-143]. Ayrıca elektrik alan uygulanması, yüzeylerin deformasyonu ve sıvı kristalin izotrop halinin ani olarak soğutulmasına bağlı yöntemler de mevcuttur [144-146].

2.3.4. İnce Filmlerin Karakterizasyonu

2.3.4.1. Moleküler Eksiton Teorisi

Moleküler eksiton teorisine göre molekül, elektronik olarak uyarıldığında, molekülün bir elektronu daha yüksek enerjili başka bir orbitale geçer. Molekülün uyarılmış halinde bir elektron ve bir boşluk aynı anda oluşmaktadır. Buradaki elektron ve boşluğun bir atomik mesafede Coulomb etkileşmesi ile birbiri etrafında yörüngesel hareket etmesi eksiton olarak adlandırılmaktadır. Bu eksiton hali enerji seviyelerinde yarılmalara, spektrumlarda kaymalara ve şiddette değişmelere sebep olmaktadır.

Moleküler eksitonlar, moleküler kristaller veya moleküllerin van der Waals agregatları için uygulanabilir. Bir elektronun nötral hidrojen atomundaki bir protonla bağlanması gibi, bir elektron ve boşluk Coulombik etkileşimle bağlanabilir. Moleküler eksitonlar sıkı bağlı eksitonlar olarak tanımlanabilir. Bu model Davydov eksitonları (veya Frenkel eksitonları) olarak bilinir [147]. Bu modele göre, elektron-boşluk bağı kristal boyunca hareket eder ve elektriksel olarak nötr olduğundan yük transferi gerçekleşmez. Kasha kuralına göre [148], dimerlerdeki komşu iki molekül arasındaki etkileşim elektronik spektrumu etkilemektedir. Farklı moleküler dimer yapıların elektronik enerji seviyeleri Şekil 2.38'de verilmiştir.



Şekil 2.38. Moleküler dimer yapıları için enerji seviyeleri diyagramları.

H agregat olarak da adlandırılan paralel yapıda moleküler agregat ekseni üzerinde monomer moleküller birbirlerine paralel olarak sıralanmaktadır. Buna göre paralel geçiş dipollerinin uyarılmış enerji seviyesi kuantum mekaniksel olarak iki enerji seviyesine yarılmıştır. Bunlar E'' ve E' enerji seviyeleridir. E'' seviyesi, E' seviyesinin enerjisinden ve monomerin uyarılmış halinin enerji seviyesinden daha yüksek enerjiye sahiptir. Paralel yapıda E'' enerji seviyesindeki geçiş dipol momentleri simetriktir [149]. Yani geçiş dipol momentlerindeki değişim sıfırdan farklıdır. Bunun sonucu olarak singlet temel halden E'' seviyesine bir absorpsiyon gerçekleşir. Gözlenen absorpsiyon, monomerin absorpsiyon spektrumuna göre daha kısa dalga boylu bölgede görülecektir [149]. Bu maviye kayma durumu, paralel yapıda, elektronik geçişler için izinli olan uyarılmış halinin enerjisinin monomerin uyarılmış halinin enerjisinden büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Uyarılmış agregat molekülü enerjisinin bir kısmını relaksasyon prosesiyle kaybeder ve E' enerji seviyesine gelir. Bu durum Kasha kuralı olarak bilinir ve uyarılmış halden temel hale elektronik geçişlerin, uyarılmış halin en düşük enerji seviyesinden gerçekleşmesiyle açıklanır. E' enerji seviyesinden temel hale olan elektronik geçişler yasaklı olduğundan dimer molekülü ışımasız prosesle temel hale döner. Bu tür dimerler floresans özellik göstermezler [148].

J agregat olarak da adlandırılan çizgisel dimerlerde ise monomer molekülleri, birinin baş kısmı diğerinin kuyruk kısmına gelecek şekilde düzenlenir. Çizgisel

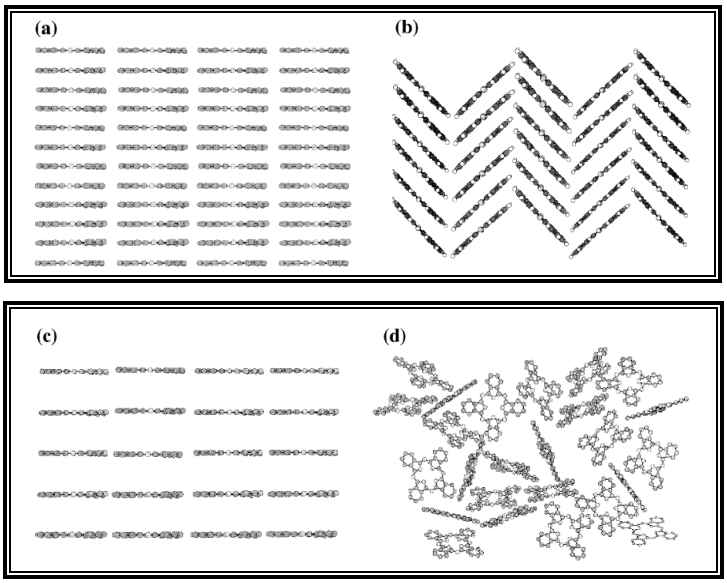
dimerlerde de paralel dimerlerde olduğu gibi uyarılmış enerji seviyesi kuantum mekaniksel olarak iki enerji seviyesinden oluşmaktadır. Ancak bu durumda, E" enerji seviyesi, E' enerji seviyesinden daha düşüktür ve elektronik geçişler temel halden E" enerji seviyesine olacaktır. Çizgisel dimerlerde temel halden E' energi seviyesine geçişler yasaklıdır. Ayrıca çizgisel dimerin E" enerji seviyesinin enerjisi, monomerin uyarılmış elektronik enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. Bu nedenle singlet temel halden, E" enerji seviyesine bir absorpsiyon gerçekleşir. Bu absorpsiyonun spektrumu daha uzun dalga boylu bölgede görülür [149]. Dimer molekülleri enerjisini ışımalı veya ışımasız bir prosesle kaybederek temel hale geçer. Genelde bu tür agregatlar ışıma yaparak temel hale döner. Bu da J agregatın floresans özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Davydov yarılması adı verilen band yarılması durumunda ise dimer molekülleri zikzak biçiminde düzenlenmişlerdir. Bu durumda temel halden E" enerji seviyesine ve E' enerji seviyesine geçişler izinlidir. Bu durumda, monomerin absorpsiyon spektrumuna göre hem yüksek dalga boyunda hem de düşük dalga boyunda absorpsiyon gözlenecektir.

2.3.4.2. İnce Filmlerin UV-Vis Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

İnce filmlerde moleküler paketleme tipinin belirlenmesini sağladığı için UV-Vis spektrumları optik uygulamalar için ilgi çekmektedir. Ftalosiyanin ince filmlerinin düzenlenmesi de aynı şekilde UV-Vis spektroskopisi kullanılarak yapılabilir. Dönel kaplama yöntemi ile hazırlanan ftalosiyanin filmlerinde dört genel düzenlenme gözlenir. Bunlar; yüzyüze, zikzak, uçuca ve izole yapılardır (Şekil 2.39). Her dört tip düzenleme de karakteristik absorpsiyon spektrumuna sahiptirler. Absorpsiyon spektrumu, komşu ftalosiyanin moleküllerinin aromatik çekirdekleri arasındaki molekül içi eksiton eşleşmesinin boyutu ve doğasına bağlı olarak değişir. Ftalosiyanin mekülünde en yüksek absorpsiyona sahip band Q bandıdır ve eksiton eşleşmesi bu bandın hem görüntüsünü değiştirir, hem de dalga boyunda değişikliğe yol açar. Ftalosiyanin moleküllerinin paralel (yüzyüze) düzenlenmeleri çözeltinin Q bandına göre maviye kayma ile sonuçlanırken, zikzak tipi düzenlemede çözeltinin Q bandına göre hem yüksek hem de düşük dalga boyunda absorpsiyon verecek şekilde band yarılması gözlenir. Buna Davydov yarılması adı verilir. Çizgisel (uç uca)

etkileşimler kırmızıya kayma ile sonuçlanırken, izole çekirdekler içeren filmler ise ftalosiyanin çözeltisi ile benzer spektruma sahiptir [150].

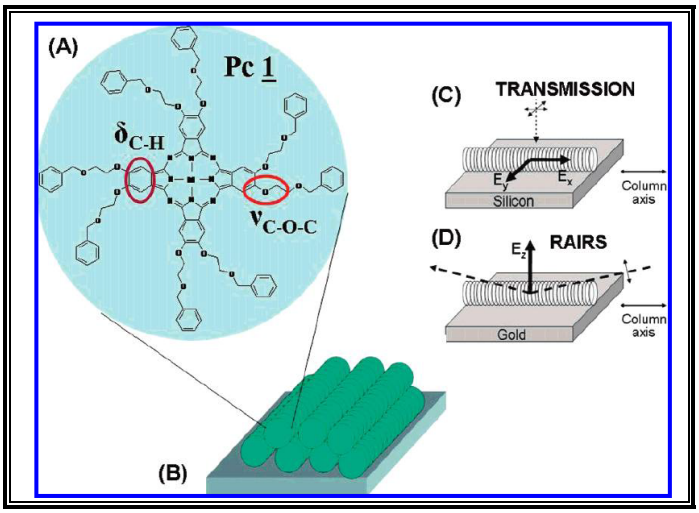


Şekil 2.39. Dönel kaplama yöntemi ile hazırlanan ftalosiyanin filmlerinde moleküllerin düzenlenişi. a: yüzyüze, b: zikzak, c: uçuca, d: izole [150].

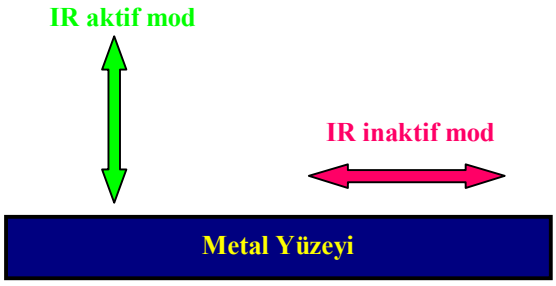
2.3.4.3. İnce Filmlerin FT-IR Spektroskopisi ile Karakterizasyonu

FT-IR spektroskopisi, moleküllerin altlık yüzeyine göre tercihli yöneliminin belirlenmesinde kullanılır. Bu yöntem moleküller arası titreşimlerin FT-IR spektroskopisi yardımı ile tespit edilmesi temeline dayanmaktadır. Bu yöntem ile ince filmlerin karakterizasyonları hızlı bir şekilde yapılabilmektedir.

KBr gibi IR geçirgen bir yüzeye kaplanan ftalosiyanin filminin geçirgenlik spektrumunda, elektrik alan vektörü substrat yüzeyine paralel geçiş momentleri ile etkileşir [151,152]. Yansıma-absorpsiyon infrared spektroskopisi (RAIRS-*Reflection Absorption Infrared Spectroscopy*) ise yansıma yapılan yüzey düzleminin boğum noktasındaki elektrik alanın dik polarizasyonunu kullanılır (Şekil 2.40) [153]. Bu nedenle yüzeye dik dinamik dipol bileşenleri içeren titreşim modlarının şiddeti artarken, yüzeye paralel titreşim modlarının şiddeti azalmaktadır. Buna *yüzey seçimlilik kuralı* denir (Şekil 2.41) [154].

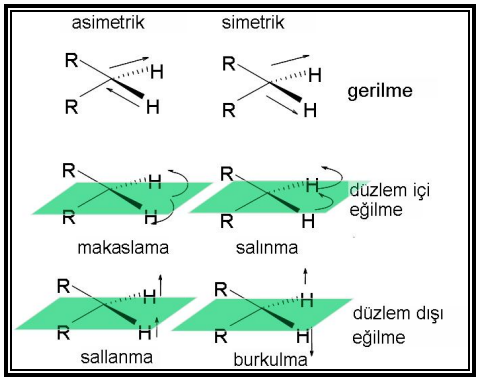


Şekil 2.40. RAIRS ve FT-IR tekniği ile ftalosiyanin ince filmlerinin karakterizasyonu [155].



Şekil 2.41. Yüzey seçimlilik kuralı [156].

Böylece, filmlerin standart FT-IR ve RAIRS spektrumları karşılaştırılarak moleküler oryantasyona ilişkin bilgiler elde edilebilir. Ftalosiyanin ince filmleri FT-IR analizi için oldukça uygundur. Rijit ftalosiyanin çekirdeği sayesinde düzlem içi ve düzlem dışı gerilmeler (Şekil 2.42) çok iyi tanımlanmıştır.



Şekil 2.42. Moleküler titreşimler.

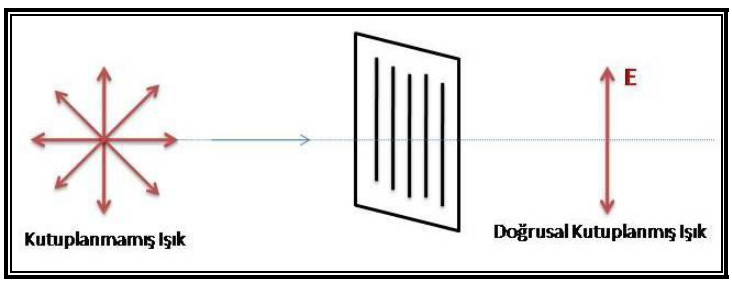
2.3.4.4. İnce Filmlerin Elipsometre ile Karakterizasyonu

Elipsometre, eliptik kutuplanmış ışığın ölçümü ve analizine dayalı, gerek teoride gerekse uygulamada kesin sonuç veren, duyarlı ve ölçümü yapılan örneğe zarar vermeyen bir analitik yöntemdir. Elipsometre ile filmlerin kalınlığı ve optik özellikleri ile ilgili bilgilere ulaşılır.

Elipsometre, ışığın bir malzemeden geçmesi veya yansıması sırasında kutuplanmasında oluşan değişikliği ölçer. Kutuplanmadaki değişim genlik oranı Ψ ve faz değişimi Δ ile ifade edilir. Elde edilen veriler her bir malzemenin optik özelliklerine ve ölçülen filmin kalınlığına bağlıdır. Bu sayede elipsometre film kalınlığı tayininde ve malzemelerin optik sabitlerinin belirlenmesinde kullanılabilmektedir.

a) <u>Işık ve Kutupluluk</u>

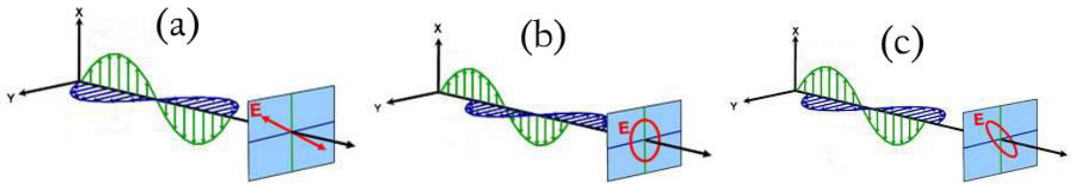
Işık uzayda yol alan bir elektromanyetik dalga olarak tanımlanabilir. Bir elektromanyetik dalganın elektrik alanının yönü daima ilerleme yönüne dik yöndedir. Bu sayede z yününde ilerleyen bir elektromanyetik dalga x ve y bileşenleri cinsinden tanımlanabilir. Elektrik alanının x ve y bileşenleri ve fazı tamamen rastgele olan ışığa kutuplanmamış ışık denir. Her noktasında belirli bir yönelim ve şekil gösteren ışığa ise kutuplanmış ışık denir. Kutuplanmış ışığı doğrusal, dairesel ve eliptik kutuplanmış ışık olarak üç grupta inceleyebiliriz. Elektrik alanının x ve y bileşenleri aynı fazda olan ışık doğrusal kutuplanmış ışıktır [157].



Şekil 2.43. Işığın doğrusal kutuplanması.

Elektrik alanın x ve y bileşenleri aynı büyüklükte, aralarında 90° faz farkı olan ışık dairesel kutuplu ışıktır (Şekil 2.44b). Elektrik alanın x ve y bileşenlerinin

büyüklüğü ve faz farkı rastgele bir değere sahip olan ışık ise eliptik kutuplanmış ışıktır (Şekil 2.44c). En genel kutuplanmış ışık türüdür ve elipsometre tekniğine adını veren de bu eliptik kutuplanmış ışıktır [157].



Şekil 2.44. (a) Doğrusal; (b) Dairesel; ve (c) Eliptik kutuplanmış ışık.

b) Işığın Maddeyle Etkileşmesi

Işığın maddeyle etkileşmesi, kırılma indisi ($\tilde{n}$) ile tanımlanır. Kırılma indisi, sönüm katsayısı (k) ve ışığın boşluktaki hızı ile maddedeki hızı arasındaki orana (n) bağlıdır. Bu iki nicelik malzemenin optik sabitleri olarak adlandırılır.

$$\tilde{n}=n+ik \quad \text{.....(2.4)}$$

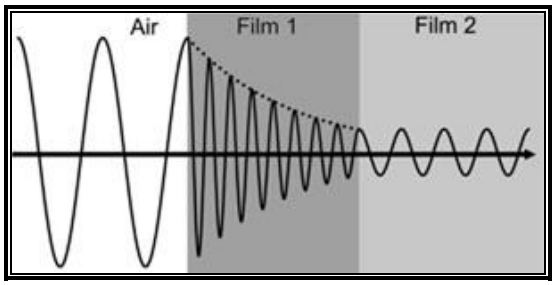
Işık malzemeye girdiği zaman frekansı sabit kalırken dalga boyu ve şiddeti değişir. Bu değişim, soğurma katsayısıyla ilişkilidir ve soğurma katsayısı (α) sönüm katsayısına (k) bağlıdır.

$$\alpha = 4\pi k/\lambda \quad \text{.....(2.5)}$$

Beer yasasına göre madde tarafından soğurulan ışığın şiddeti

$$I(z)=I(0)e^{-i\alpha z} \quad \text{.....(2.6)}$$

şeklinde değişir. Farklı kırılma indislerine sahip ortamlarda ışığın şiddetinin ve dalga boyunun nasıl değiştiği Şekil 2.45'de gösterilmiştir.

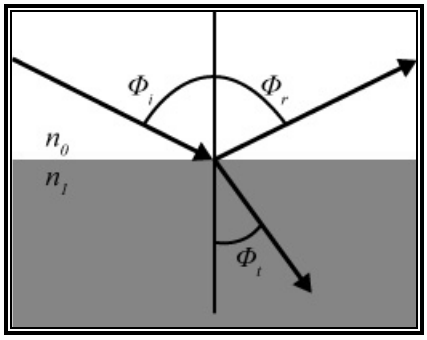


Şekil 2.45. Işık hızının ve dalga boyunun kırılma indisine bağlı değişimi (Film 1: n=4, Film 2: n=2).

Malzeme yüzeyine gelen ışığın bir kısmı şekildeki gibi geldiği açıyla yansır bir kısmı ise kırılarak malzeme içerisinde hareketine devam eder. Kırılan ışığın yeni yönelimi

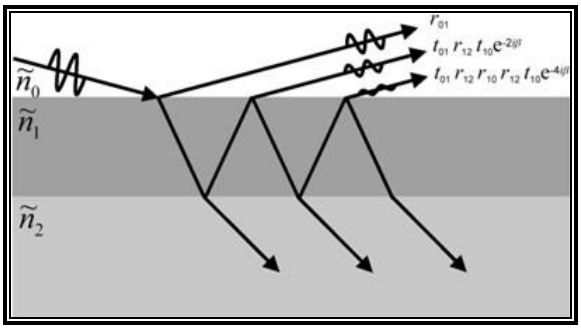
$$n_0 \sin(\Phi_i) = n_1 \sin(\Phi_t) \quad \text{.....(2.7)}$$

ifadesinde tanımlandığı şekilde olur (Şekil 2.46).



Şekil 2.46. Snell yasasına göre ışığın yüzey üzerinden yansıması ve kırılması.

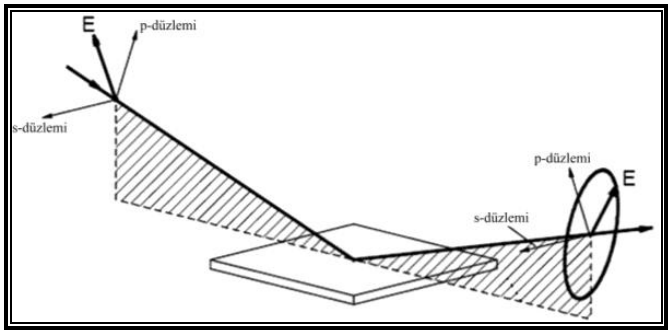
Bir yüzeye gelen ışığın yatay bileşeninin yansıması ile dikey bileşeninin yansıması farklı olur. Aynı şekilde kırılmaları da farklı olacaktır. Bir ince filmin üst yüzeyinden yansıyan ışık ile alt yüzeyinden yansıyan ışık üst üste binerek nihai yansıyan ışığı oluşturacaktır. Böylece filmin kalınlığıyla da orantılı bir şekilde yatay bileşenlerin büyüklüğü ile dikey bileşenlerin büyüklüğü değişerek kutuplanmış ışığın eliptik şekli yön değiştirecektir (Şekil 2.47) [157].



Şekil 2.47. Yüzeye gelen ışığın son yansıması.

c) <u>Elipsometrenin Çalışma Prensibi</u>

Işık kaynağından gelen kutuplanmamış ışık, kutuplayıcı yardımıyla doğrusal kutuplanmış ışık demetine dönüştürülür. Oluşan ışık demetinin elektrik alanı iki düzlemdeki s ve p vektör bileşenlerine ayrılabilir (Şekil 2.48). p-düzlemi gelen ve geçen ışın demetini içerir, s- düzlemi ise bu düzleme diktir. Doğrusal kutuplanmış ışık kompansatör ile dairesel kutuplu ışığa çevrilir. Örnek yüzeyinden yansıyan ışık demetinin elektrik alanı aynı şekilde p-düzlemi ile s-düzlemi bileşenlerine ayrılır. Yansıyan ışık tipik olarak eliptik kutuplanmıştır. Kutuplanmış yansıyan ışık kutupluluk durumu için analiz edilir. Kutuplanmadaki ölçülen değişim malzemenin özelliklerini ortaya çıkarmakta kullanılır [157].



Şekil 2.48. Elipsometre ölçümünün geometrisi.

Matematiksel olarak, kutuplanmadaki değişim ρ ile gösterilir.

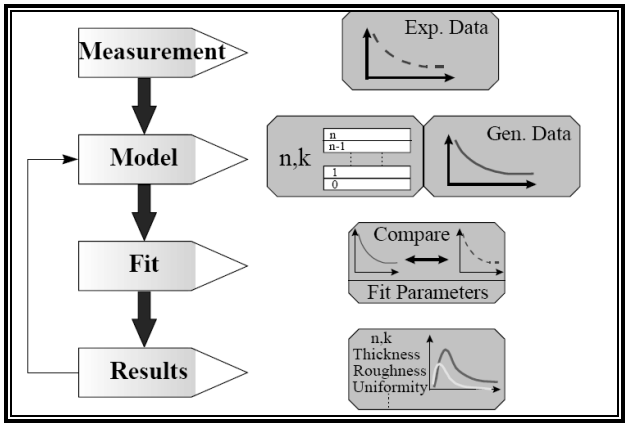
$$\rho = \tan\psi e^{i\Delta} = r_p/r_s \qquad (2.8)$$

Ψ ve Δ sırasıyla genlik ve faz bileşenlerini gösterir. Kompleks Fresnel yansıma katsayıları ışık dalgasının p ve s düzlemleri için r_p ve r_s olarak ifade edilir.

$$r_s = (N_0 \cos\Phi_0 - N_1 \cos\Phi_1) / (N_0 \cos\Phi_0 + N_1 \cos\Phi_1) \quad (2.9)$$

$$r_p = (N_1 \cos\Phi_0 - N_0 \cos\Phi_1) / (N_1 \cos\Phi_0 + N_0 \cos\Phi_1) \quad (2.10)$$

Elipsometreler dalga boyunun ve gelme açısının bir fonksiyonu olarak ρ'yu ölçerler. Ölçümden sonra veriler, optik sabitlerin tabaka kalınlığının ve diğer özelliklerin belirlenebilmesi için analiz edilmelidir. Bu analiz birçok basamak içerir. Bu basamaklar Şekil 2.49'da gösterilmiştir [157].



Şekil 2.49. Veri analiz diyagramı.

2.4. Tez Çalışmasının Amacı, Kapsamı ve Literatürdeki Yeri

Bu tezin amacı, yeni sübstitüe PbPc bileşiklerinin tasarlanarak yapılabilirliklerinin araştırılması, sentezi, karakterizasyonu ve bu bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesidir. Bu çalışma sayesinde ftalosiyanin molekülü üzerindeki çeşitli parametreler değiştirilerek, bu parametrelerin sıvı kristal özelliklerine olan etkilerinin araştırılması amaçlanmıştır. Yapılan bu sistematik çalışma ile özellikle elektronik uygulamalar için sıvı kristal ftalosiyanin molekülleri belirlenmiş olacaktır.

Nematik sıvı kristal bileşiklerinin yönlenmelerini etkileyen faktörler konusunda oldukça fazla sayıda araştırma olmasına rağmen, diskotik sıvı kristal bileşikler için özellikle ftalosiyaninlerle ilgili parametreleri açıklayan çalışmalar yeterli değildir. Diskotik sıvı kristal özellik gösteren ftalosiyanin bileşiklerinin uygun düzenlenme ve yönlenmelerine etki eden çeşitli faktörler konusunda literatürde sistematik olarak bir inceleme bulunmamaktadır. Sıvı kristal ftalosiyaninlerin düzenlenmeleri ile ilgili çalışmalar ile elektronik cihazların fabrikasyonununa katkı sağlanacaktır.

PbPc bileşiklerinin nonplanar yapıları, onların diğer ftalosiyanin türevlerine nazaran daha düşük geçiş sıcaklıklarına sahip olmalarına neden olmaktadır. Bu özellikleri, ısıtma-soğutma ile elde edilebilecek düzenli yapılarını oda sıcaklığında koruyabilecek ince filmlerin hazırlanmasına olanak sağlar.

Literatürde yer alan birçok PbPc bileşiğine karşın, sistematik sübstitüent etkisinin incelendiği bir çalışma bulunmamaktadır. Aynı zamanda literatürde şu ana kadar yayınlanmış birçok sıvı kristal PbPc örnekleri [24,44,47,52,54,55,107,110,158] olmasına rağmen bunlardan sadece birkaçı ince film incelemeleri ile ilgilidir [54,158].

Okta periferal alkoksi ve alkoksimetil sübstitüe mezomorfik PbPc kompleksleri literatürde olmasına rağmen [38,47,48] daha önce yayınlanan çalışmamız dışında

[54] alkiltiyo sübstitüe LC PbPc türevleri ile ilgili çalışma bulunmamaktadır. Ayrıca, nonperiferal pozisyonda sübstitüe edilmiş PbPc bileşikleri literatürde bulunsa da [45,49] bu bileşiklerin mezomorfik özellikleri ile ilgili bir inceleme yapılmamıştır.

Tez kapsamında incelenmesi amaçlanan olan parametreler şunlardır:

1. *Karbon Sayısı*: Değişik sayıda karbon atomu içeren (8 ve 16 karbon atomlu) düz zincirli alkil grupları
2. *Sübstitüe Grup Sayısı*: Tetra ya da okta sübstitüe grup içeren ftalosiyanin bileşikleri
3. *Sübstitüe Grubun Türü*: Sübstitüe grupların ftalosiyanine S ya da O atomundan bağlanması
4. *Sübstitüe Grubun Pozisyonu*: Ftalosiyanine periferal ya da nonperiferal bağlanma

Yukarda belirtilen farklı türde ftalosiyanin molekülleri sentezlenip karakterize edildikten sonra sıvı kristal özellikleri incelenerek bu parametrelerin etkilerinin ortaya konması amaçlanmıştır.

Elde edilen bu yeni bileşikler saflaştırılıp yapıları aydınlatıldıktan sonra POM, DSC ve XRD yöntemleri kullanılarak sıvı kristal özellikleri incelenmiş, daha sonra dönel kaplama metodu yardımı ile altlık üzerine ince filmleri hazırlanmıştır. Elde edilen ince filmlerdeki sıvı kristal yönlenmeleri POM ve UV-Vis absorpsiyon, FT-IR spektroskopisi ve RAIRS teknikleri kullanılarak belirlenmiştir. İzomer karışımı olmamaları, geniş bir sıcaklık aralığında sıvı kristal özellik göstermeleri ve oda sıcaklığında bu davranışlarını çoğunlukla korumaları nedeniyle okta sübstitüe PbPc serisi seçilerek, yarıiletken karakterizasyon sistemi yardımıyla elektriksel iletkenlikleri ve anahtarlama davranışları incelenmiştir. Ayrıca, okta sübstitüe PbPc serisinin ince film kalınlıkları ve optik parametreleri spektroskopik elipsometre ile belirlenmiştir.

Tez çalışmasının kapsamı şöyle özetlenebilir:

1. Sıvı kristal özellik gösteren yeni ftalosiyanin bileşiklerinin tasarımı ve sentezi.

2. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının çeşitli spektroskopik yöntemlerle (FT-IR, UV-Vis, ^{1}H ve ^{13}C NMR, Kütle) aydınlatılması.

3. Sentezlenen bileşiklerin sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi.

4. Sentezlenen bileşiklerden dönel kaplama yöntemi ile altlıklar üzerine ince filmlerin hazırlanması ve filmlerde moleküllerin yönlenmelerinin değişik yöntemlerle karakterize edilmesi.

5. Elektriksel özelliklerin incelenmesi.

3. GEREÇ ve YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Tablo 3.1. Sentezlerde, ayırma ve saflaştırma işlemlerinde kullanılan kimyasal maddeler.

Adı	Üretici Firma	Katalog No	Özelliği
3-Nitroftalik anhidrit	Fluka	73780	Sentez için
Formamid	Merck	1.04008	Ekstra saf
%30'lik NH_4OH	Teknik		
DMF	Merck	1.03053	Saf
Tiyonil klorür	Fluka	88952	Saf
%98'lik H_2SO_4	Merck	1.00748	Sentez için
%65'lik HNO_3	Merck	1.00443	Ekstra saf
Ftalimid	Fluka	79780	Saf
Etanol	Teknik		
$NaHCO_3$	Fluka	71630	Saf
$Na_2S_2O_5$	Merck	106357	Saf
Dietileter	Sigma-Aldrich	31700	Saf
Na_2SO_4	Merck	1.06645	Susuz, Saf
K_2CO_3	Merck	1.04928	Susuz
P_2O_5	Merck	8.22321	Sentez için
CuCN	Merck	8.41811	Saf
n-Hekzan	Teknik		
THF	Merck	1.08114	Ekstra saf

Asetikasit	Merck	100056	Ekstra saf
Metanol	Teknik		
Diklorometan	Teknik		
Etil asetat	Teknik		
Toluen	Carlo Erba	488555	Saf
Silikajel 60	Merck	1.07734	Kolon için 0.063-0.200 mm
Oktanol	Merck	820931	Saf
Hekzadekanol	Fluka	52250	Saf
PbO	Merck	1.05658	Saf
Br_2	Fluka	16050	Saf
Katekol	Merck	822261	Saf
4,5-dikloroftalik asit	Fluka	36248	Sentez için
Benzil klorür	Riedel-deHaen	15215	Saf
Oktiltiyol	Fluka	74290	Saf
Hekzadesiltiyol	Merck	8.22063	Saf
Asetik anhidrit	Merck	100042	Saf
1-Bromooktan	Fluka	17810	Saf
1-Bromohekzadekan	Merck	804306	Saf
Bio-Beads	Bio-Rad	152-2151	Kolon için

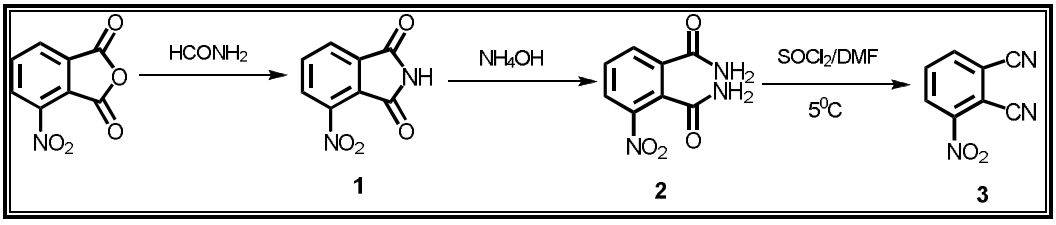
Tablo 3.2. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan cihazlar.

Adı	**Modeli**	**Bulunduğu Yer**
Erime Noktası Tayin Cihazı	Büchi 535	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-IR Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spectrum 100	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
FT-IR Spektrofotometresi	Vertex 80	Nikolaev Anorganik Kimya Enstitüsü
NMR Spektrofotometresi	Varian 500 MHz	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	Bruker MicrOTOF ESI-TOF	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDI-TOF MS	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
UV-Vis Spektrofotometresi	Schimadzu 2101 UVPc	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
UV-Vis Spektrofotometresi	Schimadzu 3101PC	Nikolaev Anorganik Kimya Enstitüsü
Elipsometre	Woolam $M-2000V^{TM}$	Sheffield Hallam Üniversitesi
X-Işını Kırınımı Cihazı	Bruker Advanced D8	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
X-Işını Kırınımı Cihazı	DRON-3M (R=192 mm)	Nikolaev Anorganik Kimya Enstitüsü
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri	Mettler Toledo Star Thermal Analysis System	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Termal Analiz Cihazı	Mettler Toledo Stare Thermal Analysis System	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Polarize Optik Mikroskop	Leitz Wetzler Orthoplan-pol.	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
POM Isıtma Ünitesi	Linkam TMS 93	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
POM Sıcaklık Kontrol Ünitesi	Linkam LNP	Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü
Yarı İletken Karakterizasyon Sistemi	Keithly 4200	Sheffield Hallam Üniversitesi

3.2. Deneysel Çalışmalar

3.2.1. Başlangıç Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi

3.2.1.1. 3-Nitroftalonitril (3) Sentezi



Şekil 3.1. 3-Nitroftalonitril (**3**) sentezi.

3-Nitroftalimid (1)

22.20 g (0.12 mol) 3-nitroftalik anhidrit ($C_8H_3NO_5$, MA: 193.11 g/mol) 35 mL formamid içerisinde geri soğutucu altında üç saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan çökelti G3 filtreden süzülür ve ele geçen katı madde saf suyla yıkanır. Elde edilen sarı renkli katı madde (**1**) vakumda P_2O_5 üzerinde kurutulur.

$C_8H_4N_2O_4$, MA: 192.13 g/mol

Verim: 20.32 g (%92).

Erime noktası: 203°C, literatür 203°C [159].

3-Nitroftalamid (2)

23.60 g (0.12 mol) 3-nitroftalimid (**1**) 60 mL %25'lik NH_4OH çözeltisinde karıştırılarak ilave edilir. Sarı-kahverengi reaksiyon karışımı karıştırılarak yavaşça 45°C ye ısıtılır ve 5 saat bu sıcaklıkta karıştırılır. Daha sonra oda sıcaklığına soğutulan karışım G3 filtreden süzülür ve katı madde soğuk su ile yıkanır. Elde edilen beyaz renkli katı madde (**2**) 110°C'de kurutulur.

$C_8H_7N_3O_4$, MA: 209.16 g/mol

Verim: 19.53 g (%76).

Erime noktası: 223°C, literatür 219°C [159].

3-Nitroftalonitril (3)

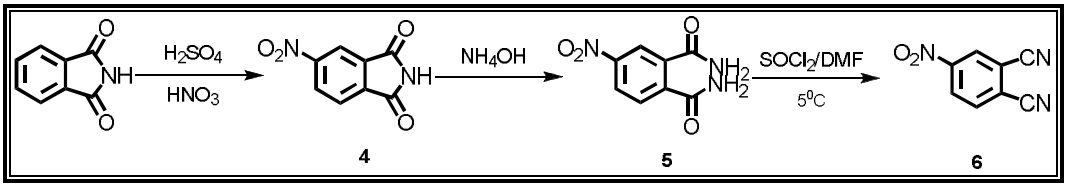
250 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 40 mL kurutulmuş ve taze damıtılmış DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 25 mL tiyonil klorür reaksiyon karışımı sıcaklığı 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 3 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine 7.01 g (0.03 mol) 3-nitroftalamid (**2**) sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 160 g buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzülür. Ele geçen katı madde önce %5'lik $NaHCO_3$ çözeltisiyle, daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. Elde edilen açık sarı renkli katı madde (**3**) etüvde 65°C'de kurutulur.

$C_8H_3N_3O_2$, MA: 173.13 g/mol

Verim: 4.18 g (%72).

Erime noktası: 163°C, literatür 160°C [160].

3.2.1.2. 4-Nitroftalonitril (6) Sentezi



Şekil 3.2. 4-Nitroftalonitril (**6**) sentezi.

4-Nitroftalimid (4)

200 mL H_2SO_4 bir beher içerisine koyulur ve üzerine 50 mL %65'lik HNO_3 yavaş yavaş ilave edilir. Bu karışım 15°C'ye soğutulduktan sonra 40 g (0.27 mol) ftalimid ($C_8H_5NO_2$, MA: 147.13 g/mol) küçük porsiyonlar halinde ilave edilir. Karışım 35°C'de 1 saat karıştırıldıktan sonra 0°C'ye soğutulur. Daha sonra karışım 1 kg buzun üzerine sıcaklık 15°C'nin üzerine çıkmayacak şekilde yavaş yavaş dökülür. Oluşan çökelti G3 filtreden süzülür ve soğuk saf suyla yıkanılır. Ele geçen katı

madde 1.5 L etanolde ısıtılarak çözülür ve kristallendirilir. Elde edilen beyaz renkli katı madde (**4**) vakum etüvünde 110°C'de kurutulur. $C_8H_4N_2O_4$, MA: 192.13 g/mol
Verim: 23.51 g (%45).
Erime noktası: 197-199°C, literatür 194-195°C [160].

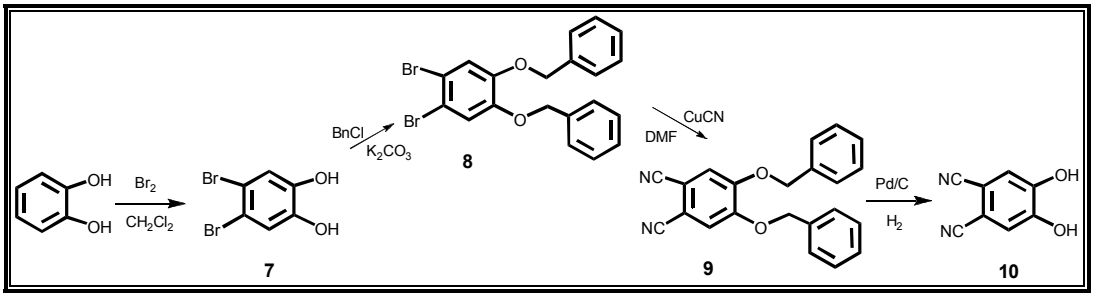
4-Nitroftalamid (5)

5 g (0.03 mol) 4-nitroftalimid (**4**) 35 mL %30'luk NH_4OH çözeltisine ilave edilir ve 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon karışımı G3 filtreden süzülür ve soğuk saf suyla yıkanılır. Alınan beyaz çökeltiler 150 mL THF ile karıştırılır ve G3 filtreden süzülür. Elde edilen beyaz renkli katı madde (**5**) vakum etüvünde, 110°C'de kurutulur.
$C_8H_7N_3O_4$, MA: 209.16 g/mol
Verim: 4.57 g (%84).
Erime noktası: 198°C, literatür 197°C [160].

4-Nitroftalonitril (6)

250 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 140 mL DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C'ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 14.20 mL tiyonil klorür sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine 16.90 g (0.09 mol) 4-nitroftalamid (**5**) sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 3 saat daha oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra 400 g buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzülür. Ele geçen katı madde önce %5'lik $NaHCO_3$ çözeltisiyle daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. Elde edilen açık sarı renkli katı madde (**6**) etüvde 65°C'de kurutulur.
$C_8H_3N_3O_2$, MA: 173.13 g/mol
Verim: 11.33 g (%81).
Erime noktası: 139°C, literatür 141°C [160].

3.2.1.3. 4,5-Dihidroksi ftalonitril (10) Sentezi



Şekil 3.3. 4,5-Dihidroksi ftalonitril (**10**) sentezi.

1,2-Dihidroksi-4,5-dibromobenzen (7)

1 L'lik reaksiyon balonuna 20 g (0.18 mol) katekol ($C_6H_6O_2$, MA: 110.11 g/mol) ve 400 mL CH_2Cl_2 eklenir ve buz banyosunda karıştırılır. Reaksiyon ortamının sıcaklığı 5°C'ye ulaşınca, 50 mL CH_2Cl_2'da çözülen 57.60 g (0.36 mol) brom bir damlatma hunisi yardımıyla reaksiyon ortamına yavaş yavaş 6.5 saat sürede damlatılır. Damlatma işlemi sırasında HBr çıkışı gözlenir. Damlatma işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı bir gece oda sıcaklığında karıştırılır. Oluşan katılar süzülerek ayrılır. Katılar önce $Na_2S_2O_5$ çözeltisiyle daha sonra da su ile yıkanır. Bej renkli ürünün saflığı, 100:1/CH_2Cl_2:MeOH yürütücü sisteminde ince tabaka kromatografi tekniği ile kontrol edilir ve ürün (**7**) vakum etüvünde kurutulur.
$C_6H_4Br_2O_2$, MA: 267.90 g/mol
Verim: 27.25 g (%56).
Erime noktası: 123-124°C, literatür 123-124°C [161].

1,2-Dibenziloksi-4,5-dibromobenzen (8)

1 L'lik reaksiyon balonuna 45 g (0.17 mol) 4,5-dibromokatekol (**7**), 63.90 g (0.50 mol) benzil klorür, 139.50 g (1.01 mol) kuru K_2CO_3 ve 675 mL EtOH konulur ve 18 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Bu süre sonunda başlangıç maddeleri ile birlikte reaksiyon karışımından alınarak 5:3/CH_2Cl_2:Hekzan yürütücü sistemini kullanılarak ince tabaka kromatografisi ile reaksiyon karışımında başlangıç maddelerinin kalmadığı kontrol edilir ve reaksiyon karışımı soğutulur. Elde edilen çökeltiler süzülerek ayrılır. Çökeltiler 400 mL su ve 400 mL CH_2Cl_2 karışımında

çözülerek madde CH_2Cl_2 fazına alınır. Elde edilen bu karışımdan CH_2Cl_2 fazı ayırma hunisi yardımıyla ayrılır. Organik faz susuz Na_2SO_4 ile kurutulur ve süzülür. Çözücü, döner buharlaştırıcıda uzaklaştırılır. Geriye açık sarı renkli ürün kalır. Ürün, MeOH ile yıkanır. 5:3/CH_2Cl_2:Hekzan sisteminde ince tabaka kromotografisi ile saflığı kontrol edilir ve ürün (**8**) vakum etüvünde kurutulur.

$C_{20}H_{16}Br_2O_2$, MA: 448.15 g/mol

Verim: 63.23 g (%84).

Erime noktası: 145°C, literatür 145°C [162].

1,2-Dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen (9)

250 mL'lik balona 5 g (11.20 mmol) 1,2-dibenziloksi-4,5-dibromobenzen (**8**), 7 g (78.10 mmol) CuCN ve 100 mL taze distillenmiş kuru DMF konulur. Argon atmosferinde 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. 24 saat sonunda, reaksiyon karışımı soğutulur ve önceden içinden hava geçirilen 150 mL % 25'lik amonyak çözeltisine ilave edilir ve 1 gün içinden hava geçirilir. Ham ürün süzülerek amonyak çözeltisinden ayrılır ve nötralleşinceye kadar su ile yıkanır. Ham ürün soxhlet aparatı kullanılarak MeOH fazına alınır. Sarı renkli MeOH karışımındaki ham ürün aktif kömür ile muamele edilerek süzülür ve metanolden kristallendirilerek temizlenir. Elde edilen ürün (**9**) vakum etüvünde kurutulur.

$C_{22}H_{16}N_2O_2$, MA: 340.38 g/mol

Verim: 1.22 g (%32).

Erime noktası: 182°C, literatür 182°C [162].

4,5-Dihidroksi ftalonitril (10)

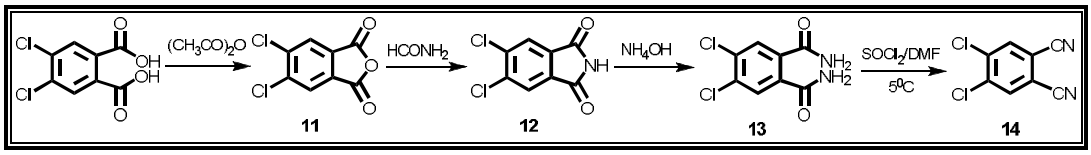
1 L'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna argon atmosferinde 10 g (29 mmol) 1,2-dibenziloksi-4,5-disiyanobenzen (**9**) ve 285 mL etilasetat ilave edilir ve sıcak su banyosunda 5-10 dk karıştırıldıktan sonra 2 g Pd/C'ün 100 mL etilasetattaki solüsyonu reaksiyon balonuna eklenir. Birkaç dakika karıştırıldıktan sonra reaksiyon karışımı H_2 gazı ortamında 4 saat süre ile karıştırılır. 4 saat sonunda, reaksiyon karışımı sıcak olarak selit üzerinden süzülür ve katılar sıcak etil asetat ile yıkanır. Etil asetat fazının bir kısmı rotada çekilir. Geriye kalan kısmına hekzan ilave edilerek çöktürülür. Katılar süzülür ve ürün (**10**) hekzan ile yıkanır.

$C_8H_4N_2O_2$, MA: 160.13 g/mol

Verim: 2.87 g (%61).

Erime noktası: >240°C, literatür >240°C [162].

3.2.1.4. 4,5-Dikloroftalonitril Sentezi (14)



Şekil 3.4. 4,5-Dikloroftalonitril **(14)** sentezi.

4,5-Dikloroftalikanhidrit (11)

100 mL'lik reaksiyon balonuna 30 g (0.13 mol) 4,5-dikloroftalikasit ($C_8H_4Cl_2O_4$, MA: 235.02 g/mol) ve 50 mL asetikanhidrit konulur. Reaksiyon karışımı 140°C sıcaklıkta 5 saat geri soğutucu altında karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra oluşan asetikasit bir yatık soğutucu yardımıyla distillenir. Katı madde G3 filtreden süzülür. Önce saf suyla daha sonra dietileter ile yıkanır. Elde edilen gri-beyaz ürün (**11**) vakum etüvünde kurutulur.

$C_8H_2Cl_2O_3$, MA: 217.01 g/mol

Verim: 26.87 g (%97).

Erime noktası: 184-186°C, literatür 184-186°C [18].

4,5-Dikloroftalimid (12)

100 mL'lik reaksiyon balonuna koyulan 25 g (0.12 mol) 4,5-dikloroftalikanhidrit (**11**), 35 mL formamid içerisinde geri soğutucu altında üç saat karıştırılır. Karıştırma işlemi bittikten sonra karışım oda sıcaklığına soğutulur. Oluşan çökelti G3 filtreden süzülür ve ele geçen katı madde saf suyla yıkanır. Elde edilen katı madde (**12**) vakumda P_2O_5 üzerinde kurutulur.

$C_8H_3Cl_2NO_2$, MA: 216.02 g/mol

Verim: 20.66 g (%83).

Erime noktası: 193-195°C, literatür 193-195°C [18].

4,5-Dikloroftalamid (13)

500 mL'lik balona 20.60 g (0.10 mol) 4,5-dikloroftalimid (**12**) ve 170 mL %32'lik NH_4OH çözeltisi koyulur. 2 saat karıştırıldıktan sonra 130 mL %25 'lik NH_4OH çözeltisi ilave edilir. Karıştırmaya oda sıcaklığında 24 saat devam edilir. Reaksiyon karışımı G3 filtreden süzülür ve soğuk saf suyla yıkanır. Alınan beyaz çökeltiler 150 mL THF ile karıştırılır ve G3 filtreden süzülür. Elde edilen beyaz renkli katı madde (**13**) vakum etüvünde 110°C'de kurutulur.

$C_8H_6Cl_2N_2O_2$, MA: 233.05 g/mol

Verim: 12.45 g (%56).

Erime noktası: 245-247°C, literatür 245-247°C [18].

4,5-Dikloroftalonitril (14)

500 mL'lik üç boyunlu reaksiyon balonu içerisine argon atmosferinde 62 mL DMF konulur. Reaksiyon balonu buz banyosu üzerine yerleştirilerek 0°C'ye soğutulur. Reaksiyon karışımı üzerine 44 mL tiyonil klorür sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra karışım 10 dakika oda sıcaklığında karıştırılır. Bu karışım üzerine 12.40 g (0.05 mol) 4,5-dikloroftalamid (**13**) sıcaklık 5°C'yi geçmeyecek şekilde yavaş yavaş ilave edilir. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon karışımı 4 saat buz banyosunda, 1 gece de oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra 600 g buz üzerine yavaş yavaş dökülür. Buzlar tamamen eridikten sonra oluşan katı madde G3 filtreden süzülür. Ele geçen katı madde önce %5' lik $NaHCO_3$ çözeltisiyle daha sonra bol soğuk su ile yıkanır. Elde edilen açık sarı renkli katı madde (**14**) etüvde 65°C'de kurutulur.

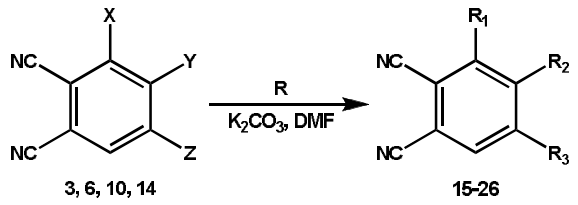
$C_8H_2Cl_2N_2$, MA: 197.02 g/mol

Verim: 7.97 g (%76).

Erime noktası: 182-184°C, literatür 182-184°C [18].

3.2.2. Alkoksi- ve Alkiltiyo- Sübstitüe Ftalonitril Bileşiklerinin Sentezi

Tablo 3.3. Alkoksi- ve alkiltiyo- sübstitüe ftalonitril bileşiklerinin sentezi.



3, 6, 10, 14 — 15-26

Pn	X	Y	Z	R	Pn	R_1	R_2	R_3
3	NO_2	H	H	HOC_8H_{17}	**15**	OC_8H_{17}	H	H
3	NO_2	H	H	$HOC_{16}H_{33}$	**16**	$OC_{16}H_{33}$	H	H
3	NO_2	H	H	HSC_8H_{17}	**17**	SC_8H_{17}	H	H
3	NO_2	H	H	$HSC_{16}H_{33}$	**18**	$SC_{16}H_{33}$	H	H
6	H	NO_2	H	HOC_8H_{17}	**19**	H	OC_8H_{17}	H
6	H	NO_2	H	$HOC_{16}H_{33}$	**20**	H	$OC_{16}H_{33}$	H
6	H	NO_2	H	HSC_8H_{17}	**21**	H	SC_8H_{17}	H
6	H	NO_2	H	$HSC_{16}H_{33}$	**22**	H	$SC_{16}H_{33}$	H
10	H	OH	OH	BrC_8H_{17}	**23**	H	OC_8H_{17}	OC_8H_{17}
10	H	OH	OH	$BrC_{16}H_{33}$	**24**	H	O $C_{16}H_{33}$	$OC_{16}H_{33}$
14	H	Cl	Cl	HSC_8H_{17}	**25**	H	SC_8H_{17}	SC_8H_{17}
14	H	Cl	Cl	$HSC_{16}H_{33}$	**26**	H	$SC_{16}H_{33}$	$SC_{16}H_{33}$

3.2.2.1. 3-(Oktiloksi)ftalonitril (15) Sentezi

50 mL'lik reaksiyon balonuna koyulan 2 g (0.01 mol) 3-nitroftalonitril (**3**) ($C_8H_3N_3O_2$; MA: 173.13 g/mol), 20 mL kuru DMF'de çözülür ve üzerine 1.51 g (0.01 mol) 1-oktanol ilave edilir. Daha sonra, kurutma tabancasında P_2O_5 üzerinden kurutularak hazırlanmış 2.40 g (0.02 mol) K_2CO_3, 1/4 lük porsiyonlar halinde 4 saat içinde reaksiyon karışımına eklenir. K_2CO_3 ilavesi bittikten sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığında argon atmosferinde 2 gün karıştırılır. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile kontrol edilir ve reaksiyon karışımı 100 g buza dökülerek

reaksiyon sonlandırılır. Çöken katılar G3 filtreden süzülür ve soğuk saf suyla yıkanır. Elde edilen sarı katı madde etanolde kaynatılarak çözülür ve kristallendirilir. Ele geçen beyaz katı madde (**15**) vakum etüvünde kurutulur.

$C_{16}H_{20}N_2O$; MA: 256.34 g/mol

Verim: 1.18 g (%40)

Erime noktası: 113°C

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3089 (C_{ar}-H), 2957-2855 (C-H), 2227 (C≡N), 1582 (C=C), 1473, 1401, 1302, 1293 (C_{ar}-O), 1178 (C-O), 1082, 1051, 795, 730, 685.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ=0.82 (t, 3H, CH_3), 1.25 (b, 8H, CH_2), 1.42 (m, 2H, CH_2), 1.79 (m, 2H, CH_2), 4.06 (t, 2H, OCH_2), 7.17 (d, 1H, CH_{ar}), 7.26 (d, 1H, CH_{ar}), 7.57 (t, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.05 (CH_3), 22.60 (CH_2), 25.74 (CH_2), 28.70 (CH_2), 29.11 (CH_2), 29.16 (CH_2), 31.73 (CH_2), 69.99 (O-CH_2), 104.87 (C_{ar}), 113.01 (C≡N), 115.35 (C≡N), 116.76 (C_{ar}), 116.97 (C_{ar}-H), 124.85 (C_{ar}-H), 134.50 (C_{ar}-H), 161.50 (C_{ar}-O).

