

**FORMİL GRUBU İÇEREN FARKLI LİGANDLARA
SAHİP FOSFORESANS HETEROLEPTİK İRİDYUM (III)
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE OPTO-ELEKTRONİK
CİHAZLARDA KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

Nuray ALTINÖLÇEK



T.C.
BURSA ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FORMİL GRUBU İÇEREN FARKLI LİGANDLARA SAHİP FOSFORESANS
HETEROLEPTİK İRİDYUM (III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE OPTO-ELEKTRONİK CİHAZLARDA
KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI**

Nuray ALTINÖLÇEK
0000-0002-9553-1474

Prof. Dr. Mustafa TAVASLI
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

BURSA – 2020
Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Nuray ALTINÖLÇEK tarafından hazırlanan "Formil Grubu İçeren Farklı Ligandlara Sahip Fosforesans Heteroleptik İridyum (III) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Opto-Elektronik Cihazlarda Kullanımının Araştırılması" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

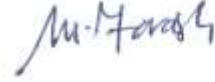
Başkan : Prof. Dr. Mustafa YILMAZ
0000-0003-2904-160X
Selçuk Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza



Üye : Prof. Dr. Mustafa TAVASLI
0000-0002-9466-1111
Uludağ Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza



Üye : Doç. Dr. Ayhan YILDIRIM
0000-0002-2328-9754
Uludağ Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza



Üye : Prof. Dr. Muhiddin AHMETOĞLU
0000-0002-9555-6903
Uludağ Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Fizik Anabilim Dalı

İmza



Üye : Prof. Dr. Emre MENTEŞE
0000-0002-3408-8202
Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi,
Fen-Edebiyat Fakültesi,
Kimya Anabilim Dalı

İmza



Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Hüseyin Akşel EREN
Enstitü Müdürü
14.09.2020



**B.U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım
bu tez çalışmasında;**

- 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.

14.09.2020



Nuray ALTINÖLÇEK

ÖZET

Doktora Tezi

FORMİL GRUBU İÇEREN FARKLI LİGANDLARA SAHİP FOSFORESANS HETEROLEPTİK İRİDYUM (III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE OPTO-ELEKTRONİK CİHAZLARDA KULLANIMININ ARAŞTIRILMASI

Nuray ALTINÖLÇEK

Bursa Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

Tez kapsamında 2-fenilpiridin (**1**), 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin (**9**) ve 2-fenilkinolin (**4**) olmak üzere üç farklı ana ligand seçildi. Bu ligandlardan (**1**) ve (**9**)'un piridin halkası (**4**)'ün ise fenil halkasının 4- ve 5-pozisyonları elektron çekici formil grubu ile fonksiyonlandırıldı. Böylece 2-fenil-4/5-formilpiridin (**3a-b**), 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)4/5-formilpiridin (**8a-b**) ve 2-(3'/4'-formilfenil)kinolin (**11a-b**) sentezlendi. Sentezlenen ligandlar saflaştırıldı ve tam karakterize (¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR, Elementel Analiz, Kütle Spektrometrisi ve HRMS) edildi. Ardından bu ligandlar sırasıyla **3a-b**, **8a-b** ve **11a-b** heteroleptik iridyum(III) kompleksleri **K1a-b**, **K2a-b** ve **K3a-b**'ye dönüştürüldü. Sentezlenen kompleksler, saflaştırıldı ve tam karakterize edildi.

Sentezlenen ligandlar (**3a-b**, **8a-b** ve **11a-b**) ve kompleksler (**K1a-b**, **K2a-b** ve **K3a-b**)'nin fotofiziksel ve elektrolüminesans özellikleri incelendi. Ligand **3a-b**'nin toluen içerisinde sırasıyla λ_{em}^{max} : 450 ve 425 nm'de mavi ışık yaydığı, ligand **8a-b**'nin diklormetan içerisinde λ_{em}^{max} : 562 ve 482 nm'de sarı ve mavi ışık yaydığı, ligand **11a-b**'nin ise diklormetan içerisinde λ_{em}^{max} : 313 ve 313, 350 (sh) nm'de mavi ışık yaydığı görüldü. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri **K1a-b**'nin toluen içerisinde sırasıyla λ_{em}^{max} : 675 ve 625 nm'de kırmızı ışık yaydığı görüldü. **K2a-b**'nin diklormetan içerisinde sırasıyla λ_{em}^{max} : 662 ve 661 nm'de, **K2b** cihaza dönüştürüldüğünde ise λ_{em}^{max} : 624 nm'de kırmızı ışık yaydığı görüldü. **K3a-b**'nin ise diklormetan içerisinde sırasıyla λ_{em}^{max} : 579 ve 630 nm'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise λ_{em}^{max} : 572 ve 628 nm'de sarımsı yeşil ve kırmızı ışık yaydığı görüldü.

Anahtar Kelimeler: Elektrolüminesans Özellikler, Formil Grup, Fotofiziksel Özellikler, Heteroleptik İridyum(III) Kompleksleri, Siklometalleme Ligandları

2020, xiii + 135 sayfa.

ABSTRACT

PhD Thesis

SYNTHESIS, CHARACTERISATION AND OPTOELECTRONIC PROPERTIES OF FORMYL GROUP CONTAINING LIGANDS AND THEIR PHOSPHORESCENT HETEROLEPTIC IRIIDIUM(III) COMPLEXES

Nuray ALTINÖLÇEK

Bursa Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Mustafa TAVASLI

In this thesis, three main ligands are selected for functionilisation: 2-phenylpyridine (**1**), 2-(9'-hexylcarbazol-3'-yl)pyridine (**9**) and 2-phenylquinoline (**4**). The pyridine rings of ligands (**1**) and (**9**) and the phenyl ring of ligand (**4**) were functionalized with a electron withdrawing formyl group in the 4- and 5-positions. Thus, 2-phenyl-4/5-formylpyridine (**3a-b**), 2-(9'-hexylcarbazol-3'-yl)4/5-formylpyridine (**8a-b**) and 2-(3'/4'-formylphenyl)quinoline (**11a-b**) were synthesized. The synthesized ligands were purified and fully characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR, Elemental Analysis, Mass Spectrometry and HRMS. These ligands **3a-b**, **8a-b**, and **11a-b** were then converted into heteroleptic iridium (III) complexes **K1a-b**, **K2a-b** and **K3a-b**, respectively. Complexes were purified and fully characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR, Elemental Analysis, Mass Spectroscopy and HRMS.

Photophysical and electroluminescence properties of synthesized ligands (**3a-b**, **8a-b** and **11a-b**) and complexes (**K1a-b**, **K2a-b** and **K3a-b**) were investigated. Ligands **3a** and **3b** emit blue light at λ_{em}^{max} : 450 and 425 nm in toluene. Ligand **8a** and **8b** emits yellow and blue light at λ_{em}^{max} : 562 and 482 nm and ligands **11a** and **11b** emit blue light at λ_{em}^{max} : 313 and 313, 350 (sh) nm in dichloromethane, respectively. Heteroleptic iridium (III) complexes **K1a** and **K1b** emit red light at λ_{em}^{max} : 675 and 625 nm in toluene, respectively. **K2a** and **K2b** emit at red light at λ_{em}^{max} : 662 and 661 nm in dichloromethane, respectively. OLED device made with **K2b** emits red light at λ_{em}^{max} : 624 nm. **K3a** and **K3b** emit yellowish green and red light at λ_{em}^{max} : 579 and 630 nm in dichloromethane. OLED devices made with **K3a** and **K3b** also emit yellowish green and red light at λ_{em}^{max} : 572 and 628 nm, respectively.

Key words: Cyclometalated Ligands, Electroluminescence Properties, Formyl Group, Heteroleptic Iridium(III) Complexes, Photophysical Properties

2020, xiii + 135 pages.

ÖNSÖZ VE/VEYA TEŞEKKÜR

Lisansüstü eğitimim boyunca fikirlerimizi önemseyerek bizlere değer veren, yol göstericiliği sayesinde zoru kolaylaştıran, özgüvenimizi yükseltmek için her türlü çabayı gösteren, benimsediği aktif öğrenme sistemi ile bizleri sorgulamaya ve araştırmaya yönelten, gerek hayat gerek akademik anlamda bizlere birçok özellik katan değerli danışman hocam Prof. Dr. Mustafa Tavaslı'ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Doktora tez çalışmamı 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Doktora Bursu ile desteklediği için TÜBİTAK'a çok teşekkür ederim.

Doktora Tez çalışmamı KUAP(F)-2016/8 ve 2018/14 kodlu projeler ile destekleyen Bursa Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

2016-2017 yıllarında başarı bursu ile desteğini gördüğüm Türkiye Kimya Sanayicileri Derneği'ne teşekkür ederim.

Sentezlediğim moleküllerin fotofiziksel özelliklerinin alınmasında Durham Üniversitesi'nden Prof. Dr. Andrew P. Monkman ve Dr. Murat Aydemir'e ve Glasgow Üniversitesi'nden Prof. Dr. Peter Skabara ve Dr. Ahmet Battal'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımın yürütülmesi sırasında her zaman desteklerini gördüğüm arkadaşım Selman Kander'e ve aynı zamanda laboratuvar komşumuz olan değerli hocalarım Doç. Dr. Ayhan Yıldırım ve Doç. Dr. Serkan Öztürk'e çok teşekkür ederim.

Lisans eğitiminde beraber yolu çıkıp daha sonra eğitim hayatında yollarımız ayrılrsa da dostluğumuz baki olan ve bu yolda en büyük destekçilerimden biri olan arkadaşım Tuğba Kahyaoğlu'na çok teşekkür ederim.

Lisansüstü eğitim hayatıma başlamama vesile olan sadece bu süreçte değil hayat boyu anlayış ve fedakarlık göstererek bugünlere getiren sevgili annem Sibel Altınölçek'e çok teşekkür ederim. Bu hayatta özverili, destekçi ve fedakar bir kız kardeşe sahip olmak çok değerlidir. Bu duyguyu her zaman hissettiren kardeşim Melike Altınölçek'e çok teşekkür ederim. Hayat boyu en büyük destekçim, doktora tez sürecimde ise arkamdaki en büyük güç, tez deneylerimi bile anlattığım, beni her zaman anlayışla, sabırla ve şefkatle karşılayan ancak tezimi en çok onun görmesini isterken bu süreçte kaybettiğim canım babam Fuat Altınölçek'e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bu tez iki yıl önce vefat eden babam Fuat ALTINÖLÇEK'e ithaf edilmiştir.

Nuray ALTINÖLÇEK

14.09.2020



İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|--|------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT..... | ii |
| TEŞEKKÜR..... | vi |
| SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ..... | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | ix |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | xiii |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI..... | 4 |
| 2.1. 2-Fenilpiridin Ligandının Sentezi ve Heteroleptik İridyum(III) Kompleksine Dönüştürülmesi..... | 4 |
| 2.1.1. Farklı 2-fenilpiridin ligandlarının sentezi ve heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülmesi..... | 5 |
| 2.2. 2-(9'-alkil/arilkarbazol-3'-il)piridin Ligandının Sentezi ve Homoleptik/Heteroleptik İridyum(III) Kompleksine Dönüştürülmesi..... | 14 |
| 2.2.1. Farklı 2-(9'-alkil/arilkarbazol-3'-il)piridin ligandlarının sentezi ve heteroleptik/homoleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülmesi..... | 16 |
| 2.3. 2-Fenilkinolin Ligandı Sentezi ve Heteroleptik İridyum(III) Kompleksine Dönüştürülmesi..... | 21 |
| 2.3.1. Farklı 2-fenilkinolin ligandlarının sentezi ve heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülmesi..... | 22 |
| 3. MATERYAL ve YÖNTEM..... | 39 |
| 3.1. Materyal..... | 39 |
| 3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler..... | 39 |
| 3.1.2. Kullanılan cihazlar..... | 41 |
| 3.2. Yöntem..... | 45 |
| 3.2.1. 2-Fenil-4/5-formilpiridin (3a-b) ve Kompleksleri (K1a-b)'nin Sentezleri..... | 45 |
| 3.2.2. 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)-4/5-formilpiridin (8a-b) ve Kompleksleri (K2a-b)'nin Sentezleri..... | 51 |
| 3.2.3. 2-(3'/4'-Formilfenil)kinolin (11a-b) ve Kompleksleri (K3a-b)'nin Sentezleri..... | 61 |
| 4. BULGULAR ve TARTIŞMA..... | 67 |
| 4.1. Giriş..... | 67 |
| 4.2. Hedef Moleküllerin Sentezi..... | 71 |
| 4.2.1. 2-Fenil-4/5-formilpiridin (3a-b) ve kompleksleri (K1a-b)'nin sentezleri..... | 71 |
| 4.2.2. 2-Fenil-4/5-formilpiridin (3a-b) ve kompleksleri (K1a-b)'nin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi..... | 75 |
| 4.2.3. 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)-4/5-formilpiridin (8a-b) ve kompleksleri (K2a-b)'nin sentezleri..... | 78 |
| 4.2.4. 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)-4/5-formilpiridin (8a-b) ve kompleksleri (K2a-b)'nin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi..... | 84 |
| 4.2.5. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K2a-b)'nin elektrolüminesans özelliklerinin incelenmesi..... | 88 |
| 4.2.6. 2-(3'/4'-Formilfenil)kinolin (11a-b) ve kompleksleri (K3a-b)'nin sentezleri..... | 89 |

| | |
|--|-----|
| 4.2.7. 2-(3'/4'-Formilfenil)kinolin (11a-b) ve kompleksleri (K3a-b)'nin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi..... | 94 |
| 4.2.8. Kompleksler (K3a-b)'nin elektrolüminesans özelliklerinin incelenmesi..... | 97 |
| 5.SONUÇ..... | 98 |
| KAYNAKLAR..... | 100 |
| EKLER..... | 107 |
| EK 1. 2-Fenil-4/5-formilpiridin (3a ve 3b) ve Kompleksleri (D1a , D1b , K1a ve K1b)'nin ¹ H NMR, ¹³ C NMR ve FT-IR Spektrumları..... | 108 |
| EK 2. 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)-4/5-formilpiridin (8a ve 8b) ve Kompleksleri (D2a , D2b , K2a ve K2b)'nin ¹ H NMR, ¹³ C NMR, FT-IR, HRMS ve MS Spektrumları..... | 115 |
| EK 3. 2-(3'/4'-Formilfenil)kinolin (11a ve 11b) ve Kompleksleri (D3a , D3b , K3a ve K3b)'nin ¹ H NMR, ¹³ C NMR, FT-IR, HRMS ve MS Spektrumları..... | 127 |
| ÖZGEÇMİŞ..... | 135 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

| Simgeler | Açıklama |
|-----------------------------------|---|
| λ_{em}^{EL} | Elektrolüminesans emisyon dalga boyu |
| λ_{em}^{PL} | Fotolüminesans emisyon dalga boyu |
| λ_{exc} | Uyarma dalga boyu |
| δ | Kimyasal Kayma |
| $^{\circ}C$ | Santigrat Derece |
| $\bar{\nu}$ | Dalga Sayısı |
| Al | Alüminyum |
| Acac | Asetilaseton |
| B(OCH ₃) ₃ | Trimetil borat |
| B ₂ (pin) ₂ | Bispinakolato diboron |
| Br ₂ | Brom |
| CDCl ₃ | Dötero Kloroform |
| CF ₃ | Triflorometil |
| CH ₂ Cl ₂ | Diklorometan |
| CH ₃ CO ₂ K | Potasyum Asetat |
| Cl ₂ | Klor |
| COCl ₂ | Fosgen |
| Cs ₂ CO ₃ | Sezyum Karbonat |
| d | Dublet |
| dk. | Dakika |
| dd | Dubletin Dubleti |
| ddd | Dubletin Dubletinin Dubleti |
| DME | Dimetoksietan |
| DMF | Dimetilformamit |
| DPP | Diketopirrolpirol |
| dt | Dubletin Triplet |
| em | Emisyon |
| EtOH | Etanol |
| FT-IR | Fourier Dönüşümlü Infrared Spektrofotometre (Fourier-transform Infrared Spectroscopy) |
| g | Gram |
| H | Hidrojen atomu |
| AcOH | Asetik asit |
| HCl | Hidroklorik asit |
| HNO ₃ | Nitrik asit |
| H ₂ O | Su |
| HRMS | Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi (High Resolution Mass Spectrometry) |
| H ₂ SO ₄ | Sülfirik asit |
| ITO | İndiyum kalay oksit |
| (i-PrO) ₃ B | Tri(izopropil)borat |
| J | Eşleşme sabiti |

| Simgeler | Açıklama |
|--|---|
| IrCl ₃ | İridyum(III) klorür |
| IrCl ₃ .xH ₂ O | İridyum(III) klorür hidrat |
| KBr | Potasyum bromür |
| K ₂ CO ₃ | Potasyum Karbonat |
| KOH | Potasyum hidroksit |
| K ₃ PO ₄ .7H ₂ O | Tripotasyum fosfat hidrat |
| L | Litre |
| LDA | Lityumdiizopropil amit |
| LiF | Lityum Florür |
| Lit. | Literatür |
| m | Multiplet |
| MeOH | Metanol |
| ml | Mililitre |
| m/z | Kütle/yük |
| M | Molarite |
| [M] ⁺ | Moleküler iyon |
| mg | Miligram |
| MHz | Megahertz |
| MS | Kütle Spektrometresi (Mass Spectrometry) |
| N ₂ | Azot gazı |
| Na | Sodyum |
| Na ₂ CO ₃ | Sodyum Karbonat |
| NaH | Sodyum hidrür |
| NaN ₃ | Sodyum azit |
| NaOH | Sodyum Hidroksit |
| NBS | N-bromsüksinimit |
| <i>n</i> -BuLi | <i>n</i> -Bütül lityum |
| <i>n</i> -HekBr | <i>n</i> -Hekzilbromür |
| NH ₄ OAc | Amonyum asetat |
| nm | Nanometre |
| NMR | Nükleer Manyetik Rezonans (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy) |
| OLED | Organik Işık Yayan Cihaz (Organic Light Emitting Diode) |
| PBr ₃ | Potasyum tribromür |
| PdCl ₂ (PPh ₃) ₂ | Diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) |
| Pd(dppf) ₂ Cl ₂ | [1,1'-Bis(diphenylfosfino)ferrosen]dikloropaladyum(II) |
| Pd(OAc) ₂ | Paladyum(II) asetat |
| Pd(PPh ₃) ₄ | Tetrakis(trifenilfosfin)paladyum |
| PEDOT:PSS | Poli(3,4-etilendioksitiyofen):Polistiren sülfonat |
| PhMgBr | Fenil Magnezyum Bromür |
| POCl ₃ | Fosfor oksiklorür |
| PPh ₃ | Trifenilfosfin |
| PVK:PBD | Polivinilkarbazol:2-(4-bifenil)-5-(4-ter-butilfenil)-1,3,4-okzadiazol |
| ppm | Milyonda bir kısım |
| s | Singlet |
| sa. | Saat |

| Simgeler | Açıklama |
|------------------|---|
| SeO ₂ | Selenyumdioksit |
| t | Triplet |
| TBAI | Tetrabütilamonyum iyodür |
| TBAOH | Tetrabütilamonyum hidroksit |
| t-BuOK | Potasyum ter-bütoksit |
| THF | Tetrahidrofur |
| TPBi | 2',2''-(1,3,5-Benzintriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazol) |
| UV-ViS | Morötesi-Görünür Bölge (Ultraviole-Visible) |
| v | hacim |
| v/v | hacim/hacim |

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

| | |
|--|----|
| Şekil 1.1. Homoleptik ve heteroleptik iridyum(III) kompleksleri..... | 1 |
| Şekil 1.2. Sıklıkla kullanılan ana ve yardımcı ligandlar..... | 2 |
| Şekil 1.3. Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan ligandlar (3a-b , 8a-b ve 11a-b) ve heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K1a-b , K2a-b ve K3a-b)..... | 3 |
| Şekil 2.1. 2-Fenilpiridin (1)'in sentezi..... | 4 |
| Şekil 2.2. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (16)'nın sentezi..... | 4 |
| Şekil 2.3. Ligand (20)'nin sentezi..... | 5 |
| Şekil 2.4. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (22)'nin sentezi..... | 6 |
| Şekil 2.5. Ligand (24)'ün sentezi..... | 6 |
| Şekil 2.6. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (26)'nın sentezi..... | 6 |
| Şekil 2.7. Ligand (30)'un sentezi..... | 7 |
| Şekil 2.8. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (32)'nin sentezi..... | 7 |
| Şekil 2.9. Ligand (34)'ün sentezi..... | 8 |
| Şekil 2.10. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (36)'nın sentezi..... | 8 |
| Şekil 2.11. Ligand (38)'in sentezi..... | 8 |
| Şekil 2.12. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (40)'ın sentezi..... | 9 |
| Şekil 2.13. Ligand (43)'ün sentezi..... | 9 |
| Şekil 2.14. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (45)'in sentezi..... | 10 |
| Şekil 2.15. Ligand (48)'in sentezi..... | 10 |
| Şekil 2.16. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (50)'nin sentezi..... | 10 |
| Şekil 2.17. Ligand (52)'nin sentezi..... | 11 |
| Şekil 2.18. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (54)'ün sentezi..... | 11 |
| Şekil 2.19. Ligand (57)'nin sentezi..... | 12 |
| Şekil 2.20. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (59)'un sentezi..... | 12 |
| Şekil 2.21. Ligand (62)'nin sentezi..... | 13 |
| Şekil 2.22. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (64)'ün sentezi..... | 13 |
| Şekil 2.23. 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin (9)'un sentezi..... | 14 |
| Şekil 2.24. Homoleptik iridyum(III) kompleksi (70)'in sentezi..... | 15 |
| Şekil 2.25. 2-(9'-desilkarbazol-3'-il)piridin (72)'nin sentezi..... | 15 |
| Şekil 2.26. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (74)'ün sentezi..... | 15 |
| Şekil 2.27. Ligand (77)'nin sentezi..... | 16 |
| Şekil 2.28. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (79)'un sentezi..... | 17 |
| Şekil 2.29. Ligandlar (82) ve (83)'ün sentezi..... | 17 |
| Şekil 2.30. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (85) ve (87)'nin sentezi..... | 18 |
| Şekil 2.31. Ligandlar (90) ve (91)'in sentezi..... | 18 |
| Şekil 2.32. Homoleptik iridyum(III) kompleksleri (92) ve (93)'ün sentezi..... | 19 |
| Şekil 2.33. Ligandlar (95) ve (96)'nın sentezi..... | 19 |
| Şekil 2.34. Homoleptik iridyum(III) kompleksleri (97) ve (98)'in sentezi..... | 20 |
| Şekil 2.35. 2-Fenilkinolin (4)'ün sentezi..... | 21 |
| Şekil 2.36. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (101)'in sentezi..... | 21 |
| Şekil 2.37. Ligand (103)'ün sentezi..... | 22 |
| Şekil 2.38. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (105)'in sentezi..... | 22 |
| Şekil 2.39. Ligand (106)'nın sentezi..... | 23 |

| | |
|---|----|
| Şekil 2.40. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (108)'in sentezi..... | 23 |
| Şekil 2.41. Ligandlar (113), (114) ve (115)'in sentezi..... | 24 |
| Şekil 2.42. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (117), (119) ve (121)'in sentezi..... | 25 |
| Şekil 2.43. Ligand (122)..... | 25 |
| Şekil 2.44. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (124)'ün sentezi..... | 26 |
| Şekil 2.45. Ligandlar (127) ve (128)'in sentezi..... | 26 |
| Şekil 2.46. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (130) ve (132)'nin sentezi..... | 27 |
| Şekil 2.47. Ligandlar (133) ve (134)'ün sentezi..... | 27 |
| Şekil 2.48. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (136) ve (138)'in sentezi..... | 28 |
| Şekil 2.49. Ligandlar (144-147)'nin sentezi..... | 29 |
| Şekil 2.50. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (149), (151), (153) ve (155)'in sentezi..... | 30 |
| Şekil 2.51. Ligand (157)'nin sentezi..... | 31 |
| Şekil 2.52. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (159)'un sentezi..... | 31 |
| Şekil 2.53. Ligandlar (162) ve (166-168)'in sentezi..... | 32 |
| Şekil 2.54. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (170), (172), (174) ve (176)'nın sentezi..... | 33 |
| Şekil 2.55. Ligand (180)'nin sentezi..... | 34 |
| Şekil 2.56. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (182)'nin sentezi..... | 34 |
| Şekil 2.57. Ligand (184)'ün sentezi..... | 35 |
| Şekil 2.58. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (186)'nın sentezi..... | 35 |
| Şekil 2.59. Ligand (188)'in sentezi..... | 36 |
| Şekil 2.60. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (190) ve (191)'in sentezi..... | 36 |
| Şekil 2.61. Ligand (193)'ün sentezi..... | 37 |
| Şekil 2.62. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (195)'in sentezi..... | 37 |
| Şekil 2.63. Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan ligandlar (3a-b, 8a-b ve 11a-b) ve heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K1a-b, K2a-b ve K3a-b)..... | 38 |
| Şekil 3.1. Tez kapsamında sentezlenen 2-fenilpiridin tabanlı ligandlar (3a-b) ve kompleksleri (D1a-b ve K1a-b)..... | 42 |
| Şekil 3.2. Tez kapsamında sentezlenen 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin tabanlı ligandlar (8a-b) ve kompleksleri (D2a-b ve K2a-b)..... | 43 |
| Şekil 3.3. Tez kapsamında sentezlenen 2-fenil kinolin tabanlı ligandlar (11a-b) ve kompleksleri (D3a-b ve K3a-b)..... | 44 |
| Şekil 4.1. Ligandlar (3a) ve (3b)'nin sentezi..... | 67 |
| Şekil 4.2. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K1a) ve (K1b)'nin sentezi..... | 68 |
| Şekil 4.3. Ligandlar (8a) ve (8b)'nin sentezi..... | 69 |
| Şekil 4.4. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K2a) ve (K2b)'nin sentezi..... | 69 |
| Şekil 4.5. Ligandlar (11a) ve (11b)'nin sentezi..... | 70 |
| Şekil 4.6. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K3a) ve (K3b)'nin sentezi..... | 70 |
| Şekil 4.7. Ligand (3a)'nın sentezi..... | 71 |
| Şekil 4.8. Diiridyum kompleksi (D1a)'nın sentezi..... | 72 |
| Şekil 4.9. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K1a)'nın sentezi..... | 72 |
| Şekil 4.10. Ligand (3b)'nin sentezi..... | 73 |
| Şekil 4.11. Diiridyum kompleksi (D1b)'nin sentezi..... | 74 |
| Şekil 4.12. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K1b)'nin sentezi..... | 75 |

| | |
|--|----|
| Şekil 4.13. Ligandlar (3a) ve (3b)'nin Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu..... | 76 |
| Şekil 4.14. Ligandlar (3a) ve (3b)'nin emisyon spektrumu..... | 76 |
| Şekil 4.15. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K1a) ve (K1b)'nin Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu..... | 77 |
| Şekil 4.16. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K1a) (λ_{exc} : 440 nm) ve (K1b)'nin (λ_{exc} : 355 nm) emisyon spektrumu..... | 77 |
| Şekil 4.17. Formil grubunun emisyon dalga boyu üzerine etkisi..... | 78 |
| Şekil 4.18. 3-Bromkarbazol (5)'in sentezi..... | 78 |
| Şekil 4.19. 9-hekzil-3-bromkarbazol (6)'nin sentezi..... | 79 |
| Şekil 4.20. 9-hekzilkarbazol-3-il-boronik asit pinokolat ester (7)'nin sentezi..... | 79 |
| Şekil 4.21. Ligand (8b)'nin sentezi..... | 80 |
| Şekil 4.22. Ligand (8a)'nın sentezi..... | 81 |
| Şekil 4.23. Diiridyum kompleksi (D2b)'nin sentezi..... | 82 |
| Şekil 4.24. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2b)'nin sentezi..... | 82 |
| Şekil 4.25. Diiridyum kompleksi (D2a)'nın sentezi..... | 83 |
| Şekil 4.26. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2a)'nın sentezi..... | 84 |
| Şekil 4.27. Ligandlar (8a) ve (8b)'nin Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu..... | 85 |
| Şekil 4.28. Ligandlar (8a) (λ_{exc} : 287 nm) ve (8b)'nin (λ_{exc} : 288 nm) emisyon spektrumu..... | 85 |
| Şekil 4.29. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K2a) ve (K2b)'nin Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu..... | 86 |
| Şekil 4.30. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K2a) (λ_{exc} : 242 nm) ve (K2b)'nin (λ_{exc} : 247 nm) emisyon spektrumu..... | 86 |
| Şekil 4.31. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K2a) ve (K2b)'nin (λ_{exc} : 425 nm) emisyon spektrumu..... | 87 |
| Şekil 4.32. Formil grubunun emisyon dalga boyu üzerine etkisi..... | 87 |
| Şekil 4.33. OLED cihaz yapısı..... | 88 |
| Şekil 4.34. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2b)'nin elektrolüminesans spektrumu..... | 88 |
| Şekil 4.35. Ligand (11a)'nın sentezi..... | 89 |
| Şekil 4.36. Diiridyum kompleksi (D3a)'nın sentezi..... | 90 |
| Şekil 4.37. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3a)'nın sentezi..... | 90 |
| Şekil 4.38. Ligand (11b)'nin sentezi..... | 91 |
| Şekil 4.39. Diiridyum kompleksi (D3b)'nin sentezi..... | 92 |
| Şekil 4.40. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3b)'nin sentezi..... | 93 |
| Şekil 4.41. Ligandlar (11a) ve (11b)'nin Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu..... | 94 |
| Şekil 4.42. Ligandlar (11a) (λ_{exc} : 252 nm) ve (11b)'nin (λ_{exc} : 276 nm) emisyon spektrumu..... | 95 |
| Şekil 4.43. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K3a) ve (K3b)'nin mor ötesi-görünür bölge soğurma spektrumu..... | 95 |
| Şekil 4.44. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K3a) ve (K3b)'nin (λ_{exc} : 450 nm) emisyon spektrumu..... | 96 |
| Şekil 4.45. Formil grubunun emisyon dalga boyu üzerine etkisi..... | 96 |

| | Sayfa |
|--|--------------|
| Şekil 4.46. OLED cihaz yapısı..... | 97 |
| Şekil 4.47. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K3a) ve (K3b)'nin elektrolüminesans spektrumları..... | 97 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

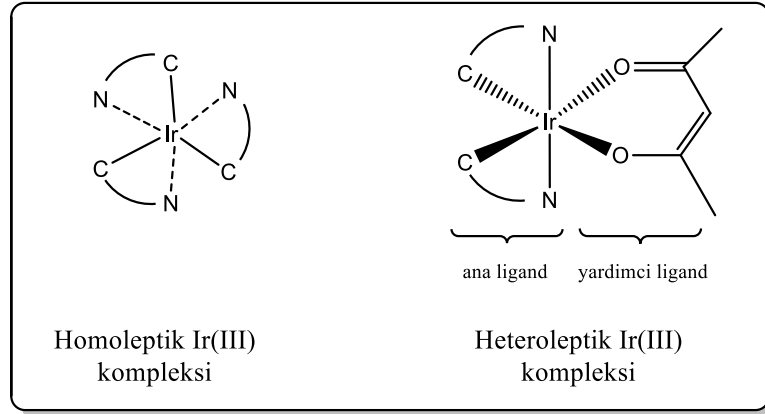
Sayfa

| | |
|---|----|
| Çizelge 2.1. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (149), (151), (153) ve (155)'in emisyon dalga boyları..... | 30 |
| Çizelge 2.2. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (170), (172), (174) ve (176)'nın emisyon dalga boyları..... | 33 |

1. GİRİŞ

İridyum (III) kompleksleri organik ışık yayıcı diyotlarda (OLED) ışık yayıcı tabaka olarak kullanılmaktadır. Birçok geçiş metali içinden iridyum metalinin öne çıkmasının (Li ve ark. 2012) başlıca sebepleri olarak; i) ısı ve ışığa karşı yüksek kararlılığı ii) yüksek kuantum verimi iii) kısa fosforesans yarıömrü iv) ligandın yapısının veya ligandların yapısına farklı grupların takılması (böylelikle emisyon renginin ayarlanması) sayılabilir (You ve ark. 2009).

İridyum (III) kompleksleri ise kendi içinde homoleptik ve heteroleptik kompleksler olarak iki sınıfa ayrılır (Agarwal ve ark. 2008, You ve ark. 2005) (Şekil 1.1). Homoleptik iridyum(III) kompleksleri, iridyum metaline üç tane iki dişli aynı ligandın bağlanmasıyla oluşur ve sentezi ile ilgili birçok farklı metodlar mevcuttur (Dedeian ve ark. 2005, Colombo ve ark. 1994, Tamayo ve ark. 2003). Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri ise iridyum metaline ana ligand ve bir yardımcı ligandın bağlanmasıyla oluşur. Sentezi klor köprülü diiridyum kompleksleri üzerinden gerçekleşir (Lamansky ve ark. 2001).

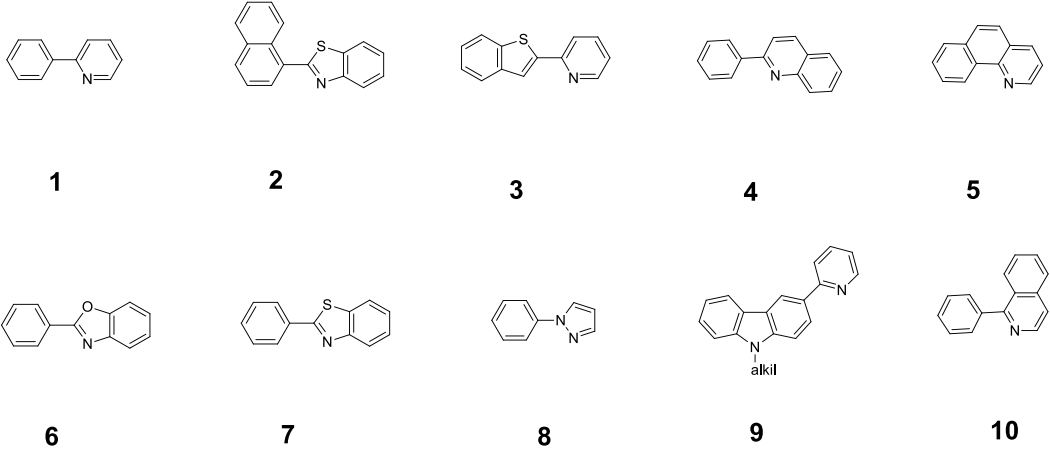


Şekil 1.1. Homoleptik ve heteroleptik iridyum(III) kompleksleri

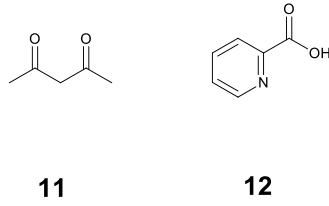
Ana ligand olarak literatürde farklı heterohalkalı aromatik bileşikler (1-10, vb.) kullanılmaktadır (Şekil 1.2). Bu aromatik bileşiklerin üzerine farklı elektron çekici (siyano, formil, triflorometil, flor, asetil vb.)/salıcı (metoksi, fenil, alkil grupları, amino vb.) gruplar takılarak fonksiyonlandırılmaktadır (Lamansky ve ark. 2011, Wang ve ark. 2013, Agarwal ve ark. 2008, Bejoymohandas ve ark. 2016, Xu ve ark. 2008, Wu ve ark. 2013, Lee ve ark. 2011, Tan ve ark. 2013, Lepeltier ve ark. 2007, Kim ve ark. 2016).

Yardımcı ligand olarak ise sıklıkla asetilaseton (**11**) ve pikolinik asit (**12**) türevleri kullanılmaktadır (Giridhar ve ark. 2013) (Şekil 1.2).

Ana ligandlar:



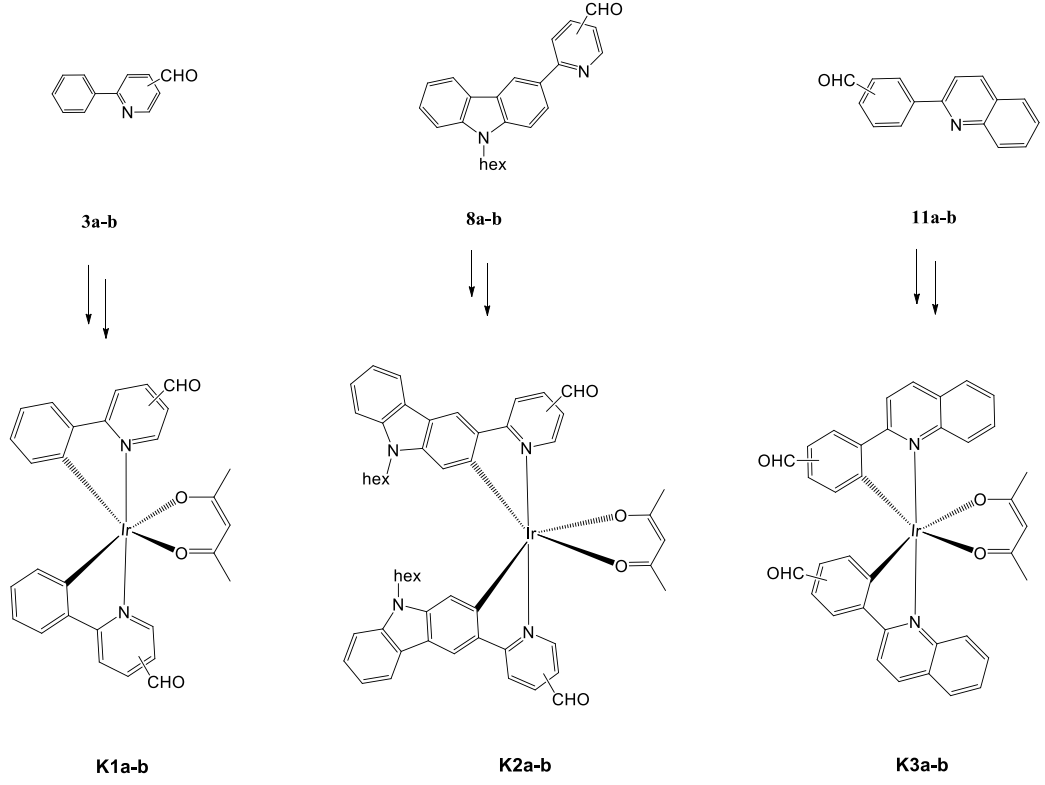
Yardımcı ligandlar:



Şekil 1.2. Sıklıkla kullanılan ana ve yardımcı ligandlar

Biz de tez kapsamında 2-fenilpiridin (**1**), 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin (**9**) ve 2-fenilkinolin (**4**) olmak üzere üç farklı ana ligand seçtik. Bu ana ligandların piridin/fenil halkasına elektron çekici formil grubu takarak fonksiyonlandırmayı hedefledik. Ardından elde edilecek bu üç farklı siklometalleme ligandının heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülmesi planlandı. Bu heteroleptik iridyum(III) kompleksleri saflaştırılıp, karakterize edildikten sonra fotofiziksel ve elektrolüminesans özellikleri araştırılacaktır.

Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan ligandlar (**3a-b**, **8a-b** ve **11a-b**) ve heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K1a-b**, **K2a-b** ve **K3a-b**) Şekil 1.3’de özetlenmiştir.



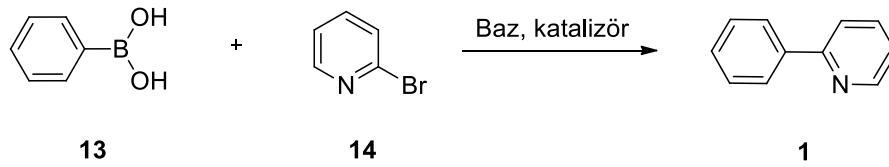
Şekil 1.3. Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan ligandlar (**3a-b**, **8a-b** ve **11a-b**) ve heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K1a-b**, **K2a-b** ve **K3a-b**)

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. 2-Fenilpiridin Ligandının Sentezi ve Heteroleptik İridyum(III) Kompleksine Dönüştürülmesi

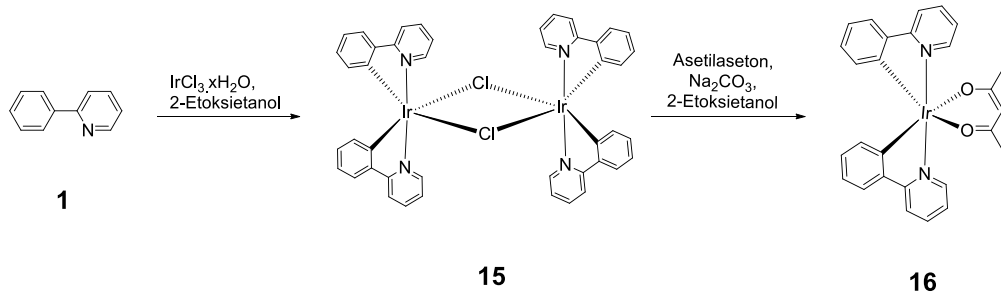
Tez kapsamında ilk ana ligand olarak 2-fenilpiridin (**1**) seçildi. Bu ana ligandın sentezi için literatürde birçok metod bulunmaktadır. Bu metodlar içerisinde Suzuki kenetleme reaksiyonu sıklıkla kullanılmaktadır (Liu ve Yang 2009).

Fenilboronik asit (**13**) ile 2-brompiridin (**14**)'ün baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonu sonucu 2-fenilpiridin (**1**) elde edilmiştir (Şekil 2.1) (Miyaura ve Suzuki 1995).



Şekil 2.1. 2-Fenilpiridin (**1**)'in sentezi

Ardından 2-fenilpiridin (**1**) iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirilerek diiridyum kompleksine dönüştürülmüştür (Nonoyama 1974 ve Sprouse ve ark. 1984) (Şekil 2.2). Elde edilen diiridyum kompleksi (**15**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**16**) elde edilmiştir (Lamansky ve ark. 2001). Bu kompleksin fotofiziksel özellikleri incelendiğinde 516 nm'de yeşil ışık yaydığı görülmüştür. Bu sebeple kompleks (**16**) yeşil ışık yayıcı moleküllerin öncüsü konumundadır.

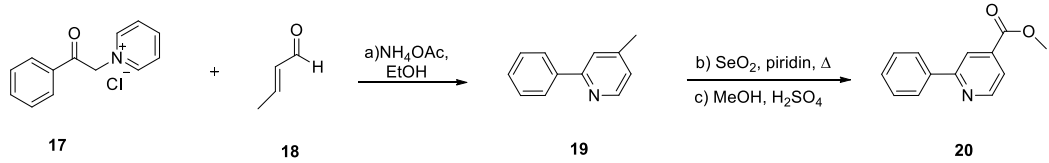


Şekil 2.2. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**16**)'nın sentezi

2.1.1. Farklı 2-fenilpiridin ligandlarının sentezi ve heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülmesi

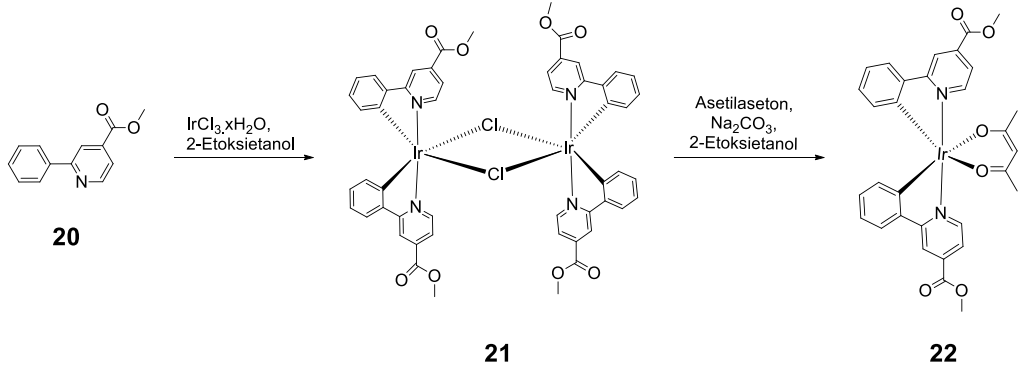
Literatürde 2-fenilpiridin (**1**) ana ligandının fenil/piridin halkasına elektron çekici/salıcı gruplar takılarak birçok farklı ligand sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandlar heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülerek fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Ve böylece farklı renkte ışık yayan moleküller elde edilmiştir.

Bu çerçevede örneğin Baranoff ve ark. (2009) ligand (**20**)'yi iki basamakta sentezlemişlerdir (Şekil 2.3). Önce fenilaçilpiridinyum klorür (**17**) ve kroton aldehit (**18**)'i baz varlığında reaksiyona sokarak 4-metil-2-fenilpiridin (**19**)'u elde etmişlerdir. Ardından 4-metil-2-fenilpiridin (**19**)'u selenyum dioksit ile yükseltgeyerek karboksilik asite dönüştürmüşlerdir. Elde edilen karboksilik asit de metanol ile asit katalizörlüğünde reaksiyona sokularak ligand (**20**) sentezlenmiştir. Böylece 2-fenilpiridin ana ligandının piridin halkasının 4-pozisyonu elektron çekici ester grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



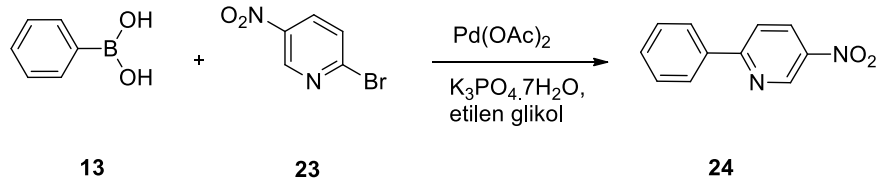
Şekil 2.3. Ligand (**20**)'nin sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**20**)'yi iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**21**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.4). Elde edilen diiridyum kompleksi (**21**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**22**) elde edilmiştir. Elde edilen kompleks (**22**)'nin asetonitril içerisinde 648 nm'de kırmızı renkte emisyon verdiği, katı halde filmi hazırlandığında ise 601 nm'de parlak turuncu-kırmızı renkte ışık yaydığı görülmüştür.



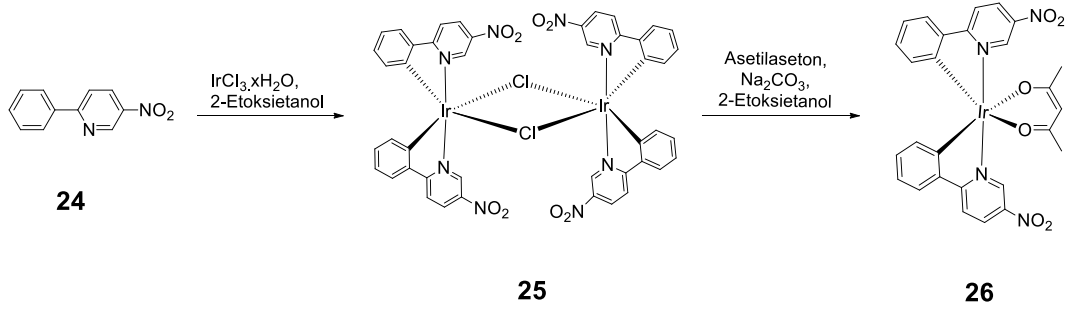
Şekil 2.4. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**22**)'nin sentezi

Shen ve ark. (2011) ise fenil boronik asit (**13**) ile 2-brom-4-nitropiridin (**23**)'ü baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokarak ligand (**24**)'ü sentezlemiştir (Şekil 2.5). Böylece 2-fenilpiridin ana ligandının piridin halkasının 5-pozisyonu elektron çekici nitro grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



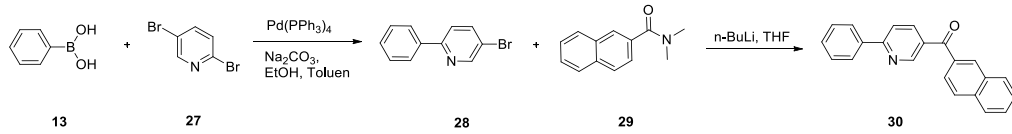
Şekil 2.5. Ligand (**24**)'ün sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**24**)'ü iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**25**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.6). Elde edilen diiridyum kompleksi (**25**) ise pikolinik asit ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**26**) elde edilmiştir. Kompleks (**26**)'nın katı halde 634, 511 (sh), 482 nm'de emisyon verdiği görülmüştür.



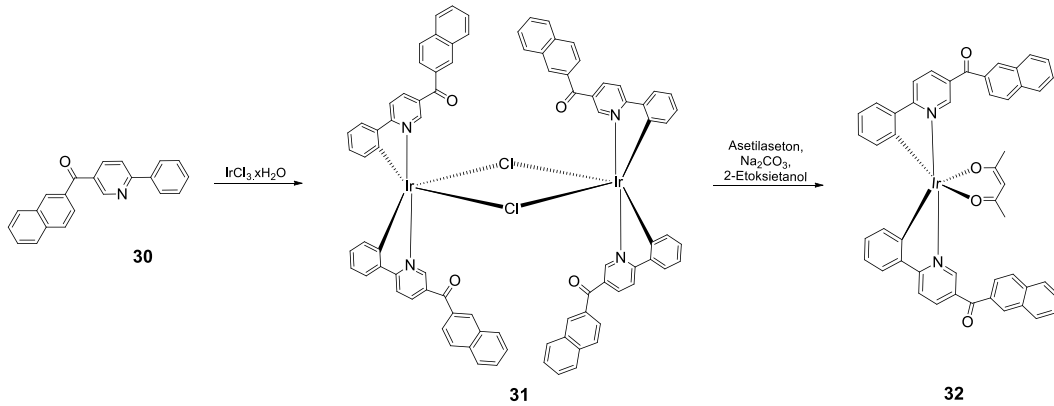
Şekil 2.6. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**26**)'nın sentezi

Kang ve ark. (2011) tarafından ise ligand (**30**) yine iki basamakta sentezlenmiştir (Şekil 2.7). Önce fenil boronik asit (**13**) ile 2,5-dibrompiridin (**27**) baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokularak 5-brom-2-fenilpiridin (**28**) elde edilmiştir. Ardından **28**, bütillityum ile etkileştirilerek ve N,N-dimetil-2-naftamit (**29**) ile reaksiyona sokularak ligand (**30**) sentezlenmiştir. Böylece 2-fenilpiridin ana ligandının piridin halkasının 5-pozisyonu elektron çekici naftalin-2'-açıl grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



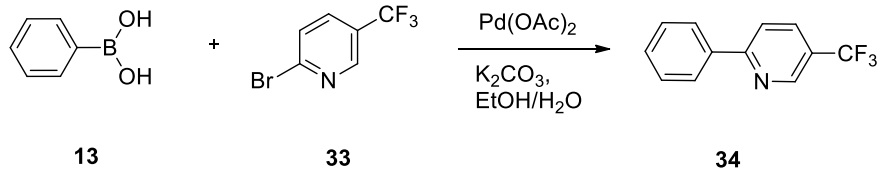
Şekil 2.7. Ligand (**30**)'un sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**30**)'u iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**31**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.8). Elde edilen diiridyum kompleksi (**31**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**32**) elde edilmiştir. Kompleks (**32**)'nin diklormetan içerisinde 621 nm'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 608 nm'de kırmızı ışık yaydığı görülmüştür.



