

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

**KIRMIZI EMİSYONA SAHİP KARBOKSİAMİT BİPİRİDİL
LİGANDI İÇEREN BAZI İRİDYUM KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞEN GÖREN

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2014

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**



**KIRMIZI EMİSYONA SAHİP KARBOKSİAMİT BİPİRİDİL
LİGANDI İÇEREN BAZI İRİDYUM KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

AYŞEN GÖREN

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2014

KABUL VE ONAY SAYFASI

AYŞEN GÖREN tarafından hazırlanan "KIRMIZI EMSYONA SAHİP KARBOKSAMİT BİPRİDİL LİGANDI İÇEREN BAZI RİDYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 04.08.2014 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Yrd.Doç.Dr Çiğdem ŞAHİN



Üye
Doç.Dr.Canan VARLIKLI



Üye
Doç.Dr.Cem GÖK



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 12/29/2014.. tarih ve ..36/17..... sayılı kararıyla onaylanmıştır..



Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez alışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2013FBE027 nolu proje ile desteklenmiştir.

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

AYŞEN GÖREN



ÖZET

**KIRMIZI EMİSYONA SAHİP KARBOKSİAMİT BİPİRİDİL LİGANDI
İÇEREN BAZI İRİDYUM KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE
YAPISAL KARAKTERİZASYONU
YÜKSEK LİSANS TEZİ
AYŞEN GÖREN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: YRD.DOÇ.DR.ÇİĞDEM ŞAHİN)

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2014

Bu tez çalışmasında 2-(3-florofenil)-4-metilpiridin (L_n) ve bipyridin ligandları N,N' -dipropil-2,2'-bipyridin-4,4'-dikarboksiamit (L_1), N,N' -dibütil-2,2'-bipyridin-4,4'-dikarboksiamit (L_2), N,N' -dipentil-2,2'-bipyridin-4,4'-dikarboksiamit (L_3), N,N' -diheksil-2,2'-bipyridin-4,4'-dikarboksiamit (L_4), N,N' -dioktil-2,2'-bipyridin-4,4'-dikarboksiamit (L_5), N,N' -dibenzil-2,2'-bipyridin-4,4'-dikarboksiamit (L_6), N,N' -di(2-fenil-etil)-2,2'-bipyridin-4,4'-dikarboksiamit (L_7) ve bu ligandların iridyum(III) kompleksleri $[Ir(L_n)_2(L_1)]$, $[Ir(L_n)_2(L_2)]$, $[Ir(L_n)_2(L_3)]$, $[Ir(L_n)_2(L_4)]$, $[Ir(L_n)_2(L_5)]$, $[Ir(L_n)_2(L_6)]$, $[Ir(L_n)_2(L_7)]$ (1-7) sentezlendi. Ligandların ve komplekslerin karakterizasyonunda UV-Vis, FTIR-ATR ve 1H -NMR teknikleri kullanıldı.

Sentezlenen iridyum(III) komplekslerinin absorpsiyon ve emisyon çalışmaları toluen, diklorometan ve klorobenzen çözenleri kullanılarak yapılmıştır. Sentezlenen iridyum(III) kompleksleri (1-7) toluen, klorobenzen ve diklorometan içerisinde 283-485 nm arasında absorpsiyon bandları ve 548-610 nm arasında ise emisyon bandları göstermektedir. Elde edilen veriler sentezlenen komplekslerin kırmızı renkli emisyon yaptığını göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELER: İridyum kompleksi, 2-fenil piridin, bipyridin, fosforesans

ABSTRACT

SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SEVERAL RED EMITTING IRIIDIUM COMPLEXES CONTAINING CARBOXYAMIDE BIPYRIDYL LIGANDS

MSC THESIS
AYŞEN GÖREN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR:YRD.DOÇ.DR.ÇİĞDEM ŞAHİN)

DENİZLİ, AUGUST 2014

In this thesis, 2-(3-fluorophenyl)-4-methylpyridine (L_n) and bipyridine ligands N,N' -dipropyl-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxamide (L_1), N,N' -dibutyl-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxamide (L_2), N,N' -dipentyl-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxamide (L_3), N,N' -dihexyl-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxamide (L_4), N,N' -dioctyl-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxamide (L_5), N,N' -dibenzyl-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxamide (L_6), N,N' -di(2-phenyl-ethyl)-2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxamide (L_7) and their iridium(III) complexes $[\text{Ir}(L_n)_2(L_1)]$, $[\text{Ir}(L_n)_2(L_2)]$, $[\text{Ir}(L_n)_2(L_3)]$, $[\text{Ir}(L_n)_2(L_4)]$, $[\text{Ir}(L_n)_2(L_5)]$, $[\text{Ir}(L_n)_2(L_6)]$, $[\text{Ir}(L_n)_2(L_7)]$ (1-7) were synthesized. The ligands and complexes were characterized by using UV-Vis, FTIR and $^1\text{H-NMR}$ techniques.

Absorption and emission studies of synthesized iridium(III) complexes was carried out in toluene, chlorobenzene and dichloromethane solvents. Synthesized iridium(III) complexes (1-7) in toluene, chlorobenzene and dichloromethane show absorption bands between 283-485 nm and emission bands between 548-610 nm. The synthesized complexes present a red emission.

KEYWORDS: Iridium complex, 2-phenyl pyridine, bipyridine, phosphorescence

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	v
TABLO LİSTESİ	vi
SEMBOL LİSTESİ.....	vii
Kısaltmalar	vii
ÖNSÖZ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
1.1 İridyum Kompleksleri	2
1.2 İridyum Komplekslerinin Fotofiziksel Özellikleri	5
1.3 Trissiklometal İridyum(III) Kompleksleri.....	7
1.4 Bissiklometal İridyum(III) Kompleksleri.....	8
1.5 Kullanım Alanları.....	10
1.5.1 Oled.....	10
1.5.2 Organik Güneş Pilleri	12
1.5.3 Katalizör.....	13
1.5.4 Biyosensör	14
2. DENEYSEL BÖLÜM	16
2.1 Araç ve Gereçler.....	16
2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	16
2.1.2 Kullanılan cihazlar	16
2.2 Ligandların ve Komplekslerin Sentezi	17
2.2.1 2,2'-bipridin-4,4'-dikarboksilik asit sentezi.....	19
2.2.2 4,4'-dietoksikarbonil-2,2'-bipiridin	19
2.2.3 <i>N,N'</i> -dipropil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L_1)	19
2.2.4 <i>N,N'</i> -dibutil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L_2)	20
2.2.5 <i>N,N'</i> -dipentil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L_3).....	20
2.2.6 <i>N,N'</i> -diheksil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L_4).....	20
2.2.7 <i>N,N'</i> -dioktil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L_5)	20
2.2.8 <i>N,N'</i> -dibenzil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L_6).....	21
2.2.9 <i>N,N'</i> -di(2-fenil-etil)-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L_7).....	21
2.2.10 2-(3-florofenil)-4-metilpiridin sentezi (L_n).....	21
2.2.11 $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2-\mu\text{-Cl}_2]$ Sentezi.....	22
2.2.12 $[\text{Ir}(\text{L}_n)_2(\text{L}_1)]$ sentezi (1)	22
2.2.13 $[\text{Ir}(\text{L}_n)_2(\text{L}_2)]$ sentezi (2)	23
2.2.14 $[\text{Ir}(\text{L}_n)_2(\text{L}_3)]$ sentezi (3)	23
2.2.15 $[\text{Ir}(\text{L}_n)_2(\text{L}_4)]$ sentezi (4)	23
2.2.16 $[\text{Ir}(\text{L}_n)_2(\text{L}_5)]$ sentezi (5)	24
2.2.17 $[\text{Ir}(\text{L}_n)_2(\text{L}_6)]$ sentezi (6)	24
2.2.18 $[\text{Ir}(\text{L}_n)_2(\text{L}_7)]$ sentezi (7)	24
3. SONUÇ VE ÖNERİLER	25
3.1 NMR ve FTIR Sonuçları	25
3.2 Absorpsiyon ve Emisyon Çalışmaları	30

4. KAYNAKLAR	36
5. EKLER	44
5.1 Ek A.....	44
6. ÖZGEÇMİŞ	54

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1-1: Homo ve heteroleptik tris-siklometal iridyum (III) komplekslerinin sentez yollarının şematik gösterimi.....	3
Şekil 1-2: $[\text{Ir(III)(C}^{\wedge}\text{N)}_2\text{-}\mu\text{-Cl}_2]_2$ sentezine ait şema	4
Şekil 1-3: Siklometal Ir(III) kompleksleri ve seçilmiş bis- ve tris- doğal siklometal Ir(III) komplekslerine ait örnekler	4
Şekil 1-4: Asetilasetonat(acac) yardımcı ligand içeren heteroleptik iridyum(III) kompleksinin şematik gösterimi	5
Şekil 1-5: Bis($\kappa^2(\text{C}^2, \text{N})$ -2-phenylpyridine)($\kappa^2(\text{N}, \text{O})$ -8-quinolinolate)iridium(III) bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu	7
Şekil 1-6: Seçilen trissiklometal Ir(III) komplekslerinin şematik gösterimi.....	7
Şekil 1-7: Seçilen siklometal $\text{C}^{\wedge}\text{N}$ ligandı ve bunların Ir(III) komplekslerinin maksimum emisyon değerleri	9
Şekil 1-8: OLED'İN bazı uygulama alanları	10
Şekil 1-9: OLED'i oluşturan organik katmanlar	11
Şekil 1-10: Organik güneş pilleri uygulamalarında kullanılan katyonik iridyum kompleksleri	12
Şekil 1-11: Katalizör uygulamalarında kullanılan iridyum kompleksinin reaksiyon şeması	14
Şekil 1-12: Biyosensörün şematik gösterimi	14
Şekil 2-13: Sentezlenen ligandların açık molekül yapıları	17
Şekil 2-14: Sentezlenen iridyum komplekslerinin açık molekül yapıları	18
Şekil 2-15: 2-(3-florofenil)-4-metilpiridin sentezine ait reaksiyon.....	22
Şekil 2-16: $[\text{Ir}(\text{C}^{\wedge}\text{N})_2\text{-}\mu\text{-Cl}]_2$ sentezine ait reaksiyon.....	22
Şekil 3-17: Sentezlenen $\text{L}_1\text{-L}_7$ ligandlarına ait FT-ATR spektrumları.....	27
Şekil 3-18: Sentezlenen 1-7 iridyum komplekslerine ait FT-ATR spektrumları.....	28
Şekil 3-19: L_1 ligandına ait $^1\text{H-NMR}(\text{DMSO-d}_6)$ spektrumu	29
Şekil 3-20: I kompleksine ait $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumu.....	29
Şekil 3-21: 1-7 komplekslerinin a) diklorometan b) klorobenzen c) toluen çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	31
Şekil 3-22: 1-7 komplekslerinin a) diklorometan b) klorobenzen c) toluen çözeltileri içerisinde alınan emisyon spektrumları.....	33

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3-1: 1-7 komplekslerinin değişik çözeltiler içerisinde alınan absorpsiyon verileri	35
Tablo 3-2: 1-7 komplekslerinin değişik çözeltiler içerisinde alınan emisyon verileri	35

SEMBOL LİSTESİ

Kısaltmalar

OLED	Organik ışık yayan diyot
LECs	Işık yayan elektrokimyasal hücre
MLCT	Metal ligand yük transfer geçişi
LC	Ligand merkezli geçişler
MC	Metal merkezli
IL	Ligand içi
Dmso	Dimetilsülfoksit
MeOH	Metanol
Dcm	Diklorometan
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
DFT	Yoğunluk fonksiyon teorisi
IR	Kırmızı ötesi(İnfrared)
NMR	Nükleer magnetik rezonans

ÖNSÖZ

Beni bu günlere getiren, tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi olarak beni sürekli destekleyen ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan canım anneme sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve her daim yanımda olarak bana destek olan nişanlıma teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bana her konuda yardımcı olan, bilimsel ve manevi desteklerini hiç esirgemeyen, bana her türlü imkânı sağlayan ve ufkumu genişletmemde büyük pay sahibi olan danışman hocam sayın Yrd.Doç.Dr Çiğdem ŞAHİN'e teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarım süresince yardıma ihtiyaç duyduğumda bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen sevgili hocam Doç.Dr.İzzet ŞENER'e teşekkür ederim.

Aynı laboratuvarı paylaştığım iyi ve kötü günlerde birlikte olduğumuz Nesrin ŞENER, Selinay ERİŞKİN ve Murat ŞAHİN'e teşekkür ederim.

2013FBE027 no'lu proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi ve 112T357 no'lu Kariyer projesi ile burs sağlayan ve maddi olarak destekleyen TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

İridyum metali 1803 yılında İngiltere’de Smithson Tennant tarafından, Güney Amerika’dan gelen çözünmeyen doğal platin cevherinden elde edilmiştir. Yer kabuğunda nadir bulunan, yıllık üretim ve tüketimi sadece 3 ton olan buna rağmen özel endüstriyel ve bilimsel uygulamalarda kullanılan bir metaldir. Ir(III) kompleksleri zengin koordinasyon kimyasına sahip olması nedeniyle mono-, bis- ve tris- siklo metal türleri dahil olmak üzere geniş bir aralığı kapsamaktadır. En belirgin koordinasyon motifleri siklometal ligandları ile geniş bir yelpazeyi kapsamaktadır. Tris-siklometal homo- ve heteroleptik hemde bis-siklometal kompleksleri en yaygın fosforesans Ir(III) türleridir. Çeşitli yardımcı ligandlar yapıyı tanımlamak ve özellikleri ayarlamak için olanak sağlar. Emisyon rengi siklometal ve iridyum merkezine koordine olmuş yardımcı ligandlar ile ayarlanabilir. Bütün bu özelliklerinden dolayı iridyum kompleksleri oksijen sensörü (Mak ve diğ. 2005), biyoanalitik uygulamalar (Lowry ve Bernhard, 2006) ve ışık yayan elektrokimyasal hücreler (LECS) (Lo ve diğ. 2003) gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Fosforesans geçiş metal kompleksleri organik ışık yayan diyot (OLED) uygulamalarında dikkat çekmektedir (Holder ve diğ. 2005). Floresans yapan moleküllerde spin istatistiğine göre kuantum verimi %25’i geçmez iken fosforesans komplekslerde teorik olarak %100 kuantum verimi elde edilebilir. Fosforesans yayıcıların uygun materyallerle kombinasyonu sonucu yüksek verimli ışık yayan cihazlar elde edilebilir (Roundhil, 1994). Geçiş metal kompleksleri arasında özellikle fosforesans Ir(III) komplekslerine ilgi hızla artmaktadır. Çok yüksek ışımaya verimleri ve kısa fosforesans ömürleri gerçekleştirebilmektedir. Bununla birlikte, bu sınıf komplekslerin en önemli özelliği elektro-optik özelliklerinin değişkenliğidir. Metal-ligand temelli elektrolüminesans özellik gösteren komplekslerde ligand değişimine bağlı olarak görünür bölgede emisyon rengini değiştirmek mümkündür (Lamansky ve diğ. 2001; Dixon ve diğ. 2005). Tüm bu kriterler (OLED) uygulamalarında Ir(III) komplekslerini son derece çekici hale getirmektedir.

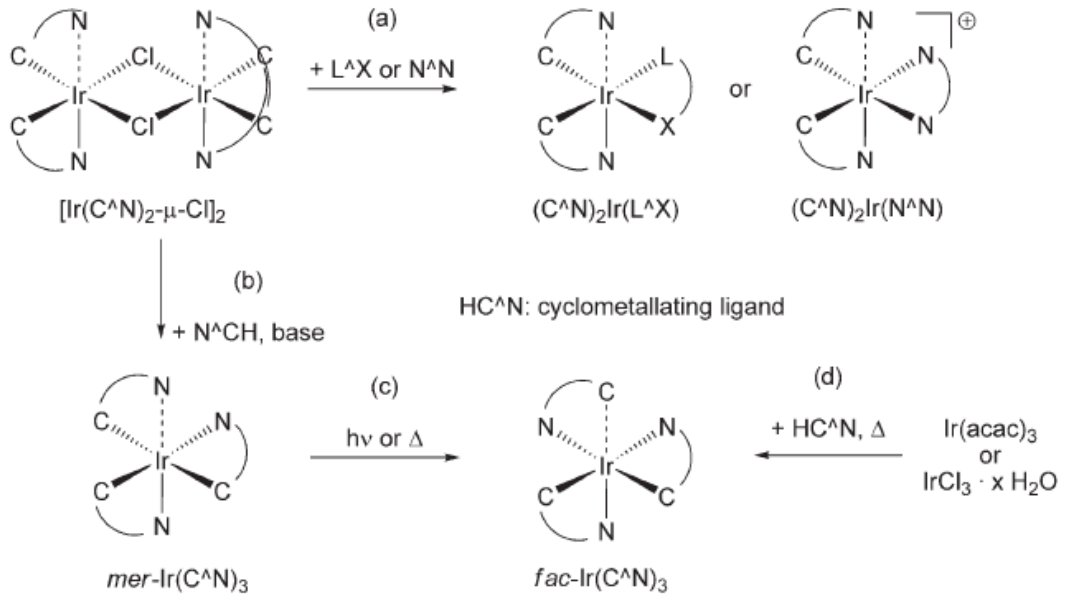
Bu tez çalışmasında, bipyridin türevlerinin ve bunların fosforesans özellik gösteren iridyum komplekslerinin sentezlendi. Sentezlenen iridyum komplekslerinin spektroskopik çalışmaları OLED uygulamalarına hizmet edecek şekilde yapılmıştır. İridyum kompleksleri düz ekranlarda, cep telefonu ekranlarında, dokunmatik ve bilgisayar alanlarında ve aydınlatma sistemlerinde kullanılmaktadır. Bütün bu sağladığı avantajlar göz önüne alındığında sentezlediğimiz fosforesans iridyum komplekslerinin günümüz gelişen teknolojisinde insanlığa ve bilme fayda sağlayacağını düşünmekteyiz.

1.1 İridyum Kompleksleri

Genel olarak iridyum(III) kompleksleri sentezi için yaygın olarak kullanılan başlangıç maddesi iridyum klorür hidrattır. Bu tür komplekslerde metal merkezi Ir(III) iyonudur. İridyum (grup 9) atom numarası 77 olan çok sert ve parlak metaldir. İridyum yer kabuğunda nadir bulunan elementlerden biridir.

İridyum -1'den +6'ya kadar oksidasyon basamağına sahiptir. +3 ve +4 en kararlı oksidasyon basamaklarıdır. İridyum kompleksleri +3 oksidasyon basamağında; metal merkezine farklı ligandların koordine olması ile farklı iridyum kompleksleri elde edilmektedir. Büyük çoğunluğu iridyum merkezine oktahedral olarak koordine olur. Ir(III) kompleksleri fosforesans özellik göstermektedir. Fosforesans özellik gösteren Ir(III) kompleksleri organik ışık yayan diyotlarda (OLED), ışık yayan elektrokimyasal hücrelerde (LECs) (Dixon ve diğ. 2000; Lo ve diğ. 2006), biyosensör (Lo ve diğ. 2005; Cao ve diğ. 1999; Wohlgenannt ve diğ. 2001), organik güneş pilleri ve katalizör olarak birçok alanda kullanılmaktadır. Güçlü spin-orbital eşleşmesi singlet ve triplet metal-ligand yük transferine yol açar (MLCT) (Bolink ve diğ. 2006; Tokito ve diğ. 2003). Metal ligand temelli emisyon, bağlı olan ligandlar değiştirilerek emisyon rengini verimli bir şekilde ayarlamamızı sağlar. İridyum(III) komplekslerinin emisyon rengi; örneğin fenilpiridin esaslı C^N siklometal ligandının HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki fark kontrol edilerek ayarlanabilir (Nazeeruddin ve diğ. 2003; Zhu ve diğ. 2002; Ragni ve diğ. 2006). Yapılan araştırmalar bisiklometal Ir(III) komplekslerinin; C^N ligandı değiştirilerek veya fonksiyonel gruplarla farklı yapılar tasarlanılarak emisyon rengini

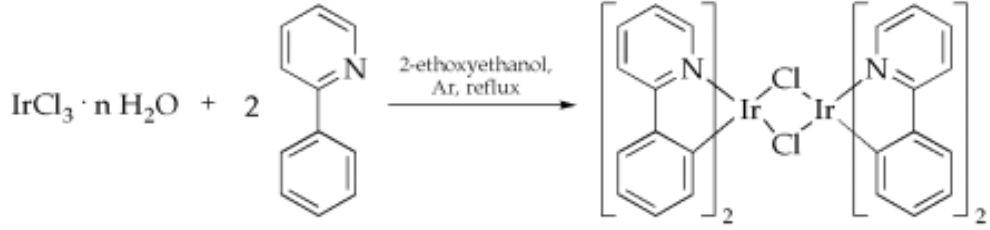
ayarlamının mümkün olduğu doğrulanmıştır. Teorik olarak, π - sisteminin büyümesiyle veya elektron salıcı grupların eklenmesiyle (-OMe) emisyon renginde kırmızıya kayma gözlenir. Aynı şekilde elektron çekici grupların eklenmesiyle (-F) siklometal C[^]N ligandının emisyon renginde maviye kayma gözlenir. Bu nedenle, fosforlu Ir(III) kompleksleri geniş renk aralığına sahip uygulamalar gerçekleştirebilmektedir. Nötr elektrofloresans iridyum komplekslerinin OLED uygulamaları için iki önemli sınıf vardır (Ionkin ve diğ. 2006). Bunlardan birincisi üç siklometal ligand içeren homoleptik iridyum kompleksleri, ikincisi ise iki siklometal ligand ve yardımcı ligand içeren heteroleptik iridyum kompleksleridir.