MS (ESI-MS), m/z (%): 279.15 $[M+Na]^+$.

3.2.2.2. 3-(Hekzadesiloksi)ftalonitril (16) Sentezi

16 numaralı bileşik [163], 2 g (0.01 mol) 3-nitroftalonitril (**3**), 2.81 g (0.01 mol) 1-hekzadekanol, 20 mL kuru DMF ve 2.40 g (0.02 mol) kuru K_2CO_3 kullanılarak **15** numaralı bileşiğin sentezinde verilen yönteme göre sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

$C_{24}H_{36}N_2O$, MA: 368.56 g/mol

Verim: 1.03 g (%35).

Erime noktası: 110°C.

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3088 (C_{ar}-H), 2957-2851 (C-H), 2225 (C≡N), 1584 (C=C), 1473, 1400, 1305, 1295 (C_{ar}-O), 1187 (C-O), 1080, 1068, 799, 732, 687.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.88 (t, 3H, CH_3), 1.33 (b, 24H, CH_2), 1.49 (m, 2H, CH_2), 1.87 (m, 2H, CH_2), 4.12 (t, 2H, OCH_2), 7.22 (d, 1H, CH_{ar}), 7.33 (d, 1H, CH_{ar}), 7.62 (t, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.31 (CH_3), 22.88 (CH_2), 25.95 (CH_2), 28.92 (CH_2), 29.43 (CH_2), 29.55 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.76 (CH_2), 29.83-29.87 (CH_2),

32.12 (CH_2), 70.19 (O-CH_2), 105.22 (C_{ar}), 113.17 (C≡N), 115.35 (C≡N), 116.85 (C_{ar}), 117.29 (C_{ar}-H), 125.05 (C_{ar}-H), 134.58 (C_{ar}-H), 161.70 (C_{ar}-O).

MS (ESI-MS), m/z (%): 391.33 $[M+Na]^+$.

3.2.2.3. 3-(Oktiltiyo)ftalonitril (17) Sentezi

17 numaralı bileşik, 2 g (0.01 mol) 3-nitroftalonitril (**3**), 1.70 g (0.01 mol) 1-oktantiyol, 20 mL kuru DMF ve 2.40 g (0.02 mol) kuru K_2CO_3 kullanılarak **15** numaralı bileşiğin sentezinde verilen yönteme göre sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

$C_{16}H_{20}N_2S$, MA: 272.41 g/mol

Verim: 2.01 g (%64).

Erime noktası: 68°C.

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3085-3069 (C_{ar}-H), 2956-2852 (C-H), 2233 (C≡N), 1568 (C=C), 1470, 1456, 1437, 1424, 1376, 1298, 1198, 1155, 859, 796, 764, 728, 719.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.87 (t, 3H, CH_3), 1.28 (b, 8H, CH_2), 1.46 (m, 2H, CH_2), 1.68 (m, 2H, CH_2), 3.04 (t, 2H, SCH_2), 7.54 (d, 1H, CH_{ar}), 7.61 (m, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.05 (CH_3), 22.59 (CH_2), 28.42 (CH_2), 28.52 (CH_2), 29.00 (CH_2), 29.05 (CH_2), 31.71 (CH_2), 33.11 (S-CH_2), 113.79 (C_{ar}), 114.68 (C≡N), 115.30 (C≡N), 117.24 (C_{ar}), 129.39 (C_{ar}-H), 130.97 (C_{ar}-H), 132.60 (C_{ar}-H), 145.04 (C_{ar}-S).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 272.12 $[M]^+$.

3.2.2.4. 3-(Hekzadesiltiyo)ftalonitril (18) Sentezi

18 numaralı bileşik [163], 2 g (0.01 mol) 3-nitroftalonitril (**3**), 3 g (0.01 mol) 1-hekzadekantiyol, 20 mL kuru DMF ve 2.40 g (0.02 mol) kuru K_2CO_3 kullanılarak **15** numaralı bileşiğin sentezinde verilen yönteme göre sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

$C_{24}H_{36}N_2S$, MA: 384.62 g/mol

Verim: 3.55 g (%80).

Erime noktası: 90°C.

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3086-3070 (C_{ar}-H), 2957-2848 (C-H), 2234 (C≡N), 1568 (C=C), 1470, 1456, 1438, 1424, 1375, 1297, 1197, 1155, 859, 796, 779, 729, 719.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.88 (t, 3H, CH_3), 1.28 (b, 24H, CH_2), 1.45 (m, 2H, CH_2), 1.71 (m, 2H, CH_2), 3.06 (t, 2H, SCH_2), 7.54 (d, 1H, CH_{ar}), 7.61 (m, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.29 (CH_3), 22.85 (CH_2), 28.63 (CH_2), 28.92 (CH_2), 29.25 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.60 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.79 (CH_2), 29.83 (CH_2), 29.85-29.87(CH_2), 33.30 (S-CH_2), 113.97 (C_{ar}), 114.88 (C≡N), 115.49 (C≡N), 117.45 (C_{ar}), 129.57 (C_{ar}-H), 131.15 (C_{ar}-H), 132.78 (C_{ar}-H), 145.25 (C_{ar}-S).

MS (ESI-MS), m/z (%): 407.28 $[M+Na]^+$.

3.2.2.5. 4-(Oktiloksi)ftalonitril (19) Sentezi

19 numaralı bileşik, 1.16 g (6.70 mmol) 4-nitroftalonitril (**6**), 0.87 g (6.70 mol) 1-oktanol, 10 mL kuru DMF ve 1.4 g (0.01 mol) kuru K_2CO_3 kullanılarak **15** numaralı bileşiğin sentezinde verilen yönteme göre sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

$C_{16}H_{20}N_2O$, MA: 256.34 g/mol

Verim: 0.52 g (%30).

Erime noktası: 102°C.

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3089 (C_{ar}-H), 2957-2855 (C-H), 2227 (C≡N), 1602 (C=C), 1470, 1401, 1311, 1207 (C_{ar}-O), 1182 (C-O), 1099, 1029, 807, 770, 707.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.81 (t, 3H, CH_3), 1.24 (m, 8H, CH_2), 1.40 (m, 2H, CH_2), 1.76 (m, 2H, CH_2), 3.98 (td, 2H, OCH_2), 7.11 (dt, 1H, CH_{ar}), 7.19 (d, 1H, CH_{ar}), 7.69 (dd, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.06 (CH_3), 22.60 (CH_2), 25.79 (CH_2), 28.72 (CH_2), 29.12 (CH_2), 29.17 (CH_2), 31.72 (CH_2), 69.34 (O-CH_2), 105.93 (C_{ar}), 115.30 (C≡N), 115.75 (C≡N), 117.37 (C_{ar}), 119.32 (C_{ar}-H), 119.54 (C_{ar}-H), 135.16 (C_{ar}-H), 162.24 (C_{ar}-O).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 279.07 $[M+Na]^+$.

3.2.2.6. 4-(Hekzadesiloksi)ftalonitril (20) Sentezi

20 numaralı bileşik, 1 g (5.7 mmol) 4-nitroftalonitril (**6**), 1.40 g (5.7 mmol) 1-hekzadekanol, 10 mL kuru DMF ve 1.60 g (0.01 mol) kuru K_2CO_3 kullanılarak **15** numaralı bileşiğin sentezinde verilen yönteme göre sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

$C_{24}H_{36}N_2O$, MA: 368.56 g/mol

Verim: 0.64 g (%30).

Erime noktası: 80°C.

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3086 (C_{ar}-H), 2961-2851 (C-H), 2231 (C≡N), 1603 (C=C), 1473, 1397, 1309, 1251 (C_{ar}-O), 1173 (C-O), 1097, 1018, 872, 715.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.81 (t, 3H, CH_3), 1.23 (b, 24H, CH_2), 1.38 (m,2H, CH_2), 1.75 (m, 2H, CH_2), 3.97 (td, 2H, OCH_2), 7.10 (dt, 1H, CH_{ar}), 7.19 (d, 1H, CH_{ar}), 7.63 (dd, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ=14.10 (CH_3), 22.67 (CH_2), 25.79 (CH_2), 28.73 (CH_2), 29.22 (CH_2), 29.34 (CH_2), 29.47 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.61-29.68 (CH_2), 31.90 (CH_2), 69.33 (O-CH_2), 105.36 (C_{ar}), 115.29 (C≡N), 115.72 (C≡N), 117.39 (C_{ar}), 113.31 (C_{ar}-H), 119.51 (C_{ar}-H), 135.14 (C_{ar}-H), 162.22 (C_{ar}-O).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 391.62 $[M+Na]^+$.

3.2.2.7. 4-(Oktiltiyo)ftalonitril (21) Sentezi

21 numaralı bileşik [164], 2 g (0.01 mol) 4-nitroftalonitril (**6**), 1.70 g (0.01 mol) 1-oktantiyol, 20 mL kuru DMF ve 2.40 g (0.02 mol) kuru K_2CO_3 kullanılarak **15** numaralı bileşiğin sentezinde verilen yönteme göre sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

$C_{16}H_{20}N_2S$, MA: 272.41 g/mol

Verim: 2.64 g (%84).

Erime noktası: 35°C.

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3108-3028 (C_{ar}-H), 2954-2852 (C-H), 2231 (C≡N), 1582 (C=C), 1479, 1464, 1431, 1390, 1284, 1190, 1125, 1071, 874, 838, 751, 724.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.87 (t, 3H, CH_3), 1.29 (b, 8H, CH_2), 1.46 (m, 2H, CH_2), 1.71 (m, 2H, CH_2), 3.00 (td, 2H, SCH_2), 7.49 (dd, 1H, CH_{ar}), 7.55 (d, 1H, CH_{ar}), 7.63 (dd, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.05 (CH_3), 22.59 (CH_2), 28.15 (CH_2), 28.77 (CH_2), 28.99 (CH_2), 29.05 (CH_2), 31.70 (CH_2), 31.87 (S-CH_2), 110.57 (C_{ar}), 115.18 (C≡N), 115.56 (C≡N), 116.19 (C_{ar}), 129.82 (C_{ar}-H), 129.94 (C_{ar}-H), 133.12 (C_{ar}-H), 147.53 (C_{ar}-S).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 273.16 $[M+H]^+$.

3.2.2.8. 4-(Hekzadesiltiyo)ftalonitril (22) Sentezi

22 numaralı bileşik [165], 2 g (0.01 mol) 4-nitroftalonitril (**6**), 3 g (0.01 mol) 1-hekzadekantiyol, 20 mL kuru DMF ve 2.40 g (0.02 mol) kuru K_2CO_3 kullanılarak **15** numaralı bileşiğin sentezinde verilen yönteme göre sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

$C_{24}H_{36}N_2S$, MA: 384.62 g/mol

Verim: 3.55 g (%80).

Erime noktası: 52°C.

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3103-3027 (C_{ar}-H), 2956-2849 (C-H), 2227 (C≡N), 1581 (C=C), 1486, 1470, 1427, 1388, 1291, 1187, 1128, 1068, 874, 840, 761, 718.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.88 (t, 3H, CH_3), 1.29 (b, 24H, CH_2), 1.46 (m, 2H, CH_2), 1.71 (m, 2H, CH_2), 3.00 (td, 2H, SCH_2), 7.48 (dt, 1H, CH_{ar}), 7.55 (t, 1H, CH_{ar}), 7.63 (dd, 1H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.10 (CH_3), 22.67 (CH_2), 28.16 (CH_2), 28.79 (CH_2), 29.04 (CH_2), 29.34 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.59 (CH_2), 29.63-29.68 (CH_2), 31.88 (CH_2), 31.91 (S-CH_2), 110.61 (C_{ar}), 115.16 (C≡N), 115.53 (C≡N), 116.23 (C_{ar}), 129.80 (C_{ar}-H), 129.92 (C_{ar}-H), 133.11 (C_{ar}-H), 147.51 (C_{ar}-S).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 407.48 $[M+Na]^+$.

3.2.2.9. 4,5-Bis(oktiloksi)ftalonitril (23) Sentezi

23 numaralı bileşik [166], 0.75 g (4.7 mmol) 4,5-dihidroksiftalonitril (**10**) ($C_8H_4N_2O_2$, MA: 160.13 g/mol), 2.45 mL (14.10 mmol) 1-bromooktan, 10 mL kuru DMF ve 2.59 g (18.75 mmol) kuru K_2CO_3 kullanılarak **15** numaralı bileşiğin sentezinde verilen yönteme göre sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

$C_{24}H_{36}N_2O_2$, MA: 384.55 g/mol

Verim: 1.50 g (%83).

Erime noktası: 76°C.

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3128-3062 (C_{ar}-H), 2956-2852 (C-H), 2231 (C≡N), 1589 (C=C), 1524, 1466, 1361, 1294 (C_{ar}-O), 1230 (C-O), 1094, 992, 955, 891, 746.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.89 (t, 6H, CH_3), 1.39 (b, 16H, CH_2), 1.47 (m, 4H, CH_2), 1.85 (m, 4H, CH_2), 4.05 (t, 4H, OCH_2), 7.11 (s, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.06 (CH_3), 22.62 (CH_2), 25.81 (CH_2), 28.70 (CH_2), 29.16 (CH_2), 29.18 (CH_2), 31.73 (CH_2), 69.72 (O-CH_2), 108.39 (C_{ar}), 115.80 (C≡N), 115.92 (C_{ar}-H), 152.46 (C_{ar}-O).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 407.55 $[M+Na]^+$.

3.2.2.10. 4,5-Bis(hekzadesiloksi)ftalonitril (24) Sentezi

24 numaralı bileşik [167], 0.75 g (4.7 mmol) 4,5-dihidroksiftalonitril (**10**) ($C_8H_4N_2O_2$, MA: 160.13 g/mol), 4.31 mL (14.1 mmol) 1-bromohekzadekan, 10 mL kuru DMF ve 2.59 g (18.75 mmol) kuru K_2CO_3 kullanılarak **15** numaralı bileşiğin sentezinde verilen yönteme göre sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

$C_{40}H_{68}N_2O_2$, MA: 608.98 g/mol

Verim: 2.11 g (%74).

Erime noktası: 83°C.

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3127-3062 (C_{ar}-H), 2956-2849 (C-H), 2231 (C≡N), 1591 (C=C), 1526, 1466, 1364, 1298 (C_{ar}-O), 1231 (C-O), 1096, 949, 891, 748.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.88 (t, 6H, CH_3), 1.26 (b, 48H, CH_2), 1.47 (m, 4H, CH_2), 1.85 (m, 4H, CH_2), 4.05 (t, 4H, OCH_2), 7.11 (s, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.09 (CH_3), 22.67 (CH_2), 25.82 (CH_2), 28.70 (CH_2), 28.76 (CH_2), 29.24 (CH_2), 29.34 (CH_2), 29.42 (CH_2), 29.70-29.53 (CH_2), 31.91 (CH_2), 69.72 (O-CH_2), 108.39 (C_{ar}), 115.79 (C≡N), 115.91 (C_{ar}-H), 152.45 (C_{ar}-O).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 631.91 $[M+Na]^+$.

3.2.2.11. 4,5-Bis(oktiltiyo)ftalonitril (25) Sentezi

25 numaralı bileşik [164], 1 g (5 mmol) 4,5-dikloroftalonitril (**14**) ($C_8H_2Cl_2N_2$, MA: 197.02 g/mol), 1.46 g (10 mmol) 1-oktantiyol, 10 mL kuru DMF ve 2.07 g (15 mmol) kuru K_2CO_3 kullanılarak **15** numaralı bileşiğin sentezinde verilen yönteme göre sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

$C_{24}H_{36}N_2S_2$, MA: 416.69 g/mol

Verim: 1.52 g (%72).

Erime noktası: 55°C.

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3078 (C_{ar}-H), 2957-2852 (C-H), 2229 (C≡N), 1562 (C=C), 1459, 1349, 1226, 1113, 934, 900, 892, 722.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.82 (t, 6H, CH_3), 1.23 (b, 16H, CH_2), 1.42 (m, 4H, CH_2), 1.68 (m, 4H, CH_2), 2.94 (t, 4H, SCH_2), 7.34 (s, 2H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.05 (CH_3), 22.60 (CH_2), 28.05 (CH_2), 28.87 (CH_2), 29.02 (CH_2), 29.06 (CH_2), 31.72 (CH_2), 32.72 (S-CH_2), 113.03 (C_{ar}), 115.65 (C≡N), 128.13 (C_{ar}-H), 144.23 (C_{ar}-S).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 417.58 $[M+H]^+$.

3.2.2.12. 4,5-Bis(hekzadesiltiyo)ftalonitril (26) Sentezi

26 numaralı bileşik [168], 1.50 g (7.61 mmol) 4,5-dikloroftalonitril (**14**), 2.76 g (19.10 mmol) 1-hekzadekantiyol, 15 mL kuru DMF ve 3.5 g (25.36 mmol) kuru K_2CO_3 kullanılarak **15** numaralı bileşiğin sentezinde verilen yönteme göre sentezlenmiş ve saflaştırılmıştır.

$C_{40}H_{68}N_2S_2$, MA: 641.11 g/mol

Verim: 3.81 g (%78).

Erime noktası: 63°C.

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3083 (C_{ar}-H), 2950-2849 (C-H), 2228 (C≡N), 1568 (C=C), 1467, 1348, 1263, 1116, 930, 898, 720.

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.82 (t, 6H, CH_3), 1.23 (b, 48H, CH_2), 1.42 (m, 4H, CH_2), 1.68 (m, 4H, CH_2), 2.94 (t, 4H, SCH_2), 7.34 (s, 2H, CH_{ar}).

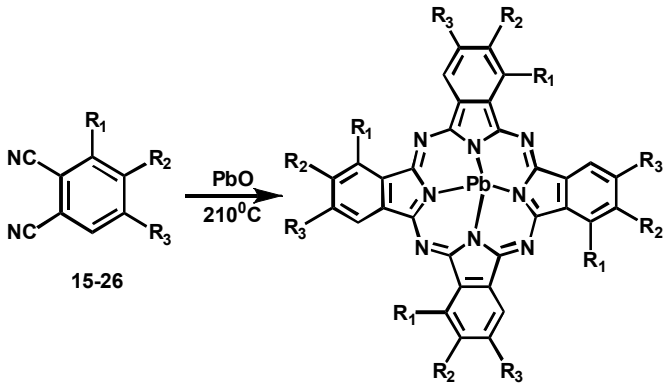
^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.10 (CH_3), 22.68 (CH_2), 28.05 (CH_2), 28.51 (CH_2), 28.88 (CH_2), 29.07 (CH_2), 29.35 (CH_2), 29.41 (CH_2), 29.53 (CH_2), 29.61 (CH_2), 29.64-29.69 (CH_2) 31.91 (CH_2) 32.73 (S-CH_2), 111.05 (C_{ar}), 115.64 (C≡N), 128.13 (C_{ar}-H), 144.23 (C_{ar}-S).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 642.18 $[M+1]^+$.

3.2.3. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Sentezi

Genel Yöntem: 2:1 mol oranında alınan sübstitüe ftalonitril bileşiği ve kuru PbO bir şilenk tüpüne koyulur. Reaksiyon karışımı 210°C'de 5 saat argon atmosferinde çözücüsüz koşullarda karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımı diklorometanda çözülür ve çöken inorganik safsızlıklar süzülerek uzaklaştırılır. Karışımın çözücüsünün büyük bir kısmı distillenir. Elde edilen konsantre karışım sıcak etanole damlatılarak ön temizleme işlemi yapılır. Organik kirliliklerin büyük bir kısmı etanolde çözünürken ürün çöker. Santrifüj yapılarak çöken katılar alınır ve diklorometan sisteminde Bio-Beads ile doldurulmuş kolonda saflaştırma işlemine devam edilir. Bu saflaştırma işlemi iki kez tekrarlanır. Son olarak 20:1-diklorometan:hekzan sisteminde silikajel plak kullanılarak preparatif ince tabaka kromatografisi yardımıyla saf yeşil renkli ürün elde edilir. Tablo 3.4'de PbPc bileşiklerinin sentezi verilmiştir. Kolaylık olması açısından sadece bir izomer reaksiyon şemasında gösterilmiştir.

Tablo 3.4. PbPc bileşiklerinin sentezi.



Pn	Pc	R_1	R_2	R_3
15	**27**	OC_8H_{17}	H	H
16	**28**	$OC_{16}H_{33}$	H	H
17	**29**	SC_8H_{17}	H	H
18	**30**	$SC_{16}H_{33}$	H	H
19	**31**	H	OC_8H_{17}	H
20	**32**	H	$OC_{16}H_{33}$	H
21	**33**	H	SC_8H_{17}	H
22	**34**	H	$SC_{16}H_{33}$	H
23	**35**	H	OC_8H_{17}	OC_8H_{17}
24	**36**	H	$OC_{16}H_{33}$	$OC_{16}H_{33}$
25	**37**	H	SC_8H_{17}	SC_8H_{17}
26	**38**	H	$SC_{16}H_{33}$	$SC_{16}H_{33}$

3.2.3.1. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(n-oktiloksi)ftalosiyaninato Kurşun (II) (27) Sentezi

Bu bileşiğin (**27**) sentezi ve saflaştırılması, 0.500 g (1.95 mmol) 3-(*n*-oktiloksi) ftalonitril (**15**) ve 0.218 g (0.97 mmol) kuru PbO kullanılarak yukarıda açıklanan genel yönteme göre yapılmıştır.

$C_{64}H_{80}N_8O_4Pb$; MA: 1232.57 g/mol

Verim: 200 mg (%33).

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3072 (C_{ar}-H), 2924-2852 (C-H), 1584 (C=N), 1468 (C=C), 1388, 1324, 1260 (C-O-C), 1056.

UV–Vis (THF): λ_{maks} nm (log ε) 326 (4.61), 430 (4.22), 659 (4.43), 733 (5.20).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.92 (m, 12H, CH_3), 1.28-2.43 (broad, 48H, CH_2), 4.63(m, 8H, OCH_2), 7.55 (m, 4H, CH_{ar}), 7.96 (m, 4H, CH_{ar}), 8.77 (m, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.11(CH_3), 22.78 (CH_2), 25.89 (CH_2), 26.79 (CH_2), 30.11 (CH_2), 31.84 (CH_2), 32.10 (CH_2), 69.35 (OCH_2), 112.83 ($C_{ar}H$), 114.30 ($C_{ar}H$), 115.65 ($C_{ar}H$), 124.77 ($C_{ar}H$), 130.37 (C_{ar}), 140.62 (C_{ar}-O), 153.85 (C_{ar} C=N), 156.69 (C_{ar} C=N).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 1232.50 $[M]^+$.

3.2.3.2. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(n-hekzadesiloksi)ftalosiyaninato Kurşun (II) (28) Sentezi

Bu bileşiğin (**28**) sentezi ve saflaştırılması, 0.500 g (1.36 mmol) 3-(n-hekzadesiloksi) ftalonitril (**16**) ve 0.151 g (0.68 mmol) kuru PbO kullanılarak yukarıda açıklanan genel yönteme göre yapılmıştır.

$C_{96}H_{144}N_8O_4Pb$; MA: 1682.11 g/mol

Verim: 180 mg (%32).

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3072 (C_{ar}-H), 2920-2852 (C-H), 1584 (C=N), 1468 (C=C), 1384, 1324, 1260 (C-O-C), 1060.

UV–Vis (THF): λ_{maks} nm (log ε) 326 (4.64), 430 (4.21), 660 (4.46), 734 (5.20).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.87 (m, 12H, CH_3), 1.26 (m, 72H, CH_2), 1.43 (m, 8H, CH_2), 1.71 (m, 16H, CH_2), 2.06 (m, 8H, CH_2), 2.46 (m, 8H, CH_2), 4.67 (m, 8H, OCH_2), 7.59 (m, 4H, CH_{ar}), 8.04 (m, 4H, CH_{ar}), 8.99 (m, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.13(CH_3), 22.70 (CH_2), 26.06 (CH_2), 26.87 (CH_2), 29.39 (CH_2), 29.69-29.75 (CH_2), 31.94 (CH_2), 70.42 (OCH_2), 112.90 ($C_{ar}H$), 114.22 ($C_{ar}H$), 115.68 ($C_{ar}H$), 124.91 ($C_{ar}H$), 131.20 (C_{ar}), 140.80 (C_{ar}-O), 153.96 (C_{ar} C=N), 156.90 (C_{ar} C=N).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 1682.70 $[M]^+$.

3.2.3.3. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(n-oktiltiyo)ftalosiyaninato Kurşun (II) (29) Sentezi

Bu bileşiğin (**29**) sentezi ve saflaştırılması, 0.500 g (1.84 mmol) 3-(*n*-oktiltiyo) ftalonitril (**17**) ve 0.205 g (0.920 mmol) kuru PbO kullanılarak yukarıda açıklanan genel yönteme göre yapılmıştır.

$C_{64}H_{80}N_8S_4Pb$; MA: 1296.83 g/mol

Verim: 330 mg (%56).

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3060 (C_{ar}-H), 2920-2852 (C-H), 1588 (C=N), 1464 (C=C), 1376, 1308, 1148, 1096 (C-S-C).

UV–Vis (THF): λ_{maks} nm (log ε) 337 (4.63), 462 (4.22), 667 (4.45), 743 (5.21).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.96 (t, 12H, CH_3), 1.38-1.89 (m, 48H, CH_2), 3.32(t, 8H, SCH_2), 7.84 (m, 8H, CH_{ar}). 8.79 (m, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 14.22(CH_3), 22.79 (CH_2), 28.84 (CH_2), 29.44 (CH_2), 29.49 (CH_2), 29.66 (CH_2), 29.84 (CH_2), 31.97 (SCH_2), 119.16 ($C_{ar}H$), 124.68 ($C_{ar}H$), 129.27 ($C_{ar}H$), 131.80 ($C_{ar}H$), 136.65 (C_{ar}), 138.00 (C_{ar}-S), 153.48 (C_{ar} C=N), 154.30 (C_{ar} C=N).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 1297.37 $[M+H]^+$.

3.2.3.4. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis-(n-hekzadesiltiyo)ftalosiyaninato Kurşun (II) (30) Sentezi

Bu bileşiğin (**30**) sentezi ve saflaştırılması, 0.500 g (1.30 mmol) 3-(*n*-hekzadesiltiyo) ftalonitril (**18**) ve 0.145 g (0.65 mmol) kuru PbO kullanılarak yukarıda açıklanan genel yönteme göre yapılmıştır.

$C_{96}H_{144}N_8S_4Pb$; MA: 1745.68 g/mol

Verim: 220 mg (%38).

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3064 (C_{ar}-H), 2916-2848 (C-H), 1588 (C=N), 1468 (C=C), 1376, 1312, 1260, 1096 (S-O-S).

UV–Vis (THF): λ_{maks} nm (log ε) 338 (4.55), 462 (4.11), 668 (4.34), 744 (5.10).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.88 (m, 12H, CH_3), 1.28 (m, 96H, CH_2), 1.61 (m, 8H, CH_2), 1.86 (m, 8H, CH_2), 3.21 (m, 8H, SCH_2), 7.75 (m, 8H, CH_{ar}), 8.76 (m, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.13(CH_3), 22.70 (CH_2), 28.74 (CH_2), 28.84 (CH_2), 28.92 (CH_2), 29.36 (CH_2), 29.41 (CH_2), 29.51 (CH_2), 29.60 (CH_2), 29.72 (CH_2), 29.80 (CH_2), 29.82 (CH_2), 29.86 (CH_2), 31.27 (CH_2), 31.80 (CH_2), 31.96

(SCH_2), 119.26 ($C_{ar}H$), 124.34 ($C_{ar}H$), 129.42 ($C_{ar}H$), 131.94 ($C_{ar}H$), 136.80 (C_{ar}), 138.19 (C_{ar}-S), 153.93 (C_{ar} C=N), 154.40 (C_{ar} C=N).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 1745.86 $[M]^+$.

3.2.3.5. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(n-oktilokso)ftalosiyaninato Kurşun (II) (31) Sentezi

Bu bileşiğin (**31**) sentezi ve saflaştırılması, 0.350 g (1.37 mmol) 4-(*n*-oktiloksi)ftalonitril (**19**) ve 0.153 g (0.680 mmol) kuru PbO kullanılarak yukarıda açıklanan genel yönteme göre yapılmıştır.

$C_{64}H_{80}N_8PbO_4$; MA: 1232.57 g/mol

Verim: 100 mg (%24).

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3062 (C_{ar}-H), 2954-2848 (C-H), 1601 (C=N), 1467 (C=C), 1383, 1330, 1229 (C-O-C), 1078.

UV–Vis (THF): λ_{maks} nm (log ε) 360 (4.50), 385 (4.49), 639 (4.27), 707 (4.94).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.96 (t, 12H, CH_3), 1.39-1.65 (m, 32H, CH_2), 1.66 (m, 8H, CH_2), 2.03 (m, 8H, CH_2), 4.44(t, 8H, SCH_2), 7.63 (t, 4H, CH_{ar}), 8.54 (d, 4H, CH_{ar}), 9.09 (m, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 14.17(CH_3), 22.76 (CH_2), 26.29 (CH_2), 29.39-29.58 (CH_2), 31.95 (CH_2), 68.92 (OCH_2), 105.67 ($C_{ar}H$), 108.45 ($C_{ar}H$) 118.92 ($C_{ar}H$), 120.73 (C_{ar}), 124.02 (C_{ar}), 130.72 (C_{ar}-O), 154.08 (C=N), 161.70 (C=N).

MS (ESI-MS), m/z (%): 1232.7 $[M+1]^+$.

3.2.3.6. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(n-hekzadesiloksi)ftalosiyaninato Kurşun (II) (32) Sentezi

Bu bileşiğin (**32**) sentezi ve saflaştırılması, 0.500 g (1.36 mmol) 4-(n-hekzadesiloksi) ftalonitril (**20**) ve 0.151 g (0.68 mmol) kuru PbO kullanılarak yukarıda açıklanan genel yönteme göre yapılmıştır.

$C_{96}H_{144}N_8O_4Pb$; MA: 1682.11 g/mol

Verim: 200 mg (%35).

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3060 (C_{ar}-H), 2916-2852 (C-H), 1604 (C=N), 1468, 1384, 1328, 1228 (C-O-C), 1080.

UV–Vis (THF): λ_{maks} nm (log ε) 363 (4.53), 387 (4.53), 641 (4.23), 712 (4.92).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ=0.89 (t, 12H, CH_3), 1.29 (m, 96H, CH_2), 1.65 (m, 8H, CH_2), 2.01 (m, 8H, CH_2), 4.30 (m, 8H, OCH_2), 7.52 (t, 4H, CH_{ar}), 8.39 (d, 4H, CH_{ar}), 8.89 (d, 4H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.13 (CH_3), 22.71 (CH_2), 26.31 (CH_2), 29.40-29.98 (CH_2),31.96 (CH_2), 68.56 (OCH_2), 105.36 ($C_{ar}H$), 118.48 ($C_{ar}H$), 123.78 ($C_{ar}H$), 130.54 ($C_{ar}H$), 139.45 (C_{ar}), 153.89 (C_{ar}-O), 161.35 (C_{ar} C=N), 161.54 (C_{ar} C=N).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 1681.7 $[M]^+$.

3.2.3.7. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(n-oktiltiyo)ftalosiyaninato Kurşun (II) (33) Sentezi

Bu bileşiğin (**33**) sentezi ve saflaştırılması, 0.500 g (1.84 mmol) 4-(*n*-oktiltiyo) ftalonitril (**21**) ve 0.205 g (0.920 mmol) kuru PbO kullanılarak yukarıda açıklanan genel yönteme göre yapılmıştır.

$C_{64}H_{80}N_8PbS_4$; MA: 1296.83 g/mol

Verim: 150 mg (%25).

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3048 (C_{ar}-H), 2962-2854 (C-H), 1602 (C=N), 1475 (C=C), 1381 ν, 1314 ν, 1147 ν, 1073 (C-S-C).

UV–Vis (THF): λ_{maks} nm (log ε) 370 (4.45), 403 (4.41), 649 (4.25), 721 (4.98).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.90 (t, 12H, CH_3), 1.34-1.62 (m, 32H, CH_2), 1.63 (m, 8H, CH_2), 1.92 (m, 8H, CH_2), 3.32(t, 8H, SCH_2), 7.92 (d, 4H, CH_{ar}). 8.95 (m, 8H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ=14.17(CH_3), 22.74 (CH_2), 29.07-29.34 (CH_2), 31.92 (CH_2), 33.41 (CH_2), 33.60 (SCH_2), 120.76 ($C_{ar}H$), 122.62 ($C_{ar}H$), 128.70 ($C_{ar}H$), 134.28 ($C_{ar}H$), 137.94 (C_{ar}), 140.91(C_{ar}-S), 153.55 (C_{ar} C=N).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 1296.91 $[M]^+$.

3.2.3.8. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis-(n-hekzadesiltiyo)ftalosiyaninato Kurşun (II) (34) Sentezi

Bu bileşiğin [54] (**34**) sentezi ve saflaştırılması, 0.151 g (0.394 mmol) 4-(*n*-hekzadesiltiyo) ftalonitril (**22**) ve 0.043 g kuru PbO (0.197 mmol) kullanılarak yukarıda açıklanan genel yönteme göre yapılmıştır.

$C_{96}H_{144}N_8PbS_4$; MA: 1745.68 g/mol

Verim: 45 mg (%26).

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3050 (C_{ar}-H), 2954-2850 (C-H), 1598 (C=N), 1467 (C=C), 1384, 1315, 1143, 1079 (C-S-C).

UV–Vis (THF): λ_{maks} nm (log ε) 374 (4.60), 405 (4.62), 651 (4.42), 723 (5.20).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.91 (t, 12H, CH_3), 1.29-1.61 (m, 96H, CH_2), 1.64 (m, 8H, CH_2), 1.92 (m, 8H, CH_2), 3.27 (t, 8H, SCH_2), 7.80 (d, 4H, CH_{ar}), 8.69 (m, 8H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 13.10 (CH_3), 21.67 (CH_2), 28.05-28.91 (CH_2), 30.91 (CH_2), 32.38 (CH_2), 32.59 (SCH_2), 119.69 ($C_{ar}H$), 119.76 ($C_{ar}H$), 112.61 ($C_{ar}H$), 127.64 ($C_{ar}H$), 133.11 (C_{ar}), 136.86(C_{ar}-S), 139.65 (C_{ar} C=N).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 1746.00 $[M]^+$.

3.2.3.9. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(n-oktiloksi)ftalosiyaninato Kurşun (II) (35) Sentezi

Bu bileşiğin (**35**) sentezi ve saflaştırılması, 0.500 g (1.30 mmol) 4,5-bis-(*n*-oktiloksi) ftalonitril (**23**) ve 0.145 g (0.65 mmol) kuru PbO kullanılarak yukarıda açıklanan genel yönteme göre yapılmıştır.

$C_{96}H_{144}N_8O_8Pb$; MA: 1745.42 g/mol

Verim: 150 mg (%26).

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3077 (C_{ar}-H), 2952-2855 (C-H), 1603 (C=N), 1495 (C=C), 1450, 1370, 1262 (C-O-C), 1188, 1075, 1041, 871, 741.

UV–Vis (THF): λ_{maks} nm (log ε) 359 (4.59), 399 (4.92), 638 (4.55), 707 (5.31).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.85 (t, 24H, CH_3), 1.27 (m, 64H, CH_2), 1.52 (m, 16H, CH_2), 1.88 (m, 16H, CH_2), 4.40 (m, 16H, OCH_2), 8.73 (s, 8H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 14.17 (CH_3), 22.75 (CH_2), 26.24 (CH_2), 29.38 (CH_2), 29.48 (CH_2), 29.53 (CH_2), 31.92 (CH_2), 69.74 (OCH_2), 105.80 ($C_{ar}H$), 131.72 (C_{ar}-O), 152.02 (C_{ar}), 153.51 (C_{ar} C=N).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 1746.69 $[M+H]^+$.

3.2.3.10. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(n-hekzadesiloksi)ftalosiyaninato Kurşun (II) (36) Sentezi

Bu bileşiğin (**36**) sentezi ve saflaştırılması, 0.500 g (0.82 mmol) 4,5-bis-(*n*-oktiloksi) ftalonitril (**24**) ve 0.092 g (0.41 mmol) kuru PbO kullanılarak yukarıda açıklanan genel yönteme göre yapılmıştır.

$C_{160}H_{272}N_8O_8Pb$; MA: 2643.12 g/mol

Verim: 100 mg (%18).

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3077 (C_{ar}-H), 2918-2844 (C-H), 1603 (C=N), 1495 (C=C), 1455, 1376, 1274 (C-O-C), 1200, 1086, 1041, 865, 752, 712.

UV–Vis (THF): λ_{maks} nm (log ε) 359 (4.52), 399 (4.77), 638 (4.36), 708 (5.14).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.80 (t, 24H, CH_3), 1.19 (m, 192H, CH_2), 1.60 (m, 16H, CH_2), 1.20 (m, 16H, CH_2), 4.45 (m, 16H, OCH_2), 8.80 (s, 8H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ= 13.10 (CH_3), 21.68 (CH_2), 25.29 (CH_2), 28.37-28.77 (CH_2), 30.93 (CH_2), 68.75 (OCH_2), 104.75 ($C_{ar}H$), 130.72 (C_{ar}-O), 151.11 (C_{ar}), 152.48 (C_{ar} C=N).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 2644.37 $[M+H]^+$.

3.2.3.11. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(n-oktiltiyo)ftalosiyaninato Kurşun (II) (37) Sentezi

Bu bileşiğin (**37**) sentezi ve saflaştırılması, 0.500 g (1.20 mmol) 4,5-bis-(n-oktiltiyo) ftalonitril (**23**) ve 0.134 g (0.60 mmol) kuru PbO kullanılarak yukarıda açıklanan genel yönteme göre yapılmıştır.

$C_{96}H_{144}N_8PbS_8$; MA: 1873.94 g/mol

Verim: 200 mg (%36).

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3050 (C_{ar}-H), 2956-2852 (C-H), 1592 (C=N), 1460 (C=C), 1364, 1312, 1080 (C-S-C), 1064.

UV–Vis (THF): λ_{maks} nm (log ε) 384 (4.73), 418 (4.86), 663 (4.52), 739 (5.26).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ= 0.899 (t, 24H, CH_3), 1.33-1.60 (m, 80H, CH_2), 1.86 (m, 16H, CH_2), 3.29(t, 16H, SCH_2), 8.87 (s, 8H, CH_{ar}).

^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ 14.15 (CH_3), 22.74 (CH_2), 28.77 (CH_2), 29.32 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.45 (CH_2), 31.95 (CH_2), 33.96 (SCH_2), 121.01 ($C_{ar}H$), 135.00(C_{ar}), 140.09 (C_{ar}), 153.57 (C_{ar} C=N).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 1874.05 $[M]^+$.

3.2.3.12. 2,3,9,10,16,17,23,24-Oktakis(n-hekzadesiltiyo)ftalosiyaninato Kurşun (II) (38) Sentezi

Bu bileşiğin [54] (**38**) sentezi ve saflaştırılması, 0.369 g (0.576 mmol) 4,5-bis-(*n*-hekzadesiltiyo) ftalonitril (**24**) ve 0.064 g kuru PbO kullanılarak yukarıda açıklanan genel yönteme göre yapılmıştır.

$C_{160}H_{272}N_8PbS_8$; MA: 2771.64 g/mol

Verim: 75 mg (%19).

IR [(ATR) ν_{maks}/cm^{-1}]: 3055 (C_{ar}-H), 2923-2852 (C-H), 1591 (C=N), 1466 (C=C), 1405, 1365, 1340, 1201, 1065 (C-S-C).

UV–Vis (THF): λ_{maks} nm (log ε) 384 (4.60), 419 (4.78), 663 (4.47), 740 (5.23).

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.80 (t, 24H, CH_3), 1.16-1.81 (m, 208H, CH_2), 1.87 (m, 16H, CH_2), 3.31 (t, 16H, SCH_2), 8.95 (s, 8H, CH_{ar}).

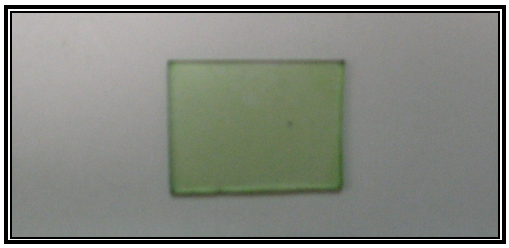
^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ =13.09 (CH_3), 21.67 (CH_2), 28.36-28.77 (CH_2), 30.91 (CH_2), 32.98 (SCH_2), 120.12 ($C_{ar}H$), 134.05 (C_{ar}), 139.22 (C_{ar}), 152.48 (C_{ar} C=N).

MS (MALDI-TOF-MS), m/z (%): 2774 $[M+2H]^{2+}$.

3.3. İnce Filmlerinin Hazırlanması

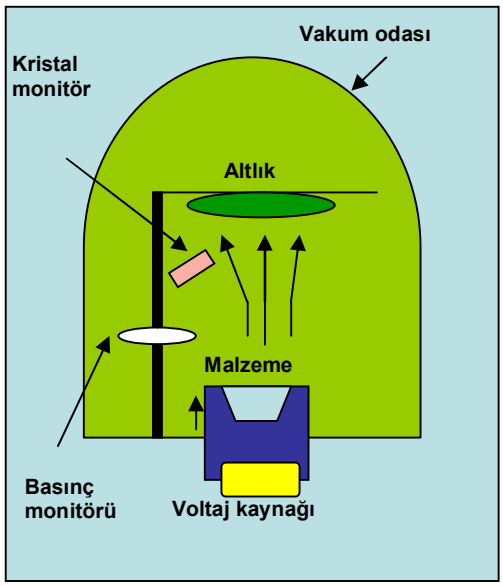
Dönel kaplama [169] mezofaz oluşturmak üzere ısıtılabilen Pc filmlerinin hazırlanması için kullanılan basit ve kullanışlı bir yöntemdir. Tez kapsamında, cam, NaCl, KBr, Si, Au kaplı Si altlıkları gibi ölçüm amacına uygun farklı altlıklar üzerine dönel kaplama yöntemi ile PbPc bileşiklerinin ince filmleri hazırlanmıştır (2000 rpm, 60 sn). Hazırlanan bu filmler maddelerin izotrop oldukları sıcaklığa ısıtılıp yavaş yavaş (5°C/dk) oda sıcaklığına soğutularak filmlerin düzenlenmeleri sağlanmış ve spektral elipsometre, POM, UV-Vis absorpsiyon spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi ve yansıtmalı-absorpsiyon IR spektroskopisi (RAIRS) ile karakterize

edilmiştir. Bu şekilde elde edilen PbPc ince filmleri, ısıtma-soğutma yapılmamış ince filmlerle larşılaştırılmıştır.



Şekil 3.5. 33 bileşiğinin cam altlık üzerine hazırlanmış ince filmi.

PbPc bileşiklerinin demetalize olmalarından kaçınmak için nötral bir çözücü olan THF kullanılmıştır. PbPc bileşiklerinin THF içerisindeki çözeltileri ($5x10^{-3}$ g/cm^3) bir cam pipet yardımıyla dönel kaplama tablası üzerinde yerleştirilmiş, ultrasonik banyoda temizlenmiş altlıklara damlatılarak ince filmler hazırlanır. Altlık (substrat) 2000 rpm hızla 60 saniye döndürülür. Dönmenin etkisiyle çözücü buharlaşır ve altlık üzerine Pc filmi biriktirilmiş olur. Seçilen altlıklar deneysel tekniklerin gerektirdiği şekilde seçilir. Film kalınlığı elipsometre ile ölçülmüştür. Elipsometre ölçümleri için silisyum altlık üzerine Pc filmleri biriktirilmiştir. Ölçülen film kalınlıkları 60-80 nm arasındadır.



Şekil 3.6. Vakumda termal biriktirme yöntemi.

Elektriksel ölçümler için ise, PbPcR8 filmleri dönel kaplama yöntemi kullanılarak sandviç formda hazırlanmışlardır. PbPc bileşiklerinin 10 mg/mL konsantrasyonlardaki diklorometan çözeltileri ITO kaplı altlık üzerine damlatılıp 2000 rpm hızla çevrilmiş ve kuruması (çözücünün uçması) için birkaç saat oda sıcaklığında bekletilmiştir. Sandviç yapılar (ITO/PbPc/In, Al/PbPc/Al) bu moleküllerin ince filmlerine ait akım yoğunluğu-gerilim J-V karakteristiklerinin incelenmesi için hazırlanmıştır. Üst elektrot olarak In ve Al, vakumda termal biriktirme yöntemi (Şekil 3.6) kullanılarak yaklaşık $2x10^{-5}$ mbar vakum basıncı altında buharlaştırılmıştır. Film biriktirme hızı bir film kalınlığı monitörü yardımıyla 0.1 nm/s hıza ayarlanmıştır ve elde edilen kalınlık 40 nm dir. Elde edilen sandviç yapılı ince filmler izotropik sıcaklığa ısıtılıp oda sıcaklığında soğutulduklarında kısa devre gözlenmiş ve ölçüm yapılamamıştır. Bu nedenle, bu çalışmada düzenlenme için bileşikler mezofaz sıcaklığına kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutularak ölçümler yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

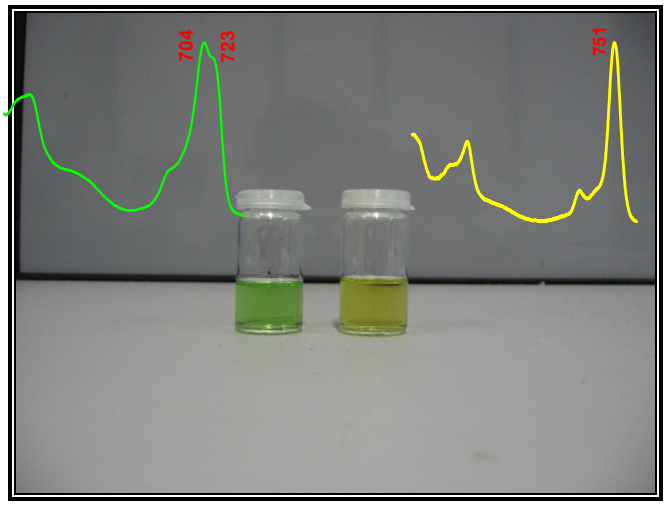
4.1. Sentez

PbPc elde etmenin klasik sentez yolu, dinitril türevlerinin çözücüsüz koşullarda [38, 46-48, 50] ya da n-pentanol içinde [45] PbO ya da $Pb(OAc)_2$ ile ısıtılmasıdır. Diğer bir sentez yöntemi ise, Li_2Pc ya da PcH_2 nin kuru alkoldeki çözeltisine $Pb(OAc)_2$ eklenmesidir [49]. PbPc ayrıca mikrodalga sentez yöntemi kullanılarak da elde edilmiştir [51, 158].

Bu çalışmada öncelikle, başlangıç maddeleri olarak kullanılmak üzere 3-nitroftalonitril (**3**), 4-nitroftalonitril (**6**), 4,5-dihidroksi ftalonitril (**10**) ve 4,5-dikloroftalonitril (**14**) bileşikleri literatürde yer alan prosedürler kullanılarak sentezlenmiştir. Daha sonra, hazırlanan bu başlangıç maddeleri ve ilgili alkol ya da tiyol bileşiği arasında gerçekleşen baz katalizli (K_2CO_3) nükleofilik aromatik yer değiştirme reaksiyonu sonucu, 3-monosübstitüe (**15-18**), 4-monosübstitüe (**19-22**) ve 4,5-disübstitüe (**23-26**) alkoksi- ve alkiltiyo- ftalonitril bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen ftalonitril türevlerinin PbO varlığında çözücüsüz ortamda 210°C'de eritme yöntemi ile siklotetramerizasyonu sonucu tez çalışmasında amaçlanan nonperiferal tetrasübstitüe (**27-30**), periferal tetrasübstitüe (**31-34**) ve periferal oktasübstitüe (**35-38**) alkoksi ve alkiltiyo PbPc bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen tetra sübstitüe PbPc bileşikleri izomer karışımları olarak elde edilmiştir ve izomerlerin ayrılması gerçekleştirilmemiştir.

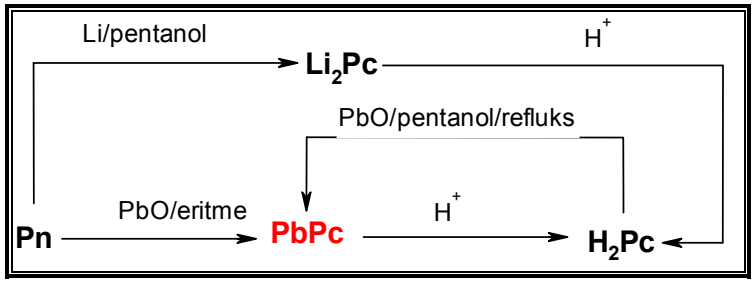
PbPc bileşiklerinin saflaştırılması aşamasında bazı zorluklarla karşılaşılmıştır. Kullanılan dolgu maddesinin ve çözücülerin asidik karakterlerine bağlı olarak, sentezlenen PbPc bileşiklerinin kararlılıklarının değiştiği gözlenmiştir. **37** numaralı PbPc bileşiğinin asidik safsızlıklar içeren kloroform çözeltisi içerisinde metalsiz türevine dönüştüğü Şekil 4.1'de açıkça görülmektedir. Asidik koşullarda zamanla merkez metal atomu olan Pb, kaviteden çıkar ve metalsiz ftalosiyanin türevi elde edilmiş olur. Bu nedenle ince tabaka kromatografisi kullanılarak yapılan son saflaştırma işleminde, ortamın asitliğinin giderilmesi için kullanılan çözücü sistemlerine %0.1 oranında trietilamin eklenmeli ya da saflaştırma işlemi metalsiz

ftalosiyanin bileşiğine dönüşüm en az olacak şekilde mümkün olduğunca hızlı tamamlanmalıdır. Saflaştırma işlemlerinde alümina ile doldurulmuş kolon kullanılarak da denemeler yapılmıştır. Ancak metal çıkışı az da olsa bu yöntemde de gözlenmiştir.



Şekil 4.1. 37 bileşiğinin asidik safsızlıklar içeren kloroform (sol) ve saf kloroform (sağ) içerisindeki çözeltileri.

Saflaştırma sırasında ele geçen metalsiz ftalosiyanin türevleri kuru pentanol içerisinde PbO ile kaynatılarak PbPc bileşikleri tekrar elde edilir (Şekil 4.2). Bu yöntem ile toplam reaksiyon veriminde bir kayıp olmadığı düşünülebilir. En ideal saflaştırma yönteminin ise Bio-Beads ile doldurulmuş kolon ile sağlandığı görülmüştür. Ayrıca, alkiltiyo sübstitüe PbPc türevlerinin silikajel ile saflaştırma işlemlerine karşı alkoksi türevlerine göre daha kararlı oldukları gözlenmiştir. Bu durum, elektron vericiliği oksijen atomuna göre daha yüksek olan kükürt atomunun ftalosiyanin halkasının elektron yoğunluğunu artırması sonucu Pb atomunun kaviteye daha kuvvetli bağlanmasından kaynaklanabilir.



Şekil 4.2. PbPc sentezi için alternatif sentez yöntemlerinin şematik gösterimi.

4.2. Yapı Analizi

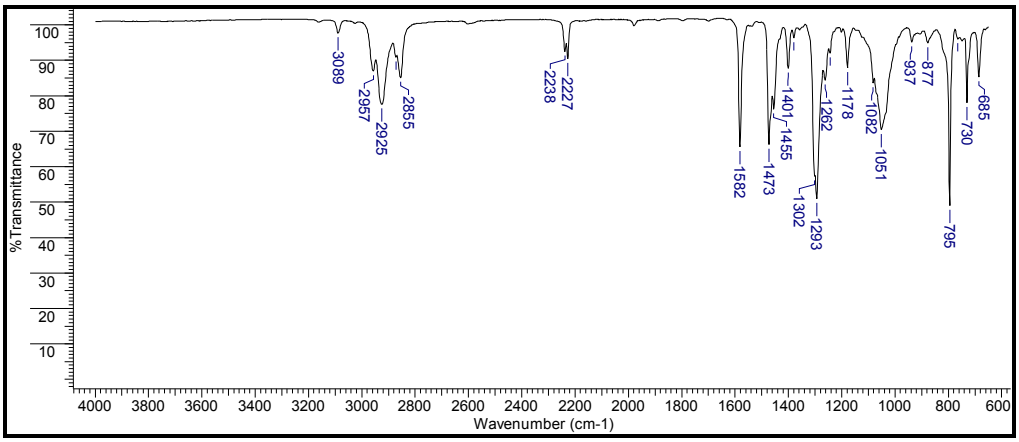
4.2.1. Ftalonitril Bileşiklerinin Yapı Analizi

Sentezlenen ftalonitril bileşiklerinin yapıları, FT-IR spektrofotometresi, NMR spektrometresi ile kütle spektrometresi ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatılmıştır. Analiz sonuçları beklenen yapılar ile uyumludur.

4.2.1.1. FT-IR Spektrumları

Sentezlenen ve saflaştırılan alkoksi ve alkiltiyo sübstitüe ftalonitril bileşiklerinin (**15-26**) FT-IR spektrumları 4000 and 650 cm^{-1} aralığında çinko selenit (ZnSe) kristale sahip ATR (*attenuated total reflection*) modülü içeren FT-IR cihazında alınmıştır.

Ftalonitril bileşiklerine ait bazı karakteristik FT-IR soğurma bandları Tablo 4.1'de verilmiştir. 3000-3100 cm^{-1} arasında aromatik C-H gerilmelerine ait, 2850-2950 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilmelerine ait ve 2220-2230 cm^{-1} arasında C≡N gerilmesine ait piklerin bulunmasının yanısıra O-H ve NO_2 gerilmelerine ait piklerin bulunmayışı beklenen yapıyı desteklemektedir. Spektrum 4.1'de **15** numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu örnek olarak verilmiştir.



Spektrum 4.1. 15 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Tablo 4.1. Ftalonitril bileşiklerine ait tipik FT-IR soğurma bandları (cm^{-1}).