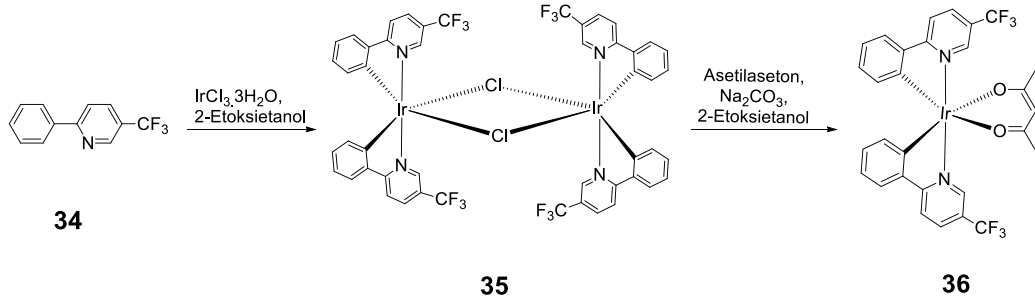
Şekil 2.8. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**32**)'nin sentezi

Bir diğer çalışma ise Liu ve ark. (2015) tarafından yapılmış olup fenil boronik asit (**13**) ile 2-brom-(5-triflorometil)piridin (**33**) baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokularak ligand (**34**) sentezlenmiştir (Şekil 2.9). Böylece 2-fenilpiridin ligandının piridin halkasının 5-pozisyonu elektron çekici triflorometil grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



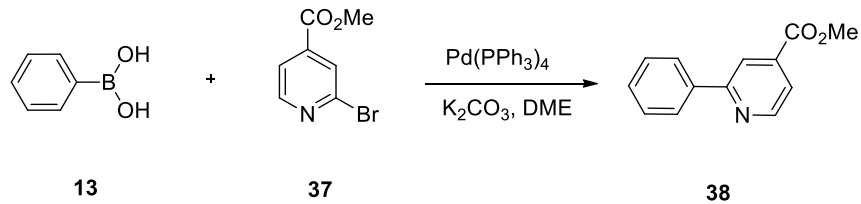
Şekil 2.9. Ligand (34)'ün sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (34)'ü iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (35)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.10). Elde edilen diiridyum kompleksi (35) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (36) elde edilmiştir. Kompleks (36)'nın diklormetan içerisinde 553 nm'de yeşil ışık yaydığı görülmüştür.



Şekil 2.10. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (36)'nın sentezi

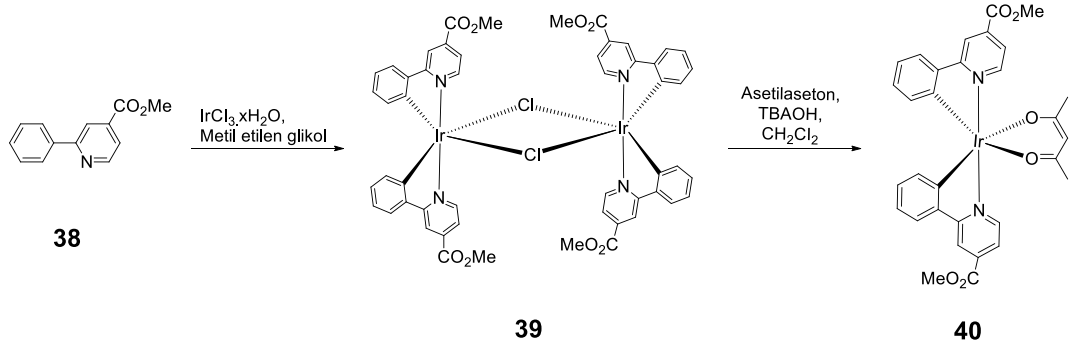
Iturbe ve ark. (2016) ise fenil boronik asit (13) ile metil 2-brompiridin-4-karboksilat (37)'yi baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokarak ligand (38)'i sentezlemiştir (Şekil 2.11). Reaksiyon sonucu 2-fenilpiridin ana ligandının piridin halkasının 4-pozisyonu elektron çekici ester grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



Şekil 2.11. Ligand (38)'in sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (38)'i iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (39)'a dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.12). Elde edilen diiridyum kompleksi (39) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik

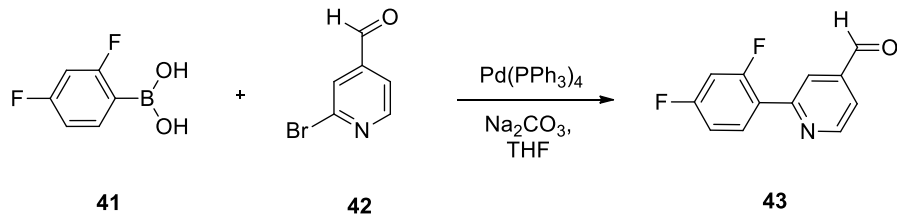
iridyum(III) kompleksi (**40**) elde edilmiştir. Kompleks (**40**)'ın metiltetrahydrofuran içerisinde 597 nm'de sarı ışık yaydığı görülmüştür.



Şekil 2.12. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**40**)'ın sentezi

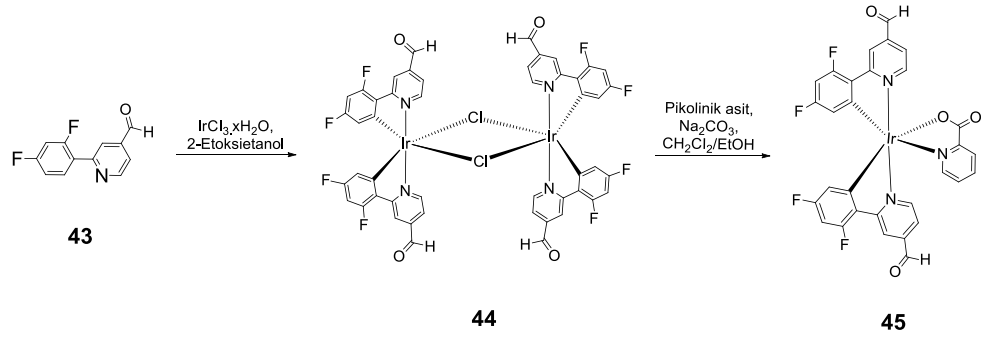
Yukarıda yapılan çalışmalarda 2-fenilpiridin ana ligandının piridin halkası elektron çekici gruplar ile fonksiyonlandırılmıştır. Aşağıda yapılan çalışmalarda ise 2-fenilpiridin ana ligandının her iki halkasının elektron çekiciler, elektron salıcılar veya çekici/salıcı gruplar ile fonksiyonlandırıldığını göreceğiz.

Bu çerçevede Bejoymohandas ve ark. (2016) tarafından (2,4-diflorofenil)boronik asit (**41**) ile 2-brom-izonikotinaldehit (**42**) baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokularak ligand (**43**) sentezlenmiştir (Şekil 2.13). Böylece 2-fenilpiridin ana ligandının piridin halkasının 4-pozisyonu elektron çekici formil grubu ile, fenil halkasının 2,4-pozisyonu ise elektron çekici flor grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



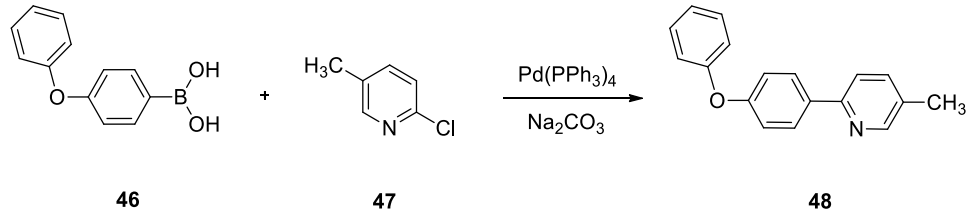
Şekil 2.13. Ligand (**43**)'ün sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**43**)'ü iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**44**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.14). Elde edilen diiridyum kompleksi (**44**) ise pikolinik asit ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**45**) elde edilmiştir. Kompleks (**45**)'in asetonitril içerisinde 635 nm'de, katı halde filmi hazırlandığında ise 611 nm'de kırmızı ışık yaydığı görülmüştür.



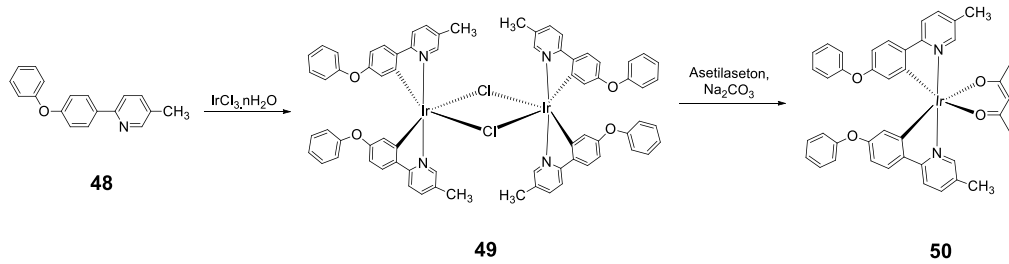
Şekil 2.14. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**45**)'in sentezi

Tan ve ark. (2013) tarafından yapılan çalışmada (4-fenoksifenil)boronik asit (**46**) ile 2-klor-5-metilpiridin (**47**) baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokularak ligand (**48**) sentezlenmiştir (Şekil 2.15). Böylece 2-fenilpiridin ana ligandının piridin halkasının 5-pozisyonu elektron salıcı metil grubu ile, fenil halkasının 4-pozisyonu ise elektron salıcı fenoksi grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



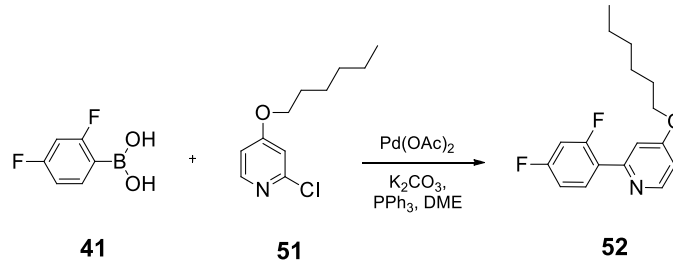
Şekil 2.15. Ligand (**48**)'in sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**48**)'i iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**49**)'a dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.16). Elde edilen diiridyum kompleksi (**49**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**50**) elde edilmiştir. Kompleks (**50**)'nin diklormetan içerisinde 502 nm 'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 505 nm 'de yeşil ışık yaydığı görülmüştür.



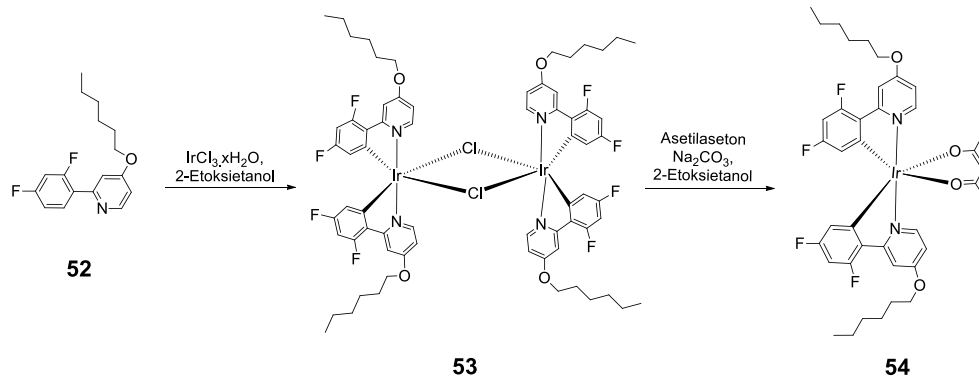
Şekil 2.16. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**50**)'nin sentezi

Laskar ve ark. (2006) da (2,4-diflorofenil)boronik asit (**41**) ile 2-brom-4-hekziloksipiridin (**51**)'i baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokarak ligand (**52**)'yi sentezlemiştir (Şekil 2.17). Böylece 2-fenilpiridin ana ligandının fenil halkasının 2- ve 4-pozisyonu elektron çekici flor grubu ile piridin halkasının 4-pozisyonu ise elektron salıcı heksiloksi grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



Şekil 2.17. Ligand (**52**)'nin sentezi

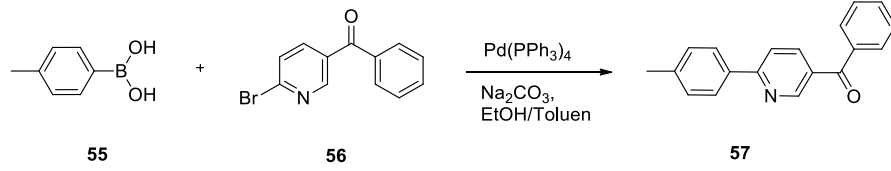
Ardından sentezledikleri ligand (**52**)'yi iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**53**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.18). Elde edilen diiridyum kompleksi (**53**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**54**) elde edilmiştir. Kompleks (**54**)'ün diklormetan içerisinde 470 nm'de, katı halde filmi hazırlandığında ise 468 nm'de mavi ışık yaydığı görülmüştür.



Şekil 2.18. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**54**)'ün sentezi

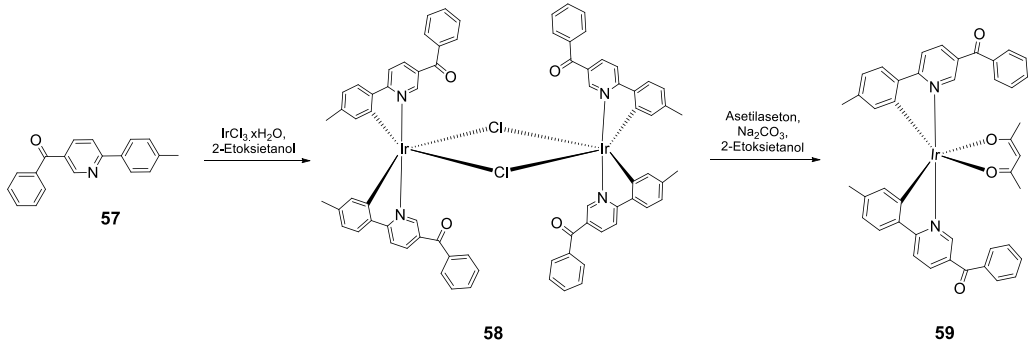
Lee ve ark. (2012) tarafından ise 4-metil fenil boronik asit (**55**) ile (6-brompiridin-3-il)(fenil)metanon (**56**) baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokularak ligand (**57**) sentezlenmiştir (Şekil 2.19). Bu sefer ise 2-fenilpiridin ana

ligandının fenil halkasının 4-pozisyonu elektron salıcı metil grubu ile, piridin halkasının 5-pozisyonu ise elektron çekici benzoil grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



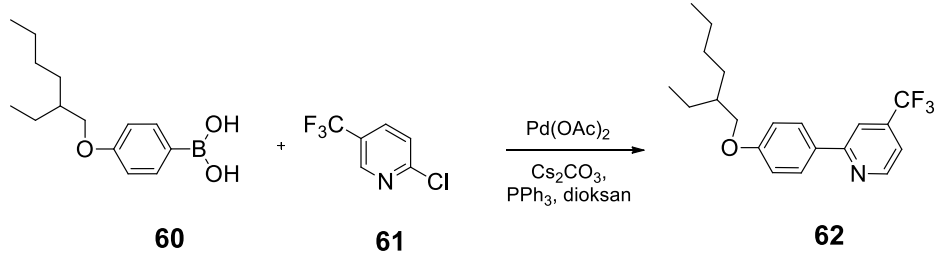
Şekil 2.19. Ligand (**57**)'nin sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**57**)'yi iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**58**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.20). Elde edilen diiridyum kompleksi (**58**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**59**) elde edilmiştir. Kompleks (**59**)'un diklormetan içerisinde 618 nm'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 606 nm'de kırmızı ışık yaydığı görülmüştür.



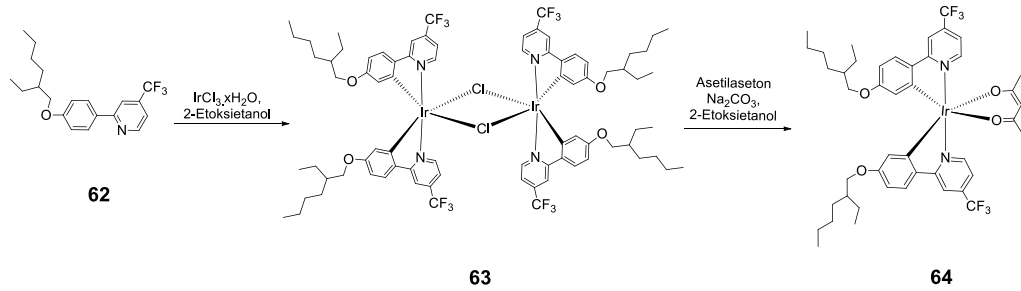
Şekil 2.20. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**59**)'un sentezi

Son olarak Zhang ve ark. (2015) 4-(2'-etilhekziloksi)fenilboronik asit (**60**) ile 2-klor-5-triflormetilpiridin (**61**)'i baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokarak ligand (**62**)'yi sentezlemiştir (Şekil 2.21). Böylece 2-fenilpiridin ana ligandının fenil halkasının 4-pozisyonu elektron salıcı 2-etilhekziloksi ile piridin halkasının 4-pozisyonu ise elektron çekici triflorometil grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



Şekil 2.21. Ligand (**62**)'nin sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**62**)'yi iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**63**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.22). Elde edilen diiridyum kompleksi (**63**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**64**) elde edilmiştir. Kompleks (**64**)'ün THF içerisinde 540 nm'de yeşil ışık yaydığı görülmüştür. Katı halde filmi hazırlandığında 584 nm'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 536 nm'de ışık yaydığı görülmüştür.

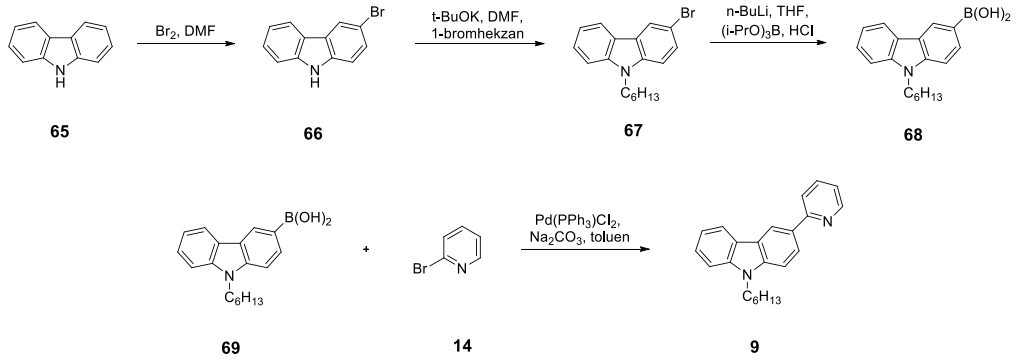


Şekil 2.22. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**64**)'ün sentezi

Literatür taramalarından görüldüğü üzere 2-fenilpiridin (**1**) ana ligandının piridin/fenil halkası elektron çekici/salıcı gruplarla fonksiyonlandırılarak farklı siklometalleme ligandları sentezlenmiştir. Ardından bu siklometalleme ligandları heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülerek farklı renkte ışık yayan moleküller elde edilmiştir.

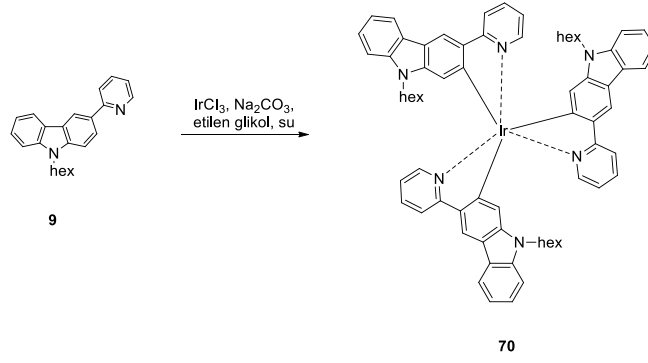
2.2. 2-(9'-Alkil/arilkarbazol-3'-il)piridin Ligandının Sentezi ve Homoleptik/Heteroleptik İridyum(III) Kompleksine Dönüştürülmesi

Tez kapsamında ikinci ana ligand olarak 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin (**9**) seçildi. Bu ana ligand Tavaslı ve ark. (2005) tarafından dört basamakta sentezlenmiştir (Şekil 2.23). Bu sentezde ilk olarak karbazol (**65**)'in para pozisyonu bromlanarak 3-bromkarbazol (**66**) elde edilmiştir. Ardından **66**, 1-bromhekzan ile alkilleme reaksiyonuna sokularak 9-hekzil-3-bromkarbazol (**67**) sentezlenmiştir. **67**, önce n-BuLi ile etkileştirilmiş ardından da tri-izopropilborat ile reaksiyona sokularak (9-hekzil-karbazol-3-il)boronik asit (**68**) elde edilmiştir. Son basamakta ise **68** ile 2-brompiridin (**14**) Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokularak ana ligand (**9**) sentezlenmiştir.



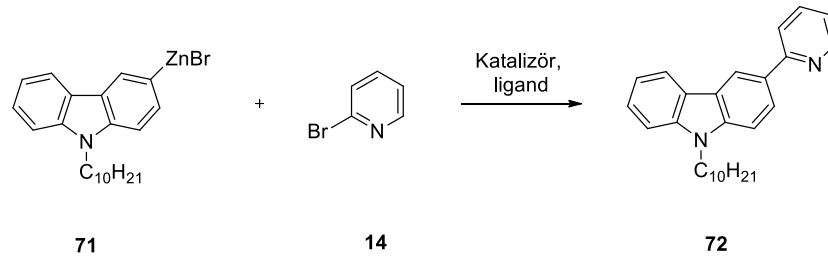
Şekil 2.23. 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin (**9**)'un sentezi

Ardından 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin (**9**) iridyum(III) klorür ile baz varlığında reaksiyona sokularak homoleptik iridyum(III) kompleksi (**70**) elde edilmiştir (Tavaslı ve ark. 2005) (Şekil 2.24). Bu kompleksin fotofiziksel özellikleri incelendiğinde 508 nm'de yeşil ışık yaydığı görülmüştür (Tavaslı ve ark. 2011). Bu homoleptik iridyum(III) kompleksi (**70**) karbazol tabanlı ligand ile yapılan komplekslerin öncüsü konumundadır.



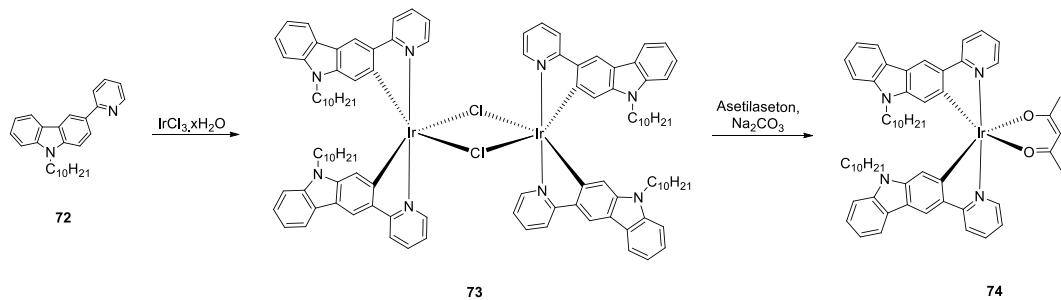
Şekil 2.24. Homoleptik iridyum(III) kompleksi (70)'in sentezi

Ayrıca Zhang ve ark. (2006) 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin (9) ana ligandının azot atomuna desil alkil grubu takarak ligand 2-(9'-desilkarbazol-3'-il)piridin (72)'yi Negishi çapraz kenetleme reaksiyonu ile sentezlemiştir (Şekil 2.25).



Şekil 2.25. 2-(9'-desilkarbazol-3'-il)piridin (72)'nin sentezi

Ardından 2-(9'-desilkarbazol-3'-il)piridin (72) iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirilerek diiridyum kompleksi (73)'e dönüştürülmüştür (Şekil 2.26). Elde edilen diiridyum kompleksi (73) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (74) elde edilmiştir. Bu kompleksin diklormetan içerisinde fotofiziksel özellikleri incelendiğinde 511 nm'de yeşil ışık yaydığı görülmüştür.

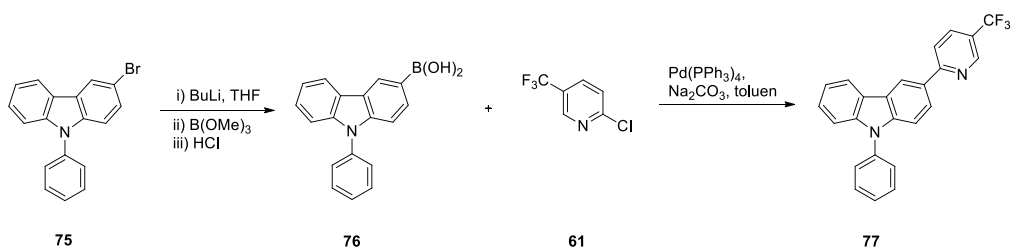


Şekil 2.26. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (74)'ün sentezi

2.2.1. Farklı 2-(9'-alkil/arilkarbazol-3'-il)piridin ligandlarının sentezi ve homoleptik/heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülmesi

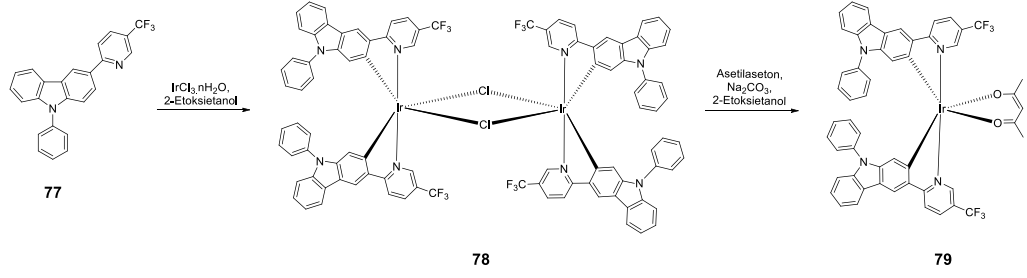
Literatürde 2-(9'-alkil/arilkarbazol-3'-il)piridin ana ligandının piridin halkasına elektron çekici/salıcı gruplar takılarak farklı ligandlar sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandlar homoleptik/heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülerek fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Ve böylece farklı renkte ışık yayan moleküller elde edilmiştir.

Bu çerçevede örneğin Ho ve ark. (2008) ligand (**77**)'yi iki basamakta sentezlemişlerdir (Şekil 2.27). 3-brom-9-fenilkarbazol (**75**) önce n-BuLi ile etkileştirilmiş ardından da triizopropilborat ile reaksiyona sokularak (9-fenil-karbazol-3-il)boronik asit (**76**) elde edilmiştir. **76** ile 5-triflormetil-2-klorpiridin (**61**)'in Suzuki kenetleme reaksiyonu sonucu ise ligand (**77**) sentezlenmiştir. Böylece 2-(9'-fenilkarbazol-3'-il)piridin ana ligandının piridin halkasının 5-pozisyonu elektron çekici triflormetil grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



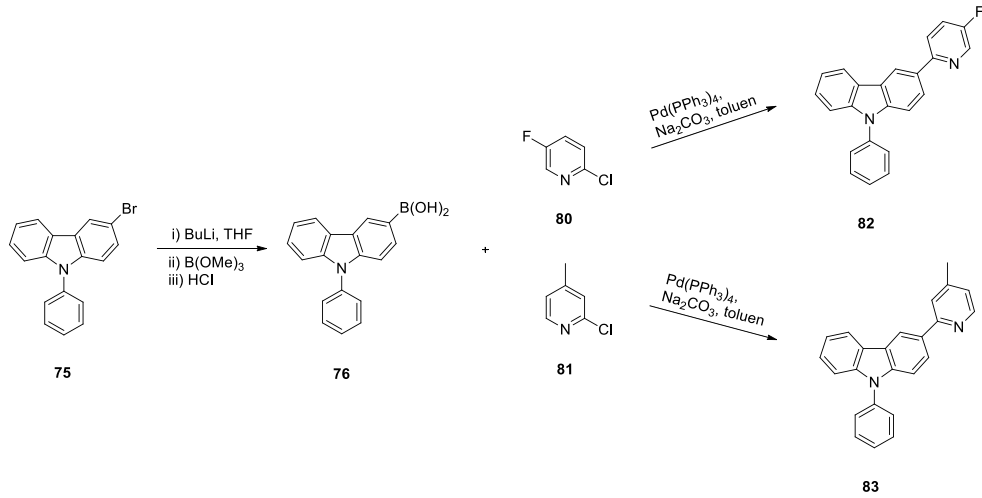
Şekil 2.27. Ligand (**77**)'nin sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**77**)'yi iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**78**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.28). Elde edilen diiridyum kompleksi (**78**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**79**) elde edilmiştir. Kompleks (**79**)'un diklormetan içerisinde 567 nm'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 556 nm'de turuncu renkte ışık yaydığı görülmüştür.



Şekil 2.28. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**79**)'un sentezi

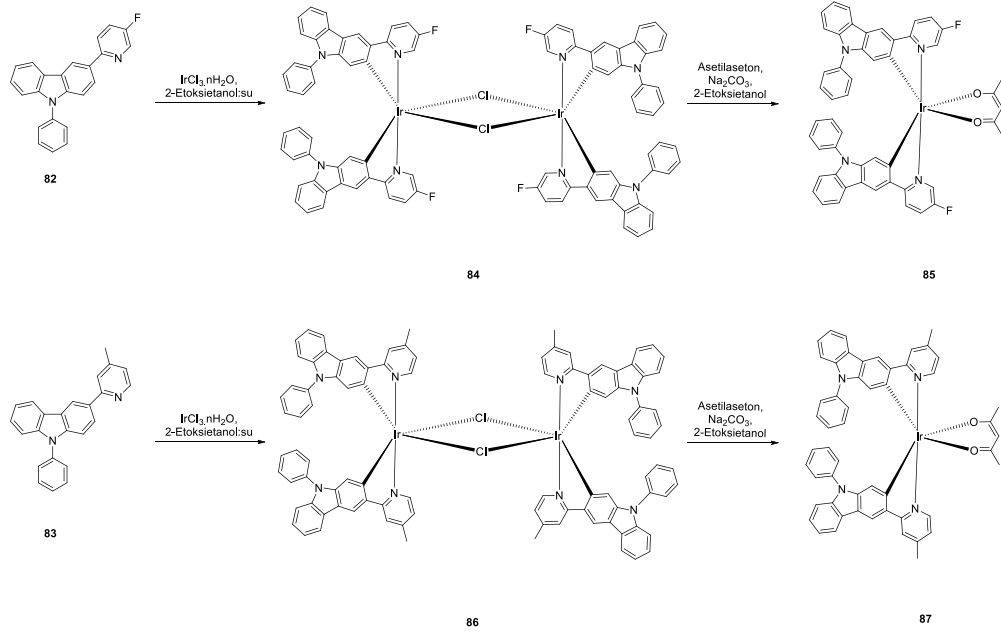
Ho ve ark. (2009) tarafından yapılan bir diğer çalışmada ise, ligand (**82**) ve (**83**) yine iki basamakta sentezlenmiştir (Şekil 2.29). 3-Brom-9-fenilkarbazol (**75**) bir önceki çalışmada olduğu gibi önce *n*-BuLi ile etkileştirilmiş ardından da tri-izopropilborat ile reaksiyona sokularak (9-fenilkarbazol-3-il)boronik asit (**76**) elde edilmiştir. **76** ile 5-flor-2-klorpiridin (**80**) ve 2-klor-4-metilpiridin (**81**)'in Suzuki kenetleme reaksiyonu sonucu sırası ile ligand (**82**) ve (**83**) sentezlenmiştir. Böylece 2-(9'-fenilkarbazol-3'-il)piridin ana ligandının piridin halkasının 5-pozisyonu elektron çekici flor grubu, 4-pozisyonu ise elektron salıcı metil grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



Şekil 2.29. Ligandlar (**82**) ve (**83**)'ün sentezi

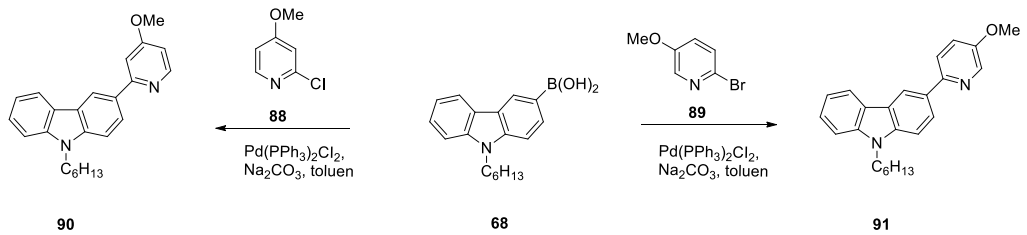
Ardından sentezledikleri ligand (**82**) ve (**83**)'ü iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**84**) ve (**86**)'ya dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.30). Elde edilen diiridyum kompleksi (**84**) ve (**86**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**85**) ve (**87**) elde edilmiştir. Kompleksler

(85) ve (87), sırasıyla diklormetan içerisinde 531 ve 506 nm’de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 524 ve 508 nm’de yeşil ışık yaydığı görülmüştür.



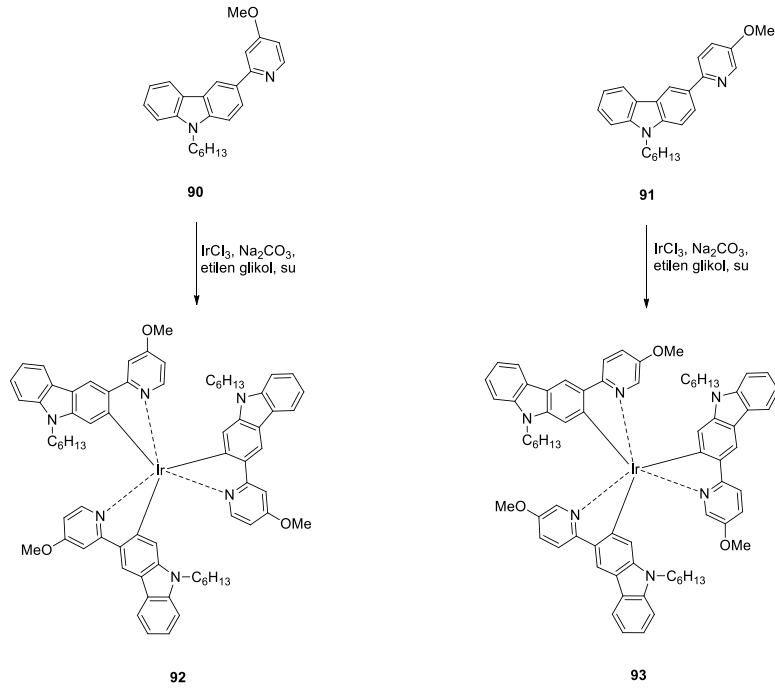
Şekil 2.30. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (85) ve (87)’nin sentezi

Tavasli ve ark. (2012) tarafından ise (9-hekzil-karbazol-3-il)boronik asit (68) ile 2-klor-4-metoksipiridin (88) ve 2-brom-5-metoksipiridin (89) Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokularak sırası ile ligand (90) ve (91) sentezlenmiştir (Şekil 2.31). Böylece reaksiyon sonucu 2-(9’-hekzilkarbazol-3’-il)piridin ana ligandının piridin halkasının 4- ve 5-pozisyonu elektron salıcı metoksi grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



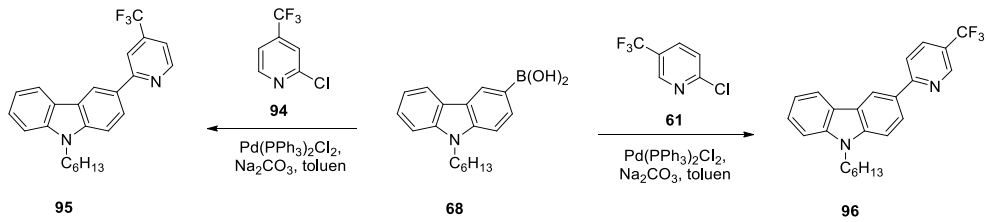
Şekil 2.31. Ligandlar (90) ve (91)’in sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (90) ve (91) iridyum(III) klorür ile baz varlığında reaksiyona sokularak homoleptik iridyum(III) kompleksi (92) ve (93) elde edilmiştir (Şekil 2.32). Kompleks (92) ve (93)’ün toluen içerisinde sırasıyla 494 ve 514 nm’de, cihaza dönüştürüldüğünde ise her ikisinin de 511 nm’de yeşil ışık yaydığı görülmüştür.



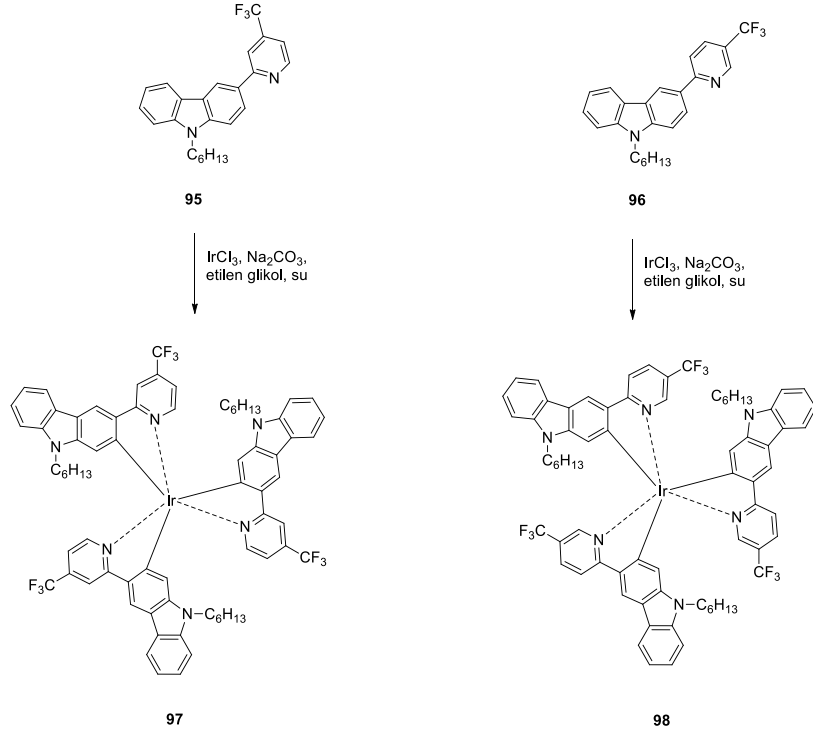
Şekil 2.32. Homoleptik iridyum(III) kompleksleri (**92**) ve (**93**)'ün sentezi

Son olarak Tavasli ve ark. (2012) tarafından iki ligand daha sentezlenmiştir. (9-hekzil-karbazol-3-il)boronik asit (**68**) ile 4-triflormetil-2-klorpiridin (**94**) ve 5-triflormetil-2-klorpiridin (**61**) Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokularak sırasıyla ligand (**95**) ve (**96**) sentezlenmiştir (Şekil 2.33). Reaksiyon sonucu 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin ana ligandının piridin halkasının 4- ve 5-pozisyonu elektron çekici triflormetil grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



Şekil 2.33. Ligandlar (**95**) ve (**96**)'nın sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**95**) ve (**96**) iridyum(III) klorür ile baz varlığında reaksiyona sokularak homoleptik iridyum(III) kompleksi (**97**) ve (**98**) elde edilmiştir (Şekil 2.34). Kompleks (**97**) ve (**98**)'in toluen içerisinde sırasıyla 558 ve 536 nm'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 557 ve 540 nm'de yeşil ışık yaydığı görülmüştür.



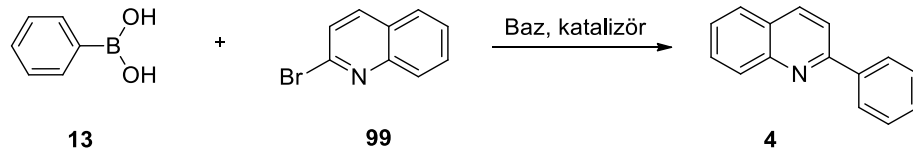
Şekil 2.34. Homoleptik iridyum(III) kompleksleri (**97**) ve (**98**)'in sentezi

Literatür taramalarından görüldüğü üzere 2-(9'-alkil/fenilkarbazol-3'-il)piridin ana ligandının piridin halkası elektron çekici/salıcı gruplarla fonksiyonlandırılarak farklı siklometalleme ligandları sentezlenmiştir. Ardından bu siklometalleme ligandları homoleptik/heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülerek farklı ışık yayan moleküller elde edilmiştir. Ancak bu siklometalleme ligandlarının sentezi ve komplekslerine dönüştürülmesi üzerine yapılan çalışmaların sınırlı olduğu görülmektedir.

2.3. 2-Fenilkinolin Ligandının Sentezi ve Heteroleptik İridyum(III) Kompleksine Dönüştürülmesi

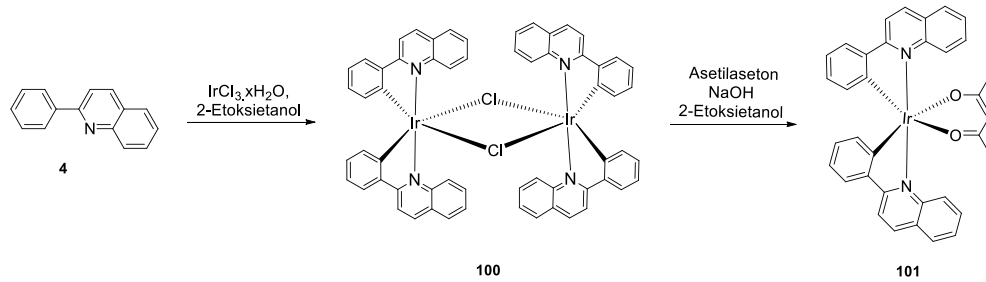
Tez kapsamında sonuncu ana ligand olarak 2-fenilkinolin (**4**) seçildi. Bu ana ligandın sentezi için de literatürde birçok metod bulunmaktadır (Khusnutdinov ve ark. 2015). Bu metodlar içerisinde Suzuki kenetleme reaksiyonu ise sıklıkla kullanılmaktadır.

Fenilboronik asit (**13**) ile 2-bromkinolin (**99**)'un baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonu sonucu 2-fenilkinolin (**4**) elde edilmiştir (Şekil 2.35) (Liu ve ark. 2014).



Şekil 2.35. 2-Fenilkinolin (**4**)'ün sentezi

Ardından 2-fenilkinolin (**4**) iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirilerek diiridyum kompleksine dönüştürülmüştür (Şekil 2.36). Elde edilen diiridyum kompleksi (**100**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**101**) elde edilmiştir (Lamansky ve ark. 2001). Bu kompleksin fotofiziksel özellikleri incelendiğinde diklormetan içerisinde 589 nm'de turuncu ışık yaydığı görülmüştür (Kim ve ark. 2005). Bu sebeple kompleks (**101**) turuncu ışık yayıcı moleküllerin öncüsü konumundadır.

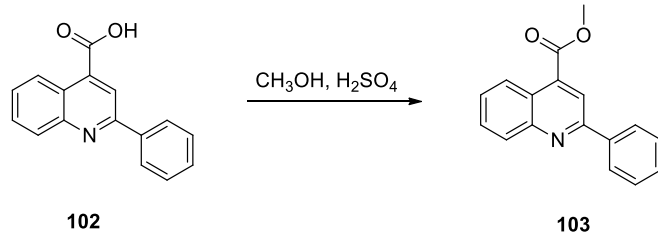


Şekil 2.36. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**101**)'in sentezi

2.3.1. Farklı 2-fenilkinolin ligandlarının sentezi ve heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülmesi

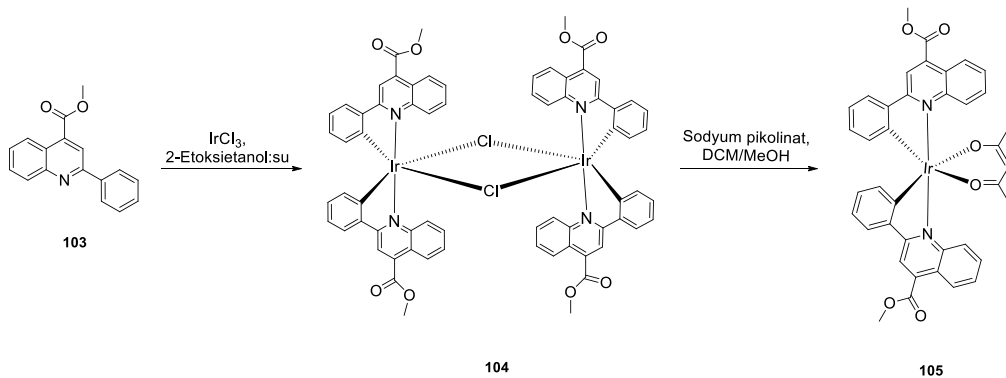
Literatürde 2-fenilkinolin (4) ana ligandının fenil/kinolin halkasına elektron çekici/salıcı gruplar takılarak farklı ligandlar sentezlenmiştir. Sentezlenen bu ligandlar heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülerek fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Ve böylece farklı renkte ışık yayan moleküller elde edilmiştir.

Bu çerçevede örneğin, Tong ve ark. (2012) tarafından 2-fenilkinolin-4-karboksilik asit (102) metanol ve asit katalizörlüğünde esterleşme reaksiyonuna sokularak ligand (103) sentezlenmiştir (Şekil 2.37). Reaksiyon sonucu 2-fenilkinolin ana ligandının kinolin halkasının 4-pozisyonu elektron çekici ester grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



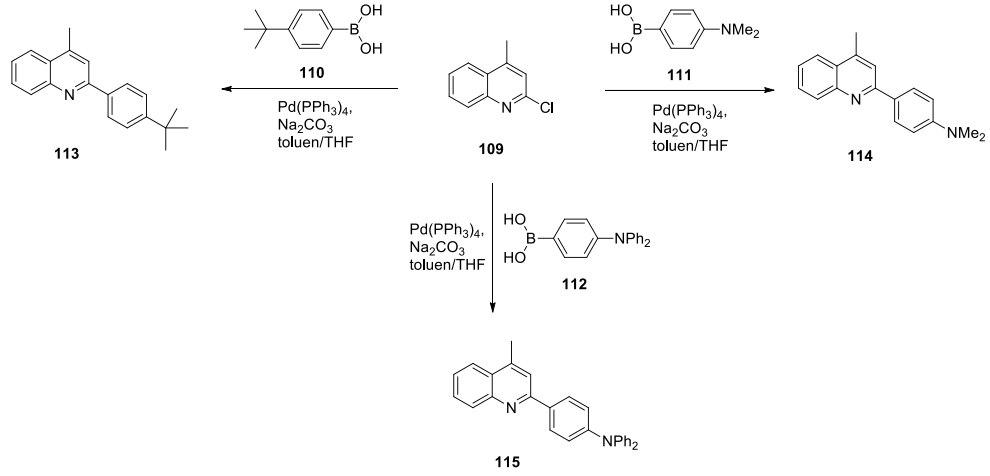
Şekil 2.37. Ligand (103)'ün sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (103)'ü iridyum(III) klorür ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (104)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.38). Elde edilen diiridyum kompleksi (104) ise sodyum pikolinat ile reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (105) elde edilmiştir. Kompleks (105)'in diklormetan içerisinde 661 nm'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 646 nm'de kırmızı renkte ışık yaydığı görülmüştür.