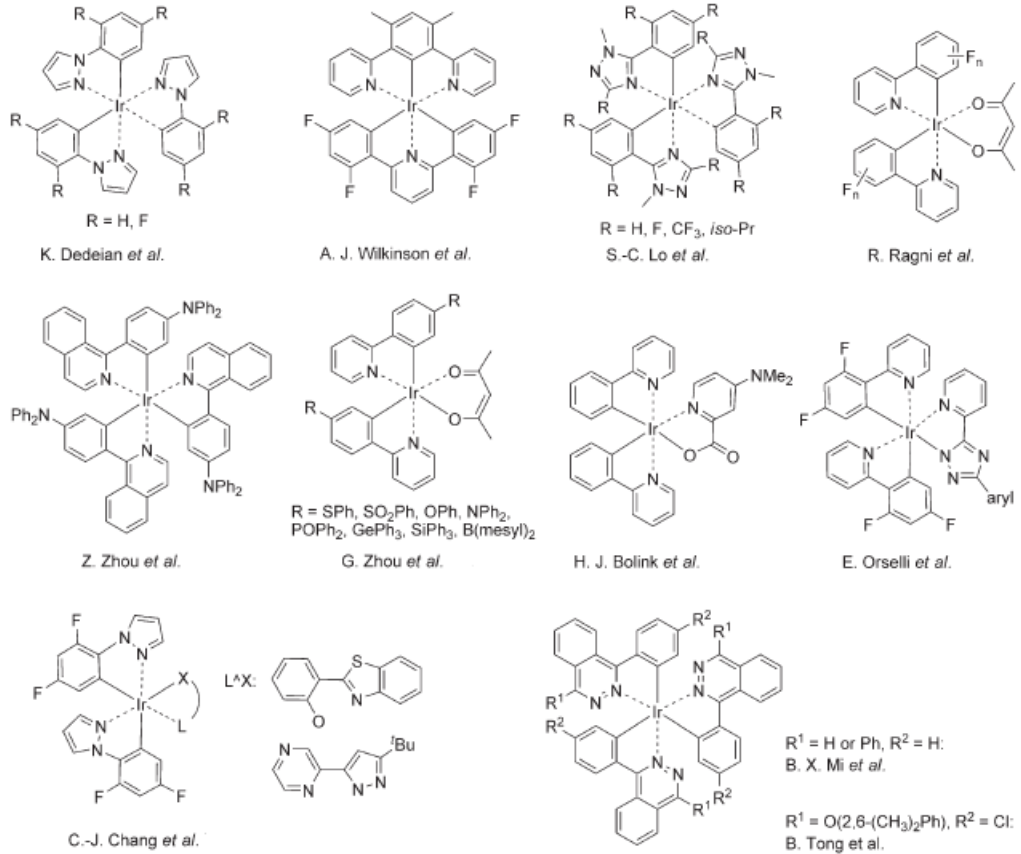
Şekil 1-1: Homo ve heteroleptik tris-siklometal iridyum (III) komplekslerinin sentez yollarının şematik gösterimi

İridyum(III) komplekslerinin hazırlanması için, genellikle ‘köprü-bölme’ yaklaşımı kullanılır. Nonoyama tarafından rapor edilen prosedürde olduğu gibi, siklometal ligand (fenilpiridin, benzokinolin, 2-fenilbenzotiyazol vb.) IrCl₃.nH₂O ile 2-etoksietanol/su karışımı içerisinde inert atmosferde reaksiyona sokularak μ -kloro köprülü dimer [Ir(III)(C[^]N)₂- μ -Cl₂]₂ şekil 1-2’deki gibi elde edilir (Holder ve diğ.

2005; Ionkin ve diğ. 2006; Kappaun ve diğ. 2005). Daha sonra bu dimer uygun ligandlarla reaksiyona sokularak değişik iridyum kompleksleri elde edilir.



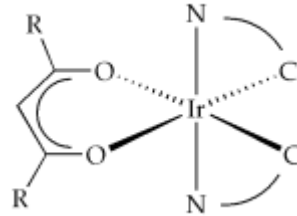
Şekil1-2: $[\text{Ir(III)(C}^{\wedge}\text{N)}_2\text{-}\mu\text{-Cl}_2]_2$ sentezine ait şema



Şekil 1-3: Siklometal Ir(III) kompleksleri ve seçilmiş bis- ve tris- doğal siklometal Ir(III) komplekslerine ait örnekler

Bu prosedür yaygın olarak kullanılmasına rağmen, önemli ölçüde düşük sıcaklıklarda trimetil fosfat içinde siklometilasyon reaksiyonu yerine alternatif protokoller bildirilmiştir (You ve diğ. 2005). Homoleptik tris-siklometal iridyum(III) bileşiklerin sentezi ile ilgili ilk rapor 1980'lerde yayınlanmıştır ve di- μ -klorotetrakis(κ_2 (C²,N)-2-fenil-piridin)diiridyum(III) yan ürün olarak gözlenmiştir (Kappaun, S. ve diğ. 2007). O zamandan beri elektrolüminesans özelliklere göre Ir(ppy)₃ (ppy= fenilpiridin)'de siklometal ligand üzerinde basit değişiklikler ya da modifikasyonlar ile kabul edilebilir verimlerde trissiklometal kompleksleri sunulmuştur. Bunlar arasında değişim reaksiyonları Ir(acac)₃ ile başlamış, solvent içermeyen veya gümüş triflat varlığında 170-195 °C gibi yüksek sıcaklıklarda gerçekleşen prosedürler önerilmiştir (You ve diğ. 2005). Bununla birlikte, sert reaksiyon koşulları, karşılaştırılabilir düşük verim ve yan ürünlerin sayısı (Kappaun ve diğ. 2007) homoleptik iridyum komplekslerinin önemli dezavantajları kabul edilir.

Trissiklometal iridyum komplekslerinin hazırlanmasındaki zorlukların aksine, pikolinatlar, triazoller, tetrazoller veya asetilasetonatlar(Şekil 1-4) gibi yardımcı ligand içeren alternatif bir sentez yaklaşımı da vardır (Adachi ve diğ. 2001).



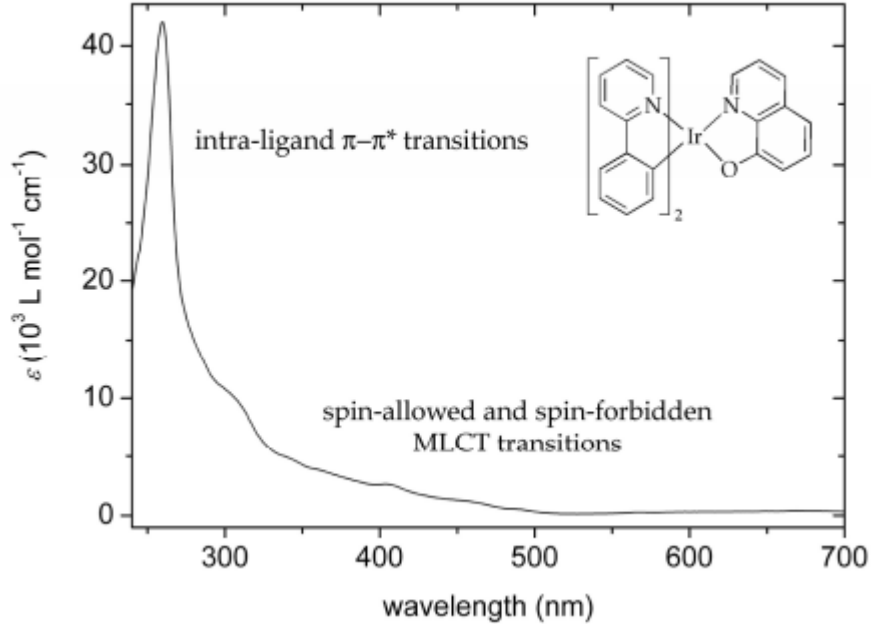
Şekil 1-4: Asetilasetonat(acac) yardımcı ligand içeren heteroleptik iridyum(III) kompleksinin şematik gösterimi

1.2 İridiyum Komplekslerinin Fotofiziksel Özellikleri

İridiyum(III) komplekslerinin fotofiziksel özelliklerinin ayarlanması, düz paralel ekranlar gibi pratik uygulamalar için oldukça dikkat çekmiştir. Spektral bölgede kırmızı, yeşil ve mavi renk veren çok sayıda organoiridyum bileşikler bildirilmiş olsa da, ihtiyaçlara yönelik özel absorpsiyon ve emisyon özellikleri sağlayan iridyum bileşikleri gerçekleştirebilmek için daha fazla bilimsel çalışmaların

yapılmasına ihtiyaç vardır (Lowry ve diğ. 2006; , Goushi ve diğ 2004; Slinker ve diğ. 2004). Bu bağlamda, yeni iridyum(III) komplekslerinin sentezi ve fotofiziksel karakterizasyonu üzerine çok sayıda rapor yayınlanmış, ama aynı zamanda fosforlu yayıcı malzeme tasarımı için kuantum mekaniksel hesaplamalar daha önemli hale gelmiştir (Holder ve diğ. 2005; Chou ve diğ. 2007).

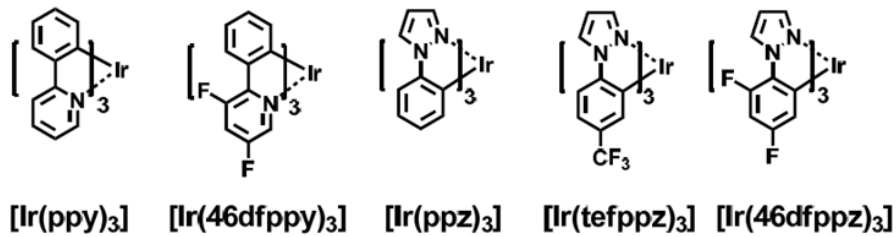
Fosforlu metal komplekslerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları, metalin değerlik elektron konfigürasyonu ya da elektronik geçiş gibi parametrelerden etkilenmektedir (Kwon ve diğ. 2005). Floresans küçük moleküllere benzer şekilde geçiş metal komplekslerinin de fotofiziksel davranışı uygun şekilde moleküler orbitaller ile tanımlanabilir. Bunlar arasında, metal merkezli (MC) uyarılmış durumlarda genellikle mevcut metal kompleksin kısmen dolu d kabuklar merkezi bulunmaktadır. İlgili d-d geçişleri Laporte-yasaklı geçişler olup sonuç olarak sergiledikleri geçiş olasılıkları çok düşüktür. Metal-ligand yük transferi (MLCT) geçişleri metalin d orbitalinden ligandın π^* bağ yapmayan orbitaline elektronik geçişi içerir. Metal-ligand transfer geçişleri özel olarak, d^6 ve d^8 geçiş metali komplekslerinde gözlenir. Ligand içi $\pi \rightarrow \pi^*$ uyarılmış durum ise ligandın elektronik geçişlerinden kaynaklanır. Sonuç olarak, ligand-metal yük transferi yüksek oksidasyona sahip metal atomlarında veya d^{10} komplekslerinde gözlenir (Tamayo ve diğ. 2003). Bu doğrultuda, klasik iridyum(III) komplekslerinin absorpsiyon spektrumunu yaklaşık 50000 ve 60000 $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ arasında molar absorpsiyon katsayıları göstermektedir (şekil 1-5). $350-500$ nm arasındaki zayıf absorpsiyon bandları spin izinli ve spin yasaklı metal-ligand yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır. UV-bölgedeki güçlü absorpsiyon pikleri ise ligand içi (IL) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1-5: Bis($\kappa^2(\text{C}^2,\text{N})$ -2-phenylpyridine)($\kappa^2(\text{N},\text{O})$ -8-quinolinolate)iridium(III) bileşiğine ait absorpsiyon spektrumu

1.3 Trissiklometal İridyum(III) Kompleksleri

Tris siklometal Ir(III) komplekslerine ilişkin iki temel geçiş gözlenmektedir. Bunlar metal-ligand yük transferi (MLCT) ve ligand merkezli (LC) geçişlerdir. Bu tip fosforesans kompleksler güçlü spin-orbital eşleşmesi ile desteklenir. Yayıcı uyarılmış durum ağırlıklı olarak en düşük enerji ile uyarılmış durum ise özellikle uyarılmış MLCT³ ve LC³ karışımlarından ortaya çıkar (Stylianides ve diğ. 2005; Adachi ve diğ. 2001).



Şekil 1-6: Seçilen trissiklometal Ir(III) komplekslerinin şematik gösterimi

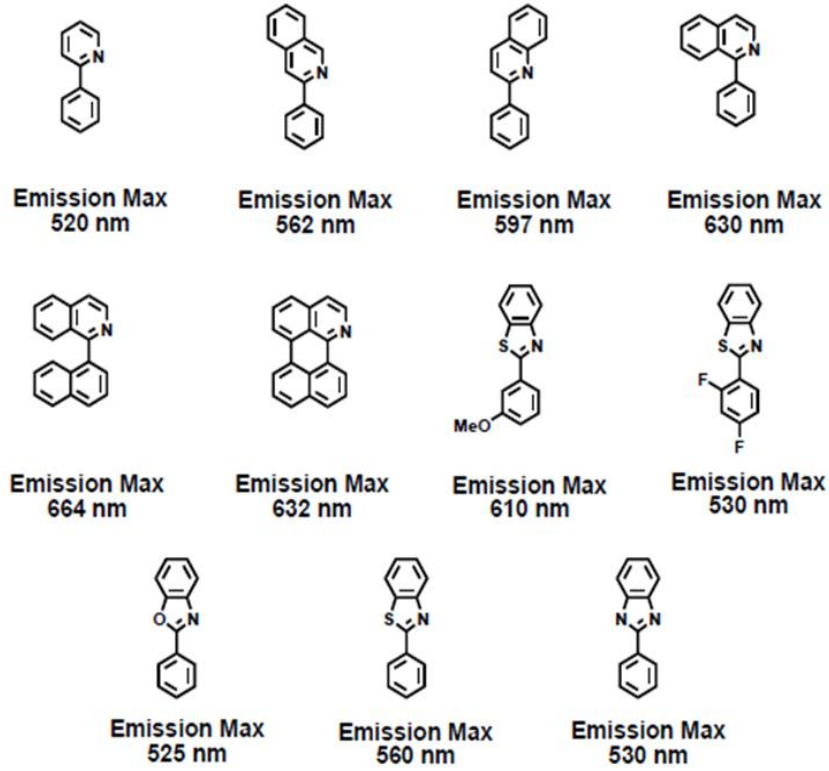
Buna ek olarak fac ve mer konfigürasyona sahip tris-siklometal Ir(III) komplekslerinin fotofiziksel özellikleri birbirinden açıkça farklıdır. Mer konfigürasyonunda fac komplekse kıyasla maksimum emisyon bandları kırmızıya kaymıştır (Kawamura ve diğ. 2005).

1.4 Bissiklometal İridyum(III) Kompleksleri

Heteroleptik Ir(III) kompleksinde emisyon rengi değişik yardımcı ligandlarla veya siklometal ligandı üzerinde uygun pozisyonda değişik subsituentlerle kontrol edilir (Jeffrey Hay 2002; Jiang ve diğ. 2004). Yardımcı ligandın düşük triplet enerji seviyesinin LC³ ve MLCT³ uyarılmış enerji seviyesinden yüksek olması nedeniyle, bissiklometal Ir(III) tipi komplekslerde maksimum emisyonunda MLCT³ ve LC³ tipi geçişler hakimdir.

Yoğunluk fonksiyon teorisi (DFT) kullanılarak yapılan hesaplamalar en yüksek dolu molekül orbital (HOMO) genellikle metal merkezli oysa en düşük boş moleküler orbitalin (LUMO) ise heterosiklik halkanın siklometal C^N ligandlarına bağlandığını göstermiştir. Başka bir deyişle, yardımcı ligand düşük enerji seviyesine direkt olarak dahil olmuştur. Bununla birlikte, eğer yardımcı ligand yüksek triplet enerji seviyesinde ise, metal merkezindeki elektron yoğunluğunu değiştirerek uyarılmış enerji durumunu değiştirebilir.

Park ve arkadaşları Ir(III) komplekslerinin değişik yardımcı ligandlar ile görünür bölgedeki emisyonunu gözlemlemiştir (You ve Park 2005). Bununla birlikte, siklometal C^N ligandın maksimum emisyon rengini ayarlama durumu bissiklometal iridyum(III) kompleksine göre daha baskındır. Örneğin, π-konjugasyon uzunluğunun artması veya heteroaromatik halkaya bağlanmış siklometal C^N ligandı emisyon renginin kaymasına neden olur (Holder ve diğ. 2005; Tsuboyama ve diğ. 2003). Öte yandan, elektron çekici grup ekleyerek veya C^N ligandına güçlü bir ligand ekleyerek triplet enerji seviyesinin yükselmesi ve HOMO seviyesinin düşmesi ile emisyon renginin maviye kayması gözlenir (Li ve diğ. 2004; Yeh ve diğ. 2005; Yang ve diğ. 2007).



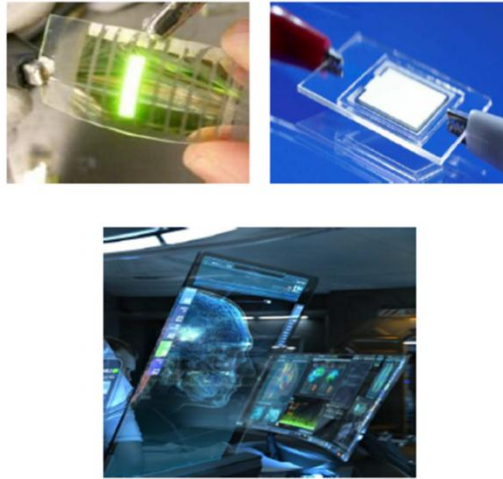
Şekil 1-7: Seçilen siklometal C^N ligandı ve bunların Ir(III) komplekslerinin maksimum emisyon değerleri

Şekil 1-7'de verilen Ir(III) kompleksleri fenil piridin halkasının konumu değiştirilerek, elektron verici (-OMe) veya elektron çekici grupların (-F) eklenmesiyle emisyon rengi ayarlanır. Buna ek olarak O, S veya N gibi heteroatom içeren moleküllerde heteroatomların farklı elektronegatiflik değerlerinin artışına bağlı olarak emisyon renginde maviye kayma gözlenir.

1.5 Kullanım Alanları

1.5.1 Oled

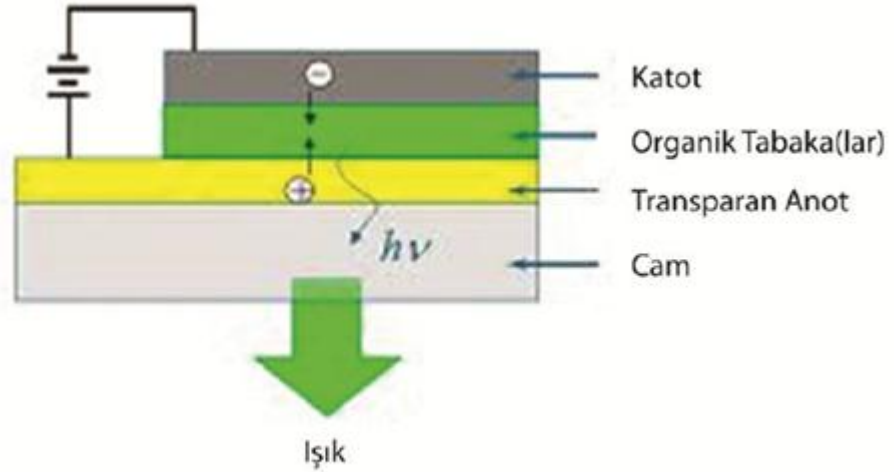
Organik ışık yayan diyotlar (OLED), 1990'ların başından beri gittikçe artan bir popüleriteye sahip olmuş ve günümüzde gerek bilimsel gerek ticari yatırımlar göz önüne alındığında, yakın gelecekte OLED görüntü teknolojisi kullanılarak üretilen bilgisayar monitörleri, cep telefonları ve televizyon gibi cihazlar evimizde olacağı tahmin edilmektedir. OLED görüntü sisteminin en önemli özelliği görüntü kalitesinin yanında çok az enerjiye ihtiyaç duymasıdır. Dolayısıyla, özellikle taşınabilen görüntülü cihazların elektrik tüketimleri minimuma inecek ve kullanım süresi artacaktır. Bu, kullanıcının memnuniyetinin yanında enerji sarfiyatını da minimuma indirecektir.