No	Aromatik C-H Gerilmesi	Alifatik C-H Gerilmesi	C≡N Gerilmesi	Aromatik C=C Gerilmesi	Alifatik Düzlem İçi C-H Eğilmesi	C-O Gerilmesi	C-S Gerilmesi
15	3089	2957-2855	2227	1582	1473, 1302	1178	
16	3088	2957-2851	2225	1584	1473, 1305	1187	
17	3085-3069	2956-2852	2233	1568	1470, 1376		1155
18	3086-3070	2957-2848	2234	1568	1470, 1375		1155
19	3089	2957-2855	2227	1602	1470, 1311	1182	
20	3086	2961-2861	2231	1603	1473, 1309	1173	
21	3108-3028	2954-2852	2231	1582	1479, 1390		1071
22	3103-3027	2956-2849	2227	1581	1486, 1388		1068
23	3128-3062	2956-2852	2231	1589	1524, 1361	1230	
24	3127-3062	2956-2849	2231	1591	1526, 1364	1231	
25	3078	2957-2852	2229	1562	1459, 1349		1113
26	3083	2950-2849	2228	1568	1467, 1348		1116

4.2.1.2. NMR Spektrumları

Sentezlenen ve saflaştırılan alkoksi ve alkiltiyo sübstitüe ftalonitril bileşiklerinin (**15-26**) ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları $CDCl_3$ içerisinde alınmış ve elde edilen spektrumlar, teorik hesaplamalar yardımıyla yorumlanmıştır. Tablo 4.2'de ilgili ftalonitril bileşiğine ait protonların kimyasal kayma değerleri, yarılmaları ve integrallerinin kaç protona karşılık geldiği, Tablo 4.3'de ise ilgili ftalonitril bileşiğine ait karbonların kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden verilmiştir.

Tablo 4.2. Ftalonitril bileşiklerine ait ^{1}H NMR kimyasal kayma değerleri, ppm.

Pn	CH_3	CH_2	OCH_2	SCH_2	CH_{ar}
15	0.82 t 3H	1.25 b 8H	4.06 t 2H		7.17 d 1H
		1.42 m 2H			7.26 d 1H
		1.79 m 2H			7.57 t 1H
16	0.88 t 3H	1.33 b 24H	4.12 t 2H		7.22 d 1H
		1.49 m 2H			7.33 d 1H
		1.87 m 2H			7.62 t 1H
17	0.87 t 3H	1.28 b 8H		3.04 t 2H	7.54 d 1H
		1.46 m 2H			7.61 m 2H
		1.68 m 2H			
18	0.88 t 3H	1.28 b 24H		3.06 t 2H	7.54 d 1H
		1.45 m 2H			7.61 m 2H
		1.71 m 2H			
19	0.81 t 3H	1.24 m 8H	3.98 td 2H		7.11 dt 1H
		1.40 m 2H			7.19 d 1H
		1.76 m 2H			7.69 dd 1H
20	0.81 t 3H	1.23 b 24H	3.97 td 2H		7.10 dt 1H
		1.38 m 2H			7.19 d 1H
		1.75 m 2H			7.63 dd 1H
21	0.87 t 3H	1.29 b 8H		3.00 td 2H	7.49 dd 1 H
		1.46 m 2H			7.55 d 1H
		1.71 m 2H			7.63 dd 1H
22	0.88 t 3H	1.29 b 24H		3.00 td 2H	7.48 dt 1H
		1.46 m 2H			7.55 t 1H
		1.71 m 2H			7.63 dd 1H
23	0.89 t 6H	1.39 b 16H	4.05 t 4H		7.11 s 2H
		1.47 m 4H			
		1.85 m 4H			
24	0.88 t 6H	1.26 b 48H	4.05 t 4H		7.11 s 2H
		1.47 m 4H			
		1.85 m 4H			
25	0.82 t 6H	1.23 b 16H		2.94 t 4H	7.34 s 2H
		1.42 m 4H			
		1.68 m 4H			
26	0.88 t 6H	1.26 b 48H		3.01 t 4H	7.41 s 2H
		1.48 m 4H			
		1.75 m 4H			

Tablo 4.3. Ftalonitril bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri, ppm.

Pn	CH_3	CH_2	OCH_2	SCH_2	C_{ar}	C≡N	$C_{ar}H$	C_{ar}-S	C_{ar}-O
15	14.05	22.60 25.74	69.99		104.87	113.01	116.97		161.50
		28.70 29.11			116.76	115.35	124.85		
		29.16 31.73					134.50		
16	14.31	22.88 25.95	70.19		105.22	113.17	117.29		161.70
		28.92 29.43			116.85	115.35	125.05		
		29.55 29.67					134.58		
		29.76							
		29.83-29.87							
		32.12							
17	14.05	22.59 28.42		33.11	113.79	114.68	129.39	145.04	
		28.52 29.00			117.24	115.30	130.97		
		29.05 31.71					132.60		
18	14.29	22.85 28.63		33.30	113.97	114.88	129.57	145.25	
		28.92 29.25			117.45	115.49	131.15		
		29.53 29.60					132.78		
		29.72 29.79							
		29.83							
		29.85-29.87							
19	14.06	22.60 25.79	69.34		105.93	115.30	119.32		162.24
		28.72 29.12			117.37	115.75	119.54		
		29.17 31.72					135.16		
20	14.10	22.67 25.79	69.33		105.36	115.29	113.31		162.22
		28.73 29.22			117.39	115.72	119.51		
		29.34 29.47					135.14		
		29.53							
		29.61-29.68							
		31.90							
21	14.05	22.59 28.15		31.87	110.57	115.18	129.82	147.53	
		28.77 28.99			116.19	115.56	129.94		
		29.05 31.70					133.12		
22	14.10	22.67 28.16		31.91	110.61	115.16	129.80	147.51	
		28.79 29.04			116.23	115.53	129.92		
		29.34 29.40					133.11		
		29.51 29.59							
		29.63-29.68							
		31.88							
23	14.06	22.62 25.81	69.72		108.39	115.80	115.92		152.46
		28.70 29.16							
		29.18 31.73							
24	14.09	22.67 25.82	69.72		108.39	115.79	115.91		152.45
		28.70 28.76							
		29.24 29.34							
		29.42							
		29.70-29.53							
		31.91							
25	14.05	22.60 28.05		32.72	113.03	115.65	128.13	144.23	
		28.87 29.02							
		29.06 31.72							
26	14.10	22.68 28.05		32.73	111.05	115.64	128.13	144.23	
		28.51 28.88							
		29.07 29.35							
		29.41 29.53							
		29.61							
		29.64-29.69							
		31.91							

4.2.1.3. Kütle Spektrumları

Sübstitüe ftalonitril bileşiklerinin (**15-26**) kütle spektrumları 2,3-dihidroksi benzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF cihazında alınmıştır ancak küçük molekül ağırlıklı ftalonitriller söz konusu olduğunda iyonlaşma sağlanamamış, bunun üzerine ESI-MS cihazında spektrumlar alınmıştır. Ftalonitril bileşiklerinin molekül iyon pikleri Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4. Ftalonitril bileşiklerine ait molekül iyon pikleri (m/z).

Pn	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı	$[M]^+$	$[M+H]^+$	$[M+Na]^+$
15	$C_{16}H_{20}N_2O$	256.34			279.15
16	$C_{24}H_{36}N_2O$	368.56			391.33
17	$C_{16}H_{20}N_2S$	272.41	272.12		
18	$C_{24}H_{36}N_2S$	384.62			407.28
19	$C_{16}H_{20}N_2O$	256.34			279.07
20	$C_{24}H_{36}N_2O$	368.56			391.62
21	$C_{16}H_{20}N_2S$	272.41		273.16	
22	$C_{24}H_{36}N_2S$	384.62			407.48
23	$C_{24}H_{36}N_2O_2$	384.55			407.55
24	$C_{40}H_{68}N_2O_2$	608.98			631.91
25	$C_{24}H_{36}N_2S_2$	416.69		417.58	
26	$C_{40}H_{68}N_2S_2$	641.11		642.18	

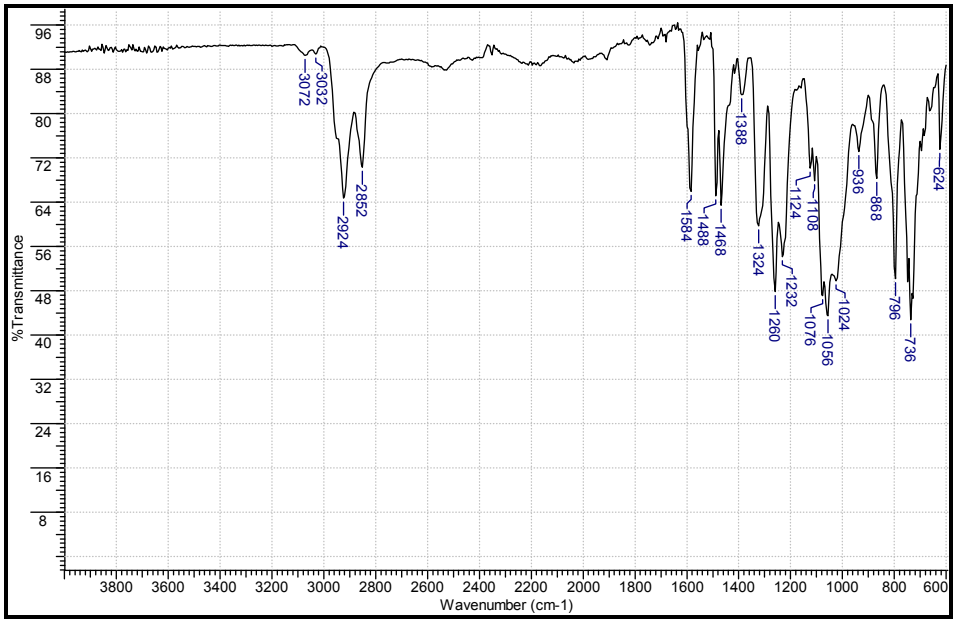
4.2.2. Ftalosiyanin Bileşiklerinin Yapı Analizi

Sentezlenen PbPc bileşiklerinin yapıları FT-IR spektrofotometresi, NMR spektrometresi, kütle spektrometresi ve UV-Vis ölçümlerinden elde edilen bilgilerle aydınlatılmıştır. Analiz sonuçları tahmin edilen yapılar ile uyumludur.

4.2.2.1. FT-IR Spektrumları

İlgili ftalonitril bileşiğinden yola çıkılarak sentezlenen ve saflaştırılan PbPc bileşiklerinin (**27**-**38**) FT-IR spektrumları 4000 and 650 cm^{-1} aralığında çinko selenit (ZnSe) kristale sahip ATR ("*attenuated total reflection*") modülü içeren FT-IR cihazında alınmıştır.

PbPc bileşiklerine ait bazı karakteristik FT-IR soğurma bandları Tablo 4.5'de verilmiştir. 3000-3100 cm^{-1} arasında aromatik C-H gerilmelerine ait ve 2850-2950 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilmelerine ait piklerin bulunması, yaklaşık 2300 cm^{-1} de karakteristik C≡N gerilmesine ait pikin ve yaklaşık 1700 cm^{-1}'de imid yapısına ait pikin bulunmaması ftalosiyanin oluşumunu desteklemektedir. Sentezlenen PbPc bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında gözlenen titreşim modları alkiltiyo ve alkiloksi gruplarının varlığı nedeniyle karışıktır. C_{ar}-O gerilmesine ait şiddetli pikler C-C-H düzlem içi eğilme titreşimleriyle birlikte 1229-1233 cm^{-1}'de görülmüştür. C_{ar}-S gerilme titreşimlerine ait bandlar daha zayıftır ve 1080-1085 cm^{-1}'de görülmüştür. Benzen halkasına ait C=C gerilme titreşimleri 1601-1606 cm^{-1}'de görülmüştür. Periferal ve nonperiferal sübstitüe PbPc bileşiklerinin FT-IR spektrumlarındaki fark ise, C_{ar}-H eğilme titreşim modlarının şiddetindeki farklılıktır. Spektrum 4.2'de **27** numaralı bileşiğe ait FT-IR spektrumu örnek olarak verilmiştir.



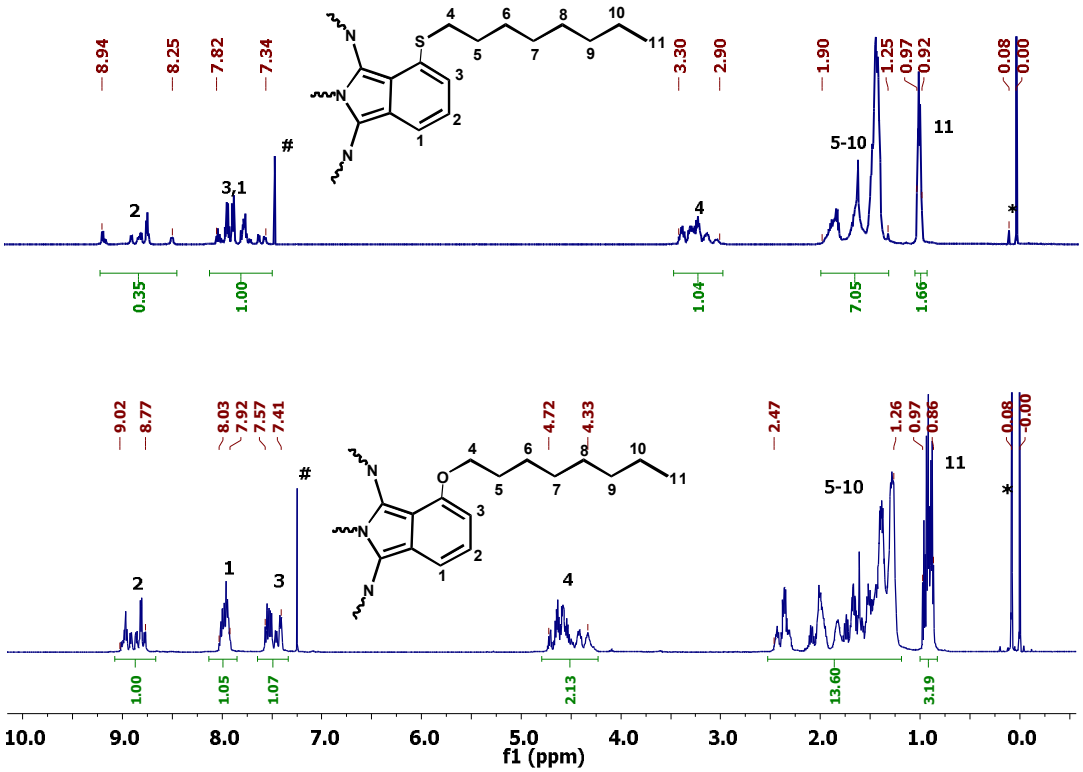
Spektrum 4.2. 27 bileşiğine ait FT-IR spektrumu.

Tablo 4.5. PbPc bileşiklerine ait tipik FT-IR soğurma bandları (cm^{-1}).

Pc	Aromatik C-H Gerilmesi	Alifatik C-H Gerilmesi	C=N Gerilmesi	Aromatik C=C Gerilmesi	C-O Gerilmesi	C-S Gerilmesi
27	3072	2924-2852	1584	1468	1260	
28	3072	2920-2852	1584	1468	1260	
29	3060	2920-2852	1588	1464		1096
30	3064	2916-2848	1588	1468		1096
31	3062	2954-2848	1601	1467	1229	
32	3060	2916-2852	1604	1468	1228	
33	3048	2962-2854	1602	1475		1073
34	3050	2954-2850	1598	1467		1079
35	3077	2952-2855	1603	1495	1262	
36	3077	2918-2844	1603	1495	1274	
37	3050	2956-2852	1592	1460		1080
38	3055	2923-2852	1591	1466		1065

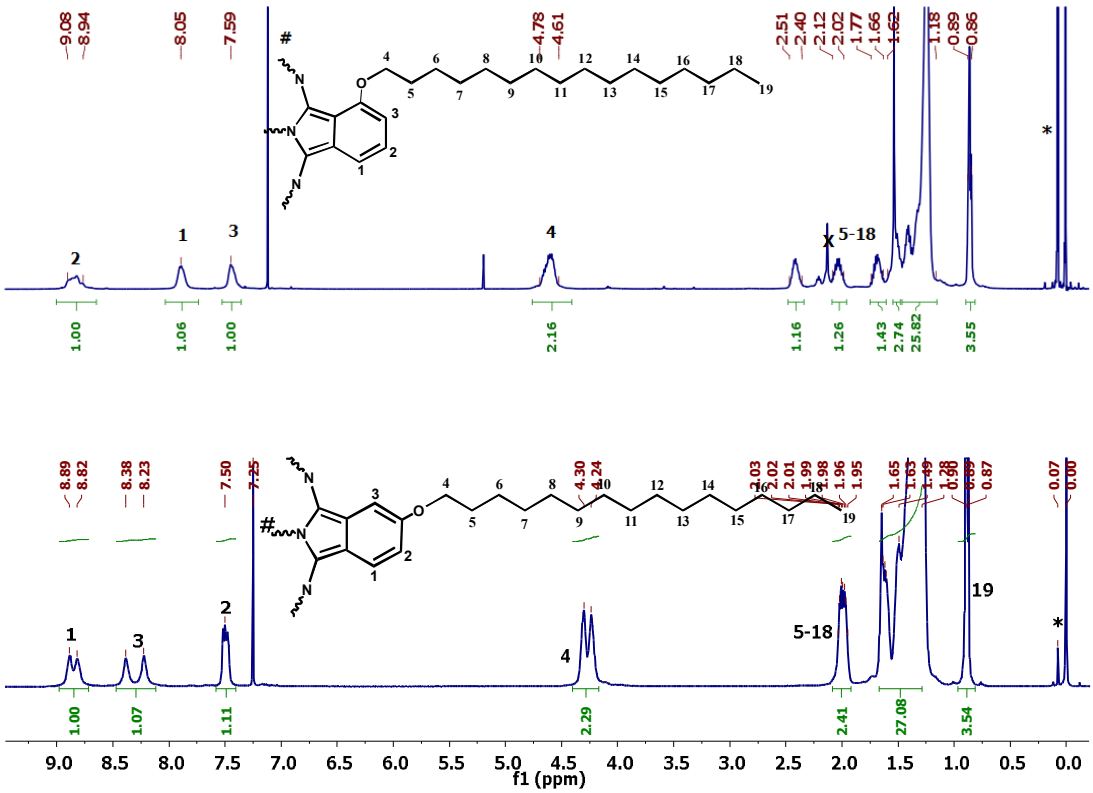
4.2.2.2. NMR Spektrumları

PbPc bileşiklerinin ^{1}H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları $CDCl_3$ içerisinde alınmış ve elde edilen spektrumlar, teorik hesaplamalar yardımıyla yorumlanmıştır. PbPc komplekslerinin ^{1}H NMR spektrumlarına göre, sübstitüentlere ait protonlar ve halka protonları beklenen bölgelerde rezonansa gelmişlerdir. Tablo 4.6'de ilgili PbPc bileşiklerine ait protonların kimyasal kayma değerleri, yarılmaları ve integrallerinin kaç protona karşılık geldiği, Tablo 4.7'de ise ilgili PbPc bileşiklerine ait karbonların kimyasal kayma değerleri ppm cinsinden verilmiştir. Heteroatom etkisinin incelenebilmesi için Spektrum 4.3'de **27** ve **29** numaraları bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumları, pozisyon etkisinin incelenebilmesi için Spektrum 4.4'de **28** ve **32** numaraları bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumları, sübstitüsyon sayısının etkisinin incelenebilmesi için ise Spektrum 4.5'de **31** ve **35** numaraları bileşiklerin ^{1}H NMR spektrumları bir arada gösterilmiştir.



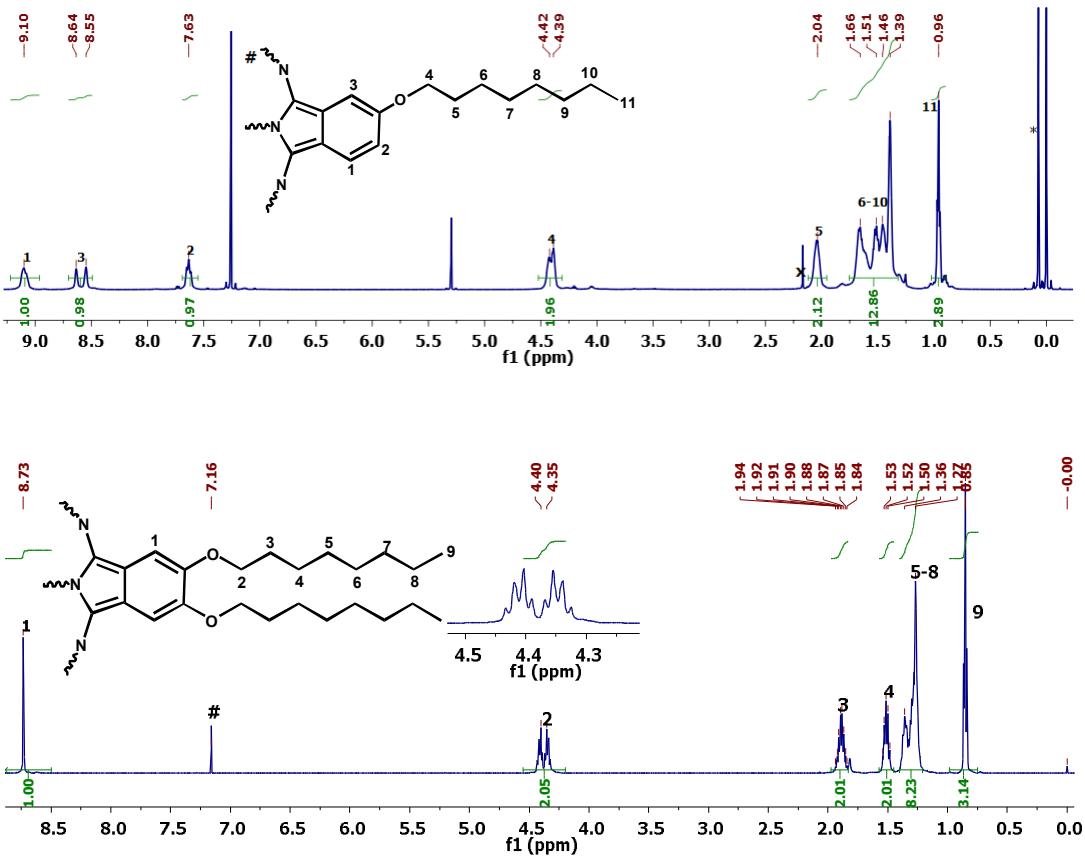
*Silikon yağı, #Kloroform

Spektrum 4.3. 27 ve **29** bileşiklerine ait ^{1}H NMR spektrumları.



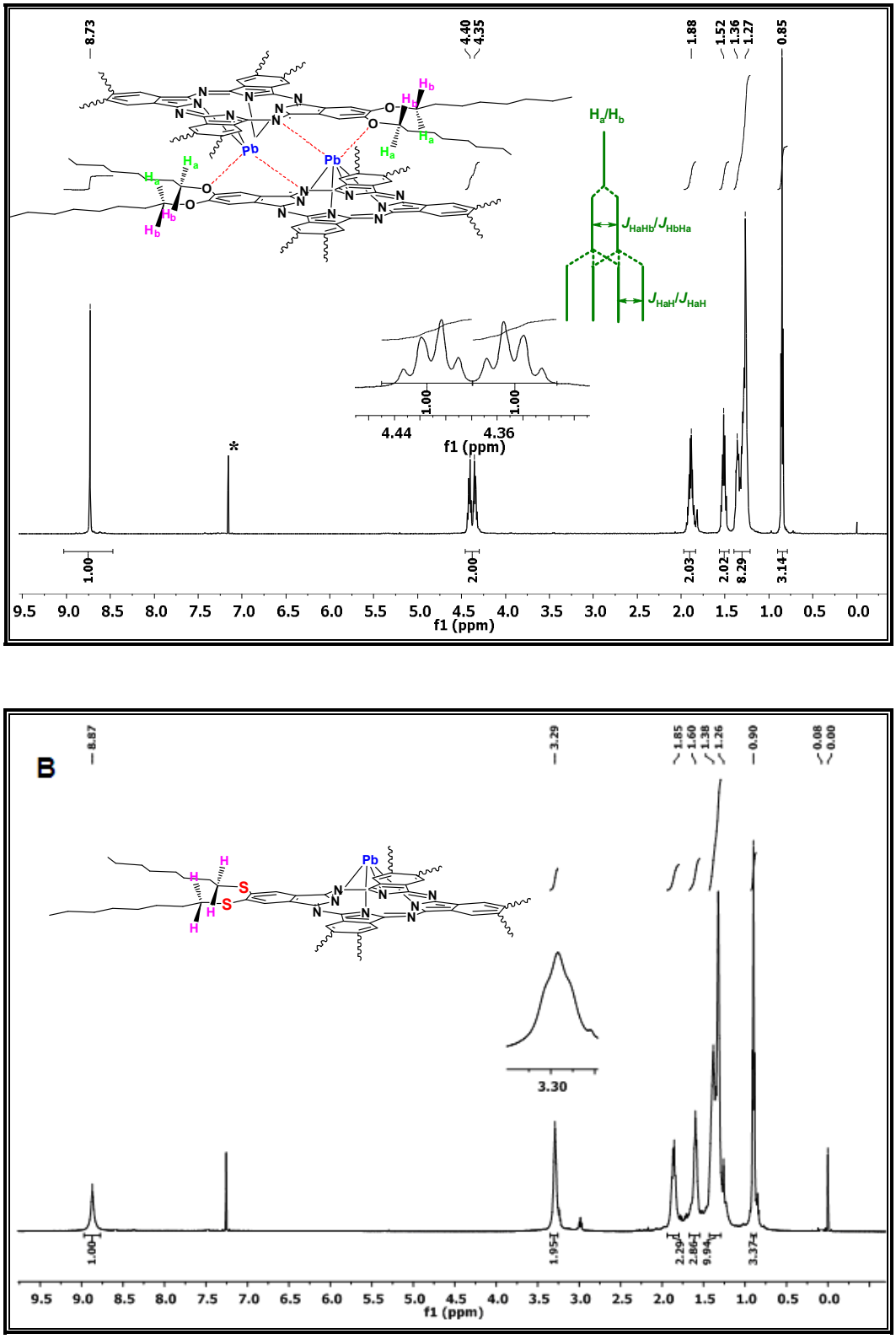
*Silikon yağı, #Kloroform

Spektrum 4.4. 28 ve **32** bileşiklerine ait ^{1}H NMR spektrumları.



*Silikon yağı, #Kloroform

Spektrum 4.5. 31 ve **35** bileşiklerine ait ^{1}H NMR spektrumları.



Spektrum 4.6. 35 (A) ve **37** (B) bileşiklerine ait ^{1}H NMR spektrumları.

Spektrum 4.6'da **35** ve **37** numaralı bileşiklere ait ^{1}H NMR spektrumları verilmiştir. Halka protonlarına ait protonlar tekli pik olarak **35** için 8.73 ppm'de, **36** için 8.79 ppm'de, **37** için 8.87 ppm'de ve **38** için 8.99 ppm'de her biri 8 aromatik protona karşılık gelecek şekilde rezonansa gelmişlerdir. SCH_2 protonlarına ait sinyaller **37** için 3.27 ppm'de ve **38** için 3.37 ppm'de üçlü pik olarak gözlenirken, OCH_2 protonları oksijen atomunun elektronegatifliği nedeniyle daha yüksek alana kaymış ve üçlü pik yerine **35** için 4.33-4.43 ppm, **36** için 4.41-4.54 ppm ararsında 1:1 oranında ikili pikin dörtlüsü olarak gözlenmiştir. Bu durum, OCH_2 protonlarının literatürde sandviç ftalosiyaninlerde gözlendiği gibi eşdeğer olmadıklarını göstermektedir. (H_a, H_b, Spektrum 4.6) [170]. Pb atomunun geniş iyonik yarıçapı nedeniyle ftalosiyanin halkasının merkez kavitesine tamamen yerleşemediği ve ftalosiyanin düzleminin dışında kalması nedeniyle C_4 simetrili nonplanar yapıya neden olduğu bilinmektedir [49]. Bu durum Pb(II) porfirin komplekslerinde de görülmektedir [171]. Ayrıca PbPc komplekslerinin tek kristal XRD analizlerinde ftalosiyaninler arasında "*pseudo-double decker*" supramoleküler yapısının oluşmasını sağlayan aza koordinasyonu da literatürde belirtilmektedir [45, 49, 78].

Çözelti ortamındaki moleküler etkileşimlerin "*pseudo-double decker*" yapıya benzer bir dimerleşmeye yol açabileceği ve protonların iki ftalosiyanin düzleminin arasında ve dışında kalmalarına göre farklanabileceği düşünülmektedir. Ancak, OR sübstitüe bileşiklerin aksine SR sübstitüe türevlerde SCH_2 protonları eşdeğerdir ve SR sübstitüe bu türevlerin ^{1}H NMR spektrumlarında ikili pikin dörtlüsü yerine üçlü pik gözlenmiştir. Bu durum, kükürt atomunun (105 pm) oksijen atomuna göre (66 pm) daha büyük olması sonucu çözeltideki moleküler etkileşmeyi sınırlandırdığı ve böylece dimerleşmeyi önlediği şeklinde yorumlanabilir.

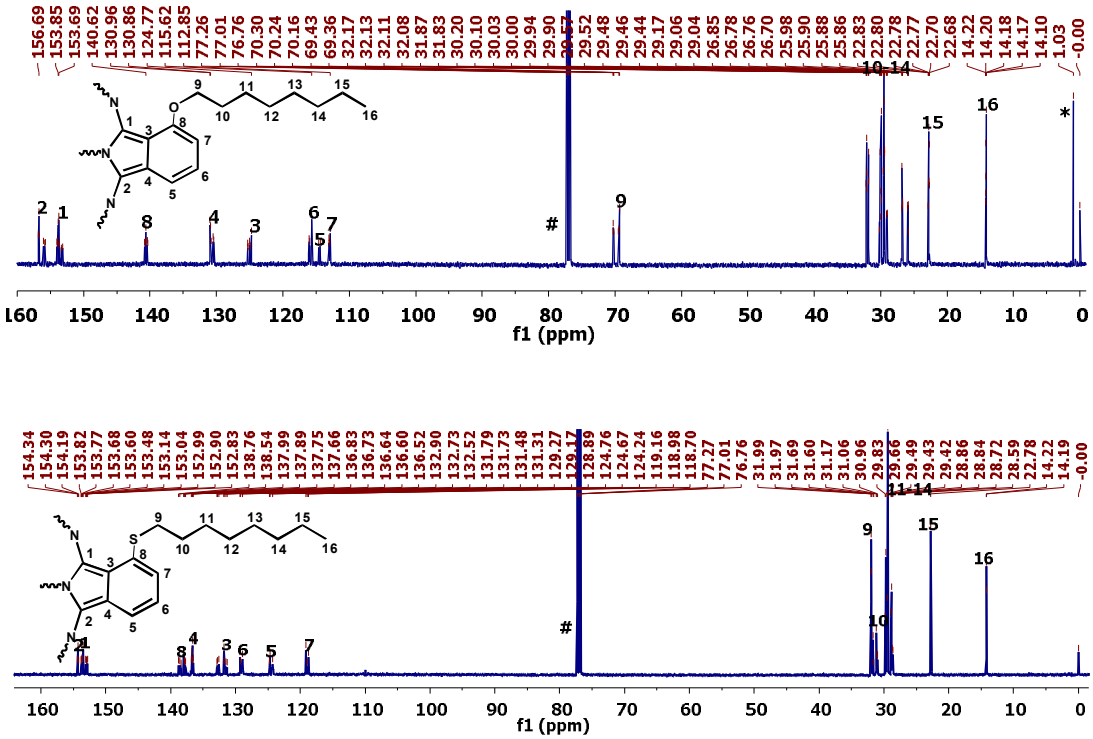
Bunu yanı sıra, metil protonlarına ait sinyaller üçlü pik olarak **35** için 0.85 ppm'de, **36** için 0.80 ppm'de, **37** için 0.90 ppm'de ve **38** için 0.89 ppm'de, her biri 24 protona karşılık gelecek şekilde gözlenmiştir.

Tablo 4.6. PbPc bileşiklerine ait ^{1}H NMR kimyasal kayma değerleri, ppm (m: çoklu pik, t: üçlü pik, s: tekli pik, d: ikili pik).

Pc	CH_3	CH_2	OCH_2	SCH_2	CH_{ar}
27	0.92 m 12H	1.28-2.43 b 48H	4.63 m 8H		7.55 m 4H
					7.96 m 4H
					8.77 m 4H
28	0.87 m 12H	1.26 m 72H	4.67 m 8H		7.59 m 4H
		1.43 m 8H			8.04 m 4H
		1.71 m 16H			8.99 m 4H
		2.06 m 8H			
		2.46 m 8H			
29	0.96 t 12H	1.38-1.89 m 48H		3.32 t 8H	7.84 m 8H
					8.79 m 4H
30	0.88 m 12H	1.28 m 96H		3.21 m 8H	7.75 m 8H
		1.61 m 8H			8.76 m 4H
		1.86 m 8H			
31	0.96 t 12H	1.39-1.65 m 32H	4.44 t 8H		7.63 t 4H
		1.66 m 8H			8.54 d 4H
		2.03 m 8H			9.09 m 4H
32	0.89 t 12H	1.29 m 96H,	4.30 m 8H		7.52 t 4H
		1.65 m 8H			8.39 d 4H
		2.01 m 8H			8.89 d 4H
33	0.90 t 12H	1.34-1.62 m 32H		3.32 t 8H	7.92 d 4H
		1.63 m 8H			8.95 m 8H
		1.92 m 8H			
34	0.91 t 12H	1.29-1.61 m 96H		3.27 t 32H	7.80 d 4H
		1.64 m 16H			8.69 m 8H
		1.92 m 10H			
35	0.85 t 24H	1.27 m 64H	4.40 m 16H		8.73 s 8H
		1.52 m 16H			
		1.88 m 16H			
36	0.80 t 24H	1.19 m 192H	4.45 m 16H		8.80 s 8H
		1.60 m 16H			
		1.20 m 16H			
37	0.90 t 24H	1.33-1.60 m 80H		3.29 t 16H	8.87 s 8H
		1.86 m 16H			
38	0.80 t 24H	1.16-1.81 m 208H		3.31 t 32H	8.95 s 8H
		1.87 m 32H			

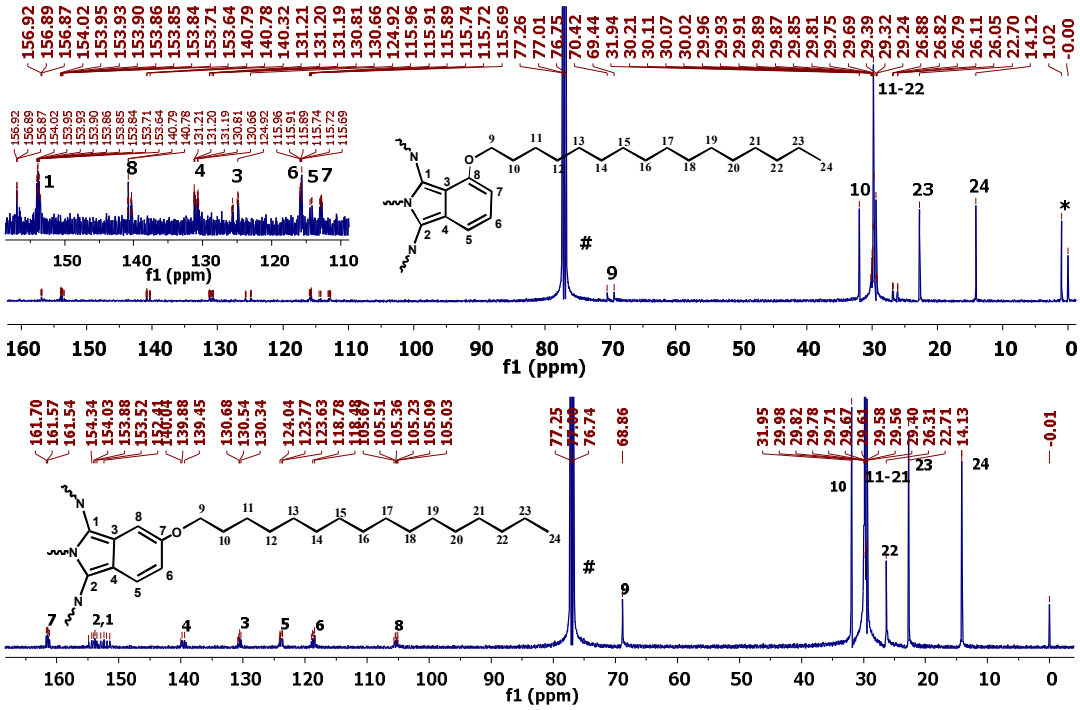
Aynı etkilerin ^{13}C NMR spektrumlarında da incelenebilmesi için Spektrum 4.7'da **27** ve **29** numaraları bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumları, Spektrum 4.8'de **28** ve **32** numaraları bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumları, Spektrum 4.9'de ise **31** ve **35** numaraları bileşiklerin ^{13}C NMR spektrumları bir arada verilmiştir.

Ayrıca PbPc komplekslerinin ^{13}C NMR spektrumlarında Pc halkasına ve alifatik zincirlere ait tüm karbon kaymalarının beklenen yapılar ile uyumlu olduğu görülmüştür.



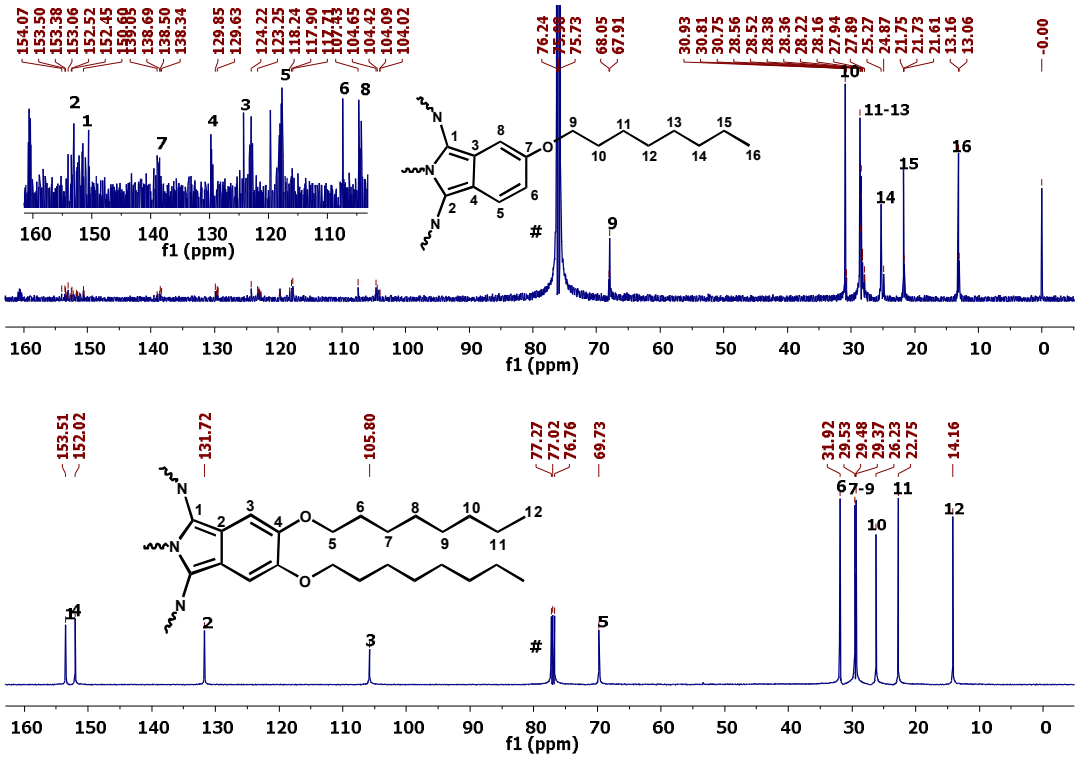
*Silikon yağı, #Kloroform

Spektrum 4.7. 27 ve **29** bileşiklerine ait ^{13}C NMR spektrumları.



*Silikon yağı, #Kloroform

Spektrum 4.8. 28 ve 32 bileşiklerine ait ^{13}C NMR spektrumları.



*Silikon yağı, #Kloroform

Spektrum 4.9. 31 ve **35** bileşiklerine ait ^{13}C NMR spektrumları.

Tablo 4.7. PbPc bileşiklerine ait ^{13}C NMR kimyasal kayma değerleri, ppm.

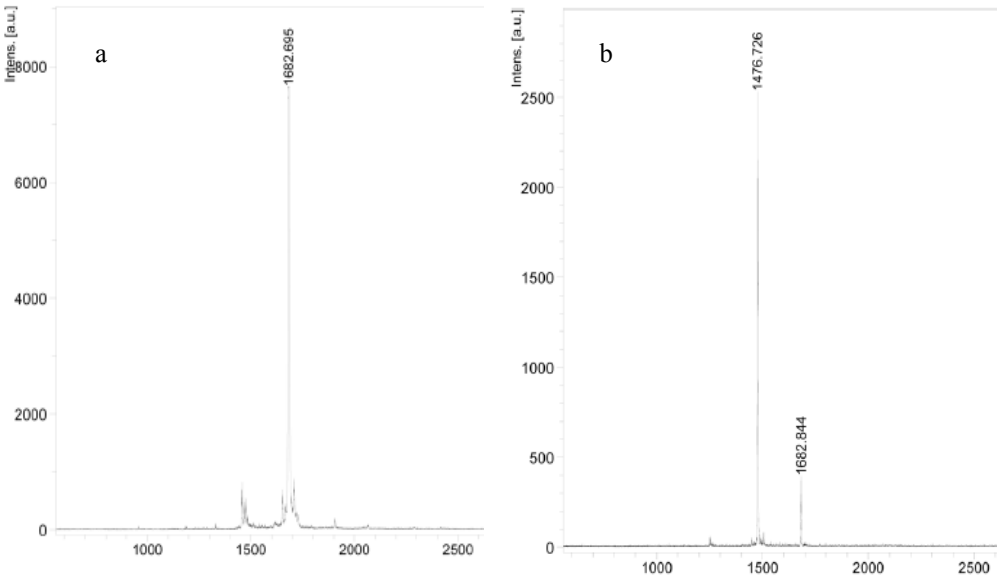
Pc	CH_3	CH_2	OCH_2	SCH_2	$C_{ar}H$	C_{ar}	C_{ar}-O	C_{ar}-S	C=N
27	14.11	22.78 25.89	69.35		112.83	124.77	140.62		153.85
		26.79 30.11			114.30	130.37			156.69
		31.84 32.10			115.65				
28	14.13	22.70 26.06	70.42		112.90	124.91	140.80		153.96
		26.87 29.39			114.22	131.20			156.90
		29.69-29.75			115.68				
		31.94							
29	14.22	22.79 28.84		31.97	119.16	131.80		138.00	153.48
		29.44 29.49			124.68	136.65			154.30
		29.66 29.84			129.27				
30	14.13	22.70 28.74		31.96	119.26	131.94		138.19	153.93
		28.84 28.92			124.34	136.80			154.40
		29.36 29.41			129.42				
		29.51 29.60							
		29.72 29.80							
		29.82 29.86							
		31.27 31.80							
31	14.17	22.76 26.29	68.92		105.67	120.73	130.72		154.08
		29.39-29.58			108.45	124.02			161.70
		31.95			118.92				
32	14.13	22.71 26.31	68.56		105.36	130.54	153.89		161.35
		29.40-29.98			118.48	139.45			161.54
		31.96			123.78				
33	14.17	22.74		33.60	120.76	134.28		140.91	153.55
		29.07-29.34			122.62	137.94			
		31.92			128.70				
		33.41							
34	13.10	21.67		32.59	119.44	133.11		139.65	151.96
		28.05-28.91			121.57	136.86			152.42
		30.91 32.38			127.62				
35	14.17	22.75 26.24	69.74		105.80	131.72	152.02		153.51
		29.38 29.48							
		29.53 31.92							
36	13.10	21.68 25.29	68.75		104.75	130.72	151.11		152.48
		28.37-28.77							
		30.93							
37	14.15	22.74 28.77		33.96	121.01	135.00		140.09	153.57
		29.32 29.40							
		29.45 31.95							
38	13.09	21.67		32.98	120.12	134.05		139.22	152.48
		28.36-28.77							
		30.91							

4.2.2.3. Kütle Spektrumları

Ftalosiyanin bileşiklerinin kütle spektrumları öncelikle 2,3-dihidroksi benzoik asit matriksi kullanılarak MALDI-TOF cihazında alınmıştır ancak elde edilen sonuçlarda ya sadece analizi yapılan PbPc bileşiklerinin metalsiz türevlerine ait molekül iyon piki ya da metalli ve metalsiz türevlerin karışımını gösteren molekül iyon pikleri gözlenmiştir. Bunun üzerine analizler matriks kullanılmadan

tekrarlanmış ve PbPc bileşiklerine ait molekül iyon pikleri elde edilmiştir. PbPc bileşiklerinin asidik karakterli 2,3-dihidroksi benzoik asit matriksi kullanıldığında kısmen ya da tamamen demetalize olduğu sonucuna varılmıştır.

28 numaralı bileşiğin matriksli ve matrikssiz koşullarda alınan kütle spektrumları Spektrum 4.10'da karşılaştımalı olarak verilmiştir. Ayrıca tüm PbPc bileşiklerine ait molekül iyon pikleri Tablo 4.8'de verilmiştir.



Spektrum 4.10. 28 bileşiğinin matrikssiz (a) ve matrıkslı (b) koşullarda kütle spektrumları.

Tablo 4.8. PbPc bileşiklerine ait molekül iyon pikleri (m/z).

No	Molekül Formülü	Molekül Ağırlığı	$[M]^+$	$[M+H]^+$	$[M+2H]^{2+}$
27	$C_{64}H_{80}N_8O_4Pb$	1232.57	1232.53		
28	$C_{96}H_{144}N_8O_4Pb$	1681.42		1682.70	
29	$C_{64}H_{80}N_8S_4Pb$	1296.83	1297.37		
30	$C_{96}H_{144}N_8S_4Pb$	1745.68	1745.86		
31	$C_{64}H_{80}N_8PbO_4$	1232.57	1232.70		
32	$C_{96}H_{144}N_8O_4Pb$	1681.42	1681.70		
33	$C_{64}H_{80}N_8PbS_4$	1296.83	1296.91		
34	$C_{96}H_{144}N_8PbS_4$	1745.68	1746.00		
35	$C_{96}H_{144}N_8O_8Pb$	1746.42	1746.69		
36	$C_{160}H_{272}N_8O_8Pb$	2643.12		2644.37	
37	$C_{96}H_{144}N_8PbS_8$	1873.94	1874.05		
38	$C_{160}H_{272}N_8PbS_8$	2771.65			2774.00

4.2.2.4. UV-Vis Spektrumları

PbPc bileşiklerinin THF içerisinde alınan elektronik absorpsiyon spektrumları incelendiğinde diğer Pc türevlerine benzer şekilde UV-Vis bölgede PbPc komplekslerine ait iki karakteristik şiddetli band görülmektedir (Soret bandı-B bandı ve Q bandı). Q band absorpsiyonu, a_{1u} simetrisine sahip en yüksek dolu molekül orbitalden (HOMO), e_g simetrisine sahip en düşük boş molekül orbitaline (LUMO) olan π-π^* geçişine karşılık gelmektedir. Periferal sübstitüe analoglarına göre nonperiferal PbPc komplekslerinin Q bandı kırmızıya kaymaktadır. Bu batokromik kayma nonperiferal Pc kompleksleri için tipik bir durumdur [172, 173].

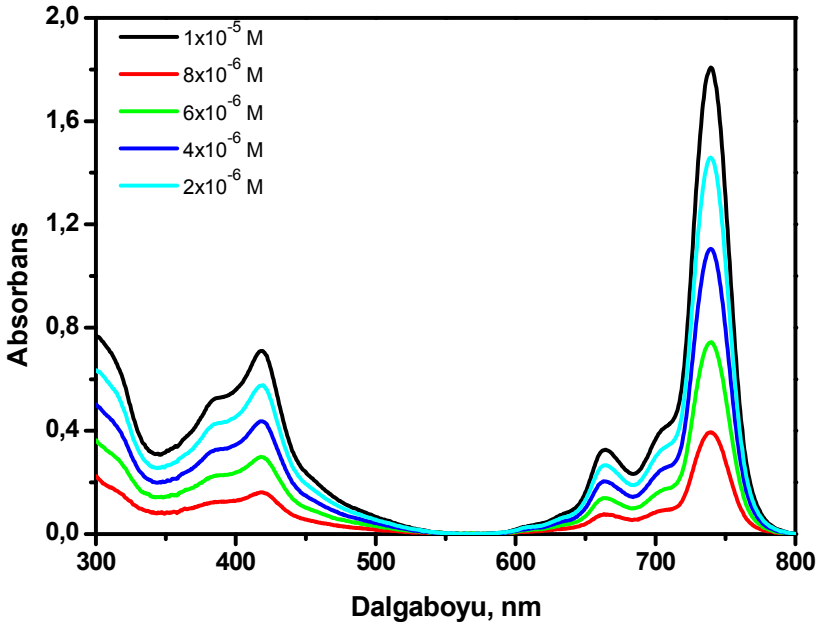
OR grupları ile karşılaştırıldığında SR gruplarının daha elektron verici doğası nedeniyle, SR sübstitüe PbPc türevleri de OR sübstitüe türevlerine göre yaklaşık 30 nm kırmızıya kaymıştır. Pc halkası üzerindeki elektron yoğunluğunun artması, HOMO-LUMO arasındaki mesafenin daralması ile sonuçlanır [174]. Bunun yanı sıra, Pb atomunun varlığı da Q bandı absorpsiyonunda planar Pc türevlerine göre ek bir kırmızıya kaymaya yol açar [107]. CuPc, NiPc, ZnPc gibi düzlemsel metalli ve metalsiz türevlerine göre PbPc bileşiklerinin Q bandında kırmızıya kayma gözlenmiştir. Örneğin, PbPc komplekslerinin THF de Q bandları CuPc analoglarına göre yaklaşık 30 nm kırmızıya kaymıştır [175]. Gözlenen bu kırmızıya kayma, PbPc komplekslerinin nonplanar yapısından kaynaklanmaktadır.

Tez kapsamında sentezlenen PbPc bileşiklerinin (**27**-**38**) THF içerisinde alınmış UV-Vis spektrumlarında gözlenen Q bandına ait maksimum dalga boyu değerleri (λ_{maks}) ve bu değerlere karşılık gelen molar ekstinksiyon katsayıları (ϵ) Tablo 4.9'da verilmiştir.

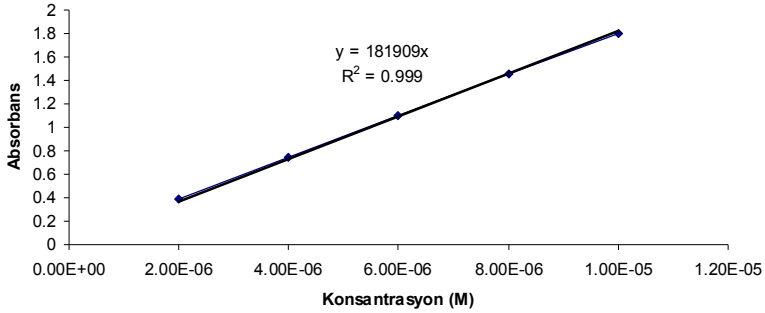
Tablo 4.9. PbPc bileşiklerinin UV-Vis spektrumunda gözlenen Q bandına ait maksimum dalga boyu (λ_{maks}) ve ekstinksiyon katsayıları (ε).

Bileşik	λ_{maks}, nm	ε ($Lmol^{-1}cm^{-1}$)10^4	log ε
27	733	15.85	5.20
28	734	15.96	5.20
29	743	16.22	5.21
30	744	12.46	5.10
31	707	8.71	4.94
32	712	8.26	4.92
33	721	9.55	4.98
34	723	15.98	5.20
35	707	20.52	5.31
36	708	13.68	5.14
37	740	18.19	5.26
38	740	16.84	5.23

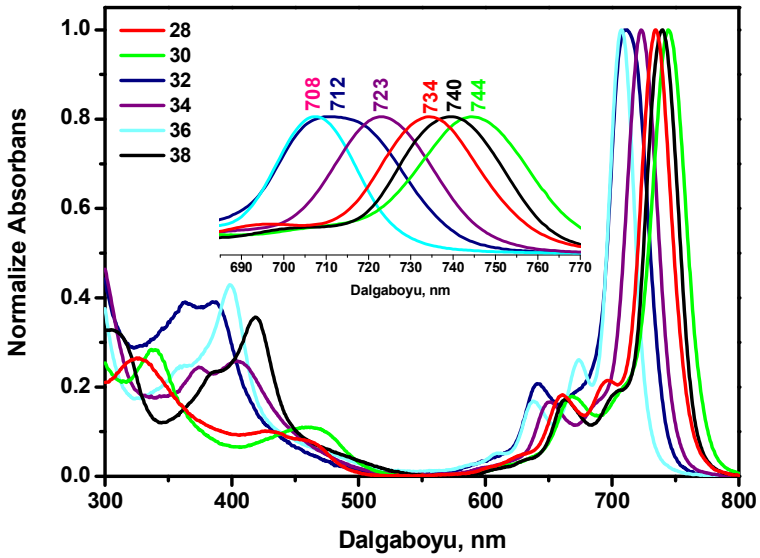
THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis ölçümlerinden elde edilen veriler kullanılarak maksimum absorpsiyon için absorbans-konsantrasyon grafiği çizildiğinde, sentezlenen tüm PbPc bileşikleri (**27**-**38**) için konsantrasyon artışı ile absorpsiyon artışının doğrusal olduğu ve bu konsantrasyon aralığında Lambert-Beer Yasasına uyduğu görülmüştür. **37** numaralı bileşiğinin THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda alınan UV-Vis spektrumu (Spektrum 4.11) ve 740 nm'deki maksimum absorpsiyonu için absorbans-konsantrasyon grafiği (Şekil 4.3) aşağıda örnek olarak gösterilmiştir.



