

Mavi Emisyon Yapan Heteroleptik İridyum Komplekslerinin Sentezi ve Beyaz Organik Işık Yayan Diyot Uygulamaları

Program Kodu: 3501

Proje No: 112T357

Proje Yürütücüsü:
Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ŞAHİN

Araştırmacı:

Doç. Dr. Canan VARLIKLI

Bursiyerler:

Arş. Gör. İlker ÖNER (Doktora Öğr.; 11 Ay)

Murat ŞAHİN (Yüksek Lisans Öğr.; 10 Ay)

Ayşen Gören (Yüksek Lisans Öğr.; 10 Ay)

EYLÜL 2014
DENİZLİ

ÖNSÖZ

İridyum kompleksleri fotofiziksel, fotokimyasal, elektrokimyasal ve termal özellikleri nedeniyle farklı uygulama alanlarına sahiptirler. Özellikle iridyum komplekslerinin farklı ligandları bağlayarak geniş bir renk aralığına sahip olması, güçlü triplet emisyon (fosforesans) özelliği göstermesi nedeniyle organik ışık yayan diyot (OLED) uygulamalarında büyük önem taşımaktadır. Beyaz OLED'ler ince yapıları, daha az enerji tüketmeleri ve yüksek verimlilikleri nedeniyle aydınlatma teknolojisinde, düz ekran uygulamalarında ve sıvı kristal ekranların (LCD) arka aydınlatmasında kullanımları ile önem kazanmıştır. Son zamanlarda, beyaz OLED'lerin verimliliklerinin ve kararlılıklarının daha da artırılabilmesi için yeni fosforesant materyallere ihtiyaç duyulmaktadır.

Proje kapsamında, emisyon özelliği gösteren bazı heteroleptik iridyum komplekslerinin sentezi, yapısal karakterizasyonu, fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinin tespiti gerçekleştirildi. Sentezlenen kompleksler 3-florofenil-4-metilpiridin, amidinat ve bipiridin ligandları içermektedir. Komplekslerin karakterizasyonunda UV-Vis, floresans, FTIR, NMR, kütle ve döngüsel voltammetri teknikleri kullanıldı. Sentezlenen iridyum kompleksleri kullanılarak beyaz OLED sistemleri hazırlanmış ve bu sistemlerin elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır.

Proje çalışmaları Pamukkale Üniversitesi Kimya Bölümü ve Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiş ve 112T357 no'lu kariyer projesi ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

Bu proje kapsamında elde edilen sonuçlar, üç uluslararası ve bir ulusal kongrede bildiri halinde sunulmuş ve RSC Advances, 4 (2014) 46831-46831 ve Journal of Organometallic Chemistry, 772-773 (2014) 68-78 adreslerinde yayımlanmıştır.

İÇİNDEKİLER

SAYFA

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİL LİSTESİ.....	V
TABLO LİSTESİ.....	VII
ÖZET.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	1
3. GEREÇ VE YÖNTEM.....	4
3.1 Materyal	4
3.2 Analiz ve Cihazlar	4
3.3 Ligand ve İridyum Komplekslerinin Sentezi	5
3.3.1 3-Florofenil-4-Metilpiridin Sentezi	5
3.3.2 4-Diheksetilmetil-4'-heptil-2,2'-bipiridin (L ₁), 4,4'-Bis(3-etilheptil)-2,2'-bipiridin (L ₂) ve 4-(3-Etilheptil)-4'-metil-2,2'-bipiridin (L ₃) Ligandlarının Sentezi	5
3.3.3 [Ir(3-florofenil-4-metilpiridin) ₂ Cl] ₂ Sentezi	6
3.3.4 3-Florofenil-4-metilpiridin ve Amidinat Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Sentezi İçin Genel Yöntem	6
3.3.5 3-Florofenil-4-metilpiridin ve Bipiridin Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Sentezi İçin Genel Yöntem	13
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	16
4.1 Absorpsiyon ve Emisyon Çalışmaları	16
4.1.1 Diizopropil ve Ditert-Bütil Amidinat Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Çözelti Fazında Absorpsiyon ve Emisyon Çalışmaları	16
4.1.2 Diizopropil ve Ditert-Butil Amidinat Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Film Fazı Absorpsiyon ve Emisyon Çalışmaları	24
4.1.3 Bipiridin Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Çözelti Fazında Absorpsiyon ve Emisyon Çalışmaları.....	24
4.1.4 Bipiridin Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Film Fazı Absorpsiyon ve Emisyon Çalışmaları	26
4.2 Elektrokimyasal Çalışmaları	28
4.2.1 Diizopropil ve Ditert-Butil Amidinat Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Elektrokimyasal Çalışmaları	28
4.2.2 Bipiridin Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Elektrokimyasal Çalışmaları	31

4.3	Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Çalışmaları.....	32
4.3.1	Diizopropil ve Ditert-Bütil Amidinat Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Çalışmaları.....	32
4.3.2	Bipiridin Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Çalışmaları	34
4.4	OLED çalışmaları	35
4.4.1	Diizopropil ve Ditert-Butil Amidinat Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin OLED Çalışmaları	35
4.4.2	Bipiridin Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin OLED Çalışmaları.....	38
5.	KAYNAKLAR.....	44
6.	EKLER.....	49

ŞEKİL LİSTESİ

SAYFA

Şekil 2.1. Literatürde yer alan bazı homoleptik ve heteroleptik iridyum kompleksleri (Mydlak vd., 2010).	2
Şekil 3.3.1. Diizopropil amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS127, CS128, CS129, CS130, CS131) molekül yapıları.....	7
Şekil 3.3.2. CS127 kompleksine ait ¹ H NMR spektrumu.	8
Şekil 3.3.3. Diizopropil amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS127, CS128, CS129, CS130, CS131) FTIR spektrumları.	9
Şekil 3.3.4. Ditert-butil amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS132, CS133, CS134, CS135, CS136) molekül yapıları.....	10
Şekil 3.3.5. CS132 kompleksine ait ¹ H NMR spektrumu.	11
Şekil 3.3.6. Ditert-bütül amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS132, CS133, CS134, CS135, CS136) FTIR spektrumları.	12
Şekil 3.3.7. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS137, CS138, CS139) molekül yapıları.	13
Şekil 3.3.8. L ₁ ligandı ve CS137 iridyum kompleksine ait ¹ H NMR spektrumları.	14
Şekil 3.3.9. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS137, CS138, CS139) FTIR spektrumları.	15
Şekil 4.1.1. Amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin CH ₂ Cl ₂ , klorobenzen ve toluen içerisindeki çözeltilerinin (5x10 ⁻⁵ M) absorpsiyon spektrumları.	17
Şekil 4.1.2. CS127 ve CS132 komplekslerine ait toluen, klorobenzen ve diklorometan çözgenleri içerisinde fotoluminesans (PL) spektrumları (5x10 ⁻⁷ M, 5x10 ⁻⁶ M, 5x10 ⁻⁵ M).	19
Şekil 4.1.3. CS127 ve CS132 komplekslerine ait toluen, klorobenzen ve diklorometan çözgenleri içerisinde uyarma spektrumları (5x10 ⁻⁷ M, 5x10 ⁻⁶ M, 5x10 ⁻⁵ M).....	20
Şekil 4.1.4. İridyum komplekslerine ait toluen, klorobenzen ve diklorometan çözgenleri içerisinde PL spektrumları (5x10 ⁻⁵ M).....	21
Şekil 4.1.5. CS128' in dönü kaplama yöntemi ile üst üste kaplanması ile elde edilen filmlerin absorpsiyon (sol) ve fotoluminesans (sağ) spektrumları (sağ, iç eğri:camın fotoluminesans spektrumu).	24

Şekil 4.1.6. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları (5×10^{-5} M).....	25
Şekil 4.1.7. Bipiridin ligandı içeren iridyum komplekslerine ait ince film fazı absorpsiyon ve fotolüminesans spektrumları. Uyarma dalga boyu: iridyum kompleksleri için 300 nm, PVK:OXD-7 için 345 nm.....	27
Şekil 4.1.8. PVK:OXD-7:Ir karışımına ve sadece iridyum komplekslerine ait ince film fazı fotolüminesans spektrumları. Ir katkılama oranları: kütlece % 0.5, 0.75, 1.25, 2.5. Uyarma dalga boyu: PVK:OXD-7:Ir için 345 nm, Ir için 300 nm.....	28
Şekil 4.2.1. Amidinat ligandlarını içeren iridyum komplekslerine ait döngüsel voltammogramlar.....	30
Şekil 4.2.2. Bipiridin ligandı içeren iridyum komplekslerine ait döngüsel voltammogram türevleri.	32
Şekil 4.3.1. Amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerine ait TGA termogramları.	34
Şekil 4.3.2. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerine ait TGA termogramları.	35
Şekil 4.4.1. OLED yapısı ve kullanılan materyallerin kimyasal yapıları.	36
Şekil 4.4.2. OLED'lerin akım yoğunluğu-gerilim ($J-V$) (sol), Parıltı-gerilim (L-V) grafikleri.....	37
Şekil 4.4.3. OLED'in elektrolüminesans spektrumu.	37
Şekil 4.4.4. OLED' in Parıltı performansı ve etkinlik faktörü grafikleri.....	38
Şekil 4.4.5. OLED yapısı ve kullanılan materyallerin kimyasal yapıları.	39
Şekil 4.4.6. OLED'lerin parıltı-gerilim-akım yoğunluğu grafikleri. İçi dolu semboller parıltı, içi boş semboller akım yoğunluğu eğrilerine aittir.	40
Şekil 4.4.7 a,b) OLED'lerin 14 V gerilimdeki EL spektrumları ve c) Gerilim-CIE renk koordinatları grafiği.....	42
Şekil 4.4.8. OLED'lerin verimlilik-akım yoğunluğu grafikleri. İçi boş semboller etkinlik faktörü, içi dolu semboller parıltı faktörü eğrileri içindir.	43

TABLO LİSTESİ

SAYFA

Tablo 4.1.1. Amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerine ait absorpsiyon ve emisyon verileri	22
Tablo 4.1.2. Amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin kuantum verimleri (Φ) ve maksimum emisyon yaptığı dalga boylarında emisyon yaşam ömürleri (lifetimes, τ). (uyarma dalga boyları, ^a $\lambda_{em} \sim 465$, ^b $\lambda_{em} \sim 495$).....	23
Tablo 4.1.3. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerine ait absorpsiyon ve emisyon verileri.	26
Tablo 4.2.1. Amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerine ait elektrokimyasal veriler.	29
Tablo 4.2.2. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerine ait elektrokimyasal veriler.	31
Tablo 4.3.1. Amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerine ait termoanalitik veri.	33
Tablo 4.3.2. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerine ait termoanalitik veri.....	35
Tablo 4.4.1. OLED'lerin performansları.	41

ÖZET

İridyum kompleksleri geniş uygulama alanları nedeniyle son yıllarda önem kazanmıştır. Kullanım alanları OLED, biyosensörler, oksijen sensörler ve katalizörler olarak tanımlanabilir. Özellikle iridyum komplekslerinin farklı ligandları bağlayarak geniş bir renk aralığına sahip olması, güçlü triplet emisyon (fosforesans) özelliği ve yüksek kuantum verimi göstermesi nedeniyle OLED uygulamalarında büyük önem taşımaktadır.

Beyaz OLED'ler ince ve esnek yapıları, daha az enerji tüketmeleri, hızlı yanıt süresi ve yüksek verimlilikleri nedeniyle aydınlatma teknolojisinde, düz ekran uygulamalarında ve sıvı kristal ekranların (LCD) arka aydınlatmasında kullanımları önem kazanmıştır. OLED uygulamaları için üretim maliyeti düşük olan ıslak kaplama yöntemlerine (dönü, mürekkep kaplama vb.) uygun iridyum komplekslerinin hazırlığı önemlidir. Literatürde fosforesant beyaz OLED'lerin uygulamaları rapor edilmesine rağmen, verimliliklerinin daha da artırılabilmesi için yüksek kuantum verimliliğe ve iyi çözünürlüğe sahip fosforesant materyallere halen ihtiyaç duyulmaktadır.

Proje kapsamında, beyaz OLED uygulamalarına yönelik amidinat [$R'NC(R)NR'$] ve 2-fenilpiridin (ppy) ligandları içeren mavi bölgede emisyon yapan iridyum komplekslerinin sentezi gerçekleştirildi. Komplekslerin karakterizasyonunda UV-Vis, floresans, FTIR, NMR, kütle ve döngüsel voltammetri teknikleri kullanıldı. Sentezlenen yapıların spektroskopik, elektrokimyasal ve termal özellikleri amidinat türevlerinin OLED uygulamalarında kullanılabileceğini gösterirken, organik çözümlerdeki çözünürlüklerinin çok düşük olması (≈ 0.2 mg/ml) nedeniyle hem dönü kaplama (spin coating) hem de damlatma kaplama (drop-cast) yöntemi ile elde edilen filmlerin kullanıldığı OLED cihazlarında düşük verimler elde edilmiştir. Bu nedenle, çözünürlüğü arttıran dallanmış hidrokarbonlu bipiridin ligandı içeren iridyum kompleksleri (çözünürlük ≈ 15 mg/ml) sentezlenmiştir. OLED cihazının emisyon katmanında iridyum kompleksleri konuk materyal (dopant) olarak kullanılmış ve beyaz ışığın elde edildiği OLED uygulamaları başarı ile gerçekleştirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Beyaz organik ışık yayan diyotlar; İridyum kompleksi; 2-Fenilpiridin; Bipiridin.

ABSTRACT

In recent years, iridium complexes have gained great interest due to their wide application areas. The application areas are defined as organic light emitting diodes (OLED), biosensors, oxygen sensors and catalysts. Particularly, iridium complexes gain great interest because of wide range of colors with different ligands binding and strong triplet emission property in OLED application.

White OLEDs have attracted much attention due to their potential applications in full-color display panels, and lighting sources because of their thin and flexible structure, low energy consumption, fast response time and high efficiency. It is important to synthesize new iridium complexes those of which have high solubility in regular organic solvents, for their application through low cost coating techniques (spin coating, inkjet printing, etc.). Although, the application of white OLEDs were reported in literature, it is desirable to develop more high performance (high quantum efficiency etc.) and more soluble blue iridium complexes for further improvement of the efficiencies of white OLEDs.

In this project, the blue emission iridium complexes containing amidinat [R'NC(R)NR'] and 2-phenylpyridine (ppy) ligands were synthesized for white OLED applications. The complexes were characterized by using UV-Vis, fluorescence, FTIR, NMR, mass and cyclic voltammetry techniques. While the spectroscopic, electrochemical and thermal properties of the amidinat complexes were suitable, their solubility in regular organic solvents (~0.2 mg/ml) were not suitable for their application by the use of spin coating and/or drop-casting and consequently the OLED devices presented very low efficiency. Therefore, iridium complexes those contain bipyridine ligands with branched alkyl chains (solubility: 15 mg/ml) were synthesized. Iridium complexes with bipyridine ligands were used in the emission layer of OLED device as a dopant and the application of white OLED was successful.

Key Words: White organic light emitting diodes; Iridium complex; 2-phenylpyridine; Bipyridine

1. GİRİŞ

Son yıllarda, mevcut enerji kaynaklarından düşük güç çeken ışık kaynakları üzerindeki çalışmalar inorganik teknolojilerden organik teknolojilere kaymaktadır. Gelişmekte olan ve gelecek vaat eden bir teknoloji olan beyaz OLED ler floresan lambalar ve LED lere göre daha az enerji tüketmeleri, ince yapıları ve yüksek verimlilikleri nedeniyle aydınlatma teknolojisinde dikkat çekmektedir. OLED'lerin parlak renkli görüntüleri ile düşük güçte geniş görüş açısı sağlaması ve kıvrılabilir yüzeyler üzerine yapılabilmesi nedeniyle elektronik cihazların ekranlarında kullanımı büyük önem kazanmıştır.

OLED'lerin verimliliği kullanılan malzemelere ve cihaz yapısına bağlı olarak değişmektedir. Bu nedenle OLED uygulamalarına yönelik yeni moleküllerin sentezi önem kazanmaktadır. Son yıllarda iridyum kompleksleri fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri nedeni ile fosforesant OLED'lerde kullanımı artmıştır. İridyum komplekslerinin farklı ligandları bağlayarak geniş bir renk aralığına sahip olması ve güçlü triplet emisyon (fosforesans) özelliği göstermesi büyük bir avantaj sağlamaktadır. İridyum komplekslerinin çözelti bazlı kaplamalarda (dönü, mürekkep kaplama vb.) kullanıma olanak sağlaması da önemlidir. OLED üretiminde çözelti bazlı yöntem kullanılarak maliyeti düşürmek ve floresant polimere fosforesant iridyum kompleksinin katkılandırılması ile düşük gerilimlerde ışığın gözlenmesi OLED teknolojisinin yaygınlaşabilmesi için önemlidir.

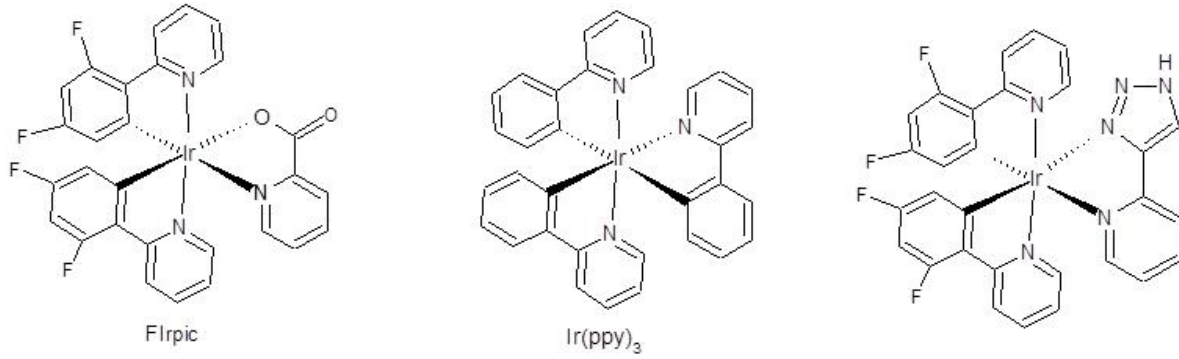
Bu projede, son yıllarda büyük önem kazanan beyaz OLED uygulamalarında kullanılacak yeni iridyum kompleksleri sentezlenmiştir. İridyum kompleksleri siklometal ligand olarak 3-florofenil-4-metilpiridin, yardımcı ligand olarak amidinat ve bipiridin ligandlarını içermektedir. Komplekslerin karakterizasyonunda UV-Vis, floresans, FTIR, NMR, kütle ve döngüsel voltammetri teknikleri kullanıldı. Sentezlenen iridyum komplekslerinin emisyon katmanında konuk materyal (dopant) olarak kullanıldığı beyaz OLED sistemleri hazırlanmış ve bu sistemlerin elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

İridyum kompleksleri fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri nedeniyle OLED'lerde emisyon tabakası olarak (Tong vd., 2011), kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak (Ogata ve Toyota, 2007), oksijen sensör (Lo vd., 2006), biyosensör (Yuan vd., 2012) ve kemosensör (Yang vd., 2012) uygulamalarında kullanılır. Ayrıca yüksek elektrolüminesans verimi, geniş emisyon dalga boyu, termal ve kararlı redoks özellikleri iridyum komplekslerinin tercih nedenlerinden bazılarıdır (Censo vd., 2008; You ve Park, 2005). Fosforesans özellik gösteren iridyum kompleksleri genel olarak homoleptik ($\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_3$)

ve heteroleptik kompleksler $\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{L}^{\wedge}\text{X})$ ya da $([\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2(\text{N}^{\wedge}\text{N})])$ olarak sınıflandırılır (Şekil 2.1) (Li vd., 2011). Homoleptik iridyum kompleksleri üç aynı ligandın yer aldığı, yüksek elektrolüminesans verim ve iç kuantum verimi %100 ulaşılabilen yapılardır. Heteroleptik iridyum kompleksleri ise genellikle iki ana ligand ($\text{C}^{\wedge}\text{N}$) ve yardımcı ligandın (LX) yer aldığı yapılardır. Bu tür komplekslerde ligand çeşitliği ile istenilen elektronik ve sterik özellikler sağlanarak geniş bir renk aralığında emisyon elde edilebilir (Zhang vd., 2011; Evans vd., 2006).

Fosforesant iridyum komplekslerinin sentezinde en yaygın olarak bilinen yöntem $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ başlangıç maddesinden çıkılarak sentezlenmesidir. Bu yöntemde $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, ana ligandın (L) etoksi etanol içerisinde geri soğutma yapılarak $[(\text{L})_2\text{IrCl}]_2$ şeklindeki iridium dimeri sentezi ve bu noktadan sonra üçüncü bir ligandın ortama ilave edilmesiyle iridium kompleksi kolaylıkla elde edilir (Zhang vd., 2011; Mydlak vd., 2010).



Şekil 2.1. Literatürde yer alan bazı homoleptik ve heteroleptik iridyum kompleksleri (Mydlak vd., 2010).

OLED uygulamalarında fosforesant materyaller %100 iç kuantum verimine ulaşabilmesi nedeniyle önem kazanmıştır (Rosenow vd., 2010). Fosforesans materyaller arasında en yüksek verimi fotofiziksel, elektrokimyasal ve termal özellikleri nedeniyle iridyum kompleksleri göstermektedir (He vd., 2010). Ayrıca yüksek lüminesans verimliliği, geniş renk yelpazesi içermesi, kolay film oluşturma kabiliyetine sahip olması iridyum komplekslerinin tercih nedenlerinden bazılarıdır (You ve Park, 2005). İridyum metaline bağlanan ligandlara göre mavi, kırmızı ve yeşil emisyon elde edilebilir (Censo vd., 2008). Yeşil ışık yayan (70 lmW^{-1}) ve kırmızı (8 lmW^{-1}) ışık yayan OLED ler üzerine birçok çalışma rapor edilmiştir (Yeh vd., 2005; Bolink vd., 2007; Tsuboyama vd., 2003). Ancak beyaz ışık yayan OLED in gelişimi, daha yüksek verim ve daha kararlı ışık üretebilmek için yeni fosforesant materyallere ihtiyaç vardır (Yook vd., 2009). Fosforesant materyal olarak en iyi bilinenlerden biri iridyum(III) bis(4,6-diflorofenilpridinato-N,C²)pikolinat (FIrpic) dış kuantum verimi %10 (7.7 lm/W lık verim) olarak rapor edilmiştir (Adachi vd., 2001). Ancak bu iridyum kompleksi düşük renk

performansı göstermiştir (Yook vd., 2009). Daha sonra iridyum(III) bis[2-(4',6'-diflorofenilpridinato-N,C²)]tetrakis(1-pirazol)borat kompleksi konuk materyal (dopant) olarak geliştirildi. Ancak bu kompleksinde elektroluminesans verimi dopant olarak kullanımı için yeterince iyi değildir (Yook vd., 2009). Iridium komplekslerinde elektron çekici grupların (F; CN, vb.) yer alması ile HOMO-LUMO band aralığı ve emisyon veriminin artmasına yönelik çalışmalara devam edilmiştir (Shen vd., 2011; Salinas vd., 2011). 2011 yılında Teo ve arkadaşları tarafından 3 flor grubu içeren bis[(3,4,5-triflorofenil)-pridinato-N,C²] pikolinat (F₃Irpic) kompleksi ile N,N'-dikarbazol-3,5-benzen (mCP) host materyali kullanılarak 18.1 lm/W verime ulaşılmıştır (Tao vd., 2011). Böylece fosforesant iridyum komplekslerinde yer alan gruplar ve ligandların OLED verimine önemli bir etkisi olduğu görülmüştür.

Şimdiye kadar iridyum(III) komplekslerinin kullanıldığı beyaz OLED lerin çoğu, çok sayıda emisyon tabakası içeren (Eom vd., 2009; Zhang vd., 2010; Sun vd., 2006) veya birden fazla emisyon materyallerini içeren tek emisyon tabakasına (Wang vd., 2009) sahip yapılardır. Örneğin Thompson ve Forrest tarafından sekiz katmanlı bir yapının kullanıldığı beyaz OLED de 24 lmW⁻¹ verimle %18 dış kuantum verimi elde edilmiştir. Bu yapıda kırmızı (piq)₂Ir(acac) (piq: 1-fenilizokinolinat-N,C²; acac: asetilasetonat) ve yeşil Ir(ppy)₃ kompleksleri ve mavi floresant katmanları ayrı ayrı kullanılmıştır. Earn ve arkadaşları tarafından rapor edilen diğer bir yapıda üç fosforesant iridyum kompleksinin (kırmızı, yeşil ve mavi) iki ardışık emisyon tabakasına katkılandırılması ile elde edilmiştir (Eom vd., 2009). Ancak bu yapılarda birden fazla sayıda fosforesant materyalin kullanılması iyi verim sağlarken, yüksek gerilimde ışık elde edilmesi sorununa sebep olabilmektedir. Bu nedenle fosforesant iridyum komplekslerinin floresans materyallere doplanması ile bu sorunun aşılmasına yönelik çalışmalar yapılmaya başlanmıştır (Chen vd., 2011). Slugovc and Cao tarafından iridyum kompleksli polimer türevlerinin polimer beyaz OLED uygulaması yapılmıştır (Kappaun 2006; Jiang 2005).

Islak kaplama tekniklerine uygun iridyum kompleks çeşitliliği ve bunların tek katmanlı beyaz ışık yayan OLED lerde uygulamalarını raporlayan çalışma sayısı/çeşitliliği sınırlıdır.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1 Materyal

3-florofenilboronik asit, tetrakis(trifenilfosfin) palladium(0), *N,N'*-di-tert-bütülkarbodiimit, *N,N'*-di-tert-diizopropilkarbodiimit, sodyum karbonat, *N*- bütül lityum (1.6 M heksan içerisindeki çözeltisi), 1-bromo-3,5-dimetoksibenzen, 2-bromo-4-metilpiridin, 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridin, 2-etilheksil iyodür, poli(3,4-etilendioksitiyofen):poli(stiren sulfonat) (PEDOT:PSS), sezyum karbonat (Cs_2CO_3), (bis[2-(4,6-diflorofenil)piridin] $\text{Ir}(\text{III})$) (Flpic) ve (4-(disiyanometilen)-2-tert-bütül-6-(1,1,7,7-tetrametiljulolidil-9-enil)-4H-piran) (DCJTB) Aldrich'den, 1-bromoheksan, diizopropilamin, tetrabütülamonyum heksaflorofosfat (TBAPF_6) Fluka'dan, Iridium(III) triklorür hidrat ($\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), 4-bromotoluen, 1-bromo-4-n-propilbenzen, 1-bromo-4-n-butylbenzen, 4-bromofenotol, 2-etoksietanol Alfa Aesar'dan, indiyum kalay oksit (ITO) cam (9–15 Ω/sq), poli(N-vinil karbazol (PVK) ve 1,3-bis[(4-tert-butylfenil)-1,3,4-oksadiazolil]fenilen (OXD-7) ise Lumtec firmasından temin edilmiştir. Kullanılan tüm çözümler spektroskopik saflıkta olup Merck ve Sigma-Aldrich firmalarından temin edilmiştir. İridyum kompleksleri ve dallanmış alkil zinciri içeren bipiridin ligandları sentezinde kullanılan çözümler (hekzan ve dietil eter) Na metali ve benzofenon ile kurutulmuş ve reaksiyonların tümü argon atmosferi altında gerçekleştirilmiştir.

