



**2,2'-(ETİLENDİOKSİ)BİS(ETİLAMİN) ESASLI  
YENİ PROTİK İYONİK SIVILARIN SENTEZİ  
KARAKTERİZASYONU VE ISIL ÖZELLİKLERİ**

**ERDEM KORKMAZER**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANA BİLİM DALI  
Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ**

**Şubat - 2017**

**Her hakkı saklıdır**

**T.C.  
GAZIOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANA BİLİM DALI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

2,2'-(ETİLENE DİOKSİ)BİS(ETİLAMİN) ESASLI YENİ  
PROTİK İYONİK SIVILARIN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE ISIL ÖZELLİKLERİ

ERDEM KORKMAZER

TOKAT  
Şubat - 2017

Her hakkı saklıdır

**Erdem KORKMAZER** tarafından hazırlanan “2,2’-(Etilenedioksi)bis(etilamin) Esash Yeni Protik İyonik Sıvıların Sentezi, Karakterizasyonu ve Isıl Özellikleri” adlı tez çalışmasının savunma sınavı **3 ŞUBAT 2017** tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği ile Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **KİMYA ANA BİLİM DALI** 'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ  
Gaziosmanpaşa Üniversitesi  
Üye  
Doç. Dr. Duran KARAKAŞ  
Cumhuriyet Üniversitesi  
Üye  
Yrd. Doç. Dr. Ayşin ZÜLFİKAROĞLU  
Amasya Üniversitesi



Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun **23.02.2017** tarih ve .....**08**.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

ONAY

Prof. Dr. Ebubekir ALFUNTAŞ  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



## **TEZ BEYANI**

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

**Erdem KORKMAZER**

**3 Şubat 2017**

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

#### 2,2'-(ETİLENDİOKSİ)BİS(ETİLAMİN) ESASLI YENİ PROTİK İYONİK SIVILARIN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE ISIL ÖZELLİKLERİ

ERDEM KORKMAZER

GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

TEZ DANIŞMANI:PROF. DR. AHMET KARADAĞ

İyonik sıvılar; kimya, elektrokimya, mühendislik ve yüzey kimyası gibi değişik alanlardaki potansiyel kullanımı ile yeni nesil bir kimyayı temsil etmektedir. Çok farklı anyon ve katyon varlığı, iyonik sıvılara birçok eşsiz özellik kazandırması yanında bunların oldukça değişik alanlarda uygulamalarına imkân tanımaktadır.

Bu tezde, katyon olarak 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin)'den (**Edbea**) elde edilen 2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum , [EdbeaH]<sup>+</sup> ve anyon olarak da formik, asetik, borik, gentisik ve dekanıik asitten oluşan sırası ile [Format]<sup>-</sup>, [Asetat]<sup>-</sup>, [2HBorat]<sup>-</sup>, [Dekanoat]<sup>-</sup> ve [2OHBenzoat]<sup>-</sup> anyonları kullanılarak beş yeni protik iyonik sıvı (PIS) elde edildi. Brønsted–Lowry asit-bazreaksiyonu ile elde edilen bu PIS'ların yapısal özellikleri element analiz, FT-IR ve NMR (<sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C) teknikleri kullanılarak belirlendi. Ayrıca, yeni PIS'ların ısıl kararlılıkları ve özellikleri bazı termal analiz teknikler (TG/DTG-DTA) kullanılarak tespit edildi.

2017, 70 sayfa

**ANAHTAR KELİMELER:**İyonik sıvılar, Protik iyonik sıvılar, 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine), Formik asit, Borik asit, Gentisik asit, Asetik asit, Dekanoik asit

## ABSTRACT

### MASTER THESIS

#### SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL PROPERTIES OF NEW PROTIC IONIC LIQUIDS BASED (2,2'- (ETHYLENEDIOXY)BIS(ETHYLAMINE) ERDEM KORKMAZER

GAZIOSMANPASA UNIVERSITY  
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

SUPERVISOR: ASSOC. PROF. DR. AHMET KARADAĞ

Ionic liquids; represent new generation chemistry with the potential usage in different fields such as ionic liquids chemistry, electrochemistry engineering and surface chemistry. The presence of very different anions and cation, beside the bringing lots of unique property to ionic liquids, enable their usage in quite different areas.

In this thesis, five new protic ionic liquids (PILs) were synthesized 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine)ethanaminium  $[EdbeaH]^+$  which generated from 2,2'-(ethylenedioxy) bis(ethylamine) and formic, acetic, boric, gentisic and decanoic acid were used as anion sources to form  $[Formate]^-$ ,  $[Acetat]^-$ ,  $[2HBorate]^-$ ,  $[Decanoate]^-$  ve  $[2OHBenzoat]^-$  anions. Structural properties of these ionic liquids obtained by the Brønsted-Lowry acid-base reaction weredetermined using elemental analysis, FT-IR and NMR ( $^1H$  ve  $^{13}C$ ). Also, the thermal stabilities and properties of the new PILs were detected using some thermal analysis techniques (TG/DTG-DTA).

**2017, 70 pages**

**KEYWORDS:** Ionic liquids, Protic ionic liquids, N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine, 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine), Formic acid, Boric acid, Gentisic acid, Acetic acid, Decanoic acid.

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarın da gerçekleştirilmiştir.

Yüksek Lisans Tezi danışmanlığımı üstlenen, çalışmalarımın yürütülmesinde, tezimin yazılmasında ve düzenlenmesinde değerli zamanlarını ayıran ve çalışmalarım boyunca ilgi ve desteğini gördüğüm, ilminden devamlı faydalandığım, benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen büyük bir özveriyle çalışmalarına yardımcı olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ 'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarında emeği geçen ve karşılaştığım tüm sorunlarda daima yardımcım olan Arş. Gör. Hüseyin AKBAŞ 'a ve yardımlarından değerli arkadaşım Ali DESTEGÜL'e teşekkür ediyorum.

Ders dönemlerinde ve diğer zamanlarda bilgilerinden faydalandığım Kimya Bölümü'n deki bütün hocalarıma, araştırma görevlilerine ve öğretim görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Maddi ve manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim ve nerede olurlarsa olsunlar bana sadece bir adım uzaklıkta olan aileme teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

**Erdem KORKMAZER**

**3 Şubat 2017**

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>ÖNSÖZ</b> .....	<b>iii</b>
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	<b>iv</b>
<b>SİMGE VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER</b> .....	<b>3</b>
2.1. İyonik sıvılar ve tarihsel gelişimi.....	3
2.2. İyonik Sıvıların Özellikleri .....	4
2.3. İyonik sıvıların genel sentez yöntemleri .....	5
2.3.1. Alkilasyon .....	7
2.3.2. Anyon Değişimi .....	8
2.3.3. Mikrodalga ve ultrason destekli sentez .....	10
2.3.4. Halojensiz sentez .....	10
2.3.5. Protanasyon ile sentez.....	11
2.3.6. Haloaluminat iyonik sıvıların sentezi .....	11
2.3.7. Task-Spesifik iyonik sıvıların sentezi .....	12
2.3.8. Kiral sentez .....	13
2.4. Reaksiyon Çözücüleri Olarak İyonik Sıvı Kullanımı .....	15
2.5. Protik ve Aprotik İyonik Sıvılar .....	18
2.6. Organik ve İnorganik İyonik Sıvılar .....	18
2.7. Kiral İyonik Sıvılar .....	19
2.8. İyonik Sıvıların Endüstrideki Uygulamaları.....	19
2.8.1. Ergimiş Tuz Güneş Güç Kuleleri.....	20
2.8.2. Demir Dışı Metallerin Elde Edilmesi .....	20
2.8.3. Ergimis Tuz Elektrolitik Yakıt Pilleri.....	21
2.8.4. Metallerin Geri Kazanımı ve Atık Arıtma .....	21
2.8.5. Ergimiş Tuz Oksidasyonu-Kömürün Gazlaştırılması.....	21
2.9. [2,2'-(Etilendioksi)bis(etilamin)] (Edbea).....	23
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	<b>24</b>
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller .....	24
3.2. Yöntem.....	24
3.3. Analizlerde kullanılan cihazlar .....	28



**Sayfa**

<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>29</b>
4.1. Elementel analiz.....	29
4.2. Kızılötesi (FT/IR) Spektroskopisi İncelemeleri.....	36
4.3. NMR Spektroskopisi İncelemeleri.....	42
4.4. Termik Analiz Çalışmaları.....	56
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>63</b>
<b>6. KAYNAKLAR .....</b>	<b>66</b>
<b>7. ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>70</b>



## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b>Simgeler</b>	<b>Açıklama</b>
A	Absorbans
Å	Angstrom
$\lambda$	Dalga boyu
°	Derece
$\nu$	Frekans
nm	Nanometre
% T	Yüzde geçirgenlik

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
[Acetat] <sup>-</sup>	Asetat
[NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	Bis(trifluoromethane)sülfonimide
[bmim]	1-n-bütül-3-metilimidazolyum
[Decanoate] <sup>-</sup>	Dekanoat
DTA	Diferansiyel termik analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
[2OHBenzoat] <sup>-</sup>	2,5-dihidroksibenzoat
[2HBorate] <sup>-</sup>	Dihidrojenborat
Edbea	2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin)
[EdbeaH] <sup>+</sup>	2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine)ethanaminium
[C <sub>2</sub> mim][BF <sub>4</sub> ]	Etilmetilimidazolyum tetrafloroborat
[emim]	1-etil-3-metilimidazolyum
e.n.	Erime noktası (°C)
[Formate] <sup>-</sup>	Format
İS	İyonik sıvı
IR	Kızılötesi spektroskopisi
[hmim]	-n-hekzil-3-metilimidazolyum
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
OSİS	Oda sıcaklığı iyonik sıvılar
KBr	Potasyum Bromür
PIS	Protik iyonik Sıvı
TA	Termik analiz
TG	Termogravimetri