Spektrum 4.11. 37 bileşiğine ait THF içerisinde farklı konsantrasyonlarda ($1x10^{-5}$-$2x10^{-6}$ M) alınan UV-Vis spektrumu.



Şekil 4.3. 37 bileşiğine ait absorbans-konsantrasyon grafiği (λ_{maks}=740nm)



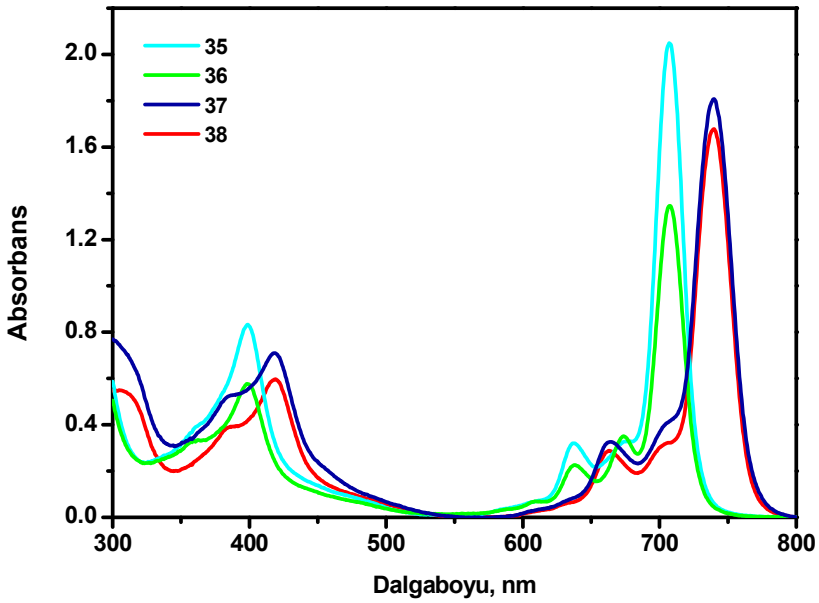
Spektrum 4.12. 28, **30**, **32**, **34**, **36** ve **38** bileşiklerine ait THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumları (absorbans değerleri normalize değerlerdir).

Sübstitüent pozisyonu, sübstitüent sayısı ve sübstitüentlerin sahip olduğu heteroatom türüne göre UV-Vis spektrumunda gözlenen Q bandındaki değişimin incelenebilmesi için Spektrum 4.12'de **28**, **30**, **32**, **34**, **36** ve **38** numaralı bileşiklerin THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumları birarada verilmiştir. Karşılaştırmanın daha kolay yapılabilmesi için normalize absorpsiyon değerleri kullanılmıştır.

Nonperiferal tetra sübstitüe bileşiklerin (**27-30**) Q bandı, periferal tetra sübstitüe türevlerine (**31-34**) göre yaklaşık 22 nm kırmızıya kaymıştır. Gözlenen bu tipik spektral kayma, nonperiferal pozisyonda HOMO yu oluşturan atomik orbitallerin lineer kombinasyonunun periferal pozisyona göre daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır [172,173,176,177]. Sonuç olarak HOMO seviyesi nonperiferal pozisyonda periferal pozisyona göre daha yüksektir. Bu durum HOMO-LUMO arasındaki enerjinin daha küçük olmasına yol açar ve absorpsiyon spektrumunda kırmızıya kayma gözlenir.

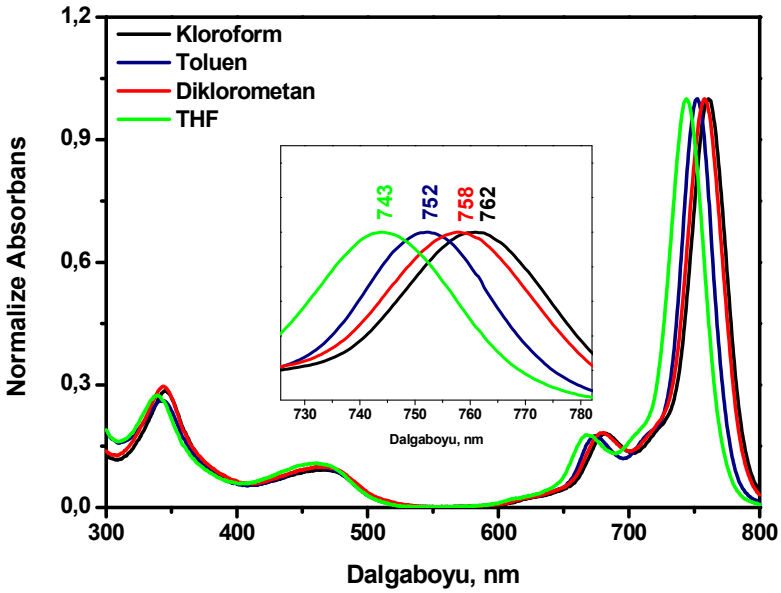
Alkiltiyo sübstitüe bileşiklerin (**29**, **30**, **33**, **34**, **37**, **38**) Q bandı, alkoksi sübstitüe türevlerine (**27**, **28**, **31**, **32**, **35**, **36**) göre yaklaşık 10 nm kırmızıya kaymıştır. Oksijen atomuna göre daha elektron verici olan kükürt atomu, ftalosiyanin halkasının elektron yoğunluğunun artmasını sağlar ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki boşluk daralır. Bu durum, absorpsiyon spektrumunda kırmızıya

kayma olarak sonuçlanır [174]. Ayrıca sübsitüsyon sayısının artmasına bağlı olarak, tetra sübstitüe alkiltiyo türevlere göre okta sübstitüe türevlerinin Q bandının yaklaşık 17 nm kırmızıya kaydığı gözlenmiştir.



Spektrum 4.13. 35-38 bileşiklerine ait THF içerisinde alınan UV-Vis spektrumları ($1x10^{-5}$ M).

Alkil zincirinin uzunluğunun değiştirilmesinin Q bandının dalga boyunda herhangi kayda değer bir değişiklik yapmadığı görülmüştür. Ancak, Spektrum 4.13'de örnek olarak verildiği üzere uzun alkil zincirli sübstitüentlere sahip bileşiklerin (**36-38**) Q bandı absorpsiyonunun kısa alkil zincirli türevlerine (**35-37**) göre daha düşük olduğu görülmektedir. Uzun alkil zincirli bileşiklerde, kısa alkil zincirlilere göre absorpsiyon yapacak kromofor grupların oranının azalması nedeniyle ekstinksiyon katsayıları düşmüştür (Tablo 4.9) .



Spektrum 4.14. 29 bileşiğinin farklı çözücülerde alınan UV-Vis spektrumları (absorbans değerleri normalize değerlerdir).

UV-Vis spektrumuna çözücünün etkisinin incelenebilmesi için, **29** bileşiğinin kloroform, toluen, diklorometan ve THF içerisinde UV-Vis spektrumları alınmıştır (Spektrum 4.14). Q bandı için en yüksek kırmızıya kayma değeri kloroformda görülmüştür. Bu durum kısmen (toluen dışında) çözücülerin kırılma indisleri ile açıklanabilir. Absorpsiyon spektrumunda gözlenen kırmızıya kaymanın kullanılan çözücülerin kırılma indislerinin bir fonksiyonu olduğu bilinmektedir [178]. Büyük kırılma indisine sahip olan çözücü daha yüksek kırmızıya kaymaya neden olmuştur. (Kırılma indisleri: THF 1.4072, diklorometan 1.4241, Kloroform 1.4458, toluen 1.4969)

4.3. Sıvı Kristal Özelliklerin İncelenmesi

Sentezi ve karakterizasyonu tamamlanan bileşiklerin bozunma sıcaklıkları termogravimetrik analiz (TGA), sıvı kristal özellikleri ise POM, DSC ve XRD yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

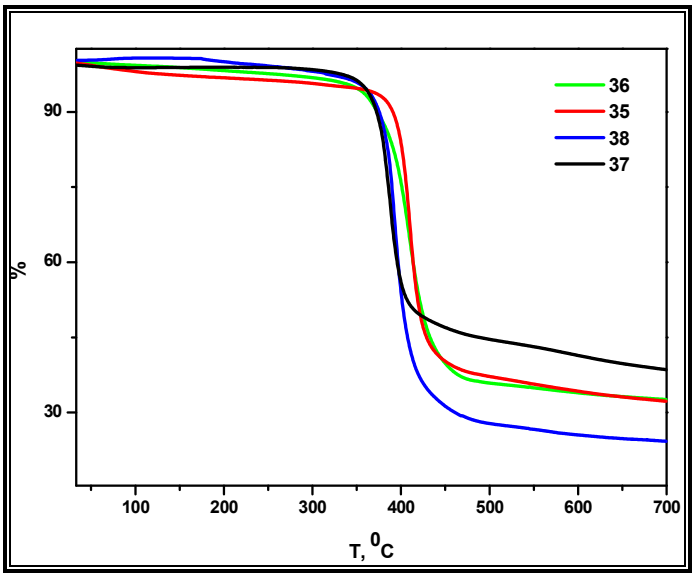
4.3.1. TGA Ölçümleri

Sıvı kristal özellikler incelenmeden önce bileşiklerin bozunma sıcaklıklarının belirlenmesi için numuneler inert atmosfer altında 10°C/dk hızla 700°C'ye kadar ısıtılarak TGA ölçümleri yapılmıştır ve tüm bileşiklerde tek basamaklı zincir bozulmasına karşılık gelen bir ağırlık azalması gözlenmiştir. Tablo 4.10'da PbPc bileşiklerinin bozunmaya başladıkları sıcaklıklar ve ana bozunma sıcaklıkları verilmiştir. Okta sübstitüe PbPc bileşiklerinin, tetra sübstitüe PbPc bileşiklerine göre daha kararlı olduğu görülmektedir. Ana bozunma sıcaklıklarında zincir uzunluğuna bağlı kaydadeğer bir değişiklik gözlenmemiştir.

Tablo 4.10. PbPc bileşiklerine ait bozulma sıcaklıkları (°C).

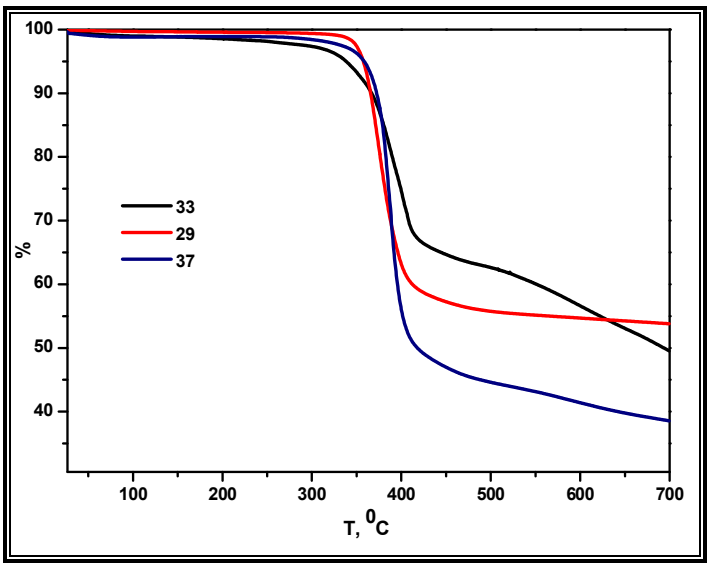
Bileşik	Bozulma başlangıç sıcaklığı	Ana bozulma sıcaklığı
27	280	377
28	200	395
29	280	374
30	270	385
31	200	424
32	350	433
33	230	399
34	250	405
35	300	410
36	300	410
37	300	389
38	300	393

TGA sonuçlarına göre, O heteroatomu içeren bileşiklerin termal kararlılığının S heteroatomu içeren türevlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Spektrum 4.15'de farklı heteroatomlara sahip okta sübstitüe PbPc bileşiklerinin termogramları karşılaştırmalı olarak birarada verilmiştir.



Spektrum 4.15. 35, **36**, **37** ve **38** bileşiklerine ait TGA spektrumları.

Ayrıca nonperiferal pozisyonda sübstitüe olmuş bileşiklerin termal kararlılıklarının periferal türevleriyle karşılaştırıldığında daha düşük olduğu belirlenmiştir. Spektrum 4.16'de bileşiklerin termal kararlılıkları üzerine pozisyon etkisini gösteren karşılaştırmalı termogramları görülmektedir.



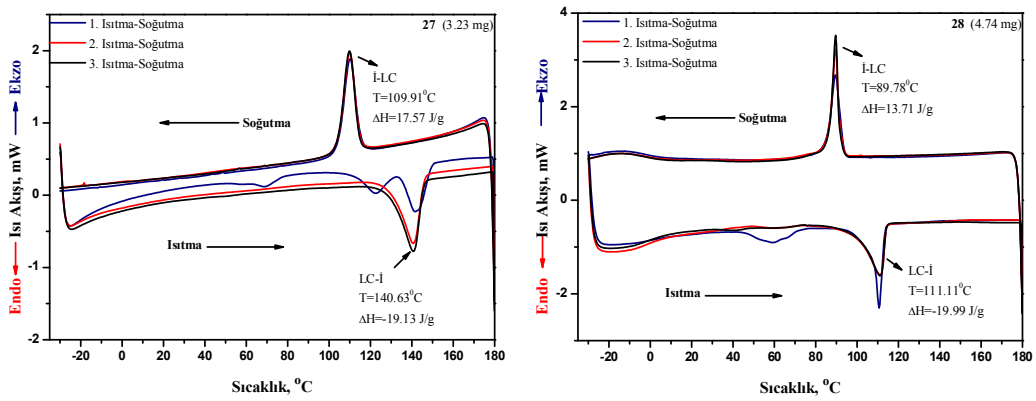
Spektrum 4.16. 29, **33**, **37** bileşiklerine ait TGA spektrumları.

4.3.2. DSC Ölçümleri

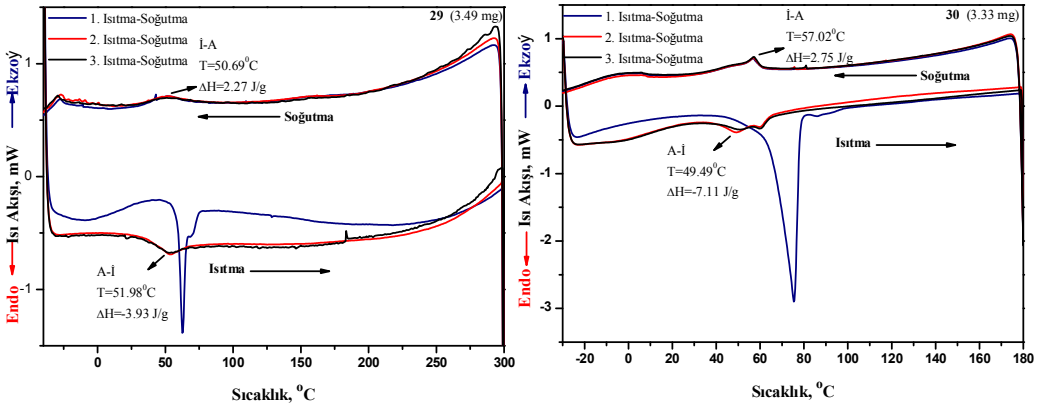
PbPc bileşiklerinin (**27-38**) 10°C/dk ısıtma ve soğutma hızı ile üç tekrarlı setler halinde DSC spektrumları alınmış, gözlenen sıcaklık geçişleri ve bu geçişlere karşılık gelen entalpi değişim ΔH (J/g) değerleri Spektrum 4.17-Spektrum 4.22'de verilmiştir. Spektrum üzerinde verilen değerler ikinci ısıtma-soğutma döngüsüne aittir.

Tetra nonperiferal alkoksi sübstitüe ftalosiyaninlerin (**27**, **28**) DSC spektrumları (Spektrum 4.17) incelendiğinde, **27** bileşiği için ilk ısıtmada 69°C ve 123°C de gözlenen polimorfik yapının ikinci ve üçüncü ısıtmalarda ortadan kalktığı görülmüştür. **27** ve **28** bileşiklerinin berraklaşma sıcaklıkları sırasıyla 140.63°C ve 111.11°C olarak bulunmuştur. Buna göre, uzun alkil zinciri içeren bileşiklerin sıvı kristal-izotrop sıvı geçiş sıcaklıkları kısa alkil zincirli türevlerinden daha düşüktür. Bu bileşiklerin soğutulmaları sırasında kristal geçişleri gözlenmemiştir ancak **28** numaralı hekzadesil zincirli bileşik için yaklaşık -30°C ile 0°C arasında gözlenen oldukça geniş band maddenin camsı geçişine karşılık gelebilir. Kristallenmenin olmayışı bu maddelerin izomer karışımları olmalarından kaynaklanabilir Bu durum sıvı kristal fazın soğutma sırasında bozulmadan kalmasına yani donmasına ("*frozen-in"*) sebep olur [179].

Tetra nonperiferal alkiltiyo sübstitüe ftalosiyaninlerin (**29**, **30**) DSC spektrumları (Spektrum 4.18) incelendiğinde ise, her iki maddenin ilk ısıtmalarında görülen pik kristal-izotrop sıvı geçişine aittir. Ancak madde soğutulduğunda kristallenme gözlenememiş, maddenin viskozitesi artarak madde amorf katı halini almıştır. İkinci ısıtmada sırasıyla 51.98°C ve 49.49°C görülen geçişler amorf katı-izotrop sıvı geçişleridir. Sıcaklık değerlerinden de görüleceği gibi zincir uzunluğunun bu geçişlere kaydadeğer bir etkisi yoktur. Ancak kükürt heteroatomuna sahip bileşiklerin izotrop hale geçiş sıcaklıklarının oksijen heteroatomuna sahip bileşiklere göre oldukça düşük olduğu görülmektedir.



Spektrum 4.17. 27 ve **28** bileşiklerine ait DSC spektrumları.

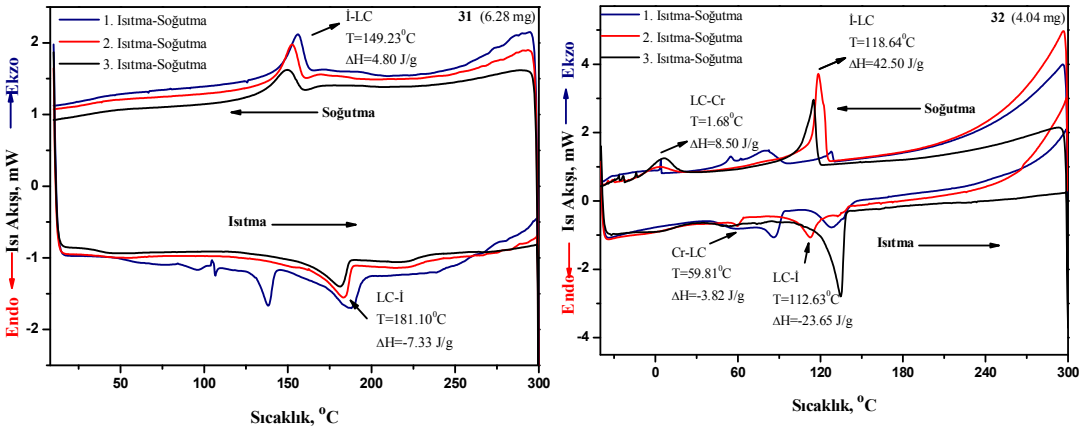


Spektrum 4.18. 29 ve **30** bileşiklerine ait DSC spektrumları.

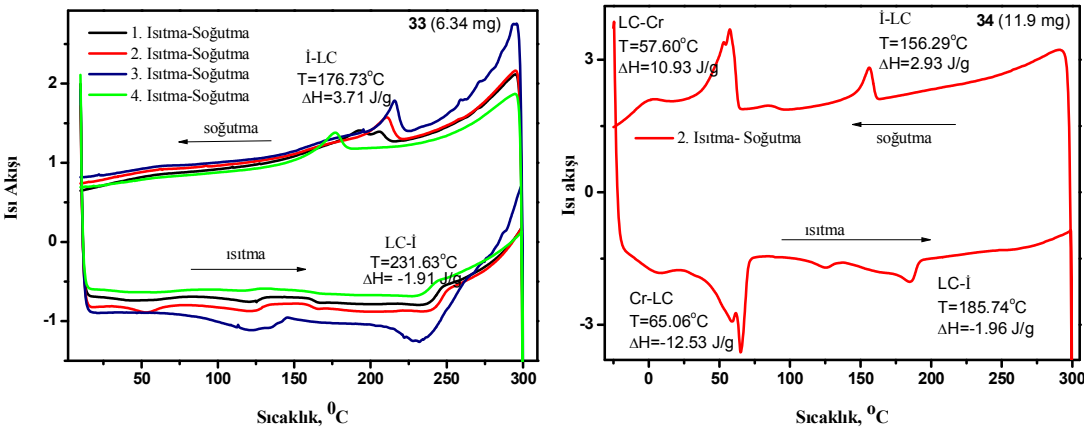
Tetra periferal alkoksi sübstitüe ftalosiyaninlerin (**31**,**32**) DSC spektrumları (Spektrum 4.19) incelendiğinde, **31** bileşiği için ilk ısıtmada 138°C de gözlenen kristal-sıvı kristal geçişinin ikinci ve üçüncü ısıtmalarda ortadan kalktığı görülmüştür. Soğutma sırasında da bu bileşik için kristal geçişi gözlenmemiştir. Bu durumda nonperiferal türevine benzer şekilde sıvı kristal fazın soğutma sırasında bozulmadan kaldığı söylenebilir. **31** ve **32** bileşiklerinin berraklaşma sıcaklıkları sırasıyla 181.10°C ve 112.63°C olarak bulunmuştur. Zincir uzunluğu artışının berraklaşma sıcaklığını düşürücü etkisi bu türevler için de gözlenmiştir. Diğer tetra sübstitüe alkoksi türevlerinin aksine **32** bileşiğinde her üç ısıtma ve soğutma döngüsünde de kristal-sıvı kristal ve sıvı kristal-kristal faz geçişleri gözlenmiştir. ^{1}H NMR analizine göre **32** bileşiğinin tek izomer olarak elde edilmesi bu farklılığı açıklayabilir. Aynı zamanda **32** bileşiğinin başlangıç bozulma sıcaklığının (350°C)

diğer tetra türevlerine göre oldukça yüksek olması da tek izomer olarak elde edildiğini doğrular niteliktedir.

Tetra periferal alkiltiyo sübstitüe ftalosiyaninlerin (**33**, **34**) DSC spektrumları (Spektrum 4.20) incelendiğinde, **33** bileşiği için ilk ısıtmada 121°C de gözlenen kristal-sıvı kristal geçişinin devam eden ısıtmalarda küçüldüğü ve tamamen ortadan kalktığı görülmüştür. Soğutma sırasında bu bileşik için de kristal geçişi gözlenmemiştir. Bu durumda alkoksi türevine benzer şekilde sıvı kristal fazın soğutma sırasında bozulmadan kaldığı söylenebilir. Hekzadesil zincirine sahip uzun zincirli **34** bileşiğinde ise ısıtma da 65.06°C'de kristal-sıvı kristal geçişi, soğutmada 57.60°C'de ise sıvı kristal-kristal geçişi gözlenmiştir. **33** ve **34** bileşiklerinin berraklaşma sıcaklıkları sırasıyla 231.63°C ve 185.74°C olarak bulunmuştur. Buna göre periferal alkiltiyo sübstitüe bileşiklerin berraklaşma sıcaklıklarının nonperiferal serinin aksine, periferal alkoksi türevlerine göre daha yüksek olduğu görülmektedir.

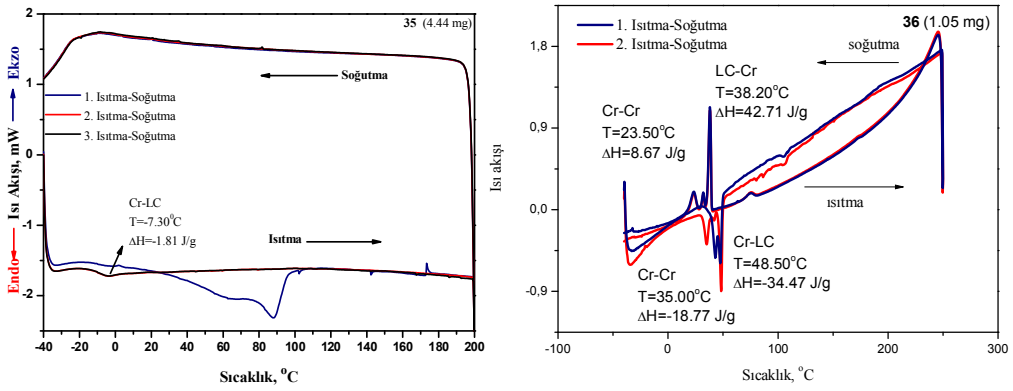


Spektrum 4.19. 31 ve **32** bileşiklerine ait DSC spektrumları.

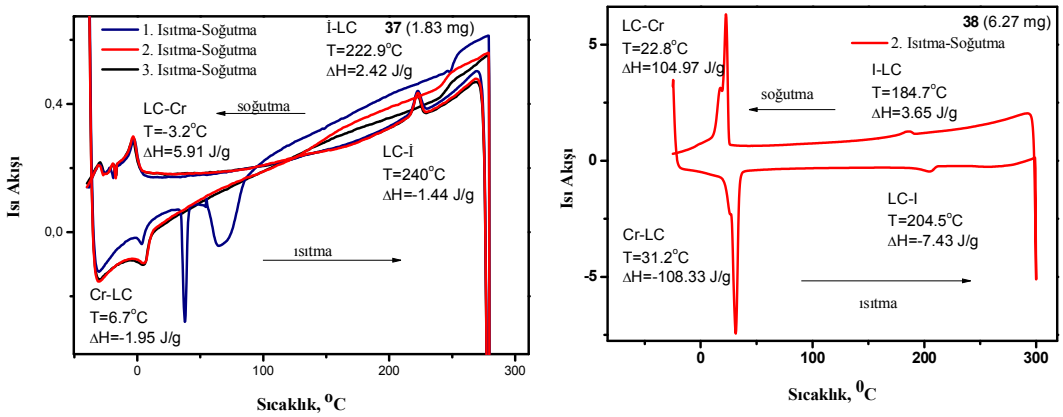


Spektrum 4.20. 33 ve **34** bileşiklerine ait DSC spektrumları.

Okta alkoksi sübstitüe ftalosiyaninlerin (**35**,**36**) DSC spektrumları (Spektrum 4.21) incelendiğinde, **36** bileşiği için ilk ısıtmada 40-100°C arasında gözlenen oldukça geniş kristal-sıvı kristal geçişinin ikinci ve üçüncü ısıtmalarda ortadan kalkmış ve kristal-sıvı kristal geçişi -3.70°C'de küçük bir band olarak gözlenmiştir. Maddenin berraklaşma sıcaklığı polarize optik mikroskopta bozunma ile birlikte yaklaşık 300°C'de gözlenmiştir. **36** bileşiğinin berraklaşma noktası da aynı şekilde DSC spektrumunda gözlenememiş polarize optik mikroskopta 190°C olarak belirlenmiştir. **37** ve **38** numaralı alkiltiyo türevlerin DSC spektrumlarında (Spektrum 4.22) gözlenen değerlere göre bu bileşikler oda sıcaklığında sıvı kristal faz göstermektedirler. **37** ve **38** bileşiklerinin berraklaşma sıcaklıkları sırasıyla 240°C ve 204°C olarak bulunmuştur.



Spektrum 4.21. 35 ve **36** bileşiklerine ait DSC spektrumları.



Spektrum 4.22. 37 ve **38** bileşiklerine ait DSC spektrumları.

Hem okta alkiltiyo sübstitüe bileşiklerde hem de okta alkoksi sübstitüe bileşiklerde zincir uzunluğunun artmasıyla berraklaşma sıcaklığının düştüğü görülmektedir. Kısa zincirli türevler arasında alkoksi türevlerin berraklaşma

sıcaklığı, alkiltiyo türevlerin berraklaşma sıcaklığından yüksek iken, uzun zincirli türevlerde ters etki gözlenmiştir.

Pb iyonu sterik olarak yüzyüze kolumnar yapıyı destabilize etmekte; yüzyüz kolumnar yapının kararlılığını düşürmektedir. Bu nedenle hem kristal-mezofaz hem de mezofaz-izotropik geçiş sıcaklıklarını oldukça ciddi bir şekilde düşürmektedir [24]. Okta sübstitüe PbPc bileşiklerinin berraklaşma noktaları, metalsiz ve CuPc, ZnPc ve NiPc gibi diğer düzlemsel metalli analoglarına göre daha düşük sıcaklıklarda gözlenmiştir [167,175,179-182]. Hatta literatüre göre, okta alkil zincirlerine sahip metalsiz, CuPc, ZnPc ve NiPc bileşiklerinin berraklaşma sıcaklıkları gözlenememiş, bu bileşiklerin berraklaşma noktalarına ulaşamadan bozundukları belirtilmiştir [180].

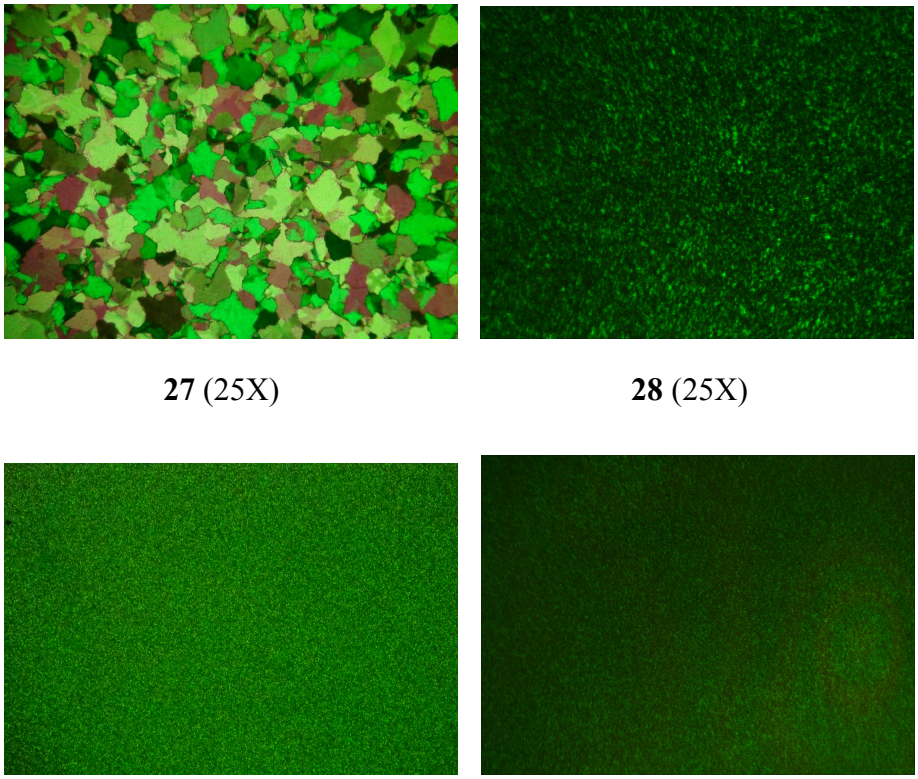
4.3.3. Polarize Optik Mikroskop İncelemeleri

Polarize optik mikroskopta yapılan incelemeler ve DSC spektrumu verileri bir arada değerlendirilerek bileşiklerin faz geçiş sıcaklıkları belirlenmelidir. Bu amaçla, iki cam arasına alınan ftalosiyanin bileşikleri sıcaklık kontrolü olan bir plaka üzerine alınarak POM altında faz geçişleri gözlenmiştir. Optik tekstürler, Linkam TMS93 ısıtma tablası ve Linkam LNP sıcaklık kontrolü modülleri bulunan Leitz Wetzler Orthoplan-pol polarize optik mikroskopta gözlenmiştir.

Ftalosiyanin bileşiklerinin termotropik faz geçişleri POM altında incelendiğinde yaklaşık olarak DSC de verilen geçiş sıcaklıklarında faz geçişleri verdiği genellemesi yapılabilir. Bazı istisnai durumlarda polarize optik mikroskopta görülen geçişler DSC spektrumunda gözlenememiştir. Ayrıca DSC spektrumunda görülen kristal-kristal geçişlerini polarize optik mikroskopta gözlemlemek mümkün olmamıştır. **27-30** numaralı nonperiferal tetra sübstitüe bileşiklerin, 25°C'de alınan fotoğrafları Şekil 4.4'de, **31-34** numaralı periferal tetra sübstitüe bileşiklerin, 25°C'de alınan fotoğrafları Şekil 4.5'de, **35-38** numaralı periferal okta sübstitüe bileşiklerin, 25°C'de alınan fotoğrafları ise Şekil 4.6'de verilmiştir. **29** ve **30** numaralı nonperiferal alkiltiyo sübstitüe PbPc bileşikleri için en yakın objektif (50X) kullanılarak yapılan incelemelerde tekstür oluşumu gözlenememiş sadece madde soğutulduğunda viskozitelerinde artışla birlikte toz şeklinde bir yapı gözlenmiştir. **36**

bileşiğinin oda sıcaklığındaki tekstüründe görülen çatallaşmalar ise madenin DSC spektrumuna göre 38°C'de gözlenen sıvı kristal-kristal geçişinden kaynaklanmaktadır. Ancak madde oda sıcaklığına soğutulduğunda yapısını tamamen bozmamakta, sıvı kristal tekstürü hemen hemen tümüyle yapısını korumaktadır. XRD verileri bu durumu doğrular niteliktedir (Spektrum 4.23).

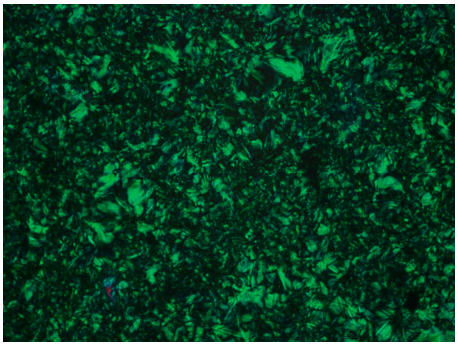
Genel olarak izomer karışımı olan tetra sübsitüte ftalosiyanin bileşikleri toz yapısında oldukça ince tekstür verirken, saf okta sübstitüe ftalosiyanin türevlerinin ise tipik hekzagonal kolumnar faza ait mozaik ya da meşe yaprağı şeklinde tekstürler verdikleri söylenebilir.



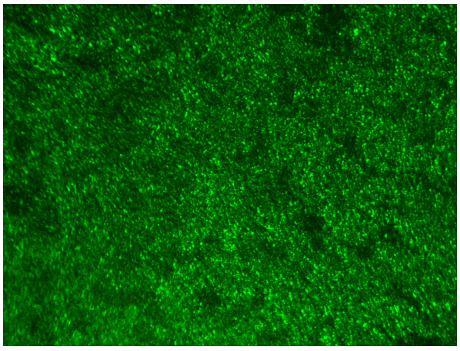
27 (25X) **28** (25X)

29 (50X) **30** (50X)

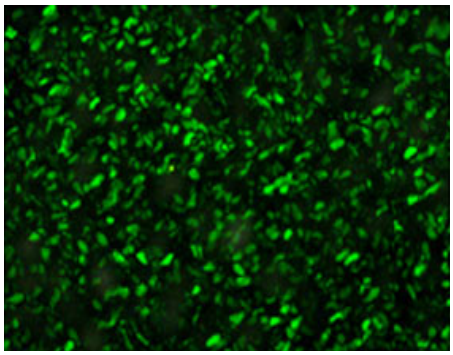
Şekil 4.4. 27, **28**, **29** ve **30** bileşiklerinin POM görüntüleri.



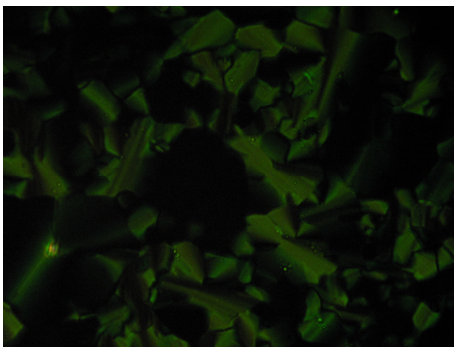
31 (25X)



32 (25 X)

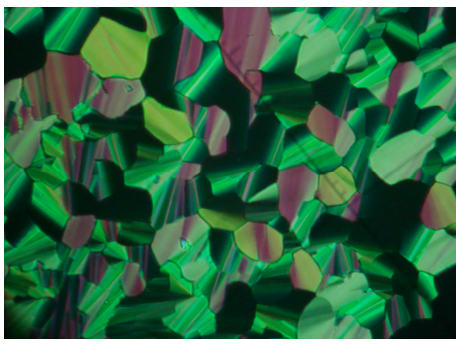


33 (25X)

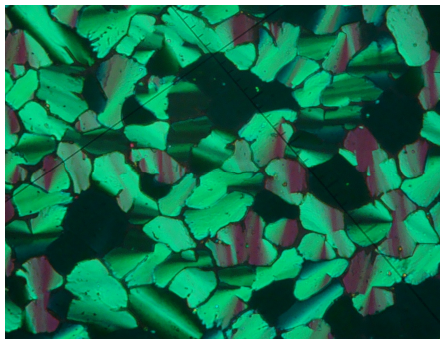


34 (25X)

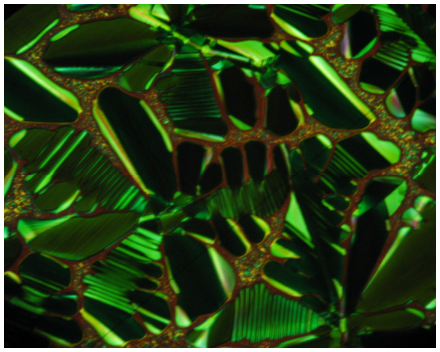
Şekil 4.5. 31, **32**, **33** ve **34** bileşiklerinin POM görüntüleri.



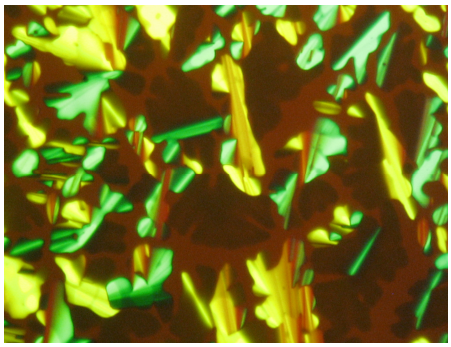
35 (40 X)



36 (40 X)



37 (40 X)



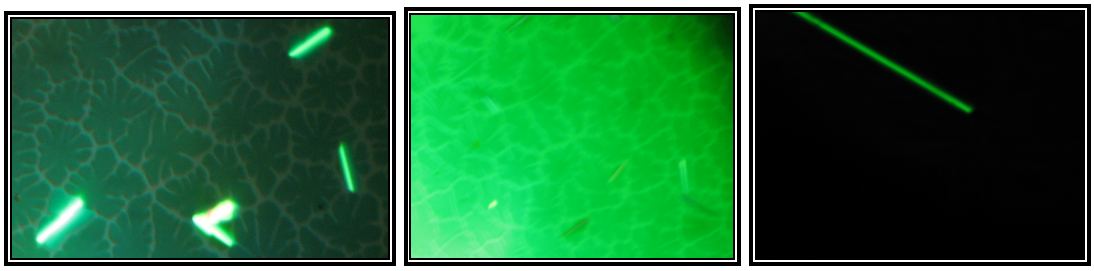
38 (40 X)

Şekil 4.6. 35, **36**, **37** ve **38** bileşiklerinin POM görüntüleri.

Bazı sıvı kristal ftalosiyanin bileşiklerinin iki cam arasında homeotropik olarak yani altlık yüzeyine dik kolonlar şeklinde düzenlenebildiği bilinmektedir [139, 183]. Bu düzenlenmenin sağlanabilmesi için madde iki cam arasına alınarak izotrop olduğu sıcaklığa kadar ısıtılır ve yavaş yavaş (5°C/dk) oda sıcaklığına soğutulur.

Diğer bir yöntem ise maddenin sıvı kristal olduğu aralıktaki bir sıcaklığa kadar ısıtılması, bir süre bu sıcaklıkta tutulması (~30 dk) ve daha sonra yavaş yavaş oda sıcaklığına soğutulmasıdır. İkinci yöntem daha çok izotrop sıvı geçiş sıcaklığı çok yüksek olan ya da bozulma sıcaklığına yakın olan maddeler için kullanılır. Genellikle homeotropik düzenlenmenin daha kalın filmlerde gerçekleştiği görülmüştür [184].

Bu amaçla **35** bileşiği iki cam arasına alınarak tamamen izotrop olana kadar ısıtılmış ve oda sıcaklığına yavaş yavaş soğutulmuştur. Soğutma sırasında yaprak şeklinde homeotropik domainlerin oluştuğu gözlenmiştir (Şekil 4.7 a,b). Çapraz polarizörler arasında incelendiğinde oluşan bu domainler büyüyerek tamamen siyah bir yüzey oluştururlar (Şekil 4.7.c). Bu siyah yüzey homeotropik düzenlenmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Bu düzenlenme oda sıcaklığında da bozulmadan kalmaktadır.



(a) **(b)** **(c)**

Şekil 4.7. 35 bileşiği için elde edilen homeotropik düzenlenme. Soğutma sürecinde homeotropik domain oluşumu (a:çapraz polarizör, b:paralel polarizör), homeotropik düzenlenme, 25°C (c:çapraz polarizör).

4.3.4. X-Işınları Kırınımı Ölçümleri

Tez kapsamında sentezlenen sıvı kristal PbPc bileşiklerinin mezofaz yapılarının belirlenebilmesi için yapılmış olan XRD ölçümlerinden elde edilen X-ışını difraktogramları Spektrum 4.23-4.25'de verilmiştir.

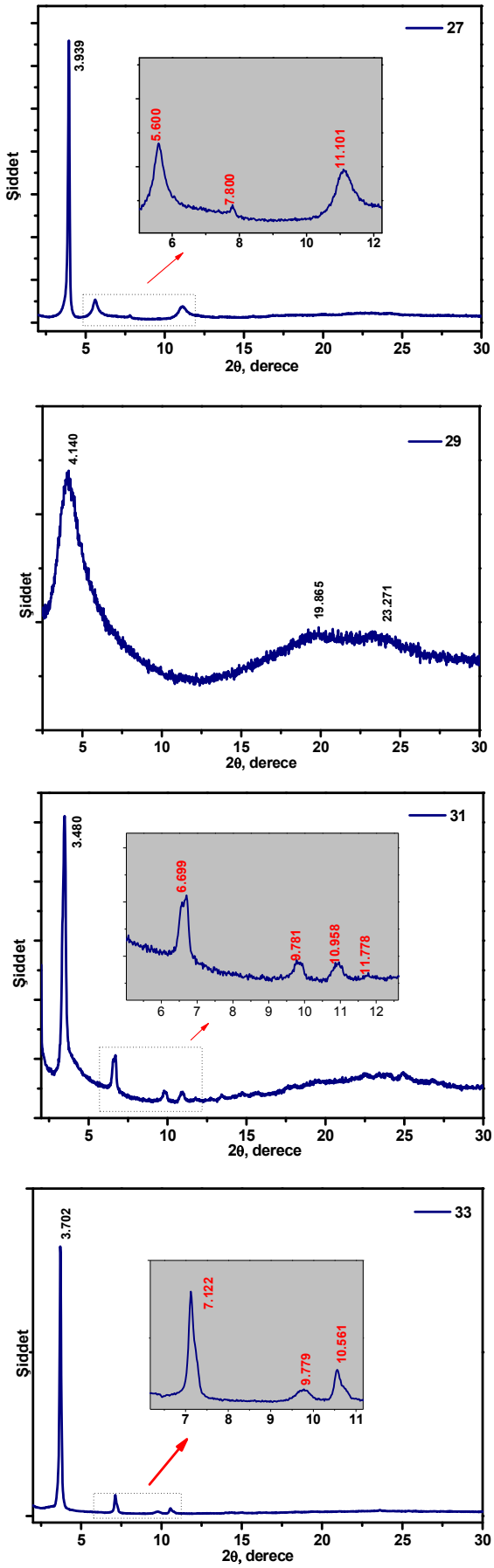
Berraklaşma sıcaklığı yüksek olan maddeler için cam altlık üzerine derişik PbPc çözeltileri damlatılıp çözücüsü uzaklaştırılarak kalın (bulk) ftalosiyanin filmleri hazırlanmıştır. Termal bozulma başlangıç sıcaklığı berraklaşma noktasına yakın olan maddeler için filmler, maddelerin sıvı kristal faz gösterdikleri sıcaklıklarda 3 saat etüvde tutulmuş oda sıcaklığına soğutularak düzenlenmeleri sağlanmıştır.

Berraklaşma noktası düşük olan maddeler ise katı ya da mumsu halde direk cam yüzeyine alınmış, izotrop oldukları sıcaklığa ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulmuştur. Hazırlanan bu filmlerin 25°C'de XRD ölçümleri yapılmıştır. Sentezlenen PbPc bileşiklerine ait XRD dataları Tablo 4.11'de verilmiştir.

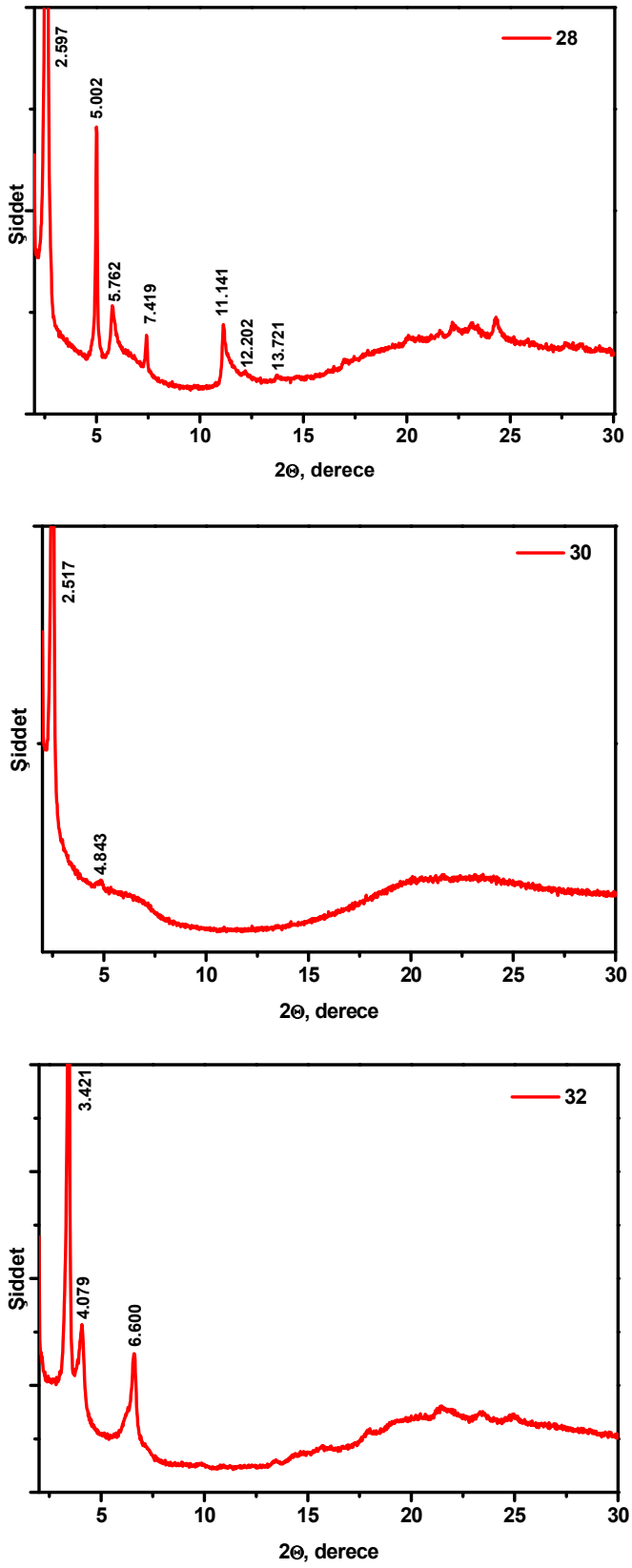
27 numaralı bileşiğin XRD spektrumda gözlenen 4 pik 1:√2:√4:√8 oranındadır ve bu durum **27** numaralı bileşiğin iki boyutlu tetragonal kafes yapısında kolonların istiflendiğini göstermektedir [185]. **29** numaralı bileşiğin XRD spektrumunda gözlenen yayvan band, bu maddenin amorf olduğunu göstermektedir.

31 ve **33** numaralı bileşiklerin XRD spektrumunda gözlenen piklerin 1:√4:√7:√9:√12 oranını sağlaması bu bileşiklerin iki boyutlu hekzagonal kolumnar halinde istiflenmiş olabileceğini göstermektedir.

28 ve **32** numaralı bileşiklerin ısıtma sonrası alınan XRD spektrumlarında 15-30° arasında görülen pik çoklukları bu PbPc filminde kristallenmenin başladığını göstermektedir. **30** numaralı bileşiğin XRD spektrumunda kristallenme gözlenmemiştir ancak mezofaz türü belirlenememiştir.



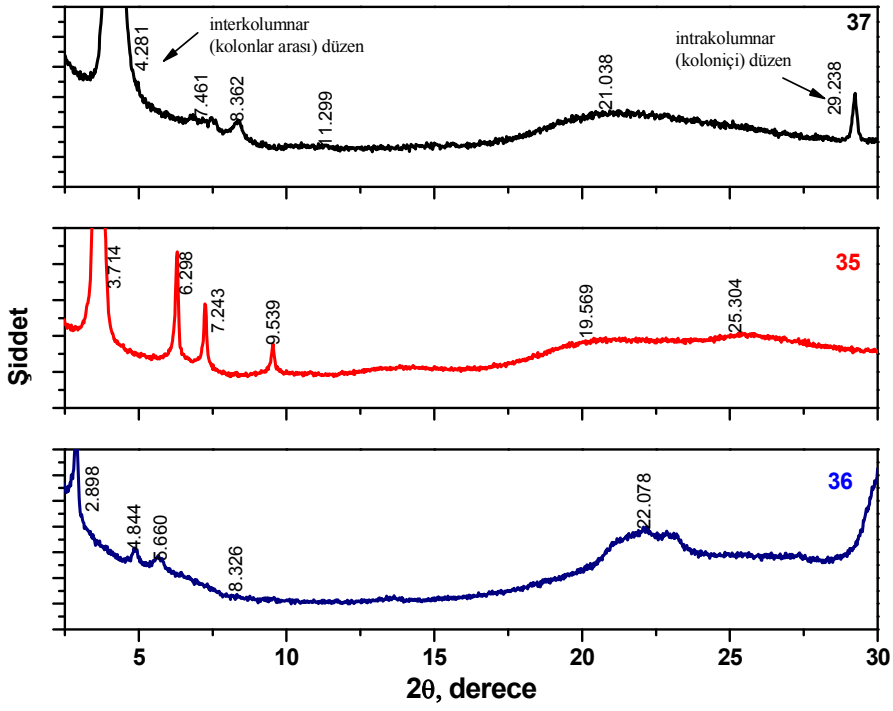
Spektrum 4.23. 27, **29**, **31** ve **33** bileşiklerinin XRD spektrumları.



Spektrum 4.24. 28, **30** ve **32** bileşiklerinin XRD spektrumları.

35, **36** ve **37** bileşiklerinin XRD spektrumlarında okta sübstitüe PbPc bileşiklerinin kolumnar mezofazlarına ait karakteristik pikler gözlenmiştir. Bu karakteristik pikler daha önce Atilla ve arkadaşları tarafından yayınlanan **38** bileşiğine ait XRD spektrumunda da görülmüştür [54]. Sentezlenen ftalosiyanin bileşiklerinin XRD spektrumlarının dar açılı bölgelerinde 1:√3:√4:√7 oranına uyan keskin pikler görülmektedir. Bu sonuçlar kolon boyunca hekzagonal düzenlenmiş disk yapısındaki moleküllerin iki boyutlu hekzagonal kafes yapısını göstermektedir.

Oktakis alkiltiyo PbPc türevlerinin daha küçük kafes parametrelerine sahip olmalarının kükürt atomlarının yüksek polarizlenebilirliklerinden kaynaklanan kükürt-kükürt (S…S) etkileşimleri ile bağlantılı olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak, kolumnar yapıdaki yapısal düzensizlik istiflenmiş alkiltiyo sübstitüe türevlerde azalacak ve bu durum moleküller arası mesafenin azalmasına neden olacaktır. Gazlarda ve çözelti ortamında S…S etkileşimi zayıf da olsa, kristal yapıda moleküllerin paketlenmesinde önemli rol oynamaktadır. Organik iletkenlerin yapılarını etkileyen en büyük kuvvetlerden biri olan S…S etkileşiminin bazı örnekleri literatürde bulunmaktadır [186-189].



Spektrum 4.25. 35, **36** ve **37** bileşiklerinin XRD spektrumları.

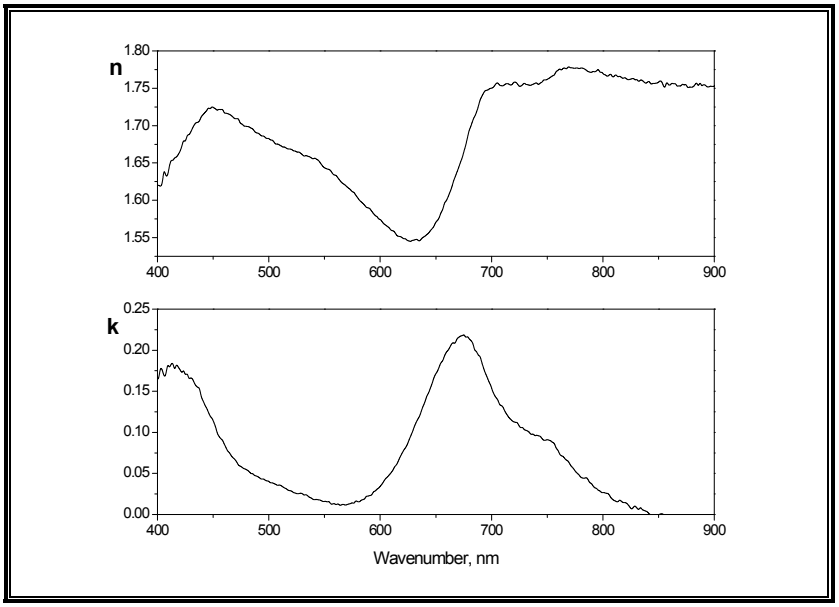
Tablo 4.11. 27, **31**, **33**, **35**, **36**, **37** ve **38** bileşiklerine ait XRD dataları.