3.2 Analiz ve Cihazlar

Infrared ölçümleri için Perkin Elmer Spectrum Two FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır. Örneklerin ölçümleri ATR (attenuated total reflection) ünitesi kullanılarak yapılmıştır. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Varian VNMRJ 400 NMR MHz spektrometre kullanılarak elde edilmiş ve kimyasal kayma değerleri TMS'ye karşı rapor edilmiştir. Eşleşme sabitleri (J) ise Hz olarak verilmiştir. Absorpsiyon ve emisyon ölçümleri kuvarts küvetler içerisinde Shimadzu UV-1601 UV-Vis spektrofotometre ve Perkin Elmer LS55 floresans spektrofotometre cihazları kullanılarak yapılmıştır. Yaşam ömrü (lifetime) ölçümleri ise Edinburg FLSP920 spektrofotometre ile gerçekleştirilmiştir. Elektrokimyasal çalışmalar CH Instruments firmasının 660B model döngüsel voltammetri cihazı kullanılarak yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel ve destek elektrolit olarak asetonitril içerisindeki 0.1 M TBAPF_6 kullanılmıştır. Ölçümlerin tarama hızı 100 mV/s dir. İnce filmlerin absorpsiyon ve fotoluminesans (PL) ölçümleri Perkin Elmer Lambda 950 UV-Vis/NIR ve Edinburg FLSP920 spektrofotometreleri ile gerçekleştirilmiştir. Kalınlık ölçümleri Ambios Q1 Profilometre ile

yapılmıştır. Elde edilen OLED'lerin performans analizleri (EL, parlıltı, etkinlik faktörü vb.) Keithley 2400 ve Hamamatsu C9920-12 kuantum verimi ölçüm sistemi ile gerçekleştirilmiştir.

3.3 Ligand ve İridyum Komplekslerinin Sentezi

Proje kapsamında, beyaz OLED çalışmalarına yönelik amidinat ve 3-florofenil-4-metilpiridin ligandları içeren iridyum komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen yapıların spektroskopik, elektrokimyasal ve termal özellikleri bu maddelerin OLED uygulamalarında kullanılabileceğini gösterirken, organik çözümlerdeki çözünürlüklerinin çok düşük olması (≈ 0.2 mg/ml) nedeniyle hem dönü kaplama (spin coating) hem de damlatma kaplama (drop-cast) yöntemi ile yeterli kalınlığa sahip ince filmler elde edilememiştir. Bu nedenle, moleküllerin çözünürlük sorununu çözmek için amidinat ligandları yerine çözünürlüğü arttıran dallanmış hidrokarbon grupları içeren bipyridin ligandları tercih edilmiştir. Bu komplekslerin klorobenzen içerisindeki çözünürlüğü 15 mg/ml dır.

3.3.1 3-Florofenil-4-Metilpiridin Sentezi

3-florofenil-4-metilpiridin ligandı, 4-florofenilboranik asit (5mmol) ve 2-kloro-4-metilpiridin (5 mmol) toluen/etanol çözümlerinde tetrakis-(trifenilfosfin)palladyum(0) katalizörü (0.25 mmol) ile Suzuki eşleşme reaksiyonu kullanılarak sentezlenmiştir (Ham ve Kim, 2010). Verim %78 . $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm: 8.55 (d, 1H), 7.74 (d, 1H), 7.70 (dt, 1H), 7.53 (s, 1H), 7.42 (q, 1H), 7.10 (m, 2H), 2.43 (s, 3H).

3.3.2 4-Diheksilmetil-4'-heptil-2,2'-bipyridin (L_1), 4,4'-Bis(3-etilheptil)-2,2'-bipyridin (L_2) ve 4-(3-Etilheptil)-4'-metil-2,2'-bipyridin (L_3) Ligandlarının Sentezi

Ligandların sentezi, 2008 ve 2010 yıllarında tarafımızca rapor edilen yöntemle gerçekleştirilmiştir (Sahin vd., 2008; Sahin vd., 2010). 4-diheksilmetil-4'-heptil-2,2'-bipyridin (L_1) ligandının hazırlanmasında alkil halojenür olarak 1-bromoheksan kullanılırken (4 mmol), 4,4'-Bis(3-etilheptil)-2,2'-bipyridin (L_2) ve 4-(3-etilheptil)-4'-metil-2,2'-bipyridin (L_3) ligandının hazırlanmasında 2-etilheksil iyodür (2 mmol) kullanılmıştır.

Argon atmosferinde kuru dietil eter içerisinde hazırlanmış 0.2 M diizopropilamin (2 mmol) çözeltisi ile 1.6 M heksan içerisindeki bütillityum (2 mmol) çözeltisi -15°C 'de 30 dakika boyunca karıştırıldı. Daha sonra yavaş yavaş 4,4'-dimetil-2,2'-bipyridin (1 mmol) ilave edilerek 15 dakika daha karıştırılmaya devam edildi ve eter içerisinde hazırlanmış 1 M alkil halojenür çözeltisi eklendi. Oda sıcaklığında 24 saatlik karışma işleminin ardından reaksiyon çözeltisi 1 M NH_4Cl sulu çözeltisi ile ekstraksiyon yapılarak, elde edilen sarı renkli organik faz NaSO_4 ile kurutuldu. Elde edilen ham ürün nötral alumina dolgu maddesi ve heksan/dietil eter (10/1) çözümlerinde kullanılarak kolon kromatografisi ile saflandırıldı.

4-diheksilmetil-4'-heptil-2,2'-bipridin (L_1) ligandı, ham ürünün kolon kromatografisi ile ayırma işlemi sonrasında 2. fraksiyonu olarak elde edildi.

4,4'-Bis(3-etilheptil)-2,2'-bipridin (L_2) ve 4-(3-etilheptil)-4'-metil-2,2'-bipridin (L_3) ligandları, ham ürünün kolon kromatografisi ile ayırma işlemi sonrasında 1. fraksiyon olarak L_2 , 2. fraksiyon olarak L_3 ligandları elde edildi.

4-diheksilmetil-4'-heptil-2,2'-bipridin (L_1): Verim %30. ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 8.56 (d, 2H), 8.25 (s, 1H), 8.19 (s, 1H), 7.12 (dd, 1H), 7.09 (dd, 1H), 2.69 (t, 2H), 2.59 (m, 1H), 1.64 (m, 6H), 1.22 (m, 24H), 0.85 (m, 9H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 158.8, 156.9, 156.5, 156.4, 153.1, 149.2, 124.1, 123.4, 121.6, 120.9, 46.3, 36.5, 35.8, 32.0, 31.9, 30.7, 29.6, 29.5, 29.3, 27.8, 22.8, 22.8, 14.3, 14.2.

4,4'-Bis(3-etilheptil)-2,2'-bipridin (L_2): Verim %13. ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 8.56 (d, 2H), 8.24 (s, 2H), 7.14 (dd, 2H), 2.67 (m, 4H), 1.64 (m, 4H), 1.34 (m, 18 H), 0.89 (m, 12 H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 156.5, 153.6, 149.2, 124.1, 121.5, 39.0, 34.4, 33.0, 29.1, 25.9, 23.3, 14.3, 11.0.

4-(3-etilheptil)-4'-metil-2,2'-bipridin (L_3): Verim %17. ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 8.54 (t, 2H), 8.23 (s, 2H), 7.12 (m, 2H), 2.67 (m, 2H), 2.43 (s, 3H), 1.63 (m, 2H), 1.33 (m, 9H), 0.89 (m, 6H). ^{13}C NMR (CDCl_3) δ ppm: 156.4, 156.3, 153.6, 149.2, 149.1, 148.3, 124.8, 124.1, 122.2, 121.4, 39.0, 34.4, 33.1, 32.9, 29.1, 25.9, 23.3, 21.4, 14.3, 11.0.

3.3.3 [Ir(3-florofenil-4-metilpiridin) $_2$ Cl] $_2$ Sentezi

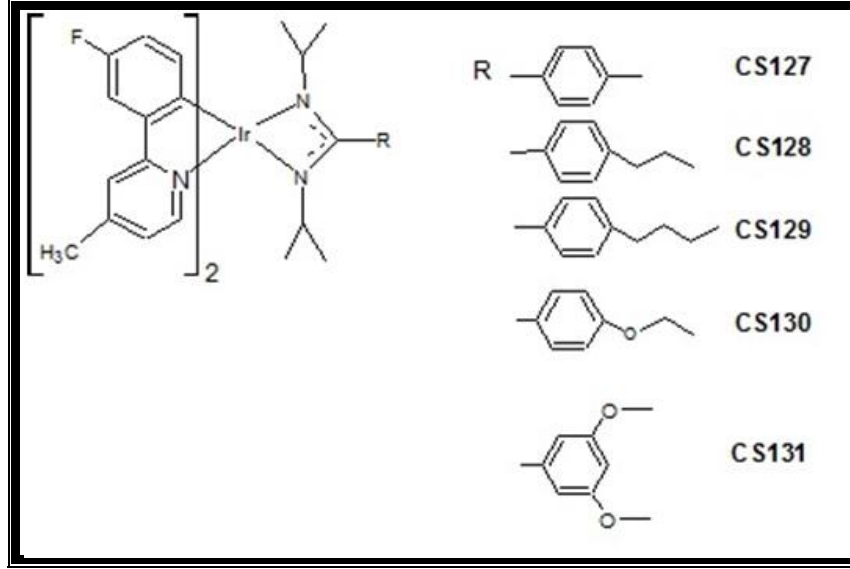
İridyum dimerinin sentezi, $\text{IrCl}_{3 \cdot x}\text{H}_2\text{O}$ (2 mmol) başlangıç maddesi ile 3-florofenil-4-metilpiridin (5 mmol) 2-etoksietanol içerisinde geri soğutucu altında 120 °C ısıtılarak gerçekleştirildi (Seo vd., 2010). Verim %70.

3.3.4 3-Florofenil-4-metilpiridin ve Amidinat Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Sentezi İçin Genel Yöntem

[Ir(3-florofenil-4-metilpiridin) $_2$ L] şeklindeki iridyum komplekslerinin sentezinde, Liu ve arkadaşları tarafından geliştirilen amidinat liganlarının reaksiyon ortamında oluşturulduğu yöntem modifiye edilerek kullanılmıştır (Liu vd., 2009).

Argon atmosferi altında, heksan içerisindeki aril halojenür (0.2 mmol) çözeltisine 1.6 M heksan içerisindeki bütillityum (0.25 ml) çözeltisi ilave edildi. 30 dakika boyunca karıştırıldıktan sonra, yavaş yavaş N,N'-diizopropilkarbodiimit (0.2 mmol) ilave edildi. İlave işlemi tamamlandıktan sonra 30 dakika kadar daha karıştırıldı. Daha sonra Ir(3-florofenil-4-metilpiridin) $_2$ Cl] $_2$ (0.1 mmol) eklendi ve 60 °C'de 8 saat ısıtıldı. Elde edilen ürün dietil eter ile yıkanıp, vakumda kurutuldu.

CS127, CS128, CS129, CS130, CS131 komplekslerinin sentezinde sırasıyla 4-bromo toluen, 1-bromo-4-propil benzen, 1-bromo-4-bütül benzen, 4-bromophenyl ethyl ether, 1-bromo-3,5-dimetoksi benzen aril halojenürleri kullanıldı. Komplekslerin açık yapıları Şekil 3.3.1. de sunulmuştur.



Şekil 3.3.2. Diizopropil amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS127, CS128, CS129, CS130, CS131) molekül yapıları.

CS127 kompleksi: Verim %65. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3071, 2963, 2936, 2877, 1620, 1505, 1417, 1264, 1087, 1034, 862. ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 9.61 (d, 1H), 9.31 (d, 1H), 8.20 (d, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.01 (s, 1H), 7.71 (t, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.45 (d, 1H), 7.33 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.72 (m, 2H), 6.60 (m, 2H), 6.18 (d, 1H), 5.55 (d, 1H), 4.31 (m, 1H), 4.10 (m, 1H), 3.31 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 1.01 (d, 6H), 0.87 (d, 6H). MALDI-TOF MS m/z 781.9 ($[\text{M}]^+$).

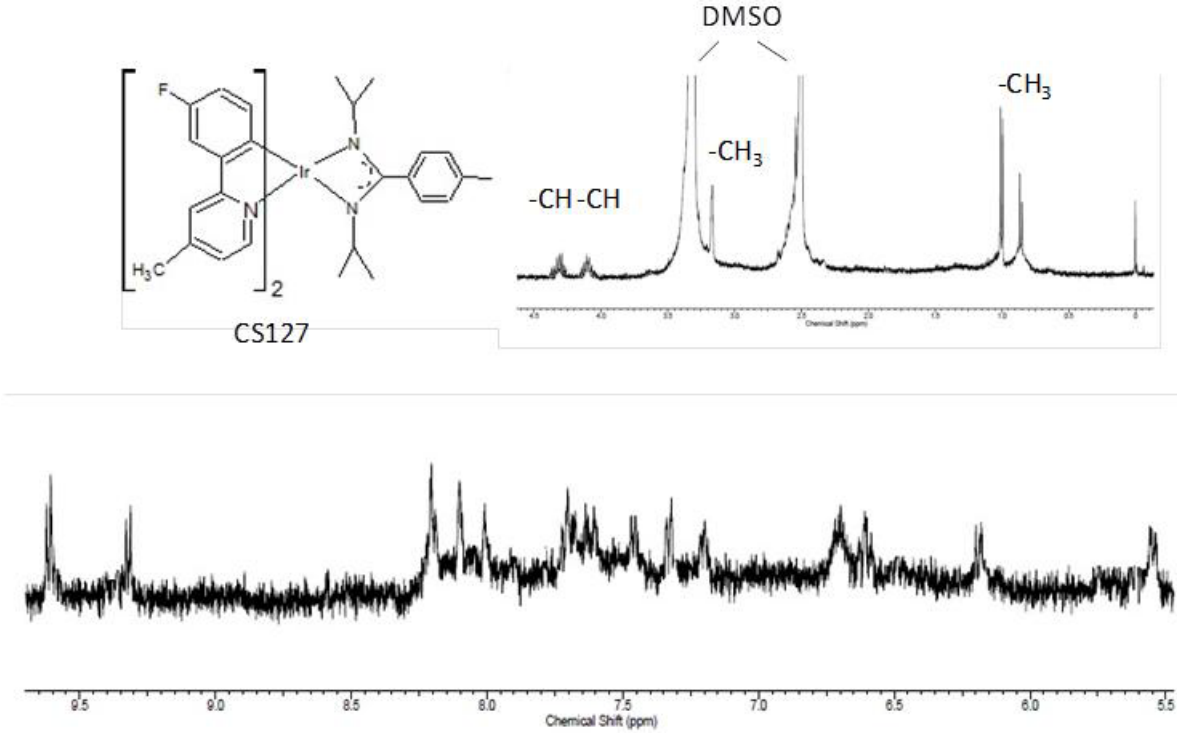
CS128 kompleksi: Verim %55. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3068, 2963, 2935, 2871, 1619, 1504, 1422, 1262, 1088, 1033, 862. ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 9.59 (d, 1H), 9.30 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 8.08 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.44 (q, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.18 (d, 1H), 6.93 (m, 2H), 6.63 (m, 2H), 6.16 (t, 1H), 5.60 (d, 1H), 4.09 (m, 2H), 3.15 (t, 2H), 2.62 (s, 3H), 2.57 (s, 3H), 1.50 (m, 2H), 1.06 (t, 3H), 1.01 (d, 6H), 0.87 (d, 6H). MALDI-TOF MS m/z 810.0 ($[\text{M}]^+$).

CS129 kompleksi: Verim %63. ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 9.58 (d, 1H), 9.29 (d, 1H), 8.16 (d, 1H), 8.09 (s, 1H), 7.96 (s, 1H), 7.65 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.43 (q, 1H), 7.32 (d, 1H), 7.17 (d, 1H), 6.92 (m, 2H), 6.61 (m, 2H), 6.16 (t, 1H), 5.60 (d, 1H), 4.07 (m, 2H), 3.15 (t, 2H), 2.63 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 1.48 (m, 4H), 1.05 (t, 3H), 1.01 (d, 6H), 0.87 (d, 6H). MALDI-TOF MS m/z 824.0 ($[\text{M}]^+$).

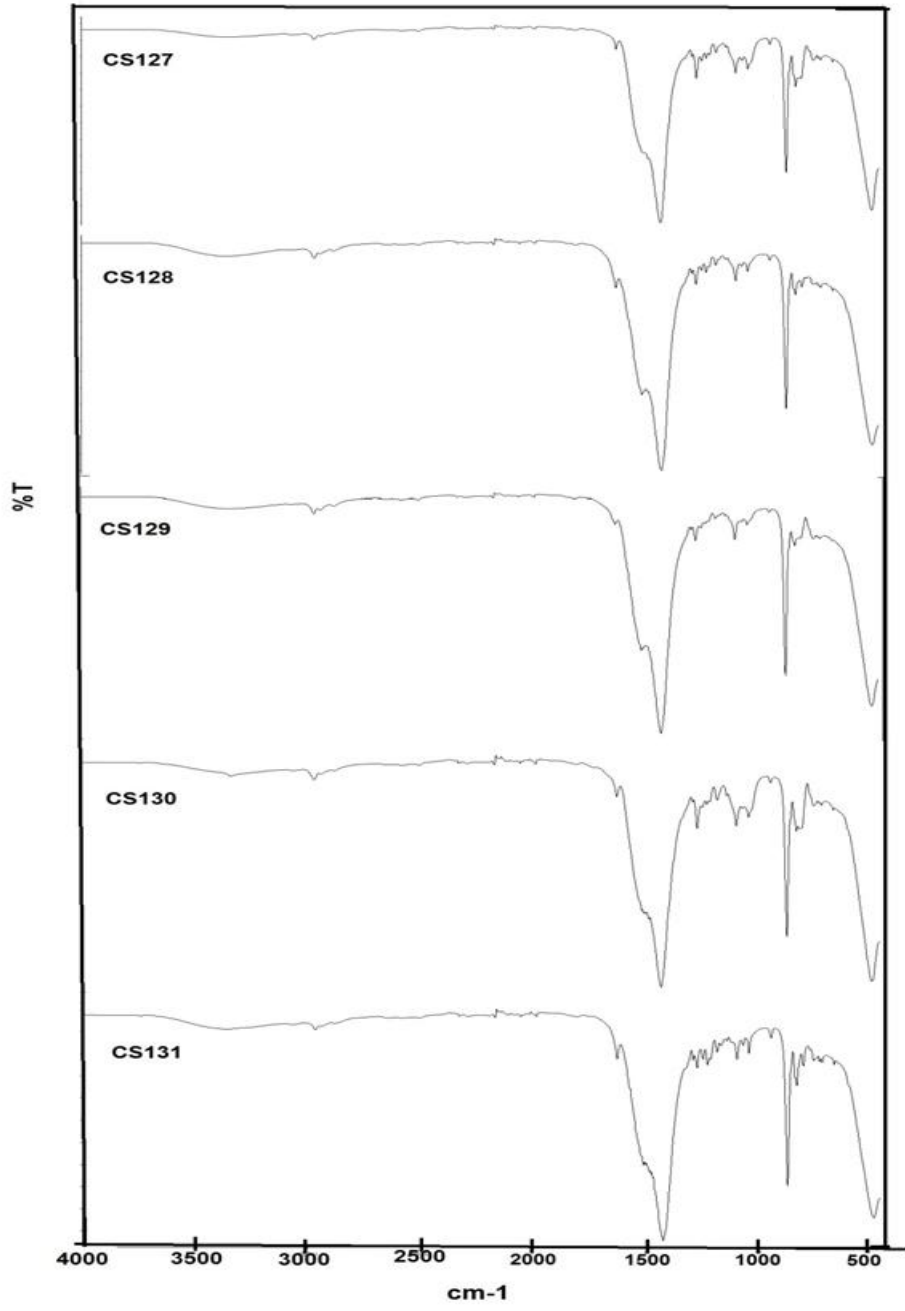
CS130 kompleksi: Verim %58. ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 9.62 (d, 1H), 9.33 (d, 1H), 8.20 (d, 1H), 8.11 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.71 (d, 1H), 7.63 (dd, 1H), 7.45 (q, 1H), 7.34 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.77-6.55 (m, 4H), 6.19 (q, 1H), 5.48 (d, 1H), 4.20 (m, 2H), 3.91 (q, 2H), 2.60 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 1.28 (t, 3H), 1.08 (d, 6H), 1.01 (d, 6H). MALDI-TOF MS m/z 812.7 ($[\text{M}]^+$).

CS131 kompleksi: Verim %50. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3057, 2964, 2937, 2878, 1621, 1504, 1417, 1265, 1218, 1176, 1087, 1034, 861. ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 9.62 (d, 1H), 9.33 (d, 1H), 8.20 (d, 1H), 8.11 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.71 (t, 1H), 7.63 (dd, 1H), 7.46 (q, 1H), 7.34 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.72-6.41 (m, 3H), 6.19 (t, 1H), 5.48 (d, 1H), 4.19 (m, 2H), 3.92 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 2.61 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 1.08 (d, 6H), 1.00 (d, 6H). MALDI-TOF MS m/z 828.0 ($[\text{M}]^+$).

CS127 kompleksinin ^1H NMR spektrumu Şekil 3.3.3. de verilmiştir. Diğer türevlerin ^1H NMR ları metindeki akışı bozmamak adına Ekler kısmında sunulmaktadır. CS127-CS131 kodlu amidinat türevlerinin FTIR spektrumları Şekil 3.3.4. de görülebilir.

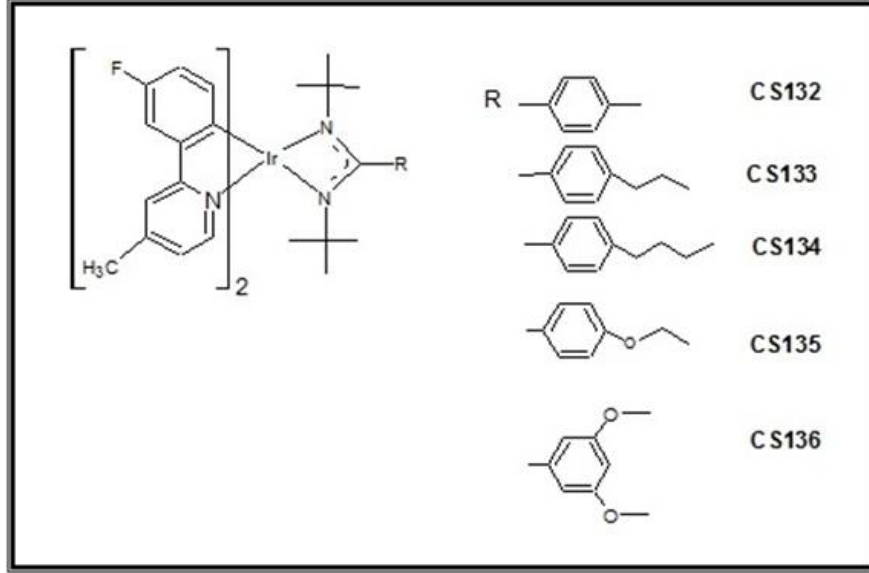


Şekil 3.3.5. CS127 kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.



Şekil 3.3.6. Diizopropil amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS127, CS128, CS129, CS130, CS131) FTIR spektrumları.

CS132 kompleksinin sentezinde CS127 kompleksinde kullanılan yöntem kullanılmakla beraber N,N'-diizopropilkarbodiimit yerine N,N'-ditert-butylkarbodiimit kullanılmıştır. CS132, CS133, CS134, CS135, CS136 komplekslerinin (Şekil 3.3.7.) sentezinde sırasıyla 4-bromo toluen, 1-bromo-4-propil benzen, 1-bromo-4-butil benzen, 4-bromofenil etil eter, 1-bromo-3,5-dimetoksi benzen aril halojenürleri kullanıldı.



Şekil 3.3.8. Ditert-butil amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS132, CS133, CS134, CS135, CS136) molekül yapıları.

CS132 kompleksi: Verim %68. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3070, 2962, 2936, 2876, 1620, 1505, 1417, 1262, 1087, 1033, 863. ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 9.60 (d, 1H), 9.32 (d, , 1H), 8.19 (s, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.72 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.45 (t, 1H), 7.32 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.69 (t, 2H), 6.62 (t, 2H), 6.19 (t, 1H), 5.51 (t, 1H), 3.20 (s, 3H), 2.63 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 0.97 (s, 9H), 0.88 (s, 9H) (Şekil 3.3.9.). MALDI-TOF MS m/z 810.0 ($[\text{M}]^+$).