Şekil 1-8: OLED'İN bazı uygulama alanları (Tang ve Van Slyke, 1987)

Genel olarak OLED, iki elektrot arasına yerleştirilen aktif organik materyallerden oluşan bir yapıya sahiptir. Organik yarıiletkenlerden ilk elektrolüminesans antrasen kristalinden 1963 yılında elde edilmiştir (Pope ve diğ. 1963). Fakat oldukça kalın (10 mikrometre-5mm) antrasen tabakasından ışık elde edebilmek için yaklaşık olarak 400 V potansiyel fark uygulanmıştır. Bunun nedenlerinden biri temeli karbon elementi üzerine kurulu olan organik malzemelerin

iletkenliklerinin çok düşük olmasıdır. 1970'lerden seksenlere doğru EL çalışmaları tek kristallerden organik ince filmlere doğru kaymıştır. Böylece OLED çoklu tabakalardan oluşan ince filmler şeklinde oluşturulmaya başlanmıştır. Sonrasında yapılan çalışmalar uygulanan potansiyel farkın 100 V değere kadar düşmesini sağlamıştır.



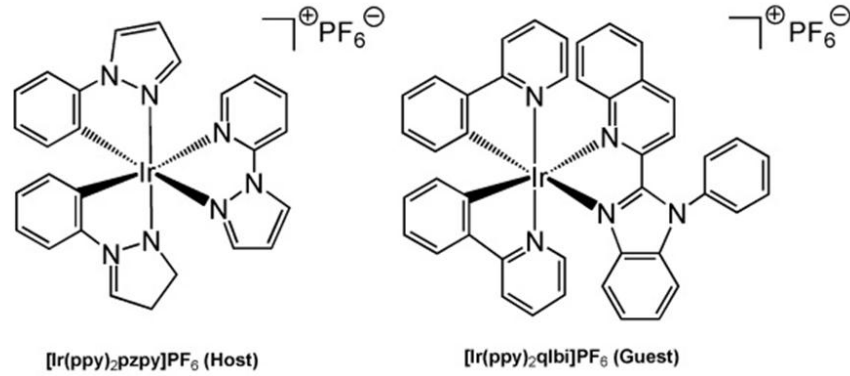
Şekil 1-9: OLED'i oluşturan organik katmanlar

Organik yarı iletkenlerde ışık oluşumu eksitonların ayrılıp birleşmesiyle meydana gelir. Yeniden bir araya gelen yükler, spin istatistiğine göre yaklaşık olarak %75 triplet eksiton ve %25 singlet eksitondur. Anorganik yarıiletkenlerde eksitonların bağlanma enerjisinin küçük olmasından dolayı, eksitonlar nispeten delokalize olup singlet ve triplet dalga fonksiyonları hemen hemen aynıdır. Floresans yapan organik yarı iletkenlerde sadece singlet eksitonları ışınım yapar. Bundan dolayı floresans OLED'lerde iç kuantum veriminin üst limiti %25 olur. Fosforesans ise bir triplet eksiton ışınımı olması nedeniyle fosforesans OLED'lerde iç kuantum veriminde üst sınır %100 olur. İridyum kompleksleri elektronik özelliklerinden dolayı OLED uygulamaları için umut verici olduğu bulunmuştur. Son 10 yılda bu alanda nötr iridyum kompleksleri çok ilgi çekmiştir. İridyum(III) metal komplekslerinin emisyon rengini değiştirerek geniş renk aralığına sahip olmasından dolayı iridyum(III) komplekslerine karşı gösterilen ilgi artmaktadır.

1.5.2 Organik Güneş Pilleri

Güneş pilleri (hücreleri) basit olarak ışık enerjisini elektrik enerjisine iki basamaklı bir süreç ile dönüştüren cihazlardır. İlk aşamada ışığın absorpsiyonu sonucu yapıda bulunan yarı iletken materyallerde (p-tipi ve n-tipi) negatif yüklü elektron ve pozitif yüklü boşluk (hole) çifti oluşur. İkinci aşamada ise elektron ve boşluklar aygıt yapısı yardımı ile ayrılarak uçlara (terminallere) doğru (elektronlar negatif uca doğru, boşluklar ise pozitif uca doğru) hareket ederler bu süreçte de elektrik gücü elde edilir.

Geleneksel olarak inorganik yarı iletken materyallerin (Si, Ge, Ga, As vs) ağırlıklı kullanıldığı güneş pillerinde son zamanlarda farklı materyallerin kullanılması çalışmaları hızlanmıştır. Bu tür güneş pillerinden biri de organik güneş pilleridir. Son zamanlarda; fosforesans özelliğinden dolayı organik güneş pillerinde katyonik Ir(III) kompleksleri tercih edilmektedir (Pei ve diğ. 1995; Slinker ve diğ. 2007). Oktahedral geometriye sahip olmaları, fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin kontrol edilebilir olması, termal kararlılığa sahip olması gibi özelliklerinden dolayı iridyum kompleksleri tercih edilmektedir.



Şekil 1-10: Organik güneş pilleri uygulamalarında kullanılan katyonik iridyum kompleksleri (Hu ve diğ. 2013)

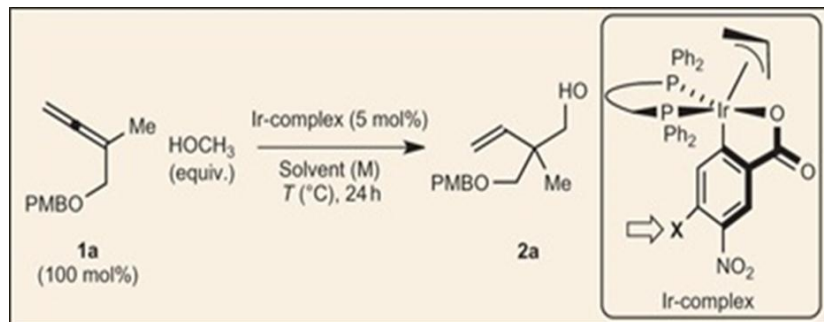
Organik materyaller düşük sıcaklıklarda kolayca işlenebilen, çok ince film yapmaya elverişli ve esnek yapısı ile bu konuda öne çıkmaktadır. Fakat genel olarak

organik materyaller yalıtkan özelliğe sahiptirler. Bu sorun konjuge organik materyallerin (konjuge polimerlerin) güneş pillerinde kullanımı ile aşılmış olup optik absorpsiyon ve yük taşınımları yapılarındaki pi orbitalleri vasıtası ile mümkün olmakta ve güneş pillerinde elektrik gücü üretimi için gerekli özellikleri elde edebilmektedir.

1.5.3 Katalizör

Katalizör terimi, 1835'te İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından ilk defa kullanıldı. Berzelius, katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir ettiğini ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesine yardım ettiğini kabul etti. Bazı katalizörler reaksiyonun hızını yavaşlatır. Bunlara negatif katalizör denir. Buna rağmen katalizörlerin çoğu reaksiyon hızını artırır ve reaksiyon hızını arttıran katalizörlere de pozitif katalizör denir. Katalitik işlemler modern sanayide (bilhassa esası kimyevi madde olan) ve petrol ürünlerinin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

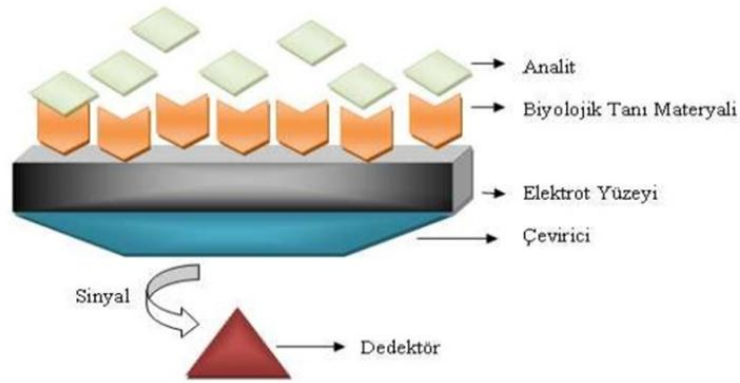
Son zamanlarda, metanol ve allenler arasında karbon-karbon bağ oluşumunu kolaylaştıran bir iridyum katalizörü geliştirilmiştir. Proses, metanolün daha yüksek alkollere yan ürün olmaksızın doğrudan dönüşümünü sağlamaktadır. Metanolün oksijen atomu ile tepkimeye girme yeteneği iyi bilinmektedir, ancak karbon atomundan tepkimeye girme yeteneği hakkında bilgi yoktur. Metanol kullanarak C-C bağının oluştuğu örnekler yalnızca Monsanto ve Cativa prosesleri ve rodyum veya iridyum katalizörleri kullanılarak metanol ve karbon monoksit, asetik aside çevrilmektedir.



Şekil 1-11: Katalizör uygulamalarında kullanılan iridyum kompleksinin reaksiyon şeması (Moran ve diğ. 2011)

1.5.4 Biyosensör

Biyosensörler; analitlerin tanınmasını sağlayacak olan biyolojik tanı materyalini içeren ve bir fizikokimyasal çevirici yardımıyla analit ile biyolojik tanı materyali arasındaki etkileşim sonunda oluşan ürünü ölçülebilir sinyale dönüştürebilen analitik cihazlardır (Paddle 1996). Günümüzde biyosensörler; gıda endüstrisi, tıp, çevresel analizler, tarım vb. gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Bir biyosensör biyolojik tanı materyali, çevirici ve dedektör olmak üzere üç temel kısımdan oluşur.



Şekil 1-12: Biyosensörün şematik gösterimi

Biyosensörler, sahip oldukları biyolojik tanı materyaline ya da fizikokimyasal çevirici türüne göre adlandırılırlar. Amperometri, sabit bir potansiyelde indirgenen ya da yükseltgenen bazı elektroaktif türlerin akımlarının ölçülmesi esasına dayanır. Genelde iki veya üç elektrotlu amperometrik bir hücre sistemi oluşturulur. Çalışma elektrodu olarak çoğunlukla metal veya karbondan yapılan elektrot gövdeleri kullanılır. Referans elektrot, çalışma elektroduna uygulanan potansiyele karşı sabit bir potansiyel sağlar. Amperometrik biyosensörler, en verimli ve en çok kullanılan

biyosensör çeşitlerinden biridir. Bu biyosensörler kullanılarak elektrokimyasal hücrede 10^{-8} M'dan daha düşük derişimlere sahip analitlerin tayini yapılabilir (Dzyadevych ve diğ. 2008). Elektrot materyali olarak çoğunlukla karbon nanotüpler, gümüş, altın, platin, indiyum kalay oksit, camısı karbon ve karbon pasta elektrotlar kullanılmaktadır. Karbon nanotüpler ve metal nano yapılar sahip oldukları birçok avantaja rağmen oldukça pahalı ve çalışılması zor malzemelerdir. Karbon pasta elektrotlar ise düşük maliyetli, kolay ve hızlı hazırlanabilir olduklarından biyosensör çalışmalarında kullanım kolaylığı sağlar (Santos ve diğ. 2007). İridyum(III) komplekslerinin yoğun emisyon ve uzun ömürlü uyarılmış durum Ir(III) komplekslerine hassas ve zaman tespiti çözümü için mükemmel malzeme işlemek için olanak sağlar (Lowry ve diğ. 2005). Uygun fonksiyonlu iridyum kompleksleri biyolojik substrat bağlama yeteneği ve biyolojik etiketleme uygulamaları sağlar. Bu kompleksler substratı kovalent veya kovalent olmayan şekilde bağlayabilmektedir (örneğin aldehit-amin çapraz bağlanma veya kovalent olmayan şekilde biyolojik substrat araya DNA veya protein ekleme gibi). İridyum(III) komplekslerinin fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı biyosensör uygulamalarında son derece umut verici adaylar haline getirmiştir.

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1 Araç ve Gereçler

2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Propil amin, bütil amin, pentil amin, hegzil amin, oktil amin, 2-feniletıl amin, benzil amin MERCK firmasından; 4,4'-dimetil-2,2'-bipridin, KOH, MgSO₄, Na₂CO₃, Tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0), 2-bromo-4-metilpiridin, IrCl₃.3H₂O ise ALDRICH firmasından temin edildi. Etanol, H₂SO₄, dietil eter, CHCl₃, toluen, etil asetat, hegzan, etoksietanol, NH₃, der-HCl SIGMA firmasından temin edildi. Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

2.1.2 Kullanılan cihazlar

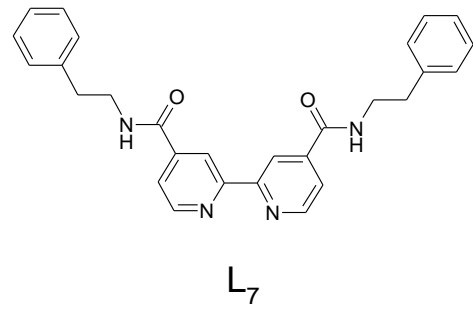
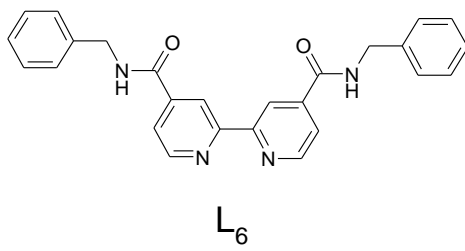
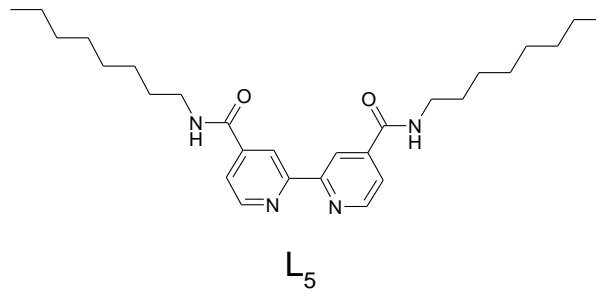
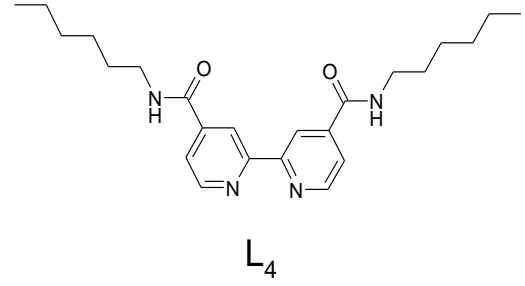
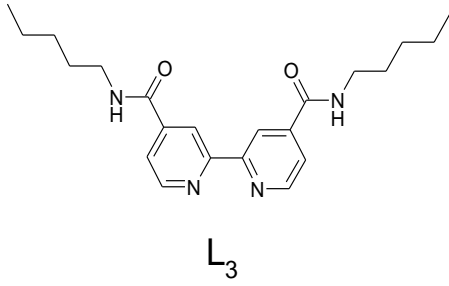
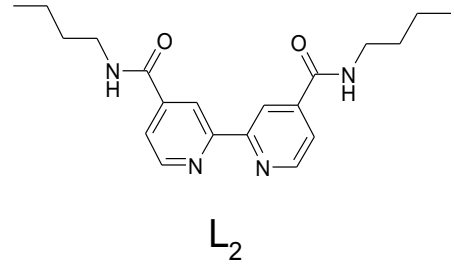
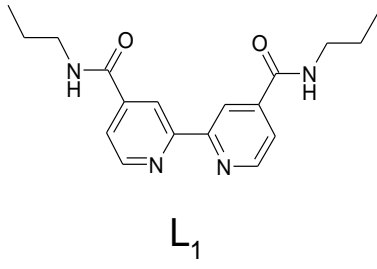
•FT-ATR Spektroskopi: Infrared ölçümü için Perkin Elmer FT-ATR spektrometre cihazı kullanılmıştır.

•UV-Vis Soğurma Spektroskopi: UV-Vis soğurma spektroskopi ölçümleri, çift yollu Shimadzu 1800 UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. Tüm ölçümler hızlı tarama modunda ve 1 nm aralıkla, kuvarz küvet içerisinde alınmıştır.

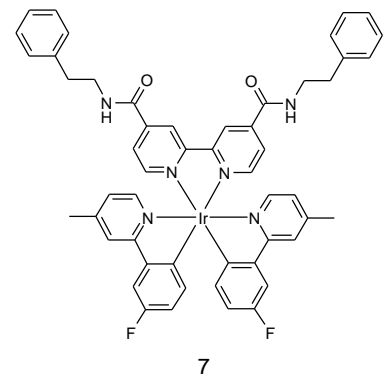
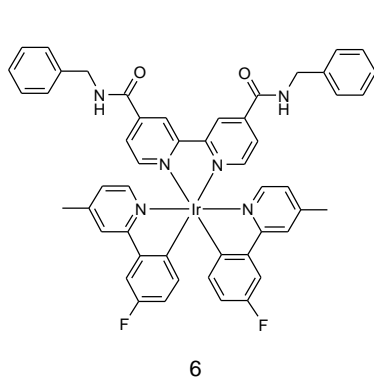
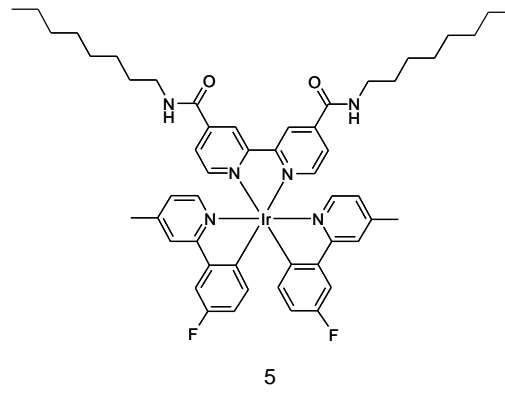
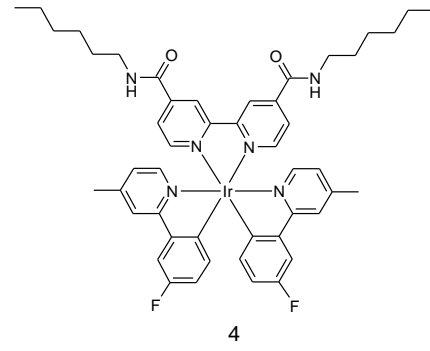
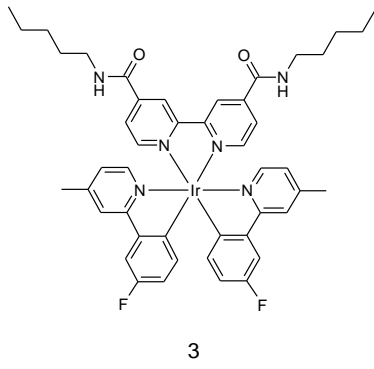
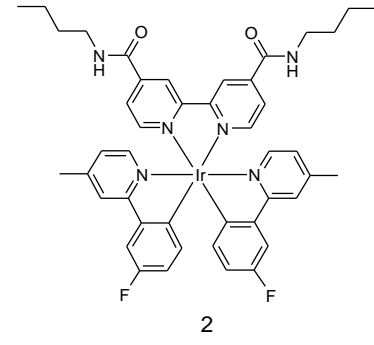
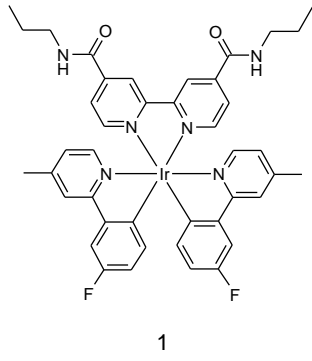
•¹H NMR: ¹H NMR spektrumları Varian VNMRJ 400 MHz spektrometre kullanılarak elde edilmiştir.

•Fluoresans Spektrometresi: Emisyon ölçümleri için Perkin Elmer LS 55 spektrometre cihazı kullanılmıştır.

