MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOT (OLED) UYGULAMALARINA YÖNELİK, FOSFORESANS/FLUORESANS KARAKTERLİ YENİ İRİDİUM BAZLI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

CANSU SOYALTIN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof.Dr. Metin ÖZER

II. DANIŞMAN

Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2022

MARMARA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK IŞIK YAYAN DİYOT (OLED) UYGULAMALARINA YÖNELİK, FOSFORESANS/FLUORESANS KARAKTERLİ YENİ İRİDİUM BAZLI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE SPEKTROSKOPİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

CANSU SOYALTIN

520418006

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Anabilim Dalı

Analitik Kimya Programı

DANIŞMAN

Prof. Dr. Metin ÖZER

II. DANIŞMAN

Doç. Dr. Soner ÇUBUK

İSTANBUL, 2022

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimleriyle her zaman yanımda olan, gerekli her türlü imkanı sağlayan saygıdeğer tez danışman hocam Sayın Prof. Dr. Metin ÖZER' e bana gösterdiği ilgi ve alaka için sonsuz teşekkürler eder, saygılarımı sunarım.

Tez çalışmamda emeği geçen, deneyim ve düşüncelerini benimle paylaşan değerli tez eş danışman hocam Doç. Dr. Soner ÇUBUK'a teşekkürü borç bilirim.

Akademik hayatımın her noktasında maddi ve manevi olarak desteğini esirgemeyen, yanımda olan ve bugünlere gelmemi sağlayan sevgili annem Emine SOYALTIN, babam Nedim SOYALTIN'a ve bugüne kadar daima destekçim olan, bundan sonra da yanımda olacaklarını bildiğim sevgili ablam Ayşe Ceyda KOÇ, abim Erdem KOÇ'a tüm kalbimle teşekkür ederim.

12, 2021 **Cansu SOYALTIN**

İÇİNDEKİLER

ÖZET iii
SUMMARY v
ŞEKİL LİSTESİ vii
TABLO LİSTESİ ix
SEMBOL LİSTESİ x
1.GİRİŞ 1
1.1 İridyum Kompleksleri 2
1.2 İridyum Komplekslerinin Fotofiziksel Özellikleri 3
1.3 Trissiklometal İridyum(III) Kompleksleri 5
1.4 Bissiklometal İridyum(III) Kompleksleri 6
1.5 Kullanım Alanları 8
1.5.1 Organik Işık Yayan Diyotlar (Oled) 8
1.5.2 Katalizör 10
1.5.3 Biyosensör 11
1.5.4 Organik Güneş Pilleri 13
2. DENEYSEL BÖLÜM 16
2.1 Araç ve Gereçler 16
2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler 16
2.1.2 Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler 17
2.2 Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşikler 18
2.2.1 2-(3-triflorometil-fenil)-4-metoksipiridin sentezi 21
2.2.2 [Ir(C^N)2-μ-Cl2] (Dimer) Sentezi 21
2.2.3 Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**) sentezi 22
2.2.4 Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**) sentezi 29
3. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FLUORESANS SPEKTRUMLARI 35
4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA 44
4.1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumlarının İncelenmesi 44
4.2 Sentezlenen Bileşiklerin Kütle Spektrumlarının İncelenmesi 44
4.3 Sentezlenen Bileşiklerin 1 H NMR Spektrumlarının İncelenmesi 45
4.4 Sentezlenen Bileşiklerin Fluoresans Spektrumlarının İncelenmesi 46
5. SONUÇLAR 47
6. KAYNAKLAR 48

ÖZET

Organik Işık Yayan Diyot (OLED) Uygulamalarına Yönelik, Fosforesans/Fluoresans Karakterli Yeni Iridium Bazlı Komplekslerin Sentezi ve Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi

Farklı ligandlar kullanılarak, istenilen özellikte maddeler elde edilmesine olanak veren koordinasyon ve organometalik bileşikler, geniş bir uygulama alanına sahiptirler. Oldukça dikkat çekici olan Ir(III), Ru(III), Eu(III) gibi geçiş metalleri, fotofiziksel özelliklerinin ilginç olması sebebiyle, birçok uygulama alanında kullanılabilir hale gelmiştir. Bu komplekslerin fotostabilite, fotosensör, fotokimyasal ve elektrokimyasal özellikleri iyi olduğu için; fotovoltaik hücreler ve organik ışık yayan diyotlar (OLED) gibi güncel organik elektrolüminesans cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Elektronik cihazların gösterge panellerinde kullanılan OLED sistemleri, yeni bir teknolojidir. Bu cihazlar, renk çeşitliliği, düşük çalışma gerilimleri, ışık parlaklıkları, güç tüketimleri ve kolay fabrikasyona sahip oldukları için, katot ışınlı tüp (CRT) ve sıvı kristal (LC) göstergelerle karşılaştırıldıklarında daha çok tercih edilmektedir. Enerjinin temiz ve verimli kullanılmasını sağlayan OLED malzemeler, son yıllarda gelişen teknoloji ile hayatımıza girmeye başlamış ve gelecek vadetmektedir.

Bu tez kapsamında, hem metal hem de ligand ile OLED uygulamalarına yönelik olarak tasarlanmış ve bu uygulamalarda cihaz verimi ve kararlılığını arttıracağı düşünülen, yeni tip Ir (III) kompleksleri sentezlenmiştir. Bu bağlamda, iridyum-dimer kompleksi; 4-metoksi-2-bromo-piridin ligandı kullanılarak sentezlenip, elde edilen dimerin; trifenilfosfin ve amonyum tiyosiyonat ile reaksiyonuyla yeni tip Ir (III) kompleksleri sentezlenmiştir. Ir (III) komplekslerinin emisyon özellikleri; farklı ligandların kullanılmasıyla, uygulamada önemli özellik değişimine neden olmaktadır. Fenil piridin ligandının seçilmesinin sebebi ise, bu liganda elektron çekici ve elektron verici ($-CF_3$, $--OCH_3$) grupların sübstitüsyonu ile HOMO-LUMO bant aralığının değiştirilmesi ve Ir (III) komplekslerinin istenilen renklerinin elde edilmesine imkan sunmasıdır. Ayrıca, Ir(III) kompleksinin HOMO enerji seviyesi, trifenilfosfin gibi güçlü yardımcı alan ligandı dahil edilerek azaltılabilir, bu da büyük bir d-yörünge bölünmesine yol açar, böylece enerji boşluğunu genişletir ve emisyon buna göre maviye kaydırılır. Ek olarak, konjuge SCN^- anyonu, t_{2g} ve LUMO orbitalleri arasındaki boşluğu artırmak ve sırayla bu kompleks sınıfının kuantum verimlerini büyütmek için siklometalatlı iridyum(III) komplekslerine dahil edildi.

Bu amaçla, OLED uygulamalarında arzu edilen trifenilfosfin ve/veya tiyosiyanat ligandları ile koordineli iki nötr Ir(III) kompleksi tasarladık, sentezledik ve karakterize ettik. Komplekslerin emisyon spektrumları ağır metal iyonlarına duyarlıdır. Mevcut siklometalatlı iridyum(III) komplekslerinin, etkin mavi yayıcı için bir aday olduğu bulunmuştur. Ir (III) kompleksleri sentezlenip izole edildikten sonra, karakterizasyonları; FT-IR, MALDI TOF ve ^{1}H NMR yöntemleriyle gerçekleştirilmiştir. Ağır metal iyonlarına duyarlılığı, fluoresan emisyon spektroskopi yöntemiyle incelenerek; Ag^{+} iyonunun seçimli tayininde, potansiyel bir fluoresan sensör olarak kullanılabileceği saptanmıştır.

Anahtar Kelimeler: OLED, İridyum kompleksi, Fluoresans Sensörü, Gümüş, Trifenilfosfin, Tiyosiyanat

SUMMARY

Synthesis of the New Iridium Based Complexes with Phosphorescence / Fluorescence Characteristics towards Organic Light Emitting Diodes (OLED) Applications, and the Investigation of theirs Spectroscopic Properties

Coordination and organometallic compounds having a wide range of applications can be obtained by using different ligands to obtain substances of the desired properties. Transition metals such as Ir (III), Ru (III) and Eu (III), which are quite remarkable, have become usable in many fields of application due to their interesting photophysical properties. Since these complexes have good photostability, photosensor, photochemical and electrochemical properties are widely used in current organic electroluminescence devices such as photovoltaic cells and organic light emitting diodes (OLEDs). OLED systems used in the instrument panel of electronic devices is a new technology. These devices are more preferred when compared to cathode ray tube (CRT) and liquid crystal (LC) indicators because they have color diversity, low operating voltages, light brightness, power consumption, and easy fabrication. OLED materials, which ensure the clean and efficient use of energy, started to enter our lives with the developing technology in recent years and promises the future.

In this thesis, new types of Ir (III) complexes designed for OLED applications with both metal and ligand and thought to increase device efficiency and stability were synthesized. In this context, the iridium-dimer complex; 4-methoxy-2-bromo-pyridine ligand. The resulting dimer; new type Ir (III) complexes were synthesized by reaction with triphenylphosphine and ammonium thiocynate. Ir (III) emission characteristics of complexes; The use of different ligands leads to significant property changes in practice. The reason for choosing the phenyl pyridine ligand is that by substitution of electron withdrawing and electron donating (-CF_3, --OCH_3) groups in this ligand, the HOMO-LUMO band gap can be changed and the desired colors of Ir (III) complexes can be obtained. Furthermore, by introducing strong-field auxiliary ligands, such as triphenylphosphine, the HOMO energy level of the Ir(III) complex can be decreased, resulting in a substantial d-orbital splitting, which widens the energy gap and the emission thus shifts to the blue wavelengths. In addition, the conjugated SCN^- anion was inserted into the cyclometalated iridium(III) complexes to widen the distance between the t_{2g} and LUMO orbitals and therefore increase the quantum yields of this class of complexes sequentially.

Herein, we have designed, synthesized and characterized two neutral Ir(III) complexes coordinating with triphenylphosphine and/or thiocyanate ligands desirable for example in the OLED applications. The emission spectra of the complexes are sensitive to heavy metal ions. The present cyclometalated iridium(III) complexes were found to be a candidate for the effective blue emitter. After Ir (III) complexes were synthesized and isolated, their characterization were performed with FT-IR MALDI TOF and ^{1}H NMR spectroscopy methods. By examining their sensitivity to heavy metal ions by fluorescent emission spectroscopy, it has been determined that they can be used as a potential fluorescent sensor in the selective determination of Ag^{+} heavy metal ion.

Key words: OLED, Iridium complex, Fluorescence Sensor, Silver, Triphenylphosphine, Thiocyanate

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1: Fenil piridin sübstitüe grup içeren Ir(III) kompleksleri. 3
Şekil 1.2: Tris-siklo metalize iridyum (III) kompleksleri. 5
Şekil 1.3: Siklometal C^N ligandı ve bunların Ir(III) komplekslerinin maksimum emisyon değerleri (Ayşen G. 2014). 7
Şekil 1.4: Bis-siklo metalize iridyum (III) kompleksleri. 7
Şekil 1.5: OLED'i oluşturan organik katmanlar 9
Şekil 1. 6: Katalizör uygulamalarında kullanılan iridyum kompleksinin reaksiyon şeması (Moran ve diğ. 2011). 11
Şekil 1. 7: Biyosensörlerin blok gösterimi. 12
Şekil 1. 8: Biyosensörün şematik gösterimi (Ayşen G. 2014). 12
Şekil 1.9: Organik güneş pillerinin çalışma prensibi. 14
Şekil 1.10: Organik güneş pilli. 15
Şekil 1.11: Organik güneş pilleri uygulamalarında kullanılan iridyum kompleksleri (Hu ve diğ. 2013). 15
Şekil 2.1: 2-(3-triflorometil-fenil)-4-metoksipiridin sentezine ait reaksiyon 21
Şekil 2.2: [Ir(C^N)2-μ-Cl2] sentezine ait reaksiyon ii: 2-etoksietanol, H_2O. 22
Şekil 2.3: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**) sentezine ait reaksiyon iii. DCM, TPP. 23
Şekil 2.4: DCM çözücüsü içindeki trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin 254 nm UV ışığı altındaki fluoresans görüntüsü. 23
Şekil 2.5: Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait FT-IR spektrumu. 25
Şekil 2.6: Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait MALDI-TOF kütle spektrumu. 26
Şekil 2.7: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin $[M-2F-H]^+$ molekül yapısı. 26
Şekil 2.8: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin $[M+Li]^+$ molekül yapısı. 27
Şekil 2.9: Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait ^1H NMR spektrumu ($CHCl_3$-*d)*. 27
Şekil 2.10: Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait aromatik bölge ^1H NMR spektrumu ($CHCl_3$-*d)*. 28
Şekil 2.11: Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait alifatik bölge ^1H NMR spektrumu ($CHCl_3$-*d)*. 28
Şekil 2.12: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**) sentezine ait reaksiyon iv.DCM, TPP, SCN^-. 29
Şekil 2.13: DCM çözücüsü içindeki trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin, 254 nm UV ışığı altındaki fluoresans görüntüsü. 30
Şekil 2.14: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksine (**2**) ait FT-IR spektrumu. 31

Şekil 2.15: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksine (**2**) ait MALDI-TOF kütle spektrumu. 32
Şekil 2.16: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin $[M+Li]^+$ molekül yapısı.....32
Şekil 2.17: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin $[M+4H_2O]^+$ molekül yapısı. 33
Şekil 2.18: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksine (**2**) ait ^{1}H NMR spektrumu ($CHCl_3$-*d)*. 33
Şekil 2.19: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksine (**2**) ait aromatik bölge ^{1}H NMR spektrumu ($CHCl_3$-*d)*. 34
Şekil 2.20: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksine (**2**) ait alifatik bölge ^{1}H NMR spektrumu ($CHCl_3$-*d)*. 34
Şekil 2.21: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin Ag^+ iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları. 36
Şekil 2.22: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin Co^{2+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları. 37
Şekil 2.23: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin Fe^{3+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları. 38
Şekil 2.24: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin Hg^{2+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları. 39
Şekil 2.25: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin Ag^+ iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları. 40
Şekil 2.26: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin Co^{2+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları. 41
Şekil 2.27: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin Fe^{3+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları. 42
Şekil 2.28: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin Hg^{2+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları. 43

TABLO LİSTESİ

Tablo 1: Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler. 16
Tablo 2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar. 17
Tablo 3: Tez kapsamında sentezlenen bileşikler. 18
Tablo 4: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin karakterizasyon sonuçları. 24
Tablo 5: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin karakterizasyon sonuçları. 30

SEMBOL LİSTESİ

Semboller ve Kısaltmalar	**Açıklamalar**
°C	: Santigrat derece
µl	: Mikrolitre
^{1}H-NMR	: Proton – Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
Ag	: Gümüş
$CHCl_3$	: Kloroform
cm^{-1}	: Dalga Sayısı
Co	: Kobalt
DCM	: Diklorometan
EtOH	: Etanol
FT-IR	: Kızıl ötesi (Infrared)
Hg	: Civa
HOMO	: En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
Li	: Lityum
LUMO	: En düşük enerjili boş moleküler orbital
m/z	: Kütle/Yük Oranı
MALDI-TOF	: Matriks destekli desorpsiyon/iyonlaşma-uçuş süresi
mg	: Miligram
mmol	: Milimol
mo-tfmfp	: 4-metoksi-2-(3-triflorometil-fenil)- piridin
Na_2CO_3	: Sodyum karbonat
nm	: Nanometre
OLED	: Organik ışık yayan diyot
SCN^-	: Tiyosiyonat
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
TPP	:Trifenilfosfin
UV	: Morötesi/Ultraviole
λ	: Dalga boyu
au	: Absorbans birim

1.GİRİŞ

İridyum metali 1803 yılında Smithson Tennant tarafından keşfedilmiştir. Oda koşullarında beyaz renkli katı bir metal olan İridyum (Ir) elementi periyodik çizelgede d blok elementi olarak adlandırılır. Ayrıca bilimsel uygulamalarda kullanılan bir numaralı metaldir. Geniş koordinasyon kimyasına sahip olan Ir(III) kompleksleri, en belirgini siklometal ligandları olmak üzere mono-, bis- ve tris- siklo metal türleri ile çeşitli koordinasyon motiflerini sağlamaktadır. Tris-siklometal homo- ve heteroleptik hem de bis-siklometal kompleksleri en yaygın fosforesans Ir(III) türleridir. Siklometal ve iridyum merkezine koordine olmuş çeşitli yardımcı ligandlar yapıyı tanımlama ve özellikleri ayarlamanın yanında, Ir(III) komplekslerinin emisyon rengini de ayarlayabilir. Bu özelliklerden dolayı iridyum kompleksleri biyo-analitik uygulamaları (Lowry ve Bernhard, 2006), oksijen sensörü (Mak ve diğ. 2005) ve ışık yayan elektrokimyasal hücreler (LECS) (Lo ve diğ. 2003) gibi birçok alanda kullanılmaktadır.

Organik ışık yayan diyot (OLED) uygulamalarında fosforesans geçiş metal kompleksleri oldukça dikkat çekmektedir (Holder ve diğ. 2005). Küçük fosforlu bileşikler maksimum %25 kuantum verimi gösterirken (spin istatistiklerine göre), singletin yanında, triplet emisyon göstermesi nedeniyle fosforesansın, geçiş metali komplekslerinde teorik olarak kuantum veriminin %100'e ulaşması mümkündür. Yüksek kuantum verimleri gerçekleştirebilmesi sebebiyle organik ışık yayan diyot (OLED) uygulamalarında fosforesans Ir(III) komplekslerine ilgi artmaktadır (Roundhil, 1994). Bu komplekslerin en belirgin özelliği elektro-optik özelliklerinin değişken olmasıdır. Metal-ligand temelli emisyonda, ligandlar değiştirilerek tüm görünür bölgede çok seçenekli renklilik sağlanır (Lamansky ve diğ. 2001; Dixon ve diğ. 2005). Organometalik Ir(III) kompleksleri ve Eu(III), Ru(III) koordinasyon kompleksleri için kullanılan şelat etkisi gösteren ligandlar, modern OLED uygulamaları için çok yüksek potansiyel gösterebilirler. Fosforesans geçiş metali komplekslerinde en çok kullanılan ligantlar; benzoizokinolinler, 2-fenilbenzotiyazol, benzo-imidazol, asetilasetonato, pikolinat, fenilpridin ve 1,10-fenantrolin türevi ligandlarıdır. Tüm bu özellikler ile iridyum(III) kompleksleri oldukça ilgi çekici hale gelmektedir.

Tez kapsamında OLED uygulama alanlarına yönelik yeni Ir(III) kompleksleri sentezlenmiştir ve sentezlenen Ir(III) komplekslerinin spektroskopik çalışmaları OLED uygulamalarına katkı sağlayacak şekilde yapılmıştır. Ayrıntılı bir literatür araştırması yapıldığında, OLED uygulamaları için sentezlenen Ir(III) kompleksleri bis-siklo metalize ve tris- siklo metalize

kompleksler olarak karşımıza çıkmaktadır. Bu komplekslerin emisyon veriminin yüksek olması, istenilen özelliklerde saf renklerin elde edilmesi, düşük çalışma voltajlarında ışık yaymaları OLED uygulamalarında kullanılmasına olanak sağlamaktadır.

1.1 İridyum Kompleksleri

İridyum(III) kompleksleri sentezlerinde yaygın olarak kullanılan başlangıç maddesi iridyum klorür ($IrCl_3(H_2O)_3$) hidrattır. Bu tür komplekslerde koordinasyon merkez atomu olan iridyumun (grup 9) atom numarası 77 'dir ve çok sert yapıda parlak bir metaldir.

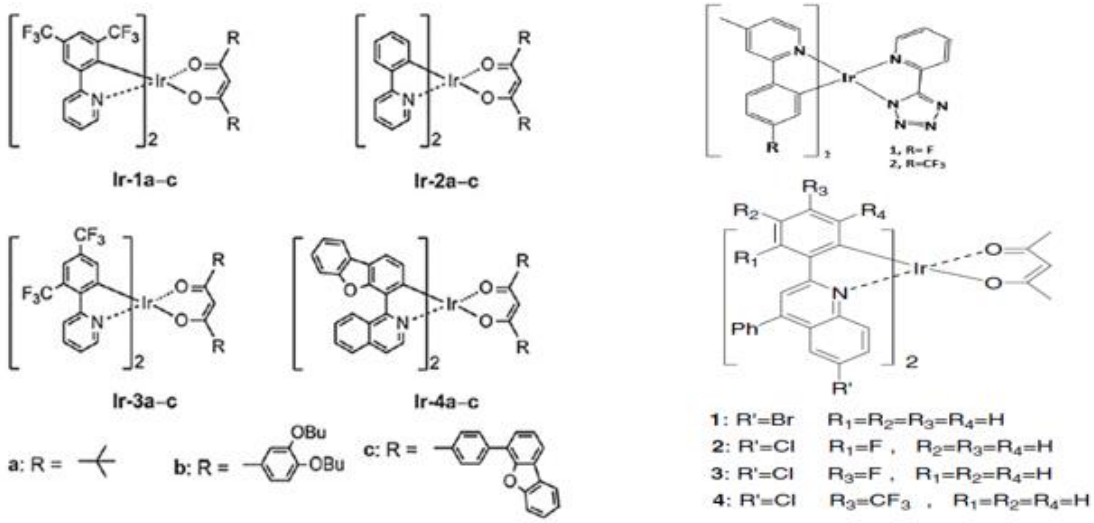
Paladyum, rodyum, iridyum, osmiyum, rutenyum gibi elementler, Platin elementleridir. İridyum metali elde edilirken cevherden; altın, paladyum, platin metalleri uzaklaştırıldıktan sonra geriye kalan kalıntı sodyum bisülfat ile eritilip su ile çözdürülerek $Rh_2(SO_4)_3$ çözeltisi elde edilir. Çözeltide iridyum içeren ve çözünmeden kalan kısım, Na_2O_2 ile eritilip su ile çözdürüldükten sonra IrO_2 elde edilir. Oluşan oksidin kral suyunda (HNO_3:HCl 1:3) çözünmesi ile saf $(NH_4)_3$-$IrCl_6$ çözeltisi elde edilir. Evoparatör yardımı ile çözücü kuruluğa kadar uzaklaştırılır ve geriye kalan kalıntı hidrojen gazı altında yakılarak saf iridyum elde edilir (Demircioğlu 2007).