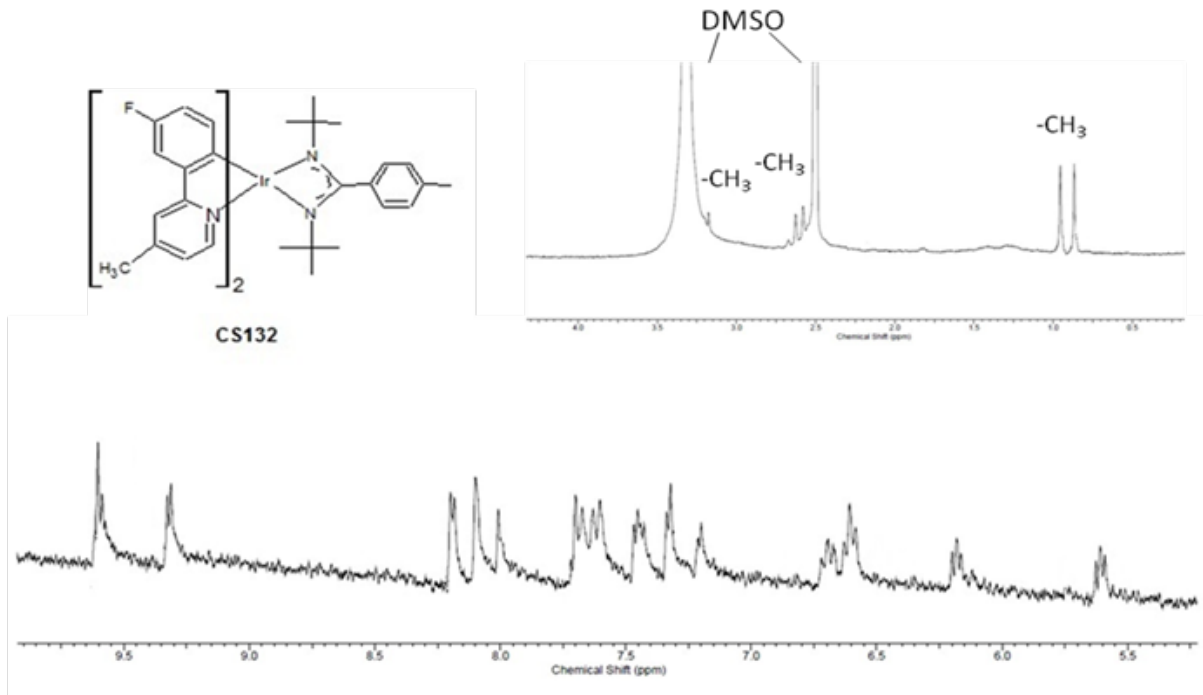
CS133 kompleksi: Verim %53. FTIR (ATR, cm^{-1}). 3074, 2962, 2936, 2877, 1620, 1505, 1423, 1262, 1087, 1034, 863. ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 9.61 (d, 1H), 9.32 (d, 1H), 8.19 (d, 1H), 8.10 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.69 (d, 1H), 7.62 (d, 1H), 7.46 (t, 1H), 7.33 (d, , 1H), 7.21 (d, 1H), 6.94 (t, 2H) 6.59 (t, 2H), 6.17 (t, 1H), 5.62 (t, 1H), 3.15 (t, 2H), 2.62 (s, 3H), 2.58 (s, 3H), 1.50 (m, 2H), 1.06 (t, 3H), 0.97 (s, 9H), 0.88 (s, 9H). MALDI-TOF MS m/z 838.1 ($[\text{M}]^+$).

CS134 kompleksi: Verim %65. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3074, 2963, 2936, 2877, 1620, 1511, 1423, 1262, 1087, 1034, 863. ^1H NMR (DMSO- d_6) δ ppm: 9.68 (d, 1H), 9.38 (d, 1H), 8.26 (d, 1H), 8.16 (s, 1H), 8.07 (s, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.50 (q, 1H), 7.39 (d, 1H), 7.26 (d, 1H), 6.98 (m, 2H), 6.69 (m, 2H), 6.25 (t, 1H), 5.68 (d, 1H), 3.15 (t, 2H), 2.69 (s, 3H), 2.64 (s, 3H), 1.49 (m, 4H), 1.04 (t, 3H), 0.97 (s, 9H), 0.88 (s, 9H). MALDI-TOF MS m/z 852.1 ($[\text{M}]^+$).

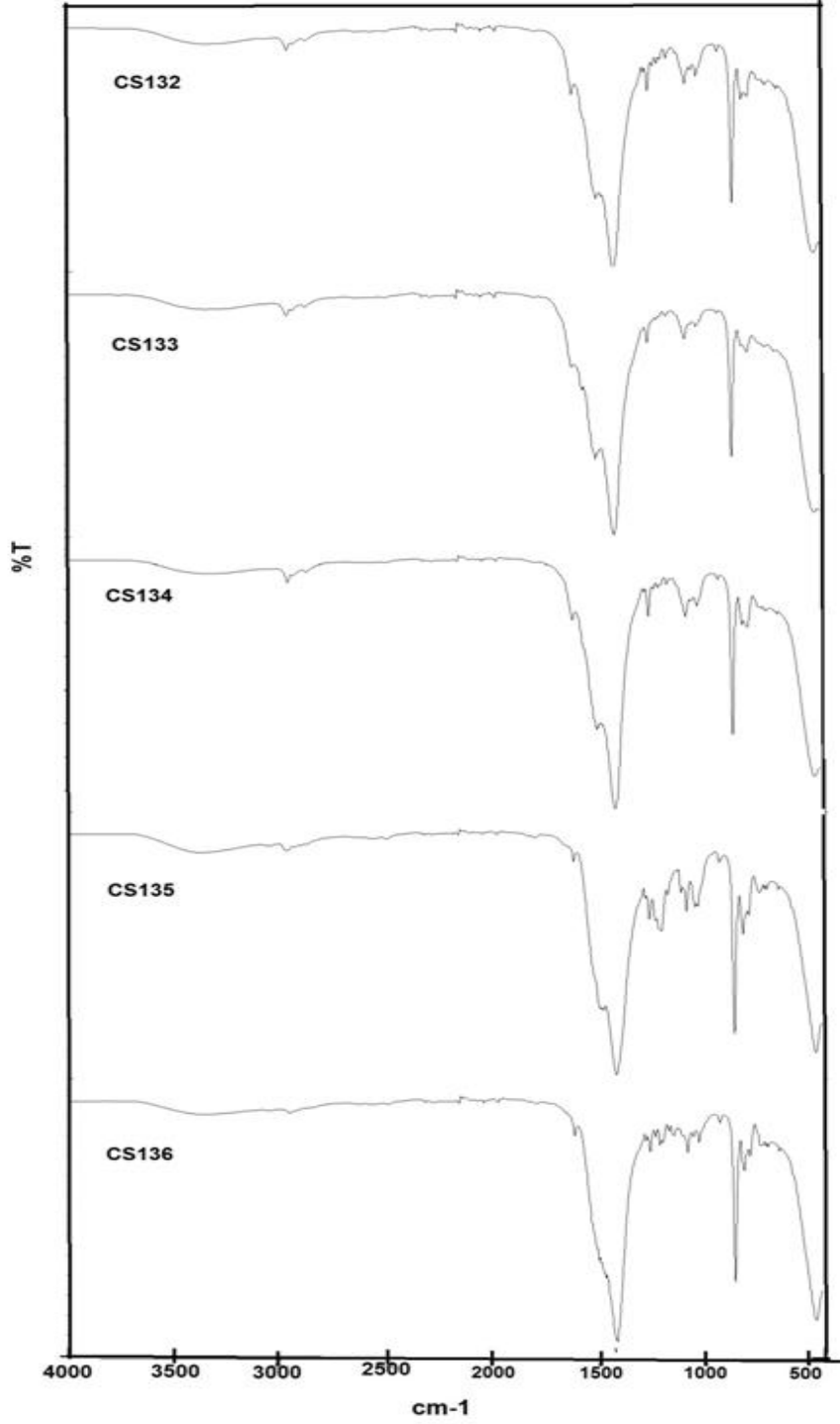
CS135 kompleksi: Verim %59. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3057, 2967, 2937, 2879, 1620, 1495, 1417, 1263, 1213, 1106, 1087, 1039, 860. ^1H NMR (DMSO-d_6) δ ppm: 9.59 (d, 1H), 9.30 (d, 1H), 8.17 (d, 1H), 8.08 (s, 1H), 7.79 (s, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.60 (d, 1H), 7.44 (t, 1H), 7.31 (d, 1H), 7.18 (d, 1H), 6.67 (t, 2H), 6.58 (t, 2H), 6.17 (t, 1H), 5.58 (t, 1H), 3.90 (q, 2H), 2.60 (s, 3H), 2.56 (s, 3H), 1.26 (t, 3H) 1.01 (s, 9H), 0.92 (s, 9H). MALDI-TOF MS m/z 840.0 ($[\text{M}]^+$).

CS136 kompleksi: Verim %53. FTIR (ATR, cm^{-1}): 3061, 2964, 2940, 2913, 1620, 1477, 1423, 1264, 1211, 1153, 1088, 1034, 861. ^1H NMR (DMSO-d_6) δ ppm: 9.59 (d, 1H), 9.32 (d, 1H), 8.19 (d, 1H), 8.09 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.70 (t, 1H), 7.63 (d, 1H), 7.46 (t, 1H), 7.32 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 6.63-6.39 (m, 3H), 6.17 (t, 1H), 5.45 (d, 1H), 3.92 (s, 3H), 3.65 (s, 3H), 2.60 (s, 3H), 2.55 (s, 3H), 1.00 (s, 9H), 0.91 (s, 9H). MALDI-TOF MS m/z 856.0 ($[\text{M}]^+$).

CS132-CS136 kodlu amidinat iridyum komplekslerinin FTIR spektrumları Şekil 3.3.10. de görülebilir.



Şekil 3.3.11. CS132 kompleksine ait ^1H NMR spektrumu.

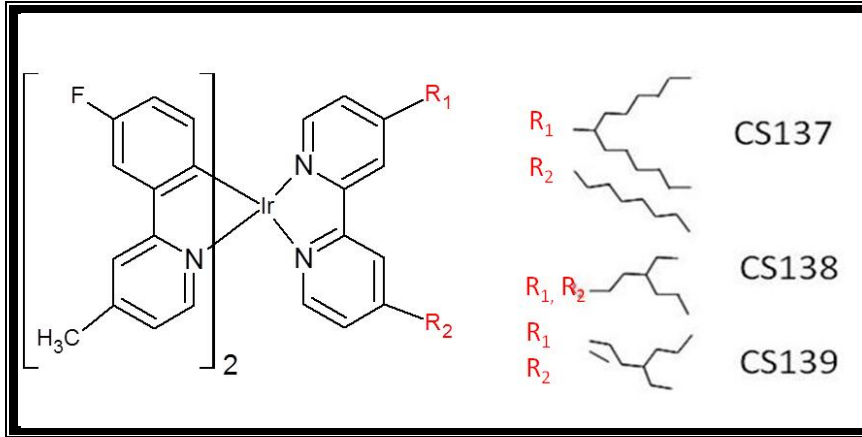


Şekil 3.3.12. Ditert-bütül amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS132, CS133, CS134, CS135, CS136) FTIR spektrumları.

3.3.5 3-Florofenil-4-metilpiridin ve Bipiridin Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Sentezi İçin Genel Yöntem

Argon atmosferi altında diklorometan içerisinde $[\text{Ir}(\text{3-florofenil-4-metilpiridin})_2\text{Cl}]_2$ dimeri (0.5 mmol) ile bipiridin türevi (1.2 mmol) geri soğutucu altında 12 saat ısıtıldı. Çözelti oda sıcaklığına soğutulduktan sonra diklorometan fazlası uzaklaştırıldı ve dietil eter ile madde çöktürüldü. Sarı katı madde elde edildi.

CS137, CS138 ve CS139 komplekslerinin (Şekil 3.3.13.) sentezinde sırasıyla L_1 , L_2 ve L_3 ligandları kullanılmıştır.



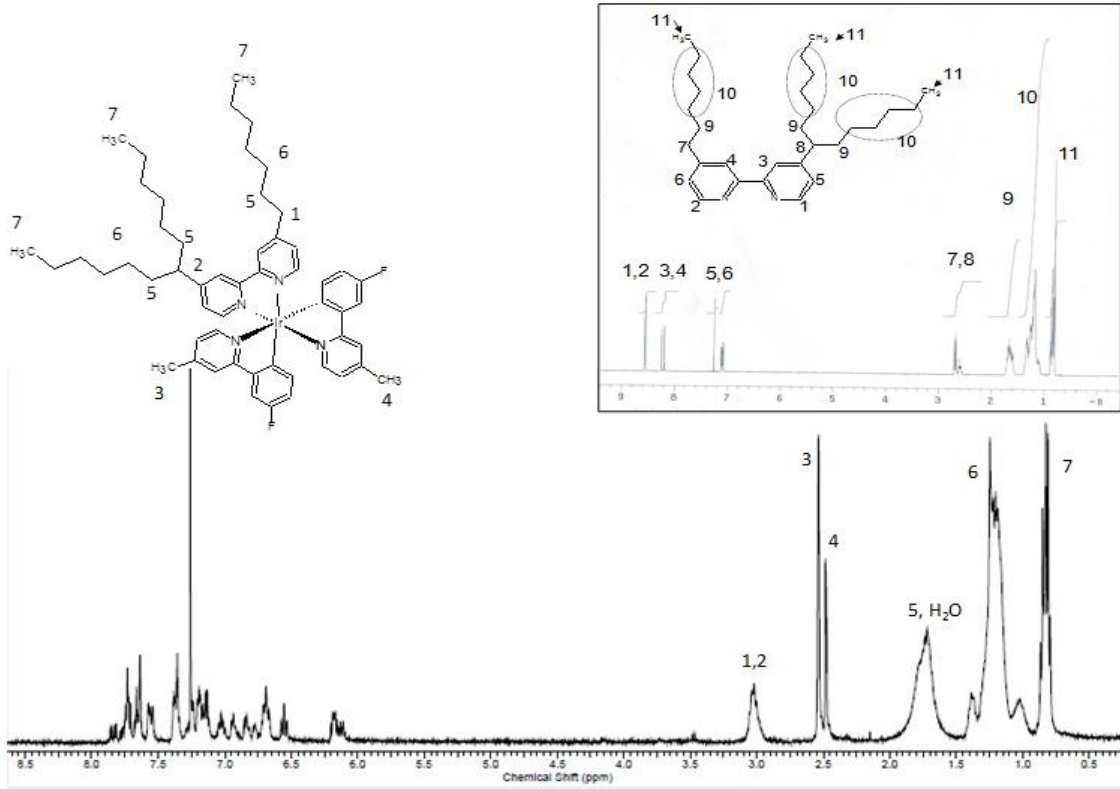
Şekil 3.3.14. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS137, CS138, CS139) molekül yapıları.

CS137: Verim %85. ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 7.86 (d, 1H), 7.83 (d, 1H), 7.74 (dd, 2H), 7.66 (d, 1H), 7.64 (s, 1H), 7.56 (t, 1H), 7.37 (m, 2H), 7.18 (m, 2H), 7.03 (m, 1H), 6.85 (t, 1H), 6.77 (d, 1H), 6.69 (td, 1H), 6.55 (t, 1H), 6.18 (m, 1H), 6.12 (m, 1H), 3.02 (m, 3H), 2.54 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 1.74 (m, 6H), 1.39-1.02 (m, 24H), 0.83 (m, 9H). (Şekil 3.3.15)

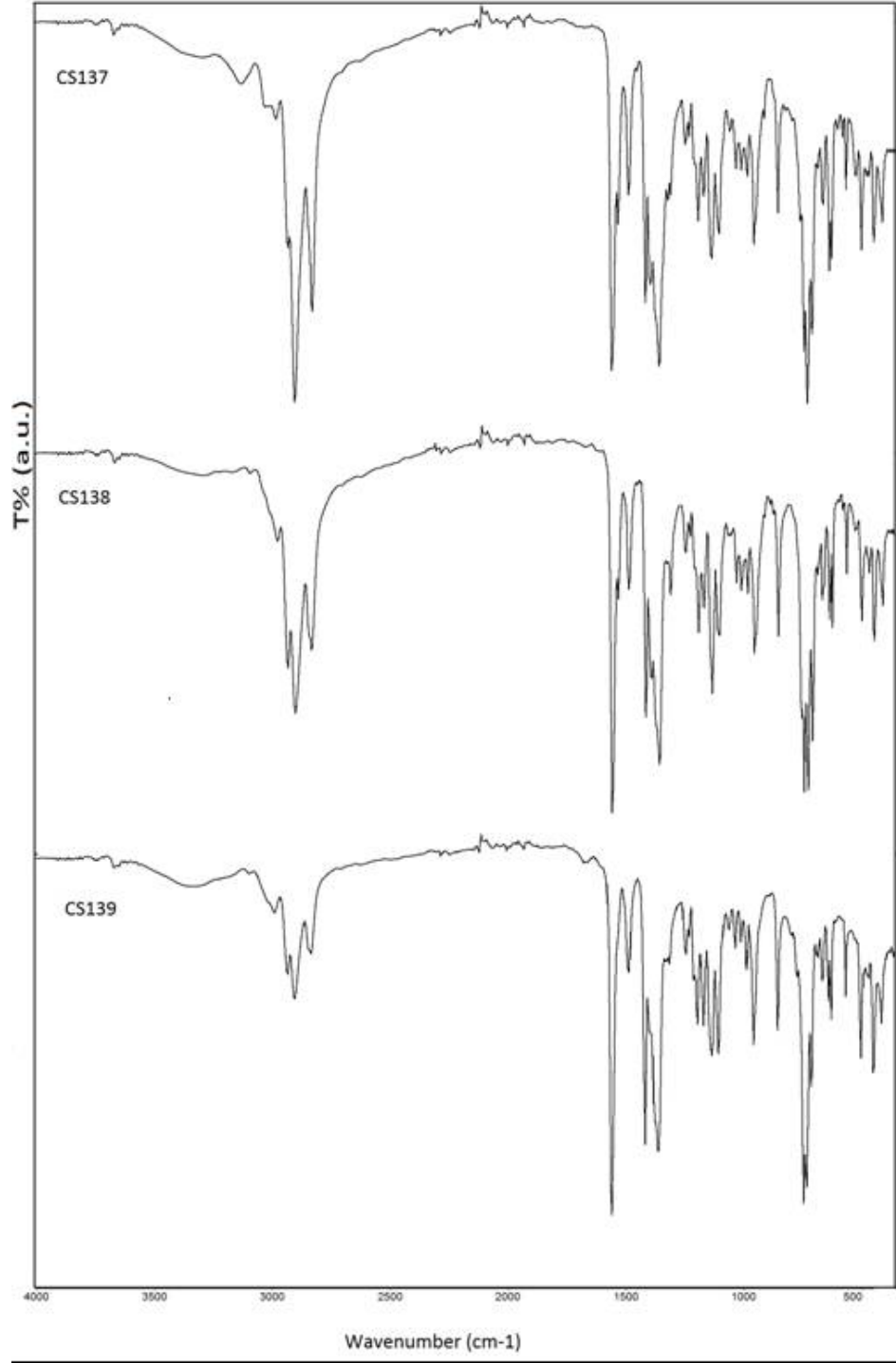
CS138: Verim %72. ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 7.84 (d, 1H), 7.75 (d, 1H), 7.72 (d, 2H), 7.66 (d, 1H), 7.62 (s, 1H), 7.55 (t, 1H), 7.35 (m, 2H), 7.20 (d, 2H), 7.02 (m, 1H), 6.93 (d, 1H), 6.77 (d, 1H), 6.69 (td, 1H), 6.55 (t, 1H), 6.17 (q, 1H), 6.14 (q, 1H), 2.97 (m, 4H), 2.53 (s, 3H), 2.47 (s, 3H), 1.75 (bs, 4H), 1.38-1.25 (m, 18H), 0.86 (m, 12H).

CS139: Verim %79. ^1H NMR (CDCl_3) δ ppm: 7.83 (d, 1H), 7.80 (d, 1H), 7.71 (d, 2H), 7.69 (d, 1H), 7.63 (s, 1H), 7.55 (t, 1H), 7.37 (m, 2H), 7.18 (d, 2H), 7.03 (m, 1H), 6.88 (m, 1H), 6.75 (t, 1H), 6.69 (td, 1H), 6.55 (t, 1H), 6.18 (m, 1H), 6.12 (m, 1H), 2.94 (m, 2H), 2.71 (s, 3H), 2.53 (s, 3H), 2.48 (s, 3H), 1.68 (m, 2H), 1.36-1.25 (m, 9H), 0.83 (q, 6H).

CS137-CS139 kodlu bipiridin iridyum komplekslerinin FTIR spektrumları Şekil 3.3.16. de verilmiştir.



Şekil 3.3.17. L₁ ligandı ve CS137 iridyum kompleksine ait ¹H NMR spektrumları.



Şekil 3.3.18. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS137, CS138, CS139) FTIR spektrumları.

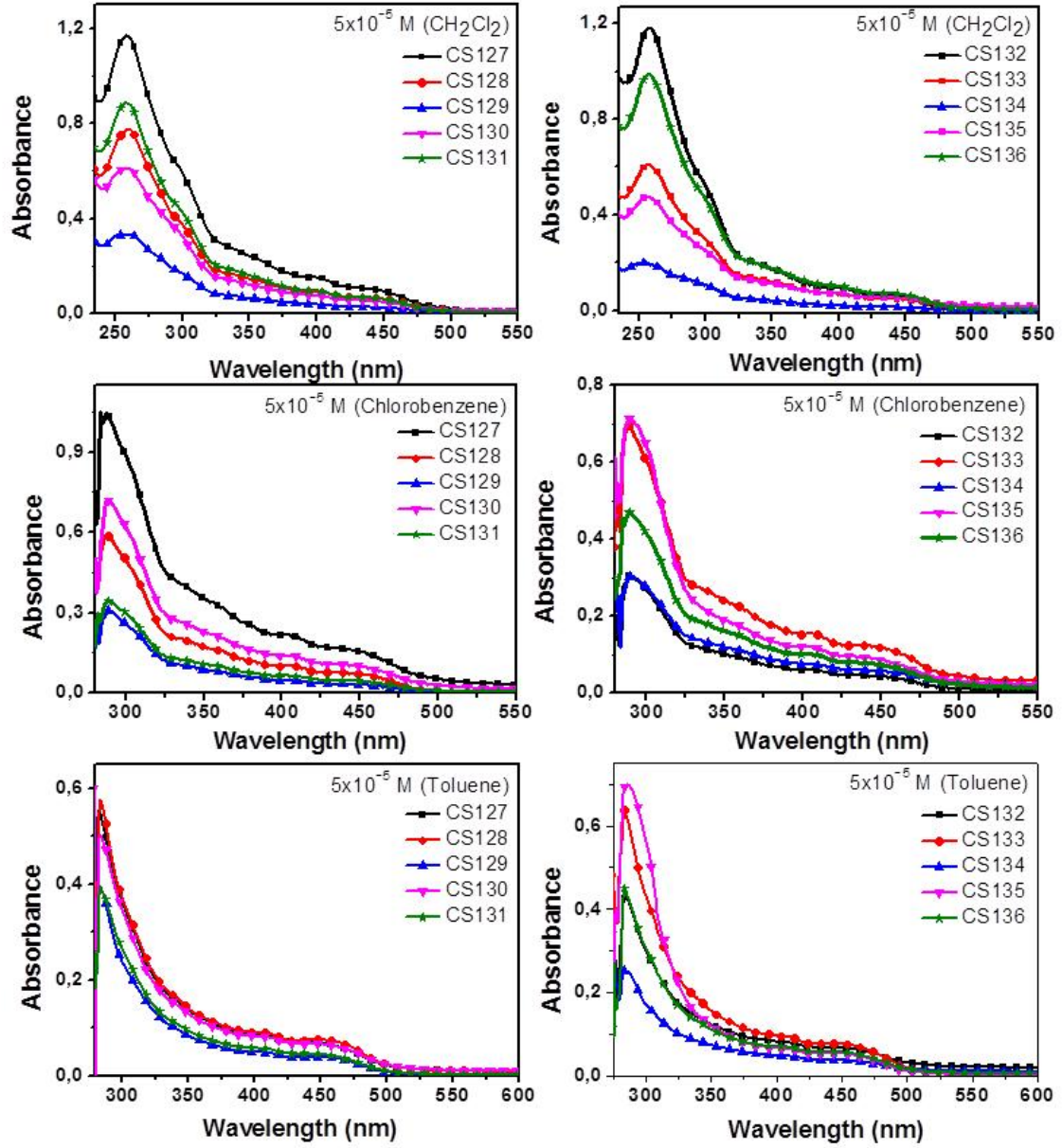
4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 Absorpsiyon ve Emisyon Çalışmaları

4.1.1 Diizopropil ve Ditert-Bütil Amidinat Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Çözelti Fazında Absorpsiyon ve Emisyon Çalışmaları

Sentezlenen diizopropil ve ditert-bütil amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin (CS127-CS131 ve CS132-CS136) absorpsiyon çalışmalarında çözügen olarak diklorometan, klorobenzen, toluen ve 5×10^{-5} M'lık çözeltileri kullanılmıştır (Şekil 4.1.1). Maksimum absorpsiyon dalga boyları ve molar absorpsiyon katsayıları Tablo 4.1.1'de verilmiştir. Diklorometan çözeltisi içerisinde, amidinat ligandlarının yan gruplarında alkil zinciri içeren iridyum kompleksleri ve yan gruplarında oksijen içeren iridyum komplekslerinin absorpsiyon spektrumları (Şekil 4.1.1) karşılaştırıldığında benzer maksimum dalga boylarına sahip olduğu görülmektedir. UV bölgedeki yüksek enerjili 257 nm ve 300 nm deki absorpsiyon bandları 3-florofenil-4-metilpiridin ligandının $\pi-\pi^*$ yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 350 nm ve 410 nm arasındaki absorpsiyon bandları ise spin izinli metal ligand yük transfer geçişlerini ($^1\text{MLCT}$) gösterirken, 455 nm'deki zayıf absorpsiyon bandları spin yasaklı metal ligand yük transfer geçişlerini ($^3\text{MLCT}$) göstermektedir (Mydlak vd., 2010). 450 nm'deki $^3\text{MLCT}$ bandının spin yasaklı olmasına rağmen diğer metal komplekslerine göre daha yüksek şiddette olmasının nedeni ise iridyum metalinin varlığının spin-orbital etkileşimini arttırmasıdır (Seo vd., 2010). Ayrıca iridyum komplekslerinin $\pi-\pi^*$ ve MLCT bandlarında çözügen polaritesinin azalmasına bağlı (toluen < klorobenzen < diklorometan) olarak kırmızıya kayma gözlenmiştir.

Sentezlenen iridyum komplekslerinin çözelti fazında emisyon özellikleri floresans spektrofotometresi ile incelenmiştir. İridyum komplekslerinin emisyon spektrumları farklı derişimlerde (5×10^{-7} M, 5×10^{-6} M ve 5×10^{-5} M) diklorometan içerisinde hazırlanmış çözeltiler kullanılarak elde edilmiştir. Emisyon spektrumlarındaki (Şekil 4.1.2) 465 ve 495 nm'deki bandlar moleküllerin mavi emisyon özelliğine sahip olduğunu göstermektedir (Censo vd., 2008). 465 nm'deki emisyon bandı, iridyum komplekslerinin monomer emisyonu iken, 495 nm uyarılmış hal dimerinden (excimer) kaynaklanmaktadır. Komplekslerin emisyon spektrumları 465 nm'ye normalize edilerek excimer oluşumu tespit edilmiştir. Çözelti konsantrasyonun 5×10^{-7} M'den 5×10^{-5} M'ye artması ile 495 nm'deki bandın 465 nm'deki banda oranının 1.35 den 2.39 arttığı gözlenmiştir. 495 nm'deki emisyon şiddetinin çözeltinin derişiminin artmasına bağlı olarak artış göstermesi excimer (uyarılmış dimer) oluşumu ile açıklanabilir (Wang vd., 2013; Yamazaki vd.,1987). Uyarma spektrumundaki bandların daha uzun dalga boyuna kayması ve genişlemesi de bu durumu desteklemektedir (Şekil 4.1.3) (Yamazaki vd.,1987).