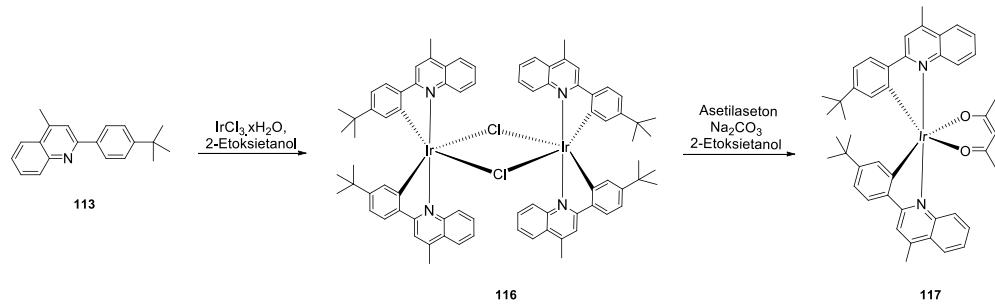
Şekil 2.38. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (105)'in sentezi

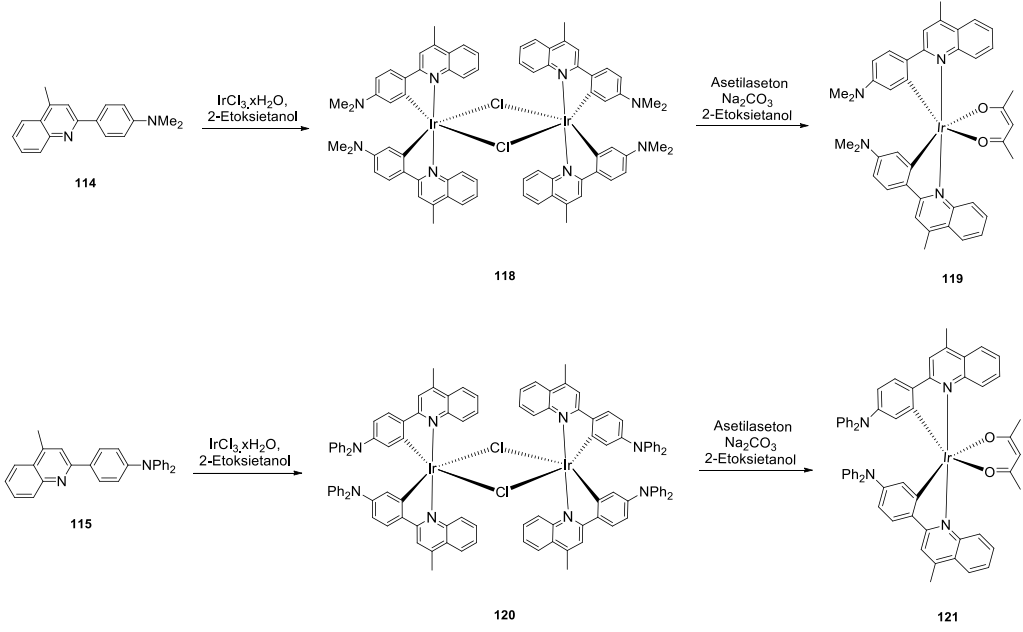
elektron salıcı metil grubu ile fenil halkasının 4-pozisyonu ise elektron salıcı tersiyer bütül, dimetil amin ve difenilamin grupları ile fonksiyonlandırılmıştır.



Şekil 2.41. Ligandlar (**113**), (**114**) ve (**115**)'in sentezi

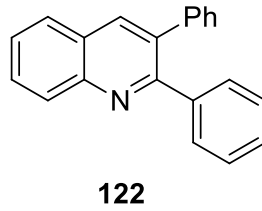
Ardından sentezledikleri ligandlar (**113**), (**114**) ve (**115**)'i iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksleri (**116**), (**118**) ve (**120**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.42). Elde edilen diiridyum kompleksleri (**116**), (**118**) ve (**120**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**117**), (**119**) ve (**121**) elde edilmiştir. Kompleksler (**117**), (**119**) ve (**121**)'in diklormetan içerisinde sırasıyla 599, 598 ve 593 nm'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 598, 600 ve 596 nm'de turuncu-kırmızı renkte ışık yaydığı görülmüştür.





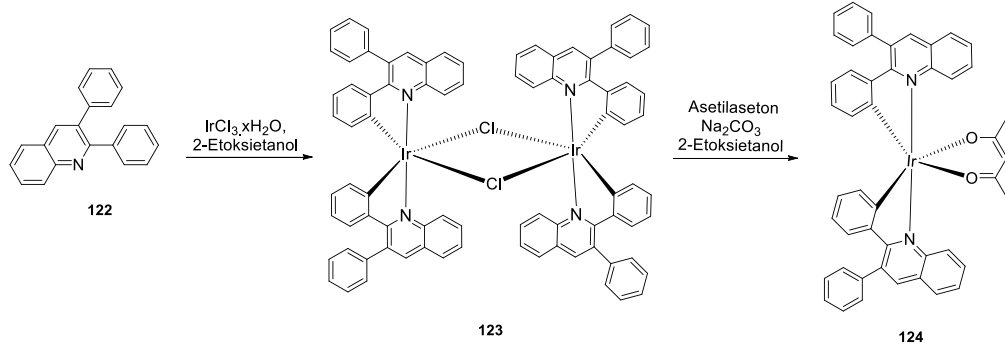
Şekil 2.42. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**117**), (**119**) ve (**121**)'in sentezi

Chuang ve ark. (2009) ise ligand (**122**)'yi altı basamakta sentezlemiştir. Böylece 2-fenilkinolin ana ligandının kinolin halkasının 3-pozisyonu elektron salıcı fenil grubu ile fonksiyonlandırılmıştır (Şekil 2.43).



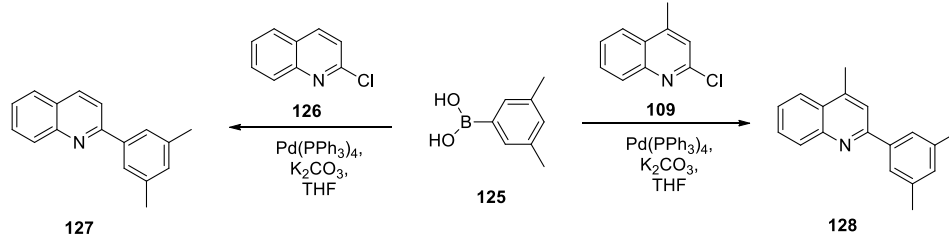
Şekil 2.43. Ligand (**122**)

Ardından sentezledikleri ligand (**122**)'yi iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**123**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.44). Elde edilen diiridyum kompleksi (**123**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**124**) elde edilmiştir. Kompleks (**124**)'ün diklormetan içerisinde 608 nm'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 620 nm'de kırmızı renkte ışık yaydığı görülmüştür.



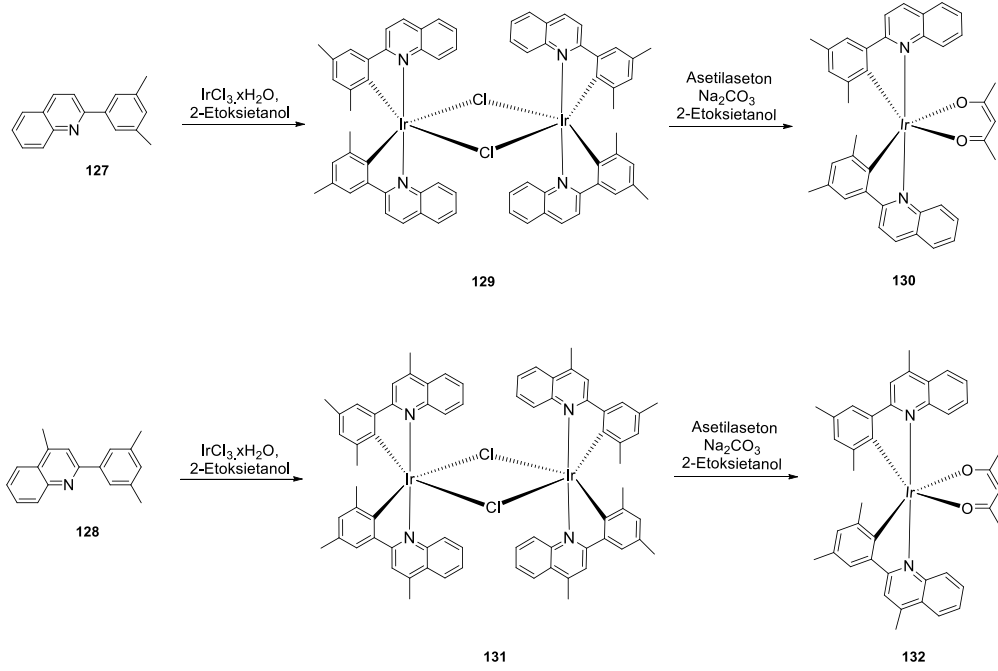
Şekil 2.44. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**124**)'ün sentezi

Kim ve ark. (2011) tarafından ise 3,5-dimetilfenilboronik asit (**125**) ile 2-klor-kinolin (**126**) ve 2-klor-4-metil-kinolin (**109**) baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokularak sırasıyla ligand (**127**) ve (**128**) sentezlenmiştir (Şekil 2.45). Reaksiyon sonucu 2-fenilkinolin ana ligandının fenil halkasının 3- ve 5-pozisyonu, kinolin halkasının ise 4-pozisyonu elektron salıcı metil grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



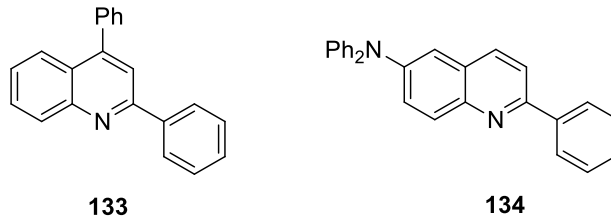
Şekil 2.45. Ligandlar (**127**) ve (**128**)'in sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**127**) ve (**128**)'i iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksleri (**129**) ve (**131**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.46). Elde edilen diiridyum kompleksleri (**129**) ve (**131**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**130**) ve (**132**) elde edilmiştir. Kompleksler (**130**) ve (**132**)'nin diklormetan içerisinde sırasıyla 594 ve 583 nm'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 609-620 nm aralığında kırmızı renkte ışık yaydığı görülmüştür.



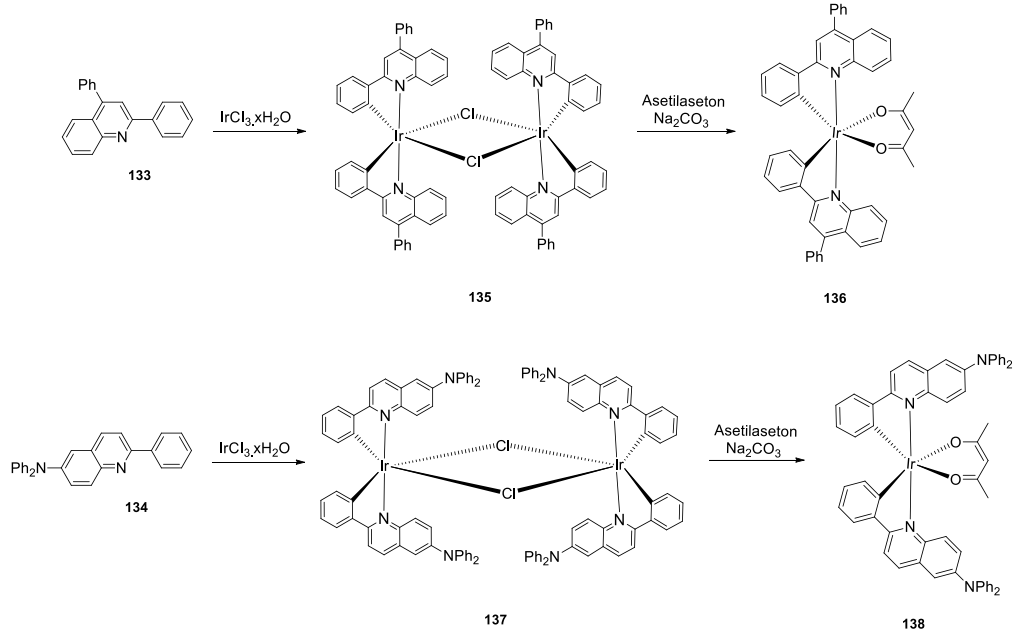
Şekil 2.46. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (130) ve (132)'nin sentezi

Echeverry-Gonzalez ve ark. (2019) ise kinolin halkasının 4- ve 6-pozisyonunda sırası ile elektron salıcı fenil ve difenil amin grubu ile fonksiyonlandırılmış ligand (133) ve (134)'ü sentezlemişlerdir (Şekil 2.47).



Şekil 2.47. Ligandlar (133) ve (134)'ün sentezi

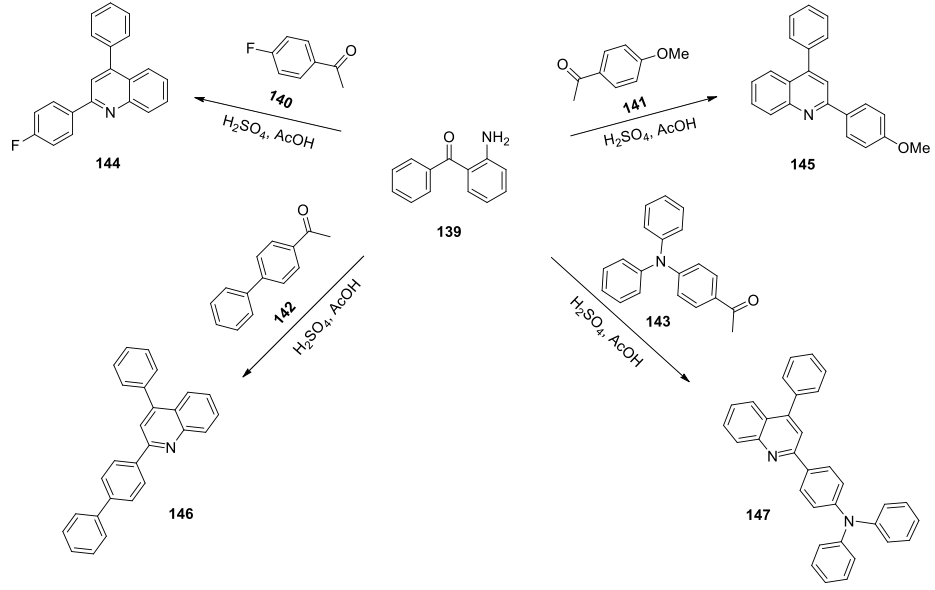
Ardından sentezledikleri ligand (133) ve (134)'ü iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksleri (135) ve (137)'ye dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.48). Elde edilen diiridyum kompleksleri (135) ve (137) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (136) ve (138) elde edilmiştir. Kompleksler (136) ve (138)'in diklormetan içerisinde sırasıyla 604 ve 611 nm'de turuncu renkte ışık yaydığı görülmüştür.



Şekil 2.48. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**136**) ve (**138**)'in sentezi

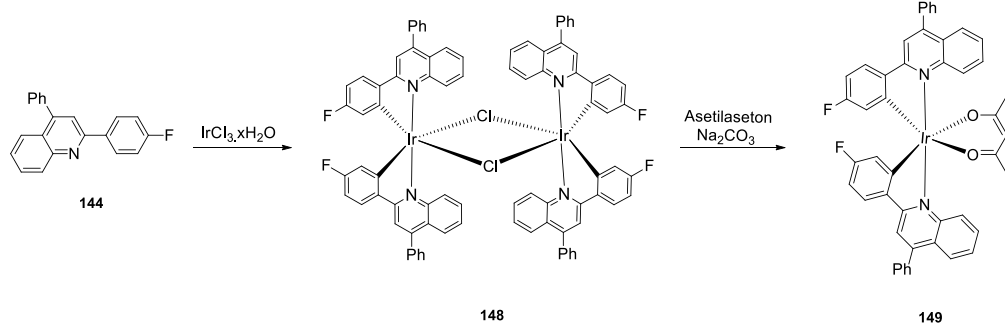
Son olarak ise 2-fenilkinolin ana ligandının fenil/kinolin halkasının elektron çekici/salıcı gruplar ile fonksiyonlandırıldığını göreceğiz.

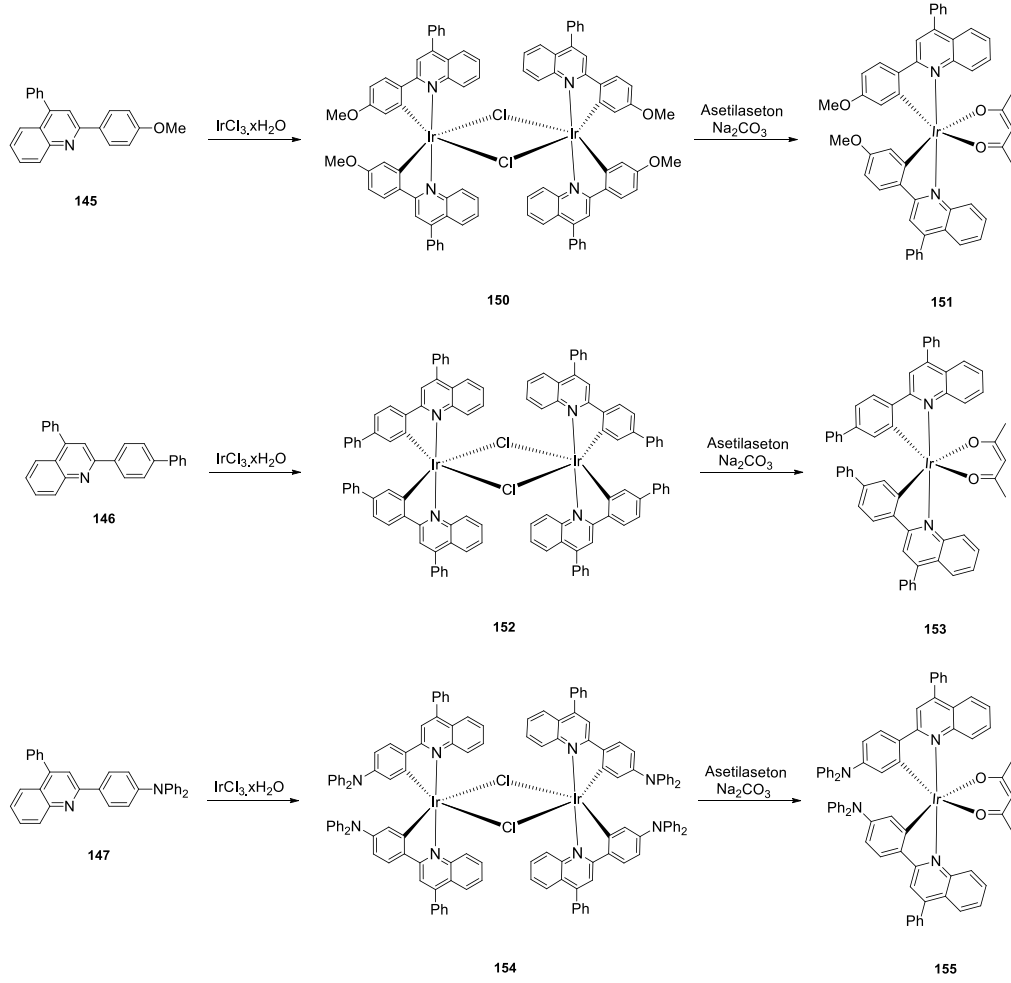
Bu çerçevede Ding ve ark. (2005) tarafından 2-aminobenzofenon (**139**) ile 4-florasetofenon (**140**), 4-metoksiasetofenon (**141**), 4-fenilasetofenon (**142**) ve 4-difenilaminoasetofenon (**143**) Friedländer reaksiyonuna sokularak sırasıyla dört farklı ligand (**144-147**) sentezlenmiştir (Şekil 2.49). Reaksiyon sonucu 2-fenilkinolin ana ligandının fenil halkasının 4-pozisyonu elektron çekici flor ve elektron salıcı metoksi, fenil ve difenilamin grubu ile, kinolin halkasının 4-pozisyonu ise elektron salıcı fenil grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



Şekil 2.49. Ligandlar (144-147)'nin sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (144-147)'nin iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksleri (148), (150), (152) ve (154)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.50). Elde edilen diiridyum kompleksleri (148), (150), (152) ve (154) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (149), (151), (153) ve (155) elde edilmiştir. Komplekslerin toluen içerisinde emisyon (λ_{em}^{PL}) ve elektrolüminesans (λ_{em}^{EL}) dalga boyları çizelge 2.1'de gösterilmiş olup, turuncu renkte ışık yaydıkları görülmüştür.





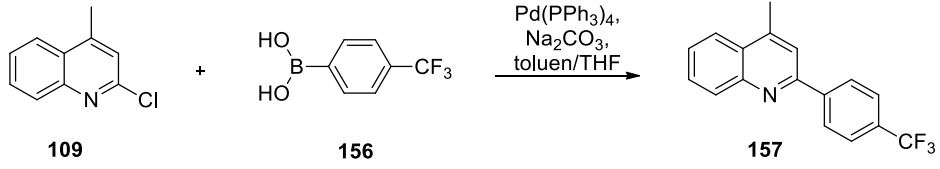
Şekil 2.50. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**149**), (**151**), (**153**) ve (**155**)'in sentezi

Çizelge 2.1. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**149**), (**151**), (**153**) ve (**155**)'in emisyon dalga boyları

| Kompleksler | $\lambda_{\text{em}}^{\text{PL}}$ (nm) | $\lambda_{\text{em}}^{\text{EL}}$ (nm) |
|-------------|--|--|
| 149 | 592 | 598 |
| 151 | 602 | 608 |
| 153 | 614 | 613 |
| 155 | 609 | 616 |

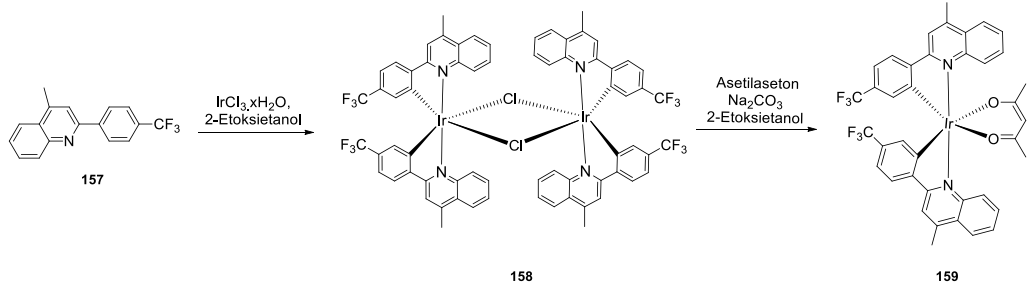
Thomas ve ark. (2005) tarafından ise 2-klor-4-metilkinolin (**109**) ile 4-triflormetilfenilboronik asit (**156**) asit baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokularak ligand (**157**) sentezlenmiştir (Şekil 2.51). Reaksiyon sonucu 2-fenilkinolin ana ligandının kinolin halkasının 4-pozisyonu elektron salıcı metil grubu ile

fenil halkasının ise 4-pozisyonu elektron çekici triflormetil grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



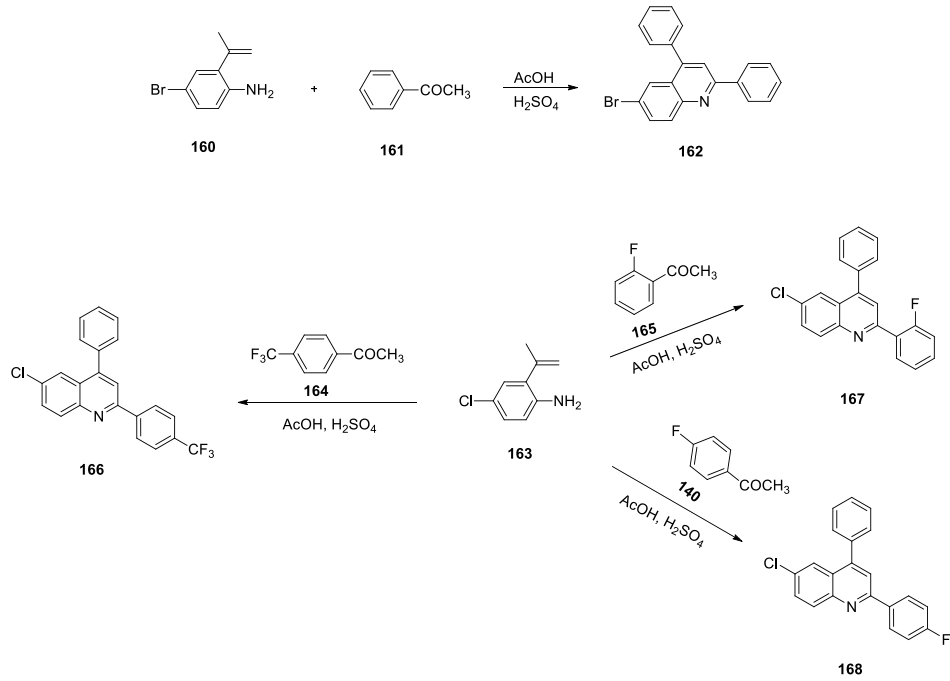
Şekil 2.51. Ligand (**157**)’nin sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**157**)’yi iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**158**)’e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.52). Elde edilen diiridyum kompleksi (**158**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**159**) elde edilmiştir. Kompleks (**159**)’un diklormetan içerisinde 591 nm’de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 586 nm’de turuncu renkte ışık yaydığı görülmüştür.



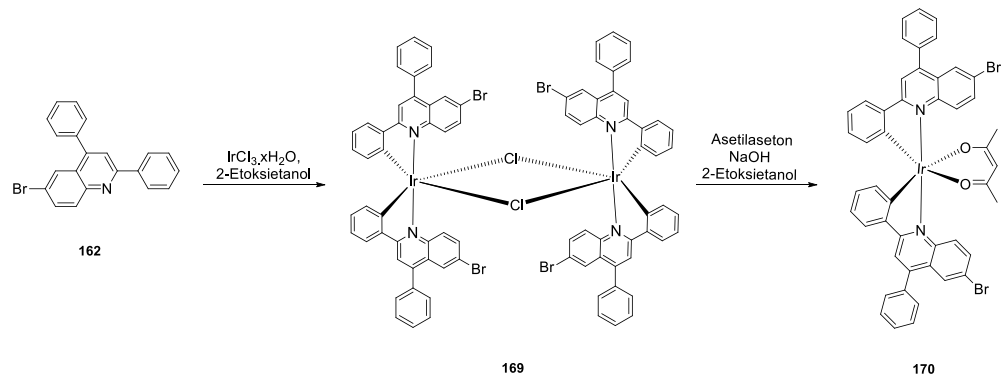
Şekil 2.52. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**159**)’un sentezi

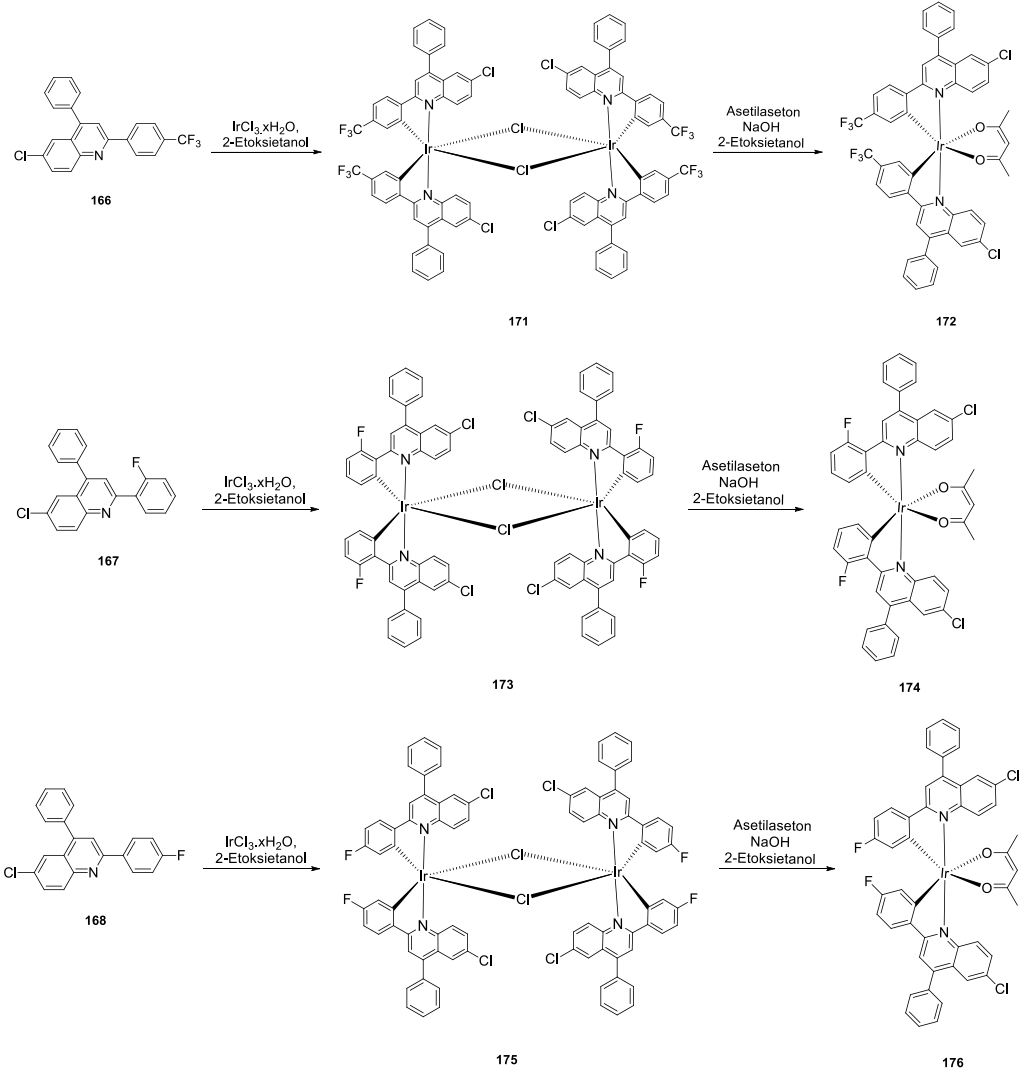
Zhang ve ark. (2006) tarafından tek basamakta farklı ligandlar (**162**) ve (**166-168**) sentezlenmiştir (Şekil 2.53). Reaksiyon sonucu 2-fenilkinolin (**4**) ana ligandının fenil halkasının 1- ve 3-pozisyonlarına elektron çekici flor grubu, 3-pozisyonuna elektron çekici triflormetil grubu, kinolin halkasının ise 4-pozisyonuna elektron salıcı fenil grubu 6-pozisyonuna ise elekton çekici brom ve klor grupları takılarak fonksiyonlandırılmıştır.



Şekil 2.53. Ligandlar (**162**) ve (**166-168**)'in sentezi

Ardından sentezledikleri ligandlar (**162**) ve (**166-168**)'i iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum komplekslerine (**169**), (**171**), (**173**) ve (**175**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.54). Elde edilen diiridyum kompleksleri (**169**), (**171**), (**173**) ve (**175**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**170**), (**172**), (**174**) ve (**176**) elde edilmiştir. Komplekslerin diklormetan içerisindeki emisyon (λ_{em}^{PL}) ve elektrolüminesans (λ_{em}^{EL}) dalga boyları çizelge 2.2'de gösterilmiş olup, turuncu-kırmızı renkte ışık yaydıkları görülmüştür.





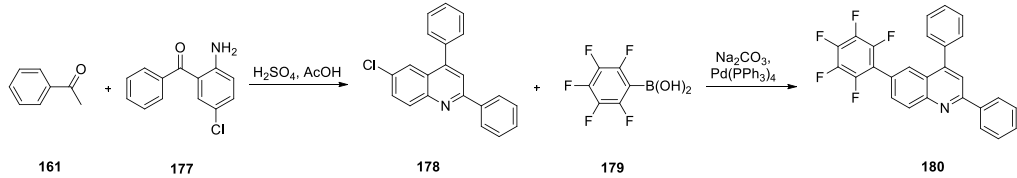
Şekil 2.54. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (170), (172), (174) ve (176)'nın sentezi

Çizelge 2.2. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (170), (172), (174) ve (176)'nın emisyon dalga boyları

| Kompleksler | $\lambda_{\text{em}}^{\text{PL}}$ (nm) | $\lambda_{\text{em}}^{\text{EL}}$ (nm) |
|-------------|--|--|
| 170 | 611 | 616 |
| 172 | 596 | 605 |
| 174 | 602 | 605 |
| 176 | 587 | 593 |

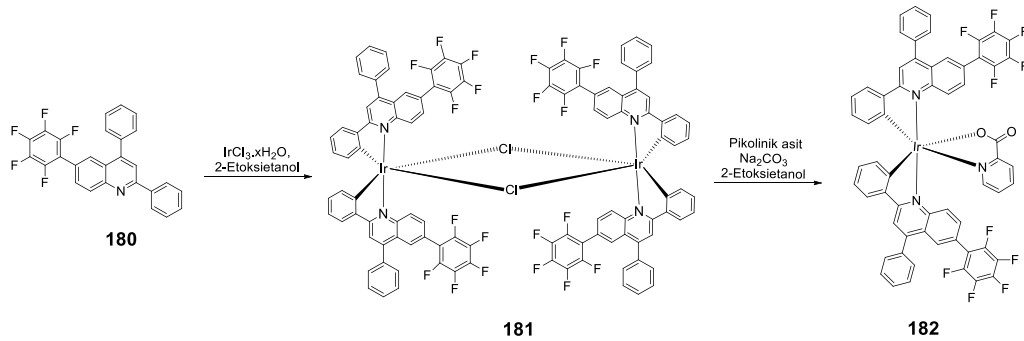
Park ve ark. (2010) tarafından yapılan çalışmada ise önce asetofenon (161) ve 5-klor-2-aminobenzofenon (177) sülfirik asit ve asetik asit varlığında Friedländer reaksiyonuna

sokularak 6-klor-2,4-difenilkinolin (**178**) elde edilmiştir (Şekil 2.55). Ardından 6-klor-2,4-difenilkinolin (**178**) pentaflorfenilboronik asit (**179**) ile Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokularak ligand (**180**) sentezlenmiştir. Reaksiyon sonucu 2-fenilkinolin ana ligandının kinolin halkasının 4-pozisyonu elektron salıcı fenil grubu ile 6-pozisyonu ise elektron çekici pentaflorfenil grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



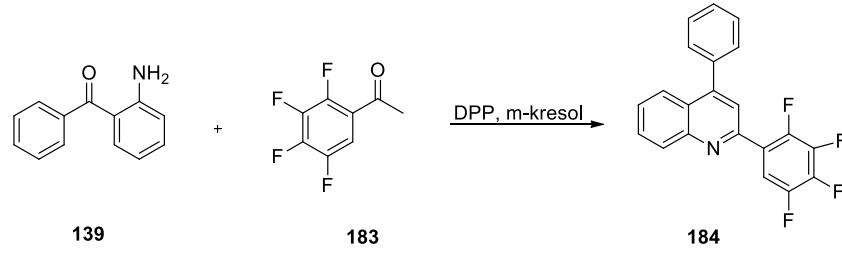
Şekil 2.55. Ligand (**180**)'nin sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**180**)'i iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**181**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.56). Elde edilen diiridyum kompleksi (**181**) ise pikolinik asit ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**182**) elde edilmiştir. Kompleks (**182**)'nin diklormetan içerisinde 621 nm'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 620 nm'de kırmızı renkte ışık yaydığı görülmüştür.



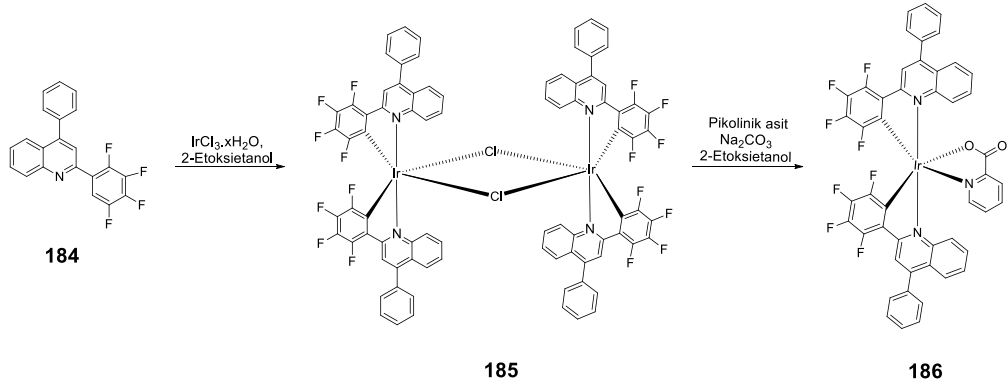
Şekil 2.56. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**182**)'nin sentezi

Bir diğer çalışmada ise Park ve ark. (2013) tarafından 2-aminobenzofenon (**139**) ile 2,3,4,5-tetraflorasetofenon (**183**) asit katalizörlüğünde Friedländer reaksiyonuna sokularak ligand (**184**) elde edilmiştir (Şekil 2.57). Reaksiyon sonucu 2-fenilkinolin ana ligandının kinolin halkasının 4-pozisyonu elektron salıcı fenil grubu ile fenil halkasının ise 2', 3', 4'- ve 5'-pozisyonu elektron çekici flor grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



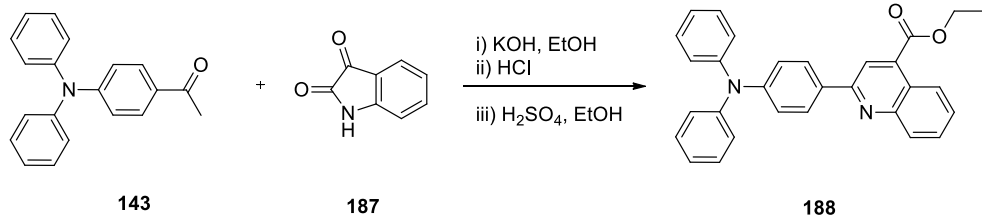
Şekil 2.57. Ligand (**184**)'ün sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**184**)'ü iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**185**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.58). Elde edilen diiridyum kompleksi (**185**) ise pikolinik asit ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**186**) elde edilmiştir. Kompleks (**186**)'nın kloroform içerisinde 569 nm'de, cihaza dönüştürüldüğünde ise 570 nm'de sarımsı turuncu renkte ışık yaydığı görülmüştür.



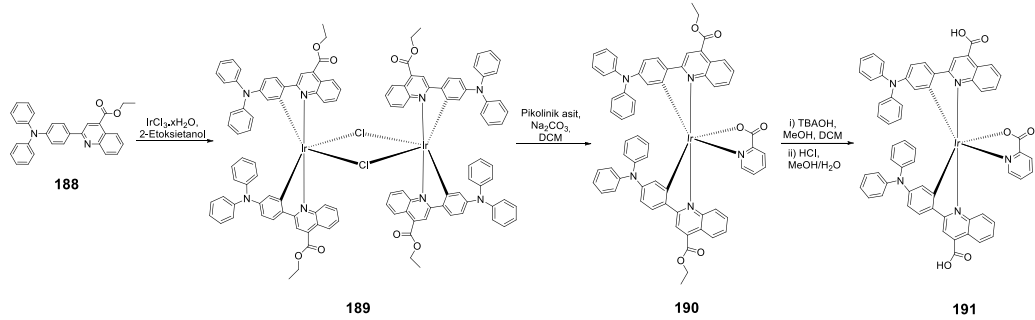
Şekil 2.58. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**186**)'nın sentezi

Weng ve ark. (2013) ise, 4-difenilaminoasetofenon (**143**) ile isatin (**187**)'yi potasyum hidroksitin fazlalığı varlığında önce Pfitzinger reaksiyonuna ardından da esterleşme reaksiyonuna sokarak ligand (**188**)'i sentezlemişlerdir (Şekil 2.59). Reaksiyon sonucu 2-fenilkinolin ana ligandının kinolin halkasının 4-pozisyonu elektron çekici ester grubu ile fenil halkasının ise 4-pozisyonu elektron salıcı difenilamin grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



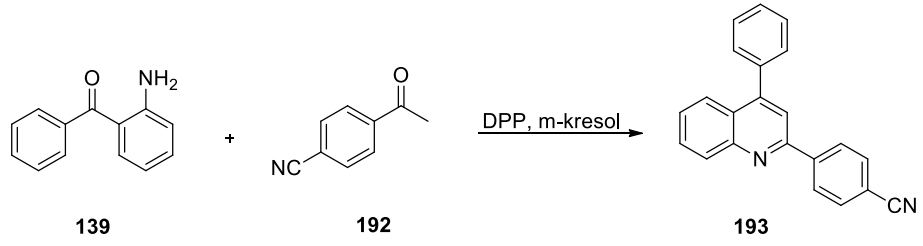
Şekil 2.59. Ligand (**188**)'in sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**188**)'i iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**189**)'a dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.60). Elde edilen diiridyum kompleksi (**189**) ise pikolinik asit ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**190**) elde edilmiştir. Ayrıca kompleks (**190**) hidroliz edilerek heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**191**)'e de dönüştürülmüştür. Böylece iki farklı heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**190**) ve (**191**) sentezlenmiştir. Elde edilen kompleksler (**190**) ve (**191**)'in dimetilsülfoksit içerisinde sırasıyla 680 nm ve 598 nm'de kırmızı ve turuncumsu kırmızı renkte ışık yaydığı görülmüştür.



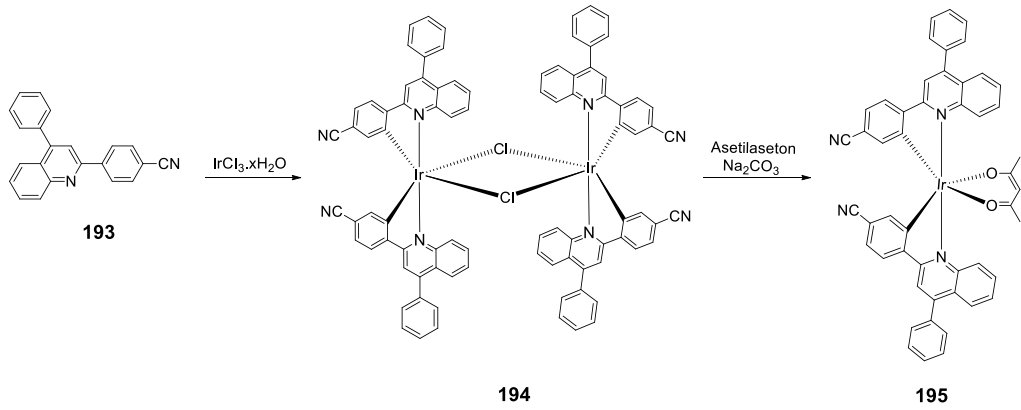
Şekil 2.60. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**190**) ve (**191**)'in sentezi

Son olarak Khotale ve ark. (2018) tarafından yapılan çalışmada ise 2-aminobenzofenon (**139**) ile 4-siyanoasetofenon (**192**) asit katalizörlüğünde Friedländer reaksiyonuna sokularak ligand (**193**) elde edilmiştir (Şekil 2.61). Reaksiyon sonucu 2-fenilkinolin ana ligandının kinolin halkasının 4-pozisyonu elektron salıcı fenil grubu ile fenil halkasının ise 4-pozisyonu ise elektron çekici siyano grubu ile fonksiyonlandırılmıştır.



Şekil 2.61. Ligand (**193**)'ün sentezi

Ardından sentezledikleri ligand (**193**)'ü iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirerek diiridyum kompleksi (**194**)'e dönüştürmüşlerdir (Şekil 2.62). Elde edilen diiridyum kompleksi (**194**) ise asetilaseton ile baz varlığında reaksiyona sokularak heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**195**) elde edilmiştir. Kompleks (**195**)'in tetrahidrofuran içerisinde 628 nm'de, katı halde filmi hazırlandığında ise 626 nm'de kırmızı ışık yaydığı görülmüştür.



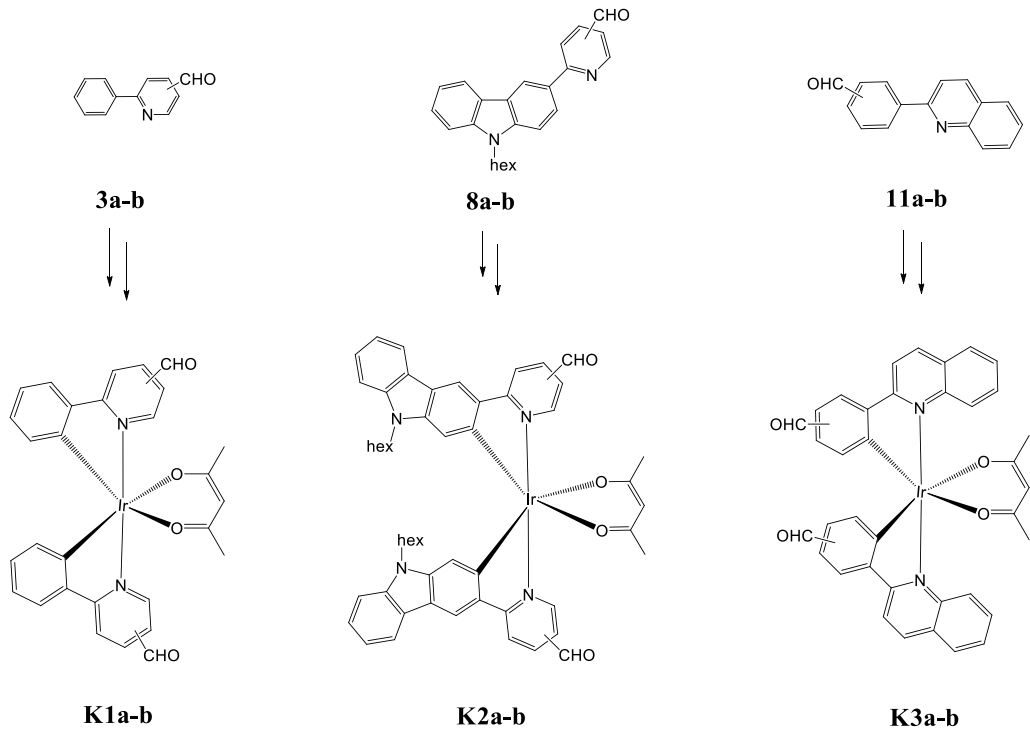
Şekil 2.62. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**195**)'in sentezi

Buraya kadar yapılan çalışmalarda 2-fenilkinolin (**4**) ana ligandının kinolin/fenil halkası elektron çekici/salıcı gruplarla fonksiyonlandırılarak farklı siklometalleme ligandları sentezlenmiştir. Ardından bu siklometalleme ligandları heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülerek farklı renkte ışık yayan moleküller elde edilmiştir.

Literatür araştırmalarından görüldüğü üzere 2-fenilpiridin (**1**), 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin (**9**) ve 2-fenilkinolin (**4**) tabanlı ana ligandlar elektron çekici/salıcı gruplar ile fonksiyonlandırılarak farklı siklometalleme ligandları sentezlenmiştir. Bu ligandlar da heteroleptik iridyum(III) komplekslerine dönüştürülerek fotofiziksel ve

elektrolüminesans özellikleri araştırılmıştır. Bu da bize literatürde bu alanda çalışmaların hızla devam ettiğini göstermiştir.

Biz de tez kapsamında 2-fenilpiridin (**1**), 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin (**9**) ve 2-fenilkinolin (**4**) tabanlı ana ligandların piridin/fenil halkasını elektron çekici formil grubu ile fonksiyonlandırarak yeni siklometalleme ligandları (**3a-b**, **8a-b** ve **11a-b**) sentezleyeceğiz. Ardından bu ligandları heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K1a-b**, **K2a-b** ve **K3a-b**)'ne dönüştürerek fotofiziksel ve elektrolüminesans özelliklerini araştıracağız (Şekil 2.63).



Şekil 2.63. Tez kapsamında sentezlenmesi planlanan ligandlar (**3a-b**, **8a-b** ve **11a-b**) ve heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K1a-b**, **K2a-b** ve **K3a-b**)

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Tez kapsamında sentezlerde kullanılan kimyasal maddeler Sigma Aldrich ve Alfa Aesar, çözücüler ise Merck, İsolab, VWR ve Carlo Erba'dan temin edilmiştir. Tez kapsamında kullanılan kimyasal ve çözümlerin listesi aşağıda verilmiştir.

- Fenil boronik asit
- 2-Brompiridin-4-karbaldehit
- 2-Brompiridin-5-karbaldehit
- Sodyum karbonat
- İridyum (III) klorür hidrat
- Asetilaseton
- Karbazol
- N-Bromsüksinimit
- Sodyum karbonat
- Hekzibromür
- Terabütilamonyum iyodür
- Trietilamin
- Sodyum hidroksit
- Bis(pinakolato)diboron
- Diklorobis(trifenilfosfin) paladyum(II)
- 2-Bromkinolin
- 4-Formilfenilboronik asit
- 3-Formilfenilboronik asit
- Potasyum karbonat
- Sodyum sülfat
- 2-Etoksi etanol
- Toluen
- Etanol
- Diklormetan

- Etil asetat
- Hekzan
- Petrol eteri
- Aseton
- Metanol
- Kloroform
- Hekzan
- Dimetilformamit
- Tetrahidrofuran
- Dioksan

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- **Erime Noktası Tayin Cihazı**

Sentezlenen katı bileşiklerin erime noktası için Electrothermal Digital Erime Noktası Tayin Cihazı kullanılmıştır.

- **NMR Spektrometrisi**

Sentezlenen moleküllerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları için Agilent Premium Compact 600 MHz NMR spektrometrisi kullanılmıştır.

- **FT-IR Spektrometrisi**

Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin FT-IR spektrumları için Perkin Elmer FT-IR ve Shimadzu IRAffinity-1S ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) spektrometrisi kullanılmıştır.

- **Kütle Spektrometrisi**

Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin kütle spektrumları için Bruker microTOFq spektrometrisi kullanılmıştır.