Pc	Gözlenen d değeri (Å)	Teorik d değeri (Å)	Birim Hücre Sabiti (Å)	Oran	Miller indisleri
27	22.4	22.4	31.7 Col_t	1	(100)
	15.8	15.9		√2	(110)
	11.3	11.2		√4	(200)
	8.0	7.9		√8	(210)
31	25.4	25.4	29.3 Col_h	1	(100)
	13.1	12.7		√4	(200)
	9.1	9.5		√7	(210)
	8.1	8.4		√9	(300)
	7.5	7.3		√12	(310)
33	23.8	23.8	27.5 Col_h	1	(100)
	12.4	11.9		√4	(200)
	9.0	9.0		√7	(210)
	8.4	8.0		√9	(300)
35	23.77	23.77	27.4 Col_h	1	(100)
	14.02	13.72		√3	(110)
	12.20	11.88		√4	(200)
	9.26	8.98		√7	(210)
36	30.46	30.46	35.2 Col_h	1	(100)
	18.23	17.59		√3	(110)
	15.60	15.23		√4	(200)
	12.09	11.51		√7	(210)
37	20.63	20.63	23.8 Col_h	1	(100)
	11.84	11.91		√3	(110)
	10.57	10.31		√4	(200)
	7.78	7.80		√7	(210)
38[54]	25.97	25.97	30.02 Col_h	1	(100)
	15.01	14.99		√3	(110)
	12.97	12.98		√4	(200)
	9.85	9.81		√7	(210)

4.4. İnce Filmlerinin Karakterizasyonu

Dönel kaplama ile elde edilen okta sübstitüe PbPc türevlerinin (**35**, **36**, **37**, **38**) ince filmlerinin kalınlıkları ve optik sabitleri (n, k) spektroskopik elipsometre ile ölçülmüştür.

Bunun için silisyum altlık üzerine biriktirilen Woolan-M-2000 V^{TM} marka dönen analizörlü spektroskopik elipsometre ile ölçümler yapılmıştır. Spektroskopik elipsometre ölçümleri, PbPc filmlerinin kalınlık, kırılma indisi (n) ve ekstinksiyon katsayısı (k) değerlerinin belirlenmesi için kullanılmıştır. Levenberg-Marquardt çok değişkenli regresyon algoritması kullanılarak toplanan elipsometrik data organik film modeline yerleştirilmiştir.



Şekil 4.8. 37 bileşiğinin ince filmi için kırılma indisi ve ekstinksiyon katsayısının gelen fotonun dalgaboyu ile değişimi.

37 filminin kırılma indisi ve ekstinksiyon katsayısının gelen fotonun dalgaboyu ile değişimi Şekil 4.8 de; film kalınlığı, kırılma indisi ve ekstinksiyon katsayısı 633 nm de elipsometreden elde edilen datalar Tablo 4.12 de verilmiştir.

Tablo 4.12. 35-38 bileşiklerinin film kalınlıkları, kırılma indisleri ve ekstinksiyon katsayıları (λ=633 nm)

Pc	n	k	Film Kalınlığı, nm
35	1.50	0.15	38.40
36	1.44	0.08	40.12
37	1.55	0.12	46.66
38	1.51	0.09	47.73

PbPc filmlerinde ısıtma-soğutma sonucu moleküllerin yeniden düzenlenmesi UV-Vis spektroskopisi ile belirlenmiştir. Bu amaçla, cam altlık üzerine dönel kaplama yöntemi ile PbPc ince filmleri hazırlanmış, hazırlanan bu filmler maddelerin izotrop oldukları sıcaklığa ısıtılıp oda sıcaklığına yavaş yavaş soğutularak filmlerin düzenlenmeleri sağlanmıştır. Isıtma-soğutma uygulanmış ve uygulanmamış PbPc filmlerinin ve PbPc çözeltilerinin oda sıcaklığında alınan UV-Vis spektrumları bir arada görülmektedir (Spektrum 4.26, Spektrum 4.27**)**. Sıcaklığın etkisinin yanı sıra manyetik alanın etkisinin de belirlenmesi için manyetik alan varlığında ftalosiyanin bileşikleri ısıtılıp oda sıcaklığına soğutularak UV-Vis spektrumları alınmıştır (Spektrum 4.28).

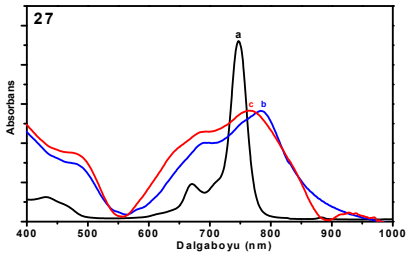
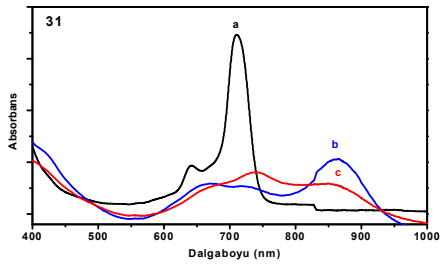
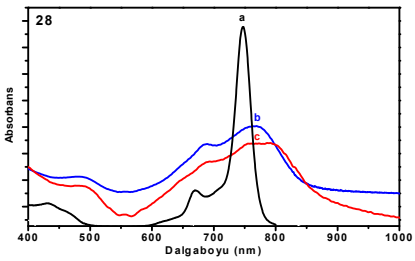
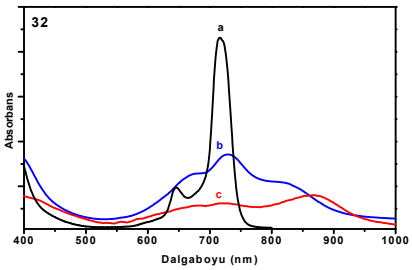
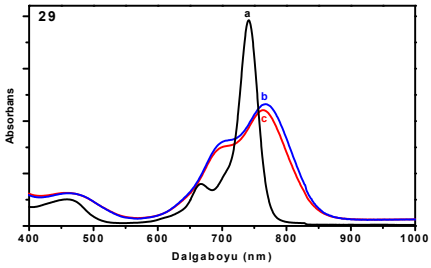
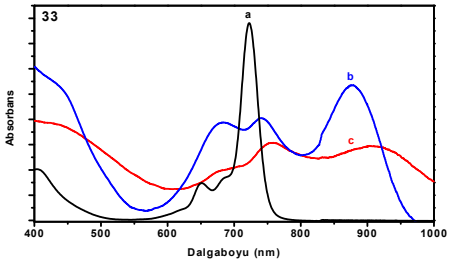
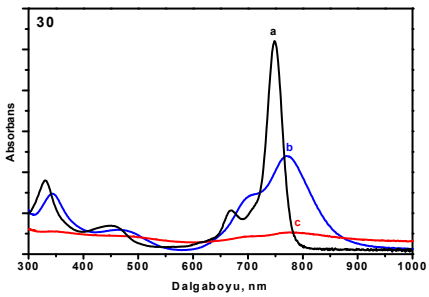
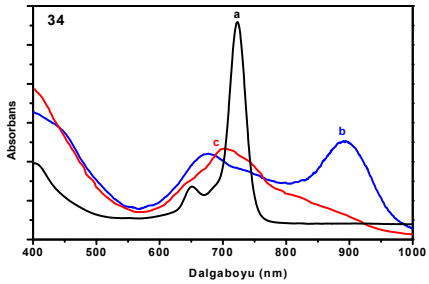
Çözelti fazı ile karşılaştırıldığında, Q bandının film fazındaki yapısı daha komplekstir. Çünkü çözelti ortamındaki agrege olmamış Pcler a_{1u}-e_g geçişine karşılık gelen güçlü tek bir band verirken, katı halde PbPc filmlerinin spektrumları eksiton eşleşme etkileri nedeniyle yayvanlaşır. Ayrıca bu etkiler band pozisyonunda kaymalara da yol açar. Film yapısında HOMO-LUMO π- π* geçişine ait optik absorpsiyon bandı Q_x ve Q_y olarak ikiye yarılır. Kristal çevresinde moleküler simetrinin azalması nedeniyle [190] bu iki band arasındaki mesafe, distorsiyon miktarı ile korelasyon içindedir. Sonuç olarak, Q bandının büyüklüğü ve pozisyonu spesifik moleküler paketlenmeye duyarlıdır.

33 numaralı bileşiğin filminin ısıtma-soğutma öncesi UV-Vis spektrumunda 683 nm ve 748 nm'de iki pik ve 860 nm'de bir omuz gözlenmiştir (Spektrum 4.26). İzotrop olduğu sıcaklığa kadar ısıtılıp oda sıcaklığına yavaşça soğutulan filmlerde ise 860 nm'de görülen omuzun şiddeti artarak 920 nm'de şiddetli bir band halini almıştır. Spektrumda gözlenen bu yapı, substitüte PbPc filmlerinin triklinik faza

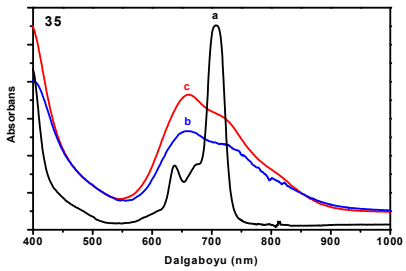
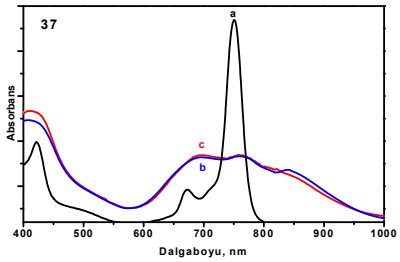
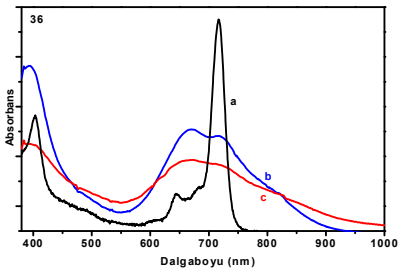
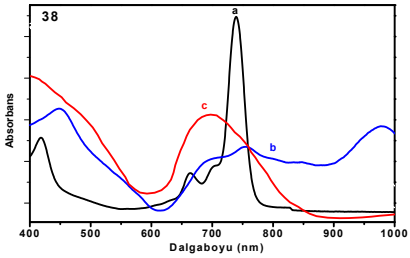
sahip spektrumlarda [191] ve PbPc gibi nonplanar olan TiOPc ve VOPc [190-192] bileşiklerinin kristal faz II yapısı için gözlenmiştir.

31 bileşiği için ısıtma öncesi 850-870 nm arasında band gözlenmezken ısıtma sonrası ortaya çıkmıştır. Nonperiferal türevlerin filmlerine ait UV-Vis spektrumları periferal türevlerine ait spektrumlarla karşılaştırıldığında oldukça farklı oldukları görülmüştür. **29** bileşiğinin spektrumunda gözlenen 763 nm'de Q bandında ait maksimum ve 700 nm'deki omuz ısıtma sonrası değişmeden kalırken **27** numaralı bileşiğin UV-Vis spektrumunda ısıtma sonrası yayvanlaşmış olduğu gözlenmektedir.

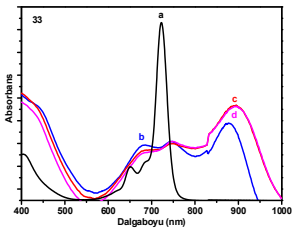
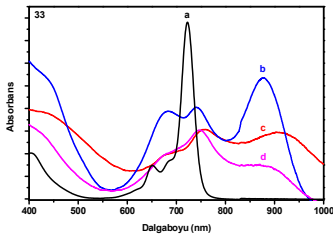
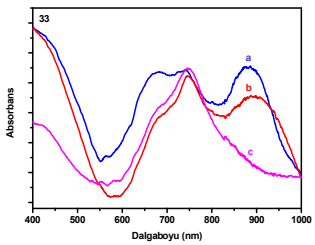
Cam altlık üzerine dönel kaplama yöntemi ile hazırlanan ve iki cam arasında eritme yöntemi ile hazırlanan filmlerin UV-Vis spektrumları alınarak bu iki farklı ince film hazırlama tekniği karşılaştırılmıştır (Spektrum 4.29). Ayrıca iki cam arasında eritme yöntemi ile hazırlanan ince filmler farklı sıcaklık rejimlerinde tekrar ısıtma soğutma yapılarak UV-Vis spektrumları alınmıştır (Spektrum 4.30, Spektrum 4.31).

R	Nonperiferal	Periferal
-OC_8H_{17}		
-$OC_{16}H_{32}$		
-SC_8H_{17}		
-$SC_{16}H_{32}$		

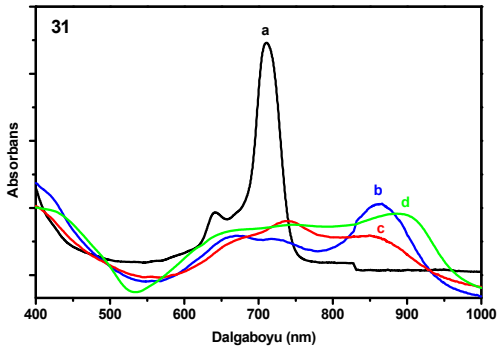
Spektrum 4.26. Nonperiferal (**27-30**) ve periferal (**31-34**) tetra sübstitüe PbPc bileşiklerinin UV-Vis spektrumları: THF çözeltisi (**a**), cam altlık üzerine hazırlanan ve ısıtma-soğutma işlemi yapılmayan film (**b**), cam altlık üzerine hazırlanan ve T°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**c**). (**27** ve **28** bileşikleri için T=150°C; **29** ve **30** bileşikleri için T=100°C; **31**, **32** ve **34** bileşikleri için T=200°C; **33** bileşiği için T=250°C.)

R	-OR	-SR
C_8H_{16}		
$C_{16}H_{32}$		

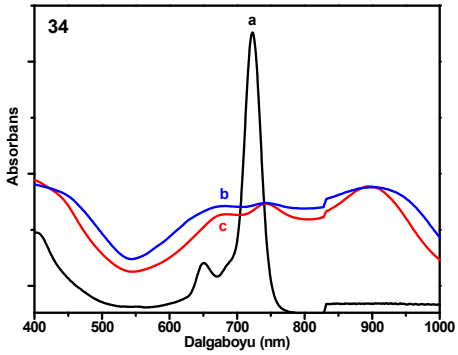
Spektrum 4.27. Periferal okta sübstitüe PbPc bileşiklerinin (**35-38**) UV-Vis spektrumları: THF çözeltisi (**a**), cam altlık üzerine hazırlanan ve ısıtma-soğutma işlemi yapılmayan film (**b**), cam altlık üzerine hazırlanan ve 250°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**c**).

Cam altlık, T=100°C	Cam altlık, T=250°C	NaCl altlık, T=250°C
		

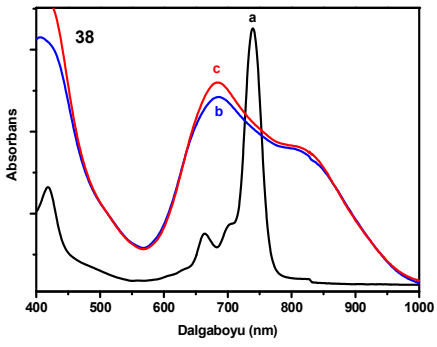
Spektrum 4.28. 33 bileşiğinin UV-Vis spektrumu: THF çözeltisi (**a**), cam ya da NaCl altlık üzerine hazırlanan ve ısıtma-soğutma işlemi yapılmayan film (**b**), cam ya da NaCl altlık üzerine hazırlanan ve T°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**c**), manyetik alan varlığında T°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**d**).



Spektrum 4.29. 31 bileşiğinin UV-Vis spektrumu: THF çözeltisi (**a**), cam altlık üzerine hazırlanan ve ısıtma-soğutma işlemi yapılmayan film (**b**), cam altlık üzerine hazırlanan ve 200°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**c**), iki cam altlık arasında eritme yöntemi ile hazırlanan film (**d**).



Spektrum 4.30. 34 bileşiğinin UV-Vis spektrumu: THF çözeltisi (**a**), iki cam altlık arasında hazırlanan ve 150°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**b**), iki cam altlık arasında hazırlanan ve 220°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**c**).

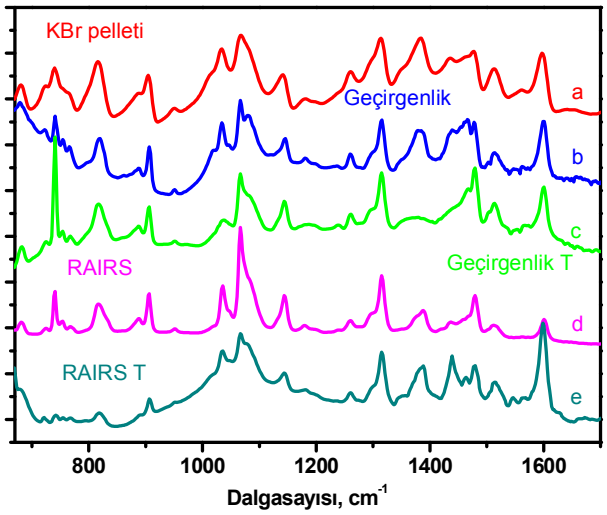


Spektrum 4.31. 38 bileşiğinin UV-Vis spektrumu: THF çözeltisi (**a**), iki cam altlık arasında hazırlanan ve 220°C ye kadar ısıtılıp oda sıcaklığına soğutulan film (**b**), iki cam altlık arasında hazırlanan ve 220°C ye kadar ısıtılıp 150°C de 1 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulan film (**c**).

FT-IR ve RAIRS teknikleri, moleküllerin altlık yüzeyine göre tercihli yöneliminin belirlenmesi için kullanılmıştır. KBr gibi IR geçirgen bir altlık üzerine hazırlanan Pc filmine dik gelen ışığın geçirgenliğini veren FT-IR spektrumunda elektrik alan vektörü altlık yüzeyine paralel geçiş momentleri ile etkileşime girer [151,152]. RAIRS tekniği ise elektrik alanın dik polarizasyonunu kullanır. Bu teknikte, yüzeye dik dinamik dipol bileşenlerine sahip titreşim modlarının şiddetleri artarken, yüzeye paralel olanların şiddeti azalır. Bu yüzey seçim kuralının bir sonucudur. Böylece bir ince filmin standard FT-IR spektrumu ile RAIRS spektrumu karşılaştırılarak moleküler yönelim ile ilgili bilgiye ulaşılabilir.

Pc ince filmleri IR analizi için uygundur. Pc makro halkasının rijit yapısı düzlem içi ve düzlem dışı geçiş dipollerinin belirlenmesini sağlar.

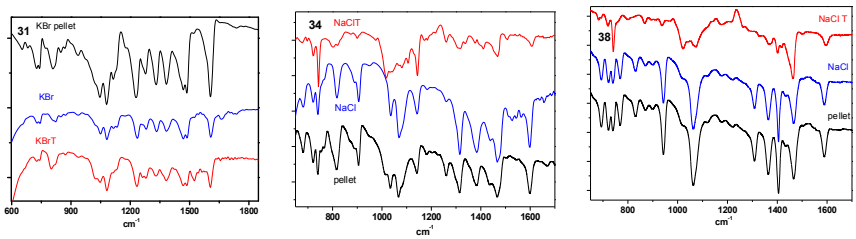
33 numaralı bileşiğe ait KBr üzerinde hazırlanmış filmin geçirgenlik spektrumu ve Au yüzeyine hazırlanmış filmin RAIRS spektrumu Spektrum 4.32'de görülmektedir. KBr pelletine ait geçirgenlik spektrumu referans olarak kullanılmıştır. PbPc filmlerinin FT-IR spektrumları Pc halkasına ve sübstitüte gruplara ait titreşim modlarının üst üste çalışmaları nedeniyle oldukça karmaşıktır. Buna rağmen bazı bandlar film yöneliminin incelenmesi için kullanılabilir. KBr pelletinde Pc molekülleri herhangi bir tercihli yönelimsel düzen olmadan rastgele dağılmışlardır (Spektrum 4.32a) ve düzlem içi ve düzlem-dışı titreşim modlarının bağıl şiddetleri tipik bir titreşimin yol açtığı dipol moment değişiminin büyüklüğünü yansıtacaktır. KBr pelletinin ve ısıtma öncesi filmlerinin FT-IR spektrumları çok benzerdir. Bu durum, altlık yüzeyindeki Pc moleküllerinin tercihli yönelimsel bir düzene sahip olmadıklarını göstermektedir. **33** bileşiğine ait ısıtma sonrası alınan FT-IR spektrumu Spektrum 4.32c'de görülmektedir. Pellet ve ısıtma sonrası **33** bileşiğine ait film FT-IR spektrumu arasındaki en belirgin fark 740 cm^{-1}'de görülen C-H'a ait düzlem dışı eğilmedir. Bu band, geçirgenlik spektrumunda oldukça şiddetli bir hal alırken, 1345 cm^{-1} ve 1435 cm^{-1}'de gözlenen düzlem içi izoindol gerilmelerine ait bandların şiddeti azalmıştır. RAIRS spektrumunda ise düzlem dışı C-H titreşim modları hemen hemen inaktiftir. Düzlem içi modların şiddetleri ise kısmen artmıştır (Spektrum 4.32e).



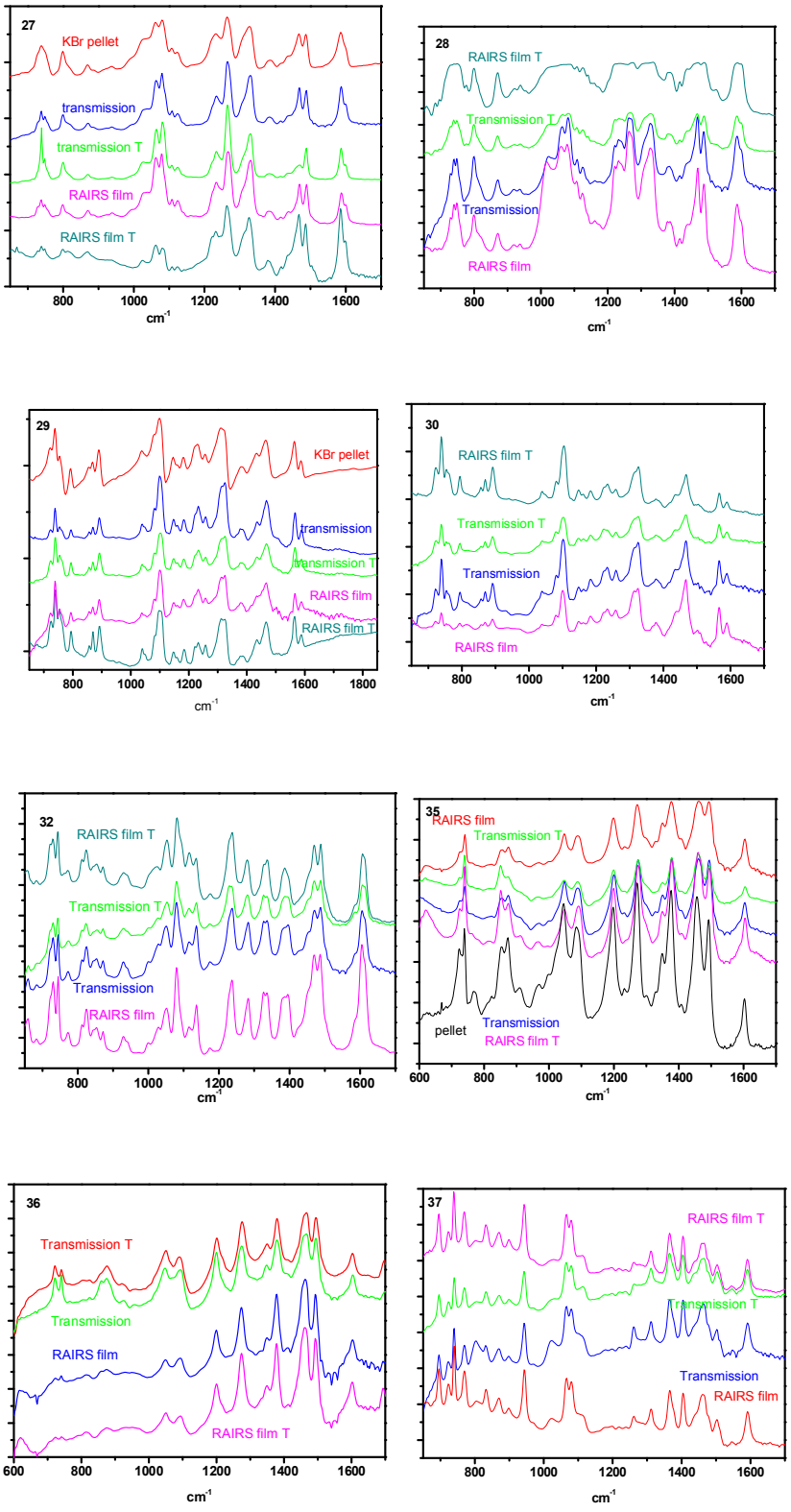
Spektrum 4.32. 33 bileşiğinin ince filmine ait ısıtma öncesi ve sonrası IR ve RAIRS spektrumları. (**a**: KBr pelleti, **b**: ısıtma öncesi KBr filmi, **c**: ısıtma sonrası KBr filmi, **d**: ısıtma öncesi Au filmi, **e**: ısıtma sonrası Au filmi.)

Düzlem dışı titreşim moduna ait bandın IR geçirgenlik spektrumunda artması, RAIRS spektrumunda sönümlenmesi açıkça Pc moleküllerinin filmde altlık yüzeyine paralel yönlendiğini gösterir.

Isıtma süreci boyunca oluşan paralel moleküler yönlenmenin oda sıcaklığına soğutulan filmde de değişmeden kaldığı sonucuna varılabilir. Moleküllerin altlık yüzeyine göre benzer yönelimleri literatürde yer alan **34**, **38** numaralı bileşikler ve diğer bazı planar metalli ftalosiyaninler için de bir altlık ve hava ara yüzeyinde gözlenmiştir [193-195]. Bu eğilim **27-32**, **35-37** numaralı PbPc bileşiklerinde gözlenmemiştir (Spektrum 4.34). Bu bileşiklerin IR gerçirgenlik spektrumları ve RAIRS spektrumları çok benzerdir. Altlık yüzeyine göre moleküllerin yönlenmesinde küçük bir anizotropi olduğu önerilebilir.



Spektrum 4.33. 31 (KBr**), 34** ve **38** (NaCl) ince filmlerinin [54] FT-IR spektrumları.



Spektrum 4.34. 27-30, **32**, **35-37** bileşiklerinin ince filmlerine ait ısıtma öncesi ve sonrası IR ve RAIRS spektrumları.

4.5. Elektriksel Özelliklerin İncelenmesi

Nanoteknolojiinin ortaya çıkışı ile son yıllarda özellikle alan etkili transistörler, fotovoltaik hücreler ve ışık yayan diyotlar gibi elektronik cihazların üretimi hız kazanmıştır. Diskotik sıvı kristal malzemeler kendilerine özgü moleküler yönlenme yetenekleri nedeniyle bu alanlarda dikkat çekmektedirler. Son yıllarda birçok organik elektronik aygıtta çok geniş bir kullanım alanına sahip olan sıvı kristaller, gelişmiş ülkelerde pek çok sayıda araştırma grubunun çalışma konusunu oluşturmaktadır. Genel olarak sıvı kristal bileşikler bir yüzey üzerinde veya iki tabaka arasında düzgün olarak yayılabilirler. Bu özellikleri bu tip bileşikleri elektronik uygulamalar için kullanılabilir kılmaktadır. Film yüzeyindeki düzenlenmeler iyi bir şekilde kontrol edilebildiğinde, diskotik moleküllerin kolumnar faz oluşturacak şekilde kendiliğinden düzenlenmeleri tek boyutlu yük taşıma sistemlerinin geliştirilmesine olanak sağlar. Bu durumda sıvı kristal bileşiklerin düzenlenmelerinin kontrolü, yüksek iletken filmler elde etme konusunda çok önemli bir adımı oluşturur.

Ftalosiyaninler, gerek makro halkaya yapılabilecek sübstitüsyonlar gerek kavitedeki metal iyonları değiştirilerek fiziksel ve kimyasal özellikleri geliştirebildiği için ilgi çekici malzemelerdir. Uzun alkil, alkoksi ve alkiltiyo sübstitüentlere sahip ftalosiyaninlerin diskotik kolumnar sıvı kristal davranış sergilediği bilinmektedir [93]. Mezomorfik ftalosiyaninlerin diğer diskotik makrosiklik bileşiklerle karşılaştırıldığında başlıca avantajlarından biri de, ftalosiyaninleri optoelektronik uygulamalar için iyi bir aday haline getiren görünür ve yakın IR bölgesinde güçlü absorpsiyon yapmalarıdır. Mezojenik özellik gösteren moleküllerin muazzam çeşitliliği arasında sıvı kristal ftalosiyaninler temelde yüksek kimyasal ve ısıl kararlılıkları nedeniyle de elektronik cihazlarda kullanılabilecek organik yarı iletkenler olarak dikkat çekmektedirler. Gelecek vaadeden bu malzemeler temelde büyüklüğü kolon yığınları arasındaki π-π moleküler orbitallerin üst üste çakışmasına ve moleküler düzen derecesine bağlı olarak belirlenen yüksek yük taşıma mobilitesi üreten etkili kolumnar yığınlar oluşturabilirler [196].

Kolonların planar yani homojen olarak düzenlenmesinde elektriksel hareketlilik alan-etkili transistör uygulamalarında [66] olduğu gibi paralel yöndedir.

Kolonların homeotropik düzenlenmesinde ise fotovoltaik hücre [69] ve ışık yayan diyotlarda olduğu gibi elektriksel hareketlilik dikey yöndedir. Kolumnar yapıya sahip sıvı kristal bileşiklerin homeotropik düzenlenmeleri kolonlar boyunca elektronların hareketliliği sağlayacağından yüksek iletkenlik elde edilebilir.

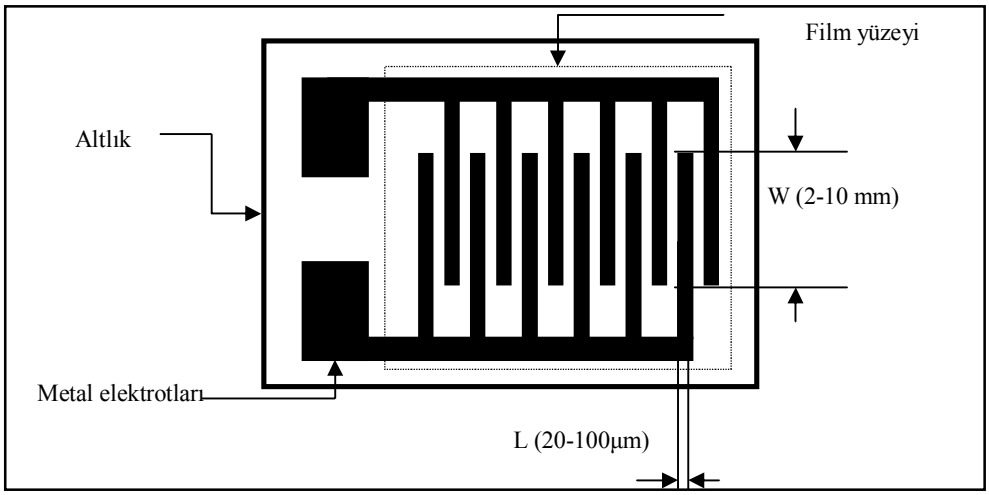
İletkenlik ölçümleri kolonların yönlenmesine bağlı olarak, film düzlemine paralel ve dik olmak üzere iki farklı teknikle yapılabilir. Bunlar, interdijital elektrotlar ve sandviç yapılardır.

4.5.1. İnterdijital Elektrotlar

Film düzleminde paralel yönde elektriksel ölçümlerin yapılabilmesi için interdijital elektrotlar kullanılır. Bu ölçümlerde akımın yüksek olması için W/L oranının mümkün olduğu kadar büyük olması gerekmektedir. Şekil 4.9'de gösterilen interdijital elektrotlar kullanılarak bu oran sağlanabilir. *W/L* =100, *n*: parmakların sayısı (n=10-15) olmak üzere; *Wn/L* = 1000-1500 elde edilmiş olur.

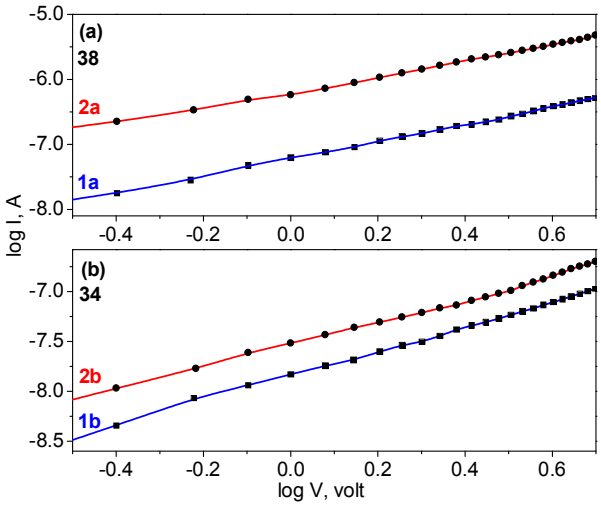
$$I = \frac{V}{R} = \frac{V}{\rho}\frac{WH}{L} \quad \text{.....(4.1)}$$

$$I = \frac{V\ H\ W\ n}{\rho\ L} \quad \text{.....(4.2)}$$



Şekil 4.9. İnterdijital elektrot yapısı.

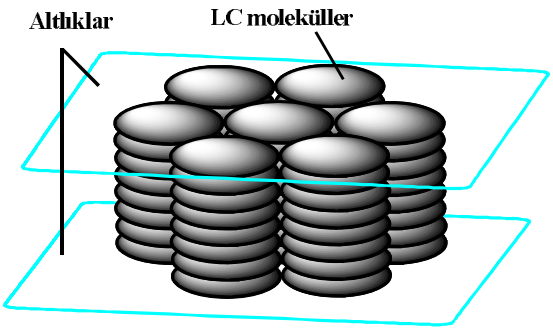
Film düzleminde paralel yönde elektriksel ölçümlerin yapılabilmesi için ftalosiyanin filmleri interdijital elektrotlar üzerine dönel kaplama yöntemi ile kaplanmıştır. Bu ince filmler kullanılan ftalosiyanin bileşiğinin izotropik olduğu sıcaklığa kadar ısıtılıp ve oda sıcaklığına yavaş yavaş soğutularak moleküllerin elektrot üzerinde homojen (planar) yönlenmeleri sağlanmıştır. Isıtma-soğutma işlemi öncesi **38** ve **34** numaralı PbPc bileşiklerinin d.c. iletkenlikleri ($\sigma_{//}$) $4.5 \cdot 10^{-6}$ ve $1.2 \cdot 10^{-5}$ $\Omega^{-1}m^{-1}$ olarak ölçülürken, ısıtma soğutma sonrası iletkenlik değerleri artarak sırasıyla $1.2 \cdot 10^{-5}$ ve $1.8 \cdot 10^{-4}$ $\Omega^{-1}m^{-1}$ olarak ölçülmüştür (Şekil 4.10) [54].



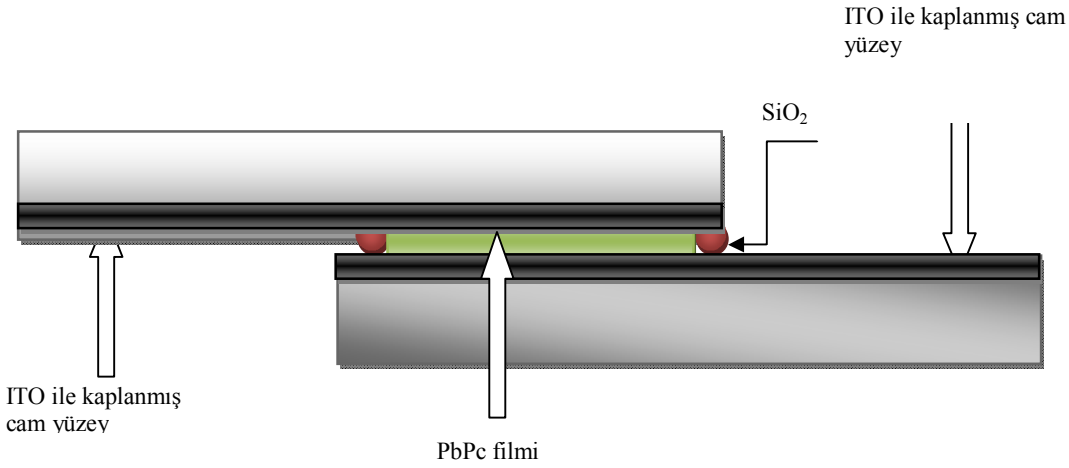
Şekil 4.10. Planar interdijital yapı üzerinde hazırlanan **34** ve **38** filmlerinin ısıtma-soğutma öncesi (mavi) ve sonrası (kırmızı) I-V karakteristiği [54].

4.5.2. ITO/PbPc/ITO Sandviç Yapıları

Film düzlemine dik elektriksel iletkenliğin ölçülmesi için ince filmlerde ftalosiyanin moleküllerinin homoetropik yönlenmeleri gerekmektedir (Şekil 4.11). Homotopik yönlenmenin sağlanması için iki ITO altlık arasına alınan ftalosiyanin bileşiği maddenin izotrop olduğu sıcaklığa kadar ısıtılmış ve oda sıcaklığına yavaş bir şekilde soğutulmuştur. Ancak bu durumda gözlenen kısa devre nedeniyle ftalosiyanin bileşiklerinin iletkenlik ölçümlerinde problemlerle karşılaşılmıştır. Bunun üstesinden gelmek için ince filmler hazırlanırken ftalosiyanin çözeltisi içine SiO_2 eklenmiştir. SiO_2 tanecikleri ITO altlıklarının birbirine değmesini engelleyerek kısa devre oluşumunu engellemiştir (Şekil 4.12).

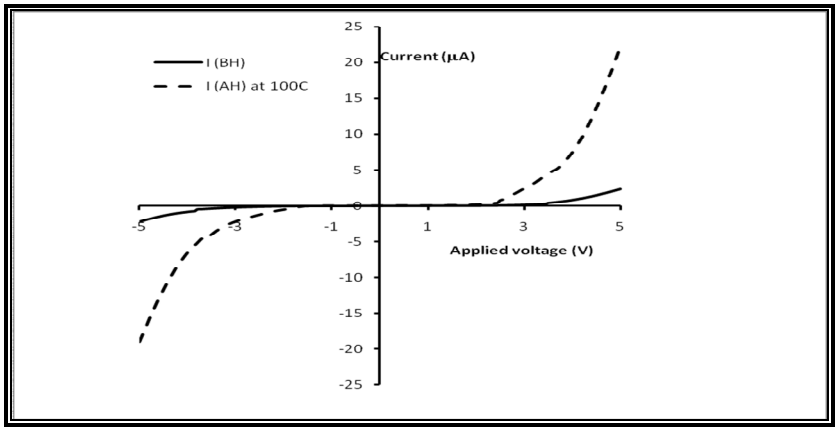


Şekil 4.11. Ftalosiyanin moleküllerinin homeotropik yönlenmeleri.

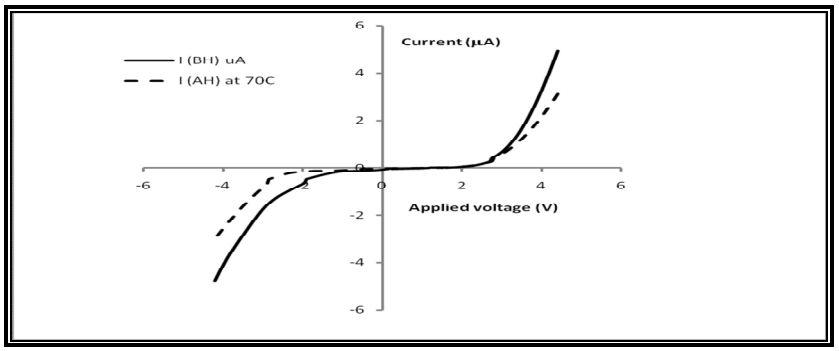


Şekil 4.12. ITO/PbPc/ITO yapısı.

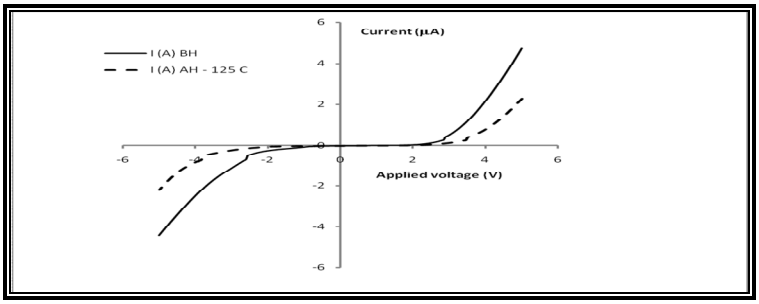
28 numaralı bileşiğin akım voltaj karakteristiği incelendiğinde ince filmin 100°C ye ısıtma sonunda iletkenliğinde belirgin bir artış görülmüştür (Şekil 4.13). Bunun nedeni moleküllerin homeotropik düzenlenmeleriyle moleküllerin arasındaki π-π etkileşiminin artması ve bunun yüksek yük taşıma hareketliliğine yol açmasıdır. **30** numaralı bileşikte ise **28** nolu bileşiğin aksine ince filmin 70°C ye ısıtılması sonucunda iletkenliğinde bir azalma meydana gelmiştir. **28** numaralı bileşikte gözlenen homoetropik düzenlenmenin bu bileşik için gözlenmediği sonucuna varılmıştır (Şekil 4.14). **37** numaralı bileşiğin 125°C ye ısıtılması sonucu yine benzer şekilde iletkenliğinde düşüş gözlenirken aynı film 180°C ye ısıtıldığında iletkenliğinde artış olduğu gözlenmiştir (Şekil 4.15). İletkenlik azalmasının nedeni ısıtma işlemi sırasındaki oksijen desorpsiyonudur. İletkenlik artışı ise moleküllerin homeotopik olarak düzenlendiğini göstermektedir. Ayrıca **37** numaralı bileşiğin akım-voltaj ölçümlerinde anahtarlama etkisi (“*switching effect*”) gözlenmiştir ancak gürültülü ve asimetriktir (Şekil 4.16).



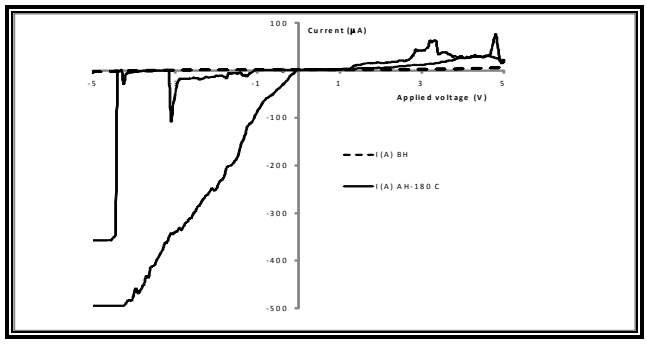
Şekil 4.13. 28 bileşiğinin I-V karakteristiği.



Şekil 4.14. 30 bileşiğinin I-V karakteristiği.



Şekil 4.15. 37 bileşiğinin I-V karakteristiği (125°C'ye ısıtma ve soğutma).

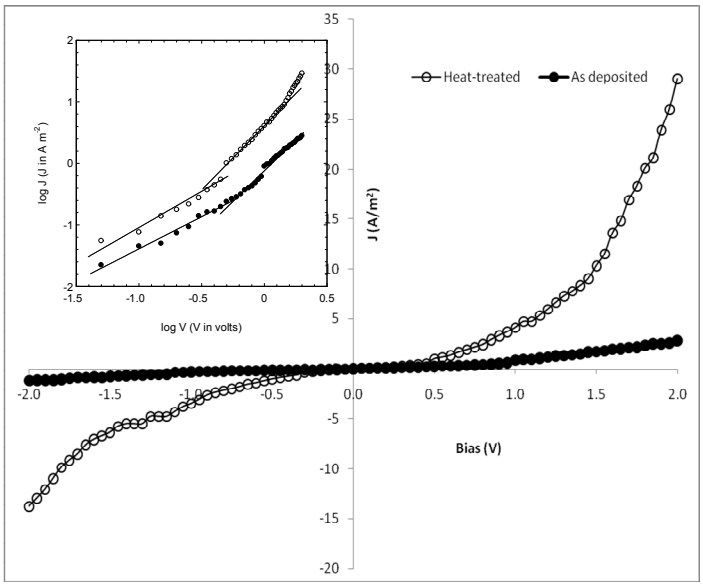


Şekil 4.16. 37 bileşiğinin I-V karakteristiği (180°C'ye ısıtma ve soğutma).

4.5.3. ITO/PbPc/In Sandviç Yapıları

Ayrıca, bu çalışma kapsamında okta sübstitüe PbPc türevleri (**35-38**) kullanılarak hazırlanan ITO/PbPc/In sandviç yapılı filmlerin akım yoğunluğu-voltaj (J-V) karakteristikleri ısıtma öncesi ve ısıtma sonrası Keithly 4200 yarıiletken karakterizasyon sistemi kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler +,-2V aralığında siklik bias rejimi uygulanarak gerçekleştirilmiştir. (-2V volttan +2V volta ve daha sonra tekrar -2V volta geri dönülerek). Tüm elektriksel ölçümler oda sıcaklığında hava ortamında yapılmıştır.

37 bileşiğinin ince filmine ait J-V karakteristiği Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17'de ekli küçük grafikte gösterildiği gibi, düşük gerilimlerde yük taşıyıcıların ısıl üretimi nedeniyle iletkenlik ohmik (R=VI) karakterlidir yani doğrusaldır ancak yüksek gerilimlerde (V>0.5V) üstel bağıntı ("*power-law*") ile tanımlanmıştır ($J \propto V^n$). Oda sıcaklığında ölçülen iletkenlik değerleri Tablo 4.13'de verilmiştir. İletkenlik 0-0.5 V gerilim değerleri arasında yani elde edilen I-V eğrilerinin doğrusal olduğu (ohmik) bölgeden belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlarda ısıtma-soğutmadan sonra elektronik iletkenlik artışı gözlenmiştir. İletkenlik artışının **35** ve **36** filmlerine göre **37** ve **38** filmlerinde daha yüksek olduğu bulunmuştur.



Şekil 4.17. ITO ve In elektrot arasında hazırlanan **37** bileşiğinin ince filminin J-V karakteristiği (içerdeki grafik: düz bias karakteristiğinin log-log skalasında gösterimi).

Tablo 4.13. 35-38 bileşiklerinin ısıtma öncesi ve sonrası DC iletkenlik değerleri.

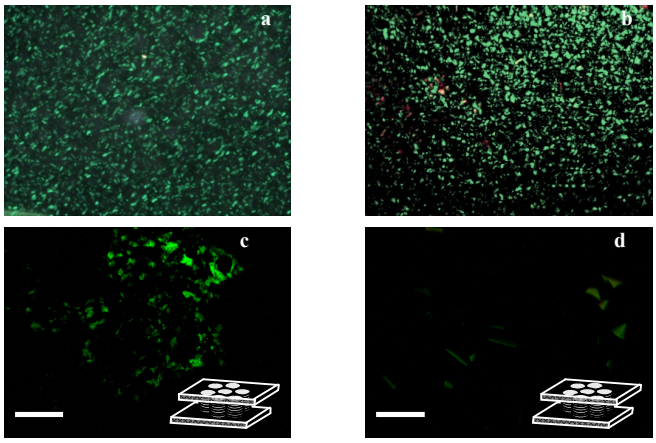
Pc	DC iletkenlik (σ) $\Omega^{-1}m^{-1}$	
	Isıtma Öncesi	Isıtma Sonrası
35	$1.7 \cdot 10^{-10}$	$5.5 \cdot 10^{-8}$
36	$1.9 \cdot 10^{-10}$	$4.1 \cdot 10^{-9}$
37	$2.5 \cdot 10^{-10}$	$7.8 \cdot 10^{-7}$
38	$3.3 \cdot 10^{-10}$	$2.3 \cdot 10^{-7}$

J-V karakteristiğinin temelde kullanılan elektrotun türüne bağlı olduğu görülmüştür. Alt ve üst elektrot olarak Al kullanıldığında büyük olasılıkla alt Al elektrodun yüzeyinde oluşan yalıtkan Al_2O_3 nedeniyle tüm jonksiyonlar açık devredir [197]. Au elektrotların PbPc üzerine buharlaştırılmasıyla elde edilen numunelerin tümü kısa devre ile sonuçlanmıştır. AFM fotoğrafları, buharlaştırılmış Au filminin yüzey morfolojisinin tümsekli olduğunu gözler önüne sermiştir [198]. Bu durum hem organik film hem de cam altlık üzerinde geniş kümelerin oluşumuna yol açan Au atomlarının agregasyonunu doğrulamaktadır. Ayrıca, Au'ın yüksek erime noktasına (EN_{Au}=1064.18°C, EN_{In}=156.60°C) sahip olması nedeniyle, yaklaşık oda sıcaklığında sıvı kristal olan $PbPcR_8$ filmlerinde bozulmaya neden olduğu görülmüştür.

ITO/PbPc/In yapısı ise ilgi çekici J-V davranış sergilemektedir. Şekil 4.17'de **37** bileşiğine ait ısıtma-soğutma öncesi ve sonrası J-V eğrileri gösterilmektedir. Her iki eğri de her iki bias yönünde asimetrik karakter sergilemiştir ancak ısıtma-soğutma sonrası çalışılan ITO/PbPc/In yapısı tipik bir diyot davranışı sergiler (doğru akım davranışı). Isıtma-soğutma öncesi ve sonrası gözlenen bu farklı davranış ince filmi oluşturan moleküllerin kolumnar yığınları içerisindeki düzenlenmenin değişmesi ile sonuçlanması beklenen film üzerinde ısıtma-soğutma uygulamanın etkisi ile açıklanabilir. $PbPcR_8$ türevleri geniş bir sıcaklık aralığında hekzagonal kolumnar yapı göstermektedirler. Daha önce yapılan çalışmalarda LC metalli ftalosiyaninlerin düzenli yapıya sahip filmlerinin ya madde izotropik sıcaklığa ısıtılıp yavaşça oda sıcaklığına soğutularak ya da sıvı kristal olduğu sıcaklıkta bir süre bekletilerek elde edildiği gösterilmiştir [193, 195]. Ayrıca iki elektrot arasında biriktirilen LC NiPc filmlerinin ısıtma-soğutma sonucu filmde moleküllerin hekzagonal homeotropik yönlendiği bulunmuştur [199].

Benzer diskotik sıvı kristal ftalosiyaninlerin yük taşıma özellikleri Geert ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [200, 201] ancak yüksek gerilimlerdeki iletkenlik mekanizması (V>0.5V) ayrı bir çalışmanın konusu olduğu için bu tez çalışması kapsamında tartışılmamıştır.

POM, $PbPcR_8$ filmlerinin yönelimlerinin incelenmesi için kullanılmıştır. Elektriksel ölçümler ve POM incelemeleri oda sıcaklığında yapılmıştır. ITO ve metal elektrot arasında hazırlanan $PbPcR_8$ filmlerinin ısıtma sonrası POM görüntüleri çapraz polarizörler arasında çekilmiştir ve Şekil 4.18'de gösterilmektedir. Bu sıcaklıkta **35** ve **37** mezofazda ancak **36** kristal fazdadır. **38** in kristal geçiş sıcaklığı ise oda sıcaklığına çok yakındır (22.8°C [54]) ancak POM ve XRD incelemelerinde bu deneysel şartlar altında kristallenme gözlenmemiştir.



Şekil 4.18. ITO ve metal elektrot (In) arasında hazırlanan **35** (a)**, 36** (b)**, 37** (c) ve **38** (d) bileşiklerinin ince filmlerinin çapraz polarizör altında alınan POM görüntüleri.