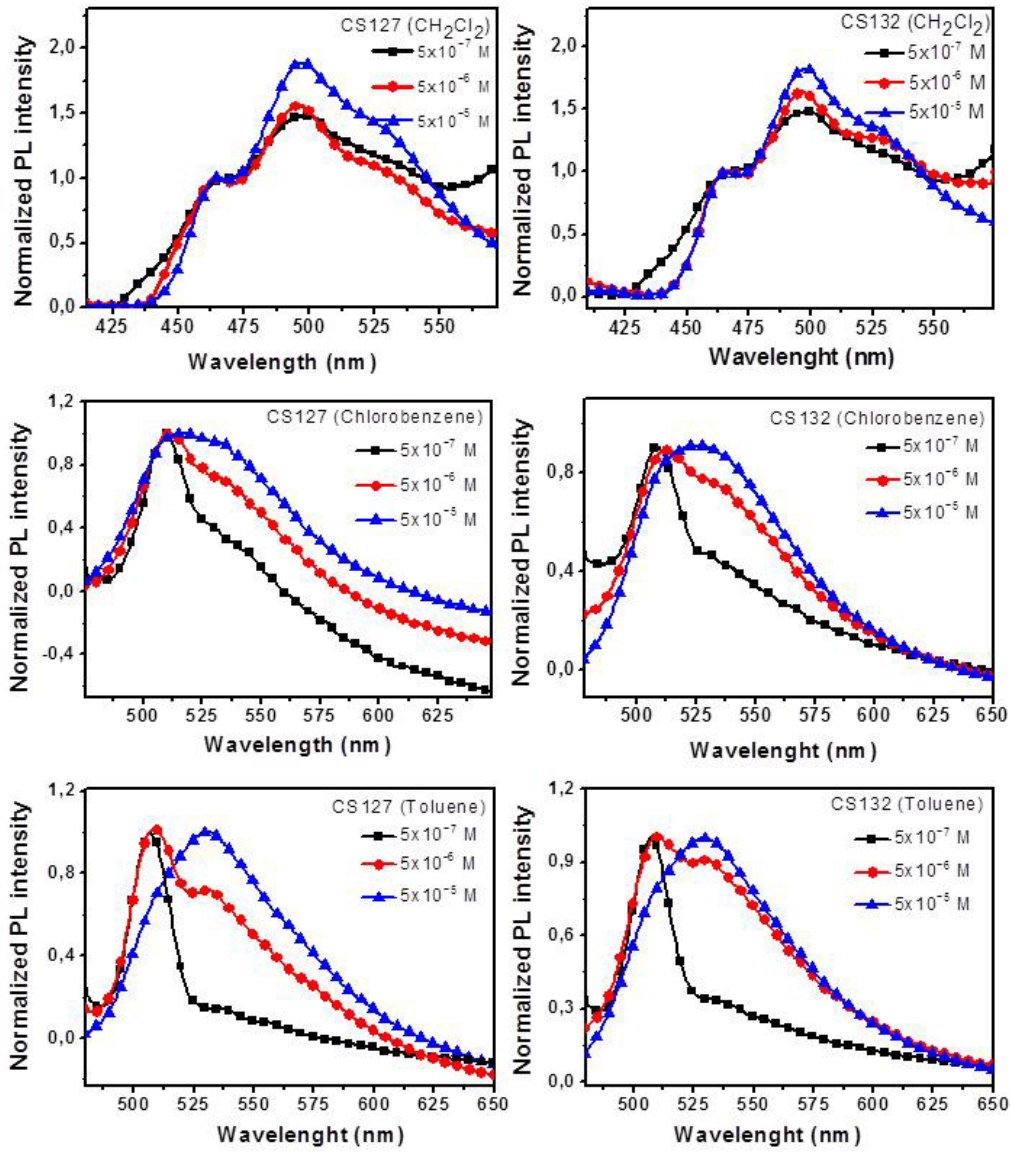
Şekil 4.1.1. Amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin CH_2Cl_2 , klorobenzen ve toluen içerisindeki çözeltilerinin ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$) absorpsiyon spektrumları.

Komplekslerin 5×10^{-5} M diklorometan içerisinde hazırlanmış çözeltilerinin 495 nm'deki emisyon bandındaki lifetime değerinin ($\sim \tau = 75$ ns) 465 nm'de değerinden ($\sim \tau = 40$ ns) daha yüksek olduğu ve çözelti konsantrasyonunun 5×10^{-6} M'den 5×10^{-4} M'ye artmasına bağlı olarak lifetime değerlerinin arttığı gözlenmiştir. Konsantrasyona bağlı τ değerinin artması excimer oluşumu ile ilgilidir (Urban, 2011; Turro, 1991). İridyum komplekslerinin yapılarında güçlü polar özelliğe sahip flor atomları moleküller arası etkileşimi arttırarak excimer emisyon oluşturabilirler (Wang vd., 2013). Amidinat ligandları üzerinde tert-bütül grupları içeren iridyum komplekslerinin (CS127,CS128,CS129,CS130,CS131) excimer band şiddetinin monomer band şiddetine oranındaki artış ile izopropil grupları içeren iridyum komplekslerindeki (CS127,CS128,CS129,CS130,CS131) artış karşılaştırıldığında oranda azalış gözlenmiştir. Bu tert-bütül gruplarının sterik etkisi nedeniyle moleküller arası etkileşimin azalması ile ilgili olabilir (Swanick vd., 2012). Fakat, fenil halkası üzerindeki yan grupların emisyon spektrumlarına önemli bir katkısı olmadığı gözlenmiştir.

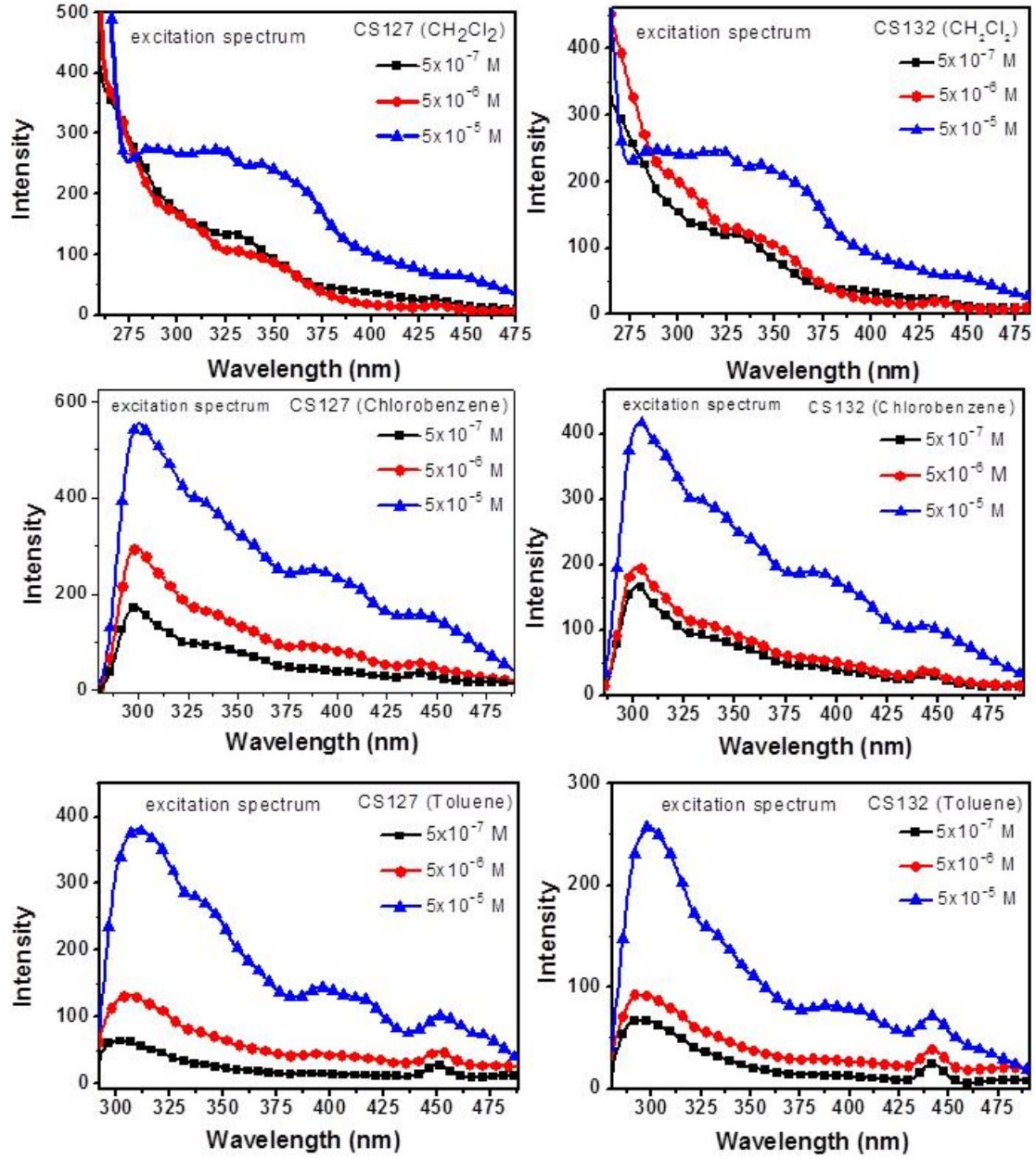
. İridyum komplekslerinin klorobenzen ve toluen içerisindeki emisyon spektrumları incelendiğinde diklorometan çözeltilerinde olduğu gibi konsantrasyonun artmasına bağlı olarak excimer oluşumu gözlenmiştir (Şekil 4.1.2). Çözgen polaritesinin (toluen < klorobenzen < diklorometan) azalmasına bağlı olarak emisyon bandlarında kırmızıya kayma gözlenmiştir (Şekil 4.1.4). Ancak, polaritesinin azalması toluen içerisindeki çözeltide (5×10^{-5} M) çözgen ve kompleks molekülleri arasındaki etkileşimi azaltarak moleküllerin kümeleşmesine neden olduğu düşünülmektedir (Takayasu vd., 2013).

İridyum komplekslerinin floresans kuantum verimlerinin tespitinde $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (ppy:fenilpiridin) ($\phi = 0.4$, toluen içerisinde) referans maddesi kullanılmıştır (Karapire vd., 2003). Komplekslerin kuantum verimleri ϕ (toluen) = 0.25, ϕ (diklorometan) = 0.1, ϕ (klorobenzen) = 0.1 olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.1.2) ve konsantrasyonun artmasına bağlı olarak kuantum verimlerinde artış gözlenmiştir. Gözlenen bu durum excimer oluşumunu desteklemektedir (Amicangelo ve Leenstra, 2003). Ayrıca çözgen polaritesinin artmasına bağlı olarak komplekslerin emisyon şiddetlerinde ve kuantum verimlerinde azalma gözlenmiştir. Bu durum komplekslerin uyarılmış halden temel hale ışımsız geçişlerinin artması ile ilgili olabilir (Xu vd., 2013).

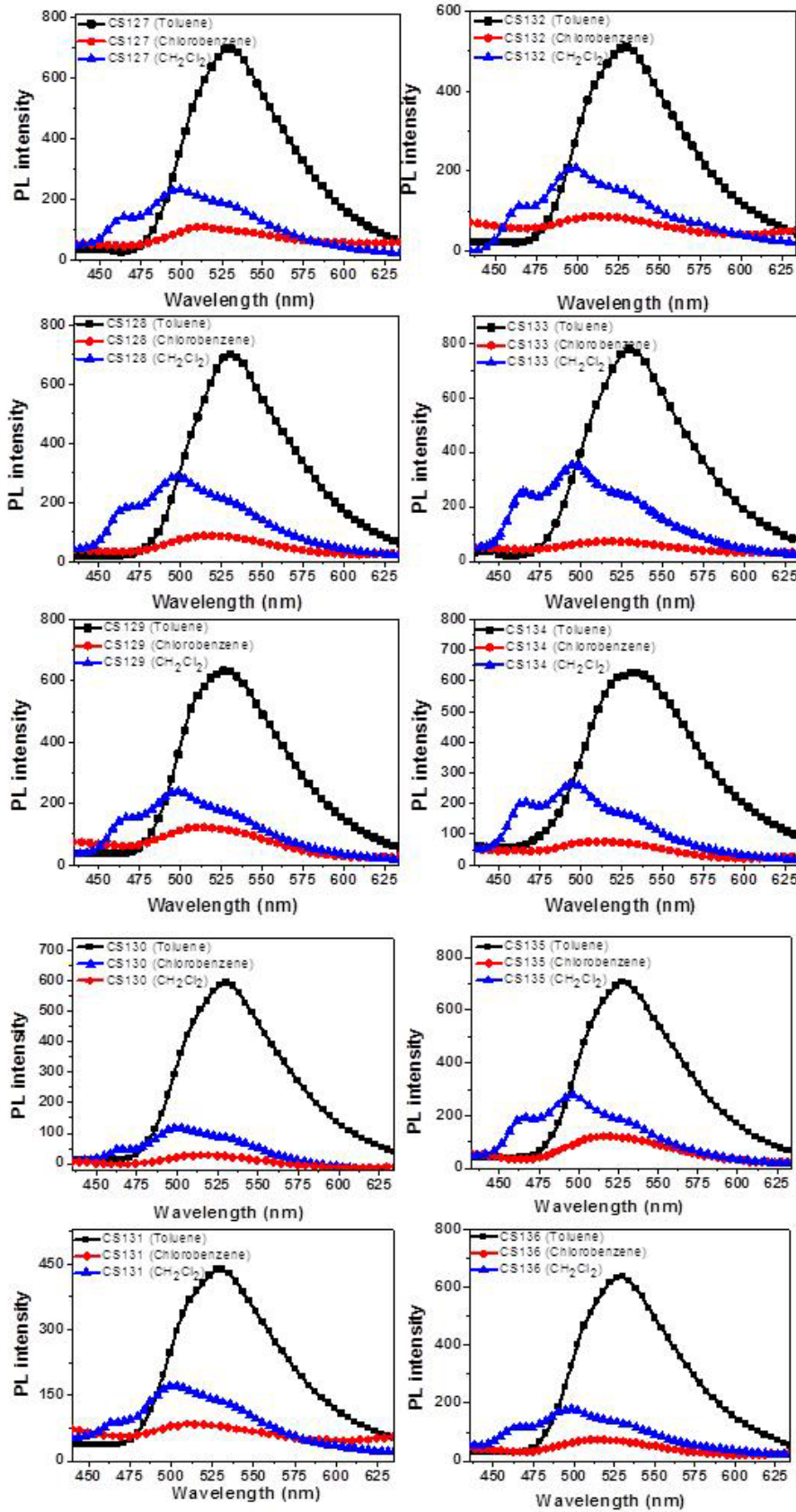
Elde edilen sonuçlar, çözgen polaritesinin komplekslerin fotofiziksel özelliklerine etkisi olduğunu ve bu moleküllerin OLED uygulamalarında kullanımının uygun olabileceğini göstermektedir. Ancak sentezlenen komplekslerin çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle OLED cihaz yapımında vakum altında buharlaştırma yönteminin uygun olacağı düşünülmektedir.



Şekil 4.1.2. CS127 ve CS132 komplekslerine ait toluen, klorobenzen ve diklorometan çözümleri içerisinde fotoluminesans (PL) spektrumları (5×10^{-7} M, 5×10^{-6} M, 5×10^{-5} M).



Şekil 4.1.3. CS127 ve CS132 komplekslerine ait toluen, klorobenzen ve diklorometan çözümleri içerisinde uyarma spektrumları (5×10^{-7} M, 5×10^{-6} M, 5×10^{-5} M).



Şekil 4.1.4. İridyum komplekslerine ait toluen, klorobenzen ve diklorometan çözümleri içerisinde PL spektrumları (5×10^{-5} M).

Tablo 4.1.1. Amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerine ait absorpsiyon ve emisyon verileri

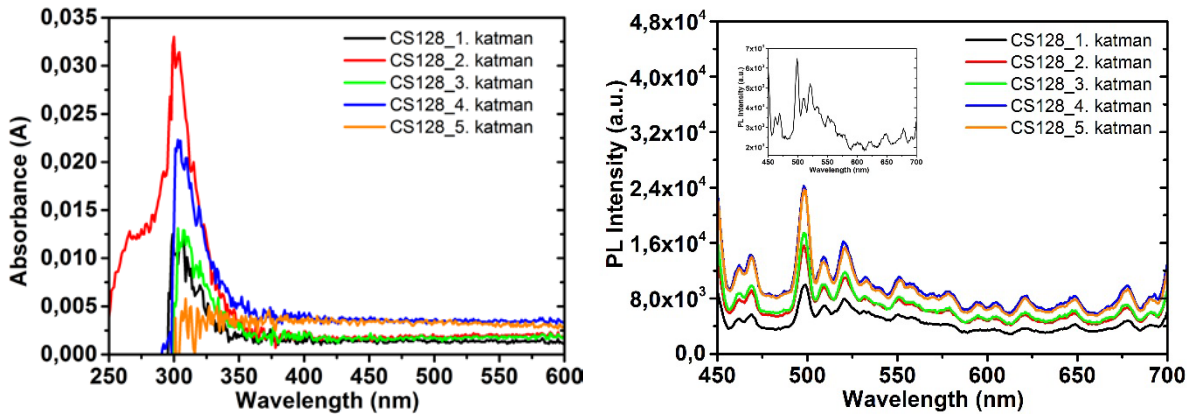
Kompleks	Çözgen	$\lambda_{\text{maks}}^{\text{abs}}$, (nm) ($\epsilon/10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{maks}}^{\text{em}}$ (nm)
CS127	CH ₂ Cl ₂	258 (2.33) 300 (1.16) 336 (0.55)	464, 495
		402 (0.32) 448 (0.19)	
	Klorobenzen	287 (2.08) 406 (0.44) 452 (0.30)	510
	Toluen	283 (1.11) 410 (0.17) 455 (0.13)	529
CS128	CH ₂ Cl ₂	259 (1.55) 300 (0.70) 337 (0.36)	465, 496
		403 (0.18) 448 (0.13)	
	Klorobenzen	288 (1.18) 408 (0.21) 453 (0.14)	514
	Toluen	284 (1.15) 411 (0.18) 456 (0.15)	530
CS129	CH ₂ Cl ₂	257 (0.66) 299 (0.34) 335 (0.16)	465, 496
		402 (0.06) 448 (0.06)	
	Klorobenzen	289 (0.62) 408 (0.10) 453 (0.06)	511
	Toluen	283 (0.78) 411 (0.09) 456 (0.07)	529
CS130	CH ₂ Cl ₂	258 (1.23) 300 (0.64) 336 (0.30)	465, 496
		402 (0.14) 452 (0.08)	
	Klorobenzen	289 (1.42) 409 (0.28) 453 (0.19)	513
	Toluen	284 (1.01) 411 (0.16) 456 (0.13)	530
CS131	CH ₂ Cl ₂	259 (1.78) 300 (1.19) 337 (0.37)	464, 494
		403 (0.20) 448 (0.12)	
	Klorobenzen	288 (0.70) 409 (0.12) 452 (0.09)	512
	Toluen	284 (0.80) 412 (0.11) 456 (0.09)	530
CS132	CH ₂ Cl ₂	258 (2.36) 300 (1.05) 340 (0.38)	465, 495
		402 (0.20) 448 (0.11)	
	Klorobenzen	289 (0.61) 408 (0.12) 453 (0.09)	510
	Toluen	284 (0.86) 411 (0.16) 460 (0.13)	530
CS133	CH ₂ Cl ₂	258 (1.21) 302 (0.58) 337 (0.27)	464, 496
		403 (0.14) 451 (0.09)	
	Klorobenzen	287 (1.39) 408 (0.31) 448 (0.24)	514
	Toluen	288 (1.27) 411 (0.19) 459 (0.14)	529
CS134	CH ₂ Cl ₂	254 (0.42) 301 (0.21) 337 (0.09)	464, 495
		401 (0.04) 450 (0.02)	
	Klorobenzen	289 (1.61) 409 (0.15) 450 (0.11)	513
	Toluen	284 (0.51) 413 (0.09) 460 (0.07)	530
CS135	CH ₂ Cl ₂	258 (0.96) 301 (0.48) 336 (0.25)	464, 497
		403 (0.03) 450 (0.02)	
	Klorobenzen	289 (1.44) 409 (0.24) 451 (0.17)	514
	Toluen	285 (1.39) 412 (0.13) 461 (0.09)	529
CS136	CH ₂ Cl ₂	258 (1.97) 302 (0.90) 337 (0.40)	465, 496
		402 (0.21) 443 (0.14)	
	Klorobenzen	289 (0.94) 409 (0.20) 451 (0.15)	513
	Toluen	284 (0.91) 411 (0.14) 461 (0.10)	528

Tablo 4.1.2. Amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerinin kuantum verimleri (Φ) ve maksimum emisyon yaptığı dalga boylarında emisyon yaşam ömürleri (lifetimes, τ). (uyarma dalga boyları, ^a $\lambda_{em} \sim 465$, ^b $\lambda_{em} \sim 495$).

Kompleks	Çözgen	5×10^{-6} M			5×10^{-5} M			5×10^{-4} M	
		Φ_{PL}	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	Φ_{PL}	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)
CS127	CH ₂ Cl ₂	0.06	4.2 ^a	18.8 ^b	0.13	41.2 ^a	77.7 ^b	69.1 ^a	129 ^b
	Klorobenzen	0.03	30.8		0.04	50.7		60.3	
	Toluen	0.16	22.2		0.21	42.3		55.5	
CS128	CH ₂ Cl ₂	0.05	4.3 ^a	19.0 ^b	0.10	42.8 ^a	76.9 ^b	65.3 ^a	122 ^b
	Klorobenzen	0.05	32.4		0.06	54.7		63.4	
	Toluen	0.18	22.4		0.23	42.9		55.3	
CS129	CH ₂ Cl ₂	0.05	4.3 ^a	19.6 ^b	0.11	44.5 ^a	77.3 ^b	66.4 ^a	125 ^b
	Klorobenzen	0.06	30.3		0.09	51.6		61.3	
	Toluen	0.15	22.0		0.23	43.0		57.6	
CS130	CH ₂ Cl ₂	0.08	5.1 ^a	20.5 ^b	0.15	46.4 ^a	80.9 ^b	71.2 ^a	140 ^b
	Klorobenzen	0.06	30.2		0.07	51.9		65.8	
	Toluen	0.28	23.1		0.33	44.3		58.0	
CS131	CH ₂ Cl ₂	0.05	5.4 ^a	20.2 ^b	0.10	47.4 ^a	90.9 ^b	73.4 ^a	150 ^b
	Klorobenzen	0.06	34.4		0.09	55.5		67.2	
	Toluen	0.17	24.2		0.27	45.7		57.4	
CS132	CH ₂ Cl ₂	0.05	4.1 ^a	18.2 ^b	0.11	41.2 ^a	73.7 ^b	59.4 ^a	119 ^b
	Klorobenzen	0.06	30.2		0.08	50.3		60.3	
	Toluen	0.19	19.6		0.24	42.8		56.4	
CS133	CH ₂ Cl ₂	0.04	3.8 ^a	12.4 ^b	0.09	40.1 ^a	70.0 ^b	60.8 ^a	120 ^b
	Klorobenzen	0.02	32.4		0.04	55.1		64.1	
	Toluen	0.14	19.2		0.24	42.2		56.4	
CS134	CH ₂ Cl ₂	0.03	3.5 ^a	11.9 ^b	0.10	40.5 ^a	72.6 ^b	58.5 ^a	123 ^b
	Klorobenzen	0.05	31.4		0.06	53.7		63.5	
	Toluen	0.15	20.6		0.24	43.7		54.6	
CS135	CH ₂ Cl ₂	0.04	4.1 ^a	18.6 ^b	0.13	40.5 ^a	72.5 ^b	60.6 ^a	120 ^b
	Klorobenzen	0.04	36.8		0.07	59.4		66.6	
	Toluen	0.19	21.8		0.35	47.4		58.0	
CS136	CH ₂ Cl ₂	0.04	4.4 ^a	18.8 ^b	0.11	40.2 ^a	74.3 ^b	63.9 ^a	128 ^b
	Klorobenzen	0.03	33.5		0.06	52.6		63.4	
	Toluen	0.13	20.7		0.26	45.6		57.4	

4.1.2 Diizopropil ve Ditert-Butil Amidinat Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Film Fazı Absorpsiyon ve Emisyon Çalışmaları

Sentezlenen Ir komplekslerinin organik çözügenlerdeki çözünürlüklerinin çok düşük olması (yaklaşık 0.2 mg/ml) nedeniyle hem dönü kaplama (spin coating) hem de damlatma kaplama (drop-cast) yöntemi ile yeterli kalınlığa sahip ince filmler elde edilememiştir. Bununla birlikte, CS128 kompleksi model olarak seçilerek film fazı çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.1.5'de yeterli kalınlığın elde edilebilmesine yönelik olarak yapılan dönü kaplama yöntemi ile üst üste kaplanmış ince filmlerin absorpsiyon ve fotoluminesans spektrumları yer almaktadır. Elde edilen spektrumlar çözelti fazı spektrumları ile karşılaştırıldığında spektrumun saçılma şeklinde olması filmlerin yeterli kalınlıkta olmadığını ve bu saçılmaların camdan kaynaklandığını göstermektedir (Şekil 4.1.5 İç eğri).

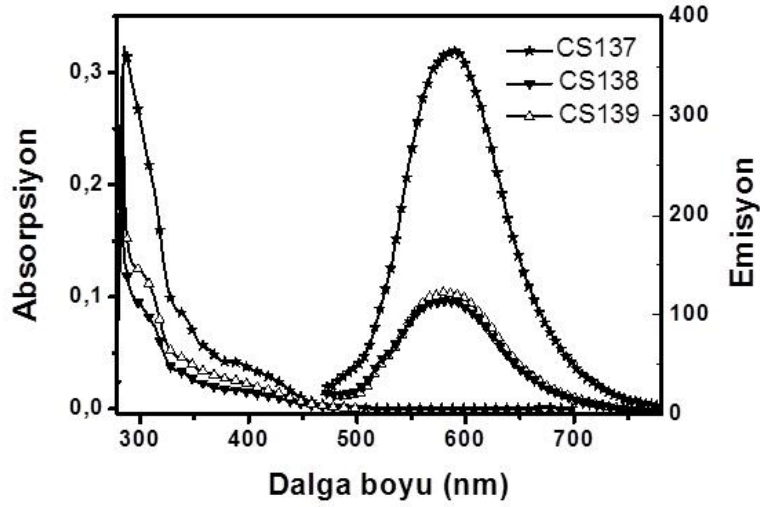


Şekil 4.1.5. CS128' in dönü kaplama yöntemi ile üst üste kaplanması ile elde edilen filmlerin absorpsiyon (sol) ve fotoluminesans (sağ) spektrumları (sağ, iç eğri:camın fotoluminesans spektrumu).