- **Elementel Analiz**

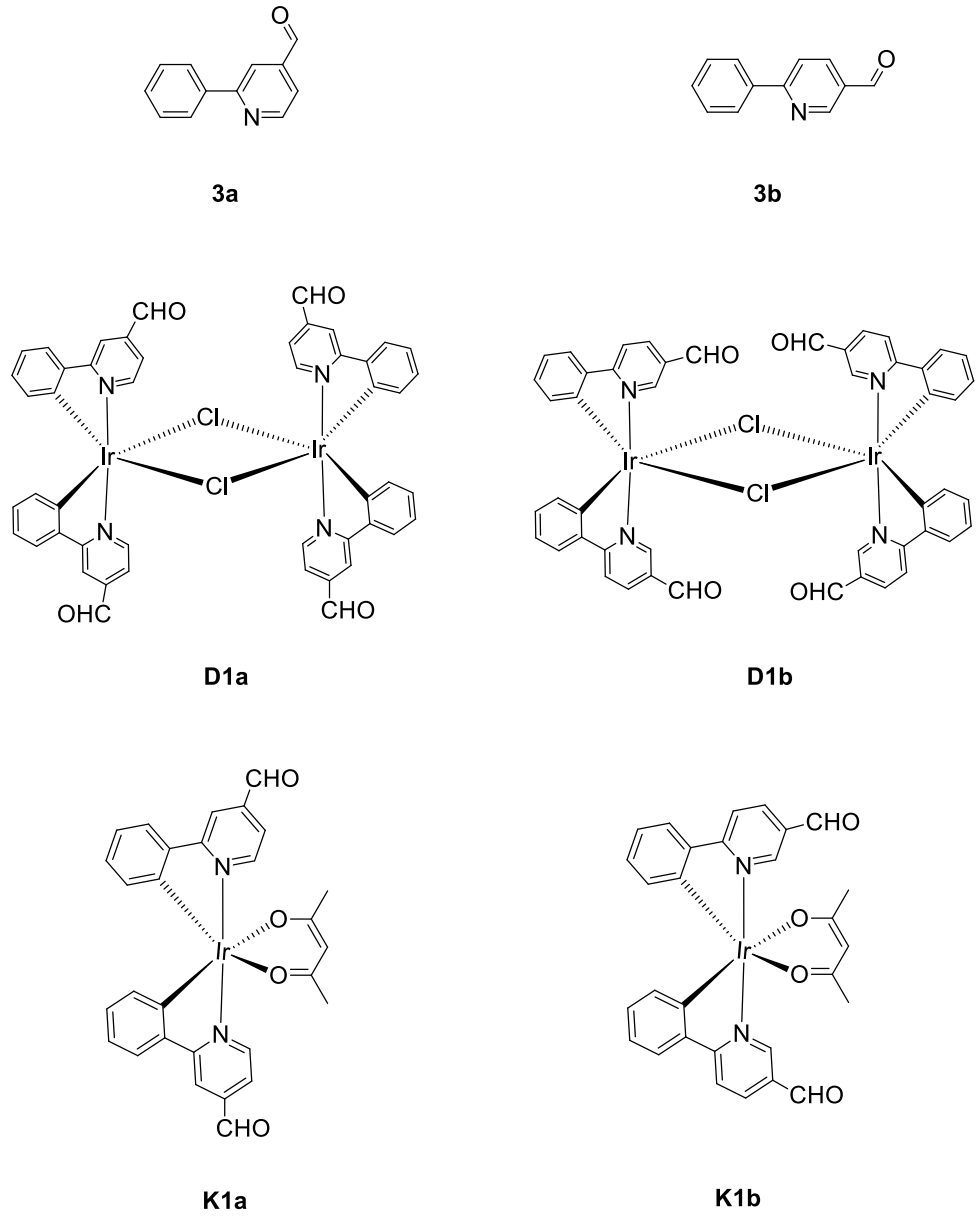
Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin elementel analiz sonuçları için Costech Elemental System cihazı kullanılmıştır.

- **UV-Görünür Bölge**

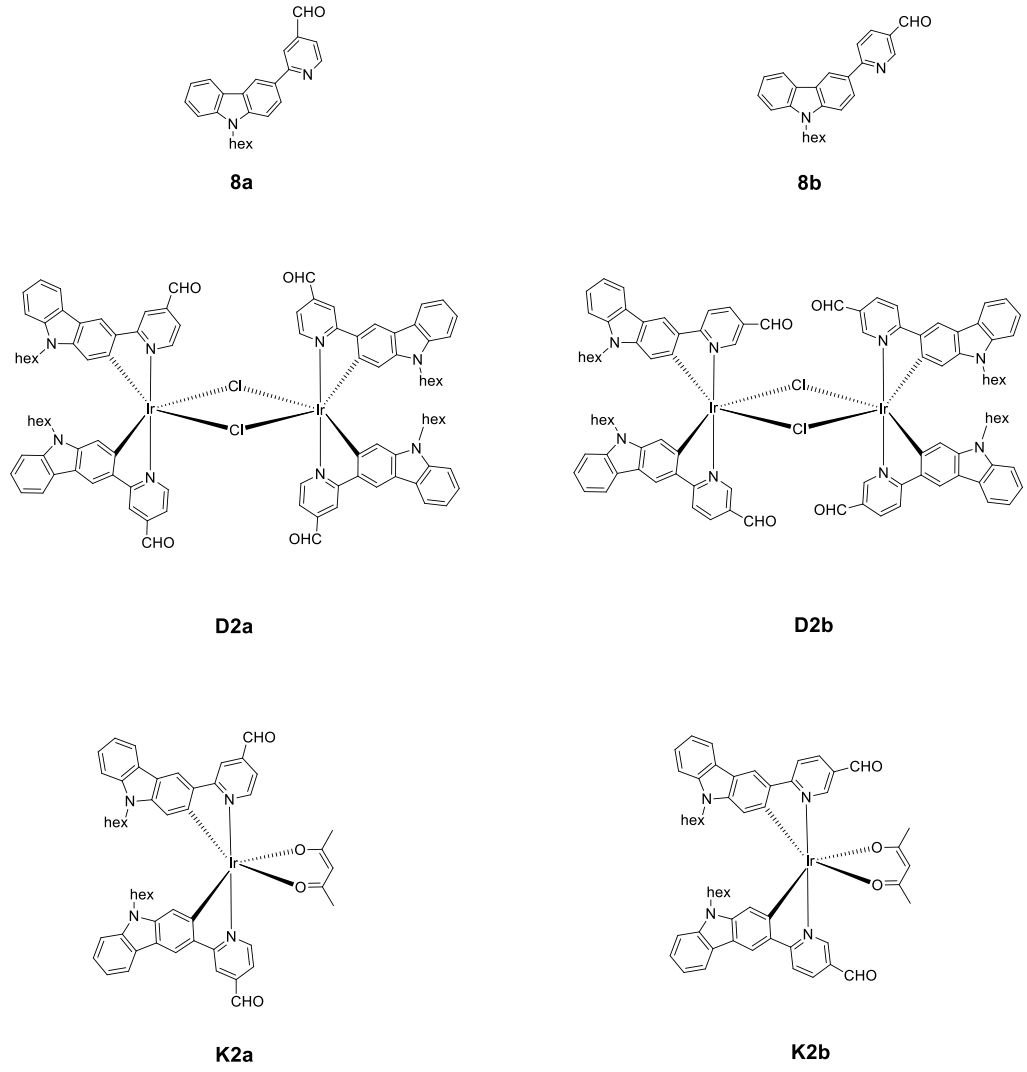
Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin UV-Görünür Bölge spektrumları için Perkin Elmer Lambda 19 UV/Vis/NR cihazı ve Duetta Floresans ve Absorbans spektrometri cihazı kullanılmıştır.

- **Emisyon Spektrometrisi**

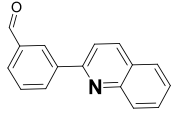
Sentezlenen ligandlar ve komplekslerin emisyon spektrumları için Jobin Yvon Fluoromax-3 ve Duetta Floresans ve Absorbans spektrometri cihazı kullanılmıştır.



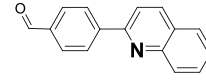
Şekil 3.1. Tez kapsamında sentezlenen 2-fenil-4/5-formilpiridin (**3a-b**) ligandları ve kompleksleri (**D1a-b** ve **K1a-b**)



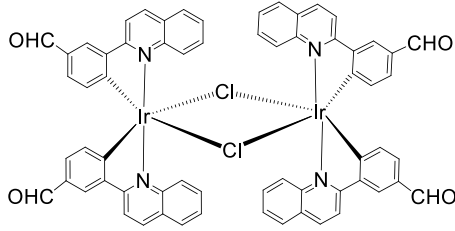
Şekil 3.2. Tez kapsamında sentezlenen 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)-4/5-formilpiridin (8a-b) ligandları ve kompleksleri (D2a-b ve K2a-b)



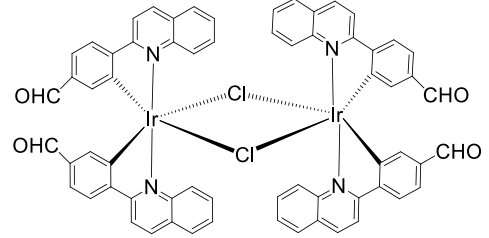
11a



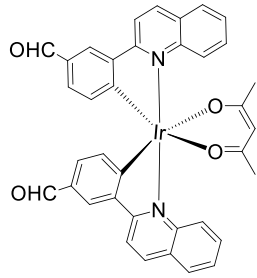
11b



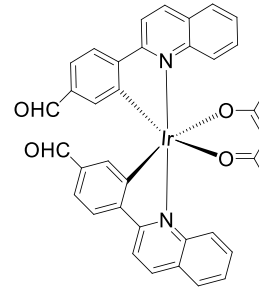
D3a



D3b



K3a



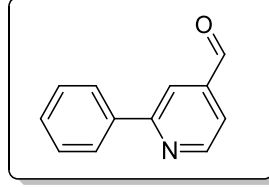
K3b

Şekil 3.3. Tez kapsamında sentezlenen 2-(3'/4'-formilfenil)kinolin (**11a-b**) ligandları ve kompleksleri (**D3a-b** ve **K3a-b**)

3.2. YÖNTEM

3.2.1. 2-Fenil-4/5-formilpiridin (3a-b) ve Kompleksleri (K1a-b)'nin Sentezleri

2-Fenil-4-formilpiridin (3a)'nın sentezi:



(3a)

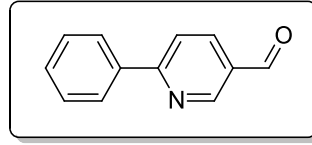
Fenil boronik asit (**1**) (197 mg, 1.6 mmol), 2-brompiridin-4-karbaldehit (**2a**) (200 mg, 1.1 mmol), ve sodyum karbonat (2M, 0.5 ml) toluen:etanol (v/v, 10 ml) içerisinde çözüldü. Ardından diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) (37.7 mg, %5) katalizörü eklendi ve reaksiyon karışımı 80°C' de 5 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra organik maddeler diklormetan (3x20 ml) içerisine alındı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ham ürün koyu sarı-yeşil renkli olarak elde edildi. Ürün karışımı kolon kromatografisi (1:11 etil asetat:hekzan v/v) ile ayrıldıktan sonra ürün **3a** (152 mg, %77) renksiz sıvı olarak elde edildi.

R_f (Etil Asetat:Hekzan, 1:6 v/v): 0.3

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.14 (s, 1H), 8.94 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 8.13 (s, 1H), 8.06 (dd, $J = 12$ Hz ve 6 Hz, 2H), 7.63 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 7.53-7.43 (m, 3H)

$^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 191.6, 159.1, 151.1, 142.5, 138.2, 129.7, 128.9, 127.0, 120.5, 118.9

2-Fenil-5-formilpiridin (**3b**)'nin sentezi:



(**3b**)

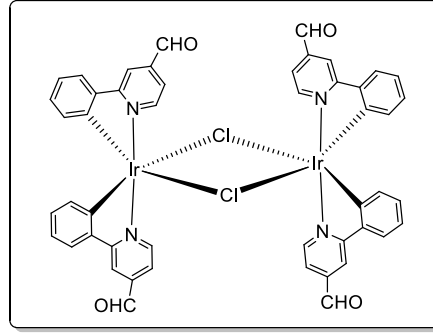
Fenil boronik asit (**1**) (148 mg, 1.2 mmol), 2-brompiridin-5-karbaldehit (**2b**) (150 mg, 0.8 mmol) ve sodyum karbonat (2M, 0.4 ml) toluen:etanol (v/v, 10ml) içerisinde çözüldü. Ardından diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) (28 mg, %5) katalizörü eklendi ve reaksiyon karışımı 80°C' de 5 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra organik maddeler diklormetan (3x20 ml) içerisine alındı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ham ürün koyu sarı renkli olarak elde edildi. Ürün karışımı kolon kromatografisi (1:6 etil asetat:hekzan v/v) ile ayrıldıktan sonra ürün **3b** (138 mg, %94) açık sarı renkli katı olarak elde edildi.

R_f (Etil asetat:Hekzan, 1:6 v/v): 0.28

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.13 (s, 1H), 9.13 (d, $J = 6$ Hz, 1H), 8.22 (dd, $J = 12$ Hz ve 6 Hz, 1H), 8.09 (m, 2H), 7.9 (d, $J = 12$ Hz, 1H), 7.55-7.45 (m, 3H)

$^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 190.4, 162.2, 152.4, 138.0, 136.5, 130.4, 129.9, 129.0, 127.5, 120.6

Diiridyum kompleksi (D1a)'nın sentezi:

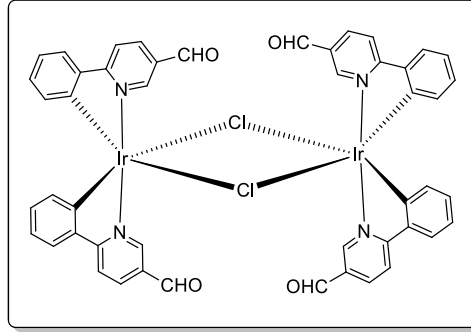


(D1a)

2-Fenil-4-formilpiridin (**3a**) (208 mg, 1.14 mmol), $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (135.6 mg, 0.5 mmol) ve 2-etoksietanol:deiyonize su (3:1 v/v, 12 ml) içeren reaksiyon karışımı argon gazı ile 15 dakika degaz edildi. Reaksiyon karışımı argon gazı altında 110°C 'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Reaksiyon sonucu oluşan turuncu renkli katı taşlı huni yardımıyla süzüldü ve etanol (2x10 ml) ile yıkandı. Diiridyum kompleksi (**D1a**)'nın kloroform, diklormetan, etil asetat ve asetonda çözünürlüğü azdır. Ürün turuncu renkli katı (200 mg, %74) olarak elde edildi.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.27 (4H), 9.43 (4H), 8.30 (4H), 7.65 (4H), 7.03 (4H), 6.84 (4H), 6.64 (4H), 5.90 (4H)

Düridyum kompleksi (D1b)'nin sentezi:

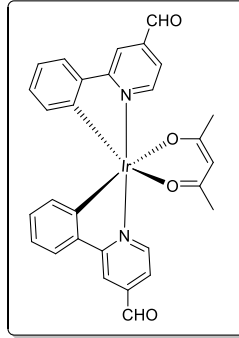


(D1b)

2-Fenil-5-formilpiridin (**3b**) (100 mg, 0.6 mmol), $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (65.2 mg, 0.2 mmol) ve 2-etoksietanol:deiyonize su (3:1 v/v, 8 ml) içeren reaksiyon karışımı argon gazı ile 15 dakika degaz edildi. Reaksiyon karışımı argon gazı altında 110°C 'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Reaksiyon sonucu oluşan turuncu renkli katı taşlı huni yardımıyla süzüldü. Katı sırasıyla etanol (2x10 ml) ve aseton (2x10 ml) ile yıkandı. Ürün **D1b** turuncu renkli katı (98 mg, %75) olarak elde edildi.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.65 (s, 4H), 9.52 (s, 4H), 8.15 (dd, $J = 12$ Hz ve 6 Hz, 4H), 8.04 (d, $J = 6$ Hz, 4H), 7.63 (d, $J = 6$ Hz, 4H), 6.85 (td, $J = 12$ Hz ve 6 Hz, 4H), 6.67 (td, $J = 12$ Hz ve 6 Hz, 4H), 5.93 (d, $J = 6$ Hz, 4H)

Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K1a)'nın sentezi:



(K1a)

Diiridyum kompleksi (**D1a**) (100 mg, 0.08 mmol), asetilaseton (21 mg, 0.21 mmol), susuz Na₂CO₃ (63 mg, 0.6 mmol) ve 2-etoksietanol içeren reaksiyon karışımı argon gazı ile 15 dakika degaz edildi. Reaksiyon karışımı argon gazı altında 100°C'de 15 dakika boyunca karanlık ortamda karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına gelene kadar soğutulduktan sonra organik maddeler diklormetan (3x20 ml) içerisine alındı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ham ürün kırmızı-kahve katı olarak elde edildi. Ürün karışımı kolon kromatografisi (diklormetan) ile saflaştırıldıktan sonra ürün **K1a** (45 mg, %41) koyu kırmızı-kahve renkli katı olarak elde edildi.

R_f (Etil asetat:Hekzan, 1:2 v/v): 0.27

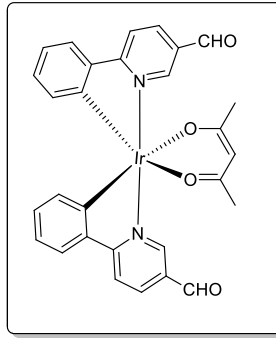
FT-IR (KBr) $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3050, 2920, 2815, 2719, 1705 (C=O), 1558, 1542, 1509

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.20 (s, 2H), 8.75 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 8.25 (d, *J* = 1.0 Hz, 2H), 7.68 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.52 (dd, *J* = 5.8, 1.7 Hz, 2H), 6.88 (td, *J* = 7.3, 1.0 Hz, 2H), 6.74 (td, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 2H), 6.22 (dd, *J* = 7.7 Hz, 2H), 5.24 (s, 1H), 1.80 (s, 6H).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 190.2, 185.2, 170.3, 149.1, 147.8, 143.2, 141.9, 132.9, 130.0, 124.7, 121.4, 119.8, 117.7, 100.6, 29.7, 28.7

Elementel Analiz: C₂₉H₂₃IrN₂O₄, hesaplanan C: % 53.12, H: % 3.54, N: % 4.27; bulunan C: % 52.90, H: % 3.65, N: % 4.02

Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K1b)'nin sentezi:



(K1b)

Diiridyum kompleksi (**D1b**) (100 mg, 0.08 mmol), asetilaseton (21 mg, 0.21 mmol), susuz Na₂CO₃ (63 mg, 0.6 mmol) ve 2-etoksietanol içeren reaksiyon karışımı argon gazı ile 15 dakika degaz edildi. Reaksiyon karışımı argon gazı altında 100°C'de 15 dakika boyunca karanlık ortamda karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Reaksiyon sonucu oluşan ürün taşılı huni yardımıyla süzülerek, ham ürün kırmızı-kahve renkli katı olarak elde edildi. Ürün karışımı kolon kromatografisi (1:2 etil asetat/hekzan) ile saflaştırıldıktan sonra ürün **K1b** (70 mg, %63) koyu kırmızı-kahve renkli katı olarak elde edildi.

R_f (Etil asetat:Hekzan, 1:2 v/v): 0.28

FT-IR (KBr) $\bar{\nu}$ (cm⁻¹): 3054, 2848, 1689 (C=O), 1597, 1564, 1395, 1365, 1211, 738, 729

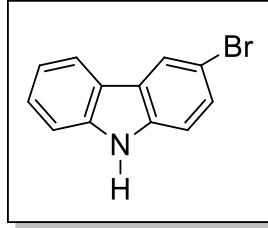
¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.01 (d, *J* = 2.7 Hz, 2H), 8.93 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.97 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.64 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 6.86 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H), 6.74 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 6.29 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 5.28 (s, 1H), 1.83 (s, 6H).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 188.3, 185.4, 174.0, 151.6, 151.1, 143.1, 136.6, 133.4, 130.9, 129.6, 126.2, 121.4, 118.4, 101.0, 28.7

Elementel Analiz: C₂₉H₂₃IrN₂O₄, hesaplanan C: % 53.12, H: % 3.54, N: % 4.27; bulunan C: % 53.02, H: % 3.93, N: % 4.32

3.2.2. 2-(9'-Hekzilkarbazol-3'-il)-4/5-formilpiridin (8a-b) ve Kompleksleri (K2a-b)'nin Sentezleri

3-Bromkarbazol (5)'in sentezi:



(5)

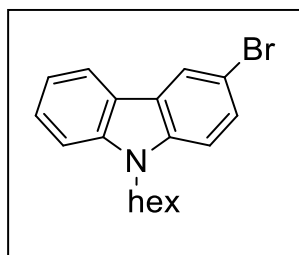
Dimetilformamit (15 ml) içerisinde çözülen karbazol (4)'e (1 g, 5.96 mmol) N-bromsüksinimit (1.1 g, 5.98 mmol) 0°C'de damla damla ilave edildi. Reaksiyon 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımına saf su ilave edilerek reaksiyon sonlandırıldı ve krem renğinde çökelek elde edildi. Ham ürün vakum altında süzüldü ve saf su (3x20 ml) ile yıkandı. Çökelek etil asetat içerisinde çözülen sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ham ürün kahverengi katı olarak elde edildi. Ham ürün kloroform ile 2 kez kristallendirildikten sonra saf ürün (692 mg, %47) beyaz kristaller olarak elde edildi.

R_f (Etil Asetat:Hekzan, 1:6 v/v): 0.43

Erime Noktası: 199.8-201°C (Lit.: 200-201°C, Pielichowski J. ve Olszanska M., 1978)

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.19 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 8.08 (s, 1H), 8.02 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 1H), 7.50 (dd, *J* = 8.5, 1.9 Hz, 1H), 7.47 – 7.40 (m, 2H), 7.31 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.25 (td, *J* = 6.3, 1.8 Hz, 1H)

3-Brom-9-hekzilkarbazol (6)'nın sentezi:



(6)

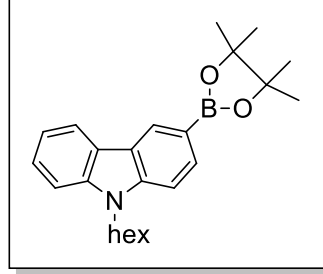
3-Bromkarbazol (5) (1.5 g, 6.0 mmol), heksil bromür (4.0 g, 24.3 mmol), tetrabütilamonyum iyodür (225 mg, 0.6 mmol) ve sulu sodyum hidroksit (26 ml, %50) karışımı geri soğutucu altında 77°C'de 8 saat boyunca karıştırıldı. Oluşan organik maddeler diklormetan (3x20 ml) içerisine alındı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ham ürün açık sarı renkli sıvı olarak elde edildi. Ham ürün flash kolon kromatografisi (2:98 trietilamin:hekzan v/v) ile saflaştırıldı. Saf ürün 6 (1.7 g, %84) şeffaf renkli sıvı olarak elde edildi. Ürün bir süre sonra katılaştı.

R_f (Hekzan, v): 0.3

Erime Noktası: 48.0-49.3°C

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 8.20 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 8.04 (d, $J = 7.8, 1.1$ Hz, 1H), 7.53 (dd, $J = 8.6, 1.9$ Hz, 1H), 7.48 (td, $J = 8.3, 1.2$ Hz, 1H), 7.40 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H), 7.28 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 7.24 (t, 1H), 4.27 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 1.85 (p, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.34 – 1.23 (m, 6H), 0.86 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H)

9-Hekzilkarbazol-3-il-boronik asit pinokolat ester (7)'nin sentezi:



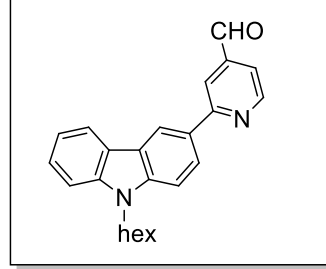
(7)

3-Brom-9-hekzilkarbazol (6) (500 mg, 1.5 mmol) dioksan (15 ml) içerisinde çözüldü. Ardından bis(pinakolato)diboron (423 mg, 1.7 mmol), potasyum asetat (446 mg, 4.5 mmol) ve diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) (35 mg, 0.05 mmol) katalizörü eklendi ve reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 90°C argon atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra organik maddeler diklormetan (3x20 ml) içerisine alındı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ham ürün koyu kahverengimsiyah olarak elde edildi. Ham ürün flash kolon kromatografisi (1:4 diklormetan:hekzan v/v) ile saflaştırıldı. Saf ürün 7 (404 mg, %71) şeffaf renkli sıvı olarak elde edildi.

R_f (Diklormetan:Hekzan, 1:2 v/v): 0.32

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 8.60 (s, 1H), 8.13 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.91 (dd, *J* = 8.1, 2.5 Hz, 1H), 7.46 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.42 – 7.36 (m, 2H), 7.23 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.30 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H), 1.86 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H), 1.49 – 1.15 (m, 18H), 0.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H)

2-(9'-Hekzilkarbazol-3'-il)-4-formilpiridin (**8a**)'nın sentezi:



(**8a**)

9-Hekzilkarbazol-3-il-boronik asit pinokolat ester (**7**) (447 mg, 1.2 mmol), 2-brompiridin-4-karbaldehit (**2a**) (147 mg, 0.8 mmol), potasyum karbonat (1 M, 9.6 ml) ve diklorobis(trifenilfosfin) paladyum(II) (40 mg, 0.06 mmol) katalizörü tetrahidrofur (20 ml) içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uçuruldu. Ham ürün diklormetan içerisinde çözülerek su ile (3x20 ml) yıkandı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ham ürün koyu yeşil-sarı renkli sıvı olarak elde edildi. Ham ürün önce flash kolon kromatografisi (1:3 diklormetan:hekzan v/v) ardından preparatif ince tabaka kromatografisi (4:2:1 hekzan:kloroform:metanol v/v) ile saflaştırıldı. Saf ürün **8a** (176 mg, %63) sarı renkli sıvı olarak elde edildi. Ürün bir süre sonra katılaştı.

R_f (Diklormetan:Hekzan, 1:1 v/v): 0.3

Erime Noktası: 91-93°C

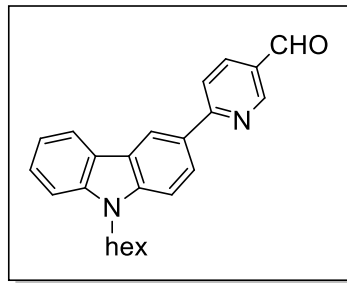
$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.17 (s, 1H), 8.95 (dd, $J = 4.8, 0.9$ Hz, 1H), 8.83 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.24 (s, 1H), 8.23 – 8.16 (m, 3H), 7.58 (dd, $J = 4.9, 1.4$ Hz, 1H), 7.53 – 7.46 (m, 3H), 7.44 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.28 (dt, $J = 7.3, 0.8$ Hz, 1H), 4.33 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H), 1.90 (p, $J = 7.7$ Hz, 3H), 1.47 – 1.37 (m, 3H), 1.37 – 1.19 (m, 6H), 0.87 (t, $J = 7.1$ Hz, 4H).

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 192.0, 160.0, 150.9, 142.5, 141.5, 141.0, 129.1, 126.1, 124.8, 123.4, 123.1, 120.6, 119.4, 119.3, 119.3, 118.6, 109.0, 108.9, 43.3, 31.6, 29.0, 27.0, 22.5, 14.0

FT-IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 2956, 2924, 2911, 2872, 2851, 1697

Elementel Analiz: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$, Hesaplanan C: % 80.87, H: % 6.79, N: % 7.86, Bulunan C: % 80.86, H: % 6.92, N: % 7.57

2-(9'-Hekzilkarbazol-3'-il)-5-formilpiridin (8b)'nin sentezi:



(8b)

9-Hekzilkarbazol-3-il-boronik asit pinokolat ester (**7**) (144 mg, 0.4 mmol), 2-brompiridin-5-karbaldehit (**2b**) (47 mg, 0.3 mmol), potasyum karbonat (1 M, 3 ml) ve diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) (13 mg, 0.02 mmol) katalizörü tetrahidrofuran (10 ml) içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 6 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uçuruldu. Ham ürün diklormetan içerisinde çözülerek su ile (3x20 ml) yıkandı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ham ürün koyu yeşil-sarı renkli sıvı olarak elde edildi. Ham ürün önce flash kolon kromatografisi (1:1 diklormetan:hekzan v/v) ardından preparatif ince tabaka kromatografisi (10:5:2 hekzan:kloroform:metanol v/v) ile saflaştırıldı. Saf ürün **8b** (67 mg, %75) sarı renkli katı olarak elde edildi.

R_f (Diklormetan:Hekzan, 5:1 v/v): 0.3

Erime noktası: 89.0 - 91.0°C

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.12 (s, 1H), 9.13 (d, *J* = 2.1 Hz, 1H), 8.89 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 8.29 – 8.15 (m, 3H), 8.02 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H), 7.54 – 7.48 (m, 2H), 7.44 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.29 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 4.34 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H), 1.90 (p, *J* = 7.4 Hz, 2H), 1.45 – 1.17 (m, 7H), 0.87 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 190.5, 163.1, 152.7, 142.0, 141.1, 136.2, 129.1, 128.8, 126.2, 125.3, 123.5, 123.1, 120.7, 120.1, 119.9, 119.5, 109.1, 109.1, 43.3, 31.5, 28.9, 26.9, 22.5, 14.0

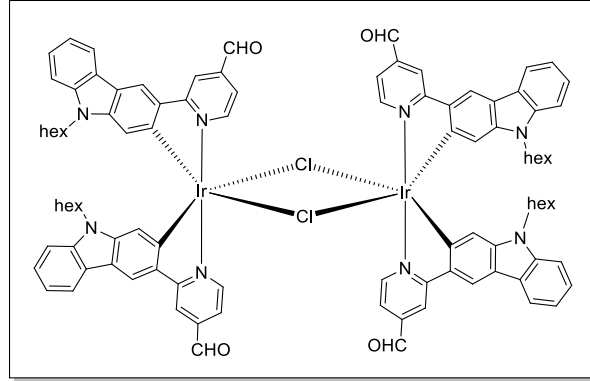
FT-IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2950, 2924, 2866, 2852, 2822, 2786, 2724, 1696

Elementel Analiz: C₂₄H₂₄N₂O, Hesaplanan C: % 80.87, H: % 6.79, N: % 7.86, Bulunan C: % 80.88, H: % 6.91, N: % 7.12

MS (EI+, *m/z*): 356 (M⁺, 73%), 285 ([M-C₅H₁₁]⁺, 100%).

HRMS (FAB +, *m/z*): Hesaplanan C₂₄H₂₄N₂O [M]⁺ 356.1889, Bulunan [M]⁺ 356.1893 (Hata : +1.2 ppm)

Düridyum kompleksi (D2a)'nın sentezi:

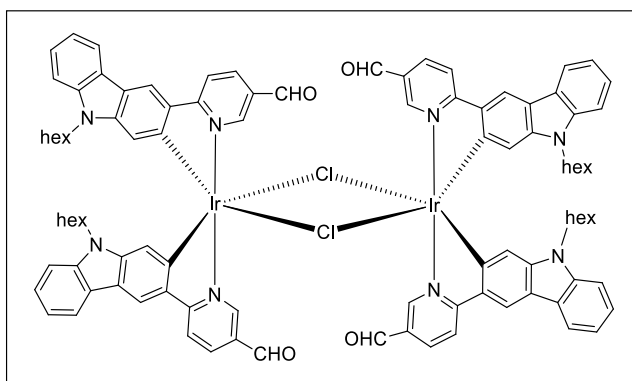


(D2a)

Ligand (**8a**) (167 mg, 0.5 mmol), $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (56 mg, 0.2 mmol) ve 2-etoksietanol:deiyonize su (3:1 v/v, 16 ml) içeren reaksiyon karışımı argon gazı ile 15 dakika degaz edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 110°C argon gazı atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Reaksiyon sonucu oluşan koyu kahve renkli katı taşı huni yardımıyla süzüldü. Katı etanol (2x5 ml) ile yıkandı ve saf ürün **D2a** kahve renkli katı (110 mg, %67) olarak elde edildi.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.38 (s, 1H), 9.62 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 8.49 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 7.96 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.29 (t, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.15 – 7.01 (m, 3H), 5.86 (s, 1H), 3.77 – 3.64 (m, 2H), 1.49 – 1.40 (m, 2H), 1.20 – 0.99 (m, 6H), 0.78 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H)

Diiridyum kompleksi (D2b)'nin sentezi:

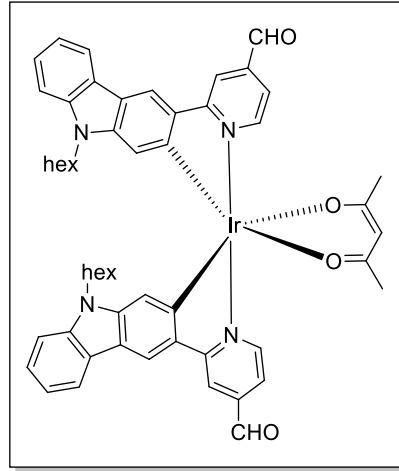


(D2b)

Ligand (**8b**) (116 mg, 0.3 mmol), $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (39 mg, 0.1 mmol) ve 2-etoksietanol:deiyonize su (3:1 v/v, 12 ml) içeren reaksiyon karışımı argon gazı ile 15 dakika degaz edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 110°C argon gazı atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Reaksiyon sonucu oluşan koyu kırmızı-kahve renkli katı taşlı huni yardımıyla süzüldü. Katı etanol (2x5 ml) ile yıkanarak, saf ürün **D2b** kahve renkli katı (67 mg, %59) olarak elde edildi.

^1H NMR (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.86 (s, 1H), 9.59 (s, 1H), 8.38 (s, 1H), 8.20 (s, 1H), 7.93 (dd, $J = 7.4, 1.0$ Hz, 1H), 7.29 (dt, $J = 7.2, 1.2$ Hz, 1H), 7.13-7.08 (m, 2H), 7.09 (t, $J = 6.0$ Hz, 1H), 5.89 (s, 1H), 3.73 – 3.68 (m, 2H), 1.44 (p, $J = 7.4$, 2H), 1.17 – 0.96 (m, 6H), 0.77 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H)

Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2a)'nın sentezi:



(K2a)

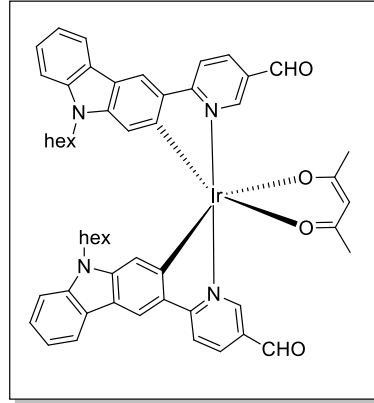
Diiridyum kompleksi (**D2a**) (62 mg, 0.04 mmol), asetilaseton (9 mg, 0.09 mmol), susuz Na_2CO_3 (26 mg, 0.3 mmol) ve 2-etoksietanol içeren reaksiyon karışımı argon gazı ile 15 dakika degaz edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 100°C argon gazı atmosferinde 16 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Reaksiyon sonucu oluşan kahve renkli katı taşlı huni yardımıyla süzüldü. Katının polar/apolar çözücüler içinde çözünürlüğü çok düşüktür. Ürün **K2a** kahve renkli katı olarak (35 mg, %58) elde edildi.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 10.28 (s, 2H), 8.81 (d, $J = 5.9$ Hz, 2H), 8.41 (d, $J = 16.7$ Hz, 4H), 7.96 (d, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.47 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H), 7.31 – 7.28 (m, 2H), 7.13 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.09 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.12 (s, 2H), 5.30 (s, 1H), 3.82 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.85 (s, 6H), 1.62 – 1.47 (m, 7H), 1.34 – 1.17 (m, 12H), 0.92 – 0.76 (m, 3H)

FT-IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 2949, 2928, 2866, 2853, 2821, 1697

MS (EI+, m/z): 1002 (M^+ , 3.70 %)

Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2b)'nin sentezi:



(K2b)

Diiridyum kompleksi (**D2b**) (117 mg, 0.07 mmol), asetilaseton (17 mg, 0.2 mmol), susuz Na₂CO₃ (50 mg, 0.5 mmol) ve 2-etoksietanol içeren reaksiyon karışımı argon gazı ile 15 dakika degaz edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 100°C argon gazı atmosferinde 16 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Reaksiyon sonucu oluşan kırmızı renkli ham ürün taşlı huni yardımıyla süzüldü ve diklormetan:aseton (1:1 v,v) içerisinde kristallendirildi. Saf ürün **K2b** (63 mg, %57) kırmızı renkli katı olarak elde edildi.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.91 (s, 2H), 8.96 (s, 02H), 8.32 (s, 2H), 8.11 (s, 4H), 7.91 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.28 (dt, *J* = 7.4, 1.0 Hz, 2H), 7.12 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.09 (dt, *J* = 7.5, 0.6 Hz, 2H), 6.13 (s, 2H), 5.41 (s, 1H), 3.80 (dt, *J* = 7.3, 1.6 Hz, 4H), 1.93 (s, 6H), 1.58 – 1.44 (m, 4H), 1.19-1.01 (m, 12H), 0.79 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 188.1, 185.3, 174.6, 152.2, 148.7, 143.7, 140.1, 135.5, 134.2, 128.2, 124.7, 124.0, 119.3, 119.3, 119.0, 118.7, 117.5, 111.8, 108.8, 101.2, 42.7, 31.4, 29.0, 28.4, 27.0, 22.5, 14.0

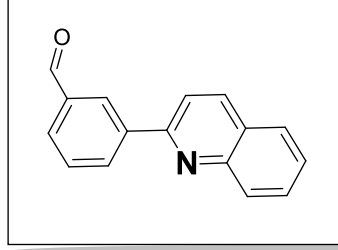
FT-IR (ν̄ cm⁻¹): 2822, 2866, 2786, 2724, 1697

MS (FAB +, m/z): 1000 (M⁺, 25%), 1002 (M⁺², 43%), 903 ([M-acac]⁺, 33%).

HRMS (FAB +, m/z): Hesaplanan C₅₃H₅₃N₄O₄Ir [M]⁺ 1000.3673, Bulunan [M]⁺ 1000.3619 (Hata : -5.4 ppm)

3.2.3. 2-(3'/4'-Formilfenil)kinolin (11a-b) ve Kompleksleri (K3a-b)'nin Sentezleri

2-(3'-Formilfenil)kinolin (11a)'nın sentezi:



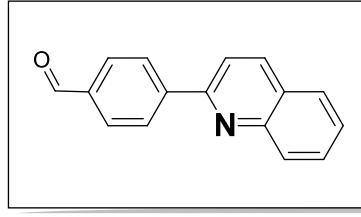
(11a)

2-Bromkinolin (**9**) (463 mg, 2.2 mmol), 3-formilfenilboronik asit (**10a**) (500 mg, 3.4 mmol), potasyum karbonat (1 M, 27 ml) ve diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) (33 mg, 0.046 mmol) katalizörü tetrahidrofuran (15 ml) içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uçuruldu. Ham ürün diklormetan içerisinde çözülerek su ile (3x20 ml) yıkandı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ham ürün renksiz sıvı olarak elde edildi. Ham ürün kolon kromatografisi (1:7 etil asetat:hekzan v/v) ile saflaştırıldı. Saf ürün **11a** (414 mg, %80) beyaz renkli katı olarak elde edildi.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.17 (s, 1H), 8.69 (s, 1H), 8.49 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H), 8.28 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.19 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 7.99 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.94 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.76 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.70 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.57 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H)

FT-IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2875, 2866, 2852, 2829, 2809, 2757, 1689

2-(4'-Formilfenil)kinolin (11b)'nin sentezi:



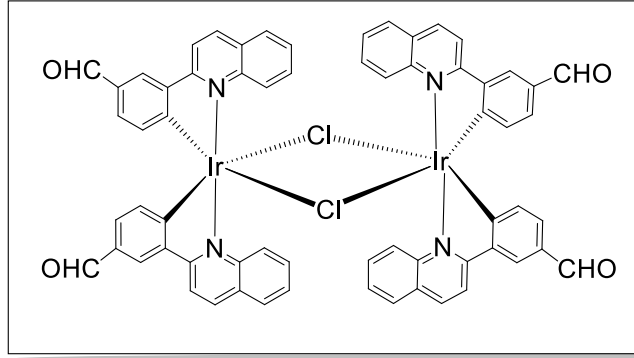
(11b)

2-Bromkinolin (**9**) (231 mg, 1.1 mmol), 4-formilfenilboronik asit (**10b**) (250 mg, 1.7 mmol), potasyum karbonat (1 M, 14 ml) ve diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) (16 mg, 0.023 mmol) katalizörü tetrahidrofuran (10 ml) içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 24 saat boyunca geri soğutucu altında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulduktan sonra çözücüsü uçuruldu. Ham ürün diklormetan içerisinde çözülerek su ile (3x20 ml) yıkandı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçurularak ham ürün renksiz sıvı olarak elde edildi. Ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (1:18 etil asetat:diklormetan v/v) ile saflaştırıldı. Saf ürün **11b** (226 mg, %87) beyaz renkli katı olarak elde edildi.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.11 (s, 1H), 8.35 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.27 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 8.18 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 8.04 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.92 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.77 (dd, *J* = 8.4, 1.4 Hz, 1H), 7.57 (d, *J* = 7.3 Hz, 1H)

FT-IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 2925, 2866, 2817, 2790, 2765, 1682

Düridiyum kompleksi (D3a)'nın sentezi:

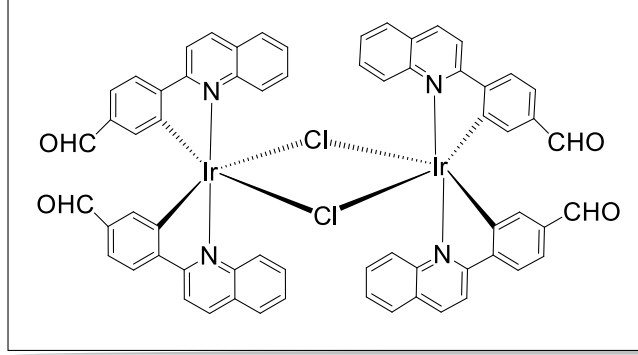


(D3a)

Ligand (**11a**) (226 mg, 0.97 mmol), $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (116 mg, 0.4 mmol) ve 2-etoksietanol:deiyonize su (3:1 v/v, 16 ml) içeren reaksiyon karışımı argon gazı ile 15 dakika degaz edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 110°C argon gazı atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Ham ürün diklormetan içerisinde çözülerek su ile (3x20 ml) yıkandı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçuruldu ve koyu turuncu renkli katı elde edildi. Ardından minimum diklormetan içerisinde çözülen katı üzerine hekzan eklendi ve ürün çöktü. Çökelti taşlı huni yardımıyla süzülerek saf ürün **D3a** turuncu renkli katı (160 mg, %60) olarak elde edildi.

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 9.75 (s, 1H), 8.49 – 8.32 (m, 1H), 8.22 – 8.01 (m, 1H), 8.01 – 7.79 (m, 2H), 7.56 – 7.43 (m, 1H), 7.32 (s, 1H), 6.98 – 6.68 (m, 2H), 5.95 (s, 1H)

Diiridyum kompleksi (D3b)'nin sentezi:

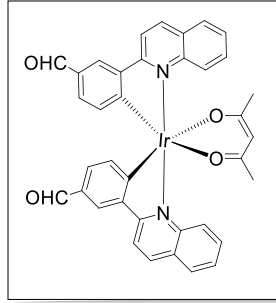


(D3b)

Ligand (**11b**) (443 mg, 1.9 mmol), $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (227 mg, 0.8 mmol) ve 2-etoksietanol:deiyonize su (3:1 v/v, 16 ml) içeren reaksiyon karışımı argon gazı ile 15 dakika degaz edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 110°C argon gazı atmosferinde 24 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Reaksiyon sonucu oluşan koyu kırmızı-kahve renkli katı taşlı huni yardımıyla süzüldü. Katı etanol (2x5 ml) ile yıkanarak saf ürün **D3b** koyu kırmızı-kahve renkli katı (350 mg, %67) olarak elde edildi.

^1H NMR (600 MHz, $\text{d}_6\text{-DMSO}$) δ (ppm): 9.47 (s, 1H), 9.42 – 9.34 (m, 1H), 8.69 (d, $J = 8.6$ Hz, 1H), 8.54 (d, $J = 8.7$ Hz, 1H), 8.19 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.15 – 8.09 (m, 1H), 7.71 – 7.63 (m, 2H), 7.36 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 6.65 (s, 1H)

Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3a)'nın sentezi:



(K3a)

Diiridyum kompleksi (D3a) (227 mg, 0.16 mmol), asetilaseton (41 mg, 0.41 mmol), susuz Na₂CO₃ (122 mg, 1.15 mmol) ve 2-etoksietanol (16 ml) içeren reaksiyon karışımı argon gazı ile 15 dakika degaz edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 100°C argon gazı atmosferinde 15 dakika karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Ham ürün diklormetan içerisinde çözülerek su ile (3x20 ml) yıkandı. Toplanan organik faz sodyum sülfat ile kurutuldu ve süzüldü. Çözücü vakum altında uçuruldu ve ham ürün koyu turuncu renkli katı elde edildi. Ardından preparatif ince tabaka kromatografisi (1:9 etil asetat:diklormetan v/v) ile saflaştırıldı. Diklormetan:aseton (1:1 v,v) içerisinde kristallendirilerek saf ürün K3a (100 mg, %41) turuncu renkli katı olarak elde edildi.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.89 (s, 1H), 8.37 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H), 8.35 – 8.31 (m, 2H), 8.24 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 7.87 (dd, *J* = 8.2, 1.6 Hz, 1H), 7.55 (ddd, *J* = 8.1, 6.7, 1.2 Hz, 1H), 7.48 (ddd, *J* = 8.6, 6.9, 1.6 Hz, 1H), 7.08 (dd, *J* = 8.0, 1.7 Hz, 1H), 6.73 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 4.65 (s, 1H), 1.51 (s, 3H).

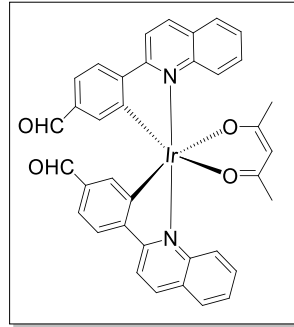
¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 192.0, 185.8, 168.9, 164.1, 148.8, 148.4, 139.0, 136.7, 131.0, 130.9, 130.0, 128.1, 127.5, 126.7, 126.2, 126.1, 116.8, 100.3, 28.1

FT-IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3055, 2820, 2721, 1676

MS (ESI, m/z): 779.1480 ([M+Na]⁺)

HRMS (ESI, m/z): Hesaplanan C₃₇H₂₇N₂NaO₄Ir, [M+Na]⁺, 777.1469, Bulunan [M+Na]⁺ 777.1435 (Hata : +4.3 ppm)

Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3b)'nin sentezi:



(K3b)

Diiridyum kompleksi (**D3b**) (185 mg, 0.13 mmol), asetilaseton (33 mg, 0.33 mmol), susuz Na₂CO₃ (99 mg, 0.94 mmol) ve 2-etoksietanol (12 ml) içeren reaksiyon karışımı argon gazı ile 15 dakika degaz edildi. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 100°C argon gazı atmosferinde 15 dakika boyunca karıştırıldı. Reaksiyon oda sıcaklığına gelene kadar soğutuldu. Reaksiyon sonucu oluşan koyu kahve-kırmızı renkli katı taşı huni yardımıyla süzüldü. Ham ürün preparatif ince tabaka kromatografisi (1:9 etil asetat:diklormetan v/v) ve diklormetan:aseton (1:1 v,v) içerisinde kristallendirilerek saflaştırıldı. Saf ürün **K3b** (40 mg, %20) koyu kırmızı-kahve renkli katı olarak elde edildi.

¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 9.54 (s, 1H), 8.38 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 8.31 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.19 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 7.99 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.86 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.54 (t, *J* = 7.4 Hz, 1H), 7.50 (dt, *J* = 8.2, 1.5 Hz, 1H), 7.45 (ddd, *J* = 8.7, 6.8, 1.6 Hz, 1H), 6.97 (d, *J* = 1.7 Hz, 1H), 4.62 (s, 1H), 1.48 (s, 3H).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 193.3, 185.7, 169.0, 153.5, 150.2, 149.2, 138.8, 138.4, 135.2, 131.0, 128.0, 127.6, 126.8, 126.4, 126.0, 122.0, 117.3, 100.1, 28.1

FT-IR ($\bar{\nu}$ cm⁻¹): 3072, 2819, 2711, 1689

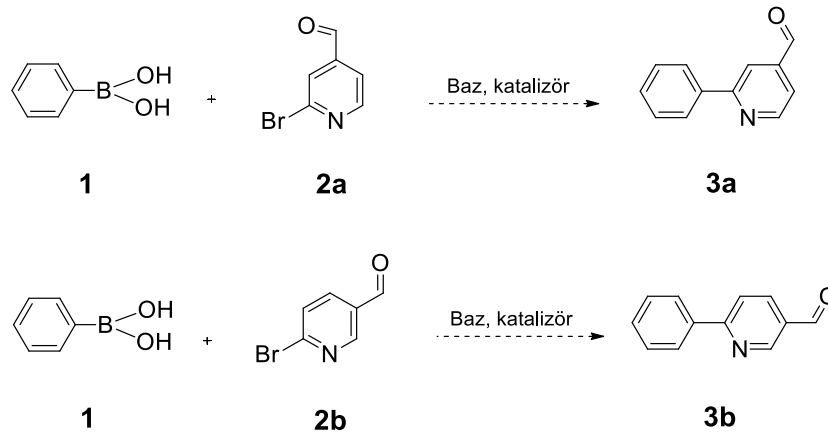
MS (ESI, m/z): 779.1487 ([M+Na]⁺)

HRMS (ESI, m/z): Hesaplanan C₃₇H₂₇N₂NaO₄Ir, [M+Na]⁺, 777.1469, Bulunan [M+Na]⁺ 777.1451 (Error : +2.3 ppm)

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

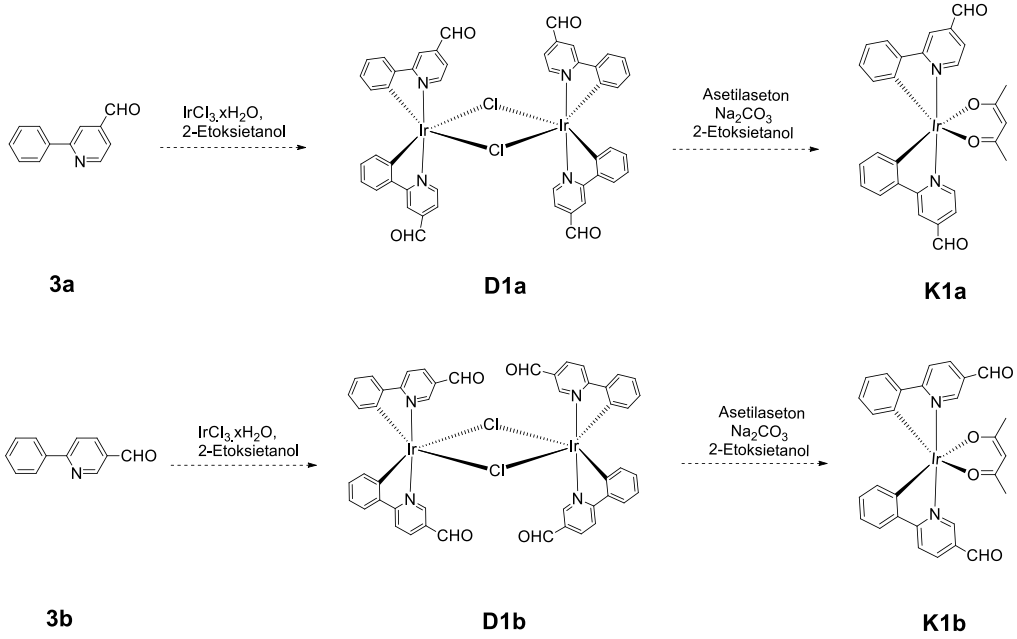
4.1. Giriş

Tez kapsamında ilk olarak 2-fenilpiridin ana ligandının piridin halkasının 4- ve 5- pozisyonlarında elektron çekici formil grubu bulunan ligand (**3a**) ve (**3b**)'yi sentezlemeyi planladık. Fenilboronik asit (**1**) ile 2-brom-4-formilpiridin (**2a**) ve 2-brom-5-formilpiridin (**2b**)'nin baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokulmasıyla sırasıyla ligand (**3a**) ve (**3b**)'nin elde edilebileceği öngörülmüştür (Şekil 4.1).



