

**DİSİYANOVİNİL GRUBU İÇEREN 2-FENİLPİRİDİN
TABANLI LİGANDLARIN SENTEZİ VE
OPTOELEKTRONİK TEKNOLOJİLERİNDE
KULLANILACAK FOSFORESANS HETEROLEPTİK
İRİDYUM(III) KOMPLEKSLERİNE
DÖNÜŞTÜRÜLMESİ**

NURAY ALTINÖLÇEK



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DİSİYANOVİNİL GRUBU İÇEREN 2-FENİLPİRİDİN TABANLI
LİGANDLARIN SENTEZİ VE OPTOELEKTRONİK TEKNOLOJİLERİNDE
KULLANILACAK FOSFORESANS HETEROLEPTİK İRİDYUM(III)
KOMPLEKSLERİNE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ**

NURAY ALTINÖLÇEK

Prof. Dr. Mustafa TAVASLI
(Danışman)

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA, 2014

TEZ ONAYI

Nuray ALTINÖLÇEK tarafından hazırlanan “Disiyanovinil Grubu İçeren 2-Fenilpiridin Tabanlı Ligandların Sentezi ve Optoelektronik Teknolojilerinde Kullanılacak Fosforesans Heteroleptik İridyum(III) Komplekslerine Dönüştürülmesi” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/ oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Üniversitesi Kimya Anabilim dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

Başkan : Prof. Dr. Mustafa TAVASLI
Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

İmza

Üye : Prof. Dr. Necdet COŞKUN

Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

İmza

Üye: Prof. Dr. İlhan TAPAN

Uludağ Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi
Fizik Anabilim Dalı

İmza

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ali Osman DEMİR

Enstitü müdürü

../../....

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

.././....

İmza

Nuray ALTINÖLÇEK

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DİSİYANOVİNİL GRUBU İÇEREN 2-FENİLPİRİDİN TABANLI LİGANDLARIN SENTEZİ VE OPTOELEKTRONİK TEKNOLOJİLERİNDE KULLANILACAK FOSFORESANS HETEROLEPTİK İRİDYUM(III) KOMPLEKSLERİNE DÖNÜŞTÜRÜLMESİ

Nuray ALTINÖLÇEK

Uludağ Üniversitesi
Fen bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

Tez kapsamında üç farklı ligand (**9**, **3** ve **L1**) ve üç farklı heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**11**, **7** ve **K1**) sentezlendi ve saflaştırıldı. İlk defa sentezlenen **K1** kompleksi (4-formilfenil)boronik asitten (**1**) yola çıkılarak 4 adımda sentezlendi ve ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR, Elementel Analiz ile tam karakterize edildi. Daha önce sentezlenen ligand (**9**, **3** ve **L1**) ve kompleksler (**11** ve **7**) sadece ¹H NMR ve FT-IR ile karakterize edildi ve sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görüldü.

Tez kapsamında sentezlenip, karakterize edilen ligandlar (**9**, **3** ve **L1**) ve komplekslerin (**11**, **7** ve **K1**) UV-Vis spektrofotometresi ile fotofiziksel özellikleri incelendi. Ligandlar (**9**, **3** ve **L1**) sırasıyla λ_{abs}^{max} : 250, 295 ve 345 nm'de ligand merkezli (LC) soğurma bandları vermiştir. **L1**'in ligand merkezli geçişlerden (LC) kaynaklı soğurma bandının ana ligand **9**'a göre 95 nm kırmızıya kaydığı, molar soğurma katsayısının yaklaşık iki buçuk kat arttığı gözlemlendi. Kompleksler (**11**, **7** ve **K1**) sırasıyla λ_{abs}^{max} : 260, 285, 355 nm'de ligand merkezli (LC) soğurma bandları, sırasıyla 310, 335 ve 400 nm üzerinde ise metal-ligand merkezli (¹MLCT, ³MLCT) geçişlerden kaynaklı soğurma bandları vermişlerdir. **K1**'in ana ligand içeren kompleks **11**'e göre geniş bir MLCT bandı verdiği, yaklaşık 100 nm kırmızıya kaydığı ve yapısında bulunan güçlü elektron çekici disiyanovinil grubunun molar soğurma katsayısına çok az etkisinin olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Siklometallenme Ligandları, Heteroleptik İridiyum(III)

Kompleksleri, Knoevenagel Reaksiyonu, Soğurma Spektrumu

2014, viii + 74 sayfa

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF DICYANOVINYL CONTAINING 2-PHENYLPYRIDINE
LIGANDS AND THEIR CONVERSION INTO THE PHOSPHORESCENT
HETEROLEPTIC IRIIDIUM(III) COMPLEXES WHICH WILL BE USED IN
OPTOELECTRONIC TECHNOLOGIES

Nuray ALTINÖLÇEK

Uludağ University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

In this thesis, three different ligands (**9**, **3** ve **L1**) and heteroleptic iridium(III) complexes (**11**, **7** ve **K1**) were synthesised and purified. Complex **K1** was synthesised for the first time starting from 4-formylphenylboronic acid in 4-steps and characterised by ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR and elemental analysis. Previously synthesised ligands (**9**, **3** ve **L1**) and complexes (**11** ve **7**) were characterised only by ¹H NMR and FT-IR and the results were compatible with the reported literature.

Photophysical properties of ligands (**9**, **3** ve **L1**) and complexes (**11**, **7** ve **K1**) were investigated by UV-Vis spectroscopy. Ligands (**L1**, **3** ve **9**) indicated ligand centered (LC) absorption at the $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 250, 295 and 345 nm respectively. LC absorption band of **L1** was red shifted by 95 nm and also molar absorption coefficient was increased 2.5 times compared to the ligand **9**. Complexes (**11**, **7** ve **K1**) not only indicated LC absorption band $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 260, 285, 355 nm respectively but also metal-to-ligand charge transfer (¹MLCT, ³MLCT) absorptions above 310, 335 and 400 nm, respectively. Complex **K1**, when compared to complex **11**, gave broad MLCT band with approximately 100 nm red shift. Dicyanovinyl group present in **K1** however influenced molar absorption coefficient of MLCT bands only slightly.

Keywords: Cyclometalating Ligands, Heteroleptic Iridium(III) Complexes,

Knoevenagel Reaction, Absorption Spectrum

2014, viii + 74 sayfa

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Bireysel becerilerimi ortaya çıkaran, farklı bakış açıları kazanmamı sağlayan ve tez yazmanın ince bir sanat olduğunu gösteren danışman hocam Prof. Dr. Mustafa TAVASLI'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım kapsamında 2210-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yüksek Lisans Bursu ile desteklediği için TÜBİTAK'a çok teşekkür ederim.

Yüksek lisans eğitimim süresince her zaman desteklerini gördüğüm Dr. Yunus Kaya, Dr. Gamze Koz, Dr. Ayhan Yıldırım, Dr. Serkan Öztürk ve Yrd.Doç.Dr. Hacer Özden'e çok teşekkür ederim.

Organik Kimya laboratuvarını bizimle paylaşarak tez çalışmalarımı rahatça sürdürebildiğim için Prof. Dr. Necdet Coşkun'a, NMR ölçümlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı Dr. Meliha Çetin ve Dr. Yeliz Ulaş'a, IR ölçümlerinin alınmasında emeği geçen Doç. Dr. Bilgen Osman ve Emel Demirbel'e, UV-Vis ölçümlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı Önder Aybastier'e teşekkür ederim.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi olarak beni sürekli destekleyen ve hiçbir fedakarlık ve özveriden kaçınmayan üzerimde büyük emekleri olan değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMA.....	3
2.1. 2-Fenilpiridin ana ligandı ve Ir(ppy) ₂ acac sentezi.....	3
2.2. Ir(EÇG-ppy) ₂ (acac) sentezi.....	4
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Materyal.....	19
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	19
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	21
3.2. YÖNTEM.....	23
3.2.1. 4-(piridin-2-il)benzaldehit (3) sentezi.....	23
3.2.2. 2-(4-(piridin-2-il)benziliden)malononitril (L1) sentezi.....	24
3.2.3. Diiridyum kompleksi (5)'in sentezi.....	25
3.2.4. Diiridyum kompleksi (6)'nın sentezi.....	26
3.2.5. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (7)'nin sentezi.....	27
3.2.6. Hedef iridyum(III) kompleksi (K1)'in sentezi.....	28
3.2.7. 2-Fenilpiridin (9) sentezi.....	30
3.2.9. Diiridyum kompleksi (10)'un sentezi.....	31
3.2.10. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (11)'in sentezi.....	32
4.BULGULAR VE TARTIŞMA.....	33
4.1. Giriş.....	33
4.2. Hedef Moleküllerin Sentezi.....	34
4.3. Tez Kapsamında Sentezlenen Komplekslerin ve Ligandların Mor Ötesi Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrumları.....	39
5. SONUÇ.....	44
KAYNAKLAR.....	46
EKLER.....	50
EK-1 : Sentezlenen Bileşiklerin NMR spektrumları.....	50
EK-2 : Sentezlenen Bileşiklerin IR spektrumları.....	61
EK-3 : Sentezlenen Ligandlar ve Komplekslerin 5 Farklı Konsantrasyon Aralığında Beer-Lambert Yasası Doğrulanması.....	66
EK-4 : Ligandların ve Komplekslerin UV-VİS Spektrumlarının Karşılaştırılması...	71
EK-5 : K1'in HRMS Spektrumu.....	73
ÖZGEÇMİŞ.....	74

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

Açıklama

$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$

Maksimum soğurma Dalga Boyu

$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$

Maksimum emisyon Dalga Boyu

ϵ

Molar Soğurma Katsayısı

Kısaltmalar

Açıklama

OLED

Organik Işık Yayan Cihaz

UV-Vis

Morötesi-Görünür Bölge

NMR

Nükleer Manyetik Rezonans

FT-IR

Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre

HRMS

Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi

$^1\text{MLCT}$

Singlet Metal-Ligand Yük Transfer Bandı

$^3\text{MLCT}$

Triplet Metal-Ligand Yük Transfer Bandı

LC

Ligand Merkezli Soğurma bandı

EÇG

Elektron Çekici Grup

ESG

Elektron Salıcı Grup

ppm

Kimyasal Kayma

g

Gram

mg

Miligram

L

Litre

M

Molarite

CDCl_3

Dötero Kloroform

HCl

Hidroklorik Asit

Na_2CO_3

Sodyum Karbonat

s	Singlet
d	dublet
dd	Dubletin dubleti
ddd	Dubletin Dubletinin Dubleti
dt	Dubletin Triplet
t	Triplet
m	Multiplet
J	Eşleşme Sabiti
e.n.	Erime Noktası
o.s.	Oda Sıcaklığı
abs	Absorpsiyon
em	Emisyon

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 1.1. Yük Transfer Geçişleri.....	1
Şekil 1.2. Tez kapsamında sentezi tasarlanan ligand L1 ve kompleks K1.....	2
Şekil 2.1.1. 2-Fenilpiridin ana ligandı ve kompleks 5'in sentezi.....	3
Şekil 2.2.1. Kompleks 9'un sentezi.....	4
Şekil 2.2.2. Kompleks 10'un sentezi (Gupta ve ark., 2006).....	5
Şekil 2.2.3. Kompleks 12 ve 14'ün sentezi (Tsuzuki ve ark.,2003).....	6
Şekil 2.2.4. Komplekslerin (12, 14 ve 5) ³ MLCT soğurma bandı eğrileri.....	7
Şekil 2.2.5. Kompleks 18a ve 18b'nin sentezi (Ragni ve ark.,2006).....	8
Şekil 2.2.6. Kompleks 25a ve 25b'nin sentezi (Sun ve ark., 2006).....	9
Şekil 2.2.7. Kompleks 30 ve 31'in sentezi (Hu ve ark., 2008).....	10
Şekil 2.2.8. Kompleks 35'in sentezi (Xu ve ark., 2008).....	11
Şekil 2.2.9. Kompleks 39'un sentezi (Agarwal ve ark., 2008).....	12
Şekil 2.2.10. Kompleks 43a-d'nin sentezi (Kang ve ark., 2010).....	13
Şekil 2.2.11. Kompleks 46'nin sentezi (Lee ve ark., 2010).....	14
Şekil 2.2.12. Kompleks 50'nin sentezi (Tao ve ark., 2011).....	15
Şekil 2.2.13. Kompleks (53, 56, 59 ve 62)'lerin sentezi (Lee ve ark., 2012).....	16
Şekil 2.2.14. Kompleks 66'nin sentezi (Wu ve ark., 2013).....	17
Şekil 2.2.15. Tez kapsamında sentezlenmesi tasarlanan ligand L1 ve kompleks K1	18
Şekil 3.1. Tez kapsamında sentezlenen bileşikler.....	22
Şekil 3.2.1. 4-(piridin-2-il)benzaldehit (3).....	23
Şekil 3.2.2. 2-(4-(piridin-2-il)benziliden)malononitril (L1).....	24
Şekil 3.2.3. Diiridyum kompleksi (5).....	25
Şekil 3.2.4. Diiridyum kompleksi (6).....	26
Şekil 3.2.5. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (7).....	27
Şekil 3.2.6. Hedef iridyum(III) kompleksi (K1).....	28
Şekil 3.2.7. 2-Fenilpiridin (9).....	30
Şekil 3.2.8. Diiridyum kompleksi (10).....	31
Şekil 3.2.9. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (11).....	32
Şekil 4.1.1. Tez kapsamında öngörülen heteroleptik iridyum(III) kompleksi K1'in sentezi.....	33
Şekil 4.1.2. Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan L1'in sentezi.....	34
Şekil 4.2.1. 4-(piridin-2-il)benzaldehit (3) sentezi.....	34
Şekil 4.2.2. L1'in sentezi.....	35
Şekil 4.2.3. Klor köprülü diiridyum kompleksi 5'in sentezi.....	35
Şekil 4.2.4. K1 için öngörülen yeni sentez yöntemi.....	36
Şekil 4.2.5. Diiridyum kompleksi 6'nın sentezi.....	37
Şekil 4.2.6. Heteroleptik iridyum (III) kompleksi 7'nin sentezi.....	37
Şekil 4.2.7. K1'in sentezi.....	38
Şekil 4.3.1. Kompleks K1 ve Ligand L1'in UV-Vis Soğurma (ϵ) Eğrileri.....	39
Şekil 4.3.2. Kompleks 11 ve Ligand 9'un sentezi.....	40
Şekil 4.3.4. Kompleks 11 ve Ligand 9'un UV-Vis Soğurma (ϵ) Eğrileri.....	41
Şekil 4.3.5. Kompleks 7 ve Ligand 3'ün UV-Vis Soğurma (ϵ) Eğrileri.....	42
Şekil 5.1. K1'in sentez yöntemi.....	44

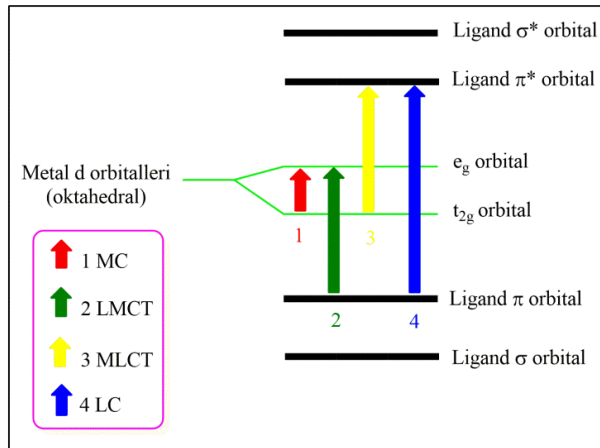
ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.2.1 Kompleks 26 ve 10'un absorpsiyon ve emisyon dalga boyları.....	11
Çizelge 2.2.2. Kompleks 43a-d'nin absorpsiyon ve emisyon dalga boyları	13
Çizelge 2.2.3. Komplekslerin (53, 56, 59 ve 62) absorpsiyon ve emisyon dalga boyları.....	16
Çizelge 4.3.1. Ligandların (3, 9 ve L1) UV-Vis Soğurma dalga boyu (ε, L mol ⁻¹ cm ⁻¹) değerleri	42
Çizelge 4.3.2. Komplekslerin (11, 7 ve K1) UV-Vis Soğurma dalga boyu (ε, L mol ⁻¹ cm ⁻¹) değerleri	43

1.GİRİŞ

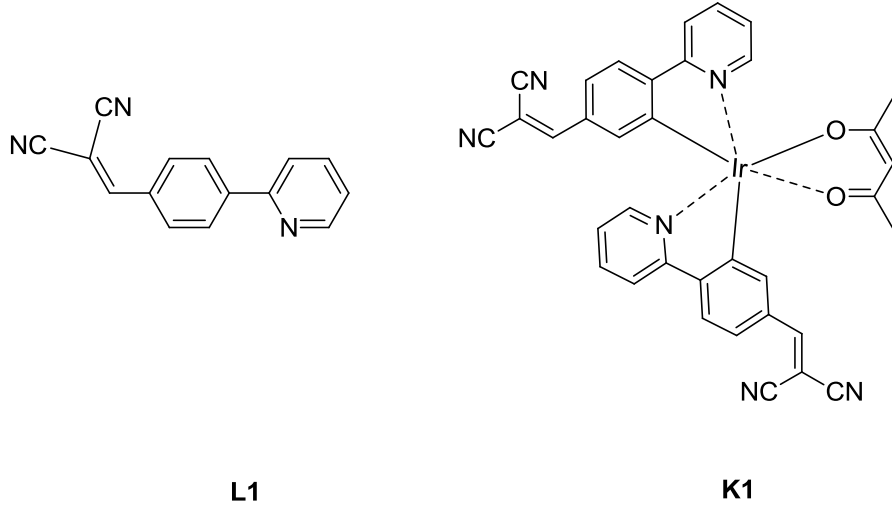
İridyum(III) kompleksleri fotofiziksel özelliklerinden dolayı OLED’lerde (ışık yayıcı tabakalarda katkı maddesi olarak), tıpta (antikanser ilaç, biyogörüntüleme ve sensör yapımında) ve güneş pillerinde (duyarlaştırıcı) kullanılmaktadır (Baranoff ve ark., 2011). OLED’lerde kullanıldığında iridyum(III) komplekslerinin ışık yayma etkinliği (quantum verimi, Φ_{EL}) ve rengi (λ_{em}) önem taşımaktadır. Bu iki özellik iridyum(III) kompleksinin metal-ligand yük transfer (metal-to-ligand charge transfer, MLCT, **Şekil 1.1.**) bandının sırasıyla optik yoğunluğuna ve pozisyonuna bağlı olarak değişkenlik gösterir. Bu ise iridyum(III) komplekslerini oluşturan siklometalleme ligandlarının yapılarına (elektronik ve sterik) bağlıdır.



Şekil 1.1. Yük transfer geçişleri

Biz de tez kapsamında güçlü elektron çekici disiyanovinil grubu içeren siklometalleme ligandlı iridyum(III) kompleksi tasarlayarak MLCT bandının molar soğurma şiddeti (ϵ) ve pozisyonuna (nm) etkisini incelemeyi hedefledik.

Bu çerçevede tez kapsamında ilk olarak güçlü elektron çekici disiyanovinil grubu içeren ligand **L1** sentezlenecektir (Bettington 2004). Ardından **L1** tez kapsamında heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K1**)’e dönüştürülecektir. **K1** daha önce literatürde yer almamış ve ilk defa sentezlenecek ve karakterize edilecektir (**Şekil 1.2.**).

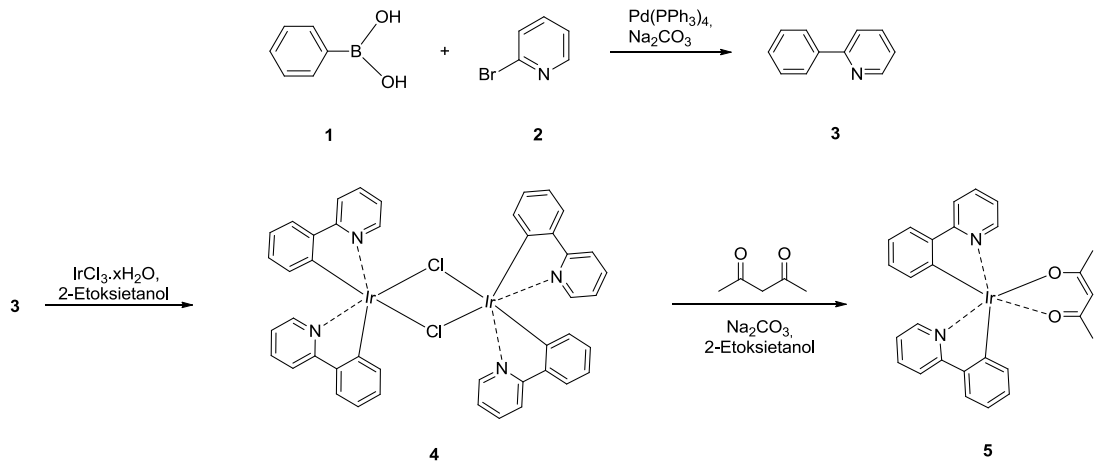


Şekil 1.2. Tez kapsamında sentezi tasarlanan ligand **L1** ve kompleks **K1**

2.KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. 2-Fenilpiridin ana ligandı ve Ir(ppy)₂acac sentezi

2-Fenilpiridin ana ligandı genellikle fenilboronik asit (**1**) ile 2-bromopiridin (**2**) Suzuki kenetlenme reaksiyonu (Miyaura ve ark. 1995) ile **Şekil 2.1.1**'deki gibi sentezlenmektedir. 2-Fenilpiridin ana ligandı (**3**) Nonoyama (1974) ve Sprouse ve ark. (1984)'nın metodu kullanılarak önce diiridyum kompleksi **4**'e ardından Lamansky ve ark. (2001)'nin metodu takip edilerek heteroleptik iridyum(III) kompleksi **5**'e dönüştürülmektedir.



Şekil 2.1.1. 2-Fenilpiridin ana ligandı ve kompleks **5**'in sentezi

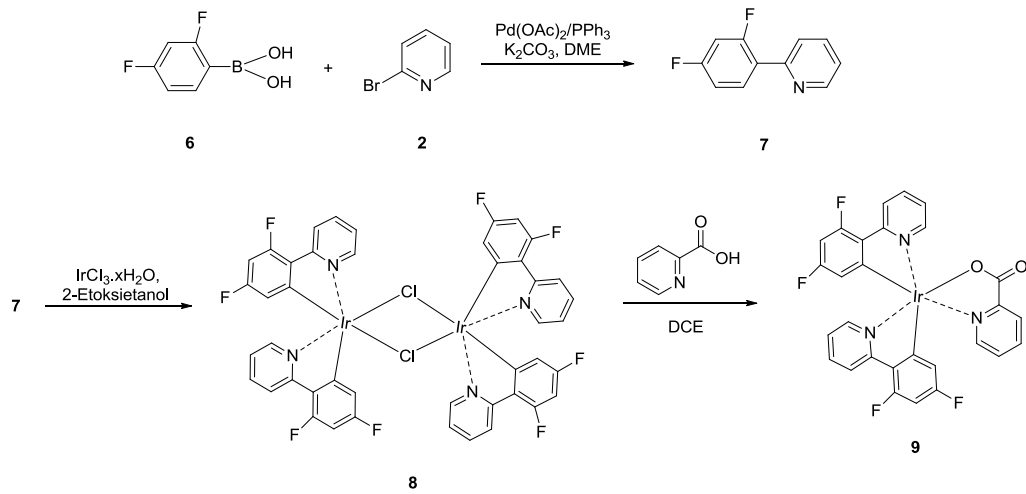
Elde edilen kompleks **5**'in, diklorometan içerisinde soğurma (molar soğurma katsayıları (log ϵ)) ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir. Kompleks **5** $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 260 (4.5), 345 (3.8), 412 (3.4), 460 (3.4), 497 (3.0) nm'lerde ligand merkezli (LC), metal-ligand merkezli geçişlerden (¹MLCT, ³MLCT) kaynaklı soğurma bandları vermiştir. Kompleks **5** $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 516 nm'de ise yeşil emisyon bandı vermiştir. Bu kompleks **5** Ir(ppy)₂acac olarak bilinmekte olup ilk defa Lamansky ve ark. (2001) tarafından OLED cihazlarında yeşil ışık yayan tabaka olarak kullanılmıştır.

O günden bu güne 2-fenilpiridin ana ligandının fenil veya piridin halkasına elektron çekici gruplar (EÇG) ya da elektron salıcı gruplar (ESG) bağlanarak birçok 2-fenilpiridin türevleri sentezlenmiş ve farklı renkte ışık yayan heteroleptik iridyum (III) komplekslerine dönüştürülmüştür [Jang ve ark. (2005), Xu ve ark. (2009), Seo ve ark. (2010), Chen ve ark. (2011), Lee ve ark. (2011), Song ve ark. (2011), Kozhevnikov ve ark. (2013), Tan ve ark. (2013), Yun ve ark. (2013)].

2-Fenilpiridin'i türevlendirme ve heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürme çalışmaları ilgi odağı olmaya devam etmektedir. Biz de tezin kaynak araştırması kısmında 2-fenilpiridin ana ligandı üzerinde elektron çekici grup taşıyan türevleri (EÇG-ppy) ve bunların heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülmesi ile ilgili çalışmalara kısaca değineceğiz.

2.2. Ir(EÇG-ppy)₂(acac) Sentezleri

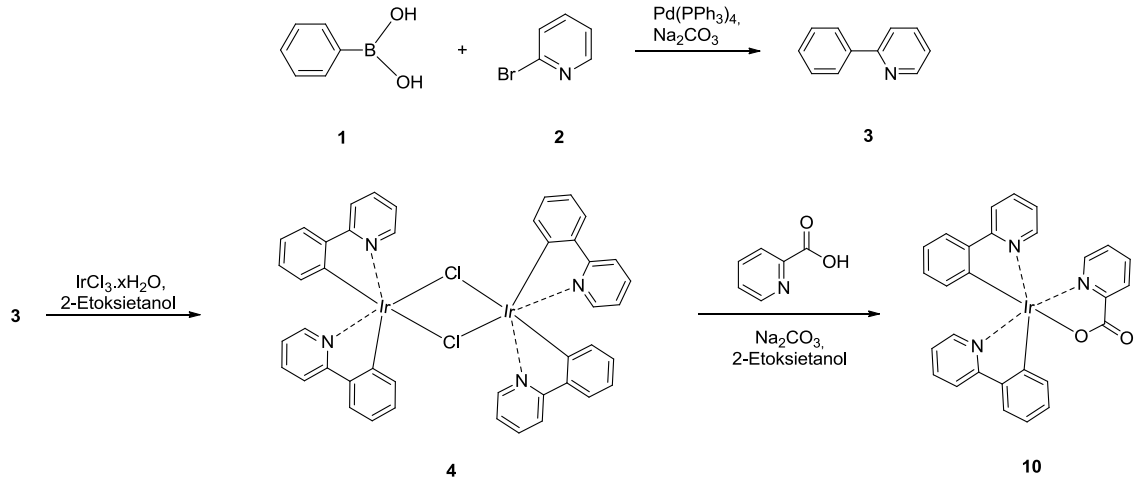
2-Fenilpiridin ana ligandının fenil halkasının 2,4-pozisyonunda elektron çekici flor grupları (EÇG) içeren siklometalleme ligandı **7** ilk olarak Olivier ve ark. (1999) tarafından sentezlenmiştir. Sentez 2,4-diflorofenilboronik asit (**6**) ve 2-bromopiridin (**2**)'nin standart Suzuki kenetleme reaksiyonu ile bir adımda gerçekleşmiştir (**Şekil 2.2.1**). Elde edilen siklometalleme ligandı **7** standart metotlar kullanılarak önce diiridyum kompleksine ardından da yardımcı ligand (pikolinik asit, pic) kullanılarak literatürde **FIr(pic)** olarak bilinen **9**'a dönüştürülüp, karakterize edilmiştir (**Şekil 2.2.1**).