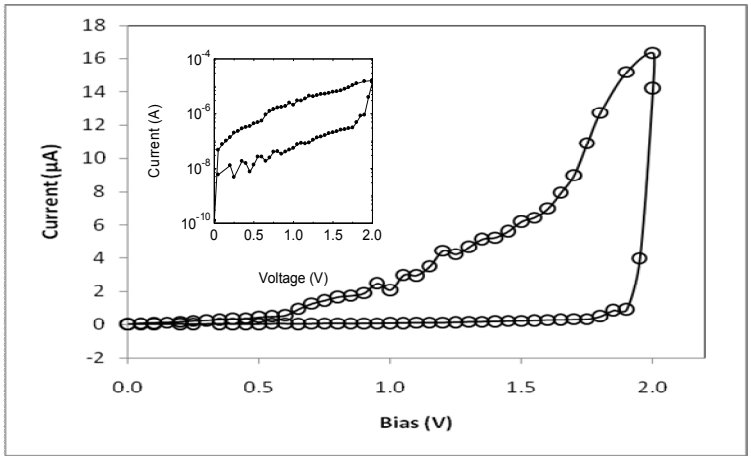
ITO ve metal elektrot arasında biriktirilen **37** ve **38** filmlerinin POM ölçümleri sırasında çapraz polarizörler altında incelendiklerinde geniş bir alanda çiftkırılım (LC tekstürü) sergilememişlerdir. Çiftkırınımlı ("*birefringence"*) LC tekstürünün gözlenmemesi disklerin yüzyüze düzenlenmesi olan ve şekilde şematik olarak gösterilmiş hekzagonal homeotropik fazın karakteristik özelliğidir. Diğer bir deyişle, ısıtma-soğutmadan sonra moleküller altlık yüzeyinde yüzyüze gelecek yönde düzenlenmişlerdir. ITO ve In elektrot arasında biriktirilen **38** ince filmi, içerisinde açıkça polidomainler görülen **37** filmine göre daha homojendir (Şekil 4.18). Homeotropik düzenlenmenin oluşmasının üst elektrodun varlığına bağlı olduğu ve iki altlık arasında hazırlanan filmlerdeki bir üst altlık ile aynı rolü oynadığı görülmüştür [96,194,201]. ITO-In arasında hazırlanan alkoksi sübstitüentlere sahip $PbPcR_8$ filmlerinde ise homeotropik düzenlenme görülmemiştir. Alkoksi türevlerinin bu davranışı oda sıcaklığındaki yüksek viskozitelerine ve **36** bileşiğinde olduğu gibi, yüksek sıvı kristal faz geçiş sıcaklıklarına bağlanabilir. Isıtma sonrası **37** ve **38** filmlerindeki açık iletkenlik artışı ısıtma öncesi düzenlenmenin olmadığı filmlerin aksine kolumnar homeotropik düzenlenmede π-π* etkileşiminin artışına bağlanabilir [185]. **37** ve **38** bileşiklerindeki kükürt atomları **35** ve **36** sübstitüentlerindeki oksijen atomuna kıyasla elektriksel iletkenliği pozitif yönde etkilemiştir. Kükürt atomu oksijen atomundan daha büyük olduğu için, kolonların merkezlerindeki moleküllerin rotasyonel ve translasyonel hareketleri engellenir. Sonuç olarak azalan yapısal düzensizlik yığılmış alkiltiyo sübstitüe moleküllerde hızlı yük transferine yol açmıştır. **36** filminin iletkenlik değerinin düşük olması ayrıca oda sıcaklığında kristal

fazın oluşumu ile açıklanabilir. Literatüre göre, [202,203] kristal yapıdaki moleküller birbirlerinden uzak, eğimli (*tilted*) yığınlar halinde düzenlenirler ve bu durumda aromatik çekirdekler arasındaki mesafe mezofaz yapısına kıyasla daha büyük olacaktır.

4.5.4. Anahtarlama (Switching) Etkisi

Monoklinik fazda sübstitüe olmamış PbPc filmleri için anahtarlama etkisi bulunmuştur [204]. Anahtarlama etkisi sadece monoklinik ve amorf faz karışımı olan filmlerde gözlenirken, triklinik faz yapısındaki filmlerde gözlenmemiştir. Bu bağlamda, buharlaştırılarak hazırlanan PbPc filmlerinin yapısal malzemeleri yapılmıştır [191,205]. Ancak anahtarlama etkisinin doğası tam olarak henüz anlaşılamamıştır. Literatürde, bazı okta sübstitüe PbPc bileşiklerin bellek cihazları için aktif malzeme olarak potansiyelleri ayrıca araştırılmıştır [54,110,158,191,204-206].

$PbPcR_8$ türevlerinden **37** ve **38** anahtarlama davranışı göstermişlerdir (Şekil 4.19). Bu bileşiklerin filmleri bellek ya da mantık elemanları olarak kullanılabilen benzersiz bir anahtarlama döngüsü sergilemişlerdir [195]. Anahtarlama etkisi, birkaç I-V testinden sonra azalmakta ve örnekler ısıtma-soğutmaya tabi tutulduğunda tamamen kaybolmaktadır. Ölçülen ilk I-V döngüsünde ON pozisyonundaki akım, OFF durumundaki akımdan yaklaşık üç kat büyüktür ve bu yüksek bir ON/OFF oranının elde edilmesini sağlar (Şekil 4.19, ekli küçük resim). Bu moleküler anahtarlama etkisinin olası açıklaması, ısıtmadan önce yeni hazırlanmış PbPc filminin kolonlar arasında farklı yapılara sahip kümelerden oluştuğu şeklinde olabilir. Film yapısındaki değişimler yük taşıyıcıları tarafından aşılması gereken potansiyel bariyerlerin oluşumuna neden olur ve böylece ON durumunda yüksek iletkenlik sağlanır. ON durumunda dış elektrik alan bazı kolon yığınlarını eşit yönelime gelecekleri şekilde çevirebilmiş ve eşit Pb iyonu dağılımı ile yüksek iletken kanalların oluşumunu sağlamıştır [199].



Şekil 4.19. ITO ve metal elektrot (In) arasında hazırlanan **37** bileşiğinin ince filminin anahtarlama davranışı.

Diğer birçok sübstitüe [158,206,207] ve sübstitüe olmayan [208,209] metalli ftalosiyaninler, yük taşınımını kontrol eden ve böylece ON ve OFF durumlar arasında anahtarlamayı sağlayan potansiyel bariyerlerin varlığı ile açıklanan elektriksel anahtarlama özelliği göstermektedir. Monoklinik yapıdaki sübstitüe olmayan PbPc filmleri istiflenme doğrultusunda elektrik alan indüklemeli düzenli-düzensiz geçiş mekanizması ile açıklanan anahtarlama davranışı göstermiştir [208]. İki metal elektrot arasına yerleştirilen suda çözünür CuPc türevi ve iletken polimer tabakalardan oluşan sandviç yapı kullanılarak hazırlanan bir baskılı bellek cihazında, OFF pozisyonundan ON pozisyonuna anahtarlama CuPc filmindeki kristalinite artışına bağlanmaktadır [207]. Kristalinitedeki bu değişiklik, SEM çalışmasıyla doğrulanmış ve anahtarlama sonrası iletkenlikten sorumlu olduğu bulunmuştur.

Bu çalışmada ise, ısıtma-soğutmaya tabi tutulan filmlerde anahtarlama etkisinin kaybolması, POM analizlerinin de gösterdiği gibi hekzagonal homeotropik fazın oluşumuyla ısıtma-soğutmaya tabi tutulmayan örneklerde bulunan potansiyel bariyerlerin ortadan kalkmasıyla açıklanabilir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışması, farklı sayıda, türde ve pozisyonda sübstitüe edilmiş PbPc bileşiklerinin sentezlenmesi ve karakterizasyonu ile sıvı kristal, spektral ve film özelliklerinin karşılaştırmalı sistematik analizini amaçlamıştır. PbPc bileşiklerinin sıvı kristal özellikleri DSC, POM ve XRD teknikleri kullanılarak; hazırlanan ince filmlerin yapısı ise spektal elipsometre, POM, UV-Vis ve FT-IR spektroskopileri kullanılarak incelenmiştir.

Bu tez çalışması kapsamında, tetra periferal ve nonperiferal alkiltiyo ve alkoksi sübstitüe PbPc ile okta periferal alkiltiyo ve alkoksi sübstitüe PbPc bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen PbPc bileşiklerinin yapıları NMR, UV-Vis, FT-IR, kütle spektroskopileri gibi farklı spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatılmıştır. Nonperiferal pozisyonda sübstitüentlere sahip Pc bileşiklerinin UV-Vis spektrumunda tipik kırmızıya kayma gözlenmiştir. Buna ek bir kırmızıya kayma SR sübstitüe türevlerde görülmüştür.

PbPc bileşiklerinin faz geçiş sıcaklıkları POM ve DSC teknikleriyle belirlenmiştir. Periferal sübstitüe türevler için Col_h mezofaz oluşumu gözlenirken, nonperiferal alkoksi türevleri için Col_t mezofaz oluşumu XRD analizi ile belirlenmiştir. Pb atomunun makrosiklik düzlemin dışında durması nedeniyle ortaya çıkan nonplanar yapı, yüzyüze kolumnar yapının sterik olarak bozulmasına yol açar ve kristal mezofaz ve mezofaz-izotrop geçişlerinde kaydadeğer bir düşüş olur. Bu etkiye ek olarak nonperiferal sübstitüe türevlerinin izotrop geçişlerinin periferal türevlere göre oldukça düşük olduğu bulunmuştur.

Alkoksi türevlerin alkiltiyo türevlere göre termal kararlılıklarının daha yüksek olduğu görülmüştür. Sentezlenen tüm PbPc kompleksilerinin berraklaşma sıcaklıklarının, metalsiz türevleriyle ve diğer düzlemsel metalli türevleriyle karşılaştırıldığında daha düşük olduğu bulunmuştur. Okta PbPc bileşikleri için XRD analizleri Col_h mezofaz oluşumunu göstermektedir.

Isıl düzenlenme yardımıyla PbPc filmlerinde moleküllerin yeniden oganizasyonu UV-Vis spektroskopisi ile incelenmiştir. FT-IR spektroskopisi ise moleküllerin altlık yüzeyine göre tercihli yönelimsel düzenlenmelerini incelenmek için kullanılmıştır. **33**, **34** ve **38** bileşikleri için altlık yüzeyine göre tercihli paralel yönelim görülürken, diğer PbPc filmlerinde bu eğilime rastlanmamıştır. Diğer türevlerin altlık yüzeyi üzerinde tercihli bir yönelimsel düzeni yoktur.

Kontrol edilebilir yönelimsel düzende ince film hazırlamak elektronik cihaz tasarımı için oldukça önemli bir konudur. Bu tez çalışmasında, ftalosiyaninlerin moleküler yapısı ve ince filmlerinin yapısal özellikleri arasındaki korelasyonlar incelenmiştir. Düzenlenmiş ince filmlerin elde edilmesi için sıvı kristal ftalosiyaninlerin ısıtma-soğutma ile kendiliğinden organize olabilme yeteneklerinden faydalanılmıştır. Planar Pc bileşikleri için bu teknik başarılı bir şekilde kullanılmıştır [54,56,57]. Aynı teknik nonplanar Pc ailesinin bir üyesi olan PbPc bileşikleri için de uygulanmıştır. Tüm LC PbPc bileşiklerinin izotropik halden yavaşça oda sıcaklığına soğutma ile çok iyi organize olmuş filmler oluşturmadıkları, altlık yüzeyinde PbPc molekülleri davranışlarının sübstitüent türüne, pozisyonuna ve sayısına bağlı olduğu görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre en iyi düzenlemenin okta ve tetra periferal alkiltiyo sübstitüe PbPc bileşikleri için elde edildiği sonucuna varılabilir.

Sentezlenen okta sübstitüe PbPc filmlerinde ısıtma-soğutma sonrası iletkenliklerinde bir artış görülmüştür. Bu sonuçlar, ince film karakterizasyonu teknikleri ile öngörülen film düzenlenmelerini doğrulamaktadır. **37** ve **38** filmlerinde ayrıca tipik anahtarlama etkisi gözlenmiştir. Gözlenen bu yüksek ON/OFF oranı sayesinde bu bileşiklerin bellek uygulamalarında gelecek vaadeden malzemeler olabilecekleri düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

1. P. Turek, P. Petit, J. Simon, R. Even, B. Boudjema, G. Gillaud ve M. Maitrot, *J. Am. Chem. Soc.,* 1987, **109**, 5119.

2. V. Ahsen, A. G. Gürek, D. Luneau ve J. Pecaut, *Inorg. Chem.,* 2001, **40**, 4793.

3. J. J. Andre, K. Holczer, P. Petit, M. T. Riou, C. Clarisse, R. Even, M. Fourmigue ve J. Simon, *J. Chem. Phys. Lett.,* 1985, **115**, 463.

4. A. Braun ve J. Tcherniac, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1907, **40**, 2709.

5. H. De Diesbach ve E. von der Weid, *Helv. Chim. Acta*, 1927, **10**, 886.

6. P. Gregory, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, **4**, 432.

7. R. P. Linstead, A. R. Lowe, *J. Chem. Soc.,* 1934, 1031.

8. R. P. Linstead, *J. Chem. Soc.,* 1934, 1016.

9. N. B. Mckeown, *The Synthesis of Symmetrical Phthalocyanines*, Ed: K. M. Kadish, K. M. Smith ve R. Guilard, *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Synthesis*, vol. 15, Academic Press, California, USA, 2003, 61.

10. A. B. P. Lever, *Adv. Inorg. Radiochem,* 1965, 7.

11. C. C. Leznoff ve A. B. P. Lever, *Phthalocyanines:Properties and Applications,* vol.1, New York, 1989.

12. C. C. Leznoff ve A. B. P. Lever, *Phthalocyanines:Properties and Applications,* vol.2, New York, 1993.

13. C. C. Leznoff ve A. B. P. Lever, *Phthalocyanines:Properties and Applications,* vol.3, New York, 1993.

14. C. C. Leznoff, A. B. P. Lever, *Phthalocyanines:Properties and Applications,* vol.4, New York, 1996.

15. F. H. Moser ve A. L. Thomas, *The Phthalocyanines, Manufacture and Applications*, CRC. Vol. 2, Boca Raton, Florida, 1983.

16. C. C. Leznoff ve T. W. Hall, *Tetrahedron Lett.,* 1982, **23**, 3023.

17. J. A. Thompson, K. Murata, D. C. Miller, J. L. Stanton, W. E. Broderick, B. M. Hoffman ve J. A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3546.

18. D. Wöhrle, M. Eskes, K. Shigehara ve A. Yamada, *Synthesis,* 1993, 194.

19. N. B. McKeown, I. Chambrier ve M. J. Cook, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1990, 1169.

20. M. Hanack, G. Renz, J. Strahle ve S. Schmid, *Chem. Ber.,* 1988, **121**, 1479.

21. M. Hanack, D. Meng, A. Beck, M. Sommerauer ve L. R. Subramanian, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.,* 1993, 58.

22. J. M. Robertson, *J. Chem. Soc.*, 1935, 615.

23. J. H. Sharp ve M. Lardon, *J. Phys. Chem.,* 1968, **72**, 3230.

24. N. B. McKeown, *Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function*, Cambridge Uni. Pres., Cambridge, 1998.

25. W. Kalz, H. Homborg, H. Küppers, B. J. Kennedy ve M. S. Murray, *Naturforsch., Teil B,* 1984, **39**, 1478.

26. U. Kepeler ve M. Hanack, *Chem Ber,* 1986, **119**, 3363.

27. M. Sommerauer, C. Rager ve M. Hannack, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 10085.

28. M. J. Cook, *Spectroscopy of New Materials*, vol. 22, Ed: R. J. M. Clark, R. E. Hester, John Wiley&Sons., England, 1993.

29. M. Balcı, *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*, Metu Press, Ankara, 2000.

30. P. Erk ve H. Hengelsberg, *Phthalocyanine Dyes and Pigments*, Ed: K. M. Kadish, K. M. Smith ve R. Guilard, *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Applications of Phthalocyanines,* vol. 19, Academic Press, California, USA, 2003, 105-149.

31. J. Simon ve J. J. Andre, *Molecular Semiconductors*, Ed: J. M. Lehn, C.W. Rees, Chapter 3, Springer, Berlin, 1985, 73.

32. P. Gregory, *High Technology Applications of Organic Colorants*, Chapter 7, Plenum, New York, 1991, 59.

33. J. E. Kuder, *Journal of Imaging Science,* 1998, **32**, 51.

34. S. Takano, T. Enokida ve A. Kambata, *Chem. Lett.,* 1984, 2037.

35. M. Durmuş, *Photochemical and Photophysical Characterization*, Ed: T. Nyokong ve V. Ahsen, *Photosensitizers in Medicine, Environment, and Security*, Springer, 2012, 135-266.

36. S. Tuncel, F. Dumoulin, J. Gailer, M. Sooriyaarachchi, D. Atilla, M. Durmuş, D. Bouchu, H. Savoie, R. W. Boyle ve V. Ahsen, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 4067.

37. S. Tuncel, J. Fournier-dit-Chabert, F. Albrieux, V. Ahsen, S. Ducki ve F. Dumoulin, *Org. Biomol. Chem.*, 2012, **10**, 1154.

38. K. Ohta, H. Nguyen-Tran, L. Tauchi, Y. Kanai, T. Megumi ve Y. Takagi, *Liquid Crystals of Phthalocyanines, Porphyrins and Related Compounds*, Ed: K. M. Kadish, K. M. Smith ve R. Guilard, *Handbook of Pophyrin Science, Applications*, vol. 12, World Scientific, 2011, 1-46.

39. D. Wöhrle, M. Shopova, S. Müller, A. D. Milev, V. N. Mantareva and K. K. Krastev, *Photochem.& Photobiol. B,* 1993, **21**, 155.

40. S. Ambily, F. P. Xavier ve C. S. Menon, *Mater. Lett.*, 1999, **5**, 41.

41. E. M. García-Frutos, G. de la Torre, P. Vázquez, J. S. Shirk ve T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, **2009**, 3212.

42. D. K. Modibane ve T. Nyokong, *Polyhedron*, 2009, **28**, 1475.

43. A. Rodriguez, M. E. S. Vergara, V. G. Montalvo, A. Ortiz and J. R. Alvarez, *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **256**, 3374.

44. C. Piechocki, J. C. Boulou ve J. Simon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, **149**, 115.

45. P. M. Burnham, M. J. Cook, L. A. Gerrard, M. J. Heeney ve D. L. Hughes, *Chem. Commun.*, 2003, **34**, 2064.

46. A. W. Snow ve N. L. Jarvis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4706.

47. W. T. Ford, L. Sumner, W. Zhu, Y. H. Chang, P. J. Um, K. H. Choi, P. A. Heiney ve N. C. Maliszewskyj, *N. J. Chem.*, 1994, **18**, 495.

48. C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Gullion ve P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5245.

49. Y. Bian, L. Li, J. Dou, D. Y. Y. Cheng, R. Li, C. Ma, D. K. P. Ng, N. Kobayashi ve J. Jiang, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7539.

50. H. A. Dinçer, H. Çerlek, A. Gül ve M. B. Koçak, *Main Group Chem.*, 2005, **4**, 209.

51. B. N. Achar, T. M. M. Kumar ve K. S. Lokesh, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2005, **9**, 872.

52. M. Hanack, A. Beck ve H. Lehmann, *Synthesis*, 1987, **8**, 703.

53. Q. Duan, H. Xia, D. Liu, F. Wang, S. Toshifumi ve K. Toyoji, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, 2005, **6028**, 602819.

54. D. Atilla, A. G. Gürek, T. V. Basova, V. G. Kiselev, A. Hassan, L. A. Sheludyakova ve V. Ahsen, *Dyes Pigments*, 2011, **88**, 280.

55. M. K. Engel, P. Bassoul, L. Bosio, H. Lehmann, M. Hanack ve J. Simon, *Liq. Cryst.*, 1993, **15**, 709.

56. D. Masurel, C. Sirlin ve J. Simon, *N. J. Chem.*, 1987, **11**, 455.

57. K. Ozoemena ve T. Nyokong, *Dalton Trans.*, 2002, **8**, 1806.

58. A. G. Gürek, M. Durmuş ve V. Ahsen, *N. J. Chem.*, 2004, **28**, 693.

59. K. Ukei, *Acta Crystallogr. B*, 1973, **29**, 2290.

60. K. Iyechika, Y. Yakushi, I. Ikemoto ve H. Kuroda, *Acta Crystallogr. B*, 1982, **38**, 766.

61. Y. Zhang, X. Zhang, Z. Liu, Y. Bian ve J. Jiang, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 6363.

62. D. Placencia, W. Wang, R. C. Shallcross, K. W. Nebesny, M. Brumbach ve N. R. Armstrong, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 1913.

63. M. Hosoda, T. Wada, A. Yamada, A. F. Garito ve H. Sasabe, *Jpn.J. Appl. Phys.*, 1991, **30**, L1486.

64. J. Janczak ve Y. M. Idemori, *Polyhedron*, 2003, **22**, 1167.

65. E. Orti, J. L. Bredas ve C. Clarisse, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 1228.

66. S. Tabuchi, Y. Otsuka, M. Kanai, H. Tabata, T. Matsumoto ve T. Kawai, *Org. Electr.*, 2010, **11**, 916.

67. D. Campbell ve R. A. Collins, *Thin Solid Films*, 1995, **261**, 311.

68. R. A. Collins, A. Krier ve A. K. Abass, *Thin Solid Films*, 1993, **229**, 113.

69. K. Vasseur, B. P. Rand, D. Cheyns, L. Froyen ve P. Heremans, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 886.

70. K. Sakamoto, E. Ohno-Okumura, T. Kato ve H. Soga, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2010, **14**, 47.

71. H. Zhan, W. Chen ve M. Wang, *Mater. Lett.*, 2005, **59**, 1395.

72. W. Sun, C. C. Byeon, M. M. Mckerns, G. M. Gray, D. Wang ve C. M. Lawson, 1998, SPIE, 3472.

73. P. Buck, A. Dogariu, D. J. Hagan ve E. W. Van Stryland, 1996, SPIE 2853, 12.

74. P. M. Burnham, I. Chabrier, D. L. Hughes, B. Isare, R. J. Poynter, K. A. Powell ve M. J. Cook, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2006, **10**, 1202.

75. D. K. Modibane ve T. Nyokong, *Polyhedron*, 2008, **27**, 1102.

76. E. M. García-Frutos, G. de la Torre, P. Vázquez, J. S. Shirk ve T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 3212.

77. E. M. Maya, J. S. Shirk, A. W. Snow ve G. L. Roberts, *Chem. Commun.*, 2001, **7**, 615.

78. Y. Gao, Y. Chen, R. Li, Y. Bian, X. Li ve J. Jiang, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 13241.

79. F. Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 1888, **9**, 421.

80. O. Lehmann, *Z. Phys. Chem.*, 1889, **4**, 462.

81. C. Mettenheimer, *Corresp. Ver. Gem. Arb. Förd. Wiss. Heilkd.*, 1857, **24**, 331.

82. R. Virchow, *Virchows Arch.*, 1854, **6**, 571.

83. W. Heintz, *J. Prakt. Chem.*, 1855, **66**, 1.

84. A. Nesrullazade, H. Yurtseven ve N. Kazancı, *Sıvı Kristaller: Yapıları, Özellikleri, Uygulamaları*, Ege Üniversitesi Basımevi, Bornova, İzmir, 2000.

85. I. Dierking, *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003, 1-35.

86. B. Donnio, D. Guillon, R. Deschenaux ve D. W. Bruce, *Metallomesogens,* Ed: J. A. McCleverty ve T. J. Meyer, *Comprehensive Coordination Chemistry II*, vol. 7, Elsevier Pergamon, Amsterdam, 359-379.

87. W. Maier ve A. Saupe, *Z. Naturforsch*, 1958, **13a**, 564.

88. M. J. Freizer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1975, **14**, 165.

89. S. Chandrasekhar, B. K. Sadashiva ve K. A. Suresh, *Pramana*, 1977, **9**, 471.

90. A. Skoulios, *Adv. Coll. Interface Sci.*, 1967, **1**, 79.

91. H. Bengs, O. Karthaus, H. Ringsdorf, C. Behr, M. Ebert ve J. H. Wendorff, *Liq. Cryst.*, 1991, **10**, 161.

92. J. Simon ve C. Sirlin, *Pure Appl. Chem.*, 1989, **61**, 1625.

93. J. Simon ve P. Bassoul, *Phthalocyanine Based Liquid Crystals: Towards Submicronic Devices*, Ed: C. C. Leznof ve A. B. P. Lever, *Phthalocyanines, Properties and Application*, VCH Weinheim, Germany, 1993, vol. 2, 224-299.

94. M. Hanack ve M. Lang, *Adv. Mater.*, 1994, **6**, 819.

95. C. F. van Nostrum ve R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.*, 1996, 2385.

96. H. Eichhorn, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, **4**, 88.

97. C. F. van Nostrum, *Adv. Mater.*, 1996, **8**, 1027.

98. S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hagele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel ve M. Tosoni, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, **46**, 4832.

99. E. Fontes, P. A. Heiney, M. Ohba, J. N. Hasetline ve A. B. Smith, *Phys. Rev. A*, 1988, **37**, 1329.

100. D. Guillon, A. Skoulios, C. Piechocki, J. Simon ve P. Weber, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.,* 1983, **100**, 275.

101. C. Piechocki ve J. Simon, *Nouv. J. Chim.*, 1985, **9**, 159.

102. P. Weber, D. Guillon ve A. Skoulios, *Liq. Cryst.*, 1991, **9**, 369.

103. D. Markovitsi, T. Tran-Thi, V. Briois, J. Simon ve K. Ohta, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 2001.

104. D. Guillon, P. Weber, A. Skoulios, C. Piechocki ve J. Simon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1985, **130**, 223.

105. D. M. Knawby ve T. M. Swager, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 535.

106. J. Sleven, *Mesomorphism and Optical Properties of Peripherally Substituted Phthalocyanines: Influence of Chain Length, Linking Group and Central Metal Ion*, Doktora Tezi, Katholieke Universiteit Leuven, 2002, Belçika.

107. P. Weber, D. Guillon ve A. Skoulios, *J. Phys. Chem. A*, 1987, **91**, 2242.

108. H. Nishi ve S. Ueno, *Nippon Kagaku Kaishi*, 1989, 983.

109. H. Nishi, N. Azuma ve K. Kitahara, *J. Heterocyclic Chem.*, 1992, **29**, 475.

110. M. Hanack, A. Gül, A. Hirsch, K. Braja, L. R. Subramanian ve E. Witke, *Liq. Cryst.*, 1990, **187**, 365.

111. K. Ohta, L. Jacquemin, C. Sirlin, L. Bosio ve J. Simon, *N. J. Chem.*, 1988, **12**, 751.

112. J. F. van der Pol, E. Neeleman, J. W. Zwikker, R. J. M. Nolte ve W. Drenth, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1988, **107**, 615.

113. J. Vacus, P. Doppelt, J. Simon ve G. Memetzidis, *J. Mater. Chem.*, 1992, **2**, 1065.

114. L. M. Severs, A. E. Underhill, D. Edwards, P. Wight ve D. Thetford, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1993, **234**, 235.

115. P. Haisch, S. Knecht, U. Schlick, L. R. Subramanian ve M. Hanack, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, **270**, 7.

116. J. H. Zagal, M. A. Gulppi, C. Depretz ve D. Leliévre, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 1999, **3**, 355.

117. J. Sleven, T. Cardinaels, K. Binnemans, D. Guillon ve B. Donnio, *Liq. Cryst.*, 2002, **29**, 1425.

118. D. Lelievre, M. A. Petit ve J. Simon, *Liq. Cryst.*, 1989, **4**, 707.

119. K. Ohta, T. Watanabe, H. Hasebe, Y. Morizumi, T. Fujimoto, I. Yamamoto, D. Lelievre ve J. Simon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1991, **196**, 13.

120. Y. H. Chang, K. H. Choi, W. T. Ford, S. J. Cho ve R. Ryoo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1994, 785.

121. W. Caseri, T. Sauer ve G. Wegner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1988, **9**, 651.

122. T. Sauer ve G. Wegner, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1988, **162B**, 97.

123. P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, J. F. van der Pol ve J. W. Zwikker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 9028.

124. C. F. van Nostrum, A. W. Bosman, G. H. Gelinck, P. G. Schouten, J. M. Warman, A. P. M. Kentgens, M. A. C. Devillers, A. Meijerink, S. J. Picken, U. Sohling, A. J. Schouten ve R. J. M. Nolte, *Chem. Eur. J.*, 1995, **1**, 171.

125. H. Engelkamp, C. F. van Nostrum, S. J. Picken ve R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.*, 1998, 979.

126. N. Usoltseva, V. Bykova, A. Semeikin, G. Ananjeva, A. Smirnova ve V. Negrimovski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1997, **304**, 201.

127. P. G. Schouten, J. M. Warman, M. P. de Haas, C. F. van Nostrum, G. H. Gelinck, R. J. M. Nolte, M. J. Copyn, J. W. Zwikker, M. K. Engel, M. Hanack, Y. H. Chang ve W. T. Ford, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 6880.

128. J. F. van der Pol, M. P. de Haas, J. W. Warman ve W. Drenth, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1990, **183**, 411.

129. H. Eichhorn, D. W. Bruce ve D. Wöhrle, *Adv. Mater.*, 1998, **10**, 419.

130. N. Usoltseva, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1996, **288**, 201.

131. İnce film kaplama teknikleri, erişim:
www.solgel.com/articles/Nov00/mennig.htm

132. R. D. Gould, *Coord. Chem. Rev.*, 1996, **156**, 237.

133. D. Wöhrle, L. Kreienhoop ve D. Schlettwein, P*hthalocynines: Properties and Applications*, Ed: C. C. Leznoff ve A. B. P. Lever, VCH, New York, 1996, Vol. 4, 219-284.

134. H. S. Nalwa ve J. S. Shirk, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Ed: C. C. Leznoff ve A.B. P. Lever, VCH, New York, 1996, vol. 4, 79-181.

135. M. M. Ayhan, A. Singh, C. Hirel, A. G. Gürek, V. Ahsen, E. Jeanneau, I. Ledoux-Rak, J. Zyss, C. Andraud ve Y. Bretonnière, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 3655.

136. J. D. Wright, *Progr. Surface Sci.*, 1989, **31**, 1.

137. A. W. Snow ve W. R. Barger, *Phthalocyanines: Properties and Applications*, Ed: C. C Leznoff, A. B. P. Lever, VCH, New York, 1989, vol. 1, 341-392.

138. M. J. Cook ve I. Chambrier, *Phthalocyanine Thin Films: Deposition and Structural Studies*, Ed: K. M. Kadish, K. M. Smith ve R. Guilard, *The Porphyrin Handbook, Phthalocyanines: Properties and Materials,* vol. 17, Academic Press, California, USA, 2003, 37-127.

139. W. Pisula, Z. Tomovic, B. El Hamaoui, M. D. Watson, T. Pakula ve K. Mullen, *Adv. Funct. Mater.*, 2005, **15**, 893.

140. D. M. Chen, K. Radley ve L. W. Reeves, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, **96**, 5251.

141. B. J. Forrest, L. Hecker ve L. W. Reeves, *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 1980, **58**, 233.

142. D. Tezak, G. Hertel ve H. Hoffmann, *Liq. Cryst.*, 1991, **10**, 15.

143. R. Weber ve H. Hoffmann, *Liq. Cryst.*, 1988, **3**, 203.

144. M. C. Holmes, D. J. Reynolds ve N. Boden, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 5257.

145. B. Lühmann ve H. Finkelmann, *Colloid Polym. Sci.*, 1986, **264**, 189.

146. C. Rosenblatt, *Phys. Rev.*, 1985, **A32**, 1115.

147. H. Çakal, *Merosiyanin 540'ın Surfaktant İçeren Ortamlarda Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi*, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, 2007, 18-23.

148. M. Kasha, H. R. Rawls and M. A. El-Bayoumi, *Pure. Appl. Chem.*, 1965, **11**, 371.

149. L. Antonov, G. Gergov, V. Petrov, M. Kubista ve J. Nygren, *Talanta*, 1999, **49**, 99.

150. M. H. Bashir, L. Hong ve N. B. McKeown, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 39.

151. M. J. Cook, *J. Mater. Chem.*, 1996, **6**, 677.

152. T. Del Cano, V. Parra, M. L. Rodriguez-Mendez, R. F. Aroca ve J. A. De Saja, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **246**, 327.

153. M. K. Debe*, Prog. Surf. Sci.*, 1987, **24**, 1.

154. B. E. Hayden, *Vibrational spectroscopy of molecules on surfaces, methods of surface characterization*, Plenum Press, New York, 1987.

155. K. Niranjani, C. L. Donley, S. B. Mendes ve N. R. Armstrong, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 4971.

156. Yüzey seçim kuralı, erişim:
http://www.chem.qmul.ac.uk/surfaces/scc/scat5_4.htm

157. B. Uğuz, *Organik ve Yarı İletken İnce Filmlerin Spektroskopik Elipsometre ile Kalınlıklarının ve Yüzey Haritalarının Belirlenmesi*, Araştırma Teknikleri, Ankara Üniversitesi, Ankara, 2010.

158. T. Basova, A. G. Gürek, D. Atilla, A. K. Hassan ve V. Ahsen, *Polyhedron*, 2007, **26**, 5045.

159. R. D. George ve A. W. Snow, *J. Heterocylic Chem.*, 1995, **32**, 495.

160. J. G. Young ve W. Onyebuagu, *J. Org. Chem.,* 1990, **55**, 2155.

161. C. F. van Nostrum, S. J. Picken, A. J. Schouten ve R. J. M. Nolte, *J. Am. Chem. Soc*., 1995, **117**, 9957.

162. B. Cabezon, E. Quesada, S. Esperanza ve T. Torres, *Eur. J. Org. Chem*., 2000, 2767.

163. F. Yuksel, M. Durmuş ve V. Ahsen, *Dyes and Pigments*, 2011, **90**, 191.

164. B. Del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agullo-Lopez, S. Nonell, C. Marti, S. Brasselet, I. Ledoux ve J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12808.

165. I. Gurol, V. Ahsen ve O. Bekaroglu, *Dalton Trans.,* 1994, **4**, 497.

166. A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies ve R. K. Rasheed, *Chem. A Eur. J.*, 2004, **10**, 3769.

167. J. Sleven, C. Gorller-Walrand ve K. Binnemans, *Mat. Sc. Eng. C: Biomim. and Supramol. Systs.*, 2001, **C18**, 229.

168. B. Del Rey, M. V. Martinez-Diaz, J. Barbera ve T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, **4**, 569.

169. M. J. Cook, D. A. Mayes ve R. H. Poynter, *J. Mater. Chem.*, 1995, **5**, 2233.

170. T. Toupance, V. Ahsen ve J. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5352.

171. C. M. Lemon, P. J. Brothers ve B. Boitrel, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 6591.

172. J. Mark ve M. J. Stillman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 1292.

173. M. Konami, M. Hatano ve A. Tajiri, *Chem. Phys. Lett.*, 1990, **166**, 605.

174. T. Nyokong, *Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, Ed: J. Jiang *Structure and Bonding*, Springer, New York, 2010, vol. 135, 45-88.

175. T. V. Basova, M. Çamur, A. A. Esenpınar, S. Tuncel, A. Hassan, V. Plyashkevich, A.Alekseev, M. Durmuş, A. G. Gürek ve V. Ahsen, *Synthetic Metals*, 2012, **159**, 13.

176. A. B. P. Lever, S. R. Pickens, P. C. Minor, S. Cicoccia, B. S. Ramamswamy ve K. Magnell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, **103**, 6800.

177. M. A. Diaz Garcia, I. Ledoux, J. A. Duro, T. Tores, F. Agullo-Lopez ve J. Zyss, *J. Phys. Chem.*, 1994, **98**, 8761.

178. A. Ogunsipe, D. Maree ve T. Nyokong, *J. Mol. Struct.*, 2003, **650**, 131.

179. N. Zharnikova , N. Usol'tseva , E. Kudrik ve M. Thelakkat, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 3161.

180. J. Sleven, T. Cardinaels, C. Görller-Walrand ve K. Binnemans, *ARKIVOC*, 2003, 68.

181. K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta ve H. Shiraiohta, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1083.

182. H. Eichhorn, D. Wöhrle ve D. Pressner, *Liq. Cryst.*, 1997, **22**, 643.

183. N. Terasawa, H. Monobe, K. Kiyohara ve Y. Shimizu, *Chem. Commun.*, 2003, 1678.

184. E. Grelet ve H. Bock, *Europhys. Lett.*, 2006, **73**, 712.

185. K. Ohta, K. Hatsusaka, M. Sugibayashi, M. Ariyoshi, K. Ban, F. Maeda, R. Naito, K. Nishizawa, A. M. van de Craats ve J. M. Warman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, **25**, 397.

186. J. J. Novoa, M. C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana ve J. Tarrés, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 233.

187. P. Hudhomme, S. L. Moustarder, C. Durand, N. G. Planas, N. Mercier, P. Blanchard, E. Levillain, M. Allain, A. Gorgues ve A. Riou, *Chem. Eur. J.*, 2001, **7**, 5070.

188. K. Kobayashi, R. Shimaoka, M. Kawahata, M. Yamanaka ve K. Yamaguchi, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 2385.

189. D. B. Werz, R. Gleiter ve R. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10638.

190. J. R. G. Mizuguchi ve H. R. Karfunkel, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 16217.

191. A. Miyamoto, K. Nichogi, A. Taomoto, T. Nambu ve M. Murakami, *Thin Solid Films*, 1995, **64**, 256.

192. N. Coppede, T. Toccoli, A. Pallaoro, F. Siviero, K. Walzer, M. Castriota, E. Cazzanelli ve S. Iannotta, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 12550.

193. T. Basova, A. G. Gürek ve V. Ahsen, *Mater. Sci. Eng. C*, 2002, **22**, 99.

194. V. de Cupere, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowicz, W.R. Salaneck ve Y.H. Geerts, *Langmuir*, 2006, **22**, 7798.

195. T. V. Basova, M. Durmuş, A. G. Gürek, V. Ahsen ve A. K. Hassan, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 19251.

196. B. R. Kaafarani, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 378.

197. J-R. Koo, H-S. Lee, Y. Ha, Y-H. Choi ve Y.K. Kim, *Thin Solid Films*, 2003, **123**, 438.

198. M. A. Lampert, *Phys. Rev.*, 1956, **103**, 1648.

199. T. V. Basova, A. Hassan, M. Durmuş, A. G. Gürek ve V. Ahsen, *Synthetic Metals*, 2011, **161**, 1996.

200. C. Deibel, D. Janssen, P. Heremans, V. De Cupere, Y. Geerts, M. L. Benkhedir ve G.J. Adriaenssens, *Org. Electron.*, 2006, **7**, 495.

201. S. Sergeyev, W. Pisula ve Y. H. Geerts*, Chem. Soc. Rev*., 2007, **36**, 1902.

202. M. Helliwell, S. J. Teat, S. J. Coles ve W. Reeve, *Acta Cryst.*, 2003, **B59**, 617.

203. K. Hatsusaka, K. Ohta, I. Yamamoto ve H. Shirai, *J. Mater. Chem*., 2001, **11**, 423.

204. Y. Machida, Y. Saito, A. Taomoto, K. Nichogi, K. Waragai ve S. Asakawa, *Jap. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**, 297.

205. L. Ottaviano, L. Lozzi, A. R. Phani, A. Ciattoni, S. Santucci ve S. Di Nardo, *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **136**, 81.

206. B. Mukherjee, A. K. Ray, A. K. Sharma, M. J. Cook ve I. Chambrier, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 074507.

207. K. Lian, R. Li, H Wang, J. Zhang ve D. Gamota, *Mater. Sci. Eng. B*, 2010, **167**, 12.

208. T. Frauenheim, C. Hamann ve M. Muller, *Phys. Status Solidi A*, 1984, **86**, 735.

209. K. Onlaor, B. Tunhoo, P. Keeratithiwakorn, T. Thiwawong ve J. Nukeaw, *Solid-State Electron.*, 2012, **72**, 60.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İstanbul'da doğan Sinem Tuncel, ilk, orta ve lise eğitimini Gebze'de tamamlamıştır. 2004 yılında Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü'nden mezun olmuştur. Aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine başlamıştır. 2006 yılında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde yüksek lisans eğitimini tamamlamış, aynı yıl Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde doktora öğrenimine başlamıştır. 2006 yılından itibaren Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fen Fakültesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak çalışmalarını sürdürmektedir.

EKLER

Tetraoctylthio- and tetraoctyloxy-substituted lead phthalocyanines: Synthesis, characterization, liquid-crystalline properties, and thin film studies

Sinem Tuncel
Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, Gebze 41400, Kocaeli, Turkey

Tamara V. Basova
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia

Vitaly G. Kiselev
Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia; and Novosibirsk State University, Novosibirsk 630090, Russia

Sergei A. Gromilov and Irina V. Jushina
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia

Mahmut Durmuş[a] and Ayşe G. Gürek
Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, Gebze 41400, Kocaeli, Turkey

Vefa Ahsen
Department of Chemistry, Gebze Institute of Technology, Gebze 41400, Kocaeli, Turkey; and Materials Institute, TUBITAK-Marmara Research Center, 41470 Gebze, Kocaeli, Turkey

(Received 9 June 2011; accepted 19 September 2011)

Peripherally and nonperipherally tetrakisoctylthio- and tetrakisoctyloxy-substituted lead(II) phthalocyanines (PbPcs) were synthesized and characterized using elemental analysis, nuclear magnetic resonance, ultra violet–visible (UV-Vis), infrared (IR), and mass spectroscopies. The mesogenic properties of PbPcs were studied by differential scanning calorimetry, polarized optical microscopy, and x-ray diffraction. The effects of the substitution position and nature of linkage heteroatom on the liquid-crystalline properties and the orientation of the molecules were also studied. Visible absorption spectroscopy yielded an evidence of a thermally induced molecular reorganization in the films. Reflection–absorption IR spectroscopy was used to study the preferential orientation of molecules relative to the substrate surface. The intense bands in the IR spectra of the PbPcs were assigned with the aid of quantum chemical (density functional theory) computations.

I. INTRODUCTION

Self-assembling of discotic molecules into columnar phases offers a unique opportunity of developing potential one-dimensional charge carrier systems. Among the huge variety of mesogenic species, liquid-crystalline (LC) phthalocyanines (Pcs) are of significant interest as organic semiconductors for electronic devices,[1–6] mainly due to their high thermal and chemical stability. Particular attention has been already paid to lead(II) phthalocyanines (PbPcs) because of their promising structural, electrical, and optical properties.[7–13] It is well known that the substitution at the peripheral and nonperipheral positions of Pc ring can significantly alter the structure and optical properties of Pc species.[14–20] For example, alkoxy-substituted PbPc complexes were used to obtain the optical limiting materials with broad protective wavelength and high optical transmission as well as quick response.[21]

It is well known that the properties of LC Pcs depend on the type and position of substituents in macrocycle. Despite many examples of PbPcs described in literature such investigations were not carried out for PbPcs. Moreover, although many mesomorphic PbPcs have been reported so far,[1,11,14,20,22–26] only a few of them deal with film investigation.[22,26]

The first mesomorphic PbPc with eight substituents in peripheral positions ($PbPcR_8$, R = $–CH_2OC_nH_{2n+1}$; n = 8, 12) was synthesized in 1987.[11,20] Several other PbPc derivatives [$PbPcR_8$, R = $–OC_{12}H_{25}$, $–CH_2SCH(CH_2O(CH_2)_{11}CH_3)_2$, $–SCH(CH_2O(CH_2)_{11}CH_3)_2$] have also been synthesized and studied afterward.[22,24,26] Our previous study[26] addressed the synthesis and characterization of octahexadecylthio- and tetrahexadecylthio-substituted PbPcs. The formation of the columnar hexagonal (Col_h) mesophase of those compounds over a wide temperature range was confirmed by x-ray phase analysis. The

[a]Address all correspondence to this author.
e-mail: durmus@gyte.edu.tr
DOI: 10.1557/jmr.2011.350

 © Materials Research Society 2011

strong dependence of the crystal-to-mesophase and the mesophase-to-isotropic phase transition temperatures on the number of alkyl chains were found for these Pcs.[26] The type of mesophase and the transition temperature were also dependent on the length of alkyl chains and the nature of connecting link between the side chains and aromatic core.[25,27–29] It is also remarkable that the clearing point of tetra-substituted Pcs is lower than that of octa-substituted Pcs due to the fact that tetra-substituted Pcs are a mixture of four isomers.[26]

The nature of a linking heteroatom has also a noticeable influence on the spectral properties of Pc derivatives. For example, metallophthalocyanine (MPc) complexes containing sulfur linkages are known to absorb light at higher wavelengths (>700 nm)[30,31] than other MPc derivatives. This makes such compounds good candidates for applications in optoelectronics, near-IR devices, and photodynamic therapy.

PbPcs with substituents in nonperipheral positions have been described in literature[12,17]; however, PbPc with substituents in nonperipheral positions exhibiting mesomorphic properties have not been investigated so far. For example, synthesis, structure, and electrochemistry of Pb[Pc(α-OR)$_4$] with R = 3-pentyl, 2,4-dimethyl-3-pentyl, and 2-naphthyl were studied in Ref. 17. Molecular orbital energy gaps, atomic charges, and the ultraviolet–visible (UV–vis) electronic absorption spectra of two lead complexes of Pcs tetrasubstituted at the nonperipheral positions (PbPc(α-OC$_2$H$_5$)$_4$ and PbPc(α-OC$_5$H$_{11}$)$_4$) were studied using density functional theory (DFT) calculations.[32] Lead 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(hexylsulfanyl)phthalocyanine has been characterized by x-ray crystallography.[12]

This study is aimed at the comparative analysis of mesogenic and spectral properties of peripherally and nonperipherally tetraoctylthio (PbPc(SR)$_4$)- and tetraoctyloxy (PbPc(OR)$_4$)-substituted PbPcs (Scheme 1). The mesogenic properties of these new materials were studied by differential scanning calorimetry (DSC), polarized optical microscopy (POM), and x-ray diffraction (XRD) techniques. The preparation of thin films of the title species and study of their structure by the UV–vis and IR spectroscopies are also reported.

II. EXPERIMENTAL SECTION

A. Materials

4-(*n*-Octylthio) phthalonitrile and 4-(*n*-octyloxy) phthalonitrile were prepared according to the reported procedures.[33,34] All other reagents and solvents of reagent-grade quality were obtained from commercial suppliers and were dried using standard procedures.[35]

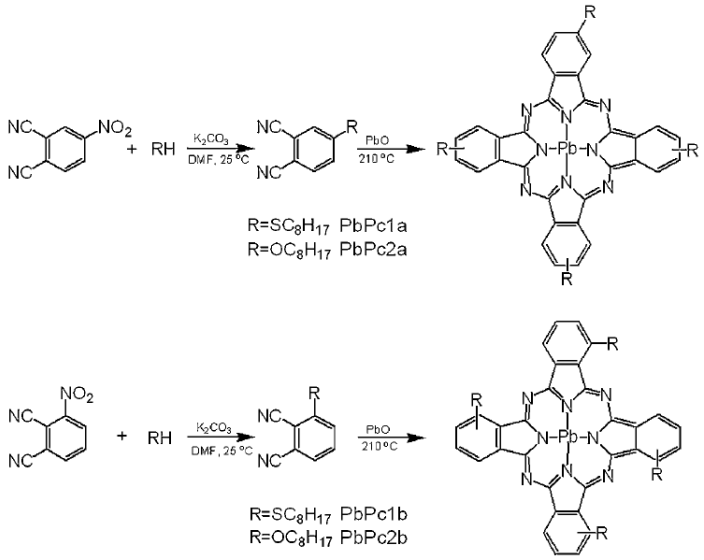
B. Measurements

Elemental analysis was performed with a Thermo Finnigan Flash 1112 instrument (ThermoFisher Scientific, Waltham, MA). IR spectra of the species and reflection–absorption IR spectroscopy (RAIRS) (the incident angle of 80° was used) of the thin films were recorded by a Vertex 80 FT-IR spectrometer (Bruker Optics, Ettlingen, Germany). UV–vis spectra were recorded with the Shimadzu UV–vis-3101PC (Kyoto, Japan) and Shimadzu 2001 UV spectrophotometers (Kyoto, Japan) using 1-cm path length cuvettes at room temperature. Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF-MS) measurements were performed on a Bruker Daltonics micrOTOF (Bremen, Germany). Positive ion and linear mode MALDI-TOF-MS spectra of the compounds were obtained without matrix using 50 shots of a nitrogen laser. ^{1}H and ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were recorded in $CDCl_3$ solutions on a Varian 500 MHz spectrometer (Palo Alto, CA). The phase transition behavior of the species was observed by POM (Leitz Wetzler Orthoplan-pol; Leitz Wetzler, Wetzler, Germany) equipped with a hot stage (Linkam TMS 93) and a temperature controller (Linkam LNP). Transition temperatures were determined using a Mettler Toledo Star Thermal Analysis System/DSC 822 (Columbus, OH) at the scan rate of 10 °C min^{-1}. DSC system was calibrated with 3- to 4-mg indium samples under nitrogen atmosphere. XRD measurements for thin film characterization were performed using automatic diffractometer DRON-UM1 (Cu Kα-radiation, Ni-filter, scintillation detector with amplitude discrimination, Soller slits with aperture of 1.5° on primary and reflected beams) in the region of 2θ from 5° to 60° with a scanning step of 0.03°. XRD measurements for the LC investigations were performed using a Bruker Advanced D8 (Cu Kα-radiation) diffractometer (Bruker AXS, Karlsruhe, Germany). All measurements were carried out under ambient conditions.

C. Synthesis and characterization

1. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(octylthio) phthalocyaninato Lead(II) (PbPc1a)

A round-bottomed flask was degassed and flame-dried under dry argon. The flask was charged under argon with 4-(*n*-octylthio) phthalonitrile (0.500 g, 1.84 mmol) and anhydrous PbO (0.205 g, 0.92 mmol). The mixture was heated to 210 °C with stirring under argon atmosphere for 5 h without solvent (Scheme 1). The reaction mixture was then dissolved in dichloromethane, centrifuged, and the precipitate including inorganic impurities was removed. The solvent was evaporated, and the crude product was passed through a Bio Beads column (Bio Rad Laboratories, Berkeley, CA) using CH_2Cl_2 as an eluent for eliminating organic impurities. This purification step was repeated two times. The next purification stage was performed by preparative thin layer chromatography [silica gel; eluent CH_2Cl_2/*n*-hexane, 20:1 (v/v)]. Yield: 0.255 g (43%). UV–vis (THF): λ_{max} nm (log ε) 370 (4.45), 403 (4.41),



SCHEME 1. Synthesis route of peripherally and nonperipherally tetrakis(octylthio)- and tetrakis(octyloxy)-substituted lead(II) phthalocyanines.

649 (4.25), 721 (4.98). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, Fig. S1 in Supporting Information): δ = 0.90 (t, 12H, CH_3), 1.34–1.62 (m, 32H, CH_2), 1.63 (m, 8H, CH_2), 1.92 (m, 8H, CH_2), 3.32 (t, 8H, SCH_2), 7.92 (d, 4H, CH_{ar}), 8.95 (m, 8H, CH_{ar}). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, Fig. S2 in Supporting Information): δ 14.17–14.11 (CH_3), 22.85–22.67 (CH_2), 29.07–29.34 (CH_2), 31.92 (CH_2), 33.41 (SCH_2), 33.60 (SCH_2), 120.86–120.48 ($C_{ar}H$), 122.56–122.71 ($C_{ar}H$) 128.58–128.78 ($C_{ar}H$), 134.06–134.36 (C_{ar}), 137.77–138.01 (C_{ar}–S), 140.57–141.01 (C=N), 152.08–154.00 (C=N). MS (MALDI–TOF, Fig. S9 in Supporting Information), *m/z* (%): 1296.9 $[M]^+$ (100). $C_{64}H_{80}N_8PbS_4$ calcd: C, 59.28; H 6.22; N 8.64%, found: C, 59.14; H, 6.72; N, 8.59%.

2. 2(3),9(10),16(17),23(24)-Tetrakis(octyloxy) phthalocyaninato Lead(II) (PbPc2a)

PbPc2a was prepared and purified by the same procedure described for PbPc1a (Scheme 1) from 4-(*n*-octyloxy) phthalonitrile (0.350 g, 1.37 mmol) and anhydrous PbO (0.153 g, 0.68 mmol). Yield: 0.100 g (24%). UV–vis (THF): λ_{max} nm (log ε) 360 (4.50), 385 (4.49), 639 (4.27), 707 (4.94). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, Fig. S3 in Supporting Information): δ = 0.96 (t, 12H, CH_3), 1.39–1.65 (m, 32H, CH_2), 1.66 (m, 8H, CH_2), 2.03 (m, 8H, CH_2), 4.44 (m, 8H, OCH_2), 7.63 (t, 4H, CH_{ar}), 8.54 (d, 4H, CH_{ar}), 9.09 (m, 4H, CH_{ar}). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, Fig. S4 in Supporting Information): δ 13.16–13.06 (CH_3), 21.75–21.73 (CH_2), 25.27 (CH_2), 28.14–28.56 (CH_2), 30.93 (CH_2), 68.05–67.91 (OCH_2), 104.13–104.77 ($C_{ar}H$), 117.44–118.20 ($C_{ar}H$), 122.69–123.29 (C_{ar}), 129.38–129.85 (C_{ar}), 138.39–138.98 (C_{ar}–O), 150.44–154.07 (C=N), 160.25–160.85 (C=N). MS (MALDI-TOF), *m/z* (%):1232.7 $[M]^+$ (100). $C_{64}H_{80}N_8PbO_4$ calcd: 62.37; H 6.54; N 9.09%, found: C, 62.67; H, 6.48; N, 8.98%.

3. 1(4),8(11),15(18),22(25)-Tetrakis(octylthio) phthalocyaninato Lead(II) (PbPc1b)

PbPc1b was prepared and purified by the same procedure described for PbPc1a (Scheme 1) from 3-(*n*-octylthio) phthalonitrile (0.500 g, 1.84 mmol) and anhydrous PbO (0.205 g, 0.92 mmol). Yield: 0.330 g (56%). UV–vis (THF): λ_{max} nm (log ε) 337 (4.63), 462 (4.22), 667 (4.45), 743 (5.21). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, Fig. S5 in Supporting Information): δ = 0.96 (m, 12H, CH_3), 1.38–1.77 (m, 48H, CH_2), 3.11 (m, 8H, SCH_2), 7.65 (m, 4H, CH_{ar}), 8.49 (m, 8H, CH_{ar}). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, Fig. S6 in Supporting Information): δ 14.19–14.22 (CH_3), 22.78 (CH_2), 28.59–28.86 (CH_2), 29.42–29.83 (CH_2), 30.96– 31.17 (CH_2), 31.60–31.69 (CH_2), 31.97–31.99 (SCH_2), 118.70–119.16 ($C_{ar}H$), 124.13–124.76 ($C_{ar}H$), 128.89–129.27 ($C_{ar}H$), 131.31–132.90 ($C_{ar}H$), 136.52–136.83 (C_{ar}), 137.66–138.76 (C_{ar}–S), 152.83–154.34 (C=N). MS (MALDI-TOF), *m/z* (%):1296.4 $[M]^+$ (100). $C_{64}H_{80}N_8PbS_4$ calcd: C, 59.28; H 6.22; N 8.64%, found: C, 59.55; H, 6.19; N, 8.60%.