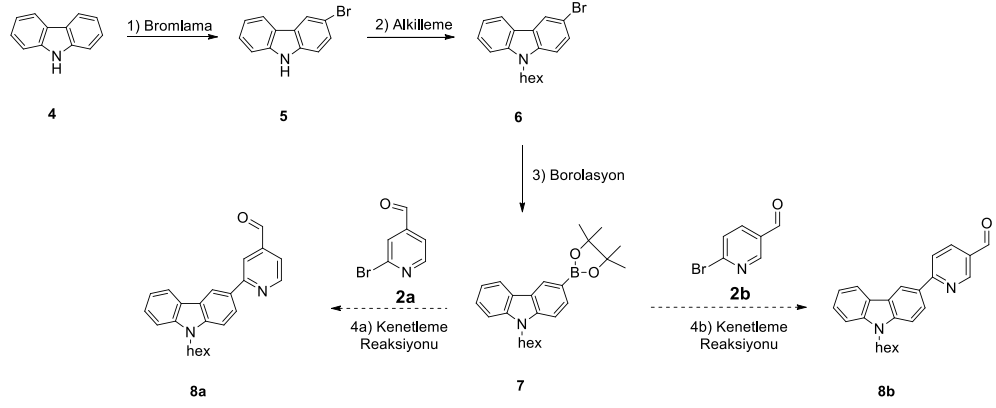
Şekil 4.1. Ligandlar (**3a**) ve (**3b**)'nin sentezi

Elde edilecek (**3a**) ve (**3b**) iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirilerek önce diiridyum kompleksi (**D1a**) ve (**D1b**) sentezlenecektir. Ardından diiridyum kompleksi (**D1a**) ve (**D1b**) asetilaseton ve baz varlığında heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K1a**) ve (**K1b**)'ye dönüştürülecektir (Şekil 4.2). (**K1a**) ve (**K1b**)'nin fotofiziksel özellikleri incelenerek, opto-elektronik cihazlarda kullanımı araştırılacaktır.



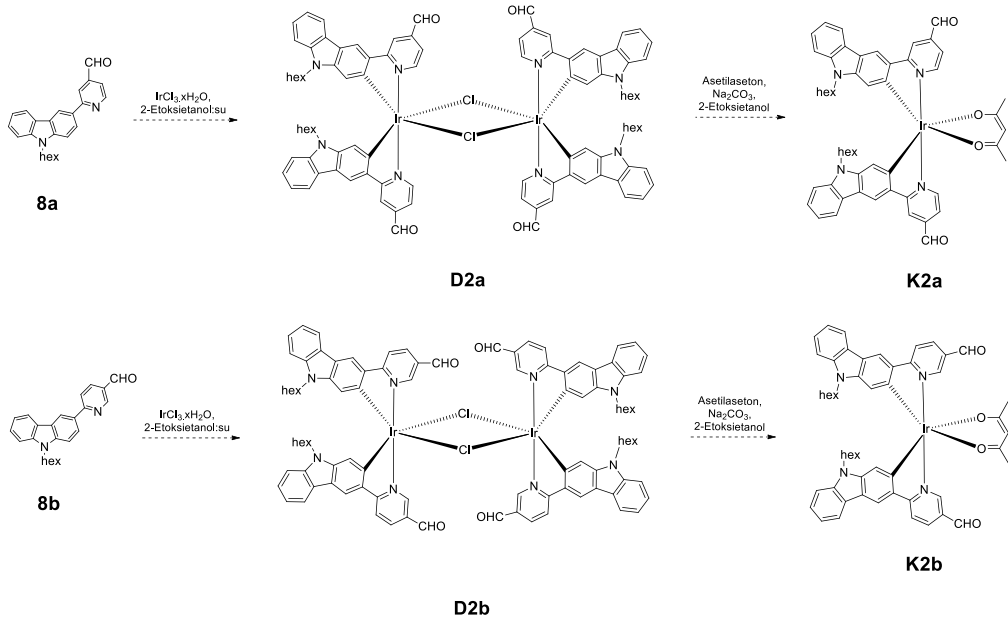
Şekil 4.2. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K1a**) ve (**K1b**)'nin sentezi

Ardından ikinci ana ligand olarak 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin ligandının piridin halkasının 4- ve 5-pozisyonlarında elektron çekici formil grubu bulunan ligand (**8a**) ve (**8b**)'yi sentezlemeyi planladık. Ligand (**8a**) ve (**8b**)'nin dört adımda sentezlenmesi öngörülmüştür (Şekil 4.3). İlk adım karbazol (**4**)'ün monobromlama reaksiyonu olup 3-bromkarbazol (**5**) elde edilecektir. 3-Bromkarbazol (**5**) hekzilbromür ile alkilenenerek 3-brom-9-hekzilkarbazol (**6**) sentezlenecektir. 3-Brom-9-hekzilkarbazol (**6**) ise borolasyon reaksiyonuna sokulacak ve anahtar molekül olan 9-hekzilkarbazol-3-il-boronik asit pinokolat esteri (**7**)'ye dönüştürülecektir. Son adımda ise 9-hekzilkarbazol-3-il-boronik asit pinokolat esteri (**7**) ile 2-brompiridin-4-karboksialdehit (**2a**) ve 2-brompiridin-5-karboksialdehit (**2b**) Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokularak sırasıyla literatürde rapor edilmemiş yeni ligand (**8a**) ve (**8b**) elde edilecektir.



Şekil 4.3. Ligandlar (**8a**) ve (**8b**)'nin sentezi

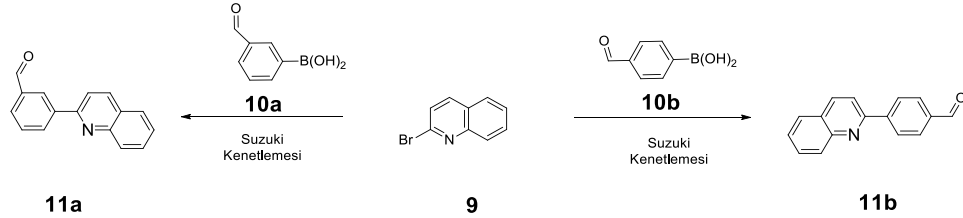
Elde edilecek (**8a**) ve (**8b**) iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirilerek önce diiridyum kompleksi (**D2a**) ve (**D2b**) sentezlenecektir. Ardından diiridyum kompleksi (**D2a**) ve (**D2b**) asetilaseton ve baz varlığında heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K2a**) ve (**K2b**)'ye dönüştürülecektir (Şekil 4.4). Kompleksler (**K2a**) ve (**K2b**)'nin de fotofiziksel özellikleri incelenerek, opto-elektronik cihazlarda kullanımı araştırılacaktır.



Şekil 4.4. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K2a**) ve (**K2b**)'nin sentezi

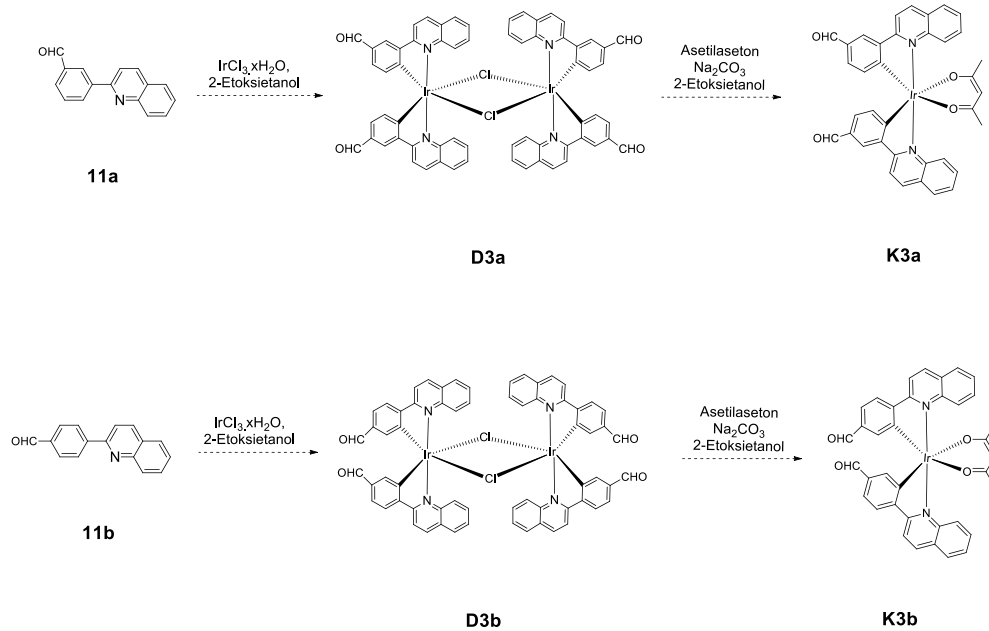
Son ana ligand olarak ise 2-fenilkinolin ligandının fenil halkasının 4- ve 5-pozisyonlarında elektron çekici formil grubu bulunan ligand (**11a**) ve (**11b**)'yi sentezlemeyi planladık. 2-bromkinolin (**9**) ile 3-formilfenilboronik asit (**10a**) ve 4-

formilfenilboronik asit (**10b**)'nin baz ve katalizör varlığında Suzuki kenetleme reaksiyonuna sokulmasıyla sırasıyla ligand (**11a**) ve (**11b**)'nin elde edilebileceği öngörülmüştür (Şekil 4.5).



Şekil 4.5. Ligandlar (**11a**) ve (**11b**)'nin sentezi

Elde edilecek (**11a**) ve (**11b**) iridyum(III) klorür tuzu ile etkileştirilerek önce diiridyum kompleksi (**D3a**) ve (**D3b**) sentezlenecektir. Ardından diiridyum kompleksi (**D3a**) ve (**D3b**) asetilaseton ve baz varlığında heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K3a**) ve (**K3b**)'ye dönüştürülecektir (Şekil 4.6). Kompleksler (**K3a**) ve (**K3b**)'nin de aynı şekilde fotofiziksel özellikleri incelenerek, opto-elektronik cihazlarda kullanımı araştırılacaktır.

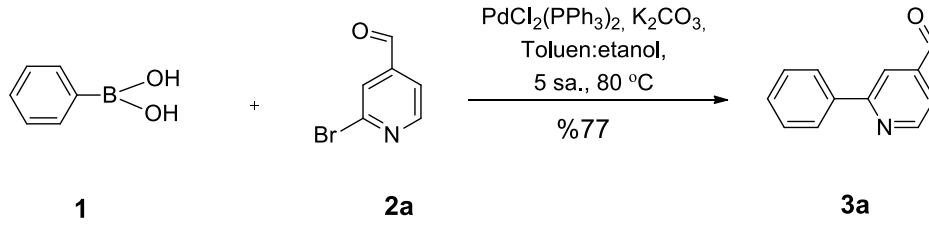


Şekil 4.6. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K3a**) ve (**K3b**)'nin sentezi

4.2. Hedef Moleküllerin Sentezi

4.2.1. 2-Fenil-4/5-formilpiridin (3a-b) ve kompleksleri (K1a-b)'nin sentezleri

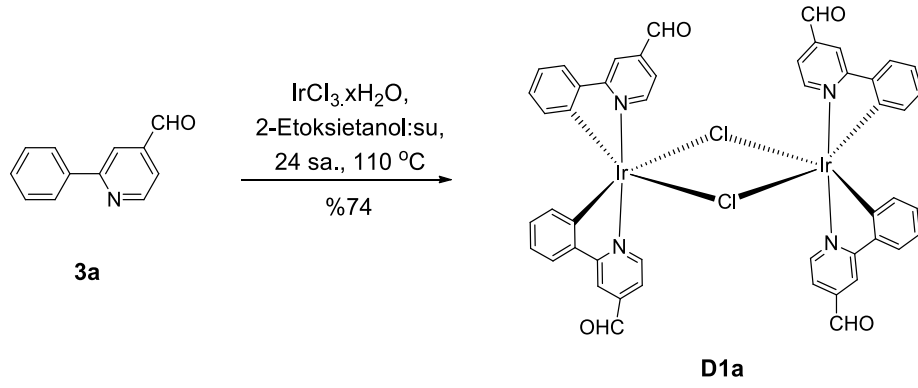
Tez kapsamındaki sentez çalışmalarına ilk hedef molekül olan 2-fenilpiridin ana ligandının piridin halkasının 4-pozisyonunda elektron çekici formil grubu bulunan ligand (**3a**)'nın sentezi ile başlandı. Ligand (**3a**) Şekil 4.7'de görüldüğü gibi Emmerich ve ark. (2013)'ün metodu adapte edilerek fenilboronik asit (**1**) ile 2-brompiridin-4-karboksialdehit (**2a**)'nın inert ortamda Suzuki kenetleme reaksiyonundan elde edildi. Ürün karışımı kolon kromatografisi ile saflaştırılarak ligand (**3a**) iyi verimle (%77) saf olarak elde edildi.



Şekil 4.7. Ligand (**3a**)'nın sentezi

Ligand (**3a**) ^1H ve ^{13}C NMR ile karakterize edildi. Ligand (**3a**)'nın ^1H NMR spektrumunda (Ek 1, Şekil 1.1) karakteristik aldehit piki 10.1 ppm'de singlet olarak ve aromatik bölgeye ait 8 adet proton piki 8.9-7.4 ppm aralığında gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumunda (Ek 1, Şekil 1.2) karakteristik karbonil piki 192 ppm'de ve aromatik bölgeye ait 10 adet karbon piki ise 119-159 ppm aralığında gözlemlendi.

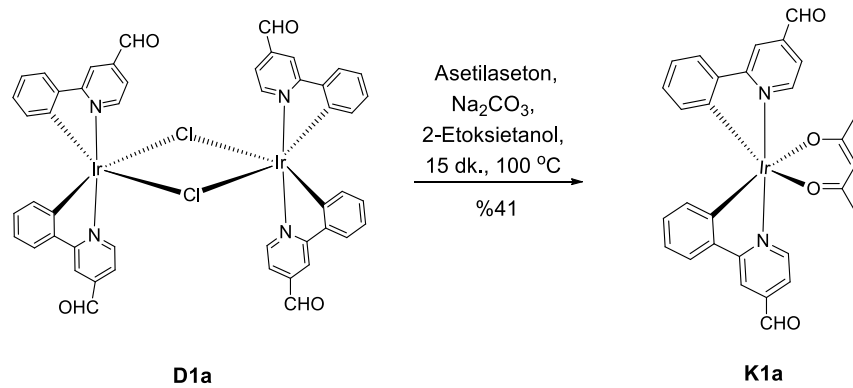
Ligand (**3a**)'nın başarı ile sentezlenip yapısının aydınlatılması üzerine önce çoğaltıldı. Ardından ikinci adım olan diiridyum kompleksine dönüştürülme çalışmasına geçildi. Ligand (**3a**) Şekil 4.8'de görüldüğü gibi Sprouse ve ark. (1984) ve Nonoyama (1974)'ün metodu takip edilerek iridyum(III) klorür ile 2-etoksietanol:su içerisinde reaksiyona sokularak diiridyum kompleksi (**D1a**)'ya dönüştürüldü. Çöken ürün önce etanol ardından aseton ile yıkanarak saflaştırılarak, diiridyum kompleksi (**D1a**) iyi verimle (%74) elde edildi.



Şekil 4.8. Diiridyum kompleksi (**D1a**)'nın sentezi

Diiridyum kompleksi (**D1a**)'nın kloroform, diklormetan, etil asetat ve aseton gibi çözücülerde çözünürlüğü oldukça azdır. Bu çözünürlük probleminden dolayı yapı sadece ^1H NMR spektrumu ile karakterize edildi. (**D1a**)'nın ^1H NMR spektrumunda (Ek 1, Şekil 1.5) karakteristik aldehit piki 10.3 ppm'de singlet olarak ve aromatik bölgeye ait 7 adet proton piki 5.9-9.4 ppm aralığında gözlemlendi.

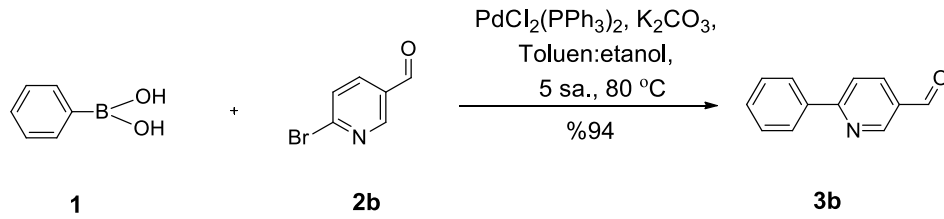
Diiridyum kompleksi (**D1a**)'nın da başarılı bir şekilde sentezlenip yapısının aydınlatılması üzerine önce çoğaltıldı. Ardından son adım olan heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K1a**)'ya dönüştürülme çalışmasına geçildi. Diiridyum kompleksi (**D1a**), Şekil 4.9'da görüldüğü gibi Lamansky ve ark. (2001)'in metodu takip edilerek asetilaseton ile bazik ortamda 2-etoksietanol içerisinde heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K1a**)'ya dönüştürüldü. Ürün karışımı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve kompleks (**K1a**) düşük verimle (%41) elde edildi.



Şekil 4.9. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K1a**)'nın sentezi

(**K1a**) ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR ve Elementel analiz ile tam karakterize edildi. ^1H NMR spektrumunda (Ek 1, Şekil 1.7) karakteristik aldehit piki 10.2 ppm'de singlet olarak, aromatik bölgeye ait 7 adet proton piki 6.2-8.7 ppm aralığında görüldü. Yardımcı ligand asetilasetona ait metin protonu 5.2 ppm'de singlet olarak, metil protonları ise 1.8 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumunda (Ek 1, Şekil 1.8) ise karakteristik karbonil karbonu 190 ppm'de, aromatik bölgeye ait 11 adet karbon piki 117-171 ppm aralığında görüldü. Yardımcı ligand asetilasetona ait karbonil karbonu 185 ppm'de, metin karbonu 100.6 ppm'de ve metil karbonları 28.7 ppm'de gözlemlendi. FT-IR spektrumunda (Ek 1, Şekil 1.11) karbonil titreşim frekansı 1705 cm^{-1} de gözlemlendi. Elementel analiz cihazı ile alınan sonuçlarda, hesaplanan ile bulunan sonuçların kabul edilebilir limitler içerisinde olduğu görüldü.

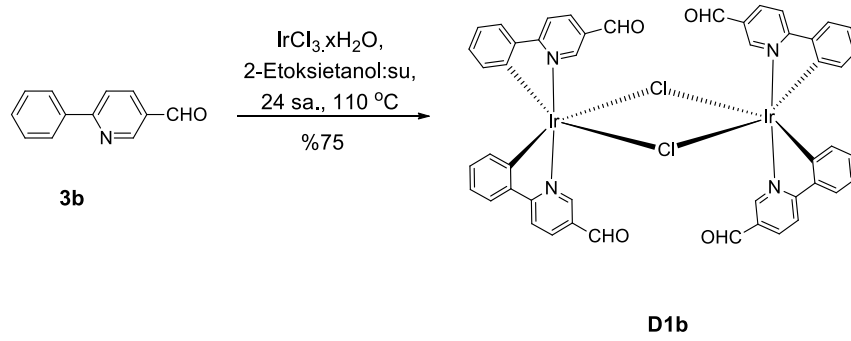
Kompleks (**K1a**)'nın başarılı bir şekilde sentezlenmesi üzerine 2-fenilpiridin ana ligandının piridin halkasının 5-pozisyonunda elektron çekici formil grubu bulunan ligand (**3b**)'nin sentezine geçildi. Ligand (**3b**) Şekil 4.10'da görüldüğü gibi yine Emmerich ve ark. (2013)'ün metodu adapte edilerek fenilboronik asit (**1**) ile 2-brompiridin-5-karboksialdehit (**2b**)'nin inert ortamda Suzuki kenetleme reaksiyonundan elde edildi. Ürün karışımı kolon kromatografisi ile saflaştırılarak ligand (**3b**) yüksek verimle (%94) saf olarak elde edildi.



Şekil 4.10. Ligand (**3b**)'nin sentezi

Ligand (**3b**) ^1H ve ^{13}C NMR ile karakterize edildi. Ligand (**3b**)'nin ^1H NMR spektrumunda (Ek 1, Şekil 1.3) karakteristik aldehit piki 10.1 ppm'de singlet olarak ve aromatik bölgeye ait 8 adet proton piki 7.4-9.1 ppm aralığında gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumunda (Ek 1, Şekil 1.4) karakteristik karbonil piki 190 ppm'de ve aromatik bölgeye ait 10 adet karbon piki ise 121-162 ppm aralığında gözlemlendi.

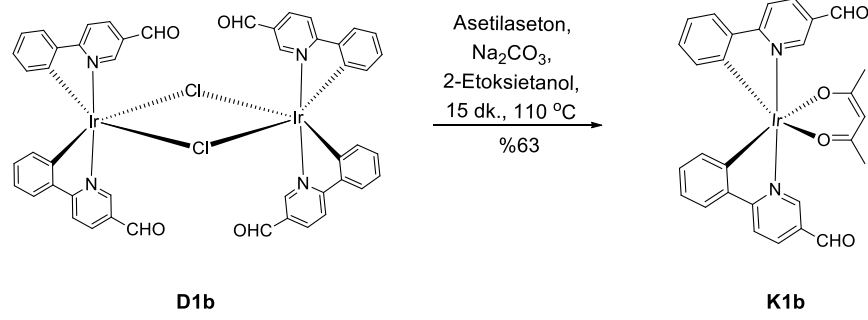
Ligand (**3b**)'nin başarı ile sentezlenip yapısının aydınlatılması üzerine önce çoğaltıldı. Ardından ikinci adım olan diiridyum kompleksine dönüştürülme çalışmasına geçildi. Ligand (**3b**) Şekil 4.11'de görüldüğü gibi Sprouse ve ark. (1984) ve Nonoyama (1974)'ün metodu takip edilerek iridyum(III) klorür ile 2-etoksietanol:su içerisinde reaksiyona sokularak diiridyum kompleksi (**D1b**)'ye dönüştürüldü. Çöken ürün önce etanol ardından aseton ile yıkanarak saflaştırıldı ve diiridyum kompleksi (**D1b**) iyi verimle (%75) elde edildi.



Şekil 4.11. Diiridyum kompleksi (**D1b**)'nin sentezi

Diiridyum kompleksi (**D1b**)'nin kloroform, diklormetan, etil asetat ve aseton gibi çözücülerde çözünürlüğü oldukça azdır. Bu çözünürlük probleminden dolayı yapı sadece ¹H NMR spektrumu ile karakterize edildi. (**D1b**)'nin ¹H NMR spektrumunda (Ek 1, Şekil 1.6) karakteristik aldehit piki 9.65 ppm'de singlet olarak ve aromatik bölgeye ait 7 adet proton piki 5.9-9.5 ppm aralığında gözlemlendi.

Diiridyum kompleksi (**D1b**)'nin de başarılı bir şekilde sentezlenip yapısının aydınlatılması üzerine önce çoğaltıldı. Ardından son adım olan heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K1b**)'ye dönüştürülme çalışmasına geçildi. Diiridyum kompleksi (**D1b**), Şekil 4.12'de görüldüğü gibi Lamansky ve ark. (2001)'in metodu takip edilerek asetilaseton ile bazik ortamda 2-etoksietanol içerisinde heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K1b**)'ye dönüştürüldü. Ürün karışımı kolon kromatografisi ile saflaştırıldı ve kompleks (**K1b**) orta verimle (%63) elde edildi.



Şekil 4.12. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K1b**)’nin sentezi

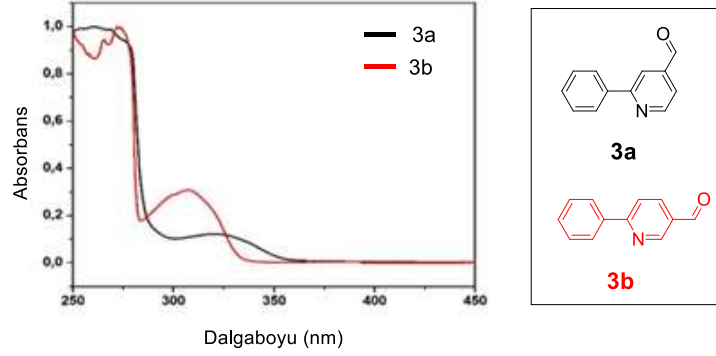
(**K1b**) ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR ve Elementel analiz ile tam karakterize edildi. ^1H NMR spektrumunda (Ek 1, Şekil 1.9) karakteristik aldehit piki 10.0 ppm’de singlet olarak, aromatik bölgeye ait 7 adet proton piki 6.3-8.9 ppm aralığında görüldü. Yardımcı ligand asetilasetona ait metin protonu 5.3 ppm’de singlet olarak, metil protonları ise 1.8 ppm’de singlet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumunda (Ek 1, Şekil 1.10) ise karakteristik karbonil karbonu 188 ppm’de ve aromatik bölgeye ait 11 adet karbon piki 118-174 ppm aralığında görüldü. Yardımcı ligand asetilasetona ait karbonil karbonu 185 ppm’de, metin karbonu 101 ppm’de ve metil karbonları 28.7 ppm’de gözlemlendi. FT-IR spektrumunda (Ek 1, Şekil 1.12) karbonil titreşim frekansı 1689 cm^{-1} ’de gözlemlendi. Elementel analiz cihazı ile alınan sonuçlarda, hesaplanan ile bulunan sonuçların kabul edilebilir limitler içerisinde olduğu görüldü.

Böylece ligandlar (**3a**) ve (**3b**) ile bu ligandların daha önce hiçbir yerde rapor edilmemiş heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K1a**) ve (**K1b**) başarıyla sentezlenmiş ve tam karakterize edilmiş oldu.

4.2.2. 2-Fenil-4/5-formilpiridin (**3a-b**) ve kompleksleri (**K1a-b**)’nin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi

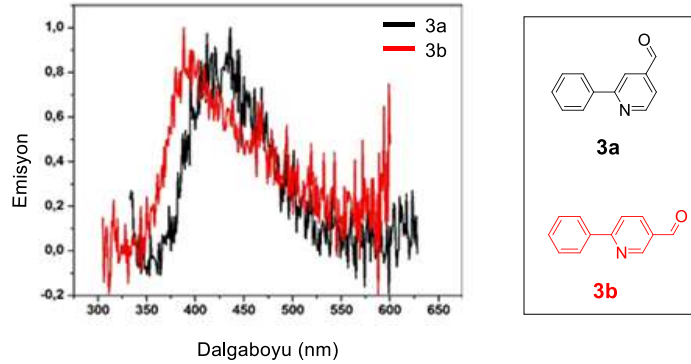
Tez kapsamında sentezlenen 2-fenil-4/5-formilpiridin (**3a**) ve (**3b**) ve kompleksleri (**K1a**) ve (**K1b**)’nin fotofiziksel özellikleri mor ötesi-görünür bölge ve emisyon spektrumları alınarak incelendi. Soğurma ve emisyon spektrumları Durham Üniversitesi’nde Prof. Dr. Andrew P. Monkman’ın laboratuvarında alındı.

Önce 2-fenil-4/5-formilpiridin (**3a**) ve (**3b**) ligandlarının mor ötesi-görünür bölge ve emisyon spektrumları toluen içerisinde alındı. Şekil 4.13'den de görüldüğü üzere ligand (**3a**)'nın 325 nm'de ligand (**3b**)'nin ise 305 nm'de ligand merkezli geçişlerden kaynaklı ($\pi-\pi^*$) soğurma bandı verdiği görülmektedir.



Şekil 4.13. Ligandlar (**3a**) ve (**3b**)'nin Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu

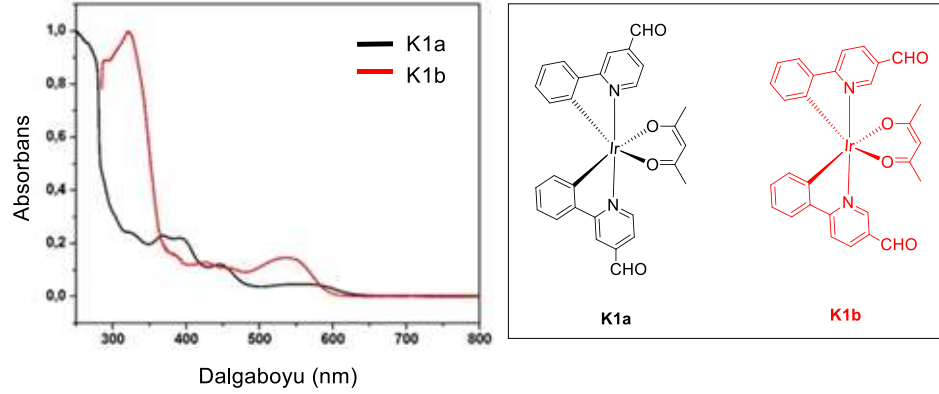
Şekil 4.14'den görüldüğü üzere ise ligand (**3a**)'nın 450 nm'de ligand (**3b**)'nin ise 425 nm'de mavi ışık yaydığı görülmektedir.



Şekil 4.14. Ligandlar (**3a**) ve (**3b**)'nin emisyon spektrumu

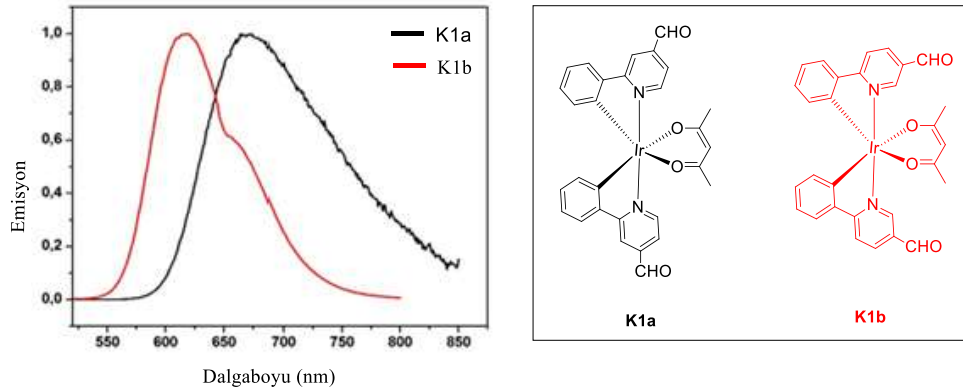
Ardından heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K1a**) ve (**K1b**)'nin Mor ötesi-Görünür bölge ve emisyon spektrumları da toluen içerisinde alındı. Şekil 4.15'den de görüldüğü gibi kompleksler iki farklı soğurma bandı vermektedir. Birincisi 400 nm'nin altında güçlü soğurma bandı, ikincisi ise 400 ve 600 nm arasında görülen zayıf soğurma bandıdır. 400 nm'nin altında görülen güçlü soğurma bandının ligand merkezli geçişlerden ($\pi-\pi^*$) kaynaklı soğurma olduğu görüldü. Her iki komplekste de, 400 ve 500 nm arasında singlet metal-ligant merkezli geçişler ve ligand merkezli geçişlere ait

soğurma bandı karışım halinde görüldü. (**K1a**) kompleksinde 575 nm’de (**K1b**) kompleksinde 545 nm’de triplet metal-ligant merkezli geçişler ve ligant merkezli geçişlere ait soğurma bandı karışım halinde görüldü.



Şekil 4.15. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K1a**) ve (**K1b**)’nin Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu

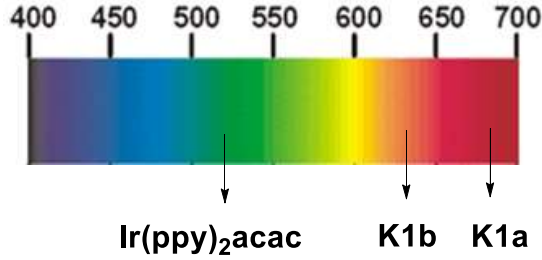
Emisyon spektumu (Şekil 4.16) incelendiğinde kompleks (**K1a**)’nın 675 nm’de (**K1b**)’nin ise 625 nm’de kırmızı ışık yaydığı görüldü.



Şekil 4.16. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K1a**) (λ_{exc} : 440 nm) ve (**K1b**)’nin (λ_{exc} : 355 nm) emisyon spektumu

Lamansky ark. (2001) tarafından 2-fenilpiridin ligandından sentezlenen heteroleptik Ir(ppy)₂acac kompleksinin 516 nm’de yeşil ışık yaydığı rapor edilmiştir. Şekil 4.17’den görüldüğü üzere (**K1a**)’nın emisyon dalga boyu Ir(ppy)₂acac’a göre 159 nm, (**K1b**)’nin emisyon dalga boyu ise 109 nm kırmızıya kaymıştır. Bu da bize elekton çekici formil

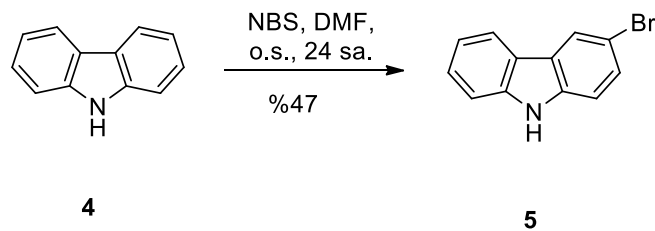
grubunun ve takıldığı yerdeki pozisyonunun emisyon dalga boyunu değiştirmedeki rolünü göstermiştir.



Şekil 4.17. Formil grubunun emisyon dalga boyu üzerine etkisi

4.2.3. 2-(9'-Hekzilkarbazol-3'-il)-4/5-formilpiridin (8a-b) ve kompleksleri (K2a-b)'nin sentezleri

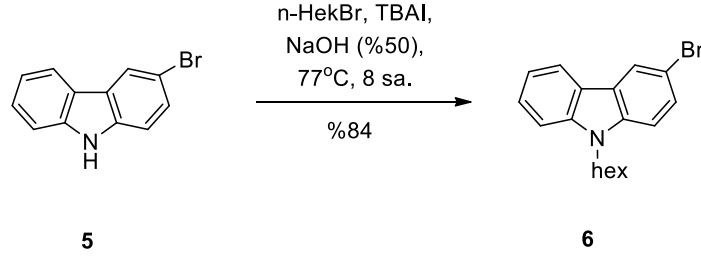
Tez kapsamındaki sentez çalışmalarına ikinci hedef molekül olan 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin ana ligandının piridin halkasının 5-pozisyonunda elektron çekici formil grubu bulunan ligand (**8b**)'nin sentezi ile başlandı. Ligand (**8b**) dört basamakta sentezlenmiştir. İlk adım karbazol (**4**)'ün mono bromlama reaksiyonudur. Bu reaksiyonda karbazol (**4**) Wu ve ark. (2016)'nın metodu takip edilerek dimetilformamit içerisinde N-bromsüksinimit ile etkileştirildi (Şekil 4.18). Reaksiyon sonucunda 3-bromkarbazol (**5**) karışım halinde elde edildi. Kloroform içerisinde iki kez kristallendirilerek düşük verimle (%47) saf olarak elde edildi. Erime noktası ile karakterize edildi. Erime noktası aralığının ve ¹H NMR spektrumunun (EK 2, Şekil 2.1) literatür (Smith ve ark. 2002) ile uyumlu olması (**5**)'in başarı ile sentezlendiğini gösterdi.



Şekil 4.18. 3-bromkarbazol (**5**)'in sentezi

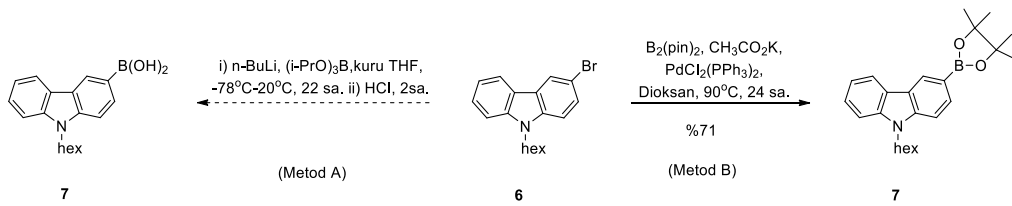
Ardından 3-bromkarbazol (**5**) Saikia ve ark. (2010)'un metodu takip edilerek, hekzil bromür, tetrabütilamonyum iyodür ve sodyum hidroksit içerisinde reaksiyona sokuldu

(Şekil 4.19). 9-Hekzil-3-bromkarbazol (**6**) flash kolon kromatografisi ile saflaştırılarak yüksek verimle (%84) elde edildi. Böylece (**6**) numaralı bileşik de başarı ile sentezlendi. ¹H NMR spektrumunun (EK 2, Şekil 2.2) literatür (Tavaslı ve ark. 2005) ile uyumlu olduğu görüldü.



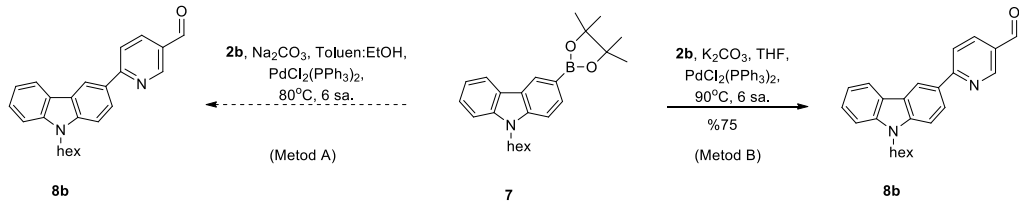
Şekil 4.19. 9-hekzil-3-bromkarbazol (**6**)'nın sentezi

(**6**)'nın başarılı bir şekilde sentezlenip 5 gram çoğaltılmasının ardından, Tavaslı ve ark. (2005)'in metodu takip edilerek (**7**) numaralı bileşiğin sentezine başlandı (Şekil 4.20, Metod A). Öncelikle THF kurutuldu ve sistem -78°C 'ye ayarlandı. THF içerisinde çözülen (**6**) numaralı bileşiğe damla damla *n*-bütililyum ilave edildi ve -78°C 'de 1 saat karıştırıldı. Sonra triizopropilborat ilave edildi ve 22 saat boyunca karıştırıldı. Reaksiyon sonrası izolasyon işlemleri yapıldı. Bu metod bir kaç kez denendi. Fakat ¹H NMR sonuçlarına göre ürün sentezlenemedi. Bunun üzerine (**7**) Liu ve ark. (2012)'nin metodu takip edilerek 9-hekzil-3-brom-karbazol (**6**), bis(pinakolato)diboron, potasyum asetat ve diklorobis(trifenilfosfin)paladyum(II) katalizörü dioksan içerisinde reaksiyona sokuldu (Şekil 4.20, Metod B). 9-Hekzilkarbazol-3-il-boronik asit pinokolat ester (**7**) flash kolon kromatografisi ile saflaştırılarak iyi verimle (%71) elde edildi. ¹H NMR spektrumunun (EK 2, Şekil 2.3) literatür (Arbaciauskiene ve ark. 2010, Koyyada ve ark. 2016, Wang ve ark. 2017) ile uyumlu olması (**7**)'nin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterdi.



Şekil 4.20. 9-hekzilkarbazol-3-il-boronik asit pinokolat ester (**7**)'nin sentezi

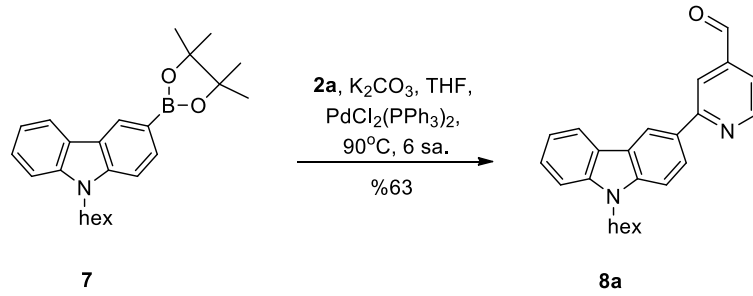
(7) nolu boronik ester bileşiği, Emmerich ve ark. (2013)'ün metodu adapte edilerek 2-brompiridin-5-karbaldehit (**2b**) ile sodyum karbonat ve diklorobis(trifenilfosfin) paladyum(II) katalizörü varlığında toluen:etanol içerisinde reaksiyona sokuldu (Şekil 4.21, Metod A). (**8b**) karışım olarak elde edildi. Karışım kolon kromatografisi, ince tabaka kromatografisi ve kristallendirme gibi saflaştırma metodlarıyla saflaştırılmadı. Bunun üzerine ligand (**8b**)'nin sentezi, Qian ve ark. (2015)'in metodu adapte edilerek 2-brompiridin-5-karbaldehit (**2b**) ile potasyum karbonat ve diklorobis(trifenilfosfin) paladyum(II) katalizörü varlığında THF içerisinde reaksiyona sokuldu (Şekil 4.21, Metod B). (**8b**) yine karışım olarak elde edildi. Kolon kromatografisi ve ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. Böylece ligand (**8b**) başarılı bir şekilde iyi verimle (%75) elde edilmiş oldu.



Şekil 4.21. Ligand (**8b**)'nin sentezi

Ligand (**8b**) ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, Elemental analiz, MS ve HRMS ile tam karakterize edildi. ^1H NMR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.6) karakteristik aldehit piki 10.1 ppm'de singlet olarak, aromatik bölgeye ait 10 adet proton piki 9.3-7.2 ppm aralığında ve azot atomuna bağlı metilen protonları 4.34 ppm'de görüldü. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.7) karakteristik karbonil karbonu 190.5 ppm'de, aromatik bölgeye ait 17 adet karbon piki 109-164 ppm aralığında ve heksil grubuna ait 6 adet karbon piki ise 43.3, 31.5, 28.9, 26.9, 22.5 ve 14.0 ppm'de görüldü. FT-IR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.14) karbonil titreşim frekansı 1696 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Elementel analiz cihazı ile alınan sonuçlarla hesaplanan sonuçlar karşılaştırıldığında azot atomu kabul edilebilir limiti (% 0.4) aştığı için ayrıca kütle spektrometrisi (EK 2, Şekil 2.17 ve 2.18) ile de analiz edildi. Kütle spektrometrisinde moleküler iyon $[\text{M}]^+$ görüldü. Bu iyonun HRMS ile analizinden elde edilen molekül formülü ile (**8b**)'nin molekül formülünün birbiriyle 1.2 ppm hata payı ile uyumlu olduğu görüldü. Doğada iridyum-191 izotopu %37 oranında, iridyum-193 izotopu ise %63 oranında bulunmaktadır. Bu oran kütle spektrometrisinde de gözlenmiştir.

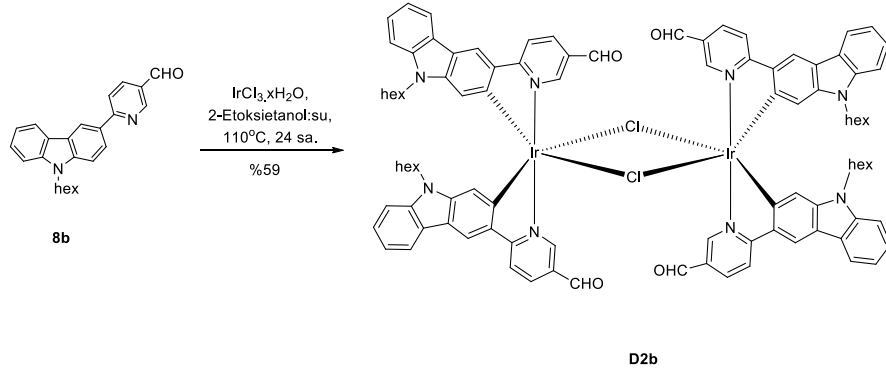
Ligand (**8b**)'nin başarılı bir şekilde sentezlenmesinin ardından, 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin ana ligandının piridin halkasının 4-pozisyonunda elektron çekici formil grubu bulunan ligand (**8a**) da metod B takip edilerek sentezlendi (Şekil 4.22). Reaksiyon sonucu ürün karışımı elde edildi. Karışım kolon kromatografisi ve ince tabaka kromatografisi ile saflaştırıldı. Böylece ligand (**8a**) da başarılı bir şekilde orta verimle (%63) elde edilmiş oldu.



Şekil 4.22. Ligand (**8a**)'nın sentezi

Ligand (**8a**) da 1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve Elemental analiz ile tam karakterize edildi. 1H NMR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.4) karakteristik aldehit piki 10.1 ppm'de singlet olarak, aromatik bölgeye ait 10 adet proton piki 9.0-7.2 ppm aralığında ve azot atomuna bağlı metilen protonları 4.33 ppm'de görüldü. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.5) karakteristik karbonil karbonu 192.0 ppm'de ve aromatik bölgeye ait 17 adet karbon piki 109-160 ppm aralığında ve hekzil grubuna ait 6 adet karbon piki ise 43.3, 31.6, 29.0, 27.0, 22.5 ve 14.0 ppm'de görüldü. FT-IR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.13) karbonil titreşim frekansı 1697 cm^{-1} de gözlemlendi. Elemental analiz cihazı ile alınan sonuçlarda, hesaplanan ile bulunan sonuçların kabul edilebilir limitler içerisinde olduğu görüldü.

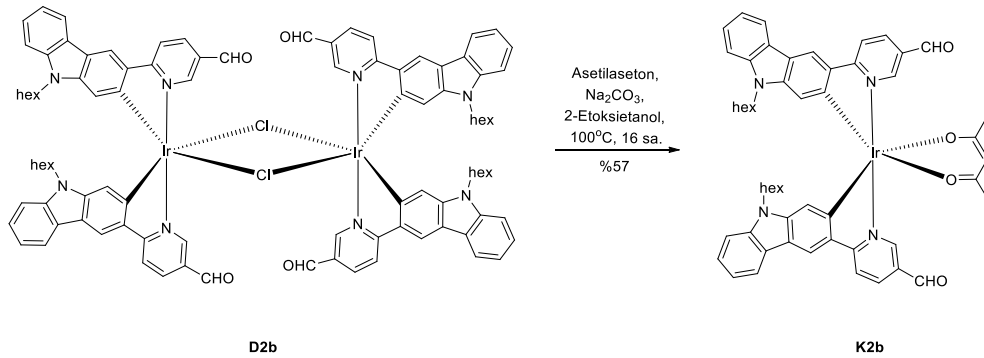
Ligand (**8a**) ve (**8b**)'nin başarılı bir şekilde sentezlenip tam karakterize edilmesinin ve çoğaltılmasının ardından komplekslerin sentezine geçildi. Ligand (**8b**) Sprouse ve ark. (1984) ve Nonoyama (1974)'ün metodu takip edilerek, iridyum(III) klorür ile 2-etoksietanol:su içerisinde reaksiyona sokularak diiridyum kompleksi (**D2b**)'ye dönüştürüldü (Şekil 4.23). Diiridyum kompleksi (**D2b**), yıkama ile saflaştırılarak orta verimle (%59) elde edildi.



Şekil 4.23. Diiridyum kompleksi (**D2b**)'nin sentezi

Diiridyum kompleksi (**D2b**) ^1H NMR ile karakterize edildi. (**D2b**)'nin ^1H NMR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.9) karakteristik aldehit piki 9.86 ppm'de singlet olarak ve aromatik bölgeye ait 9 adet proton piki 9.6-5.8 ppm aralığında gözlemlendi.

Ardından diiridyum kompleksi (**D2b**) Lamansky ve ark. (2001)'in metodu takip edilerek asetilaseton ile bazik ortamda 2-etoksietanol içerisinde (**K2b**)'ye dönüştürüldü (Şekil 4.24). Ürün kristallendirme ile saflaştırılarak orta verimle (%57) elde edildi.

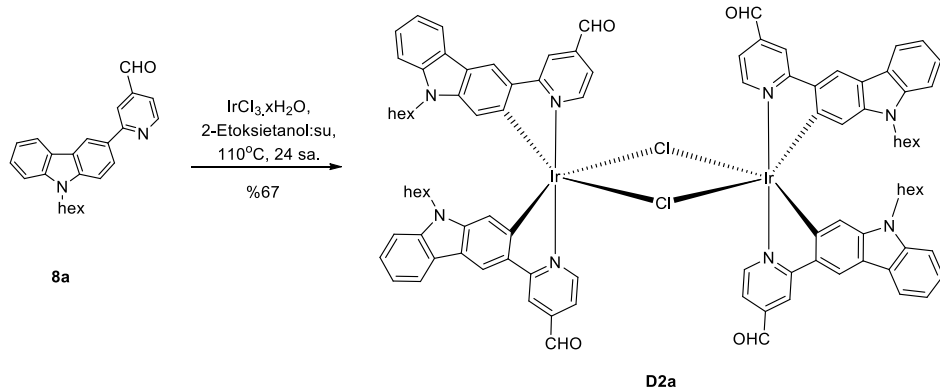


Şekil 4.24. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K2b**)'nin sentezi

(**K2b**) ^1H , ^{13}C NMR, FT-IR, MS ve HRMS ile tam karakterize edildi. ^1H NMR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.11) karakteristik aldehit piki 9.9 ppm'de singlet olarak, aromatik bölgeye ait 9 adet proton piki 6.0-9.0 ppm aralığında ve azot atomuna bağlı metilen protonları 3.8 ppm'de görüldü. Yardımcı ligand asetilasetona ait metin protonu 5.4 ppm'de, metil protonları ise 1.9 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.12) ana liganda ait karakteristik karbonil karbonu 188.1 ppm'de, aromatik bölgeye ait 17 adet karbon piki 108-175 ppm aralığında ve heksil

grubuna ait 6 adet karbon piki 42.7, 31.4, 29.0, 27.0, 22.5 ve 14.0 ppm’de görüldü. Yardımcı liganda ait karbonil karbonu 185.3 ppm’de, metin karbonu 101.2 ppm’de ve metil karbonları da 28.4 ppm’de gözlemlendi. FT-IR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.16) ise karbonil titreşim frekansı 1697 cm^{-1} ’de gözlemlendi. (**K2b**) kütle spektrometrisi (EK 2, Şekil 2.20 ve 2.21) ile de karakterize edilerek, moleküler iyon $[M]^+$ görüldü. Bu iyonun HRMS ile analizinden elde edilen molekül formülü ile (**K2b**)’nin molekül formülünün birbiriyle 5.4 ppm hata payı ile uyumlu olduğu görüldü. Doğada iridyum-191 izotopu %37 oranında, iridyum-193 izotopu ise %63 oranında bulunmaktadır. Bu oran kütle spektrometrisinde de gözlenmiştir.