İridyum, +3 ve +4 en kararlı oksidasyon basamakları olmak üzere -1'den +6'ya kadar oksidasyon basamağına sahiptir. +3 oksidasyon basamağında; metal merkezine farklı ligandların koordine olmasıyla çeşitli iridyum kompleksleri elde edilmektedir. Komplekslerin çoğu oktahedral geometriye sahiptirler. Ir(III) komplekslerinin -d- orbitallerinin yarılmasıyla ligandlarla oluşturdukları Ir(III) kompleksleri iç orbital kompleksi oluşturur ve düşük spin alan özelliği sergilerler. Farklı enerji düzeyleri oluşturmasıyla fosforesans özellik göstermesine imkan sağlamak -d- orbitallerinin bir diğer etkisidir.

Fosforesans özellik gösteren Ir(III) komplekslerinin organik ışık yayan diyotlar (OLED), ışık yayan elektrokimyasal hücreler (LECs) (Dixon ve diğ 2000; Lo ve diğ. 2006), biyosensör (Lo ve diğ. 2005; Cao ve diğ. 1999; Wohlgenannt ve diğ. 2001), organik güneş pilleri ve katalizör uygulamaları mevcuttur. Ir(III) komplekslerinde spin-orbital örtüşmesiyle metal-ligand arasında yük transferlerine yol açılır (MLCT) (Bolink ve diğ. 2006; Tokito ve diğ. 2003). Metal-ligand arasında oluşan yük transferi, bis-siklometal ve tris-siklometal hem organometalik hem de koordinasyon bağı içeren Ir(III) komplekslerinin oluşmasına olanak sağlamıştır. Metal-ligand temelli emisyonda, siklo-metalize ligandı varyasyonu artırılarak ya da yardımcı

ligandların türlerine göre maviden-kırmızıya birçok renk için yüksek verimlilikte ve saf renkler elde edilebilir. İridyum(III) komplekslerinin emisyon rengi; örneğin fenil piridin bileşiğinde fenil halkası ve piridin halkasına sübstitüe edilmiş elektron çekici gruplar ve elektron verici gruplar ile HOMO-LUMO bant aralığı değiştirilerek ayarlanabilir. Metala bağlı ligandın π-elektron sisteminin büyümesi veya elektron verici grupların bağlanmasıyla (-NH_2, -OH, - OR) emisyon renginde batokromik(kırmızıya kayma) etki, elektron çekici gruplar (-NO_2, - F) bağlanmasıyla emisyonun renginde hipsokromik(maviye kayma) etki gözlenir. Bu sebeple, fosforlu Ir(III) kompleksleri geniş renk aralığına sahip uygulamalar gerçekleştirebilmektedir.

Şekil 1.1' de literatürde yer alan fenil piridin türevleri ile hazırlanmış Ir(III) komplekslerinin yapıları verilmiştir.



Şekil 1.1: Fenil piridin sübstitüe grup içeren Ir(III) kompleksleri.

1.2 İridyum Komplekslerinin Fotofiziksel Özellikleri

Ir kompleksi, fotofiziksel özellikleri sayesinde spektral bölgede kırmızı, mavi ve yeşil renk veren ekran uygulamaları gibi bir çok alanda dikkat çekse de istenilen absorpsiyon ve emisyon özelliklerinde yeni iridyum bileşiklerinin sentezlenmesine ihtiyaç vardır (Lowry ve diğ. 2006; Goushi ve diğ. 2004; Slinker ve diğ. 2004). Yeni iridyum komplekslerinin sentezlenmesi ve fotofiziksel karakterizasyonu üzerine çok sayıda rapor yayınlanmış ve fosforlu yayıcı malzeme tasarımı için kuantum mekaniksel hesaplamalar daha önemli hale gelmiştir (Holder ve diğ. 2005; Chou ve diğ. 2007). Fosforlu metal komplekslerinin absorpsiyon ve emisyon

spektrumlarında, merkez metal atomunun sahip olduğu değerlik elektron sayısı ya da elektron geçişleri gibi özelliklerle farklılıklar meydana gelmektedir (Kwon ve diğ. 2005).

Ir(III) komplekslerine değişik yardımcı ligandlar bağlanması ile görünür bölge spektrumunda farklı emisyon değerleri gözlemlenmiştir (You ve diğ. 2005; Park ve diğ. 2005). Emisyon rengini ayarlama bis-siklometal iridyum komplekslerine göre tris-siklometalize komplekslerinde daha kolaydır. Ir(III) komplekslerinde π- elektron konjugasyonun büyütülmesi siklometal ligandın emisyon renginin maviye kaymasına neden olurken siklometal ligandına elektron çekici grup eklendiğinde triplet enerji seviyesinin yükselmesi, HOMO enerji seviyesinin ise düşmesi sebebiyle emisyon renginde maviye kayma görülür (Holder ve diğ. 2005; Tsuboyama ve diğ. 2003) (Li ve diğ. 2004; Yeh ve diğ. 2005; Yang ve diğ. 2007).

Fosforlu yayıcıların içerisinde yüksek verim gösteren en önemli en bileşikler İridyum kompleksleridir (Cao ve diğ. 1999; Wohlgenannt ve diğ. 2001). Kırmızı, mavi ve yeşil renkler için çok yüksek luminesans verimlerine sahip olan 1,10-Fenantrolin türevi içeren İridyum (III) kompleksleri oldukça kısa fosforesans ömürler gerçekleştirirler (Darmawan ve diğ. 2013; Hankook ve diğ. 2013). Fosforesans iridyum komplekslerinin biyosensör, organik güneş pilleri, katalizör ve organik ışık yayan diyot (OLED) uygulamaları görülmektedir (Tehfe ve diğ. 2012; Sunesh ve diğ. 2013; Zhao ve diğ. 2010; Sun ve diğ. 2012). 1,10-Fenantrolin türevi iridyum bileşikleri kararlı yapıya sahip olmalarıyla birlikte konjuge π- elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkınlardır (Tehfe ve diğ. 2012; Sun ve diğ. 2012). 1,10-fenantrolin ve türevlerine artan ilginin sebebi, elektronik teknolojisindeki geniş kullanım alanlarına sahip olması ve analitik kimya, kataliz, elektrokimyasal polimerizasyon, LED, ve biyokimya gibi birçok alanda çok yönlü rollerinin olmasıdır.

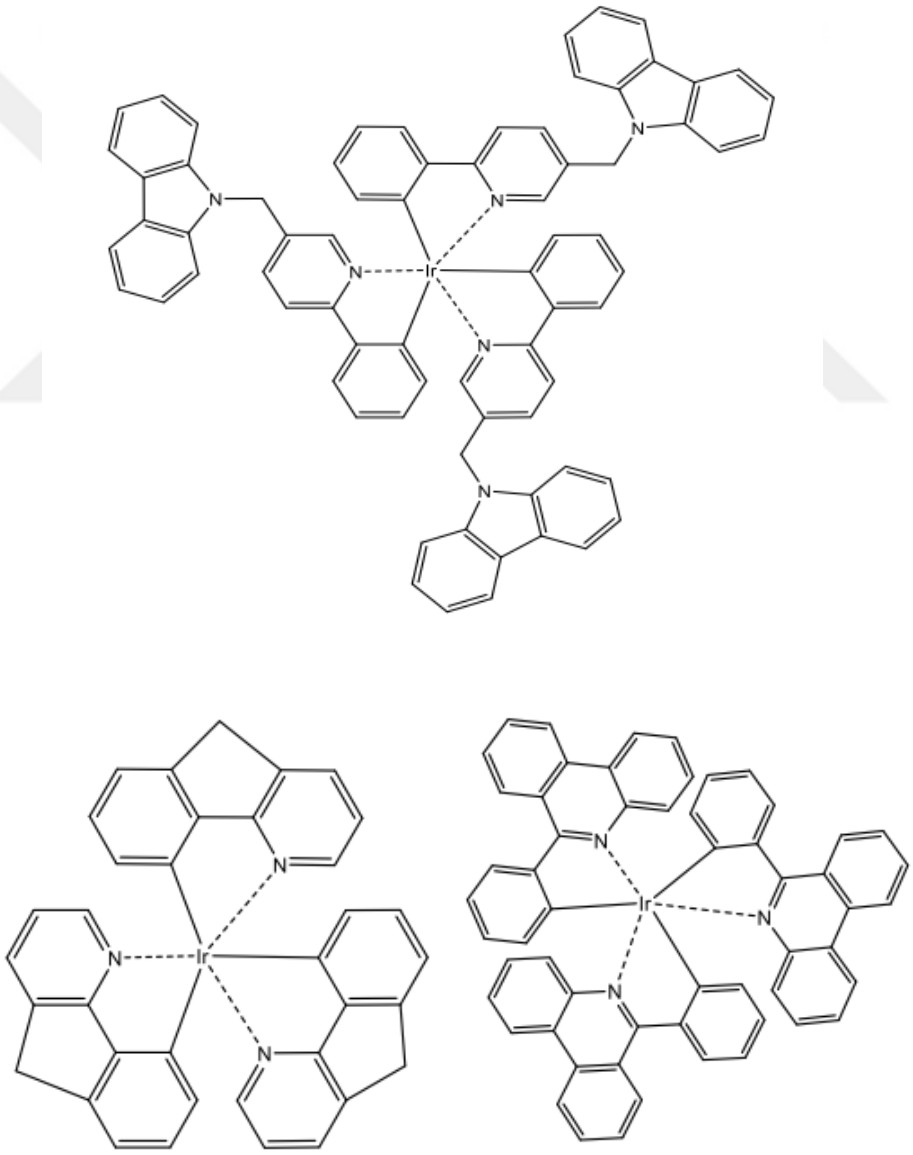
Siklometalli ligandların (C, N ligandlarının) kimyasal yapılarının iridyum (III) komplekslerinin fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerini güçlü bir şekilde etkileyebileceği iyi bilindiğinden, tasarlanan bileşikler ile mevcut ölçümler ışığında, yüksek emisyon özelliği eldesi ile, günümüz gelişen teknolojisinde bilime büyük katkı sağlayacak ve yeni uygulama alanlarının oluşmasına imkan verecektir.

1.3 Trissiklometal İridyum(III) Kompleksleri

Tris siklometal Ir(III) komplekslerine ilişkin, metal-ligand yük transferi (MLCT) ve ligand merkezli (LC) geçişleri olmak üzere iki temel geçiş gözlenmektedir. Bu tip fosforesans kompleksler güçlü spin-orbital eşleşmesi ile desteklenmektedir.

Ek olarak mer (meridional) konfigürasyonunda fac (facial) komplekse kıyasla maksimum emisyon bandlarının kırmızıya kayması sebebiyle bu konfigürasyona sahip tris-siklometal Ir(III) komplekslerinin fotofiziksel özellikleri birbirinden farklıdır (Kawamura ve diğ. 2005).

Şekil 1.2 'de tris-siklometal Ir(III) komplekslerine örnek gösterilmiştir.



Şekil 1.2: Tris-siklo metalize iridyum (III) kompleksleri.

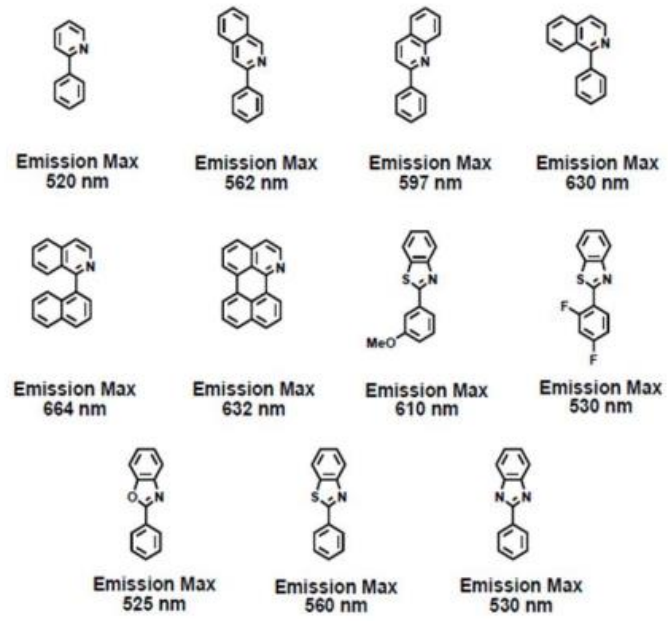
1.4 Bissiklometal İridyum(III) Kompleksleri

Heteroleptik Ir(III) kompleksinde farklı yardımcı ligandlarla veya siklometal ligandı üzerinde uygun pozisyonda değişik yerleşimlerle emisyon rengi kontrol edilir (Jeffrey Hay 2002; Jiang ve diğ. 2004). Bissiklometal Ir(III) tipi komplekslerde maksimum emisyonda $MLCT^3$ (metal-ligand yük transferi) ve LC^3 (ligant merkezli) tipi geçişler görülmesinin nedeni, yardımcı ligandın düşük triplet enerji seviyesinin LC^3 ve $MLCT^3$ uyarılmış enerji seviyesinden yüksek olmasıdır.

Yoğunluk fonksiyon teorisine (DFT) göre yapılan hesaplamalarda, en yüksek dolu molekül orbital (HOMO) genellikle metal merkezli olup en düşük boş moleküler orbitalinin (LUMO) ise heterosiklik halkanın siklometal C^N ligandlarına bağlandığı görülmüştür. Özetle, yardımcı ligand düşük enerji seviyesine direkt olarak dahil olmuştur. Buna ek olarak, yardımcı ligandın yüksek triplet enerji seviyesinde olması durumunda; ligand, metal merkezindeki elektron yoğunluğunu değiştirerek uyarılmış enerji durumunu değiştirebilir.

Ir(III) komplekslerinin farklı yardımcı ligandlar ile görünür bölgedeki emisyonuna bakıldığında siklometal C^N ligandın maksimum emisyon rengini ayarlama durumu bissiklometal iridyum(III) kompleksine göre daha baskın olduğu görülmüştür (You ve Park 2005) (Holder ve diğ. 2005; Tsuboyama ve diğ. 2003).

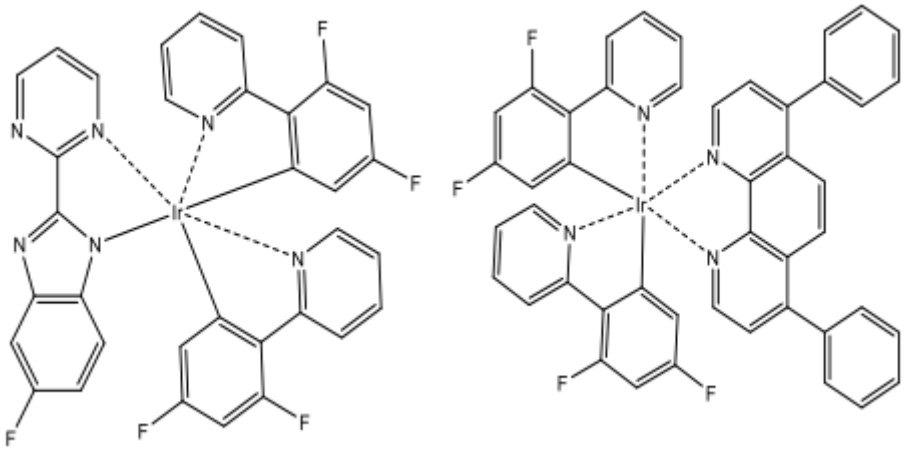
Şekil 1.3 ‘de siklometal C^N ligandı ve bunların Ir(III) komplekslerinin maksimum emisyon değerleri gösterilmiştir.



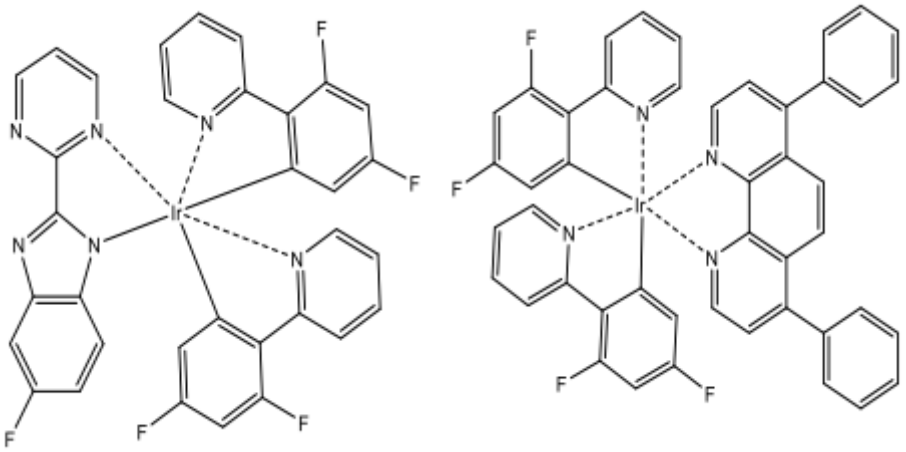
Şekil 1.3: Siklometal C^N ligandı ve bunların Ir(III) komplekslerinin maksimum emisyon değerleri (Ayşen G. 2014).

Şekil 1.4'de verilen Ir(III) kompleksleri fenil piridin halkasının konumu değiştirilip, elektron verici veya elektron çekici grupların eklenmesiyle emisyon rengi ayarlanabilir. İlaveten O, S veya N gibi heteroatomların farklı elektronegatiflik değerlerinin artışına bağlı olarak emisyon renginde maviye kayma gözlenir.

Şekil 1.4 'de bis-siklo metalize iridyum (III) kompleks örnekleri gösterilmiştir.



Şekil 1.4: Bis-siklo metalize iridyum (III) kompleksleri.



Şekil 1.4: Devam.

1.5 Kullanım Alanları

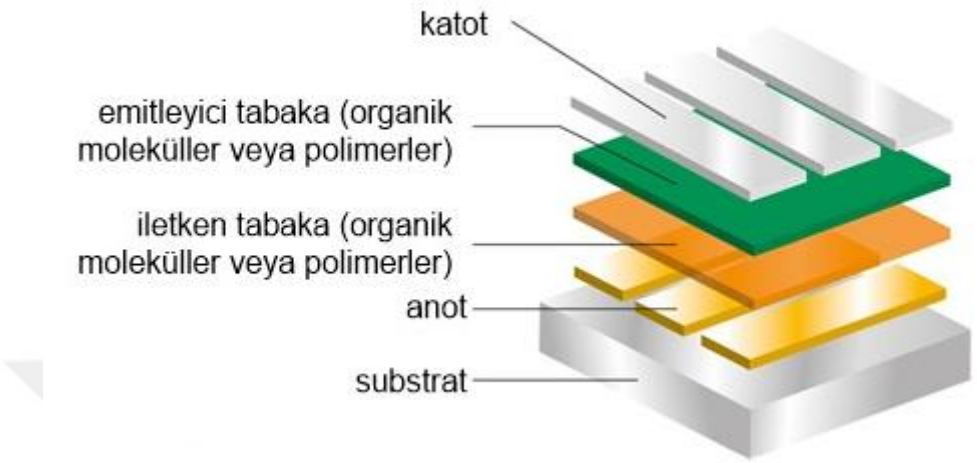
1.5.1 Organik Işık Yayan Diyotlar (Oled)

Organik ışık yayan diyotlar (OLED), 1990'ların başından beri gittikçe artan bir ilgiye sahip olmuştur. Işık yayan diyotlar, çeşitli organik malzemelerle farklı ve istenilen özelliklere kimyasal yollarla ulaşılabiliyor olması sebebiyle artan popularite sahiptir. Bu amaçla alternatif akım kullanılarak imal edilen ilk organik elektroluminesans (EL) hücre 1953'te Bernanose tarafından çalıştırılmıştır (Bernanose 1953). Organik yarıiletkenlerden elektrolüminesans, antrasen kristalinden 1963 yılında Pope ve çalışma arkadaşları tarafından elde edilmiştir (Pope 1963).

Temeli karbon elementi üzerine kurulu olan organik malzemelerin iletkenliklerinin çok düşük olması sebebiyle, oldukça kalın (10 mikrometre-5mm) antrasen tabakasından yaklaşık olarak 400 V potansiyel fark uygulanarak ışık elde edilmiştir. 1970'lerden sonra EL çalışmalarının tek kristallerden organik ince filmlere doğru değişim göstermiştir. OLED 'in çoklu tabakalardan oluşan ince filmler şeklinde oluşturulmaya başlanmasıyla yapılan çalışmalar uygulanan potansiyel farkın 100 V değere kadar düşmesini sağlamıştır.

Günümüzdeki bilimsel ve ticari yatırımlara bakıldığında, yakın gelecekte bilgisayar monitörleri, cep telefonları ve televizyon gibi cihazların OLED görüntü teknolojisi kullanılarak üretileceği öngörülmektedir. Çok az enerjiye ihtiyaç duyarak kaliteli görüntü sağlayan OLED

görüntü sistemi sayesinde özellikle taşınabilen görüntülü cihazların elektrik tüketimleri minimuma inerek kullanım süreleri artacaktır. Bu, kullanıcının memnuniyetinin sağlanmasıyla birlikte enerji sarfiyatının da minimuma inmesini sağlayacaktır.



Şekil 1.5: OLED'i oluşturan organik katmanlar.

