

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

**1,10-FENANTROLİN TÜREVLERİ VE ORGANOMETALİK
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT ŞAHİN

DENİZLİ, HAZİRAN - 2015

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



**1,10-FENANTROLİN TÜREVLERİ VE ORGANOMETALİK
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL
KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MURAT ŞAHİN

DENİZLİ, HAZİRAN - 2015

KABUL VE ONAY SAYFASI

MURAT ŞAHİN tarafından hazırlanan “1,10-FENANTROLİN TÜREVLERİ VE ORGANOMETALİK BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 12.06.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman
Yrd. Doç. Dr. Çiğdem ŞAHİN
Pamukkale Üniversitesi

Üye
Prof. Dr. Yaşar GÖK
Pamukkale Üniversitesi

Üye
Doç. Dr. Canan VARLIKLI
Ege Üniversitesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
10.09.2015 tarih ve36/13... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Orhan KARABULUT

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2014 FBE 057 nolu proje ile desteklenmiştir.

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

MURAT şAHİN

M. Şahin.

ÖZET

**1,10-FENANTROLİN TÜREVLERİ VE ORGANOMETALİK
BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ VE YAPISAL KARAKTERİZASYONU**
YÜKSEK LİSANS TEZİ
MURAT ŞAHİN
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

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

DENİZLİ, HAZİRAN - 2015

Bu tez çalışmasında 2-(3-florofenil)-4-metilpiridin ligandı ve 2-(4-metilfenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (phen-me), 2-(4-izopropilfenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]fenantrolin (phen-iso), 2-(4-metoksifenil)-1-Himidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (phen-ome) ve 2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (phen-bph) ligandları, iridyum(III)-dichloro-tetrakis(2-[3-florofenil]-4-metilpiridin-N,C2') kompleksi ve iridyum(III)-bis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2')-2-(4-metilfenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (ır-phen-me), iridyum(III)-bis(2-[3-florofenil]-4-metilpiridin-N,C2')-2-(4-izopropilfenil)-1-H-imidazo[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (ır-phen-iso), iridyum(III)-bis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2')-2-(4-metoksifenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (ır-phen-ome) ve iridyum(III)-bis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2')-2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (ır-phen-bph) kompleksleri sentezlenmiştir. Elde edilen maddelerin yapıları, UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, Kütle spektroskopisi verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Komplekslerin absorpsiyon ve emisyon çalışmaları diklorometan, klorobenzen ve toluen çözücüleri kullanılarak yapılmıştır. Absorpsiyon bandları 284-427 nm arasında emisyon bandları 541-559 nm arasında gözükmektedir. Elde edilen veriler komplekslerin yeşil renkli emisyon yaptığını göstermektedir.

ANAHTAR KELİMELEER: Organometal, Fenantrolin, 2-fenil piridin, İridyum kompleksi

ABSTRACT

1,10-PHENANTHROLINE DERIVATIVES AND ORGANOMETALLIC COMPOUNDS SYNTHESIS AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION

MSC THESIS

MURAT ŞAHİN

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY

(SUPERVISOR:YRD. DOÇ. DR. ÇİĞDEM ŞAHİN)

DENİZLİ, JUNE 2015

In this work, 2-(3-fluorophenyl)-4-methylpyridine ligand and 2-(4-methylphenyl)-1-H-imidazole-[4,5-f]-[1,10]-phenanthroline (phen-me), 2-(4-isopropylphenyl)-1-H-imidazole-[4,5-f]-[1,10]-phenanthroline (phen-iso), 2-(4-methoxyphenyl)-1-H-imidazole-[4,5-f]-[1,10]-phenanthroline (phen-ome) and 2-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-H-imidazole-[4,5-f]-[1,10]-phenanthroline (phen-bph) ligands, iridium(III)-dichloro-tetrakis(2-[3-fluorophenyl])-4-methylpyridine-N,C2') complex and iridium(III)-bis(2-(3-fluorophenyl)-4-methylpyridine-N,C')-2-(4-methylphenyl)-1-H-imidazole-[4,5-f]-[1,10]-phenanthroline (ir-phen-me), iridyum(III)-bis(2-[3-fluorophenyl])-4-methylpyridine-N,C2')-2-(4-isopropylphenyl)-1-H-imidazole-[4,5-f]-[1,10]-phenanthroline (ir-phen-iso), iridyum(III)-bis(2-(3-fluorophenyl)-4-methylpyridine-N,C2')-2-(4-methoxyphenyl)-1-H-imidazole-[4,5-f]-[1,10]-phenanthroline (ir-phen-ome) and iridyum(III)-bis(2-(3-fluorophenyl)-4-methylpyridine-N,C2')-2-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-1-H-imidazole-[4,5-f]-[1,10]-phenanthroline (ir-phen-bph) complexes have been synthesized. Obtained structures were characterized by using UV-Vis, FT-IR ¹H-NMR, mass spectroscopy.

Absorption and emission studies were performed using solvents which are DCM, Chlorobenzene and Toluene. Absorption bands ranged from 284-427 nm and emission bands ranged from 541-559 nm. According to results; complexes indicate green emission.

KEYWORDS: Organometallic, phenanthroline, 2-phenyl pyridine, Iridium Complex

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖNSÖZ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Organometalik Bileşikler	2
1.2 Fenantrolin.....	4
1.3 Sık Kullanılan Fenantrolin Türevleri ve Özellikleri.....	5
1.4 İmidazoller.....	12
1.4.1 Fenantrimidazol Eldesi	13
1.5 İridyum Metali Ve Özellikleri	15
1.5.1 İridyum Kompleksleri	16
1.5.2 İridyum Komplekslerinin Fotofiziksel Özellikleri	18
1.6 Kullanım Alanları.....	20
1.6.1 Organik Güneş Pilleri	20
1.6.2 Katalizör.....	21
1.6.3 Biyosensör	22
1.6.4 Oled (Organik Işık Yayan Diyot)	24
2. DENEYSEL BÖLÜM	27
2.1 Araç ve Gereçler.....	27
2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	27
2.1.2 Kullanılan cihazlar	27
2.2 Ligandların ve Komplekslerin Sentezi	28
2.2.1 2-(3-florofenil)-4-metilpiridin sentezi	29
2.2.2 2-(4-metilfenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (phen-me) Sentezi	30
2.2.3 2-(4-izopropilfenil)-1-H-imidazo[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (phen-iso) Sentezi	30
2.2.4 2-(4-metoksifenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (phen-ome) Sentezi	30
2.2.5 2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (phen-bph) Sentezi	31
2.2.6 İridyum(III)-dichloro-tetrakis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin -N, C2') Sentezi.....	31
2.2.7 İridyum(III)-bis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2')-2-(4- metil-fenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (Ir-phen-me) Sentezi	31
2.2.8 İridyum(III)-bis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2')-2-(4- izopropil-fenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (Ir-phen-iso) Sentezi	32

2.2.9	İridyum(III)-bis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2')-2-(4-metoksifenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (Ir-phen-ome) Sentezi	32
2.2.10	İridyum(III)-bis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2')-2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (Ir-phen-bph) Sentezi	33
3.	SONUÇLAR VE TARTIŞMA	34
3.1	FT-IR ve NMR Çalışmaları.....	34
3.2	Absorbsiyon ve Emisyon Çalışmaları	38
4.	KAYNAKLAR.....	43
5.	EKLER.....	53
5.1	EK-A	53
6.	ÖZGEÇMİŞ.....	62



ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1-1: 4,5-diazafenantren (I), 1,5-diazafenantren (II), 1,8-diazafenantren (III), fenantren (IV)	4
Şekil 1-2: 1,10-fenantrolin (V), 1,7-fenantrolin(VI), 4,7-fenantrolin(VII).....	5
Şekil 1-3: 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin reaktif davranışı	7
Şekil 1-4: ZrCl ₄ ve ZrCp ₂ (CO) ₂ bileşiklerinin 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiği ile oluşturduğu kompleksler	8
Şekil 1-5: 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin redoks aktif özelliği.....	8
Şekil 1-6: a) 1,10-fenantrolin-5,6-dion b) gem-diol c) Fenantrolin türevli kompleks	9
Şekil 1-7: tpphz ligandının yapısı	10
Şekil 1-8: İmp ligantının ve Pt ²⁺ kompleksinin sentezi	10
Şekil 1-9: İmidazol halkası içeren fenantrolin türevli Ru(II) kompleksinin asit- baz dengesi	11
Şekil 1-10: α-Dikarbonil bileşiklerinden imidazol eldesi	12
Şekil 1-11: Asitlerin katalitik etkisi altında fenantrimidazol oluşumu	13
Şekil 1-12: bis-siklo metalize iridyum (III) kompleksleri	17
Şekil 1-13: tris-siklo metalize iridyum (III) kompleksleri	18
Şekil 1-14: Organik güneş pilleri uygulamalarında kullanılan iridyum kompleksleri	21
Şekil 1-15: Katalizör uygulamalarında kullanılan iridyum kompleksinin reaksiyon şeması	22
Şekil 1-16: Biyosensörlerin yapısı ve çalışma prensibi	23
Şekil 1-17: OLED'in yapı ve çalışma prensibi (Ösken, 2014)	25
Şekil 2- 1: Sentezlenen ligandların açık yapıları.....	28
Şekil 2- 2: Sentezlenen iridyum komplekslerinin açık molekül yapıları	29
Şekil 3-1: Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph komplekslerine ait FT-ATR spektrumları	36
Şekil 3-2: Phen-me ligandına ait ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu.....	37
Şekil 3-3: Ir-phen-me kompleksine ait ¹ H-NMR (CDCl ₃) spektrumu	37
Şekil 3-4: 3×10 ⁻⁶ M DCM çözeltisi, Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph ait absorpsiyon spektrumu.....	38
Şekil 3-5: 3×10 ⁻⁶ M Toluen çözeltisi, Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph ait absorpsiyon spektrumu.....	38
Şekil 3-6: 3×10 ⁻⁶ M Klorobenzen çözeltisi, Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph ait absorpsiyon spektrumu.....	39
Şekil 3-7: 3×10 ⁻⁶ M DCM çözeltisi, Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph ait emisyon spektrumu	39
Şekil 3-8: 3×10 ⁻⁶ M Toluen çözeltisi, Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph ait emisyon spektrumu	40

Şekil 3-9: 3×10^{-6} M Klorobenzen çözeltisi, Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph ait emisyon spektrumu	40
Şekil 5-1: Phen-me ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu	53
Şekil 5-2: Phen-iso ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu	54
Şekil 5-3: Phen-ome ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu	54
Şekil 5-4: Phen-bph ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu	55
Şekil 5-5: Ir-phen-me kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu	55
Şekil 5-6: Ir-phen-iso kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu	56
Şekil 5-7: Ir-phen-ome kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu	56
Şekil 5-8: Ir-phen-bph kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu	58
Şekil 5-9: Ir-phen-me kompleksine ait kütle spektrumu	58
Şekil 5-10: Ir-phen-iso kompleksine ait kütle spektrumu	59
Şekil 5-11: Ir-phen-ome kompleksine ait kütle spektrumu	60
Şekil 5-12: Ir-phen-bph kompleksine ait kütle spektrumu	61



TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3-1: Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph komplekslerinin diklorometan, toluen, klorobenzen çözeltilerinin absorpsiyon değerleri	42
Tablo 3-2: Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph komplekslerinin diklorometan, toluen, klorobenzen çözeltilerinin emisyon değerleri	42



SEMBOL LİSTESİ

Kısaltmalar

Phen	İmidazo-fenantrolin halkası
CDCl ₃	Dötero kloroform
TGA	Termal gravimetrik analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
LECs	Işık yayan elektrokimyasal hücre
MLCT	Metal ligand yük transfer geçişi
UV-VIS	Ultraviyole-görünür bölge spektrometresi
OLED	Organik ışık yayan diyot
EtOH	Etanol
MeOH	Metanol
Dcm	Diklorometan
HOMO	En yüksek enerjili dolu moleküler orbital
LUMO	En düşük enerjili boş moleküler orbital
IR	Kırmızı ötesi (İnfrared)
MS	Kütle spektrometresi
NMR	Nükleer magnetik rezonans

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmamın yönetimini üstlenen ve çalışmalarımın her safhasında ilgisini ve yardımını esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr Çiğdem ŞAHİN'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Lisans ve yüksek lisans eğitim hayatımda, bilgi ve yardımlarını benden esirgemeyen sevgili hocam Doç. Dr. İzzet ŞENER'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım süresince aynı çalışma ortamını paylaştığım Nesrin ŞENER, Selinay ERİŞKİN ve Ayşen GÖREN'e teşekkür ederim.

Hayatımın her bir karesinde maddi ve manevi desteğini yanımda hissettiğim ebeveynlerime ve yüksek lisans eğitimim boyunca her zaman desteğiyle yanımda olan Elmas ÇALIŞKAN' a sevgilerimi sunar teşekkür ederim.

112T357 no'lu Kariyer projesi ile tez çalışmam sırasında burs sağlayan ve maddi ihtiyaçlar için destek olan TÜBİTAK'a teşekkür ederim. 2014 FBE 057 no'lu proje ile tezimi maddi olarak destekleyen Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi' ne katkılarından dolayı teşekkür ederim.

1. GİRİŞ

1,10-Fenantrolin türevi bileşikler kararlı yapıları ve konjuge π - elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir. Elektronik teknolojisindeki geniş kullanım alanlarının yanı sıra, analitik kimya, kataliz, elektrokimyasal polimerizasyon ve biyokimya gibi birçok alanda çok yönlü rollerinden dolayı 1,10-fenantrolin ve türevlerine artan ilgi oldukça fazladır (Chao ve diğ. 1999; Mudasir ve diğ. 1999). 1,10-Fenantrolin ve türevleri çok dişli ligand özelliği gösterdiğinden, geçiş metallerinin pek çoğu ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturmaktadır. Düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahip olmasından dolayı, geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri alan etkili transistörler, lazerler, fotovoltaiik piller, OLED gibi pek çok elektronik cihaz tasarımında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Zhang ve diğ. 2007).

Günümüzde fosforesans Ir(III) komplekslerine ilgi hızlı bir şekilde artmaktadır ayrıca Ir(III) kompleksleri çok yönlü ve en verimli fosforlu yayıcıların üretildiği sınıf içerisinde en önemli sınıftır (Cao ve diğ. 1999; Wohlgenannt ve diğ. 2001). Bu kompleksler kırmızı, mavi ve yeşil renkler için çok yüksek luminesans verimlerine sahiptirler ve oldukça kısa fosforesans ömürleri gerçekleştirirler (Darmawan ve diğ. 2013; Hankook ve diğ. 2013). Metal-ligand temelli emisyonunda, ligandlar değiştirilerek tüm görünür bölgede çok seçenekli renklilik sağlanabilir. Fosforesans iridyum komplekslerinin organik güneş pilleri, biyosensör, katalizör ve OLED uygulamaları mevcuttur (Tehfe ve diğ. 2012; Zeng ve diğ. 2008; Sun ve diğ. 2012).

1,10-Fenantrolin türevleri Ir(III) metali ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluştururlar (Tehfe ve diğ. 2012; Zeng ve diğ. 2008). 1,10-Fenantrolin türevi ligandların iridyum metali ile oluşturdıkları komplekslerin karakteristik özellikleri yukarıda belirttiğim nedenlerden dolayı iyi olacağı düşünülmüştür. Bu kapsamda 1,10-fenantrolin ligandı imidazo-fenantrolin türevine dönüştürülerek grubunun π -elektron delokalizasyonu artırılmıştır, düzlemselliği artırılmıştır, aromatikliği genişletilerek ligandların emisyon özellikleri iyileştirilmiştir. Bu sayede yeni

moleküllerin fotofiziksel özelliklerinin ve kararlılıklarının yüksek olması amaçlanmıştır. Tasarlanan Ir(III) komplekslerinin yukarıda anlatılan özellikleri sayesinde emisyon özelliklerinin iyileşmesi sağlanacaktır ve floresans özellik gösteren uygulamalarda cihaz verimine katkı sağlayacağı düşünülmektedir.

1.1 Organometalik Bileşikler

En az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanan organometalik kimya, yirminci yüzyılın ikinci yarısında disiplinlerarası yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkmış ve yüzyılın sonuna doğru çok hızlı bir gelişme göstermiştir (Jenkins 1992). Bileşiği oluşturan organik kısım, küçük moleküllerden karmaşık moleküllere kadar geniş bir aralıktadır değişebilmektedir. Bugün kesin olarak bilinmemekle birlikte, organik bileşiklerin sayısı milyonlar mertebesinde. Metalin değiştirilebileceği de dikkate alınır, olası organometalik bileşiklerin sayısını tahmin etmek bile güçtür. Zaman içerisinde, ilgi ve koşulların belirlediği öncelikte organometalik bileşikler sentezlenmiş ve sentezlenmektedir. Bilinen organometalik bileşiklerin sayısı büyük bir hızla artmaktadır (Özkar 1999). Organometalik Kimya yeni bir alan olmasına karşın, ilk organometalik bileşik iki yüzyıl kadar önce sentezlenmiştir. 1760 yılında arsenat tuzlarından görünmeyen mürekkep geliştirmeye çalışan Fransız Kimyacı L. C. Cadet, son derece kötü kokulu bir sıvı elde etti (Dietmar 2001). Daha sonra bu sıvının $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$ bileşiği olduğu anlaşıldı. Arsenik ile karbon atomu değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanarak σ -bağı yapmaktadır. Benzer şekilde, metal-karbon σ -bağı içeren çok sayıda alkilmetal bileşiği ondokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında sentezlendi. Bunlar arasında Alman Kimyacı E. Frankland tarafından 1849 yılında sentezlenen $Zn(C_2H_5)_2$ bileşiğini, tarihsel sıralamada ikinci konumda bulunması nedeniyle belirtmek gerekir (Avşar 2008). Danimarkalı kimyacı William Christopher Zeise; Zeise tuzu olarak bilinen $K[PtCl_3(C_2H_4)] \cdot H_2O$. Bileşiğini sentezleyerek organometalik kimyasına büyük katkıda bulunmuştur (Love ve diğ. 1985; Hunt 1974).

Metal-karbon bağları, metalin elektronegatifliğine bağlı olarak kovalent bağı ile iyonik bağı arasında değişmektedir. Elektropozitif bir metale bağlı karbon atomu, bağı elektronlarını kendisine doğru çektiği için eksi yük kazanır ve bundan dolayı da

anyonik karakter taşır (Craig 2003). Örneğin, Zn-C bağında karbon atomu anyonik karakter gösterir. Bu özelliğinden dolayı da eksi yüklü alkil grubu tepkimelerinde çoğunlukla artı yüklü merkezlere bağlanır. Metal-karbon σ - bağı içeren organometalik bileşiklerde metal σ - ve π - atom orbitallerini kullanmaktadır.

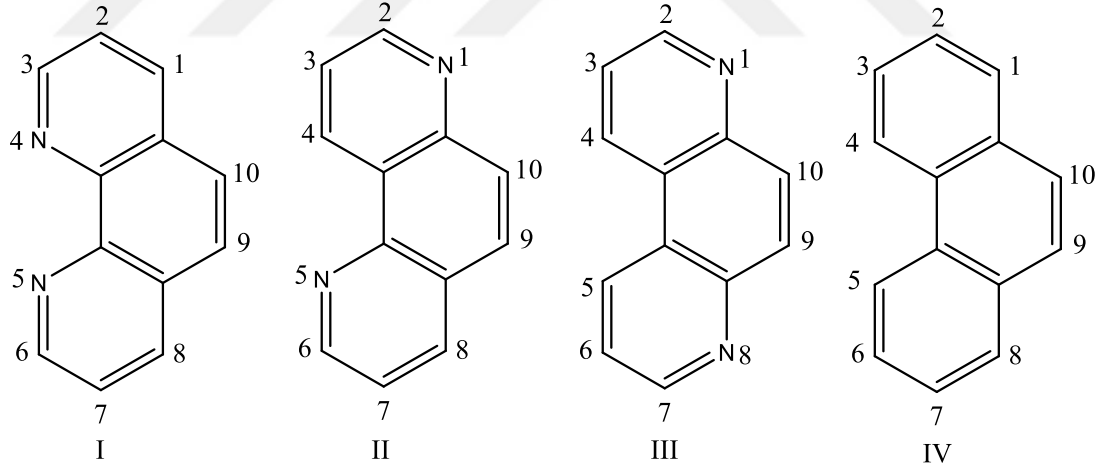
Metale bağlanan moleküller arasında en basiti karbon monoksittir. Metale bağlanan grupların ligand olarak adlandırılmasına paralel olarak bir metale bağlı karbon monoksit molekülü, karbonil adını alır. Karbonil ligandı içeren ilk organometalik bileşik $[\text{Pt}(\text{CO})\text{Cl}_2]_2$ olmasına karşılık, ilk metal karbonil bileşiği olan $\text{Ni}(\text{CO})_4$ organonikel bileşiği 1890 yılında Ludwig Mond tarafından sentezlenmiştir (Mond 1890).

Organometalik kimyada en çok kullanılan bileşikler Grignard bileşikleridir. Bunlar; Grignard olarak bilinen RMgX , organolityum olarak bilinen RLiX ve organoçinko olarak bilinen RZnX bileşiklerdir (Jenkins 1992). Grignard bileşikleri; bir magnezyum bileşiği olan alkilmagnezyum veya alkil halojenürlerin metalik magnezyumla reaksiyonu neticesinde elde edilirler. Bu reaksiyonlar havasız ve nemsiz ortamda kuru eter türü çözücülerde gerçekleştirilir. Bu bileşikler Victor Grignard tarafında 1900 yıllarda sentezlendiğinden daha çok Grignard adı ile kullanılmakta ve RMgX genel formülü ile gösterilmektedir. Grignard reaktifleri nükleofil veya baz gibi davranır. Organolityum bileşikleri diğerlerinden daha az bazik özellik gösterir (Jenkins 1992). Grignard reaktiflerinin çok sayıda kullanım alanı vardır; alkoller, aldehitler, ketonlar, karboksilik asitler, esterler, tiyoller, aminler ve alkil süstitüe fosfazen gibi pek çok organik bileşiğin sentezlenmesinde kullanılmaktadır (Jenkins 1992).

Organometalik kimya bugün iki alanda geniş uygulama alanı bulmaktadır. Bunlardan biri, organometalik bileşiklerin homojen katalizör olarak kullanılmasıdır ki, bu hem endüstriyel hem de biyo-organometalik kimyayı kapsamaktadır. İkincisi ise, ileri malzemelerin geliştirilmesidir. Organometalik kimyada uzun yıllar boyu sürdürülen temel düzeydeki araştırmalardan sağlanan bilgi ve veri birikiminden ileri malzemeler geliştirilmesinde geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Organometalik bileşikler, farklı ligandlar kullanılarak istenilen özellikte maddeler elde edilmesine olanak sağladığı için geniş bir uygulama alanına sahiptir.