## ŞEKİLLER LİSTESİ

<u>Sekil</u>		<u>Sayfa</u>
2.1.	İyonik sıvıların genel sentez yöntemleri .....	5
2.2.	1,3-Disübstitüyeimidazolyum tuzlarından oluşan OSİS'ler .....	6
2.3.	İyonik sıvı sentezinde yaygın kullanılan anyon ve katyonlar .....	7
2.4.	[C <sub>2</sub> mim]Cl'nin sentez.....	8
2.5.	Alkilasyon ve anyon metatezi .....	9
2.6.	Halejenürsüz sentez.....	10
2.7.	Dimetil karbonatla alkilasyon .....	11
2.8.	Bir aminoasit iyonik sıvının sentezi .....	13
2.9.	Bir kiralimidazalolinyum ile bir iyonik sıvının sentezi.....	14
2.10.	Dienlerin hidrodimerizasyonları .....	15
2.11.	1.1.2.6-tetrametil-3-izopropilindan ve naftalen'in (EMIM)-AlCl <sub>3</sub> içerisindeki açılma reaksiyonu .....	16
2.12.	İyonik sıvı içerisinde aril halojenürlerin Heck reaksiyonu .....	16
2.13.	İS'lere yönelik uygulamalar .....	22
2.14.	2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin)(Edbea) ligandının açık yapısı .....	23
3.2.1.	İyonik sıvı sentez düzeneği .....	24
3.2.2.	Elde edilen Protik iyonik sıvılar (PIS1, PIS2, PIS3, PIS4 ve PIS5) .....	25
3.2.3.	PIS'ların muhtemel oluşum reaksiyonları.....	26
3.2.4.	2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum format (PIS1).....	26
3.2.5.	2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum) asetat (PIS2).....	27
3.2.6.	2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum) dihidrojenborat (PIS3) .....	27
3.2.7.	2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum) dekanat (PIS4) .....	27
3.2.8.	2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum) 2,5-dihidroksibenzoat (PIS5) .....	28
4.1.1.	2,2'-(etan-1,2-diilbis(oksi)bis(etan-1-aminyum)format (PIS1)' in öngörülen yapısı .....	31
4.1.2.	2,2'-(etan-1,2-diilbis(oksi)bis(etan-1-amonyum) asetat (PIS2)'nin öngörülen yapısı .....	31
4.1.3.	2,2'-(etan-1,2-diilbis(oksi)bis(etan-1-amonyum) dihidrojen borat (PIS3)' in öngörülen yapısı .....	32
4.1.4.	2-(2-(2-aminoethan)etoksi)etan-1-amonyum format (PIS1)'in olası kararlı yapısı.....	33

	<b><u>Sayfa</u></b>
4.1.5. 2-(2-(2-aminoethan)etoksi)etan-1-amonyum asetat (PIS2)'nin olası kararlı yapısı.....	33
4.1.6. 2-(2-(2-aminoethan)etoksi)etan-1-amonyum borat (PIS3)'ün olası kararlı yapısı.....	34
4.1.7. Katyon-anyon oranı 1:2 alınan PIS4'ün üç boyutlu olası kararlı yapısı	35
4.1.8. Katyon-anyon oranı 1:2 alınan PIS5'ün üç boyutlu olası kararlı yapısı	35
4.2.1. <b>Edbea</b> 'nin IR spektrumu.....	36
4.2.2. PIS1'e ait IR spektrumu .....	38
4.2.3. PIS2'e ait IR spektrumu .....	39
4.2.4. PIS3'e ait IR spektrumu .....	39
4.2.5. PIS4'e ait IR spektrumu .....	40
4.2.6. PIS5'e ait IR spektrumu .....	41
4.3.1. <b>Edbea</b> 'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	44
4.3.2. <b>Edbea</b> 'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	45
4.3.3. PIS1'in <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	46
4.3.4. PIS1'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	47
4.3.5. PIS2'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	48
4.3.6. PIS2'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrum .....	49
4.3.7. PIS3'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	50
4.3.8. PIS3'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	51
4.3.9. PIS4'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	52
4.3.10. PIS4'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	53
4.3.11. PIS5'in <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	54
4.3.12. PIS5'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	55
4.4.1. <b>Edbea</b> 'nin termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA).....	57
4.4.2. PIS1'in termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA).....	58
4.4.3. PIS2'nin termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA).....	58
4.4.4. PIS3'ün termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA).....	59
4.4.5. PIS4'ün termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA).....	60
4.4.6. PIS5'in termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA).....	61

## ÇİZELGELER LİSTESİ

<u>Çizelge</u>		<u>Sayfa</u>
4.1.	Elde edilen PIS'ların element analizi verileri .....	29
4.2.	Yeni PIS'ların öngörülen yapılarına ait element analizi verileri .....	30
4.3.	<b>Edbea</b> ,PIS1, PIS2, PIS3, PIS4 vePIS5'in IR spektrum verileri .....	41
4.4.	<b>Edbea</b> , PIS1, PIS2,PIS3, PIS4 ve PIS5'in termoanalitiksonuçları .....	62



## 1. GİRİŞ

Madde bilimi olan kimya, madde ile ilgilenen bütün bilim dallarına kaynaklık yapmaktadır. Organik olmayan maddeler ile ilgilenen anorganik kimyanın gelişen teknoloji ile birlikte önemi her geçen gün artmaktadır.

Kimyanın temel ve önemli bölümlerinden biri de anorganik kimyadır. Anorganik kimya terimi genel kimya ile eş anlamlı olarak kabul edilmekteydi. 1962 yılında Amerika Kimya Birliği (*American Chemical Society*) tarafından anorganik kimya dergisinin çıkarılmasıyla anorganik kimya alanı resmi bir kimya dalı olarak kabul edilmiştir. Anorganik kimya; organometalik bileşiklerin de anorganik kimya disiplini içerisinde yeri göz önünde bulundurulursa, karbon atomu da dâhil diğer elementler ve bunlardan elde edilen bileşiklerinin yapılarını, kimyasal ve fiziksel özelliklerini, tepkime verme eğilimlerini inceleyen genel ve oldukça kapsamlı bir bilim dalıdır.

1990'ların sonlarından bu yana iyonik sıvılar (İS) birçok sebepten dolayı dünya çapındaki kimyacıların, özellikle de anorganik kimyacıların dikkatini çekmektedir. İS'lar kimyasal bileşiklerin yeni bir yüzü olarak ortaya çıkmış gözükmektedir.

Kimyasal tepkimeler genellikle çözücü içerisinde gerçekleşir. Kullanılan organik çözücülerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması ve çevreye zararlı etkileri bilim insanlarının yeşil kimyaya yönelmesine neden olmuştur. Bundan dolayı geleneksel moleküler çözücülere alternatif olarak yeni bir çözücü sistemi olan İS endüstriyel ve akademik alanda büyük bir ilgi odağı olmuştur. (Steeper ve ark., 1996).

İS'lar oda sıcaklığında önemli buhar basınçları ortaya koymazlar. Çünkü bu sıcaklıklar da buharlaşmazlar, atmosferi kirletmezler. Bu yüzden, İS artık uçucu organik çözücülere alternatif potansiyel çözücüler olarak kabul görmektedirler. Sonuç olarak, ayırıcı bir nitelik haline gelen ihmal edilir buhar basıncı özelliğine sahip İS, gelişen Yeşil Kimya (*Green Chemistry*) için seçici kimyasallar sınıfına dâhil edilir hale gelmiştir. Yeşil kimya; kimyasal ürün ve işlemlerin, insan sağlığına ve çevreye zararlı maddelerin kullanımını ve üretimini azaltmak veya elimine etmek üzere tasarlanması, geliştirilmesi ve uygulanmasıdır. (Anastas ve ark., 1998).

Yüksek polaritesi, düşük gaz basıncı, yanıcı olmaması, yüksek iletkenlikleri, birçok organik-anorganik ve metal-organik bileşikleri çözebilmeleri, reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılmaları, geride artık bırakmaması İS'ları diğer klasik çözücülere karşı üstün kılmakta ve çevre açısından tercih edilmelerine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı İS “yeşil çözücüler” olarak da adlandırılırlar.(Welton, 1999;Herzig et al., 2007).

Yeşil kimya, risk ve tehlikeleri kontrol etmek üzere düzenleyici sınırlamalar getirmek yerine girişimcileri madde ve enerjiyi; bir yandan insan sağlığı ve çevreyi korurken diğer yandan verimi ve önemi artırıcı bir yolda tasarlamak ve faydalanmak hususunda cesaretlendirir.(Manley ve ark., 2008).

İS'lerin bilimsel potansiyeli neredeyse sınırsızdır. Literatürde 1500 den fazla İS rapor edilmiştir ve hala da edilmektedir. En azından teoride bir milyondan fazla İS hazırlamak mümkündür. İki ya da daha fazla basit İS'nın karıştırılmasıyla neredeyse sınırsız sayıda İS elde edilebilir.

Son yıllarda İS'lar kuramsal ve deneysel olarak yoğun şekilde çalışılmaktadır. Bu çerçevede, teknolojideki son gelişmeler ile İS'lar olarak adlandırılan maddelerin yapılarının, dinamiğinin ve termodinamik özelliklerin anlaşılması üzerine yapılan deneysel çalışmalarda büyük aşamalar kaydedilmiştir.