Şekil 2.2.1. Kompleks **9**'un sentezi (Lamansky ve ark. 2002)

Elde edilen kompleks **9**'un, diklorometan içerisinde soğurma (molar soğurma katsayıları (ϵ)) ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir. Kompleks FIr(pic) (**9**) $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 257 (3.38×10^4), 380 (0.37×10^4), 418 (0.17×10^4) nm'lerde ligand merkezli (LC), singlet ve triplet metal-ligand merkezli geçişlerden ($^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$) kaynaklı soğurma bandları vermiştir. FIr(pic) (**9**) $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 468 nm'de ise emisyon bandı vermiştir (Adachi ve ark. 2001, Park ve ark. 2012).

Elektron çekici flor gruplarının soğurma dalga boyuna ve emisyonuna olan etkisini ortaya koymak için ana ligand üzerinde herhangi bir elektron çekici grup içermeyen ve literatürde Ir(ppy)₂pic olarak bilinen **10**, **şekil 2.2.2.**'deki gibi standart metotlar kullanılarak sentezlenmiştir.

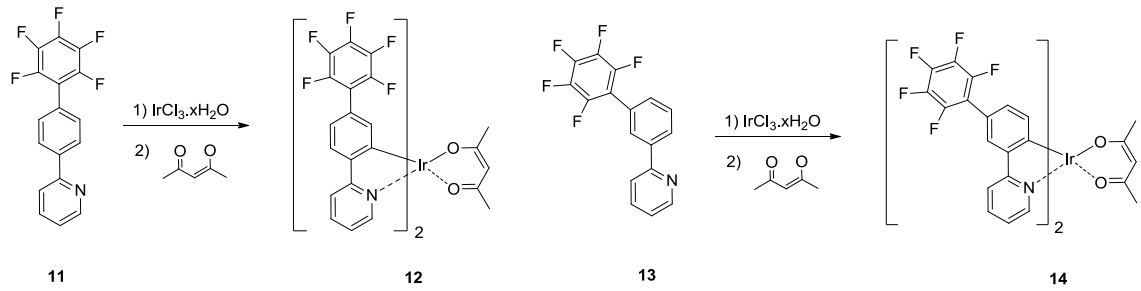


Şekil 2.2.2. Kompleks **10**'un sentezi (Gupta ve ark. 2006)

Elde edilen kompleks **10**'un, diklorometan içerisinde soğurma (molar soğurma katsayıları (ϵ)) ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir. Kompleks **10**, $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 264 (3.50×10^4), 399 (0.37×10^4), 448 (0.24×10^4) nm'lerde ligand merkezli (LC) ve metal-ligand merkezli geçişlerden ($^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$) kaynaklı soğurma bandları vermiştir (Park ve ark. 2012). Kompleks **10** $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 504 nm'de ise emisyon bandı vermiştir. FIrpic (**9**)'in MLCT soğurma bandlarının kompleks **10**'a göre maviye kaydığı (20-30 nm), MLCT molar soğurma katsayısının azaldığı (7×10^4) görülmüştür. 2 adet elektron çekici flor grubu içeren FIr(pic) (**9**)'un emisyon bandının da kompleks **10**'a göre 36 nm maviye kaydığı görülmektedir.

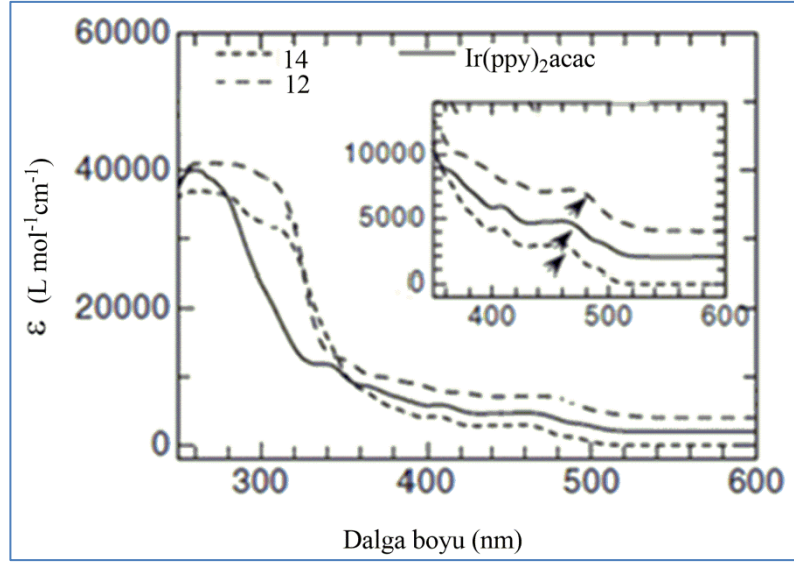
FIr(pic) (**9**) kompleksi literatürde bugüne kadar rapor edilmiş mavi ışık yayan heteroleptik iridyum(III) komplekslerinin öncüsü olup güçlü emisyon vermekte ve OLED cihaz yapımında sıklıkla kullanılmaktadır.

FIrpic (**9**)'un keşfi ve güçlü mavi emisyon vermesi dikkatleri florlu 2-fenilpiridin türevleri içeren heteroleptik iridyum (III) komplekslerinin sentezi üzerine toplamıştır. Ve bu çerçevede Tsuzuki ve ark. (2003) 2-fenilpiridin ana ligandının fenil halkasının meta ve para pozisyonunda elektron çekici perflorofenil grubu bulunan heteroleptik iridyum(III) kompleksi **12** ve **14**'ü standart metotlar ile sentezlemişlerdir (**Şekil 2.2.3.**).



Şekil 2.2.3. Kompleks **12** ve **14**'ün sentezi (Tsuzuki ve ark. 2003)

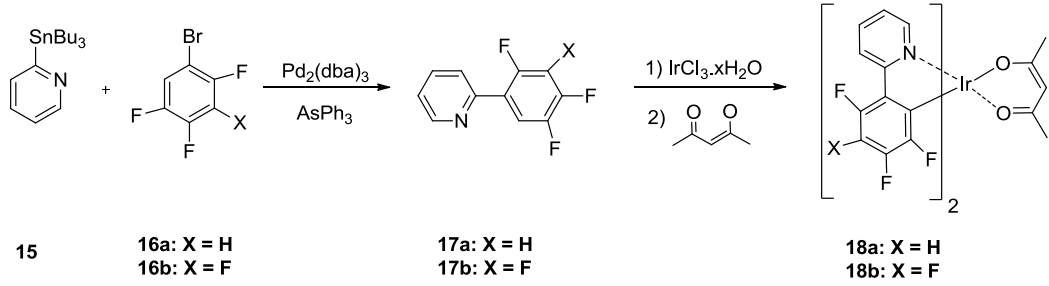
Kompleks **12** ve **14**'ün kloroform içerisinde soğurma ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir. Kompleks **12** ve **14** ligand merkezli (LC) ve metal-ligand merkezli ($^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$) geçişlerden kaynaklı soğurma bandı vermiştir. Kompleks **12**'nin triplet metal-ligand merkezli soğurma bandı ($^3\text{MLCT}$) ana ligand üzerinde herhangi bir grup içermeyen $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ (**5**) ($^3\text{MLCT}$, $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 459 nm) ile karşılaştırıldığında maviye kompleks **14**'ün ki ise kırmızıya kaymıştır (**Şekil 2.2.4.**).



Şekil 2.2.4. Komplekslerin (12, 14 ve 5) ³MLCT soğurma bandı eğrileri

Şekil 2.2.4.'den de görüldüğü gibi para pozisyonunda elektron çekici perflorofenil grubu içeren kompleks 12'nin molar soğurma katsayısının en fazla olduğu bu da bize kompleks 12'nin daha iyi soğurma yaptığını göstermektedir. Kompleks 12, λ_{em}^{max} : 544 nm'de, kompleks 14 ise λ_{em}^{max} : 513 nm'de emisyon bandı vermiştir. Bu emisyon dalga boyları Ir(ppy)₂acac (5) (λ_{em}^{max} : 522 nm) ile karşılaştırıldığında kompleks 14'ün maviye (9 nm), kompleks 12'nin ise kırmızı emisyon bandına (22 nm) belirgin bir şekilde kaydığı görülmektedir.

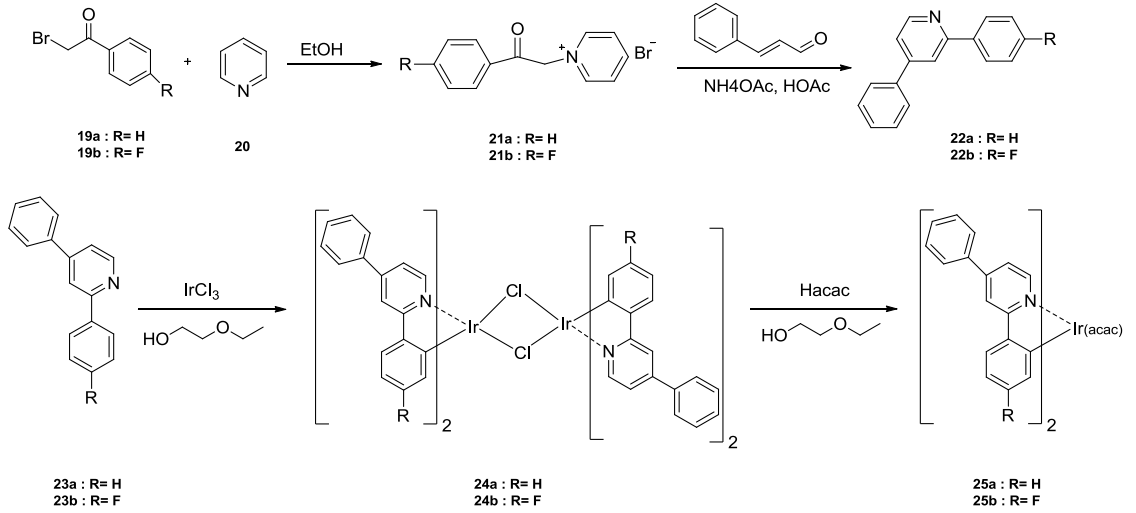
Ragni ve ark. (2006) ise 2-fenilpiridin ana ligandının fenil halkasında 3 adet elektron çekici flor grubu bulunan siklometalleme ligandı 17a'yı ve 4 adet elektron çekici flor grubu bulunan siklometalleme ligandı 17b'yi sentezlemişlerdir. Ligand 17a ve 17b'nin sentezi Stille kenetleme metodu (Stille 1986) ile bir basamakta gerçekleşmiştir (Şekil 2.2.5.). Elde ettikleri 17a ve 17b'yi önce IrCl₃.xH₂O ile reaksiyona sokarak diiridyum komplekslerine, ardından diiridyum komplekslerinin yardımcı ligand (asetil aseton, acac) ile etkileştirilmesiyle de heteroleptik iridyum (III) kompleksi 18a ve 18b'yi elde etmişlerdir.



Şekil 2.2.5. Kompleks **18a** ve **18b**'nin sentezi (Ragni ve ark. 2006)

Kompleks **18a** ve **18b**'nin diklorometan içerisinde soğurma ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir. Kompleks **18a** $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 253 ve 303 nm'de, kompleks **18b** $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 248 ve 288 nm'de ligand merkezli (LC) soğurma bandı vermiştir. Metal ligant merkezli soğurma bandı (MLCT) değerleri ve molar soğurma katsayısı değerleri ile ilgili bir bilgiye değinilmemiştir. Kompleks **18a** $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 465, 493 nm'de, kompleks **18b** ise $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 479, 506 nm'de mavi emisyon bandı vermiştir.

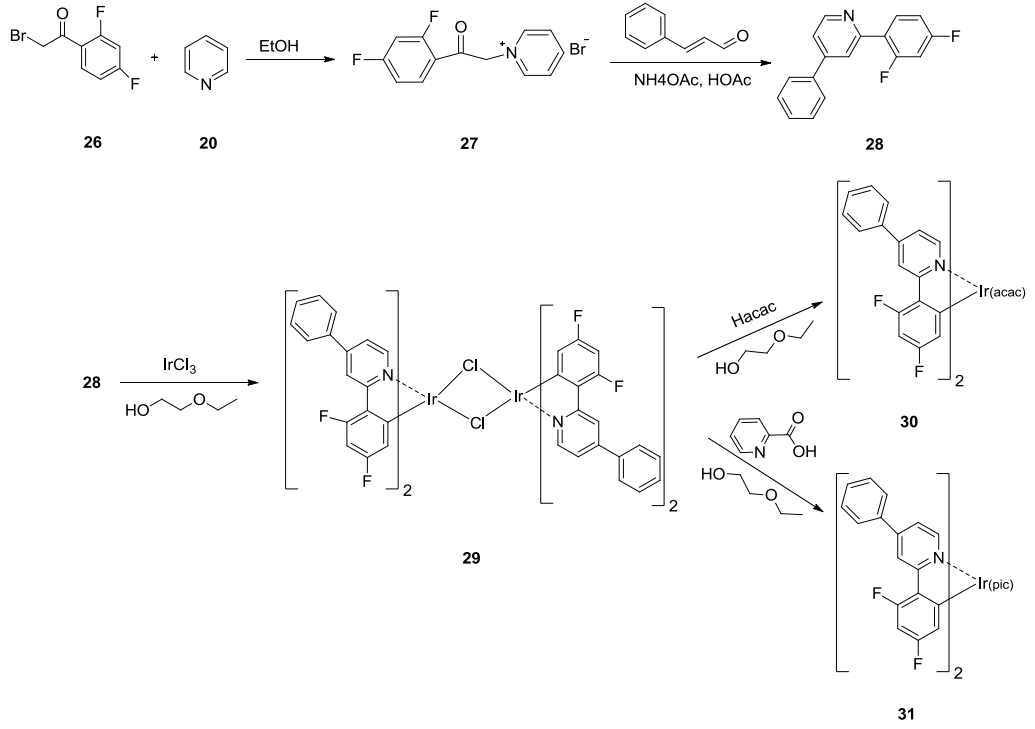
Sun ve ark. (2006) tarafından 2-fenilpiridin ana ligandının sadece piridin halkasının 4-pozisyonuna fenil grubu bağlayarak siklometalleme ligandı **22a**'yi, ilave olarak fenil halkasının 4-pozisyonuna elektron çekici 1 adet flor grubu bağlayarak da siklometalleme ligandı **22b**'yi sentezlenmiştir. Sentez **şekil 2.2.6.**'deki gibi iki adımda Kröhnke sentez metodu (Kröhnke 1976) ile gerçekleşmiştir. Elde ettikleri **22a** ve **22b**'yi standart metotlar kullanarak önce diiridyum kompleksleri **24a** ve **24b**'ye ardından da heteroleptik iridyum(III) kompleksleri **25a** ve **25b**'ye dönüştürüp karakterize etmişlerdir (**Şekil 2.2.6.**).



Şekil 2.2.6. Kompleks **25a** ve **25b**'nin sentezi (Sun ve ark. 2006)

Sentezlenip karakterize edilen **25a** ve **25b** numaralı heteroleptik iridyum(III) komplekslerinin soğurma ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir. Kompleks **25a**, $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 357 nm ve 455 nm'de, kompleks **25b** ise $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 354 nm ve 450 nm'de sırasıyla ligand merkezli (LC) ve triplet metal-ligand merkezli geçişlerden ($^3\text{MLCT}$) kaynaklı soğurma bantları vermiştir. Ancak molar soğurma katsayılarıyla ilgili herhangi bir bilgi verilmemiştir. Kompleks **25a**, $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 556 nm'de, kompleks **25b** ise $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 532 nm'de emisyon bantları vermiştir. **25a** ve **25b** numaralı komplekslerin soğurma ve emisyon dalga boyları karşılaştırıldığında ise beklenildiği gibi elektron çekici flor grubunun soğurma dalga boyunu çok az (3-5 nm), emisyon dalga boyunu ise belirgin bir şekilde (24 nm) maviye (hipsokromik) kaydırıldığı görülmüştür.

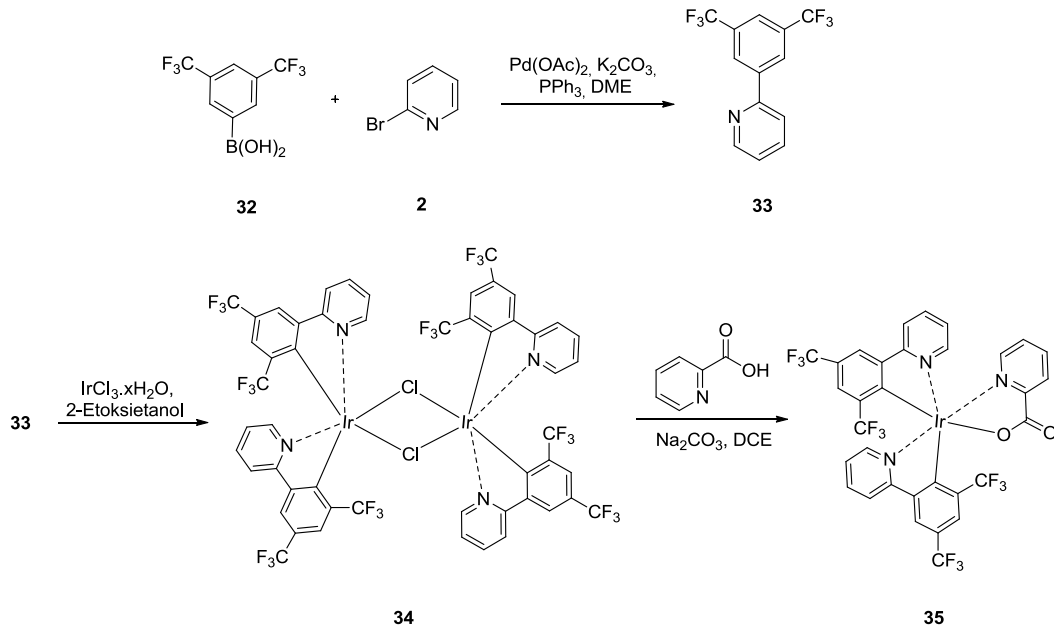
Yukarıdaki çalışma Hu ve ark. (2008) tarafından devam ettirilmiş olup, bu çalışmada ise 2-fenilpiridin ana ligandının piridin halkasının 4-pozisyonuna bağlı fenil grubu sabit bırakılmış, fenil halkasına 4,6-pozisyonunda elektron çekici 2 adet flor grubu bağlanarak soğurma dalga boyu ve emisyon üzerine etkisi araştırılmıştır. Siklometalleme ligandı **28** **şekil 2.2.7.**'deki gibi Kröhnke metodu ile elde edilmiş ve standart metotlar kullanarak önce diiridyum kompleksi **29**'a dönüştürülmüştür. Ardından yardımcı ligant asetil aseton (acac) ile etkileştirilerek heteroleptik iridyum(III) kompleksi **30**'a ve diğer bir yardımcı ligant olan pikolinik asit (pic) ile etkileştirilerek de heteroleptik iridyum(III) kompleksi **31**'e dönüştürülmüştür (**Şekil 2.2.7.**).



Şekil 2.2.7. Kompleks **30** ve **31**'in sentezi (Hu ve ark., 2008)

30 ve **31** numaralı heteroleptik iridyum(III) komplekslerinin diklorometan içerisinde soğurma ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir. Kompleks **30**, $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 340 nm ve 470 nm'de, kompleks **31** ise $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 310 nm ve 460 nm'de sırasıyla ligand merkezli (LC) ve triplet metal-ligand merkezli geçişlerden ($^3\text{MLCT}$) kaynaklı soğurma bandları vermiştir. Ancak yine molar soğurma katsayılarıyla ilgili herhangi bir bilgi verilmemiştir. Kompleks **30** $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 527 nm'de, kompleks **31** ise $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 489 nm'de emisyon bandları vermiştir. Emisyondaki 38 nm'lik maviye kayma yardımcı ligand olarak kullanılan pikolinattan kaynaklanmaktadır. Ayrıca elektron çekici flor grubunun emisyon üzerindeki etkisini ortaya koymak için kompleks **25a** ile kompleks **30**'un emisyon dalga boyları (sırasıyla $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 556 nm, $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 527 nm) karşılaştırıldı. Kompleks **30**'un fenil halkasının 2,4-pozisyonlarında bulunan elektron çekici iki adet flor grubunun emisyon dalga boyunu 29 nm maviye kaydırıldığı görüldü.

Literatürde 2-fenilpiridin ana ligandı üzerinde elektron çekici flor grubu içeren ligantlar sıklıkla sentezlenmekte ve Ir(III) komplekslerine dönüştürülmektedir. Xu ve ark. (2008) ise flor grubu yerine fenil falkasının 3,5-pozisyonunda triflorometil grubu içeren siklometalleme ligandı **33**'ü sentezlemiştir (Şekil 2.2.8.). Ligand **33** standart metotlar kullanılarak önce diiridyum kompleksi **34**'e ardından da yardımcı ligant (asetil aseton, acac) ile etkileştirilerek heteroleptik iridyum(III) kompleksi **35**'e dönüştürülüp, karakterize edilmiştir.



Şekil 2.2.8. Kompleks **35**'in sentezi (Xu ve ark. 2008)

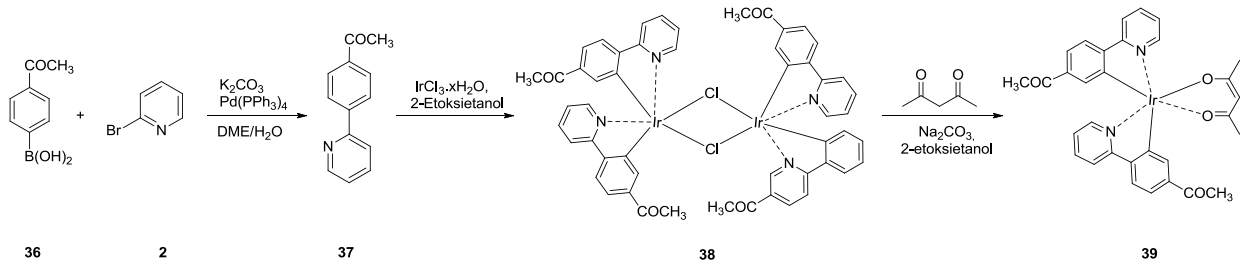
Kompleks **35**'in diklorometan içerisinde soğurma (molar soğurma katsayısı, $\log \epsilon$) ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir (Çizelge 2.2.1).

Kompleksler	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm), ($\log \epsilon$)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (nm)
(ppy) ₂ Ir(pic) (10)	264(4.80), 330(4.24), 350(4.06), 398(3.89), 440(3.75), 484 (3.17)	506
35	252(4.68), 280(4.62), 331(4.08), 370(3.90), 391(3.66)	471

Çizelge 2.2.1. Kompleks **35** ve **10**'un absorpsiyon ve emisyon dalga boyları

Çizelge 2.2.1'den de görüldüğü gibi kompleks **35**, $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 252 ve 280 nm'de ligant merkezli (LC), $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 331 ve 370 nm'de singlet metal-ligant merkezli ($^1\text{MLCT}$), $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 391 nm'de triplet metal-ligant merkezli ($^3\text{MLCT}$) geçişlerden kaynaklanan soğurma bandı vermiştir. $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 471 nm'de ise emisyon bandı vermiştir. Kompleks **35**'in emisyonunun 2-fenilpiridin ana ligandı üzerinde herhangi bir grup içermeyen (ppy)₂Irpic (**10**) kompleksi ile karşılaştırıldığında 35 nm maviye kayması ana ligandın 3,5-pozisyonunda iki adet elektron çekici triflorometil grubu içermesidir.

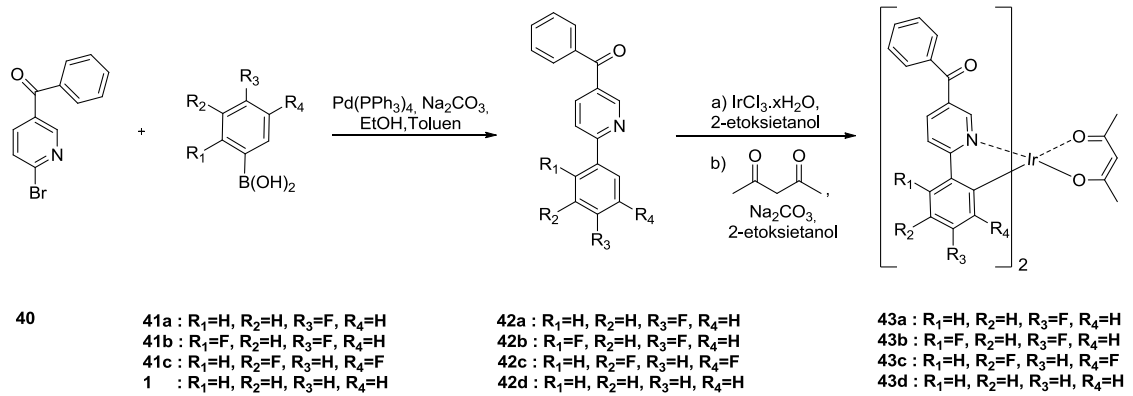
Agarwal ve ark., (2008) ise 2-fenilpiridin ana ligandının fenil halkasının para pozisyonunda elektron çekici asetil grubu bulunan siklometalleme ligandı **37**'yi 4-asetilfenil boronik asitten (**36**) yola çıkarak standart suzuki kenetleme reaksiyonu ile sentezlemişlerdir. Ligand **37** standart metotlar kullanılarak önce diiridyum kompleksi **38**'e ardından da yardımcı ligant (asetil aseton, acac) ile etkileştirilerek heteroleptik iridyum(III) kompleksi **39**'a dönüştürülüp, karakterize edilmiştir.



Şekil 2.2.9. Kompleks **39**'un sentezi (Agarwal ve ark. 2008)

Kompleks **39**'un toluen içerisinde soğurma (molar absorpsiyon katsayıları, log ϵ) ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir. Kompleks **39** $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 366 (3.3), 407(3.2), 439 (3.1), 505(3.1) nm'lerde ligand merkezli (LC) ve metal-ligand merkezli geçişlerden ($^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$) kaynaklı soğurma bandları vermiştir. $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 569 nm de ise emisyon bandı verdiği görülmüştür. Ir(ppy)₂acac (**5**)'in emisyon dalga boyu ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 516 nm) ile karşılaştırıldığında ise belirgin bir şekilde (53 nm) kırmızıya kayma görülmektedir.

Kang ve ark. (2010) ise 2-fenilpiridin ana ligandının piridin halkasının 5-pozisyonuna sabit benzoil grubu takmış, fenil halkasına ise farklı pozisyonlarda elektron çekici flor grupları bağlayarak siklometalleme ligantları **42a-d**'yi sentezlemiştir. Sentez **şekil 2.2.10.**'daki gibi standart suzuki kenetleme reaksiyonu ile bir adımda gerçekleşmiştir. Ligand **42a-d** standart metotlar kullanarak önce diiridyum komplekslerine ardından da yardımcı ligant (asetil aseton, acac) ile etkileştirilerek heteroleptik iridyum(III) kompleksi **43a-d**'ye dönüştürülüp, karakterize edilmiştir.



Şekil 2.2.10. Kompleks **43a-d**'nin sentezi (Kang ve ark., 2010)

Kompleks **43a-d**'nin diklorometan içerisindeki soğurma (molar soğurma katsayısı, log ϵ) ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir (**Çizelge 2.2.2**).