4.1.3 Bipiridin Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Çözelti Fazında Absorpsiyon ve Emisyon Çalışmaları

Sentezlenen iridyum komplekslerinin absorpsiyon ve emisyon özellikleri klorobenzen içerisinde incelenmiştir. Çözgen olarak klorobenzenin tercih edilmesi nedeni OLED çalışmaları sırasında iridyum komplekslerinin çözeltileri için uygun olmasıdır. İridyum komplekslerinin (CS137, CS138, CS139) absorpsiyon spektrumları (Şekil 4.1.6) karşılaştırıldığında benzer maksimum dalga boylarına sahip olduğu görülmektedir. UV bölgede 305 nm civarı gözlenen absorpsiyon bandları 3-florofenil-4-metilpiridin ve bipiridin ligandlarının π - π^* yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 341 nm ve 400 nm'deki absorpsiyon bandları ise spin izinli metal ligand yük transfer geçişlerini (¹MLCT) göstermektedir. 475 nm'ye kadar absorpsiyon bandları devam etmesi ise spin izinli ve spin

yasaklı metal ligand yük transfer geçişlerinin ($^1\text{MLCT}$ ve $^3\text{MLCT}$) karışımı ile spin-orbital etkileşimini arttırmıştır (Zhang vd., 2006).



Şekil 4.1.6. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerine ait absorpsiyon ve emisyon spektrumları (5×10^{-5} M).

CS137 kompleksinin emisyon spektrumunda 590 nm'de bir band, CS138 ve CS139 komplekslerinde 586 nm'de emisyon bandı gözlenmiştir (Şekil 4.1.6). Komplekslerin spektrumları birbirine benzemekle beraber, CS138 ve CS139 komplekslerinin emisyon şiddetlerinde azalış görülmektedir. İridyum komplekslerinin kuantum verimlerinin tespitinde $[\text{Ru}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$ (bpy:bipiridin) (asetonitril içerisinde $\Phi = 9.5\%$) referans maddesi kullanılmıştır (Karapire vd., 2003; Knight vd., 2011). CS137, CS138 ve CS139 kompleksleri için klorobenzen çözeltisi içerisinde kuantum verimleri sırasıyla 0.72, 0.63, 0.63 bulunmuştur. CS138 ve CS139 komplekslerinin emisyon şiddetleri ve kuantum verimlerinde azalma gözlenmesinin nedeni dallanmış bipiridin ligandlarında yer alan metilen gruplarının ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) serbest dönme hareketlerine bağlı olarak molekülün distorsiyonu sonucu ışısız geçişlerin artmasıdır (Mydlak vd., 2010). Komplekslerin oda sıcaklığında elde edilen τ değerleri CS137, CS138 ve CS139 için sırayla 0.15 μs , 0.12 μs ve 0.12 μs olarak hesaplanmıştır (Tablo 4.1.1) ve bu değerler literatürde rapor edilen değerler ile uyumludur [Neve vd., 2004].

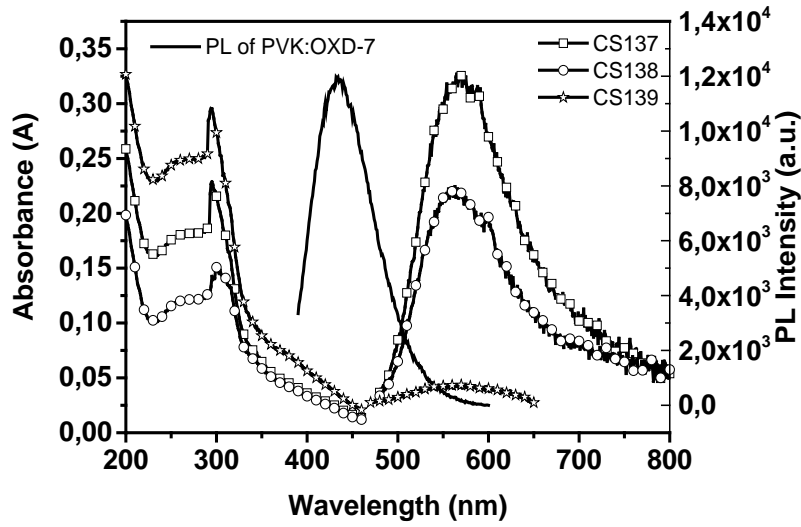
Tablo 4.1.3. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerine ait absorpsiyon ve emisyon verileri.

Kompleks	$\lambda_{\text{maks}}^{\text{abs}}$ (nm) ($\epsilon/10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)			$\lambda_{\text{maks}}^{\text{em}}$ (nm)	Φ_{em}	T(μs)
CS137	310 (0.40)	341 (0.16)	412 (0.07)	590	0.72	0.15
CS138	306 (0.17)	342 (0.06)	412 (0.03)	586	0.63	0.12
CS139	304 (0.17)	342 (0.09)	412 (0.04)	586	0.63	0.12

4.1.4 Bipiridin Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Film Fazı Absorpsiyon ve Emisyon Çalışmaları

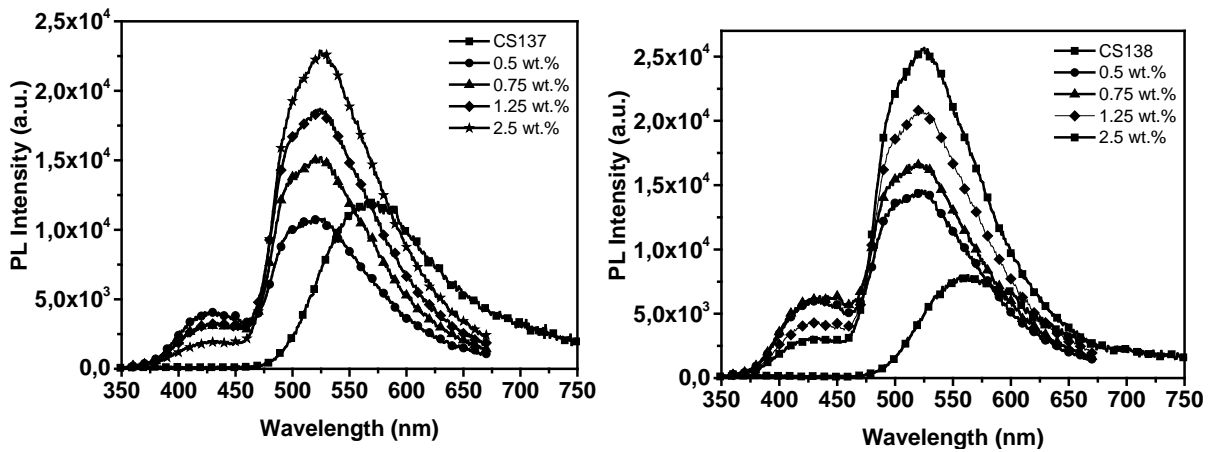
Sentezlenen iridyum komplekslerinin çözeltilerinden (15 mg/ml, klorobenzen) dönü kaplama yöntemi ile (2000 rpm) elde edilmiş ince filmlerinin absorpsiyon ve fotolüminesans özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.1.7). İridyum komplekslerinin (CS137, CS138, CS139) absorpsiyon spektrumlarının benzer olduğu görülmektedir. UV bölgede 300 nm civarında gözlenen absorpsiyon bandları 3-florofenil-4-metilpiridin ve bipiridin ligandlarının $\pi-\pi^*$ yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır. 400 nm'deki zayıf absorpsiyon bantları ise spin izinli ve spin yasaklı metal ligand yük transfer geçişlerini ($^1\text{MLCT}$ ve $^3\text{MLCT}$) göstermektedir. Komplekslerin fotolüminesans spektrumları birbirine benzer ve maksimum dalga boyları 550 nm'dedir. CS139 komplekslerinin emisyon şiddetlerindeki azalışın nedeni, dallanmış bipiridin ligandlarında yer alan metilen gruplarının ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) serbest dönme hareketlerine bağlı olarak molekülün distorsiyonu sonucudur. PVK:OXD-7 karışımının fotolüminesansı (390-550 nm arası) (Şekil 4.1.7) ile iridyum komplekslerinin absorpsiyon spektrumlarının çakışması, PVK:OXD-7'dan iridyum komplekslerine bir enerji transferinin gerçekleşebileceğini göstermektedir.

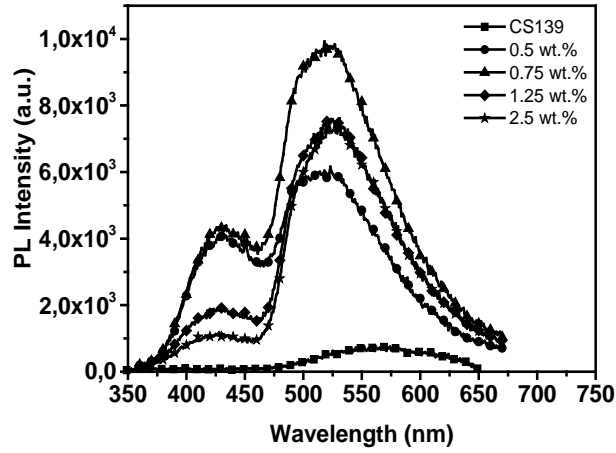
Şekil 4.1.8'de PVK:OXD-7:Ir karışımlarına ve sadece Ir komplekslerine ait ince film fazı PL spektrumları yer almaktadır. Ir kompleksleri PVK:OXD-7:Ir karışımı içerisine kütlece % 0.5, 0.75, 1.25, 2.5 olacak şekilde katkılandırılmıştır. Şekil 4.1.8'ten de görülebileceği gibi PVK:OXD-7:Ir karışımının PL spektrumunda, Ir katkılama oranının azalmasına bağlı olarak, Ir komplekslerine ait spektrumun (460-675 nm arası) maksimum dalga boyunun 566 nm'den 517 nm'ye doğru bir maviye kayma gösterdiği gözlenmiştir. Literatürde yer alan çalışmalara göre, rijid ortamlarda, yük transfer geçiş durumunun (örn; MLCT) dipolar sönümlenmesinin (relaxation) etkilenmesi nedeniyle, yük transfer geçiş emisyonlarında maviye kayma gözlenmektedir (Tsuboyama vd., 2003; Cao vd., 2014; You vd., 2008). Bu nedenle, PVK:OXD-7:Ir rijit filminin PL spektrumunun Ir komplekslerine göre maviye kaymasının nedeninin rijidokromizm olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.1.7. Bipiridin ligandı içeren iridyum komplekslerine ait ince film fazı absorpsiyon ve fotolüminesans spektrumları. Uyarma dalga boyu: iridyum kompleksleri için 300 nm, PVK:OXD-7 için 345 nm.

PL spektrumlarında (Şekil 4.1.8) Ir katkılama oranının azalmasıyla birlikte PVK:OXD-7'a ait olan emisyon spektrumunun (375-460 nm) şiddetinde artış ve Ir'lere ait olan emisyon spektrumunda (460-675 nm) bir azalış meydana gelmektedir. Bunun nedeni Ir katkılama oranının azalmasına bağlı olarak PVK:OXD-7 karışımından Ir komplekslerine enerji transferinin azalmasıdır. Kütlece % 2.5 katkılama oranında PVK:OXD-7 emisyon şiddetinin oldukça azaldığı ancak halen var olduğu görülmektedir. Bu da PVK:OXD-7'dan Ir komplekslerine tamamlanmamış enerji transferinin gerçekleştiğini göstermektedir.





Şekil 4.1.8. PVK:OXD-7:Ir karışımına ve sadece iridyum komplekslerine ait ince film fazı fotoluminesans spektrumları. Ir katkılama oranları: kütlece % 0.5, 0.75, 1.25, 2.5. Uyarma dalga boyu: PVK:OXD-7:Ir için 345 nm, Ir için 300 nm.

4.2 Elektrokimyasal Çalışmaları

4.2.1 Diizopropil ve Ditert-Butil Amidinat Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Elektrokimyasal Çalışmaları

Sentezlenen komplekslerin elektrokimyasal davranışları döngüsel voltammetri tekniği kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümler üç elektrotlu sistemden oluşan potansiyostat ile yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel, destek elektrolit olarak asetonitril içerisindeki 0.1 M TBAPF₆ ve referans madde olarak ferrosen (Fe) kullanılmıştır. Ferrosen/ferrosenium (Fe⁺²/Fe⁺³) redoks çiftinin Ag/Ag⁺ e karşı potansiyeli 0.46 V'tur.

Komplekslere ait döngüsel voltammogramlar Şekil 4.2.1'de verilmiştir. İridyum komplekslerine ait voltammogramlarda bir yükseltgenme ve 2 indirgenme piki görülmektedir (Tablo 4.2.1). Amidinat ligandının N atomu ve iridyum metalinin 5d orbitallerinin HOMO orbitallerine katkısı nedeniyle geniş bir yükseltgenme piki gözlenirken, 3-florofenil-4-metilpiridin ligandından kaynaklı indirgenme pikleri gözlenmektedir. Yan gruplarında propil ve bütül grupları içeren CS128 ve CS129 kompleksleri ise CS127 ile karşılaştırıldığında sterik etkinin artmasına bağlı olarak anodik kayma göstermiştir. CS130 ve CS131 komplekslerinin yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri diğer kompleksler ile karşılaştırıldığında -OCH₃ ve OCH₂CH₃ gruplarının daha elektron verici özelliği nedeniyle katodik kayma göstermiştir (Seo vd., 2010). Amidinat ligandları üzerinde tert-butül grupları içeren (CS132, CS133, CS134, CS135,CS136) kompleksler, amidinat ligandları üzerinde izopropil grupları içeren (CS127,

CS128, CS129, CS130, CS131) kompleksler ile karşılaştırıldığında, ter-bütül gruplarının daha elektron verici özelliği nedeni ile HOMO ve LUMO enerji seviyelerinde yükselme gözlenmiştir.

HOMO ve LUMO enerji düzeyleri hesaplanmasında ilk indirgenme ve yükseltgenme potansiyellerinin onset değerleri kullanılmıştır (Kim vd., 2009). Sentezlenen komplekslerin hesaplanan HOMO enerji düzeyleri 5.58-5.41 eV ve LUMO enerji düzeyleri 2.58-2.38 eV arasındadır. Literatürde yer alan benzer yapılar ile karşılaştırdığımızda HOMO enerji seviyelerinin daha düşük olduğu görülmüştür ((ppy)₂Ir(dipba) (-4.78 eV) and Ir(ppy)₃ (-5.2 eV)) (Liu vd., 2009). Daha düşük HOMO enerji seviyesi de genelde kullanılan boşluk iletim malzemelerinde (örneğin NPB: 4,4-bis(*N*-1-naftil)-*N*-fenilamino)-bifenil) boşluk iletimi için uygun enerji seviyelerine sahip olabileceğini göstermektedir (Liu vd., 2009). 2-Fenilpiridin ligandında, fenil üzerinde elektron çekici flor ve piridin üzerinde ise -CH₃ elektron verici gruplar yer almıştır. Böylece bu grupların birleşimi HOMO ve LUMO enerji bant aralığını arttırarak maviye kayma sağlamıştır.

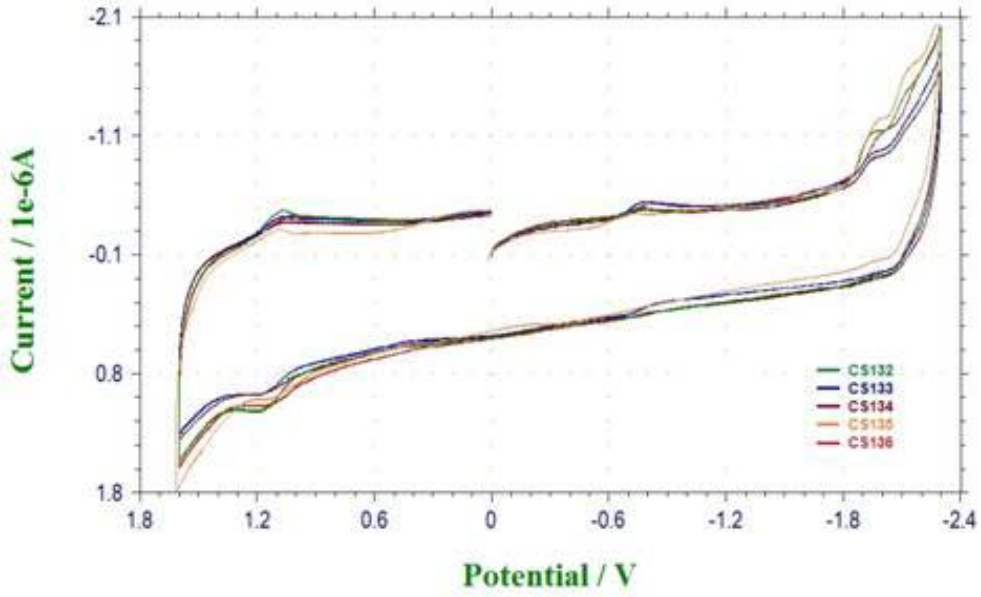
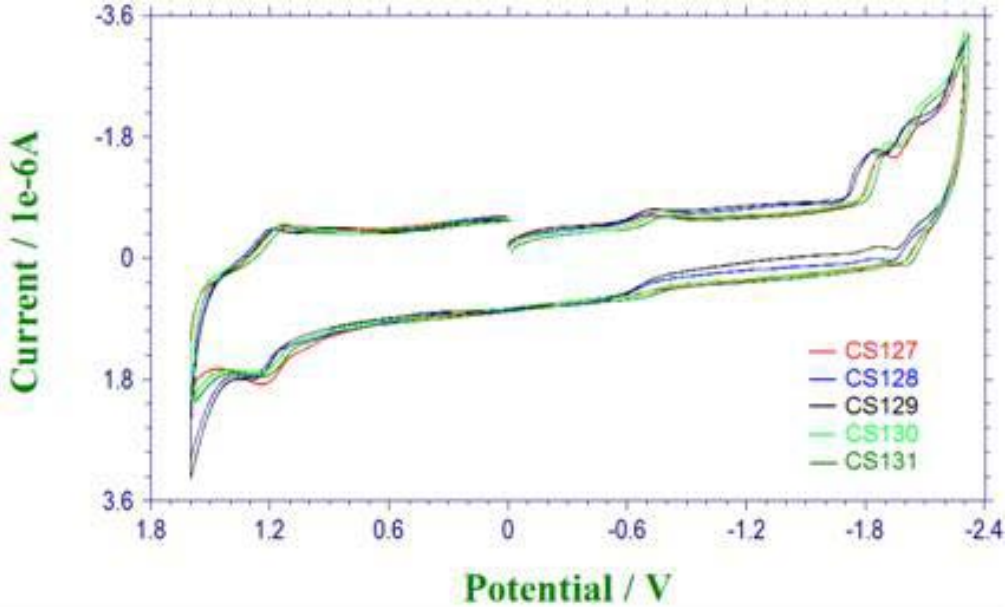
$$E_{\text{LUMO}} = -e(E_{1/2(\text{red.}, \text{dye})} - E_{1/2(\text{Fe})} + 4.8)$$

$$E_{\text{HOMO}} = -e(E_{1/2(\text{ox.}, \text{dye})} - E_{1/2(\text{Fe})} + 4.8)$$

İridyum kompleksleri 4 kez ardışık voltammetrik döngü uygulandığında pik akımlarının ve potansiyellerinin önemli ölçüde değişmediği gözlenmiştir. Ayrıca yükseltgenme ve ikinci indirgenme piklerinin tersinir olması nedeniyle kompleksin elektrokimyasal olarak kararlı olduğu söylenebilir. Komplekslerinin nem çekici özellikleri nedeniyle döngüsel voltamogramlarında 0.6 V civarı oksijenden kaynaklanan pik gözlenmektedir.

Tablo 4.2.1. Amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerine ait elektrokimyasal veriler.

Kompleks	E _{ox1} (V)	E _{red1} (V)	E _{red2} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band Aralığı (ΔE _g)(V)
CS127	1.17	-1.84	-2.03	-5.51	-2.50	3.01
CS128	1.24	-1.76	-1.98	-5.58	-2.58	3.00
CS129	1.22	-1.78	-2.00	-5.56	-2.56	3.00
CS130	1.22	-1.86	-2.02	-5.56	-2.48	3.08
CS131	1.19	-1.87	-2.06	-5.53	-2.47	3.06
CS132	1.07	-1.96	-2.16	-5.41	-2.38	3.03
CS133	1.12	-1.91	2.10	-5.46	2.43	3.03
CS134	1.10	-1.91	-2.11	-5.44	-2.43	3.01
CS135	1.11	-1.96	-2.11	-5.45	-2.38	3.07
CS136	1.12	-1.97	-2.12	-5.46	-2.38	3.07



Şekil 4.2.1. Amidinat ligandlarını içeren iridyum komplekslerine ait döngüsel voltammogramlar.

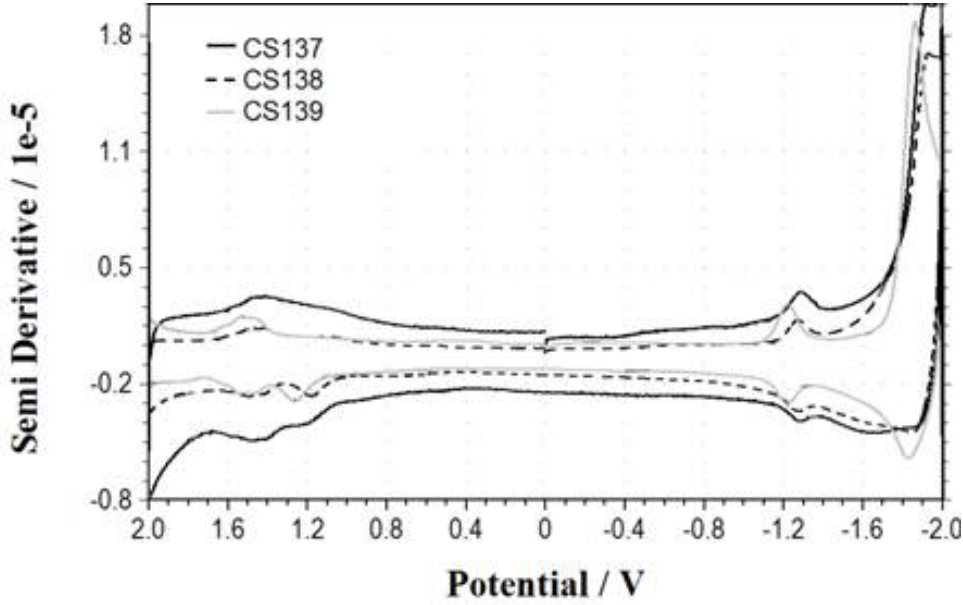
4.2.2 Bipiridin Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Elektrokimyasal Çalışmaları

OLED uygulamalarında kullanılması düşünülen malzemelerin HOMO-LUMO enerji düzeyleri büyük önem taşımaktadır. Elektrokimyasal ölçümler üç elektrotlu sistemden oluşan potansiyostat ile yapılmıştır. Çalışma elektrotu olarak camsı karbon, yardımcı elektrot olarak platin tel, referans elektrot olarak gümüş tel, destek elektrolit olarak asetonitril içerisindeki 0.1 M TBAPF₆ ve referans madde olarak ferrosen (Fe) kullanılmıştır. Ferrosen/ferrosenium (Fe⁺²/Fe⁺³) redoks çiftinin Ag/Ag⁺ e karşı potansiyeli 0.46 V'tur.

CS137 ve CS138 komplekslerinin döngüsel voltammogramlarında (Şekil 4.2.2) iridyum metali (1.03 V) ve 3-florofenil-4-metilpiridin ligandının fenil grubundan (1.31 V) kaynaklanan yükseltgenme potansiyelleri ve 3-florofenil-4-metilpiridin ligandının piridin grubu ve bipiridin ligandından (-1.12 ve -1.63 V) kaynaklanan indirgenme potansiyeli gözlenmektedir (Tablo 4.2.2). CS139 kompleksinin redoks potansiyellerinde ise bir metil ve bir dallanmış alkil zinciri içeren bipiridin ligandının elektron verici özelliğinin azalmasına bağlı olarak az miktarda anodik kayma gözlenmiştir. İndirme ve yükseltgenme piklerinin tersinir özellik göstermesi yapıların elektrokimyasal olarak kararlı olduğu hakkında bilgi vermektedir. Sentezlenen komplekslerin hesaplanan HOMO enerji düzeyleri 5.37-5.43 eV ve LUMO enerji düzeyleri 3.21-3.27 eV arasındadır. Komplekslerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri, moleküllerin ITO/PEDOT:PSS/PVK:OXD-7:Ir/Cs₂CO₃/Al yapısındaki bir OLED'in emisyon katmanında konuk materyal (dopant) olarak kullanımının uygun olabileceğini göstermektedir (PEDOT:PSS: poli(3,4-etilendioksitiyofen) poli(stirensulfonat), PVK: Poli(N-vinilkarbazol), OXD-7: 2,2'-(1,3-fenilen)bis[5-(4-tert-bütilfenil)-1,3,4-oksadiazol]).

Tablo 4.2.2. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerine ait elektrokimyasal veriler.

Kompleks	E _{ox1} (V)	E _{ox2} (V)	E _{red1} (V)	E _{red2} (V)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Band Aralığı (ΔE _g)(V)
CS137	1.03	1.31	-1.13	-1.65	-5.37	-3.21	2.16
CS138	1.02	1.31	-1.12	-1.63	-5.36	-3.22	2.14
CS139	1.09	1.37	-1.07	-1.61	-5.43	-3.27	2.16



Şekil 4.2.2. Bipiridin ligandı içeren iridyum komplekslerine ait döngüsel voltammogram türevleri.