Bu çalışmada, Brønsted–Lowry asit-baz tepkimesi temelinde anyon kaynağı olarak formik, asetik, borik, gentisik ve dekanolik asit, katyon kaynağı olarak da 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) (**Edbea**), kullanılarak yeni protik iyonik sıvıların (PIS) sentezi ve bunların çeşitli yöntemlerle yapısal tanımlamaları (element, FT-IR, <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR) ve termik (TG/DTA) özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

## 2.GENEL BİLGİLER

### 2.1. İyonik sıvılar ve tarihsel gelişimi

İS'lerin sentezi ve çeşitli kullanımlarına yönelik çalışmalarının uzun bir geçmişe sahip olduğu söylenebilir.Çözücü olarak kullanılabilen İS ise oda sıcaklığı civarında sıvı halde olan tuzlarıdır. İlk İS olarak bilinen etanolamonyum nitrat tuzu (EN= 52–55 °C) 1888 yılında S. Gabriel ve J. Weiner tarafından rapor edilmiştir.(De Souza ve ark., 2003). Diğer bir İS olarak rapor edilen madde ise 1914 yılında Paul Walden tarafından sentezlenen ve erime noktası 12°C olarak belirlenen etilamonyum nitrat tuzudur. (Singh, B.,ve Sekhon, S.S., 2005).

1948 yılında kloroalüminat anyonunu içeren ilk iyonik sıvının patenti alınmıştır. 1963 yılında klorokuprat anyonunu ve tetraalkilamonyum katyonunu içeren iyonik sıvı sentezlenmiştir. 1967 yılında tetra-n-hekzilamonyum benzoat çözücü olarak kullanılmıştır. 1970' lerde tetraalkilamonyum katyonu ve kloroalüminat anyonunu içeren iyonik sıvılar çokça kullanılmıştır. 1990'larda yeni bir iyonik sıvı olan 1-etil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat tanımlanmıştır.

1992 yılında, Wilke ve Zawaratko İS'leri daha geniş bir uygulama alanında kullanmak üzere İS'leri heksaflorofosfat [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] ve tetrafloroborat [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] anyonları ile 1-alkil 3-metilimidazolyum katyonunun reaksiyonuyla sentezlerini gerçekleştirmişlerdir. (Wilkes ve Zaworotko, 1990; Fuller ve ark., 1994).

Son yıllarda 1-etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfolil) imid, 1-etil- 3-metilimidazolyum disiyanoimid, 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ve daha birçok yeni iyonik sıvı türleri hazırlanmıştır.

İS “tasarımcı çözücüler” olarak da tanımlanmaktadır. Bu da bazı süreçlerin gerekliliğine göre özelliklerinin ayarlanabilmesi anlamına gelmektedir. Erime noktası, viskozite, yoğunluk ve hidrofobiklik gibi özellikler iyonlardaki basit değişikliklerle ayarlanabilirler.



## 2.2. İyonik Sıvıların Özellikleri

İS'lar yeni (çığır açan) çözücülerdir. Endüstriyel kimyasal proseslerde kullanılan uçucu organik çözücülere ve su gibi alternatif çözücülere karşı birçok avantajı vardır.

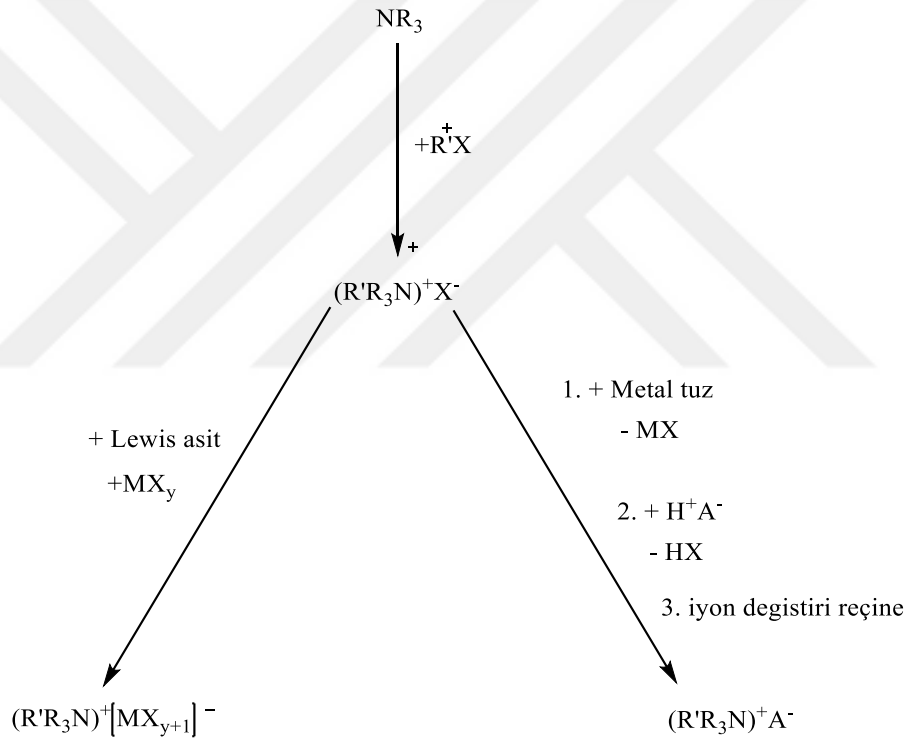
İS'lar oda koşullarında ve daha düşük sıcaklıklarda sıvı halde bulunan ve katyon kısmı organik yapıya sahip olan tuzlardır. 200 °C'yi aşan termal kararlılıklarıyla yüksek sıcaklıklarda çalışma olanağı yaratmaları, geniş bir sıcaklık aralığında sıvı olmaları, yüksek polariteye sahip iyi bir çözücü özelliğinde olmaları, düşük donma noktasına ve buhar basıncına sahip olmaları, etkili bir buhar basınçları olmadığından uçucu olmaması ve yüksek basınçlı vakum sistemlerinde çalışmaya uygun olmaları iyonik sıvıların sahip olduğu özelliklerdir.(Mikami, K., 2005).

İyonik sıvıların suyla veya organik solventlerle karıştırılmaması bunların iki fazlı sistemler de kullanılabilirliğini sağlamaktadır. Öte yandan hazırlanması kolay çözücülerdir ve çok az miktarı bile çoğu zaman yeterlidir. Yapılan araştırmalar birçok organik reaksiyonun (polimerizasyon, alkilasyon vb.) oda sıcaklığındaki iyonik sıvılarla gerçekleştiğini göstermiştir.((Ignat'ev ve ark., 2005). İyonik sıvıların çözücü olarak kullanılmalarına ilişkin avantajlarını şöyle özetleyebiliriz.

- Daha yüksek verim elde edilmesi
- Daha az atık oluşturması
- Daha düşük sıcaklıklarda çalışılması
- Tekrarlanabilirliğinin iyi olması
- Daha az maliyet gerektirmesi

### 2.3. İyonik sıvıların genel sentez yöntemleri

İyonik sıvılar, alkil halojenürlerin tersiyer amin türevleriyle geri soğutucu altında ısıtılmasıyla elde edilen tetra alkil amonyum halojenür tuzlarıdır. İyonik sıvının fiziksel özelliklerini değiştirmek amacıyla; yani asidik, bazik ya da nötral özellik kazandırmak amacıyla, elde edilen tuzun anyonu; bir metal tuzu, bir Bronsted asidi, bir iyon değiştirici reçine veya bir Lewis asidi ile muamele edilerek istenen özellikteki tuz oluşturulur. İyonik sıvıların hazırlanışında izlenen prosedürler Şekil 2.1’de şema halinde verilmiştir.



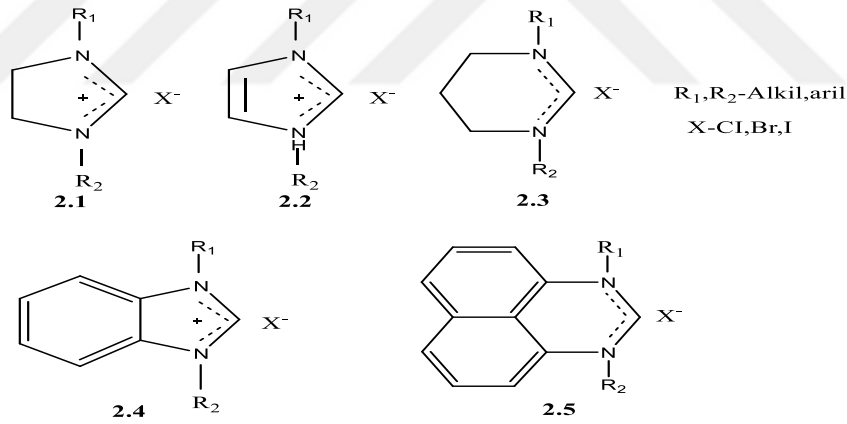
Şekil 2.1. İyonik sıvıların genel sentez yöntemleri

Literatürde rastlanan “oda sıcaklığı iyonik sıvıları (OSİS)” 100 °C’nin altında erime sıcaklığına sahip olup erime noktası -96 °C’ye kadar düşebilen türevlerden oluşmaktadır. Bu tür İS’lar geleneksel olarak sıvı fazda gerçekleştirilen organik reaksiyonlarda çözücü olarak kullanılabilirler. Geniş erime aralığına sahip olan bazı İS türevleri ise, 400 °C’ye yaklaşan sıcaklık değerlerine sahiptirler.(Ogihara,W.,ve ark. 2004).

Çözücüler sadece reaktiflerin bir araya gelerek tepkimeye girmelerini sağlamaz, aynı zamanda organik tepkimeyi yönlendirir ve dolayısıyla sentezin başarısını da belirler.(Reichardt, 1990).