OLED cihazlar genel bir tanımla; şeffaf bir anot ve metal bir katot arasına koyulan organik konjuge bir bileşiğin, sisteme voltaj uygulanmasıyla, elektrolüminesans yaparak ışık yaymasıdır. Şeffaf ve iletken anot olarak genellikle "indiyum kalay oksit" (ITO) kullanılır. Esnek OLED'lerde ise şeffaf organik bir bileşik olan anota, doplanmış anilinin uygun bir şeffaf plastik yüzey üzerine biriktirilerek elde edilmesi örnek gösterilebilir.

İki katmanlı diyot hazırlanması esnasında, "boşluk taşıma katmanı" olarak kullanılan (HTL, h+) boşluk iletim materyali, organik moleküller veya polimerlerin anot yüzeyine biriktirilmesiyle oluşur. Elektron iletim materyali ise katot kontağına uygulanan tabakadır (electron transport layer, ETL). Katot ile anot üzerinde bir potansiyel farkı oluşturulduğunda, anot katoda göre daha pozitif potansiyele sahip olacağından boşluk oluşumları anottan boşluk taşıma katmanına doğru elektronlar ise katottan elektron iletim materyaline doğru harekete geçerler. Boşluk ve elektronların hareketi birbirlerine doğru ve elektrotlara zıt yönlü gerçekleşir. Bu iki türün bir araya gelmesi de luminesans elektron iletim materyalinin sınırında gerçekleşir. Bu bir araya gelme sırasında açığa çıkan enerji ışık olarak yayılır (Hung ve diğ. 2002).

İridyum kompleksleri, yüksek fosforesans ömürleri ve emisyon şiddetinin yüksek olması gibi birçok elektronik özelliklerinden dolayı OLED uygulamaları için umut vericidir. İridyum(III)

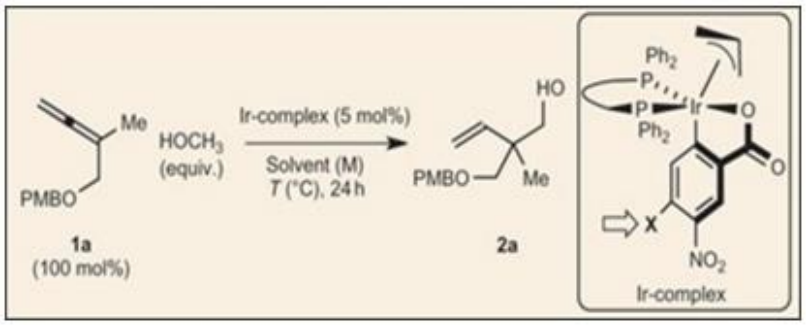
metal komplekslerinin emisyon rengini değiştirerek geniş renk aralığına sahip olmasından dolayı Ir(III) komplekslerine karşı gösterilen ilgi gitgide artmaktadır (Ulbricht ve diğ. 2009).

1.5.2 Katalizör

Katalizör terimi, 1835'te İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından ilk defa kullanılmıştır. Bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürmesiyle tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmeden tepkimeden çıkan maddelere katalizör denir. Kataliz, katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu değişikliğe denmektedir ve kataliz olayı, katalizör ve reaktantlar aynı fazda ise homojen kataliz (ör: gaz-gaz, sıvı-sıvı, katı-katı), katalizör ve reaktantlar farklı fazda olduğunda ise heterojen kataliz olarak adlandırılır (ör: gaz-sıvı, sıvı-katı, katı-gaz).

İridyum, platin, osminyum, rodyum, rutenyum, paladyum gibi atom numarası büyük geçiş metallerinin kendisi ya da kompleksleri, heterojen katalizör olarak kullanılan katalizörlerdir. Bu katalizörlerin küçük parçacıklar halinde tepkime ortamına konarak yüzey alanlarını büyütmesiyle daha iyi bir tepkime verimi alınır. Asit ve bazlar genellikler organik sentezlerde homojen katalizör olarak kullanılır. Reaksiyonun hızını arttıran katalizörler (pozitif katalizör) olduğu gibi, hızını yavaşlatan katalizörler (negatif katalizör) de vardır. Buna rağmen katalizörlerin çoğu reaksiyon hızını arttırır. Katalitik işlemler modern sanayide ve petrol ürünlerinin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Son zamanlarda geliştirilen bir iridyum katalizörü, metanol ve allenler arasında karbon-karbon bağ oluşumunu kolaylaştırmıştır. Bu işlem, metanolün yan ürün olmaksızın doğrudan daha yüksek alkollere dönüşümünü sağlamaktadır. Metanol, oksijen atomu ile tepkimeye girme yeteneğine sahipken, karbon atomu ile tepkimeye girme yeteneği hakkında bilgi yoktur. Metanol kullanarak C-C bağının oluştuğu örnekler sadece Monsanto ve Cativa prosesleri ve rodyum veya iridyum katalizörleri kullanılarak metanol ve karbon monoksit, asetik aside çevrilmektedir (Moran ve diğ. 2011). İridyum komplekslerinin son zamanlarda ilgi çekici hale gelme sebebi C-C bağı oluşturmalarındaki avantajlarıdır (Moran ve diğ. 2011).

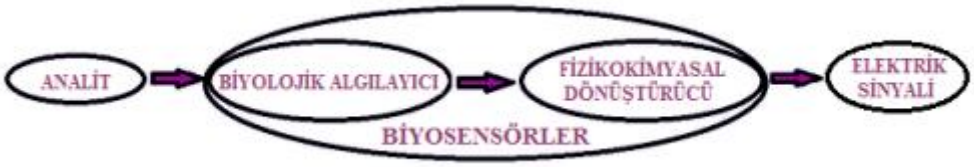


Şekil 1. 6: Katalizör uygulamalarında kullanılan iridyum kompleksinin reaksiyon şeması (Moran ve diğ. 2011).

1.5.3 Biyosensör

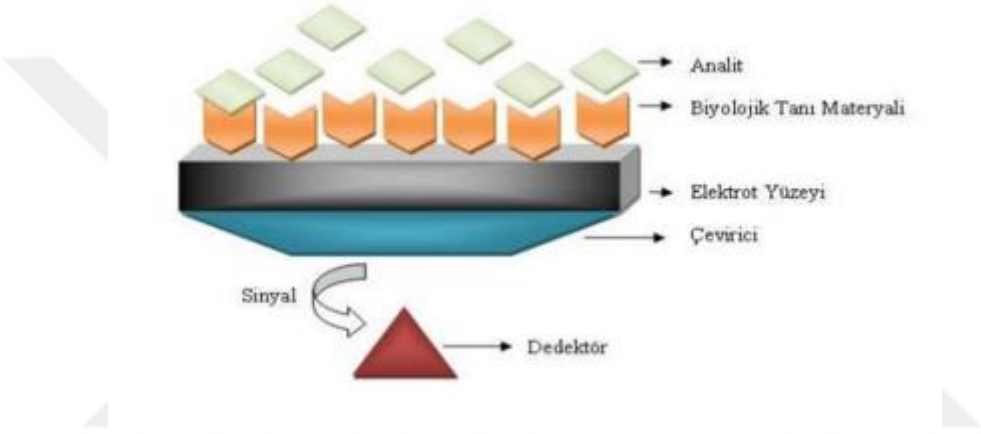
50'li yılların ortalarında Clark'ın Cincinnati Hastanesi'nde (Ohio, ABD) ameliyat esnasında kanın O_2 miktarını bir elektrot ile izlemesiyle biyosensörlerin tarihi başlar. 1962 yılında Leland C. Clark ve C. Lyons, O_2 elektrodu ile glukoz oksidaz (GOx) enzimini kombine ederek kanın glukoz düzeyini ölçmeyi başardılar ve yeni bir analitik sistem oluştu. Bu sistem, biyolojik sistemin yüksek spesifikliğini (enzim) ve fiziksel sistemin (elektrot) tayin duyarlılığını birleştirmiştir. Böylece geniş spektrumlu bir uygulama olanağı bulmuştur (Clark ve Lyons 1962). Klinik elektrokimya ile sadece anyon ve katyonları belirleyen sensörler hazırlanabilirken biyomateryalin de katılması sayesinde birçok 23 organik ve biyolojik maddenin tayini mümkündür. Böylece hazırlanan analiz sistemlerine biyosensörler adı verilir (Aykut ve Temiz 2006).

Biyosensörler, biyolojik reaksiyonlarda hedef analit materyalleri denetlemek amacıyla kullanılan ve algılama özelliğine sahip olan cihazlardır. İç içe geçmiş biyokimyasal ve elektrokimyasal özellikteki iki anahtar yapıdan oluşan biyosensörlerin biyokimyasal kısmı analiz edilecek maddeyle etkileşime girip onun tanınmasını sağlar ve böylece biyokimyasal ürün meydana gelebilir. Tanıma olayı sonucu elde edilen verinin ölçülebilir sayısal bir değere dönüşmesi ise elektrokimyasal kısmında gerçekleşir.



Şekil 1. 7: Biyosensörlerin blok gösterimi.

Günümüz teknolojisinde gıda endüstrisi, tıp, çevresel analizler, tarım vb. gibi birçok uygulamada geniş kullanım alanına sahip olan biyosensörler; biyolojik tanı materyali, çevirici ve dedektör olmak üzere üç temel kısımdan oluşur (Telefoncu 1999).



Şekil 1. 8: Biyosensörün şematik gösterimi (Ayşen G. 2014).

Biyosensörler, sahip oldukları biyolojik tanı materyaline ya da fizikokimyasal çevirici türüne göre, amperometrik, potansiyometrik, termal, piezoelektrik, optik sensörler olarak adlandırılmaktadırlar (Wang 2001). En verimli ve en çok kullanılan biyosensör çeşitlerinden biri amperometrik biyosensörlerdir. Bu biyosensörlerin kullanılmasıyla elektrokimyasal hücrede 10^{-8} M 'dan daha düşük derişimlere sahip analitlerin tayini yapılabilir (Dzyadevych ve diğ. 2008). Karbon nanotüpler, gümüş, altın, platin, indiyum kalay oksit, camsı karbon ve karbon pasta elektrotlar sıklıkla kullanılan elektrot materyalleridir. Sahip oldukları avantajlara rağmen karbon nanotüpler ve metal nano yapılar çalışılması zor oldukça ve pahalı malzemelerdir. Düşük maliyetli olarak karbon pasta elektrotlar ise hem kolay hem de hızlı hazırlanabilir olmalarından dolayı biyosensör çalışmalarında kolay kullanımı sağlar (Santos ve diğ. 2007).

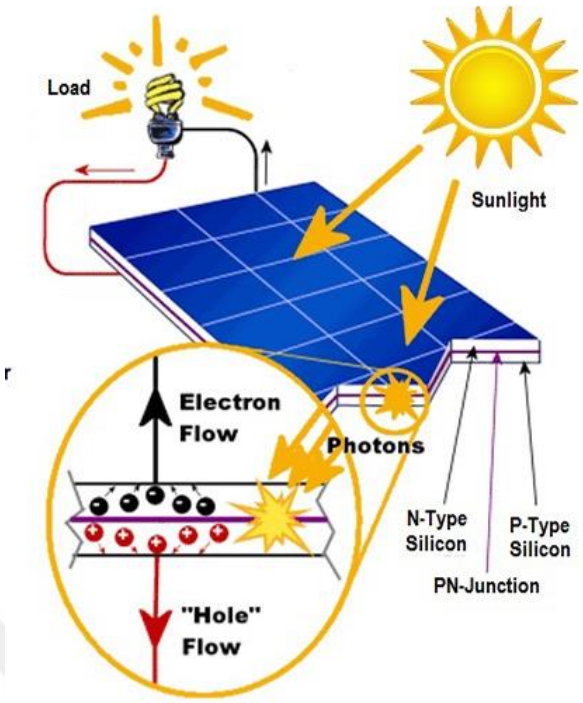
Biyosensörler yüksek spesifikliğe sahip olup; renkli ve bulanık çözeltilerde geniş bir derişim aralığında ölçüme olanak sağlamaktadırlar. Fakat biyosensörün kullanım ömrünü kısaltmasına

yol açan, biyobileşenlerin pH, sıcaklık, iyon şiddeti gibi ortam koşullarından etkilenmesi bir dezavantajdır (Wang 2001). Biyosensörler; gıdalar, metabolitler, antibiyotikler, ilaçlar gibi organik maddeler ile bazı anorganik bileşikler yanında enzimler, virüsler ve mikroorganizmaların tayininde kullanılabilir (Telefoncu 1999).

İridyum(III) komplekslerinin yüksek emisyon göstermesi, hassas biyolojik ölçümler için ve zaman tespiti çözümü için malzemeye işlenme olanağı sağlar (Lowry ve diğ. 2005) . Biyolojik substurat bağlama yeteneği ve biyolojik etiketleme uygulamaları sağlayan uygun fonksiyonlu iridyum kompleksleri, substratı kovalent veya kovalent olmayan şekilde bağlayabilmektedir (örneğin aldehit-amin çapraz bağlanma veya kovalent olmayan şekilde biyolojik substrat araya DNA veya protein ekleme gibi). İridyum(III) kompleksleri fotofiziksel ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı biyosensör uygulamalarında oldukça fazla uygulama alanına sahiptir (Lowry ve diğ. 2006).

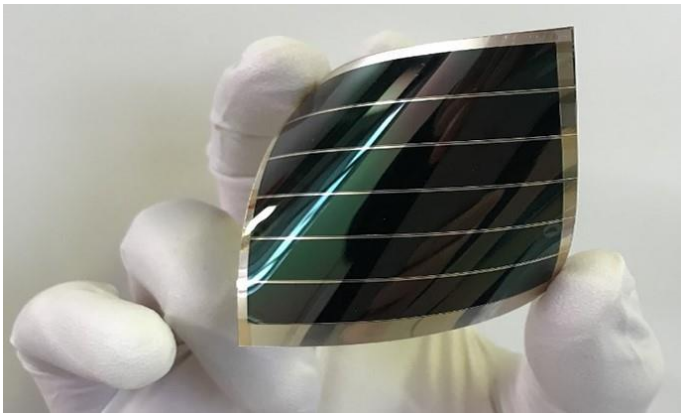
1.5.4 Organik Güneş Pilleri

Güneş hücreleri (fotovoltaik hücreler), yüzeylerine gelen güneş ışığını elektrik enerjisine iki basamaklı bir süreç ile dönüştüren ve yarı-iletken özellik gösteren maddelerdir. İlk basamakta yapıda bulunan yarı iletken materyallerde (p-tipi ve n-tipi) ışığın absorpsiyonu sonucu negatif yüklü elektron ve pozitif yüklü boşluk (hole) çifti oluşur. İkinci basamakta ise aygıt yapısı yardımı ile elektron ve boşluklar ayrılarak elektronlar negatif uca doğru, boşluklar ise pozitif uca doğru hareket ederler ve böylece elektrik gücü elde edilir. Güneş pillerinin yüzeyleri kare, dikdörtgen, daire şeklinde biçimlendirilir ve alanları çoğunlukla 100 cm^2 civarında, kalınlıkları ise 0,2-0,4 mm arasındadır.



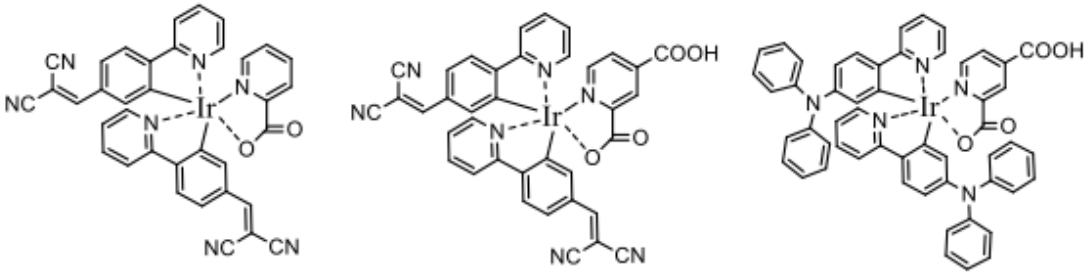
Şekil 1.9: Organik güneş pillerinin çalışma prensibi.

Genellikle en çok kullanılan yarı iletkenler; Kristal Silisyum, Amorf Silisyum, Galyum Arsenit, Kadmiyum Tellür, Bakır indiyum Diseleneid olmak üzere, güneş pilleri birçok farklı maddeden üretilir. Güneş pillerinin çoğunluğunun üretiminde elektronik sanayisinin önemli malzemelerinden olan silisyum kristali kullanılır. Teknolojik öneminden ötürü en iyi bilinen yarı-iletken malzemelerden biri silisyumdur. Güneş pillerinin, güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürmede önemli rolü bulunmaktadır. Ayrıca bu dönüşüme uygun olan optiksel ve elektriksel özelliklere göre seçilen yarı iletken malzemelerden yapılmış diyotlardır. Fotovoltaik hücreler, birbirine benzemeyen ve ilk zamanlar silikon malzemelerle yapılırken sonralarda farklı malzemelerden üretilmiş olan iki zayıf yarı-iletken malzemeden oluşmaktadır. (Kamat ve diğ. 2006)



Şekil 1.10: Organik güneş pilli.

Ir(III) kompleksleri, fotofiziksel, fotokimyasal ve elektrokimyasal özelliklerinin kontrol edilebilir olması, termal kararlılığa sahip olması gibi özelliklerinden dolayı organik güneş pillerinde ilgi çekici hale gelmiştir.



Şekil 1.11: Organik güneş pilleri uygulamalarında kullanılan iridyum kompleksleri (Hu ve diğ. 2013).

2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1 Araç ve Gereçler

2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

Tablo 1: Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler.

Adı
2-Bromo 4-metoksi piridin
2-Etoksietanol
8-(Triflorometil)fenil boronic asit
Ag^{+}
Amonyum tiyosiyonat
Argon gazı
Co^{2+}
Diklorometan
Etanol
Fe^{3+}
Hg^{2+}
$IrCl_3.3H_2O$
İridyum klorür
Kalsiyum klorür
Kloroform
Metanol
Sodyum karbonat
Tetrahidrofuran(THF)
Tetrakis(trifenilfosfin)palladium
Toluen
Trifenilfosfin

2.1.2 Kullanılan Cihazlar ve Yöntemler

Sentez için kullanılan cihazlar sırasıyla Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2: Tez çalışmasında kullanılan cihazlar.

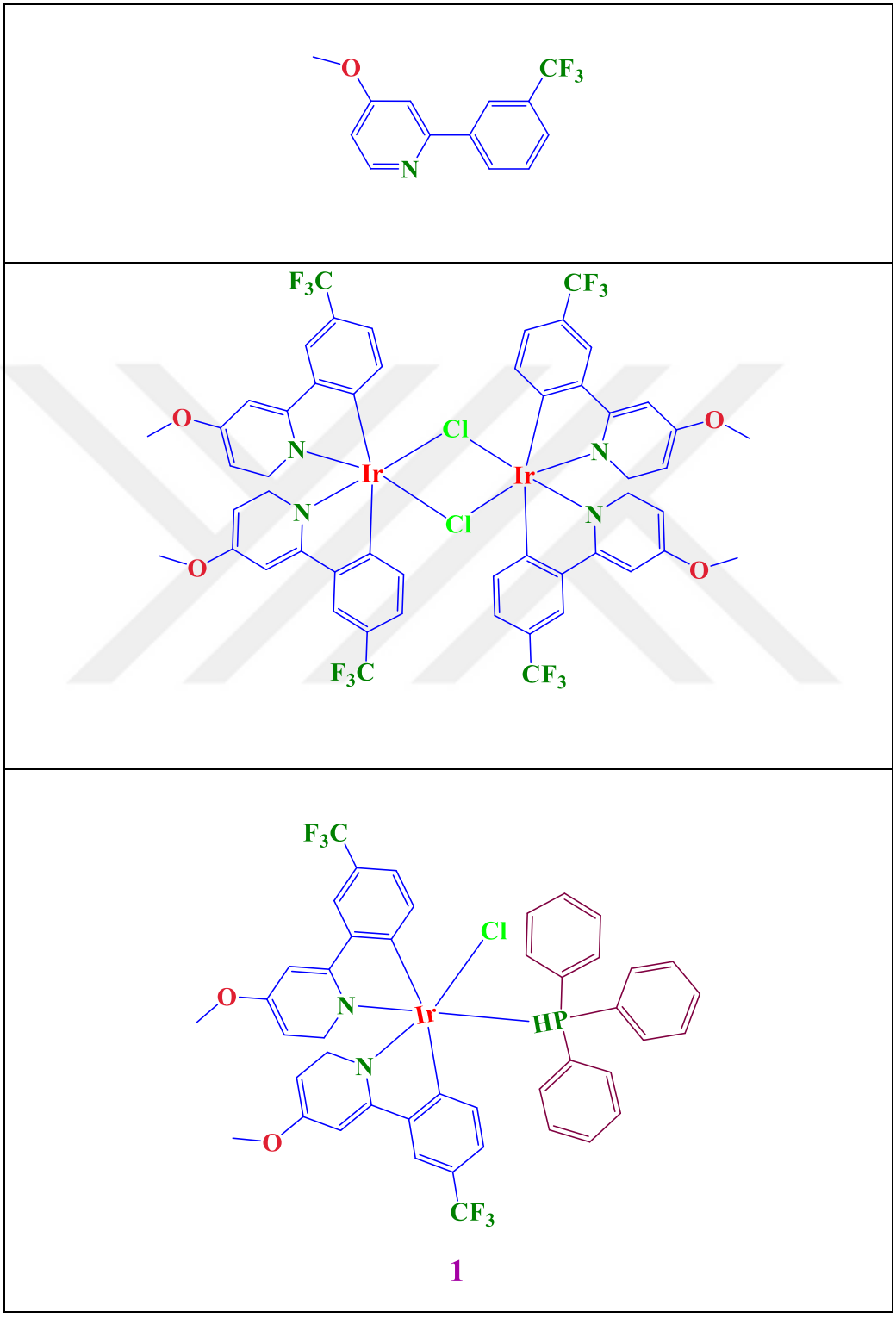
Adı	**Modeli**
Kütle Spektrometresi	Bruker Microflex LT MALDITOF MS
Fluoresans Spektrofotometresi	Varian Cary Eclipse
FT-Infrared Spektrofotometresi	Perkin Elmer Spektrum 100
NMR Spektrometresi	Varian 500 MHz

Kolon Kromatografisi: Kolon kromatografisi yöntemi, sentezlenen ürünlerin fraksiyonlandırılarak ayrılması amacı ile kullanıldı. Dibine az miktarda cam yünü yerleştirilmiş cam kolonlara, adsorban (silika jel), yürütücü çözelti sistemiyle karıştırılarak konuldu. Ayrılacak madde silika jel üzerine düzgün bir şekilde ilave edildi ve fraksiyonlar ayrılarak kolondan toplandı.