2.2 Ligandların ve Komplekslerin Sentezi



Şekil 2-1: Sentezlenen ligandların açık molekül yapıları



Şekil 2-2: Sentezlenen iridyum komplekslerinin açık molekül yapıları

2.2.1 2,2'-bipridin-4,4'-dikarboksilik asit sentezi

2,2'-bipridin-4,4'-dikarboksilik asit sentezi Garelli ve Vierling tarafından rapor edilen yönteme göre sentezi gerçekleştirildi (Garelli and Vierling, 1992). Verim: % 91 (600,6 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (OH): 3113 cm^{-1} ; (C=O): 1710 cm^{-1} ; (bpy): 1552 cm^{-1} ; (C-O): 1282 cm^{-1} .

2.2.2 4,4'-dietoksikarbonil-2,2'-bipiridin

4,4'-dietoksikarbonil-2,2'-bipiridin sentezinde Günyar, Betz, Drees, Herdtweck ve Kühn tarafından rapor edilen prosedür kullanılmakla beraber 2,2'-bipiridin yerine 2,2'-bipridin-4,4'-dikarboksilik asit kullanılmıştır (Günyar, Betz, Drees, Herdtweck and Kühn, 2010). 2,2'-bipridin-4,4'-dikarboksilik asit (52,6 mg ,0.21557mmol) 2 ml etanol eklenerek çözüldü ve buz banyosu içerisinde sıcaklık 0 °C 'ye getirildi. İnert ortamda 70 °C'de 1 gece reflaks edildi ve reaksiyon sonunda karışım suya döküldü ve çöktürüldü. Daha sonra pH=8 olana kadar %25 (w/v) NH₃ ilave edildi. CHCl₃ ile ekstraksiyon yapıldı, MgSO₄ ile muamele edilerek kurutuldu ve çözügen evaporatörde uçuruldu. Verim: % 51 (33,2 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (C=O): 1724 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2990-2972 cm^{-1} ; (C-O): 1097 cm^{-1} ; (C=N): 1557 cm^{-1} . ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ_{ppm} = 1,45 (t, 6H); 4,45 (q, 4H); 7,91 (d, 2H); 8,86 (d, 2H); 8,95 (q, 2H).

2.2.3 N,N'-dipropil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L₁)

Dietil 2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksilat'tan (55 mg, 0,1666 mmol) alınarak üzerine 2,5 ml propil amin ilave edildi. 45 °C'de bir gece reflaks edildi. Çöken kısım süzgeç kağıdıyla süzüldü ve dietil eterle yıkandı. Verim: % 87 (47,5 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3283 cm^{-1} ; (Ar-H): 3065 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2951-2872 cm^{-1} ; (C=O): 1635 cm^{-1} ; (C-N): 1374 cm^{-1} . ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ_{ppm} = 0,89 (t, 6H); 1,55 (m, 4H); 3,25 (q, 4H); 7,83 (d, 2H); 8,76 (d, 2H); 8,84 (d, 2H); 8,91 (t, 2H).

L₂-L₇ ligandlarının sentezi L₁ ligandının sentezi için kullanılan reaksiyon prosedürüne göre sentezlendi.

2.2.4 *N,N'*-dibutil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L₂)

Verim: % 90 (53,4 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3297 cm⁻¹; (Ar-H): 3047 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2958-2808 cm⁻¹; (C=O): 1632 cm⁻¹; (C-N): 1408 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ_{ppm} = 0,89 (t, 6H); 1,33 (m, 4H); 1,58 (m, 4H); 3,28 (q, 4H); 7,82 (d, 2H); 8,76 (d, 2H); 8,84 (d, 2H); 8,90 (t, 2H).

2.2.5 *N,N'*-dipentil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L₃)

Verim: % 69 (43,7 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3297 cm⁻¹; (Ar-H): 3048 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2951-2867 cm⁻¹; (C=O): 1630 cm⁻¹; (C-N): 1357 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ_{ppm} = 0,86 (t, 6H); 1,30 (m, 8H); 1,54 (m, 4H); 3,27 (q, 4H); 7,82 (d, 2H); 8,76 (d, 2H); 8,84 (d, 2H); 8,90 (t, 2H).

2.2.6 *N,N'*-diheksil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L₄)

Verim: % 80 (54,5 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3302 cm⁻¹; (Ar-H): 3046 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2954-2937 cm⁻¹; (C=O): 1630 cm⁻¹; (C-N): 1372 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ_{ppm} = 0,85 (t, 6H); 1,28 (m, 12); 1,54 (m, 4H); 3,27 (q, 4H); 7,82 (d, 2H); 8,76 (d, 2H); 8,84 (d, 2H); 8,90 (t, 2H).

2.2.7 *N,N'*-dioktil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (L₅)

Verim: % 93 (71,6 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3305 cm⁻¹; (Ar-H): 3045 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2953-2922 cm⁻¹; (C=O): 1630 cm⁻¹; (C-N): 1353 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : δ_{ppm} = 0,83 (t, 6H); 1,26 (m, 16H); 1,55 (m, 4H); 2,04 (m, 4H); 3,25 (m, 4H); 7,78 (d, 1H); 7,80 (d, 1H); 8,73 (d, 2H); 8,78 (t, 2H); 8,81 (d, 2H).

2.2.8 *N,N'*-dibenzil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (**L₆**)

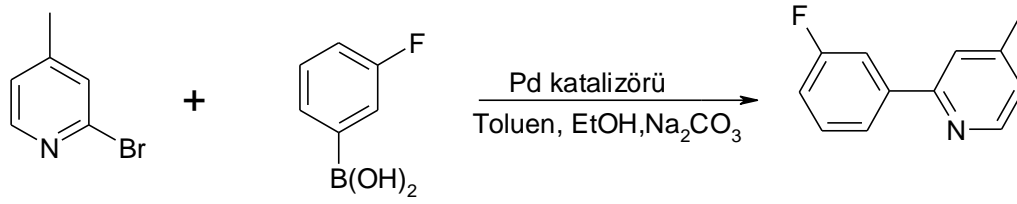
Verim: %72 (50,2 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3276 cm^{-1} ; (Ar-H): 3053 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2912 cm^{-1} ; (C=O): 1640 cm^{-1} ; (C-N): 1354 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) : δ_{ppm} = 4,51 (b, 4H); 7,27 (m, 10H); 7,87 (d, 2H); 8,81 (t, 2H); 8,84 (d, 2H); 9,40 (t, 2H).

2.2.9 *N,N'*-di(2-fenil-etil)-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit sentezi (**L₇**)

Verim: % 85 (63,5 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3295 cm^{-1} ; (Ar-H): 3030-3053 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2937 cm^{-1} ; (C=O): 1635 cm^{-1} ; (C-N): 1353 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) : δ_{ppm} = 2,87 (t, 4H); 3,52 (q, 4H); 7,26 (m, 10H); 7,81 (d, 2H); 8,75 (t, 2H); 8,84 (d, 2H); 9,03 (t, 2H).

2.2.10 2-(3-florofenil)-4-metilpiridin sentezi (**L_n**)

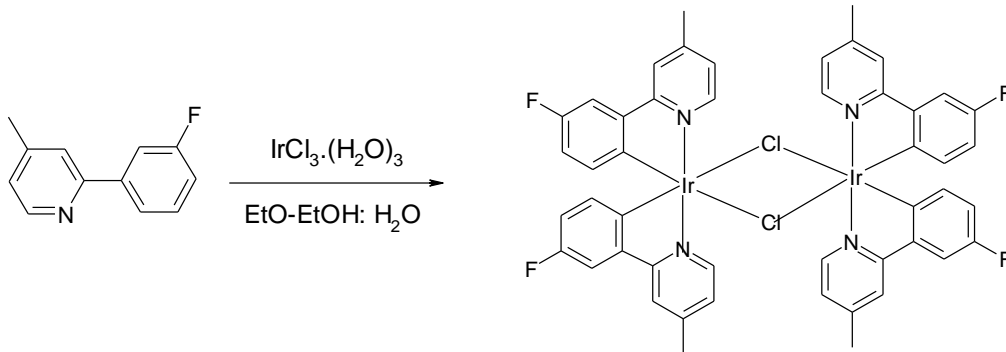
Argon atmosferi altında Pd katalizörü (56,144 mg, 0,04858 mmol), 2-bromo-4-metilpiridin (245,833 mg , 1,429 mmol) ve 3-florofenil boranik asit (200 mg , 1.429 mmol) sırasıyla bir balona eklendi. Daha sonra sırasıyla toluen (12 ml), etanol (6 ml) ve Na_2CO_3 (12 ml) eklendi ve reaksiyon sıcaklığı 80 $^{\circ}\text{C}$ 'ye getirildi 5 gün boyunca inert ortamda reflaks edildi. Reaksiyon bittikten sonra karışım ayırma hunisine alınarak etil asetat ile ekstraksiyon yapıldı. Ayrılan organik fazdaki suyu uzaklaştırmak için MgSO_4 eklendi ve karışım süzüldü. Daha sonra çözücü evaporatör'de uçuruldu ve ham ürün kolon ile sağılandı. Verim: % 61 (163,6 mg).



Şekil 2-3: : 2-(3-florofenil)-4-metilpiridin sentezine ait reaksiyon

2.2.11 [Ir(C^N)₂-μ-Cl₂] Sentezi

104,169 mg (0,3489 mmol) IrCl₃.3H₂O ve 163,3 mg (0,8722 mmol) 3F-4Me-ppy alınarak bir balona konuldu. Daha sonra üzerine etoksietanol (4,5 ml) ve su (1,5 ml) karışımı ilave edildi. 1 gece boyunca inert ortamda 110 °C'de riflaks edildi. Reaksiyon sonunda dietil eter ile çöktürüldü ve süzüldü. Verim: % 40 (166,1 mg).



Şekil 2-4: [Ir(C^N)₂-μ-Cl₂] sentezine ait reaksiyon

2.2.12 [Ir(L_n)₂(L₁)] sentezi (1)

25 mg (0,0766 mmol) *N,N'*-dipropil-2,2'-bipiridin-4,4'-dikarboksiamit ve 38,477 mg (0,0319 mmol) iridyum dimer 2:1 oranında dcm ile MeOH içerisinde 1 gece inert ortamda riflaks edildi. Reaksiyon sonunda dcm ve MeOH'un fazlası uçuruldu ve eterle ile çöktürüldü. Verim: %75 (50,5 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3221 cm⁻¹; (Ar-H): 3052 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2872-2962 cm⁻¹; (C=O): 1654 cm⁻¹. ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} = 0,98 (t, 6H); 1,81 (m, 4H); 2,49 (d, 3H); 2,53

(d, 3H); 3,53 (m, 4H); 6,17 (m, 1H); 6,60 (t, 1H); 6,73 (m, 2H); 6,80 (m, 1H); 7,07 (m, 1H); 7,17 (q, 1H); 7,25 (m, 2H); 7,41 (t, 1H); 7,58 (d, 1H); 7,67 (d, 1H); 7,98 (m, 2H); 8,10 (m, 2H); 9,59 (b, 2H); 10,58 (d, 2H).

1-7 kompleksleri sırasıyla L₁-L₇ ligandları kullanılarak 1 kompleksinin sentezi için kullanılan reaksiyon prosedürüne göre sentezlendi.

2.2.13 [Ir(L_n)₂(L₂)] sentezi (2)

Verim: % 74 (48,0 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3229 cm⁻¹; (Ar-H): 3059 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2870-2959 cm⁻¹; (C=O): 1655 cm⁻¹. ¹H-NMR(400 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} = 0,94 (t, 6H); 1,43 (m, 4H); 1,77 (m, 4H); 2,49 (d, 6H); 3,55 (m, 4H); 6,17 (m, 1H); 6,59 (m, 1H); 6,73 (m, 2H); 6,82 (m, 1H); 7,08 (m, 1H); 7,21 (m, 2H); 7,39 (t, 1H); 7,41 (q, 1H); 7,58 (m, 1H); 7,66 (d, 1H); 7,93 (t, 2H); 8,11 (m, 2H); 9,60 (b, 2H); 10,59 (d, 2H).

2.2.14 [Ir(L_n)₂(L₃)] sentezi (3)

Verim: % 89 (9,1 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3211 cm⁻¹; (Ar-H): 3059 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2870-2953 cm⁻¹; (C=O): 1660 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} = 0,88 (t, 6H); 1,37 (s, 8H); 1,79 (t, 4H); 2,49 (d, 3H); 3,54 (d, 3H); 3,55 (q, 4H); 6,16 (m, 1H); 6,59 (t, 1H); 6,73 (m, 2H); 6,81 (m, 1H); 7,08 (m, 1H); 7,17 (q, 1H); 7,24 (m, 2H); 7,41 (m, 1H); 7,58 (d, 1H); 7,67 (d, 1H); 7,97 (m, 2H); 8,09 (m, 2H); 9,63 (b, 2H); 10,57 (d, 2H).

2.2.15 [Ir(L_n)₂(L₄)] sentezi (4)

Verim: % 86 (9,0 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3225 cm⁻¹; (Ar-H): 3055 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2856-2927 cm⁻¹; (C=O): 1653 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) : δ_{ppm} = 0,86 (t, 6H); 1,30 (m, 8H); 1,78 (m, 4H); 2,48 (d, 3H); 3,53 (d, 3H); 3,55 (m,4H); 6,16 (m, 1H); 6,59 (t, 1H); 6,72 (m, 2H); 6,80 (m, 1H); 7,07 (m, 1H); 7,18

(q, 1H); 7,24 (m, 2H); 7,41 (t, 1H); 7,58 (d, 1H); 7,67 (d, 1H); 7,98 (m, 2H); 8,09 (m, 2H); 9,60 (b, 2H); 10,57 (d, 2H).

2.2.16 [Ir(L_n)₂(L₅)] sentezi (5)

Verim: %56 (12,1 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3225 cm⁻¹; (Ar-H): 3055 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2856-2927 cm⁻¹; (C=O): 1653 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} = 0,85 (t, 6H); 1,33 (m, 20H); 1,78 (m, 4H); 2,48 (d, 3H); 3,53 (d, 3H); 3,54 (q, 4H); 6,16 (m, 1H); 6,59 (m, 1H); 6,72 (m, 2H); 6,80 (m, 1H); 7,07 (m, 1H); 7,17 (m, 1H); 7,26 (m, 2H); 7,41 (m, 1H); 7,58 (d, 1H); 7,66 (d, 1H); 7,96 (m, 2H); 8,09 (t, 2H); 9,61 (b, 2H); 10,59 (d, 2H).

2.2.17 [Ir(L_n)₂(L₆)] sentezi (6)

Verim: %94 (16,9 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3229 cm⁻¹; (Ar-H): 3060 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2927 cm⁻¹; (C=O): 1661 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} = 2,51 (d, 6H); 4,72 (d, 4H); 6,16 (m, 1H); 6,59 (m, 1H); 6,72 (m, 2H); 6,78 (m, 1H); 7,06 (m, 1H); 7,14 (m, 1H); 7,21 (m, 3H); 7,31 (t, 4H); 7,38 (m, 2H); 7,56 (s, 2H); 7,58 (s, 2H); 7,66 (d, 2H); 7,96 (m, 2H); 8,07 (m, 2H); 10,24 (b, 2H); 10,62 (d, 2H).

2.2.18 [Ir(L_n)₂(L₇)] sentezi (7)

Verim: %52 (22,9 mg) FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3230 cm⁻¹; (Ar-H): 3058 cm⁻¹; (Alifatik C-H): 2861-2928 cm⁻¹; (C=O): 1662 cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ_{ppm} = 2,52 (d, 6H); 3,15 (t, 2H); 3,82 (q, 2H); 6,17 (m, 1H); 6,60 (m, 1H); 6,73 (m, 2H); 6,80 (m, 1H); 7,08 (m, 1H); 7,17 (m, 2H); 7,19 (d, 1H); 7,25 (d, 1H); 7,29 (m, 4H); 7,35 (d, 2H); 7,37 (d, 2H); 7,39 (q, 1H); 7,42 (q, 1H); 7,58 (d, 1H); 7,68 (d, 1H); 7,99 (m, 2H); 8,09 (m, 2H); 9,76 (b, 2H); 10,58 (d, 2H).

3. SONUÇ VE ÖNERİLER

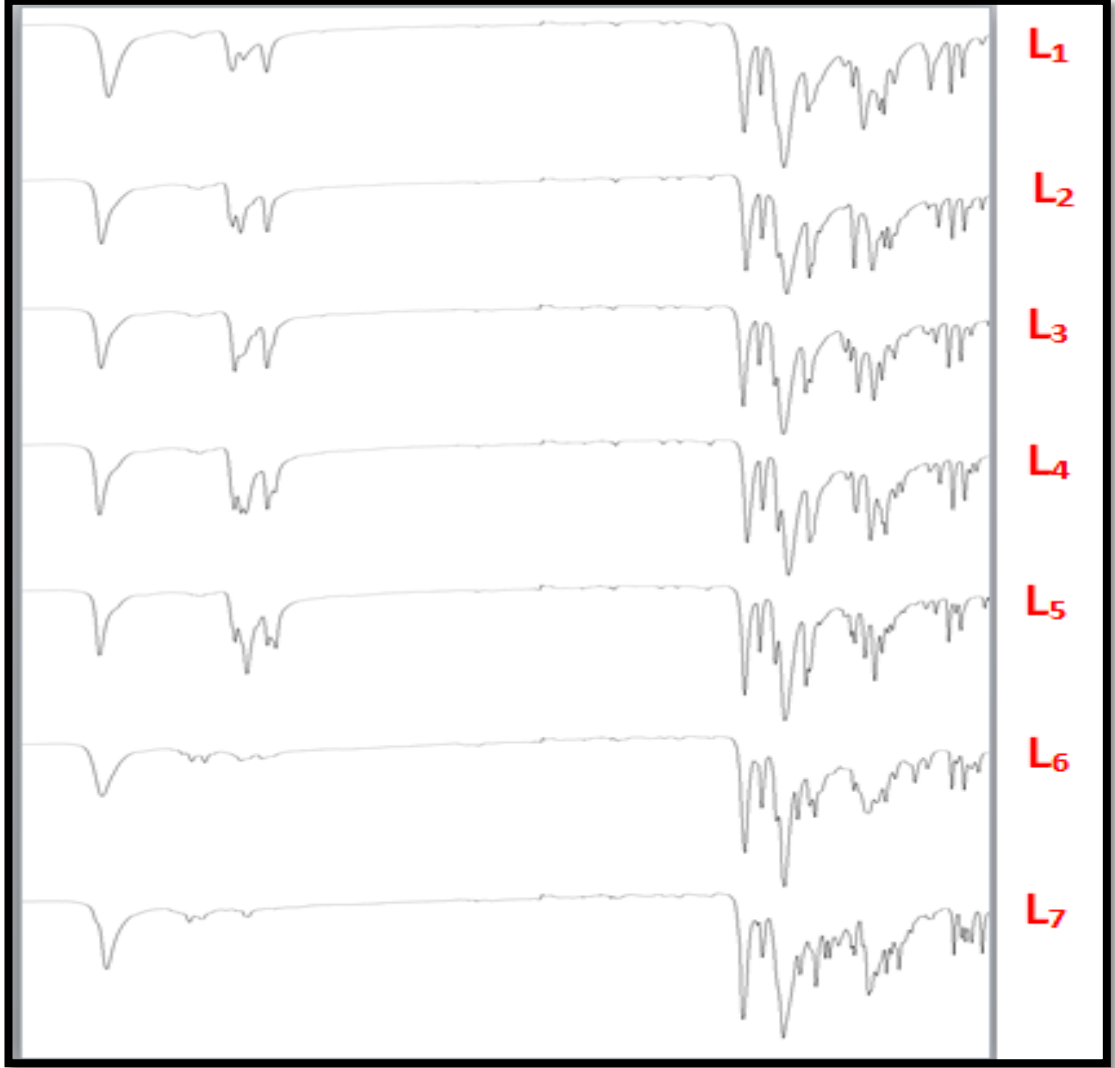
3.1 NMR ve FTIR Sonuçları

Bu çalışmada bipiridin ve 2-fenil piridin ligandlarını içeren yedi farklı Ir(III) komplekslerinin sentezlendi. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin yapısal karakterizasyonu ¹H-NMR ve FT-ATR teknikleri kullanılarak yapılmıştır.