4.3 Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Çalışmaları

4.3.1 Diizopropil ve Ditert-Bütil Amidinat Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Çalışmaları

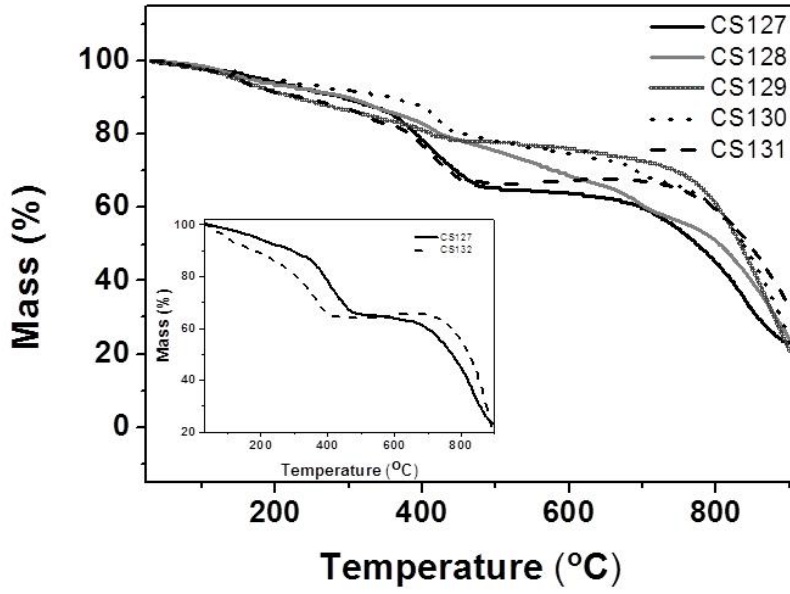
İridyum komplekslerinin termal özellikleri TGA cihazı ile azot atmosferi altında incelenmiştir. Komplekslere ait termoanalitik veriler Tablo 4.3.1’de yer almaktadır. Amidinat ligandları üzerinde izopropil grupları içeren iridyum kompleksleri (CS127, CS128, CS129, CS130, CS131) 360 °C üzerinde yüksek termal bozulma göstermektedir (Şekil 4.3.1). İlk adımda 30-120 °C sıcaklık aralığında %2.2’lik bir kütle kaybı ile molekülün adsorbe ettiği H₂O molekülünün uzaklaştığı görülmektedir. İkinci adımda, 120-500 °C sıcaklık aralığında %31.51-33.37 kütle kaybı ile izopropil grupları içeren amidinat ligandı ve 3-florofenil-4-metilpiridin ligandına ait 2 mol metil grubunun ayrıldığı gözlenmiştir. Daha sonra 500-900 °C aralığında 2 mol flor ve 2 mol 2-fenilpiridin ligandının %38.68-43.01 kütle kaybı ile ayrıldığı gözlenmiştir. 900 °C’nin üzerinde ligandların ayrılmasından sonra %23 oranında siyah renkli iridyum kalmıştır.

Ayrıca iridyum komplekslerinin amidinat ligandları üzerindeki alkil gruplarının termal kararlılığa etkisi araştırılmış ve termal bozulma basamaklarına önemli bir etkisi olmadığı gözlenmiştir. Fakat izopropil grupları içeren amidinat iridyum kompleksleri (CS127,CS128, CS129,CS130,CS131) tert-bütil grupları içeren amidinat iridium komplekslerinden (CS132, CS133,CS134,CS135,CS136) daha yüksek termal kararlılık göstermektedir. Bu durum

dallanma derecesinin azalması ile moleküller arası etkileşimin artması ile ilgilidir (Tang vd., 2014).

Tablo 4.3.1. Amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerine ait termoanalitik veri.

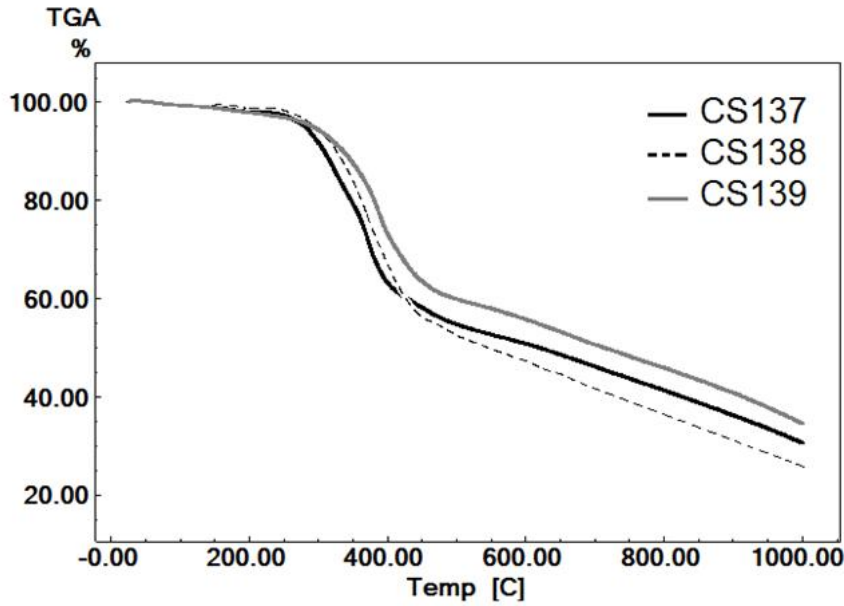
Kompleks	Basamak	TGA Sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı (%)		Ayrılan gruplar
			Found	Calc.	
CS127	I	30-117	2.28	2.25	H ₂ O
	II	117-500	31.51	31.92	2CH ₃ + C ₇ H ₁₄ N ₂ + C ₆ H ₄ - CH ₃
	III	500-900	43.01	43.05	2F+ 2C ₁₁ H ₁₀ N
	Residue	>900	23.21	22.78	Ir
CS128	I	30-117	2.26	2.17	H ₂ O
	II	117-450	19.13	19.24	2CH ₃ + CH ₂ CH ₂ CH ₃ +2CH(CH ₃) ₂
	III	450-705	18.65	18.77	NCN+C ₆ H ₄ +2F
	IV	705-900	37.03	37.48	2C ₁₁ H ₁₀ N
CS129	Residue	>900	22.91	22.34	Ir
	I	30-110	2.21	2.13	H ₂ O
	II	110-515	20.03	20.58	2CH ₃ + CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ +2CH(CH ₃) ₂
	III	515-900	55.71	55.05	NCN+C ₆ H ₄ +2F+2C ₁₁ H ₁₀ N
CS130	Residue	>900	22.05	22.24	Ir
	I	30-115	2.09	2.16	H ₂ O
	II	115-455	19.94	19.44	2CH ₃ + OCH ₂ CH ₃ +2CH(CH ₃) ₂
	III	455-784	18.29	18.69	NCN+C ₆ H ₄ +2F
CS131	IV	784-900	38.01	37.40	2C ₁₁ H ₁₀ N
	Residue	>900	21.67	22.31	Ir
	I	30-115	2.20	2.12	H ₂ O
	II	115-486	33.37	34.68	2CH ₃ + C ₇ H ₁₄ N ₂ + C ₆ H ₃ +2OCH ₃
CS132	III	486-900	38.68	40.70	2F+ 2C ₁₁ H ₁₀ N
	Residue	>900	25.75	22.5	Ir
	I	30-110	2.28	2.17	H ₂ O
	II	110-495	33.27	33.47	2CH ₃ + C ₉ H ₁₈ N ₂ + C ₆ H ₄ - CH ₃
CS133	III	495-900	42.59	43.50	2F+ 2C ₁₁ H ₁₀ N
	Residue	>900	21.86	20.86	Ir
	I	30-110	2.16	2.10	H ₂ O
	II	110-492	20.90	21.89	2CH ₃ + CH ₂ CH ₂ CH ₃ +2C(CH ₃) ₃
CS134	III	492-758	18.27	18.12	NCN+C ₆ H ₄ +2F
	IV	758-900	36.87	36.26	2C ₁₁ H ₁₀ N
	Residue	>900	21.80	21.63	Ir
	I	30-114	2.07	2.06	H ₂ O
CS135	II	114-475	22.20	23.15	2CH ₃ + CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃ +2C(CH ₃) ₃
	III	475-900	53.64	53.27	NCN+C ₆ H ₄ +2F+2C ₁₁ H ₁₀ N
	Residue	>900	22.09	21.52	Ir
	I	30-110	2.25	2.10	H ₂ O
CS136	II	110-449	21.94	22.07	2CH ₃ + OCH ₂ CH ₃ +2C(CH ₃) ₃
	III	449-790	18.21	18.08	NCN+C ₆ H ₄ +2F
	IV	790-900	36.34	36.17	2C ₁₁ H ₁₀ N
	Residue	>900	21.26	21.58	Ir
CS136	I	30-116	2.15	2.06	H ₂ O
	II	116-422	36.99	36.78	2CH ₃ + C ₉ H ₁₈ N ₂ + C ₆ H ₃ +2OCH ₃
	III	422-900	39.01	39.98	2F+ 2C ₁₁ H ₁₀ N
	Residue	>900	21.85	21.18	Ir



Şekil 4.3.1. Amidinat ligandları içeren iridyum komplekslerine ait TGA termogramları.

4.3.2 Bipiridin Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin Termal Gravimetrik Analiz (TGA) Çalışmaları

İridyum komplekslerinin termal özellikleri TGA cihazı ile azot atmosferi altında incelenmiştir. Komplekslere ait termoanalitik veriler Tablo 4.3.2'da yer almaktadır. Bipiridin ligandları içeren iridyum kompleksleri (CS137, CS138, CS199) 280-1000 °C sıcaklık aralığında iki aşamalı bozunma göstermektedir (Şekil 4.3.2). İlk adımda 280-530 °C sıcaklık aralığında %46.54'lik bir kütle kaybı ile alkil zincirleri içeren bipiridin ligandı ve 3-florofenil-4-metilpiridin ligandına ait 2 mol metil grubunun ayrıldığı görülmektedir. İkinci adımda, 530-1000 °C sıcaklık aralığında %19.40'lık kütle kaybı ile 2 mol flor ve 2 mol piridin halkasının ayrıldığı gözlenmiştir. 1000 °C'nin üzerinde %23 oranında 2 mol fenil grubu ve iridyum bozunmadan kalmıştır. CS138 ve CS139 komplekslerinin termal kararlılıkları CS137 ile karşılaştırıldığında daha kararlı olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni dallanmış bipiridin ligandlarında yer alan metilen gruplarının ($-CH_2-CH_2-$) serbest dönme hareketlerine bağlı moleküllerin etkileşimlerinin artmasıdır (Erdmenger vd., 2008).



Şekil 4.3.2. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerine ait TGA termogramları.

Tablo 4.3.2. Bipiridin ligandları içeren iridyum komplekslerine ait termoanalitik veri.

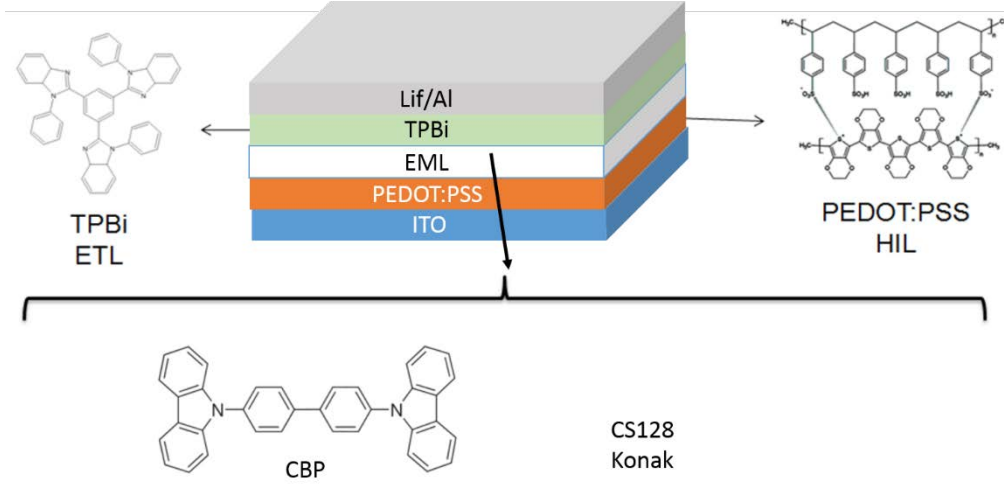
Kompleks	Basamak	TGA Sıcaklık aralığı(°C)	Kütle kaybı (%)		Ayrılan gruplar
			Found	Calc.	
CS137	I	283-530	46.46	46.54	$C_{10}H_8N_2-C_{20}H_{42}+2CH_3$
	II	530-1000	19.98	19.41	C_5H_5N+2F
	Residue	>1000	33.56	34.05	$Ir + 2C_6H_5$
CS138	I	298-456	44.33	44.98	$C_{10}H_8N_2-C_{18}H_{38}+2CH_3$
	II	456-1000	19.56	20.12	C_5H_5N+2F
	Residue	>1000	36.11	34.90	$Ir + 2C_6H_5$
CS139	I	328-475	38.32	37.84	$C_{10}H_8N_2-C_{10}H_{22}+2CH_3$
	II	475-1000	23.15	22.73	C_5H_5N+2F
	Residue	>1000	38.53	39.43	$Ir + 2C_6H_5$

4.4 OLED çalışmaları

4.4.1 Diizopropil ve Ditertert-Butil Amidinat Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin OLED Çalışmaları

Sentezlenmiş olan CS127, CS128 ve CS129 materyallerinin çözünürlüklerinin oldukça düşük olmasına rağmen CS128 materyali ile OLED cihaz yapımı ve ölçümleri yapılmaya çalışılmıştır. Elde edilen OLED' in yapısı ITO/PEDOT:PSS/CBP:CS128/TPBI/LiF/Al şeklindedir. Bu OLED' in emisyon katmanında boşluk taşıma kabiliyeti yüksek olan 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenyl (CBP) materyali

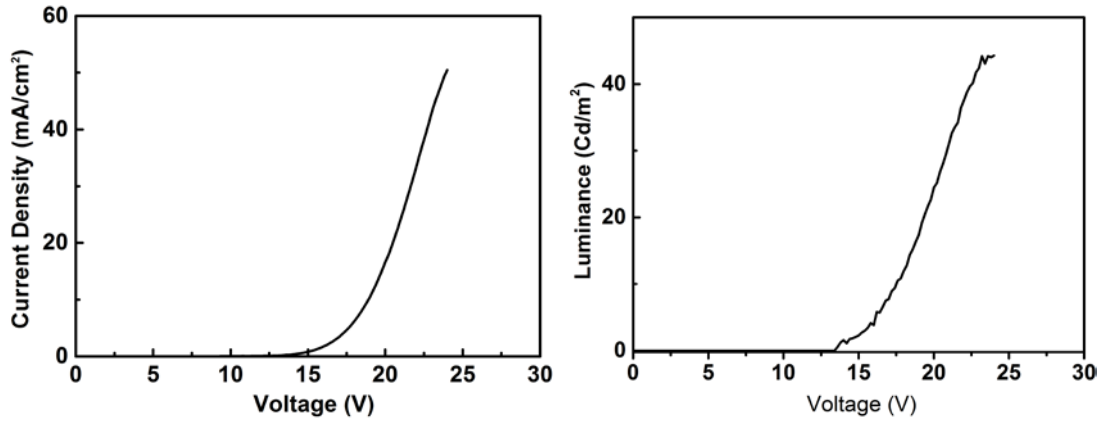
içerisine kütlece % 3, 5, 8 ve 10 oranlarında CS128 katkılandırılmıştır. Özellikle %10 katkılama oranına ulaşabilmek için CBP'nin çözelti içerisindeki kütlece oranı da oldukça düşürülmek zorunda kalmıştır. Kullanılan materyaller ve OLED yapısı Şekil 4.1.4'te gösterilmiştir.



Şekil 4.4.1. OLED yapısı ve kullanılan materyallerin kimyasal yapıları.

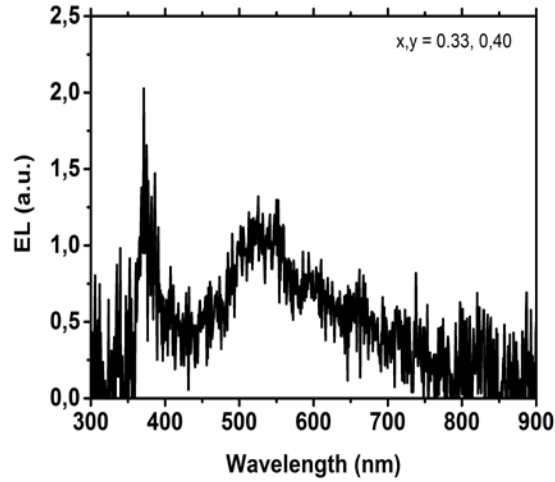
OLED yapımı şu şekilde gerçekleştirilmiştir; ilk olarak, kimyasal yöntem ile (15'er dakika aseton ve isopropil alkol içerisinde ultra sonikatörde) temizlenmiş olan indiyum katkılandırılmış kalay oksit (ITO) kaplı cam üzerine dönü kaplama yöntemi (2000 rpm 1 dk) ile boşluk enjeksiyon vazifesi gören PEDOT:PSS materyali kaplanmaktadır. Vakum altında 120 °C de 30 dakika tavlanan PEDOT:PSS üzerine emisyon katmanı (EML) (CBP:Ir) yine dönü kaplama yöntemi (1500 rpm 1 dk) ile kaplanmıştır ve daha sonra TPBi 1×10^{-6} Torr basınç altında 55 nm kalınlığa sahip olacak şekilde vakum termal buharlaştırma yöntemi ile kaplandıktan sonra, en son olarak Lif(1nm)/Al(100nm) metal kaplaması 10^{-6} mbar basınç altında vakum termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. OLED'lerin aktif alanı 0.09 cm^2 dir.

Şekil 4.4.2'de OLED'in akım yoğunluğu, parlıltı – gerilim grafikleri yer almaktadır. Bu grafiklerden OLED'in çalışma geriliminin 15 volt gibi yüksek bir değer olduğu görülmektedir. Kütlece %10 katkılandırılmış emisyon katmanına sahip OLED dışındaki OLED'lerden herhangi bir elektrolüminesans alınamamıştır.

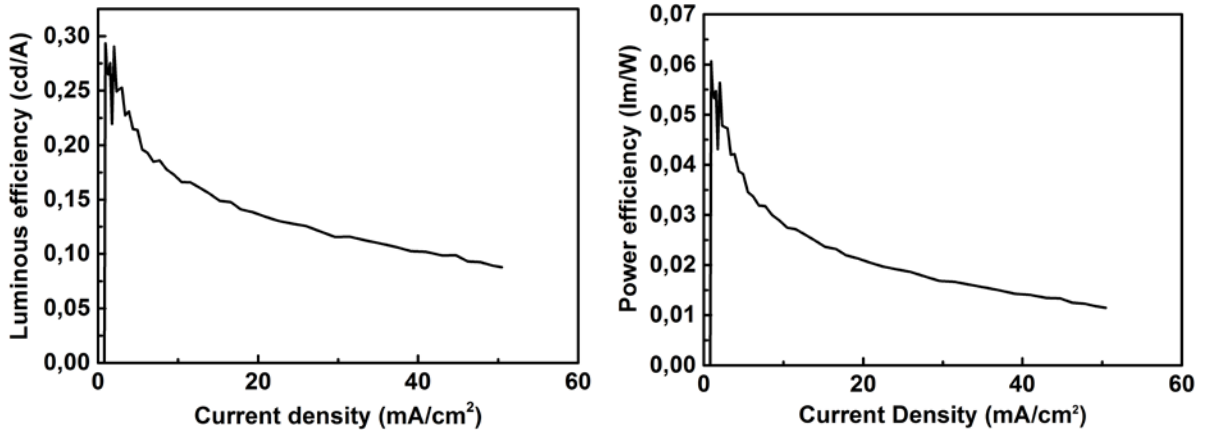


Şekil 4.4.2. OLED'lerin akım yoğunluğu-gerilim (J - V) (sol), Parlıltı-gerilim (L - V) grafikleri.

Şekil 4.4.3'da OLED'in 24 V gerilimdeki elektrolüminesans (EL) spektrumu verilmiştir. Elektrolüminesans spektrumunda hem CBP'ye ait piklerin (350-400 nm arasında) hem de CS128'e ait piklerin (450-700 nm arasında) olduğu görülmektedir. Bu durumda CBP'den CS128 kompleksine enerji transferinin tam olarak gerçekleşmediği söylenebilir. Elde edilen C.I.E. renk koordinatı $x,y = 0.33, 0.40$ dır. Bu değerlerin gerçek beyaz renge ait olan renk koordinatına ($x,y = 0.33, 0.33$) oldukça yakın oluşu dikkat çekicidir.



Şekil 4.4.3. OLED'in elektrolüminesans spektrumu.



Şekil 4.4.4. OLED' in Parlıtı performansı ve etkinlik faktörü grafikleri.

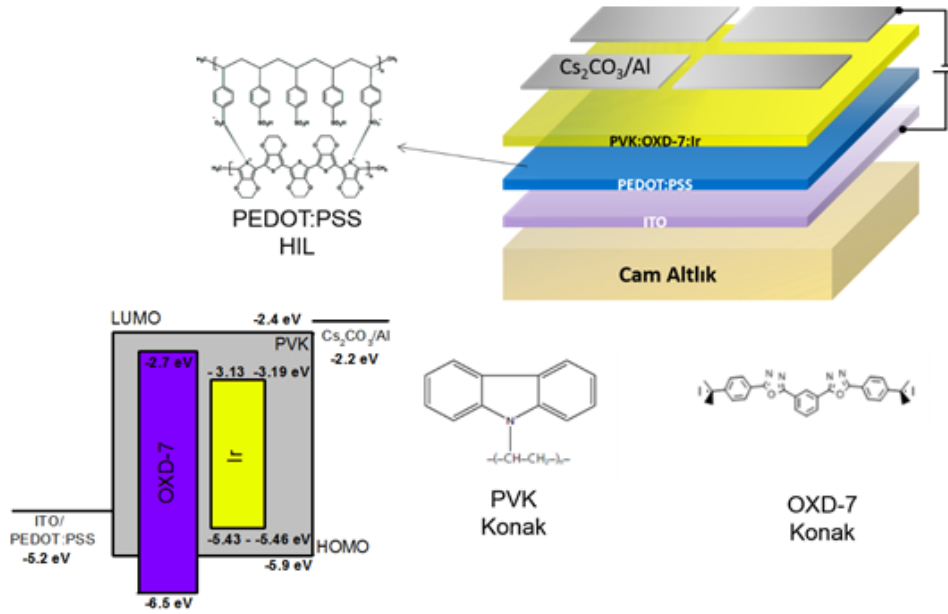
Şekil 4.4.4'de OLED'in parlıtı performansı ve etkinlik faktörü grafikleri verilmiştir. OLED'ten maksimum 0.28 parlıtı performansı elde edilirken, 0.06 etkinlik faktörü elde edilmiştir. Bu değerlerin oldukça düşük olması CS128 kompleksinin çözünürlüklerinin yeterince iyi olmamasına bağlanabilir.

2.4.2. Bipiridin Ligandları İçeren İridyum Komplekslerinin OLED Çalışmaları

Sentezlenen iridyum kompleksleri, ITO/PEDOT:PSS/PVK:OXD-7:Ir/Cs₂CO₃/Al yapısındaki bir OLED'in emisyon katmanında konuk materyal (dopant) olarak kullanılmışlardır. Bu OLED'in emisyon katmanında boşluk taşıma kabiliyeti yüksek olan Poly(N-vinylcarbazole) (PVK) polimer materyaline elektron taşıma kabiliyeti yüksek olan 2,2'-(1,3-Phenylene)bis[5-(4-tert-butylphenyl)-1,3,4-oxadiazole] (OXD-7) küçük molekül materyali katkılandırılarak (doping) bir karışım (blend) hazırlanmış ve daha sonra bu karışım içerisine kütlice 100:40:0.3, 100:40:0.5, 100:40:1 ve 100:40:2 olacak şekilde CS137 ve CS138 katkılandırılmıştır. PVK:OXD-7:CS137 emisyon katmanına sahip OLED'ler A1, A2, A3, A4 ve PVK:OXD-7:CS138 emisyon katmanına sahip OLED'ler de B1, B2, B3, B4 şeklinde adlandırılmışlardır. Sentezlenen materyallerden CS137 ve CS138 kodlu kompleksleri daha iyi film oluşturdukları için bu materyallerin OLED sonuçları detaylı olarak incelenmiştir. Bu nedenle bu raporda sadece CS137 ve CS138'e ait OLED'lerin performansları sunulmuştur.

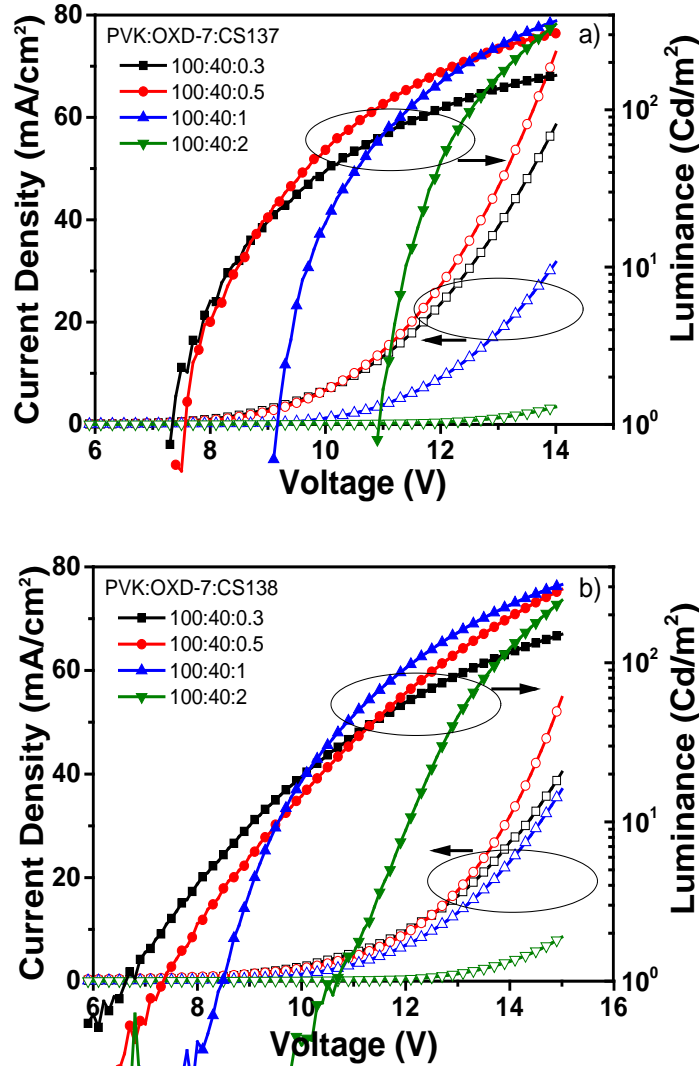
Kullanılan materyaller, OLED yapısı ve en yüksek dolu moleküler orbital (HOMO), en düşük boş moleküler orbital (LUMO) enerji diyagramı Şekil 4.4.5'de gösterilmiştir. Emisyon katmanında konuk olarak kullanılacak iridyum komplekslerinin HOMO-LUMO enerji seviyelerinin konak materyallerin (PVK:OXD-7) enerji seviyeleri ile uyumlu olması sonucunda hem yük tuzaklanması hem de enerji transferi mekanizmalarının çalışabileceği öngörülmüştür.