İnce Tabaka Kromatografisi (TLC): Bu işlem, çalışmalarda reaksiyon gidişatını kontrol etmek amacıyla hazır plakalar yardımıyla sıklıkla kullanılmıştır. Kromatogramların UV ışık altında incelenmesiyle, sentezler süresince reaksiyonlardaki gelişmeler ve elde edilen maddelerin saflıkları, TLC ile değişik çözücü sistemleri kullanılarak kontrol edilmiştir.

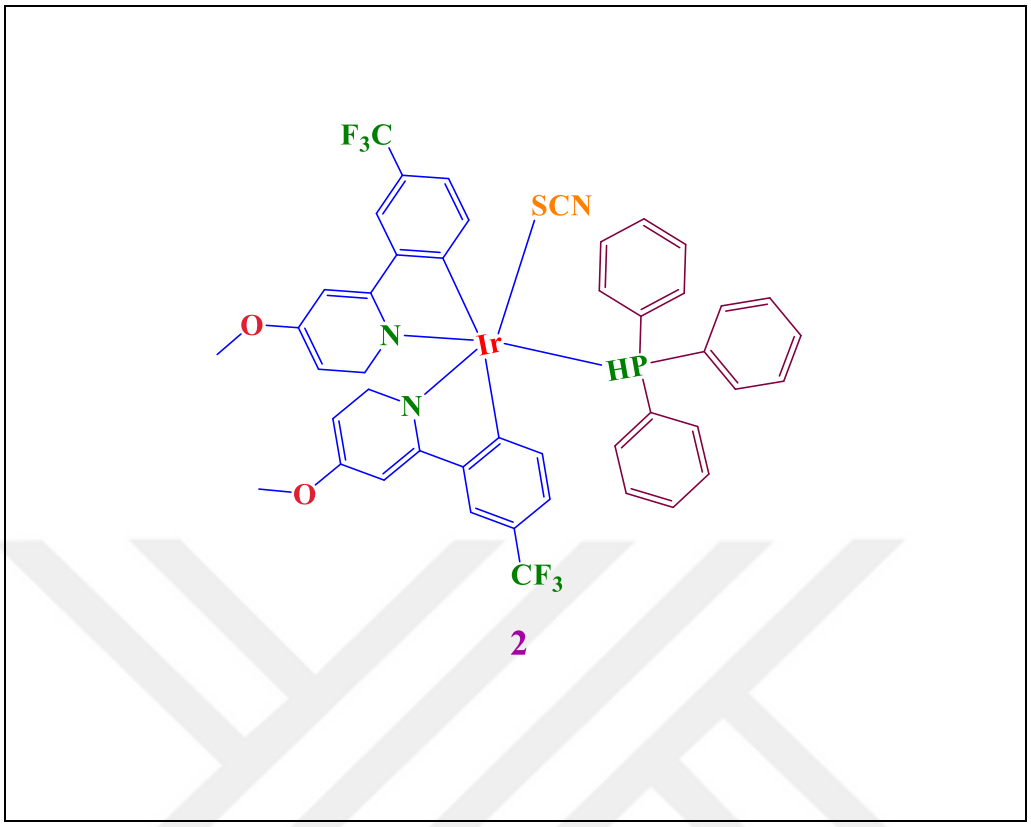
2.2 Tez Kapsamında Sentezlenen Bileşikler

Tablo 3: Tez kapsamında sentezlenen bileşikler.

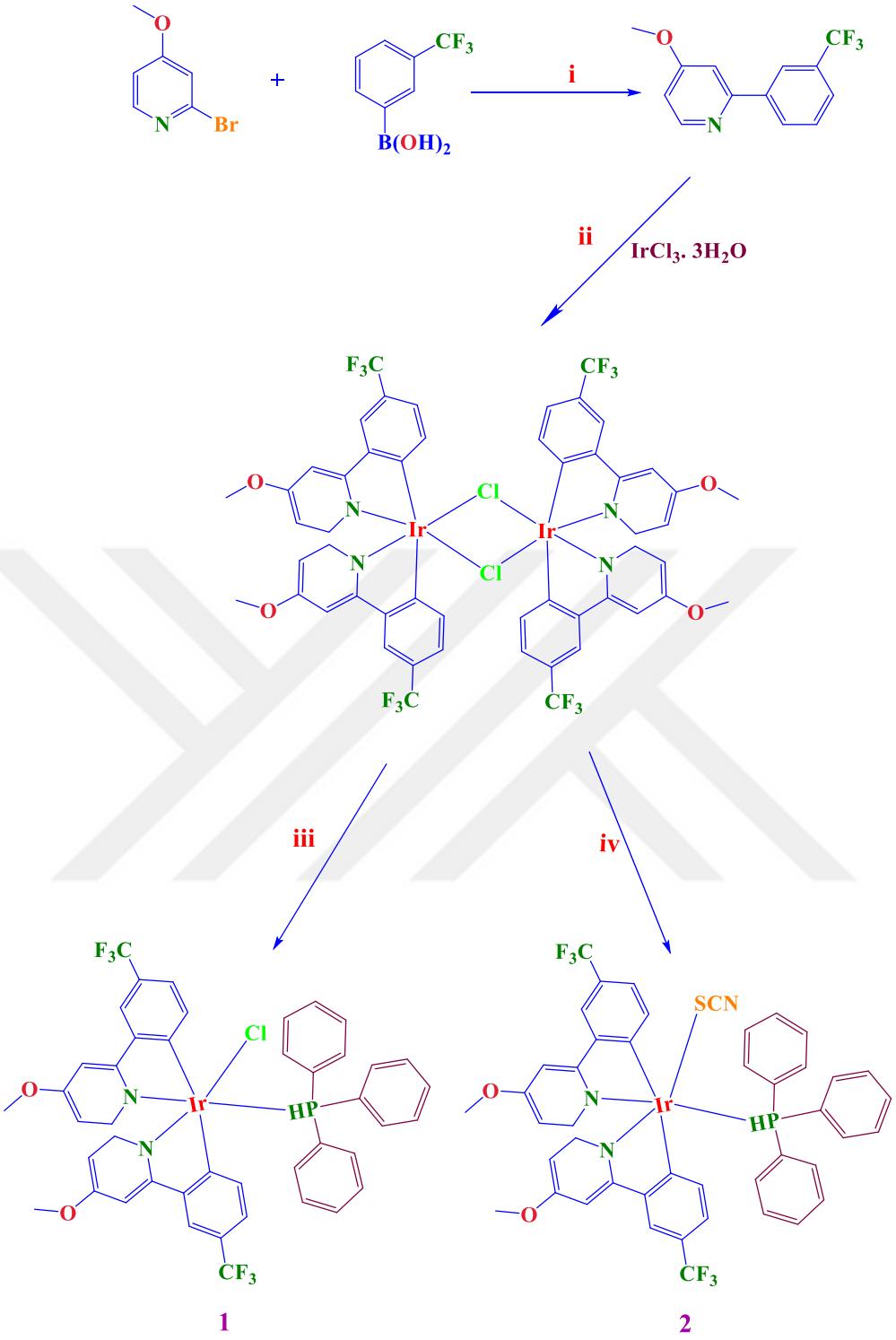


1

Tablo 3: Devam.



2



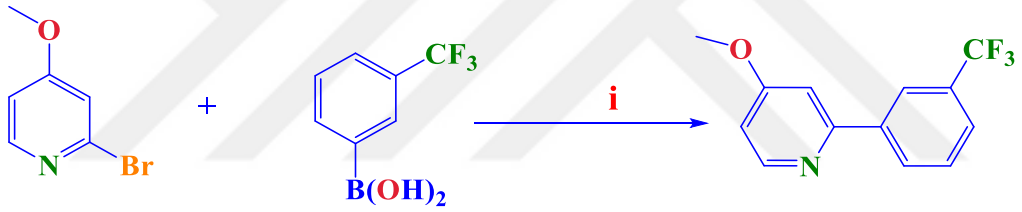
1 2

Komplekslerin sentez şeması i: Palladium-tetrakis(trifenilfosfin), Toluen, EtOH, Na_2CO_3; ii: 2-etoksietanol, H_2O; iii: DCM, TPP; iv: TPP, SCN^-, DCM.

2.2.1 2-(3-triflorometil-fenil)-4-metoksipiridin sentezi

Palladium tetrakis(trifenilfosfin) (67 mg, 0,054 mmol), 2-bromo4-metilpiridin (350 mg, 1.86 mmol) ve 8-(triflorometil)fenil boronik asit (350 mg, 1,86 mmol) sırasıyla dibi düz balona eklendi. Daha sonra sırasıyla toluen (3 ml), etanol (1,5 ml) ve 2M Na_2CO_3 (3 ml) eklendi ve kum banyosunda manyetik karıştırıcı yardımıyla 120 ^oC'de 48 saat boyunca argon atmosferi altında karıştırılarak riflaks edildi. Belirli aralıklarla TLC ile takip edilerek reaksiyonun gidişatı gözlemlendi. Reaksiyon bittikten sonra karışım ayırma hunisine alınarak toluen ile ekstraksiyon yapıldı. Ayırılan organik fazdaki suyu uzaklaştırmak için $CaCl_2$ eklenerek 2 saat karıştırıldıktan sonra karışım süzüldü. Daha sonra çözücü evaporatörde uçurularak elde edilen ham ürünün kolon ile ayrılması sağlandı. Elde edilen beyaz renkli bileşik; DCM, $CHCl_3$ gibi çözücüler içinde kolayca çözünmektedir.

Molekül formülü $C_{13}H_{10}F_3NO$; molekül ağırlığı 253,07 g/mol. Verim; 139 mg (% 29) olarak bulunmuştur.



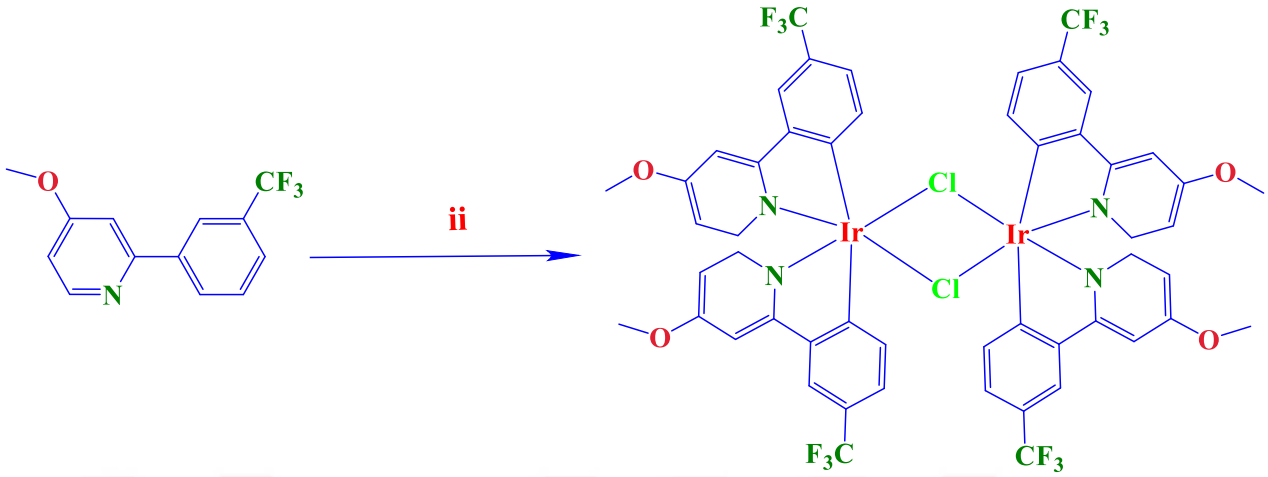
Şekil 2.1: 2-(3-triflorometil-fenil)-4-metoksipiridin sentezine ait reaksiyon

i: Palladium tetrakis(trifenilfosfin), toluen, EtOH, Na_2CO_3.

2.2.2 [Ir(C^N)$_2$-μ-Cl$_2$] (Dimer) Sentezi

80 mg (0,27 mmol) $IrCl_3.3H_2O$ ve 139 mg (0,54 mmol) 2-(3-triflorometil-fenil)-4-metoksipiridin alınarak dibi düz bir balona konuldu. Daha sonra üzerine etoksietanol (15 ml) ve su (5 ml) karışımı ilave edildi. Bu karışım, 2 gece boyunca kum banyosunda ve argon ortamında 110 ^0C'de manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak riflaks edildi. Belirli aralıklarla TLC ile takip edilerek reaksiyonun gidişatı gözlemlendi. Reaksiyon bitiminde çözeltideki ham ürünün çözücüsü evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Bu bileşik sarı renkli yapışkan bir yapıda olup DCM, $CHCl_3$ gibi çözücüler içinde kolayca çözünmektedir. Daha sonra ham ürün, silikagel dolgulu kolonda, hekzan-kloroform sistemiyle elue edilerek kromatografik olarak izole edildi.

Molekül formülü $C_{52}H_{36}Cl_2F_{12}Ir_2N_4O_4$; molekül ağırlığı 1468,15 g/mol. Verim; 410 mg (% 52) olarak bulunmuştur.

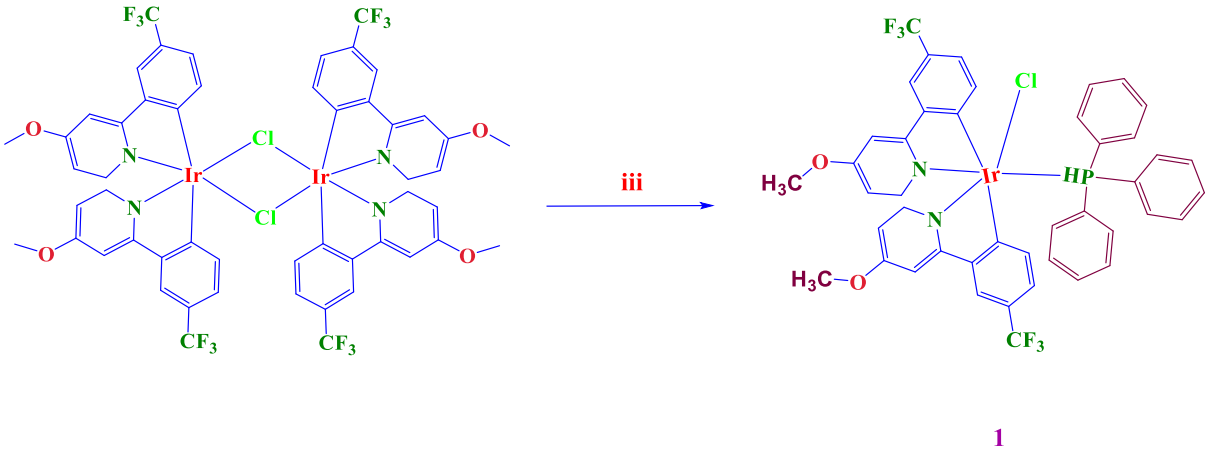


Şekil 2.2: [Ir(C^N)2-μ-Cl2] sentezine ait reaksiyon ii: 2-etoksietanol, H_2O.

2.2.3 Trifenilfosfin iridyum kompleksi (1) sentezi

35 mg (0,023 mmol) iridyum dimeri, ve 14 mg (0,046 mmol) trifenilfosfin ligandı dibi düz balon içerisinde 10 ml DCM ile argon atmosferi altında 8 saat boyunca oda sıcaklığında riflaks edildi. Reaksiyon karışımı; işlem süresince manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırıldı. Belirli aralıklarla TLC ile takip edilerek reaksiyonun gidişatı gözlemlendi. Reaksiyon sonunda DCM evaporatörde uçuruldu. Reaksiyon ürünü; normal ışık altında sarı renkli iken, 254 nm UV ışığı altında mavi renkli fluoresans vermektedir. Elde edilen kompleks preparatif TLC ile saflaştırıldı. Yürütücü olarak, 20 ml $CHCl_3$ - 0,4 ml MeOH çözücü sistemi kullanıldı. Bileşik (**1**) DCM, $CHCl_3$, MeOH gibi çözücüler içinde kolayca çözünmektedir.

Molekül formülü $C_{44}H_{36}ClF_6IrN_2O_2P$; molekül ağırlığı 997,17 g/mol. Verim; 12 mg (% 51) olarak bulunmuştur.



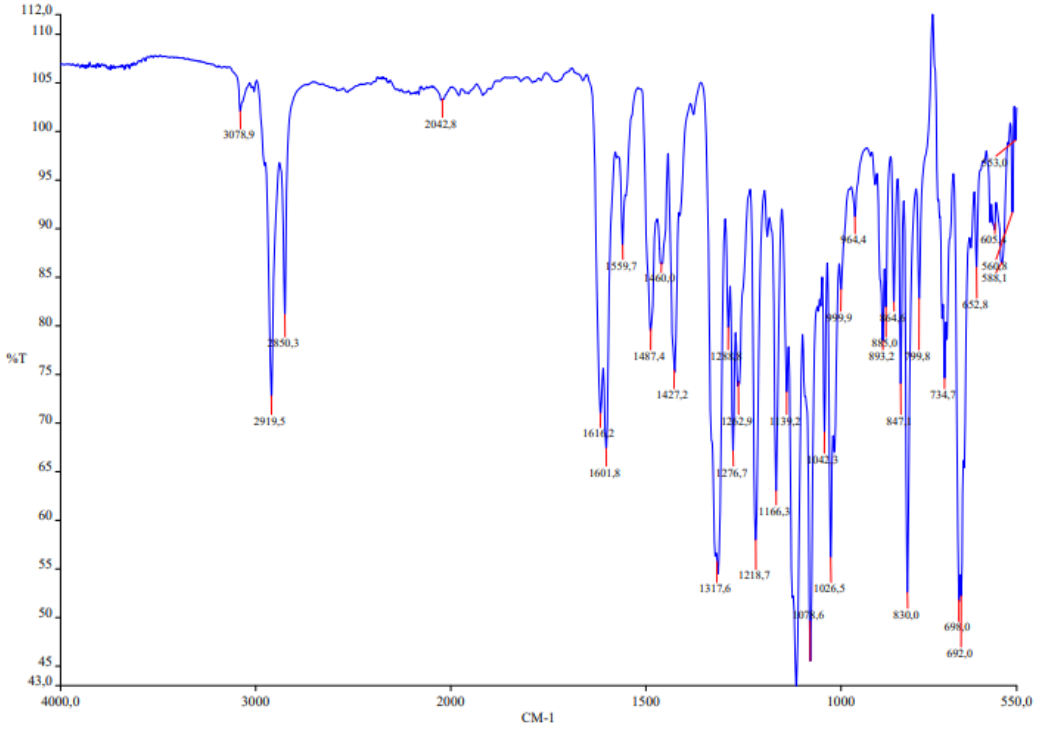
Şekil 2.3: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**) sentezine ait reaksiyon iii. DCM, TPP.



Şekil 2.4: DCM çözücüsü içindeki trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin 254 nm UV ışığı altındaki fluoresans görüntüsü.

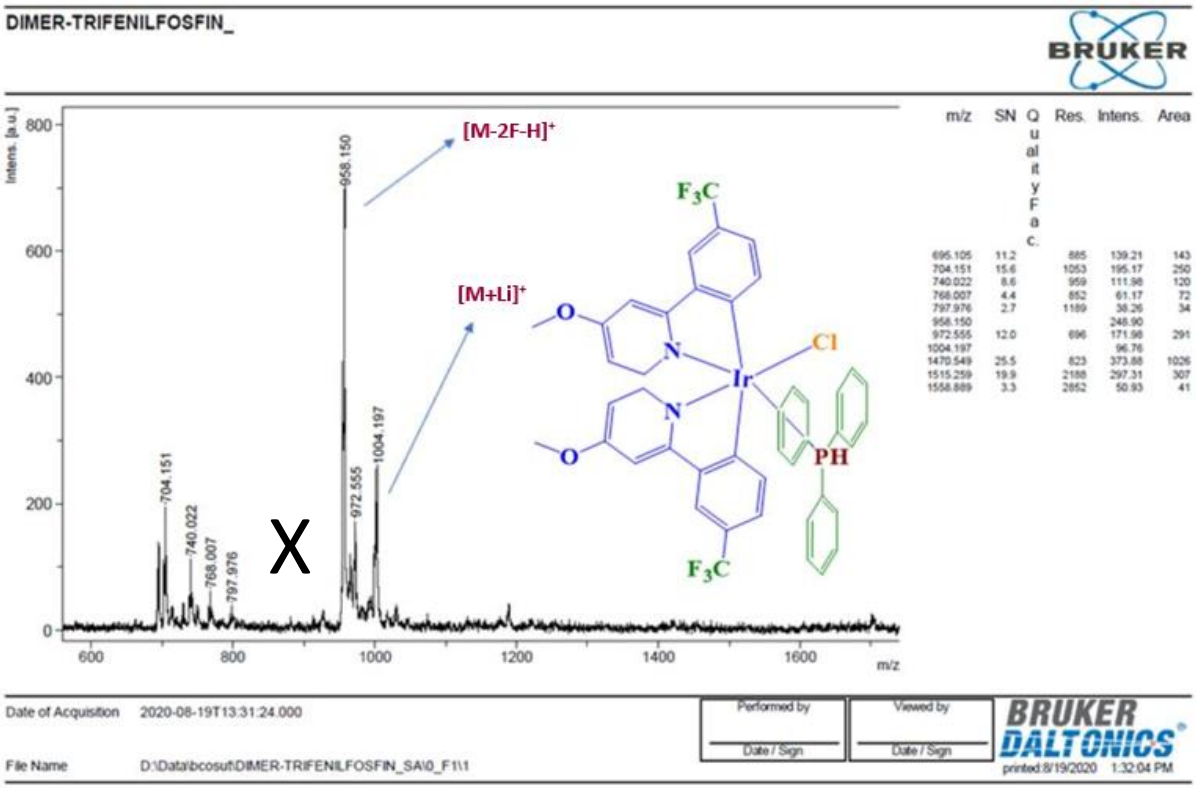
Tablo 4: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin karakterizasyon sonuçları.