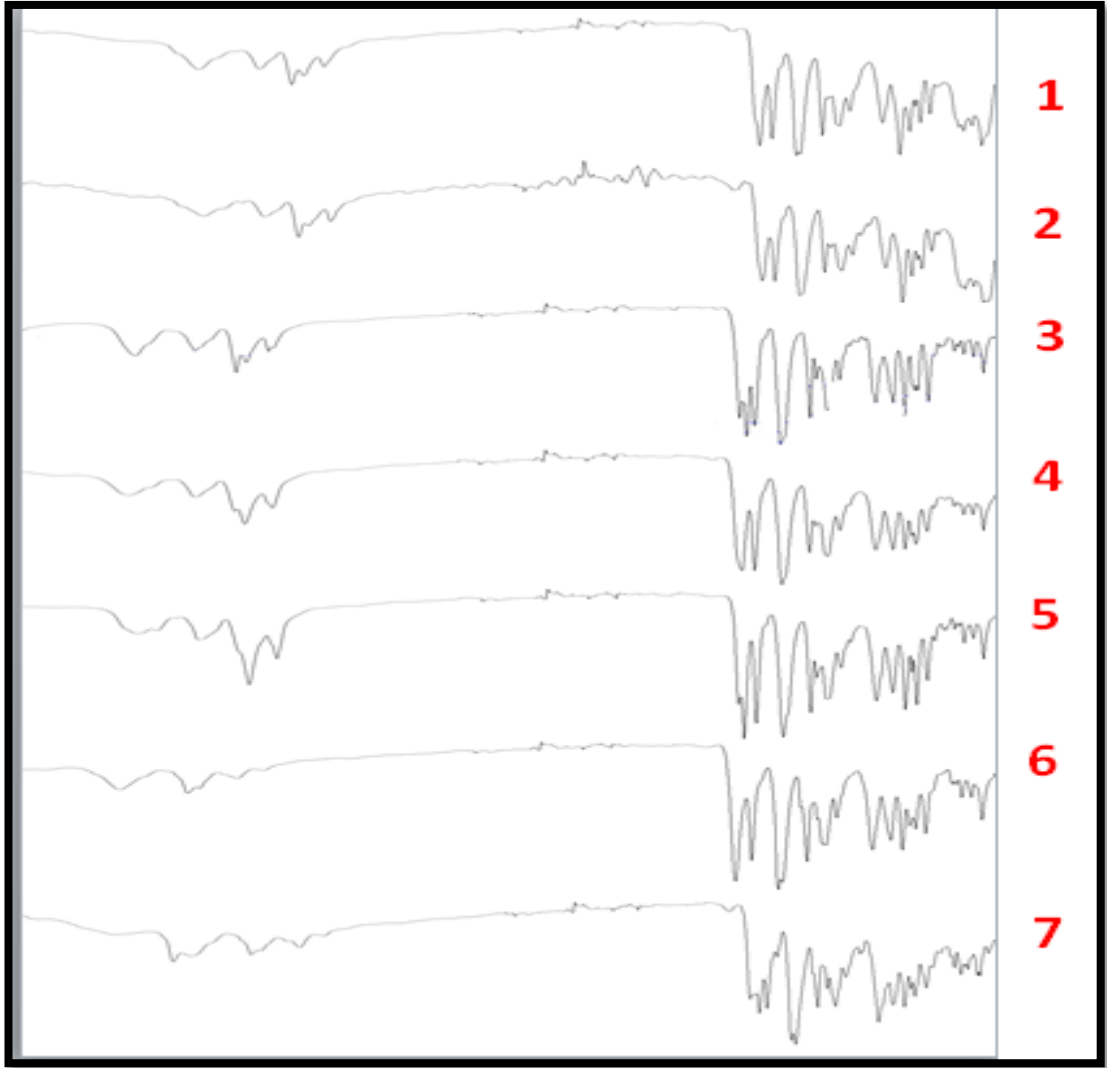
L₁-L₇ ligandlara ait FT-ATR spektrumunda, 3276-3305 cm⁻¹ dolaylarında –NH gerilme titreşimlerinden, 3045-3053 cm⁻¹ dolaylarında aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimlerinden, 2951-2958 cm⁻¹ dolaylarında alifatik C-H gerilme titreşimlerinden, 1630-1640 cm⁻¹ civarında karbonil grupları (C=O) ve 1353-1374 cm⁻¹ civarında ise C-N gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bandlar gözlenmektedir. 1-7 komplekslere ait FT-ATR spektrumunda, 3211-3230 cm⁻¹ dolaylarında –NH gerilme titreşimlerinden, 3052-3059 cm⁻¹ dolaylarında aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimlerinden, 2856-2962 cm⁻¹ dolaylarında alifatik C-H gerilme titreşimlerinden ve 1651-1662 cm⁻¹ dolaylarında ise karbonil grupları (C=O) gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bandlar gözlenmektedir.

L₁-L₅ ligandlarının DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde, δ= 0,85-0,89 ppm arasında metil gruplarına ait pikler, δ= 1,28-1,57 ppm arasında –CH₂ gruplarına ait pikler, δ=3,25-3,28 ppm civarında –NH grubuna bağlı –CH₂ gruplarına ait pikler, δ=7,81-8,85 ppm arasında ise bipiridin halkasındaki 6 tane protona ait 3 pik ve δ=8,89-9,00 ppm dolaylarında ise –NH protonlarına ait pikler görülmektedir. L₆ ligandın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spekturumu incelendiğinde δ=4,51 ppm'de fenil ve –NH gurubuna bağlı –CH₂ bağlı pikler, δ=7,30 ppm'de fenil halkasındaki 10 tane protona ait pik, δ=7,87-8,84 pm aralığında ise bipiridin halkasındaki 6 tane aromatik protonlarına ait 4 pik ve δ=9,40 ppm'de ise –NH protonlarına ait pikler görülmektedir. L₇ ligandın DMSO-d₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, δ=2,88 ppm'de fenil halkasına bağlı –CH₂ gruplarına ait pikler, δ=3,52 ppm'de –NH grubuna bağlı –CH₂ gruplarına ait pikler, δ=7,17-7,31 ppm aralığında ise fenil halkasındaki 10 tane aromatik halka protonlara

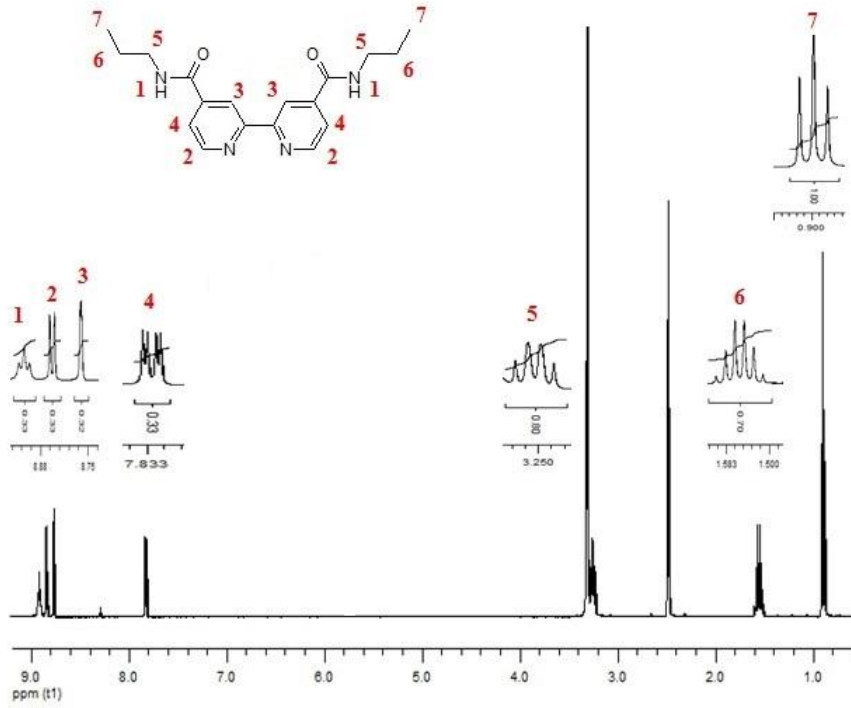
ait pik, $\delta=8,79-8,85$ ppm aralığında ise bipyridin halkasındaki 6 tane aromatik protonlara ve $\delta=9,03$ ppm'de ise -NH protonlarına ait pikler görülmektedir. 1-5 komplekslerinin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde, alifatik bölgedeki $\delta= 0,85-3,55$ ppm arasında görülen pikler ise yapıdaki alifatik protonların varlığını kanıtlamakta, $\delta= 10,57-10,5$ ppm arasında aromatik halkadaki 2 protona ait pikler, $\delta= 9,59-9,63$ ppm arasında -NH protonlarına ait pikler ve $\delta= 6,16-8,11$ ppm arasında ise aromatik halkadaki 16 protona ait pikler görülmektedir. 6 kompleksinin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, alifatik bölgedeki $\delta=2,51-4,72$ ppm arasında görülen pikler ise alifatik bölgedeki protonların varlığını kanıtlamakta, $\delta= 10,62$ ppm'de aromatik halkadaki 2 protona ait pikler, $\delta= 10,24$ ppm'de -NH protonlarına ait pikler, $\delta= 8,07-6,16$ ppm arasında ise aromatik halkadaki 28 protona ait pikler görülmektedir. 7 kompleksinin CDCl_3 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde, alifatik bölgedeki $\delta= 2,52-3,82$ ppm arasında görülen pikler ise yapıdaki alifatik protonların varlığını kanıtlamakta, $\delta= 10,58$ ppm'de aromatik halkadaki 2 protona ait pikler, $\delta= 9,76$ ppm'de -NH protonlarına ait pikler, $\delta= 8,09-6,17$ ppm arasında ise aromatik halkadaki 28 protona ait pikler görülmektedir.



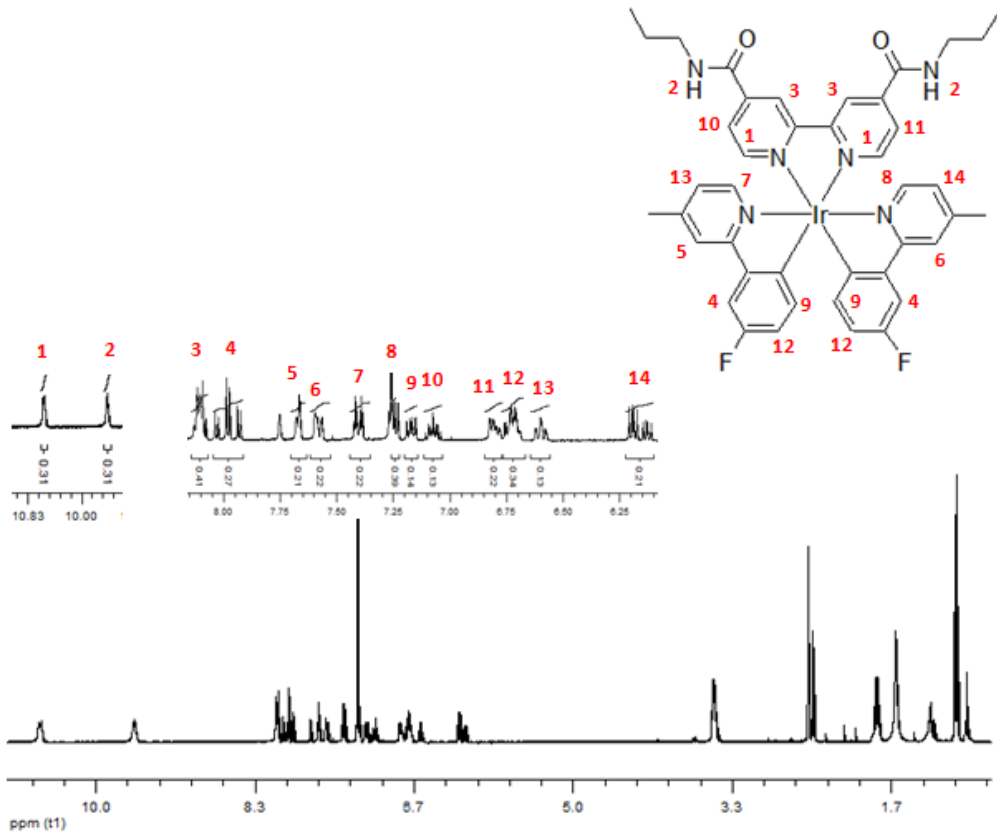
Şekil 3-5: Sentezlenen L₁-L₇ ligandlarına ait FT-ATR spektrumları



Şekil 3-6: Sentezlenen 1-7 iridyum komplekslerine ait FT-ATR spektrumları



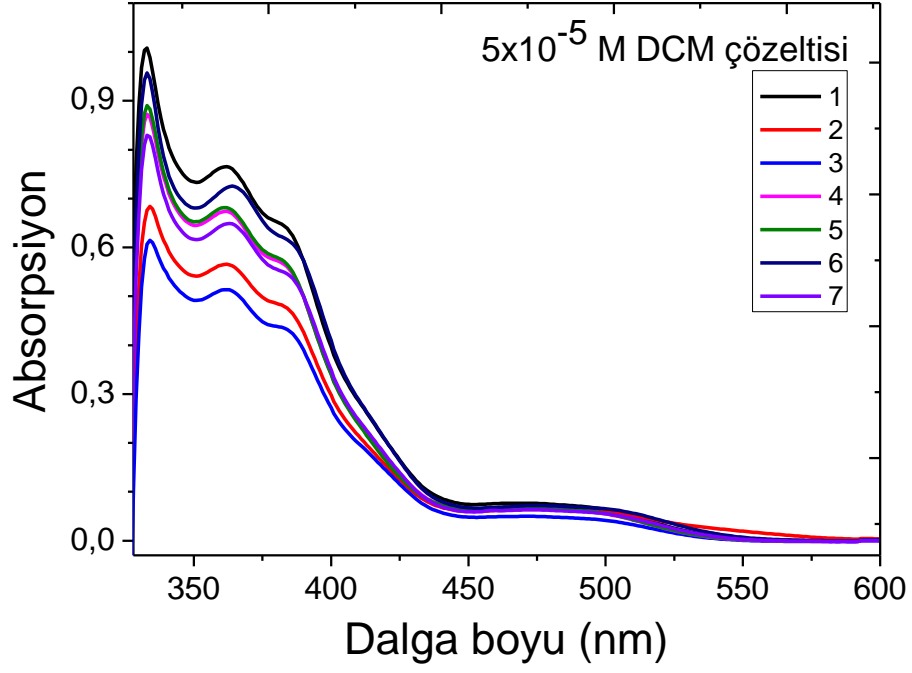
Şekil 3-7: L₁ ligandına ait ¹H-NMR(DMSO-d₆) spektrumu



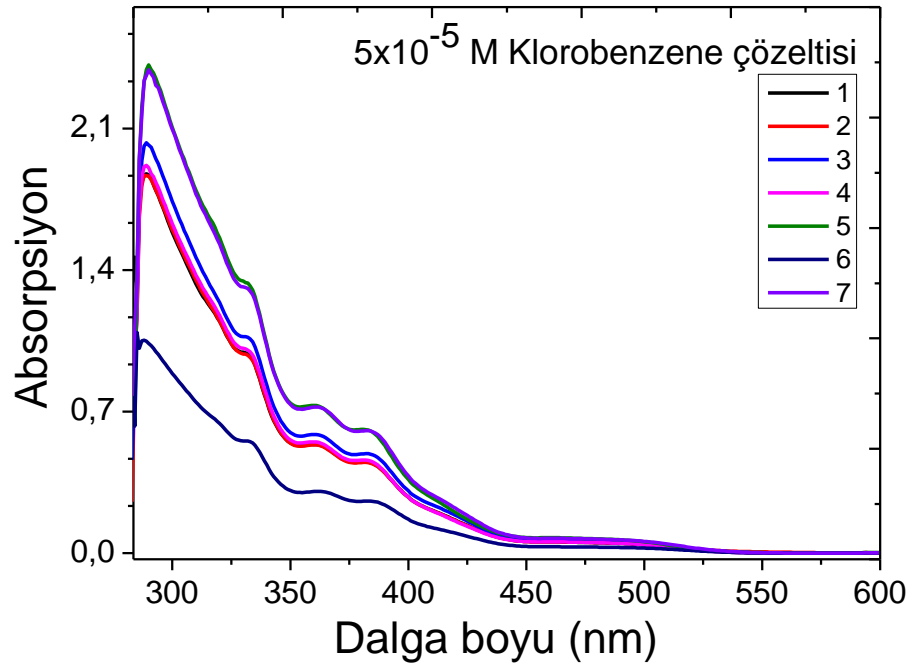
Şekil 3-8: 1 kompleksine ait ¹H-NMR(CDCl₃) spektrumu

3.2 Absorpsiyon ve Emisyon Çalışmaları

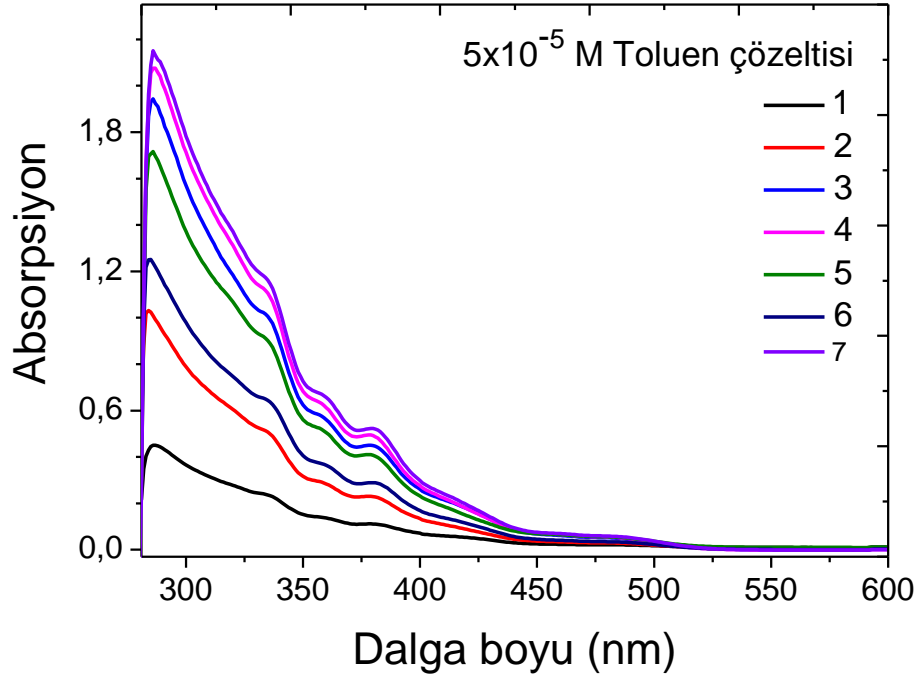
a)



b)

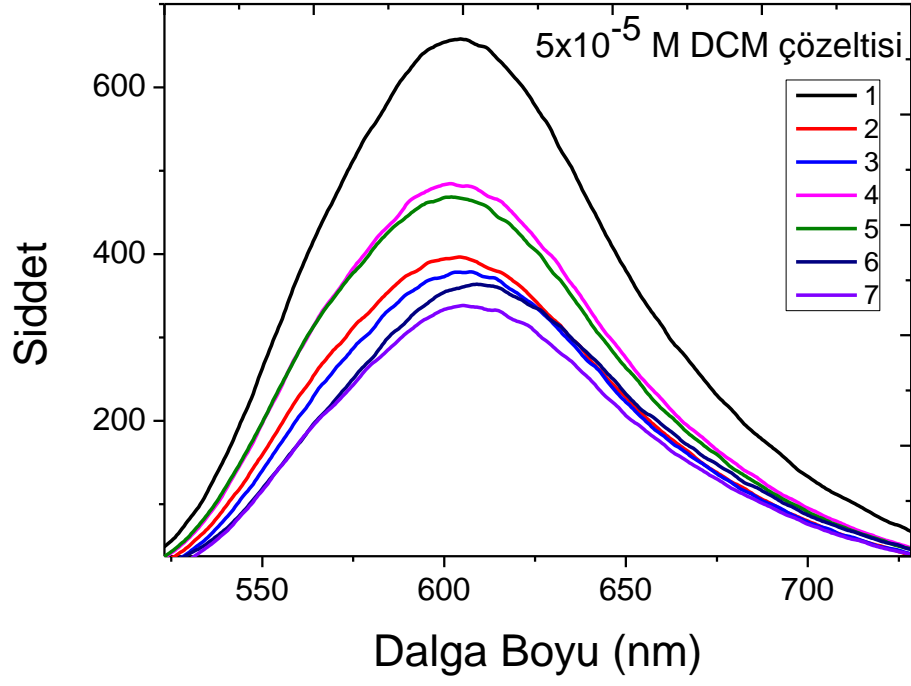


c)