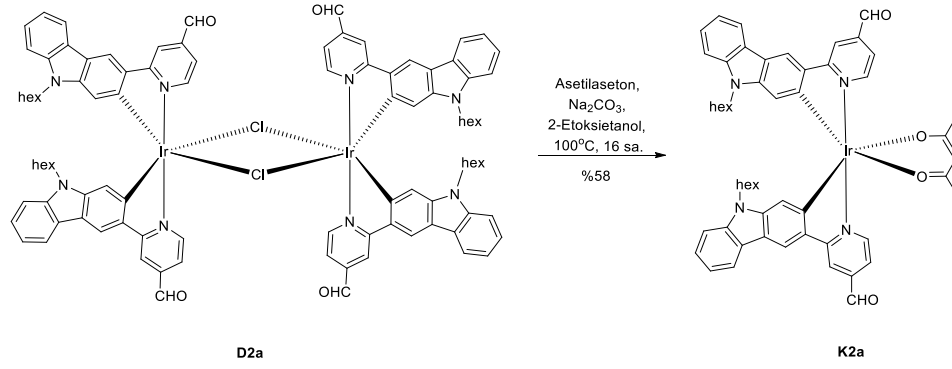
Ligand (**8a**) Sprouse ve ark. (1984) ve Nonoyama (1974)’ün metodu takip edilerek, iridyum(III) klorür ile 2-etoksietanol:su içerisinde reaksiyona sokularak diiridyum kompleksi (**D2a**)’ya dönüştürüldü (Şekil 4.25). Diiridyum kompleksi (**D2a**), yıkama ile saflaştırılarak orta verimle (%67) elde edildi.



Şekil 4.25. Diiridyum kompleksi (**D2a**)’nın sentezi

Diiridyum kompleksi (**D2a**) ^1H NMR ile karakterize edildi. (**D2a**)’nın ^1H NMR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.8) karakteristik aldehit piki 10.38 ppm’de singlet olarak, aromatik bölgeye ait 9 adet proton piki 9.7-5.7 ppm aralığında ve azot atomuna bağlı metilen protonları ise 3.77-3.64 ppm aralığında gözlemlendi.

Son olarak diiridyum kompleksi (**D2a**), Lamansky ve ark. (2001)’in metodu takip edilerek asetilaseton ile bazik ortamda 2-etoksietanol içerisinde (**K2a**)’ya dönüştürüldü (Şekil 4.26). (**K2a**)’nın polar/apolar çözücüler içinde çözünürlüğü çok az olduğundan yıkama ile saflaştırıldı. (**K2a**) orta verimle (%58) elde edildi.



Şekil 4.26. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K2a**)’nın sentezi

(**K2a**) ^1H , FT-IR ve MS ile karakterize edildi. ^1H NMR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.10) karakteristik aldehit piki 10.28 ppm’de singlet olarak, aromatik bölgeye ait 9 adet proton piki 6.0-8.9 ppm aralığında ve azot atomuna bağlı metilen protonları 3.82 ppm’de görüldü. Yardımcı ligand asetilasetona ait metin protonu 5.3 ppm’de ve metil protonları ise 1.85 ppm’de singlet olarak gözlemlendi. FT-IR spektrumunda (EK 2, Şekil 2.15) karbonil titreşim frekansı 1697 cm^{-1} ’de gözlemlendi. Kütle spektrometrisi (EK 2, Şekil 2.19) ile de karakterize edilerek, moleküler iyon $[\text{M}]^+$ görüldü. Doğada iridyum-191 izotopu %37 oranında, iridyum-193 izotopu ise %63 oranında bulunmaktadır. Bu oran kütle spektrometrisinde de gözlenmiştir.

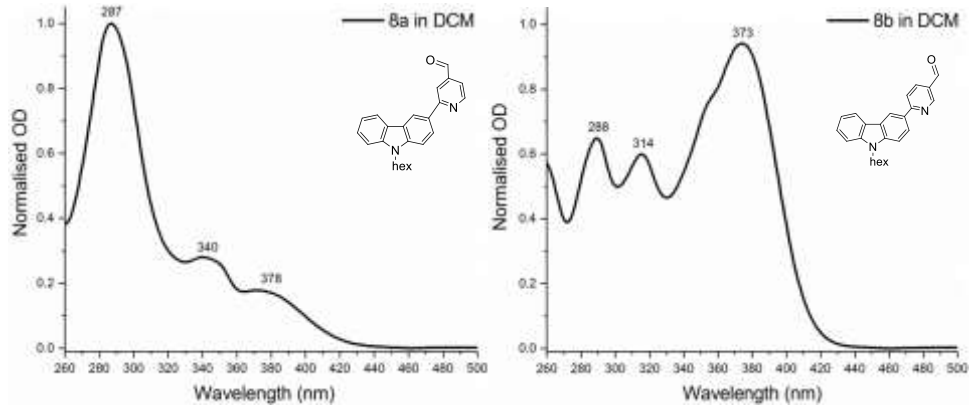
Böylece daha önce hiçbir yerde rapor edilmemiş ligand (**8a**) ve (**8b**) ile bu ligandların heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K2a**) ve (**K2b**) başarıyla sentezlenmiş ve tam karakterize edilmiş oldu.

4.2.4. 2-(9’-Hekzilkarbazol-3’-il)-4/5-formilpiridin (**8a-b**) ve kompleksleri (**K2a-b**)’nin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi

Tez kapsamında sentezlenen 2-(9’-hekzilkarbazol-3’-il)-4/5-formilpiridin (**8a**) ve (**8b**) ve kompleksleri (**K2a**) ve (**K2b**)’nin fotofiziksel özellikleri mor ötesi-görünür bölge ve emisyon spektrumları alınarak incelendi. Soğurma ve emisyon spektrumları ve kuantum verimleri Glasgow Üniversitesi’nde Prof. Dr. Peter Skabara’nın laboratuvarında alındı.

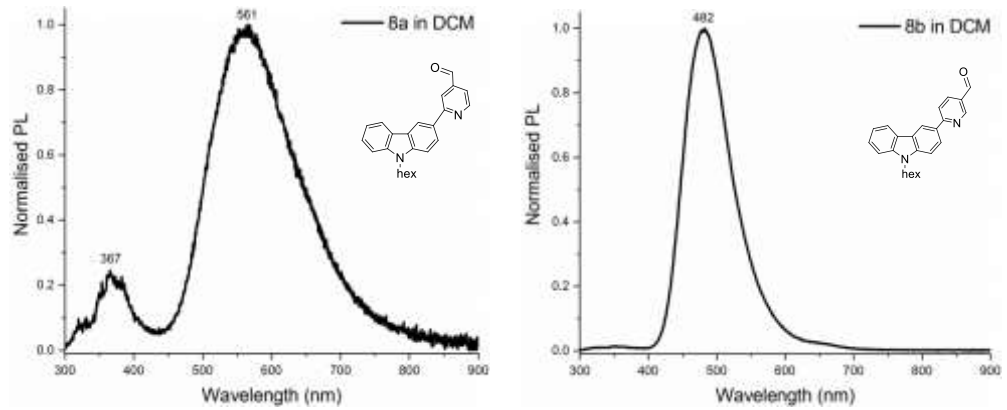
Öncelikle ligandlar (**8a**) ve (**8b**)’nin mor ötesi-görünür bölge ve emisyon spektrumları diklormetan içerisinde alındı. İlk olarak Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.27) ligand (**8a**) ve (**8b**)’nin üç farklı soğurma bandı verdiği

görüldü. Ligand (**8a**)'nın 287, 340 ve 378 nm'de, ligand (**8b**)'nin ise 288, 314 ve 373 nm'de sırasıyla $\pi-\pi^*$, $n-\pi^*$ ve molekül içi yük aktarım geçişleri verdiği görülmektedir.



Şekil 4.27. Ligandlar (**8a**) ve (**8b**)'nin Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu

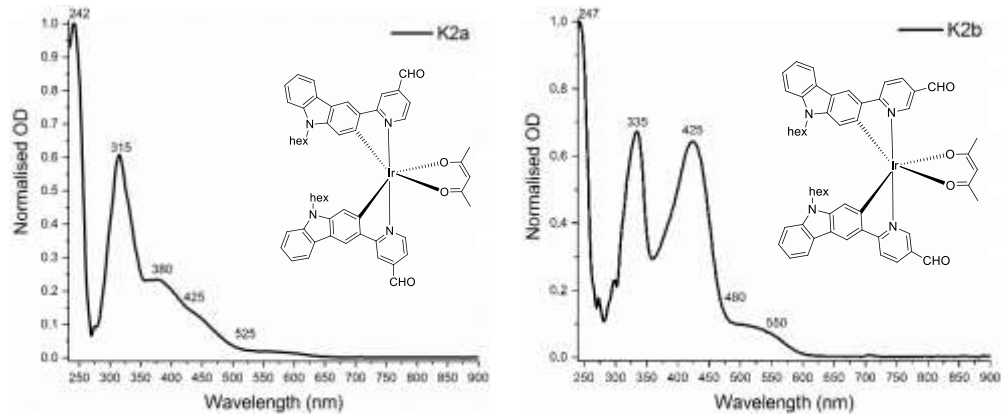
Emisyon spektrumu (Şekil 4.28) incelendiğinde ise ligand (**8a**)'nın 562 nm'de yeşil, (**8b**)'nin ise 482 nm'de mavi renkte ışık yaydığı görüldü.



Şekil 4.28. Ligandlar (**8a**) (λ_{exc} : 287 nm) ve (**8b**) (λ_{exc} : 288 nm)'nin emisyon spektrumu

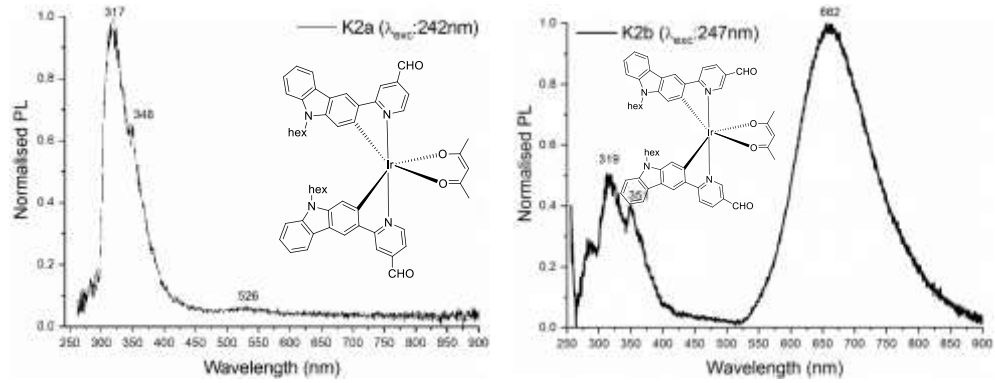
Ardından heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K2a**) ve (**K2b**)'nin Mor ötesi-Görünür bölge ve emisyon spektrumları da diklormetan içerisinde alındı. İlk olarak Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.29) kompleks (**K2a**)'nın beş, (**K2b**)'nin dört farklı soğurma bandı verdiği görüldü. (**K2a**) 525 nm'nin altında, (**K2b**) ise 475 nm'nin altında yüksek enerjili soğurma bantları vermiştir. Bu soğurma bantlarının singlet ligant merkezli ve singlet molekül içi yük aktarım merkezli geçişlerden kaynaklandığı görülmektedir. (**K2a**)'nın 575 nm'de (**K2b**)'nin ise 525

nm’de verdiği düşük enerjili soğurma bantlarının singlet ve triplet metal ligant merkezli geçişler ve triplet ligant merkezli geçişlerin karışımından kaynaklandığı görülmektedir.



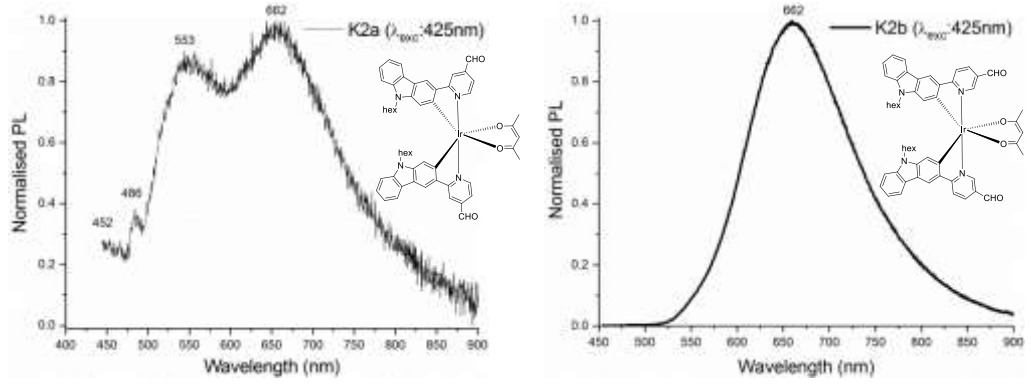
Şekil 4.29. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K2a**) ve (**K2b**)’nin Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu

Yüksek enerjili dalga boyundan uyarılan (**K2a**) ve (**K2b**)’nin emisyon spektrumu (Şekil 4.30) incelendiğinde (**K2a**)’nın sadece 317 nm’de ligant merkezli, (**K2b**)’nin ise hem 319 nm’de ligant merkezli hem de 662 nm’de triplet metal ligant merkezli emisyon bandı verdiği görüldü.



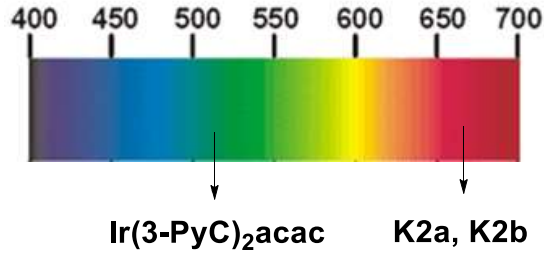
Şekil 4.30. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K2a**) (λ_{exc} : 242 nm) ve (**K2b**)’nin (λ_{exc} : 247 nm) emisyon spektrumu

Düşük enerjili dalga boyundan uyarıldığında ise (**K2a**)’nın 662 nm’de, (**K2b**)’nin 661 nm’de sadece metal ligant merkezli geçişten kaynaklanan kırmızı renkte ışık yaydığı görüldü (Şekil 4.31).



Şekil 4.31. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K2a**) ve (**K2b**)'nin (λ_{exc} : 425 nm) emisyon spektrumu

Zhang ark. (2006) tarafından 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)piridin ligandından sentezlenen heteroleptik Ir(3-PyC)₂acac kompleksinin 511 nm'de yeşil ışık yaydığı rapor edilmiştir. Şekil 4.32'den görüldüğü üzere (**K2a**)'nın emisyon dalga boyu Ir(3-PyC)₂acac'a göre 151 nm, (**K2b**)'nin emisyon dalga boyu ise 150 nm kırmızıya kaymıştır. Bu da bize elektron çekici formil grubunun ve takıldığı yerdeki pozisyonunun emisyon dalga boyunu değiştirmedeki rolünü göstermiştir.

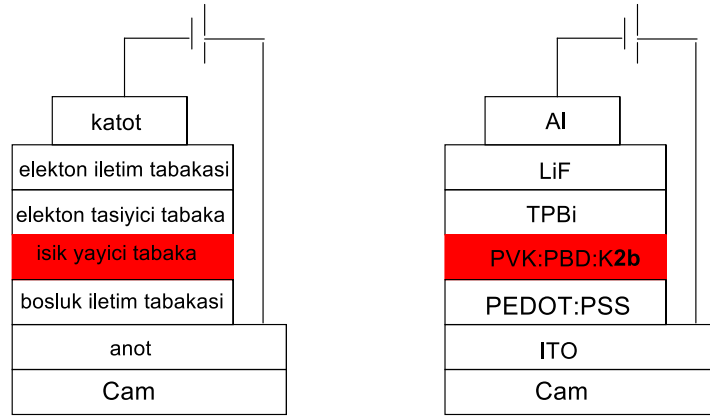


Şekil 4.32. Formil grubunun emisyon dalga boyu üzerine etkisi

(**K2a**) ve (**K2b**)'nin kuantum verimi degaz edilmiş toluen içerisinde Ir(ppy)₃ (ϕ_{PL} : %40, λ_{exc} : 450 nm) referansı (Tsuboyama ve ark. 2003) kullanılarak alındı. (**K2a**)'nın kuantum verimi % 2.9, (**K2b**)'nin ise % 64.5 olarak ölçüldü. Bu sonuçlardan görüldüğü üzere (**K2a**)'nın oldukça düşük (**K2b**)'nin ise orta verimle ışık yaydığı görüldü.

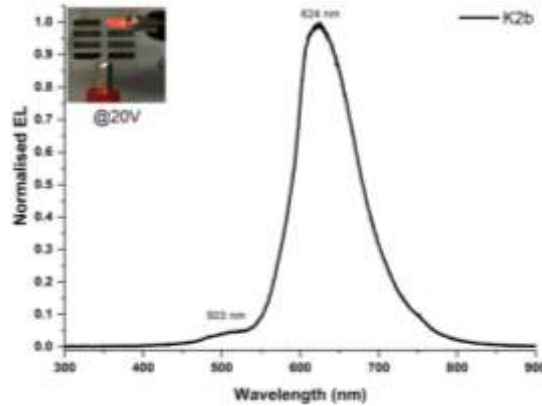
4.2.5. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K2a-b)'nin elektrolüminesans özelliklerinin incelenmesi

Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2b)'nin elektrolüminesans özellikleri Glasgow Üniversitesi'nde Prof. Dr. Peter Skabara'nın laboratuvarında OLED cihazlarına dönüştürülerek incelendi. Bunun için Şekil 4.33'deki konfigürasyon (ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:K2b/TPBi/LiF/Al) kullanılarak OLED cihazı yapıldı. Bu yapıda heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2b) ışık yayıcı tabakada katkı maddesi olarak kullanıldı.



Şekil 4.33. OLED cihaz yapısı

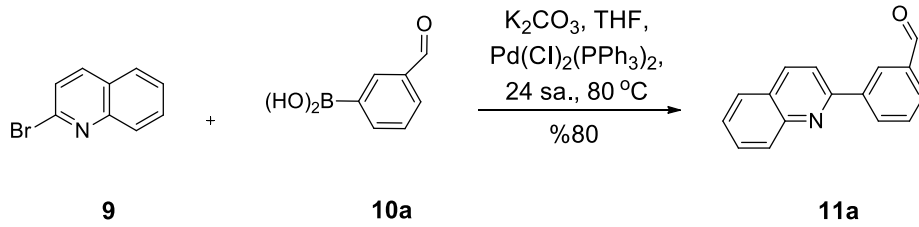
(K2b) ile katkılanan OLED cihazının 624 nm'de kırmızı ışık yaydığı görüldü (Şekil 4.34). (K2b)'nin emisyonunun çözelti içerisindeki emisyonu göre 37 nm maviye (hipsokromik) kaydığı görüldü.



Şekil 4.34. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2b)'nin elektrolüminesans spektrumu

4.2.6. 2-(3'/4'-Formilfenil)kinolin (11a-b) ve kompleksleri (K3a-b)'nin sentezleri

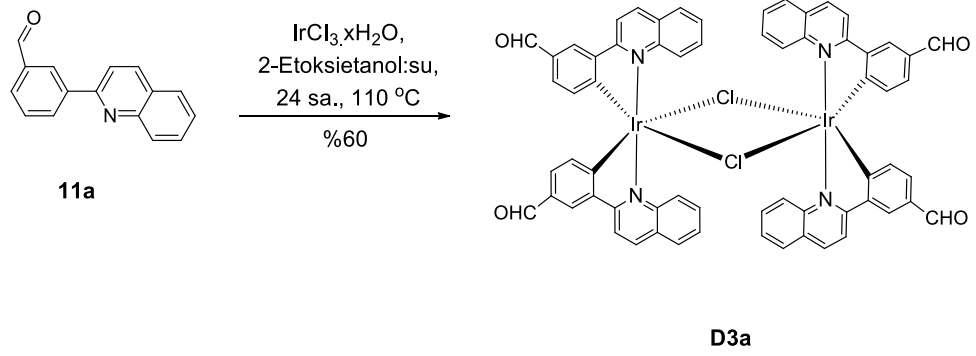
Tez kapsamında sonuncu hedef molekül olan 2-fenilkinolin ana ligandının fenil halkasının 4-pozisyonunda elektron çekici formil grubu bulunan ligand (**11a**)'nın sentezi ile başlandı. Ligand (**11a**) Şekil 4.35'de görüldüğü gibi Qian ve ark. (2015)'in metodu adapte edilerek 3-formilfenilboronik asit (**10a**) ile 2-bromkinolin (**9**)'un inert ortamda Suzuki kenetleme reaksiyonundan elde edildi. Ürün karışımı kolon kromatografisi ile saflaştırılarak ligand (**11a**) yüksek verimle (%80) saf olarak elde edildi ve çoğaltıldı.



Şekil 4.35. Ligand (**11a**)'nın sentezi

Ligand (**11a**) 1H NMR ile karakterize edildi. Ligand (**11a**)'nın 1H NMR spektrumunda (EK 3, Şekil 3.1) karakteristik aldehit piki 10.2 ppm'de singlet olarak ve aromatik bölgeye ait 10 adet proton piki 7.5-8.7 ppm aralığında gözlemlendi. FT-IR spektrumunda (EK 3, Şekil 3.9) ise karbonil titreşim frekansı 1689 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

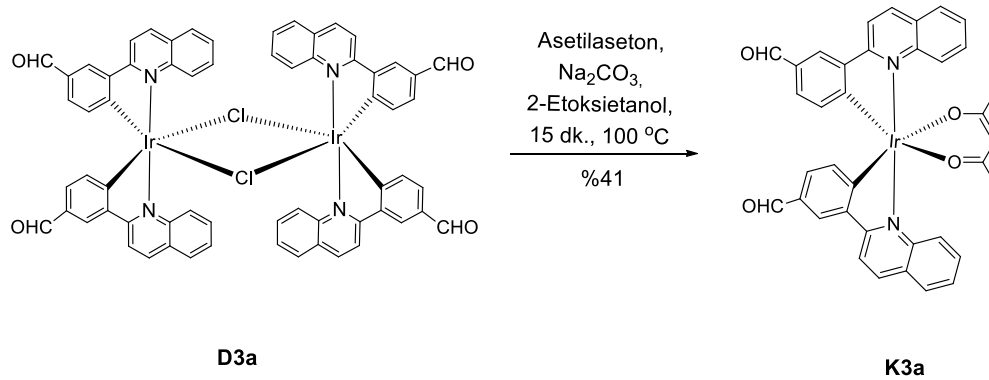
Ligand (**11a**)'nın başarı ile sentezlenip çoğaltılmasının ardından ikinci adım olan diiridyum kompleksine dönüştürülme çalışmasına geçildi. Ligand (**11a**) Şekil 4.36'da görüldüğü gibi Sprouse ve ark. (1984) ve Nonoyama (1974)'ün metodu takip edilerek iridyum(III) klorür ile 2-etoksietanol:su içerisinde reaksiyona sokularak diiridyum kompleksi (**D3a**)'ya dönüştürüldü. Ham ürün önce diklormetan ile ekstrakte edildi ardından hekzan ile çöktürülerek saflaştırıldı ve çoğaltıldı. Ürün (**D3a**) orta verimle (%60) elde edildi.



Şekil 4.36. Diiridyum kompleksi (**D3a**)'nın sentezi

Diiridyum kompleksi (**D3a**) ^1H NMR spektrumu ile karakterize edildi. (**D3a**)'nın ^1H NMR spektrumunda (EK 3, Şekil 3.3) karakteristik aldehit piki 9.75 ppm'de singlet olarak ve aromatik bölgeye ait 9 adet proton piki 5.9-8.4 ppm aralığında gözlemlendi.

Diiridyum kompleksi (**D3a**)'nın da başarılı bir şekilde sentezlenip çoğaltılmasının üzerine son adım olan heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K3a**)'ya dönüştürülme çalışmasına geçildi. Diiridyum kompleksi (**D3a**) Şekil 4.37'de görüldüğü gibi Lamansky ve ark. (2001)'in metodu takip edilerek asetilaseton ile bazik ortamda 2-etoksietanol içerisinde heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K3a**)'ya dönüştürüldü. Ürün karışımı preparatif ince tabaka kromatografisi ve kristallendirme ile saflaştırıldı ve kompleks (**K3a**) düşük verimle (%41) elde edildi.

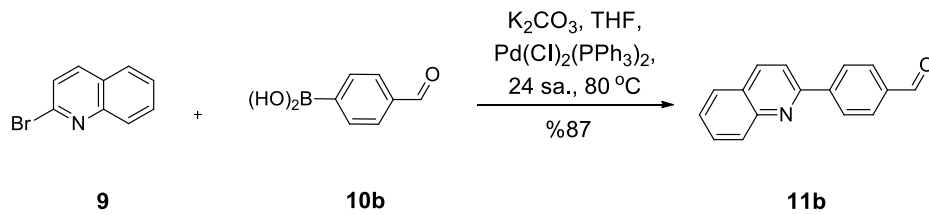


Şekil 4.37. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K3a**)'nın sentezi

(**K3a**) ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, HRMS ve kütle spektrometresi ile tam karakterize edildi. ^1H NMR spektrumunda (EK 3, Şekil 3.5) karakteristik aldehit piki 9.9 ppm'de singlet olarak, aromatik bölgeye ait 9 adet proton piki 6.7-8.4 ppm aralığında ve

yardımcı ligand asetilasetona ait metin protonu 4.7 ppm’de singlet olarak, metil protonları ise 1.5 ppm’de singlet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 3, Şekil 3.6) ise ana liganda ait karakteristik karbonil karbonu 188.0 ppm’de ve aromatik bölgeye ait 15 adet karbon piki 116-169 ppm aralığında görüldü. Yardımcı liganda ait karbonil karbonu 185.8 ppm’de, metin karbonu 100 ppm’de ve metil karbonları ise 28.1 ppm’de görüldü. FT-IR spektrumunda (EK 3, Şekil 3.11) da karbonil titreşim frekansı 1676 cm^{-1} ’de gözlemlendi. (**K3a**) kütle spektrometrisi (EK 3, Şekil 3.13) ile de karakterize edilerek, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ iyonu görüldü. Bu iyonun HRMS ile analizinden elde edilen molekül formülü ile (**K3a**)’nın molekül formülünün birbiriyle 4.3 ppm hata payı ile uyumlu olduğu görüldü. Doğada iridyum-191 izotopu %37 oranında, iridyum-193 izotopu ise %63 oranında bulunmaktadır. Bu oran kütle spektrometrisinde de gözlenmiştir.

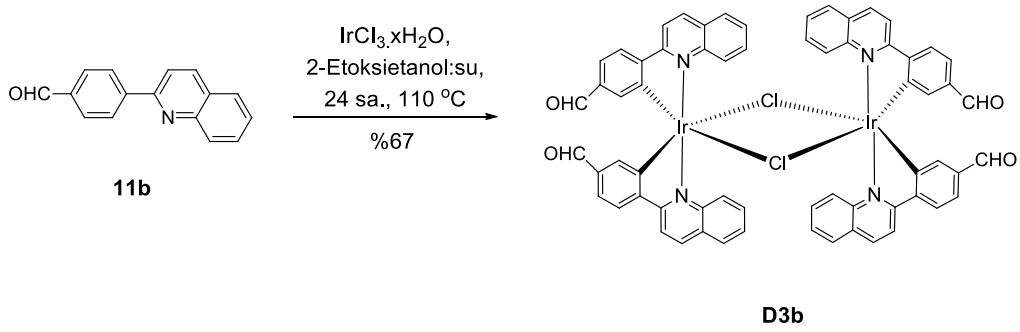
Kompleks (**K3a**)’nın başarılı bir şekilde sentezlenip tam karakterizasyonu yapıldıktan sonra 2-fenilkinolin ana ligandının fenil halkasının 5-pozisyonunda elektron çekici formil grubu bulunan ligand (**11b**)’nin sentezine geçildi. Ligand (**11b**) Şekil 4.38’de görüldüğü gibi Qian ve ark. (2015)’in metodu adapte edilerek 4-formilfenilboronik asit (**10b**) ile 2-bromkinolin (**9**)’un inert ortamda Suzuki kenetleme reaksiyonundan elde edildi. Ürün karışımı preparatif ince tabaka kromatografisi ile saflaştırılarak ligand (**11b**) yüksek verimle (%87) saf olarak elde edildi ve çoğaltıldı.



Şekil 4.38. Ligand (**11b**)’nin sentezi

Ligand (**11b**) ^1H NMR ile karakterize edildi. Ligand (**11b**)’nin ^1H NMR spektrumunda (EK 3, Şekil 3.2) karakteristik aldehit piki 10.1 ppm’de singlet olarak ve aromatik bölgeye ait 10 adet proton piki 7.5-8.4 ppm aralığında gözlemlendi. FT-IR spektrumunda (EK 3, Şekil 3.10) ise karbonil titreşim frekansı 1682 cm^{-1} ’de gözlemlendi.

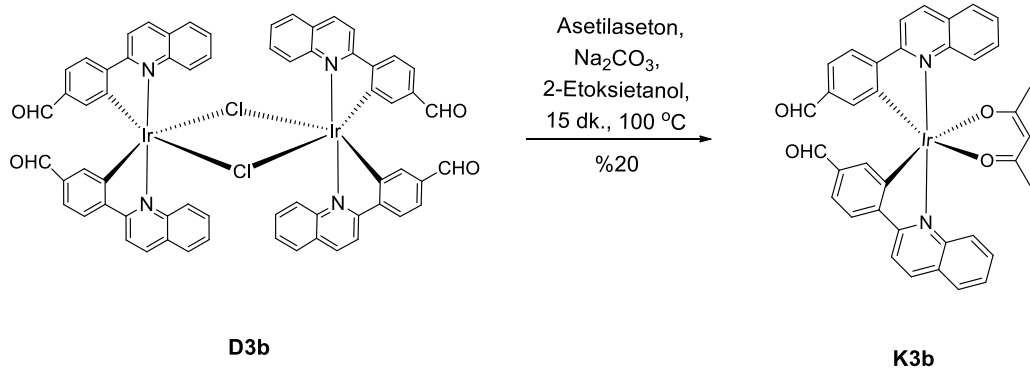
Ligand (**11b**)'nin başarı ile sentezlenip çoğaltılmasının ardından ikinci adım olan diiridyum kompleksine dönüştürülme çalışmasına geçildi. Ligand (**11b**) Şekil 4.39'da görüldüğü gibi Sprouse ve ark. (1984) ve Nonoyama (1974)'ün metodu takip edilerek iridyum(III) klorür ile 2-etoksietanol:su içerisinde reaksiyona sokularak diiridyum kompleksi (**D3b**)'ye dönüştürüldü. Çöken ürün önce etanol ardından aseton ile yıkanarak saflaştırıldı ve çoğaltıldı. Diiridyum kompleksi (**D3b**) orta verimle (%67) elde edildi.



Şekil 4.39. Diiridyum kompleksi (**D3b**)'nin sentezi

Diiridyum kompleksi (**D3b**) ^1H NMR spektrumu ile karakterize edildi. (**D3b**)'nin ^1H NMR spektrumunda (EK 3, Şekil 3.4) karakteristik aldehit piki 9.5 ppm'de singlet olarak ve aromatik bölgeye ait 9 adet proton piki ise 6.6-9.4 ppm aralığında gözlemlendi.

Diiridyum kompleksi (**D3b**)'nin de başarılı bir şekilde sentezlenip çoğaltılmasının üzerine son adım olan heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K3b**)'ye dönüştürülme çalışmasına geçildi. Diiridyum kompleksi (**D3b**) Şekil 4.40'da görüldüğü gibi Lamansky ve ark. (2001)'in metodu takip edilerek asetilaseton ile bazik ortamda 2-etoksietanol içerisinde heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K3b**)'ye dönüştürüldü. Ürün karışımı preparatif ince tabaka kromatografisi ve kristallendirme ile saflaştırıldı ve çoğaltıldı. Kompleks (**K3b**) düşük verimle (%20) elde edildi.



Şekil 4.40. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K3b**)'nin sentezi

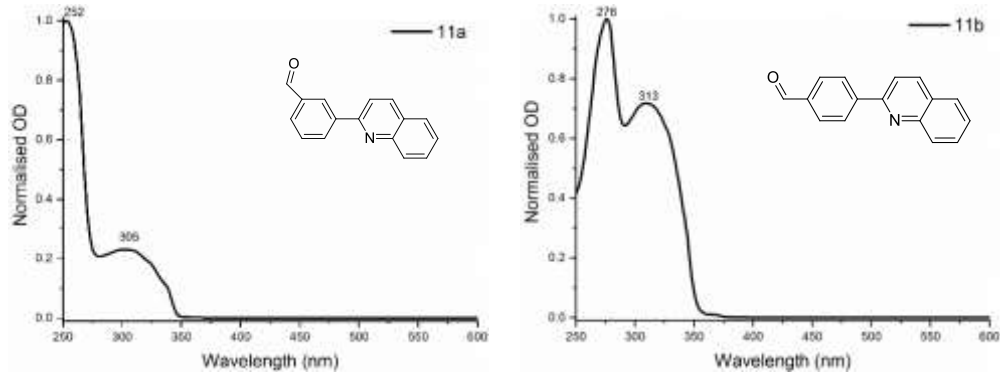
(**K3b**) ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, HRMS ve kütle spektrometrisi ile tam karakterize edildi. ^1H NMR spektrumunda (EK 3, Şekil 3.7) karakteristik aldehit piki 9.5 ppm'de singlet olarak, aromatik bölgeye ait 9 adet proton piki 6.9-8.4 ppm aralığında ve yardımcı ligand asetilasetona ait metin protonu 4.6 ppm'de singlet olarak, metil protonları ise 1.5 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. ^{13}C NMR spektrumunda (EK 3, Şekil 3.8) ise ana liganda ait karakteristik karbonil karbonu 193.3 ppm'de ve aromatik bölgeye ait 15 adet karbon piki 117-170 ppm aralığında görüldü. Yardımcı liganda ait karbonil karbonu 185.7 ppm'de, metin karbonu 100.1 ppm'de ve metil karbonları ise 28.1 ppm'de görüldü. FT-IR spektrumunda (EK 3, Şekil 3.12) ise karbonil titreşim frekansı 1689 cm^{-1} 'de gözlemlendi. (**K3b**) kütle spektrometrisi (EK 3, Şekil 3.14) ile de karakterize edilerek, $[\text{M}+\text{Na}]^+$ iyonu görüldü. Bu iyonun HRMS ile analizinden elde edilen molekül formülü ile (**K3b**)'nin molekül formülünün birbiriyle 2.3 ppm hata payı ile uyumlu olduğu görüldü. Doğada iridyum-191 izotopu %37 oranında, iridyum-193 izotopu ise %63 oranında bulunmaktadır. Bu oran kütle spektrometrisinde de gözlenmiştir.

Böylece ligandlar (**11a**) ve (**11b**) ile bu ligandların daha önce hiçbir yerde rapor edilmemiş heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K3a**) ve (**K3b**) başarıyla sentezlenmiş ve tam karakterize edilmiş oldu.

4.2.7. 2-(3'/4'-Formilfenil)kinolin (11a-b) ve kompleksleri (K3a-b)'nin fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi

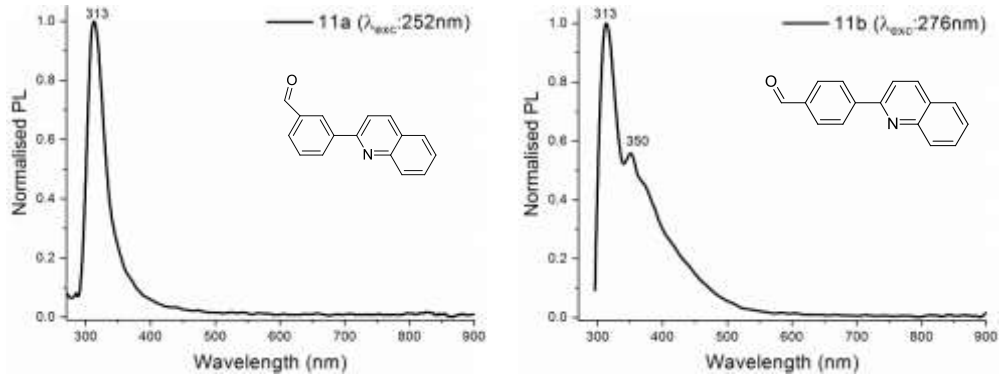
Tez kapsamında sentezlenen 2-(3'/4'-Formilfenil)kinolin (11a) ve (11b) ve kompleksleri (K3a) ve (K3b)'nin fotofiziksel özellikleri mor ötesi-görünür bölge ve emisyon spektrumları alınarak incelendi. Soğurma ve emisyon spektrumları ve kuantum verimleri Glasgow Üniversitesi'nde Prof. Dr. Peter Skabara'nın laboratuvarında alındı.

Öncelikle ligandlar (11a) ve (11b)'nin mor ötesi-görünür bölge ve emisyon spektrumları diklormetan içerisinde alındı. İlk olarak Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.41) ligand (11a)'nın 252 ve 305 nm'de ligand (11b)'nin ise 276 ve 313 nm'de ligand merkezli geçişlerden kaynaklı ($\pi-\pi^*$) soğurma bandı verdiği görülmektedir.



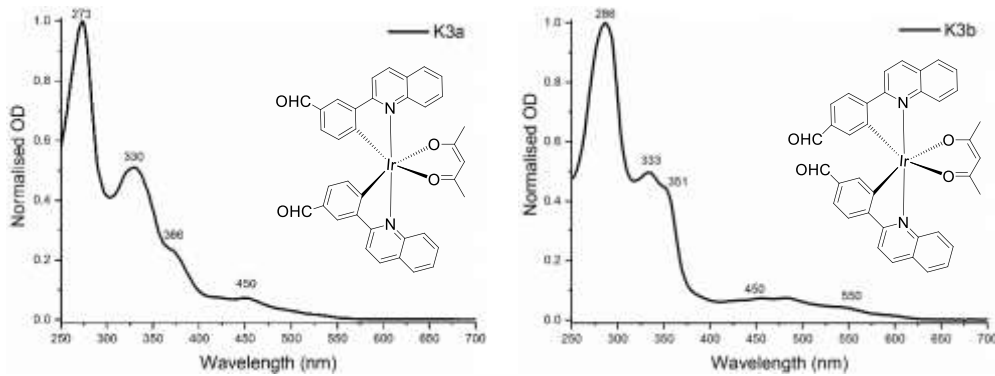
Şekil 4.41. Ligandlar (11a) ve (11b)'nin Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu

Emisyon spektrumu (Şekil 4.42) incelendiğinde ligand (11a)'nın 313 nm'de ligand (11b)'nin ise 313 ve 350 (sh) nm'de mavi ışık yaydığı görüldü.



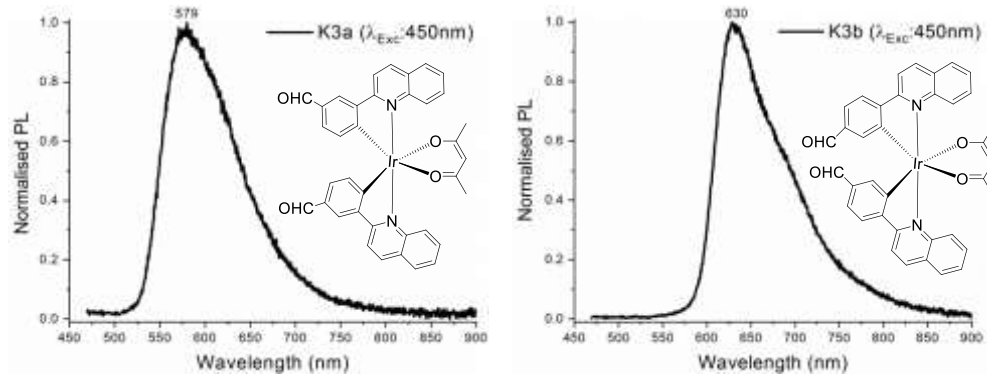
Şekil 4.42. Ligandlar (**11a**) (λ_{exc} : 252 nm) ve (**11b**)'nin (λ_{exc} : 276 nm) emisyon spektrumu

Ardından heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K3a**) ve (**K3b**)'nin Mor ötesi-Görünür bölge ve emisyon spektrumları diklormetan içerisinde alındı. İlk olarak Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.43) kompleks (**K3a**) ve (**K3b**)'nin iki farklı soğurma bandı verdiği görülmektedir. Birincisi 400 nm'nin altında güçlü soğurma bandı, ikincisi ise 400 nm'nin üstünde görülen zayıf soğurma bandıdır. 400 nm'nin altında görülen güçlü soğurma bandının ligand merkezli geçişlerden ($\pi-\pi^*$) ve singlet metal ligand merkezli geçişlerden kaynaklı soğurma olduğu görüldü. 400 nm'nin üstünde ise triplet ligand merkezli ve triplet metal-ligand merkezli geçişlere ait soğurma bandı olduğu görüldü.



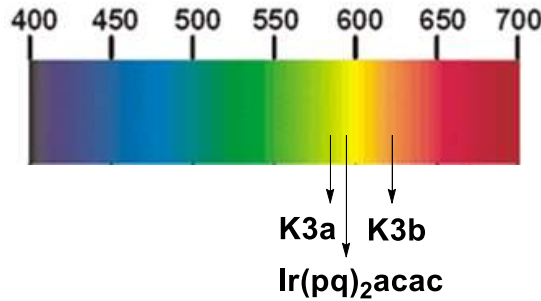
Şekil 4.43. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K3a**) ve (**K3b**)'nin Mor ötesi-Görünür bölge soğurma spektrumu

Emisyon spektrumu (Şekil 4.44) incelendiğinde (**K3a**)'nın 579 nm'de sarımsı-yeşil, (**K3b**)'nin ise 630 nm'de kırmızı ışık yaydığı görüldü.



Şekil 4.44. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K3a**) ve (**K3b**)'nin (λ_{exc} : 450 nm) emisyon spektrumu

Kim ark. (2006) tarafından 2-fenilkinolin ligandından sentezlenen heteroleptik Ir(pq)₂acac kompleksinin 589 nm'de turuncu ışık yaydığı rapor edilmiştir. Şekil 4.45'den görüldüğü üzere (**K3a**)'nın emisyon dalga boyu Ir(pq)₂acac'a göre 10 nm maviye, (**K3b**)'nin emisyon dalga boyu ise 41 nm kırmızıya kaymıştır. Bu da bize elekton çekici formil grubunun ve takıldığı yerdeki pozisyonunun emisyon dalga boyunu değiştirmedeki rolünü göstermiştir.

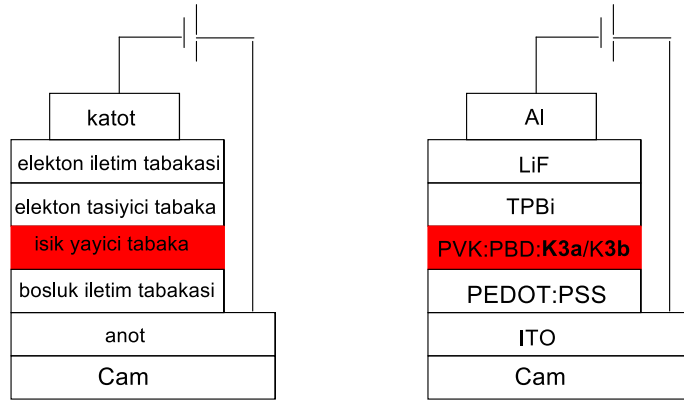


Şekil 4.45. Formil grubunun emisyon dalga boyu üzerine etkisi

(**K3a**) ve (**K3b**)'nin kuantum verimi degaz edilmiş toluen içerisinde Ir(ppy)₃ (ϕ_{PL} : %40, λ_{exc} : 450 nm) referansı (Tsuboyama ve ark. 2003) kullanılarak alındı. (**K3a**)'nın kuantum verimi % 99.3, (**K3b**)'nin ise % 79.3 olarak ölçüldü. Bu sonuçtan görüldüğü üzere (**K3a**)'nın oldukça yüksek (**K3b**)'nin ise iyi verimle ışık yaydığı görüldü.

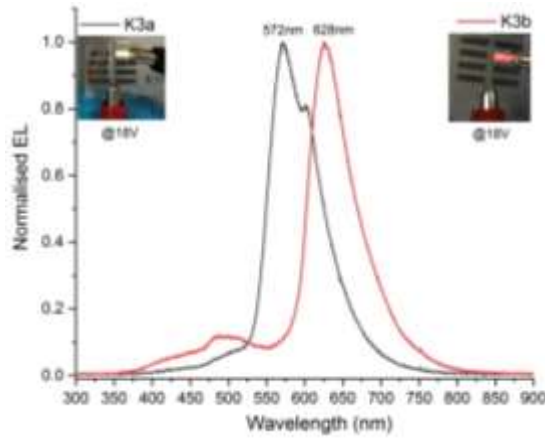
4.2.8. Kompleksler (K3a-b)'nin elektrolüminesans özelliklerinin incelenmesi

Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3a) ve (K3b)'nin elektrolüminesans özellikleri Glasgow Üniversitesinde Prof. Dr. Peter Skabara'nın laboratuvarında OLED cihazlarına dönüştürülerek incelendi. Bunun için Şekil 4.46'daki konfigürasyon (ITO/PEDOT:PSS/PVK:PBD:K3a/K3b/TPBi/LiF/Al) kullanılarak OLED cihazları yapıldı. Bu yapıda heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K3a) ve (K3b) ışık yayıcı tabakada katkı maddesi olarak kullanıldı.



Şekil 4.46. OLED cihaz yapısı

(K3a) ile katkılanan OLED cihazının 572 nm'de sarımsı-yeşil, (K3b) ile katkılanan OLED cihazının ise 628 nm'de kırmızı ışık yaydığı görüldü (Şekil 4.47). (K3a)'nın emisyonunun çözelti içerisindeki emisyonu göre 7 nm, (K3b)'nin ise 2 nm maviye (hipsokromik) kaydığı görüldü.



Şekil 4.47. Heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (K3a) ve (K3b)'nin elektrolüminesans spektrumları

5. SONUÇ

- Tez kapsamında birinci hedef olan 2-fenil-4/5-formilpiridin (**3a**) ve (**3b**) ligandları başarılı bir şekilde sentezlendi, saflaştırıldı ve tam karakterize edildi. Bu ligandlar heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K1a**) ve (**K1b**)'ye dönüştürüldü. Sentezlenen bu komplekslerde, saflaştırıldı ve tam karakterize edildi. Ardından ligandlar (**3a**) ve (**3b**) ile heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K1a**) ve (**K1b**)'nin fotofiziksel özellikleri incelendi. Toluene içerisinde (**K1a**)'nın 675 nm'de (**K1b**)'nin ise 625 nm'de kırmızı ışık yaydığı görüldü. Elektron çekici formil grubunun (**K1a**)'nın emisyonunu Ir(ppy)₂acac'a göre 159 nm, (**K1b**)'nin ise 109 nm kırmızıya kaydıracağı görüldü.
- Tez kapsamında ikinci hedef olan 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)-4/5-formilpiridin (**8a**) ve (**8b**) ligandları başarılı bir şekilde sentezlendi, saflaştırıldı ve tam karakterize edildi. Bu ligandlar (**8a**) ve (**8b**) heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K2a**) ve (**K2b**)'ye dönüştürüldü. Sentezlenen kompleksler de saflaştırıldı ve tam karakterize edildi. Ardından ligandlar (**8a**) ve (**8b**) ile heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K2a**) ve (**K2b**)'nin fotofiziksel ve elektrolüminesans özellikleri incelendi. (**K2b**) OLED cihazına dönüştürüldüğünde 624 nm'de kırmızı ışık yaydığı görüldü. Elektron çekici formil grubunun (**K2a**)'da 151 nm, (**K2b**)'de ise 150 nm kırmızıya kaydıracağı görüldü. Kompleks **K2a**'nın kuantum verimi (% 2.9) oldukça düşükken, **K2b**'nin ise orta bir verime (% 64.5) sahip olduğu görüldü.
- Tez kapsamında sonuncu hedef olan 2-(3'/4'-formilfenil)kinolin (**11a**) ve (**11b**) ligandları da başarılı bir şekilde sentezlendi, saflaştırıldı ve tam karakterize edildi. Bu ligandlar heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K3a**) ve (**K3b**)'ye dönüştürüldü. Sentezlenen kompleksler de, saflaştırıldı ve tam karakterize edildi. Ardından ligandlar (**11a**) ve (**11b**) ile heteroleptik iridyum(III) kompleksleri (**K3a**) ve (**K3b**)'nin fotofiziksel ve elektrolüminesans özellikleri incelendi. (**K3a**) ve (**K3b**) OLED cihazına dönüştürüldüğünde (**K3a**)'nın 572 nm'de sarımsı yeşil (**K3b**)'nin ise 628 nm'de kırmızı ışık yaydığı görüldü. Elektron çekici formil grubunun (**K3a**)'da 10 nm maviye, (**K3b**)'de ise 41 nm kırmızıya

kaydırdığı görüldü. Kompleks **K3a**'nın kuantum verimi (% 99.3) oldukça yüksekken, **K3b**'nin ise iyi bir verime (% 79.3) sahip olduğu görüldü.