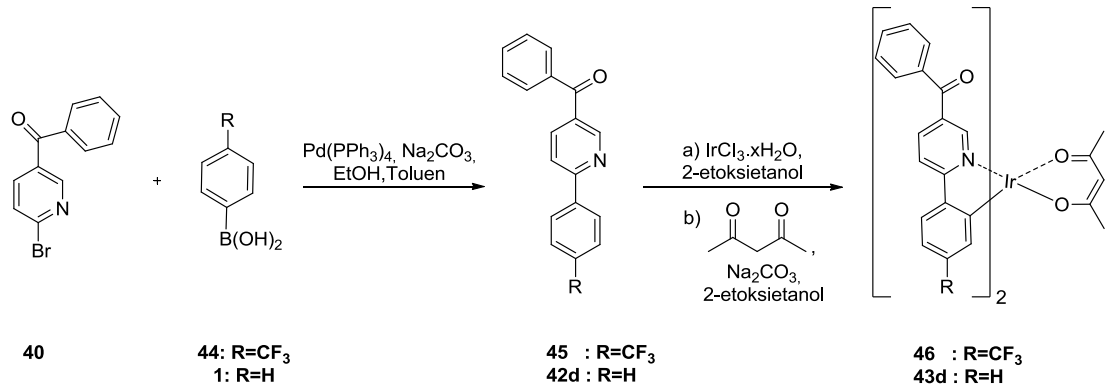
Kompleksler	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm), (log ϵ)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (nm)
43a	281.5 (6.20), 319.5 (5.52), 487.5 (0.80)	587
43b	317.5 (4.86), 424.5 (0.56), 473.0 (0.53)	567
43c	286 (6.34), 314 (6.75), 442.5 (0.59), 498 (0.72)	601
(Bzppy)₂Ir(acac) (43d)	289 (4.31), 330 (4.30), 523 (0.20)	619

Çizelge 2.2.2. Kompleks **43a-d**'nin absorpsiyon ve emisyon dalga boyları

Kompleks **43a-c**'nin soğurma spektrumuna göre 360 nm'den aşağısının ligant merkezli (LC), 400 nm civarının singlet metal-ligant merkezli geçiş (¹MLCT) ve 450-550 nm arası ise triplet metal-ligant merkezli geçişlerden (³MLCT) kaynaklanan soğurma bandları verdiği görülmektedir. Kompleks **43a-c**'nin sırasıyla $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 587, 567, 601 nm'de kırmızı emisyon bandı verdiği görülmektedir. Elektron çekici flor grubu bulunmayan (Bzppy)₂Ir(acac) (**43d**) ile kompleks **43a-c**'nin emisyon dalga boyları karşılaştırılmıştır. Kompleks **43a** fenil halkasının 4-pozisyonunda bir flor grubu

içermekte olup, emisyon dalga boyu (Bzppy)₂Ir(acac) (**43d**)'ye göre 32 nm maviye kaymıştır. Fenil halkasının 2,4-pozisyonunda elektron çekici iki flor grubu içeren kompleks **43b**'nin ise emisyon dalga boyu 52 nm maviye kaymıştır. Kompleks **43c** ise fenil halkasının 3,5-pozisyonlarında iki flor grubu içermekte ve emisyon dalga boyu kompleks **43b**'ye göre 25 nm kırmızıya kaymıştır. Komplekslerin emisyon dalga boylarında görülen bu farklılık elektron çekici flor gruplarının adetinin ve pozisyonunun emisyon üzerinde ne kadar etkili olduğunu göstermektedir.

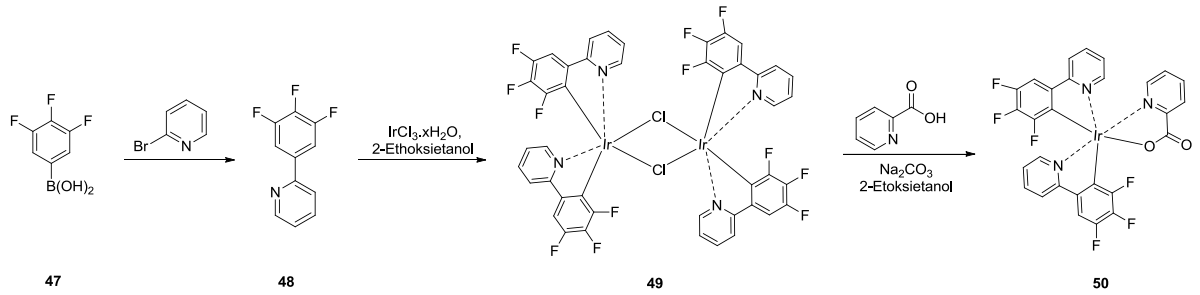
Yukarıdaki çalışmaya benzer nitelikte bir diğer çalışma ise Lee ve ark. (2010) tarafından yayınlanmıştır. Bu çalışmada sentezlenen kompleks **46**, benzoilfenilpiridin ana ligandının (Bzppy) fenil halkasının 4-pozisyonunda triflorometil grubu içermektedir. Sentez **şekil 2.2.11.**'deki gibi standart metotlar kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.2.11. Kompleks **46**'nın sentezi (Lee ve ark. 2010)

Kompleks **46**'nın diklorometan içerisinde soğurma ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir. Kompleks **46** $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 280 nm'de ligant merkezli (LC) güçlü soğurma bandı, $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 300-330 nm arası singlet metal-ligand merkezli geçiş (¹MLCT), $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 506 nm'de ise triplet metal-ligand merkezli geçişlerden (³MLCT) kaynaklanan soğurma bandı vermiştir. Kompleks **46** $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 600 nm'de emisyon bandı vermiştir. Kompleks **46**'nın emisyon dalga boyu (Bzppy)₂Ir(acac) olarak bilinen (**43d**) ile karşılaştırıldığında 19 nm maviye kayma görülmüştür. Ayrıca bir önceki çalışmada sentezlenen ve ana ligandın fenil halkasının 4-pozisyonunda flor grubu bulunan kompleks **43b**'nin emisyon dalga boyu ($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 567) ile karşılaştırıldığında belirgin bir fark (3 nm) görülmemiştir.

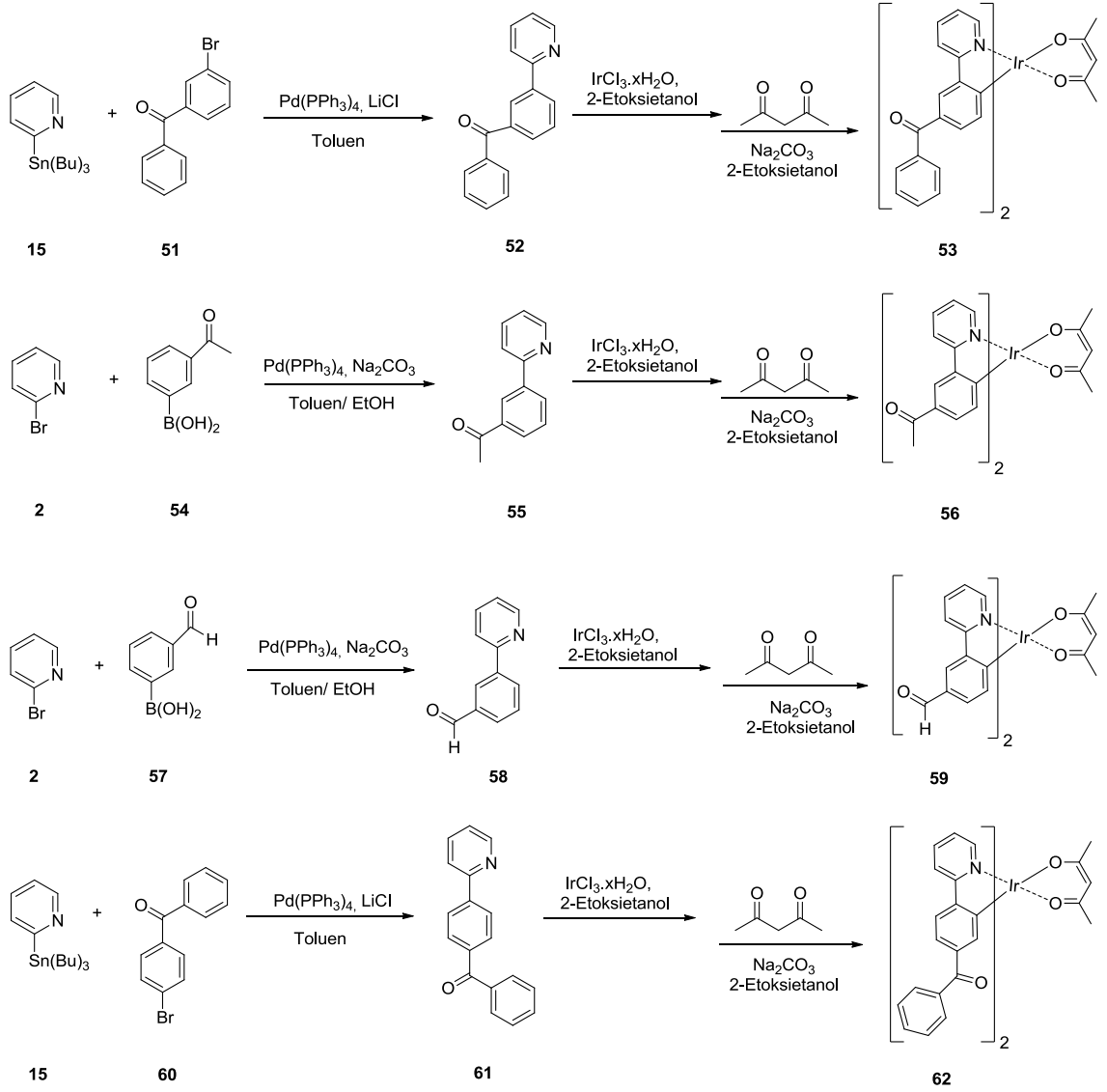
Tao ve ark. (2011) ise 2-fenilpiridin ana ligandının fenil halkasının 3,4,5-pozisyonunda elektron çekici flor grubu bulunan siklometalleme ligandı **48**'i sentezlemişlerdir. Sentez **şekil 2.2.12.**'deki gibi standart suzuki kenetleme reaksiyonu ile bir adımda gerçekleşmiştir. Elde edilen ligand **48** standart metotlar kullanarak önce diiridyum kompleksi **49**'a ardından da yardımcı ligant (pikolinik asit, pic) ile etkileştirilerek heteroleptik iridyum(III) kompleksi **50**'ye dönüştürülüp, karakterize edilmiştir.



Şekil 2.2.12. Kompleks **50**'nin sentezi (Tao ve ark. 2011)

Kompleks **50**'nin diklorometan içerisinde emisyon dalga boyları rapor edilmiştir. Ancak soğurma dalga boyu ve molar soğurma katsayılarıyla ilgili herhangi bir bilgi verilmemiştir. Kompleks **50**, ana pik merkezi λ_{em}^{max} : 479 nm olan ve λ_{em}^{max} : 509 nm'de ise birazcık küçük bir pike sahip mavi emisyon bandı vermiştir. Kompleks **50**'nin emisyon dalga boyu, mavi ışık yayıcı heteroleptik iridyum(III) komplekslerinin öncüsü olan FIrpic (**9**) ile karşılaştırıldığında 8 nm kırmızıya kayma görülmüştür.

Daha sonraki çalışmalarda ise Lee ve ark. (2012) 2-fenilpiridin ana ligandının fenil halkasının meta ve para pozisyonuna elektron çekici karbonil grupları bağlayarak **şekil 2.2.13.**'deki gibi siklometalleme ligandlarını sentezlemiştir. Siklometalleme ligandı **52** ve **61**'i standart Stille reaksiyonu (Li ve ark., 2005) **55** ve **58**'i ise standart Suzuki kenetleme reaksiyonu ile sentezleyip karakterize etmişlerdir. Elde edilen siklometalleme ligandları **52**, **55**, **58** ve **61**'i standart metotlar kullanarak önce diiridyum komplekslerine ardından da asetil aseton ile etkileştirerek heteroleptik iridyum(III) kompleksleri **53**, **56**, **59** ve **62**'ye dönüştürüp karakterize etmişlerdir.



Şekil 2.2.13. Kompleks (53, 56, 59 ve 62)'lerin sentezi (Lee ve ark. 2012)

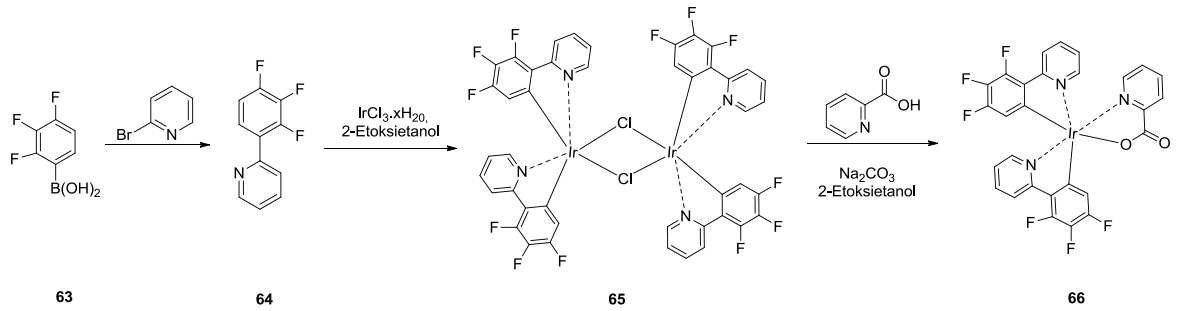
53, 56, 59 ve 62 numaralı komplekslerin diklorometan içerisindeki soğurma (molar soğurma katsayısı) ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir (Çizelge 2.2.3.).

Kompleksler	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ (nm), (ϵ , M ⁻¹ .cm ⁻¹)	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ (nm)
53	262 (75500), 340 (28500), 378 (22400), 453 (3100)	502
56	262 (71400), 295 (41900), 328 (31500), 369 (15900), 449 (2100)	498
59	262 (67300), 296 (38500), 333 (29500), 372 (18000), 451 (3200)	499
62	254 (42300), 285 (47500), 474 (2700)	596

Çizelge 2.2.3. Komplekslerin (53, 56, 59 ve 62) absorpsiyon ve emisyon dalga boyları

Kompleksler **53**, **56**, **59** ve **62** soğurma spektrumuna göre $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 254-350 nm arası ligand merkezli (LC), $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 400 nm civarı singlet metal-ligand merkezli geçiş ($^1\text{MLCT}$), $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 453, 449, 451 ve 471 nm’lerde ise triplet metal-ligand merkezli geçişlerden ($^3\text{MLCT}$) kaynaklı soğurma bandları vermiştir. Kompleks (**53**, **56**, **59** ve **62**) sırasıyla $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 502, 498, 499 ve 596 nm’lerde güçlü emisyon bandı vermiştir. Kompleks **53**’ün emisyon dalga boyunun kompleks **56** ve **59**’a göre yaklaşık 4 nm kırmızıya kayması, kompleks **53**’ün ana ligandının fenil halkasının meta pozisyonunda konjugasyon uzunluğunu arttıran benzoil grubu içermesidir. Kompleks **53**, **56**, **59** ve **62**’nin emisyon dalga boyları ana ligand üzerinde herhangi bir grup içermeyen ve yeşil rengin öncüsü olan $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ ile karşılaştırıldı. Kompleks **53**, **56** ve **59** elektron çekici karbonil grubu içerdiğinden emisyon dalga boyu $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ ’a göre yaklaşık 14-18 nm maviye kaymıştır. Kompleks **62**’nin emisyon dalga boyu ise 80 nm kırmızıya kaymıştır. Emisyondaki bu belirgin kırmızıya kayma kompleks 4’ün fenil halkasının para pozisyonunda konjugasyon uzunluğunu arttıran benzoil grubu içermesidir.

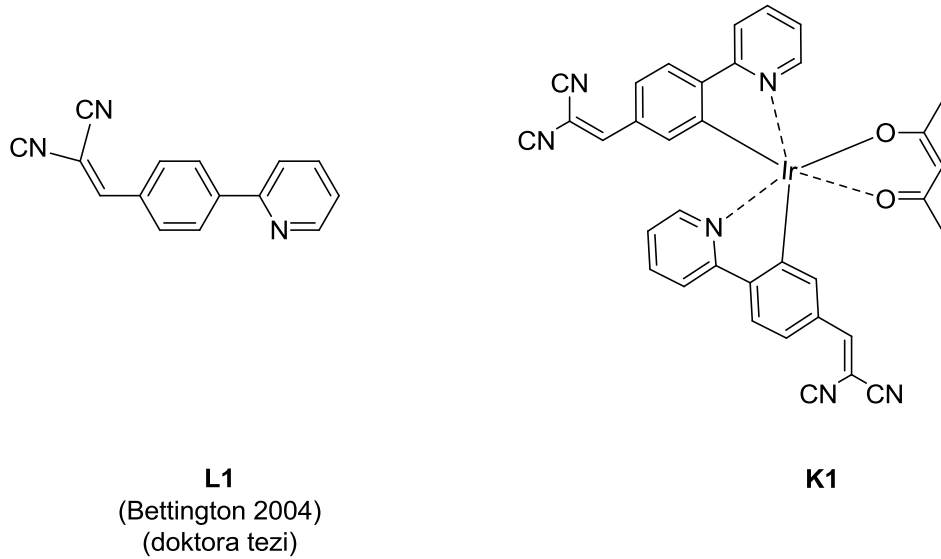
Son olarak 2013 yılında Wu ve ark., 2-fenilpiridin ana ligandının fenil halkasının 2,3,4-pozisyonlarında elektron çekici flor grubu bulunan siklometalleme ligandı **64**’ü sentezlemişlerdir. Sentez **şekil 2.2.14.**’daki gibi standart suzuki kenetleme reaksiyonu ile bir adımda gerçekleşmiştir. Elde edilen ligand **64** standart metotlar kullanarak önce diiridyum kompleksi **65**’e ardından da yardımcı ligant (pikolinik asit, pic) ile etkileştirilerek heteroleptik iridyum(III) kompleksi **66**’ya dönüştürülüp, karakterize edilmiştir.



Şekil 2.2.14. Kompleks **66**’nın sentezi (Wu ve ark. 2013)

Kompleks **66**'nın diklorometan içerisinde absorpsiyon ve emisyon dalga boyları rapor edilmiştir. Kompleks **66** $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 254 nm'de ligand merkezli (LC) güçlü soğurma bantları ve $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 365, 430 nm'de ise metal-ligand merkezli geçişlerden (sırasıyla $^1\text{MLCT}$ ve $^3\text{MLCT}$) kaynaklı zayıf soğurma bandları vermiştir. Ancak molar soğurma katsayılarıyla ilgili herhangi bir bilgi verilmemiştir. Kompleks **66**, $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$: 483 nm de ise güçlü mavi emisyon bandı vermiştir. Kompleks **66**'nın emisyon dalga boyu, mavi ışık yayıcı heteroleptik iridyum(III) komplekslerinin öncüsü olan Firpic (**9**) ile karşılaştırıldığında ise 12 nm kırmızıya kaymıştır.

Literatür taramalarından da görüldüğü üzere ana ligand 2-fenilpiridin üzerinde çalışmalar hızla devam etmektedir. Biz de tez kapsamında, 2-fenilpiridin ana ligandının fenil halkasının 4-pozisyonuna elektron çekici disiyanovinil grubu takarak önce siklometalleme ligandı **L1**'i sentezleyecek (Bettington 2004) ardından **L1**'i ilk defa heteroleptik iridyum(III) kompleksi **K1**'e dönüştürüp karakterize edeceğiz.



Şekil 2.2.15. Tez kapsamında sentezlenmesi tasarlanan ligand **L1** ve kompleks **K1**

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1.Materyal

3.1.1.Kullanılan kimyasal maddeler

Tez kapsamında sentezlerde kullanılan kimyasalların markası Sigma Aldrich ve Alfa Aesar, çözücülerin markası ise Merck'tir.

- (4-formilfenil)boronik asit
- 2-bromopiridin
- Paladyum asetat
- Potasyum fosfat monohidrat
- Potasyum karbonat
- Malononitril
- Prolidin
- 4-(piridin-2-il)benzaldehit
- İridyum (III) Klorür hidrat
- 2-etoksi etanol
- Asetil aseton
- Sodyum karbonat
- Pikolinik asit
- Sodyum sülfat
- Magnezyum sülfat
- Hidroklorik asit
- Sodyum hidroksit
- Silika-jel 60 (kolon kromatografisi için)
- Aseton
- Diklorometan
- Kloroform
- Etanol
- İzopropil alkol
- Metanol

- Etil asetat
- Hekzan
- Petrol eteri
- Dimetil sülfoksit
- Kloroform D6
- 1,2-Dikloretan

3.1.2.Kullanılan cihazlar

- **Erime Noktası Cihazı**

Sentezlenen katı bileşiklerin erime noktasına Electrothermal Digital Erime Noktası Cihazı ile bakılmıştır.

- **FT-IR Spektrometresi**

Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR cihazında alınmıştır.

- **NMR Spektrometresi**

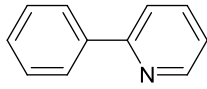
Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları için Varian Mercury Plus 400 MHz NMR spektrometresi kullanılmıştır.

- **Elementel Analiz**

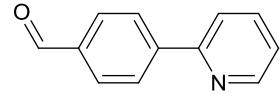
Sentezlenen komplekslerin elementel analiz sonuçları Costech Elemental system cihazında alınmıştır.

- **UV-Visible**

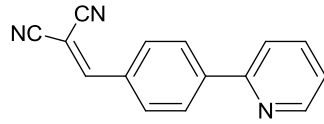
Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin UV-Visible spektrumları için Varian Cary 50 cihazı kullanılmıştır.



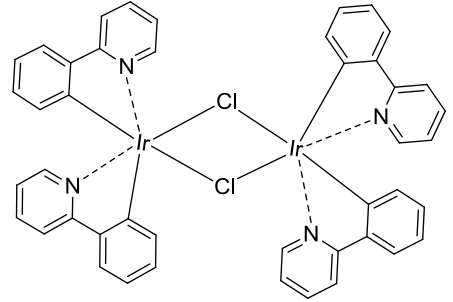
9



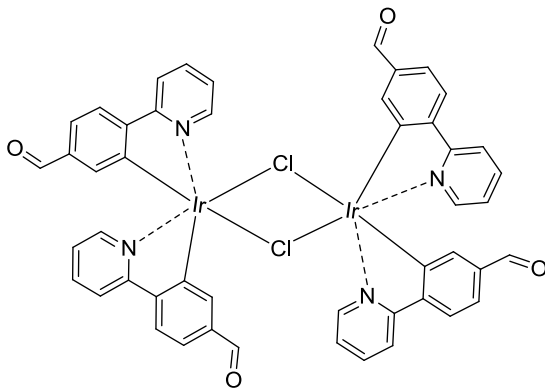
3



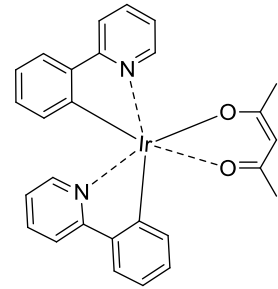
L1



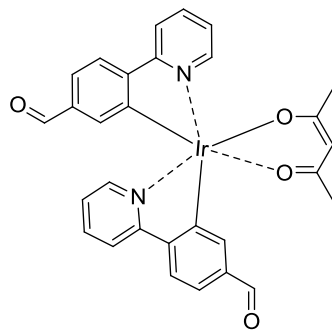
10



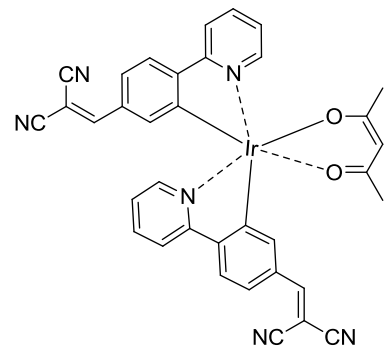
6



11



7

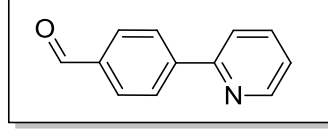


K1

Şekil 3.1. Tez kapsamında sentezlenen bileşikler

3.2.YÖNTEM

3.2.1. 4-(piridin-2-il)benzaldehit (3) sentezi:



Şekil 3.2.1. 4-(piridin-2-il)benzaldehit (3)

(4-formilfenil)boronik asit (**1**) (113 mg, 0.75 mmol), 2-bromopiridin (**2**) (80 mg, 0.5 mmol), potasyum fosfat monohidrat (266 mg, 1 mmol), paladyum asetat (3 mg, 1.5%) ve izopropanol:su (1:1 v/v) içeren reaksiyon karışımı 80°C’de iki saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra organik maddeler diklorometan (3x20 ml) içerisine alındı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ham ürün açık sarı sıvı olarak elde edildi. Ham üründen (4-formilfenil)boronik asit (**1**) diklorometan/hekzan sisteminde kristallendirilerek ayrıldı, geri kalan ürün karışımı silika-jel dolgulu preparatif plaka (1:6 etil asetat:hekzan v/v) ile ayrıldıktan sonra ürün **3** (55 mg, % 60) beyaz katı olarak elde edildi.

3 C₁₂H₉NO, Molekül ağırlığı: 183.21 mg/mmol

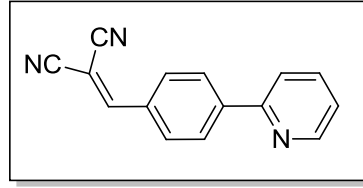
Verim 55 mg (0,5 mmol, %60)

R_f (Etil asetat:Hekzan,1:3 v/v): 0.56

e.n. 50.2 - 51.2°C
(Lit.50-51°C) (Vandromme ve ark. 2008)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 10.09 (1 H, s), 8.75 (1 H, dt, J=4.8 Hz, 1.6 Hz), 8.18 (2 H, d, J=8.0 Hz), 8.00 (2 H, dt, J=8.8 Hz, 2.0 Hz), 7.78-7.84 (2 H, m), 7.28-7.36 (1 H, m)

3.2.2. 2-(4-(piridin-2-il)benziliden)malononitril (**L1**) sentezi:

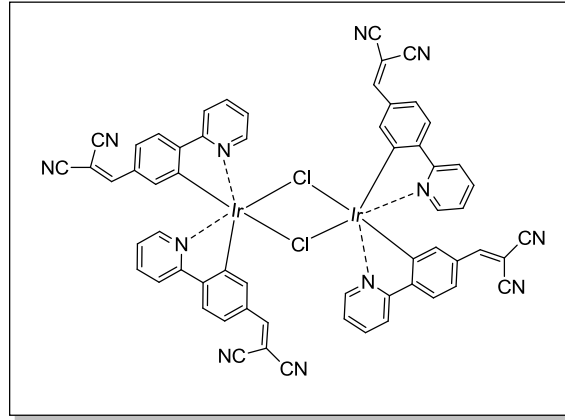


Şekil 3.2.2. 2-(4-(piridin-2-il)benziliden)malononitril (**L1**)

4-(piridin-2-il)benzaldehit (**3**) (100 mg, 0.55 mmol) ve malononitril (43 mg, 0.65 mmol) diklorometan (10 ml) içerisinde çözüldü. Ardından reaksiyon karışımına pirolidin (1 damla) ilave edildiğinde reaksiyonun rengi açık sarıdan koyu sarı renge dönüştü. Reaksiyon t.l.c. ile takip edilerek oda sıcaklığında 2 saat boyunca karıştırıldı. Organik maddeler diklorometan içerisine alındı, Na₂SO₄ ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ürün (**L1**) (89 mg, %70) koyu sarı renkli katı olarak elde edildi.

L1	C ₁₅ H ₉ N ₃ , Molekül ağırlığı: 231.25
Verim	89 mg (0.55 mmol, % 70)
R_f	(Etil asetat:Hekzan, 1:1 v/v): 0.4
e.n.	159.3-160.3°C
FT-IR	(v, cm ⁻¹): 2223, 1685, 1583, 1571, 1461, 1432, 1311, 1273
¹H NMR	(400 MHz, CDCl ₃): 8.78 (d, <i>J</i> =4.0 Hz, 1 H), 8.21 (d, <i>J</i> =8.4 Hz, 2 H), 8.04 (d, <i>J</i> =8.8 Hz, 2 H), 7.87-7.83 (m, 2 H), 7.83 (1 H, s), 7.4 (ddd, <i>J</i> =6.4 ve 5.6 Hz, 1 H)

3.2.3. Diiridyum kompleksi (5)'in sentez denemesi:



3.2.3. Diiridyum kompleksi (5)

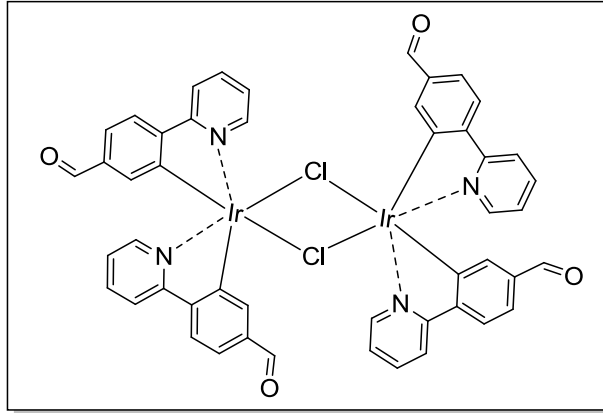
L1 (58 mg, 0.25 mmol), IrCl₃.xH₂O (30 mg, 0.1 mmol) ve 2-etoksietanol:su (12 ml, 3:1 v/v) içeren reaksiyon karışımı argon altında 110°C'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonucu oluşan kahverengimsi renkli katı taşlı huni yardımıyla süzüldü. Katı sırasıyla etanol (2x10 ml) ve aseton (2x10 ml) ile yıkandı. Ham ürün kahverengimsi katı olarak elde edildi (40 mg). Ancak ham ürün ¹H NMR (DMSO-d₆) ve elementel analiz ile karakterize edilemedi.