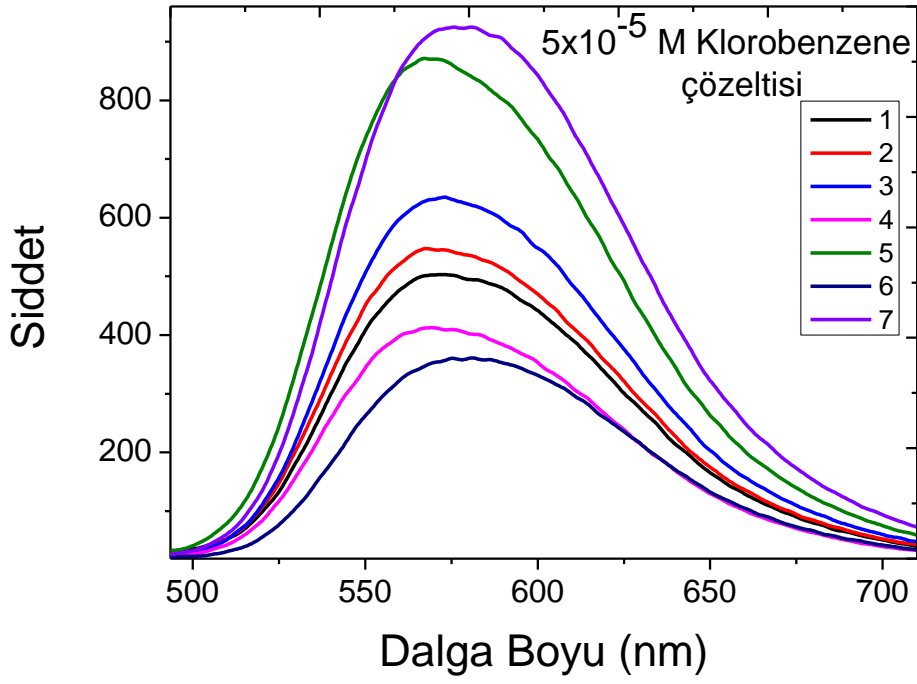


Şekil 3-9: 1-7 komplekslerinin a) diklorometan b) klorobenzen c) toluen çözeltileri içerisindeki absorpsiyon spektrumları

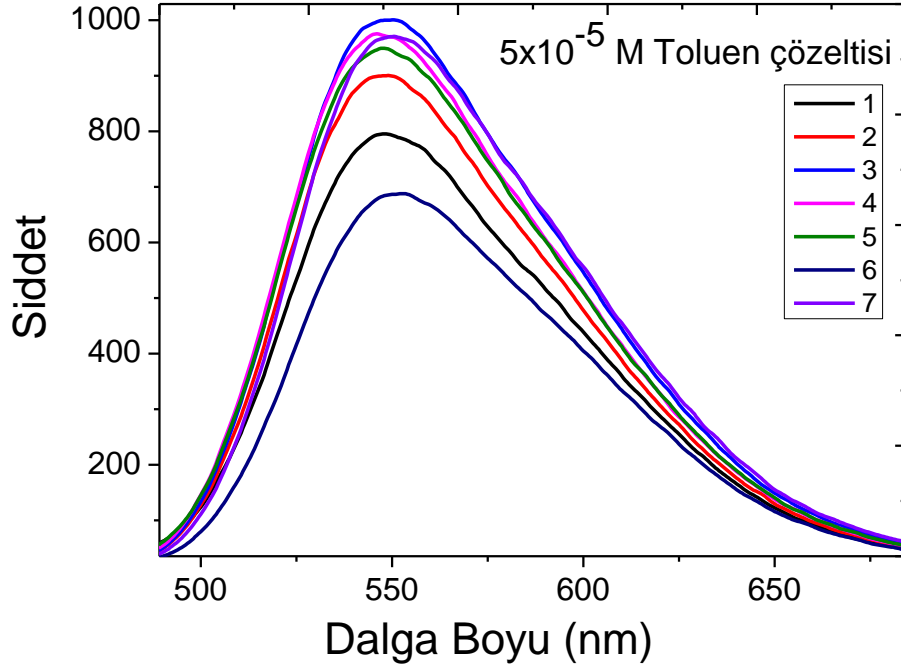
a)



b)



c)



Şekil 3-10: 1-7 komplekslerinin a) diklorometan b) klorobenzen c) toluen çözeltileri içerisinde alınan emisyon spektrumları

Absorpsiyon ve emisyon çalışmalarında çözgen olarak diklorometan, klorobenzen ve toluen kullanılmıştır. 1-7 komplekslerinin DCM içerisinde alınan absorpsiyon spektrumunu incelendiğinde (şekil 3-21) 333 nm, 362 nm, 383-386 nm ve 478-489 nm arasında 4 esas absorpsiyon bandları gözlenmektedir. 333 nm'deki bandlar ligand merkezli $\pi \rightarrow \pi^*$ yük transfer geçişlerinden, 362 nm ve 383-386 nm arasındaki bandlar spin izinli metalden liganda yük transfer geçişi (¹MLCT), 478-489 nm'deki bandlar ise spin yasaklı metalden liganda yük transfer geçişinden (³MLCT) kaynaklanmaktadır. 1-5 komplekslerinin maksimum absorpsiyon dalga boyları incelendiğinde benzer özellik gösterdiği görülmektedir. 6-7 komplekslerinde ise konjugasyon artışından dolayı 1-5 komplekslerine göre maksimum absorpsiyon dalga boylarının daha düşük enerjili bölgeye kaydığı görülmektedir.

6-7 komplekslerinde yan gruplarında fenil halkası içeren bpy ligandlarının daha donör özellik göstererek LUMO (en düşük boş molekül orbital) enerji seviyesinin düşmesine neden olmuştur. LUMO seviyesinin düşüşü ile MLCT geçişleri daha düşük enerjilerde gerçekleşmektedir. 6-7 kompleksleri en yüksek konjugasyona sahip olmalarından dolayı en yüksek absorpsiyon göstermektedir. 1-7 komplekslerinin dcm, toluen ve klorobenzen çözeltileri içinde alınan emisyon spektrumları (şekil 3-22) incelendiğinde 548-610 nm arasında absorpsiyon yaptığı görülmektedir. 6-7 komplekslerinin konjugasyon artışından dolayı 1-5 komplekslerine göre maksimum emisyon dalga boyunda artış gözlenmiştir. Çözgen polaritesinin toluen, klorobenzen ve dcm'da sırasıyla artmasından dolayı maksimum emisyon dalga boyunda ve absorpsiyon dalga boyunda batachromik etki (kırmızıya kayma) gözlenir.

Tablo 3-1: 1-7 komplekslerinin değişik çözeltiler içerisinde alınan absorpsiyon verileri

Absorpsiyon λ_{max} (nm) ($\epsilon/10^4 M^{-1}.cm^{-1}$)

Kompleks	Toluen		Klorobenzen		Diklorometan	
	$\pi \rightarrow \pi^*$	d $\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	d $\pi \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$	d $\pi \rightarrow \pi^*$
1	286(0,91)	335(0,48), 358(0,28) 381(0,25), 480(0,04)	289(3,73)	332(1,98) 360(1,09) 383(0,90), 473(0,11)	333(2,02)	362(1,53), 384(1,27) 481(0,15)
2	283(2,01)	337(1,01), 357(0,59) 381(0,45), 485(0,06)	289(3,73)	332(1,97), 361(1,08) 385(0,82), 474(0,11)	334(1,37)	362(1,14), 386(0,94) 489(0,12)
3	285(3,89)	334(2,04), 358(1,18) 381(0,91), 481(0,10)	289(4,05)	333(2,15), 361(1,17) 385(0,98), 477(0,11)	334(1,22)	362(1,04), 386(0,84) 480(0,10)
4	286(4,10)	335(2,26), 359(1,28) 380(1,00), 479(0,16)	289(3,82)	333(2,00), 361(1,10) 385(0,91), 476(0,10)	333(1,22)	362(1,03), 384(0,8) 478 (0,13)
5	285(3,43)	335(1,83), 358(1,03) 381(0,84), 480(0,11)	289(4,81)	332(2,68), 360(1,46) 385(1,22), 477(0,14)	333(1,78)	362(1,35), 383(1,14) 478(0,13)
6	284(2,50)	335(1,30), 358(0,76) 381(0,58), 482(0,07)	288(2,11)	330(1,10), 363(0,63) 387(0,53), 478(0,06)	333(1,9)	363(1,4), 385(1,22), 485(0,13)
7	286(4,29)	335(2,37), 359(1,35) 381(1,05), 479(0,11)	290(4,77)	333(2,61), 362(1,45) 386(1,21), 482(0,13)	333(1,65)	363(1,30), 385(1,0) 483(0,11)

Tablo 3-2: 1-7 komplekslerinin değişik çözeltiler içerisinde alınan emisyon verileri

Emisyon λ_{em} (nm)

Kompleks	Toluen	Klorobenzen	Diklorometan
1	548	575	604
2	548	574	603
3	548	574	604
4	548	572	602
5	548	570	603
6	552	583	610
7	550	580	608

4. KAYNAKLAR

Adachi, C., Baldo, M. A., Forrest, S. R., Thompson, M. E., “High-Efficiency Organic Electrophosphorescent Devices With Tris(2-Phenylpyridine)Iridium Doped Into Electron-Transporting Materials” *Appl. Phys. Lett.* 77, 904-906(2000).

Adachi, C., Baldo, M. A., Thompson, M. E., Forrest, S. R., “Nearly 100% Internal Phosphorescence Efficiency In An Organic Light-Emitting Device” *J. Appl. Phys.*, 90, 5048-5051(2001).

Bolink, H. J., Cappelli, L., Coronado, E., Parham, A., Stössel, P., “Green Light-Emitting Solid-State Electrochemical Cell Obtained From A Homoleptic Iridium(III) Complex Containing Ionically Charged Ligands” *Chem. Mater.*, 18, 2778-2780(2006).

Bolink, H. J., Coronado, E., Santamaria, S. G., Sessolo, M., Evans, N., Klein, C., Baranoff, E., Kalyanasundaram, K., Gratzel, M., Nazeeruddin, M. K., *Chem. Commun.*, 3276-3278(2007).

Cao, Y., Parker, I. D., Yu, G., Zhang, C., Heeger, A. J., “Improved Quantum Efficiency For Electroluminescence In Semiconducting Polymers” *Nature*, 397, 414-417(1999).

Chang, C.-J., Yang, C.-H., Chen, K., Chi, Y., Shu, C.-F., Ho, M.-L., Yeh, Y.-S., Chou, P.-T., *Dalton Trans.*, 1881-1890(2007).

Chou, T., Chi, P.-T., “Phosphorescent Dyes for Organic Light-Emitting Diodes”. *Chem. Eur. J.*, 13, 380-395(2007).

Dedeian, K., Shi, J., Shepherd, N., Forsythe, E., Morton, D. C., *Inorg. Chem.*, 44, 4445-4447(2005).

Dixon, I. M., Collin, J.-P., Sauvage, J.-P., Flamigni, L., Encinas, S., Barigeletti, F., “A Family Of Luminescent Coordination Compounds: Iridium(III) Polyimine Complexes” *Chem. Soc. Rev.*, 29, 385-391(2000).

Fischer, L. H., Stich, M. I. J., Wolfbeis, O. S., Tian, N., E. Holder, Schaeferling, M., ‘‘Red- and Green-Emitting Iridium(III) Complexes for a Dual Barometric and Temperature-Sensitive Paint’’ *Chem. Eur. J.*, 15, 10857-10863(2009).

Flamigni, L., Barbieri, A., Sabatini, C., Ventura, B., Barigelleti, F., ‘‘Photochemistry And Photophysics Of Coordination Compounds: Iridium’’ *Top. Curr. Chem.*, 281, 143-203(2007).

Goushi, K., Kwong, R., Brown, J. J., H. Sasabe and C. Adachi, ‘‘Triplet Exciton Confinement and Unconfinement by Adjacent Hole-transport Layers’’. *J. Appl. Phys.*, 95, 7798-7802(2004).

Holder, E., Langeveld, B.M.W.; Schubert, U.S. ‘‘New Trends in the Use of Transition Metal- Ligand Complexes for Applications in Electroluminescent’’ Devices. *Adv. Mater.*, 17, 1109-1121(2005).

Ionkin, A. S., Marshall, W.J., Fish B. M., ‘‘Synthesis and Structural Characterization of a Series of Novel Polyaromatic Ligands Containing Pyrene and Related Biscyclometalated Iridium(III) Complexes’’ *Organometallics*, 25, 1461-1471(2006).

Ionkin, A.S., Marshall, W. J., Roe, D.C.; Wang, Y., ‘‘Synthesis, Structural Characterization and the First Electroluminescent Properties of Tris- and Biscycloiridiated Complexes of Sterically Hindered Electron-poor 2-(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)-4-trifluoromethylpyridine’’. *Dalton Trans.*, 30, 2468-2478(2006).

Jeffrey Hay, P., ‘‘Theoretical Studies of the Ground and Excited Electronic States in Cyclometalated Phenylpyridine Ir(III) Complexes Using Density Functional Theory’’ *J. Phys. Chem. A.*, 106, 1634-1641(2002).

Jiang, C., Yang, W., Peng, J., Xiao, S., Cao, Y., ‘‘High-Efficiency, Saturated Red-Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes Based on Conjugated and Non-Conjugated Polymers Doped with an Ir Complex’’ *Adv. Mater.*, 16, 537-542(2004).

Kalyuzhny, G., Buda, M., McNeill, J., Barbara, P., Bard, A. J., “Article Stability of Thin-Film Solid-State Electroluminescent Devices Based on Tris(2,2′-bipyridine)ruthenium(II) Complexes” *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 6272-6283(2003).

Kappaun, S., Eder, S., Sax, S., Mereiter, K., List, E. J. W., Slugovc, C., “Organoiridium Quinolinolate Complexes: Synthesis, Structures, Thermal Stabilities and Photophysical Properties”. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4207-4215(2007).

Kappaun, S., Sax, S., Eder, S., Möller, K. C., Waich, K., Niedermair, F.; Saf, R., Mereiter, K., Jacob, J., Müllen, K., List, E. J. W., Slugovc, C., “8-Quinolinolates as Ligands for Luminescent Cyclometalated Iridium Complexes”. *Chem. Mater.*, 19, 1209-1211(2007).

Kawamura, Y., Goushi, K., Brooks, J., Brown, J. J., Sasabe, H., Adachi, C., “Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials” *Appl. Phys. Lett.*, 86, 071104(2005).

King, K.A., Spellane, P.J., Watts, R.J., ‘Excited-state Properties of a Triply Ortho-metalated iridium(III) Complex’ *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1431-1432(1985).

Kwon, T. H., Cho, H. S., Kim, M. K., Kim, J. W., Chung, Y. K, Hong, J. I., “Color Tuning of Cyclometalated Iridium Complexes through Modification of Phenylpyrazole Derivatives and Ancillary Ligand Based on ab Initio Calculations” *Organometallics*, 24, 1578-1585(2005).

Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, F., Lee, H.-E., Adachi, C., Burrows, P. E., Forrest, S. R., Thompson, M. E., “Highly Phosphorescent Bis-Cyclometalated Iridium Complexes: Synthesis, Photophysical Characterization, And Use In Organic Light Emitting Diodes” *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 4304-4312(2001).

Lamansky, S., Djurovich, P., Murphy, D., Abdel-Razzaq, Kwong, R., Tysba, I., Bortz, M., Mui, B., Bau, R., Thompson, M. E., “Synthesis and Characterization of Phosphorescent Cyclometalated Iridium Complexes” *Inorg. Chem.*, 40,1704-1711(2001).

Li, J., Djurovich, P. I., Alleyne, B. D., Tsyba, I., Ho, N., Bau, R., Thompson, M. E., “Synthesis And Characterization Of Cyclometalated Ir(III) Complexes With Pyrazolyl Ancillary Ligands” *Polyhedron*, 23, 419-428(2004).

Lo, K. K.-W., Hui W.-K, Chung, C.-K, Tsang, K. H.-K., Lee, T. K.-M., Li, C.-K., Lau, J. S.-Y., Ng, D. C.-M., “Luminescent Transition Metal Complex Biotin Conjugates” *Coord. Chem. Rev.*, 250, 1724-1736(2006).

Lo, K. K.-W., Hui W.-K, Chung, C.-K, Tsang, K. H.-K., Ng, D. C.-M., Zhu, N., Cheung, K.-C., “Biological Labelling Reagents And Probes Derived From Luminescent Transition Metal Polypyridine Complexes” *Coord. Chem. Rev.*, 249, 1434-1450(2005).

Lo, K. K.-W., Tsang, K. H.-K., Sze, K.-S., Chung, C.-K., Lee, T. K.-M., Zhang, K. Y., Hui W.-K, Lau, J. S.-Y., “Non-Covalent Binding Of Luminescent Transition Metal Polypyridine Complexes To Avidin, Indole-Binding Proteins And Estrogen Receptors” *Coord. Chem. Rev.*, 251, 2292-2310(2007).

Lo, S. C., Shipley, C. P., Bera, R. N., Harding, E., Cowley, A. R., Burn, P. L., Samuel, I. D. W., *Chem. Mater.*, 18, 5119-5123(2006).

Lowry, M.S., Bernhard, S., “Synthetically Tailored Excited States: Phosphorescent, Cyclometalated Iridium(III) Complexes and Their Applications”. *Chem. Eur. J.*, 12, 7970-7977(2006).

Mak, C. S. K., Hayer, A., Pascu, S. I., Watkins, S. E., Holmes, A. B., Kçhler, A., Friend, R. H., “Blue-To-Green Electrophosphorescence Of Iridium-Base Cyclometallated Materials” *Chem. Commun.*, 1527-1547(2005).

Malliaras, G., Bernhard, S., “Single-Layer Electroluminescent Devices and Photoinduced Hydrogen Production from an Ionic Iridium(III) Complex” *Chem. Mater.*, 17, 5712-5719(2005).

Mi, B. X., Wang, P. F., Gao, Z. Q., Lee C. S., Lee, S. T., Hong, H. L., Chen, X. M., Wong, M. S., Xia, P. F., Cheah, K. W., C. H. Chen, C. H., C. H. Hunag, C. H., “Strong Luminescent Iridium Complexes with C[∞]N=N Structure in Ligands and

Their Potential in Efficient and Thermally Stable Phosphorescent OLEDs” *Adv. Mater.*, 21, 339-343(2009).

Nazeeruddin, M. K., Humphry-Baker, R., Berner, D., Rivier, S., Zuppiroli, S., Graetzel, M., “Highly Phosphorescence Iridium Complexes and Their Application in Organic Light-Emitting Devices” *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 8790-8797(2003).

Obara, S., Itabashi, M., Tamaki, S., Tanabe, Y., Ishili, Y., Nozaki, K., Haga, M., “Highly Phosphorescent Iridium Complexes Containing Both Tridentate Bis(benzimidazolyl)-benzene or -pyridine and Bidentate Phenylpyridine: Synthesis, Photophysical Properties, and Theoretical Study of Ir-Bis(benzimidazolyl)benzene Complex” *Inorg. Chem.*, , 45, 8907–8921(2006)

Orselli, E., Kottas, G. S., Konradsson, A. E., Coppo, P., Frohlich, R., De Cola, L., Van Dijken, A., Buchel, M., Borner, “Blue-Emitting Iridium Complexes with Substituted 1,2,4-Triazole Ligands: Synthesis, Photophysics, and Devices” *Inorg. Chem.*, 46, 11082-11093(2007).

Paddle, B.M., *Biosensors and Bioelectronics*, 11, 1079-113(1996)

Pei, Q.B., Yu, G., Zhang, C., Yang, Y., Heeger, A.J., “Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells” *Science* 269, 1086-1088(1995).

Pope, M., Kallmann H. P., and Magnante P., *Electroluminescence in Organic Crystals*, *J. Chem. Phys.* 38, 2042-2059(1963).

Ragni, R., Plummer, E. A., Brunner, K., Hofstraat, J. W., Babudri, F., Farinola, G. M., Naso, F., De Cola, L., “Blue Emitting Iridium Complexes: Synthesis, Photophysics And Phosphorescent Devices” *J. Mater. Chem.* 16, 1161-1170(2006).

Reveco, P., Schmechl, R. H., Cherry, W. R., Fronczek, F. R., Selbin, J., “Cyclometalated complexes of ruthenium. 2. Spectral and electrochemical properties and x-ray structure of bis(2,2'-bipyridine)(4-nitro-2-(2-pyridyl)phenyl)ruthenium(II)” *Inorg. Chem.*, 24, 4078-4082(1985).

Roundhill, D. M., “Photochem. and Photophys. of Metal Complexes” Plenum Press, New York and London, 19, 1-128(1994).

Sajoto, T., Djurovich, P. I., Tamayo, A., Yousufuddin, M., Bau, R., Thompson, M. E., “Blue And Near-UV Phosphorescence From Iridium Complexes With Cyclometalated Pyrazolyl Or N-Heterocyclic Carbene Ligands” *Inorg. Chem.*, 44, 7992-8003(2005).

Santos, M. M., Galvão, J. C. C.; Silva, I. R.; Miranda, G. V.; Finger, F. L., “Enzymatic biodiesel synthesis – Key factors affecting efficiency of the process” *Dalton Trans.*, 34, 1185-1194(2010).