Molekül Formülü	$C_{44}H_{36}ClF_6IrN_2O_2P$ (**1**)
Molekül adı	$[Ir((mo\text{-}tfmfp)_2(PPh_3)Cl]$
Molekül Ağırlığı	997,17 g/mol
Verim	12 mg (% 51)
Çözünürlük	DCM, $CHCl_3$, MeOH
Renk	Sarı, 254 nm UV ışığında mavi fluoresans
FT-IR ῡ, cm -1	(Aromatik C-H): 3078 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2919-2850 cm^{-1} ; (C=C): 1602-1429 cm^{-1}; (C-F_3): 1218-1113 cm^{-1}
^{1}H NMR	^{1}H NMR (500 MHz, $CHCl_3$-*d*) δ/ppm: = 9.17 (d, 1H, ArCH), 8.68(d, 1H, ArCH), 7.75(s, 2H, ArCH), 7.61 (s, 2H, ArCH), 7.52-7.43(m, 2H, ArCH), 7.32 (m, 5H, ArCH), 7.15 (m, 8H, ArCH), 7.04 (m, 3H, ArCH), 6.75(d, 1H, ArCH), 6.50(d, 1H, ArCH), 6.39(d, 1H, ArCH), 6.07 (m, 1H, ArCH), 5.96(d, 1H, ArCH), 4.05 (s, 3H, -OMe), 3.93 (s, 3H, -OMe).
Elementel Analiz	Teorik: C, 52.99; H, 3.64; N, 2.81; P, 3.11 %; Deneysel: C, 52.78; H, 3.58; N, 2.73; P, 3.09 %
MS (MALDI-TOF), m/z	958,15 $[M\text{-}2F]^+$, 1004,197 $[M+Li]^+$



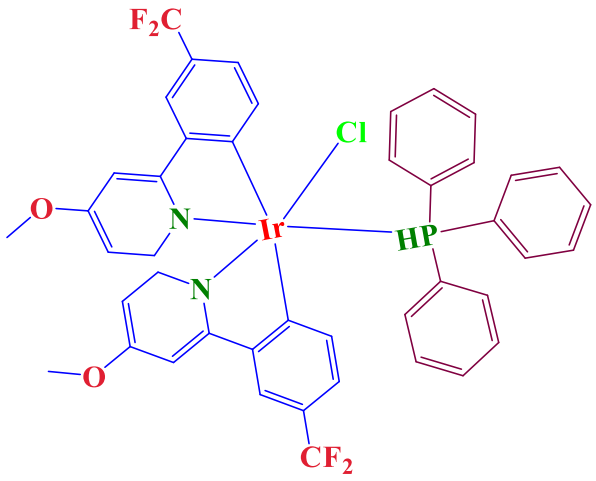
Şekil 2.5: Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait FT-IR spektrumu.

Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3078 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2919-2850 cm^{-1} aralığında alifatik C-H gerilme, 1602-1429 cm^{-1} aralığında aromatik C=C gerilme ve 1218-1113 cm^{-1} aralığında C-F_3 gerilme titreşim bandları gözlemlenmektedir.

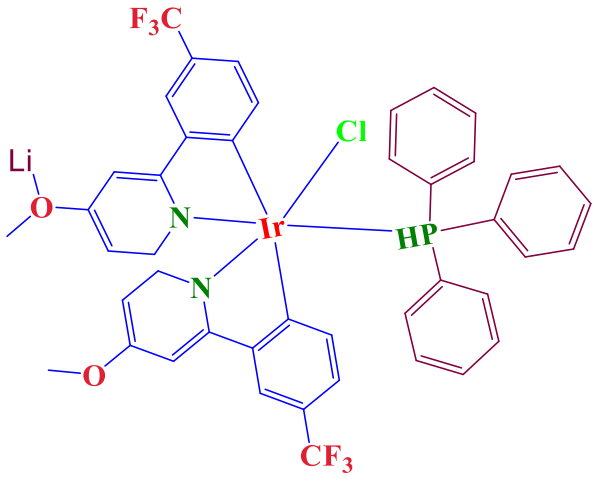


Şekil 2.6: Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait MALDI-TOF kütle spektrumu.

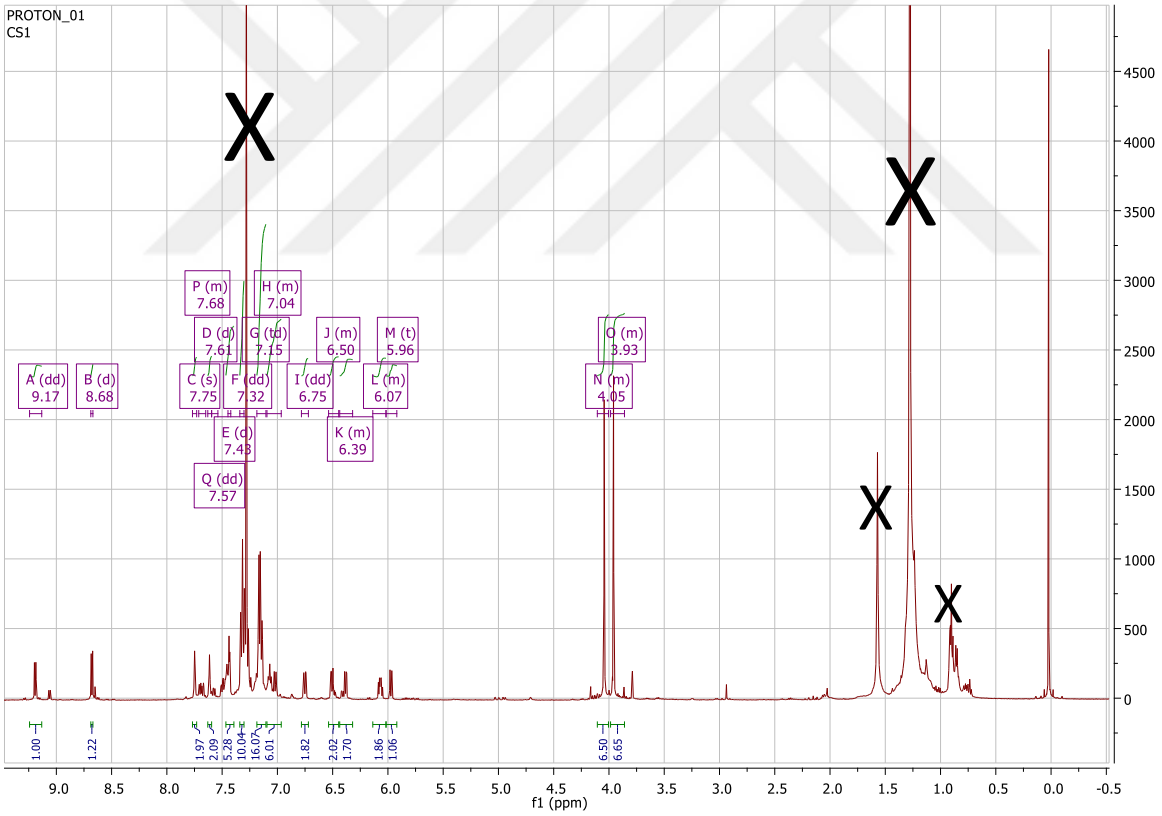
Şekil 2.6'da sentezlenen trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin kütle spektrumu gösterilmektedir. Kompleksin MALDI-TOF ile elde edilen kütle spektrumuna bakıldığında, m/z: 958 'de çıkan sinyal; $[M-2F-H]^+$ 'ya, m/z: 1004 'de oluşan sinyal ise; $[M+Li]^+$ 'ya karşılık gelmektedir.



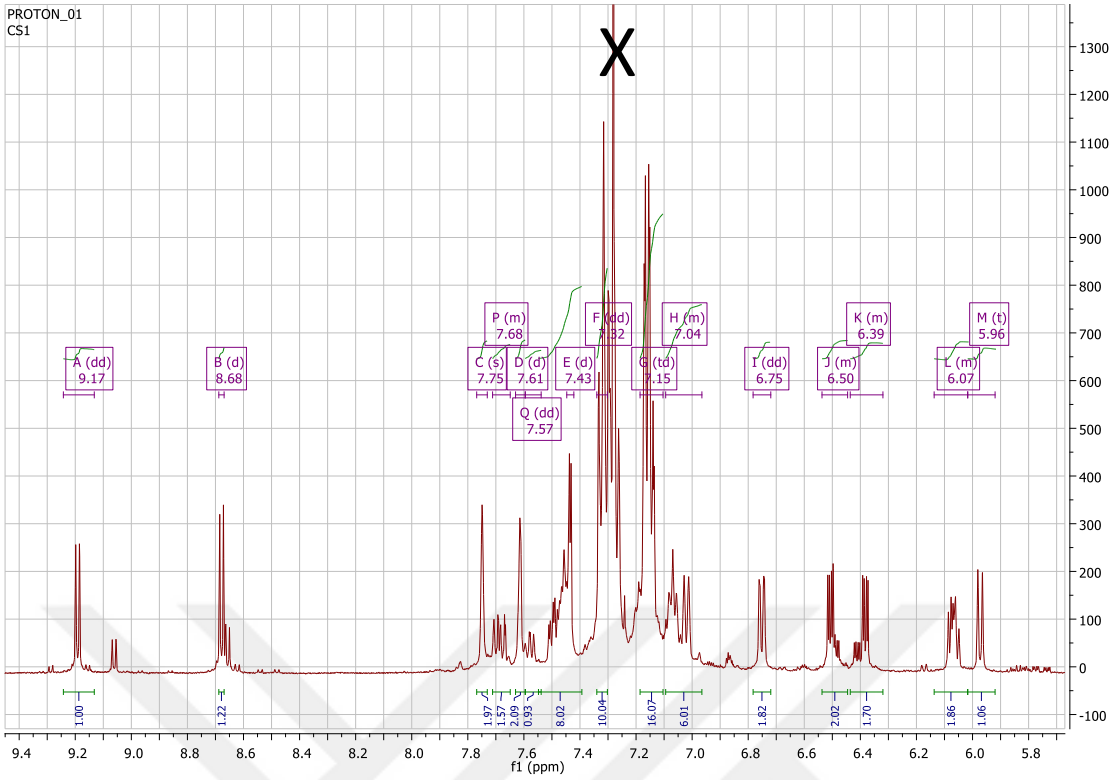
Şekil 2.7: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin $[M-2F-H]^+$ molekül yapısı.



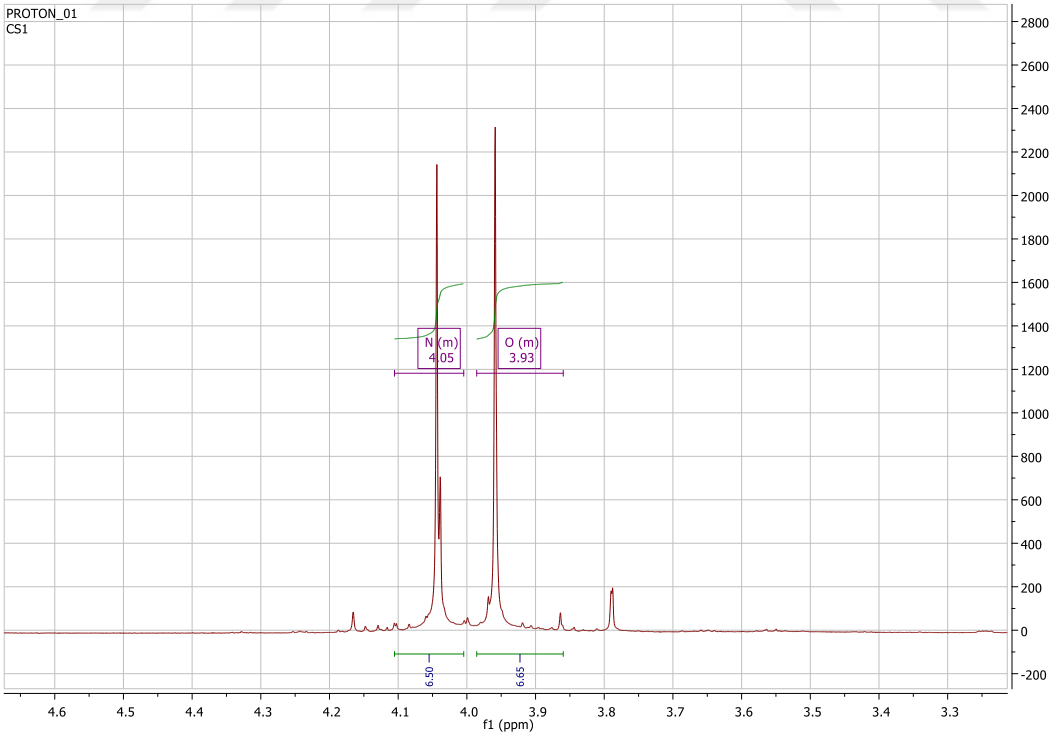
Şekil 2.8: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin $[M+Li]^+$ molekül yapısı.



Şekil 2.9: Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait ^{1}H NMR spektrumu ($CHCl_3$-*d*).



Şekil 2.10: Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait aromatik bölge ^{1}H NMR spektrumu ($CHCl_3$-*d*).



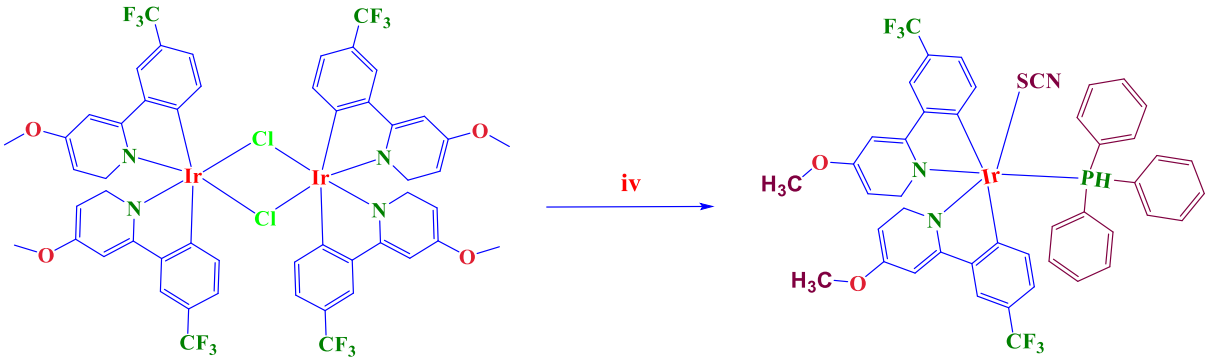
Şekil 2.11: Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait alifatik bölge ^{1}H NMR spektrumu ($CHCl_3$-*d*).

Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin $CHCl_3$-*d* çözücüsünde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; 9.17 ppm, 8.68 ppm, 6.75 ppm, 6.50 ppm, 6.39 ppm ve 5.96 ppm'de dublet, 7.75 ppm'de singlet, 7.61 ppm'de singlet, 7.52 ppm ile 7.43 ppm aralığında, 7.32 ppm, 7.15 ppm, 7.04 ppm ve 6.07 ppm'de multiplet aromatik bölge pikleri görülmektedir. Alifatik bölgeye bakıldığında ise; 4.05 ppm ve 3.93 ppm'de -OMe protonlarını ifade eden singlet pikleri görülmektedir.

2.2.4 Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (2) sentezi

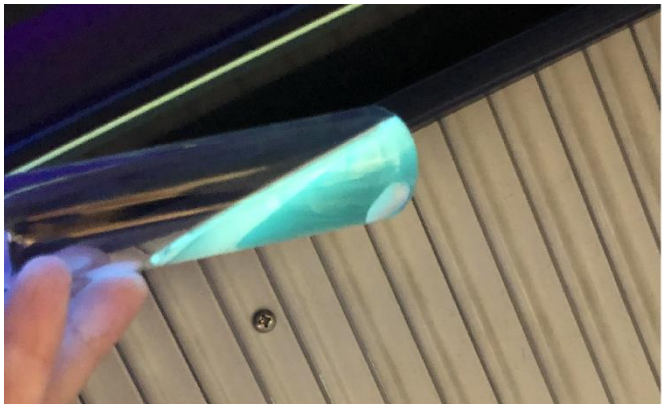
11 mg (0,00749 mmol) iridium dimeri, 4mg (0,0149 mmol) trifenilfosfin ligandı ve 3 mg (0,037 mmol) amonyum tiyosiyonat ligantı balon içerisinde 2,5 ml DCM – 2,5 ml metanol karışımı ile argon atmosferinde bir manyetik karıştırıcı yardımıyla 24 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Belirli aralıklarla, TLC ile takip edilerek reaksiyonun gidişatı gözlemlendi. Reaksiyon sonunda çözücü evaporatörde uçuruldu. Bileşik (**2**) normal ışık altında sarı renkli iken, 254 nm UV ışığı altında mavi renkli fluoresans verdiği gözlemlendi. Elde edilen kompleks, preparatif TLC ile saflaştırıldı. Yürütücü sistemi olarak; 20 ml $CHCl_3$ - 0,4 ml MeOH karışımı kullanıldı. Bileşik (**2**) DCM, $CHCl_3$, MeOH gibi çözücüler içinde kolayca çözünmektedir.

Molekül formülü $C_{45}H_{36}F_6IrN_3O_2PS$; molekül ağırlığı 1020,18 g/mol. Verim; 5,3 mg (% 69) olarak bulunmuştur.



2

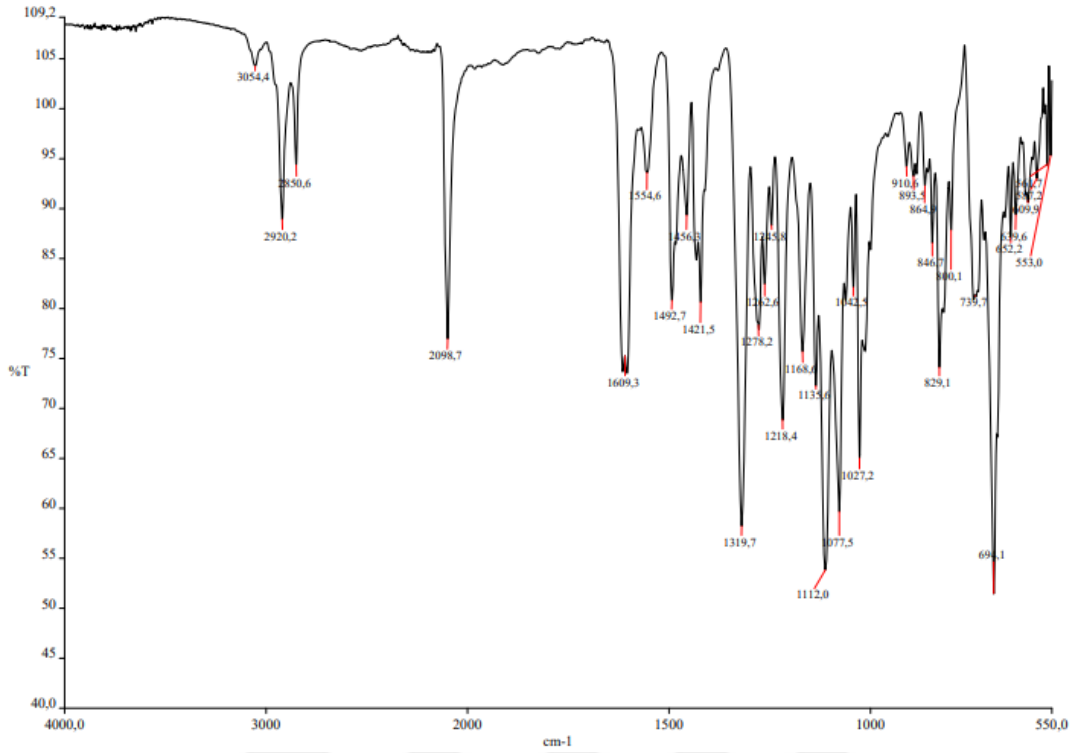
Şekil 2.12: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**) sentezine ait reaksiyon iv DCM, TPP, SCN^-.



Şekil 2.13: DCM çözücüsü içindeki trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin, 254 nm UV ışığı altındaki fluoresans görüntüsü.