5 Beklenen ürün sentezlenemedi.

Ham ürün 40 mg

Elementel Analiz C₃₅H₂₃Ir₆O₂, hesaplanan C: %52.36, H: %2.34, N: %12.21; bulunan C: %23.07, H: %1.46, N: %4.84

3.2.4. Diiridyum kompleksi (6)'nın sentezi:

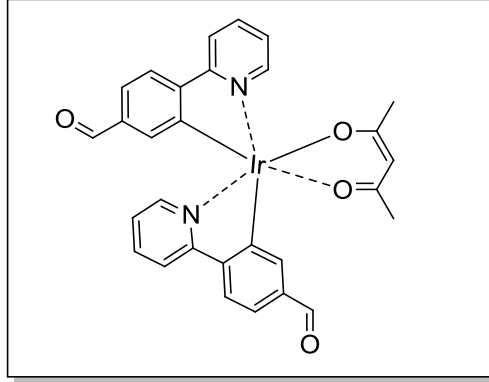


Şekil 3.2.4. Diiridyum kompleksi (6)

4-(piridin-2-il)benzaldehit (**3**) (202 mg, 1.1 mmol), $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (130 mg, 0.44 mmol) ve 2-etoksietanol: su (16 ml, 3:1 v/v) içeren reaksiyon karışımı argon gazı altında 110°C 'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonucu oluşan turuncu renkli katı taşı huni yardımıyla süzüldü. Katı sırasıyla etanol (2x10 ml) ve aseton (2x10 ml) ile yıkandı. Ardından katı minimum diklorometan içerisinde çözüldü ve üzerine hekzan (15 ml) eklenerek ürün (170 mg, %65) parlak turuncu renkli çökelek olarak elde edildi. Verilerin (FT-IR, $^1\text{H-NMR}$) literatür ile uyumlu olduğu görüldü (Holder ve ark. 2005).

6	$\text{C}_{48}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_4\text{O}_4$, Molekül ağırlığı 1184.13 mg/mmol
Verim	170 mg (0.22 mmol, %65)
FT-IR	(v, cm^{-1}): 2828, 1682, 1606, 1563, 1475, 1367, 1183, 1053, 887, 775, 745
$^1\text{H NMR}$	(400 MHz, CDCl_3): 9.52 (s, 4H), 9.26 (dd, $J = 6.0$ ve 0.8 Hz, 4 H), 8.06 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 7.94 (dt, $J = 8.0$ ve 1.6 Hz, 4H), 7.67 (d, $J = 8.4$ Hz, 4H), 7.31 (dd, $J = 7.6$ ve 1.6 Hz, 4H), 6.87-7.1(m, 4H), 6.36 (d, $J = 1.2$ Hz, 4H)

3.2.5. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (7)'nin sentezi:

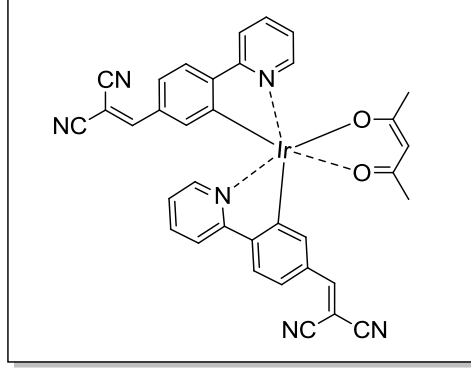


Şekil 3.2.5. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (7)

Diiridyum kompleksi (163 mg, 0.14 mmol), asetil aseton (35 mg, 0.35 mmol), Na_2CO_3 (102 mg, 0.97 mmol) ve 2-etoksietanol (15 ml) içeren reaksiyon karışımı argon gazı altında 110°C 'de 16 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonucu oluşan ham ürün (kırmızı renkli katı) taşlı huni yardımıyla süzüldü. Ürün diklorometan içerisinde çözülüp çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra kolon kromatografisi ile saflaştırıldı (DCM). Ürün kırmızı renkli katı (132 mg, %73) olarak elde edildi. Verilerin (FT-IR, $^1\text{H-NMR}$) literatür ile uyumlu olduğu görüldü (Chen ve ark., 2007).

7	$\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{IrN}_2\text{O}_4$, Molekül ağırlığı: 655.72 mg/mmol
Verim	132 mg (0.28 mmol, %73)
R_f	(Etil asetat:Hekzan, 1:1 v/v): 0.65
FT-IR	(v, cm^{-1}): 2224, 1679, 1562, 1514, 1475, 1394, 1191, 1060, 868
$^1\text{H NMR}$	(400 MHz, CDCl_3) : 9.57 (s, 2H), 8.50 (d, $J=5.2$ Hz, 2H), 7.93 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.81 (dt, $J=8.0$ ve 0.8 Hz, 2H), 7.63 (d, $J=8.0$ Hz, 2H), 7.2-7.3 (m, 4H), 6.63 (s, 2H), 5.19 (s, 1H), 1.73 (s, 6H)

3.2.6. Hedef iridyum(III) kompleksi (K1)'in sentezi:



Şekil 3.2.6. Hedef iridyum(III) kompleksi (K1)

Heteroleptik iridyum (III) kompleksi **7** (77 mg, 0.12 mmol) ve malononitril (19 mg, 0.28 mmol) diklorometan (12 ml) içerisinde çözülerek 10 dakika karıştırıldı. Reaksiyon karışımına pirolidin (1 damla) ilave edildiğinde reaksiyonun rengi kırmızıdan vişne çürüğü rengine dönüştü. Reaksiyon oda sıcaklığında 2.5 saat boyunca karıştırıldı. Organik maddeler diklorometan (3x20 ml) içerisine alındı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ürün (75 mg, %83) koyu kızıl-kahverengi renkli katı olarak elde edildi.

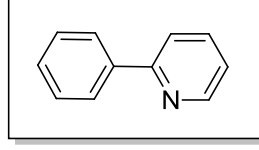
K1	$C_{35}H_{23}IrN_6O_2$, Molekül ağırlığı: 751.81 mg/mmol
Verim	75 mg (0.12 mmol, %83)
R_f	(etil asetat:hekzan, 1:1 v/v)= 0.47
FT-IR	(v, cm^{-1}): 2224, 1684, 1607, 1563, 1516, 1475, 1392, 1212, 1059, 928,775
¹H NMR	(400 MHz, $CDCl_3$): 8.53 (d, $J = 5.2$ Hz, 2H), 7.96 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.88 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.38 (s, 2H), 7.34 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 7.21 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 6.83 (s, 2H), 5.29 (s, 1H), 1.82 (s, 6H)

¹³C NMR (400 MHz, CDCl₃): 185.2, 165.8, 160.3, 152.3, 148.6, 147.1, 137.9, 134.2, 130.7, 125.6, 124.1, 123.9, 120.6, 114.3, 112.8, 100.9, 80.6, 28.7

Elementel C₃₅H₂₃IrN₆O₂, hesaplanan C: %55.91, H: %3.08, N: %11.18;
Analiz bulunan C: %55.58, H: %3.11, N: %11.39

HRMS Hesaplanan ([M+H]⁺)(m/z) = 752,1512
Bulunan ([M+H]⁺)(m/z) = 752,1544; hata = 4,3 ppm

3.2.7. 2-Fenilpiridin (9) sentezi:

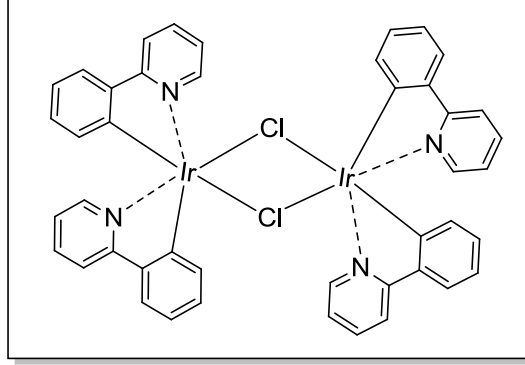


Şekil 3.2.7. 2-Fenilpiridin (9)

Fenil boronik asit (**8**) (91 mg, 0.75 mmol), 2-bromopiridin (**2**) (80 mg, 0.5 mmol), potasyum karbonat (138 mg, 1 mmol), paladyum asetat (3 mg, 1.5%) ve izopropanol:su (1:1 v/v) içeren reaksiyon karışımı 80°C'de 4 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon t.l.c ile takip edildi. Organik maddeler diklorometan ile ekstrakte edildi. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ham ürün (91 mg) sarı sıvı olarak elde edildi. Silikajel dolgulu preparatif plaka ile saflaştırıldıktan sonra ürün (69 mg, % 89) sarı sıvı olarak elde edildi. Verilerin (¹H-NMR) literatür ile uyumlu olduğu görüldü (Tobisu ve ark., 2009).

9	C ₁₁ H ₉ N , Molekül ağırlığı: 155.20 mg/mmol
Verim	69 mg (0.5 mmol, %89)
R_f	(etil asetat:hekzan, 1:1 v/v)= 0.4
¹H NMR	(400 MHz, CDCl ₃): 8.71 (d, <i>J</i> =5.2 Hz, 1H), 7.99 (d, <i>J</i> =7.2 Hz, 2H), 7.7-7.8 (m, 2H), 7.38-7.52 (m, 3H), 7.21-7.27(m, 1H)

3.2.9. Diiridyum kompleksi (10)'un sentezi:

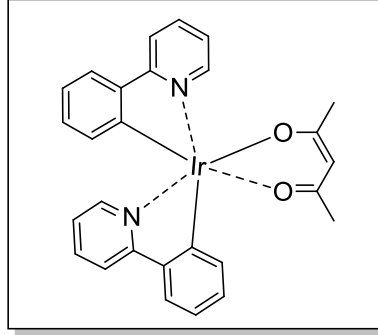


Şekil 3.2.8. Diiridyum kompleksi (10)

2-fenilpiridin (**9**) (116 mg, 0.75 mmol), $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (90 mg, 0.3 mmol), 2-etoksi etanol: su (3:1 v/v) içeren reaksiyon karışımı argon gazı altında 110°C ' de 15 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonucu oluşan ürün taşlı huni yardımıyla süzüldü. Ürün diklorometan içerisinde çözülüp çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra sarı-turuncu renkli katı (128 mg, %80) elde edildi. Verilerin ($^1\text{H-NMR}$) literatür ile uyumlu olduğu görüldü (Sprouse ve ark., 1974).

10	$\text{C}_{44}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Ir}_2\text{N}_4$, Molekül ağırlığı: 1072.09 mg/mmol
Verim	128 mg (0.15 mmol, %80)
$^1\text{H NMR}$	(400 MHz, CDCl_3): 9.24 (d, $J=5.2$ Hz, 4H), 7.87 (d, $J=8$ Hz, 4H), 7.74 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 7.49 (d, $J=7.6$ Hz, 4H), 6.7-6.8 (m, 8H), 6.56 (t, $J=7.6$ Hz, 4H), 5.93 ($J=7.6$ Hz, 4H)

3.2.10. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (11)'in sentezi:



Şekil 3.2.9. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (11)

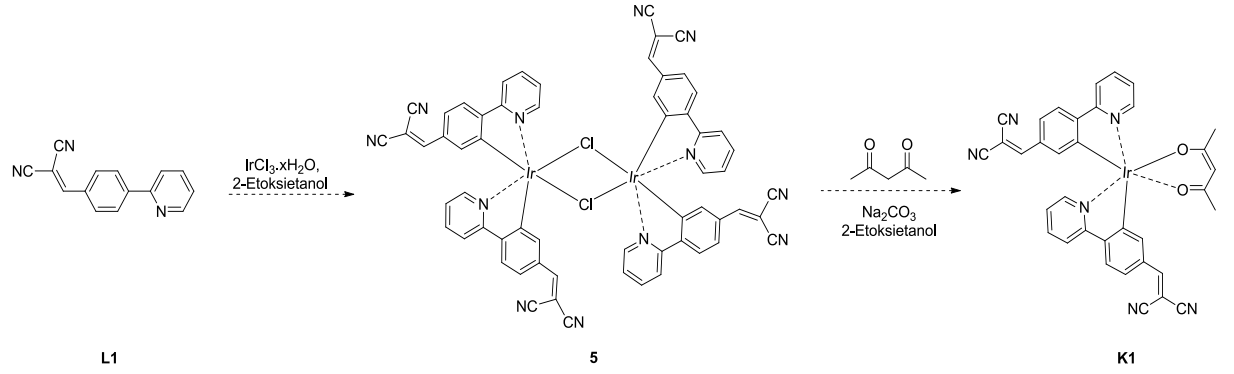
Diridyum kompleksi **10** (40 mg, 0.04 mmol), asetil aseton (10 mg, 0.096 mmol), Na₂CO₃ (40 mg, 0.37 mmol) ve 2-etoksi etanol içeren reaksiyon karışımı argon gazı altında 110°C' de 16 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonucu oluşan ürün taşı huni yardımıyla süzüldü. Ham ürün diklorometan içerisinde çözülüp çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra kolon kromatografisiyle (DCM) saflaştırıldı. Sarı renkli ürün elde edildi (32 mg, % 71). Verilerin (¹H-NMR) literatür ile uyumlu olduğu görüldü (Baranoff ve ark., 2012).

11	C ₂₇ H ₂₃ IrN ₂ O ₂ , Molekül ağırlığı: 599.70 mg/mmol
Verim	32 mg (0.075 mmol, % 71)
¹H NMR	(400 MHz, CDCl ₃): 8.51 (dd, <i>J</i> =6.0 ve 0.8 Hz, 2H), 7.85 (d, <i>J</i> =8 Hz, 2H), 7.73 (dt, <i>J</i> =8.4 ve 1.6 Hz, 2H), 7.54 (dd, <i>J</i> =7.6 ve 1.2 Hz, 2H), 7.14 (ddd, <i>J</i> =6.8, 5.6 ve 1.2 Hz, 2H), 6.8 (dt, <i>J</i> =7.6 ve 1.2 Hz, 2H), 6.68 (dt, <i>J</i> =7.6 ve 1.6 Hz, 2H), 6.26 (dd, <i>J</i> =7.6 ve 0.8 Hz, 2H), 5.21 (s, 1H), 1.78(s, 6H)

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

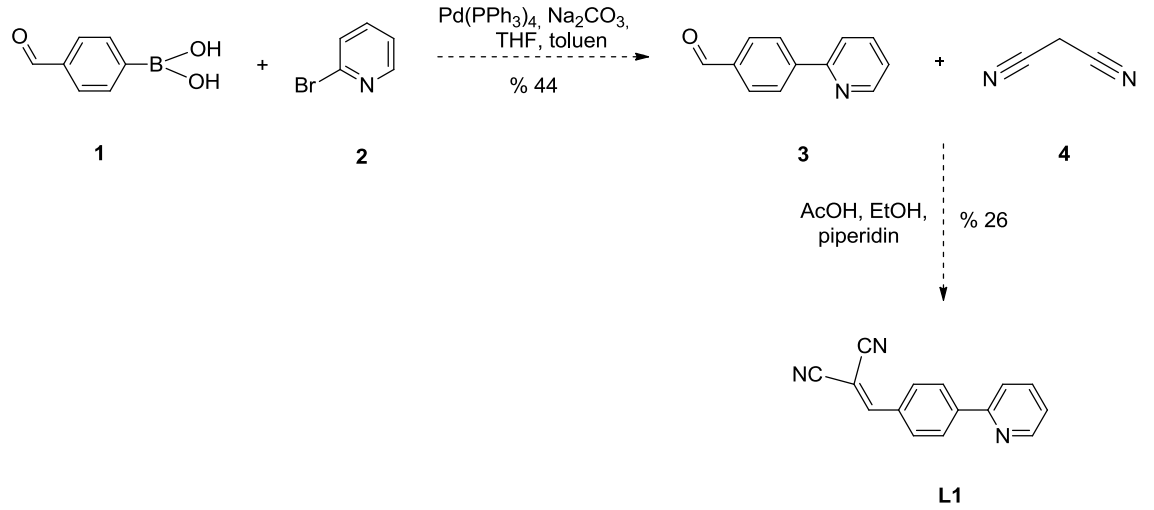
4.1.Giriş

Tez kapsamında heteroleptik iridyum(III) kompleksi **K1**'in sentezi hedef olarak belirlendi. Şu ana kadar literatürde yer almamış olan **K1**'in **Şekil 4.1.1**'deki gibi iki adımda **L1**'den sentezlenebileceği öngörüldü (Sprouse ve ark. 1984 ve Nonoyama 1974).



Şekil 4.1.1. Tez kapsamında öngörülen heteroleptik iridyum(III) kompleksi **K1**'in sentezi

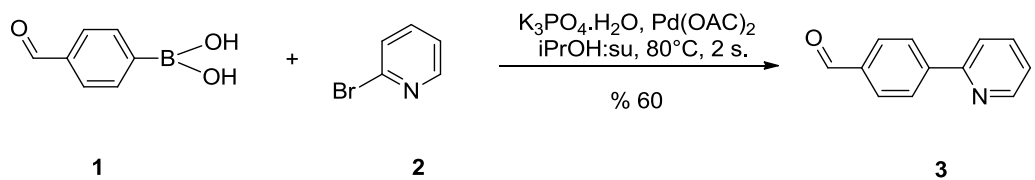
K1'in sentezlenebilmesi için öncelikli olarak benzen halkasının para-pozisyonunda disiyanovinil grubu içeren 2-fenilpiridin tabanlı siklometalleme ligandı **L1**'in hazırlanması gerekmektedir. **L1** daha önce Bettington S. (2004) tarafından 4-(piridin-2-il)benzaldehit (**3**) ile malononitril (**4**)'ün Knoevanegal kondenzasyonu ile düşük verimde (26%) sentezlenmiştir. Ancak (**3**)'ün pahalı olması nedeniyle **L1**, 4-formilfenilboronik asit (**1**) ve 2-bromopiridin (**2**)'den Zeng ve ark. (2006)'nın metodundan yola çıkılarak iki adımda sentezlenmesi planlandı (**Şekil 4.1.2.**).



Şekil 4.1.2. Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan **L1**'in sentezi

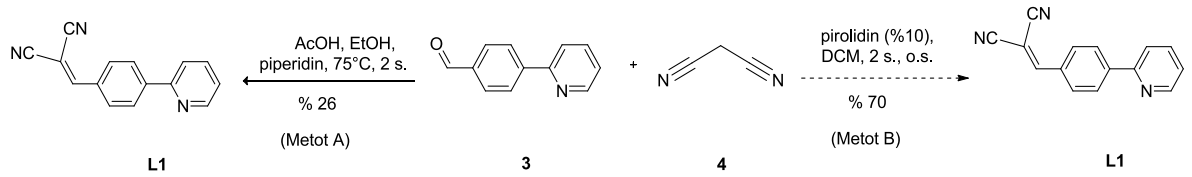
4.2. Hedef Moleküllerin Sentezi

L1'in sentezi 4-(piridin-2-il)benzaldehit (**3**)'ün sentezi ile başladı. **3**'ün sentezi literatürde farklı gruplar (Zeng ve ark. 2006, Fan ve ark. 2008, Sakashita ve ark. 2013) tarafından inert atmosferde ve uzun süreli sentezi rapor edilmiştir. Ancak biz Liu ve ark. (2009)'nın metodunu adapte ederek **3**'ü 4-formilboronik asit (**1**) ve 2-bromopiridin (**2**)'nin Suzuki Kenetlenme reaksiyonu ile 2 saat gibi kısa bir zaman diliminde ve inert atmosfer gerektirmeyen ortamda (iPrOH:su, $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Pd(OAC)_2 , 2 s.) sentezlendi (**Şekil 4.2.1.**). Reaksiyon sonunda 4-(piridin-2-il)benzaldehit (**3**)'ten safsızlıklar sırasıyla kristallendirme ve silika-jel dolgulu preparatif plaka ile uzaklaştırıldı. Ürün **3** (% 60) saf olarak elde edildi ve karakterizasyonunun (en, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$) literatürle uyumlu olması **3**'ün başarı ile sentezlendiğini gösterdi.



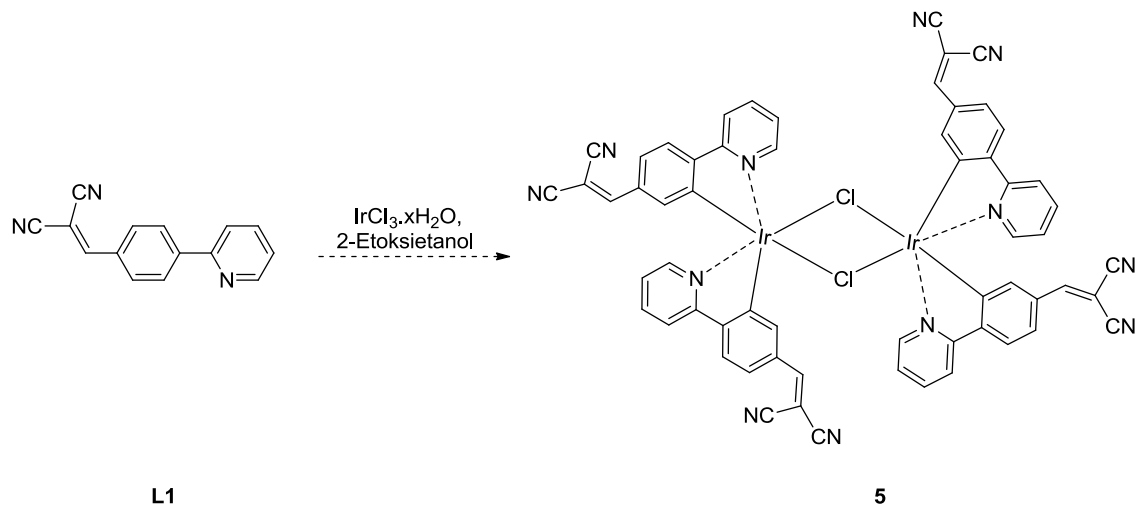
Şekil 4.2.1. 4-(piridin-2-il)benzaldehit (**3**) sentezi

Ardından **3** numaralı bileşik Coşkun ve ark. (2011)'in metodu uyarlanarak malononitril (**4**) ile Knoevenagel kondenzasyonuna (CH_2Cl_2 , piperidin, o.s.) sokuldu ve **L1** iyi bir verimle (70%) elde edildi (Metot B). **L1**, ^1H NMR ile karakterize edildi ve ^1H NMR spektrumunda 7.83 ppm'de vinil protonu ve aromatik bölgeye ait 8 adet hidrojen piki gözlemlendi. Bu da bize **L1**'in başarı ile sentezlendiğini gösterdi. **L1**'in sentezi daha önce Bettington S. (2004) tarafından farklı çözücü ve baz kullanılarak rapor edilmiştir (Metod A). Ancak verim çok düşüktür (26%) (**Şekil 4.2.2.**).



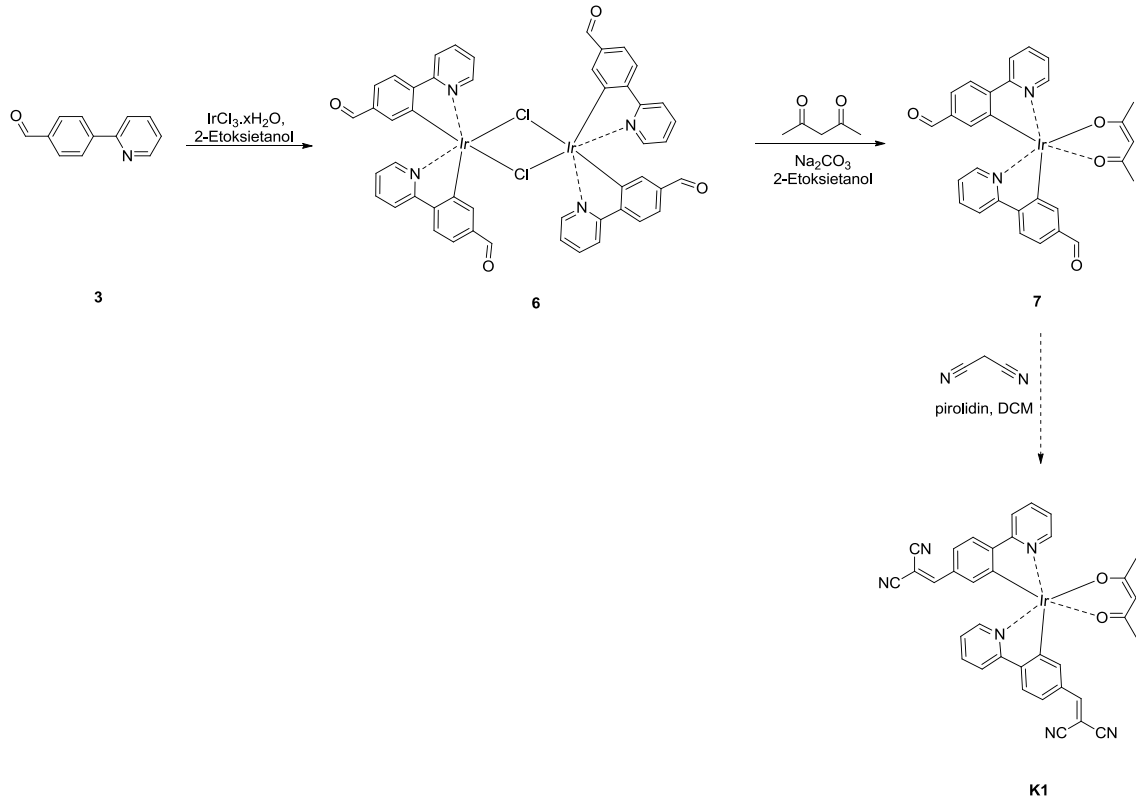
Şekil 4.2.2. L1'in sentezi

L1'in başarılı bir şekilde sentezlenmesi ve yapısının aydınlatılması üzerine **L1** çoğaltıldı ve elde edilen **L1**'in **K1**'e dönüştürülme çalışmasına geçildi. Buna göre Sprouse ve ark. (1984)'ün metodu takip edilerek **L1** iridyum (III) klorür ile 2-etoksietanol: su içerisinde reaksiyona sokularak diiridyum kompleksi **5**'e dönüştürüldü. Reaksiyon sonunda kırmızı-kahverengi katı bir madde elde edildi (**Şekil 4.2.3.**). Elde edilen bu katının NMR spektrumu alınmadığı için yapı karakterize edilemedi. Elementel analizi alındı fakat sonuçların yapıyla uyumlu olmadığı görüldü.