OLED yapımı şu şekilde gerçekleştirilmiştir; ilk olarak, kimyasal yöntem ile (15'er dakika aseton ve isopropil alkol içerisinde ultra sonikatörde) temizlenmiş olan indiyum katkılıdırılmış kalay oksit (ITO) kaplı cam üzerine dönü kaplama yöntemi (4000 rpm 1 dk) ile boşluk enjeksiyon vazifesi gören PEDOT:PSS materyali kaplanmıştır. Vakum altında 120 °C de 30 dakika tavlanan PEDOT:PSS üzerine emisyon katmanı (EML) (PVK:OXD-7:Ir) yine dönü kaplama yöntemi (2000 rpm 1 dk) ile kaplanmıştır ve en son olarak Cs₂CO₃/Al metal kaplaması 10⁻⁶ mbar basınç altında vakum termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. OLED'lerin aktif alanı 0.09 cm² dir.



Şekil 4.4.5. OLED yapısı ve kullanılan materyallerin kimyasal yapıları.

Şekil 4.4.6'da OLED'lerin akım yoğunluğu-gerilim (J - V) ve parlıltı-gerilim (L - V) grafikleri yer almaktadır. İridyum komplekslerinin emisyon katmanı içerisindeki katkılama oranı arttıkça, akım yoğunluklarında düşüş gözlemlenmiştir. Bunun nedeni komplekslerin yük tuzaklama etkileridir. OLED'lerin çalışma gerilimleri 7-11 V arasındadır ve katkılandırma miktarı ile artmaktadır. PEDOT:PSS/PVK arayüzeyindeki boşluk bariyerinin ($HOMO_{(PVK)} \sim 5.90$ eV ve $HOMO_{(PEDOT)} \sim 5.20$ eV) ve emisyon katmanının kalınlığının (80 nm) yüksek olması nedeniyle yüksek çalışma gerilimleri elde edilmiş olabilir (Ho vd., 2007).



Şekil 4.4.6. OLED'lerin parlıtı-gerilim-akım yoğunluğu grafikleri. İçi dolu semboller parlıtı, içi boş semboller akım yoğunluğu eğrilerine aittir.

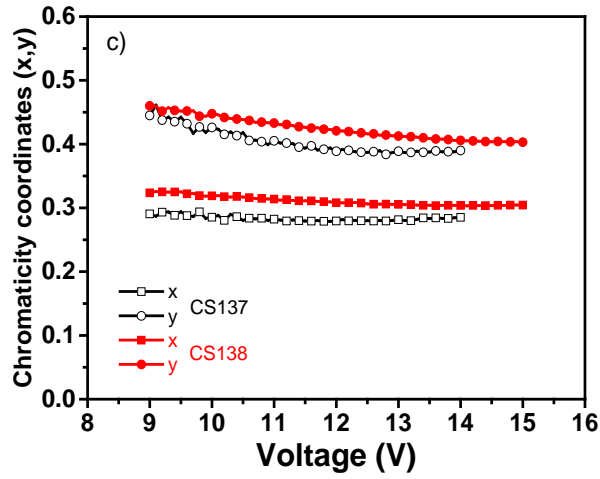
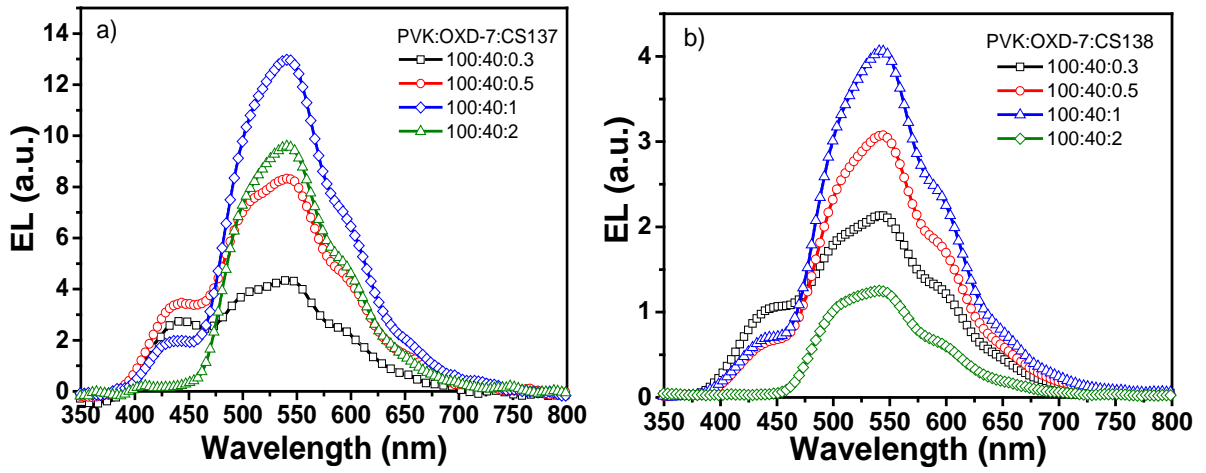
A1, A2, A3, A4 ve B1, B2, B3, B4 OLED'lerinin 14 V gerilimindeki elektrolüminesans (EL) spektrumları Şekil 4.4.7'da gösterilmiştir. EL spektrumlarında 437 nm'de PVK:OXD-7'e ait ve 540 nm'de Ir komplekslerine ait pikler görülmektedir. Şekil 4.4.8'den de görüldüğü gibi A4 (100:40:2) ve B4 (100:40:2) OLED'lerinden 2.5 cd A^{-1} and 3.3 cd A^{-1} parlıtı faktörü ve 0.6 lm W^{-1} and 0.8 lm W^{-1} etkinlik faktörü elde edilmiştir. OLED'lerin performans değerleri Tablo 4.4.1'de verilmiştir. Katkılandırma oranının artması EL spektrumlarında Ir komplekslerinden alınan emisyonun şiddetinin artması nedeniyle sarı rengin baskın olmasına yol açmaktadır. Katkılarına oranının azalmasıyla OLED'lerden gerçek beyaz renk CIE koordinatına (0.33, 0.33) oldukça yakın olan CIE renk koordinatı (0.28, 0.29) olan beyaz renk elde edilmiştir. He vd. (2014) yapmış oldukları bir çalışmada, sentezlenmiş olan iki çekirdekli Ir kompleksi bir OLED'te konuk materyal (dopant) olarak kullanılmıştır. Yaptığımız çalışmaya benzer olarak

bu çalışmada da konak materyalden emisyon elde edilmiştir. Fakat elde edilen CIE renk koordinatları gerilime bağlı olarak değişim göstermektedir ve OLED'lerin verim eğrilerinde bizim çalışmamıza göre daha fazla düşüş gözlenmiştir (He vd., 2014). Şekil 4.4.7'da A1 ve A2 beyaz ışık yayan OLED'lere ait renk kararlılığı grafiği (c) de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi 9-15V gerilimleri arasında OLED'lerin renk koordinatlarında herhangi bir değişim gözlenmemektedir ve renk koordinatlarının beyaz bölgede kaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, A1 ve B1 OLED'lerinden elde edilen verim değerleri diğer OLED'lere göre daha düşüktür. Bu OLED'lerden 165 cd m⁻² ve 150 cd m⁻²'lik maksimum parlıltı değeri, 0.7 cd A⁻¹ parlıltı faktörü ve 0.24 lm W⁻¹ ve 0.26 lm W⁻¹ etkinlik faktörü değerleri elde edilmiştir (Şekil 4.4.8).

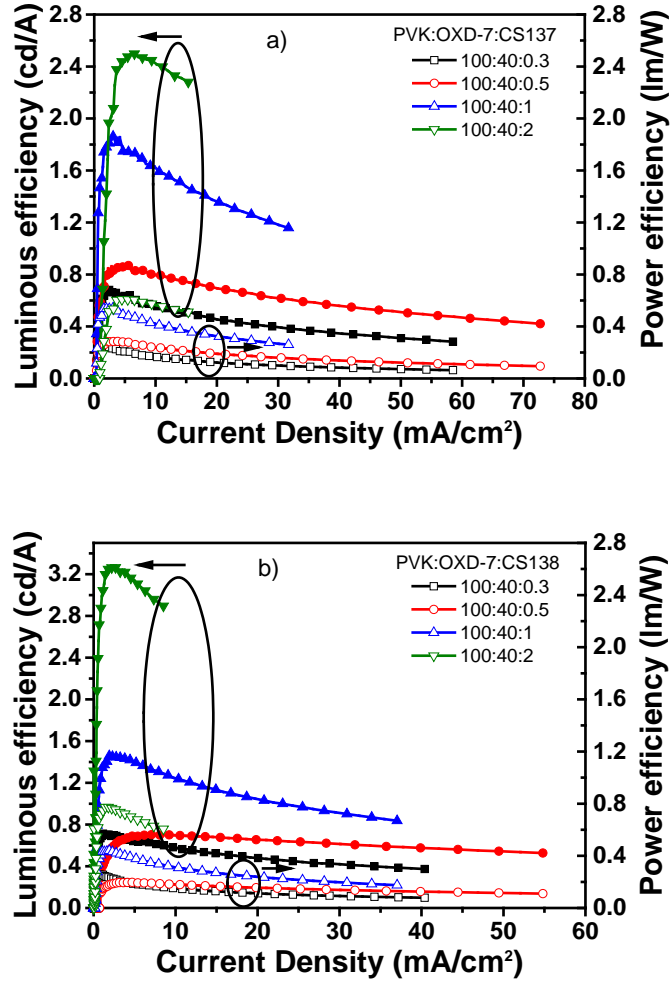
Tablo 4.4.1. OLED'lerin performansları.

OLED	Ağırlıkça oranlar (PVK:OXD-7:Ir)	V _{turn-on} [V]	L _{max} ^a [cd m ⁻²]	η _L ^a [cd A ⁻¹]	η _p ^a [lm W ⁻¹]	CIE ^b (x, y)
Ir : CS137						
A1	100:40:0.3	7.4	165	0.68	0.25	0.28, 0.39
A2	100:40:0.5	7.6	306	0.86	0.29	0.30, 0.43
A3	100:40:1	9.2	367	1.86	0.54	0.33, 0.51
A4	100:40:2	11	350	2.5	0.6	0.34, 0.54
Ir : CS138						
B1	100:40:0.3	6.8	150	0.7	0.25	0.30, 0.40
B2	100:40:0.5	7.5	289	0.7	0.2	0.33, 0.47
B3	100:40:1	8.5	310	1.46	0.44	0.34, 0.48
B4	100:40:2	10.7	246	3.28	0.78	0.34, 0.53

^a Maksimum değerler. ^b CIE renk koordinatları (14 V ve 15V gerilimlerdeki).



Şekil 4.4.7 a,b) OLED'lerin 14 V gerilimdeki EL spektrumları ve c) Gerilim-CIE renk koordinatları grafiği.



Şekil 4.4.8. OLED'lerin verimlilik-akım yoğunluğu grafikleri. İçi boş semboller etkinlik faktörü, içi dolu semboller parlıltı faktörü eğrileri içindir.

Sonuç olarak, sentezlenmiş olan bipiridin ligandları içeren iridyum kompleksleri PVK:OXD-7 konak materyali içerisinde kullanılarak OLED'ler elde edilmiştir. Maksimum etkinlik faktörü 0.8 lm W^{-1} olan sarı emisyonu sahip olan OLED'ler elde edildiği gibi, PVK:OXD-7'den kaynaklanan mavi emisyon ile birlikte 0.26 lm W^{-1} etkinlik faktörü değerine sahip beyaz OLED'ler de elde edilmiştir. Bu çalışma "RSC Advances" dergisinde 4 numaralı cilt ve 46831 sayfa numarası ile yayınlanmıştır. Bununla birlikte Faraday Discussion 174: Organic Photonics & Electronics toplantısında poster olarak sunulmuştur.

5. KAYNAKLAR

Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., Forrest, S. R. 2001. "Nearly 100% Internal Phosphorescence Efficiency in an Organic Light-Emitting Device", *Journal of Applied Physics*, 90, 5048-5051.

Amicangelo, J. C., Leenstra, W. R. 2003. "Excimer Formation in the Interlayer Region of Arene-Derivatized Zirconium Phosphonates", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 14698-14699.

Bolink, H. J., Coronado, E., Santamaria, S. G., Klein, C., Baranoff, E., Kalyanasundaram, K., Graetzel, M., Nazeeruddin, M. K. 2007. "Highly Phosphorescent Perfect Green Emitting Iridium(III) Complex For Application in Oleds", *Chem. Commun.*, 3276-3278.

Cao, H., Sun, H., Yin, Y., Wen, X., Shan, G., Su, Z. et al. 2014. "Iridium(III) complexes adopting 1,2-diphenyl-1H-benzoimidazole ligands for highly efficient organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off and non-doped feature", *J. Mater. Chem. C*, 2, 2150.

Censo, D. D., Fantacci, S., Angelis, F. D., Klein, C., Evans, N., Kalyanasundaram, K., Bolink, H. J., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K. 2008. "Synthesis, Characterization, and DFT/TD-DFT Calculations of Highly Phosphorescent Blue Light-Emitting Anionic Iridium Complexes", *Inorg. Chem.*, 47, 980-989.

Chen, P., Zhao, L., Duan, Y., Zhao, Y., et al. 2011. "Efficient White Organic light-Emitting diodes based on an orange iridium Phosphorescent complex", *Journal of Luminescence*, 131, 2144-2147.

Eom, S. H., Zheng, Y., Wrzesniewski, E., Lee, J. I., Chopra, N., So, F., et al. 2009. "White Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices with Dual Triple-Doped Emissive Layers", *Applied Physics Letters*, 94, 153303-153305.

Erdmenger, T., Vitz, J., Wiesbrock, F., Schubert, U. S. 2008. "Influence of different branched alkyl side chains on the properties of imidazolium-based ionic liquids", *J. Mater. Chem.*, 2008, 18, 5267.

Evans, R. C., Douglas, P., Winscom, C. J. 2006. "Coordination Complexes Exhibiting Room-Temperature Phosphorescence: Evaluation of Their Suitability as Triplet Emitters in Organic Light Emitting Diodes", *Coordination Chemistry Reviews*, 250, 2093-2126.

Ham, H. W., Kim Y. S. 2010. "Strong Ligand Effect of Blue Phosphorescent Iridium(III) Complexes", *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 520, 97/[373]-107/[383].

- He, K., Wang, X., Yu, J., Jiang, H., Xie, G., Tan, H. et al. 2014. "Synthesis and optoelectronic properties of novel fluorene-bridged dinuclear cyclometalated iridium (III) complex with A–D–A framework in the single-emissive-layer WOLEDs", *Org. Electron.*, 15, 2942-2949.
- He, L., Duan, L., Qiao, J., Zhang, D., Wang, L., Qiu, Y. 2010. "Highly Efficient Solution-Processed Blue-Green to Red and White Light-Emitting Diodes Using Cationic Iridium Complexes as Dopants", *Organic Electronics*, 11, 1185-1191.
- Ho, C.-L., Wong, W.-Y., Zhou, G.-J., Yao, B., Xie, Z., Wang, L. 2007. "Solution-Processible Multi-component Cyclometalated Iridium Phosphors for High-Efficiency Orange-Emitting OLEDs and Their Potential Use as White Light Sources", *Adv. Funct. Mater.* 17, 2925–2936.
- Jiang, J., Jiang, C., Yang, W., Zhen, H., Huang, F., Cao, Y. 2005. "High-Efficiency Electrophosphorescent Fluorene-Alt-Carbazole Copolymers N-grafted with Cyclometalated Ir Complexes", *Macromolecules*, 38, 4072-4080.
- Kappaun, S., Eder, S., Sax, S., Saf, R., Mereiter, K., List, E. J. W, et al. 2006. "WPLEDs Prepared From Main-Chain Fluorene-Iridium(III) Polymers", *Journal of Materials Chemistry*, 16, 4389-4392.
- Karapire, C., Timur, C., Siddik, I. 2003. "A comparative study of the photophysical properties of perylene diimides in liquid phase, PVC and sol-gel host matrices", *Dyes and Pigments*, 56,135-143.
- Kim, B. S., Kim, S. H., Kim Y. S., Kim, S. H., Son Y. A. 2009 "Synthesis and Characterization of Quinoline-based Dye Sensor", *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 504, 173-180.
- Knight, T. E., Goldstein, A. P., Brennaman, M. K., Cardolaccia, T., Pandya, A., DeSimone, J. M., Meyer, T. J. 2011. "Influence of the fluid-to-film transition on photophysical properties of MLCT excited states in a polymerizable dimethacrylate fluid", *J. Phys. Chem. B.* 115, 64-70.
- Li, Y., Yoon, U., Hyun, M. H. 2011. "Phosphorescent Azacrown Ether-appended Iridium (III) Complex for the Selective Detection of Hg²⁺ in Aqueous Acetonitrile", *Bull. Korean Chem. Soc.*, 32, 122-126.
- Liu Y., Ye, K., Fan, Y., Songi W., Wang, Y., Hou, Z. 2009. "Amidinate-Ligated Iridium(III) bis(2-pyridyl)phenyl Complex as an Excellent Phosphorescent Material For Electroluminescence Devices", *Chem. Commun.*, 3699-3701.
- Lo, K. K. W., Shing-Yip Lau, J., Ka-Kit Lo, D., Tso-Lun Lo, L. 2006. "Luminescent Cyclometalated Iridium(III) Polypyridine Complexes Containing a Thiourea Moiety: Synthesis, Characterization, Photophysics, Electrochemistry and Anion-Binding Properties", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4054-4062.

Mydlak, M., Bizzarri, C., Hartmann, D., Sarfert, W., Schmid, G., Cola, L.D. 2010. "Positively Charged Iridium(III) Triazole Derivatives as Blue Emitters for Light-Emitting Electrochemical Cells, *Advanced Functional Materials*", 20, 1812-1820.

Neve, F., La Deda, M., Crispini, A., Bellusci, A., Puntoriero, F., Campagna, S., Chimica, D. 2004. "Cationic Cyclometalated Iridium Luminophores: Photophysical, Redox, and Structural Characterization", *Organometallics*, 23, 5856-5863.

Ogata, K., Toyota, A. 2007 "Iridium(I) Complex of Chelating Pyridine-2-Thiolate Ligand: Synthesis, Reactivity, and Application to The Catalytic E-Selective Terminal Alkyne Dimerization via C–H Activation", *Journal of Organometallic Chemistry*, 692, 4139-4146.

Rosenow, T.C., Furno, M., Reineke, S., Olthof, S., Lüssem, B., Leo, K. 2010. "Highly Efficient White Organic Light Emitting Diodes Based on Fluorescent Blue Emitter", *Journal of Applied Physics*, 108, 113113-113115.

Sahin, C., Dittrich, T., Varlikli, C., Icli, S., Lux-Steiner, M. C. 2010. "Role of Side Groups in Pyridine and Bipyridine Ruthenium Dye Complexes for Modulated Surface Photovoltage in Nanoporous TiO₂", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 686-690.

Sahin, C., Tozlu, C., Ocakoglu, K., Zafer, C., Varlikli, C., Icli, S. 2008. "Synthesis of an Amphiphilic Ruthenium Complex with Swallow-Tail Bipyridyl Ligand and its Application in nc-DSSC", *Inorganica Chimica Acta*, 361, 671-676.

Salinas, S., Soto-Arriaza, M.A., Loeb, B. 2011. "New Iridium Cyclometalated Complexes With Potential Application in OLED", *Polyhedron*, 30, 2863-2869.

Seo, H. J., Yoo, K. M., Song, M., Park, J. S., Jin, S. H., Kim, Y. I., Kim, J. J. 2010. "Deep-Blue Phosphorescent Iridium Complexes with Picolinic Acid N-oxide as the Ancillary Ligand For High Efficiency Organic Light-Emitting Diodes", *Organic Electronics*, 11, 564-572.

Shen, X., Wang, F.L., Sun, F., et. al. 2011. "New 2-phenyl-5-nitropyridyl Containing Iridium(III) Cyclometalated Complexes: Syntheses, Structures, Electrochemistry And Photophysical Properties", *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 1511-1515.

Shi-Jay Yeh, B., Wu, M. F., Chen, C. T., Song, Y. H., Hsu, S. F., Chen, C. H. 2005. "New Dopant and Host Materials For Blue Light Emitting Phosphorescent Organic Electroluminescent Devices", *Advanced Materials*, 17, 285-289.

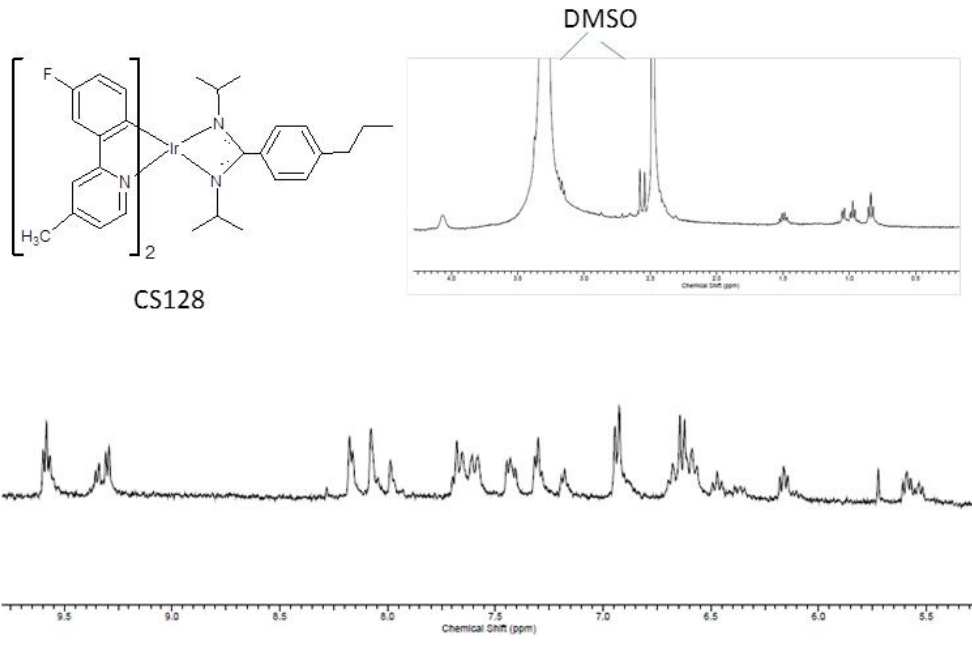
Sun, Y., Giebink, N. C., Kanno, H., Ma, B., Thompson, M. E., Forrest, S. R. 2006. "Management of Singlet and Triplet Excitons for Efficient White Organic Light-Emitting Devices", *Nature*, 440, 908-912.

- Swanick, K. N., Ladouceur, S., Zysman-Colman, E., Ding, Z. 2012. "Bright electrochemiluminescence of iridium(III) complexes", *Chem. Commun.*, 48, 3179-3181.
- Takayasu, S. Suzuki, T. Shinozaki, K. 2013. "Intermolecular Interactions and Aggregation of *fac*-Tris(2-phenylpyridinato- C^2,N)iridium(III) in Nonpolar Solvents" *J. Phys. Chem. B*, 117, 9449-9456.
- Tang, H., Li, Y., Chen, Q., Chen, B., Qiao, Q., Yang, W., Wu, H., Cao, Y. 2014. "Efficient yellow-green light-emitting cationic iridium complexes based on 1,10-phenanthroline derivatives containing oxadiazole-triphenylamine unit", *Dyes Pigm.* 100, 79-86.
- Tao, S., Lai, S. L., Wua, C., Ng, T. W., Chan, M. Y., Zhao, W., Zhang, X. 2011. "Highly Efficient Blue Organic Electrophosphorescence Devices Using a Trifluorine-Replaced Iridium Complex", *Organic Electronics*, 12, 2061-2064.
- Tong, B., Qiang, J. Y., Xu, Y. Q., Mei, Q., Duan, T., Chen, Q., Zhang, Q. F. 2011. "A Thiocyanate-Bridging Dimeric Cyclometalated Iridium(III) Complex: Synthesis, Structure and Phosphorescence Behaviours Towards Metal Ions", *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 1937-1939.
- Tsuboyama, A., Iwawaki, H., Furugori, M., Mukaide, T., Kamatani, J. 2003. "Homoleptic Cyclometalated Iridium Complexes with Highly Efficient Red Phosphorescence and Application to Organic Light-Emitting Diode", *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 12971-12979.
- Turro, N. J. 1991. *Modern Molecular Photochemistry*. University Science Books.
- Urban, M. W. 2011. *Handbook of Stimule-Responsive Materials* (vol. 5). Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- Wang, J., Zhang, F., Liu, B., Xu, Z., Zhang, J., Wang, Y. 2013. "Emission Colour-Tunable Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Based On The Self-Absorption Effect And Excimer Emission", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46, 015104 (9pp.).
- Wang, Q., Ding, J., Ma, D., Cheng, Y., Wang, L. 2009. "Highly Efficient Single-Emitting-Layer White Organic Light-Emitting Diodes With Reduced Efficiency Roll-Off", *Applied Physics Letters*, 94, 103503-103505.
- Xu, J., Yang, C., Tong, B., Zhang, Y., Liang, L., Lu, M. 2013. "The Effects of Different Solvents and Excitation Wavelength on the Photophysical Properties of Two Novel Ir(III) Complexes Based on Phenylcinnoline Ligand", *J. Fluoresc.*, 23, 865-875.
- Yamazaki, I., Tamai, N., Yamazaki, T. 1987. "Picosecond Fluorescence Spectroscopy on Excimer Formation and Excitation Energy Transfer of Pyrene in Langmuir-Blodgett Monolayer Films", *The Journal of Physical Chemistry*, 91, 3572-3577.