4. 1(4),8(11),15(18),22(25)- Tetrakis(octyloxy) phthalocyaninato Lead(II) (PbPc2b)

PbPc2b was prepared and purified by the same procedure described for PbPc1a (Scheme 1) from 3-(*n*-octyloxy)

phthalonitrile (0.500 g, 1.95 mmol) and anhydrous PbO (0.218 g, 0.97 mmol). Yield: 0.200 g (33%). UV–vis (THF): λ_{max} nm (log ε) 326 (4.61), 430 (4.22), 659 (4.43), 733 (5.20). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, Fig. S7 in Supporting Information): δ = 0.92 (m, 12H, CH_3), 1.28–2.43 (broad, 48H, CH_2), 4.63 (m, 8H, OCH_2), 7.55 (m, 4H, CH_{ar}), 7.96 (m, 4H, CH_{ar}), 8.77 (m, 4H, CH_{ar}). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$, Fig. S8 in Supporting Information): δ 14.10–14.22 (CH_3), 22.68–22.83 (CH_2), 25.86–25.98 (CH_2), 26.70–26.85 (CH_2), 29.04–30.20 (CH_2), 31.83–32.17 (CH_2), 69.36–69.46 (OCH_2), 70.16–70.30 (OCH_2), 112.85–113.09 (C_{ar}), 114.33–114.59 (C_{ar}) 115.62–116.11 ($C_{ar}H$), 124.77–125.35 ($C_{ar}H$), 130.38–130.96 ($C_{ar}H$), 140.36–140.84 (C_{ar}–O), 153.15–154.06 (C=N), 155.75–156.77 (C=N). MS (MALDI-TOF), *m/z* (%): 1232.5 $[M]^+$ (100). $C_{64}H_{80}N_8PbO_4$ calcd: C, 62.37; H 6.54; N 9.09%, found: C, 61.92; H, 6.58; N, 8.37%.

D. Quantum chemical calculations

The IR spectra of PbPc1 and PbPc2 species were calculated at the B3LYP/LANL2DZ level of theory.[36,37] The geometries were fully optimized and each stationary point was fully characterized as a true minimum by the vibrational analysis. An ultrafine integration grid was used for numerical solving of the Kohn–Sham equations. The Raman intensities were not calculated because of resonant nature of the Raman bands excited in visible spectral range. All calculations were performed using Gaussian 03 suite of programs.[38]

E. Preparation of thin films

Small volumes of solutions of PbPc1 and PbPc2 in THF (5×10^{-3} g/cm^3) were dispensed by a glass pipette onto an ultrasonically cleaned substrate held on a photoresist spinner. The substrate was rotated for 60 s at a speed of 2000 rpm. The solvent was evaporated upon rotation, and thin films of the species were prepared. The substrates were varied according to the experimental requirements. The thickness of deposited films was measured by ellipsometry. Spectroscopic ellipsometric measurements were performed on films deposited on silicon substrates using a Woolam M-2000V™ rotating analyzer spectroscopic ellipsometer (Lincoln, NE) in the spectral range of 400–800 nm. The thickness of the films studied was about 60–80 nm.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Synthesis

The usual synthetic pathway to obtain PbPc is heating PbO or $Pb(OAc)_2$ with respective phthalonitrile derivatives without solvent[13–16,18] or in *n*-pentanol.[17] Another route is the addition of anhydrous lead(II) acetate to a solution of Li_2Pc or H_2Pc in anhydrous alcohol.[17] PbPc can also be obtained by a microwave method.[19,21] In this work, the cyclotetramerization of the phthalonitrile compounds was carried out in the presence of the dried PbO without any solvent (Scheme 1). By the use of this technique, PbPcs were already synthesized with a high yield comparable to the one of the earlier reported microwave procedure.[22] Generally, PbPcs are not stable due to the large size of the central lead atom. The Pcs can easily lose the Pb atom and transform into the corresponding metal-free analogues. To overcome this problem, the crude product was first passed through a Bio Beads column for eliminating organic impurities and then the PbPcs were purified by preparative thin layer chromatography as quickly as possible.

In this study, the synthesized peripherally (PbPc1a and PbPc2a) and nonperipherally (PbPc1b and PbPc2b) tetrasubstituted PbPcs have been obtained as an isomer mixture (Scheme 1), and no attempt was made to separate these isomers.

B. Spectroscopic characterization

PbPc1 and PbPc2 derivatives have a nonplanar "shuttle-cock" structure similar to unsubstituted PbPc.[39,40] Small divalent metal ions (Cu, Ni, Zn, Mg, etc.) form planar Pc complexes, whereas larger metal ions (Pb, Sn, etc.) form nonplanar complexes suggesting that these larger ions lie outside the molecular plane of the Pc framework. The introduction of bulky alkyl substituents to Pc ring leads to a further distortion of the Pc macrocycle. This moiety becomes bent, and the molecular symmetry of PbPc1 and PbPc2 reduces to C_4. The alkyl chains in both molecules are arranged parallel to isoindole unit planes.

As mentioned before, each of the four species PbPc1a–PbPc2b is actually a mixture of four isomers with different positions of alkyl chains. However, all of them showed very similar spectral properties. Therefore, only the IR spectra of one isomer for each compound with substituents in 2,9,16,23-positions of Pc ring were calculated. The geometries of PbPc1 and PbPc2 optimized at the B3LYP/LANL2DZ level are available in Supporting Information. The calculated bond lengths of PbPc molecules are close to the averaged experimental values of PbPc analogues[12,17] and to the computed values for tetrakis(*n*-hexadecylthio)- and octakis(*n*-hexadecylthio)-substituted lead(II) Pc.[26]

The experimental and DFT calculated IR spectra of PbPc1 and PbPc2 are presented in Fig. 1. Both A and E modes are active in the IR spectra. The assignment of experimental bands was primarily based on calculated vibrational frequencies and IR intensities. The comparison of the experimental and theoretical most intensive IR bands and their assignments are presented in Tables I and II. The vibrational frequencies were scaled by an empirically derived factor of 0.970. The root mean square difference between the calculated and experimental IR frequencies is 20 cm^{-1}.

The vibrational modes in the spectra of PbPc1 and PbPc2 (Fig. 1) are complicated due to the presence of octylthio and octyloxy groups. Very intensive peaks

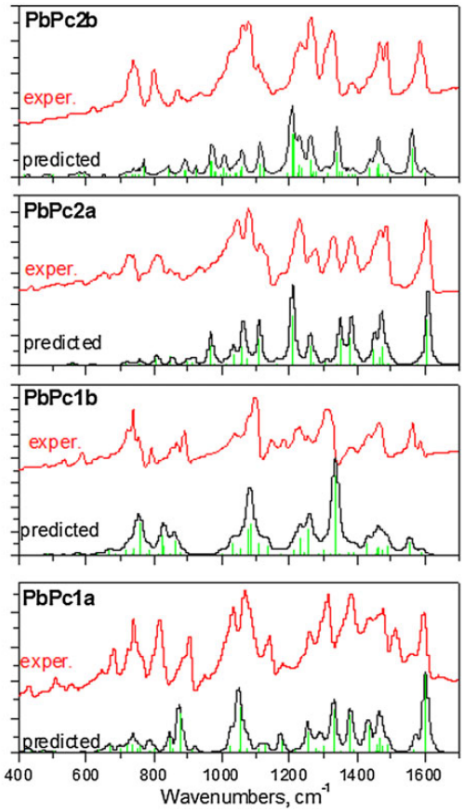


FIG. 1. Experimental and theoretical (B3LYP/LANL2DZ) infrared (IR) spectra of PbPc1 and PbPc2 complexes.

corresponding to C_{ph}–O stretching coupled with C–C–H in-plane bending vibrations appear at 1229 and 1233 cm^{-1} in the IR spectra of the octyloxy-substituted derivatives PbPc2a and PbPc2b, respectively (Fig. 1, Table I). The bands corresponding to C_{ph}–S stretching vibration in the spectra of octylthio-substituted Pcs are much weaker and are shifted to lower wave numbers (1080–1085 cm^{-1}, Fig. 1, Table I). The stretching C=C vibrations of benzene ring observed at 1606 and 1602 cm^{-1} for PbPc2a and PbPc2b, respectively, are shifted to lower energies in the case of PbPc1a and PbPc1b due to the greater electron donating behavior of SR groups compared to OR derivatives. The main difference between the spectra of Pcs with substituents in peripheral and nonperipheral positions is intensity of the modes involving C_{ph}–H bending vibrations.

The electronic absorption spectra of PbPcs in THF (1×10^{-5} M) are presented in Fig. 2. Similarly to other Pc derivatives, PbPc complexes have two intensive bands in the UV–vis spectra: the Soret band (B-band) and the Q-band. The Q-band absorption has been assigned to a π–π^* transition from the highest occupied molecular orbital (HOMO) of a_{1u} symmetry to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of e_g symmetry. The Q-bands of the nonperipherally tetrasubstituted complexes (PbPc1b and PbPc2b) are redshifted in comparison with their peripherally tetrasubstituted (PbPc1a and PbPc2a) analogues by 22 and 26 nm, respectively. The observed bathochromic shift is typical of Pcs with substituents in nonperipheral positions.[41,42] The B-bands are broad due to the overlap of the B_1 and B_2 bands in the 330- to 370-nm region. The redshift of ~10 nm is observed in the spectra of SR-substituted derivatives (PbPc1a and PbPc1b) compared to OR-substituted derivatives (PbPc2a and PbPc2b) due to the greater electron donating nature of SR groups in comparison with OR groups. Furthermore, the presence of Pb^{2+} ion leads to additional shift to longer wavelengths in comparison with planar Pc analogues.[23]

C. Mesogenic properties

The phase transition temperatures and thermal stability of the PbPc1 and PbPc2 complexes were determined using DSC and thermal gravimetric analysis (TGA). TGA measurements with a heating rate of 10 °C/min showed that the decomposition of PbPc1 and PbPc2 starts at around 250–280 °C. The DSC measurements were performed on the virgin materials with a heating rate of 10 °C/min. Phase transition temperatures and the corresponding enthalpy changes of the species are summarized in Table III. The DSC curves of the first heating cycle of PbPc1a and PbPc2a exhibit two significant peaks corresponding to phase transition from crystal to liquid crystal and liquid crystal to isotropic liquid, respectively. However, the transition from the liquid crystal to crystal phase in the cooling step and the transition from the crystal to liquid crystal phase in the following heating steps were not observed indicating that the compounds are LC at the studied temperature range (see Table III and Figs. S10, S11 in Supporting Information). PbPc1b does not form a mesophase and melts at 63 °C (Fig. S12 in Supporting Information). PbPc2b has two crystalline polymorphs Cr_1 and Cr_2 (Table III) formed at 69 and 123 °C, respectively (Fig. S13 in Supporting Information). A clearing point was observed at 142 °C in the first heating step. The transition from the liquid crystal to crystal phase was not observed in the cooling step similarly to the case of PbPc1a and PbPc2a.

The mesophases were identified by POM observations and XRD measurements at room temperature. Figure 3 shows the photomicrographs of the mesophases of PbPc1a, PbPc2a, and PbPc2b between two glass slides. The birefringence textures were observed in a very slowly cooling process from the isotropic phase temperature to room temperature.

TABLE I. Experimental and calculated (B3LYP) infrared (IR) spectra of PbPc1.

Expt. (cm^{-1})		Computed (cm^{-1})		Intensity (arb. units)		Symmetry	
PbPc1a	PbPc1b	PbPc1a	PbPc1b	PbPc1a	PbPc1b	irrep. (C_4 group)	Assignments
509	530	471	472	13	11	A	N_α–C_α–N_β, C_β–C_γ–C_δ, C–C–H OOP
646	642	635	650	21	10	A	C_α–N_β–C_α, N_α–C_α–C_β, C_δ–C_δ–S, C–C–H OOP
680		669	668	37	9	E	C_α–N_α–C_α, Pb–N_α, C_δ–S, C_β–C_γ–C_δ IP
723	719	700	700	30	28	E	S–C_{alk} IP, $\delta(CC)_{alk}$
740	739	719	717	47	20	A	$\delta(CH_2)_{alk}$ torsional OOP
754	753	735	735	24	13	E	C_α–N_β–C_α, Pb–N_α, C_α–N_α–C_α, C_β–C_γ–C_δ, C–C–H OOP
		738	739	50	31	E	C_α–N_β–C_α, N_β–C_α–N_β, C_β–C_β–C_γ, C_γ–C_δ–C_δ, C_δ–S
		749	741	29	1	A	$\delta(CH_2)_{alk}$ OOP
765	793	759	757	39	140	A	C_α–N_α–C_α, Pb–N_α, C_β–C_γ–C_δ OOP
		788	780	17	12	E	$\delta(CH_2)_{alk}$ torsional OOP, C_α–N_α–C_α, C_β–C_γ–C_δ
817		800	816	35	8	A	C_α–N_α–C_α, Pb–N_α, C_α–N_β–C_α, C_β–C_γ–C_δ
870	868	849	827	89	81	A	C–C–H OOP
		852	878	31	15	A	$\delta(CH_2)_{alk}$ OOP
905	892	876	861	225	65	E	N_α–C_α–N_β, C_α–N_β–C_α, C_γ–C_δ–C_δ, C_δ–S, C–C–H IP
948		913	968	21	1	A	C–C–H OOP
1013		1024	1022	24	1	E	C–C–H, $\nu(CC)_{alk}$, $\delta(CC)_{alk}$, C_γ–C_δ–C_δ
1034	1036	1027	1033	44	46	E	C–C–H, $\nu(CC)_{alk}$ IP
		1049	1047	21	3	E	$\delta(CH)_{alk}$, $\nu(CC)_{alk}$ IP
1069		1053	1056	264	28	E	N_α–C_α, C–C–H, C_γ–C_δ–C_δ, $\nu(CC)_{alk}$
1085	1080	1074	1078	32	114	E	C–C–H, N_α–C_α, C_β–C_β–C_γ, C_δ–S
	1098	1112	1088	33	132	E	$\nu(CC)_{alk}$, $\delta(CH_3)_{alk}$
		1130	1132	53	44	E	C–C–H OOP, C_β–C_β–C_γ, C_α–N_α–C_α, C_β–C_γ
1145	1145	1177	1212	72	23	E	C–C–H IP, C_α–N_α–C_α, N_β–C_α
1180	1180	1217	1229	20	8	E	$\delta(CH_2)_{alk}$ IP
	1230	1240	1255	1	72		C–C–H
1260	1258	1255	1260	121	111	E	C_α–C_β, C_α–N_α, C–C–H IP, $\delta(CH_2)_{alk}$
1300		1304	1303	41	21	A	N_α–C_α, C_α–C_β, C_α–N_β–C_α, N_α–C_α–N_β, C_β–C_β
1315	1310	1332	1335	243	328	E	C_γ–C_δ, C_β–C_γ, C–C–H, $\delta(CH_2)_{alk}$
1382	1381	1380	1373	220	13	E	C_α–N_β, C_δ–C_δ, C–C–H IP
		1392	1386	20	11	E	$\delta(CH_3)_{alk}$
1435	1431	1436	1426	158	47	E	C_α–N_β, C_β–C_β–C_α, C–C–H IP
		1455	1447	16	10	E	$\delta(CH_2)_{alk}$, C–C–H, C_β–C_γ, C_α–C_β
1463	1465	1457	1453	53	30	E	$\delta(CH_2)_{alk}$ OOP, C_α–N_β
		1469	1453	38	30	E	$\delta(CH_2)_{alk}$ OOP
1477	1477	1470	1457	88	35	E	C_α–N_β, C_α–C_β, C_β–C_β, C_γ–C_δ, C–C–H, $\delta(CH_2)_{alk}$ OOP
		1475	1469	44	22	A	$\delta(CH_3)_{alk}$ OOP
1512		1489	1484	49	42	E	$\delta(CH_2)_{alk}$
1560	1564	1568	1549	25	59	E	C_δ–C_δ, C_β–C_β, C_α–C_β, C_α–C_β–C_β
1598	1587	1598	1587	438	20	E	C_δ–C_γ, C_β–C_γ, C_α–C_β

The x-ray data of PbPc complexes are summarized in Table IV. Powder diffraction patterns of PbPc complexes PbPc1a and PbPc2a exhibit peaks with spacings in the ratio of 1:√4:√7:√9:√12 and 1:√4:√7:√9:√12, respectively (Fig. S14 in Supporting Information). Therefore, they can be identified as Col_h mesophases. The PbPc2b shows four peaks, the spacings of which are in the ratio of 1:√2:√4:√8 (Fig. S14 in Supporting Information). These results suggest a two-dimensional (2D) tetragonal lattice with disk-like molecules stacked in columns in the tetragonal arrangement for PbPc2b.[43] The absence of LC texture and peaks in the XRD pattern confirms the amorphous structure of the PbPc1b (Fig. S14 in Supporting Information).

The melting points of alkylthio-substituted derivatives are generally lower in comparison with those of their oxygen analogues although the clearing point of PbPc1a is much higher than in the case of PbPc2a. The clearing point of nonperipherally substituted PbPc2b is approximately 50 °C lower than that of peripherally substituted PbPc2a. Large ions like Pb^{2+} lie outside the macrocycle plane and sterically destabilize the cofacial columnar structure. This leads to a noticeable reduction of both transition temperatures from crystal to liquid crystal and from liquid crystal to isotropic phase in comparison with the case of Pcs with smaller metal ions.[23]

D. Thin film studies

The spin-coating method[44] is a simple and convenient procedure for preparing films of the Pcs, which can be heated to form mesophases. Spun films of PbPc1 and PbPc2 derivatives were heated to a temperature of 10–20 °C above

TABLE II. Experimental and calculated (B3LYP) IR spectra of PbPc2.

Expt. (cm^{-1})		Computed (cm^{-1})		Intensity (arb. units)		Symmetry	
PbPc2a	PbPc2b	PbPc2a	PbPc2b	PbPc2a	PbPc2b	irrep. (C_4 group)	Assignments
	555	558	593	27	22	E	C_δ–O–C_{alk}, $\delta(CC)_{alk}$, C_γ–C_δ–C_δ, C_β–C_γ–C_δ, C_α–N_β–C_α
	622	615	630	18	2	E	C_γ–C_δ–C_δ, C_β–C_γ–C_δ, C_α–N_β–C_α, C_δ–O–C_{alk} IP
651		654	651	17	10	A	C–C–H OOP, C_γ–C_δ–C_δ
725	728	717	717	25	22	E	C_α–N_β–C_α, C_β–C_α–N_α, C_β–C_γ–C_δ, C_δ–O–C_{alk} IP, C_γ–C_δ–C_δ
		718	717	47	3	A	$\delta(CH_2)_{alk}$ OOP
		739	743	13	21	E	C_α–N_α–C_α, N_β–C_α–C_β, C–C–H OOP
740	739	754	758	21	159	A	$\delta(CH_2)_{alk}$ OOP
	749	758	769	26	12	E	N_β–C_α–N_α, C_β–C_β–C_γ, C_β–C_γ–C_δ, C_γ–C_δ–O
		761	772	37	2	A	N_α–C_α–N_β, Pb–N_α, C_α–C_β–C_β OOP
		802	816	32	3	A	C_γ–C_δ–O, C–C–H, C_β–C_β–C_γ, C_α–N_α–C_α, C_α–N_β–C_α, $\delta(CH_2)_{alk}$
810	800	805	826	84	1	E	C_α–N_β–C_α, C–C–H, N_α–C_α–N_β, C_β–C_β–C_γ, Pb–N_α IP
870	869	851	830	125	112	A	C–C–H OOP
		897	897	65	87	A	$\delta(CH_2)_{alk}$ OOP
		912	889	59	68	E	C_α–N_β–C_α, C_γ–C_δ–C_δ, N_α–C_α–N_β, C_α–C_β–C_γ, C_δ–O–C_{alk} IP
935	938	966	969	264	131	E	C_γ–C_δ–O, O–C_{alk}, $\delta(CC)_{alk}$, C–C–H IP
970	990	977	1005	21	72	E	$\delta(CC)_{alk}$, C–C–H
1020	1030	1009	1012	27	19	E	$\delta(CH_2)_{alk}$ OOP
1045	1063	1034	1038	148	38	E	C–C–H, C_γ–C_δ–C_δ, C_α–N_β–C_α
		1058	1054	22	71	E	$\nu(CC)_{alk}$, C–C–H, C_α–N_α
		1060	1060	65	11	E	$\nu(CC)_{alk}$, C_α–N_α, C–C–H
1080	1080	1061	1060	251	97	E	C_α–N_α, $\nu(CC)_{alk}$, C–C–H
		1074	1114	84	52	E	$\nu(CC)_{alk}$, $\delta(CH_2)_{alk}$
1114	1108	1108	1115	356	120	E	C–C–H, C_α–C_β–C_β
1229	1233	1208	1205	658	382	E	C_δ–O, C–C–H IP
		1213	1225	14	108	A	C–C–H, C_δ–O OOP
		1225	1229	10	62	E	$\delta(CH_2)_{alk}$
1277	1265	1261	1261	253	153	E	C–C–H, C_α–N_α, C_α–C_β
		1269	1264	10	20	E	C_α–N_α, C_α–C_β, C_α–N_β–C_α, N_α–C_α–N_β, C_β–C_β
	1308	1275	1270	42	55	E	$\delta(CH_2)_{alk}$, C–C–H
		1307	1305	50	29	A	C_α–N_α, C_α–N_β, C_α–N_β–C_α, C_α–C_β
		1343	1312	36	19	E	$\delta(CH_2)_{alk}$ IP
1331	1330	1348	1345	350	51	E	C_β–C_β, C_δ–C_δ, C_γ–C_δ, $\delta(CH_2)_{alk}$, C_α–C_β–C_β
		1362	1374	12	15	E	$\delta(CH_2)_{alk}$ IP
1383	1384	1381	1382	372	13	E	$\delta(CH_2)_{alk}$, C–C–H, C_α–N_β
		1392	1392	22	8	E	$\delta(CH_3)_{alk}$
		1397	1435	30	77	E	$\delta(CH_2)_{alk}$, C–C–H, C_δ–C_δ, C_α–C_β
1450		1449	1457	220	64	E	C_γ–C_δ, C_α–N_β, C–C–H IP
		1454	1457	14	12	A	C–C–H, C_α–N_β, $\delta(CH_2)_{alk}$ OOP
		1460	1464	30	21	E	C_α–N_β, C_α–C_β, C_δ–C_γ, C–C–H IP
1467	1467	1471	1465	115	21	E	$\delta(CH_2)_{alk}$ OOP
1485	1489	1473	1474	232	126	E	$\delta(CH_2)_{alk}$, $\delta(CH_3)_{alk}$, C–C–H
		1475	1475	44	5	A	$\delta(CH_3)_{alk}$ OOP
		1488	1489	32	35	E	$\delta(CH_2)_{alk}$ OOP
		1493	1503	22	10	E	$\delta(CH_2)_{alk}$ OOP
	1588	1579	1563	20	254	E	C_β–C_β, C_β–C_γ, C_γ–C_δ
1606	1602	1606	1602	596	36	E	C_β–C_γ, C_β–C_β, C_γ–C_δ

the isotropic transition temperature (Table III) and then cooled down to the room temperature at the rate of 5 °C/min for comparison with as-deposited layers.

Figure 4 shows the absorption spectra of the spun films of PbPc1 and PbPc2 at room temperature immediately after deposition and after thermal treatment. The structure of Q-band of the film is more complex than the Q-band observed in the solution phase where nonaggregated Pcs yield a single strong band assigned to the doubly degenerate transition a_{1u}–e_g. In the solid state, the spectra of PbPc films are broadened due to exciton coupling effects. These effects also lead to shifts in the band positions.[45]

A single optical absorption band corresponding to the HOMO–LUMO π–π* transition splits into Q_x and Q_y components due to a reduction of molecular symmetry in the crystalline environment.[46] Note that the distance

between these bands correlates with the extent of distortion. As a consequence, the position and intensity of the Q-band in the visible region are very sensitive to the specific molecular packing.

Two peaks at 683 and 748 nm and a shoulder at 860 nm were observed in the spectrum of the as-deposited PbPc1a film (Fig. 4, blue line). A steady transformation of the films after heating to the temperature of isotropic liquid and then cooling down to a room temperature resulted in an increase of the intensity of the longer wavelength band at 920 nm (Fig. 4, red line). The significant split of Q-band might be an indication of a lower lattice contraction along the molecular stack. Spectra with a split Q-band are similar to those for triclinic phase of the unsubstituted PbPc[47] and for the crystalline phase II of TiOPc and VOPc.[46,48] The XRD data obtained for the same PbPc1a film before and after thermal treatment are presented (Fig. S15 in the Supporting Information). The as-deposited film was amorphous, whereas the x-ray pattern of the film after thermal treatment had a distinct peak at 25.8 Å indicating ordered alignment.

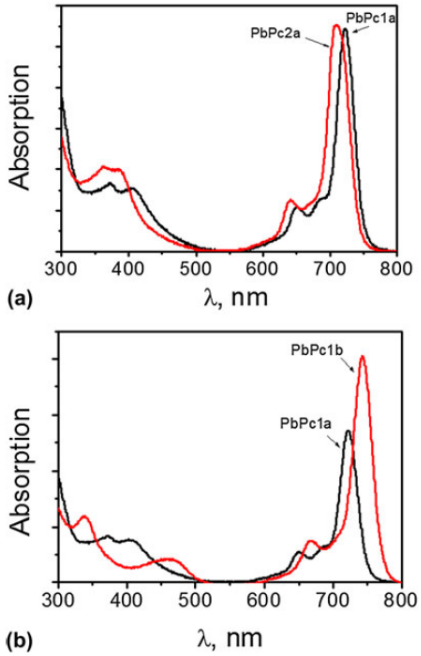


FIG. 2. Electronic absorption spectra of (a) PbPc1a and PbPc2a, (b) PbPc1a and PbPc1b complexes in tetrahydrofuran (THF) ($C = 1 \times 10^{-5}$ M).

Similar UV–vis spectra were also observed for PbPc2a films. The band at 850–870 nm was not observed in the electronic absorption spectrum of the as-deposited PbPc2a film (Fig. 4, blue line). However, its intensity increased after a thermal treatment (Fig. 4, red line). According to x-ray phase analysis, the as-deposited PbPc2a film is amorphous as in the case of PbPc1a film (Fig. S15). The x-ray patterns of PbPc2a films after thermal treatment (Fig. S15) have two peaks at 26.7 and 21.5 Å. The *hkl* indexation appears to be characteristic of a rectangular columnar phase (Col_r). Similar columnar phase with a rectangular 2D symmetry was observed in the case of vanadyl Pcs substituted with eight alkoxy chains in the peripheral positions which are also characterized by dipole moment along the molecular small axis.[49]

The UV–vis spectra of PbPc1b and PbPc2b differ from those of peripherally substituted phthalocyanines PbPc1a and PbPc2a. The Q-band with a maximum at 763 nm and a shoulder at 700 nm were observed in the spectrum of PbPc1b (Fig. 4, blue line). This spectrum had not changed after thermal treatment of the film (Fig. 4, red line). XRD revealed that the PbPc1b films before and after thermal treatment were amorphous. The Q-band in the spectrum of PbPc2b film became broader after thermal treatment and

TABLE III. Phase transition temperatures (°C) and enthalpy changes ΔH (in parentheses, kJ/mol) of PbPc1 and PbPc2 complexes obtained by differential scanning calorimetry (heating and cooling rates were 10 °C/min).

	Phase transition First heating/cooling cycle	Second heating/cooling cycle
PbPc1a	Cr $\xrightarrow{121\ [6.4]}$ Col_h $\underset{216\ [10.4]}{\overset{232\ [7.0]}{\rightleftharpoons}}$ I	Col_h $\underset{177\ [5.1]}{\overset{232\ [2.8]}{\rightleftharpoons}}$ I
PbPc2a	Cr $\xrightarrow{138\ [4.3]}$ Col_h $\underset{156\ [6.7]}{\overset{188\ [11.8]}{\rightleftharpoons}}$ I	Col_h $\underset{149\ [5.9]}{\overset{181\ [7.5]}{\rightleftharpoons}}$ I
PbPc1b	A $\underset{43\ [4.3]}{\overset{63\ [15.3]}{\rightleftharpoons}}$ I	A $\underset{51\ [2.9]}{\overset{52\ [5.1]}{\rightleftharpoons}}$ I
PbPc2b	Cr_1 $\xrightarrow{69\ [3.8]}$ Cr_2 $\xrightarrow{123\ [8.1]}$ Col_t $\underset{110\ [21.7]}{\overset{141\ [19.3]}{\rightleftharpoons}}$ I	Col_t $\underset{110\ [21.6]}{\overset{140\ [23.6]}{\rightleftharpoons}}$ I

Phase nomenclature: Col_h, discotic hexagonal columnar; Col_t, discotic tetragonal columnar; I, isotropic phase; Cr, Cr_1, and Cr_2, crystal phases; and A, amorphous phase.

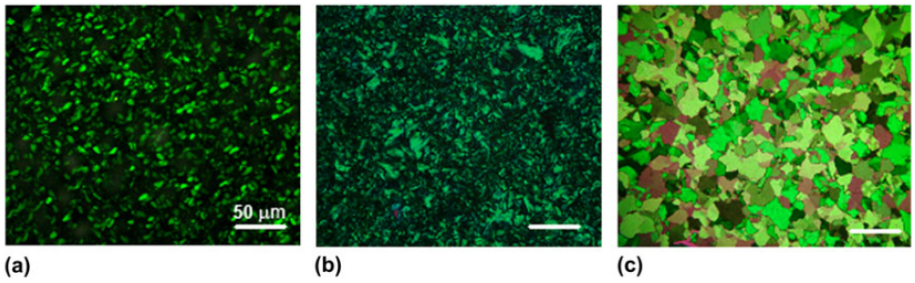


FIG. 3. Optical texture of (a) PbPc1a, (b)PbPc2a, and (c) PbPc2b complexes at room temperature.

TABLE IV. X-ray diffraction data of PbPc1a, PbPc2a, and PbPc2b.

Compound	Observed spacing (Å)	Theoretical spacing (Å)	Lattice constant (Å)	Ratio	Miller indices
PbPc1a	23.8	23.8	a = 27.5 Col_h 25°C	1	(100)
	12.4	11.9		√4	(200)
	9.0	9.0		√7	(210)
	8.4	8.0		√9	(300)
PbPc2a	25.4	25.4	a = 29.3 Col_h 25°C	1	(100)
	13.1	12.7		√4	(200)
	9.1	9.5		√7	(210)
	8.1	8.4		√9	(300)
	7.5	7.3		√12	(220)
PbPc2b	22.4	22.4	a = 31.7 Col_t 25°C	1	(100)
	15.8	15.9		√2	(110)
	11.3	11.2		√4	(200)
	8.0	7.9		√8	(210)

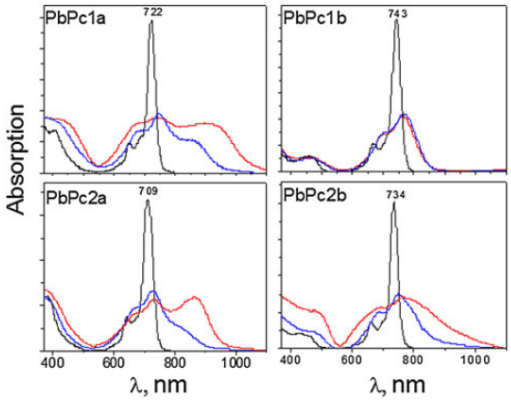


FIG. 4. UV–vis absorption spectra of PbPc1a, PbPc2a, PbPc1b, and PbPc2b: in THF (black lines); as-deposited films on glass slides (blue lines) at room temperature; and films after thermal treatment (red lines).

its maximum shifted to a higher wavelength. These changes correspond to the appearance of the peak at 22.8 Å in addition to the peak at 21.4 Å observed in XRD pattern of as-deposited PbPc2b film. Similar to the previous case, the existence of these two peaks corresponding to different intercolumnar distances indicated the presence of two different phases in the film structure.

The IR spectroscopy was used to study the preferential orientation of molecules relative to the substrate surface. In a normal incidence transmission spectrum of a film deposited on an IR-transparent substrate such as KBr, the electric field vector interacts with transition moments parallel to the substrate surface.[50,51] RAIRS exploits the perpendicular polarization of an electrical field at the nodal point on a reflecting surface plane.[52] Therefore, the intensity of the vibrational modes with dynamic dipole components perpendicular to the surface will be enhanced, whereas those parallel to the surface will be suppressed as a consequence of the so-called "surface selection rule."[53] Thus, the information on the molecular orientation can be extracted by comparing the standard transmission IR and RAIRS spectra of the film.

Pc thin films suit perfectly for IR analysis. The rigidity of the planar Pc macrocycle provides that the directions of out-of-plane and in-plane transition dipoles associated with the nucleus are all well defined. The IR spectra of the PbPc1a film (transmission on a KBr plate and RAIRS on a gold reflecting surface) are shown in Fig. 5. The transmission spectrum of the bulk (KBr pellet) was used as

a reference. The IR spectra of PbPc1a are very complicated because of great number of the overlapping modes belonging to the Pc ring and substituents. Nevertheless, some bands can still be used for the study of the film orientation. In a KBr pellet, the Pc molecules are distributed randomly without any preferred orientation [Fig. 5(a)], and the relative intensities of in-plane and out-of-plane modes would simply reflect the extent of the change in dipole moment associated with a particular vibration. The spectra of the pellet and films of PbPc before heating are very similar [Figs. 5(b) and 5(d)], indicating the absence of the preferable orientation of the Pc molecules on the substrate surface.

The IR spectra of the PbPc1a film after heating are given in Figs. 5 (c) and 5(e). A significant difference in the spectra of the pellet and the PbPc1a film after annealing is especially pronounced for the A mode at 740 cm^{-1} (C–H out-of-plane deformations, Table I). This band becomes very prominent in the transmission spectrum of the film [Fig. 5(c)], whereas the intensities of the in-plane isoindole stretching modes (1383, 1435 cm^{-1}, Table II) undergo a significant reduction.

In the RAIRS spectrum, the C–H out-of-plane modes are almost inactive, whereas the in-plane modes become quite prominent [Fig. 5(e)]. These findings (enhancement and suppression of the out-of-plane modes in an IR transmission spectrum and RAIRS, respectively) clearly correlate with an average preferential edge-on orientation of the Pc molecules in the PbPc1a film. We therefore infer that the new edge-on molecular orientation formed during the heating process remains largely unchanged in the cooled films of PbPc1a. Similar orientation of the molecules relative to the substrate surface was also observed for planar metal Pcs deposited on the surface of one substrate with an air interface.[54–56] This tendency was not observed for the films of PbPc2a, PbPc1b, and PbPc2b. The transmission and RAIRS spectra for PbPc2a, PbPc1b, and PbPc2b films are very similar. This fact suggests a small extent of anisotropy in the orientation of the molecules relative to the substrate surface.

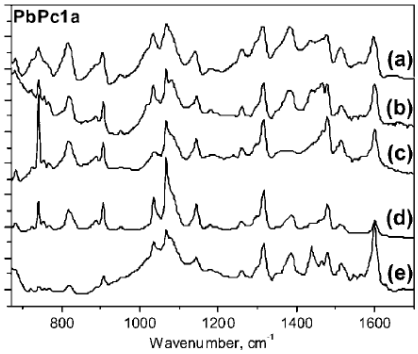


FIG. 5. Transmission IR spectra of PbPc1a in (a) KBr pellet, (b) as-deposited, and (c) thermal treated PbPc1a film on KBr substrate; reflection–absorption IR spectroscopy spectra of an (d) as-deposited and (e) thermal treated PbPc1a film on Au substrate.

Deposition of the films with controllable alignment is a very important task for the creation of electronic devices. In this work, we study the correlations between the Pcs molecular structure and structural features of their films. To obtain the ordered films, thermally induced self-organization ability of LC Pcs was used. As it was shown in previous publications, this technique can be successfully used for deposition of the ordered films of a number of Pcs having planar structure.[55–57] The Pb atom lies outside the Pc macrocycle plane. This leads to a sterical destabilization of the cofacial columnar structure and noticeable reduction of both crystal-to-mesophase and mesophase-to-isotropic transition temperatures. It was demonstrated that not all LC PbPcs can give well-organized films upon slow cooling from isotropic melt, and the behavior of tetrasubstituted PbPc on the substrate surface depends on the type and position (peripheral or nonperipheral) of substituents.

IV. CONCLUSION

In this work, the synthesis of new peripherally and nonperipherally tetrakisoctylthio- and tetrakisoctyloxy-substituted PbPcs has been described. The PbPcs were characterized using different spectroscopic techniques (NMR, UV–vis, FTIR, and mass spectrometry) and elemental analysis. Typical red spectral shift has been observed for Pcs with substituents at the nonperipheral positions. Additionally, a greater redshift has been observed for SR-substituted derivatives due to the stronger electron donating nature of SR groups compared to OR groups. The phase transition temperatures of the complexes have been determined by the POM and DSC experimental techniques. The formation of the Col_h mesophase for peripherally substituted derivatives and the columnar tetragonal (Col_t) mesophase for nonperipherally alkoxy substituted derivative over a wide temperature range has been confirmed by x-ray phase analysis. The Pb atom lies outside the Pc macrocycle plane. This leads to a sterical destabilization of the cofacial columnar structure and noticeable reduction of both crystal-to-mesophase and mesophase-to-isotropic transition temperatures. Furthermore, the clearing point of nonperipherally substituted derivatives was found to be lower than that of peripherally substituted derivatives.

Thermally induced molecular reorganization within spun PbPc films was studied by visible absorption spectroscopy and XRD. The IR spectroscopy was used to study the preferential orientation of molecules relative to the substrate surface. Quantum chemical (DFT) calculations were used for detailed assignment of the IR bands

in the spectra of the PbPcs. It was shown that the films with an average preferential edge-on orientation of the Pc molecules on the substrate surface were obtained only in the case of PbPc1a, whereas the films of PbPc2a, PbPc1b, and PbPc2b were characterized by the absence of the preferable orientation of the Pc molecules on the substrate surface.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by bilateral project between The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK, Project number: 108M384) and the Russian Foundation of Basic Research (RFBR, Project number: 09-03-91219). Support for this work by the Siberian Supercomputer Center is gratefully acknowledged. V.G.K. also appreciates the Russian Federal Agency of Education (project NK-187P(6), Contract No. P1475) and SB RAS (Lavrentiev grant program) for the support of this work.

REFERENCES

1. N.B. McKeown: *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure, Function* (Cambridge University Press, Cambridge, 1998).
2. J. Simon and P. Bassoul: *Design of Molecular Materials: Supramolecular Engineering* (Wiley-VCH, Weinheim, 2000).
3. R.D. Gould and T.S. Shafai: Conduction in lead phthalocyanine films with aluminium electrodes. *Thin Solid Films* **373**, 89 (2000).
4. M. Ahmida, R. Larocque, M.S. Ahmed, A. Vacaru, B. Donnio, D. Guillonb, and S.H. Eichhorn: Halide effect in electron rich and deficient discotic phthalocyanines. *J. Mater. Chem.* **20**, 1292 (2010).
5. H. Eichhorn: Mesomorphic phthalocyanines, tetraazaporphyrins, porphyrins and triphenylenes as charge-transporting materials. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **4**, 88 (2000).
6. H. Eichhorn, D.W. Bruce, and D. Wöhrle: Amphitropic mesomorphic phthalocyanines: A new approach to highly ordered layers. *Adv. Mater.* **10**, 419 (1998).
7. S. Ambily, F.P. Xavier, and C.S. Menon: Photoconductivity measurements in lead phthalocyanine thin films. *Mater. Lett.* **41**, 5 (1999).
8. E.M. García-Frutos, G. de la Torre, P. Vázquez, J.S. Shirk, and T. Torres: Synthesis and optical properties of regioisomerically pure alkynyl-bridged bis(phthalocyanines). *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 3212 (2009).
9. D.K. Modibane and T. Nyokong: Synthesis, photophysical and nonlinear optical properties of microwave synthesized 4-tetra and octa-substituted lead phthalocyanines. *Polyhedron* **28**, 1475 (2009).
10. A. Rodriguez, M.E.S. Vergara, V.G. Montalvo, A. Ortiz, and J.R. Alvarez: Thin films of molecular materials synthesized from $C_{32}H_{20}N_{10}M$ (M = Co, Pb, Fe): Film formation, electrical and optical properties. *Appl. Surf. Sci.* **256**, 3374 (2010).
11. C. Piechocki, J.C. Boulou, and J. Simon: Discotic mesogens possessing an electrical dipole moment perpendicular to the molecular plane: Synthesis and mesomorphic properties. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **149**, 115 (1987).
12. P.M. Burnham, M.J. Cook, L.A. Gerrard, M.J. Heeney, and D.L. Hughes: Structural characterization of a red phthalocyanine. *Chem. Commun.* **34**, 2064 (2003).
13. A.W. Snow and N.L. Jarvis: Molecular association and monolayer formation of soluble phthalocyanine compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **106**, 4706 (1984).
14. W.T. Ford, L. Sumner, W. Zhu, Y.H. Chang, P.J. Um, K.H. Choi, P.A. Heiney, and N.C. Maliszewskyj: Liquid crystalline octa-(2-ethylhexyloxy) platinum and lead phthalocyanines. *N. J. Chem.* **18**, 495 (1994).
15. C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Gullion, and P. Weber: Annelides. 7. Discotic mesophases obtained from substituted metallophthalocyanines. Toward liquid crystalline one-dimensional conductors. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 5245 (1982).
16. J.F. van der Pol, E. Neeleman, J.W. Zwikker, R.J.M. Nolte, W. Drenth, J. Aerts, R. Visser, and S.J. Picken: Homologous series of liquid-crystalline metal free and copper octa- *n* alkoxyphthalocyanines. *Liq. Cryst.* **6**, 577 (1989).
17. Y. Bian, L. Li, J. Dou, D.Y.Y. Cheng, R. Li, C. Ma, D.K.P. Ng, N. Kobayashi, and J. Jiang: Synthesis, structure, spectroscopic properties and electrochemistry of (1,8,15,22-tetrasubstituted phthalocyaninato)lead complexes. *Inorg. Chem.* **43**, 7539 (2004).
18. H.A. Dinçer, H. Çerlek, A. Gül, and M.B. Koçak: Synthesis and spectral properties of tetra- and octa-substituted lead phthalocyanines. *Main Group Chem.* **4**, 209 (2005).
19. B.N. Achar, T.M.M. Kumar, and K.S. Lokesh: A comparative study of microwave versus conventional synthesis of lead phthalocyanine complexes. *J. Porphyrins Phthalocyanines* **9**, 872 (2005).
20. M. Hanack, A. Beck, and H. Lehmann: Synthesis of liquid crystalline phthalocyanines. *Synthesis* **8**, 703 (1987).
21. Q. Duan, H. Xia, D. Liu, F. Wang, S. Toshifumi, and K. Toyoji: Preparation and optical properties of reverse saturable absorption polymer with alkoxy phthalocyanine Pb. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **6028**, 602819 (2005).
22. T. Basova, A.G. Gürek, D. Atilla, A.K. Hassan, and V. Ahsen: Synthesis and characterization of new mesomorphic octakis (alkylthio)-substituted lead phthalocyanines and their films. *Polyhedron* **26**, 5045 (2007).
23. P. Weber, D. Guillon, and A. Skoulios: Antiferroelectric stacking in lead phthalocyanine columnar mesophases. *J. Phys. Chem. A* **91**, 2242 (1987).
24. M. Hanack, A. Gül, A. Hirsch, K. Braja, L.R. Subramanian, and E. Witke: Synthesis and characterization of soluble phthalocyanines: Structure-property relationship. *Liq. Cryst.* **187**, 365 (1990).
25. M.K. Engel, P. Bassoul, L. Bosio, H. Lehmann, M. Hanack, and J. Simon: Mesomorphic molecular materials. Influence of chain length on the structural properties of octa-alkyl substituted phthalocyanines. *Liq. Cryst.* **15**, 709 (1993).
26. D. Atilla, A.G. Gürek, T.V. Basova, V.G. Kiselev, A. Hassan, L.A. Sheludyakova, and V. Ahsen: The synthesis and characterization of novel mesomorphic octa- and tetra-alkylthio-substituted lead phthalocyanines and their films. *Dyes Pigments* **88**, 280 (2011).
27. D. Masurel, C. Sirlin, and J. Simon: Annelides. 21. Highly ordered columnar liquid crystal obtained from new octasubstituted phthalocyanine mesogen. *N. J. Chem.* **11**, 455 (1987).
28. K. Ohta, L. Jacquemin, C. Sirlin, L. Bosio, and J. Simon: Influence of the nature of the side-chains on the mesomorphic properties of octasubstituted phthalocyanine derivatives. Annelides-XXIX. *N. J. Chem.* **12**, 751 (1988).
29. Y. Suda, K. Shigehara, A. Yamada, H. Matsuda, S. Okada, and A. Masaki: Reversible phase transition and third order nonlinearity of phthalocyanine derivatives. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1560**, 75 (1991).
30. K. Ozoemena and T. Nyokong: Octabutylthiophthalocyaninatoiron(II): Electrochemical properties and interaction with cyanide. *Dalton Trans.* **8**, 1806 (2002).
31. A.G. Gürek, M. Durmuş, and V. Ahsen: Synthesis and mesomorphic properties of tetra-and octa-substituted phthalocyanines. *N. J. Chem.* **28**, 693 (2004).
32. Y. Zhang, X. Zhang, Z. Liu, Y. Bian, and J. Jiang: Structures and properties of 1,8,15,22-tetrasubstituted phthalocyaninato-lead

complexes: The substitution effect study based on density-functional theory calculations. *J. Phys. Chem. A* **109**, 6363 (2005).
33. B. del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agullo-Lopez, S. Nonell, C. Mart, S. Brasselet, I. Ledoux, and J. Zyss: Synthesis and nonlinear optical, photophysical, and electrochemical properties of subphthalocyanines. *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12808 (1998).
34. H. Berneth, F.K. Bruder, R. Hagen, K. Hassenrueck, S. Kostromine, C.M. Krueger, T. Meyer-Friedrichsen, J.W. Stawitz, R. Oser, and O. Falkner: Method for preparing 3-alkoxyphthalocyanines from alcohols and 3-nitrophthalocyanine in the presence of a base. European Patent EP1424323 (2004).
35. D.D. Perin and W.L. Armarego: *Purification of Laboratory Chemicals* (Pergamon Press, Oxford, 1989).
36. A.D. Becke: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
37. P.J. Hay and W.R. Wadt: *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
38. M.J.T. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J.A. Pople: Gaussian 03, Revision E.01 (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004).
39. K. Ukei: Lead phthalocyanine. *Acta Crystallogr. B* **29**, 2290 (1973).
40. K. Iyechika, Y. Yakushi, I. Ikemoto, and H. Kuroda: Structure of lead phthalocyanine (Triclinic Form). *Acta Crystallogr. B* **38**, 766 (1982).
41. J. Mack and M.J. Stillman: Photochemical formation of the anion radical of zinc phthalocyanine and analysis of the absorption and magnetic circular dichroism spectral data. Assignment of the optical spectrum of [ZnPc(-3)]¯. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1292 (1994).
42. M. Konami, M. Hatano, and A. Tajiri: Inter-ring overlap integrals in dimer complexes of phthalocyanines and porphyrins. *Chem. Phys. Lett.* **166**, 605 (1990).
43. K. Ohta, K. Hatsusaka, M. Sugibayashi, M. Ariyoshi, K. Ban, F. Maeda, R. Naito, K. Nishizawa, A.M. van de Craats, and J.M. Warman: Discotic liquid crystalline semiconductors. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **397**, 25 (2003).
44. M.J. Cook, D.A. Mayes, and R.H. Poynter: Spectroscopic monitoring of thermally induced molecular reorganisations within spin-coated and Langmuir-Blodgett films of mesogenic phthalocyanines. *J. Mater. Chem.* **5**, 2233 (1995).
45. M.J. Cook: Advances in spectroscopy, in *Spectroscopy of New Materials*, edited by R.J.H. Clark and R.E. Hester (Wiley, Chichester, 1993), p. 87.
46. J.R.G. Mizuguchi and H.R. Karfunkel: Solid-state spectra of titanylphthalocyanine as viewed from molecular distortion. *J. Phys. Chem.* **99**, 16217 (1995).
47. A. Miyamoto, K. Nichogi, A. Taomoto, T. Nambu, and M. Murakami: Structural control of evaporated lead-phthalocyanine films. *Thin Solid Films* **256**, 64 (1995).
48. N. Coppede, T. Toccoli, A. Pallaoro, F. Siviero, K. Walzer, M. Castriota, E. Cazzanelli, and S. Iannotta: Polymorphism and phase control in titanyl phthalocyanine thin films grown by supersonic molecular beam deposition. *J. Phys. Chem. A* **111**, 12550 (2007).
49. J. Sleven, T. Cardinaels, K. Binnemans, D. Guillon, and B. Donnio: Thermal and optical behaviour of octa-alkoxy substituted phthalocyaninatovanadyl complexes. *Liq. Cryst.* **29**, 1425 (2002).
50. M.J. Cook: Thin film formulations of substituted phthalocyanines. *J. Mater. Chem.* **6**, 677 (1996).
51. T. Del Cano, V. Parra, M.L. Rodriguez-Mendez, R.F. Aroca, and J.A. De Saja: Characterization of evaporated trivalent and tetravalent phthalocyanines films: Different degree of organization. *Appl. Surf. Sci.* **246**, 327 (2005).
52. M.K. Debe: Optical probes of organic thin films: Photons-in and Photons-out. *Prog. Surf. Sci.* **24**, 1 (1987).
53. B.E. Hayden: *Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces, Methods of Surface Characterization* (Plenum Press, New York, 1987).
54. T. Basova, A.G. Gürek, and V. Ahsen: Investigation of liquid-crystalline behavior of nickel octakisalkylthiophthalocyanines and orientation of their films. *Mater. Sci. Eng., C* **22**, 99 (2002).
55. V. de Cupere, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowicz, W.R. Salaneck, and Y.H. Geerts: Effect of interfaces on the alignment of a discotic liquid crystalline phthalocyanine. *Langmuir* **22**, 7798 (2006).
56. T.V. Basova, M. Durmuş, A.G. Gürek, V. Ahsen, and A.K. Hassan: Effect of interface on the orientation of the liquid crystalline nickel phthalocyanine films. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19251 (2009).
57. S. Sergeyev, W. Pisula, and Y.H. Geerts: Discotic liquid crystals: A new generation of organic semiconductors. *Chem. Soc. Rev.* **36**, 1902 (2007).

Supplementary Material

Supplementary materials can be viewed in this issue of the *Journal of Materials Research* by visiting http://journals.cambridge.org/jmr.

Cite this: *New J. Chem.*, 2012, **36**, 1665–1672

www.rsc.org/njc

PAPER

Liquid crystalline octasubstituted lead(II) phthalocyanines: effects of alkoxy and alkylthio substituents on film alignment and electrical properties†

Sinem Tuncel,[a] Hikmat A. J. Banimuslem,[b] Mahmut Durmuş,*[a] Ayşe Gül Gürek,[a] Vefa Ahsen,[ac] Tamara V. Basova[d] and Aseel K. Hassan[b]

Received (in Montpellier, France) 29th March 2012, Accepted 30th May 2012
DOI: 10.1039/c2nj40247e

Octasubstituted lead(II) phthalocyanines containing alkylthio- and alkoxy- groups in peripheral positions have been synthesized and characterized using ^{1}H and ^{13}C NMR, UV-Vis, IR and mass spectroscopies as well as elemental analysis. The mesogenic properties of the octasubstituted lead(II) phthalocyanines have been investigated by differential scanning calorimetry, polarizing optical microscopy, and X-ray diffraction. The sandwich structures ITO/PbPc/In were prepared to investigate the $J(V)$ characteristics of thin films of these molecules. The dissimilar behavior of the films before and after heat-treatment is expected to result in changing the alignment inside the columnar stacking of the molecules in the films.