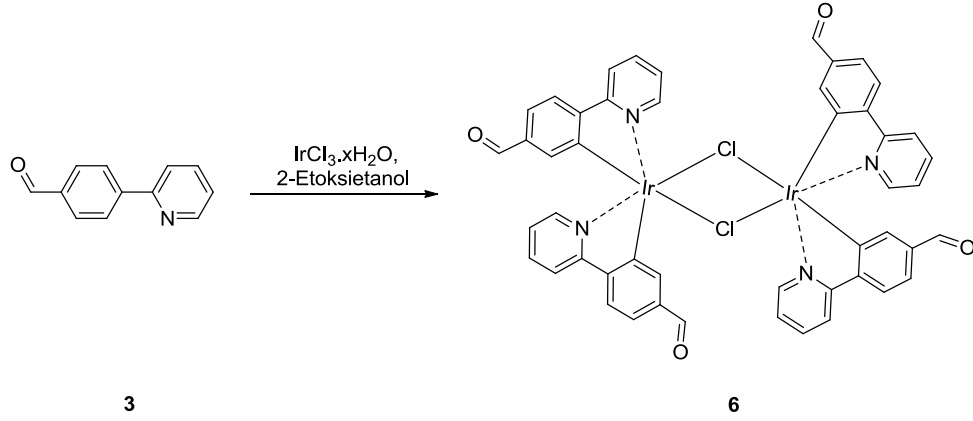
Şekil 4.2.3. Klor köprülü diiridyum kompleksi 5'in sentezi

K1'in sentezi ile ilgili beklenmeyen bu problem karşında **K1**'i sentezlemek için alternatif yollarla ilgili literatür taraması yapıldı. Bunun üzerine yöntem değişikliğine gidilerek **K1**'in **Şekil 4.2.4.**'deki metotlar sırasıyla takip edilerek sentezlenebileceği öngörüldü. Buna göre daha önce başarı ile sentezlenen **3** nolu bileşik siklometalleme ligandı olarak kullanılacak ve Holder ve ark. (2005)'in metodu ile önce diiridyum kompleksi **6**'ya daha sonra Chen ve ark. (2007)'in metodu ile de heteroleptik iridyum(III) kompleksi **7**'ye dönüştürülecektir. Ardından Coşkun ve ark. (2011)'in metodu uyarlanarak Knoevenagel reaksiyonu ile **K1**'in sentezi tamamlanmış olacaktır (**Şekil 4.2.4.**).



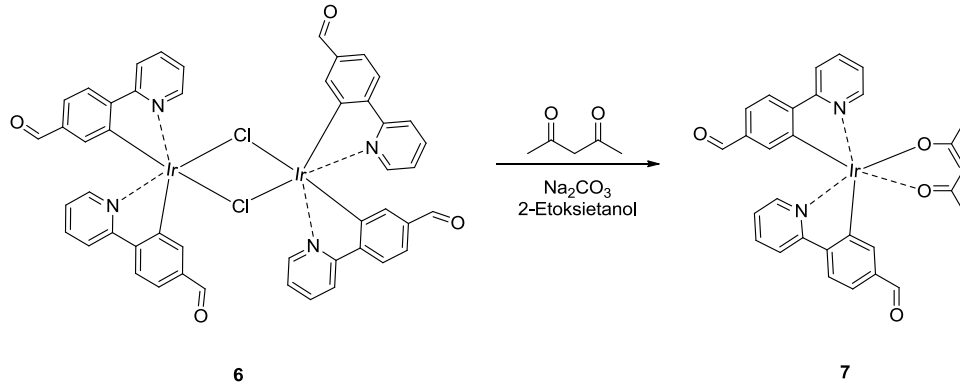
Şekil 4.2.4. K1 için öngörülen yeni sentez yöntemi

Yeni yöntemle göre Holder ve ark. (2004)'ün metodu aynen takip edilerek **3**, $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ile 2-etoksietanol:su içerisinde reaksiyona sokuldu. Diiridyum kompleksi **6**, yıkama ile saflaştırılarak %65 verimle turuncu renkli katı olarak elde edildi. **6**'nın karakterizasyonunun (FT-IR, $^1\text{H-NMR}$) literatürle uyumlu olması başarı ile sentezlendiğini gösterdi (Şekil 4.2.5).



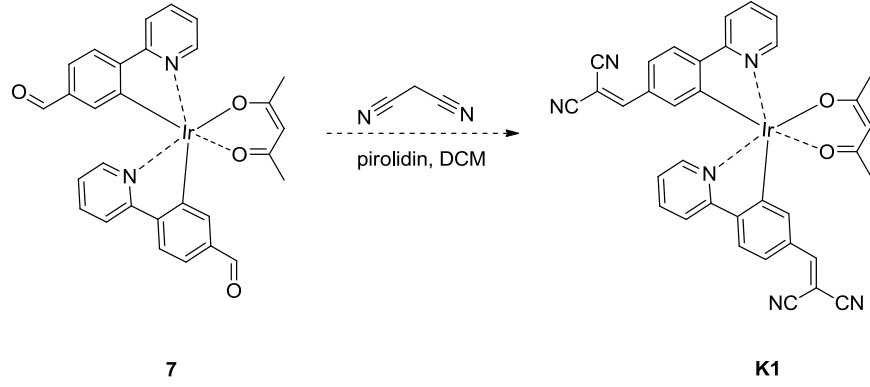
Şekil 4.2.5. Diiridyum kompleksi **6**'nın sentezi

6'nın başarılı bir şekilde sentezlenip 1 gram çoğaltılmasının ardından, Chen ve ark. (2007)'nin metodu izlenerek diiridyum kompleksi **6**, asetil aseton ile bazik ortamda 2-etoksietanol içerisinde etkileştirilerek heteroleptik iridyum (III) kompleksi **7**'ye dönüştürüldü (Şekil 4.2.6.). Heteroleptik iridyum (III) kompleksi **7**, kolon kromatografisi ile saflaştırılarak iyi verimle (73%) kırmızı katı olarak elde edildi. **7**'nin karakterizasyonunun (FT-IR, $^1\text{H-NMR}$) literatürle uyumlu olması başarı ile sentezlendiğini gösterdi.



Şekil 4.2.6. Heteroleptik iridyum (III) kompleksi **7**'in sentezi

Yukarıdaki reaksiyon optimize edilerek heteroleptik iridyum (III) kompleksi **7**, 0.5 gram olarak çoğaltıldı. Eldeki **7** Coşkun ve ark. (2011)'in metodu uyarlanarak malononitril ile Knoevenagel kondenzasyonuna sokuldu (Şekil 4.2.7.). **K1** yüksek verimle (% 83) kahverengi katı olarak elde edildi.



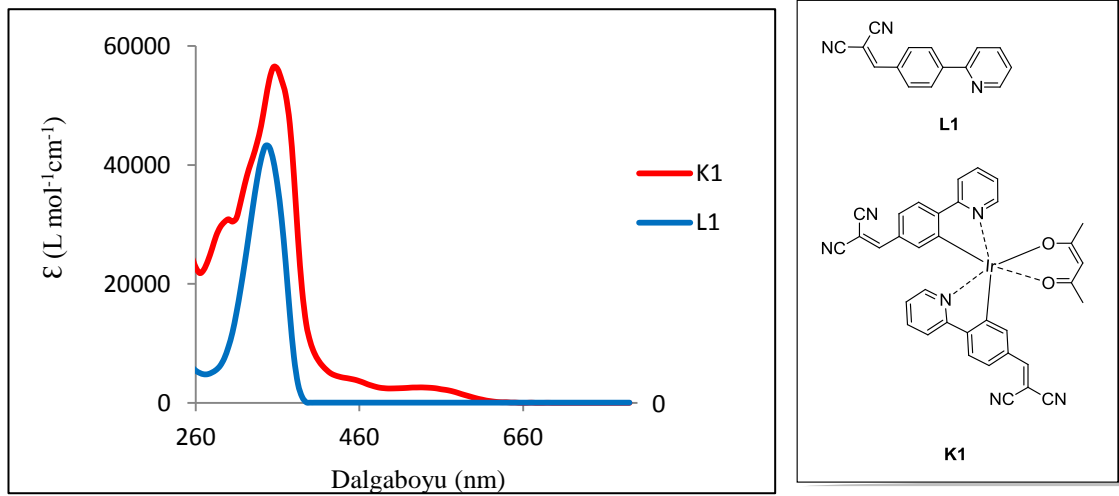
Şekil 4.2.7. **K1**'in sentezi

K1, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, Elementel analiz, HRMS ile karakterize edildi. ^1H NMR spektrumunda aromatik bölgeye ait 8 adet proton ve 7.32 ppm'de vinil protonuna ait pik gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumunda 18 adet karbon piki olup, bu da bize ligandların simetrik yapıda olduğunu gösterdi. FT-IR spektrumunda ise 2224 cm^{-1} 'de nitril grubuna ait karakteristik titreşim frekansı gözlemlendi. Elementel analiz cihazı alınan sonuçlarda, hesaplanan ile bulunan sonuçların kabul edilebilir limitler içerisinde olduğu görüldü.

Böylece daha önce hiçbir yerde rapor edilmemiş olan kompleks **K1** başarıyla sentezlenmiş ve karakterize edilmiş oldu.

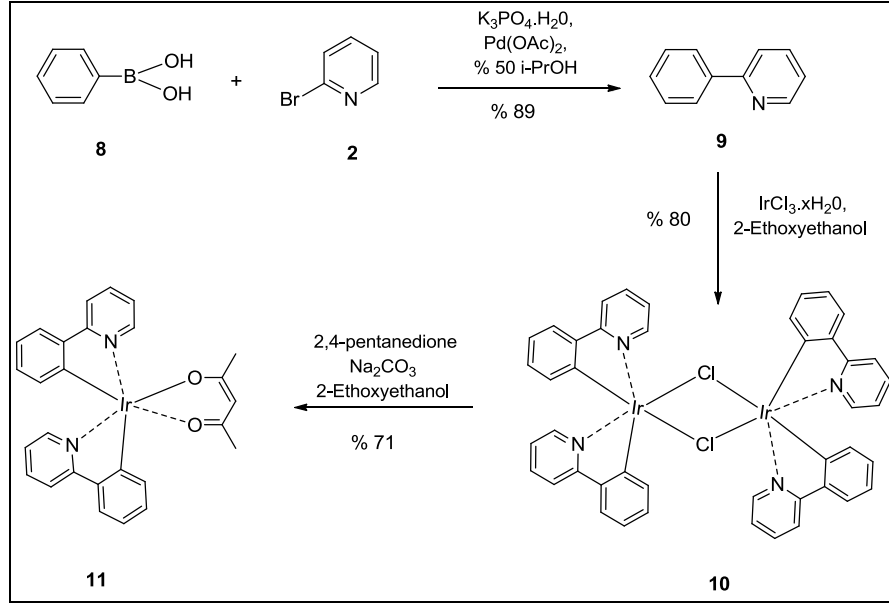
4.3. Tez Kapsamında Sentezlenen Komplekslerin ve Ligandların Mor Ötesi-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrumları

İlk defa başarı ile sentezlenen ve karakterize edilen iridyum(III) kompleksi **K1** ve yapısında bulunan ligand **L1**'in soğurma değerleri beş farklı konsantrasyon aralığında ($1-3 \times 10^{-5}$ mol/L) diklorometan içerisinde UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir (Şekil 4.3.1.). Belirlenen konsantrasyon aralığında hazırlanan her iki çözeltilerin Beer-Lambert yasasına uygunluğu doğrulandı ve buradan da molar soğurma katsayıları hesaplandı (Ek-3, Şekil 17, 22, 23). Şekil 4.3.1.'de görüldüğü gibi **L1**'in $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 345 nm'de ligand merkezli (LC) geçişlerden kaynaklı soğurma bandı verdiği görülmektedir. Bu çerçevede **K1**'in $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 355 nm'de soğurma bandının ligand merkezli (LC) geçişlerden kaynaklandığı, λ_{abs} : 400 nm'nin üzerindeki soğurma bandlarının ise metal-ligand merkezli geçişlere ($^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$) ait olduğu görülmektedir.



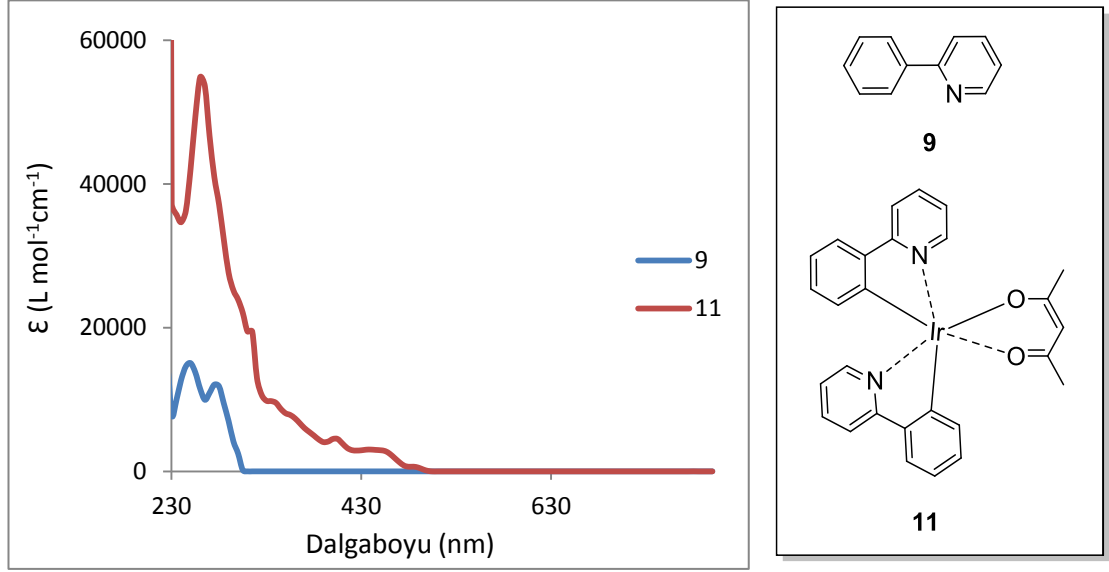
Şekil 4.3.1. Kompleks **K1** ve Ligand **L1**'in UV-Vis Soğurma (ϵ) Eğrileri

K1'in UV-Vis spektrumundaki soğurmasını daha sistematik karşılaştırma amaçlı ana ligand 2-fenilpiridin (**9**) ve ondan elde edilen heteroleptik iridyum(III) kompleksi $\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{acac}$ (**11**) literatür metotları (Liu ve ark., 2009, Nonoyama M., 1974 ve Sprouse ve ark. 1984, Lamansky ve ark., 2001) takip edilerek sentezlendi (Şekil 4.3.2.) ve karakterize edildi (^1H NMR, FT-IR). Karakterizasyon sonuçlarının literatür ile uyum içerisinde olduğu görüldü.



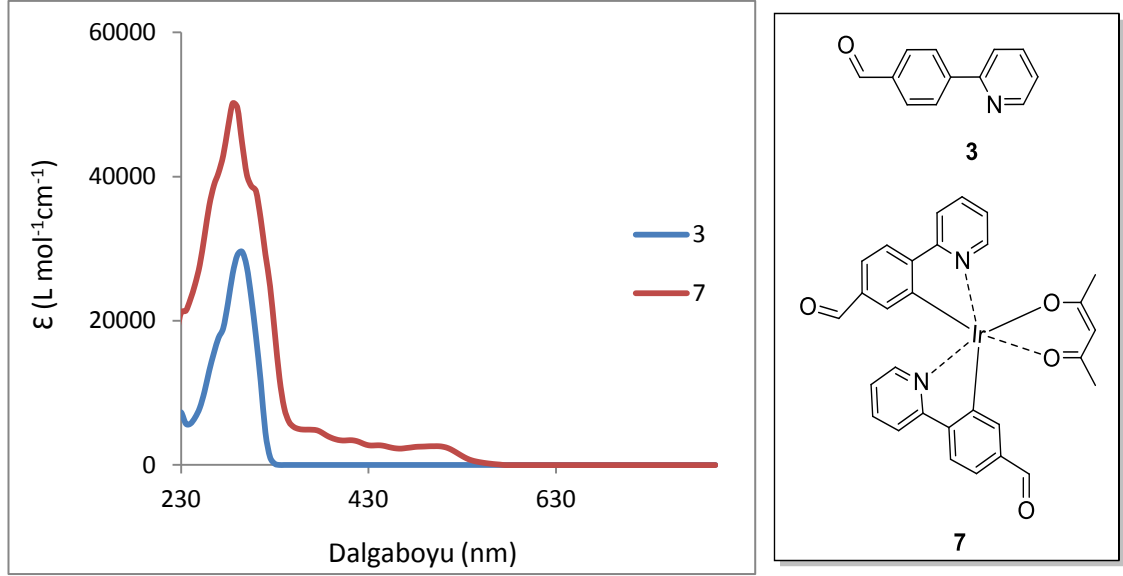
Şekil 4.3.2. Kompleks **11** ve Ligand **9**'un sentezi

Sentezlenen ligand **9** ve kompleks **11**'in soğurma değerleri beş farklı konsantrasyon aralığında ($1-3 \times 10^{-5}$ mol/L) diklorometan içerisinde UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak tayin edilmiştir (**Şekil 4.3.4.**). Belirlenen konsantrasyon aralığında hazırlanan çözeltilerin Beer-Lambert yasasına uygunluğu doğrulanarak molar soğurma katsayıları hesaplandı (**Ek-3, Şekil 15, 18, 19**). Soğurma spektrumu incelendiğinde 2-fenil piridin (**9**)'un λ_{abs}^{max} : 250 ve 275 nm'de ligand merkezli geçişlerden kaynaklanan soğurma bandı verdiği görülmektedir. Kompleks **11**'in ise λ_{abs}^{max} : 260 nm'de soğurma bandının ligand merkezli (LC) geçişlerden kaynaklandığı, λ_{abs} : 310 nm'nin üzerinde görülen soğurma bandlarının da metal-ligant merkezli geçişlere (1MLCT , 3MLCT) ait olduğu görülmektedir. Ayrıca literatür verileriyle de uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Maestri ve ark.,1987, Lamansky ve ark., 2001, Liu ve ark.,2008).



Şekil 4.3.4. Kompleks **11** ve Ligand **9**'un UV-Vis Soğurma (ϵ) Eğrileri

Elektron çekici grupların etkisini daha net görebilmek için tez kapsamında ara ürün olarak sentezlediğimiz kompleks **7** ve ligand **3**'ün de soğurma değerleri beş farklı konsantrasyon aralığında ($1-3 \times 10^{-5}$ mol/L) diklorometan içerisinde UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak tayin edildi (**Şekil 4.3.5.**). Belirlenen konsantrasyon aralığında hazırlanan her iki çözeltilerin Beer-Lambert yasasına uygunluğu doğrulandı ve buradan da molar soğurma katsayıları hesaplandı (**Ek-3, Şekil 16, 20, 21**). Ligand **3**'ün soğurma spektrumu incelendiğinde $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 295 nm'de ligand merkezli (LC) geçişlerden kaynaklı soğurma bandı verdiği görülmektedir. Kompleks **7**'nin soğurma spektrumunda $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 285 nm'de görülen soğurma bandının ligand merkezli (LC) geçişlere ait olduğu, λ_{abs} : 335 nm'nin üzerindeki soğurma bandlarının ise metal-ligand merkezli geçişlerden ($^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$) kaynaklandığı anlaşılmıştır. Literatür verileriyle de uyum içerisinde olduğu görülmüştür (Chen ve ark., 2007, Edkins ve ark., 2011).



Şekil 4.3.5. Kompleks 7 ve Ligand 3'ün UV-Vis Soğurma (ϵ) Eğrileri

Ligandların (**9**, **3** ve **L1**) soğurma spektrumları birbirleri ile karşılaştırıldığında (EK-4, **Şekil 24**) ana ligand **9**'un $\lambda_{\max}^{\text{abs}}$: 250 ve 275 nm'de ligand merkezli (LC) soğurma bandı verirken ana ligandın fenil halkasının para pozisyonunda elektron çekici karbaldehit grubunun $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ değerini 295 nm'ye; disiyanovinil grubunun ise $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 335 nm'ye kaydıracağı gözlemlenmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere ligandlardaki konjugasyon uzunluğunun artmasının soğurma dalga boyunu ve molar soğurma katsayısını arttırdığı belirlenmiştir (**Çizelge 4.3.1.**).

Ligandlar	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm})$ ($\epsilon, \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$)
9	250 (15062), 275(12067)
3	295 (29555)
L1	345 (43206)

Çizelge 4.3.1. Ligandların (**3**, **9** ve **L1**) UV-Vis Soğurma dalga boyu ($\epsilon, \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) değerleri

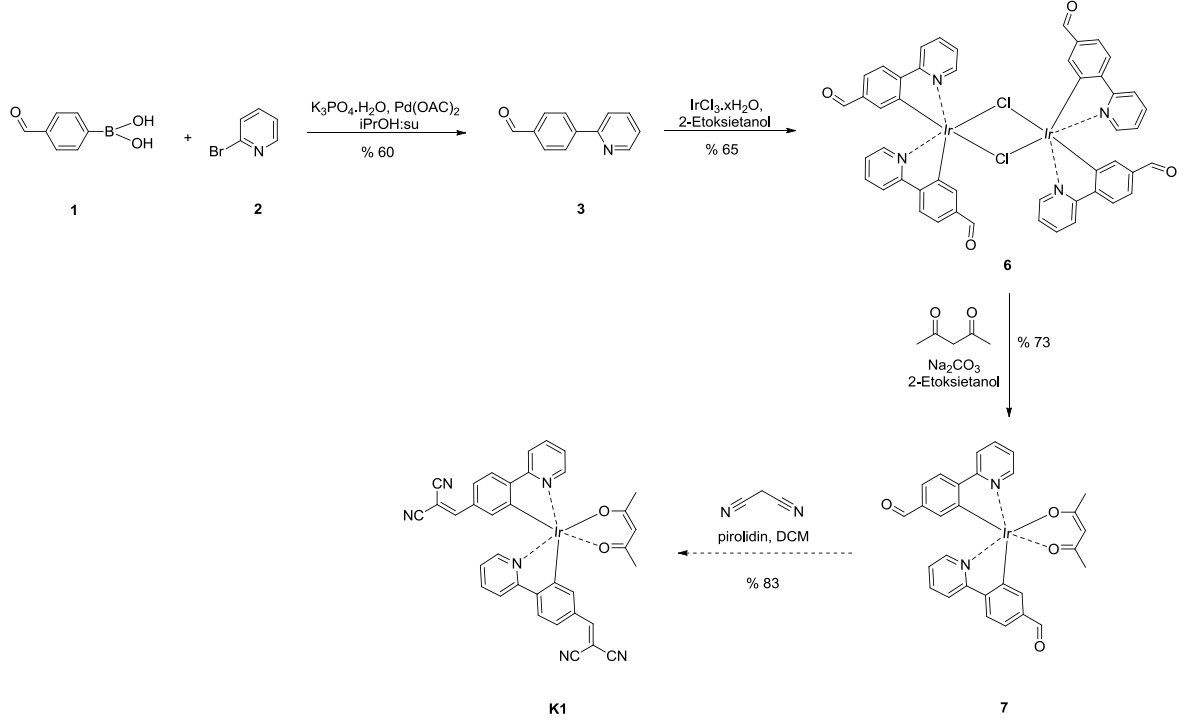
Benzer şekilde komplekslerin (**11**, **7** ve **K1**) soğurma spektrumları birbirleri ile karşılaştırıldığında (**EK-4**, **Şekil 25**) kompleks **11**'in λ_{abs} : 310 nm'nin üzerinde metal-ligant merkezli geçişlerden ($^1\text{MLCT}$, $^3\text{MLCT}$) kaynaklı soğurma bandları verdiği, kompleks **7**'nin 335 nm'nin üzerinde, **K1**'inde 400 nm'nin üzerinde soğurma bandları verdiği gözlemlenmiştir. Kompleks **7** ve **K1**'in soğurma spektrumu incelendiğinde geniş bir MLCT bandı olduğu görülmektedir. Ayrıca **K1**'in yapısında bulunan güçlü elektron çekici grubun MLCT molar soğurma katsayısına çok az bir etkisi görülmüştür (**Çizelge 4.3.2.**).

Kompleksler	$\lambda_{\text{abs}}(\text{nm}) (\epsilon, \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
11	260 (54855), 345(8695), 405(4514), 460(2448), 490(532)
7	285 (50172), 305 (38697), 370 (4902), 425 (2937), 450 (2556), 505 (2615)
K1	355 (56490), 445 (4154), 535 (2606)

Çizelge 4.3.2. Komplekslerin (**11**, **7** ve **K1**) UV-Vis Soğurma dalga boyu ($\epsilon, \text{L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) değerleri

5. Sonuç

Tez kapsamında heteroleptik iridyum (III) kompleksi (**K1**) fenil boronik asit (**1**)’den yola çıkılarak 4 adımda sentezlenmiş ve yapısı ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, Elementel analiz, HRMS ile aydınlatılmıştır (**Şekil 5.1.**).



Şekil 5.1. **K1**'in sentez yöntemi

Ayrıca tez kapsamında,

- Daha önce sentezi rapor edilen ligand **3** Liu ve ark.(2009)'nın metodu uyarlanarak daha kısa süre içerisinde (2 saat) % 60 verimle sentezlendi.
- Diiridyum kompleksi **6**, % 65 başarılı bir şekilde sentezlendi ve karakterize edildi.
- Diiridyum kompleksi **6** heteroleptik iridyum(III) kompleksi **7**'ye yüksek bir verimle (% 75) dönüştürüldü ve karakterize edildi.
- Heteroleptik iridyum(III) kompleksi **7** Knoevenagel kondenzasyonu ile **K1**'e yüksek verimle (% 83) dönüştürüldü.

- **K1**'in UV-Vis spektrumundaki soğurmasını daha sistematik karşılaştırma amaçlı ana ligand 2-fenilpiridin (**9**) ve ondan elde edilen heteroleptik iridyum(III) kompleksi Ir(ppy)₂acac (**11**) literatür metotları takip edilerek sentezlendi.
- **L1**'in ligand merkezli geçişlerden (LC) kaynaklı $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 345 (ε: 43695 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm'de soğurma bandı verdiği ana ligand (**9**)'a [250 (ε: 15062 L mol⁻¹ cm⁻¹)] göre de 95 nm kırmızıya kaydığı, molar soğurma katsayısının yaklaşık iki buçuk kat arttığı gözlemlendi.
- **K1**'in kompleks **11**'e göre $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$: 535 (ε: 2606 L mol⁻¹ cm⁻¹) nm'de geniş bir MLCT bandı verdiği, ve kompleks 11'e [460 (ε: 2448 L mol⁻¹ cm⁻¹)], göre 75 nm kırmızıya kaydığı görüldü. K1'in yapısında bulunan güçlü elektron çekici disiyanovinil grubunun molar soğurma katsayısına az etkisinin olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

Adachi C., Kwong R. C., Djurovich P., Adamovich V., Baldo M. A., Thompson M. E., Forrest S. R., 2001. Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials. *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, No. 13, 24

Agarwal N., Nayak P. K., 2008. Synthesis, characterization, photophysical and electrochemical properties of new phosphorescent dopants for OLEDs. *Tetrahedron Letters*, 49: 2710–2713.

Baranoff E., Jung I., Scopelliti R., Solari E., Grätzel M., Nazeeruddin Md. K., 2011. Room-temperature combinatorial screening of cyclometallated iridium(III) complexes for a step towards molecular control of colour purity. *Dalton Trans.*, 40, 6860–6867

Bettington, Sylvia, 2004. The synthesis and photophysical studies of cyclometalated iridium(III) complexes. *Ph.D. Thesis*, Department of Chemistry, University of Durham, Durham, U. K.

Chen H., Zhao Q., Wu Y., Li F., Yang H., Yi T., Huang C., 2007. Selective Phosphorescence Chemosensor for Homocysteine Based on an Iridium(III) Complex. *Inorganic Chemistry*, Vol. 46, No. 26

Chen S., Tan G., Wong W.-Y., Kwok H.-S., 2011. White Organic Light-Emitting Diodes with Evenly Separated Red, Green, and Blue Colors for Efficiency/Color-Rendition Trade-Off Optimization. *Adv. Funct. Mater.*, 21: 3785–3793

Coşkun N., Erden I., 2011. An efficient catalytic method for fulvene synthesis. *Tetrahedron* 67, 8607-8614

Edkins R. M., Wriglesworth A., Fucke K., Bettington S. L., Beeby A., 2011. The synthesis and photophysics of tris-heteroleptic cyclometalated iridium complexes. *Dalton Trans.*, 40: 9672–9678

Fan X., Song Y.-L., Long Y.-Q., 2008. An Efficient and Practical Synthesis of the HIV Protease Inhibitor Atazanavir via a Highly Diastereoselective Reduction. *Approach Organic Process Research & Development*, 12, 69–75

Gupta D., Katiyar M., Deepak , Hazra T., Verma A., Manoharan S.S., Biswas A., 2006. Energy transfer and morphology study of a new iridium based cyclometalated phosphorescent complex. *Optical Materials* 28, 1355–1361

Holder E., Marm V., Alexeev A., Schubert U. S., 2005. Greenish-Yellow-, Yellow-, and Orange-Light-Emitting Iridium(III) Polypyridyl Complexes with Poly(ϵ -caprolactone)-Bipyridine Macroligands. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 43, 2765–2776

Hu J., Zhang G., Shih H.-H., Sun P., Cheng C.-H., 2008. Synthesis and luminescent properties of Ir complexes with fluorine substituted phenylpyridine derivative ligands. *Synthetic Metals*, 158: 912–916.