1.2 Fenantrolin

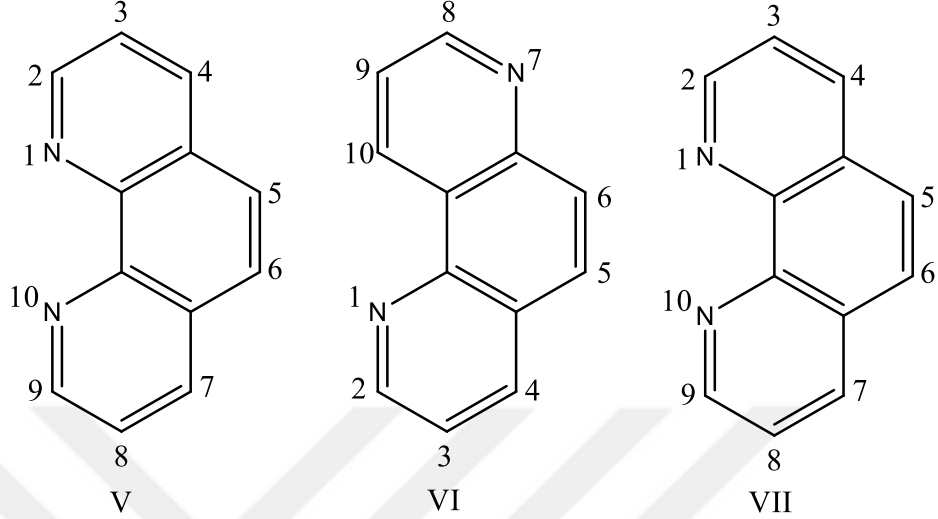
Fenantrolin; Şekil 1-1’de I, II ve III ile gösterilen heterosiklik halka sistemlerini belirtmek için kullanılan isimdir. Bu heterosiklik halkalar, fenantren halka sistemindeki –CH= gruplarının yerine -N= gruplarının geçmesi ile oluşur. Bu halka sistemleri 4,5-diazafenantren (I), 1,5-diazafenantren (II) ve 1,8-diazafenantren (III) olarak ifade edilir. Bu numaralandırma Şekil 1-1’de ki IV numaralı bileşiğin numaralandırması esas alınarak yapılır. Bu üç farklı yapı genel olarak “Fenantrolin” olarak adlandırılır. I, II ve III ile gösterilen heterosiklik halkalar sırasıyla o-, m- ve p-fenilendiaminden elde edildiğinden bu yapılar genellikle o-fenantrolin, m-fenantrolin ve p-fenantrolin olarak da adlandırılırlar. Ayrıca, “Fenantrolin” adı Şekil 1-1’de belirtilen üç yapının dışındaki diğer diazafenantrenleri de içermektedir.



Şekil 1-1: 4,5-diazafenantren (I), 1,5-diazafenantren (II), 1,8-diazafenantren (III), fenantren (IV)

I, II, III, yapılarındaki numaralandırma, fenantren halkası serilerindeki numaralandırma esas alınarak yapılmıştır. Bundan dolayı o-fenantrolin (4,5-diazafenantren) (I)’deki gibi; m-fenantrolin (1,5-diazafenantren) (II)’deki gibi ve p-fenantrolin (1,8-diazafenantren) (III)’deki gibi numaralandırılmıştır.

Bu numaralandırma halka indeksininkinden farklıdır. Halka indeksi dikkate alındığında Şekil 1-2’de gösterilen V, VI ve VII ile yapıları 1,10-fenantrolin, 1,7-fenantrolin ve 4,7-fenantrolin diye adlandırılır (Caferoğlu 2002).



Şekil 1-2: 1,10-fenantrolin (V), 1,7-fenantrolin(VI), 4,7-fenantrolin(VII)

Heterosiklik organik bir bileşik olan fenantrolin koordinasyon kimyasında şelat ligandı olarak kullanılır ve bu tip durumlarda phen şeklinde kısaltılır. Çift dişli ligand olduğundan genellikle metal iyonları için şelat yapıcı bir etmen olarak kullanılmaktadır (Yılmaz 2008).

1.3 Sık Kullanılan Fenantrolin Türevleri ve Özellikleri

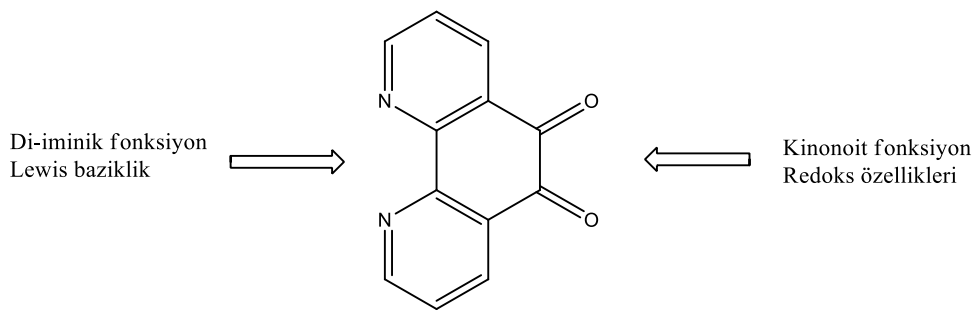
İki ya da daha fazla oksidasyon basamağına sahip elektroaktif ligand taşıyan metal kompleksleri metal ve ligandların oksidasyon durumlarının kombinasyonundan kaynaklanan benzersiz elektronik yapılar sergilerler. Bu tür ligandlardan olan dioksolen genellikle üç farklı oksidasyon durumunda metallerle koordine olma yeteneğine sahiptir. Bunlar; kinon, semikinonato ve katekolato formları. Metal-dioksolen kompleksleri sık sık merkez metalin -d- orbitali ve ligandların π^* - orbitali arasındaki enerji seviyelerinin birbirine yakın olması sayesinde π - elektronlarının metal ve ligandlar üzerinde delokalizasyonunu ön plana çıkartır. Polipiridil-metal komplekslerinde de ligand yerleşik ve metal merkezli redoks reaksiyonları gösterir. Metallerin ve ligandların iki redoks tarafı arasında molekül içi elektron transferi genellikle karakteristik yük transfer bantları üretir. Bu yüzden redoks aktif ligandlara

sahip olan kompleksler moleküler ışık anahtarları için uygulanabilir aday moleküllerdir. 1,10-fenantrolin-5,6-dion ve metal komplekslerinin redoks davranışı, ligandın polipiridil ve dioksolen ligantlarının kombine özelliklerine sahip olduğu için ilgi çekmektedir. Dahası ligand O,O'- (o-kinonoit) formu, N,N'- (di-imin) formu ya da iki metalle bağlantı kuran bir köprü ligandı olarak her iki durumda metallerle koordine olma yeteneğine sahiptir (Okamura ve diğ. 2006).

1,10-Fenantrolin ve türevleri şelat tipi kompleksler oluşturduklarından, analitik çalışmalarda kullanılabilirlikleri gibi bio-organik araştırmaların gelişiminde de uygulama alanı bulmuşlardır (Akgül 2008). 1,10-Fenantrolinin düzlemsel heterohalkalı bir yapıya sahip olmasından dolayı, geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri alan etkili transistörler, ışık yayan diyotlar (LED), lazerler ve fotovoltaik piller gibi pek çok elektronik cihaz tasarımında da yaygın olarak kullanılmaktadır (De Farias ve diğ. 2003; Mirochnik ve diğ. 2001; Leontie ve diğ. 2005). Bununla birlikte 1,10-fenantrolin yüksek emisyonu, iyi redoks kimyası ve yüksek kararlılığı kapsayan birçok özelliğe sahiptir. Organik fotovoltaik cihazların en ümit verici uygulamalarından biri, güneş enerjisinin elektrik enerjisine dönüşümüdür. Bu dönüşüm 1,10-fenantrolin türevleriyle daha fazla mümkün hale gelebilmektedir. Bunun yanı sıra, bu cihazları UV detektörleri olarak kullanmak mümkündür. Rutenyum 1,10-fenantrolin kompleksleri nanokristal güneş pilleri için foto-algılayıcı olarak kullanılırken; bakır 1,10-fenantrolin kompleksleri optik nitrik oksit (NO) sensörlerde foto-aktif faz olarak kullanılmışlardır. 1,10-Fenantrolin ilgi çekici optik elektrik özellikler sergileyen malzemelerin sentezlenmesi bakımından çok yönlü bir moleküldür (Yue ve diğ. 2007). Geçiş metalleriyle oluşturduğu kararlı kompleksleri, radyoaktif olmayan nükleik asit problemleri ve DNA ayırıcı etkenler gibi potansiyel uygulamalardan dolayı çeşitli araştırmaları teşvik etmiştir. Kanser ve tümör oluşumunu engellemeleri, mikrop öldürücü etki gibi pek çok biyolojik etki sergilemelerinden dolayı, 1,10-Fenantrolin-bakır kompleksleri ve türevleri büyük ilgi çekmektedir (Mudasir ve diğ. 1999). 1,10-Fenantrolin ve türevlerinin yaklaşık elli yıl önce, bakterileri öldürdüğü belirlenmiş ve bilindiğinden itibaren pek çok biyolojik etkinlik gösterdikleri de görülmüştür (Zhang ve diğ. 2006). Son zamanlarda yapılan çalışmalar nükleik asitlerin yapısını bozan yapay enzimler için 1,10-fenantrolin kullanımına odaklanılmıştır (Akgül 2008). 1,10-Fenantrolin yapısının düzlemsel oluşu nedeniyle DNA çift zincir yapı ile etkileşmekte ve özellikle zincirin baz çiftleri

arasına ilave edilmektedir. Bunun etkisinden dolayı, 1,10-fenantrolin türevleri DNA sarmal yapının araştırılması açısından birçok çalışmaya konu olmuştur. Ayrıca platin-1,10-fenantrolin komplekslerinin kanser tedavisinde etkin bir şekilde kullanımı, kanseri engelleyici özellik gösteren yeni metal komplekslerinin sentezlenmesi ve nükleik asitlerle etkileşimlerinin incelenmesine olan ilgiyi daha da artırmıştır. Dolayısıyla nükleik asitlerle etkileşip zincirleri kırabilen yeni komplekslerin geliştirilmesi ve DNA ile olan etkileşim mekanizmalarının anlaşılmasının bu komplekslerin moleküler biyoloji, farmakoloji ve gen-terapisi gibi farklı amaçlar için daha etkin kullanımı sağlayacağı çok açıktır (Caferoğlu 2002). Fenantrolin türü bileşiklerden, analitik kimyada özellikle demir iyonlarını tanımda reaktif olarak biyoorganik sondaların hazırlanmasında yararlanılmaktadır. Fenantrolin halkasına birçok alt birimin kovalent veya non-kovalent halkalararası bağlanmaları ile yüksek molekül ağırlıklı yapıların sentezlenmesi sonucu elde edilen ürünlerin MRI kontrast tutucu madde özellikleri gösterdiği kanıtlanmıştır (Uçar ve diğ. 2005).

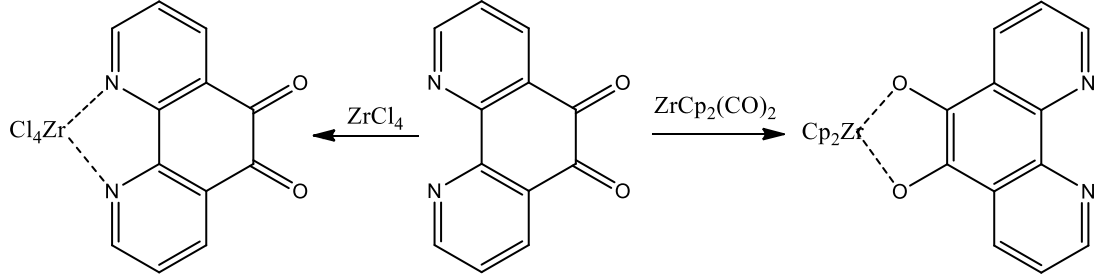
1,10-Fenantrolin-5,6-dion, organik ve biyokimyada ilginç görsel ve elektriksel özellikler gösteren maddelerin sentezinde kullanılan çok yönlü bir maddedir (Calucci ve diğ. 2006). 1,10-fenantrolin-5,6-dion iki işlevselliği sayesinde çok özel bir reaktivite gösterir. 1-10-fenantrolin bileşiği Şekil 1-3'de gösterildiği gibi kinonoit fonksiyonu sayesinde redoks aktiftir ve di-iminik azot atomlarının sayesinde Lewis bazı olarak davranır (Calderazzo ve diğ. 2002).



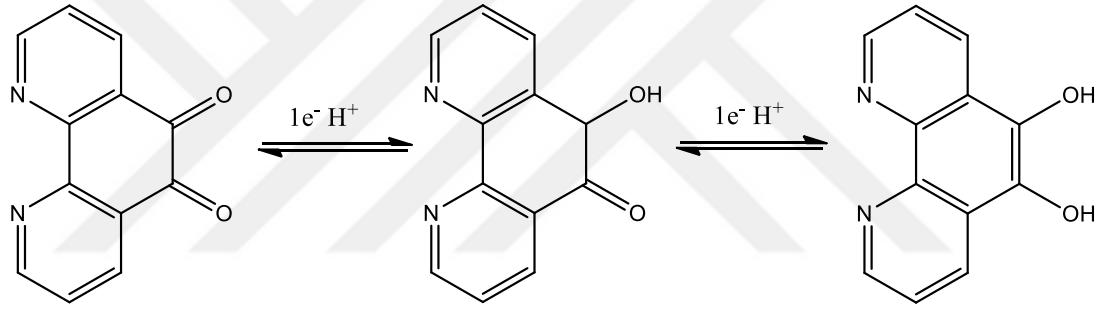
Şekil 1-3: 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin reaktif davranışı

Bu çok yönlü davranış, Şekil 1-4 ve Şekil 1-5'de $ZrCl_4$ ve $ZrCp_2(CO)_2$ 'nin 1,10-fenantrolin-5,6-dion reaksiyonunda görülmektedir. Zirkonyumun koordinasyon çevresindeki değişim O,O'- ya da N,N'- koordinasyonlu bileşiklerin oluşumuna neden olmaktadır. 1,10-fenantrolin-5,6-dion azot atomlarıyla koordine olduğunda bütün kompleks yani I-tipi kompleks düşük oksidasyon basamaklı metaller içeren

bileşiklerle reaksiyonunda kinon, ekivalent olarak kullanılabilir. Diğer bir yandan 1,10-fenantrolin-5,6-dion'un oksijen bağlı kompleksleri yani II-tipi kompleksleri Lewis asitli bileşiklerle reaksiyonunda fenantrolin, ekivalent ligand olarak kullanılabilir. Her iki durumda da sonuç daha çok çekirdekli komplekslerin oluşumudur (Calucci ve diğ. 2006).

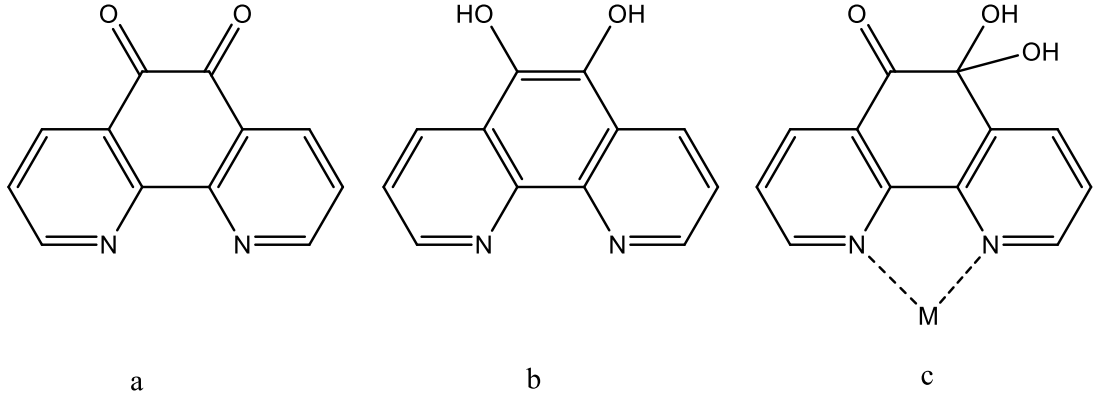


Şekil 1-4: $ZrCl_4$ ve $ZrCp_2(CO)_2$ bileşiklerinin 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiği ile oluşturduğu kompleksler



Şekil 1-5: 1,10-fenantrolin-5,6-dion bileşiğinin redoks aktif özelliği

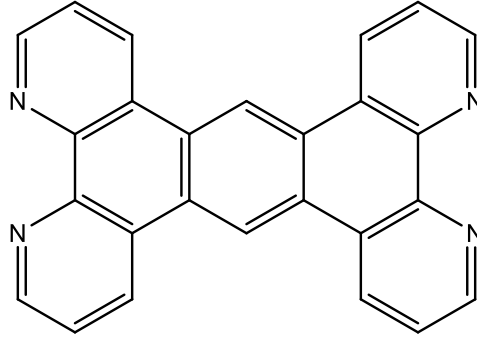
Şekil 1-6'da gösterildiği gibi 1,10-Fenantrolin-5,6-dion'un protonlanması, elektro aktif olmayan gem-diol oluşturmak üzere karbonil gruplarının kısmi hidrasyonunu gerçekleştirir. Ayrıca 1,10-fenantrolin-5,6-dion ligandlarının hidrasyonunun, onun metal katyonlarına koordinasyonu tarafından etkilenip etkilenmediği araştırılmıştır. 1,10-fenantrolin-5,6-dion'un çözeltilerde Co, Fe, Ni, Zn, Cu ile birlikte oluşturduğu komplekslerde ligandın ileri derecede hidrate olduğu ve hidrasyon derecesinin fenantrolin-metal kompleksinin kararlılığına bağlı olduğu bulunmuştur (Lei ve diğ. 1996).



Şekil 1-6: a) 1,10-fenantrolin-5,6-dion b) gem-diol c) Fenantrolin türevli kompleks

1,10-Fenantrolin-5,6-dion çok çeşitli metal iyonlarıyla kararlı kompleksler oluşturma yeteneğine sahiptir ve pH'a bağlı elektro aktiviteli bir o-kinon parçası taşımaktadır. Bu ligandın metal kompleksleri geniş bir alanda redoks özelliklerinin kontrolü ve değişimine, bununla birlikte pH dönüşümleri vasıtasıyla potansiyellerin ince ayarına müsaade etmektedir. Özellikle Cu(II) kompleksleri DNA'yı tanıyabilen ve bölebilen gelişmekte olan yeni teşhis ve tedavi edici etmenler için ilgi çekici türleridir (Saravani ve diğ. 2007).

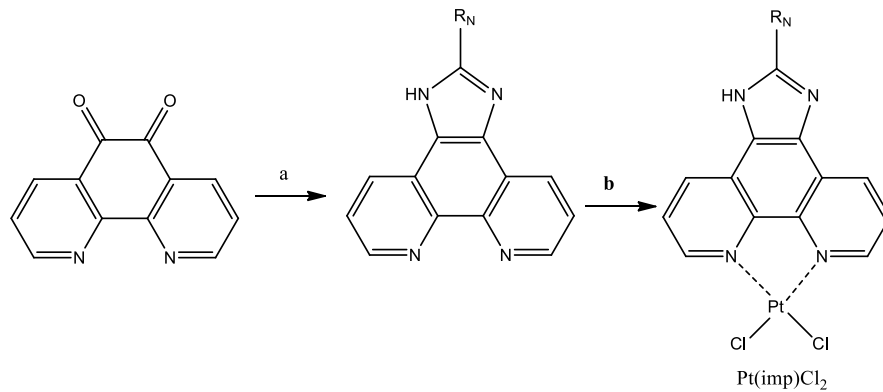
1,10-fenantrolin ve onun türevleri supramoleküler topluluklar için yapı iskele malzemesi olarak önemli bir rol oynar. Metal iyonlarıyla direkt bir şekilde köprü kurabilmesi ve çeşitli orto-kinonlarla ilaveli türevler oluşturabilmesi yönünden 5,6-diamin-1,10-fenantrolin çok önemlidir. Şekil 1-7'de gösterilen yararlı bir köprü ligandı olan tetrapirido[3,2- a:2',3'',2''-h:2''',3''''-j]fenazin (tpphz), 5,6-diamin-1,10-fenantrolin ile 1,10-fenantrolin-5,6-dion'un kondenzasyonu ile kolaylıkla oluşabilir. Tetrapirido [3, 2-a: 2',3'-c:3'',2''-h:2''',3''''-j]fenazin (tpphz), bu ligandın Ru(II) ve Os(II) komplekslerinin indirgen özellik taşıdıklarını da tespit edilmiştir. Aynı komplekslerin DNA'da elektron ve proton transferi yaptığı, ligandlardaki azotların proton transferinde etkili olduğu belirtilmiştir (Bolger ve diğ. 1996).



Şekil 1-7: tpphz ligandının yapısı

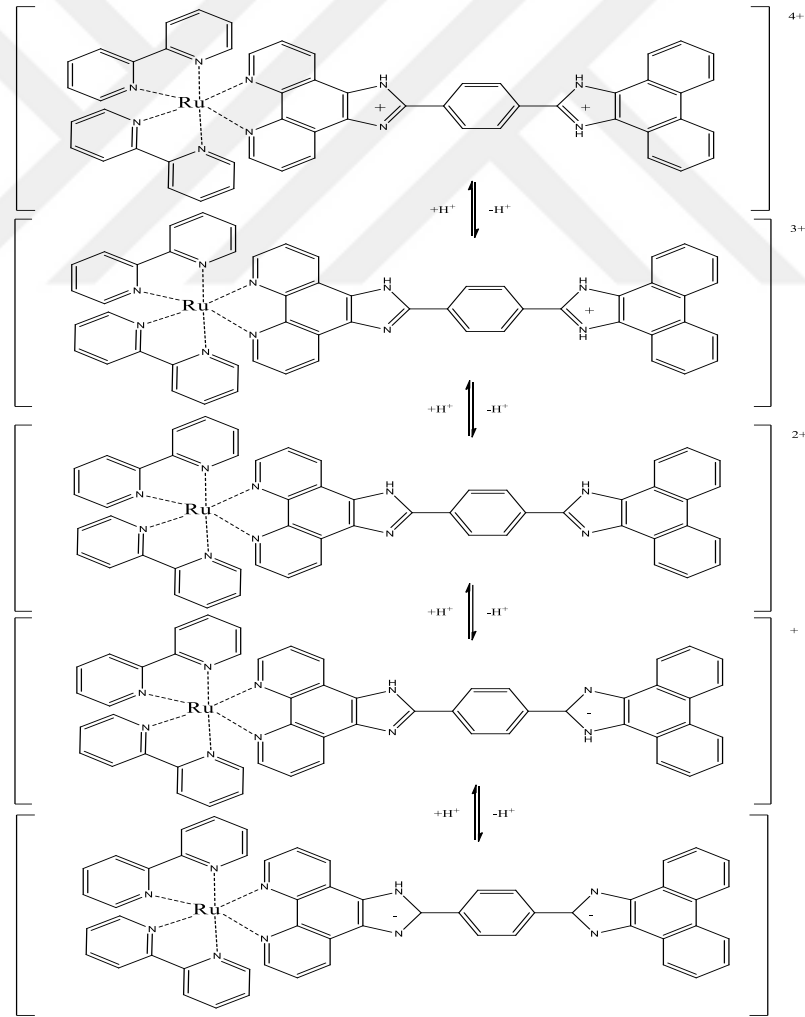
Termal kararlılık, sıvı kristalimsi özellikler, iletkenlik ve şelat oluşturması gibi birçok spesifik özelliklere sahip olan köprü ligandları uzun bir süredir araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Tüm halka üzerindeki konjugasyon ve aromatik heterosiklik halkaların çokluğu sayesinde yüksek bir termal kararlılığa ve yüksek bir elektrik iletkenliğine sahiptirler. 1,10-Fenantrolin ve onun türevleri supramoleküler topluluklar için önemli rol oynar, çünkü metal iyonlarıyla şelat yaparak köprü ligandları oluşturmak için bidentat N-donör yerleri sağlayabilirler (Yang ve diğ. 2005).