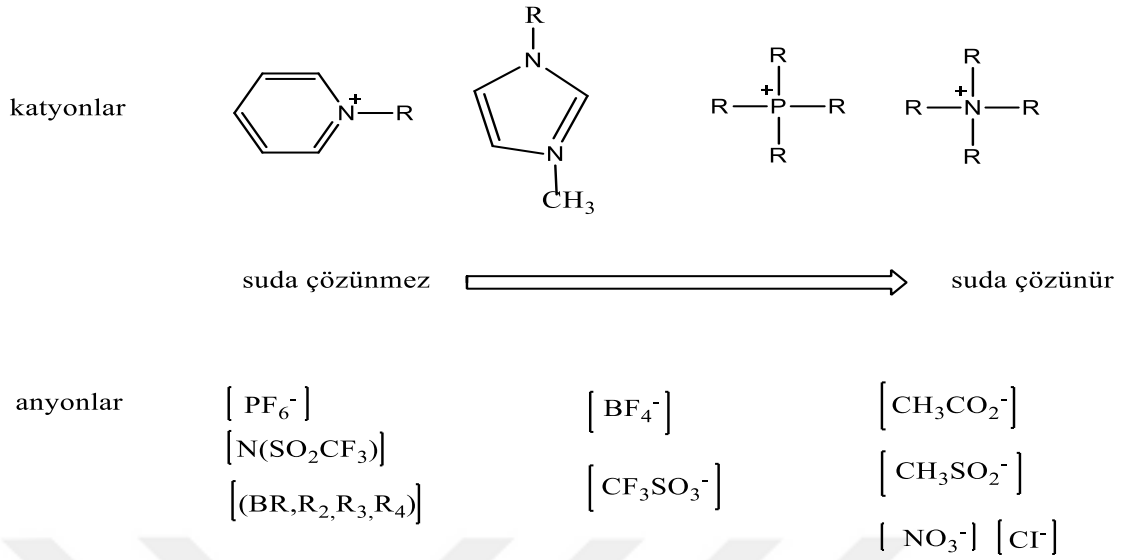
OSİS'ler ile çözücü veya katalizör olarak nadiren çalışılmıştır. Fakat günümüzde oda sıcaklığında veya yakınlarında eriyebilen tuz şeklinde pek çok İS bilinmektedir. Genel olarak İS'lar ya organik tuzlar veya en azından bir organik kısım içeren karışımdan oluşmaktadır.

İS'lar ilk kez 1914 yılında 12°C'de eriyen [EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>]'in sentezi ile keşfedilmiştir. (Singh, B.,ve Sekhon, S.S., 2005). Uzun süredir bilinen 1,3-disübstitüye imidazolyum (2.1), imidazolyum (2.2), pirimidinyum (2.3), benzimidazolyum (2.4) ve perimidinyum (2.5) tuzları yaygın olarak elektronca zengin olefinlerin ve homojen katalizörlerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.2. 1,3-Disübstitüyeimidazolyum tuzlarından oluşan OSİS 'ler

Tipik İS katyonları azot (alkilamonyum, N-N'-dialkilimidazolyum, N-alkilpiridinyum ve pirolidinyum gibi) veya fosfor ( alkilfosfonyum gibi) içerir. Yaygın olarak kullanılan anyonlar ise halojenürler, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Tf<sub>2</sub>N<sup>-</sup> [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, Ots<sup>-</sup> [Ts=H<sub>3</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>SO<sub>2</sub> (tosyl)], [RSO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>, [R<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> dir.(MacFarlane et al., 2000; Zhao and Malhotra, 2002).



Şekil 2.3. İyonik sıvı sentezinde yaygın kullanılan anyon ve katyonlar

İyonik sıvıların sayısı arttıkça çeşitli sentezlenme yöntemleri de artmaktadır. İyonik sıvıların hazırlama da kullanılan yaygın yöntemlerden bazıları aşağıda açıklanmaktadır.

### 2.3.1. Alkilasyon

Çoğu amonyum, imidazolyum, pridinyum ve fosfonyum iyonik sıvılarının alkil katyonları uygun bir başlangıç maddesinin alkinasyonu, bir nükleofil, halojeno-alkan veya bir dialkil sülfat gibi kullanılan bir alkilleyici ajan ile hazırlanır.

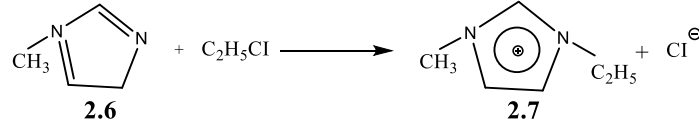
Örneğin,  $[C_2mim]Cl$  (2.6) 1-metil-imidazol (2.7) ve sıkıştırılmış gazlı klor etan'ın reaksiyonu sonucu hazırlanır.(Şekil 2.4). Reaksiyon çözücü eklenmeden otoklavda yapılabilir.  $[C_2mim]Cl$  erime noktası  $87^\circ C$ 'dir ve bu yüzden oda sıcaklığında katıdır. Erime noktası  $100^\circ C$ 'nin altında olduğundan, bir iyonik sıvı olarak tanımlanır. Ayrıca diğer iyonik sıvıların sentezi için bir öncüdür.

Benzer şekilde,  $[C_4mim]Cl$  yaygın olarak diğer iyonik sıvıların hazırlanmasında kullanılır. 1-metilimidazol ve 1-kloro bütan'ın reaksiyonu ile elde edilir. Tuz, erime noktası  $69^\circ C$ 'dir, etil etanoat gibi bir çözücü kullanılarak yeniden kristallendirilir.

Örneğin, oda sıcaklığında iyonik sıvı triheksil(tetradecil)fosfonyum klorür,  $[P_{6,6,6,14}]Cl$ , triheksilfosfin,  $P(C_6H_{13})_3$ , ve 1-klorotetradekan'ın,  $C_{14}H_{29}Cl$ , reaksiyonu ile hazırlanır. (Freemantle, 2009).

### 2.3.2. Anyon Değişimi

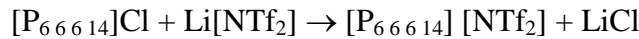
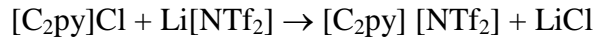
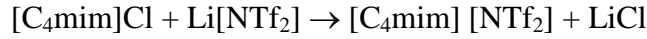
Çoğu iyonik sıvılar, örneğin yaygın olarak çalışılan dialkil imidazolyum katyonları ile tetrafloroborat ve heksaflorofosfat iyonik sıvıları iki adımda sentezlenir. İlk olarak gerekli katyonla halojenür tuzu alkilasyon ile hazırlanır (2.7). Halojenür anyonu gerekli anyonla sonra yer değiştirir, tipik olarak anyon metatezi ile.



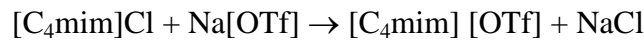
Şekil 2.4. [C<sub>2</sub>mim]Cl' nin sentezi

Anyon metatezi ile iyonik sıvı hazırlamada anyonlar, bir organik tuz, 1A grubu metal tuzu veya bir gümüş tuzu gibi inorganik anyon kaynağı ile yer değiştirilir.

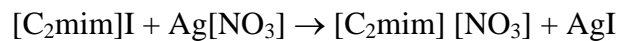
[NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> anyonu ile iyonik sıvılar, örneğin, bir organik halojenür tuzu ve lityum bis((triflorometil)sülfonil)amit arasında metatetik reaksiyon ile hazırlanır. Örneğin, dialkilimidazolyum iyonik sıvısı [C<sub>4</sub>mim][NTf<sub>2</sub>], alkilpridinyum iyonik sıvısı [C<sub>2</sub>py][NTf<sub>2</sub>] ve tetraalkilfosfonyum iyonik sıvısı [P<sub>66614</sub>][NTf<sub>2</sub>] aşağıdaki gibi hazırlanır;



Benzer şekilde, triflat anyonlu iyonik sıvılar sodyum triflat kullanılarak hazırlanabilir, örneğin;

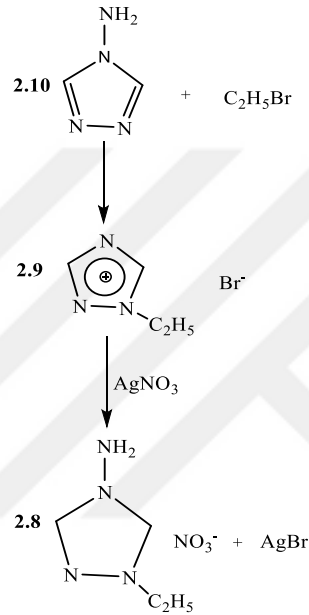


Gümüş nitrat ve diğer gümüş tuzları iyonik sıvıların birçoğunu hazırlamak için kullanılır. Örneğin, [C<sub>2</sub>mim][NO<sub>3</sub>], [C<sub>2</sub>mim]I ve gümüş nitratın reaksiyonu ile hazırlanır;



2005 de, Drake ve çalışma arkadaşları (2.8) deki gibi 1-alkil-4-amino-1,2,4-triazolyum nitrat iyonik sıvısını hazırlamak için gümüş nitratı kullanmışlardır. (Şekil2.5).

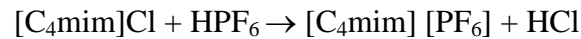
İyonik sıvı ürünlerinin çoğunluğu, özellikle kısa alkil zincirli olanlar, oda sıcaklığında sıvıdır. 1-alkil-4-amino-1,2,4-triazolyum halojenür başlangıç maddesi (2.9) asetonitril gibi bir çözücü kullanılarak aşırı halojeno alkanla 4-amino-1,2,4-triazol' un (2.10) alkilasyonu sonucunda hazırlanmıştır.



Şekil 2.5. Alkilasyon ve anyon metatez

[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> anyonları ile imidazolyum iyonik sıvıları HPF<sub>6</sub> asidi ve Na[PF<sub>6</sub>] veya [NH<sub>4</sub>][PF<sub>6</sub>] gibi nötral tuzların sulu çözeltisi ile bir dialkilimidazolyum halojenürün tepkimesinden hazırlanır.