Jang H., Shin H.C., Kim G.N., Hwang Y.K., Do Y., 2005. New Phosphorescent ppy-based Iridium Complexes Containing Electron-withdrawing Groups. *Synthetic Metals*, 154: 157–160.

Kang H. J., Lee K. H., Lee S. J., Seo J. H., Kim Y. K., Yoon S. S., 2010. Highly Efficient Red Phosphorescent OLEDs Based on Ir(III) Complexes with Fluorine-substituted Benzoylphenylpyridine Ligand. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 31, No. 12

Kröhnke F., 1976. The Specific Synthesis of Pyridines and Oligopyridines, *Synthesis*, 01.

Kozhevnikov V. N., Zheng Y., Clough M., Al-Attar H. A., Griffiths G. C., Abdullah K., Raisys S., Jankus V., Bryce M. R., Monkman A. P., 2013. Cyclometalated Ir(III) Complexes for High-Efficiency Solution-Processable Blue PhOLEDs. *Chem. Mater.*, 25: 2352–2358

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

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

Lamansky S., Thompson E.M., Adamovich V., Djurovich P. I., Adachi C., Baldo A.M., Forrest S. R., Kwong R., 2002. Organometallic compounds and emission-shifting organic electrophosphorescence. *United States Patent Application Publication*, Pub No: US 2002/0182441 A1

Lee K. H., Kang H. J., Kim S. O., Lee S. J., Seo J. H., Kim Y. K., Yoon S. S., 2010. Red Phosphorescent Iridium(III) Complexes Containing 5-Benzoyl-2-phenylpyridine Derived Ligands with Electron-Donating/-Withdrawing Moieties for Organic Light-Emitting Diodes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 530: 30/[186]–39/[195].

Lee K. H., Kang H. J., Lee S. J., Seo J. H., Kim Y. K., Yoon S. S., 2011. Cyclometalated iridium(III) complexes with 5-acetyl-2-phenylpyridine derived ligands for red phosphorescent OLEDs. *Synthetic Metals*, 161: 1113–1121

Lee K. H., Hwang J. S., Chae D. H., Lee S. J., Kim Y. K., Yoon S. S., 2012. Synthesis of Ir(III) Complexes Containing Meta-Carbonylated Phenylpyridine Ligand for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 563: 185–194.

Liu C., Yang W., 2009. A fast and oxygen-promoted protocol for the ligand-free Suzuki reaction of 2-halogenated pyridines in aqueous media. *Chem. Commun.*, 2009, 6267–6269

Liu Z., Nie D., Bian Z., Chen F., Lou B., Bian J., Huang C., 2008. Photophysical Properties of Heteroleptic Iridium Complexes Containing Carbazole-Functionalized β -Diketonates. *ChemPhysChem*, 9 : 634 – 640.

Maestri M., Sandrini D., Balzani V., Maeder U., Zelewsky A., 1987. Absorption Spectra, Electrochemical Behavior, Luminescence Spectra, and Excited-State Lifetimes of Mixed-Ligand Ortho-Metalated Rhodium(III) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 26, No. 8.

Miyaura N. and Suzuki A., 1995. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds, *Chem. Rev.*, 95, 2457-2483.

Nonoyama M., 1974. Benzo[h]quinolin-10-yl-N Iridium(III) Complexes. *Bulletin of The Chemical Society Of Japan*, 47(3): 767-768.

Olivier L., Philippe T., Erwin W., 1999. The Palladium Catalysed Suzuki Coupling of 2- and 4-Chloropyridines, *Synlett*, 1, 45-48.

Park H.R., Ha Y., 2012. Comparison of Emission Characteristics with 4-, 5-, 6-Membered Iridium Complexes for OLEDs. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 563: 246–256.

Ragni R., Plummer E. A., Brunner K., Hofstraat J.W., Babudri F., Farinola G.M., Naso F., Cola L. D., 2006. Blue emitting iridium complexes: synthesis, photophysics and phosphorescent devices. *J. Mater. Chem.*, 16: 1161–1170.

Sakashita S., Takizawa M., Sugai J., Ito H., Yamamoto Y., 2013. Tetrabutylammonium 2- Pyridyltrifluoroborate Salts for Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reactions with Aryl Chlorides. *Org. Lett.*, Vol. 15, No. 17, 2013

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

Stille K.J., 1986. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 25, 508-524

Song M., Park J.S., Nam K.-S., Yoon M., Yoon H. W., Kim A.J., Kim Y. I., Gal Y.-S., Lee J.W., Jin S.-H., 2011. Synthesis and electrophosphorescent properties of iridium complexes based on phenylpyridine-based main ligand for organic light-emitting diodes. *Journal of Crystal Growth*, 326: 103–108

Sun P., Li C., Pan Y., Tao Y., 2006. Synthesis of novel Ir complexes and their application in organic light emitting diodes. *Synthetic Metals*, 156: 525–528.

Sprouse S., King K. A., Spellane P. J., Watts R. J., 1984. Photophysical Effects of Metal-Carbon α Bonds in Ortho-Metalated Complexes of Ir(III) and Rh(III). *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 6647-6653.

Tan G., Chen S., Sun N., Li Y., Fortin D., Wong W.-Y., Kwok H.-S., Ma D., Wu H., Wang L., Harvey P. D., 2013. Highly efficient iridium(III) phosphors with phenoxy-substituted ligands and their high-performance OLEDs. *J. Mater. Chem. C*, 1: 808–821.

Tao S., Lai S. L., Wu 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.

Tsuzuki T., Shirasawa N., Suzuki T., Tokito S., 2003. Color Tunable Light-Emitting Diodes Using Pentafluorophenyl-Substituted Iridium Complexes. *Adv. Mater.*, 15, No 17.

Tobisu M., Hyodo I., Chatani N., 2009. Nickel-Catalyzed Reaction of Arylzinc Reagents with N-Aromatic Heterocycles: A Straightforward Approach to C-H Bond Arylation of Electron-Deficient Heteroaromatic Compounds. *J.AM.CHEM.SOC.*, 131, 12070–12071.

Vandromme L., Reißig H.-U., Gröper S., Rabe J. P., 2008. Practical Routes to 2,6-Disubstituted Pyridine Derivatives. *Eur. J. Org. Chem.*, 2049–2055

Zeng X., Batsanov A. S., Bryce M. R., 2006. Calix[6]arene Derivatives Selectively Functionalized at Alternate Sites on the Smaller Rim with 2-Phenylpyridine and 2-Fluorenylpyridine Substituents to Provide Deep Cavities. *J. Org. Chem.*, 71, 9589

Wu C., Tao S., Chen M., Wong F.-L., Yang Q., Mo H.-W., Zhao W., Lee C.-S., 2013. Highly efficient blue and white phosphorescent OLEDs based on an iridium complex. *Dyes and Pigments*, 96: 237-241.

Yun S.-J., Seo H.-J., Song M., Jin S.-H., Kang S. K., Kim Y.-I., 2013. Sky-blue phosphorescent iridium(III) complexes with two substituted 2-phenylpyridine derivatives and one picolinic acid for organic light-emitting diodes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 724: 244-250

Xu M., Zhou R., Wang G., Xiao Q., Dua W., Che G., 2008. Synthesis and characterization of phosphorescent iridium complexes containing trifluoromethyl-substituted phenyl pyridine based ligands. *Inorganica Chimica Acta*, 361: 2407–2412

Xu M., Zhou R., Wang G.Y., Yu J., 2009. Blue phosphorescent iridium complexes based on 2-(fluoro substituted phenyl)-4-methylpyridines: Synthesis, crystal structure, and photophysics. *Inorganica Chimica Acta*, 362: 2183–2188

EKLER

EK-1 Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin NMR Spektrumları

Şekil 1. 3'ün ^1H -NMR spektrumu

Şekil 2. L1'in ^1H -NMR spektrumu

Şekil 3. Diiridyum kompleksi 5'in ^1H -NMR spektrumu

Şekil 4. Diiridyum Kompleksi 6'nın ^1H -NMR spektrumu

Şekil 5. Heteroleptik İridyum(III) Kompleksi 7'nin ^1H -NMR spektrumu

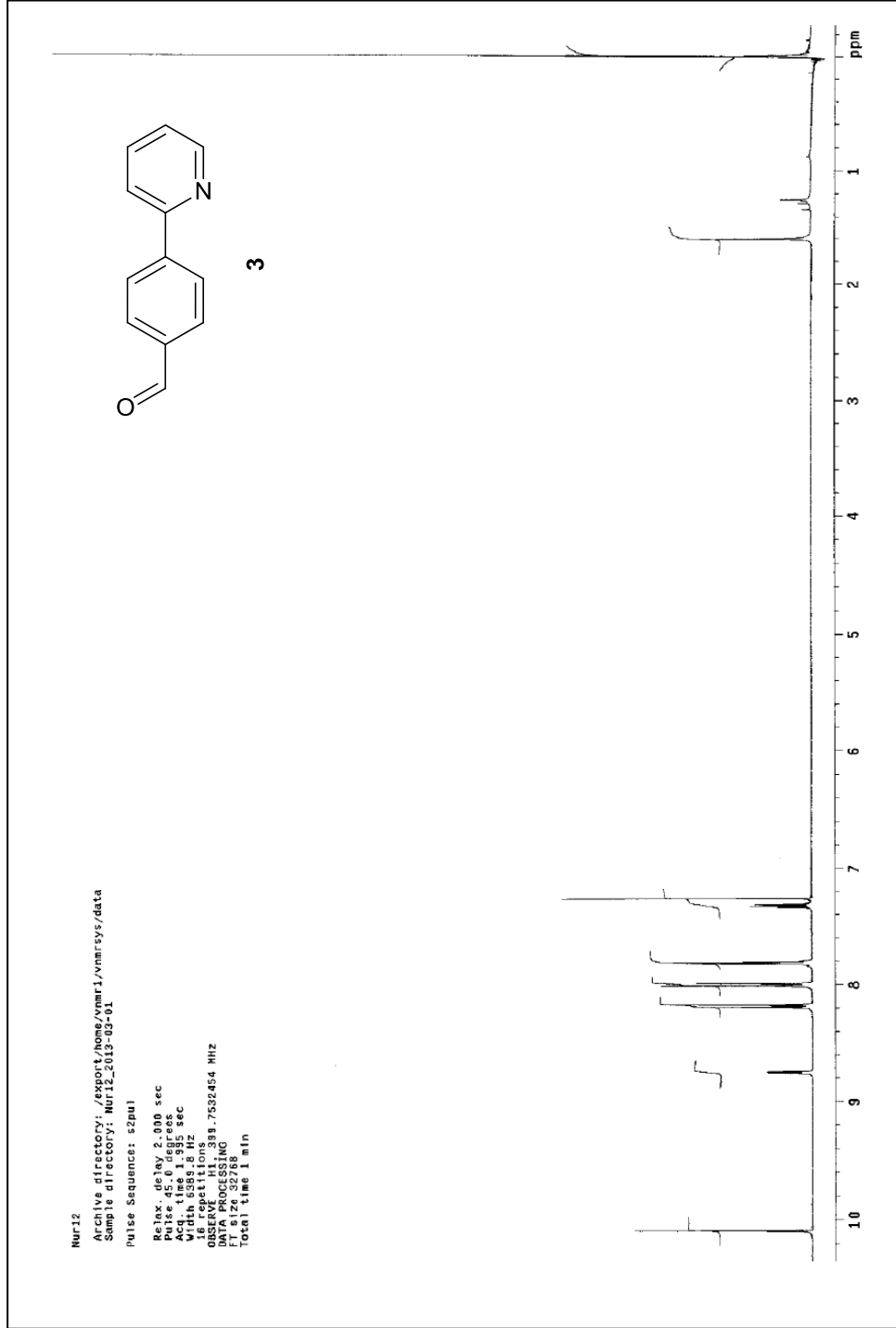
Şekil 6. K1'in ^1H -NMR spektrumu

Şekil 7. K1'in ^{13}C -NMR spektrumu

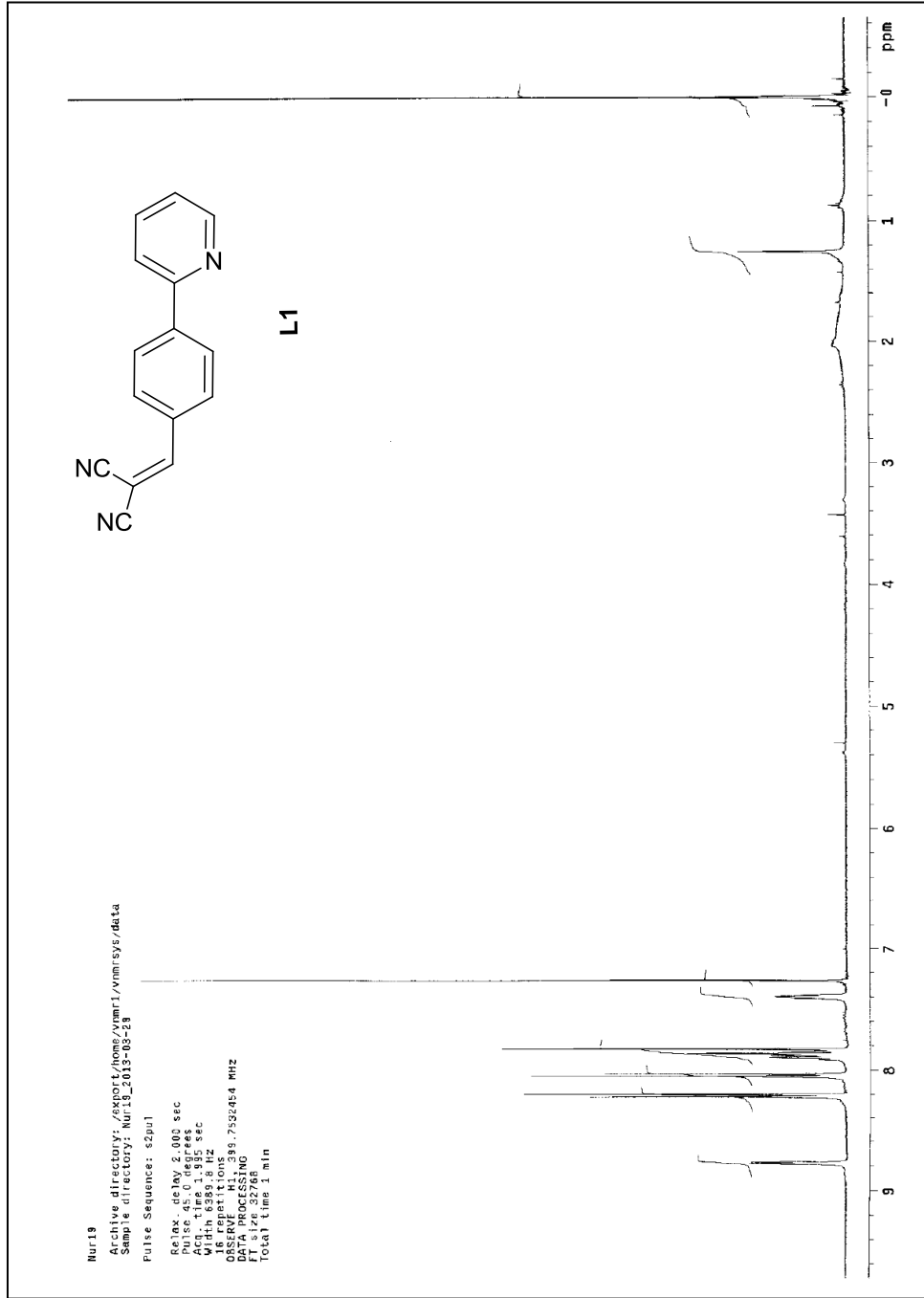
Şekil 8. Ligand 9'un ^1H -NMR spektrumu

Şekil 9. Diiridyum Kompleksi 10'un ^1H -NMR spektrumu

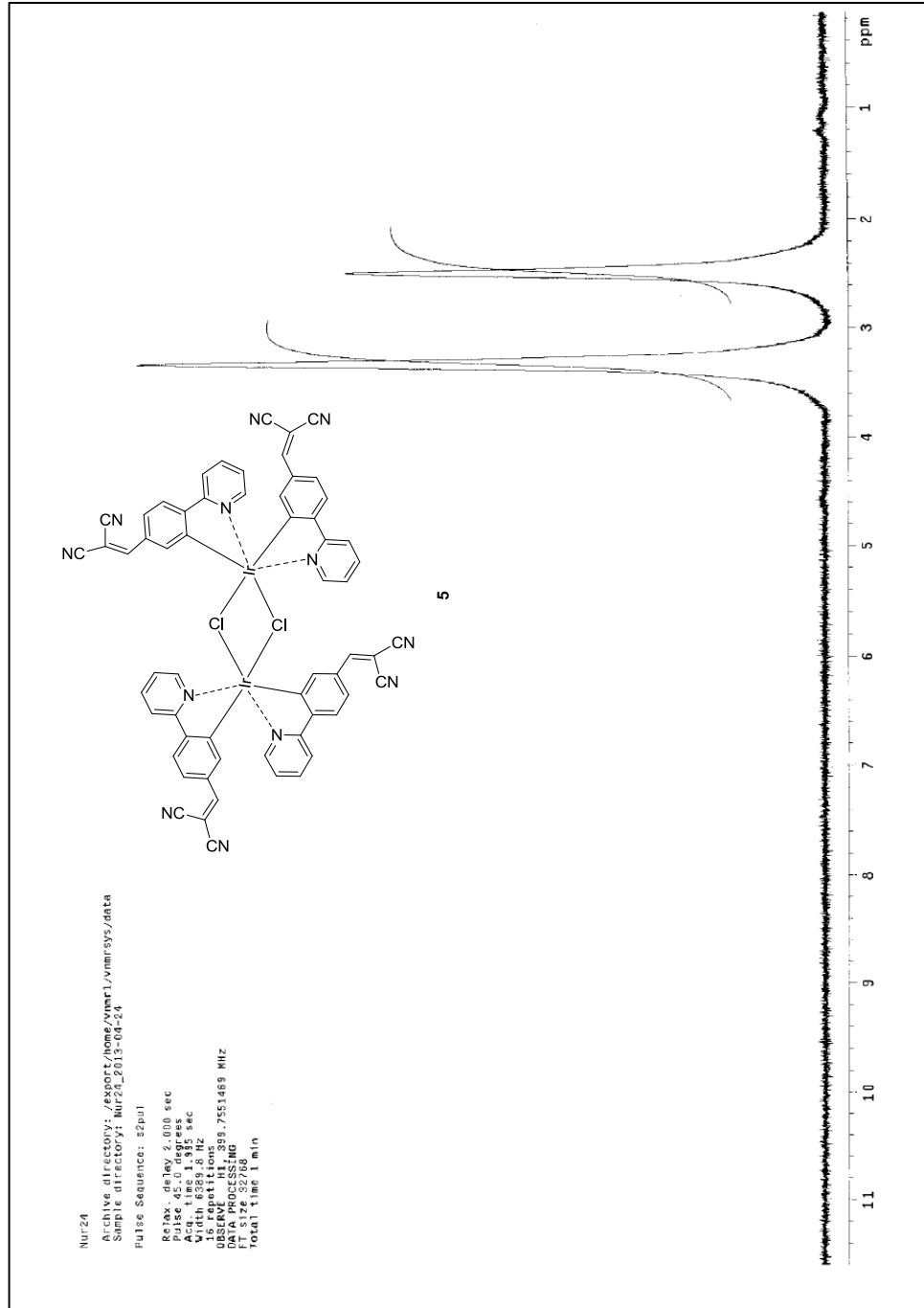
Şekil 10. Heteroleptik İridyum(III) Kompleksi 11'in ^1H -NMR spektrumu



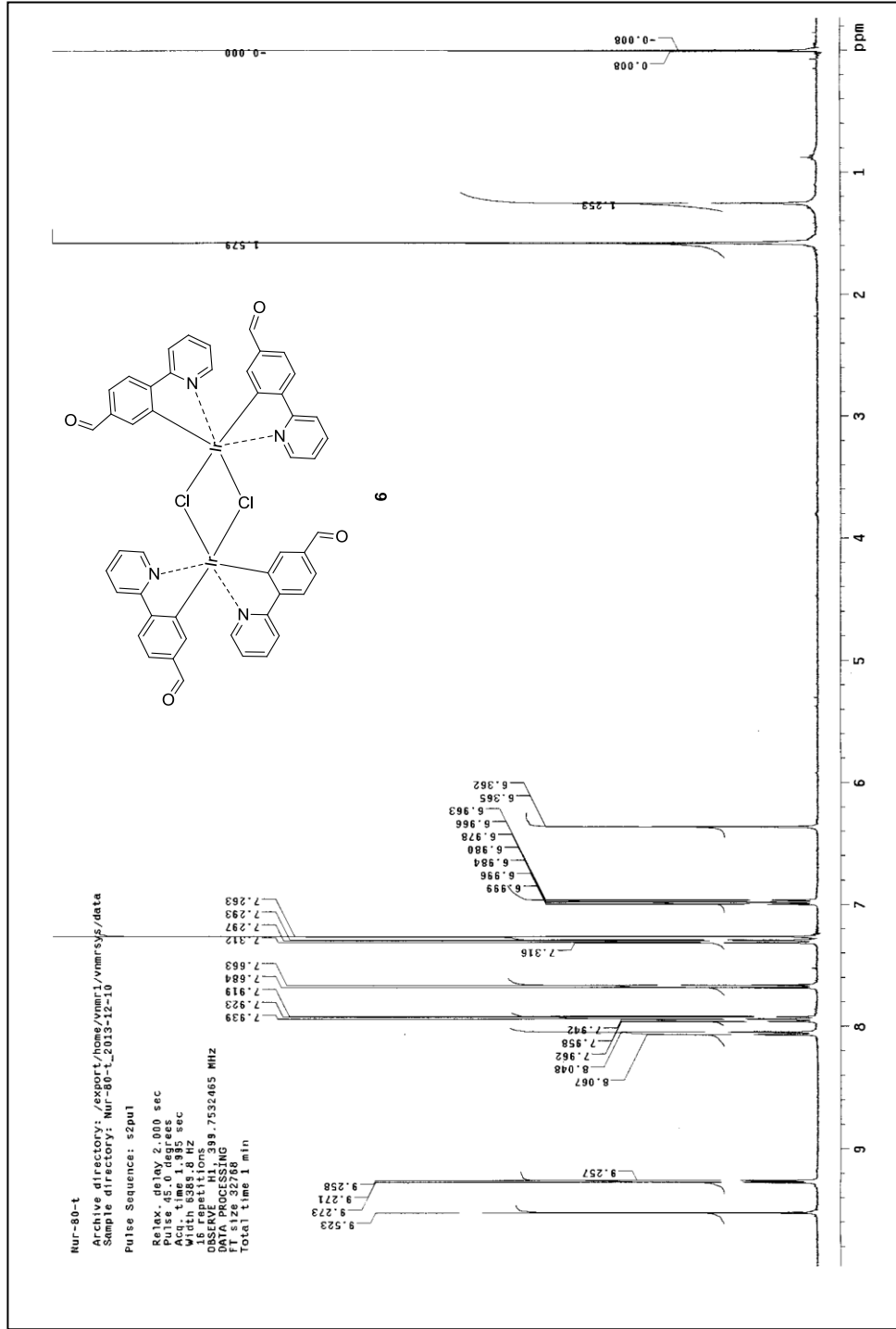
Şekil 1. Ligand 3'ün ¹H-NMR



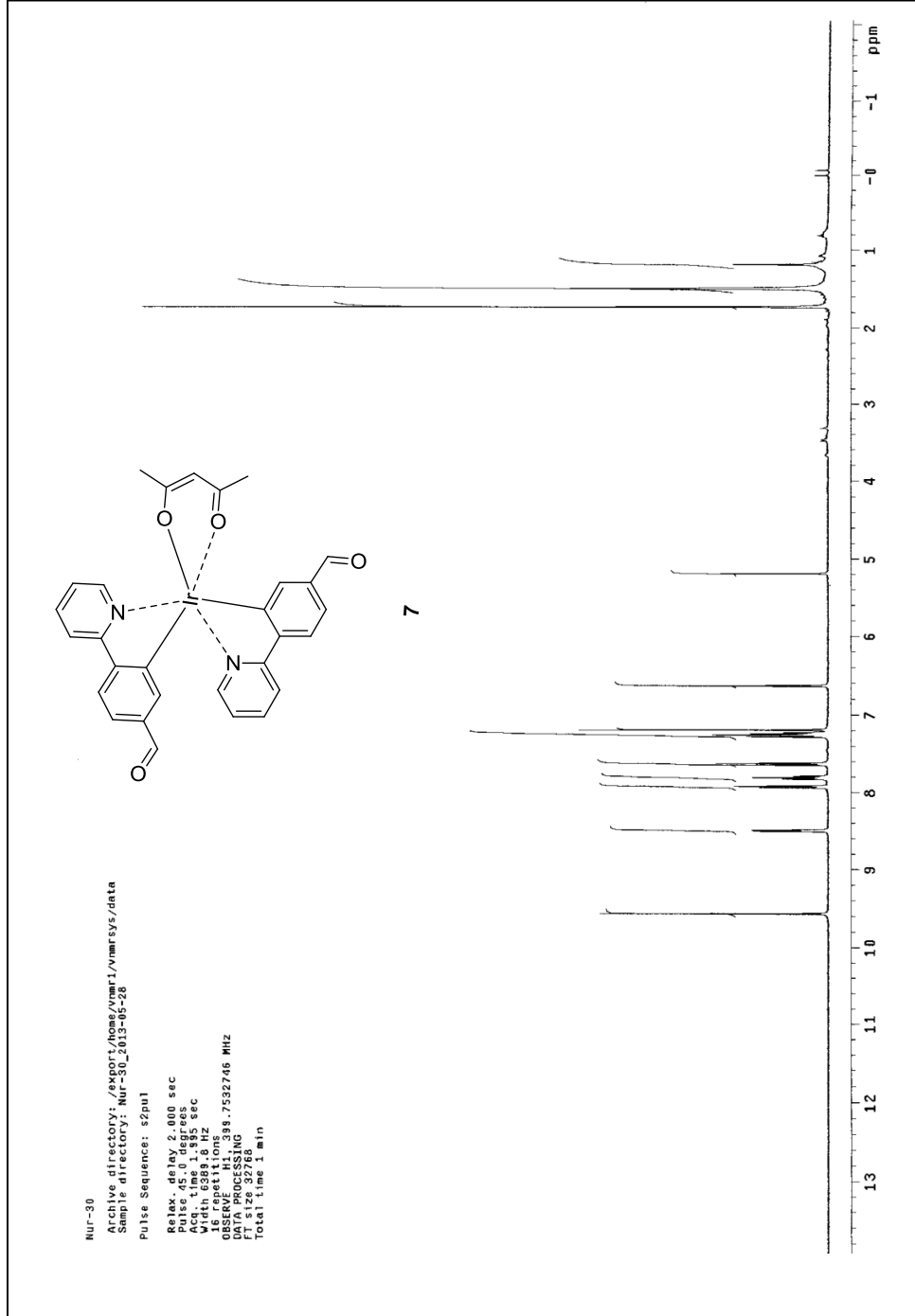
Şekil 2. L1'in ¹H-NMR spektrumu



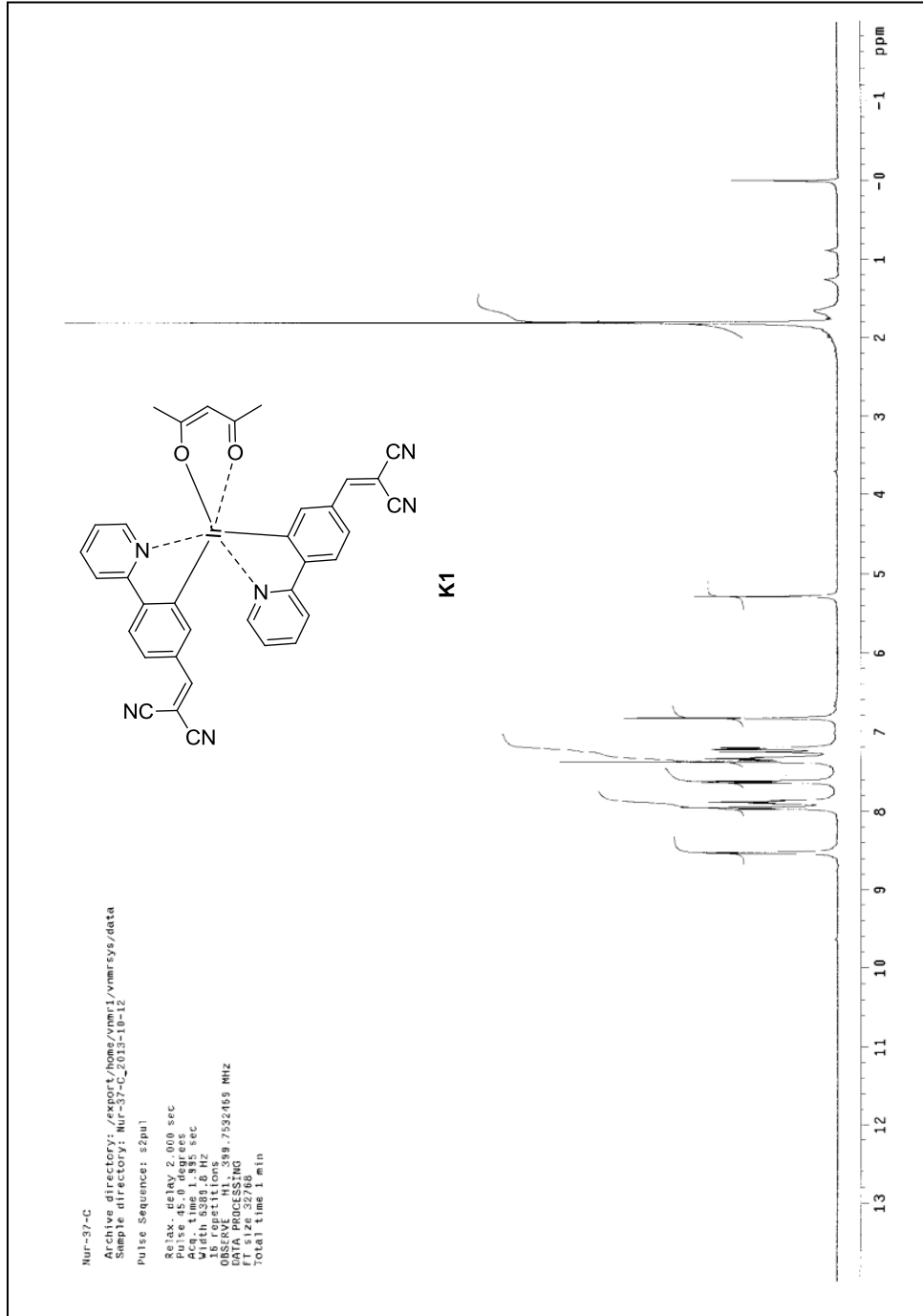
Şekil 3. Diiridyum kompleksi 5'in ¹H-NMR spektrumu