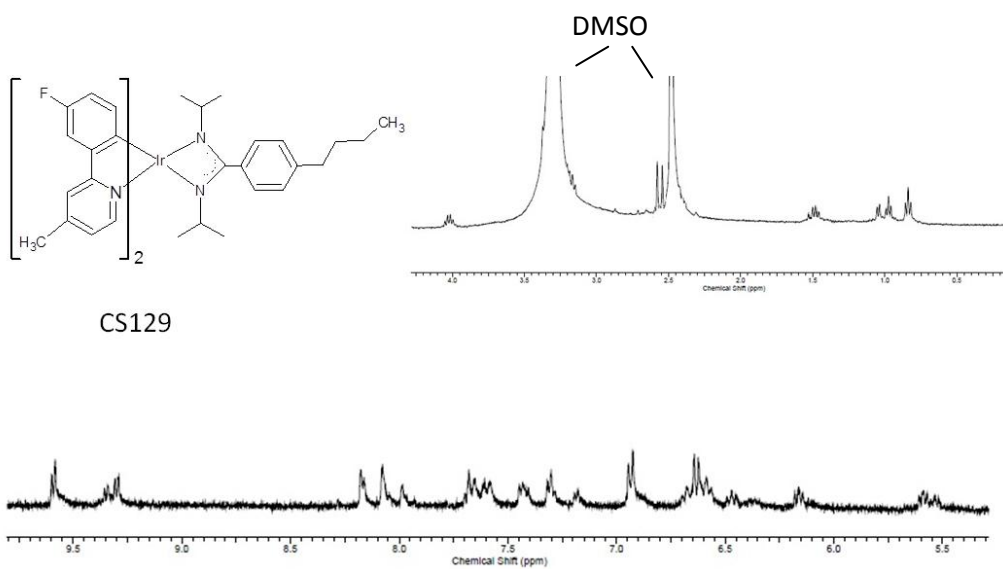
- Yang, H., Zhu, Y., Li, L., Zhou, Z., Yang, S. 2012. "A Phosphorescent Chemosensor for Cu²⁺ Based on Cationic Iridium(III) Complexes", *Inorganic Chemistry Communications*, 16, 1-3.
- Yook, K. S., Jeon, S. O., Joo, C. W., Lee, J. Y. 2009. "High Efficiency Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes", *Organic Electronics*, 10, 170-173.
- You, Y., Park, S.Y. 2005. "Inter-Ligand Energy Transfer and Related Emission Change in the Cyclometalated Heteroleptic Iridium Complex: Facile and Efficient Color Tuning over the Whole Visible Range by the Ancillary Ligand Structure", *J. Am. Chem. Soc.*, 127, 12438-12439.
- You, Y., Seo, J., Kim, S. H., Kim, K. S., Ahn, T. K., Kim, D. et al. 2008. "Highly phosphorescent iridium complexes with chromophoric 2-(2-hydroxyphenyl)oxazole-based ancillary ligands: interligand energy-harvesting phosphorescence", *Inorg. Chem.* 47, 1476-1487.
- Yuan, X., Zhang, S., Ding, Y. 2012. "Isolation, Characterization and Photophysical Properties of a 2-(4,6-difluorophenyl)pyridyl Iridium(III) Methoxide Dimeric Complex, *Inorganic Chemistry Communications*", 17, 26-29.
- Zhang, G. H., Chou, H. H., Jiang, X. Q., Sun, P. P., Cheng, C. H. 2010. "Highly Efficient White Organic Light-Emitting Diodes Based on Broad Excimer Emission Of Iridium Complex", *Organic Electronics*, 11, 1165-71.
- Zhang, S., Wu, F., Yang, W., Ding, Y. 2011. "Synthesis, Characterization and Photophysical Properties of Two Heteroleptic 2-(4,6-difluorophenyl)pyridyl iridium(III) Complexes with Amidate Ancillary Ligands", *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 1414-1417.
- Zhang, X., Gao, J., Yang, C., Zhu, L., Li, Z., Zhang, K., Qin, J., You, H., Ma, D. 2006. "Highly efficient iridium(III) complexes with diphenylquinoline ligands for organic light-emitting diodes: Synthesis and effect of fluorinated substitutes on electrochemistry, photophysics and electroluminescence", *J. Organomet. Chem.*, 691, 4312-4319.

6. EKLER

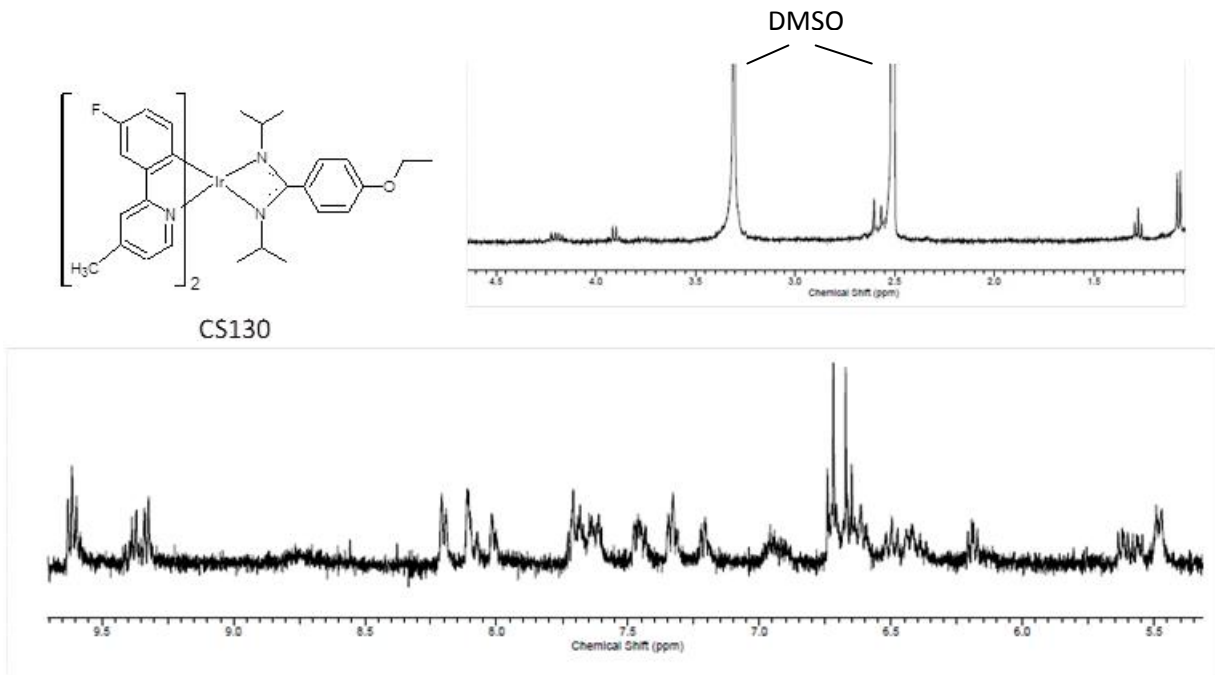
¹H NMR Spektrumları



EK 1. CS128 komplekslerine ait ¹H NMR spektrumu.

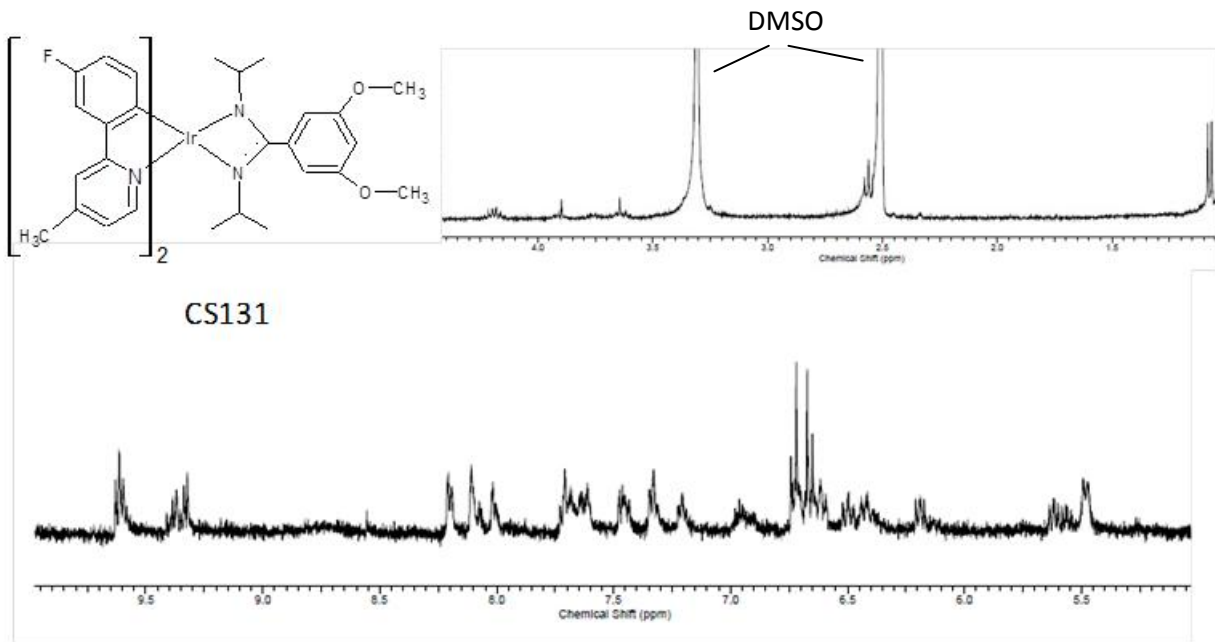


EK 2. CS129 komplekslerine ait ¹H NMR spektrumu.



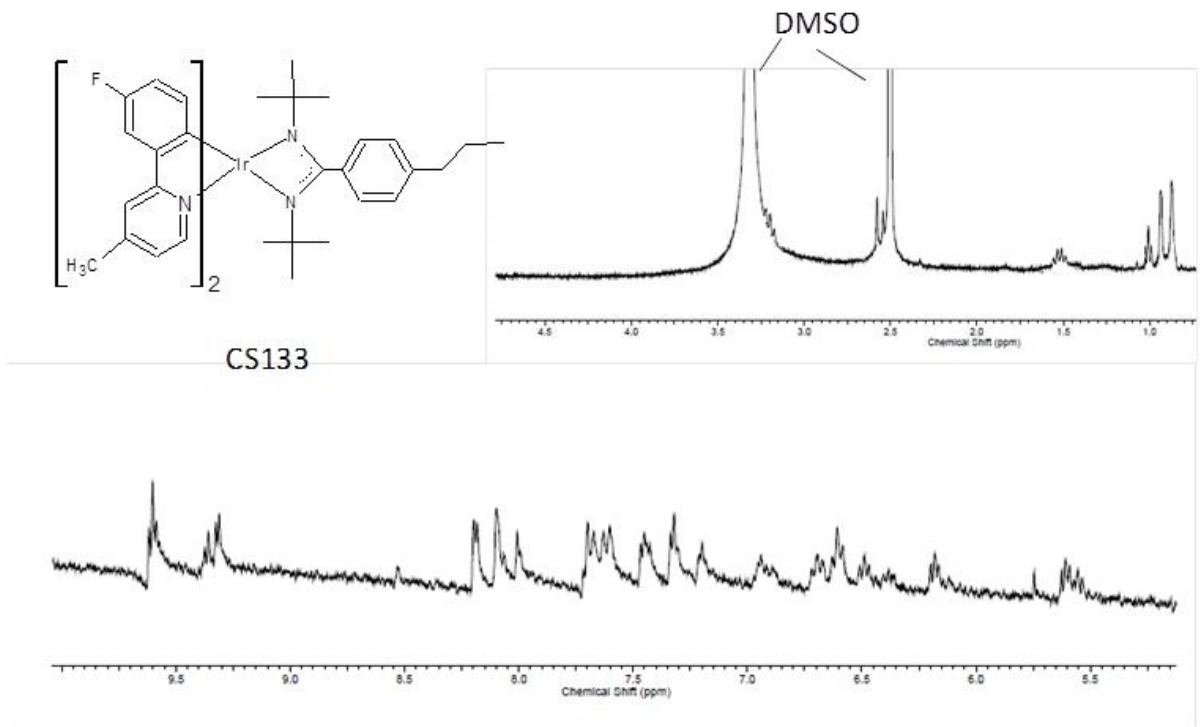
CS130

EK 3. CS130 komplekslerine ait ^1H NMR spektrumu.

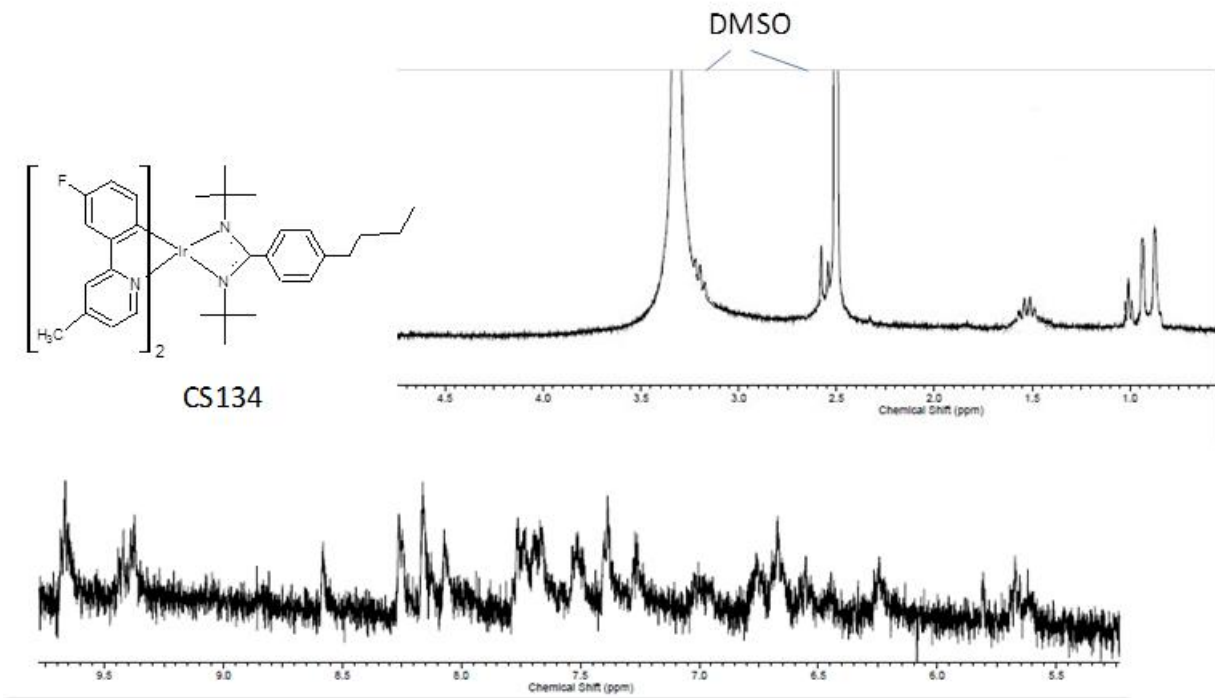


CS131

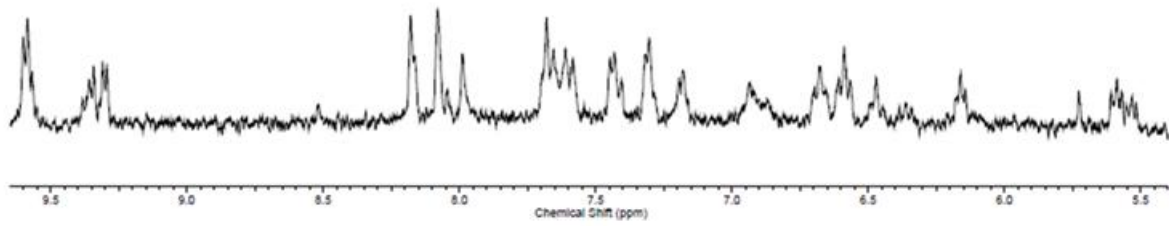
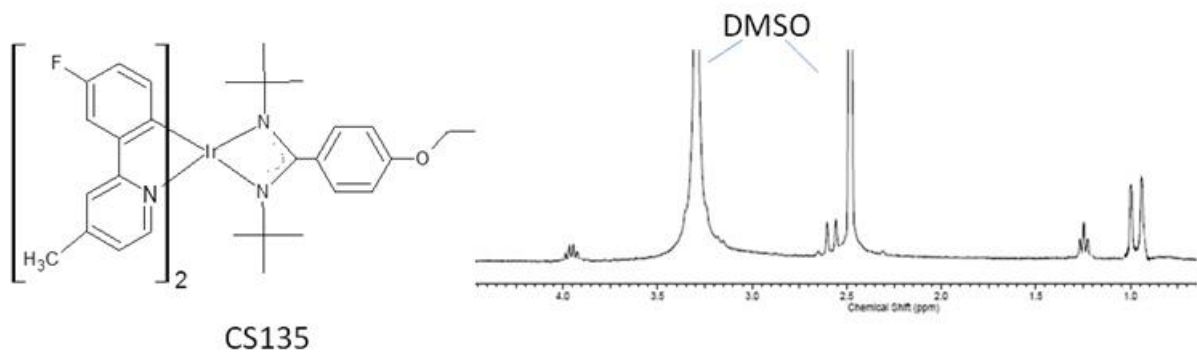
EK 4. CS131 komplekslerine ait ^1H NMR spektrumu.



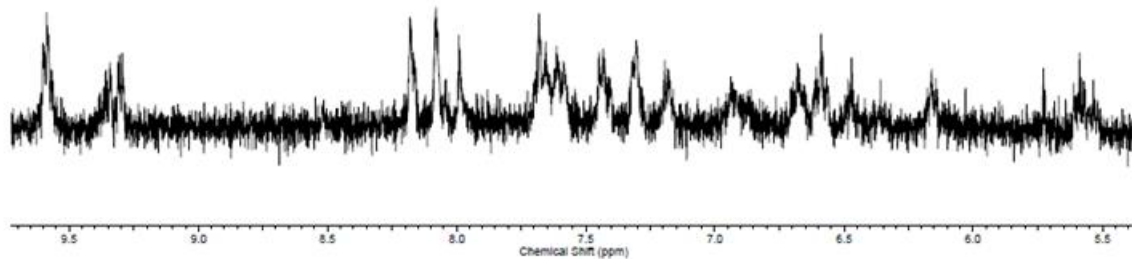
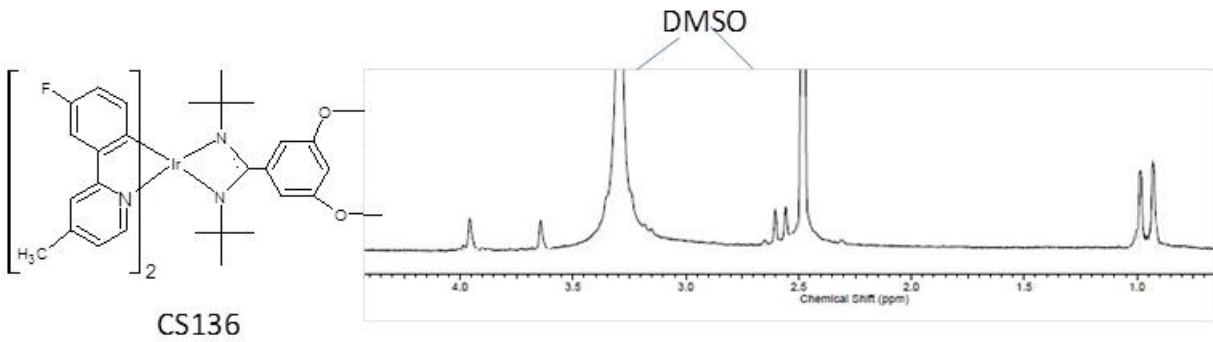
EK 5. CS133 komplekslerine ait ^1H NMR spektrumu.



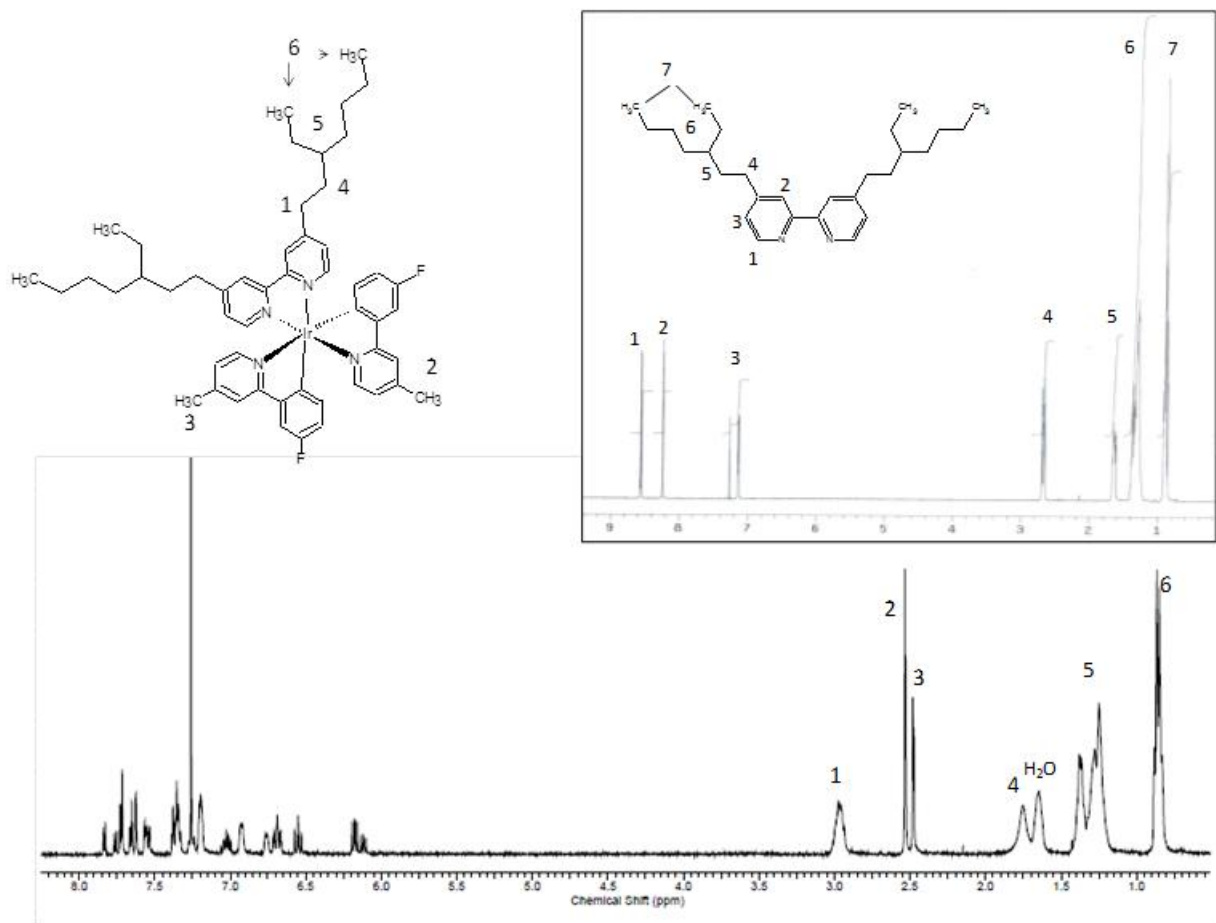
EK 6. CS134 komplekslerine ait ^1H NMR spektrumu.



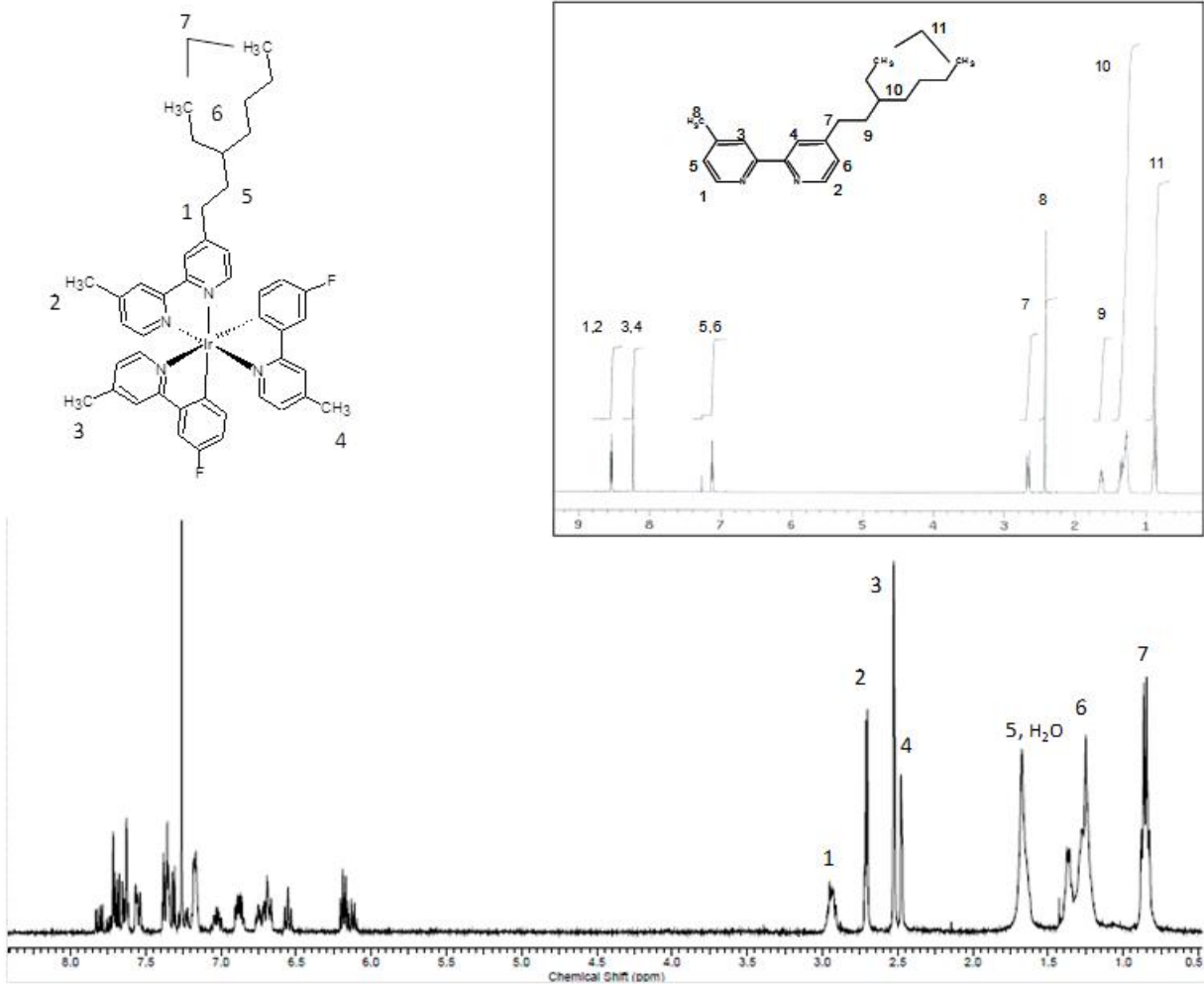
EK 7. CS135 komplekslerine ait ^1H NMR spektrumu.



EK 8. CS136 komplekslerine ait ^1H NMR spektrumu.



EK 9: L₂ ligandına ve CS138 komplekslerine ait ^1H NMR spektrumları.



EK 10: L₃ ligandına ve CS139 komplekslerine ait ¹H NMR spektrumları.