Böylece tez kapsamında 3 farklı ana iskelete sahip iki dişli ligandlar (**3a-b**, **8a-b** ve **11a-b**) önce diiridyum komplekslerine (**D1a-b**, **D2a-b** ve **D3a-b**) ardından altı farklı heteroleptik iridyum(III) komplekslerine (**K1a-b**, **K2a-b** ve **K3a-b**) dönüştürüldü. Ligandlar ve komplekslerin fotofiziksel ve optoelektronik özellikleri incelendi. Elektron çekici formil grubunun emisyon rengini 41-159 nm aralığında kırmızıya, 10 nm is maviye kaydırıldığı, kuantum verimini ise %2.9-99.3 aralığında etkilediği gözlemlendi.

KAYNAKLAR

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

Aissaoui, H., Boss, C., Brotschi, C., Heidmann, B., Sifferlen, T., Williams, J. T. 2012. *PCT Int. Appl.* 202pp., WO 2012063207A1.

Al-Attar, H. A., Griffiths, G. C., Moore, T. N., Tavasli, M., Fox, M. A., Bryce, M. R., Monkman, A. P. 2011. Highyl Efficient, Solution-Processed, Single-Layer, Electrophosphorescent Diodes and the Effect of Molecular Dipole Moment. *Advanced Functional Materials*, 21, 2376–2382.

Arbaciauskiene, E., Kazlauskas, K., Miasojedovas, A., Jursenas, S., Jankauskas, V., Holzer, W., Getautis, V., Sackus, A. 2010. Multifunctional polyconjugated molecules with carbazolyl and pyrazolyl moieties for optoelectronic applications. *Synthetic Metals*, 160, 490-498.

Baranoff, E., Suarez, S., Bugnon, P., Bolink, H. J., Klein, C., Scopelliti, R., Zuppiroli, L., Grätzel, M., Nazeeruddin, M. K. 2009. An Ester-Substituted Iridium Complex for Efficient Vacuum-Processed Organic Light-Emitting Diodes. *ChemSusChem*, 2, 305–308.

Bejoymohandas, K. S., Kumar, A., Sreenadh, S., Varathan, E., Varughese, S., Subramanian, V., Reddy, M. L. P. 2016. A Highly Selective Chemosensor for Cyanide Derived from a Formyl Functionalized Phosphorescent Iridium(III) Complex. *Inorganic Chemistry*, 55, 3448-3461.

Chen, X., Mihalic, J., Fan, P., Liang, L., Lindstrom, M., Wong, S., Ye, Q., Fu, Y., Jaen, J., Chen, J.-L., Dai, K., Li, L. 2012. Discovery and characterization of a potent and selective antagonist of melanin-concentrating hormone receptor 2. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 22, 363–366.

Chuang, T.H., Yang, C.-H., Kao, P.-C. 2009. Efficient red-emitting cyclometalated iridium(III) complex and applications of organic light emitting diode. *Inorganica Chimica Acta*, 362, 5017–502.

Colombo, M. G., Brunold, T. C., Riedener, T., Gudel, H. U. 1994. Facial Tris Cyclometalated Rh^{3+} and Ir^{3+} Complexes: Their Synthesis, Structure, and Optical Spectroscopic Properties. *Inorganic Chemistry*, 33, 545-550.

Dedeian, K., Shi, J., Shepherd, N., Forsythe, E., Morton, D. C. 2005. Photophysical and Electrochemical Properties of Heteroleptic Tris-Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 44 , 4445–4447.

Ding, J., Gao, J., Fu, Q., Cheng, Y., Ma, D., Wang, L., 2005. Highly efficient phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes based on quinoline ligands. *Synthetic Metals*, 155, 539–548.

Echeverry-Gonzalez C. A., Puerto-Galvis C. E., Borca C. H., Mosquera M. A., Luis-Robles A. F., Kouznetsov V. V. 2019. Optimization of the synthesis of quinoline-based neutral cyclometalated iridium complexes via microwave irradiation: Design of light harvesting and emitting complexes using bulky quinolines. *Organic Chemistry Frontiers*, 6, 3374–3382.

Emmerich, J., Hu, Q., Hanke, N., Hartmann, R. W. 2013. Cushing's Syndrome: Development of Highly Potent and Selective CYP11B1 Inhibitors of the (Pyridylmethyl)pyridine Type. *Journal of Medicinal Chemistry*, 56, 6022–6032.

Giridhar, T., Cho, W., Park, J., Park, J.-S., Gal, Y.-S., Kang, S., Lee, J. Y., Jin, S.-H. 2013. Facile synthesis and characterization of iridium(III) complexes containing an N-ethylcarbazole-thiazole main ligand using a tandem reaction for solution processed phosphorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 2368–2378.

Ho, C.-L., Wong, W.-Y., Wang, Q., Ma, D., Wang, L., Lin, Z. 2008. A Multifunctional Iridium-Carbazolyl Orange Phosphor for High-Performance Two-Element WOLED Exploiting Exciton-Managed Fluorescence/Phosphorescence. *Advanced Functional Materials*, 18, 928–937.

Ho, C.-L., Wang, Q., Lam, C.-S., Wong, W.-Y., Ma, D., Wang, L., Gao, Z.-Q., Chen, C.-H., Cheah, K.-W., Lin, Z. 2009. Phosphorescence Color Tuning by Ligand, and Substituent Effects of Multifunctional Iridium (III) Cyclometalates with 9-Arylcarbazole Moieties. *Chemistry: An Asian Journal*, 4, 89–103.

Iturbe, C., Loeb, B., Barrera, M., Brito, I., Canete, A. 2016. Design and synthesis of non-symmetric phenylpyridine type ligands. Experimental and theoretical studies of their corresponding iridium complex. *Polyhedron*, 118, 159–170.

Kang, H. J., Lee, K. H., Lee, S. J., Seo, J. H., Kim, Y. K., Yoon, S. S. 2011. Highly efficient red phosphorescent Ir(III) complexes for organic light-emitting diodes based on aryl(6-arylpyridin-3-yl)methanone ligands. *Thin Solid Films*, 519, 6544–6549.

Khotele, N. B., Dahule, H. K., Dhoble, S. J. 2018. Synthesis and characterization red-emitting iridium(III) complex with 2-(4-cynophenyl)-4 phenyl quinoline for PhOLEDs. *Materials Today: Proceedings*, 5, 22163–22170.

Khusnutdinov, R., Bayguzina, A., Aminov, R., Dzhemilev, U. 2016. Synthesis of 2-Phenylquinoline and its Derivatives by Multicomponent Reaction of Aniline, Benzylamine, Alcohols, and CCl₄ Catalyzed by FeCl₃·6H₂O. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 53, 144–146.

Kim, I. J., Shin, I.-S., Kim, H., Lee, J.-K., 2005. Efficient Electrogenerated Chemiluminescence from Cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 1614-1615

Kim, D.H., Cho, N.S., Oh, H.-Y., Yang, J. H., Jeon, W. S., Park, J. S., Suh, M. C., Kwon, J. H., 2011. Highly efficient red phosphorescent dopants in organic light emitting devices. *Advanced Materials*, 23, 2721–2726.

Kim, K.-H., Ahn, E. S., Huh, J.-S., Kim, Y.-H., Kim, J.-J., 2016. Design of Heteroleptic Ir Complexes with Horizontal Emitting Dipoles for Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes with an External Quantum Efficiency of 38%. *Chemistry of Materials*, 28, 7505–7510.

Koyyada, G., CH Kumar, P., Salvatori, P., Marotta, G., Lobello, G. M., Bizzarri, O., Angelis, D. F., Malapaka, C., 2016. New terpyridine-based ruthenium complexes for dye sensitized solar cells applications. *Inorganica Chimica Acta*, 442, 158-166.

Laskar, I. R., Hsu, S.-F., Chen, T.-M. 2006. Investigating photoluminescence and electroluminescence of iridium(III)-based blue-emitting phosphors. *Polyhedron*, 25, 1167–1176.

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. *Inorganic Chemistry*, 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. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 4304-4312.

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, 1113–112.

Lepeltier, M., Kwok-Ming, L. T., Kam-Wing, L. K., Toupet, L., Bozec, H. L., Guerschais, V. 2007. Synthesis and Photophysical Properties of Bis-Cyclometalated Iridium(III)–Styryl Complexes and Their Saturated Analogues. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2734–2747.

Li, X., Zang, T., Yu, L., Zhang, D., Lu, G., Chi, H., Xiao, G., Dong, Y., Cui, Z., Zhang, Z., Hu, Z. 2012. A promising phosphorescent heteroleptic iridium complex with carbazole-functionalized substituent: Synthesis, photophysical and electroluminescent performances. *Optical Materials*, 35, 300-306.

Liu, C., Yang, W. 2009. A fast and oxygen-promoted protocol for the ligand-free Suzuki reaction of 2-halogenated pyridines in aqueous media. *Chemical Communications*, 41, 6267–6269.

Liu, G., Li, Y.-H., Tan, W.-Y., He, Z.-C., Wang, X.-T., Zhang, C., Mo, Y.-Q., Zhu, X.-H., Peng, J., Cao, Y. 2012. Alcohol-Processable Organic Amorphous Electrolytes as an Effective Electron-Injection Layer for Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry: An Asian Journal*, 7, Issue 9, 2126–2132.

Liu, C., Song, X., Wang, Z., Qiu, J. 2014. 2-Phenylquinoline-Based Cyclometalated Platinum(II) Complexes: Synthesis and Structure–Photoelectric Properties Relationship in Oxygen Sensing. *ChemPlusChem*, 79, 1472–1481.

Liu, C., Lv, X., Xing, Y., Qiu, J. 2015. Trifluoromethyl-substituted cyclometalated iridium(III) emitters with high photostability for continuous oxygen sensing. *Journal of Materials Chemistry C*, 3, 8010–8017.

Majchrzak, M., Grzelaka, M., Marciniak, B. 2016. Synthesis of novel styryl-N-isopropyl-9H-carbazoles for designing trans-conjugated regular silicon hybrid materials. *Organic and Biomolecular Chemistry*, 14, 9406.

Miyaura, N., Suzuki, A. 1995. Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds. *Chemical Reviews*, 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.

Park, G. Y., Seo, J. H., Kim, Y. K., Kim, Y. S. 2007. Iridium(III) Complexes with 6-Pentafluorophenyl-2,4-Diphenylquinolines for red OLEDs, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, Vol. 471, 293–303.

Park, M. S., Park, H. J., Kim, O. Y., Lee, J. Y. 2013. High color rendering index in phosphorescent white organic light-emitting diodes using a yellowish-green dopant with broad light emission. *Organic Electronics*, 14, 1504–1509.

Park, J., Park, J. S., Park, Y. G., Lee, J. Y., Kang, J. W., Liu, J., Dai, L., Jin, S.-H. 2013. Synthesis characterization of the phenylquinoline-based on iridium(III) complexes for solution processable phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 14, 2114–2123

Petiot, P., Gagnon, A. 2013. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Functionalized Aryl- and Heteroaryl-bismuthanes with 2-Halo(or 2-Triflyl)azines and –diazines. *European Journal of Organic Chemistry*, 5282–5289.

Pielichowski, J., Olszanska, M. 1982. Reactions of halogen-9-vinylcarbazole with methyl alcohol in presence of iron(III) nitrate nonahydrate. *Polish Journal of Chemistry*, 52, 5, 1089–1091.

Qian, X., Zhu, Y.-Z., Chang, W.-Y., Song, J., Pan, B., Lu, L., Gao, H.-H., Zheng, J.-Y. 2015. Benzo[a]carbazole-Based Donor- π -Acceptor Type Organic Dyes for Highly Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7, 9015–9022.

Raheem, M., Nagireddy, J., Durham, R., Tam, W. 2010. Efficient Procedure for the Preparation of 2-Bromofuran and Its Application in the Synthesis of 2-Arylfurans. *Synthetic Communications*, 40, 2138-2146.

Saikia, G., Iyer, P. K. 2010. Facile C-H Alkylation in Water: Enabling Defect-Free Materials for Optoelectronic Devices. *The Journal of Organic Chemistry*, 75, 271.

Shen, X., Wang, F.-L., Sun, F., Zhao, R., Wang, X., Jing, S., Xu, Y., Zhu, D.-R. 2011. New 2-phenyl-5-nitropyridyl containing iridium (III) cyclometalated complexes: syntheses, structures, electrochemistry and photophysical properties. *Inorganic Chemistry Communications*, 14, 1511–1515.

Smith, B. M., Guo, C. L., Okeyo, S., Stenzel, J., Yanella, J., LaChapelle, E. 2002. Regioselective One-Pot Bromination of Aromatic Amines. *Organic Letters*, 4, 14, 2321-2323.

Sprouse, S., King, K. A., Spellane, P. J., Watts, R. J. 1984. Photophysical effects of metal-carbon σ bonds in ortho-metalated complexes of iridium(III) and rhodium(III). *Journal of the American Chemical Society*, 106, 6647-6653.

Tamayo, A. B., Alleyne, B. D., Djurovich, P. I., Lamansky, S., Tsyba, I., Ho, N. N., Bau, R., Thompson, M. E. 2003. Synthesis and Characterization of Facial and Meridional Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 7377-7387.

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. *Journal of Materials Chemistry C*, 1, 808–821.

Tavasli, M., Bettington, S., Bryce, M. R., Batsanov, A. S., Monkman, A. P. 2005. Practical Syntheses of N-Hexylcarbazol-2-yl- and -3-yl-boronic Acids, Their Cross-Coupled Products and a Derived Tris-cyclometalated (Pyridin-2-yl)carbazole Iridium(III) Complex. *Synthesis*, No. 10, 1619-1624.

Tavasli, M., Moore, T. N., Zheng, Y., Bryce, M. R., Fox, M. A., Griffiths, G. C., Jankus, V., Al-Attar, H. A., Monkman, A. P. 2012. Colour Tuning from Green to Red by Substituent Effects in Phosphorescent Tris-cyclometalated Iridium(III) Complexes of Carbazole-based Ligands: Synthetic, photophysical, computational and High Efficiency OLED studies. *Journal of Materials Chemistry*, 22, 6419-6428.

Thomas, K. R. J., Velusamy, M., Lin, J. T., Chien, C.-H., Tao, Y.-T., Wen, Y. S., Hu, Y.-H., Chou, P.-T. 2005. Efficient Red-Emitting Cyclometalated Iridium(III) Complexes Containing Lepidine-Based Ligands. *Inorganic Chemistry*, 44 , No 16, 5677–5685.

Tong, B., Mei, Q., Chen, D., Lu, M. 2012. Synthesis and electroluminescent properties of red emissive iridium(III) complexes with ester-substituted phenylquinoline ligands. *Synthetic Metals*, 162, 1701– 1706.

Tsuboyama, A., Iwawaki, H., Furugori, M., Mukaide, T., Kamatani, J., Igawa, S., Moriyama, T., Miura, S., Takiguchi, T., Okada, S., Hoshino, M., Ueno, K. 2003. Homoleptic Cyclometalated Iridium Complexes with Highly Efficient Red Phosphorescence and Application to Organic Light-Emitting Diode. *Journal of the American Chemical Society*, 125, 12971-12979.

Wang, H.-Y., Shia, J.-J., Chen, G., Xu, X.-P., Ji, S.-J. 2012. Synthesis and characteristics of novel benzothiazoyl-pyrazoline derivatives containing carbazole. *Synthetic Metals*, 162, 241– 246.

Wang, D., Wu, Y., Jiao, B., Dong, H., Zhou, G., Wang, G., Wu, Z. 2013. Wide tuning of emission color of iridium(III) complexes from green to deep red via dicyanovinyl substituent effect on 2-phenylpyridine ligands. *Organic Electronics*, 14, 2233–2242.

Wang, L., Yin, L., Wang, L., Xie, B., Ji, C., Li, Y. 2017. Tuning photovoltaic performance of DBOT-based dyes via molecular design with ethynyl-linker and terminal electron-donating segment. *Dyes and Pigments*, 140, 203-211.

Weng, J., Mei, Q., Jiang, W., Fan, Q., Tong, B., Ling, Q., Huang, W. 2013. Effect of pH on the photophysical properties of two new carboxylic-substituted iridium(III) complexes. *Analyst*, 138, 1689–1699.

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.

Wu, J., Lai, G., Li, Z., Lu, Y., Leng, T., Shen, Y., Wang, C. 2016. Novel 2,1,3-benzothiadiazole derivatives used as selective fluorescent and colorimetric sensors for fluoride ion. *Dyes and Pigments*, 124, 268-276.

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

You, Y., Park, S. Y. 2005. Inter-Ligand Energy Transfer and Related Emission Change in the Cyclometalated Heteroleptic Iridium Complex: Facile and Efficient Color Tuning over the Whole Visible Range by the Ancillary Ligand Structure. *Journal of the American Chemical Society*, 127, 12438-12439.

You, Y., Park, S. Y. 2009. Phosphorescent iridium(III) complexes: toward high phosphorescence quantum efficiency through ligand control. *Dalton Transactions*, 8, 1267–1282.

Zhang, X., Chen, Z., Yang, C., Li, Z., Zhang, K., Yao, H., Qin, J., Chen, J., Cao, Y. 2006. Highly efficient polymer light-emitting diodes using color-tunable carbazole-based iridium complexes. *Chemical Physics Letters*, 422, 386–390.

Zhang, X., Gao, J., Yang, C., Zhu, L., Li, Z., Zhang, K., Qin, J., You, H., Ma, D. 2006. Highly efficient iridium (III) complexes with diphenylquinoline ligands for organic light –emitting diodes: Synthesis and effect of fluorinated substitutes on electrochemistry, photophysics and electroluminescence. *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, 4312–4319.

Zhang W., He Z., Wang Y., Zhao S. 2015. Solution-processable phosphorescence based on iridium-cored small molecules with the trifluoromethyl group. *Optical Materials*, 42, 137–143.

EKLER

- EK 1** 2-Fenil-4/5-formilpiridin (**3a**) ve (**3b**) ve kompleksleri (**D1a**, **D1b**, **K1a** ve **K1b**)'nin ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR spektrumları
- EK 2** 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)-4/5-formilpiridin (**8a**) ve (**8b**) ve kompleksleri (**D3a**, **D3b**, **K3a** ve **K3b**)'nin ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, HRMS ve MS spektrumları
- EK 3** 2-(3'/4'-Formilfenil)kinolin (**11a**) ve (**11b**) ve kompleksleri (**D3a**, **D3b**, **K3a** ve **K3b**)'nin ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR, HRMS ve MS spektrumları

EK 1. 2-Fenil-4/5-formilpiridin (3a ve 3b) ve Kompleksleri (D1a, D1b, K1a ve K1b)'nin ¹H NMR, ¹³C NMR ve FT-IR Spektrumları (Şekil 1.1.-1.12.)

Şekil 1.1. Ligand (3a)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 1.2. Ligand (3a)'nin ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 1.3. Ligand (3b)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 1.4. Ligand (3b)'nin ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 1.5. Diiridyum kompleksi (D1a)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 1.6. Diiridyum kompleksi (D1b)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 1.7. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K1a)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 1.8. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K1a)'nin ¹³C-NMR spektrumu

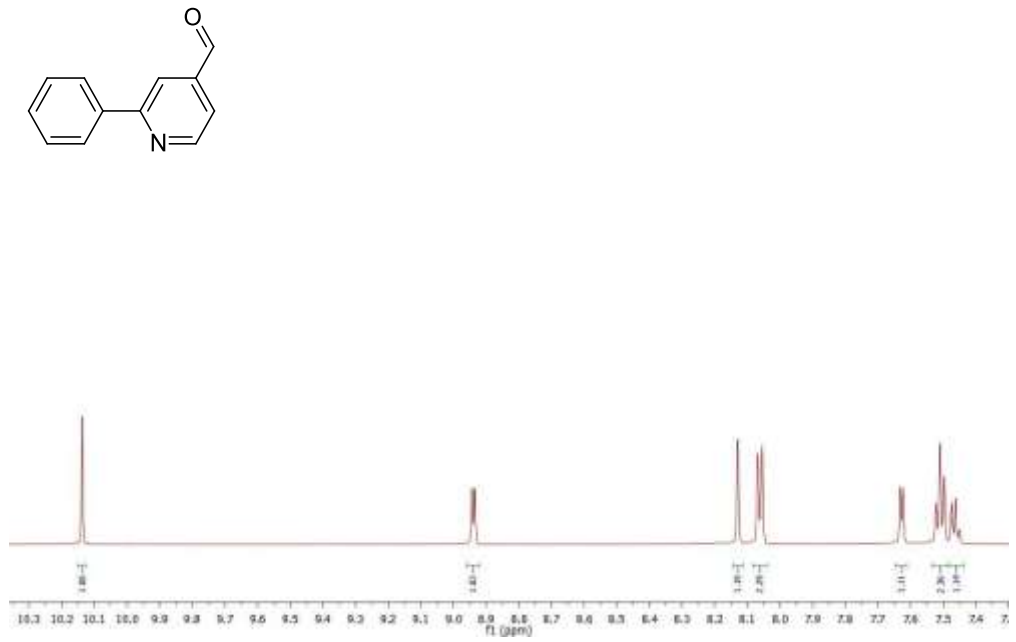
Şekil 1.9. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K1b)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 1.10. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K1b)'nin ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 1.11. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K1a)'nin FT-IR spektrumu

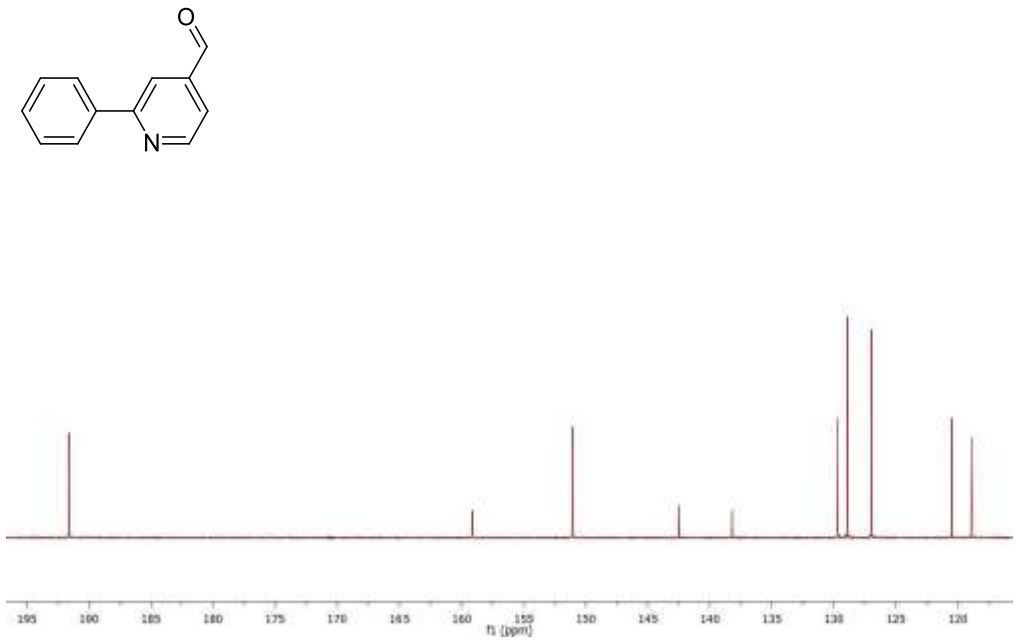
Şekil 1.12. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K1b)'nin ¹H-NMR spektrumu

M_TAVASLI_Nu=172_PROTON_01



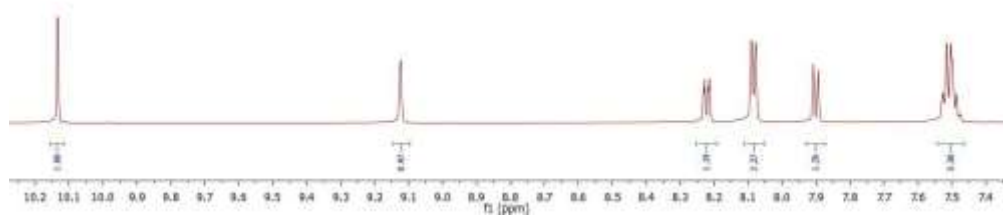
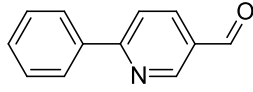
Şekil 1.1. Ligand (3a)'nın ¹H-NMR spektrumu

M_TAVASLI_Nu=172_CARDIN_01



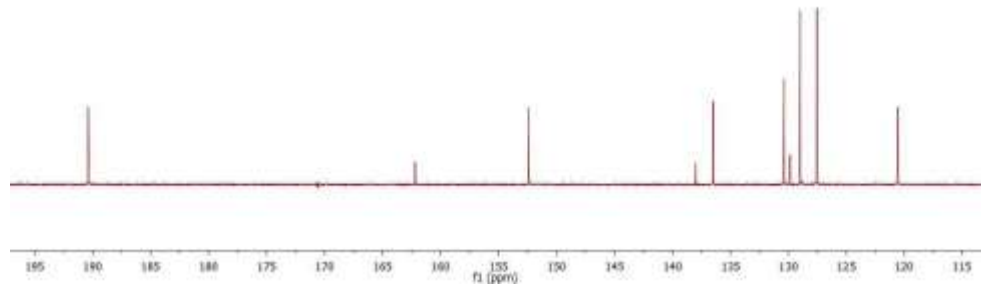
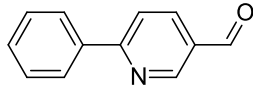
Şekil 1.2. Ligand (3a)'nın ¹³C-NMR spektrumu

M_TAVASLI_Nur171_PROTON_01

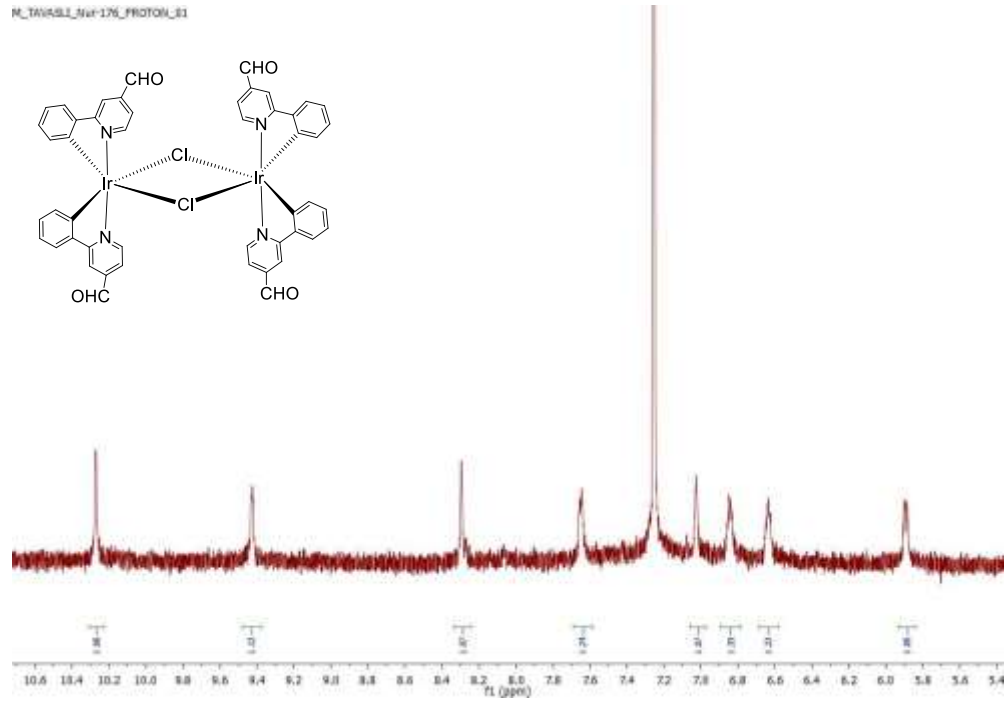


Şekil 1.3. Ligand (3b)'nin ¹H-NMR spektrumu

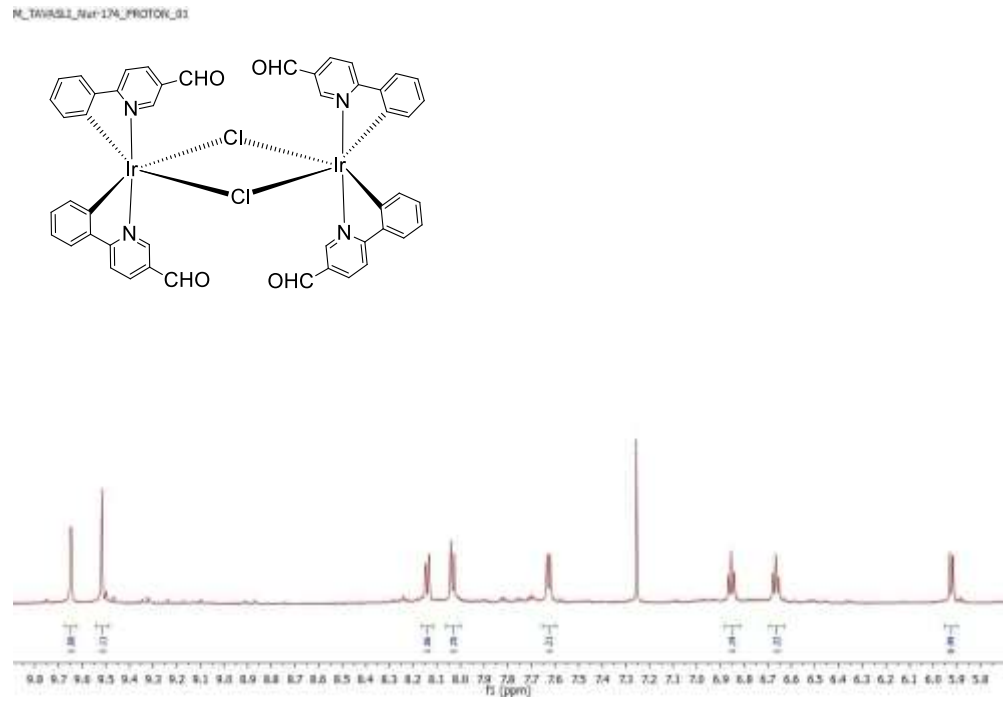
M_TAVASLI_Nur171_CARBON_01



Şekil 1.4. Ligand (3b)'nin ¹³C-NMR spektrumu

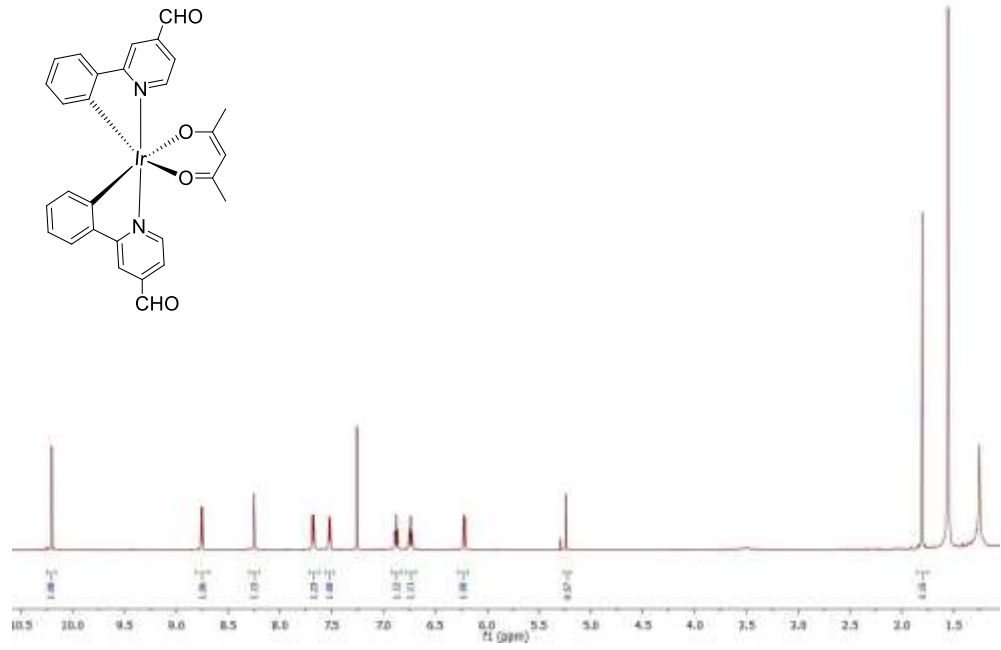


Şekil 1.5. Diiridyum kompleksi (D1a)'nin ¹H-NMR spektrumu



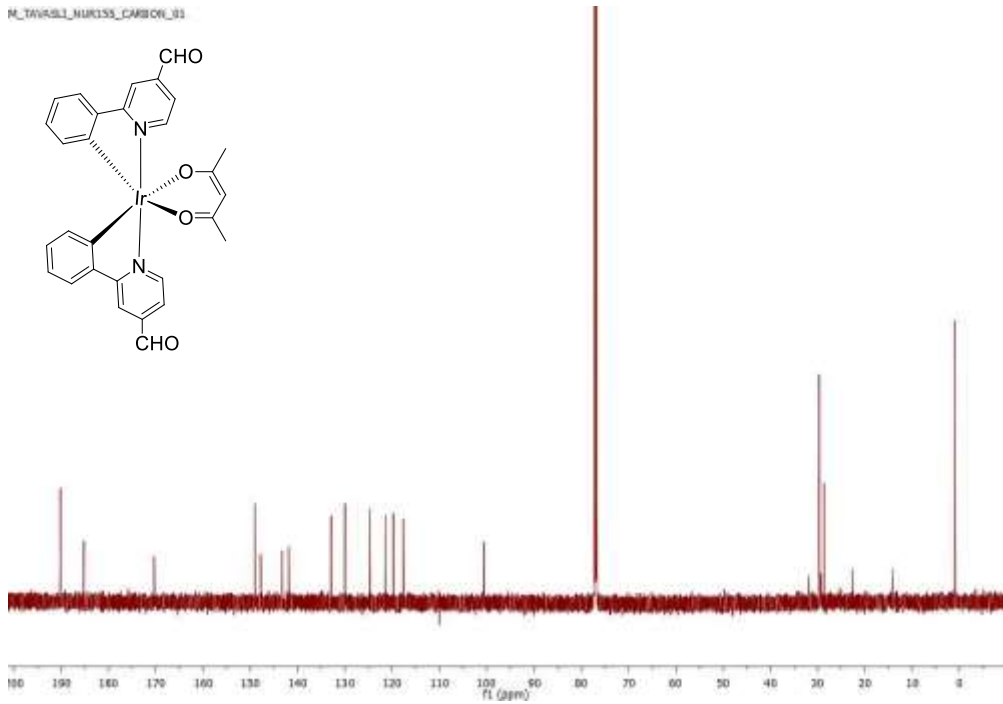
Şekil 1.6. Diiridyum kompleksi (D1b)'nin ¹H-NMR spektrumu

M_TAVASLI-HU-148_FREDTOR_01



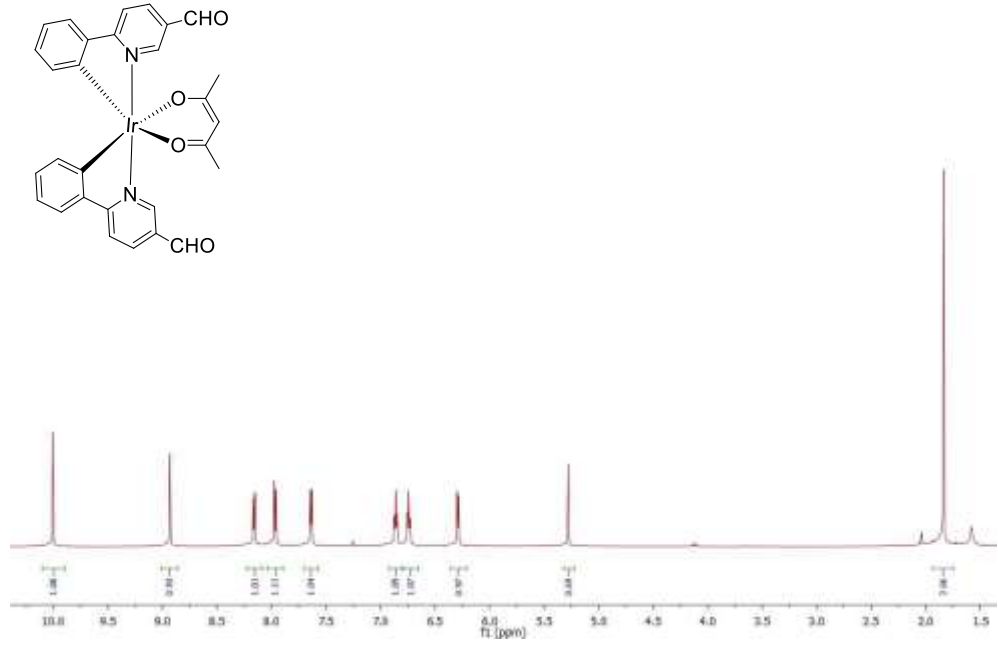
Şekil 1.7. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K1a**)'nın ¹H-NMR spektrumu

M_TAVASLI-NURKISS_CAMBOK_01



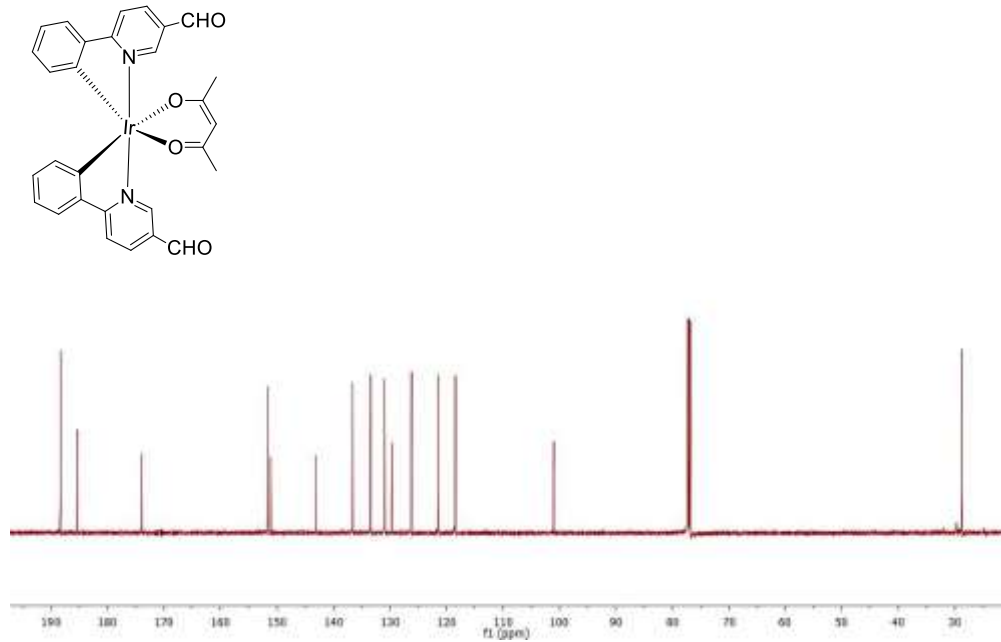
Şekil 1.8. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K1a**)'nın ¹³C-NMR spektrumu

M_TAVASLI_Nur158_PROTON_01



Şekil 1.9. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K1b)'nin ¹H-NMR spektrumu

M_TAVASLI_Nur158_CARBON_01



Şekil 1.10. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K1b)'nin ¹³C-NMR spektrumu

EK 2. 2-(9'-hekzilkarbazol-3'-il)-4/5-formilpiridin (8a ve 8b) ve Kompleksleri (D2a, D2b, K2a ve K2b)'nin ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR, HRMS ve MS Spektrumları (Şekil 2.1 – 2.21.)

Şekil 2.1. 3-Bromkarbazol (5)'in ¹H-NMR spektrumu

Şekil 2.2. 3-Brom-9-hekzil karbazol (6)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 2.3. 9-hekzilkarbazol-3-il-boronik asit pinokolat ester (7)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 2.4. Ligand (8a)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 2.5. Ligand (8a)'nin ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 2.6. Ligand (8b)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 2.7. Ligand (8b)'nin ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 2.8. Diiridyum kompleksi (D2a)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 2.9. Diiridyum kompleksi (D2b)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 2.10. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2a)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 2.11. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2b)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 2.12. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2b)'nin ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 2.13. Ligand (8a)'nin FT-IR spektrumu

Şekil 2.14. Ligand (8b)'nin FT-IR spektrumu

Şekil 2.15. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2a)'nin FT-IR spektrumu

Şekil 2.16. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2b)'nin FT-IR spektrumu

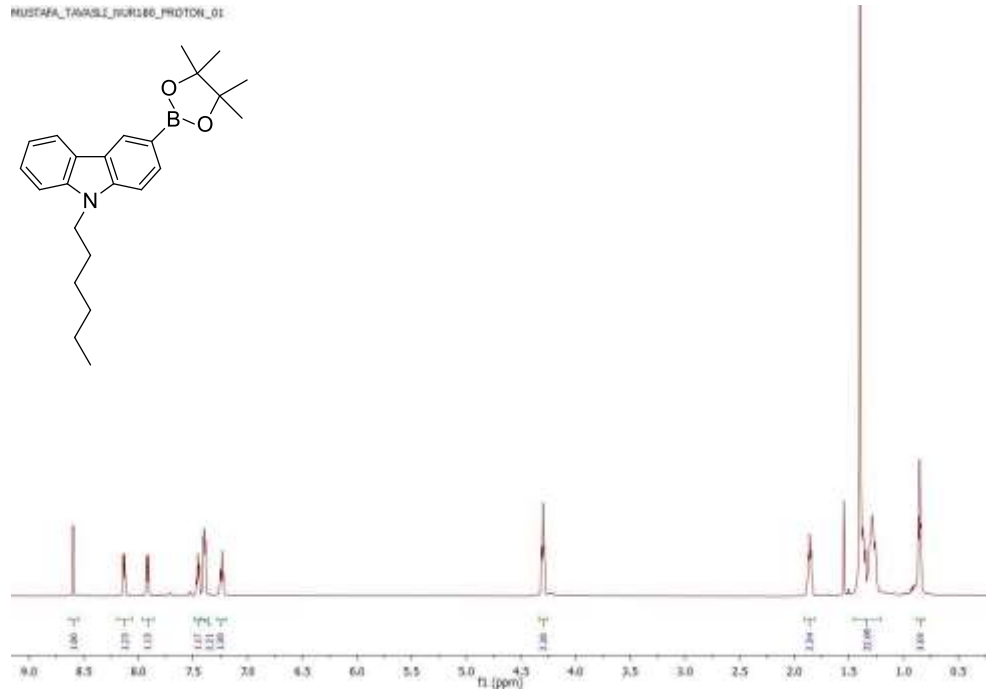
Şekil 2.17. Ligand (8b)'nin kütle spektrumu

Şekil 2.18. Ligand (8b)'nin HRMS spektrumu

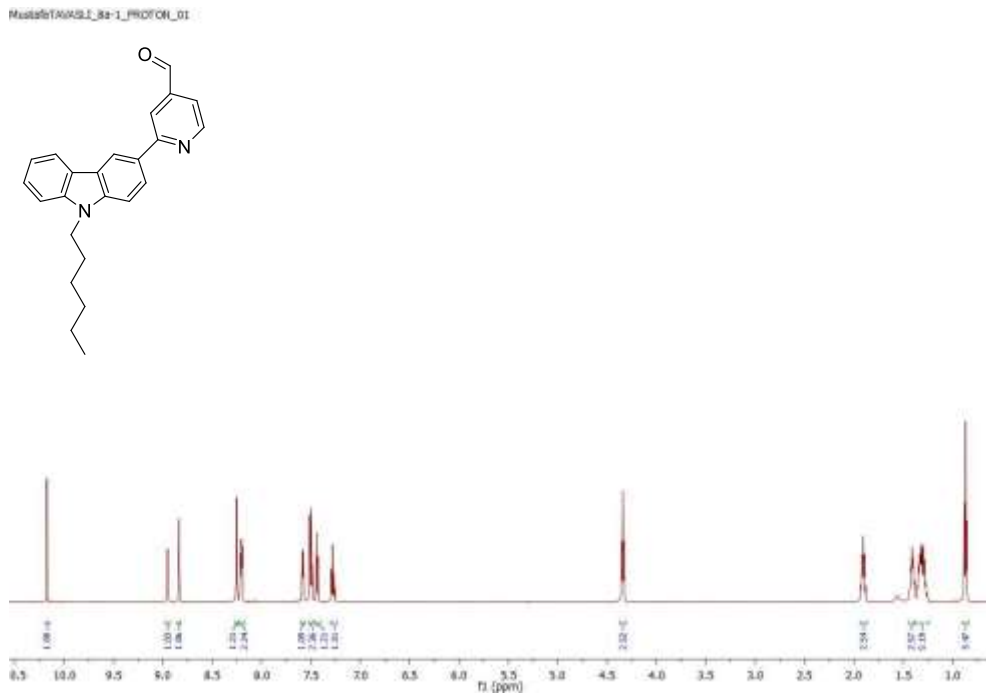
Şekil 2.19. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2a)'nin kütle spektrumu

Şekil 2.20. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2b)'nin kütle spektrumu

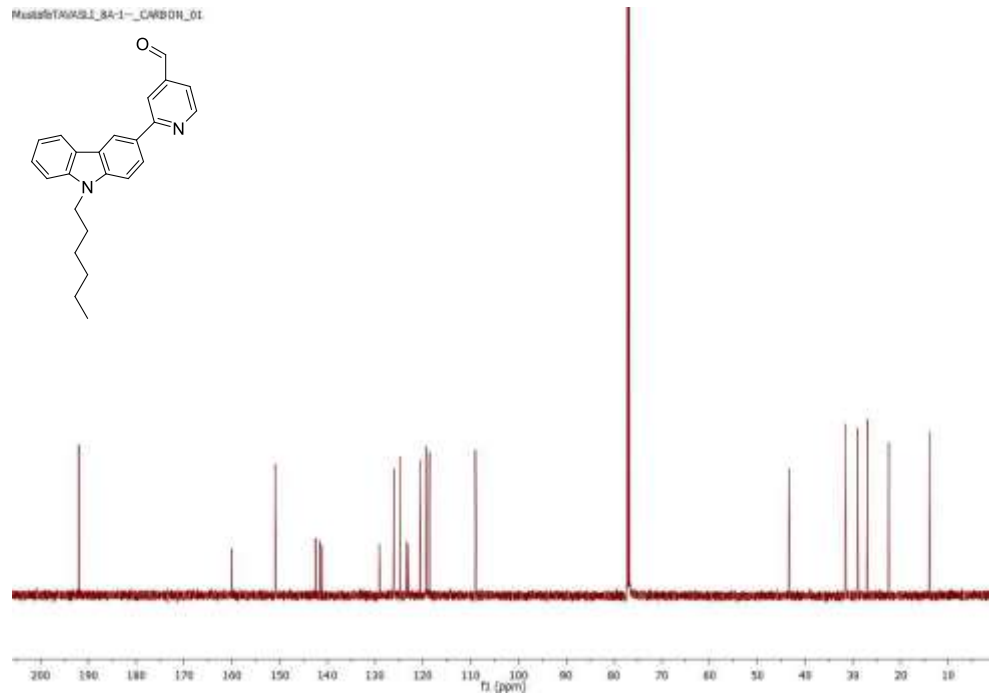
Şekil 2.21. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2b)'nin HRMS spektrumu



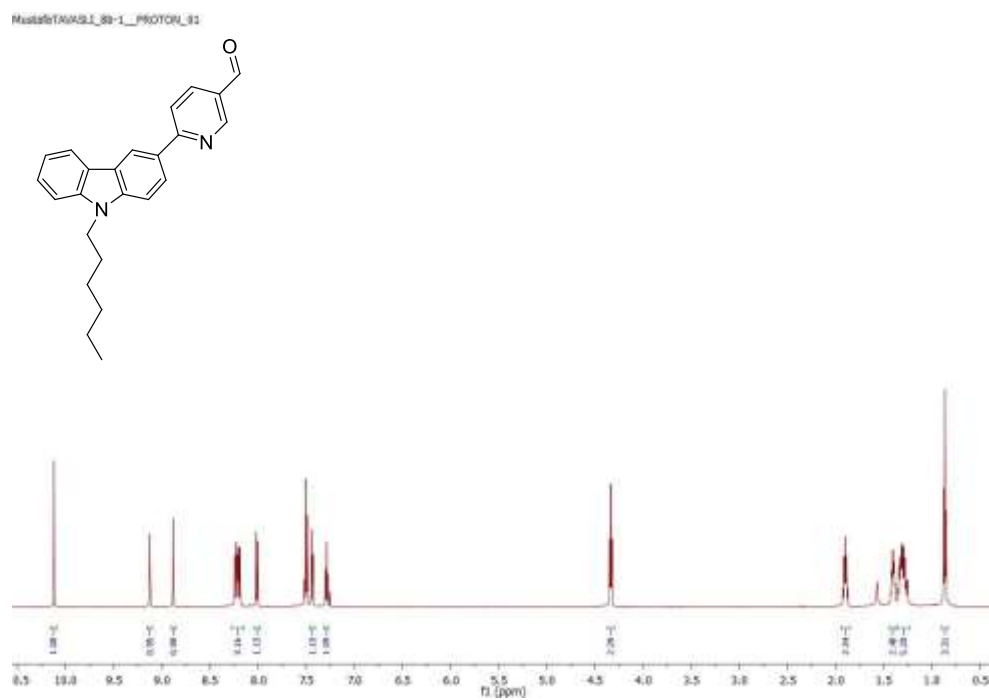
Şekil 2.3. 9-hekzilkarbazol-3-il-boronik asit pinokolat ester (7)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