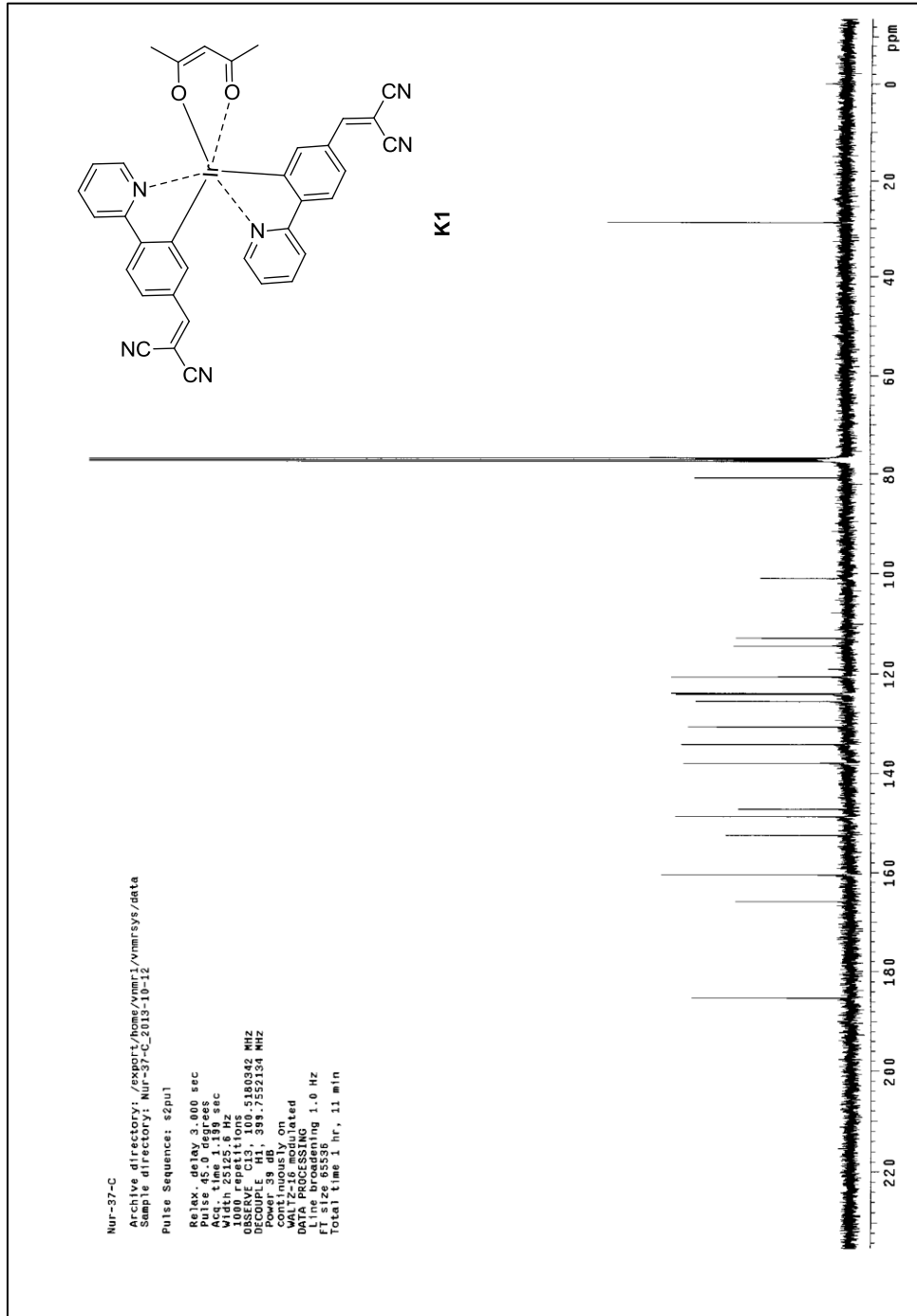
Şekil 4. Diiridyum kompleksi 6' nin ¹H-NMR spektrumu



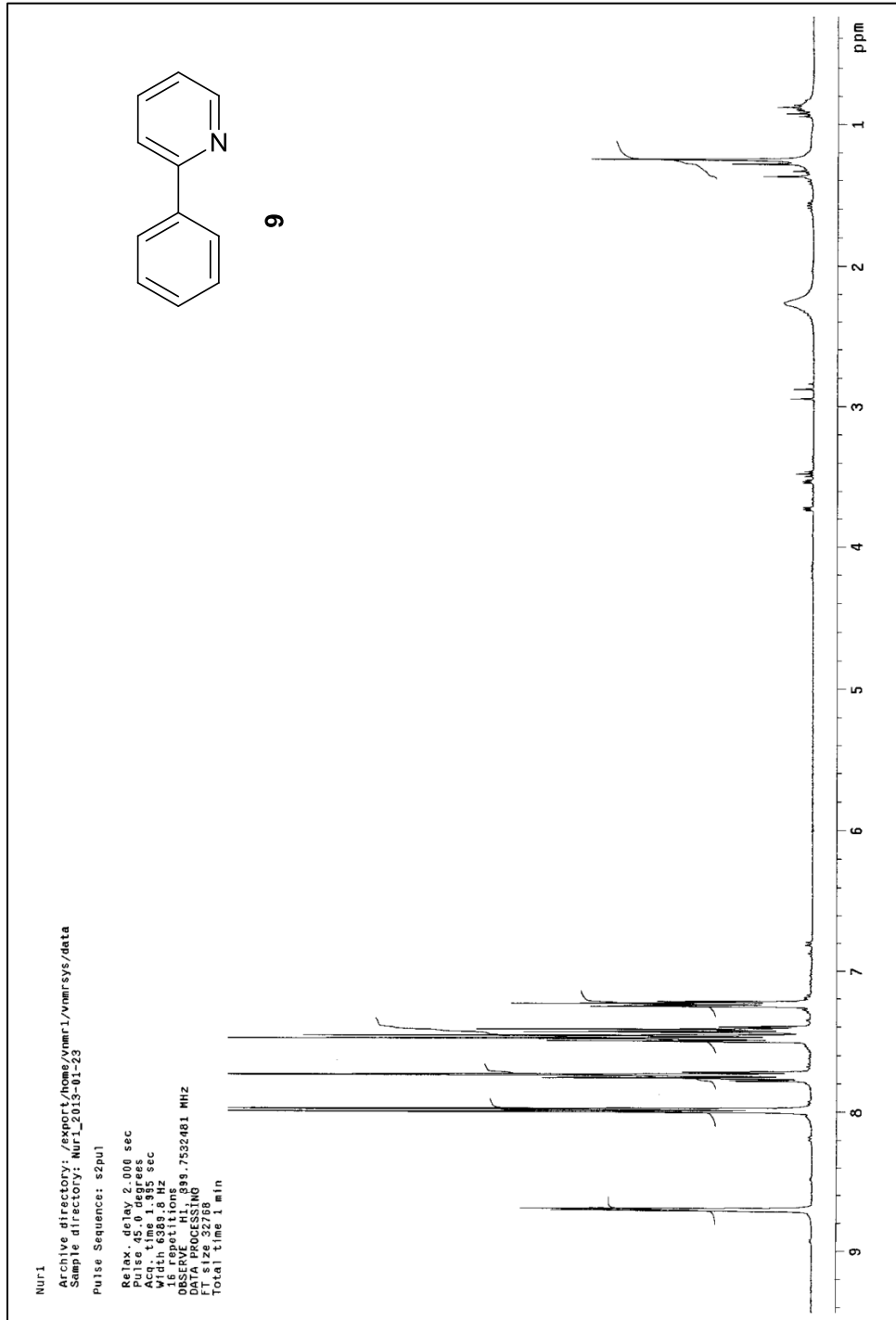
Şekil 5. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi 7'nin ¹H-NMR spektrumu



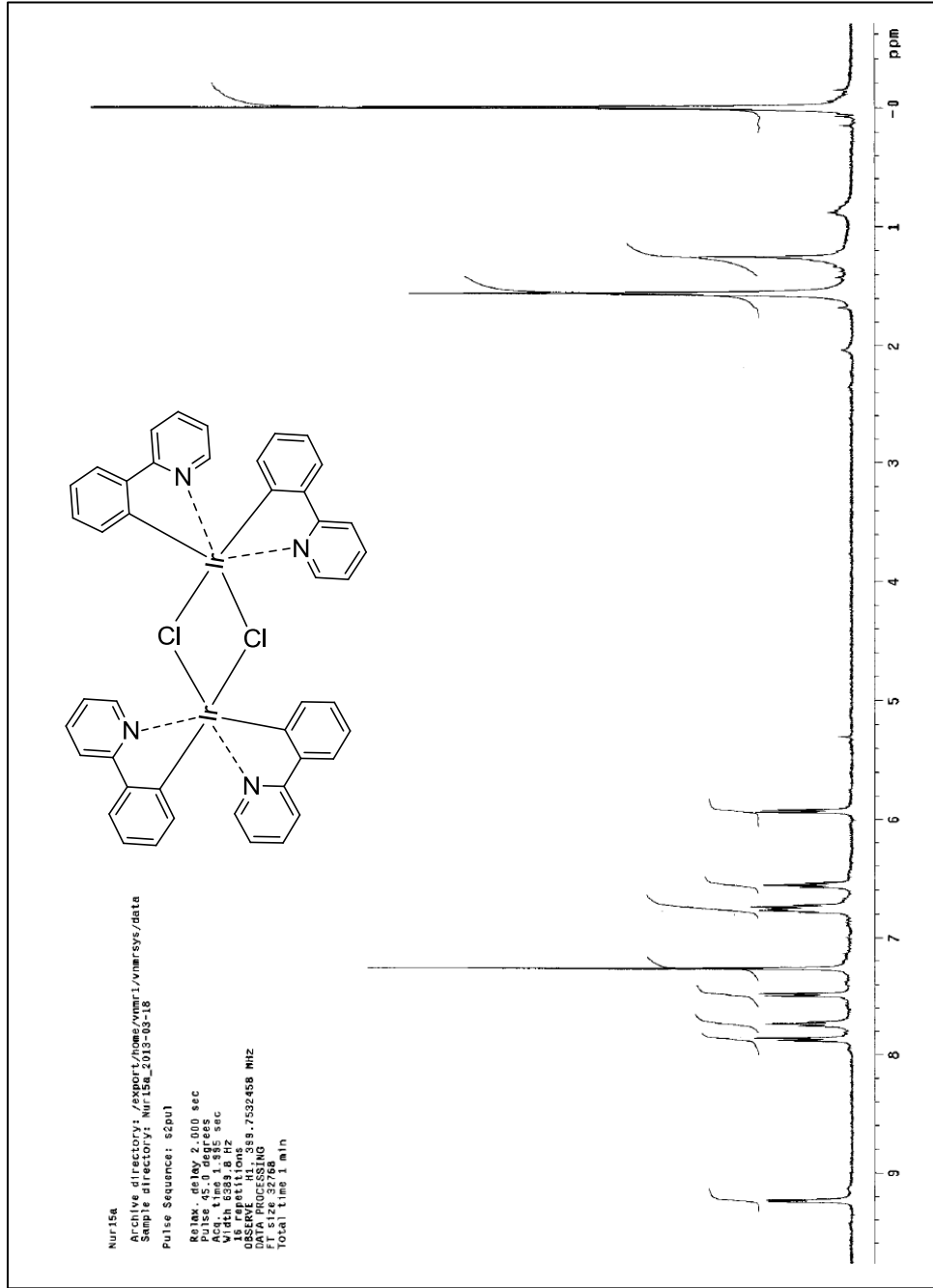
Şekil 6. K1'in ¹H-NMR spektrumu



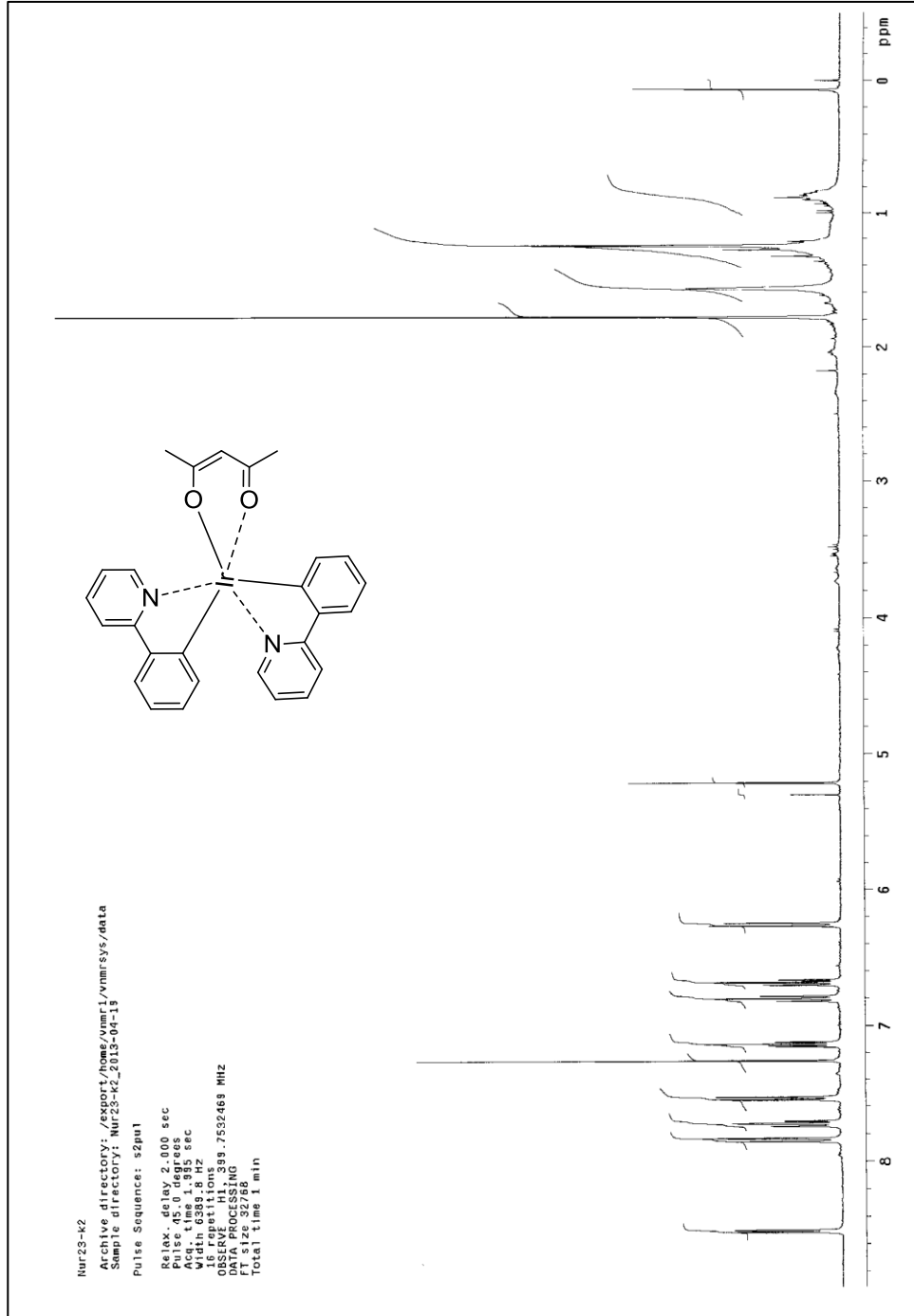
Şekil 7. K1 'in ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 8. Ligand 9'un ¹H-NMR spektrumu



Şekil 9. Diiiridyum kompleksi 10'un ¹H-NMR spektrumu



Şekil 10. Heteroleptik İridyum(III) Kompleksi 11'in ¹H-NMR spektrumu

EKLER

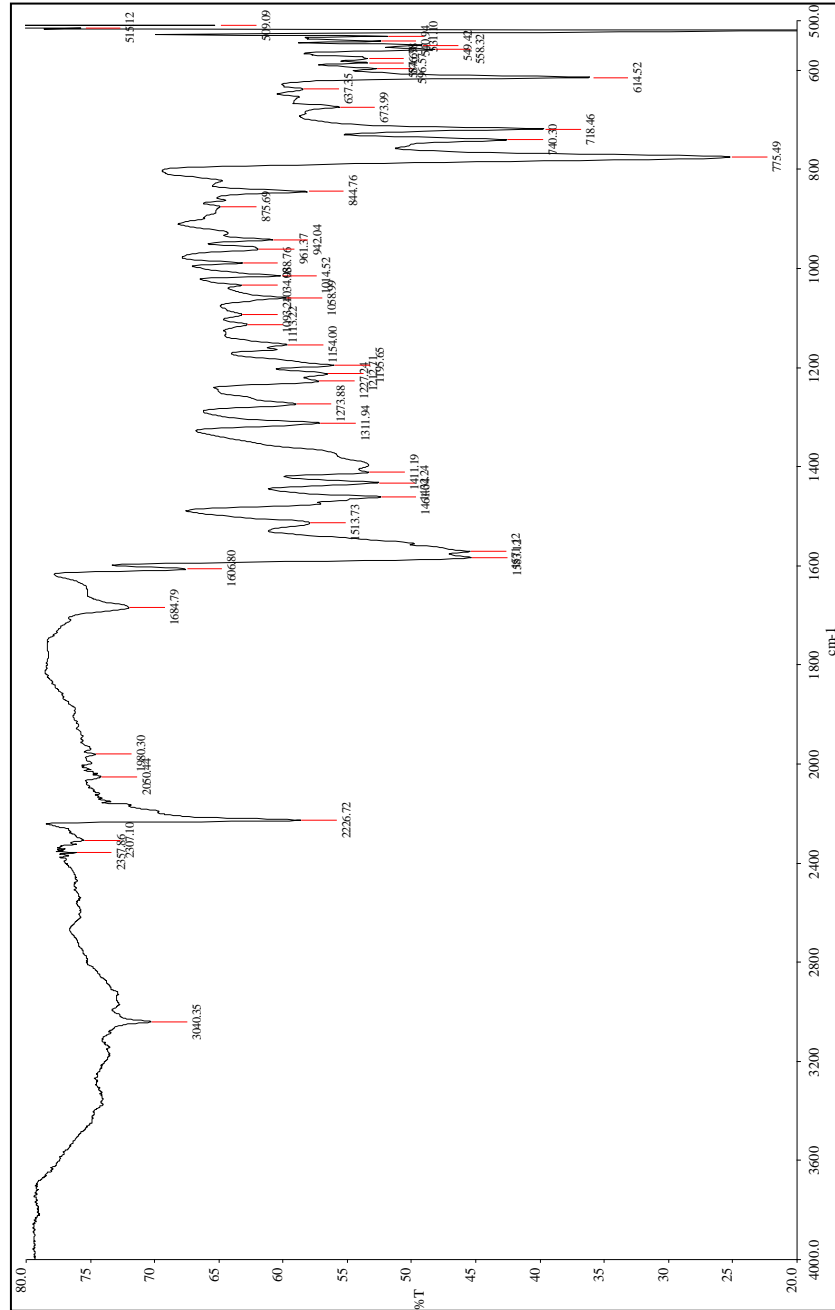
EK-2 Sentezlenen Ligand ve Komplekslerin FT-IR Spektrumları

Şekil 11. L1'in FT-IR spektrumu

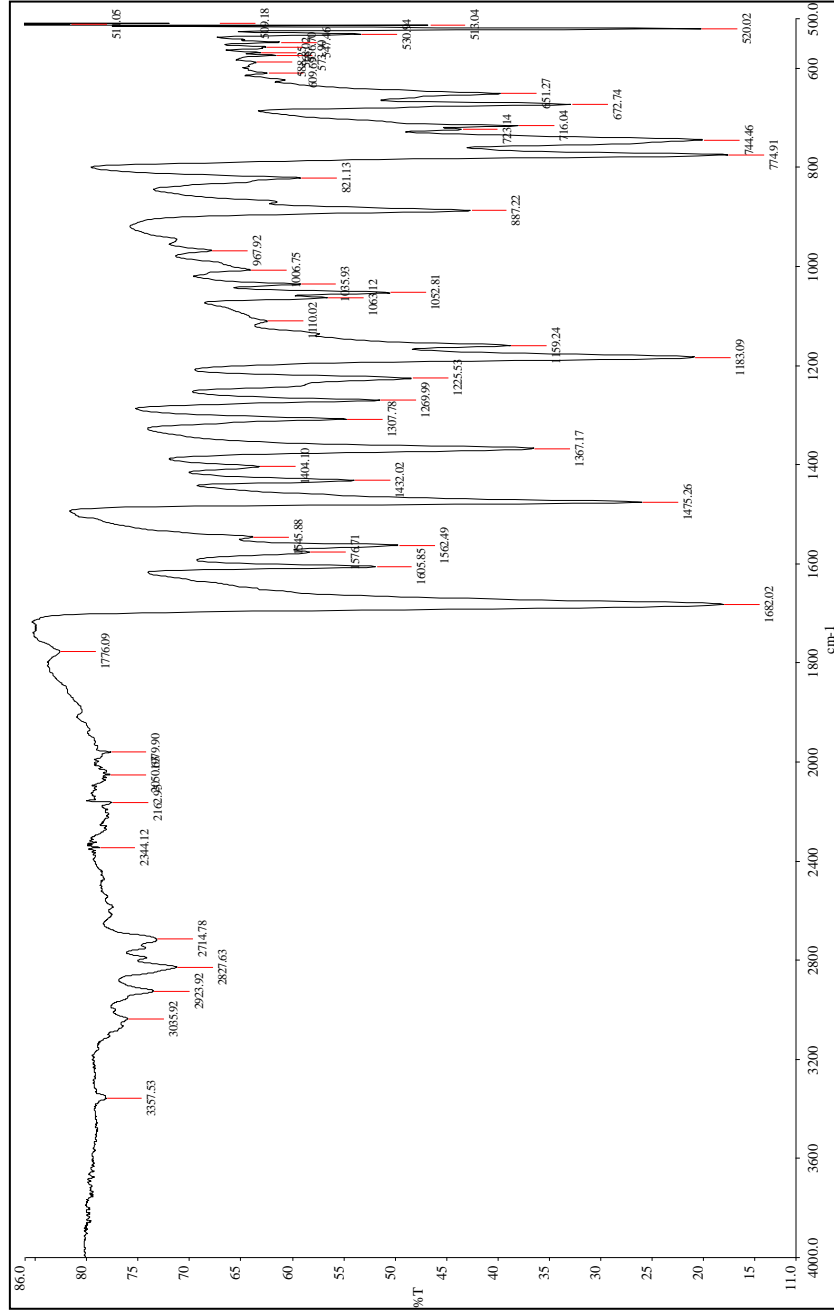
Şekil 12. Diiridyum Kompleksi 6'nın FT-IR spektrumu