Introduction

With the advent of nanotechnology and the availability of new materials, the fabrication of electronic device, especially field effect transistors, photovoltaic cells and light emitting diodes (LEDs) has gained new momentum in recent years. Discotic liquid crystalline materials have attracted recent attention in these fields due to their molecular alignment. These promising materials may form efficient π–π columnar stacks that produce high charge-carrier mobilities, the magnitude of which is fundamentally determined by the degree of order and π–π molecular orbital overlap within the columnar stacks.[1]

Phthalocyanines (Pcs) are attractive materials since their physical and chemical properties can be improved both by the substituents in the periphery and by the central metal ion in the cavity. Pcs bearing long alkyl, alkoxy and alkylthio substituents are known to exhibit discotic columnar liquid crystalline behavior.[2]

One of the main advantages of mesomorphic phthalocyanines over many other discotic macrocycles is their strong absorption in the visible and NIR regions,[3–5] which makes them good candidates for optoelectronic applications.[6]

Lead is of particular interest among the metal ions which form complexes with Pcs since its diameter (2.4 Å) is larger than the phthalocyanine cavity (1.6 Å). The Pb atom deviates by 0.37–0.40 Å from the plane of the phthalocyanine ring. This non-planar geometry results in a strong electrical dipole moment oriented normally to the plane of the molecule as well as low transition temperatures among the other metallated phthalocyanine derivatives.[7–13]

For unsubstituted phthalocyanines, the electrical switching effect was found for films of PbPc in the monoclinic phase.[14] The switching effect was observed only in films consisting of a mixture of monoclinic grains and the amorphous phase but not in films having a triclinic phase structure. In connection with this, there have been some works that were devoted to structural studies of evaporated PbPc films.[15,16] However, the nature of the switching effect has yet not been clearly understood. Some works have also explored the potential of some octasubstituted lead phthalocyanines as an active material for memory devices.[11,17]

Films of substituted lead phthalocyanines have not been as thoroughly investigated as those of unsubstituted PbPc. Nonperipheral 1,4,8,11,15,18,22,25-octakis(hexylsulfanyl) phthalocyanines have been synthesized and characterised by X-ray crystallography in the work of Cook and co-workers.[18] Furthermore, nonperipheral tetraalkoxy substituted,[19] tetra- and octadiethoxymalonyl substituted,[20] tetrakis(cumylphenoxy)[21] tetranitro- and tetraaminosubstituted[22] lead phthalocyanines were synthesised and characterized. The first mesomorphic lead phthalocyanines

[a] *Gebze Institute of Technology, Department of Chemistry, P.O. Box: 141, 41400, Gebze, Kocaeli, Turkey. E-mail: durmus@gyte.edu.tr; Fax: +902626053101; Tel: +902626053075*
[b] *Faculty of Arts, Computing, Engineering and Sciences, Sheffield Hallam University, Furnival Building, 153 Arundel Street, Sheffield S1 2NU, United Kingdom. E-mail: a.hassan@shu.ac.uk; Tel: 0114 225 6904*
[c] *TUBITAK-Marmara Research Center, Materials Institute, P.O. Box: 21, 41470, Gebze, Kocaeli, Turkey. E-mail: ahsen@gyte.edu.tr; Fax: +902626412309; Tel: +902626772000*
[d] *Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, 3 Lavrentiev Ave, Novosibirsk 630090, Russia. E-mail: basova@niic.nsc.ru; Fax: +7 383 3309489; Tel: +7 383 3302814*
† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c2nj40247e

were reported in 1987.[8,10] Simon *et al.* showed that alkoxymethyl substituted phthalocyaninato lead(II) complexes ($PbPcR_8$, with R = $-CH_2OC_nH_{2n+1}$ (n = 8, 12, 18)) form a hexagonal columnar mesophase, which is stable at room temperature when n = 8 and 12,[8] and since then Ford *et al.* pointed out that octa-(2-ethylhexyloxy) lead phthalocyanines exist in mesophases from −100 to +200 °C.[9] These derivatives were alkoxy[9,23–24] and alkoxy methyl[8] octasubstituted mesogens with side chains substituted at the 2,3-positions on the benzene ring but mesomorphic alkylthio-substituted lead Pc compounds have not been synthesized except those discussed in our recently published work.[13] Furthermore, a comparative analysis of the mesogenic and spectral properties of tetrakis PbPc derivatives has been performed in terms of different heteroatoms and the effect of substituent position.[25]

We report here on the mesogenic properties of novel lead(II) Pcs octasubstituted with octylthio, octyloxy and hexadecyloxy groups ($PbPcR_8$). The hexadecylthio substituted lead(II) phthalocyanine derivative was synthesized according to our earlier work.[13] The preparation of thin films of these phthalocyanines and their investigation by the methods of spectral ellipsometry and polarized microscopy are reported. The current–voltage characteristics and electrical switching behavior in sandwich structures of ITO/$PbPcR_8$/In are also studied.

Results and discussion

Synthesis and characterization

The synthetic route of octasubstituted lead(II) phthalocyanine complexes ($PbPcR_8$) is shown in Fig. 1. 4,5-bis(octyloxy) phthalonitrile (**1a**) and 4,5-bis(hexadecyloxy)phthalonitrile (**1b**) were synthesized *via* nucleophilic substitution of 4,5-dihydroxyphthalonitrile with corresponding octyl or hexadecylbromide groups in the presence of K_2CO_3 in dried DMF. 4,5-bis(octylthio)phthalonitrile (**2a**) and 4,5-bis(hexadecylthio)-phthalonitrile (**2b**) were synthesized *via* nucleophilic substitution of 4,5-dichlorophthalonitrile with corresponding octylthiol or hexadecylthiol groups in the presence of K_2CO_3 in dried DMF. The synthesis of Pb(II) phthalocyanine complexes (**3a, b** and **4a, b**) was carried out by melting of the corresponding substituted phthalonitriles in the presence of dried PbO.

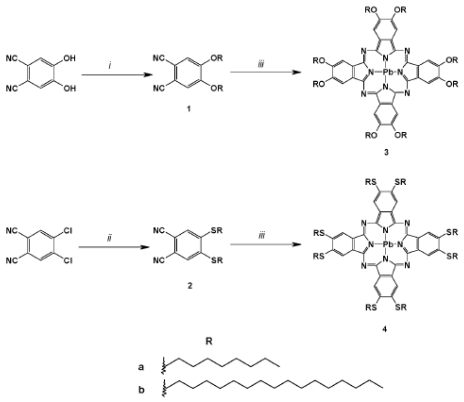


Fig. 1 The synthesis of octa-substituted lead(II) phthalocyanines. Reagents and conditions: (i) RBr, K_2CO_3, DMF, rt, 3 days; (ii) RSH, K_2CO_3, DMF, rt, 3 days; (iii) PbO (dried), 210 °C, solvent-free, 5 h.

All synthesized complexes were fully identified by elemental analysis, FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and MALDI-TOF mass spectroscopy, and the analyses were consistent with the predicted structures. In the IR spectra, the absence of the characteristic C≡N stretches at ~2300 cm^{-1} for phthalonitriles (**1a, b** and **2a, b**) are indicative of metallophthalocyanine formation. Pb(II) phthalocyanine complexes (**3a, b** and **4a, b**) showed characteristic vibrations for aromatic CH stretching at *ca.* 3050–3080 cm^{-1} and aliphatic CH stretching at *ca.* 2844–2956 cm^{-1}.

The Pb(II) complexes were found to be pure by ^{1}H-NMR spectra with all the substituents and ring protons observed in their respective regions. The resonances belonging to ring protons were observed as singlets at 8.73 ppm for **3a**, 8.79 ppm for **3b**, 8.87 ppm for **4a** and 8.99 ppm for **4b** integrating 8 aromatic protons for each complex. While SCH_2 signals were observed at 3.27 ppm for **4a** and 3.37 ppm for **4b** as triplets, OCH_2 protons were shifted downfield due to the greater electronegativity of the oxygen atom and observed between 4.33–4.43 ppm for **3a** and 4.41–4.54 ppm for **3b** as two sets of quartet of doublets (dq) in a 1 : 1 ratio instead of one triplet (Fig. 2). This indicates the non-equivalent nature of protons (H_a, H_b) on OCH_2 groups, similar to that observed for the rare earth sandwich phthalocyanines as reported in the literature.[26a] It is known that the lead ion is unable to completely enter the central cavity of the phthalocyanine ring due to its large ionic size, resulting in the out-of-plane structure of Pb(II) phthalocyanine bearing C_4 symmetry,[19] as well as Pb(II) porphyrins.[26b] It has also been reported that X-ray diffraction analysis of Pb(II) phthalocyanines has revealed the unusual aza coordination of phthalocyanine in a pseudo-double decker supramolecular structure.[18,19,27] Molecular interactions in solution can lead to dimerization similar to pseudo-doubledecker structures, which can result in the differentiation of the hydrogen atoms depending on whether they are displaced out of the inter-phthalocyanine space or in the interphthalocyanine space. However, the SCH_2 protons are equivalent in SR substituted compounds (**4a** and **4b**) in contrast to OR substituted compounds (**3a** and **3b**) and the two sets of quartet of doublets could not be observed in ^{1}H-NMR spectra of SR derivatives (**4a**, **4b**) (Fig. 2). It can be suggested that the sulphur atom, being larger compared to the oxygen atom, can limit the molecular interactions in solution, which prevents dimerization.

Moreover, the resonances belonging to methyl protons were observed as triplets at 0.85 ppm for **3a**, 0.80 ppm for **3b**, 0.90 ppm for **4a** and 0.89 ppm for **4b**, integrating 24 protons for each complex. Furthermore, the ^{13}C-NMR spectra of Pb(II) complexes (**3a, b** and **4a, b**) showed all carbon shifts of Pc ring and aliphatic chains, confirming the predicted structures.

The electronic absorption spectra of **3a, b** and **4a, b** in THF (1×10^{-5} M) are presented in Fig. 3. In common with other Pc derivatives, PbPc complexes have two intensive bands in the UV–vis spectra: the Soret band (B-band) and the Q-band. The Q-band absorption has been assigned to a π–π* transition from the highest occupied molecular orbital (HOMO) of a_{1u} symmetry

 This journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2012

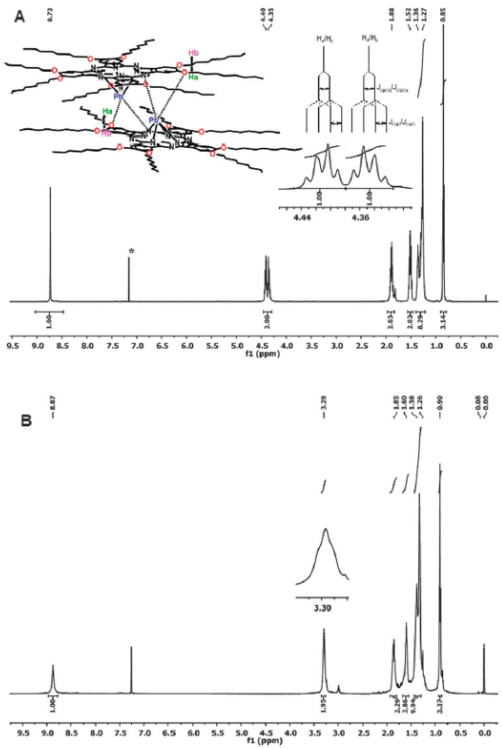


Fig. 2 ^{1}H-NMR spectra of **3a** (A) and **4a** (B).

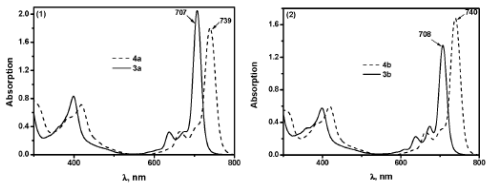


Fig. 3 Electronic absorption spectra of **3a**, **4a** (1) and **3b**, **4b** (2) in tetrahydrofuran (THF) ($C = 1 \times 10^{-5}$ M).

to the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of e_g symmetry. In THF, the Q bands were observed at 707 nm for **3a**, 708 nm for **3b**, 739 nm for **4a** and 740 nm for **4b**. The red-shift *ca.* 30 nm in the spectra of SR-substituted derivatives (**4a**, **4b**) compared to OR-substituted derivatives (**3a**, **3b**) can be ascribed to the greater electron donating nature of SR groups in comparison with OR groups; this is due to the higher electron donating ability of sulphur atoms compared to that of oxygen atoms. The increase of electron density in the phthalocyanine ring results in the narrowing of the highest occupied molecular orbital (HOMO)–lowest unoccupied orbital (LUMO) gap.[28] Furthermore, the presence of Pb ions leads to an additional shift to longer wavelengths in comparison with planar Pc analogues. For instance, the Q bands of Pb(II) phthalocyanine complexes (**3a, b** and **4a, b**) were red-shifted by ~30 nm compared to their Cu(II) counterparts in THF.[29]

The observed red spectral shift is due to the non-planar structure of Pb(II) phthalocyanine complexes. MALDI-TOF-MS spectra of the compounds were obtained without using any matrix and the protonated molecular ion peaks were observed at 1746.46, 2644.37, 1874.05 and 2772.70 for complexes **3a, b**, **4a, b**, respectively. The Pb(II) phthalocyanine complexes were converted to metal-free counterparts using a matrix such as 2,3-dihydroxybenzoic acid (DHB) in MALDI-TOF-MS studies.

Mesogenic properties of the $PbPcR_8$ complexes

The thermal stability of the $PbPcR_8$ complexes has been investigated by TGA. Decomposition starts at 300 °C for each complex. The main decomposition temperatures are 410 °C for **3a**, 409 °C for **3b**, 388 °C for **4a** and 393 °C for **4b**. It is obvious that alkoxy substituted lead(II) Pcs (**3a** and **3b**) are more thermally stable than alkylthio lead(II) Pcs (**4a** and **4b**). However, there is not any significant change in the main decomposition temperatures depending on the chain length. The phase transition temperatures of $PbPcR_8$ complexes were determined by differential scanning calorimetry (DSC). DSC measurements were performed on the virgin materials with a scanning rate of 10 °C min^{-1}. Phase transition temperatures of the PbPc complexes upon second heating and cooling runs are summarized in Table 1. The clearing temperatures of studied PbPcs complexes decreased with increasing chain length. The clearing temperatures of the octakis(alkylthio)-substituted PbPcs (**4a**, **4b**) were lower in comparison with those of their oxygen analogues (**3a**, **3b**). Pb(II) sterically destabilizes the co-facial columnar structure and drastically reduces both the crystal-to-mesophase and mesophase-to-isotropic transition temperatures.[30] Clearing points of Pb(II) phthalocyanine compounds were observed at lower temperatures compared to metal-free and other planar metallophthalocyanine counterparts, such as Cu(II), Zn(II), and Ni(II) complexes.[29,31,32–34] Moreover, clearing points could not be observed for metal-free and Cu(II), Zn(II), Ni(II) metallophthalocyanine bearing octyl chain as they undergo decomposition before reaching their clearing temperature.

The textures of the $PbPcR_8$ derivatives were obtained by heating of a sample of the $PbPcR_8$ derivatives to the isotropic temperature and then cooling from isotropic melt; characteristic features of the columnar phase are revealed, as shown in Fig. 4.

Table 1 Phase transition temperatures, °C (corresponding enthalpy changes in parentheses, kJ mol^{-1}) for lead(II) Pc compounds (**3a**, **3b**, **4a** and **4b**) determined by DSC. Heating and cooling rates: 10 °C min^{-1}, Phase nomenclature: Cr and Cr′: crystal phases, Col_h: discotic hexagonal columnar mesophase, I: isotropic phase[a]

Compound	Phase transition temperatures, °C
3a	$Cr \xrightarrow{-3.7(3.16)} Col_h \xrightarrow{300^*} I$
3b	$Cr \underset{23.5(8.67)}{\overset{35.0(18.77)}{\rightleftharpoons}} Cr' \underset{38.2(42.71)}{\overset{48.5(34.47)}{\rightleftharpoons}} Col_h \underset{185^{**}}{\overset{190^{**}}{\rightleftharpoons}} I$
4a	$Cr \underset{-3.2(5.92)}{\overset{6.7(1.95)}{\rightleftharpoons}} Col_h \underset{222.9(2.42)}{\overset{240.0(1.44)}{\rightleftharpoons}} I$
4b[13]	$Cr \underset{22.8(104.97)}{\overset{31.2(108.33)}{\rightleftharpoons}} Col_h \underset{184.7(3.65)}{\overset{204.5(7.43)}{\rightleftharpoons}} I$

[a] *Only observed under the optical polarizing microscope with accompanying decomposition. **Only observed under the optical polarizing microscope.

The identification of mesophases was carried out by X-ray diffraction (XRD) measurements. All XRD data are summarized in Table 2. The powder diffraction patterns of **3a**, **3b** and **4a** contain typical reflections of a columnar mesophase of substituted Pcs.[2] These features were also observed for **4b** and were reported in an earlier publication.[13] In the low angle region, the phthalocyanine derivatives produce sharp peaks with the ratio of $1:\sqrt{3}:\sqrt{4}:\sqrt{7}$. These results suggest a two-dimensional hexagonal lattice with disc-like molecules stacked in columns in the hexagonal arrangement.

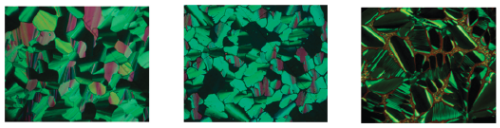
The fact that the alkylthio derivatives have smaller lattice constants can be connected with the sulphur–sulphur interactions arising from the high polarizability of the sulphur atoms. Consequently, the structural disorder in the columnar structure will be reduced in the stacked alkylthio molecules, leading to a decrease in the intermolecular distance. Although, the S···S interaction is a weak attractive force in gases and solutions, it plays an important role in the packing of molecules in crystals. Some examples of S···S interactions, which are one of the major forces that influence the structures of organic conductors, are described in the literature.[35–38]

Film investigation

Spectroscopic ellipsometry measurements were carried out for the characterization of thickness, refractive index (n) and extinction coefficient (k) of the $PbPcR_8$ films. Using the Levenberg–Marquardt multivariate regression algorithm, the measured ellipsometric data were fitted to the model for organic films. A detailed description of the principles of ellipsometry can be found in ref. 39. The resulting variation of refractive index and extinction coefficient of **4a** film deposited at 2000 rpm with incident photon wavelength are shown in Fig. 5 as an example. The thicknesses, refractive indices and extinction coefficients (at $\lambda = 633$ nm) obtained from ellipsometry fitting procedures for the other lead phthalocyanines are listed in Table 3.

The current–voltage characteristics of thin films of **4a** are presented in Fig. 6. As shown in the inset to Fig. 6, the conduction was found to be ohmic at low voltages due to thermal generation of charge carriers, but exhibits power-law dependence at higher voltages ($V > 0.5$ V). The room temperature conductivities are summarized in Table 3. The conductivity was determined from the linear (Ohmic) region of the measured $I(V)$ curves, *i.e.*, in the voltage range 0–0.5 V. The obtained results demonstrate an increase in electronic conduction after heat treatment. Increase of conductivity is found to be larger for **4a** and **4b** films compared to **3a** and **3b**.

The $J(V)$ characteristics are shown to be mainly dependant on the type of electrodes used. In the case of Al bottom and top electrodes, all junctions have shown open-circuit, probably due to a naturally grown insulating Al_2O_3 layer formed onto



I II III

Fig. 4 Optical textures of $PbPcR_8$ complexes for **3a** (I) at room temperature, **3b** (II) at 100 °C and **4a** (III) at room temperature; magnification 40×.

Table 2 X-Ray diffraction data for lead(II) Pc compounds (**3a**, **3b**, **4a** and **4b**)

Compound	Observed spacings (Å)	Theoretical spacings (Å)	Lattice constant (Å)	Ratio	Miller indices
3a	23.77	23.77	27.4	1	(100)
	14.02	13.72		$\sqrt{3}$	(110)
	12.20	11.88		$\sqrt{4}$	(200)
	9.26	8.98		$\sqrt{7}$	(210)
3b	30.46	30.46	35.2	1	(100)
	18.23	17.59		$\sqrt{3}$	(110)
	15.60	15.23		$\sqrt{4}$	(200)
	12.09	11.51		$\sqrt{7}$	(210)
4a	20.63	20.63	23.8	1	(100)
	11.84	11.91		$\sqrt{3}$	(110)
	10.57	10.31		$\sqrt{4}$	(200)
	7.78	7.80		$\sqrt{7}$	(210)
4b[13]	25.97	25.97	30.02	1	(100)
	15.01	14.99		$\sqrt{3}$	(110)
	12.97	12.98		$\sqrt{4}$	(200)
	9.85	9.81		$\sqrt{7}$	(210)

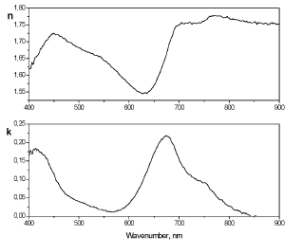


Fig. 5 Variation of refractive index and extinction coefficient of **4a** film deposited at 2000 rpm. with incident photon wavelength.

Table 3 Thicknesses, refractive indices and extinction coefficients (at $\lambda = 633$ nm) obtained in accordance with ellipsometry fitting procedures and DC conductivity for $PbPcR_8$ films deposited at 2000 rpm

				DC conductivity (σ)/$\Omega^{-1}m^{-1}$	
Comp.	n	k	Thickness/nm	Before heating	After heating
3a	1.50	0.15	38.4	1.7×10^{-10}	5.5×10^{-8}
3b	1.44	0.08	40.12	1.9×10^{-10}	4.1×10^{-9}
4a	1.55	0.12	46.66	2.5×10^{-10}	7.8×10^{-7}
4b	1.51	0.09	47.73	3.3×10^{-10}	2.3×10^{-7}

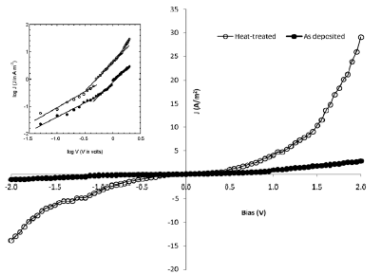


Fig. 6 $J(V)$ characteristics of thin films of **4a** deposited between ITO and In electrodes. The inset shows the same data of the forward bias characteristics plotted on a log-log scale.

 This journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2012

the surface of the bottom Al electrode.[40] Evaporation of gold electrodes has always led to short circuit in all of our produced samples. AFM micrographs have revealed the bumpy surface morphology of the evaporated gold film.[40] This confirms the aggregation of Au atoms, leading to the formation of large grains on both the organic film and the glass substrate. Furthermore, due to the high melting point of Au it appears to cause damage to the $PbPcR_8$, which is in liquid crystalline form at about room temperature.

The ITO/PbPc/In structures, on the other hand, have exhibited interesting $J(V)$ behavior. Fig. 6 shows the $J(V)$ curves of **4a** before and after heat treatment as an example. Both curves demonstrate asymmetric characteristics over the two bias polarities, however, after heat treatment, the studied structure demonstrates clear rectification characteristics, typical of diode behavior. Similar characteristics were observed for the other PbPc analogues studied here. The dissimilar behavior before and after heat-treatment can be explained by the effect of thermal treatment on the films, which is expected to result in changing the alignment inside the columnar stacking of the molecules in the films. $PbPcR_8$ derivatives exhibit a hexagonal columnar structure over a wide temperature range. It was shown in previous works[41,42] that the ordered films of liquid crystalline metal phthalocyanines can be obtained upon slow cooling from isotropic melt or by heating at the temperature of liquid crystalline phase for some time. Moreover, it has been shown earlier that the heat treatment of films of LC nickel phthalocyanines deposited between two electrodes is found to result in hexagonal homeotropic alignment of molecules in the films.[43] The conduction mechanism at higher voltages ($V >$ 0.5 V) is not discussed here because this is a subject of separate work. Charge transport properties of similar phthalocyanine discotic liquid crystals were studied earlier in the works of Geerts and co-authors.[44,45]

POM has been used to check the alignment of the $PbPcR_8$ films. Electrical measurements and POM investigations were carried out at room temperature (25 °C). The POM images recorded between crossed polarizers for the films of $PbPcR_8$ deposited between ITO and metal electrodes after heat-treatment are presented in Fig. 7. At this temperature, **3a** and **4a** are in the mesophase, but **3b** is in the crystalline phase. The temperature of transition to crystalline phase for **4b** (22.8 °C, Table 1) is close to room temperature, however, according to POM and X-ray phase investigations crystallization was not observed under this experimental conditions. The **4a** and **4b** films deposited between ITO and metal electrodes do not exhibit any birefringence over a large area when observed between cross-polarizers during POM measurements (Fig. 7(c, d)). The lack of birefringence is characteristic of the hexagonal homeotropic phase, which has a face-on arrangement of discs, as illustrated schematically in Fig. 7(c, d).[46,47] In other words, the molecules rotate in the direction of face-on to the substrate plane after thermal treatment. The films of **4b** (Fig. 7(d)) deposited between ITO and indium electrodes looks more homogeneous than those of **4a** (Fig. 7(c)) in which polydomains are evident. The occurrence of homeotropic alignment is thus related to the presence of the upper electrode, which induces a confinement of the liquid crystal film and plays the same role as a top substrate in the case of the films confined between two substrates.[46,48,49]

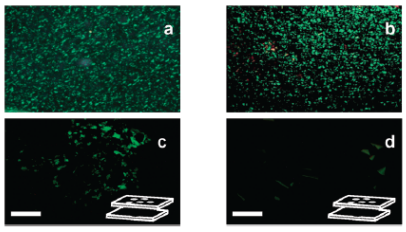


Fig. 7 Polarizing optical microscopy images with cross polarizers of the **3a** (a), **3b** (b), **4a** (c), **4b** (d) films deposited between ITO and metal electrode. Schematic illustrations of the macroscopic alignments are also given. The sample is placed perpendicular to the incident light beam. The scale bar indicates 50 μm.

At the same time the films of $PbPcR_8$ with alkoxysubstituents (**3a** and **3b**) do not show homeotropic alignment between ITO and In at room temperature (Fig. 7(a, b)). Such behavior of alkoxy substituted phthalocyanines may be connected with their higher viscosity at room temperature and higher temperature of phase transition to LC phase in the case of **3b**.

The obvious increase of the conductivity for heat-treated **4a** and **4b** films can be ascribed to the increasing of π–π interaction in the columnar homeotropic alignment as opposed to the disordered structure of as deposited films.[50] Sulphur atoms in **4a** and **4b** positively affect the electrical conductivity in comparison with oxygen in the substituent chains of **3a** and **3b** (see Table 3). As the sulphur is larger than oxygen, the rotational and translational movements of the molecules are hindered within the cores of the columns. Consequently, the structural disorder will be reduced in the stacked alkylthio molecules, leading to rapid charge transport.[51] The lowest value of conductivity for **3b** films may also be explained by the formation of crystalline phase at room temperature. According to previous publications,[52,53] the molecules in the crystal are arranged in tilted stacks, which are widely spaced, with the contacts between the aromatic cores bigger than in the mesogenic phase.

Among all studies only $PbPcR_8$ analogues **4a** and **4b** have exhibited switching behavior (Fig. 8).

The films of these compounds have been shown as switching loops of memory cells, which can be utilised in applications as memory or logic elements.[54] This effect, however, was found to degrade after a few cycles of $I(V)$ tests, and has completely disappeared after the samples were subjected to heat treatment. On the first measured $I(V)$ loop, the on state current was found to be larger than the off state by nearly three orders of magnitude giving a high ON/OFF ratio (see inset to Fig. 8). The possible explanation of this molecular switching effect is that the freshly deposited PbPc film is composed of clusters of different structures within the column stacks before heating. The variation in the film substructure may result in the occurrence of potential barriers, which have to be surmounted by the charge carriers, thus giving rise to the highly conducting ON state. Furthermore, in the ON state, the external electric field is possibly able to turn some of the stacks into equal orientations, resulting in equal lead ion separation, which would enhance the highly conductive channels.[55] Several other metal phthalocyanines, both substituted[11,17,56] and unsubstituted[57,58] have demonstrated electrical switching, which was explained by the existence of potential barriers that

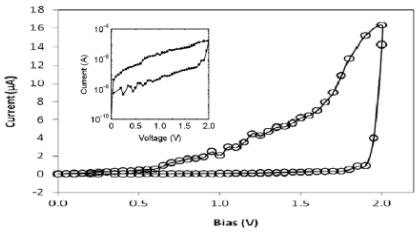


Fig. 8 Switching characteristics of **4a** films deposited between ITO and In electrodes. The inset shows the same data produced on a log-linear scale for clarity.

control charge transport and thus switching between the ON and OFF states. Thin films of unsubstituted PbPc of the monoclinic structure have shown switching behaviour, which was explained by an electric field-induced order–disorder transition mechanism in the stacking direction.[57] In a printed memory device which utilises a water soluble CuPc derivative and conductive polymer layers sandwiched between two metal electrodes, switching from the OFF state to the ON state was ascribed to increased crystallinity of the CuPc film.[56] This change in crystallinity was confirmed by SEM study, and was found to be responsible for the conductivity after switching. Mukherjee and co-workers[17] have attributed the bistable effect in ITO/PbPc/Al devices to a combination of the presence of a hole-injection barrier at the ITO/PbPc interface and space charge limited hole transport across the undepleted region of the PbPc film to the counter electrode. Thermally deposited thin films of unsubstituted copper phthalocyanine (CuPc) have exhibited bistable effects with an increased ON/OFF ratio when the film deposition rate was increased.[58] It was argued that the conductive switching behaviour of the CuPc bistable devices involves a bulk trap-controlled space charge limited mechanism and that the carrier transport could be ascribed to a field-induced arrangement of structural defects.[58]

In the current study the disappearance of the switching effect in heat-treated samples can be further supported by the POM images, which clearly reveal film transformation to a hexagonal homeotropic phase, which results in the disappearance of the potential barriers between clusters within the stacks that were thought to be present in the freshly prepared samples. In the present study our initial investigation of electrical switching in sandwich devices involving the new LC crystalline $PbPcR_8$ molecules has shown some encouraging results, which will certainly require extensive and dedicated research in this subject in order to establish the occurrence of this interesting phenomenon and to further elucidate the bistable effect mechanism itself.

Conclusions

In this work, the synthesis of new mesomorphic octasubstituted alkylthio- and alkoxy- Pb(II) phthalocyanines has been described. The Pb(II) phthalocyanines were characterized using different spectroscopic techniques (^{1}H and ^{13}C-NMR, UV-Vis, FT-IR, and mass spectroscopies) and elemental analysis. The alkoxy-substituted lead Pcs exhibited higher stability due to thermal variation than the alkylthio-substituted lead Pcs, and clearing points of all prepared Pb(II)Pc complexes were found to be lower in comparison with metal-free phthalocyanine and other planar metallophthalocyanines. The XRD analysis indicates the formation of the columnar-hexagonal (Col_h) mesophase, which is further established by the lack of birefringence in POM measurement. The films of the synthesized compounds exhibited an increase in electronic conduction after heat treatment. A typical switching effect was also observed in **4a** and **4b** films with high ON/OFF ratios, making them promising candidates for memory applications.

Experimental

Materials

4,5-dihydroxyphthalonitrile,[59] 4,5-dichlorophthalonitrile,[60] 4,5-bis(octylthio)phthalonitrile (**2a**)[61] and 4,5-bis(hexadecylthio) phthalonitrile (**2b**)[62] were synthesized according to reported procedure. 4,5-bis(octyloxy)phthalonitrile (**1a**)[31] and 4,5-bis(hexadecyloxy)phthalonitrile (**1b**)[31] were synthesized according to the modified reported procedure by using 4,5-dihydroxyphthalonitrile as a precursor, which has previously been described by Torres and co-workers.[59] All other reagents and solvents of reagent-grade quality were obtained from commercial suppliers and were dried as described in Perrin and Armarego.[63]

Instrumentation

The IR spectra were recorded between 4000 and 650 cm^{-1} using a Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spectrometer with an attenuated total reflection (ATR) accessory, featuring a zinc selenide (ZnSe) crystal. Optical spectra in the UV-visible region were recorded with Shimadzu UV-Vis-3101 and 2101 spectrometers using 1 cm pathlength cuvette at room temperature. Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF-MS) measurements were performed on a Bruker Daltonics micrOTOF (Bremen, Germany). ^{1}H and ^{13}C NMR spectra were recorded in $CDCl_3$ solutions on a Varian 500 MHz spectrometer. The phase transition behaviors of Pcs were observed by means of a polarizing optical microscope (POM) (Leitz Wetzler Orthoplan-pol.) equipped with a hot stage (Linkam TMS 93) and a temperature controller (Linkam LNP). Thermogravimetric analysis (TGA) was carried out on a Mettler Toledo Star^e Thermal Analysis System at a rate of 10 °C min^{-1} in a nitrogen flow (50 mL min^{-1}). Transition temperatures were determined at a scan rate of 10 °C min^{-1} using a Mettler Toledo Star Thermal Analysis System/DSC 822. The differential scanning calorimeter (DSC) system was calibrated with 3 mg indium samples under a nitrogen atmosphere. X-ray diffraction measurements (XRD) (Cu-Kα-radiation) were performed using a Bruker Advanced D8 diffractometer.

Synthesis

2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(octyloxy)phtalocyaninato lead(II) (3a). 4,5-bis(octyloxy)phthalonitrile (**1a**) (0.50 g, 1.30 mmol) and dried PbO (0.145 g, 0.65 mmol) were stirred at 210 °C for 5 h under an argon atmosphere in solvent-free conditions. The reaction mixture was then dissolved in dichloromethane and filtered to eliminate inorganic impurities. The solvent was evaporated and the crude product was purified

 This journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2012

through a Bio Beads column (Bio Rad Laboratories) using dichloromethane as an eluent. The green product was further purified by preparative thin layer chromatography on silica gel using dichloromethane/*n*-hexane, 20 : 1 (v/v). Yield: 0.150 g (26%). IR [(ATR) ν_{max}/cm^{-1}]: 3077 (Ar C–H), 2952–2855 (aliphatic C–H), 1603 (C=C), 1495, 1450, 1370, 1262, 1188, 1075, 1041, 871, 741. UV-Vis (THF): λ_{max} nm (log ε) 359 (4.59), 399 (4.92), 638 (4.55), 707 (5.31). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.85 (t, 24H, CH_3), 1.22–1.39 (m, 64H, CH_2), 1.48-1.54 (m, 16H, CH_2), 1.84–1.95 (m, 16H, CH_2), 4.33–4.43 (dq, 16H, OCH_2), 8.73 (s, 8H, CH_{ar}). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.17 (CH_3), 22.75 (CH_2), 26.24 (CH_2), 29.38 (CH_2), 29.48 (CH_2), 29.53 (CH_2), 31.92 (CH_2), 69.74 (OCH_2), 105.80 ($C_{ar}H$), 131.72 (C_{ar}), 152.02 (C_{ar}–O), 153.51 (C_{ar} C=N). Calc. for $C_{96}H_{144}N_8O_8Pb$: %C 66.06, %H 8.32, %N 6.42; Found: %C 66.43, %H 8.87, %N 6.04. MS (MALDI-TOF), *m*/*z* (%): Calcd. for $C_{96}H_{144}N_8O_8Pb$: 1745.45, found 1746.46 $[M + H]^+$ (100).

2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(hexadecyloxy)phtalocyaninato lead(II) (3b). **3b** was prepared by the same procedure as described for **3a** by starting with 4,5-bis(hexadecyloxy)-phthalonitrile (**1b**) (0.50 g, 0.82 mmol) and dried PbO (0.092 g, 0.41 mmol). The green product was purified by preparative thin layer chromatography on silica gel using dichloromethane/*n*-hexane, 10 : 1 (v/v). Yield: 0.100 g (18%). IR [(ATR) ν_{max} cm^{-1}]: 3077 (Ar C–H), 2918–2844 (aliphatic C–H), 1603 (C=C), 1495, 1455, 1376, 1274, 1200, 1086, 1041, 865, 752, 712. UV-Vis (THF): λ_{max} nm (log ε) 359 (4.52), 399 (4.77), 638 (4.36), 708 (5.14). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.80 (t, 24H, CH_3), 1.12–1.38 (m, 176H, CH_2), 1.39–1.46 (m, 16H, CH_2), 1.55–1.65 (m, 16H, CH_2), 1.95–2.04 (m, 16H, CH_2), 4.41–4.54 (dq, 16H, OCH_2), 8.79 (s, 8H, CH_{ar}). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.10 (CH_3), 21.68 (CH_2), 25.29 (CH_2), 28.37–28.77 (CH_2), 30.93 (CH_2), 68.92 (OCH_2), 104.75 ($C_{ar}H$), 130.72 (C_{ar}), 151.11 (C_{ar}–O), 152.48 (C_{ar} C=N). Calc. for $C_{160}H_{272}N_8O_8Pb$: %C 72.71, %H 10.37, %N 4.24; Found: %C 73.08, %H 10.79, %N 4.11. MALDI-TOF-MS *m*/*z*: Calcd. for $C_{160}H_{272}N_8O_8Pb$: 2643.17, found 2644.37 $[M + H]^+$ (100).

2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(octylthio)phtalocyaninato lead(II) (4a). **4a** was prepared and purified by the same procedure as described for **3a** by starting with 4,5-bis(octylthio)phthalonitrile (**2a**) (0.50 g, 1.20 mmol) and dried PbO (0.134 g, 0.60 mmol). Yield: 0.200 g (36%). IR [(ATR) ν_{max} cm^{-1}]: 3050 (Ar C–H), 2956-2852 (aliphatic C–H), 1592 (C=C), 1460, 1364, 1312, 1080, 1064. UV-Vis (THF): λ_{max} nm (log ε) 384 (4.73), 418 (4.86), 663 (4.52), 739 (5.26). ^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.90 (t, 24H, CH_3), 1.26–1.45 (m, 64H, CH_2), 1.54–1.68 (m, 16H, CH_2), 1.79–1.95 (m, 16H, CH_2), 3.27 (t, 16H, SCH_2), 8.87 (s, 8H, CH_{ar}). ^{13}C NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.15 (CH_3), 22.74 (CH_2), 28.77 (CH_2), 29.32 (CH_2), 29.40 (CH_2), 29.45 (CH_2), 31.95 (CH_2), 33.96 (SCH_2), 121.01 ($C_{ar}H$), 135.00 (C_{ar}), 140.09 (C_{ar}–S), 153.57 (C_{ar} C=N). Calc. for $C_{96}H_{144}N_8PbS_8$: %C 61.53, %H 7.75, %N 5.98; Found: %C 61.98, %H 7.56, %N 5.48. MALDI-TOF-MS *m*/*z*: Calcd. for $C_{96}H_{144}N_8PbS_8$: 1873.98, found 1874.05 $[M]^+$ (100).

2,3,9,10,16,17,23,24-Octakis(*n*-hexadecylthio)phtalocyaninato lead(II) (4b). **4b** was prepared by the same procedure as described in our previous work[13] by starting with 4,5-bis(hexadecylthio)phthalonitrile (**2b**) (0.369 g, 0.576 mmol) and dried PbO (0.064 g, 0.288 mmol) Yield: 0.075 g (19%). IR [(ATR) ν_{max} cm^{-1}]: 3055 (Ar C–H), 2955–2849 (aliphatic C–H), 1591 (C=C), 1467, 1404, 1363, 1310, 1059. UV-Vis (THF): λ_{max} nm (log ε) 384 (4.60), 419 (4.78), 663 (4.47), 740 (5.23). ^{1}H-NMR (500 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.89 (t, 24H, CH_3), 1.22-1.51 (m, 192H, CH_2), 1.59–1.74 (m, 16H, CH_2), 1.84–2.00 (m, 16H, CH_2), 3.37 (t, 16H, SCH_2), 8.99 (s, 8H, CH_{ar}). ^{13}C-NMR (125 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.36 (CH_3), 22.94 (CH_2), 29.05 (CH_2), 29.63 (CH_2), 29.67 (CH_2), 29.78 (CH_2), 29.94–30.07 (CH_2), 32.17 (SCH_2CH_2), 34.24 (SCH_2), 121.34 ($C_{ar}H$), 135.30(C_{ar}), 140.44 (C_{ar}–S), 153.84 (C_{ar} C=N). Calc. for $C_{160}H_{272}N_8PbS_8$: %C 69.33, %H 9.89, %N 4.04; Found: %C 69.76, %H 9.46, %N 3.97. MALDI-TOF-MS *m*/*z*: Calcd. for $C_{160}H_{272}N_8PbS_8$: 2771.71, found 2772.70 $[M + H]^+$ (100).

Film preparation and characterization

Thin films of $PbPcR_8$ were prepared in sandwich forms using spin coating. Solutions in dichloromethane in the concentration 10 mg mL^{-1} were spun at 2000 rpm onto ITO coated slides and were left to dry for a few hours. Two sandwich structures (ITO/PbPc/In, Al/PbPc/Al) were prepared to investigate the current density–voltage ($J(V)$) characteristics of thin films of these molecules. Indium and aluminum as electrodes were evaporated under vacuum pressure of about 2×10^{-5} mbar using vacuum thermal deposition. The rate of film deposition was controlled by a film thickness monitor at the rate 0.1 nm s^{-1}, and the obtained thickness was 40 nm.

Thickness of the spin coated $PbPcR_8$ films was measured by spectroscopic ellipsometry. The measurements were performed on films deposited on silicon substrates using a Woolam M-2000 V™ rotating analyser spectroscopic ellipsometer in the spectral range of 400–800 nm. Optical textures were observed with the polarizing microscope Leitz Wetzler Orthoplan–pol equipped with the hot stage Linkam TMS 93 and temperature-controller Linkam LNP.

The $J(V)$ characteristics of the devices produced in this work were investigated before and after heat treatment at 70 °C using semiconductor characterisation system (Keithly 4200). The measurements were performed by applying a cyclic bias regime in the range ±2 V (starting from −2 V up to +2 V and then back to −2 V). All electrical measurements were performed in air and at room temperature.

Acknowledgements

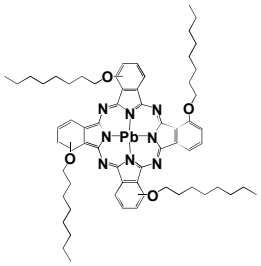
This work was supported by bilateral project between The Scientific and Technological Research Council of Turkey (TUBITAK, Project number: 108M384) and the Russian Foundation of Basic Research (RFBR, Project number: 09-03-91219). One the authors (HB) acknowledges the financial support of the Higher Committee for Education Development in the Iraqi government as well as the University of Babylon.

Notes and references

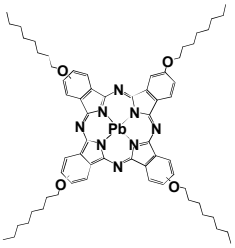
1 B. R. Kaafarani, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 378.
2 J. Simon and P. Bassoul, in *Phthalocyanine Based Liquid Crystals: Towards Submicronic Devices,Phthalocyanines, Properties and Application*, ed. C. C. Leznof and A. B. P. Lever, VCH Weinheim, Germany, 1993, vol. 2, p. 22.

3 M. K. Engel, P. Bassoul, L. Bosio, H. Lehmann, M. Hanack and J. Simon, *Liq. Cryst.*, 1993, **15**, 709.
4 J. Simon and C. Sirlin, *Pure Appl. Chem.*, 1989, **61**, 1625.
5 M. J. Cook, *Chem. Rec.*, 2002, **2**, 225.
6 S. Laschat, A. Baro, N. Steinke, F. Giesselmann, C. Hagele, G. Scalia, R. Judele, E. Kapatsina, S. Sauer, A. Schreivogel and M. Tosoni, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 4832.
7 P. Weber, D. Guillon and A. Skoulios, *J. Phys. Chem.*, 1987, **91**, 2242.
8 C. Piechocki, J. C. Boulou and J. Simon, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1987, **149**, 115.
9 W. T. Ford, L. Sumner, W. Zhu, Y. H. Chang, P. J. Um, K. H. Choi, P. A. Heiney and N. C. Maliszewskyj, *New J. Chem.*, 1994, **18**, 495.
10 M. Hanack, A. Beck and H. Lehmann, *Synthesis*, 1987, **8**, 703.
11 T. Basova, A. G. Gürek, D. Atilla, A. K. Hassan and V. Ahsen, *Polyhedron*, 2007, **26**, 5045.
12 M. Hanack, A. Gül, A. Hirsch, K. Braja, L. R. Subramanian and E. Witke, *Liq. Cryst.*, 1990, **187**, 365.
13 D. Atilla, A. G. Gürek, T. V. Basova, V. G. Kiselev, A. Hassan, L. A. Sheludyakova and V. Ahsen, *Dyes Pigm.*, 2011, **88**, 280.
14 Y. Machida, Y. Saito, A. Taomoto, K. Nichogi, K. Waragai and S. Asakawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1989, **28**, 297.
15 A. Miyamoto, K. Nichogi, A. Taomoto, T. Nambu and M. Murakami, *Thin Solid Films*, 1995, **256**, 64.
16 L. Ottaviano, L. Lozzi, A. R. Phani, A. Ciattoni, S. Santucci and S. Di Nardo, *Appl. Surf. Sci.*, 1998, **136**, 81.
17 B. Mukherjee, A. K. Ray, A. K. Sharma, M. J. Cook and I. Chambrier, *J. Appl. Phys.*, 2008, **103**, 074507.
18 P. M. Burnham, M. J. Cook, L. A. Gerrard, M. J. Heeney and D. L. Hughes, *Chem. Commun.*, 2003, 2064.
19 Y. Bian, L. Li, J. Dou, D. Y.Y. Cheng, R. Li, C. Ma, D. K. P. Ng, N. Kobayashi and J. Jiang, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 7539.
20 H. A. Dinçer, H. Çerlek, A. Gül and M. B. Koçak, *Main Group Chem.*, 2005, **4**, 209.
21 A. W. Snow and N. L. Jarvis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 4706.
22 B. N. Achar, T. M. M. Kumar and K. S. Lokesh, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2005, **9**, 872.
23 C. Piechocki, J. Simon, A. Skoulios, D. Gullion and P. Weber, *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, **104**, 5245.
24 J. F. Wan der Pol, E. Neeleman, J. W. Zwikker, R. J. M. Nolte, W. Drenth, J. Aerts, R. Wissers and S. J. Picken, *Liq. Cryst.*, 1989, **5**, 577.
25 S. Tuncel, T. V. Basova, V. G. Kiselev, S. A. Gromilov, I. V. Jushina, M. Durmuş, A. G. Gürek and V. Ahsen, *J. Mater. Res.*, 2011, **26**, 2962.
26 (*a*) T. Toupance, V. Ahsen and J. Simon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 5352; (*b*) C. M. Lemon, P. J. Brothers and B. Boitrel, *Dalton Trans.*, 2011, **40**, 6591.
27 Y. Gao, Y. Chen, R. Li, Y. Bian, X. Li and J. Jiang, *Chem.–Eur. J.*, 2009, **15**, 13241.
28 T. Nyokong, in *Structure and Bonding,Functional Phthalocyanine Molecular Materials*, ed. J. Jiang, Springer, New York, 2010, vol. 135, pp. 45–88.
29 T. V. Basova, M. Çamur, A. A. Esenpınar, S. Tuncel, A. Hassan, V. Plyashkevich, A. Alekseev, M. Durmuş, A. G. Gürek and V. Ahsen, *Synthetic Metals*, 2012, **162**, 735.
30 N. B. McKeown, *Phthalocyanine Materials: Synthesis, Structure, Function*, Cambridge University Press, Cambridge, 1998.
31 J. Sleven, C. Görller-Walrand and K. Binnemans, *Mater. Sci. Eng., C*, 2001, **C18**, 229.
32 J. Sleven, T. Cardinaels, C. Görller-Walrand and K. Binnemans, *ARKIVOC*, 2003, 68.
33 K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta and H. Shiraiohta, *J. Mater. Chem.*, 2000, **10**, 1083.
34 H. Eichhorn, D. Wöhrle and D. Pressner, *Liq. Cryst.*, 1997, **22**, 643.
35 J. J. Novoa, M. C. Rovira, C. Rovira, J. Veciana and J. Tarrés, *Adv. Mater.*, 1995, **7**, 233.
36 P. Hudhomme, S. L. Moustarder, C. Durand, N. G. Planas, N. Mercier, P. Blanchard, E. Levillain, M. Allain, A. Gorgues and A. Riou, *Chem.–Eur. J.*, 2001, **7**, 5070.
37 K. Kobayashi, R. Shimaoka, M. Kawahata, M. Yamanaka and K. Yamaguchi, *Org. Lett.*, 2006, **8**, 2385.
38 D. B. Werz, R. Gleiter and R. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 10638.
39 H. Arwin and D. E. Aspnes, *Thin Solid Films*, 1986, **138**, 195.
40 J.-R. Koo, H.-S. Lee, Y. Ha, Y.-H. Choi and Y. K. Kim, *Thin Solid Films*, 2003, **438–439**, 123.
41 T. V. Basova, A. G. Gürek and V. Ahsen, *Mater. Sci. Eng., C*, 2002, **22**, 99.
42 T. V. Basova, M. Durmuş, A. G. Gürek, V. Ahsen and A. Hassan, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 19251.
43 T. V. Basova, A. Hassan, M. Durmuş, A. G. Gürek and V. Ahsen, *Synth. Met.*, 2011, **161**, 1996.
44 C. Deibel, D. Janssen, P. Heremans, V. De Cupere, Y. Geerts, M. L. Benkhedir and G. J. Adriaenssens, *Org. Electron.*, 2006, **7**, 495.
45 S. Sergeyev, W. Pisula and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1902.
46 V. de Cupere, J. Tant, P. Viville, R. Lazzaroni, W. Osikowicz, W. Salaneck and Y. H. Geerts, *Langmuir*, 2006, **22**, 7798.
47 I. Dierking, *Texture of Liquid Crystal*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
48 S. Sergeyev, W. Pisula and Y. H. Geerts, *Chem. Soc. Rev.*, 2007, **36**, 1902.
49 H. Einchhorn, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, **4**, 88.
50 K. Ohta, K. Hatsusaka, M. Sugibayashi, M. Ariyoshi, K. Ban, F. Maeda, R. Naito, K. Nishizawa, A. M. Van De Craats and J. M. Warman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2003, **397**, 25.
51 K. Ban, K. Nishizawa, K. Ohta and A. Craats, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 321.
52 M. Helliwell, S. J. Teat, S. J. Coles and W. Reeve, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 2003, **B59**, 617.
53 K. Hatsusaka, K. Ohta, I. Yamamoto and H. Shirai, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 423.
54 J. R. Heath, C. P. Collier, G. Mattersteig, F. M. Raymo, J. F. Stoddart and E. Wong, *U.S. Patent*, No. 6198655 B1, 10 Mar. 2001.
55 C. Hamann and A. Mrwa, *Int. J. Electronics*, 1992, **73**, 1039.
56 K. Lian, R. Li, H. Wang, J. Zhang and D. Gamota, *Mater. Sci. Eng., B*, 2010, **167**, 12.
57 T. Frauenheim, C. Hamann and M. Muller, *Phys. Status Solidi A*, 1984, **86**, 735.
58 K. Onlaor, B. Tunhoo, P. Keeratithiwakorn, T. Thiwawong and J. Nukeaw, *Solid-State Electron.*, 2012, **72**, 60.
59 B. Cabezon, E. Quesada, S. Esperanza and T. Torres, *Eur. J. Org. Chem.*, 2000, 2767.
60 D. Wöhrle, M. Eskes, K. Shigehara and Y. Yamada, *Synthesis*, 1993, 194.
61 B. Del Rey, U. Keller, T. Torres, G. Rojo, F. Agullo-Lopez, S. Nonell, C. Marti, S. Brasselet, I. Ledoux and J. Zyss, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 12808.
62 B. Del'Rey, M. V. Martinez-Diaz, J. Barbera and T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 2000, **4**, 569.
63 D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, Oxford, 2nd edn, 1989.

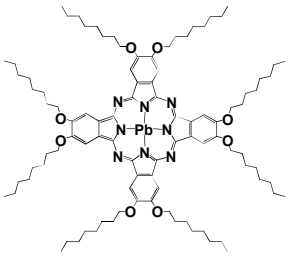
 This journal is © The Royal Society of Chemistry and the Centre National de la Recherche Scientifique 2012



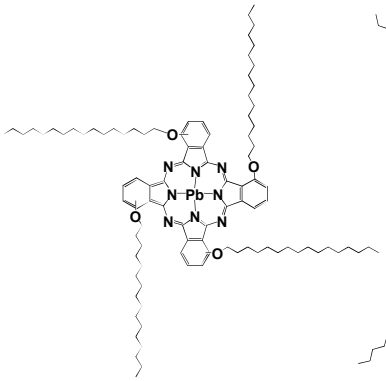
27



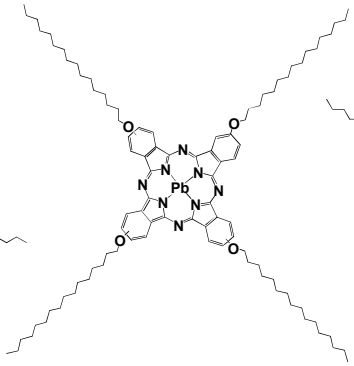
31



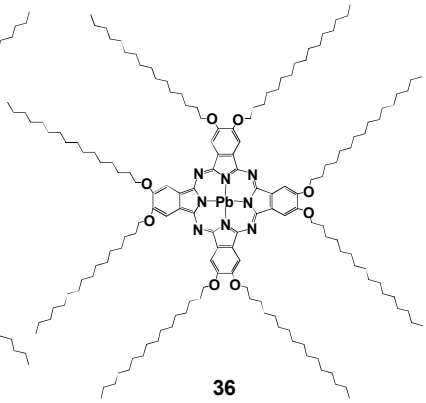
35



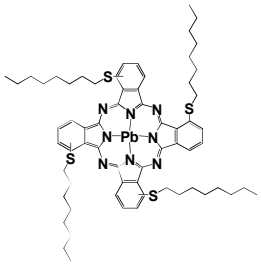
28



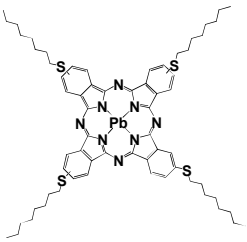
32



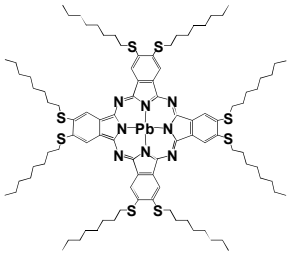
36



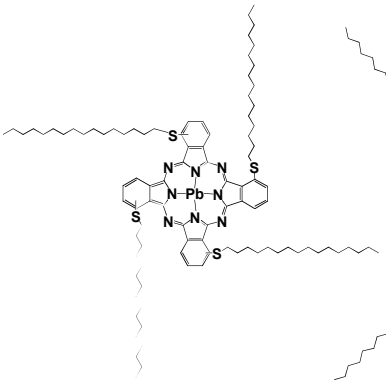
29



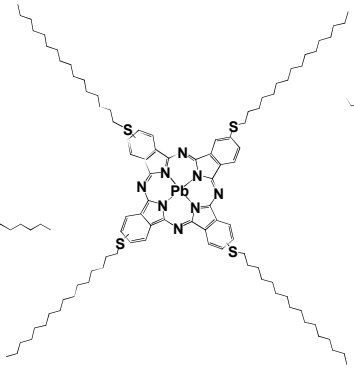
33



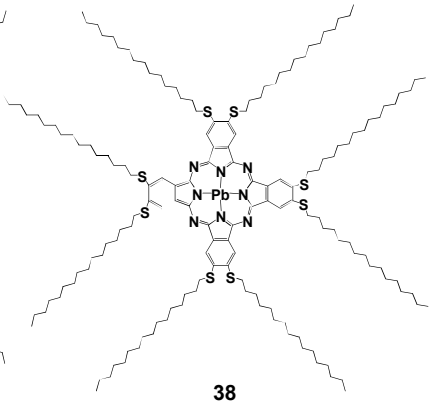
37



30



34



38