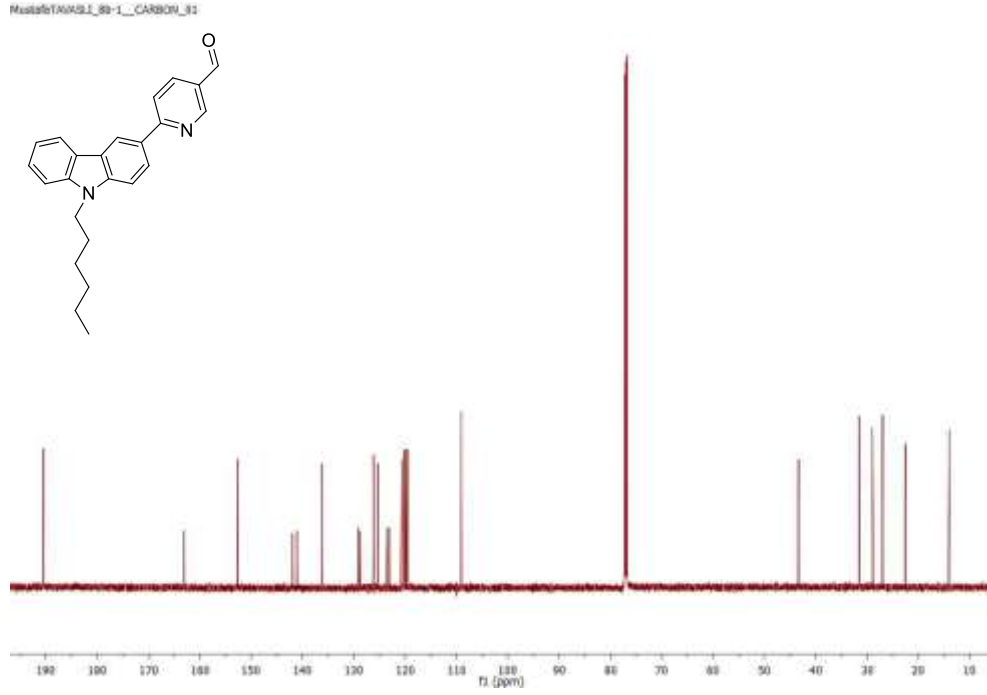
Şekil 2.4. Ligand (8a)'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



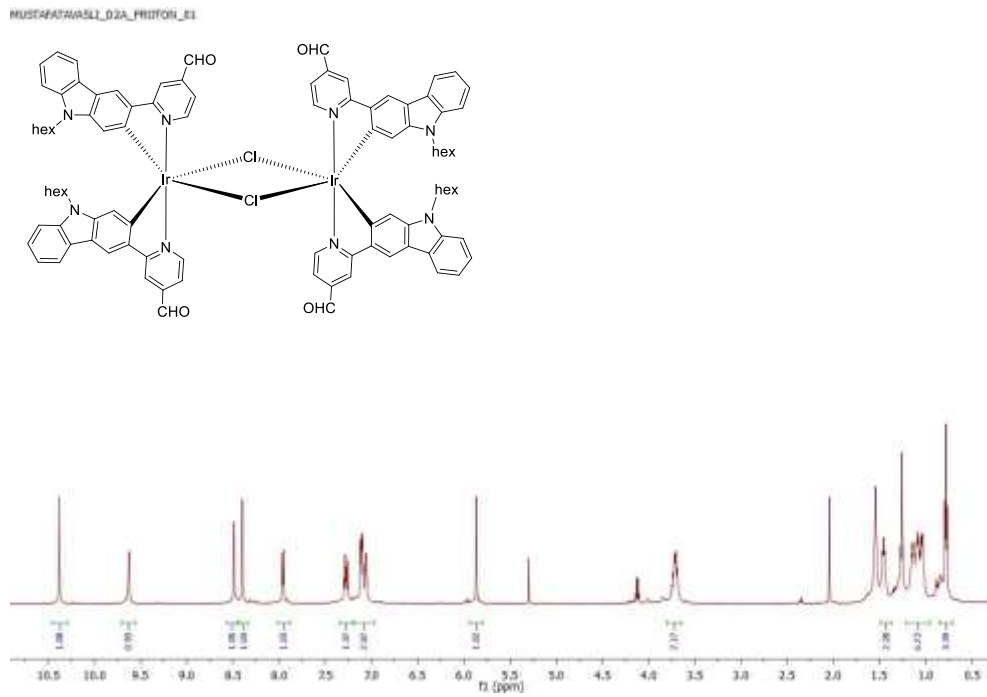
Şekil 2.5. Ligand (8a)'nın ^{13}C -NMR spektrumu



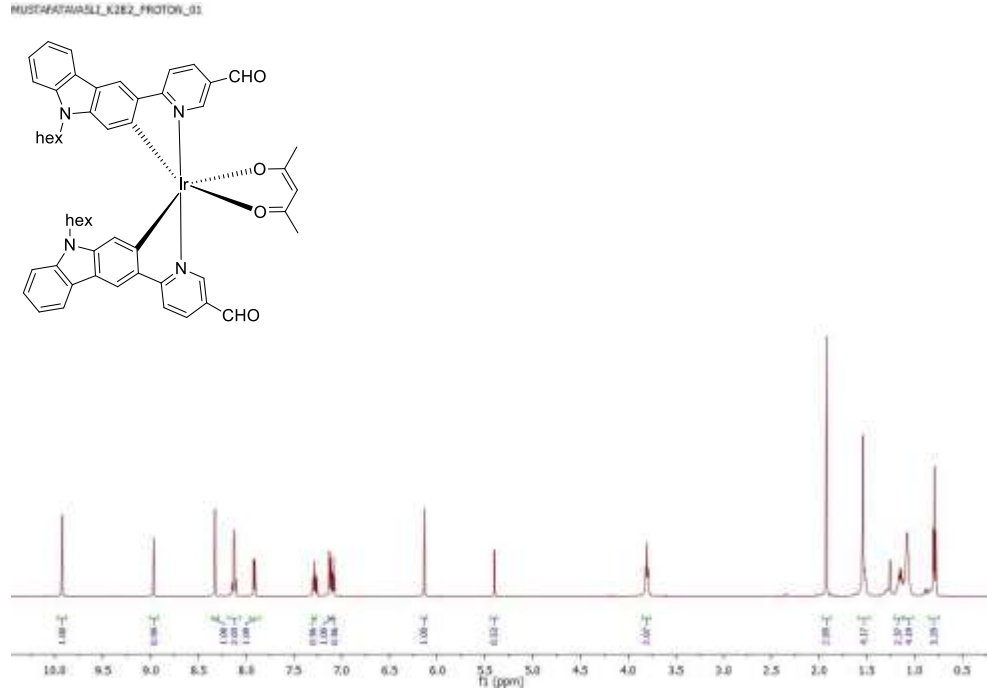
Şekil 2.6. Ligand (8b)'nin ^1H -NMR spektrumu



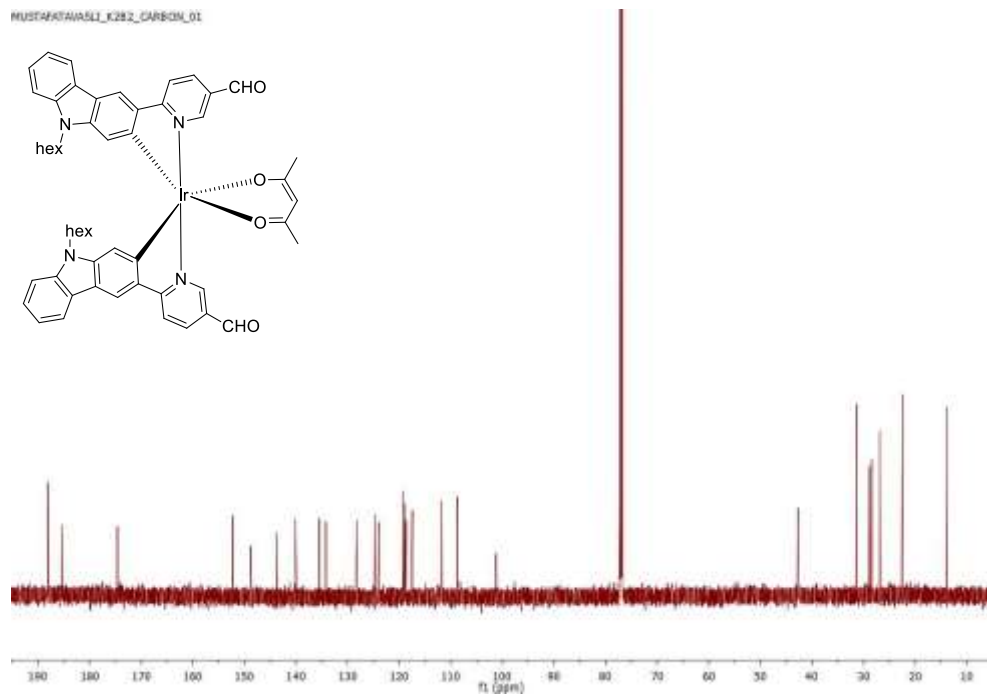
Şekil 2.7. Ligand (8b)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



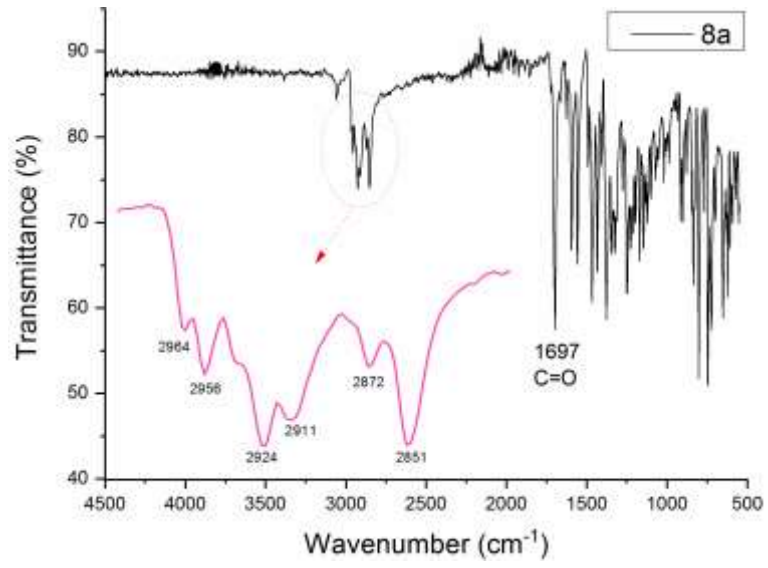
Şekil 2.8. Diiridyum kompleksi (D2a)'nin ^1H -NMR spektrumu



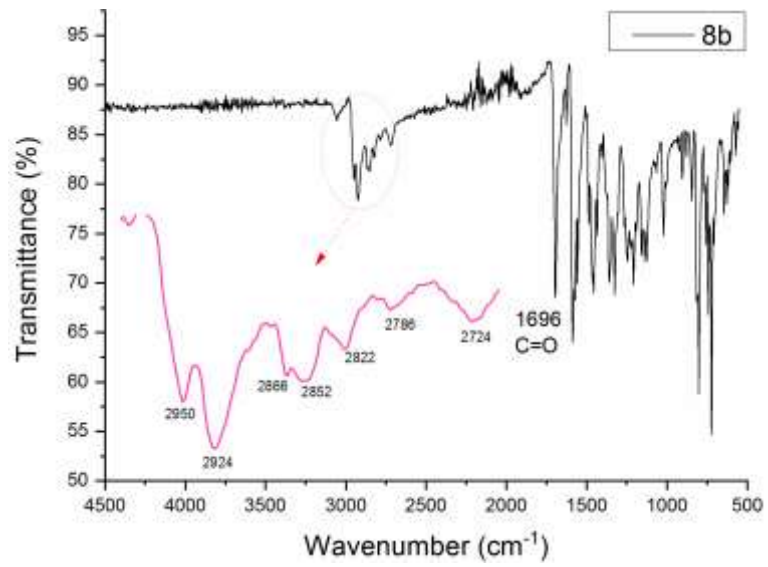
Şekil 2.11. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K2b**)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



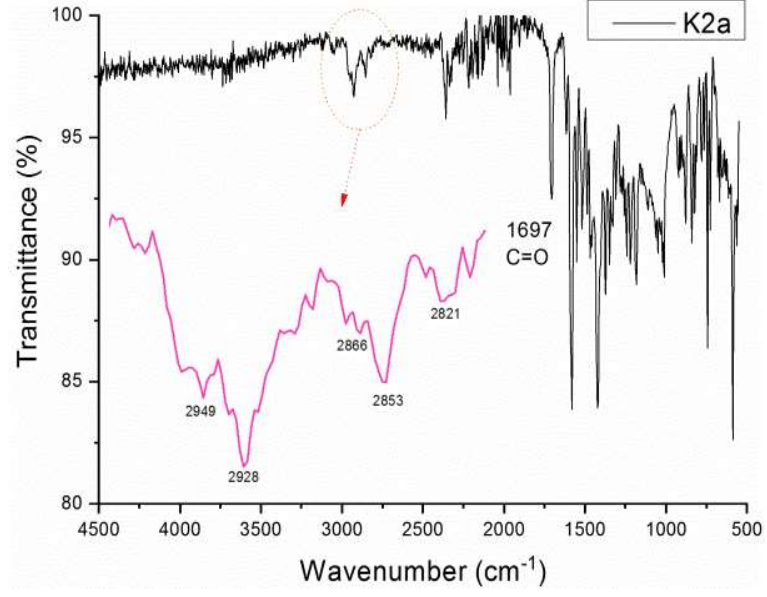
Şekil 2.12. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K2b**)'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



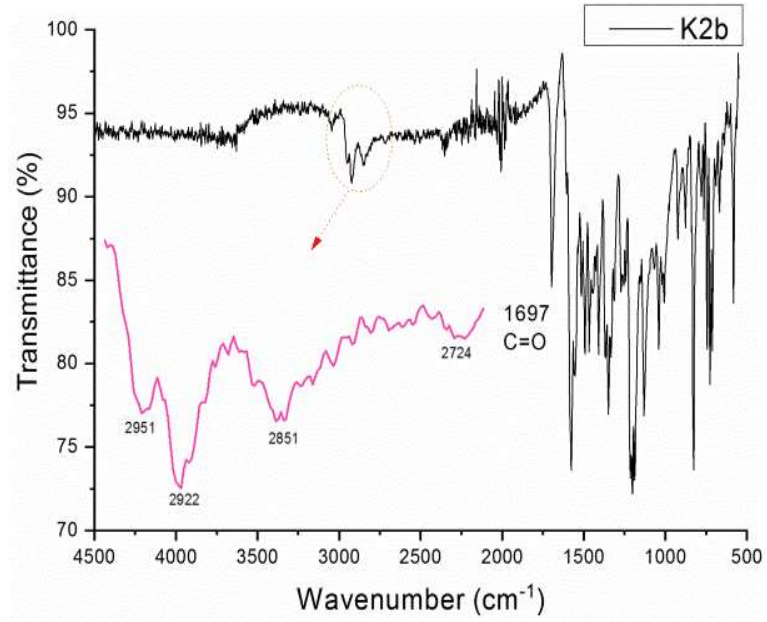
Şekil 2.13. Ligand (8a)'nin FT-IR spektrumu



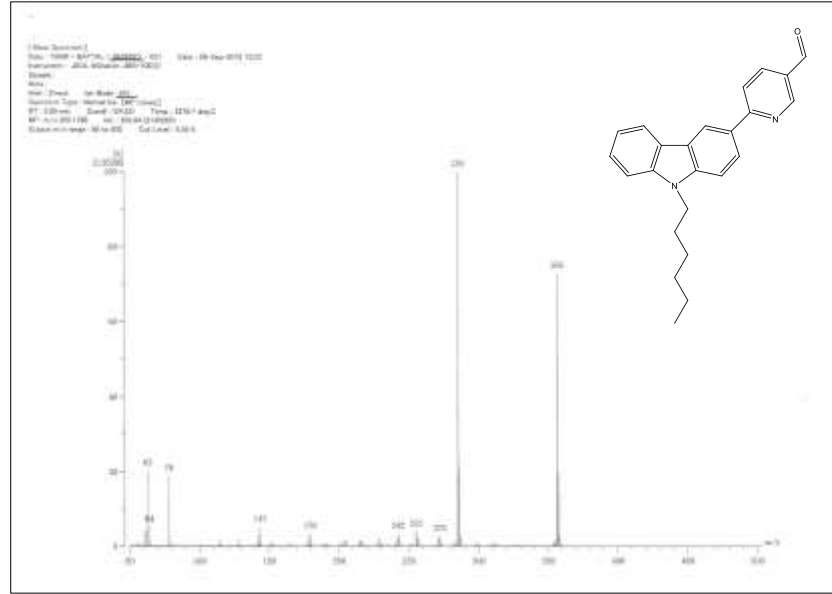
Şekil 2.14. Ligand (8b)'nin FT-IR spektrumu



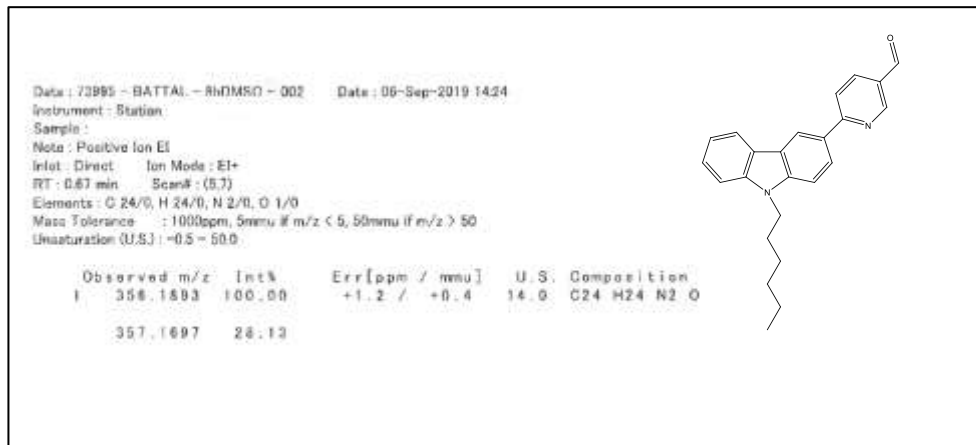
Şekil 2.15. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K2a**)'nin FT-IR spektrumu



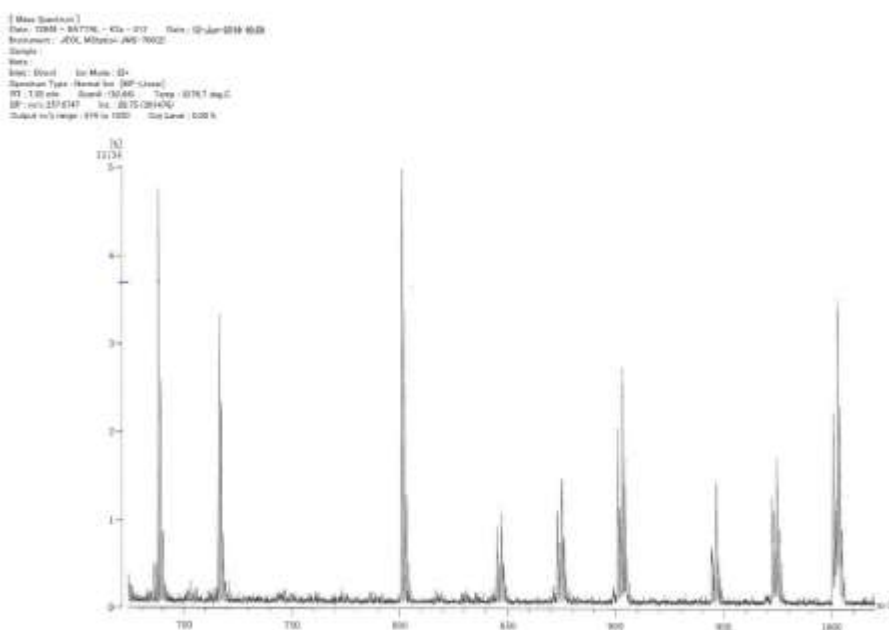
Şekil 2.16. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K2b**)'nin FT-IR spektrumu



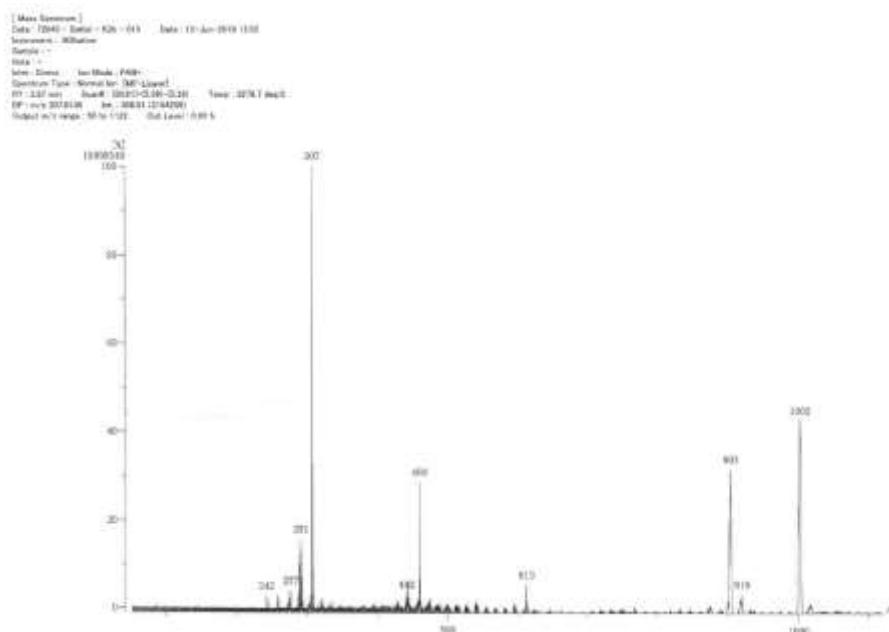
Şekil 2.17. Ligand (8b)'nin kütle spektrumu



Şekil 2.18. Ligand (8b)'nin HRMS spektrumu



Şekil 2.19. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K2a**)'nın kütle spektrumu



Şekil 2.20. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K2b**)'nin kütle spektrumu

Data : 72849 - Battal - K2b - 016 Date : 12-Jun-2019 13:03
 Instrument : MStation
 Sample : -
 Note : -
 Inlet : Direct Ion Mode : FAB+
 RT : 1.28 min Scan# : (23,28)
 Elements : C 53/0, H 54/0, N 4/0, O 4/0, 191Ir 1/0, 193Ir 1/0
 Mass Tolerance : 1000ppm, 5mmu if m/z < 5, 50mmu if m/z > 50
 Unsaturation (U.S.) : -0.5 - 50.0

| | Observed m/z | Int% | Err [ppm / mmu] | U.S. | Composition |
|----|--------------|--------|-----------------|------|---------------------------|
| 1 | 1000.3619 | 53.19 | -5.4 / -5.4 | 30.0 | C53 H53 N4 O4 191Ir |
| 2 | | | +7.9 / +7.9 | 31.0 | C53 H51 N4 O4 193Ir |
| 3 | | | +31.4 / +31.5 | 23.0 | C47 H52 191Ir 193Ir |
| 4 | | | +44.0 / +44.0 | 23.5 | C46 H50 N 191Ir 193Ir |
| 5 | | | +11.7 / +11.7 | 18.5 | C42 H54 N3 O 191Ir 193Ir |
| 6 | | | +24.2 / +24.2 | 19.0 | C41 H52 N4 O 191Ir 193Ir |
| 7 | | | +22.9 / +22.9 | 18.5 | C43 H54 N O2 191Ir 193Ir |
| 8 | | | +35.5 / +35.5 | 19.0 | C42 H52 N2 O2 191Ir 193Ir |
| 9 | | | +48.0 / +48.1 | 19.5 | C41 H50 N3 O2 191Ir 193Ir |
| 10 | | | +46.7 / +46.7 | 19.0 | C43 H52 O3 191Ir 193Ir |
| 11 | | | +26.9 / +26.9 | 14.5 | C38 H54 N3 O4 191Ir 193Ir |
| 12 | | | +39.5 / +39.5 | 15.0 | C37 H52 N4 O4 191Ir 193Ir |
| 13 | 1002.3777 | 100.00 | +8.1 / +8.1 | 30.0 | C53 H53 N4 O4 193Ir |
| 14 | | | +31.5 / +31.6 | 22.0 | C47 H54 191Ir 193Ir |
| 15 | | | +44.1 / +44.2 | 22.5 | C46 H52 N 191Ir 193Ir |
| 16 | | | +24.3 / +24.4 | 18.0 | C41 H54 N4 O 191Ir 193Ir |
| 17 | | | +35.5 / +35.6 | 18.0 | C42 H54 N2 O2 191Ir 193Ir |
| 18 | | | +48.1 / +48.2 | 18.5 | C41 H52 N3 O2 191Ir 193Ir |
| 19 | | | +46.7 / +46.9 | 18.0 | C43 H54 O3 191Ir 193Ir |
| 20 | | | +39.6 / +39.6 | 14.0 | C37 H54 N4 O4 191Ir 193Ir |
| 21 | 1003.3805 | 61.97 | +3.1 / +3.2 | 29.5 | C53 H54 N4 O4 193Ir |
| 22 | | | +39.1 / +39.3 | 22.0 | C46 H53 N 191Ir 193Ir |
| 23 | | | +43.1 / +43.3 | 18.0 | C41 H53 N3 O2 191Ir 193Ir |
| 24 | 1004.3856 | 21.92 | +36.3 / +36.4 | 21.5 | C46 H54 N 191Ir 193Ir |
| 25 | | | +48.8 / +49.0 | 22.0 | C45 H52 N2 191Ir 193Ir |
| 26 | | | +40.3 / +40.5 | 17.5 | C41 H54 N3 O2 191Ir 193Ir |

Şekil 2.21. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K2b)'nin HRMS spektrumu

EK 3. 2-(3'/4'-Formilfenil)kinolin (11a ve 11b) ve Kompleksleri (D3a, D3b, K3a ve K3b)'nin ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR, HRMS ve MS Spektrumları (Şekil 3.1.-3.13)

Şekil 3.1. Ligand (11a)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 3.2. Ligand (11b)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 3.3. Diiridyum kompleksi (D3a)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 3.4. Diiridyum kompleksi (D3b)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 3.5. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3a)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 3.6. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3a)'nin ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 3.7. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3b)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 3.8. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3b)'nin ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 3.9. Ligand (11a)'nin FT-IR spektrumu

Şekil 3.10. Ligand (11b)'nin FT-IR spektrumu

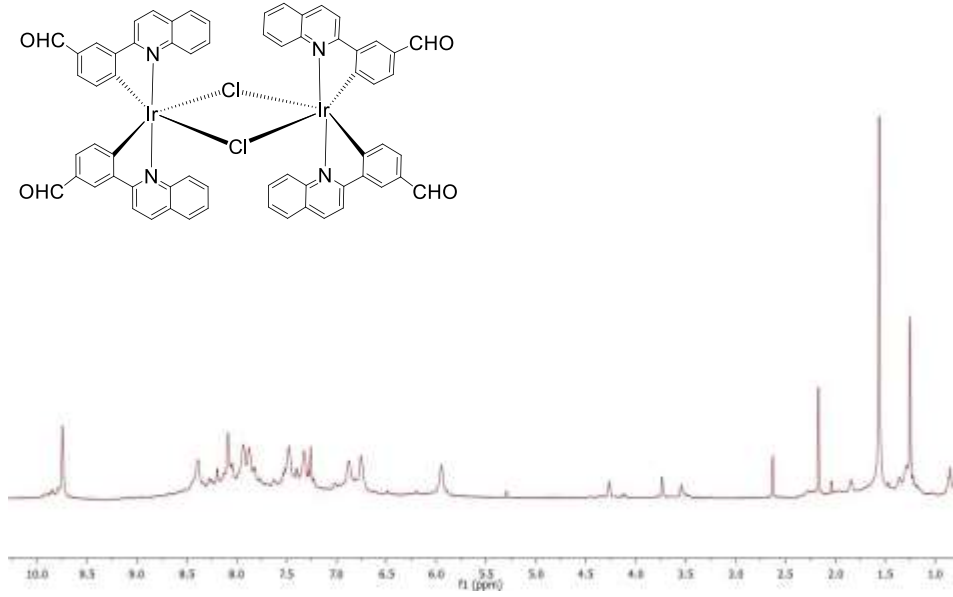
Şekil 3.11. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3a)'nin FT-IR spektrumu

Şekil 3.12. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3b)'nin FT-IR spektrumu

Şekil 3.13. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3a)'nin MS ve HRMS spektrumu

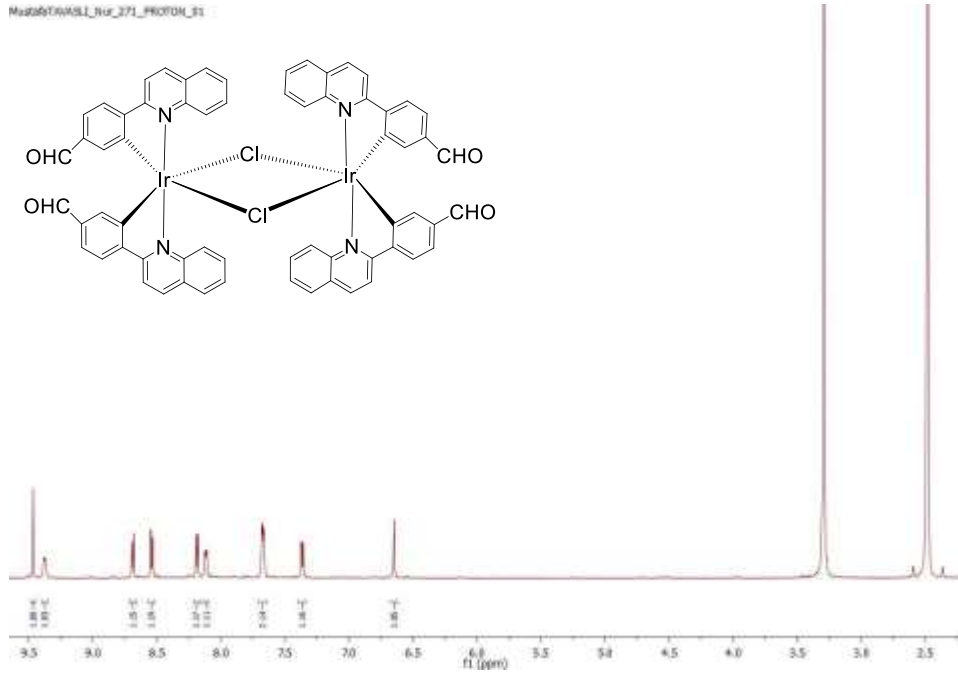
Şekil 3.14. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3b)'nin MS ve HRMS spektrumu

MustafaYAVUZLI_Nr_275_PROTON_03



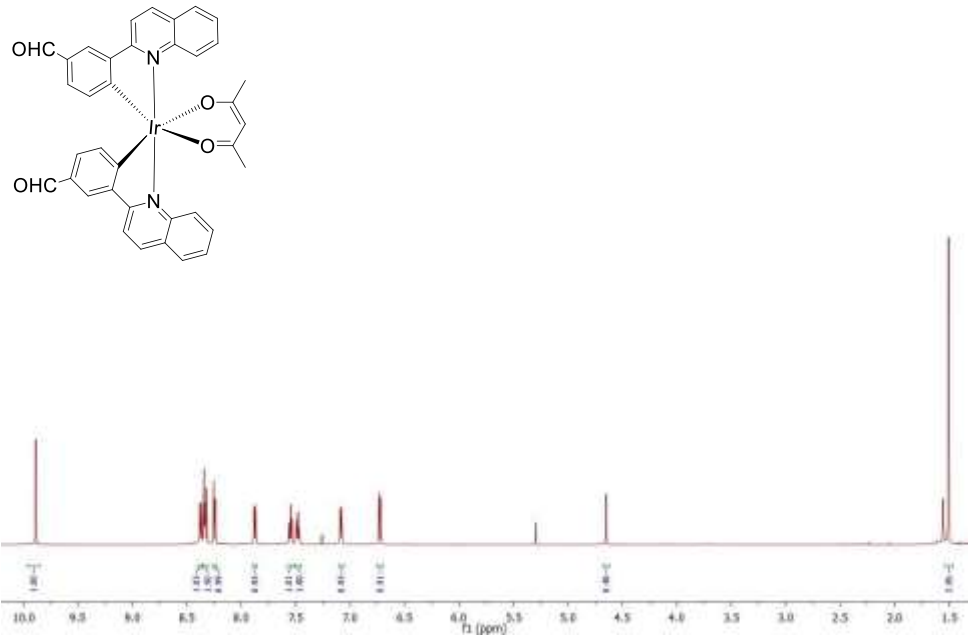
Şekil 3.3. Diiridyum kompleksi (D3a)'nin ¹H-NMR spektrumu

MustafaYAVUZLI_Nr_271_PROTON_03



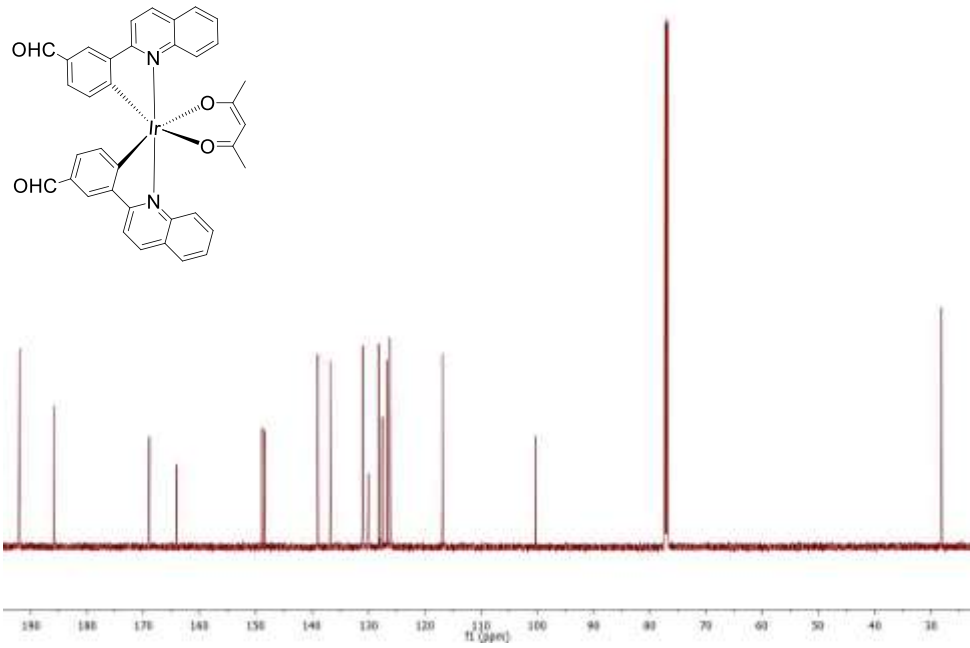
Şekil 3.4. Diiridyum kompleksi (D3b)'nin ¹H-NMR spektrumu

MUSTAFATAVASLI_385_PHOTO1_01

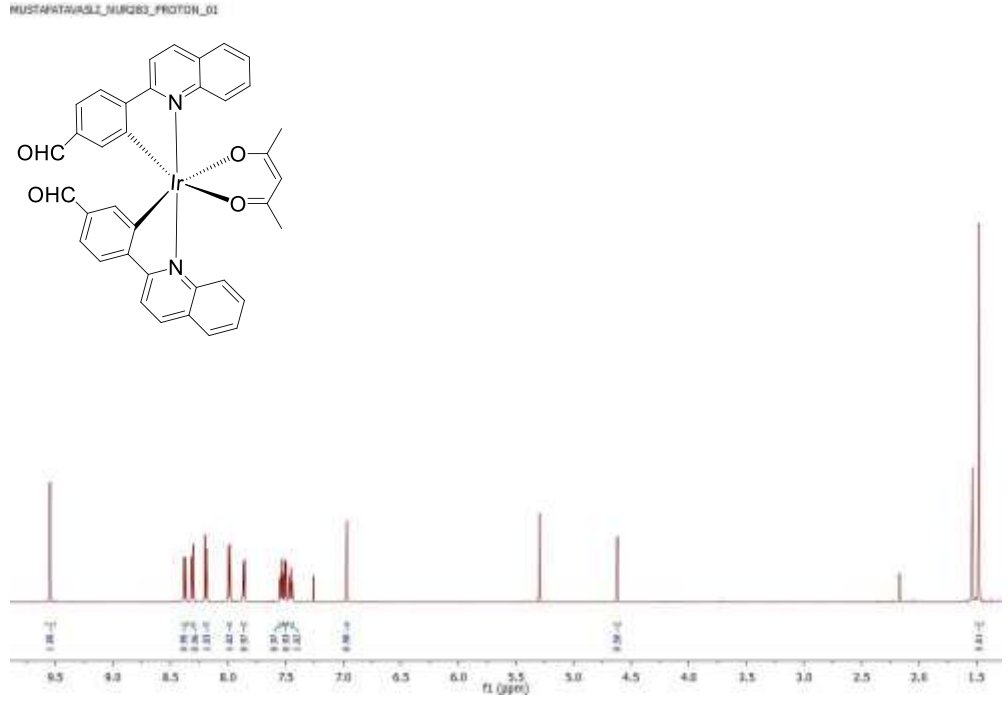


Şekil 3.5. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3a)'nın ¹H-NMR spektrumu

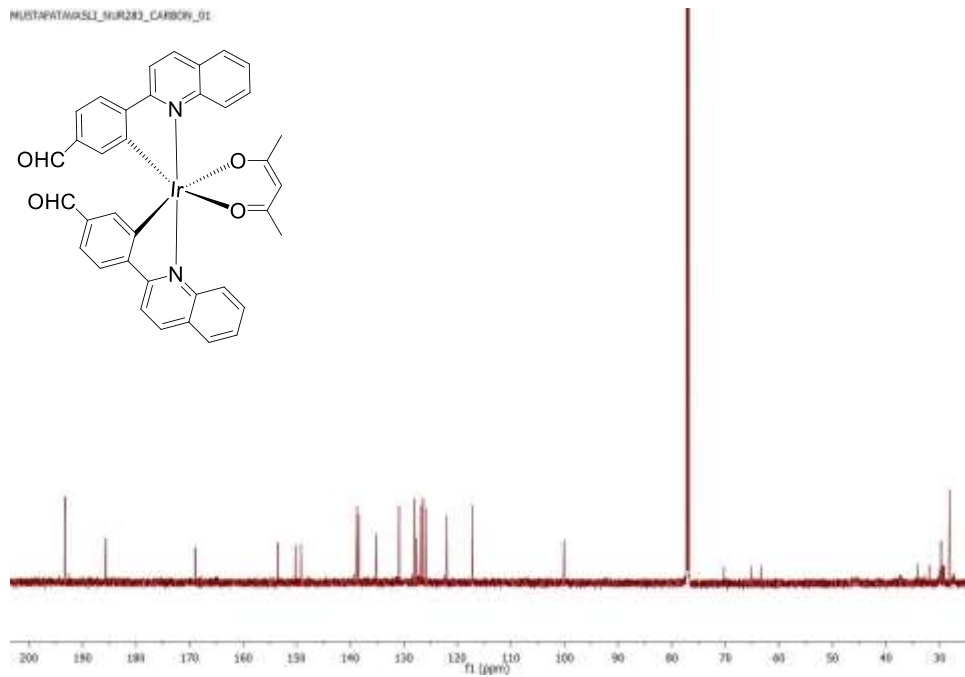
MUSTAFATAVASLI_K3A_CARBON_01



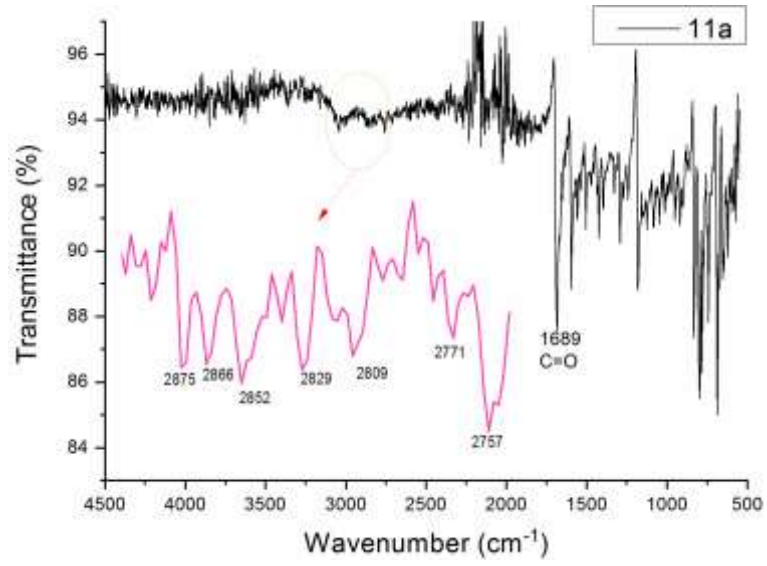
Şekil 3.6. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (K3a)'nın ¹³C-NMR spektrumu



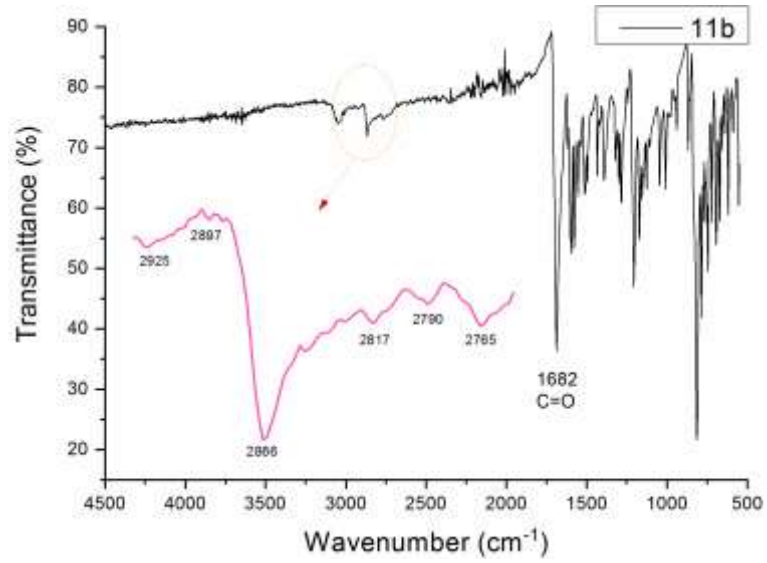
Şekil 3.7. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K3b**)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



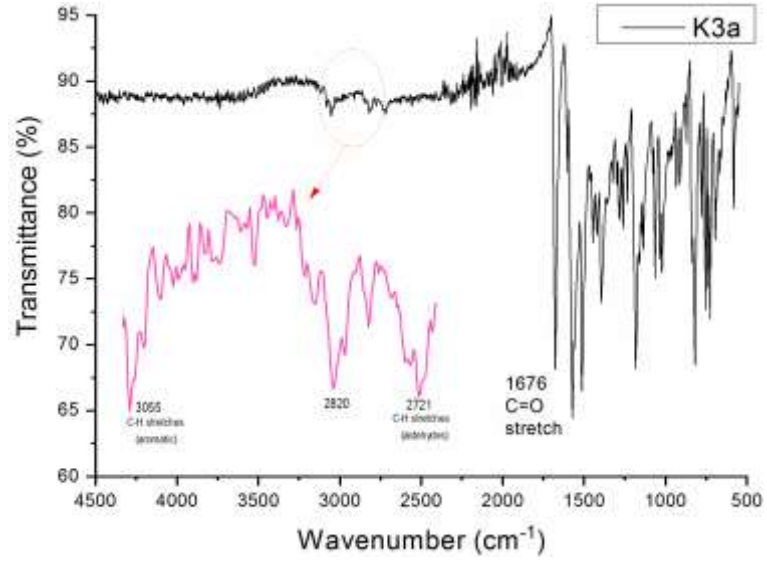
Şekil 3.8. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K3b**)'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



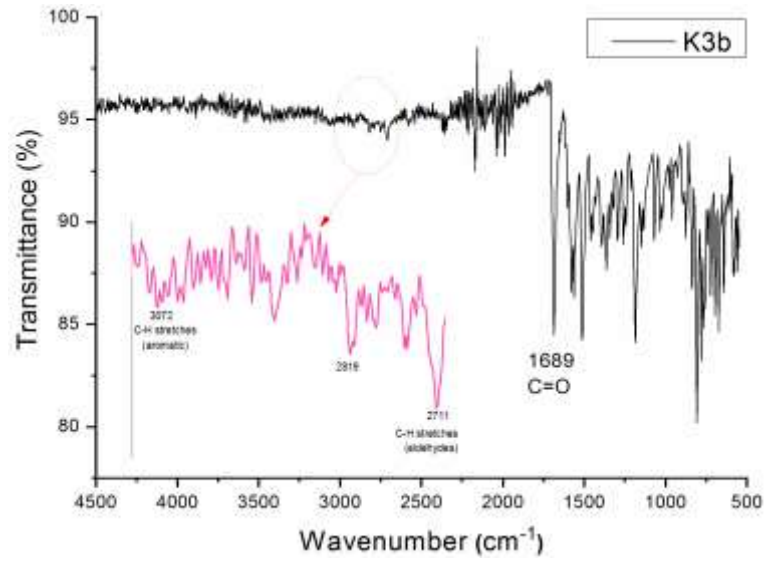
Şekil 3.9. Ligand (11a)'nin FT-IR spektrumu



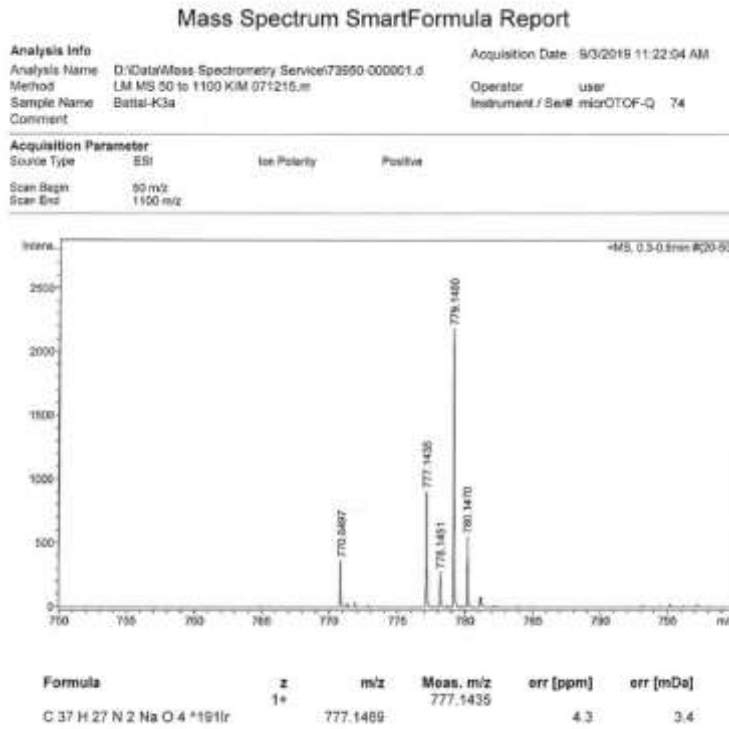
Şekil 3.10. Ligand (11b)'nin FT-IR spektrumu



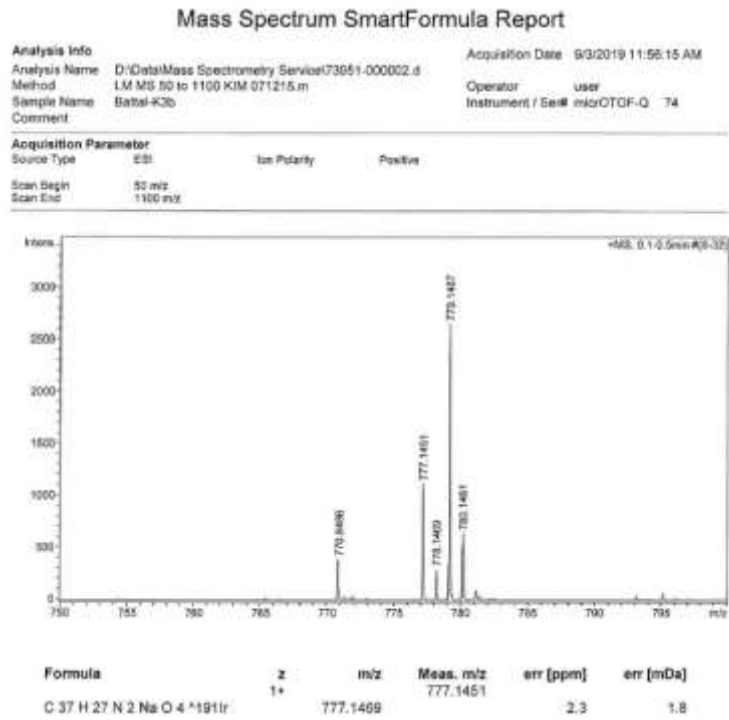
Şekil 3.11. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K3a**)'nin FT-IR spektrumu



Şekil 3.12. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K3b**)'nin FT-IR spektrumu



Şekil 3.13. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K3a**)'nın MS ve HRMS spektrumu



Şekil 3.14. Heteroleptik iridyum(III) kompleksi (**K3b**)'nin MS ve HRMS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Nuray ALTINÖLÇEK
Doğum Yeri ve Tarihi : Bursa, 19.02.1990
Yabancı Dil : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Bursa Kız Lisesi
Lisans : Uludağ Üniversitesi (2012)
Yüksek Lisans : Uludağ Üniversitesi (2014)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar : -

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

Yayınları :

Altınölçek, N., Tavasli, M., Aydemir, M., Abay, B., Monkman, A. P. 2016. Synthesis, thermal and optical properties of a novel bis(2-(4-dicyanovinylphenyl)pyridinato-N,C2)iridium(acetylacetonate). *Inorganica Chimica Acta*, 440, 102–106

Altınölçek, N., Aydemir, M., Tavasli, M., Dos Santos, P. L., Monkman, A. P. 2017. Synthesis of biscyclometalated iridium(III) acetylacetonate complexes via a 15 min bridge-splitting reaction, their characterisations and photophysical properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 851, 184-188.

Altınölçek, N., Battal, A., Tavasli, M., Peveler, W. J., Yu, H. A., Skabara, P. J. 2020. Synthesis of novel multifunctional carbazole-based molecules and their thermal, electrochemical and optical properties. *Beilstein J. Org. Chem.*, 16, 1066–1074.

Altınölçek, N., Battal, A., Tavasli, M., Cameron, J., Peveler, W. J., Yu, H. A., Skabara, P. J. 2020. Yellowish-orange and red emitting quinoline-based iridium(III) complexes: Synthesis, thermal, optical and electrochemical properties and OLED application. *Synthetic Metals*, 268, 116504.