Örneğin;

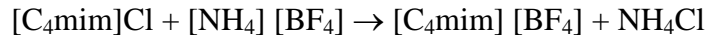


[C<sub>4</sub>mim][PF<sub>6</sub>] suyla karışmadığından, ayrı bir faz oluşturur ve sulu tabakalardan kolayca ayrılır. İyon değişim reçineleri de iyonik sıvıları hazırlamak için kullanılabilir. Örneğin, oda sıcaklığı iyonik sıvısı 1-etil-3-metilimidazolyum vinyl sülfonat, [C<sub>2</sub>mim][CH<sub>2</sub>=CH-SO<sub>3</sub>], [CH<sub>2</sub>=CH-SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> anyonları ile dolu bir iyon değişim reçinesi içinden [C<sub>2</sub>mim]Br un sulu çözeltisi ile yıkanması ile hazırlanır. (Freemantle, 2009).

### 2.3.3. Mikrodalga ve ultrason destekli sentez

2001 de, Varma ve Namboordiri Dialkilimidazolyumhalojenürlerin reaksiyonlarının çoğunu sadece birkaç dakikada modifiye edilmemiş ev mikrodalga fırınında gerçekleştirmişlerdir.

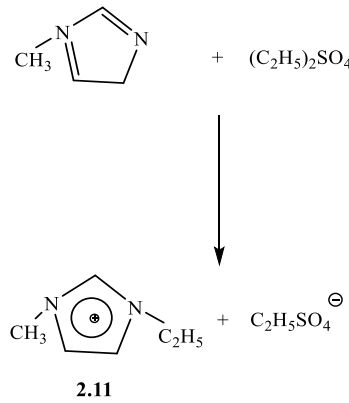
Prosedür çözücü kullanımından ve alkil halojenürün aşırısından kaçınır. Varma sonradan gösterdi ki tetrafloroborat anyonlarıyla dialkilimidazolyum iyonik sıvılarını, örneğin [C<sub>4</sub>mim] [BF<sub>4</sub>], çözücüsüz şartlarda mikrodalga fırında da sentezlenebilir:



### 2.3.4. Halojensiz sentez

Halojenürsüz iyonik sıvıların sentezi 2000 lerden bu yana birçok araştırmacı tarafından araştırılmıştır. Holbrey ve çalışma arkadaşları çoğunluğu 1,3-dialkilimidazolyum alkil sülfat iyonik sıvıları olan, örneğin (2.11), dimetil sülfat veya dietil sülfat, [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] ile alkilimidazollerin alkilasyonundan hazırlamışlardır. (Şekil 2.6). Bu iki alkilleme ajanı yaygın olarak endüstride kullanılmaktadır.

Halojenoalkanlar, özellikle yüksek kaynama noktası olanlar, reaksiyon sonunda üründen ayrılması zordur. Ek olarak, halojenür tuzları metatez reaksiyonları ile üretilir. Sonra reaksiyon karışımından çöktürülür ve süzülerek uzaklaştırılır. Böyle kirlilikler iyonik sıvıların fiziksel özelliklerinde belirgin bir etkiye sahip olabilir. Halojenür tuz safsızlıkları da zehirli olabilir ve iyonik sıvılar geçiş metal katalizörleri için çözücü olarak kullanıldığında katalizörleri etkisiz hale getirirler. (Freemantle, 2009).

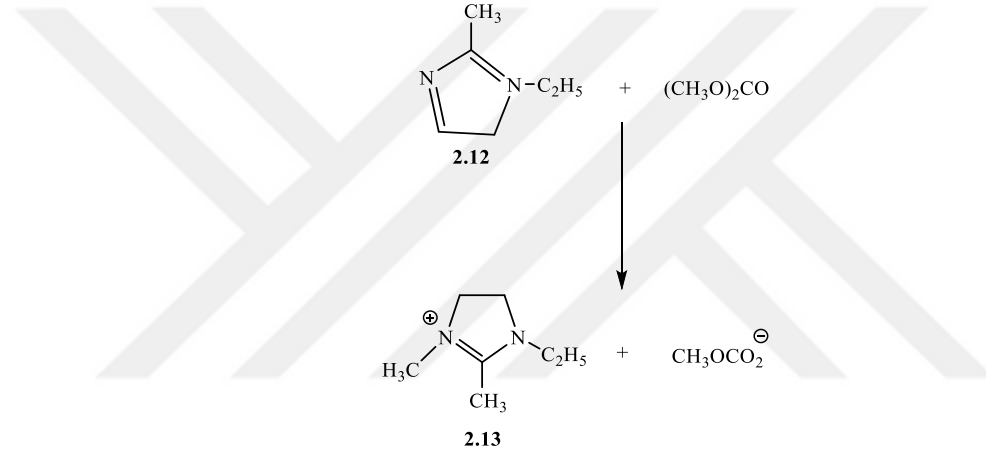


Şekil 2.6. Halojenürsüz sentez

Çoğu alkil sülfat iyonik sıvıları oda sıcaklığında sıvıdır ve 370 °C veya daha yüksek sıcaklığa kadar kararlıdır. İyonik sıvılar metatez ile diğer iyonik sıvıları hazırlamak için kullanılabilir. (Freemantle, 2009).

### 2.3.5. Protanasyon ile sentez

Dimetil karbonat,  $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$ , halojeniz iyonik sıvıları hazırlamak için bir alkilleme ajanı olarak kullanılmıştır. 1-etil-2-metil-imidazolin'in (2.12) metilasyonu, örneğin, 1-etil-2,3-dimetil-imidazolinium kationu ve metil mono karbonat anyonu ile bir iyonik sıvı üretilmiştir.(Şekil 2.7).

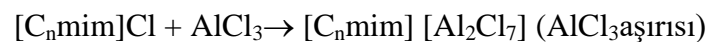
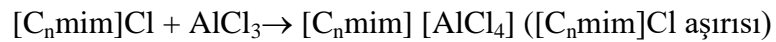


Şekil 2.7. Dimetil karbonatla alkilasyon

PIS'lar bir amin veya fosfin gibi başlangıç maddelerinin protonlanması ile hazırlanır. Örneğin, etil amonyum nitrat etilaminin sulu çözeltisine konsantre nitrik asitin eklenmesi ile hazırlanır. Su destilasyon ile uzaklaştırılır.  $[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3][\text{NO}_3]$ , etil amonyum nitrat diğer protik iyonik sıvılar gibi, deprotonasyon ile bozunması içindir.

### 2.3.6. Haloaluminat iyonik sıvıların sentezi

Haloaluminat iyonik sıvılar gerekli kation ve bir Lewis asidi ile bir organik halojenür tuzunun reaksiyonu ile hazırlanır. Tipik olarak, bir 1-alkil-3-metilimidazolyum klorür,  $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}$ , Lewis asidi alüminyum klorür ( $\text{AlCl}_3$ ) ile karıştırılır;



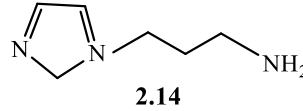


### 2.3.7. Task-Spesifik iyonik sıvıların sentezi

Fonksiyonlu katyonlar veya fonksiyonlu anyonlarla iyonik sıvılar oldukça geniş bir potansiyel uygulama alanına sahiptir. Fonksiyonlu iyonik sıvılar veya task-spesifik iyonik sıvılar kimyasal sentezler için bir reaksiyon aracı ve katalizörler olarak, yağlayıcılar ve çok çeşitli malzemeler gibi, roket fırlatıcılar ve aktif farmasötik malzemeler olarak kullanılır. Bu yüzden bunların sentezi hızla büyüyen bir araştırma alanı olmuştur.

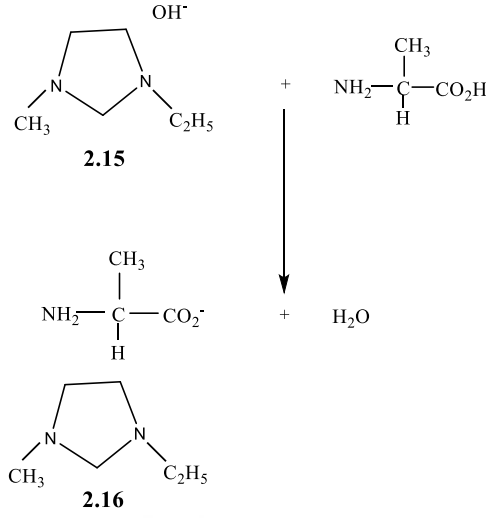
Çeşitli yapay yollar task-spesifik iyonik sıvıların hazırlanması için bildirilmiştir. Genellikle, fonksiyonlu halojeno alkanlar fonksiyonlu imidazolyum, fosfonyum ve piridinyum katyonlarla iyonik sıvılar hazırlamak için kullanılır. Sulu çözeltilerden metal iyonlarının ekstraksiyonu için task-spesifik imidazolyum iyonik sıvıların gelişmesi üzerine odaklanılmıştır.

Başlangıç maddesi olarak 1-(3-aminopropil)imidazol (2.14) kullanılarak üre, tiyo üre ve tiyoeter gibi guplarla fonksiyonlandırılmış katyonlardan yeni iyonik sıvı sentezlemek için kullanılan iki aşamalı bir prosedürdür. İlk adımda başlangıç maddesinin amin grubu fonksiyonel gruba dönüştürüldü. İkinci adımda imidazol halkasındaki 3-konumundaki azot atomu bir alkil halojenür kullanılarak alkillenmiştir.



Çeşitli fonksiyonlara sahip anyonlardan oluşan iyonik sıvılar ticari olarak elde edilen alkali tuzların ve asitlerin anyonunun değişimi ile hazırlanmıştır.