İmidazo[4,5-f]-1,10-fenantrolin ligandların hazırlanması ve modifiye edilmesi kolaydır. Bu yüzden de yeni metal komplekslerinin sentezin de büyük ilgi görmüştür. Şekil 1-8'de gösterilen bu tür ligantlar düzlemseldir ve bunların büyük aromatik düzlemsel sistemlerinden DNA interkalasyon maddesi olarak oldukça çok yararlanılmıştır. Özellikle di-imin ligandlı platin kompleksleri görsel maddeler, DNA'ya interkalasyon maddesi ve güneş pili renkli maddeleri olarak geniş çapta kullanılmaktadır (Shavaleev ve diğ. 2007).



Şekil 1-8: İmp ligantının ve Pt²⁺ kompleksinin sentezi

Protonların transferi en basit kimyasal sinyallerden biri olarak dikkate alınabilir. Enzimlerde olduğu gibi birçok hayat prosesi çok dar bir pH aralığında gerçekleşir. Bu aralıkta onların fonksiyonu ya da aktivitesi pH'ın bir fonksiyonu olarak “off/on” değişimi şeklinde tanımlanabilir. Uyarılmış durum sürelerinin uzunluğu ve yüksek parlaklık miktarı sayesinde rutenyum kompleksleri pH sensörleri olarak son yıllarda oldukça dikkat çekmiştir. İmidazol halkası içeren fenantrolin ligantları çözeltinin pH'ına bağlı olarak komplekslerin sadece bir diprotik asit olarak değil aynı zamanda bir diprotik baz olarak davranabilmesini ve bir “off-on-off” ışık anahtarı özelliği gösterebilmesini mümkün kılar. Bu amaçla Şekil 1-9'da gösterilen bu tür ligantların protonlanması ve protonların uzaklaştırılması yoluyla elde edilen “off-on-off” ışık anahtar özellikli mono ve dinükleer rutenyum komplekslerinin pH sensörü olarak davranabilme özellikleri geliştirilmiştir (Gao ve diğ. 2007).

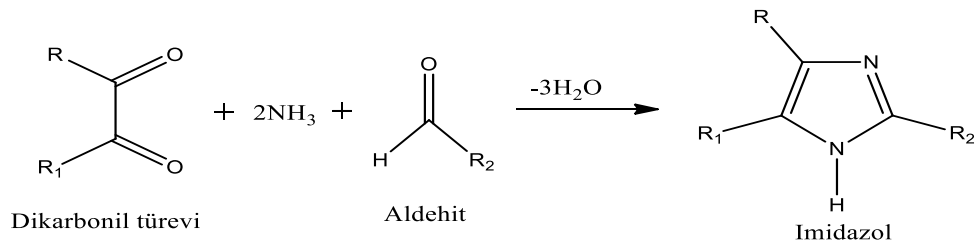


Şekil 1-9: İmidazol halkası içeren fenantrolin türevli Ru(II) kompleksinin asit-baz dengesi

1.4 İmidazoller

İmidazol ilk olarak tarafından 1858 yılında sentezlendi, fakat çeşitli imidazol türevleri hemen hemen 1840'lı yılların başlarında keşfedilmişti. H. Debus sentezinde imidazol oluşturmak için amonyakta glioksal ve formaldehit kullanılmıştı. Bu sentez nispeten düşük miktarda ürün vermekte iken hâlâ C-substitüe imidazoller oluşturmak için kullanılmaktadır (Debus 1858). Piroldaki bir β -CH yerine bir azometin azotu – N= girmesiyle imidazolün türediği düşünülebilir. İmidazoldeki halka karbon atomlarının ve H atomunun bağlı olduğu N-1'in durumu, tamamen, piroldeki karbon atomlarının ve azotun elektronik durumu gibidir. İmidazoldeki N-3'ün durumu ise piridin azotundaki gibidir. Bu azotların hibritize olmayan -p- orbitalindeki birer elektron ile karbon atomlarının -p- orbitalindeki birer elektronun ve N-1'in hibritize olmayan -p- orbitalindeki iki elektronun tümü, 6π elektronuna karşı olan elektron bulutunu oluştururlar. Piridin azotunda olduğu gibi, bağ oluşumunda kullanılmayan ve iki elektron taşıyan sp^2 -hibrit orbitali imidazol' de N-3 (azometin azotları)'ün ortaklanmamış elektron çiftini oluşturur. Aromatik rezonansa katılmayan bu elektron çifti imidazolün bazikliğinden sorumludur.

Şekil 1-10'da α -Dikarbonil bileşiklerinin bir aldehit ve NH_3 ile bir arada muamelesinden imidazoller oluşur.



Şekil 1-10: α -Dikarbonil bileşiklerinden imidazol eldesi

Bu reaksiyonda α -Dikarbonil bileşiği olarak glioksal ($R=H$, $R_1=H$) ve aldehit olarak da formaldehit ($R_2=H$) kullanılması halinde imidazol elde edilir, ki bu nedenle imidazole “Glioksalin” de denir. Reaksiyonun mekanizmasında iki amonyak

molekülü glioksalin aldehit gruplarına katılır, sonra $-NH_2$ 'lerden birine formaldehit katılır ve oluşan molekülden üç su molekülü ayrılarak imidazol meydana gelir (Tüzün 1999).

1.4.1 Fenantrimidazol Eldesi

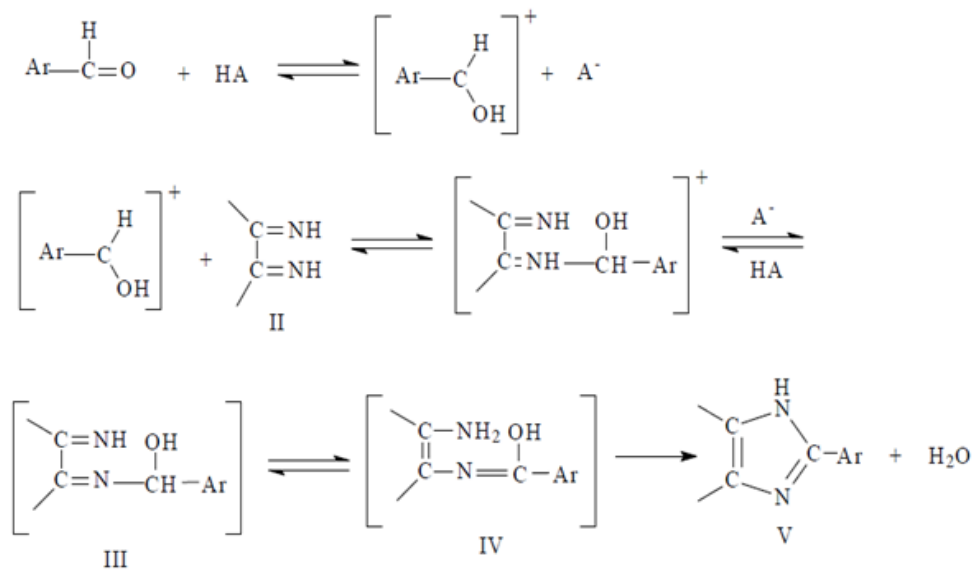
Fenantrokinon, aldehit ve amonyum asetatın asetik asit çözeltisindeki reaksiyonlarında meydana gelen ara ürünün izolasyonu belirtilen şartlarda imidazol oluşumu için gerekli bir reaksiyon akış şemasına fırsat verir. Bu şema Şekil 1-11'de gösterilmektedir.

1-) 9,10-fenantrokinon di-imin(II)'in oluşumu

2-) Ara ürün(III)'ü oluşturmak için aldehitle aldol tipi bir kondenzasyona uğraması

3-) IV'ü oluşturmak için iki hidrojen atomunun yer değiştirmesi ve sonra da imidazol(V)'ü oluşturmak için su kaybı

İlk kondenzasyon şüphesiz bir asit katalizleme reaksiyonudur ve şu şekilde reaksiyonlar gösterilebilir:



Şekil 1-11: Asitlerin katalitik etkisi altında fenantrimidazol oluşumu

Aromatik karakterdeki imidazolde halka karbon atomları elektrofil substitüsyona karşı pirolden daha düşük reaktivite gösterirler. Bu durum piroldeki bir =CH- yerine bir azometin azotunun girmesiyle oluştuğu düşünülebilen diazoller ile, benzendeki bir =CH yerine =N- girmesiyle oluşan piridin karşılaştırması ile anlaşılabilir ve piridin benzene göre daha düşük reaktivite göstermesi ile aynı nedenden ileri gelir. Nitekim, bir elektrofil reaktif halka azotlarından sadece azometin azotuna bağlanabilir, çünkü NH grubu azotunun bağ oluşumunda kullanılmayan iki elektronu aromatik rezonansa katılmıştır. Genel olarak diazollerin nükleofil substitüsyon reaksiyonları vermedikleri söylenilebilir. Ancak imidazolde kuvvetli bazlar etkisiyle halkada deprotonasyon olasıdır. Pirol halkasındaki bir =CH- yerine bir çifte bağlı azot =N- girmesi baziklikte artmaya neden olur. Nitekim imidazol, pirolden ve hatta piridinden daha kuvvetli bir bazdır. İki heteroatomun birbirine doğrudan doğruya bağlanması baziklikte zayıflamaya neden olduğundan, pirazol imidazolden daha zayıf bir bazdır. İmidazoller monobazik bileşikler olarak kabul edilebilir ve kuvvetli asitler ile azometin azotunda protonlandırılırlar (Hofmann ve diğ. 1953).

Multi-substitüe imidazoller ilaç endüstrisindeki bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturur ve çok yönlü biyolojik aktiviteler sergilerler (Shaabani ve diğ. 2007). Azot içeren bu beş üyeli heterosiklik yapı amino asit histidinin bir kısmı olarak proteinlerde, adenin ve guanin parçasının bir bölümü olarak nükleik asit yapılarında ve benzimidazol olarak vitamin B12 koenziminde bulunur (Pettinari ve diğ. 1998). Asit-baz kimyası, kataliz, H-bağı ve metal kompleksleşmesinde önemli roller oynar. Bu donör grupların bağlanma özellikleri biyomoleküllerin fizyolojik olarak metal iyonlarıyla etkileşmelerinin planlanmalarında geniş çapta kullanılmaktadır. Örneğin, birçok metaloproteindeki histil kısmının imidazol parçası bakır(II) iyonlarının bağlanma yerinin bir kısmını ya da tamamını oluşturur (Boghaei ve diğ. 2007).

İmidazol-1,10-fenantrolin ligantların hazırlanması ve modifiye edilmesi kolay olması, yeni metal komplekslerinin sentezlenmesine olanak sağlaması ve birçok karakteristik özelliğinden dolayı büyük ilgi toplamıştır (Shavaleev ve diğ. 2007).

1.5 İridyum Metali Ve Özellikleri

İridyum (Ir) elementi, oda koşullarında beyaz renkli katı bir metaldir. Periyodik çizelgede d blok elementi olarak adlandırılır. İridyum metali 1803 yılında Smithson Tennant tarafından keşfedilmiştir. Paladyum, rodyum, iridyum, osmiyum, rutenyum, platin elementleri, Platin elementleri olarak adlandırılır. İridyum metali elde edilirken cevherden; altın, paladyum, platin metalleri uzaklaştırılır. Geriye kalan kalıntı sodyum bisülfat ile eritilerek su ile çözdürülerek $Rh_2(SO_4)_3$ çözeltisi elde edilir. Çözeltide çözünen kalan kısım iridyum içerir. Bu kalıntının Na_2O_2 ile eritilip su ile çözdürülmesi ile IrO_2 elde edilir. Oluşan oksidin kral suyunda ($HNO_3:HCl$ 1:3) çözünmesi ile saf $(NH_4)_3-IrCl_6$ çözeltisi elde edilir. Çözücünün kuruluğa kadar evaporatör ile uzaklaştırılması ile geriye kalan kalıntının hidrojen gazı altında yakılması sonucunda saf iridyum elde edilir (Demircioğlu 2007). Kullanım alanlarını sıralarsak, Elektrik kontaklarında, Platin için sertleştirici ajan olarak, yüksek sıcaklığa dayanıklılığı nedeniyle laboratuvar aletlerinin yapımında, deri altı iğnelerinde kullanılmaktadır (Ferah 2006).

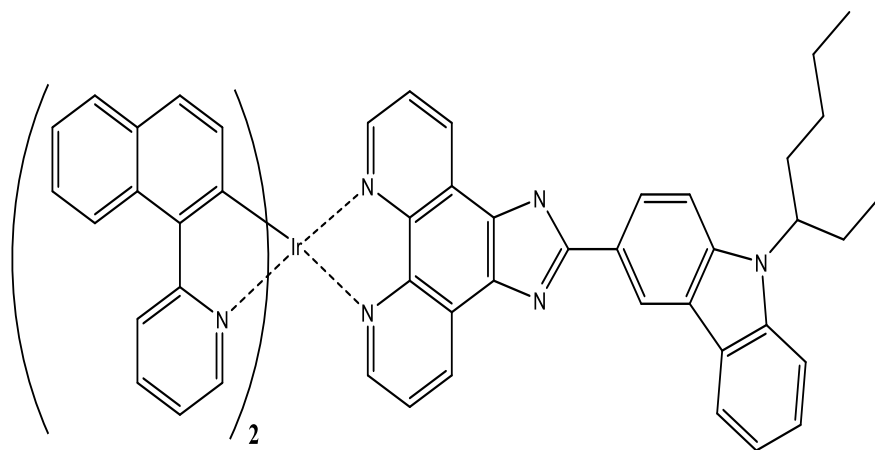
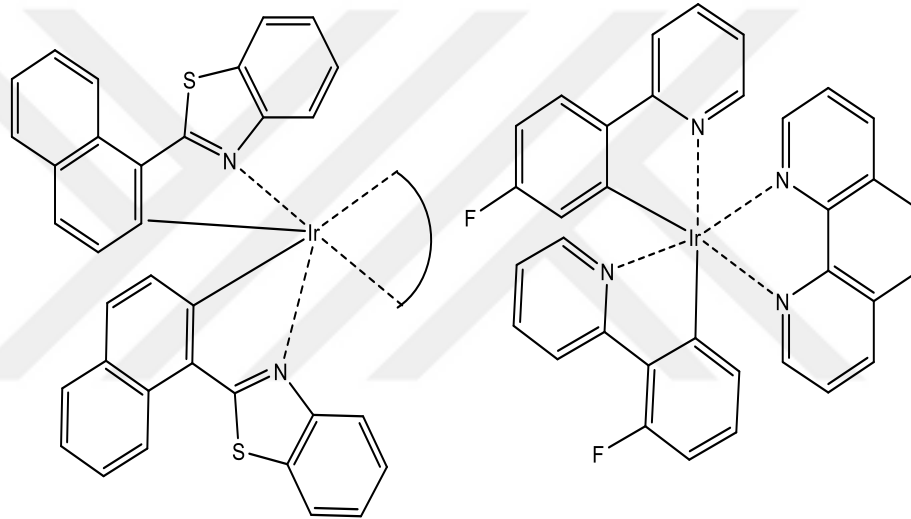
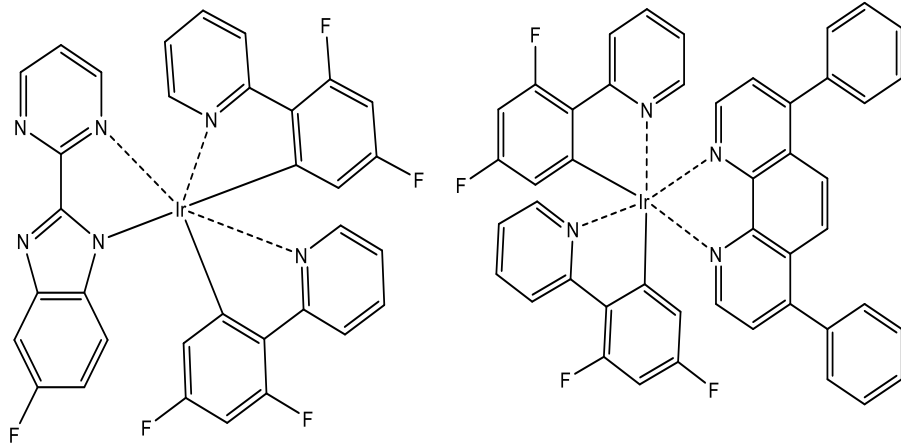
Hem koordinasyon bağı hem de organometalik bağ içeren Ir(III) kompleksleri zengin koordinasyon kimyasına sahip olması, mono-, bis- ve tris- siklo metal türleri dâhil olmak üzere geniş bir aralığı kapsamaktadır. İridyum kompleksleri oksijen sensörü, biyo-analitik uygulamaları ve ışık yayan elektrokimyasal hücreler (LECS) gibi birçok alanda yaygın olarak kullanılmaktadır (Mak ve diğ. 2005; Lowry ve diğ. 2006; Lo ve diğ. 2006). Ir(III) komplekslerinin emisyon rengi siklometal ve iridyum merkezine koordine olmuş yardımcı ligandlar ile ayarlanabilir. Fosforesans Ir(III) kompleksleri yüksek kuantum verimleri gerçekleştirebilmektedir ve organik ışık yayan diyot (OLED) uygulamalarında oldukça dikkat çekmektedir (Holder ve diğ. 2005). Bununla birlikte, bu sınıf komplekslerin en önemli özelliği elektro-optik özelliklerinin değişkenliğidir. Metal-ligand temelli elektrolüminesans özellik gösteren komplekslerde ligand değişimine bağlı olarak görünür bölgede emisyon rengini değiştirmek mümkündür (Lamansky ve diğ. 2001; Dixon ve diğ. 2000). Tüm

bu kriterler düşünülürken iridyum(III) kompleksleri oldukça fazla ilgi çekici hale gelmektedir.

1.5.1 İridyum Kompleksleri

İridyum(III) komplekslerinin sentezlerine bakıldığında başlangıç maddesi $\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ bileşimidir. Bu komplekslerin koordinasyon merkez atomu Ir(III) iyonudur. Merkez atomuna çeşitli ligandlar akseptör-dönör koordine sistemi oluşturarak organometalik bağ ve koordinasyon bağı içeren birçok farklı Ir(III) kompleksinin oluşmasına imkan sunmaktadır. Komplekslerin çoğu oktahedral geometriye sahip olurlar ve oktahedral geometrinin kazandırdığı özellikleride sergilerler. Ir(III) komplekslerinin -d- orbitallerinin yarılması sonucunda ligandlarla oluşturdukları Ir(III) kompleksleri iç orbital kompleksi oluşturmaktadır ve düşük spin alan özelliği sergilemektedir. -d- orbitallerinin diğer bir etkisi farklı enerji düzeyleri oluşturması sayesinde fosforesans özellik göstermesine imkan sağlamaktadır. Fosforesans Ir(III) komplekslerinin yüksek elektrolüminesans özellikler gösterebilmesini sayesinde birçok uygulama alanı içinde kullanılabilirlik bulmuştur. Ir(III) komplekslerin de güçlü spin-orbital örtüşmesi metal-ligand arasında yük transferlerine yol açmaktadır (Bolink ve diğ. 2006; Tokito ve diğ. 2003). Metal-ligand arasında oluşan yük transferi, bis-siklometal ve tris-siklometal hem organometalik hemde koordinasyon bağı içeren Ir(III) komplekslerinin oluşmasına olanak sağlamıştır. Metala bağlı ligandın π - elektron sistemini büyümesi ve konjugasyonunun artması veya elektron verici grupların bağlanmasıyla (-NH₂, -OH, -OR) emisyon renginde batokromik etki gözlenirken elektron çekici gruplar (-NO₂, -F) bağlanmasıyla emisyonun renginde hipsokromik etki gözlenir.

Ir(III) kompleksleri genelde homoleptik tris-siklometal ve heteroleptik bis-siklometal kompleksleri şeklinde karşımıza çıkmaktadır. Şekil 1-12'de bazı heteroleptik bis-siklo metalize Ir(III) kompleksleri ve Şekil 1-13'de homoleptik tris-siklo metalize Ir(III) kompleksleri gösterilmiştir.



Şekil 1-12: bis-siklo metalize iridyum (III) kompleksleri



Şekil 1-13: tris-siklo metalize iridyum (III) kompleksleri

1.5.2 İridyum Komplekslerinin Fotofiziksel Özellikleri

Ir(III) komplekslerine bakıldığında birçok uygulama alanında yer bulmuşlardır. Fotofiziksel özellikleri sayesinde ekran uygulamaları için oldukça ilgi görmüşlerdir. Spektral bölgede kırmızı, mavi ve yeşil renk veren birçok iridyum

kompleksi bildirilmiş olmasına rağmen kullanım alanına göre istenilen absorpsiyon ve emisyon özelliklerini sağlayabilecek iridyum bileşiklerinin sentezlenmesi ve uygulamalarının yapılmasına ihtiyaç vardır (Lowry ve diğ. 2006; Goushi ve diğ. 2004; Slinker ve diğ. 2004). Yeni iridyum komplekslerini sentezlenmesi yönelinmiş, bu komplekslerin fotofiziksel karakterizasyonu üzerine birçok rapor yayınlanmıştır. Ayrıca fosforlu yayıcı yeni malzemelerin tasarımı için kuantum mekaniksel hesaplamalar daha önemli hale gelmiştir (Holder ve diğ. 2005; Chou ve diğ. 2007). Merkez metal atomunun sahip olduğu değerlik elektron sayısı ya da elektron geçişleri gibi özellikleri fosforlu metal komplekslerini absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değişiklikler meydana getirmektedir (Kwon ve diğ. 2005).

Ir(III) komplekslerine değişik yapıda ikincil ligandlar bağlandığında Ir(III) komplekslerinin görünür bölge spektrumunda farklı emisyon değerleri gösterdiği gözlemlenmiştir (You ve diğ. 2005; Park ve diğ. 2005). Tris-siklometalize komplekslerinde emisyon rengini ayarlama bis-siklometal iridyum komplekslerine göre daha kolay ve baskındır. Ir(III) komplekslerinde π - elektron konjugasyonun büyütülmesi siklometal ligandın emisyon rengini maviye kaydırır (Holder ve diğ. 2005; Tsuboyama ve diğ. 2003). Diğer yandan siklometal ligandına elektron çekici grup eklendiğinde triplet enerji seviyesinin yükselmesine, HOMO enerji seviyesinin düşmesine ve sonuç olarak emisyon renginde maviye kaymasını sağlar (Li ve diğ. 2004; Yeh ve diğ. 2005; Yang ve diğ. 2007).