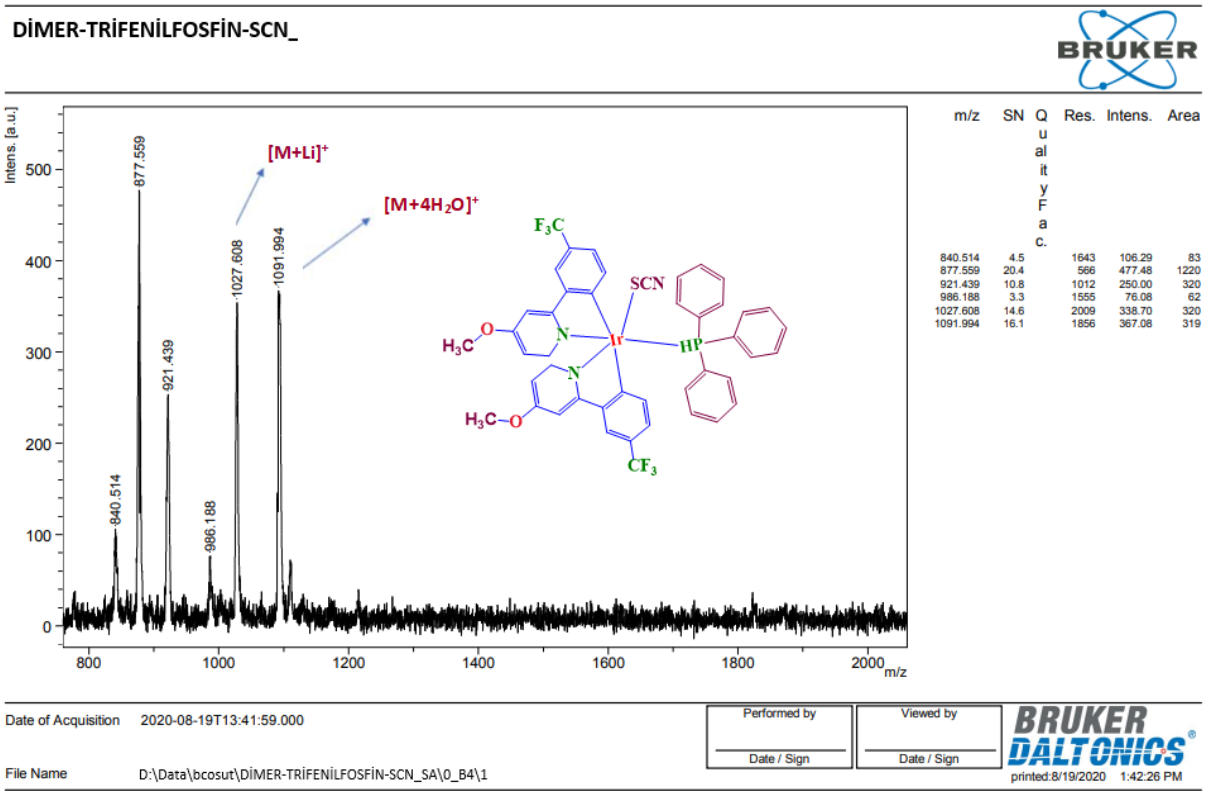
Tablo 5: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin karakterizasyon sonuçları.

Molekül Formülü	$C_{45}H_{36}F_6IrN_3O_2PS$ (**2**)
Molekül adı	$[Ir((mo\text{-}tfmfp)_2(PPh_3)(NCS)]$
Molekül Ağırlığı	1020,18 g/mol
Verim	5,3 mg (% 69)
Çözünürlük	DCM, $CHCl_3$, MeOH
Renk	Sarı, 254 nm UV ışığında mavi fluoresans
FT-IR ῡ, cm -1	(Aromatik C-H): 3054 cm^{-1}; (Alifatik C-H): 2920-2850 cm^{-1}; (C≡N): 2098 cm^{-1}; (C=C): 1609-1421 cm^{-1}; (C-F_3): 1218-1112 cm^{-1}.
^{1}H NMR	^{1}H NMR (500 MHz, $CHCl_3$-*d*) δ/ppm: = 8.48 (d, 1H, ArCH), 8.35 (d, 1H, ArCH), 7.76-7.17 (m, 20H, ArCH), 7.11 (s, 1H, ArCH),7.01 (d, 1H, ArCH), 6.83 (d, 1H, ArCH), 6.48 (dd, 2H, ArCH), 6.11 (d, 1H, ArCH), 6.04 (m, 1H, ArCH), 4.05 (s, 3H, -OMe), 3.96 (s, 3H, -OMe).
Elementel Analiz	Teorik: C, 52.99; H, 3.56; N, 4.12; P, 3.04; S, 3.14 %; Deneysel: C, 52.85; H, 3.53; N, 4.08; P, 3.06; S, 3.09 %
MS (MALDI-TOF), m/z	1027,608 $[M+Li]^+$, 1091,994 $[M+4H_2O]^+$



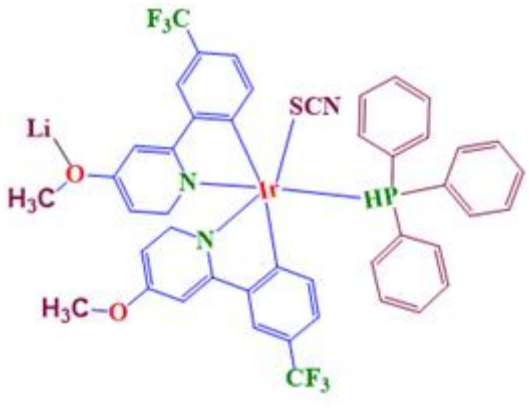
Şekil 2.14: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksine (**2**) ait FT-IR spektrumu.

Trifenilfosfin tiyosiyanat iridyum kompleksine (**2**) ait FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3054 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2920-2850 cm^{-1} aralığında alifatik C-H gerilme, 2098 cm^{-1} 'de nitril C≡N gerilme, 1609-1421 cm^{-1} aralığında aromatik C=C gerilme ve 1218-1112 cm^{-1} aralığında C-F_3 gerilme titreşim bandları gözlemlenmektedir.

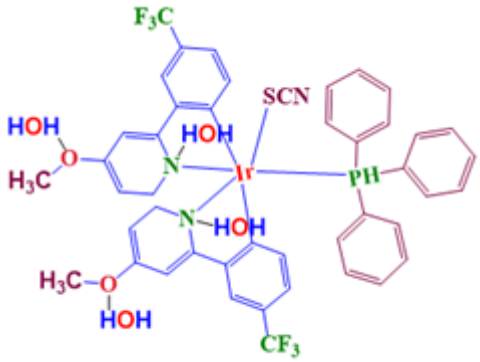


Şekil 2.15: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksine (**2**) ait MALDI-TOF kütle spektrumu.

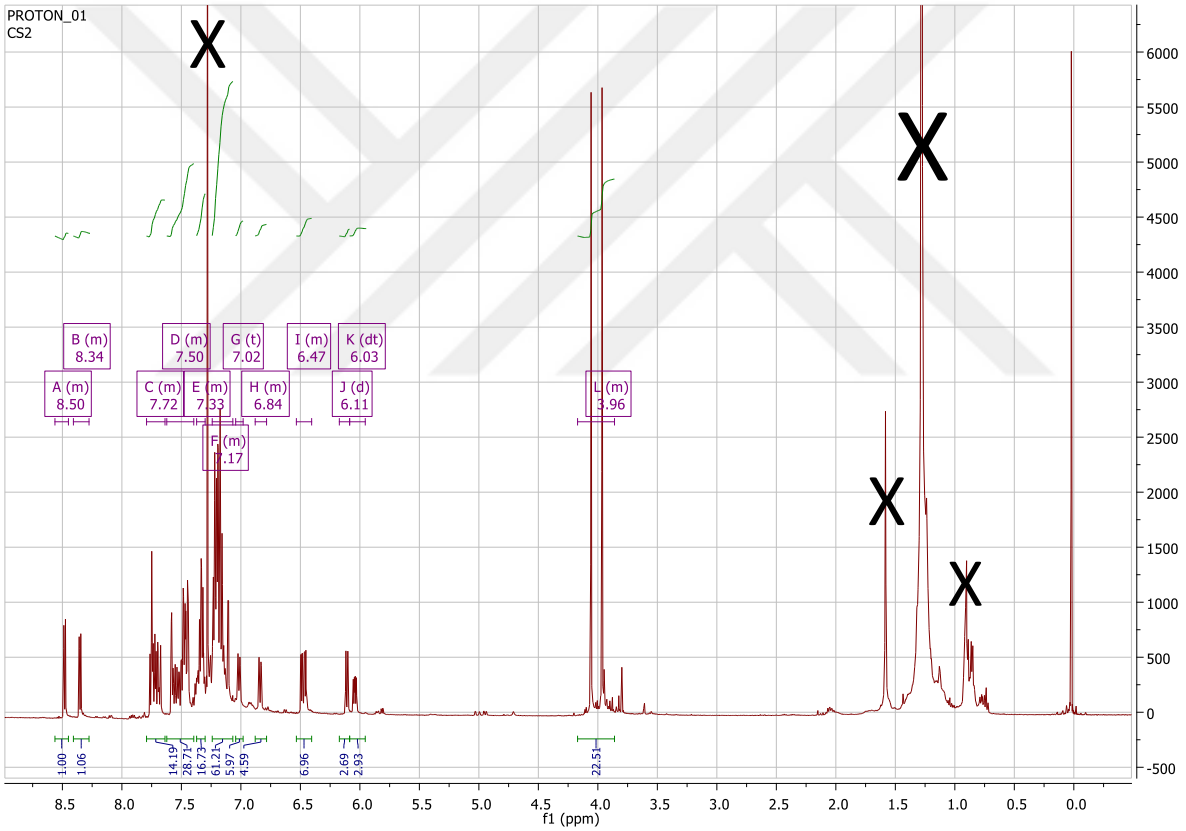
Şekil 2.15'de sentezlenen trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin kütle spektrumu gösterilmektedir. Kompleksin MALDI-TOF yöntemi ile elde edilen kütle spektrumu incelendiğinde, m/z: 1027 'de çıkan sinyal; $[M+Li]^+$, m/z: 1091 'de çıkan sinyal; $[M+4H_2O]^+$ katyonuna karşılık gelmektedir.



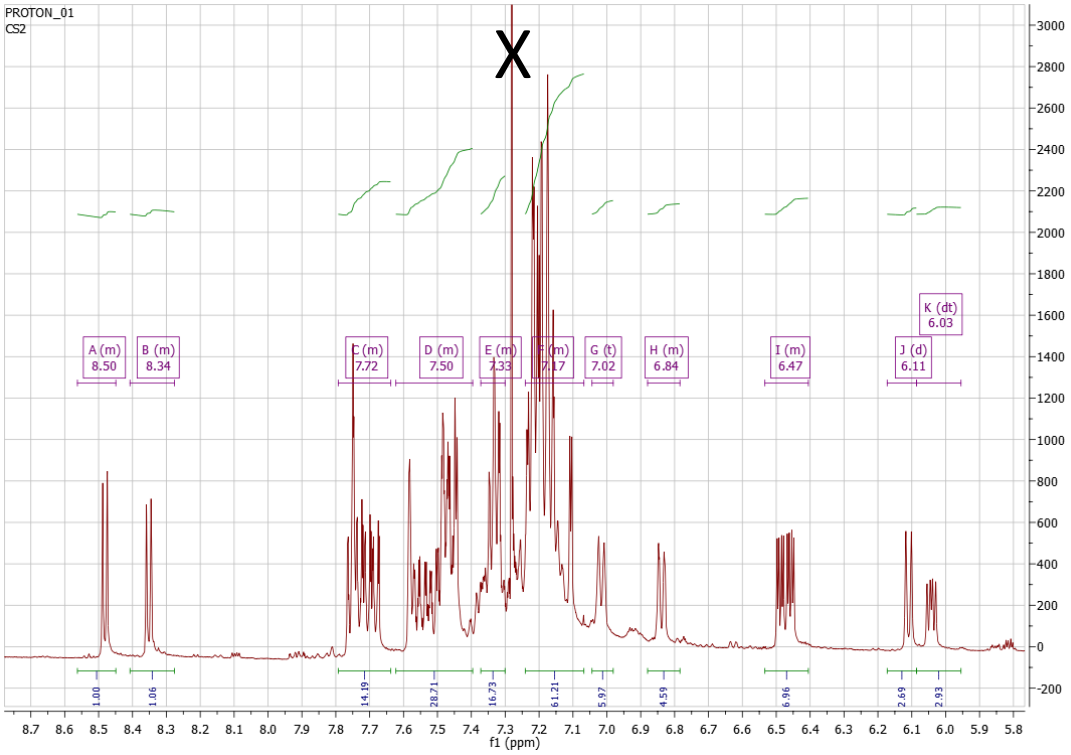
Şekil 2.16: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin $[M+Li]^+$ molekül yapısı.



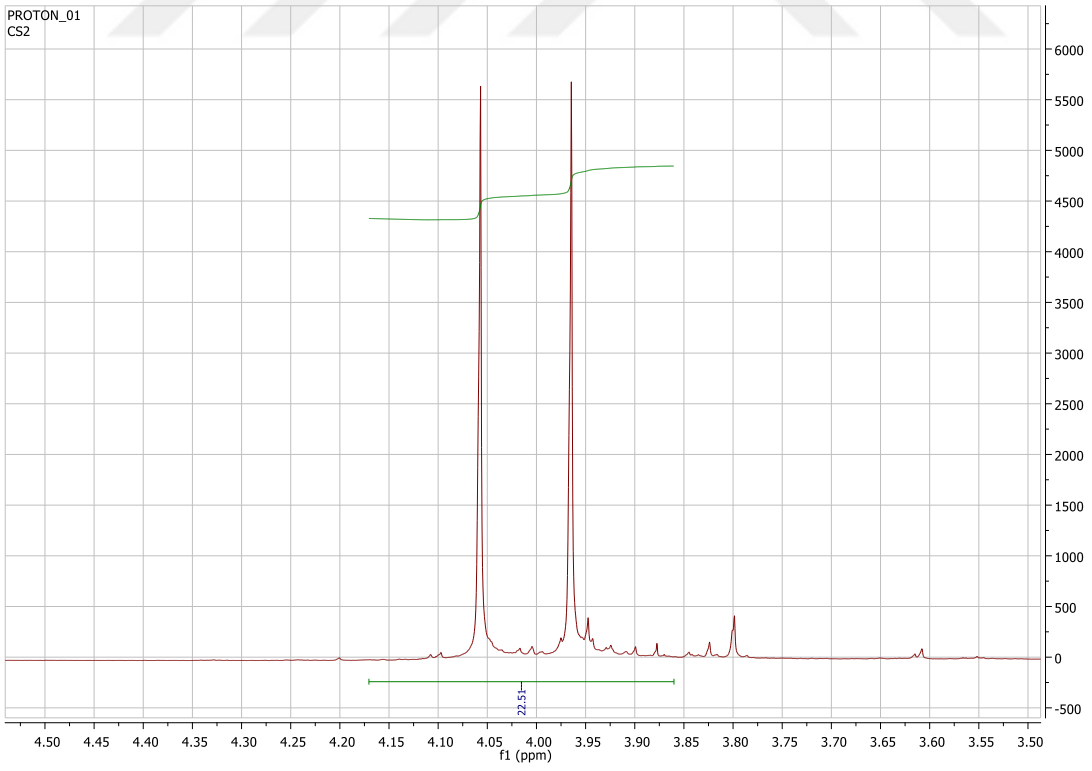
Şekil 2.17: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin $[M+4H_2O]^+$ molekül yapısı.



Şekil 2.18: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksine (**2**) ait ^{1}H NMR spektrumu ($CHCl_3$-*d*).



Şekil 2.19: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksine (**2**) ait aromatik bölge ^{1}H NMR spektrumu ($CHCl_3$-*d)*.



Şekil 2.20: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksine (**2**) ait alifatik bölge ^{1}H NMR spektrumu ($CHCl_3$-*d)*.

Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin $CHCl_3$-*d* çözücüsünde alınan ^1H NMR spektrumu incelendiğinde; 8.48 ppm, 8.35 ppm, 7.01 ppm, 6.83 ppm ve 6.11 ppm'de dublet, 7.76 ppm ile 7.17 ppm aralığında ve 6.04 ppm'de multiplet, 7.11 ppm'de singlet, 6.48 ppm'de double dublet aromatik bölge pikleri görülmektedir. Alifatik bölgeye bakıldığında ise; 4.05 ppm ve 3.96 ppm'de -OMe protonlarını ifade eden singlet pikleri görülmektedir.

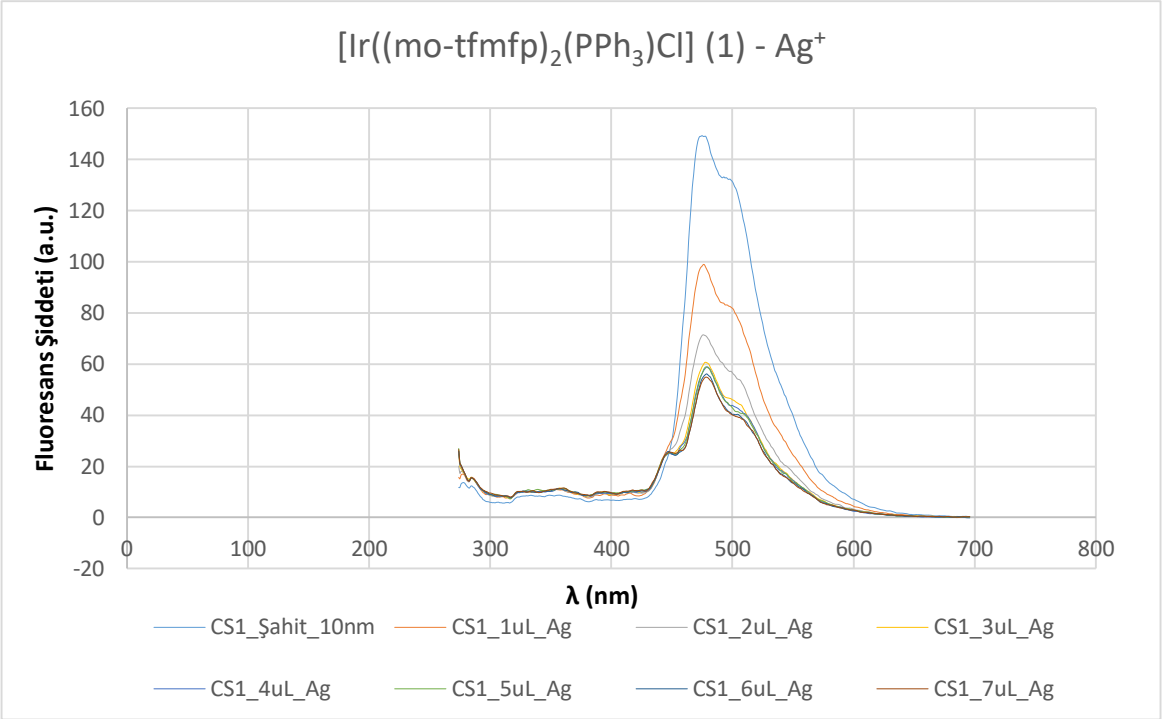
3. SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FLUORESANS SPEKTRUMLARI

[Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh_3)Cl] (**1**) ve [Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh_3)(NCS)] (**2**) komplekslerinin THF içinde hazırlanan çözeltileri; Ag^+, Co^{2+}, Fe^{3+} ve Hg^{2+} metal iyonu çözeltileri ile titre edilerek, her ilave sonrasında bu karışımların ayrı ayrı fluoresans spektrumları alınmıştır.

Fluoresans ölçümleri Varian Cary Eclipse spektrofluorimetresi 10 nm slit aralıklarında ve 261 nm'de gerçekleştirilmiştir.

1 mg [Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh_3)Cl] (**1**) THF ile çözülüp, son hacim 100 ml'ye seyreltildi. Bu çözeltiden 3 ml alınarak 261 nm dalga boyunda uyarılmasıyla fluoresans emisyon spektrum ölçümü alındı. Daha sonra, [Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh_3)Cl] (**1**) kompleksi, Ag^+ metalinin 1000 ppm'lik sulu çözeltisinden 1 µl ile başlayıp, her defasında 1'er µl artırılarak toplam metal iyonu hacmi 7 µl olacak şekilde titre edildi.