Slinker, J. D., Gorodetsky, A. A., Lowry, M.S; Wang, J., S. Parker, Rohl, R., Bernhar, S.; Malliaras, G. G., “Efficient Yellow Electroluminescence from a Single Layer of a Cyclometalated Iridium Complex”. *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 2763-2767(2004).

Slinker, J. D., Rivnay, J., Moskowitz, J.S., Parker, J.B., Bernhard, S., Abruna, H.D., Malliaras, G.G., “Electroluminescent Devices From Ionic Transition Metal Complexes” *Journal of Materials Chemistry* 17, 2976-2988(2007).

Tamayo, A. B., Alleyne, B. D., Djurovich, P. I., Lamansky, S., Tsyba, I., Ho, N. N., Bau, R., Thompson, M. E., “Synthesis and Characterization of Facial and Meridional Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes” *J. Am. Chem. Soc.* 125, 7377-7387(2003).

Tian, N., Aulin, Y. V., Lenkeit, D., Pelz, S., Mikhnenko, O. V., Blom, P. W. M., Loi, M. A., Holde, E., “Cyclometalated Red Iridium(III) Complexes Containing Carbazolyl-Acetylacetonate Ligands: Efficiency Enhancement In Polymer LED Devices” *Dalton Trans.*, 39, 8613-8615(2010).

Tian, N., Kanelidis, I., Thiessen, A., Hertel, D., Meerholz, K., Holder, E., “Phosphorescent Iridium(III) Complexes, Copolymers And Their Applications” *Macromol. Biosci.*, 9, 60-68(2009).

Tian, N., Lenkeit, D., Pelz, Fischer, L. H., Escudero, D., Schiewek, R., Klink, D., Schmitz, O. J., Gonzalez, L., Schaeferling, M., Holder, E., “Structure–

Property Relationship of Red- and Green-Emitting Iridium(III) Complexes with Respect to Their Temperature and Oxygen Sensitivity' Eur. J. Inorg. Chem., 30, 4875-4885(2010).

Tian, N., Lenkeit, D., Pelz, S., Kourkoulos, D., Hertel, D., Meerholz, K., Holder, E., "Screening structure–property correlations and device performance of Ir(III) complexes in multi-layer PhOLEDs" Dalton Trans., 40, 11629-11635(2011).

Tian, N., Thiessen, A., Schiewek, R., Schmitz, O. J., Hertel, D., Meerholz, K., Holder, E., "Efficient Synthesis of Carbazolyl- and Thienyl-Substituted β -Diketonates and Properties of Their Red- and Green-Light-Emitting Ir(III) Complexes" J. Org. Chem., 74, 2718-2725(2009).

Tokito, S., Lijima, T., Tsuzuki, T., Sato, F., "High-Efficiency White Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices With Greenish-Blue And Red-Emitting Layers" Appl. Phys. Lett., 83, 2459-2463(2003).

Tong, B., Mei Q., Wang, S., Fang, Y., Meng, Y., B. Wang, "Nearly 100% Internal Phosphorescence Efficiency In A Polymer Light-Emitting Diode Using A New Iridium Complex Phosphor" J. Mater. Chem., 18, 1636-1639(2008).

Tsuboyama, A., Iwawaki, H., Furugori, Mukaide, M., Kamatani, T., J., Igawa, S., Moriyama, T., Miura, S., Takiguchi, T., Okada, S., Hoshino, M., Ueno, K., 'Homoleptic Cyclometalated Iridium Complexes with Highly Efficient Red Phosphorescence and Application to Organic Light-Emitting Diode" J. Am. Chem. Soc., 125, 12971-12979(2003).

Vardeny, Z.V., A. J. Heeger; A. Dodabalapur, 'A. Fundamental Research Needs in Organic Electronic Materials' Synth. Met., 148, 1-3(2005).

Wilkinson, A. J., Puschmann, H., J. Howard, A. K., Foster, C. E., Williams, J. A. G., "Luminescent Complexes of Iridium(III) Containing NCN-Coordinating Terdentate Ligands" Inorg. Chem., 45, 8685-8699(2006).

Wohlgemant, M., Tandon, K., Mazumdar, S., Ramasesh, S., Vardeney, Z. V., “Formation Cross-Sections Of Singlet And Triplet Excitons In Pi-Conjugated Polymers” *Nature*, 409, 494-497(2001).

Yang, C. H., Cheng, Y. M., Chi, Y., Hsu C. J., Fang, F. C., Wong K. T., Chou, P. T., Chang, C. H., Tsai, M. H., Wu, C. C., “Blue-Emitting Heteroleptic Iridium(III) Complexes Suitable for High-Efficiency Phosphorescent OLEDs” *Chem. Int. Ed.*, 46, 2418-2421(2007).

Yeh, S.-J., Wu, M.-F., Chen, C.-T., Song, Y.-H., Chi, Y., Ho, M.- H., Hsu, S.-F., Chen, C. H., “New Dopant and Host Materials for Blue-Light-Emitting Phosphorescent Organic Electroluminescent Devices” *Adv. Mater.*, 17, 285-296(2005).

You, Y. M., Park, S. Y., “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, 12438-12440(2005).

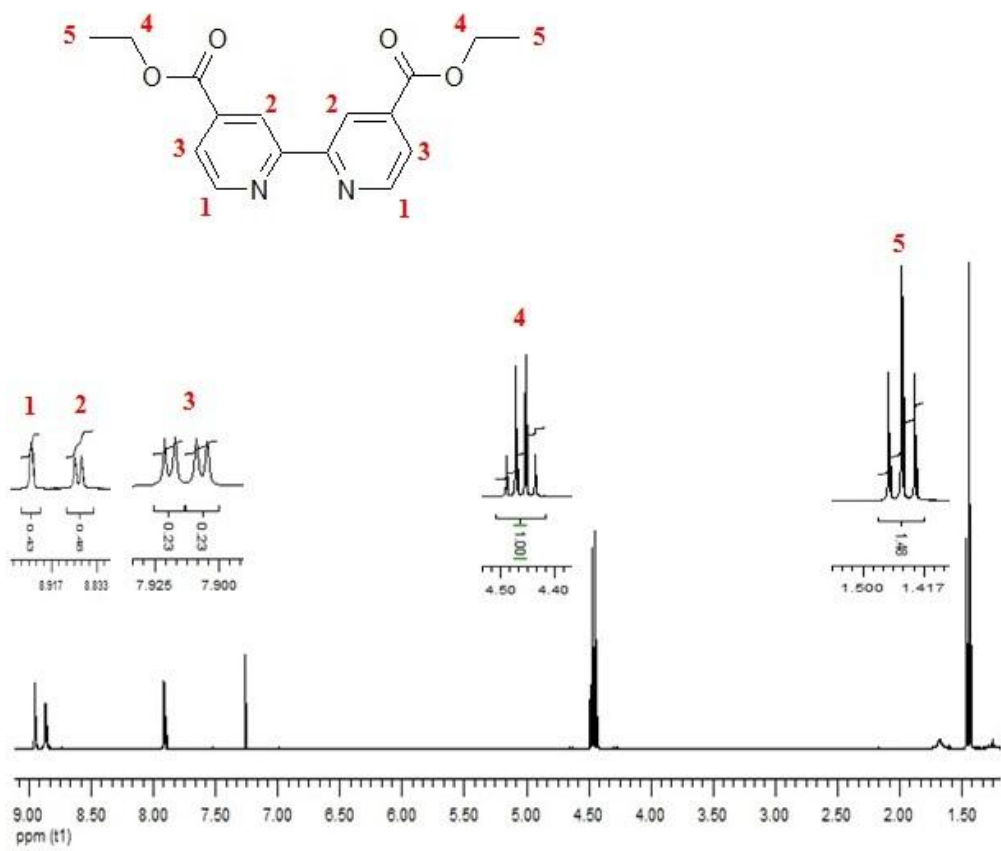
Zhou, G., Ho, C.-L., Wong, W.-Y., Wang, Q., Ma, D., Jing, X., Wang, F., Lin, Z., Marder, T. B., Beeby, A., “Manipulating Charge-Transfer Character with Electron-Withdrawing Main-Group Moieties for the Color Tuning of Iridium Electrophosphors” *Adv. Funct. Mater.*, 18, 499-511(2008).

Zhou, G., Wong, W.-Y., Yao, B., Xie, Z., Wang, L., *Angew*, “Triphenylamine-Dendronized Pure Red Iridium Phosphors with Superior OLED Efficiency/Color Purity Trade-Offs” *Chem. Int. Ed.*, 46, 1149-1151(2007).

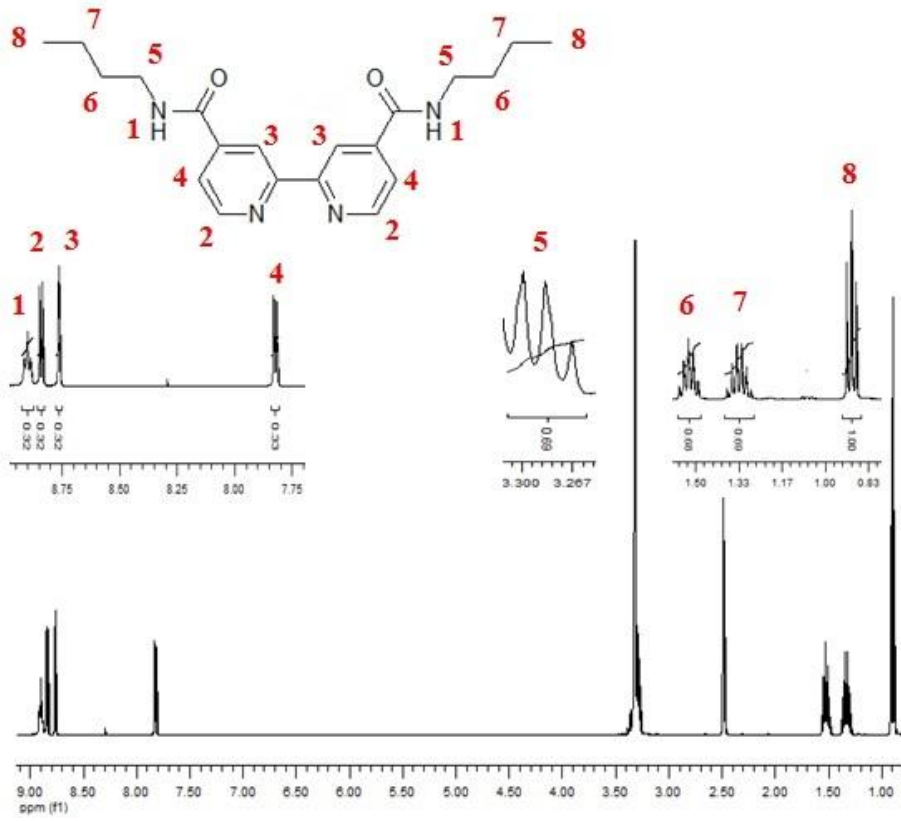
Zhu, W., Mo, Y., Yuan, M., Yang, W., Cao, Y., “Highly Efficient Electrophosphorescent Devices Based On Conjugated Polymers Doped With Iridium Complexes” *Appl. Phys. Lett.*, 80, 2045-2063(2002).

5. EKLER

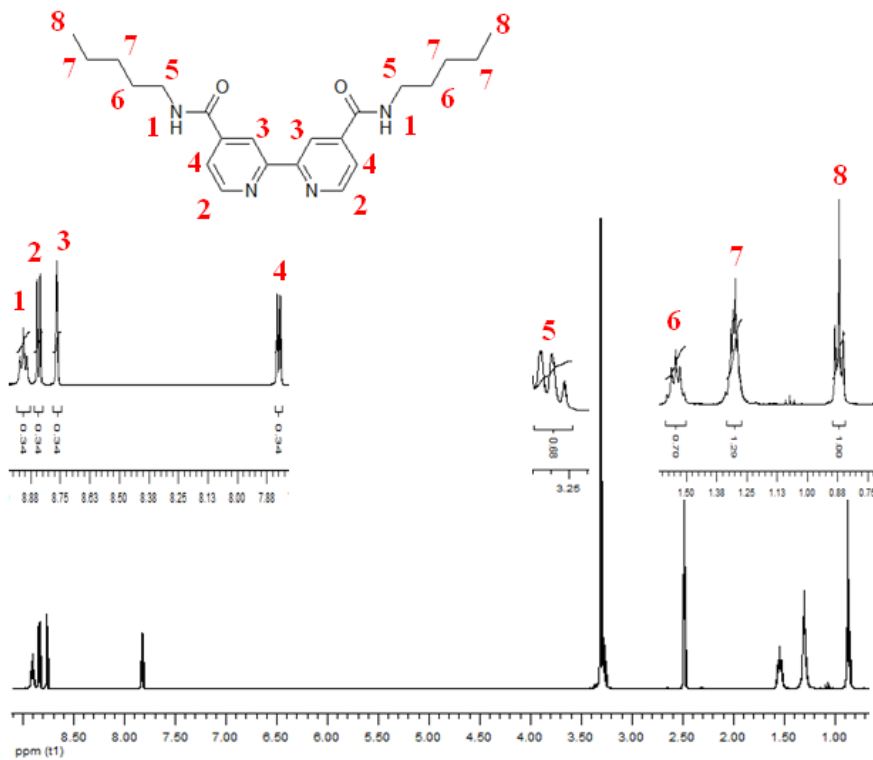
5.1 Ek A



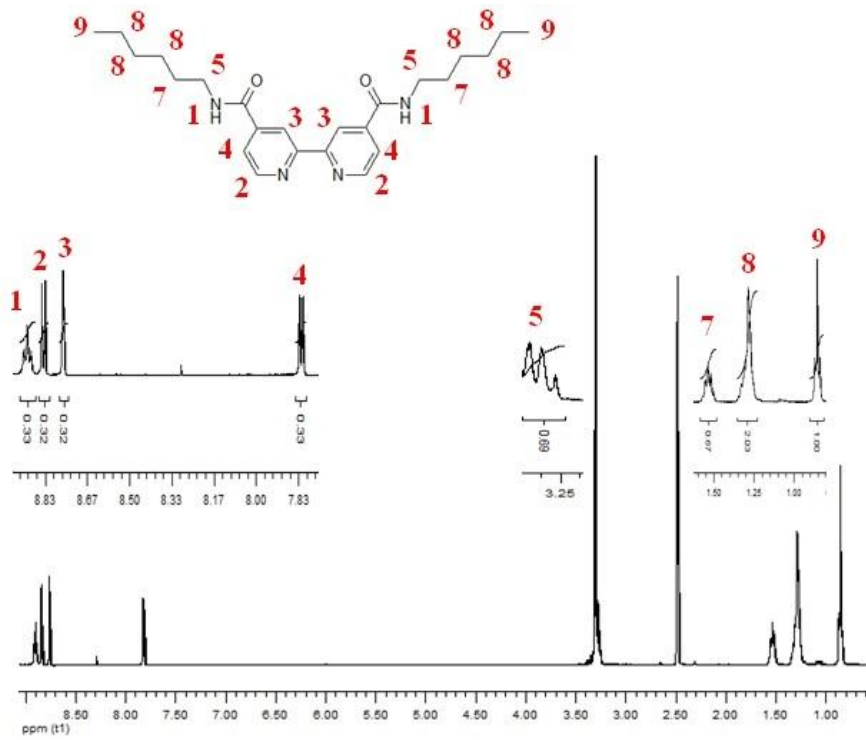
Ekler 5-1: 4,4'-dietoksikarbonil-2,2'-bipiridin'e ait ¹H-NMR(CDCl₃) spektrumu



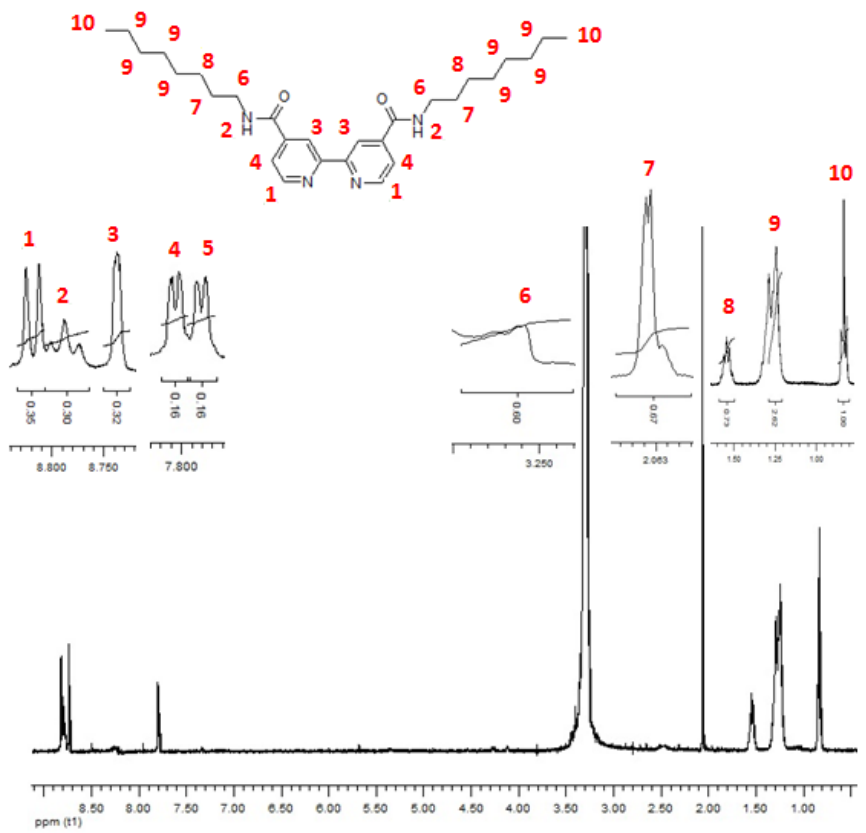
Ekler 5-2: L_2 ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) spektrumu



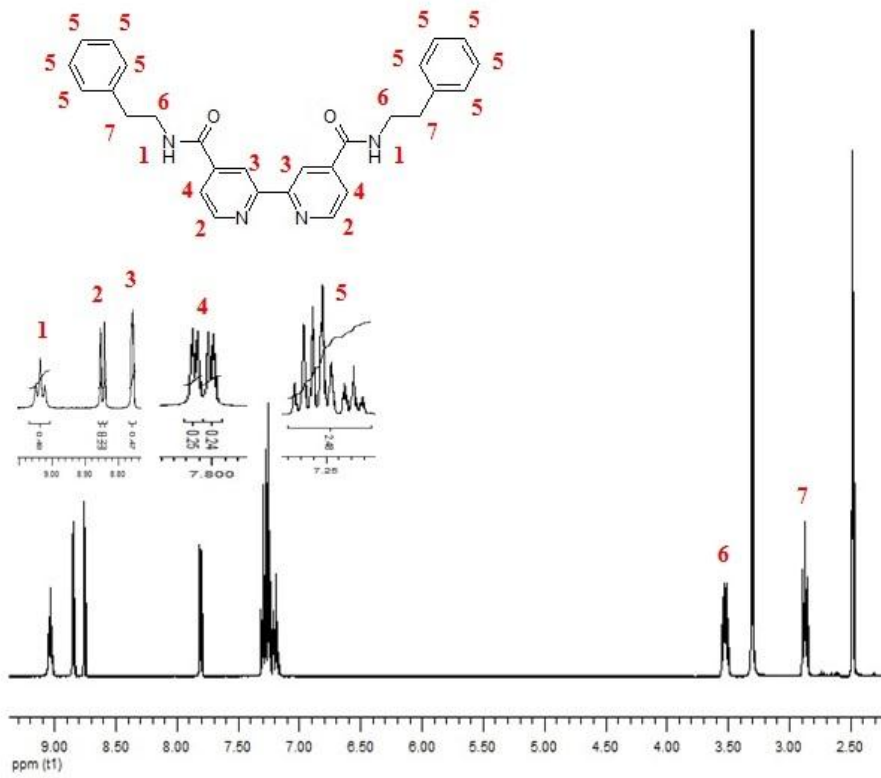
Ekler 5-3: L_3 ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) spektrumu