İridyum kompleksleri günümüzde fosforlu yayıcıların içerisinde yüksek verim gösteren en önemli en bileşiklerdir (Cao ve diğ. 1999; Wohlgenannt ve diğ. 2001). 1,10-Fenantrolin türevi içeren İridyum (III) kompleksleri kırmızı, mavi ve yeşil renkler için çok yüksek luminesans verimlerine sahiptirler ve oldukça kısa fosforesans ömürler gerçekleştirirler (Darmawan ve diğ. 2013; Hankook ve diğ. 2013). Fosforesans iridyum komplekslerinin organik güneş pilleri, biyosensör, anyon seçimli sensörler, katalizör ve organik ışık yayan diyot (OLED) uygulamaları mevcuttur (Tehfe ve diğ. 2012; Sunesh ve diğ. 2013; Zhao ve diğ. 2010; Sun ve diğ. 2012).

1,10-Fenantrolin türevi iridyum bileşikleri kararlı yapıları ve konjuge π -elektron sistemleri ile katalitik fonksiyon göstermeye yatkın bileşiklerdir (Tehfe ve diğ. 2012; Sun ve diğ. 2012). 1,10-Fenantrolin türevli iridyum kompleksleri kararlı

koordinasyon bileşiği oluşturacaktır (Zeng ve diğ. 2008). Elektronik teknolojisindeki geniş kullanım alanlarının yanı sıra analitik kimya, kataliz, elektrokimyasal polimerizasyon, LED, ve biyokimya gibi birçok alanda çok yönlü rollerinden dolayı 1,10-fenantrolin ve türevlerine artan ilgi oldukça fazladır. İridyum merkezli bu kompleksler günümüz gelişen teknolojisinde insanlığa ve bilime büyük fayda sağlayacak ve yeni uygulama alanlarının oluşmasına imkan verecektir.

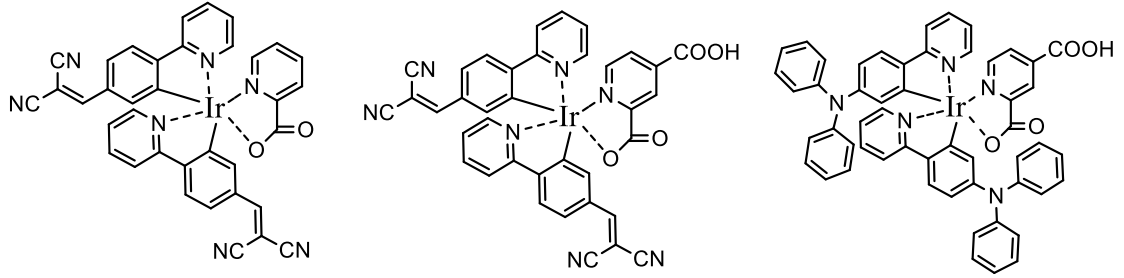
1.6 Kullanım Alanları

1.6.1 Organik Güneş Pilleri

Güneş hücreleri (fotovoltatik hücreler), yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı-iletken özellik gösteren maddelerdir. Yüzeyleri kare, dikdörtgen, daire şeklinde biçimlendirilen güneş pillerinin alanları genellikle 100 cm² civarında, kalınlıkları ise 0,2-0,4 mm arasındadır. Güneş pilleri birçok farklı maddeden üretilmektedir. Günümüzde en çok kullanılan yarı iletkenler; Kristal Silisyum, Amorf Silisyum, Galyum Arsenit, Kadmiyum Tellür, Bakır indiyum Diselenid 'tir. Kullanılan malzeme, üretim şekilleri ve diyotların çalışma ilkeleri, temelde benzerdir. Elektronik sanayisinin en önemli malzemelerinden olan silisyum kristali, bugün güneş pillerinin çoğunluğunun üretiminde kullanılmaktadır. Silisyum, teknolojik önemi nedeni ile en iyi bilinen yarı-iletken malzemelerden biridir. Güneş pilleri, güneş-elektrik çevriminin kalbi olup, optiksel ve elektriksel özellikleri bu dönüşüme uygun olarak seçilen yarı iletken malzemelerden yapılmış diyotlardır. Fotovoltaik hücreler, gerçekte birbirine benzemeyen iki zayıf yarı-iletken malzemedен oluşmaktadır. Yarı iletken malzemeler başlangıçta silikon malzemelerle yapılırken daha sonralarda farklı malzemelerden üretilmeye başlanmıştır. (Kamat ve diğ. 2006)

Günümüzde Ir(III) kompleksleri fosforesans özellikleri etkisinden organik güneş pillerinde ilgi çekici hale gelmiştir. Elektrokimyasal zelliklerin de değişkenliğinin kontrol edilebilir olması, fotofiziksel ve fotokimyasal özelliklerinin iyi olması, termal kararlılıklarının yüksek olması gibi etkenlerden dolayı iridyum

komplekslerinin organik güneş pillerinde tercih edilmesini artırmıştır (Wang ve diğ. 2015). Şekil 1-14’de güneş pillerinde kullanılan iridyum kompleksleri gösterilmiştir.



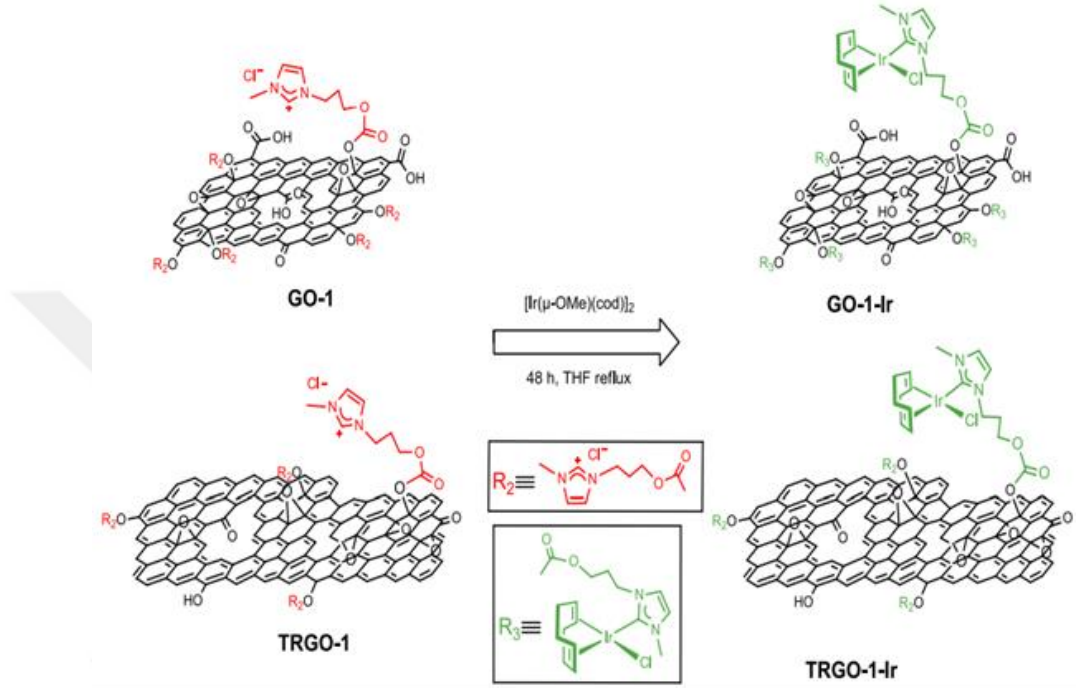
Şekil 1-14: Organik güneş pilleri uygulamalarında kullanılan iridyum kompleksleri

1.6.2 Katalizör

Katalizör terimi, 1835’te İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından ilk defa kullanıldı. Katalizör bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu değişikliğe kataliz denir. 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). Heterojen katalizör olarak en sık kullanılan katalizörler iridyum, platin, osminyum, rodyum, rutenyum, paladyum gibi atom numarası büyük geçiş metallerinin kendileri veya kompleksleridir. Heterojen katalizde katalizörler küçük parçacıklar halinde tepkime ortamına konarak yüzey alanları büyütülür ve daha iyi bir tepkime verimi alınır. Organik sentezlerde homojen katalizör olarak sıklıkla asit ve bazlar kullanılır.

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

aside çevrilmektedir (Moran ve diğ. 2011). Bu tür uygulamalar arttıkça iridyum metali aktif özellik sergilediği gözlemlenmiştir. İridyum komplekslerini C-C bağı oluşturmalarında ki avantajları sayesinde son yıllarda ilgi çekici hale gelmiştir (Moran ve diğ. 2011). Şekil 1-15’de katalizör olarak kullanılan iridyum metali gösterilmektedir.

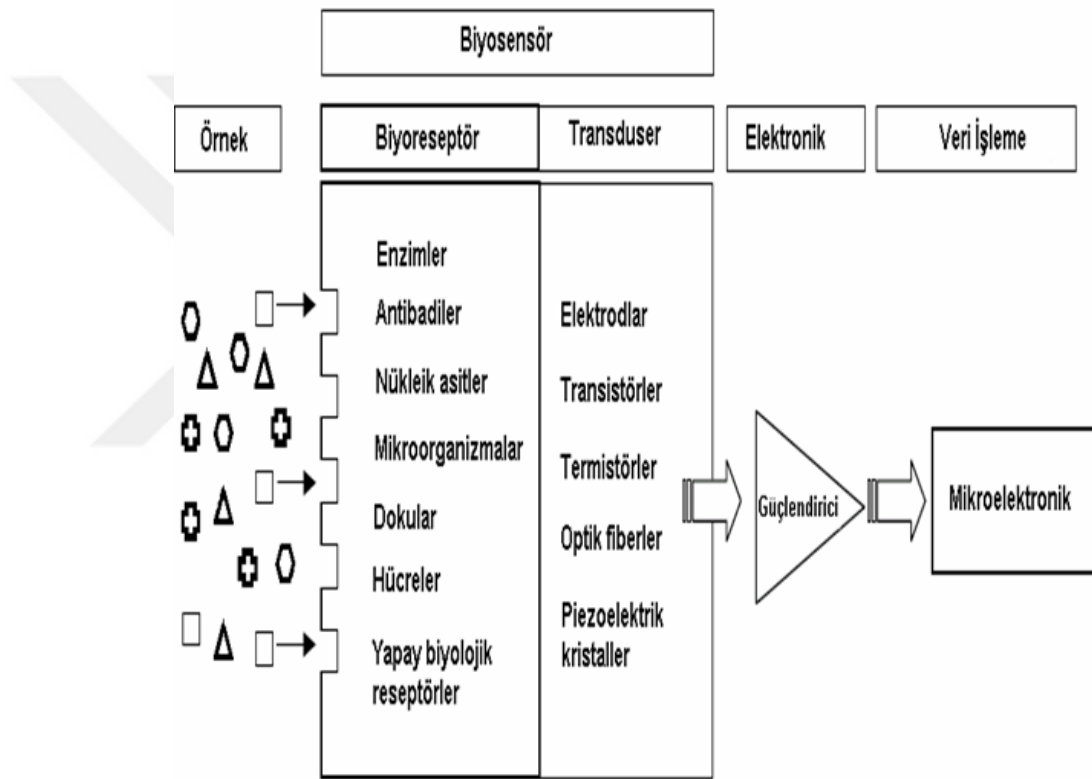


Şekil 1-15: Katalizör uygulamalarında kullanılan iridyum kompleksinin reaksiyon şeması

1.6.3 Biyosensör

Biyosensörlerin tarihi 50’li yılların ortalarında Clark’ın Cincinnati Hastanesi’nde (Ohio, ABD) ameliyat sırasında kanın O_2 miktarını bir elektrot ile izlemesiyle başlar. 1962 yılında Leland C. Clark ve C. Lyons, glukoz oksidaz (GOx) enzimini O_2 elektrodu ile kombine ederek kanın glukoz düzeyini ölçmeyi başardılar. Böylece yeni bir analitik sistem oluştu. Bu sistem bir yandan biyolojik sistemin yüksek spesifikliğini (enzim) diğer taraftan ise fiziksel sistemin (elektrot) tayin duyarlılığını birleştirmiş ve geniş spektrumlu bir uygulama olanağı bulmuştur (Clark ve Lyons 1962). Klinik elektrokimya ile sadece anyon ve katyonları belirleyen sensörler hazırlanabilirken sisteme biyomateryalin de katılması ile diğer birçok

organik ve biyolojik maddenin tayini mümkündür. Böylece hazırlanan analiz sistemlerine biyosensörler adı verilir (Aykut ve Temiz 2006). Biyosensörler; analitlerin tanınmasını sağlayacak olan biyolojik tanı materyalini içeren ve bir fizikokimyasal çevirici yardımıyla analit ile biyolojik tanı materyali arasındaki etkileşim sonunda oluşan ürünü ölçülebilir sinyale dönüştürebilen analitik cihazlardır (Paddle ve diğ. 1996). Günümüzde biyosensörler; gıda endüstrisi, tıp, çevresel analizler, tarım vb. gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Şekil 1-16'da gösterildiği gibi bir biyosensör biyolojik tanı materyali, çevirici ve dedektör olmak üzere üç temel kısımdan oluşur (Telefoncu 1999).



Şekil 1-16: Biyosensörlerin yapısı ve çalışma prensibi

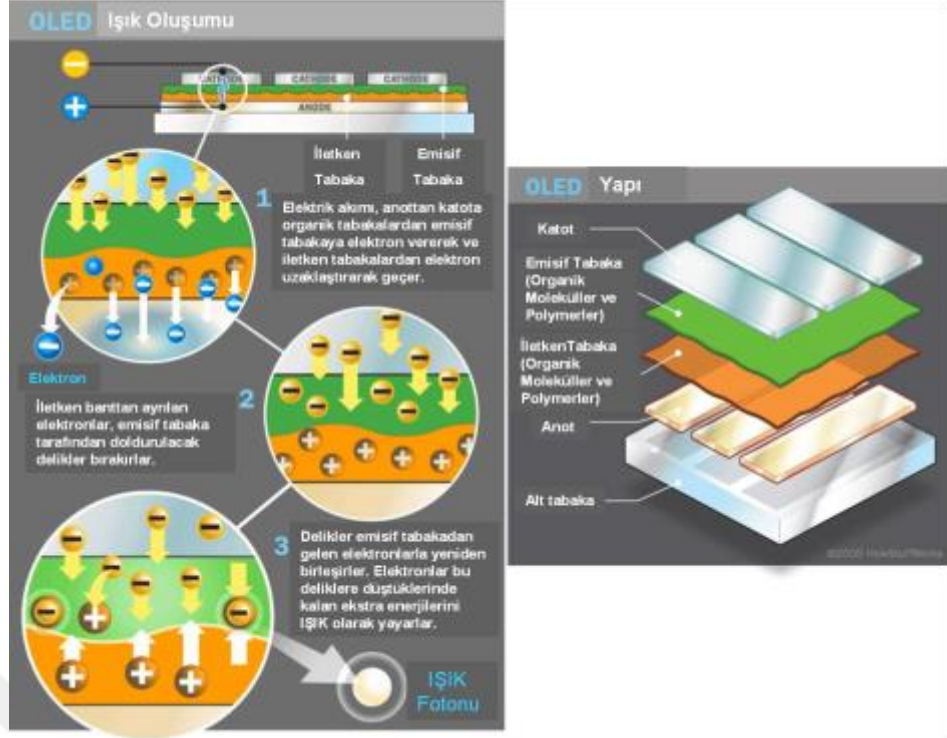
Clark ve Lyons'un geliştirdiği birinci nesil biyosensörlerde elektron alıcı olarak oksijen kullanılırken, ikinci nesil biyosensörlerde elektron alıcı olarak redoks mediyatörleri kullanılmaya başlanmıştır (Wang 2001). Üçüncü nesil biyosensörlerde enzimin redoks merkezi ile elektrot yüzeyi arasında direkt elektriksel iletişim sağlanmış ve redoks mediyatörlerine gereksinim kalmamıştır (Telefoncu 1999). Biyosensörlerde biyobileşen olarak enzimler yanında doku kültürleri, mikroorganizmalar, organeller, antikorlar ve nükleik asitler de kullanılabilenekte olup

ölçüm tekniğine göre amperometrik, potansiyometrik, termal, piezoelektrik, optik sensörler olarak adlandırılmaktadırlar (Wang 2001). Biyosensörlerin yüksek spesifiklik yanında; renkli ve bulanık çözeltilerde geniş bir derişim aralığında ölçüme olanak sağlamak gibi üstünlükleri vardır. Fakat biyobileşenlerin pH, sıcaklık, iyon şiddeti gibi ortam koşullarından etkilenmesi biyosensörün kullanım ömrünü kısalttığından bir dezavantajdır (Wang 2001). Biyosensörler; gıdalar, metabolitler, antibiyotikler, ilaçlar gibi organik maddeler ile bazı anorganik bileşikler yanında enzimler, virüsler ve mikroorganizmaların tayininde kullanılır (Telefoncu 1999).

Ir(III) komplekslerinin emisyon özelliklerinin iyi olması, hassas biyolojik ölçümler için ve zaman tespiti çözümü için malzemeye işlenme olanağı sağlar (Lowry ve diğ. 2005). İstenilen ve bu amaç için tasarlanan iridyum kompleksleri, biyolojik substrat bağlama yeteneği ve biyolojik etiketleme uygulamaları için avantaj sağlar. Bu kompleksler substratı kovalent bağ veya diğer moleküller arası etkileşimler ile bağlayabilmektedir (örneğin aldehit-amin çapraz bağlanma veya kovalent olmayan şekilde biyolojik substrat araya DNA veya protein ekleme gibi). İridiyum(III) komplekslerinin yüksek emisyon göstermesi, istenilen dalgaboylarında absorpsiyonunun ayarlanabilmesi, kararlı yapıları ve elektrokimyasal özelliklerinden dolayı biyosensör uygulamalarında oldukça fazla uygulama alanında kullanılabilirlik bulmuştur (Lowry ve diğ. 2006).

1.6.4 Oled (Organik Işık Yayan Diyot)

Işık yayan diyotlarda organik malzemelerin kullanılması, geniş çeşitlilikleri ve farklı kompozisyonlarla istenilen özelliklere kimyasal vesilelerle ulaşılmasındaki kolaylık sebebiyle hayranlık uyandırıcıdır (Shinar 2003). Bu anlamda imal edilen ilk organik elektrolüminesans (EL) hücre, alternatif akım kullanılarak 1953'te Bernanose tarafından çalıştırılmıştır (Bernanose 1953) ve bundan 10 yıl sonra 1963'te Pope ve çalışma arkadaşları (Pope 1963), doğru akımla çalışan hücreyi geliştirmişlerdir. Kısa bir süre sonra da EL, emissif polimerler kullanılarak elde edilmiştir (Hartman 1967).



Şekil 1-17: OLED'in yapı ve çalışma prensibi (Ösken 2014)

İki katmanlı tipik doğru akım eğilimli OLED'in basit yapısı Şekil 1-17'de gösterilmiştir. İlk katman cam yüzey üzerine kaplanmış şeffaf ve iletken anottur; çoğunlukla "indiyum kalay oksit" (ITO) kullanılır. Esnek OLED'lerde ise anot, şeffaf organik bir bileşiktir; örneğin, PEDOT-PSS veya doplanmış anilin uygun bir şeffaf plastik yüzey üzerine biriktirilerek elde edilir (Cao ve diğ. 1997; Gustafsson ve diğ. 1992).

İki katmanlı diyot hazırlanması sırasında, organik moleküller veya polimerler anot yüzeyine biriktirilirler ve bu katman boşluk iletim materyali "boşluk taşıma katmanı" olarak kullanılır (HTL, h^+). Katot kontağına uygulanan tabaka ise elektron iletim materyalidir (elektron transport layer, ETL). Katot ile anot üzerinde bir potansiyel farkı oluşturulduğunda, anot katoda göre daha pozitif potansiyele sahip olacağından boşluk oluşumları anottan HTL'ye doğru gerçekleşirken; elektronlar da katottan ETL'ye doğru harekete geçerler. Boşluk ve elektronların hareketi elektrotlara zıt yönlü ve birbirlerine doğru gerçekleşirken, bu iki türün bir araya gelmesi de luminesans ETL'nin sınırında olur. Bu buluşma sırasında açığa çıkan enerji de ışık olarak yayılır (Hung ve diğ. 2002).

İridyum kompleksleri yüksek fosforesans ömürleri, yüksek stabilite, emisyon şiddetinin yüksek olması gibi birçok elektro-optik özelliklerinden dolayı OLED uygulamaları için umut verici olduğu bulunmuştur. Son 10 yılda bu alanda nötr iridyum kompleksleri çok ilgi çekmiştir. İridyum(III) metal komplekslerinin emisyon rengini değiştirerek geniş renk aralığına sahip olmasından dolayı Ir(III) komplekslerine karşı gösterilen ilgi artmaktadır (Ulbricht ve diğ. 2009).



2. DENEYSEL BÖLÜM

2.1 Araç ve Gereçler

2.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

4-metilbenzaldehit, 4-isopropilbenzaldehit, 4-metoksibenzenaldehyd, bifenil-4-karboksaldehit Acros firmasından, 4,4'-dimetil-2,2'-bipridin, 2-bromo-4-metilpiridin, MgSO₄ Tetrakis(trifenilfosfin)paladyum(0), IrCl₃.3H₂O ALDRICH firmasından temin edildi. Hegzan Merck firmasından, buzlu asetik asit, etanol, dietil eter, kloroform, toluen, etil asetat, etoksietanol, H₂SO₄, HNO₃, NH₃, HCl SIGMA firmasından temin edildi. Satın alınan bileşikler yeterli saflıktadır ve saflaştırılmadan sentezlerde kullanıldı.