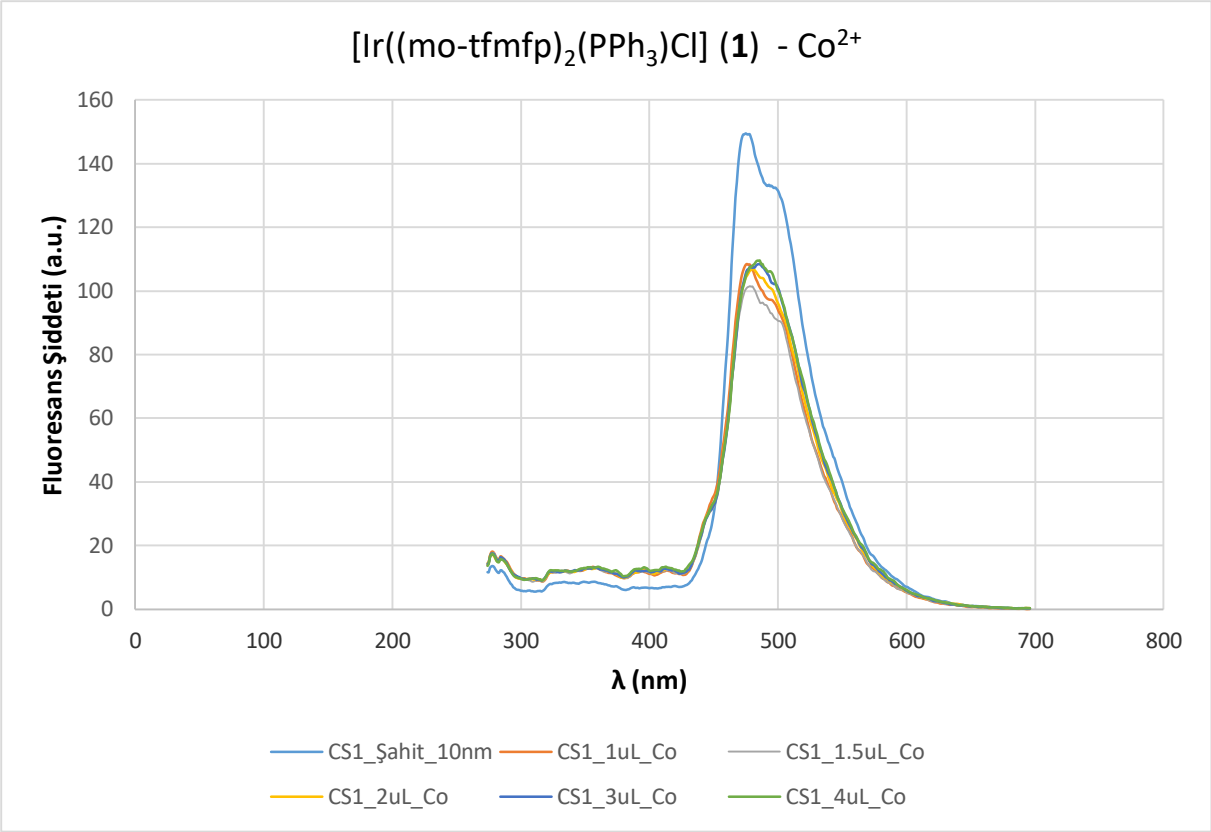
[Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh_3)Cl] (**1**)'nin, Ag^+ metal iyonu ile olan titrasyonunun fluoresans spektrumları incelendiğinde; max şiddeti, 149.16 olan komplekse (**1**), 1 µl Ag^+ eklenmesiyle şidette 98.90'a 50 birimlik (au) fluoresans sönümlenmesi görülmüştür. 4 µl Ag^+ metal iyonu eklenmesinden sonra trifenilfosfin iridyum (**1**) – Ag^+ 'nın mol oranının 1:1 değerine ulaşmasıyla fluoresans şiddeti sabitlenir (**Şekil 2.21**).



Şekil 2.21: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin Ag^{+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları.

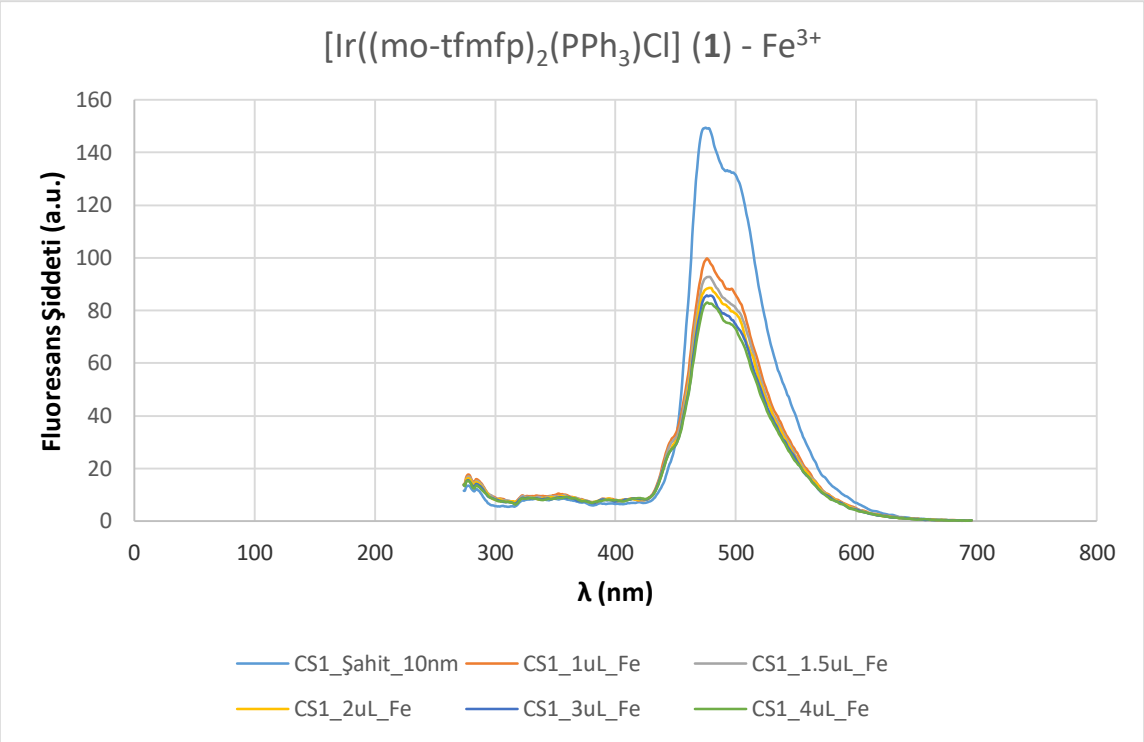
Ag^{+} sulu çözeltisine ek olarak aynı işlem; Co^{2+}, Fe^{3+} ve Hg^{2+} sulu çözeltileri ile yapıldı. Co^{2+} için; 1000 ppm'lik sulu çözeltisinden 1 µl, 1,5 µl, 2 µl, 3 µl, 4 µl; Fe^{3+} için 1000 ppm'lik sulu çözeltisinden 1 µl, 1,5 µl, 2 µl, 3 µl, 4 µl; Hg^{2+} için 1000 ppm'lik sulu çözeltisinden 1 µl 'den başlayarak 10 µl' ye kadar 1'er µl alınarak sırasıyla trifenilfosfin kompleksi (**1**) titre edildi. Böylece; kompleks (**1**) farklı metal iyonlarıyla titre edilmiştir.

[Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh$_3$)Cl] (**1**)'nin, Co^{2+} metal iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları incelendiğinde; max emisyon şiddeti 149.84 birim (au) olan komplekse (**1**), 1 µl Co^{2+} eklenmesiyle max şiddetin 107.04'e 45 birimlik (au) bir fluoresans sönümlenmesi görülmüştür. 2 µl ve devamında eklenen Co^{2+} metal iyonu emisyon şiddetini büyük ölçüde etkilememiştir (**Şekil 2.22**).



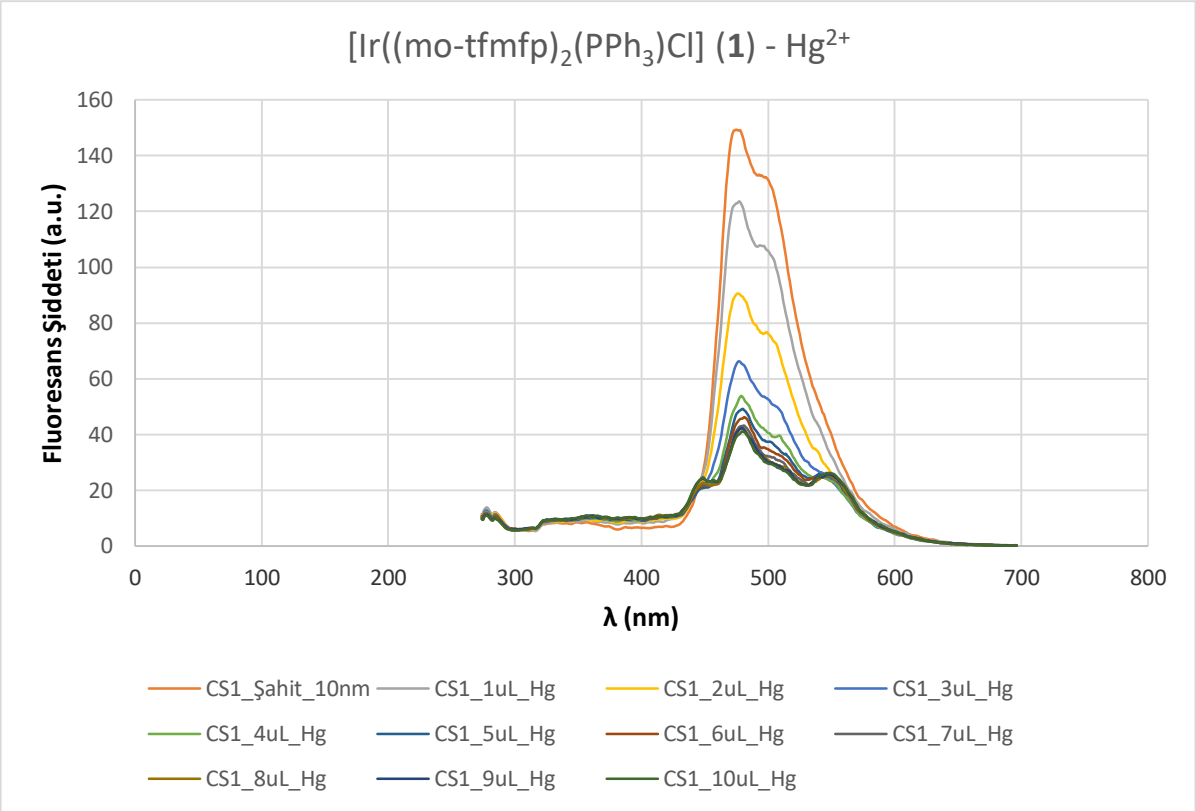
Şekil 2.22: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin Co^{2+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları.

[Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh$_3$)Cl] (**1**)'nin, Fe^{3+} metal iyonu ile olan titrasyonunun fluoresans spektrumları incelendiğinde; max fluoresans şiddeti 148.22 birim (au) olan komplekse (**1**), 1 µl Fe^{3+} eklenmesiyle max şiddette 99.79'a 48 birimlik (au) bir fluoresans sönümlenmesi görülmüştür. 2 µl ve devamında eklenen Fe^{3+} metal iyonunun fluoresans şiddetinde düşüşe etkisi olmamıştır (**Şekil 2.23**).



Şekil 2.23: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin Fe^{3+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları.

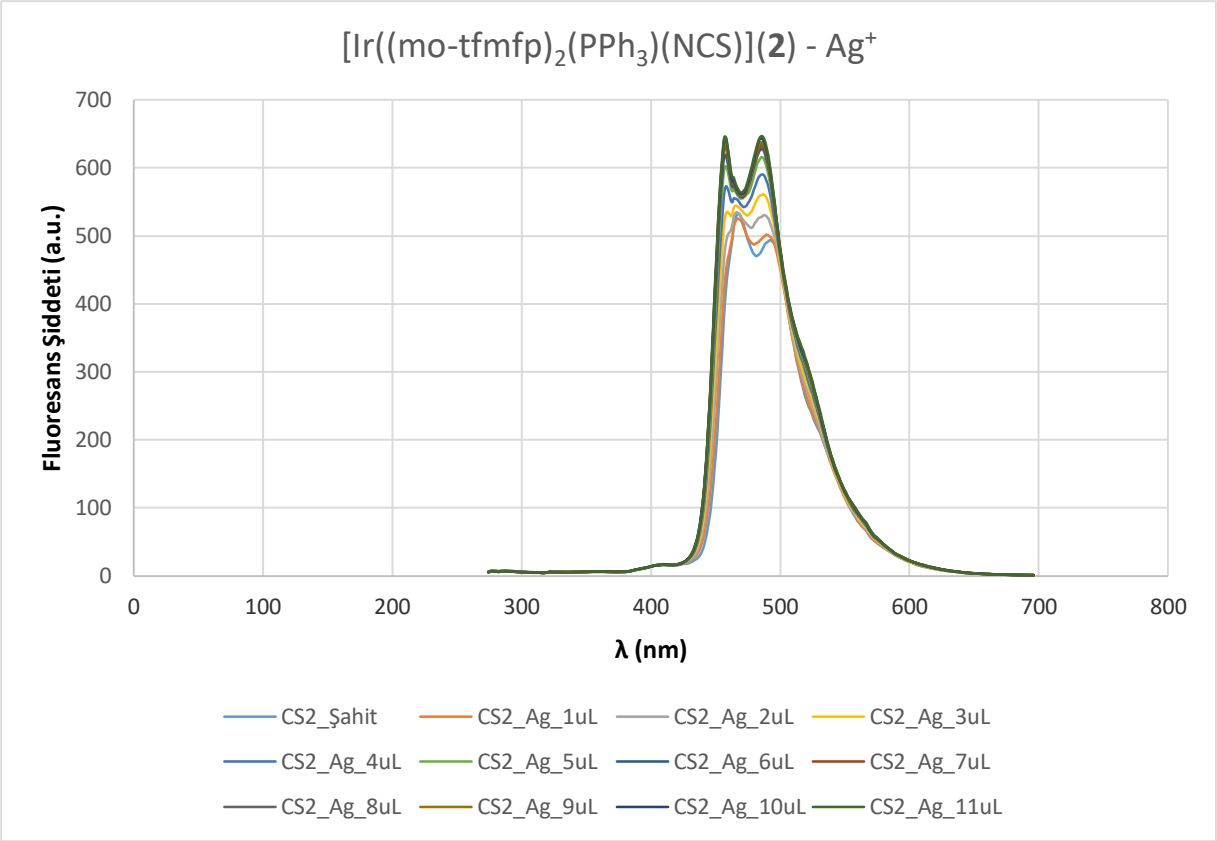
[Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh$_3$)Cl] (**1**)'nin, Hg^{2+} metal iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları incelendiğinde; 478 nm dalga boyundaki max fluoresans şiddeti 148.22 (au) olan komplekse (**1**), 1 µl Hg^{2+} eklenmesiyle, fluoresans şiddetinde 123.62'ye 25 birimlik (au), 2 µl Hg^{2+} eklenmesiyle, 88.70'e 35 birimlik (au) ve 3 µl Hg^{2+} eklenmesiyle, 65.96'ya 23 birimlik (au) fluoresans sönümlenmesi gözlenmiştir. 5 µl Hg^{2+} metal iyonu eklenmesiyle trifenilfosfin iridyum (**1**) – Hg^{2+} 'nın mol oranının 1:1 değerine ulaşmasıyla fluoresans şiddeti sabitlenmeye başlamıştır (**Şekil 2.24**).



Şekil 2.24: Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin Hg^{2+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları.

1 mg [Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh$_3$)(NCS] (**2**) THF ile çözülüp, son hacim 100 ml'ye seyreltildi. Bu çözeltiden 3 ml alınarak 261 nm dalga boyunda uyarılmasıyla fluoresans emisyon spektrum ölçümü alındı. Daha sonra, [Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh$_3$)(NCS] (**2**) kompleksi, Ag^+ metalinin 1000 ppm'lik sulu çözeltisinden 1 µl ile başlayıp her defasında 1'er µl artırılarak toplam metal iyonu hacmi 11 µl olacak şekilde titre edildi.

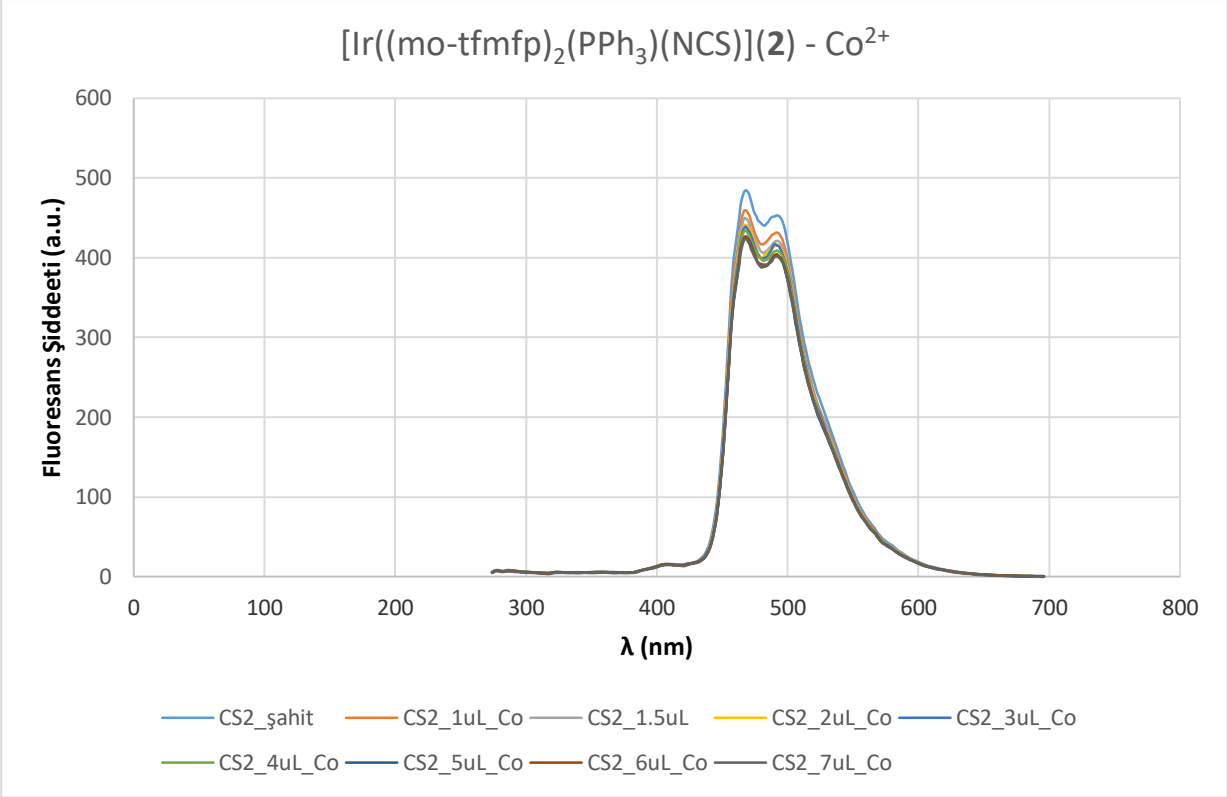
[Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh$_3$)(NCS] (**2**)'nin, Ag^+ metal iyonu ile olan titrasyonunun fluoresans spektrumları incelendiğinde; komplekse (**2**), 1 µl Ag^+ iyonu eklenmesiyle büyük bir fluoresans sönümlenmesi görülmemiştir. Fakat 2 µl Ag^+ iyonu eklenmesiyle max şiddette gözle görülür bir artış görülmüştür. Devamında eklenen Ag^+ iyonu ile max şiddetlerde her µl'de 10'ar birimlik (au) artışlar görülmüştür. **(Şekil 2.25)**



Şekil 2.25: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin Ag^{+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları.

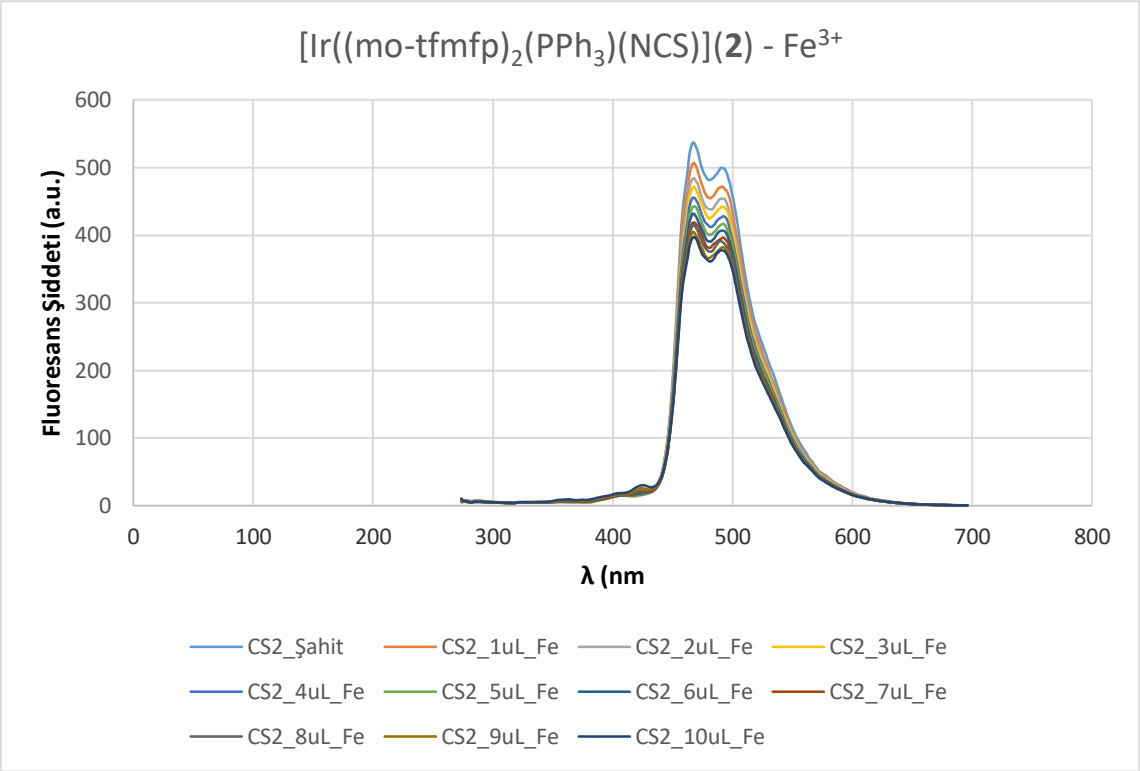
Ag^{+} sulu çözeltisine ek olarak aynı işlem Co^{2+}, Fe^{3+} ve Hg^{2+} sulu çözeltileri ile yapıldı. Co^{2+} için; 1000 ppm'lik sulu çözeltisinden 1 µl, 1,5 µl, 2 µl, 3 µl, 4 µl 5 µl, 6 µl ve 7 µl; Fe^{3+} için 1000 ppm'lik sulu çözeltisinden 1 µl 'den başlayarak 10 µl'ye kadar 1'er µl ; Hg^{2+} için 1000 ppm'lik sulu çözeltisinden 1 µl, 2 µl, 3 µl, 4 µl 5 µl, 6 µl , 15 µl, 20 µl, 25 µl ve 30 µl alınarak sırasıyla [Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh$_3$)(NCS] (**2**) titre edildi. . Böylece; kompleks (**2**) farklı metal iyonlarıyla titre edilmiştir.

[Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh$_3$)(NCS] (**2**)'nin Co^{2+} metal iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları incelendiğinde; max emisyon şiddeti 582.53 ve 452.71 birim (au) olan komplekse (**2**), 1 µl Co^{2+} eklenmesiyle max şiddetin 458.04 ve 431.41'e yaklaşık 30'ar birimlik (au) bir fluoresans sönümlenmesi görülmüştür. 2 µl ve devamında eklenen Co^{2+} metal iyonu emisyon şiddetini büyük ölçüde etkilememiştir. **(Şekil 2.26)**



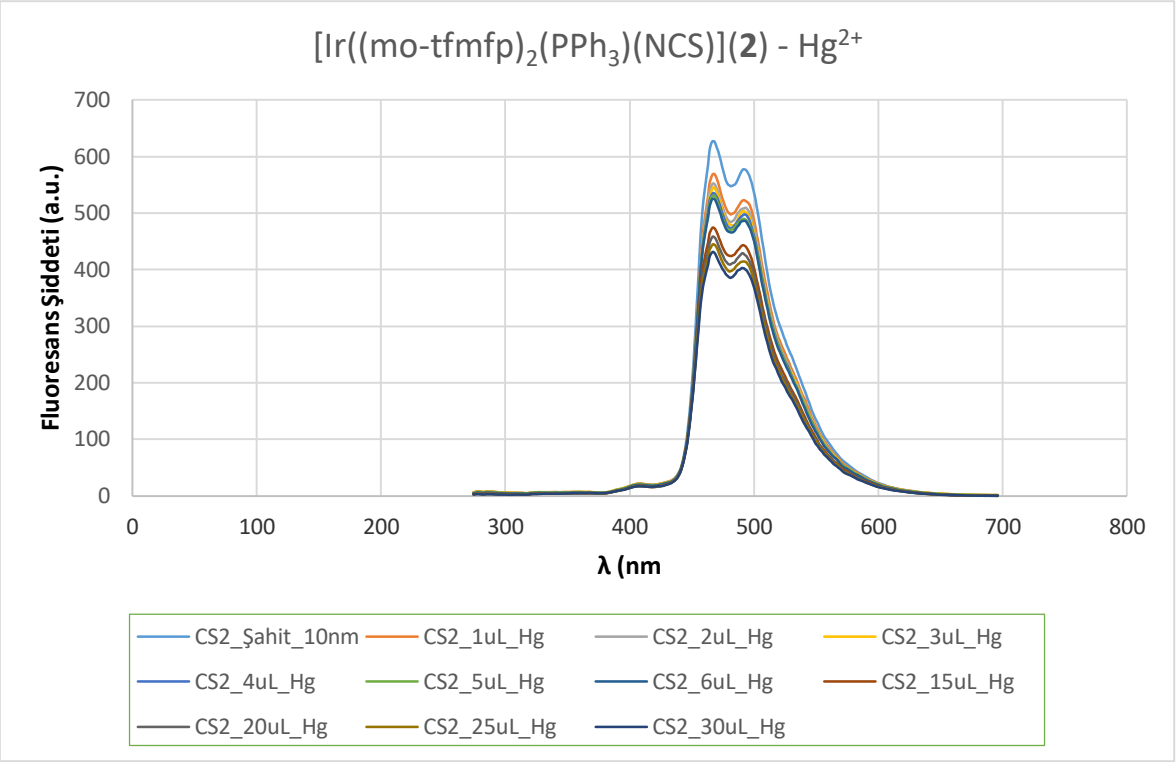
Şekil 2.26: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin Co^{2+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları.

[Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh$_3$)(NCS] (**2**)'nin Fe^{3+} metal iyonu ile olan titrasyonunun fluoresans spektrumları incelendiğinde; max emisyon şiddeti 533.52 ve 498.95 birim (au) olan komplekse (**2**), 1 µl Fe^{3+} eklenmesiyle max şiddette 505.31 ve 467.43'e yaklaşık 30'ar birimlik (au) fluoresans sönümlenmesi görülmüştür. 2 µl ve devamında eklenen Fe^{3+} metal iyonu, max şiddetlerinde 20 ve 10'ar birimlik sönümlemelere neden olmuştur. 7 µl ve sonrasında eklenen Fe^{3+} iyonunun fluoresans şiddetinde düşüşe etkisi olmamıştır. **(Şekil 2.27)**



Şekil 2.27: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin Fe^{3+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları.

[Ir((mo-tfmfp)$_2$(PPh$_3$)(NCS] (**2**)'nin Hg^{2+} metal iyonu ile olan titrasyonunun fluoresans spektrumları incelendiğinde; max emisyon şiddeti 627.25 ve 577.29 absorbans birim olan komplekse (**2**), 1 µl Hg^{2+} eklenmesiyle max şiddette 566.03 ve 522.39'ye yaklaşık 60'ar birimlik (au) fluoresans sönümlenmesi görülmüştür. 2 µl - 6 µl aralığında eklenen 1'er µl Hg^{2+} metal iyonu max şiddette büyük bir fluoresans sönümlenmesine neden olmamıştır. 15 µl Hg^{2+} iyonu ile max şiddette 50 birimlik (au) daha fluoresans sönümlenmesi görülmüştür, sonrasında eklenen 20,25 ve 30 µl Hg^{2+} iyonu ile fluoresans şiddeti sabitlenmeye başlamıştır. **(Şekil 2.28)**



Şekil 2.28: Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin Hg^{2+} iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumları.

4. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, 2-bromo4-metilpiridin ve 8-(triflorometil)fenil boronik asit reaksiyonu sonucu başlangıç maddesi olan 2-(3-triflorometil-fenil)-4-metoksipiridin elde edildi. Elde edilen 2-(3-triflorometil-fenil)-4-metoksipiridin, $IrCl_3.3H_2O$ ile reaksiyonu sonucu [Ir(C^N)2-μ-Cl2] kompleksi elde edilerek literatürde olmayan iki yeni Ir(III) kompleksleri; trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**) ve trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**) elde edilmiştir.

Yeni tip Ir(III) kompleksleri; FT-IR, ^1H NMR ve MALDI TOF kütle spektrometrisi metotları ile karakterize edilmiştir. Bu maddelerin (**1** ve **2**) farklı metal iyonlarıyla titrasyonu sonucunda metallere karşı gösterdikleri fluoresans duyarlılıkları, Varian Cary Eclipse fluoresans spektrofotometresi ile ölçülmüştür.

4.1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumlarının İncelenmesi

Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait spektrumu incelendiğinde yapı; 3078 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme, 2919-2850 cm^{-1} aralığında alifatik C-H gerilme, 1602-1429 cm^{-1} aralığında C=C gerilme ve 1218-1113 cm^{-1} civarında $C-F_3$ gerilme titreşimleri sonucunda ortaya çıkan bandlarla doğrulanmıştır **(Şekil 2.5).**

Ayrıca trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksine (**2**) ait spektrumu incelendiğinde, 3054 cm^{-1} 'de aromatik halka C-H gerilme, 2920-2850 cm^{-1} aralığında alifatik C-H gerilme, 1609-1421 cm^{-1} aralığında C=C gerilme, 1218-1112 cm^{-1} bölgesinde $C-F_3$ gerilme titreşimleri ve özellikle 2098 cm^{-1} 'de görülen tiyosiyanat S-C≡N gerilme titreşiminden kaynaklanan bandların oluşumu ile sentez doğrulanmış olup, diğer bileşik (**1**) ile tamamen farklı yapıda yeni bir madde sentezlendiği de doğrulanmıştır (**Şekil 2.14**).

4.2 Sentezlenen Bileşiklerin Kütle Spektrumlarının İncelenmesi

Kütle ölçümleri için MALDI TOF MS, sentezlenen komplekslerin (**1** ve **2**) karakterizasyonunda etkin olarak kullanıldı.

Trifenilfosfin iridyum kompleksine (**1**) ait MALDI-TOF tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumuna bakıldığında, m/z: 958 'de görülen $[M-2F-H]^+$ pikinin varlığı moleküler iyondan

2 tane F^- ve bir tane H^+ iyonu ayrıldığını, m/z: 1004 'de görülen $[M+Li]^+$pikinin varlığı ise yapıdaki oksijen atomuna Li^+ iyonu bağlandığını gösteren temel kütle piklerini vermektedir (**Şekil 2.6**).

Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksine (**2**) ait MALDI-TOF tekniği kullanılarak elde edilen kütle spektrumuna bakıldığında, m/z: 1027 'de görülen $[M+Li]^+$ pikinin varlığı yapıdaki oksijen atomuna Li^+ iyonu bağlandığını, m/z: 1091 'de görülen $[M+4H_2O]^+$ pikinin varlığı ise yapıdaki oksijen ve azot atomlarına 4 tane H_2O molekülü bağlandığını gösteren temel kütle piklerini vermektedir. **(Şekil 2.15)**

Sonuç olarak, moleküler iyon kütlelerinin teorik kütle değerleriyle karşılaştırılmasıyla, deneysel sonuçların teorik kütleler ile uyumlu olduğu görülmektedir. MALDI TOF kütle spektrumu ölçümlerinin sonuçları, komplekslerin doğru yöntemler kullanılarak sentezlendiğini ve planlandığı gibi, istenen yapıyı verecek şekilde karakterize edildiğini göstermektedir.

4.3 Sentezlenen Bileşiklerin 1 H NMR Spektrumlarının İncelenmesi

$CHCl_3$-*d* içerisinde alınan trifenilfosfin iridyum (**1**) ve trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum (**2**) kompleklerinin ^1H NMR spektrumlarından alınan sonuç, beklenen konfigürasyon ile uyumlu çıkmıştır.

Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**) için ^1H NMR spektrumunda; 9.17 ppm, 8.68 ppm, 6.75 ppm, 6.50 ppm, 6.39 ppm ve 5.96 ppm'de dublet, 7.75 ppm'de singlet,7.61 ppm'de singlet, 7.52 ppm ile 7.43 ppm aralığında, 7.32 ppm, 7.15 ppm, 7.04 ppm ve 6.07 ppm'de multiplet aromatik bölge pikleri görülmektedir. Alifatik bölgeye bakıldığında ise; 4.05 ppm ve 3.93 ppm'de -OMe protonlarını ifade eden singlet pikleri görülmektedir. **(Şekil 2.9)**

Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**) için ^1H NMR spektrumunda; 8.48 ppm, 8.35 ppm, 7.01 ppm, 6.83 ppm ve 6.11 ppm'de dublet, 7.76 ppm ile 7.17 ppm aralığında ve 6.04 ppm'de multiplet, 7.11 ppm'de singlet, 6.48 ppm'de double dublet aromatik bölge pikleri görülmektedir. Alifatik bölgeye bakıldığında ise; 4.05 ppm ve 3.96 ppm'de -OMe protonlarını ifade eden singlet pikleri görülmektedir. **(Şekil 2.18)**

Tüm bu ^1H NMR spektrum pikleri sentezlenen yapıları desteklemektedir.

4.4 Sentezlenen Bileşiklerin Fluoresans Spektrumlarının İncelenmesi

Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**) ve trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin metal iyon seçici yapısını değerlendirmek için Ag^{+}, Co^{2+}, Fe^{3+} ve Hg^{2+} metallerinin etkisi fluoresans spektroskopisi ile araştırıldı.

Trifenilfosfin iridyum kompleksi (**1**)'nin, çeşitli metallerle titrasyonuna ait fluoresans spektrumları incelendiğinde; Ag^{+} ve Hg^{2+} metal iyonlarının komplekse (**1**), az miktarda eklenmesiyle fluoresans şiddetinde sönümlenme görülürken, bu iyonların komplekse (**1**), mol oranı 1:1 olacak şekilde titre edilmesiyle max emisyon şiddetinde sönümlenme görülmemiştir. Co^{2+} ve Fe^{3+} metal iyonlarının 1'er µl eklenmesiyle max emisyon şiddettinde fluoresans sönümlenmesi görülmüştür. Fakat 2 µl ve devamında eklenen Co^{2+} ve Fe^{3+} metal iyonları, fluoresans şiddetinde sönümlenmeye neden olmamıştır.

Trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin çeşitli metallerle titrasyonuna ait fluoresans spektrumları incelendiğinde; Co^{2+} metal iyonunun komplekse (**1**), az miktarda eklenmesiyle fluoresans şiddetinde sönümlenme görülürken, 2 µl ve devamında eklenen Co^{2+} metal iyonunun fluoresans spektrumunda sönümlenmeye etkisi olmamıştır. Fe^{3+} ve Hg^{2+} metal iyonlarının 1'er µl eklenmesiyle max emisyon şiddettinde fluoresans sönümlenmesi görülmüştür. Komplekse (**2**), Fe^{3+}'in 7 µl ve Hg^{2+}'nın 20 µl aşırısı eklendiğinde flüoresans şiddetinde sönümlenme görülmemiştir.

Diğer tüm metallerden farklı olarak; trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin Ag^{+} metal iyonu ile titrasyonunun fluoresans spektrumunda farklı etki görülmüştür. Her bir µl'de max emisyon şiddetinde belirli düzeyde artış görülmüştür. Buna dayanarak; trifenilfosfin tiyosiyonat iridyum kompleksi (**2**)'nin Ag^{+} iyonu için oldukça yüksek bir seçicilik gösterdiği söylenebilir.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında trifenilfosfin ve tiyosiyonat içeren literatürde olmayan iki farklı Ir(III) kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen komplekslerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ^{1}H NMR ve MALDI TOF kütle spektrometrisi kullanılarak yapılmıştır..

Yeni Ir(III) kompleksleri (**1** ve **2**)'nin Ag^{+}, Co^{2+}, Fe^{3+} ve Hg^{2+} metalleri ile titrasyonu yapılarak fluoresans spektrumlarına bakılmıştır. Özellikle trifenilfosfin tiyositonat iridyum kompleksi (**2**), Ag^{+} metal iyonu için oldukça yüksek bir seçicilik göstermiştir. Ag^{+} iyonuna yanıt veren trifenilfosfin tiyositonat iridyum kompleksi (**2**) oranı 1:1 olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak tüm karakterizasyon sonuçları değerlendirildiğinde sentezlenen bileşiklerin, beklenen yapılar ile uyumlu oldukları görülmüştür.

6. KAYNAKLAR

Aykut, U., Temiz H., "Biyosensörler ve Gıdalarda Kullanımı", Gıda Teknolojileri Elektronik Dergisi, 3,51-59, (2006).

Ayşen G.; "Kırmızı Emisyona Sahip Karboksiamit Bipiridil Ligandı İçeren Bazı İridyum Komplekslerinin Sentez Ve Yapısal Karakterizasyonu" Yüksek Lisans Tezi, *T.C. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı* Denizli, (2014).

Bernanose, A., Comte, M., Vouaux, ''Red- and Green-Emitting Iridium(III) Complexes for a Dual Barometric and Temperature-Sensitive Paint'' Chem. Eur. J., 15, 10857-10863, (2009)

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

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

Chou, T., Chi, P.-T.,''Phosphorescent Dyes for Organic Light-Emitting Diodes''. Chem. Eur. J., 13, 380-395(2007).

Clark, L. Jr., Lyons, C., ''Red- and Green-Emitting Iridium(III) Complexes for a Dual Barometric and Temperature-Sensitive Paint'', Chem. Eur. J., 15, 10857- 10863, (2009).

Darmawan, N., Yang C.H., Mauro M., Raynal M., Heun S., Pan J., Buchholz H., Braunstein P., Cola L. D., Inorg. Chem., 52, 10756-10765, (2013).

Demircioğlu, Z., ''Alüminyum İridyum ve Alüminyum Rodyum alaşımlarının Bazı Termoelastik Özelliklerinin Moleküler Dinamik Similasyon Yöntemi İle İncelenmesi'' Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Ankara, (2007).

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

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

Guiping T., “Synthesis, photoluminescence and electroluminescence of triphenylphosphine functionalized cyclometaled iridiyum(ıı ı) complexes” Elsevier Dyes and Pigments, (2019)

Hankook, O., Ki-Min Park, Hyonseok Hwang, Sihyun Oh, Ji Hye Lee, Jia-Sheng Lu, Suning Wang, and Youngjin Kang, Organomet., 32, 6427−6436, (2013).

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

Hung, L. S., Chen, C. H. ‘‘Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices’’, Materials Science Engineering R-Reports, 39,143-222, (2002).

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

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

Kamat, P. V., ‘‘Meeting the Clean Energy Demand: Nanostructure Architectures for Solar Energy Conversion’’, J. Phys. Chem. C., 111,2834-2860, (2007).

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

Kwon, T. H., Cho, H. S., Kim, M. K., Kim, J. W., Chung, Y. K, Hong, J. I., ‘‘Color Tuning of Cyclometalated Iridium Complexes through Modification of Phenylpyrazole Derivatives and Ancillary Ligand Based on ab Initio Calculations’’ Organometallics, 24, 1578-1585(2005)

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

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

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

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

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

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

Moran, J., Preetz A., Mesch R. A., Krische M. J., Nat. Chem., 3, 287–290, (2011).

Murat G,; “Organik Işık Yayan Cihazlarda Kullanılmak Üzere Okzadiazol İçeren Konjuge Bileşiklerin Sentezi” Yüksek Lisans Tezi*, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* (2006)

Murat Ş.; “1,10-Fenantrolin Türevleri Ve Organometalik Bileşiklerinin Sentezi Ve Yapısal Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, *T.C. Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı,* Denizli, (2015).

Parvej A., “New ‘aggregation induced emission (AIE)’ active cyclometalated iridium(ıı) based phosphorescent sensors: high sensitivity for mercury(ıı) ions” Dalton Trans.,43,16431, (2014)

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

Qunying M., Jun S., “Di-orthometallated triphenyl phosphite iridium complex as a ‘turn-on’ phosphorescent chemodosimeter probe for silver ions” Inorganic Chemistry Communications, (2018).

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

Santos, M. M., Galvão, J. C. C.; Sılva, I. R.; Mıranda, G. V.; Fınger, F. L., ‘‘Enzymatic biodiesel synthesis – Key factors affecting efficiency of the process’’ Dalton Trans., 34, 1185-1194(2010).

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

Sun, J., Zhao, J., Guo, H., Wu, W., “Visible-light harvesting iridium complexes as singlet oxygen sensitizers for photooxidation of 1,5-dihydroxynaphthalene’’, Chem. Commun., 48, 4169–4171, (2012).

Tehfe, M. A., Lalevée J., Telitel S., Sun J., Zhao J., Graff B., Savary F. M., Fouassier, J. P., ‘‘Iridium complexes incorporating coumarin moiety as catalyst photoinitiators: Towards household green LED bulb and halogen lamp irradiation’’ Polymer, 53,2803-2808, (2012).

Telefoncu, A., “Biyosensörlere genel bakış”, Biyosensörler, Biyokimya Lisans Üstü Yazokulu, Kuşadası, 1-9, (1999).

Tokito, S., Lijima, T., Tsuzuki, T., Sato, F., ‘‘High-Efficiency White Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices With Greenish-Blue And RedEmitting Layers’’ Appl. Phys. Lett., 83, 2459-2463(2003).

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

Ulbricht, C., Beyer B., Friebe C., Winter A., Schubert U. S., ‘‘ Recent Developments in the Application of Phosphorescent Iridium(III) Complex Systems’’ Adv. Mater., 21, 4418–4441, (2009)

Wang, J., ‘‘Glucose Biosensors: 40 Years of Advances and Challenges Electroanalysis’’, 13,(2001),

Wohlgenannt, M., Tandon, K., Mazumdar, S., Ramasesh, S., Vardeney, Z. V., ‘‘Formation Cross-Sections Of Singlet And Triplet Excitons İn Pi-Conjugated Polymers’’ Nature, 409, 494-497(2001).

Yang, C. H., Cheng, Y. M., Chi, Y., Hsu C. J., Fang, F. C., Wong K. T., Chou, P. T., Chang, C. H., Tsai, M. H., Wu, C. C., ‘‘Blue-Emitting Heteroleptic Iridium(III) Complexes Suitable for High-Efficiency Phosphorescent OLEDs’’ Chem. Int. Ed., 46, 2418-2421, (2007)

Yeh, S. J., Wu, M.-F., Chen, C.-T., Song, Y.-H., Chi, Y., Ho, M.- H., Hsu, S.-F., Chen, C. H., ‘‘New Dopant and Host Materials for Blue-Light-Emitting Phosphorescent Organic Electroluminescent Devices’’ Adv. Mater., 17, 285-296, (2005).

You, Y. M., Park, S. Y., ‘‘Inter-Ligand Energy Transfer and Related Emission Change in the Cyclometalated Heteroleptic Iridium Complex: Facile and Efficient Color Tuning over the Whole Visible Range by the Ancillary Ligand Structure’’ J. Am. Chem. Soc., 127, 12438-12440, (2005).

Zhao, Q., M. Yu, L. Shi, S. Liu, C. Li, M. Shi, Z. Zhou, C. Huang, F. Li, Organomet., 29, 1085–1091, (2010).

Zülfü T., “Biyosensörler ve Nanoteknolojik Etkileşim” BEÜ Fen Bilimleri Dergisi Derleme Makalesi, *İnönü Üniversitesi, Yeşilyurt MYO, Elektronik ve Otomasyon* Bölümü, Biyomedikal Cihaz Teknolojisi Programı, (2017).

ÖZGEÇMİŞ

EĞİTİM BİLGİLERİ:

2008-2012 Lise: Çakabey Anadolu Lisesi – Gölcük / KOCAELİ

2012-2017 Lisans: Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya-İSTANBUL

2019-2021 Yüksek Lisans: Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Analitik Kimya-İSTANBUL