Şekil 13. Heteroleptik İridyum(III) Kompleksi 7'nin FT-IR spektrumu

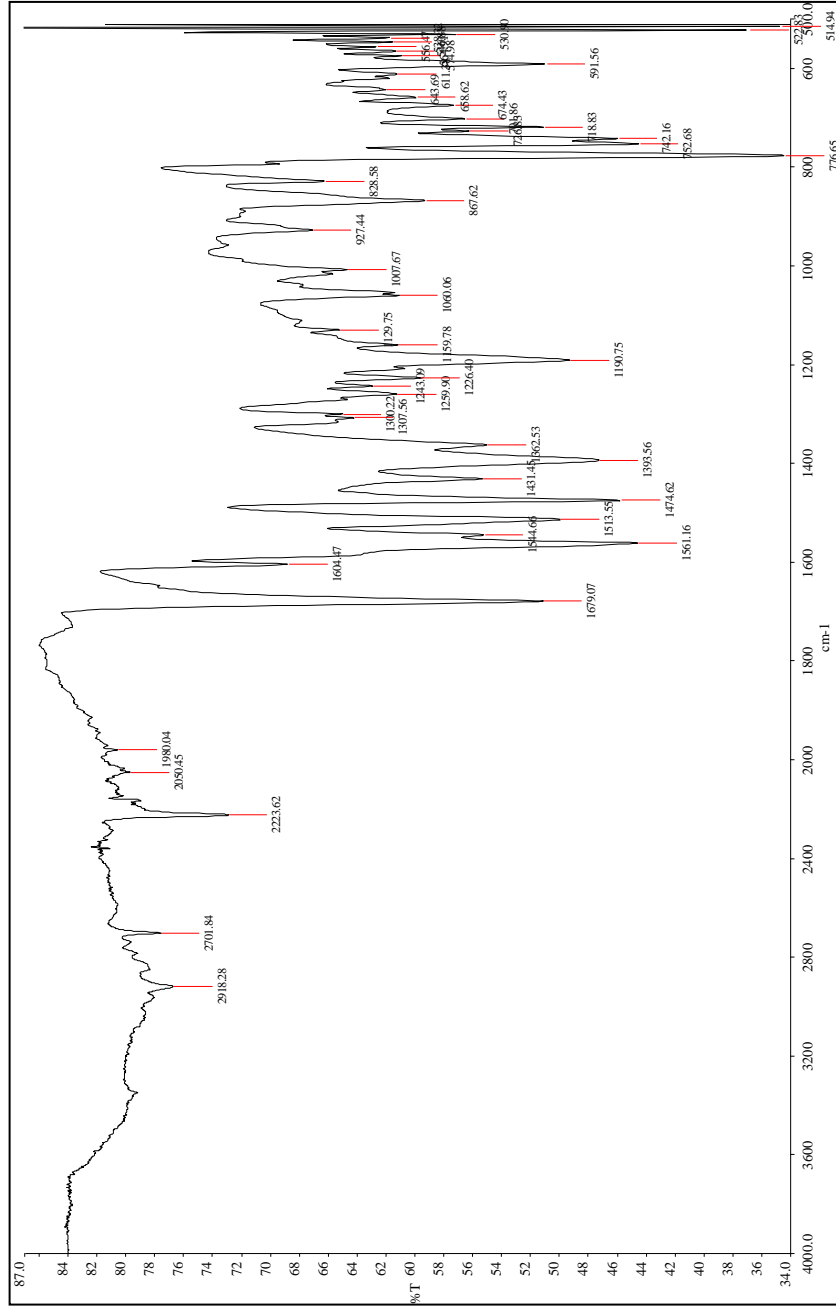
Şekil 14. K1'in FT-IR spektrumu



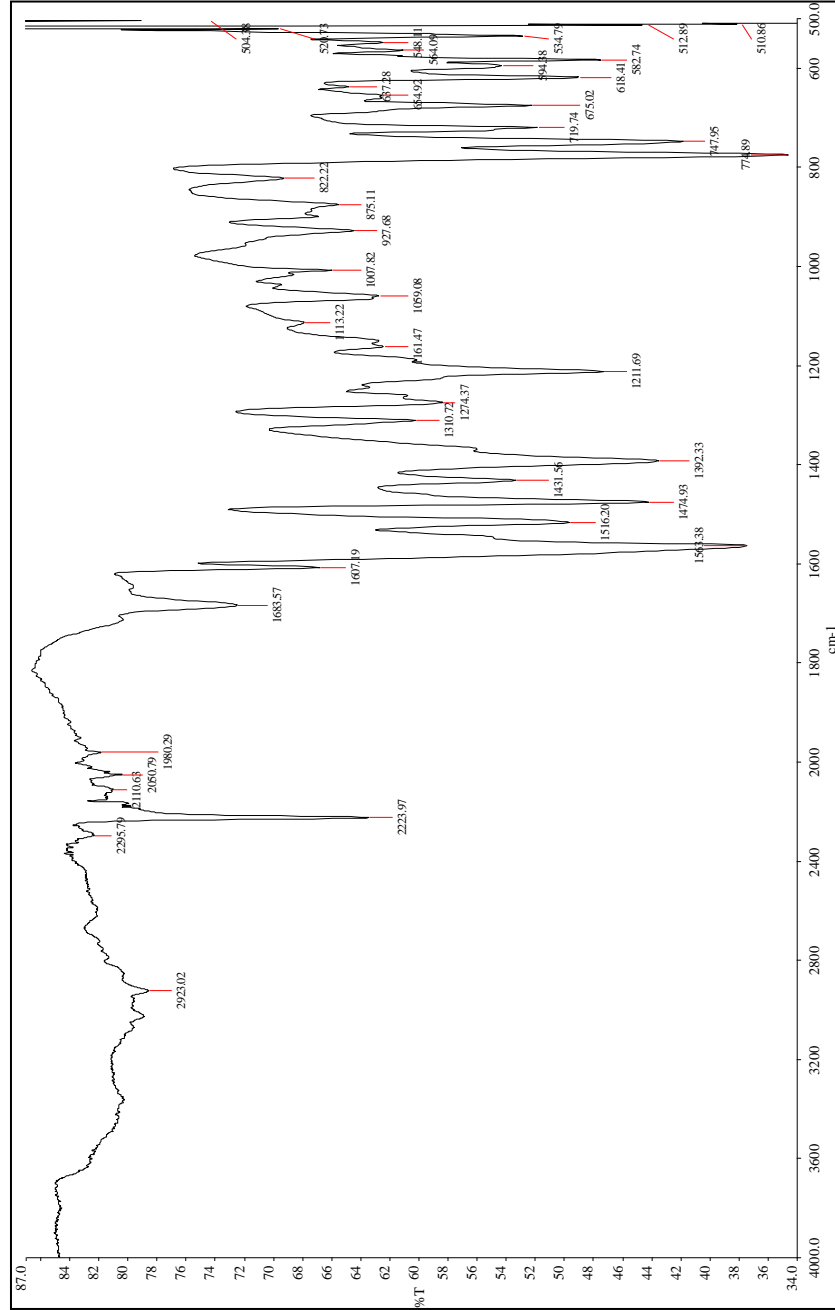
Şekil 11. Ligand L1'in FT-IR spektrumu



Şekil 12. Diiridyum kompleksi 6'ın FT-IR spektrumu



Şekil 13. Heteroleptik iridyum (III) kompleksi 7'nin FT-IR spspectrumu



Şekil 14. Heteroleptik iridyum (III) kompleksi KI 'in FT-IR spektrumu

EKLER

EK-3. Sentezlenen Ligandlar ve Komplekslerin 5 Farklı Konsantrasyon Aralığında Beer-Lambert Yasası Doğrulanması

Şekil 15. Ligand 9'un 250 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması

Şekil 16. Ligand 3'ün 295 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması

Şekil 17. L1'in 345 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması

Şekil 18. Kompleks 11'nin 260 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması

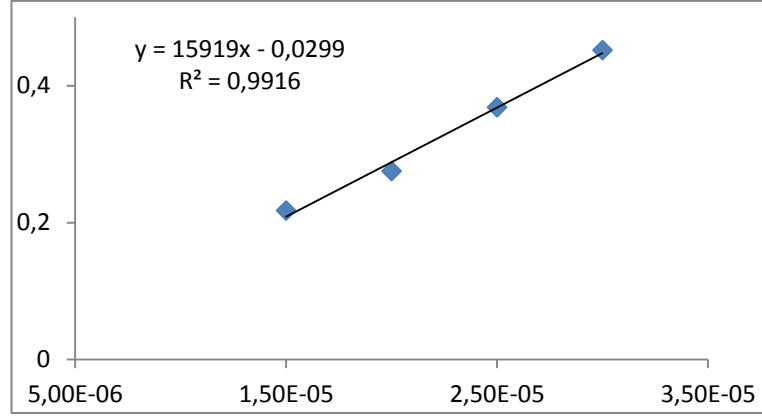
Şekil 19. Kompleks 11'nin 460 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması

Şekil 20. Kompleks 7'nin 285 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması

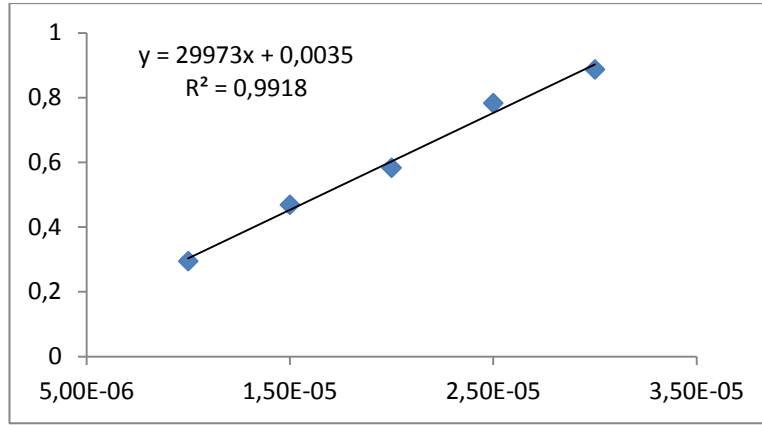
Şekil 21. Kompleks 7'nin 505 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması

Şekil 22. K1'in 355 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması

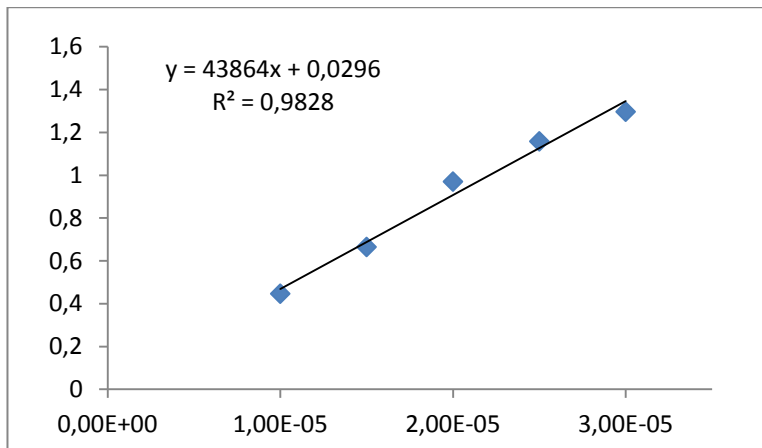
Şekil 23. K1'in 555 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması



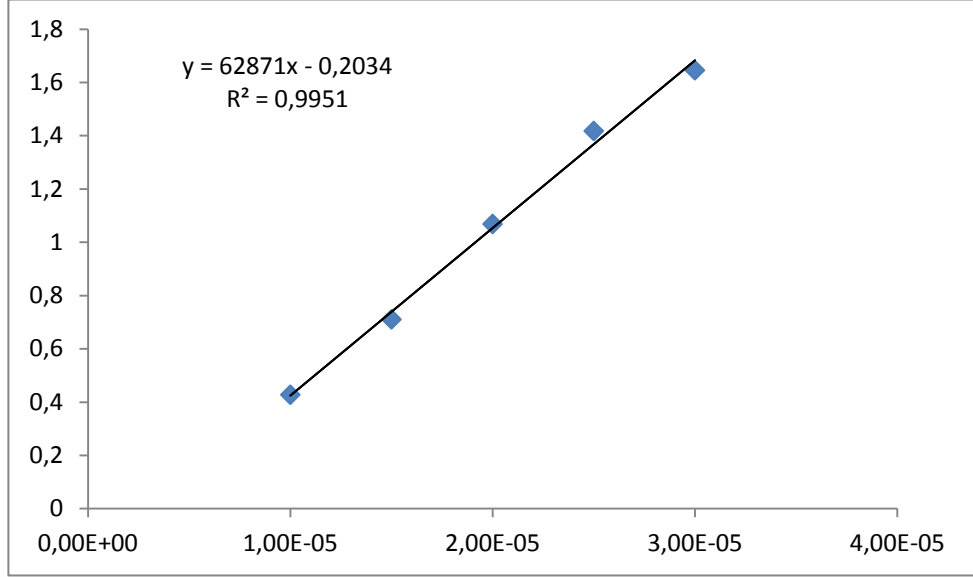
Şekil 15. Ligand 9'un 250 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması



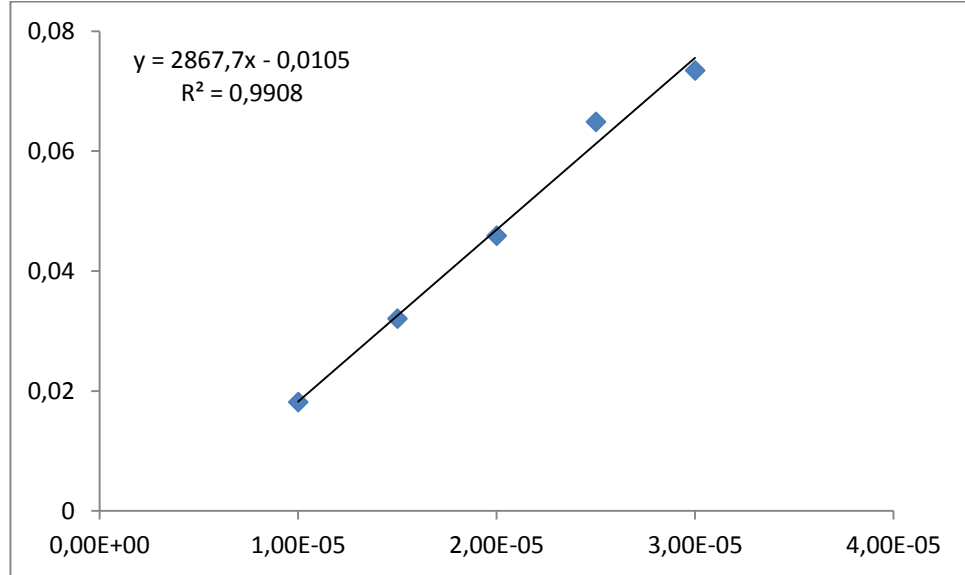
Şekil 16. Ligand 3'ün 295 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması



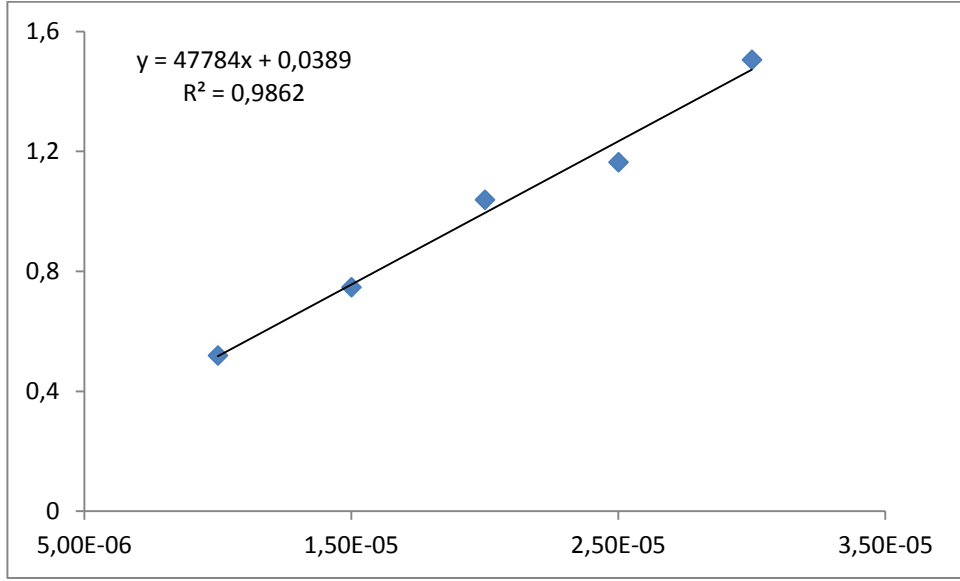
Şekil 17. L1'in 345 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması



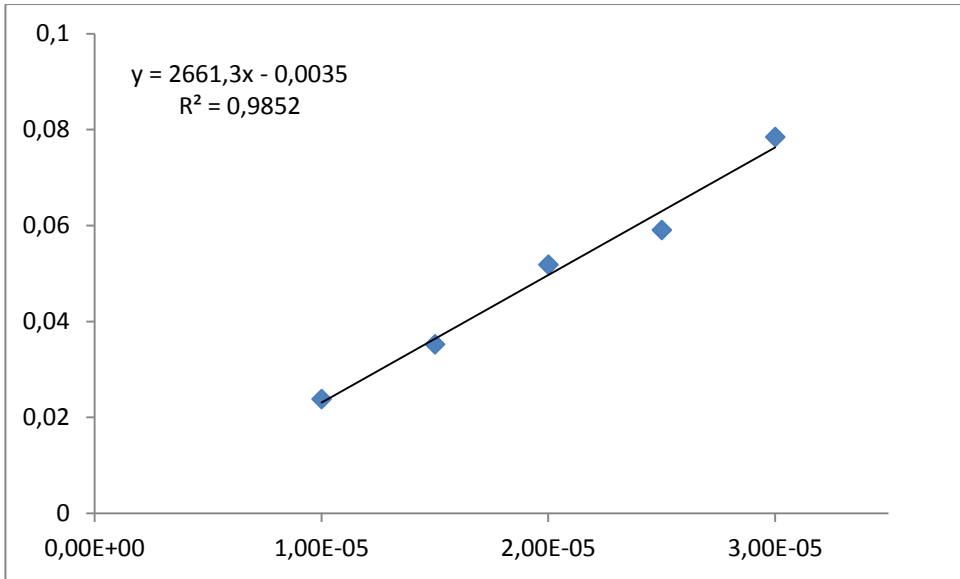
Şekil 18. Kompleks 11'nin 260 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması



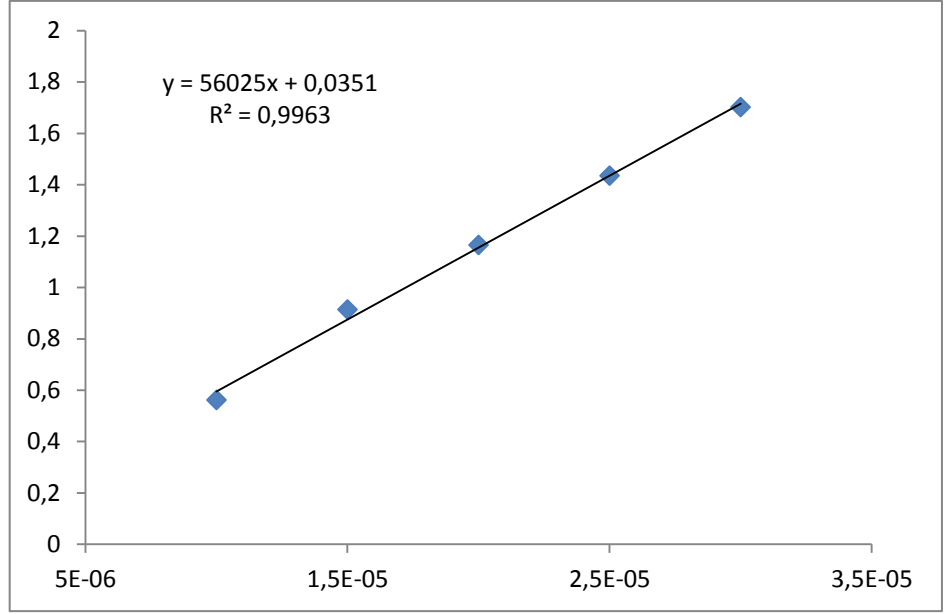
Şekil 19. Kompleks 11'nin 460 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması



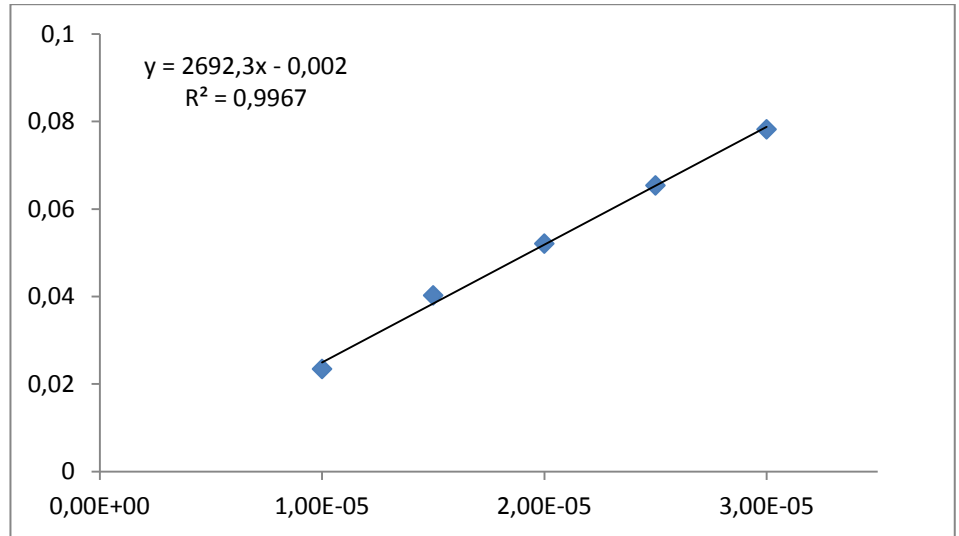
Şekil 20. Kompleks 7'nin 285 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması



Şekil 21. Kompleks 7'nin 505 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması



Şekil 22. K1'in 355 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması



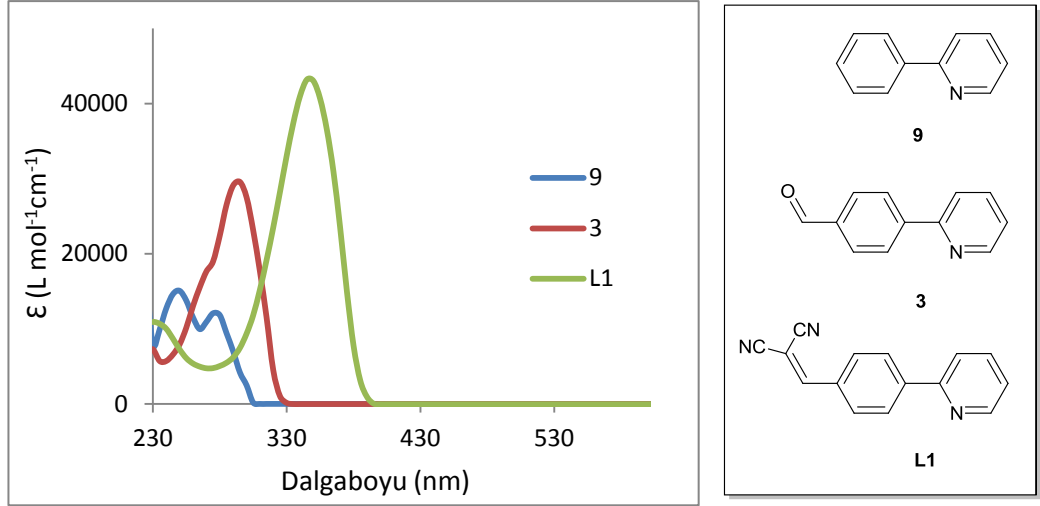
Şekil 23. K1'in 535 nm için Beer-Lambert yasası doğrulanması

EKLER

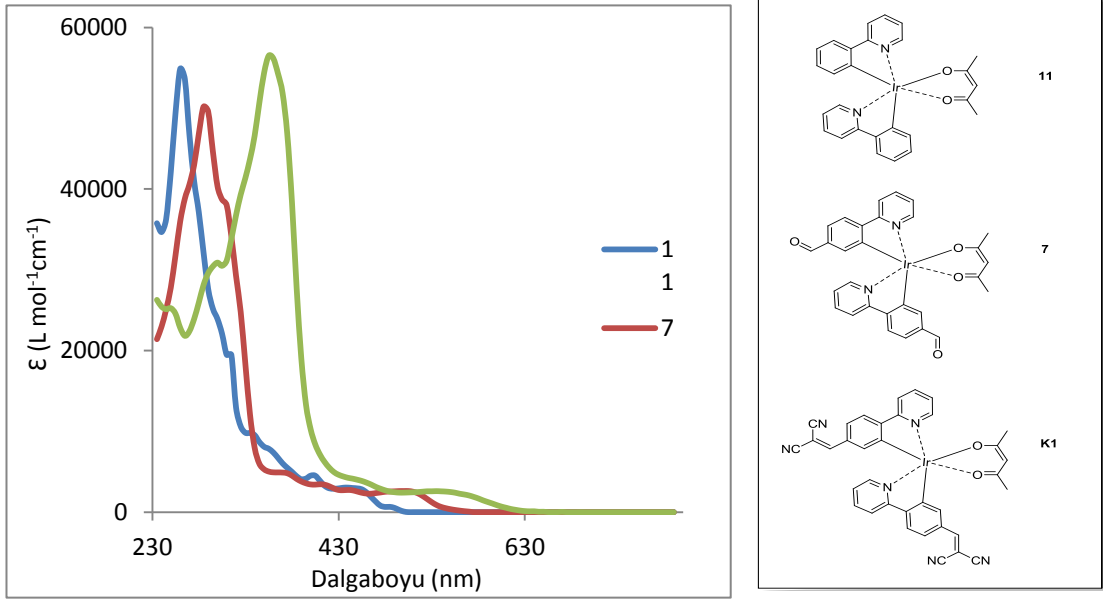
EK-4. Ligandların ve Komplekslerin UV-VİS Spektrumlarının Karşılaştırılması

Şekil 24. Ligandların (3, 9 ve L1) UV-Vis Soğurma(ϵ) Eğrileri

Şekil 25. Komplekslerin (11, 7 ve K1) UV-Vis Soğurma(ϵ) Eğrileri



Şekil 24. Ligandların (9, 3 ve L1) UV-Vis Soğurma(ϵ) Eğrileri

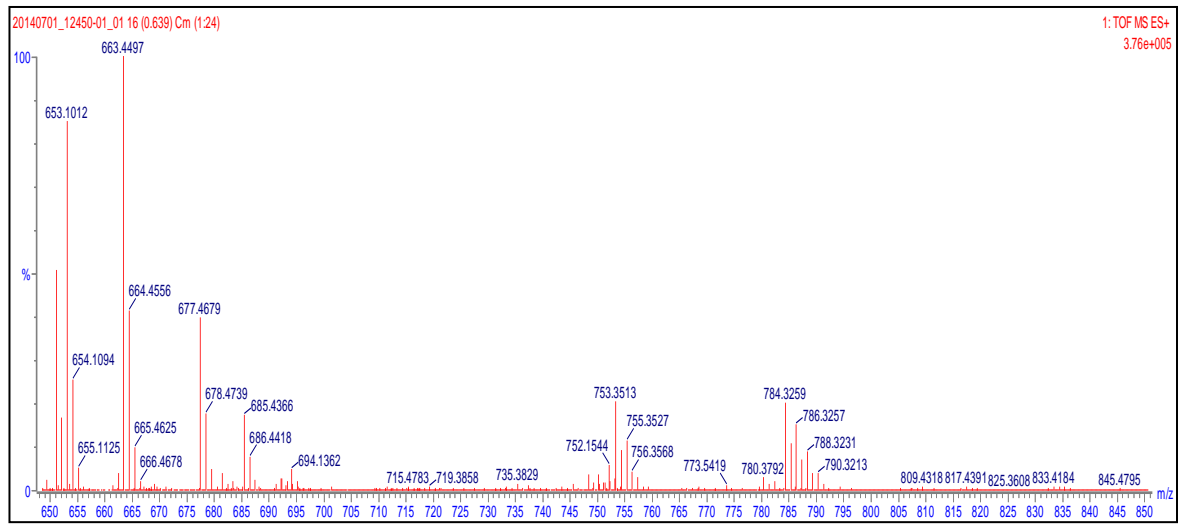


Şekil 25. Komplekslerin (11, 7 ve K1) UV-Vis Soğurma(ϵ) Eğrileri

EKLER

EK-5 K1'in HRMS Spektrumu

Şekil 26. K1'in HRMS spektrumu



Mass	Calc. Mass	mDa	PPM	DBE	i-FIT	iFIT(Norm)
752.1544	752.1512	3.2	4.3	28.5	340.3	0

Formula

C35 H23 N6 O2 Ir

Şekil 26. K1'in HRMS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Nuray ALTINÖLÇEK

Doğum Yeri ve Tarihi: Bursa, 19.02.1990

Yabancı Dili: İngilizce

Eğitim Durumu

Lise: Bursa Anadolu Kız Lisesi

Lisans: Uludağ Üniversitesi, Kimya Bölümü, 2008-2012

Yüksek Lisans: Uludağ Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü
2012-2014

İletişim (e-posta) : nurayaltinolcek@hotmail.com