2.1.2 Kullanılan cihazlar

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

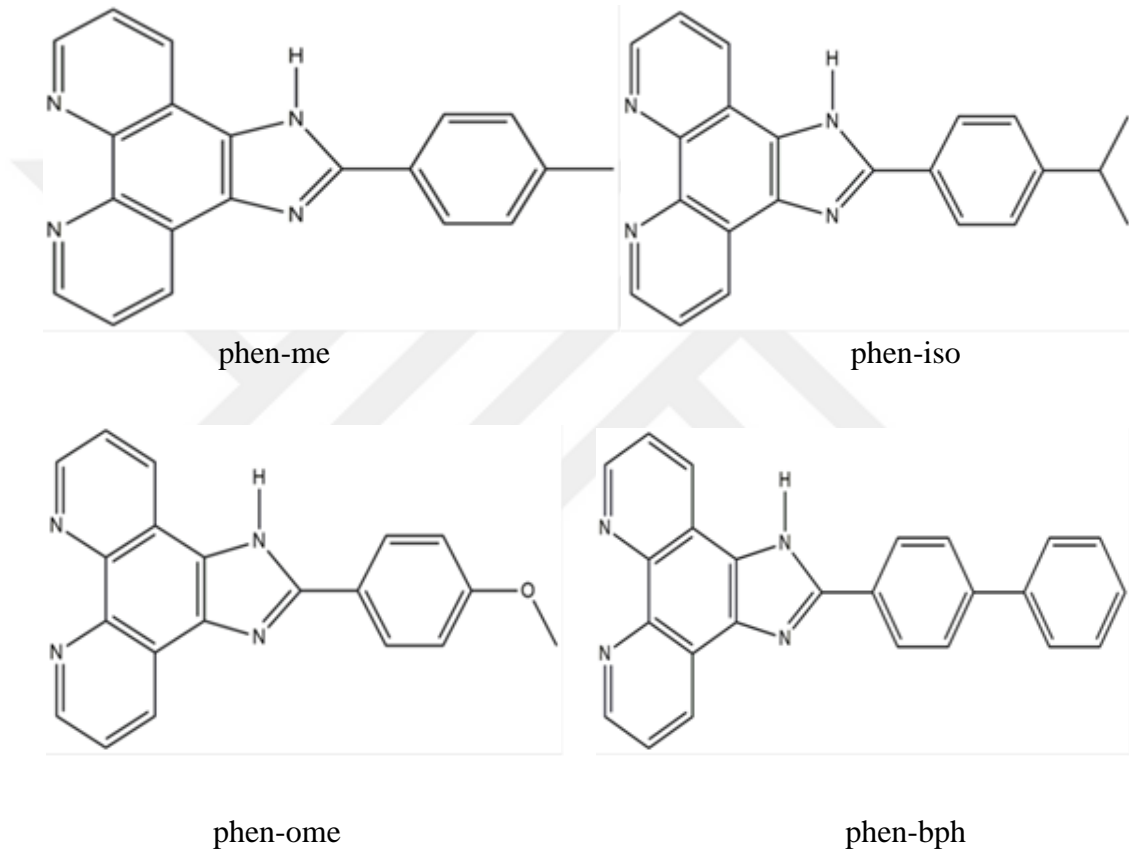
•UV-Vis Soğurma Spektroskopi: UV-Vis soğurma spektroskopi ölçümleri, çift yollu Shimadzu 1800 UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak elde edilmiştir. Tüm ölçümler hızlı tarama modunda ve 1 nm aralıkla, kuvarz küvet içerisinde alınmıştır.

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

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

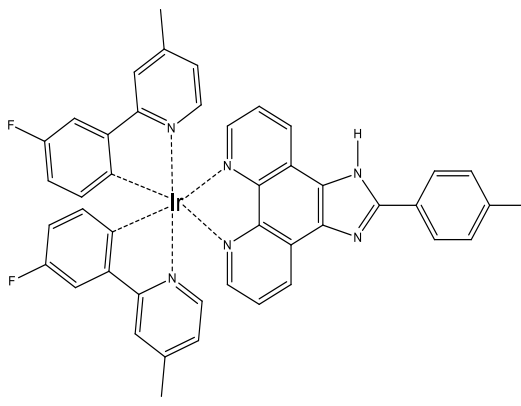
•Kütle Spektroskopi: Sentezlenen komplekslerin molekül ağırlığı ve moleküldeki kopan fragmentlerin belirlenmesiyle için Bruker microflex LT MALDI-TOF MS cihazı kullanılmıştır.

2.2 Ligandların ve Komplekslerin Sentezi

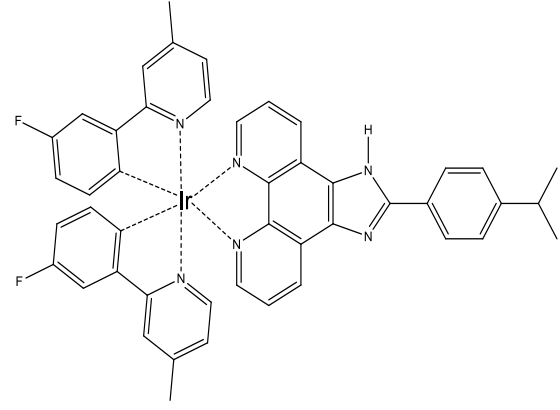


Şekil 2-1: Sentezlenen ligandların açık yapıları

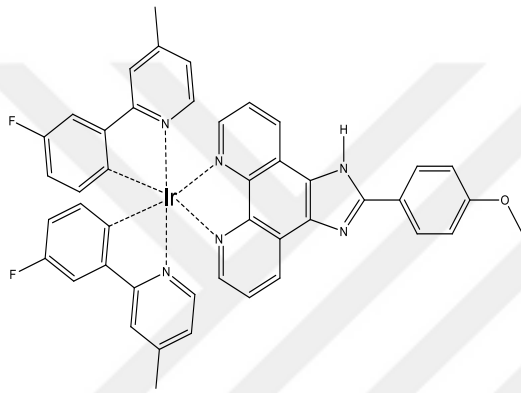
Şekil 2-1’de sentezlenen ligandların yapıları görülmektedir. Sentezlenen; phen-me, phen-iso, phen-ome ve phen-bph ligandları literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Tan ve diğ. 2007).



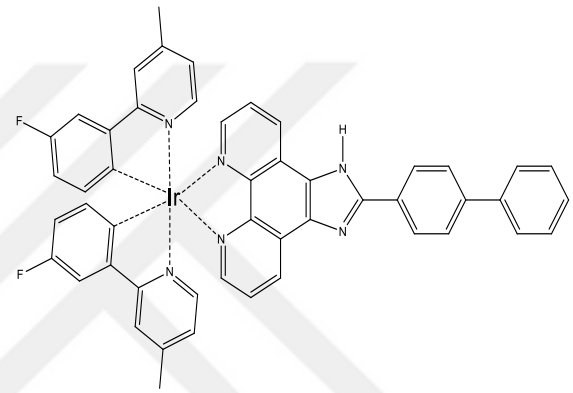
Ir-phen-me



Ir-phen-iso



Ir-phen-ome



Ir-phen-bph

Şekil 2-2: Sentezlenen iridyum komplekslerinin açık molekül yapıları

Şekil 2-2’de sentezlenen iridyum komplekslerinin açık yapıları gözükmemektedir. Sentezlenen; Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome ve Ir-phen-bph ligandları literatüre uygun olarak sentezlenmiştir (Dolan ve diğ. 2013).

2.2.1 2-(3-florofenil)-4-metilpiridin sentezi

İnert gaz ortamında, sırasıyla Pd katalizörü (22.8 mg; 0,0198 mmol), 2-bromo-4-metilpiridin (100 mg; 0.5813 mmol), 3-florofenil boranik asit (80.9 mg; 0.5813 mmol) bir balona koyuldu. Balon içerisine, sırasıyla toluen (5 ml), etanol (2,5 ml) ve 2N Na₂CO₃ (5 ml) eklendi ve reaksiyon sıcaklığı 78 °C’ de 5 gün boyunca reflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı, oda koşullarında etil asetat ile ekstraksiyon yapıldı. Daha sonra çözücü evaporatör’de uçuruldu ve kolon kromatografisi ile saflaştırıldı. Verim: % 59,7 (65 mg) (Lee ve diğ. 2009).

2.2.2 2-(4-metilfenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (phen-me)

Sentezi

4-metilbenzaldehit' den (0.015 ml; 0.1189 mmol), 1,10-fenantrolin-5,6-dion (25 mg; 0.1189 mmol), amonyum asetat (184 mg; 2.378 mmol) ve glasiyal asetik asit (4.5 ml) 5 saat boyunca karıştırılır. Çözelti süzülür ve nötrale edilir. Çöken katılar süzülür etanol ile yıkanır ve kurutulur. Verim % 57 (Tan ve diğ. 2007). FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3345 cm^{-1} ; (Ar-H): 3020-3040 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2880-2920 cm^{-1} ; (phen C=C 1550) cm^{-1} ; (phen C=N): 1605 cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm: 8.83 (s, 4H), 8.13 (d, 2H), 7.41 (s, 2H), 7.1 (d, 2H), 2.29 (s, 3H).

2.2.3 2-(4-izopropilfenil)-1-H-imidazo[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (phen-iso)

Sentezi

4-izopropilbenzaldehit'den (0.018 ml; 0.1189 mmol), 1,10-fenantrolin-5,6-dion (25 mg; 0.1189 mmol), amonyum asetat (184 mg ; 2.378 mmol) ve buzlu asetik asit (4.5 ml) 5 saat boyunca karıştırılır. Çözelti süzülür ve nötrale edilir. Çöken katılar süzülür etanol ile yıkanır ve kurutulur. Verim % 64 (Tan ve diğ. 2007). FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3380 cm^{-1} ; (Ar-H): 3030-3060 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2930-2965 cm^{-1} ; (phen C=C 1543) cm^{-1} ; (phen C=N): 1605 cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm: 9.03 (d, 2H), 8.95 (d, 2H), 8.24 (d, 2H), 7.21 (d, 2H), 7.03 (d, 1H), 6.95 (d, 1H), 2.51(d, 1H), 1.65 (d, 6H).

2.2.4 2-(4-metoksifenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (phen-ome)

Sentezi

4-metoksibenzaldehit'den (0.0144 ml; 0.1189 mmol), 1,10-fenantrolin-5,6-dion (25 mg; 0.1189 mmol), amonyum asetat (184 mg; 2.378 mmol) ve buzlu asetik asit (4.5 ml) 5 saat boyunca karıştırılır. Çözelti süzülür ve nötrale edilir. Çöken katılar süzülür etanol ile yıkanır ve kurutulur. Verim %52 (Tan ve diğ. 2007). FT-ATR: ν_{\max} = (N-H): 3375 cm^{-1} ; (Ar-H): 3040-3065 cm^{-1} ; (Alifatik C-H): 2890-2910 cm^{-1} ; (phen C=C 1576) cm^{-1} ; (phen C=N): 1603 cm^{-1} . $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ ppm: 9.9

(d 1H), 9.01 (d, 1H), 8.17 (s, 1H), 8.04 (s, 1H), 7.85 (d, 2H), 7.52 (d, 1H), 7.02 (d, 3H), 6.95 (s, 1H), 3.90 (t, 3H).

2.2.5 2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (phen-bph) Sentezi

Bifenil-4-karboksaldehit'den (0.0144 ml; 0.1189 mmol), 1,10-fenantrolin-5,6-dion (25 mg; 0.1189 mmol), amonyum asetat (184 mg; 2.378 mmol) ve buzlu asetik asit (4.5 ml) 5 saat boyunca karıştırılır. Çözelti süzülür ve nötralize edilir. Çöken katılar süzülür etanol ile yıkanır ve kurutulur. Verim %60 (Tan ve diğ. 2007). FT-ATR: ν_{max} = (N-H): 3372 cm^{-1} ; (Ar-H): 3050-3080 cm^{-1} ; (phen C=C 1548) cm^{-1} ; (phen C=N): 1605 cm^{-1} . 1H NMR ($CDCl_3$) δ ppm: 8.82 (s, 2H), 8.76 (d, 2H) 8.26 (d,2H) 7.55 (t, 3H), 7.35 (m, 6H).

2.2.6 İridyum(III)-dichloro-tetrakis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2') Sentezi

İnert gaz ortamında bir balona $IrCl_3 \cdot 3H_2O$ (95.62 mg; 0.3202 mmol) ve 3F-4Meppy (149.93 mg; 0,8006 mmol) konuldu. Sonra üzerine etoksietanol (4.2 ml) ve su (1,4 ml) ilave edildi. Bir gece 110 °C'de riflaks edildi. Reaksiyon sonlandırıldı. Oda koşullarında eter ile çöktürüldü, süzüldü, kurutuldu ve tartıldı. Verim: % 45,7 (175.9 mg) (Liu ve diğ. 2009).

2.2.7 İridyum(III)-bis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2')-2-(4-metilfenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (Ir-phen-me) Sentezi

İridyum(III)-dichloro-tetrakis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2') (27 mg; 0.02242 mmol) ve phen-me (14.605 mg; 0.04706 mmol), etanol (7 ml) 24 saat riflaks edilerek karıştırılır. Oda sıcaklığında eter eklenerek çöktürülür. Sarı madde süzülür, diklorometan-eter çöktürme ile saflaştırılır ve kurutulur. Verim % 58 (Dolan ve diğ. 2013). 1H NMR ($CDCl_3$) δ ppm: 10.56 (s, 1H), 8.63 (d, 2H) 8.21 (d, 2H), 8.10 (d, 1H), 7.76 (d, 2H), 7.67 (d, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.43 (dt, 1H) 7.35 (d, 2H), 7.15

(d, 1H), 7.11 (d, 1H), 7.07 (d, 1H), 6.77 (dt, 2H), 6.67 (dd, 2H), 6.56 (d, 1H), 6.28 (dt, 2H), 2.48 (m, 6H), 2.42 (m, 3H). MS (m/z) : 874 [M]⁺

2.2.8 İridyum(III)-bis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2')-2-(4-izopropil-fenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (Ir-phen-iso) Sentezi

İridyum(III)-dichloro-tetrakis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2') (27 mg; 0.02242 mmol) ve phen-iso (15.92 mg; 0.04706 mmol), etanol (7 ml) 24 saat riflaks edilerek karıştırılır. Oda sıcaklığında eter eklenerek çöktürülür. Sarı madde süzülür, diklorometan-eter çöktürme ile saflaştırılır ve kurutulur. Verim % 56 (Dolan ve diğ. 2013). ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 9.57 (s, 1H), 8.64 (d, 2H), 8.23 (d, 2H), 8.13 (m, 2H), 7.76 (m, 2H), 7.67 (d, 1H), 7.61 (d, 1H), 7.43 (dd, 2H), 7.16 (d, 1H), 7.11 (d, 1H), 7.07 (d, 1H), 6.77 (dt, 2H), 6.66 (m, 2H), 6.55 (s, 1H), 6.29 (d, 2H), 2.97 (m, 1H), 2.48 (m, 3H), 2.42 (m, 3H), 1.30 (m, 3H), 1.28 (m, 3H). MS (m/z) : 904 [M+1]⁺

2.2.9 İridyum(III)-bis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2')-2-(4-metoksifenil)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (Ir-phen-ome) Sentezi

İridyum(III)-dichloro-tetrakis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2') (50 mg ; 0.0415 mmol) ve phen-ome (28.44 mg ; 0.0871 mmol), etanol (12 ml) 24 saat riflaks edilerek karıştırılır. Oda sıcaklığında eter eklenerek çöktürülür. Sarı madde süzülür, diklorometan-eter çöktürme ile saflaştırılır ve kurutulur. Verim % 69 (Dolan ve diğ. 2013). ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 10.52 (s, 1H), 9.30 (d, 2H), 8.69 (m, 2H), 8.09 (m, 2H), 7.72 (d, 2H), 7.68 (d, 2H), 7.44 (m, 2H), 7.16 (d, 2H), 7.07 (m, 3H), 6.77 (m, 2H), 6.69 (d, 1H), 6.65 (d, 1H), 6.59 (m, 1H), 6.31 (t, 1H), 6.25 (m, 1H), 3.87 (m, 3H), 2.50 (m, 3H), 2.43 (m, 3H). MS (m/z) : 890 [M]⁺

2.2.10 İridyum(III)-bis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2')-2-([1,1'-bifenil]-4-il)-1-H-imidazo-[4,5-f]-[1,10]-fenantrolin (Ir-phen-bph) Sentezi

İridyum(III)-dichloro-tetrakis(2-(3-florofenil)-4-metilpiridin-N,C2') (50 mg; 0.0415 mmol) ve phen-bph (32.61 mg; 0.0871 mmol), etanol (12 ml) 24 saat riflaks edilerek karıştırılır. Oda sıcaklığında eter eklenerek çöktürülür. Sarı madde süzülür, diklorometan-eter çöktürme ile saflaştırılır ve kurutulur. Verim % 69 (Dolan ve diğ. 2013). ¹H NMR (CDCl₃) δ ppm: 10.58 (s, 1H), 9.25 (s, 1H), 8.79 (d, 2H), 8.22 (d, 1H), 8.11 (d, 1H), 7.73 (dd, 4H), 7.65 (m, 3H), 7.46 (3, 3H), 7.38(d, 1H), 7.21 (s, 2H), 7.11 (d, 2H), 6.76 (m, 3H), 6.63 (m, 2H), 6.29 (m, 2H), 2.48 (s, 3H), 2.43 (s, 3H). MS (m/z) : 937 [M]⁺

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1 FT-IR ve NMR Çalışmaları

Bu çalışmada 2-(3-florofenil)-4-metilpiridin ve dört adet imidazo-fenantrolin ligandı ve bu ligandları içeren dört farklı Ir(III) kompleksleri sentezlemiştir. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin yapısal karakterizasyonu ¹H-NMR, FT-ATR cihazları ile belirlenmiştir.

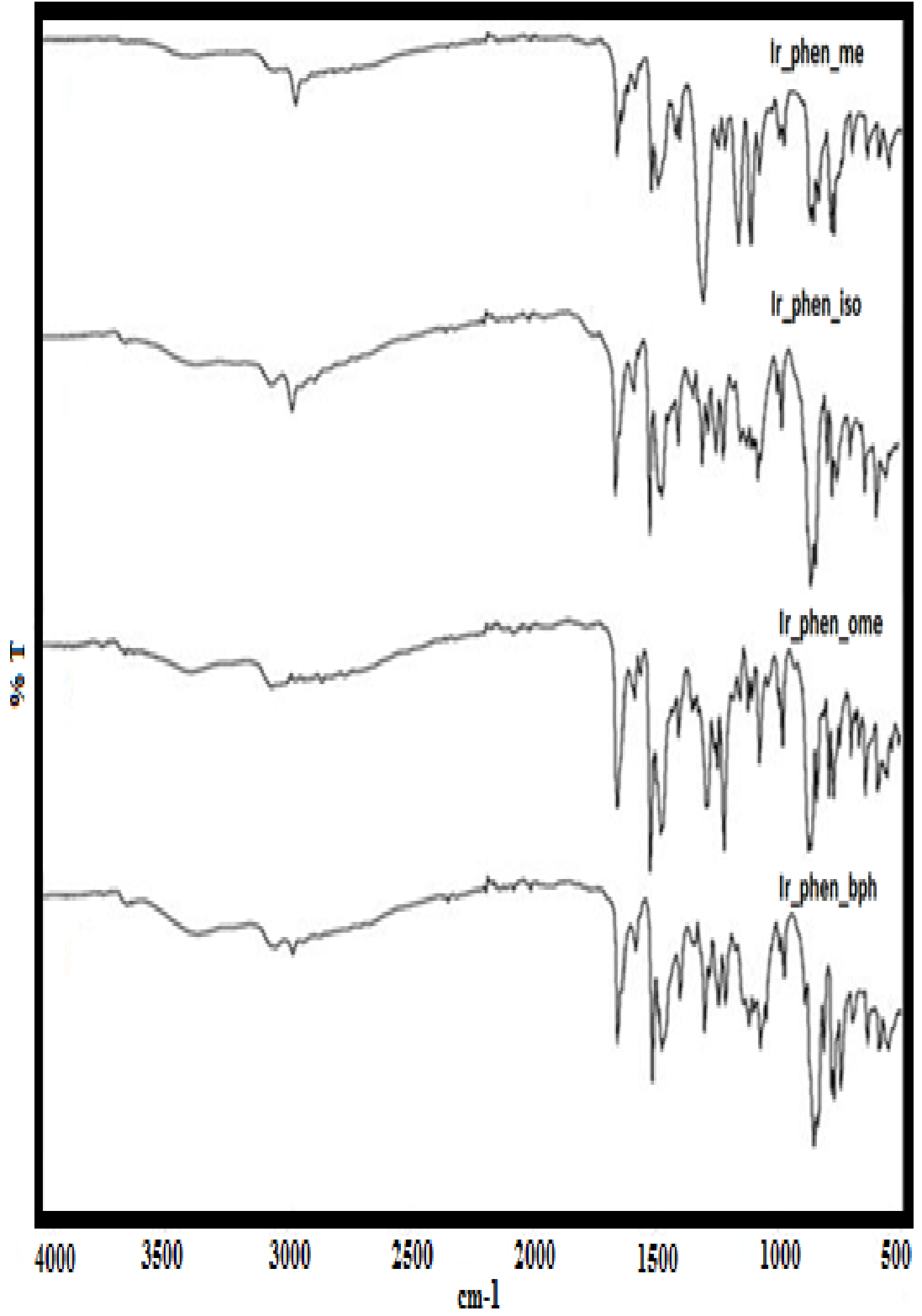
Şekil 3-1’de sentezlenen iridyum komplekslerine ait FT-ATR spektrumları gösterilmektedir. Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph komplekslerine ait FT-ATR spektrumunda, 3260-3280 cm⁻¹ arasında –NH gerilme titreşimleri, 3035-3050 cm⁻¹ arasında aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimleri, 2840-2980 cm⁻¹ arasında alifatik C-H gerilme titreşimlerinden kaynaklanan bandlar gözlenmektedir.

Liganların ve komplekslerin CDCl₃ içinde alınan ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde; Şekil 3-2’de phen-me ligandına bakıldığında $\delta = 2.29$ ppm (s, 3H) -CH₃ grubuna ait pik ve $\delta = 7.1-8.83$ ppm aralığında imidazo-fenatrolin halkasına ait aromatik bölge pikleri gözükmemektedir, phen-iso ligandına bakıldığında $\delta = 2.51$ (d, 1H) -CH grubuna ait pik ve $\delta = 1.65$ (d, 6H) -CH₃ grubuna ait pik ve $\delta = 6.95-9.03$ ppm aralığında imidazo-fenatrolin halkasına ait aromatik bölge pikleri gözükmemektedir, phen_ome ligandına bakıldığında $\delta = 3.90$ (t, 3H) -CH₃ grubuna ait pik ve $\delta=6.95-9.9$ ppm aralığında imidazo-fenatrolin halkasına ait aromatik bölge pikleri gözükmemektedir, phen_pbh ligandına bakıldığında $\delta =7.35-8.82$ ppm aralığında imidazo-fenatrolin halkasına ait aromatik bölge pikleri gözükmemektedir ve alifatik bölgede pik gözükmemektedir.