Örneğin, 2005 de Ohno ve çalışma arkadaşları 20 doğal aminoasitten oda sıcaklığında iyonik sıvıların hazırlanmasını tarif etmişlerdir. Takım, ilk olarak bir anyon değişim reçinesi kullanarak [C<sub>2</sub>mim]Br' den bir [C<sub>2</sub>mim]OH (2.15)' un sulu çözeltisini hazırladı. Çözelti sonradan amino asidin, örneğin alenin, az fazlasını içeren sulu çözeltiliye eklendi. (2.16), (Şekil 2.7). Su daha sonra evaporatörle ve süzme ile fazla amino asit uzaklaştırıldı. (Ohno, H., 2005).



Şekil 2.8. Bir aminoasitli iyonik sıvının sentezi

### 2.3.8. Kiral sentez

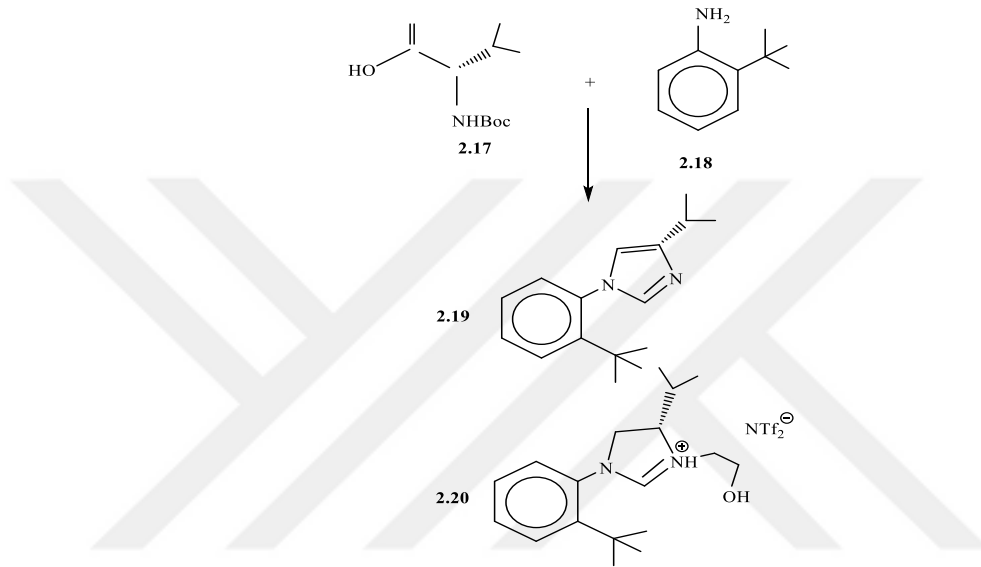
Kiral iyonik sıvılar potansiyel olarak kiral çözücüler ve asimetric sentezde katalizörler olarak önemlidir. Kiral havuzdan türetilirler. Bu havuz oldukça geniş kiral öncüleri içerir, sentetik enantiyomerler içerir, geniş bir skalada endüstriyel olarak hayvanlarda ve bitkilerde doğal olarak oluşan kiral amino asitler, karboksihidratlar, terpenler ve diğer kiral bileşiklerden üretilir.

2005 yılında Ohno'nun grubunun çalışmasının ardından amino asitler çeşitli araştırmalarda iyonik sıvılar için kiral anyonların kaynağı olarak faydalanılmıştır.

Ama kiral iyonik sıvıların sentezlerinin çoğu kiral katyonlarla elde edilen iyonik sıvılar üzerine odaklanmıştır. Bu iyonik sıvılar genellikle anyon değişimi ile takip edilen bir kiral öncül alkilasyonu ile hazırlanır.(Ohno, H., 2005).

Örneğin, Mauduit, Guillemin ve çalışma arkadaşları amino asit L-valin ve  $[\text{NTf}_2]^-$  anyonlarından türetilen kiral katyonlar içeren oda sıcaklığında iyonik sıvısının sentezini rapor etmişlerdir. Grup ticari olarak elde edilen N-Boc-L-valin' i (2.17) başlangıç maddesi olarak kullandı. Boc (tert-butiloksikarbonil) geniş ölçüde peptid sentezinde amin grupları için koruyucu grup olarak kullanılır.

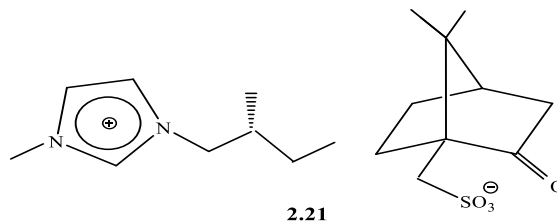
Aşamalar dizisi içinde, grup enantiyomer imidazolin (2.19) den oluşturmak için korunan amino asit ve sübstitüe anilini (2.18) birleştirdi. Anyon değişimi ile takip edilen alkil halojenürlerle bu bileşiklerin alkilasyonu kiral imidazolyum tuzlarının bir türünü, ürün olarak verir ve bazıları oda sıcaklığında katı, fakat bir tanesi,  $[\text{NTf}_2]^-$  tuzu (2.20) sıvıdır.(Şekil 2.8).



Şekil 2.9. Bir kiral imidazolyum ile bir iyonik sıvının sentezi

Hem kiral katyonlar hem de kiral anyonlarla iyonik sıvılar da sentezlenmiştir. 2005 de, Machado ve Dorta “iki kat” kiral iyonik sıvının ilk örneğini içeren çeşitli kiral imidazolyum tuzların sentezini rapor etmiştir.

Kiral imidazolyum katyonları ve (S)-10-kamforsülfat gibi kiral anyonlarla diğerleri ile iyonik sıvıları içerir. İki kimyacı (S)-kamforsülfonat anyonları ile yüklü iyon değiştirici reçine üzerine kiral imidazolyum katyonları ve tosilat anyonlarıyla bir iyonik sıvının sulu çözeltisi geçirilmesi ile iki kat kiral iyonik sıvısını (2.21) hazırlamıştır. (Freemantle, 2009).



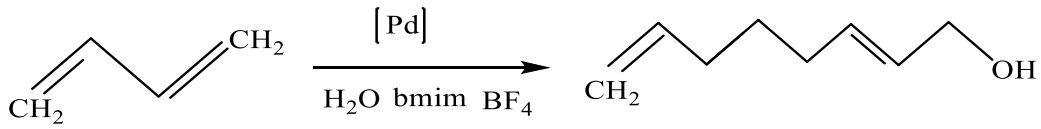
## 2.4. Reaksiyon Çözücülerini Olarak İyonik Sıvı Kullanımı

Son yıllarda literatürde ‘geleceğin doğa dostu çözücülerini’ olarak geçen iyonik sıvılar endüstriyel uygulamalarda maliyet ve çevresel yararlar açısından pek çok avantajlar sağlamaktadır. İyonik sıvıların en yüksek termal bozulma sıcaklıkları, yani termal kararlılıkları, her hangi bir çözücü bozulması olmadan yüksek sıcaklıklarda bu çözücülerde deneylerin yürütülebilirliği anlamına geliyor.

İyonik sıvılar, petrokimyasal ve farmasotik organik ürünlerin endüstriyel üretimlerinde çözücü ortam olarak kullanılan kolay buharlaşan organik çözücüler yerine, alternatif çözücü sistemleri olarak kullanılmaktadır. İyonik sıvıların çözücü olarak kullanıldığı uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

- Katalizli reaksiyonlar
- Sentez reaksiyonlar
- Elektrokimyasal reaksiyonlar
- Ayırma işlemleri

Özellikle tetrafloroborat anyonu içeren iyonik sıvılar ticari önemi olan reaksiyonlarda ‘green solvent’ olarak kullanılmaktadır. Örneğin 1-bütül-3- metilpirrolidinyum tetrafloroborat (bmim BF<sub>4</sub>), dienlerin sulu ortamdaki dimerizasyon reaksiyonlarında çözücü olarak kullanılmakta ve organik çözücülere göre reaksiyon verimini önemli ölçüde arttırmaktadır.(Silva S. M. et al; 1998).

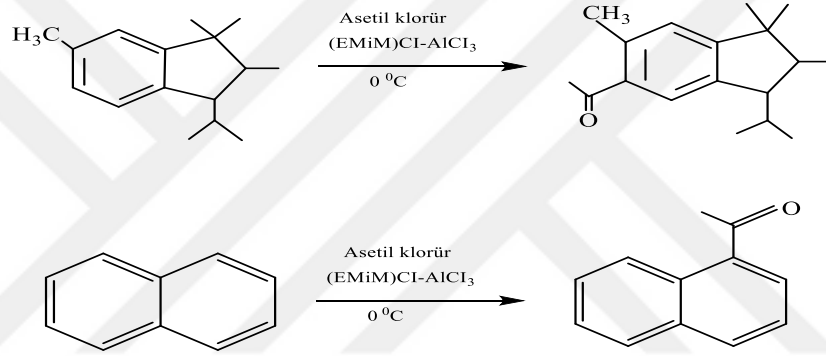


Şekil 2.10. Dienlerin hidrodimerizasyonları

İyonik sıvılar aynı zamanda ‘designer’ çözücü olarak da adlandırılmaktadır. İyonik sıvı yapılarındaki anyon veya katyonun değişimi ile tuzun erime noktası, viskozitesi, yoğunluğu gibi pek çok özelliği değişmekte, tamamen farklı özellikte yeni bir iyonik sıvı elde edilmektedir.