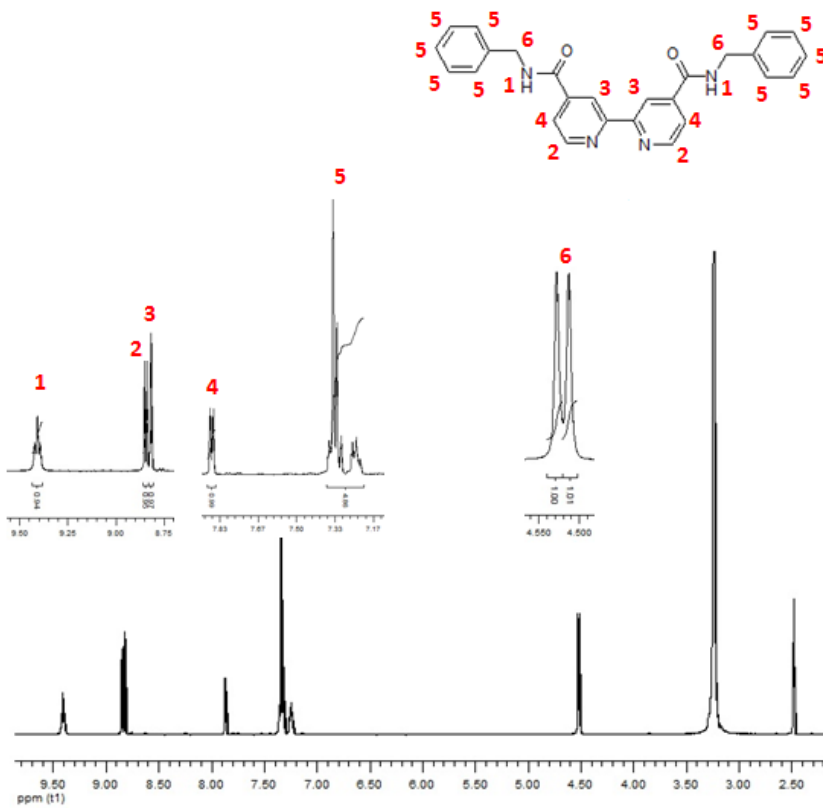
Ekler 5-4: L₄ ligandına ait ¹H-NMR(DMSO-d₆) spektrumu



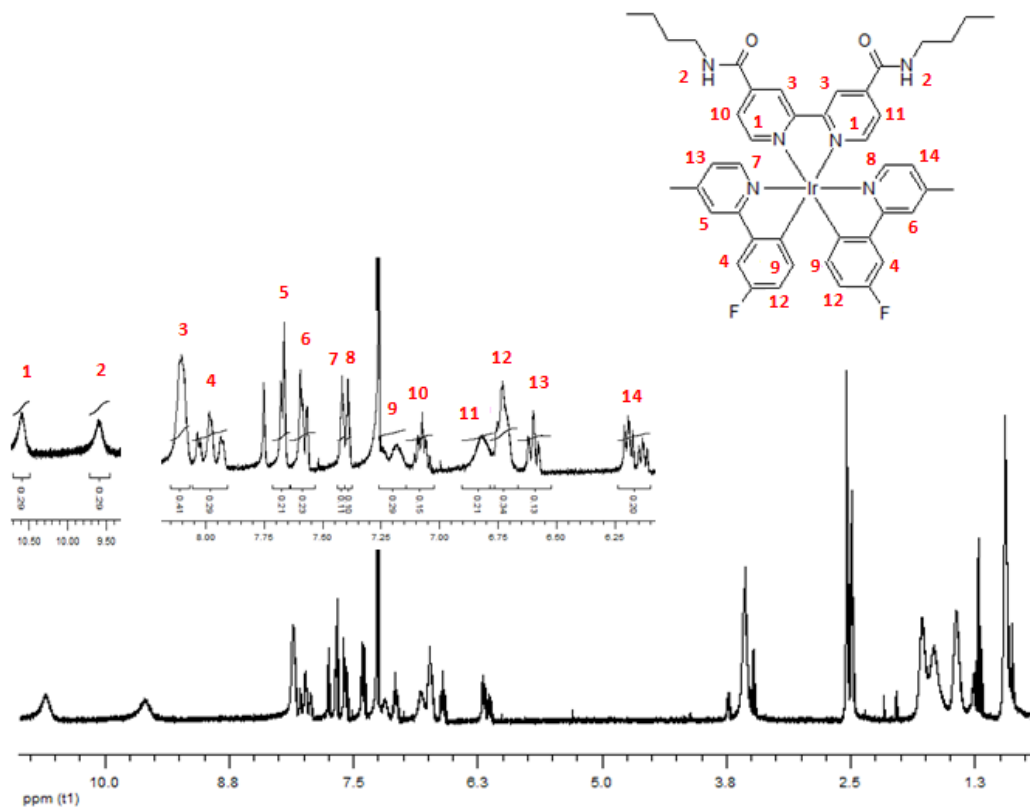
Ekler 5-5: L₅ ligandına ait ¹H-NMR(DMSO-d₆) spektrumu



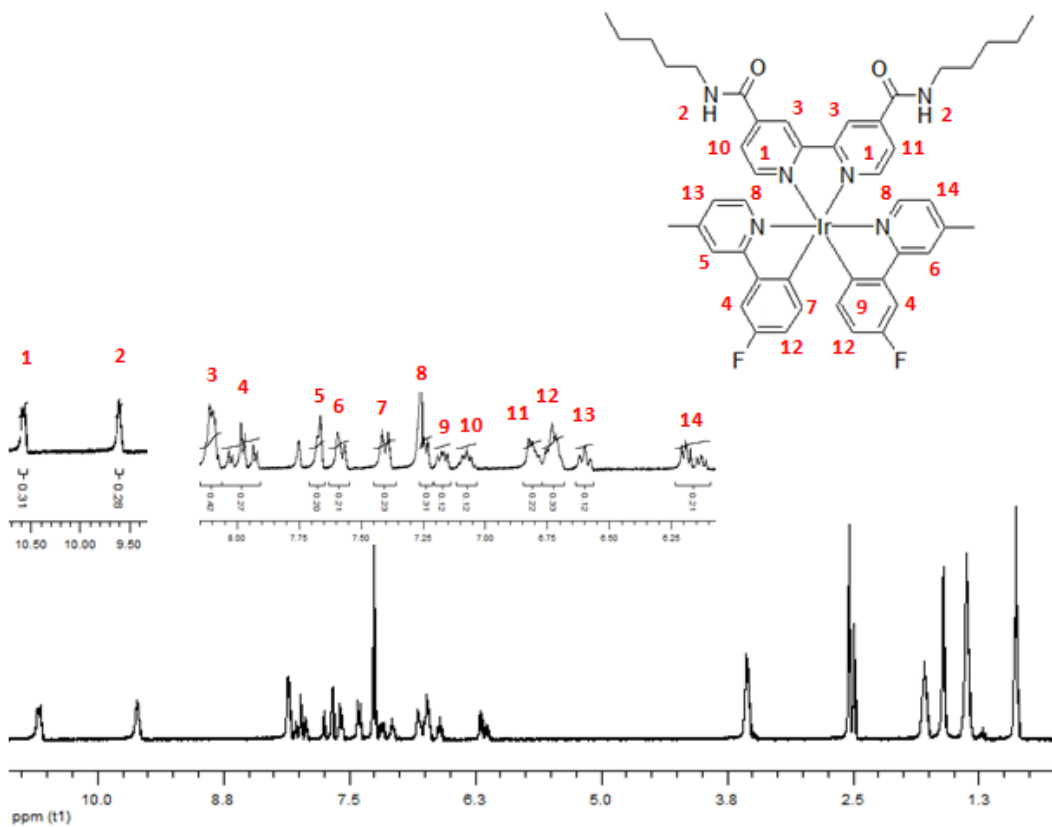
Ekler 5-6: L_6 ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) spektrumu



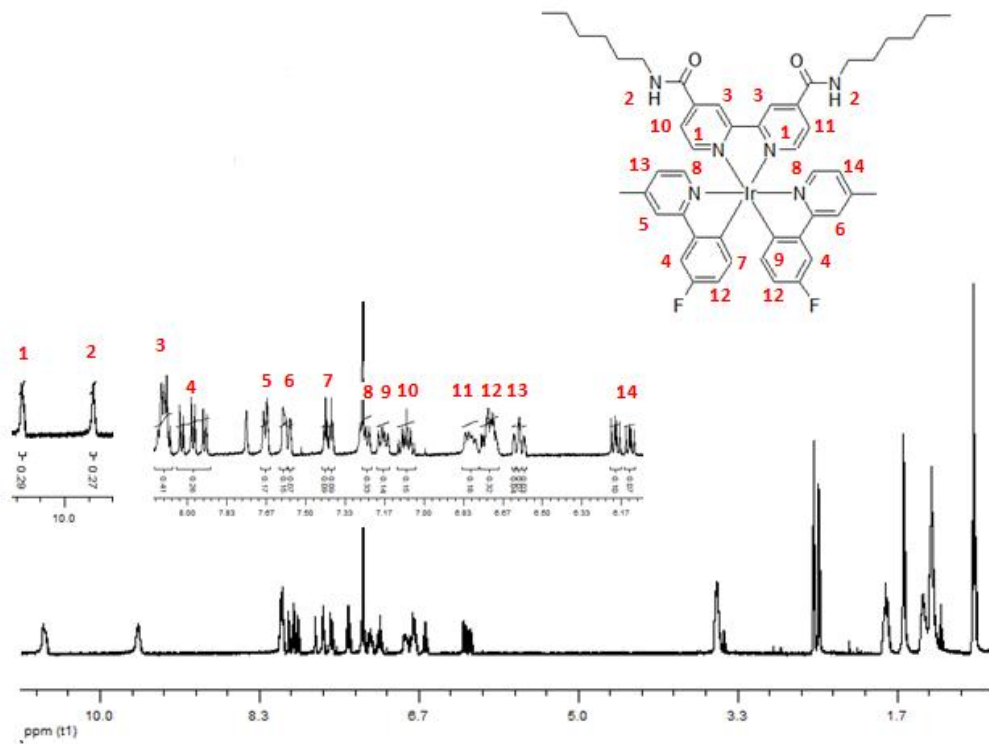
Ekler 5-7: L_7 ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6) spektrumu



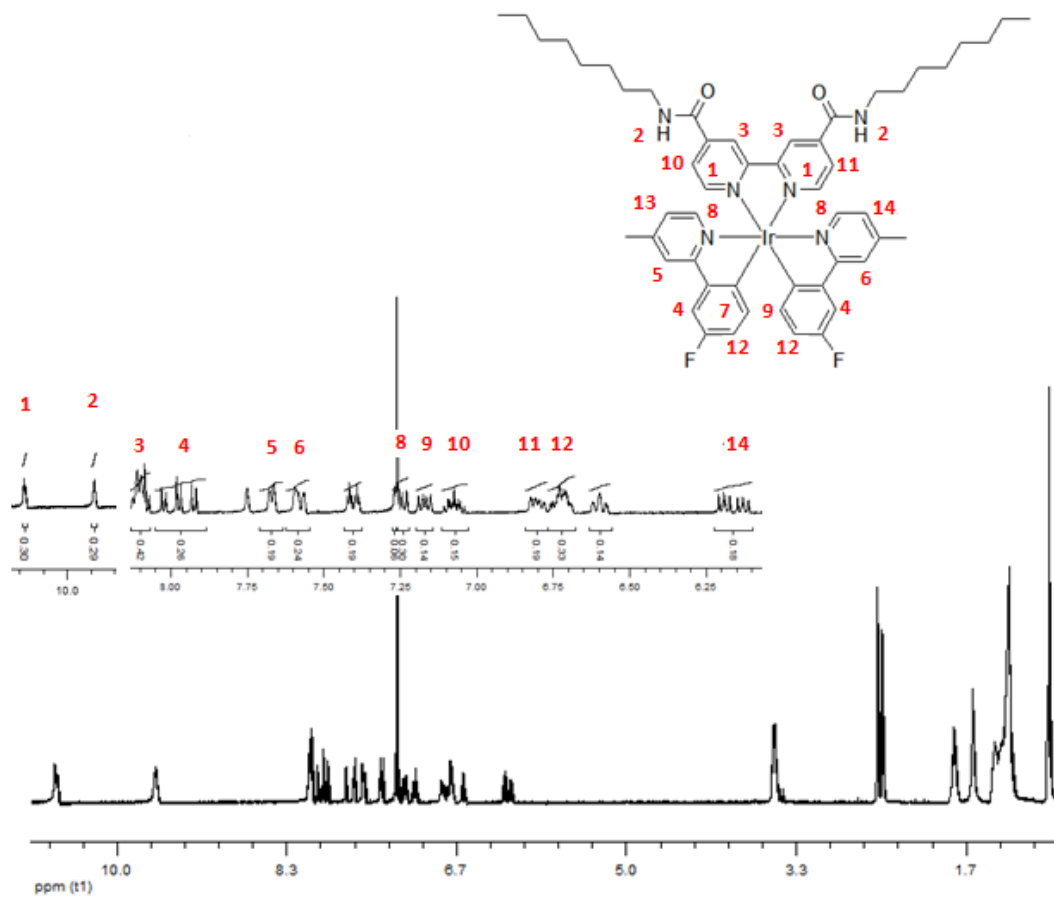
Ekler 5-8: 2 kompleksine ait $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumu



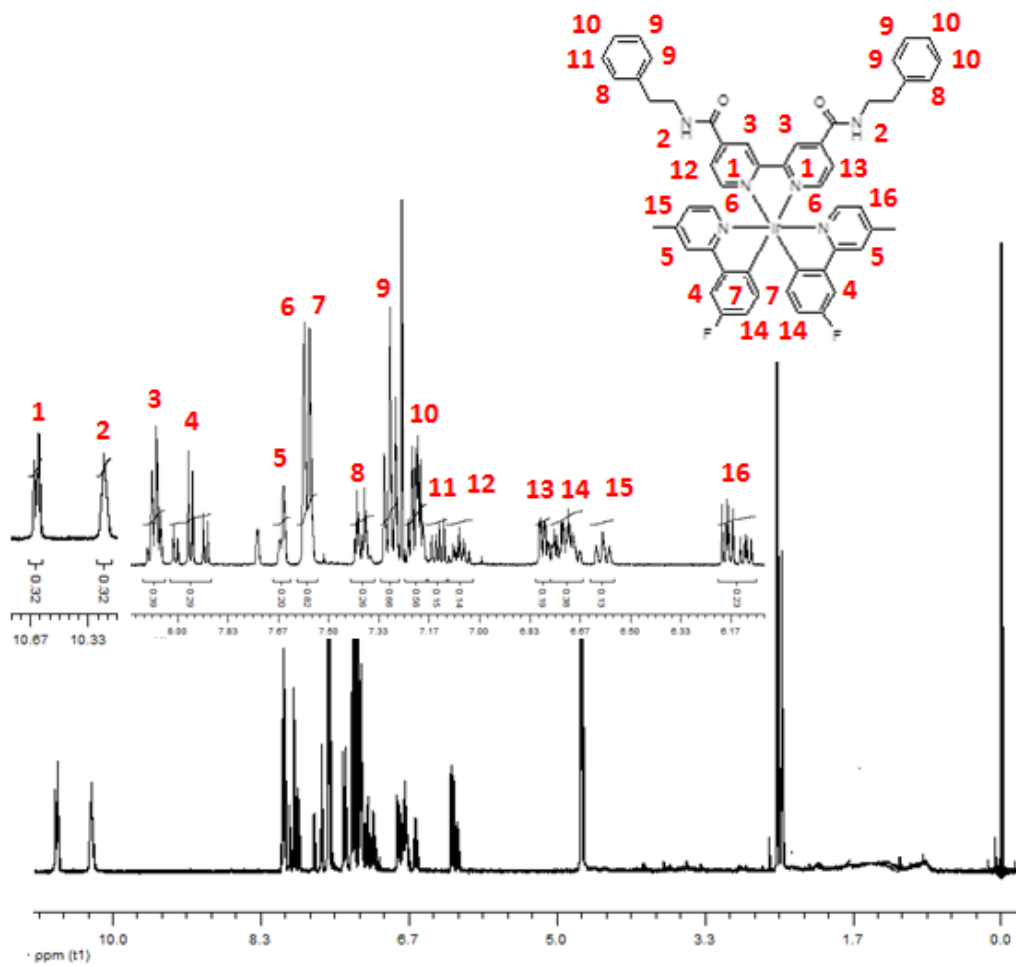
Ekler 5-9: 3 kompleksine ait $^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ spektrumu



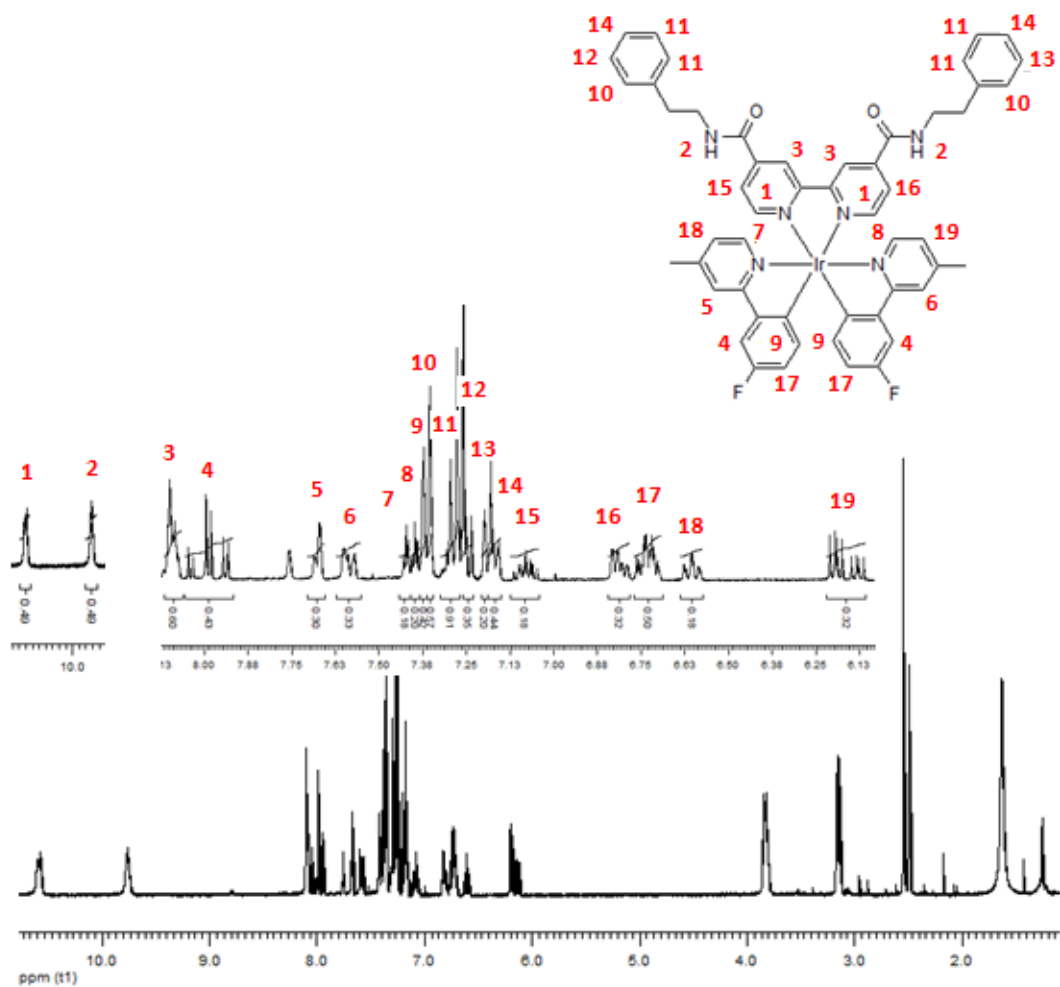
Ekler 5-10: 4 kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu



Ekler 5-11: 5 kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu



Ekler 5-12: 6 kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu



Ekler 5-13: 7 kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ayşen GÖREN

Doğum Yeri ve Tarihi : Sarıgöl/ 30.06.1988

Lisans Üniversite :Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi/Kimya Bölümü

Y. Lisans Üniversite (varsa) :

Elektronik posta : gorenaysen@gmail.com

İletişim Adresi : Aksoy Mah. 219 sok. Uyar Apt. No:30 K:4
Manisa/Salihli

Konferans listesi

- Ayşen Gören, Çiğdem Şahin ‘Synthesis And Spectroscopic Properties Of A New Phosphorescent Iridium Complex’ IUPAC -2013 İstanbul
- ‘International Summer School and Workshop on Physics and Chemistry of Solar Energy’ ITAP-2013 Marmaris/Turunç
- Çiğdem Şahin, Ayşen Gören ‘Thermal Studies of a New Cyclometalated Iridium Complex’ International Workshop On Flexible Bio- And Organic Printed Electronics IWOBOE-2014-Konya
- Ayşen Gören, Çiğdem Şahin ‘A New Red Phosphorescent Cyclometalated Iridium(III) Complex’ E-MRS-2014 Lille, France

Projeler

- Tübitak Araştırma Projesi ‘Mavi Emisyon Yapan Heteroleptik İridyum Komplekslerinin Sentezi ve Beyaz Organik Işık Yayan Diyot Uygulamaları’ 112T357 numaralı proje, Bursiyer (10 ay)

- Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri ‘Fosforesans Özellik Gösteren İridyum Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu’ 2013FBE027 numaralı proje, Araştırmacı