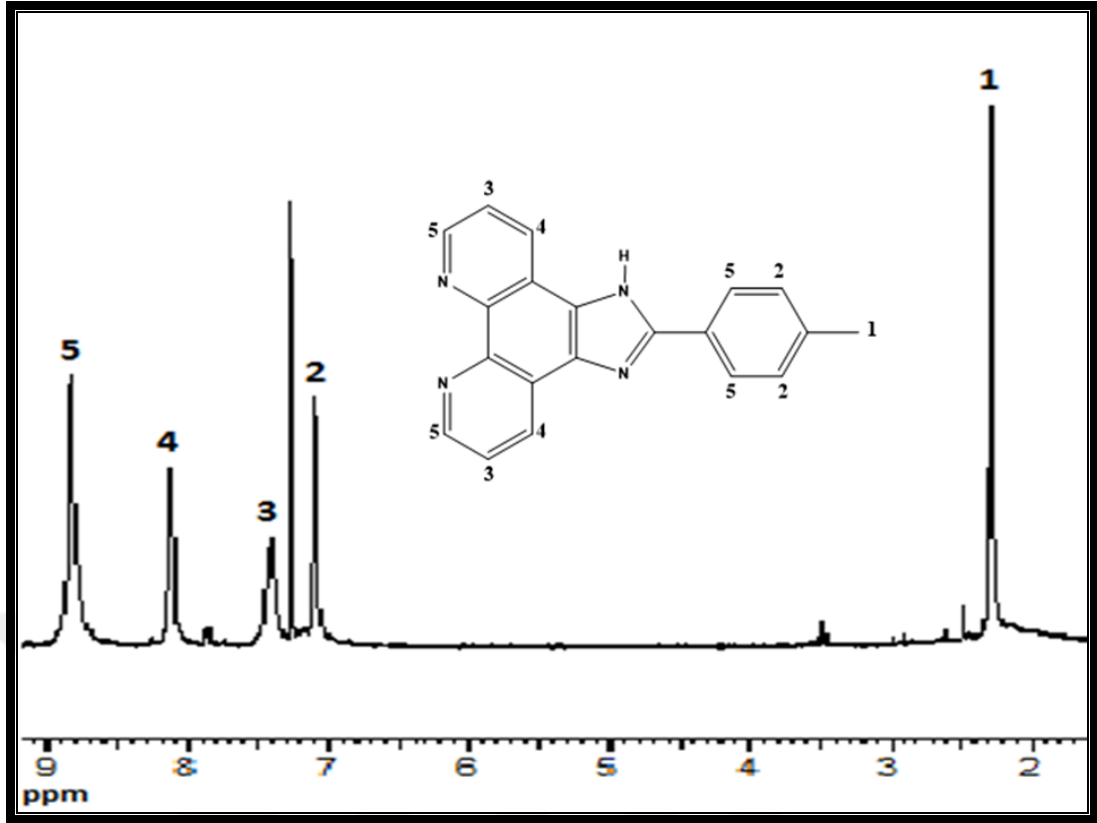
Şekil 3-3’de Ir-phen-me kompleksine bakıldığında $\delta = 2.48$ ppm (m, 6H) -CH₃ grubuna ait pik, $\delta = 2.42$ ppm (m, 3H) -CH₃ grubuna ait pik ve $\delta = 6.28-10.56$ ppm aralığında aromatik halka sistemine ait pikler gözükmemektedir. Ir-phen-iso kompleksine bakıldığında $\delta = 2.97$ (m, 1H) –CH grubuna ait pik, $\delta = 2.48$ (m, 3H) -

CH₃ grubuna ait pik, $\delta = 2.42$ (m, 3H) -CH₃ grubuna ait pik, $\delta = 1.30$ (m, 3H) -CH₃ grubuna ait pik, $\delta = 1.28$ (m, 3H) -CH₃ grubuna ait pik ve $\delta = 6.29-9.57$ ppm aralığında aromatik halka sitemine ait pikler gözükmemektedir. Ir-phen-ome kompleksine bakıldığında, $\delta = 3.87$ (m, 3H) -CH₃ grubuna ait pik, $\delta = 2.50$ (m, 3H), -CH₃ grubuna ait pik $\delta = 2.43$ (m, 3H) -CH₃ grubuna ait pik ve $\delta = 6.25-10.52$ ppm aralığında aromatik halka sitemine ait pikler gözükmemektedir. Ir-phen-bph kompleksine bakıldığında $\delta = 2.48$ (s, 3H) -CH₃ grubuna ait pik, $\delta = 2.43$ (s, 3H) -CH₃ grubuna ait pik ve $\delta = 6.29-10.58$ ppm aralığında aromatik halka sitemine ait pikler gözükmemektedir.

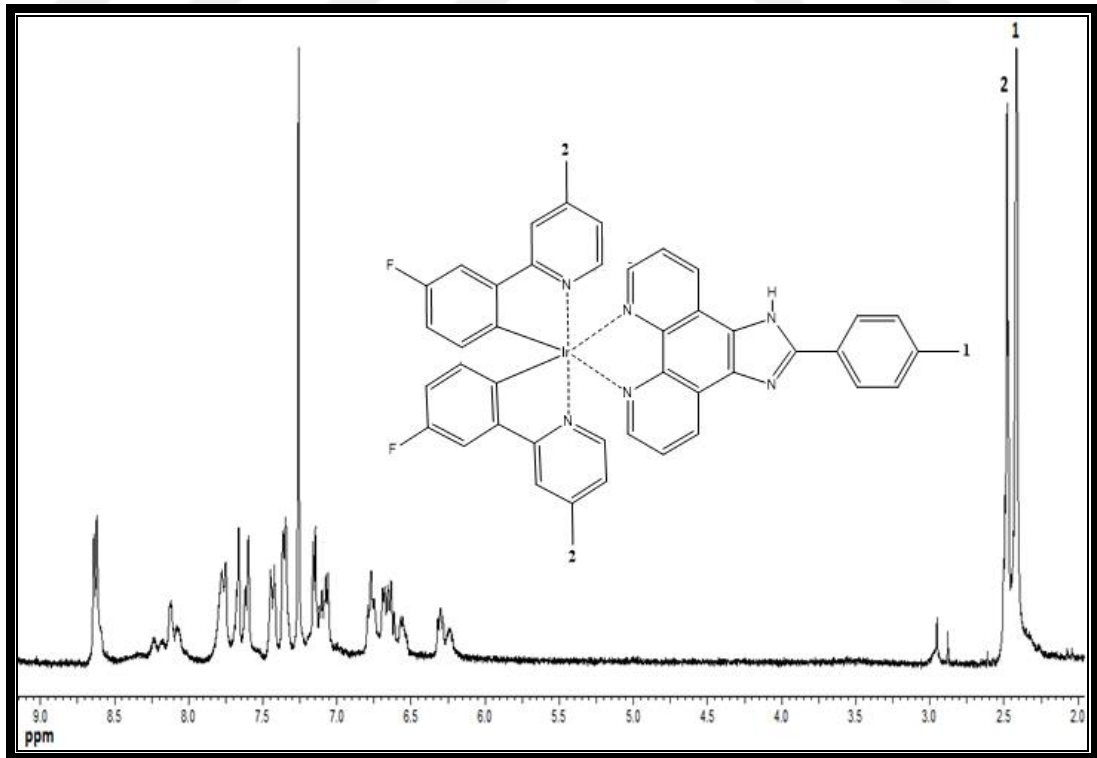
Komplekslere ait kütle spektrumu incelendiğinde; Ir-phen-me kompleksine ait MS (m/z) : 874 [M]⁺, Ir-phen-iso kompleksine ait MS (m/z) : 904 [M+1]⁺, Ir-phen-ome kompleksine ait MS (m/z) : 890 [M]⁺, Ir-phen-bph kompleksine ait MS (m/z) : 937 [M]⁺ moleküler iyon pikleri yapıları doğrulamaktadır.



Şekil 3-1: Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph komplekslerine ait FT-ATR spektrumları

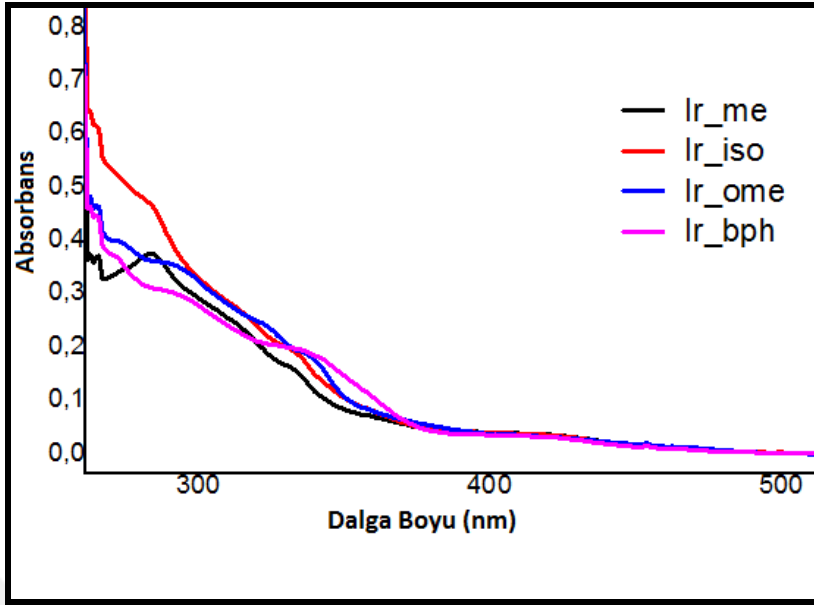


Şekil 3-2: Phen-me ligandına ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu

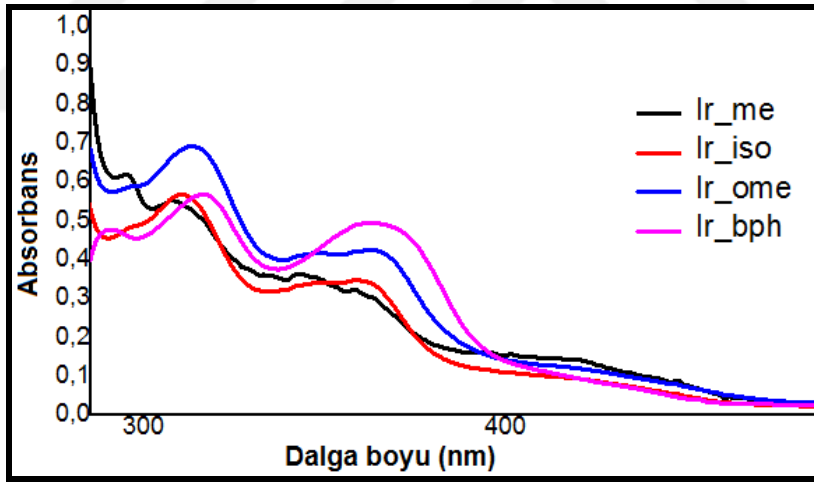


Şekil 3-3: Ir-phen-me kompleksine ait $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) spektrumu

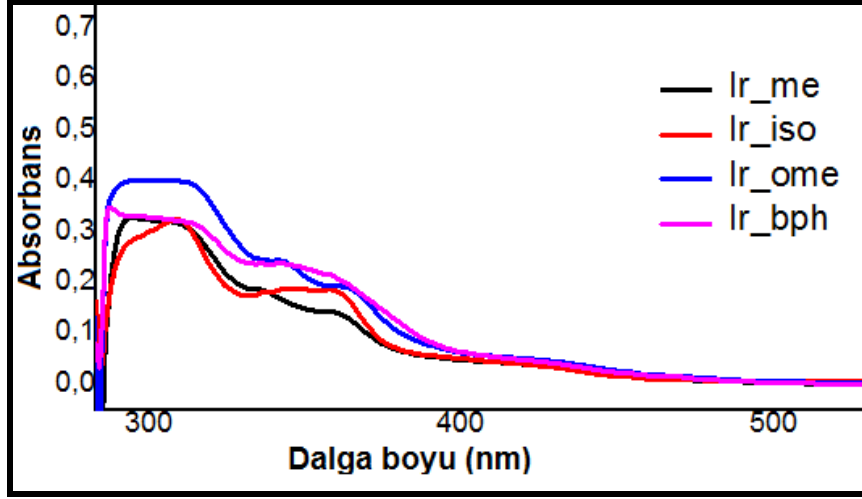
3.2 Absorbsiyon ve Emisyon Çalışmaları



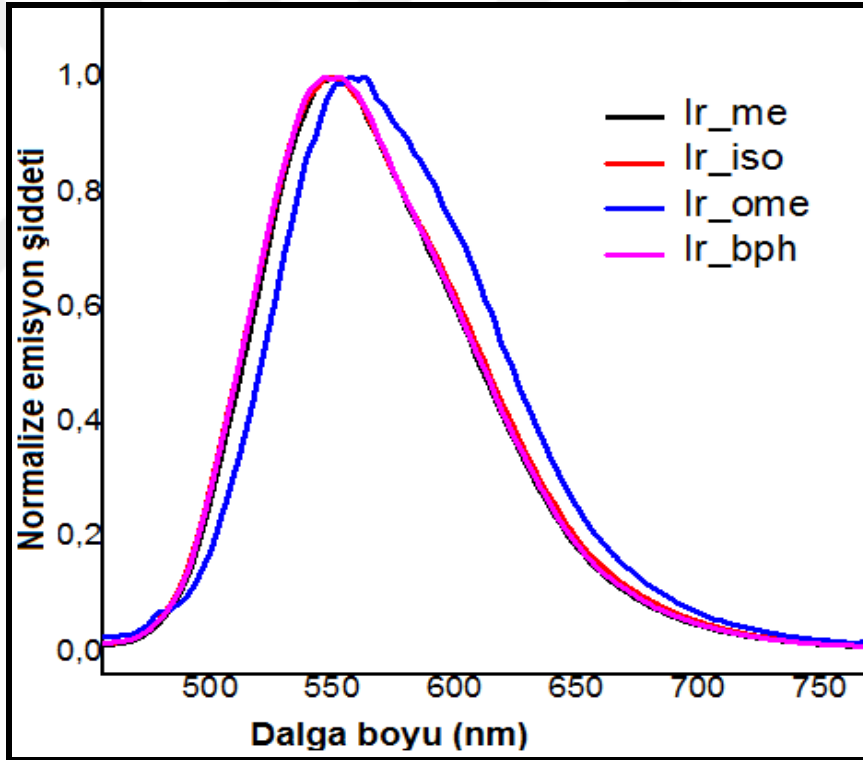
Şekil 3-4: 3×10^{-6} M DCM çözeltisi, Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph ait absorpsiyon spektrumu



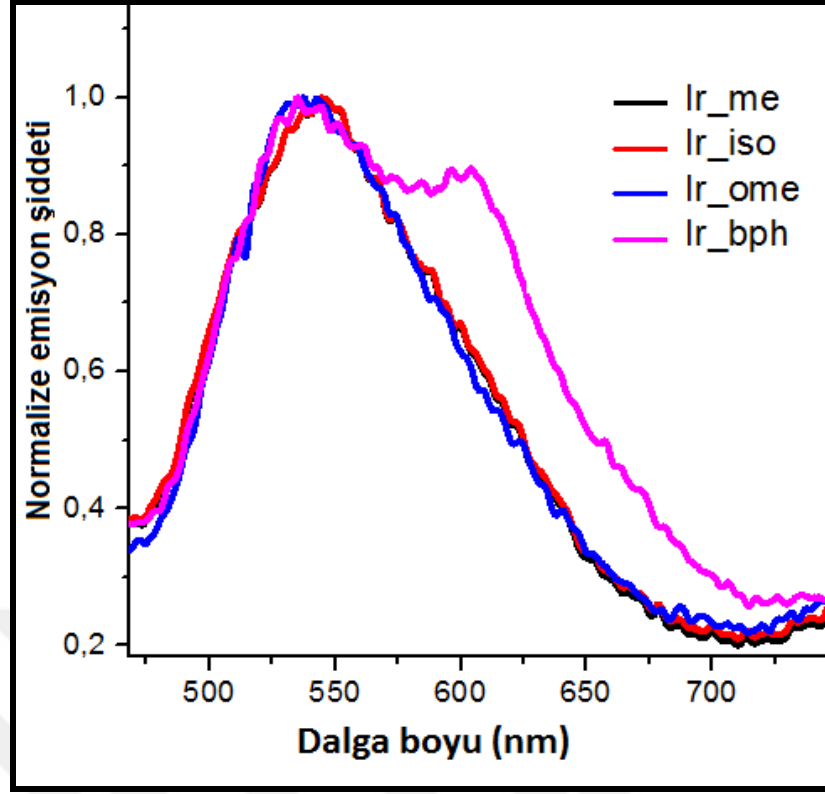
Şekil 3-5: 3×10^{-6} M Toluen çözeltisi, Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph ait absorpsiyon spektrumu



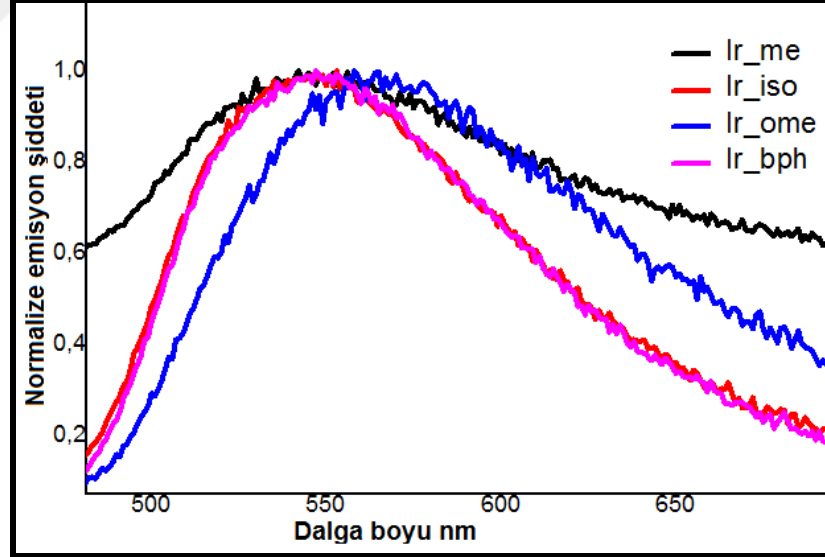
Şekil 3-6: 3×10^{-6} M Klorobenzen çözeltisi, Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph ait absorpsiyon spektrumu



Şekil 3-7: 3×10^{-6} M DCM çözeltisi, Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph ait emisyon spektrumu



Şekil 3-8: 3×10^{-6} M Toluen çözeltisi, Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph ait emisyon spektrumu



Şekil 3-9: 3×10^{-6} M Klorobenzen çözeltisi, Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph ait emisyon spektrumu

Emisyon çalışmaları 3×10^{-6} M ve absorpsiyon çalışmaları 3×10^{-6} M derişimlerde sırasıyla diklorometan, klorobenzen ve toluen çözeltilerinde alınmıştır. Komplekslerin maksimum absorpsiyon dalga boyları ve molar absorpsiyon katsayıları Tablo 3-1'de verilmiştir. Şekil 3-4, Şekil 3-5 ve Şekil 3-6'da sentezlenen

iridyum komplekslerine ait farklı çözücülerde alınan absorpsiyon spektrumları bulunmaktadır. Ir-me, Ir-iso, Ir-ome ve Ir-bph kompleksleri ile alınan absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında 330-430 nm arasında metal-ligan yük transferleri (MLCT) gözükmemektedir. UV bölgede 284-294 nm bantlar ligand içi $\pi \rightarrow \pi^*$ yük transfer geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Şekil 3-7, Şekil 3-8 ve Şekil 3-9'da sentezlenen iridyum komplekslerine ait farklı çözücülerde alınan emisyon spektrumları bulunmaktadır. Komplekslerin emisyon spektrumları incelendiğinde diklorometan, klorobenzen ve tolüen çözeltileri içerisinde ki emisyonları 541-559 nm arasında olduğu görülmüştür. Ir-ome kompleksinde $-\text{OCH}_3$ grubunun elektron donör etkisiyle kırmızıya kayma gözlemlenmiştir. (Klein ve diğ. 2004; Nazeeruddin ve diğ. 2004). Komplekslerin emisyon değerleri Tablo 3-2'de verilmiştir. Emisyon spektrumlarına bakıldığında, toluen çözücüsünde gerçekleştirilen ölçümlerde Ir-bph kompleksinin de ikinci emisyon tepe noktası gözükmemektedir. Bu durum literatüre bakıldığında agregasyondan kaynaklı olduğu bildirilmektedir (Takayasue ve diğ. 2013; Namdas ve diğ. 2004; Yang ve diğ. 2012). Tablo 3-1'de komplekslere ait absorpsiyon değerleri verilmiştir. Komplekslerin absorpsiyon değerlerine bakıldığında diklorometan çözeltilisindeki emisyon dalga boyunda batokromik etki gözlemlenmiştir. Kullanılan çözücülerin polaritesi toluen, klorobenzen, diklorometan sırasıyla artmaktadır. Artan çözücü polaritesi ile emisyonunda kırmızıya kayma gözükmemektedir. (Şahin ve diğ. 2014). Diklorometan çözeltilisi polaritesinin yüksek olmasından dolayı $\pi \rightarrow \pi^*$ geçiş enerjisini daha düşük enerji seviyesine kaydırmaktadır. Bunun sonucunda diklorometan içerisinde alınan emisyon ölçümlerinde kırmızıya kayma gözlemlenmiştir (Şahin ve diğ. 2014).

Tablo 3-1: Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph komplekslerinin diklorometan, toluen, klorobenzen çözeltilerinin absorpsiyon değerleri

Absorpsiyon λ_{max} ,(nm) ($\epsilon/10^5 M^{-1}.cm^{-1}$)						
Kompleks	Diklorometan		Toluen		Klorobenzen	
	$n \rightarrow \pi^*$	$d n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$d n \rightarrow \pi^*$	$n \rightarrow \pi^*$	$d n \rightarrow \pi^*$
Ir-me	284(3.75)	332(1,56)	310(1.40)	356(0.80)	312(3.03)	360(1.36)
		414(0,37)		422(0.33)		426(0.34)
Ir-iso	284(4.62)	334(1.83)	310(5.68)	362(3.39)	309(3.16)	361(1.77)
		414(0.36)		423(0.88)		426(0.34)
Ir-ome	292(3.5)	339(1.76)	313(6.90)	366(4.15)	314(3.87)	364(1.83)
		420(0.3)		424(1,13)		426(0.45)
Ir-bph	294(2.95)	342(1.8)	317(5.66)	367(4.86)	314(3.15)	362(1.99)
		419(0.30)		427(0,08)		426(0.42)

Tablo 3-2: Ir-phen-me, Ir-phen-iso, Ir-phen-ome, Ir-phen-bph komplekslerinin diklorometan, toluen, klorobenzen çözeltilerinin emisyon değerleri

Emisyon λ_{em} (nm)			
	Diklorometan	Toluen	Klorobenzen
Ir-me	550	543	545
Ir-iso	551	543	545
Ir-ome	559	541	555
Ir-bph	552	542	547

4. KAYNAKLAR

Akgül, Ü., “Fenantrolin Komplekslerinin Dielektrik Özelliklerinin İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, *Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı*, Elazığ, (2007).

Avşar, G. “Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin Ve Rodyum(I) Komplekslerinin Sentezi Ve Süperkritik Karbon Dioksit Ortamında Hidrojenerasyon Reaksiyonlarında Kullanımı”, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, kimya Anabilim Dalı*, Adana, (2008).

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

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).

Boghaei, D. M., Askarizadeh, E., Bezaatpour, A., “Synthesis, characterization, spectroscopic and thermodynamic studies of charge transfer interaction of a new water-soluble cobalt(II) Schiff base complex with imidazole derivatives”, *Spectrochimica Acta Part A*, 254,1386-1425, (2007).