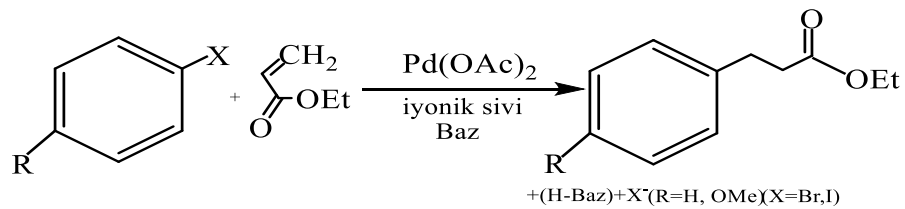
Örneğin 1-alkil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat su içerisinde çözünürken, 1-alkil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat su ile faz oluşturmaktadır. İyonik sıvıların bu özelliği reaksiyon ürünlerinin ayrılmasında önemli yararlar sağlamaktadır.

İyonik sıvılar, basit anyon ve katyondan oluşanlar ve  $AlCl_3$  gibi Lewis asitleri ile karışım halinde bulunanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir. (Earle M.J. ve Seddon K.R; 2000).  $AlCl_3$  gibi güçlü bir Lewis asidi ile hazırlanan iyonik sıvıların reaksiyon verimini arttırdıkları saptanmıştır. Özellikle ticari önemi olan organik bileşikler böyle iyonik sıvılar içerisinde sentezlenmeleri tercih edilmektedir.(Adams C. J et al; 1998).



Şekil 2.11.1,1,2,6-tetrametil-3-izopropilindan ve naftalen'in (EMIM)- $AlCl_3$  içerisindeki açilleme reaksiyonu

Yukarıdaki reaksiyonlar  $AlCl_3$  içeren iyonik sıvılar içerisinde yapıldığında hem daha yüksek oranda reaksiyon verimi elde edilmiş, hem de reaksiyon sonunda daha az atık oluşmuştur. Geçiş metal katalizörleri ve özellikle palladyum kompleksleri, iyonik sıvı içerisinde oldukça iyi çözünmektedir. (Hermann W.A. ve Bohn V. P; 1999).



Şekil 2.12. İyonik sıvı içerisinde aril halojenürlerin Heck reaksiyonu

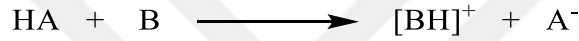
Heck reaksiyonunda olduğu gibi, çözünlük sorunu olan geçiş metal katalizli reaksiyonlarda oluşan ürünler, ekstraksiyon yoluyla iyonik sıvıdan kolaylıkla ayrılmaktadırlar.

Birçok reaksiyon için çözücü olan iyonik sıvılar ile yapılan araştırmalar, hidroformilleme, oksidasyon, izomerleştirme, dimerizasyon, alkilasyon ve Diels Alder reaksiyonları üzerine odaklanmıştır. (Holbrey ve Seddon, 1999; Wasserscheid ve Keim, 2000). Çalışmaların büyük bir kısmı, iyonik sıvıların çoğu zaman bilinen çözücülerle karşılaştırılabilir ölçüde, hatta bazı çalışmalarda onlardan daha iyi çözücü olduklarını gözler önüne sermektedir. (Anthony ve ark., 2004). Uçucu organik bileşenlerin kullanımı çevresel sonuçlarından dolayı istenmemektir. İS'ların çevre dostu çözücü olarak kimyasal prosesler de kullanımının uygunluğu kapsamlı bir şekilde kabul görmüştür. Biyoüretim alanında ve enzimatik reaksiyonlarda belirtilmiştir ki; iyonik sıvıların organik çözücülere alternatif olarak kullanılması seçiciliğu arttırmaktadır.

## 2.5. Protik ve Aprotik İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar üzerine yapılan çalışmalarda genellikle aprotik iyonik sıvılara odaklanılmıştır.

- ❖ Aprotik iyonik sıvılar etilmetilimidazolyum tetrafloroborat  $[C_2mim][BF_4]$  ve bütülmtilimidazolyum Bis (trifluoromethane)sülfonimide  $[C_4mim][NTf_2]$  gibi sadece protonlanmamış katyon ve anyon içeren tuzlardır.
- ❖ Protik iyonik sıvılar proton verebilen bir asitten (Brønsted–Lowryasiti: HA), proton alabilen bir baza (Brønsted–Lowry bazı: B) proton transferi ile elde edilir.



- ❖ Protik iyonik sıvının klasik bir örneği etilaminin protonlanması ile elde edilen etilamonyum nitrattır. ( $[C_2H_5NH_3][NO_3]$ )



Diğer bir örnek, tetrafloroborik asit ile 1-metilimidazolün reaksiyonuyla hazırlanan güçlü bir bronsted asiti olan 1-metilimidazolyum tetrafloroborattır( $[Hmim][BF_4]$ ).

Protik iyonik sıvıların tamamen iyonlardan oluşması gerekmez. Böyle sıvılar eğer proton transferi tamamlanmadıysa küçük bir miktar moleküler tür içerebilir.

## 2.6. Organik ve İnorganik İyonik Sıvılar

Literatürde rapor edilen birçok iyonik sıvı organik katyonlar ve organik ya da inorganik anyonlar içerir. Örneğin, bütülmtilimidazolyum Bis(trifluoromethane)sülfonimide  $[C_4mim][NTf_2]$  organik katyonlar ve organik anyonlar içerirken, etilpridin tetrafloroborat  $[C_2py][BF_4]$  organik katyonlar ve inorganik anyonlar içerir.

Aynı zamanda düşük erime noktasına sahip inorganik iyonik sıvılar da bilinmektedir. Örneğin, hidrazinyum bromür ( $[N_2H_5]Br$ ) ve hidrazinyum nitratin ( $[N_2H_5][NO_3]$ ) erime noktası sırasıyla 86.5 ve 70 °C dir. Lityum nitrat ve amonyum nitratin ikili karışımı ( $LiNO_3-NH_4NO_3$ ) 98 °C bir ötektik sıcaklığa sahiptir.

Protik erimiş tuz  $[\text{NH}_4][\text{HF}]$  de aynı zamanda modern iyonik sıvı tanımını içinde yer alır. Erime noktası  $125\text{ }^\circ\text{C}$  dir. Erime noktası  $116\text{ }^\circ\text{C}$  olan amonyum hidrojen sülfat diğer bir örneğidir. ( $[\text{NH}_4][\text{H}_2\text{SO}_4]$ ).

## 2.7. Kiral İyonik Sıvılar

Kiral iyonik sıvıların ilk örneği 1997 yılında Howarth tarafından N,N'-bis[(2S)-2-metilbütül]imidazolyum bromür olan katyonik kiral iyonik sıvısı hazırlanmıştır. (Howarth, Hanlon, Fayne, ve McCormac, 1997).

Kiral katyonlar veya kiral anyonlar ile sayısız iyonik sıvı sentezlenmektedir. Kiral iyonik sıvılar potansiyel olarak asimetric organik sentezler için kiral katalizör ya da çözücü olarak kullanılmaktadır. Diğer potansiyel uygulamaları ekstraksiyon veya yardımcı kristalizasyon yoluyla resamatların çözünmesini ve kromatografide sabit ya da hareketli fazlar olarak kullanılmalarını içerir.

Kiral iyonik sıvılar üzerine yapılan aktivite araştırmalarının çoğu kiral katyonlu iyonik sıvılara odaklanmıştır. di(1-feniletıl)imidazolyum nitrat ( $[\text{dpeim}][\text{NO}_3]$ ) kiral iyonik sıvılara bir örnektir. Bu iyonik sıvının katyonu R ve S optik izomerleri içerebilir. Katyon, kiral amin olan 1-feniletılamin kullanılarak hazırlanmıştır.

## 2.8. İyonik Sıvıların Endüstrideki Uygulamaları

İyonik sıvıların endüstrideki uygulamaları çok geniş boyuttadır. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar daha çok yeşil kimya olarak adlandırılan uygulamalarda yer almaktadır. Yüksek sıcaklık iyonik sıvıların (ergimiş tuzlar) uygulamaları ise farklı bir alanda incelenmektedir. Ergimiş tuz teknolojisi; ergimiş tuz reaktörlerinden, beyaz altın elde etmeye kadar oldukça geniş bir endüstriyel uygulama yelpazesine sahiptir. OSİS'ler daha çok temiz kimya ya da çevreye uyumlu kimya "Yeşil Kimya" endüstrisinde kullanılmaktadır. (Wilkes, 2002).

Ergimiş tuzların endüstride çok yaygın kullanılmasının nedeni, elektriği iyi iletmesi, çözücü gibi davranabilmesi, akışkan özelliği göstermesi, yüksek sıcaklıklara ulaşabilir olması, bazı ergimiş tuzların kimyasal katalitik gibi davranması ve iyi ısı iletkenliklerinin olmasıdır. Bu özelliklere göre bazı uygulamaları şunlardır. (Uygun M., 2007).



- Ergimiş tuz güneş güç kuleleri
- Demir dışı metallerin elde edilmesi
- Ergimiş tuz elektrolitik yakıt pilleri
- Metallerin geri kazanımı ve atık arıtma
- Ergimiş tuz oksidasyon - Kömürün gazlaştırılması
- Camsı yapıların ve yapma malzemelerin yapısının incelenmesi
- Bu ve benzeri uygulamaları yanında gelecekte İS'ların çok geniş bir sahada uygulamalarının olacağı bugünden belli olmaktadır.

### **2.8.1. Ergimi Tuz Güneş Güç Kuleleri**

Ergimiş tuzlar birçok endüstride ısı transfer aracı olarak kullanılırlar. Bu uygulamalardan biri de güneş enerjisinin kontrol edilebilir aynalar yardımı ile ergimiş tuz bulunan bir tanka odaklanması ve güneş enerjisi ile çok yüksek sıcaklıklara çıkan tankın içindeki akışkandan faydalanılarak ısının bir buhar türbini yardımı ile elektrik enerjisi üretiminde kullanılmasıdır. Bu yöntemle Amerika'da Güney Kaliforniya gibi güneşin bol olduğu bölgelerde elektrik enerjisi üretimine geçilmiştir.