Bolger, J., Gourdon, A., Ishow, E., Launay, J. P., “Mononuclear and Binuclear Tetrapirido[3, 2 – a: 2', 3'- c: 3'', 2''- h: 2''', 3'''- j]fenazin (tpphz) Ruthenium and Osmium Complexes”, *Inorg. Chem.*, 35, 2937-2944, (1996).

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).

Caferoğlu, M., ‘‘Makrosiklik Grup Taşıyan Yeni Fenantrolin Türevlerinin Sentezi ve Kompleks Formasyonlarının İncelenmesi’’, *Yüksek Lisans Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, FenBilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Trabzon, (2002).*

Calderazzo, F., Pampaloni, G., Passarelli, V., ‘‘1,10-Phenanthroline-5,6-dione as a building block for the synthesis of homo- and heterometallic complexes’’, *Inorganica Chimica Acta, 330,136-142(2002).*

Calucci, L., Pampaloni G., Pinzino C., Prescimone A., ‘‘Transition metal derivatives of 1,10-phenanthroline-5,6-dione: Controlled growth of coordination polynuclear derivatives’’, *Inorg. Chim. Acta, 359,3911-3920,(2006).*

Cao, Y., Yu, G., Zhang, C., Menon, R., Heeger, A.J. ‘‘Polymer light-emitting diodes with polyethylene dioxythiophene–polystyrene sulfonate as the transparent anode’’, *Synth. Metals., 87, 171-174, (1997).*

Chao, H., Ye, B.H., Zhang, Q.L. and Ji, L.N.,‘‘A Luminescent pH Sensor Based on a Diruthenium(II)Complex: ‘off-on-off’ Switching Via The Protonation/Deprotonation of an Imidazole-Containing Ligand’’, 2,338-340, (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).*

Craig, P. J, Wiley J., ‘‘Organometallic compounds in the environment, principles and reaction, 2nd ed’’, *U.K. (2003).*

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).*

Debus, H., "Ueber Einwirkung des Ammoniaks auf die Glyoxal". *Ann.der Chem. and Pharm.* 107,199-208, (1858).

De Farias, R. F., Airoidi C., “Some structural features of MoO₃-1,10-phenanthroline intercalation compounds”, *J. of Phy. and Chem. of Solids.*, 64, 2199- 2204, (2003).

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).

Dietmar, S., "Cadet's Fuming Arsenical Liquid and the Cacodyl Compounds of Bunsen", *Organomet.*, 20,1488–1498, (2001).

Dolan, C., Moriarty R.D., Lestini E., Devocelle M., Forster R. J., Keyes T. E., “Cell uptake and cytotoxicity of a novel cyclometalated iridium(III) complex and its octaarginine peptide conjugate” *J. Inorg. Biochem.* 119, 65–74, (2013).

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).

Ferah, G., “Platin Ve İridyum Elementlerinin Bazı Termo-Elastik Özelliklerinin Basınç Ve Sıcaklığa Bağlı Olarak Moleküler Dinamik Yöntemle İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, *Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2006).

Galet, A., Munoz, M. C., Agusti, G., Martinez, V., Gaspar, A. B., Real, J. A., “Synthesis and X-Ray Single Crystal Structure of Two New Copper Complexes with the Redox Active Ligand 1,10-Phenanthroline-5,6-dione”, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 631,1985-1987, (2005).

Gao, F., Chao, H., Zhou, F., Peng, B., Ji, L. N., “ pH responsive “off-on-off” luminescent switch of a novel ruthenium(II) complex [Ru(bpy)₂(pipipH₂)]²⁺”, *Inorg. Chem. Commun.*, 10,170-173, (2007).

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

Gustafsson, G., Cao, Y., Treacy, G.M., Klavetter, F., Colaneri, N., Heeger, A.J., "Flexible light-emitting diodes made from soluble conducting polymers", *Nature chem.*, 357477-479, (1992).

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).

Hartman, W.A., Armstrong, H.L., "Electroluminescence in Organic Polymers", *J.App. Phys.*, 38, 2393-2395, (1967).

Hofmann, K., "Imidazole and Its Derivatives, Interscience Publishers", *New York*, 1953.

Holder, E., Langeveld, B. M. W., Schubert, U. S., "New trends in the use of transition metal-ligand complexes for applications in electroluminescent", *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).

Hunt, L. B., "The First Organometallic Compounds: William Christopher Zeise And His Platinum Complexes", *Platinum Metals. Rev.*, 28,76–83, (1984).

Jenkins, P. R., *Organometallic Reagents in Synthesis*, Oxford University Press, New York, 1-20(1992).

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

Klein, C., Nazeeruddin, M. K., Censo, D.D., Liska, P., Grätzel, M., "Amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cells", *Inorg. Chem.*, 43,4216-42268,(2004).

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” *Organomet.*, 24, 1578-1585, (2005).

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

Lamansky, S., Kwong R.C., Thompson M.E., “Molecularly doped polymer light emitting diodes utilizing phosphorescent Pt(II) Ir(III) dopants”, *Org. Elec.*, 2, 53–62, (2001).

Lee, H. S., Ha Y., “The New Iridium(III) Pyridyltetrazolate Complexes for Blue Phosphorescence”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 504, 67-75, (2009).

Lei, Y., Shi, C. ve Anson, F. C., “Effects of Coordination to Transition Metals on the Hydration and Electroactivity of the Chelating Ligand 1,10-phenanthroline-5,6-dione”, *Inorg. Chem.*, 35, 3044-3049, (1996).

Leontie, L., Druta I., Danac R., Rusu G.I., “On the electronic transport properties of pyrrolo[1,2-a][1,10]phenanthroline derivatives in thin films”, *Synthetic Metals*, 155, 138-145, (2005).

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).

Liu, Y., Ye K., Fan Y., Song W., Wang Y., Hou Z., *Chem. Commun.*, 25, 3699-3701, (2009).

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).

Love, R. A., Koetzle T. F., Williams G. J. B., Andrews L. C., Bau R., "Neutron diffraction study of the structure of Zeise's salt, $KPtCl_3 \cdot C_2H_4 \cdot H_2O$ ", *Inorg. Chem.*, 14, 2653–2657, (1975).

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).

Mirochnik, A. G., Bukvetskii B. V., Zhikhareva P. A., Karasev V. E., “ Crystal structure and luminescence of the [Eu(Phen)₂(NO₃)₃] complex. The role of the Ion-Coactivator”, *Rus. J.Coord. Chem.*, 6,443-448, (2001).

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

Mudasir, N., Inoue H., “ Iron(II) and nickel(II) mixed-ligand complexes containing 1,10-phenanthroline and 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline”, *Trans. Met. Chem.*, 24, 210-217, (1999).

Namdas, E. B., Ruseckas A., Samuel I. D. W., Lo S.C., Burn P. L., “Photophysics of Fac-Tris(2-Phenylpyridine) Iridium(III) Cored Electroluminescent Dendrimers in Solution and Films”, *J. Phys. Chem. B*, 108, 1570-1577, (2004).

Nazeeruddin, M. K., et al., “Stepwise assembly of amphiphilic ruthenium sensitizers and their applications in dye-sensitized solar cell”, *Coord.Chem. Rev.*, 248,1317-1328, (2005)

Okamura, R., Fujihara, T., Wada, T. Tanaka, K., “Comparison of Basicity of the Diimine and Quinoid Group of 1,10-Phenanthroline-5,6-dione Ligated on Pt(II)”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79, 106-112, (2006).

Özkar, S., Tunalı, N.K., *İnorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları*, 420-423, (1999).

Ösken, İ., “OLED uygulamaları için Ditiyenetiyofen (DTT) Temelli Floresans Moleküllerin Hazırlanması Ve Özelliklerinin İncelenmesi” Doktora Tezi, *İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul, (2014).

Paddle, B. M., "Biosensors for chemical and biological agents of defence interest", *Biosensors and Bioelectronics*, 11,1079-1113, (1996).

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

Pettinari, C., Marchetti, F., Cingolani, A., Troyanov, S. I. Drozdov, A., "Ligation properties of N-substituted imidazoles: synthesis, spectroscopic and structural investigation and behaviour in solution of zinc(II) and cadmium(II) complexes", *Polyhedron*, 17,1677-1691, (1998).

Pope, M., Kallmann, H.P., Magnante, P. "Electroluminescence in Organic Crystals", *J. Chem. Phys.*, 38, 2042-2043, (1963).

Sahin, C., Goren, A., Varlikli, C., "Synthesis, characterization and photophysical properties of iridium complexes with amidinate ligands", *J. Organomet. Chem.*, 772-773,68-78, (2014) .

Saravani, H., Rezvani, A. R., Mansouri, G., Rad, A. R. S., Khavasi, H. R., Hadadzadeh, H., "Crystal structure, magnetic and electrochemical properties of five-coordinate copper(II) complexes with 1,10-phenanthroline-5,6-dione", *Inorganica Chimica Acta*, 360,2829-2834, (2007).

Shaabani, A., Rahmati, A., Farhangi, E., Badri, Z., "Silica sulfuric acid promoted the one-pot synthesis of trisubstituted imidazoles under conventional heating conditions or using microwave irradiation", *Cataly. Commun.*, 8,1149-1152, (2007).

Shavaleev, N. M., Adams, H., Weinstein, J. A., "Platinum(II) imidazo[4,5-f]-1,10-phenanthroline chloride and thiolate complexes: Synthesis and crystal structures", *Inorg. Chim. Acta*, 360,700-704, (2007).

Shinar, J., "Organic Light Emitting Devices", *Springer*, (2003).

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

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

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).

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

Takayasu, S., Suzuki, T., Shinozaki, K., “Intermolecular Interactions and Aggregation of fac-Tris(2-phenylpyridinato-C²,N)iridium(III) in Nonpolar Solvents”, *J. Phys. Chem. B*, 117, 9449–9456, (2013).

Tan, L. F., Wang F., Chao H., Zhou Y. F., Weng C., “Ruthenium(II) mixed-ligand complex containing 2-(40-benzyloxy-phenyl)-imidazo-[4,5-f]-[1,10] phenanthroline: Synthesis, DNA-binding and photocleavage studies ” *J. Inorg. Biochem.*, 101,700–708, (2007).

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 Red-Emitting 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).

Tüzün, C., *Organik Kimya, Palme Yayıncılık*, Ankara, (1999).

Uçar, İ., Bulut, A., Paşaoğlu, H. Büyükgüngör, O., “Tris(1,10-phenanthroline-κ²N,N')iron(II) squarate octahydrate”, *Acta Cryst.*, 61,1909-1911, (2005).

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., Ramasesha S., Vardeney Z. V., *Nature*, 409- 494, (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).

Yang, J., Sun, W., Jiang, H. ve Shen, Z., “Synthesis and properties of two novel poly(Schiff base)s and their rare-earth complexes”, *Polymer*, 46,10478-10483, (2005).

Yanga, C., Luo J., Maa J., Zhuc D., Miaoa L., Zhanga Y., Lianga L., Lu M., “Luminescent properties and CH₃COO⁻ recognition of europium complexes with different phenanthroline derivatives as second ligands”, *Synth. Metals.*, 162,1097–1106, (2012).

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).

Yılmaz, H., “Schiff bazlı İmidazo[4,5-f][1,10]fenantrolin Türevi Ve Bakır Kompleklerin Sentezi”, Yüksek Lisans Tezi, *Karadeniz Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı*, Trabzon, (2008).

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).

Yue, S., Li, B., Fan D., Hong, Z. and Li W., “Rhenium(I) complex as an electron acceptor in a photovoltaic device”, *J. All. Comp.*, 432, 1100-1120, (2007).

Zeng, X., Tavasli M., Perepichka I. F., Batsanov A.S., Bryce M. R., Chiang C.J., Rothe C., A.P. Monkman, *J. Eur. Chem.*, 14, 933-943, (2008).

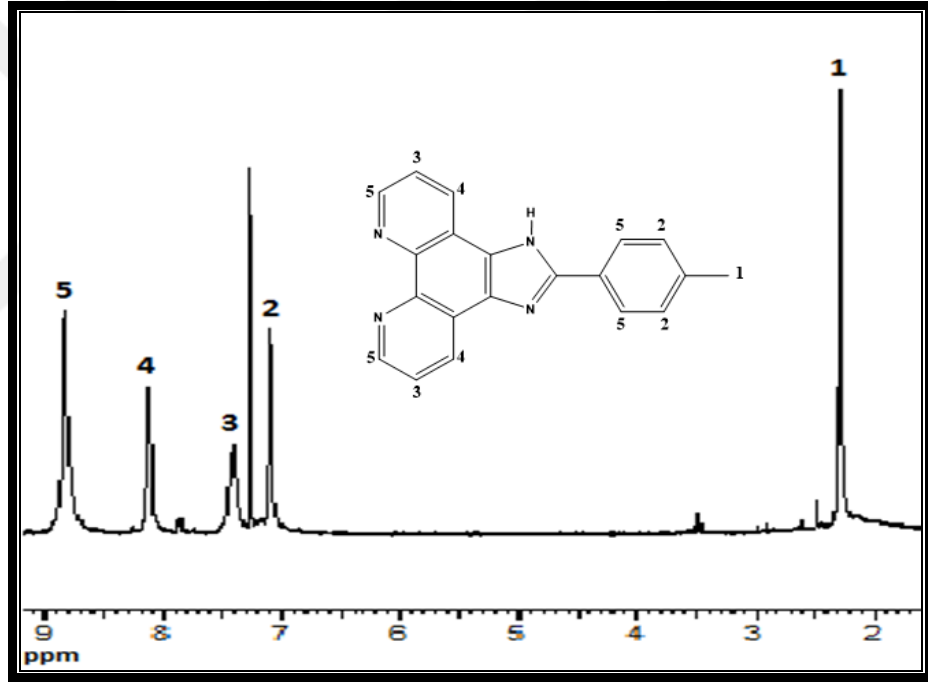
Zhang, C., Feng L. and Chen Z., “Synthesis and photophysical processes of a novel 1,10-phenanthroline-containing p-conjugated chromophores and Zn(II) chelated complex”, *Spectrochimica Acta*, 66,1204-1207, (2007).

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

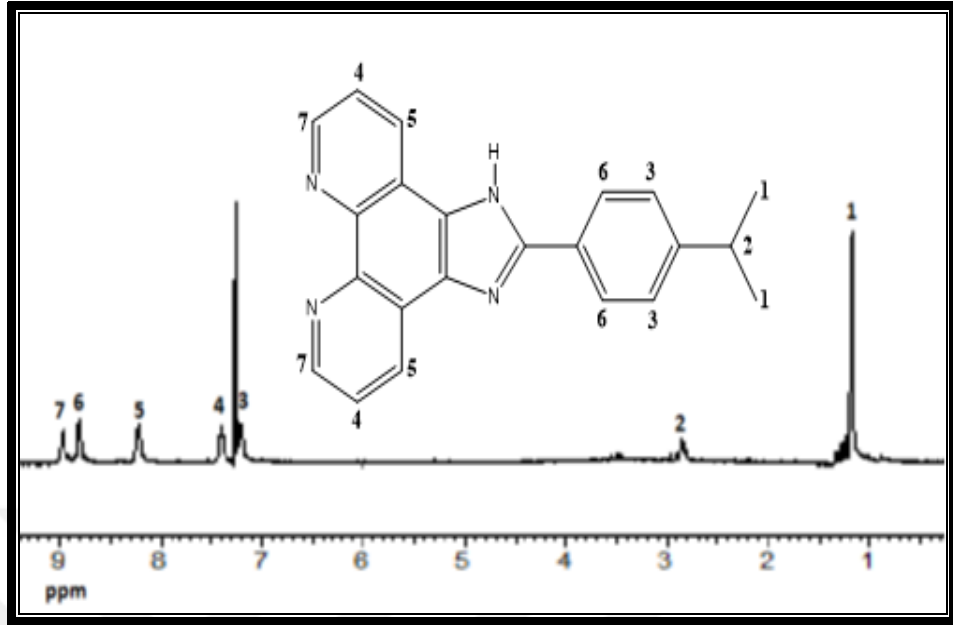
Zhao, X. W., Gao M., Wang G., “Effect of diphenylamine substituent on charge-transfer absorption features of the iridium complexes and application in dye-sensitized solar cell”, *J. Organomet. Chem.*, 775,55-59, (2015).

5. EKLER

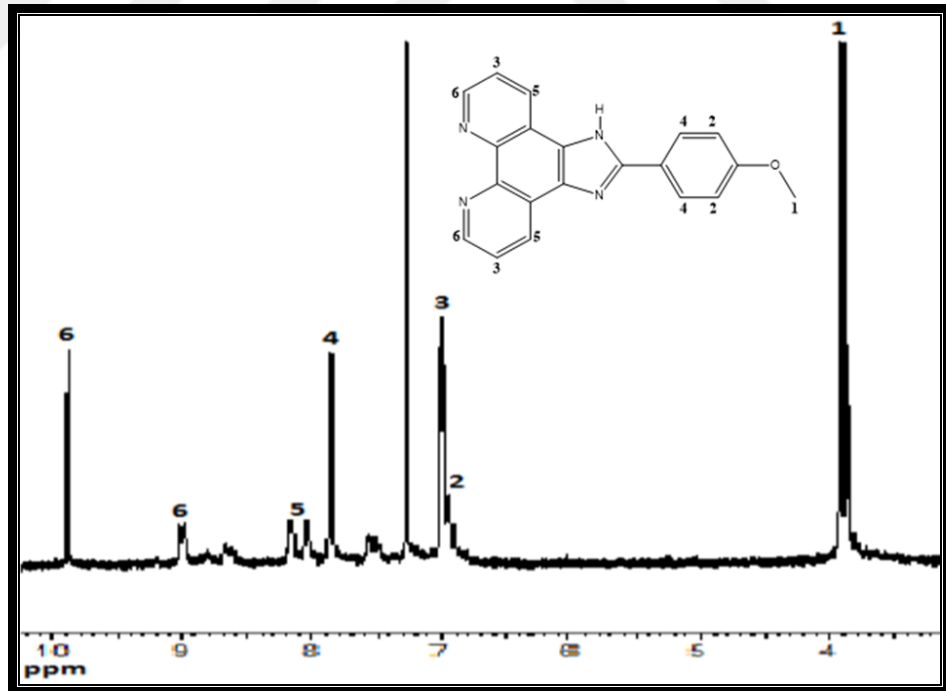
5.1 EK-A



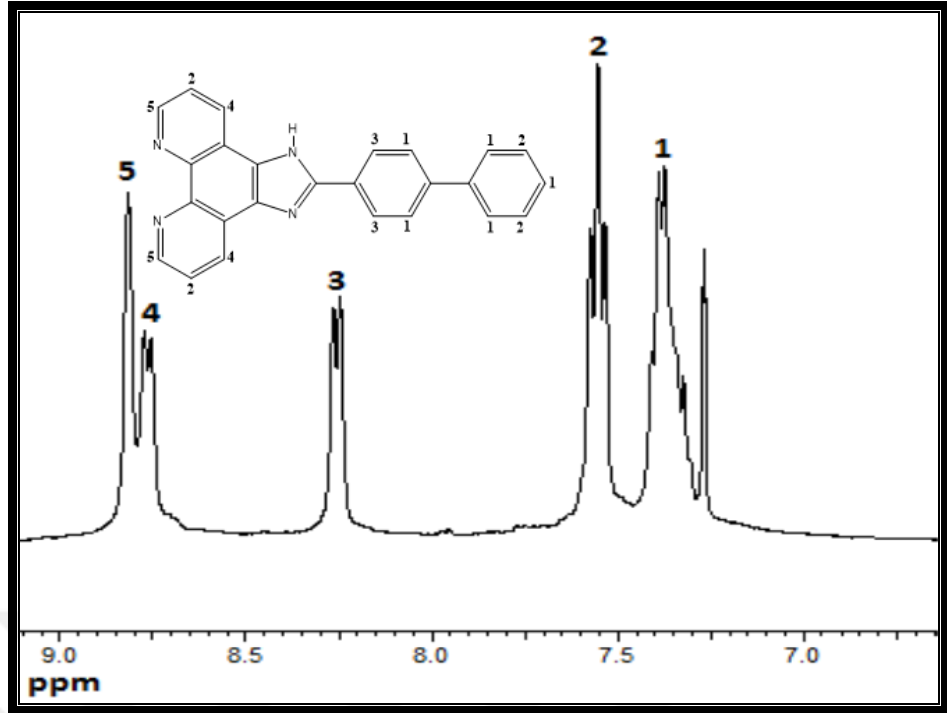
Şekil 5-1: Phen-me ligandına ait ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu



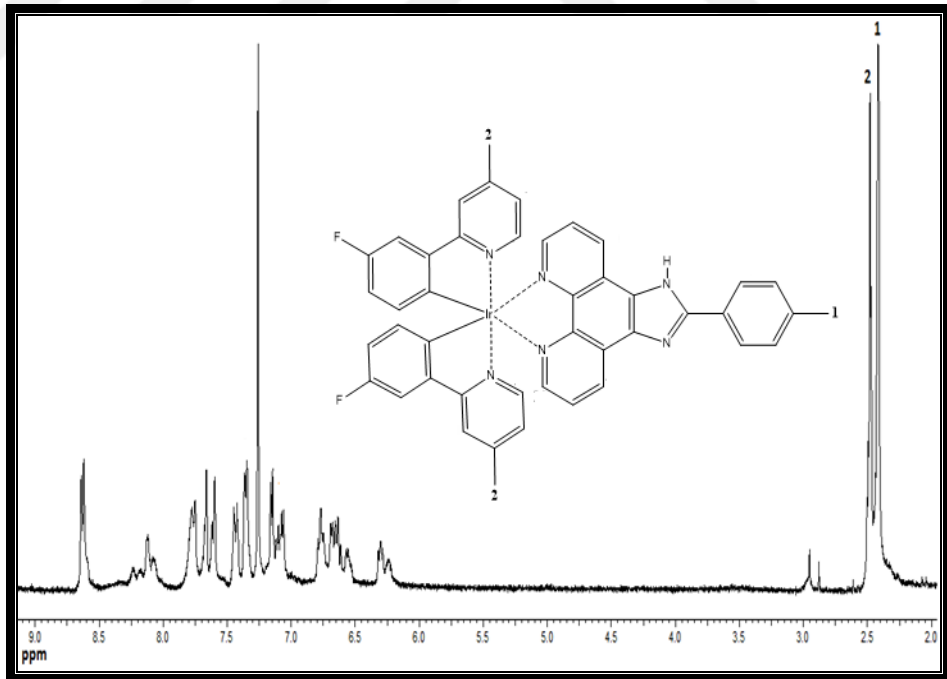
Şekil 5-2: . Phen-iso ligandına ait ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu



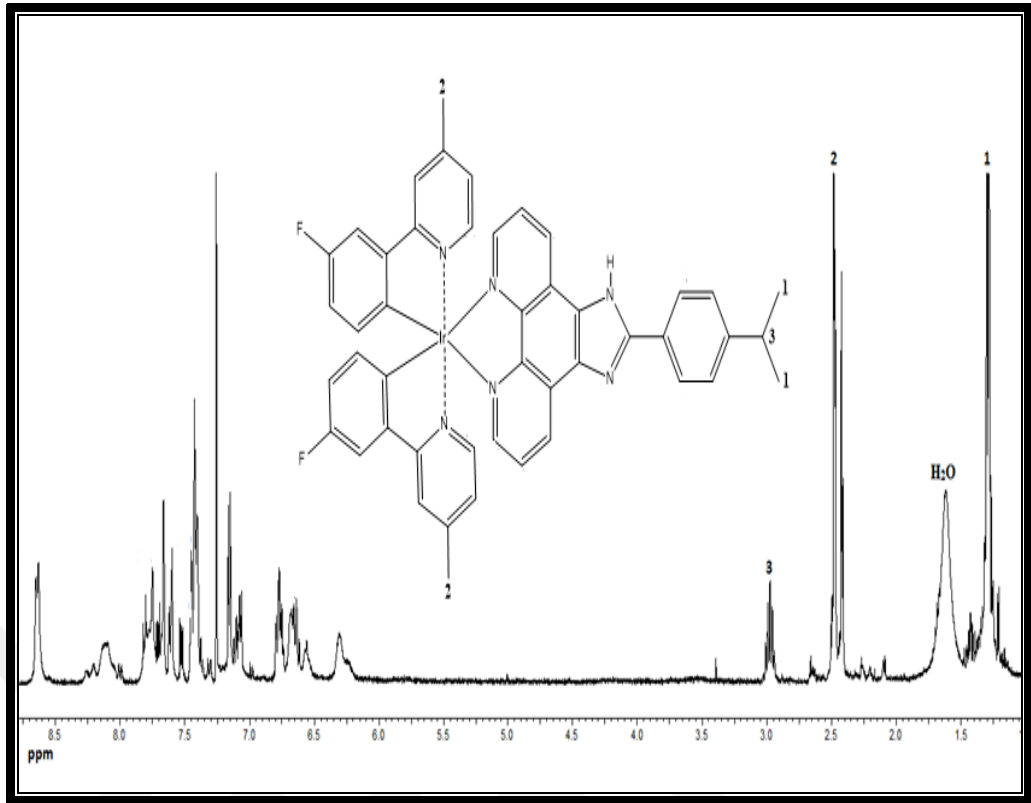
Şekil 5-3: Phen-ome ligandına ait ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu



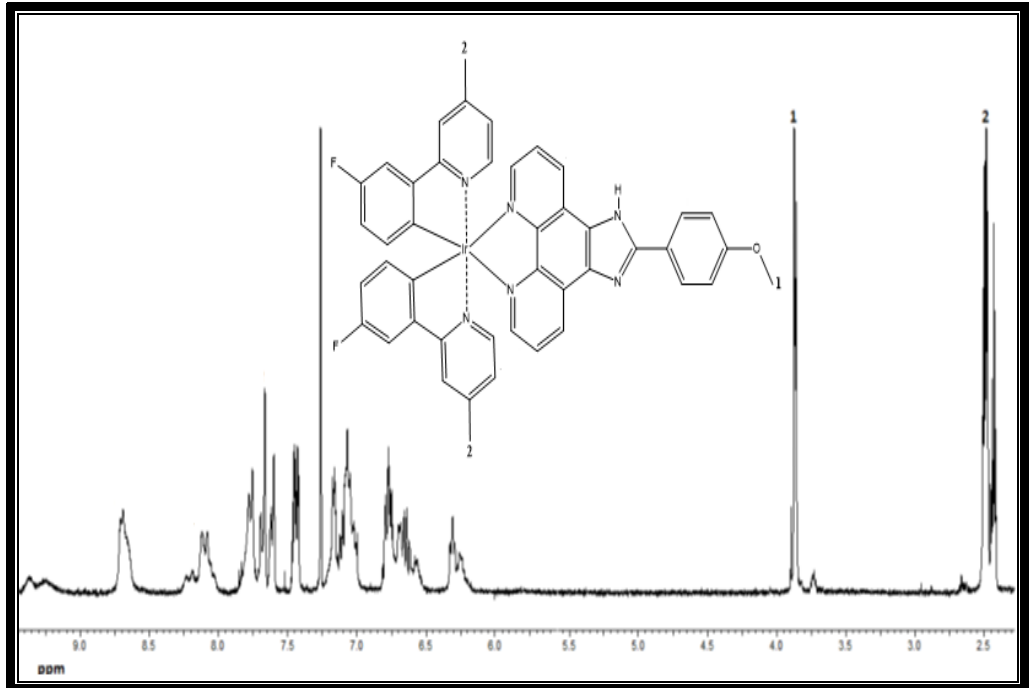
Şekil 5-4: Phen-bph ligandına ait ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu



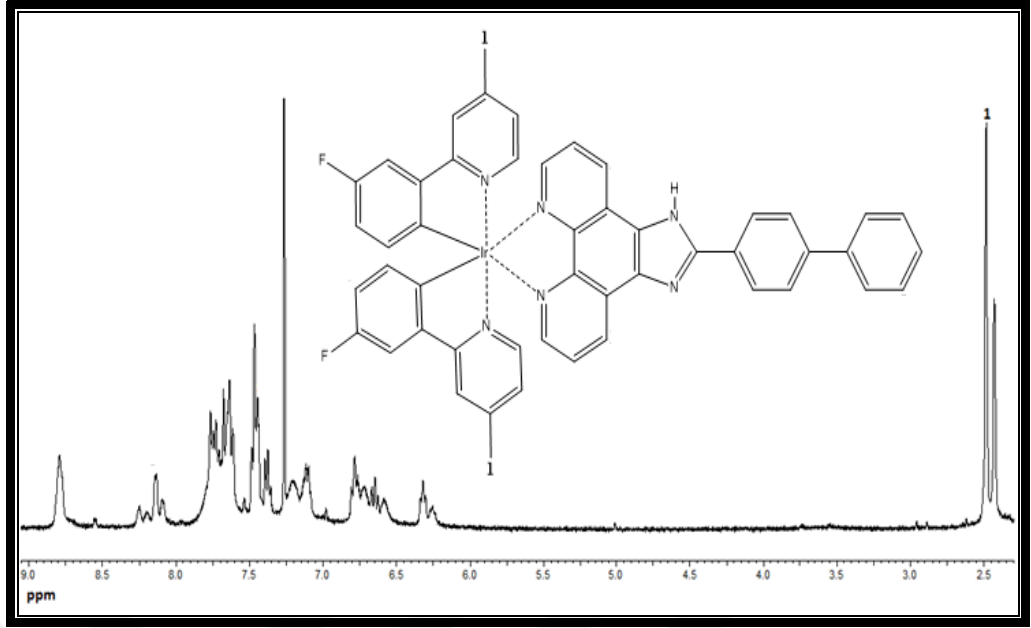
Şekil 5-5: Ir-phen-me kompleksine ait ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu



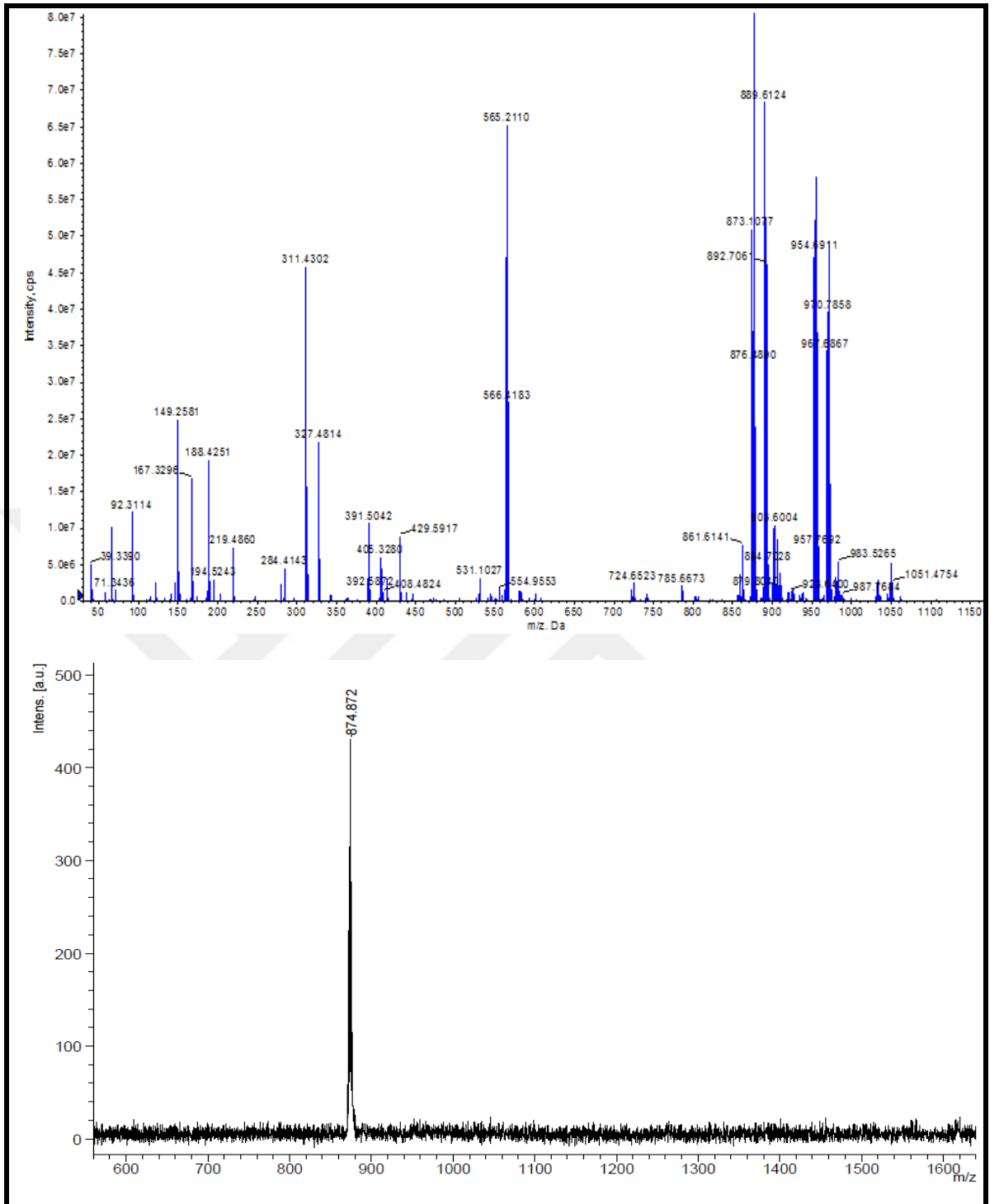
Şekil 5-6: Ir-phen-iso kompleksine ait ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu



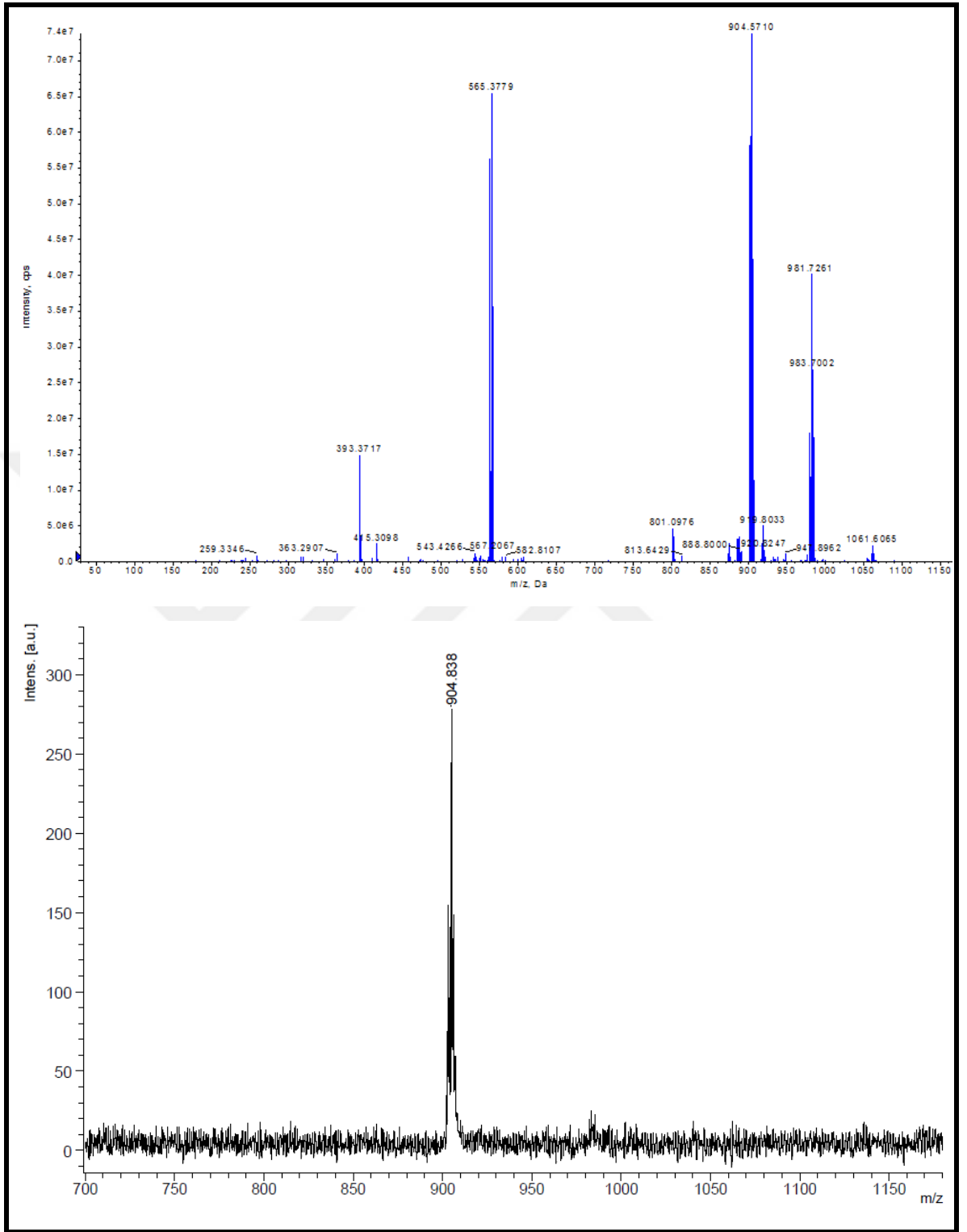
Şekil 5-7: Ir-phen-ome kompleksine ait ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu



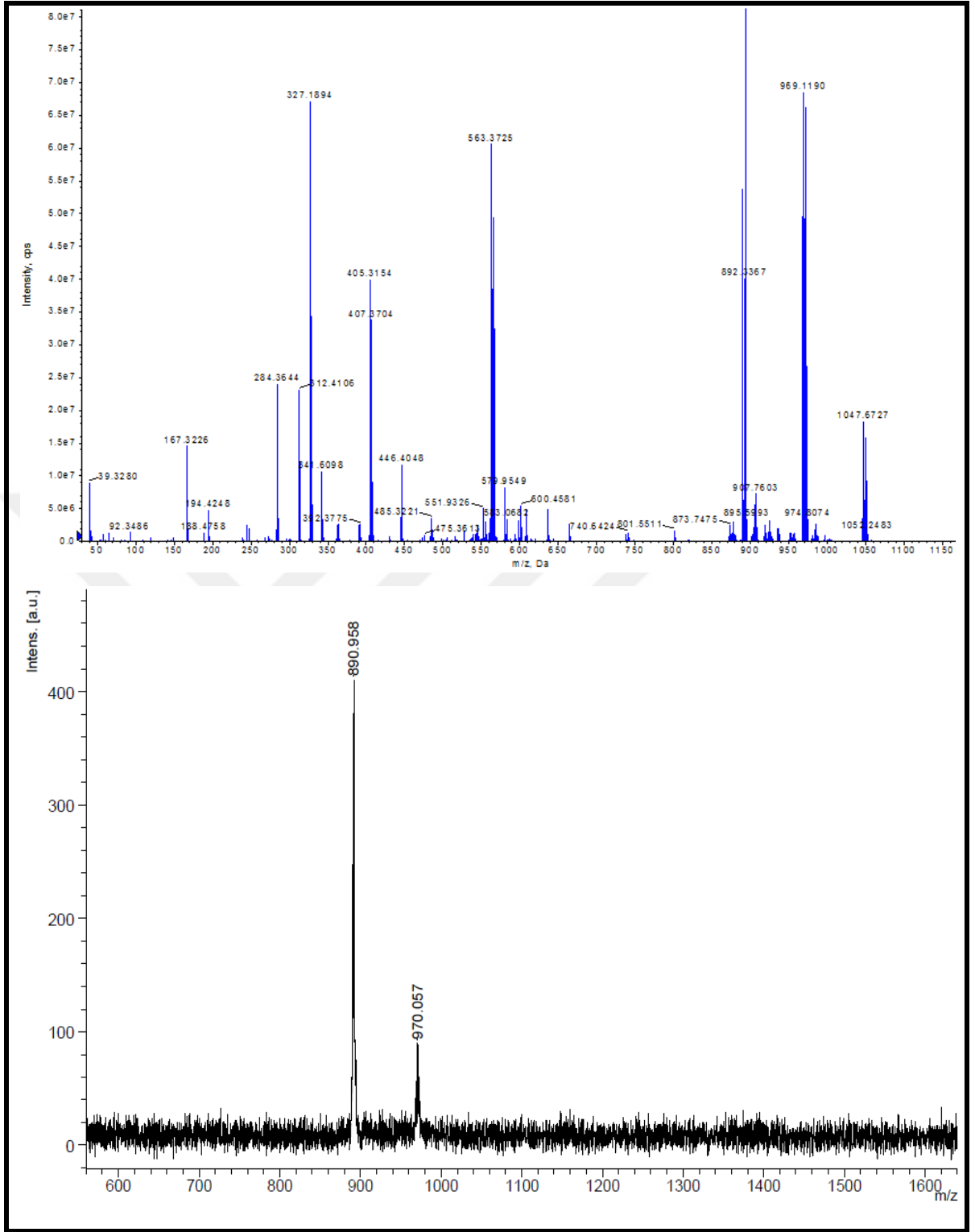
Şekil 5-8: Ir-phen-bph kompleksine ait ¹H-NMR (CDCl₃) spektrumu



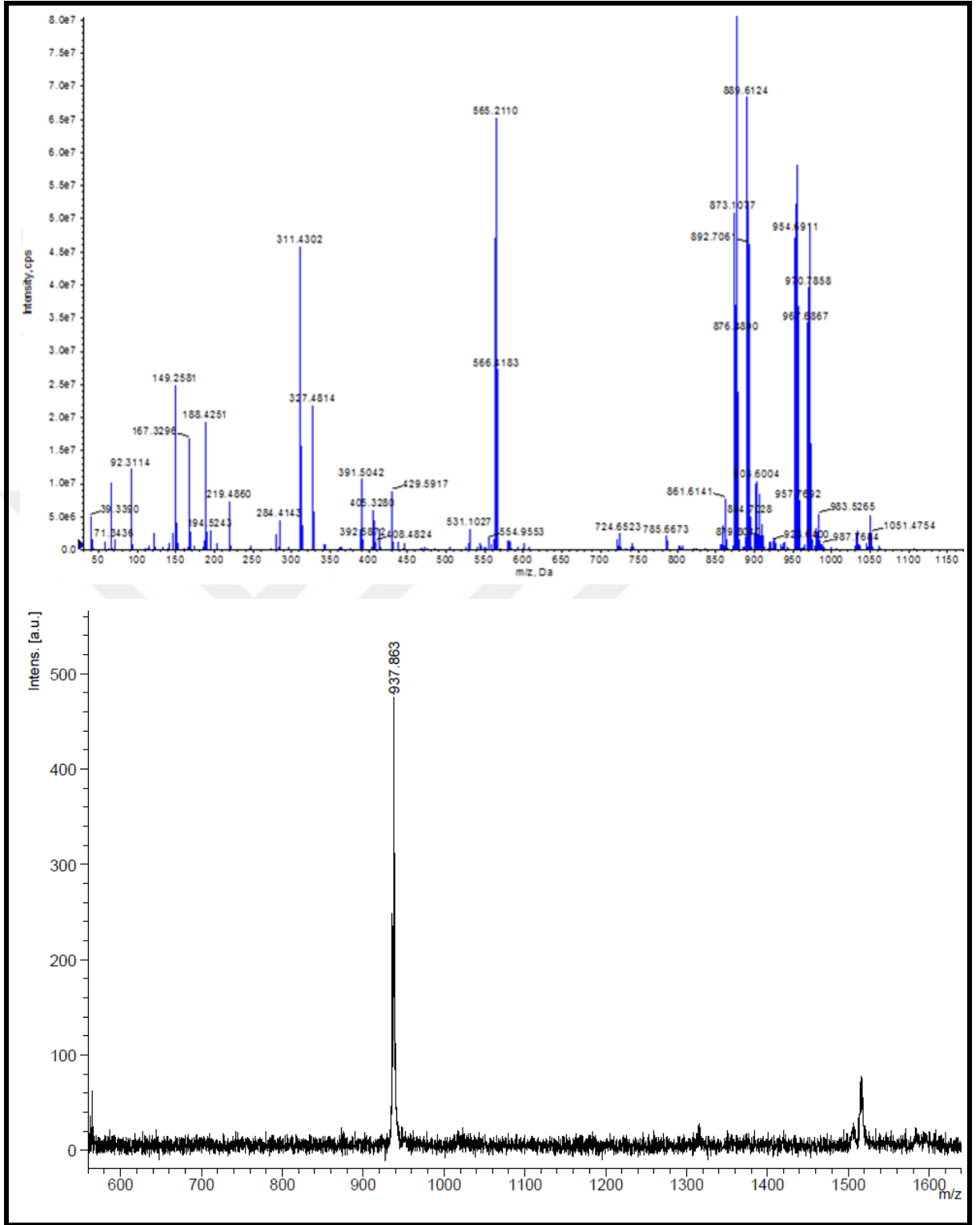
Şekil 5-9: Ir-phen-me kompleksine ait kütle spektrumu



Şekil 5-10: Ir-phen-iso kompleksine ait kütle spektrumu



Şekil 5-11: Ir-phen-ome kompleksine ait kütle spektrumu



Şekil 5-12: Ir-phen-bph kompleksine ait kütle spektrumu

6. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Murat ŞAHİN

Doğum Yeri ve Tarihi : Kadıköy/ 23.07.1987

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi

Kimya Bölümü

Elektronik posta : msahin087@gmail.com

İletişim Adresi : Fevzi Çakmak Mah. Eynesil Sk. No:15 Pendik/İSTANBUL

Kongreler

+International Workshop On Flexible Bio-And Organic Printed Electronics
May, 2014 Konya / TURKEY

Projeler

Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri '1,10-Fenantrolin Türevleri ve Organometalik Bileşiklerinin Sentezi ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi 2014 FBE 057 numaralı proje, Araştırmacı

Tübitak Araştırma Projesi 'Mavi Emisyon Yapan Heteroleptik İridyum Komplekslerinin Sentezi ve Beyaz Organik Işık Yayan Diyet Uygulamaları' 112T357 numaralı proje.