### **2.8.2. Demir Dışı Metallerin Elde Edilmesi**

Ergimiş tuzlar aynı zamanda alüminyum, titanyum gibi demir dışı parlak metallerin üretilmesinde de kullanılır. Bu metallerin elde klasik olarak elektroliz gibi elektrik enerjisi maliyeti yüksek olan yöntemlerle elde edilmektedirler. Son yıllarda bu metalleri içeren bileşiklerin ergimiş tuzlarla karıştırılması ve bir seri kimyasal süreç sonunda istenilen metalin elde edilmesi yöntemi de kullanılmaktadır.

Örneğin titanyum elde etmek için titanyum içeren cevher klor ve karbon ile reaksiyona sokularak titanyum tetraklorür ( $TiCl_4$ ) elde edilir, bu ürün sodyum veya magnezyum ile temas ettirilerek sodyum veya magnezyum klorür ( $NaCl$ ,  $MgCl_2$ ) ve titanyum elde edilir.

### **2.8.3. Ergimiş Tuz Elektrolitik Yakıt Pilleri**

Ergimiş tuzların yakıt pili (fuel cell) olarak kullanılması ilgili birçok çalışma vardır. Bu çalışmalarda temel olarak  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  gibi çeşitli tuz karışımları pilin elektroliti olarak seçilir. Bu karışımların yüksek elektrik iletkenlikleri, bunların yüksek sıcaklık  $600^\circ\text{C} - 700^\circ\text{C}$  de yakıt pil olarak kullanılmasını avantajlı yapmaktadır. Bu pillerin diğer düşük sıcaklık pillerine göre avantajları çevreyi kirletmemeleri ve elektrot malzemesi olarak da klasik pillerde kullanılan platin gibi pahalı soy metaller yerine daha ucuz nikel ve kobalt metallerinin kullanılmasıdır.(M. Cassir, 1999).

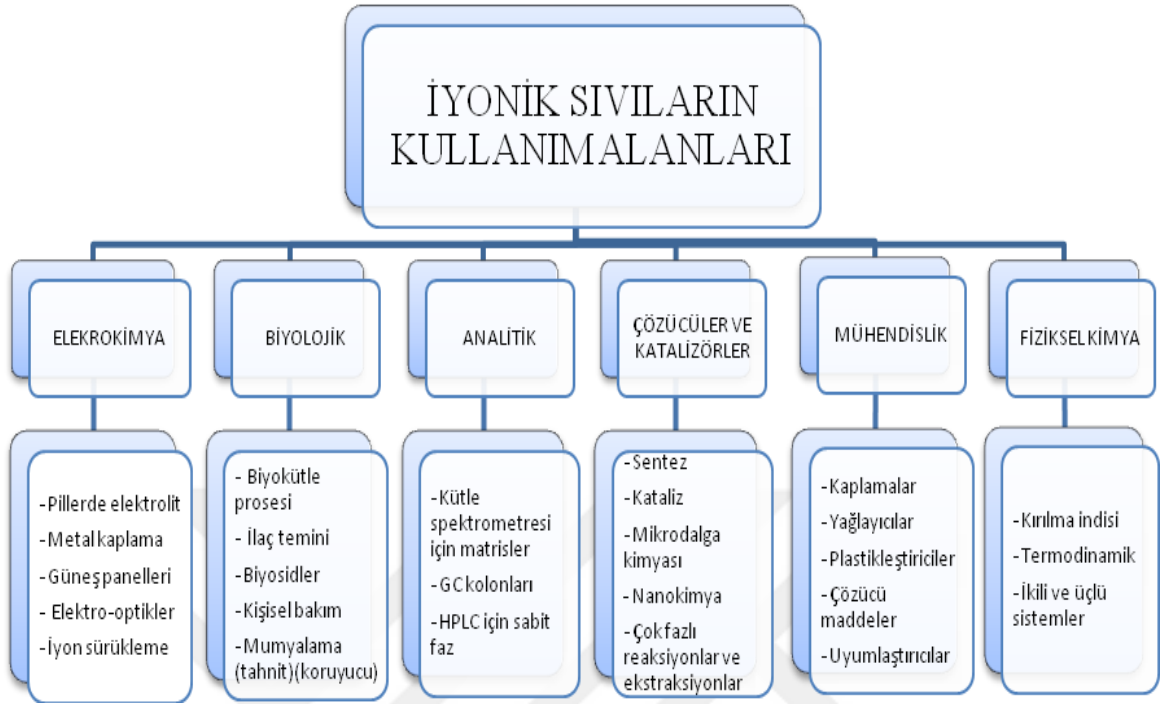
### **2.8.4. Metallerin Geri Kazanımı ve Atık Arıtma**

Ergimiş tuzların kendilerine özgü kimyasal reaksiyon mekanizmaları, zararlı atıkların arıtılmasında ve atıklardaki kıymetli metallerin geri kazanılmasında kullanılmalarını sağlamaktadır. Bu uygulamada atık özel olarak hazırlanmış ergimiş tuz tankına konur, yüksek sıcaklık ve kimyasal reaksiyonlar klor, flor, ağır metal gibi zehirli elementlerin ayrışmasını sağlar, geriye kalan atık ve kullanılan karbonatlar, sodyum klorür, sodyum, soda gibi tuzlar hem çevreye zararsız hem de görece ucuzdurlar. Özellikle nükleer atıkların ayrıştırılması konusu önemli bir araştırma konusudur.

### **2.8.5. Ergimiş Tuz Oksidasyonu-Kömürün Gazlaştırılması**

Ergimiş tuzlar 1900'lü yıllardan beri kömürün gazlaştırılması işleminde kullanılmaktadır. Bu yöntem aynı zamanda savaşlarda kullanılan kimyasal gazların üretilmesinde de kullanılmaktadır.

Bu ve benzeri uygulamaları yanında gelecekte İS'ların çok geniş bir sahada uygulamalarının olacağı bugünden belli olmaktadır. İS'lara yönelik uygulamalar aşağıda (Şekil 2.13) de özetlenmiştir.



Şekil 2.13. İS'lara yönelik uygulamalar

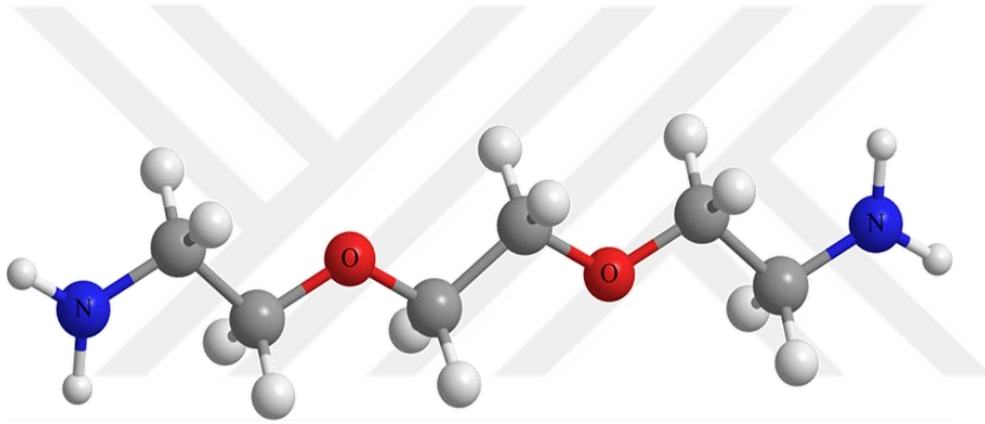
Günümüzde iyonik sıvılar ile ilgili birçok uygulama alanı vardır. Biyolojide; biokütlenin izlenmesinde, kimyada; metal elde etmede, kuru temizlemede, günlük ev işlerinde, elektrokimyada; pillerde, güneş panellerinde, yakıt pillerinde, elektro optikte, fizikte; ısı transferinde, maddenin difüzyon viskozite gibi fiziksel özelliklerinin bulunmasında iyonik sıvı sistemleri kullanılmaktadır.(De Souza ve ark., 2003).

İS'lerin böylesine önemli ve geniş kullanım alanlarına sahip olmaları yeni İS'lerin sentezlenmesinde önemli bir etken olup; bunların kullanımına yönelik çalışmaların yapılması durumunda başta bilimsel birikime sağlayacağı katkılar olmak üzere, ulusal ekonomiye dolayısıyla da toplumsal refaha bir katkısının olacağı düşünülmektedir.

Ayrıca İS'lerin mühendislikten elektrokimyaya, biyolojiden fiziksel kimyaya kadar geniş bir uygulama alanına sahip olması tezin konusu olan yeni protik iyonik sıvıların bu alanlarda kullanımlarının mümkün olabileceğini akla getirmektedir.

## 2.9. 2,2'-(Etilendioksi)bis(etilamin) (Edbea)

Alternatif isimleri 1,2-bis(2-aminoetoksi)etan ve 1,8-diamino-3,6-dioksaoktan olan **Edbea** ( $C_6H_{16}N_2O_2$ ; MA: 148,21 g/mol), 25 °C’de yoğunluğu 1,015 g/cm<sup>3</sup> olan ve 105-109 °C aralığında kaynama noktasına sahip renksiz bir sıvıdır (Anonim, 2013e). **Edbea**, bir Lewis bazı olarak potansiyel olarak 4 verici atoma sahip olan bir bileşiktir. Aşağıdaki açık yapıdan da görüldüğü üzere **Edbea** N-, N'- ve O-, O'- verici uçlarını kullanarak iki (Şenocak ve ark., 2010, Karadağ ve ark., 2014, Şenocak ve ark., 2015), üç (Karadağ ve ark., 2014) hatta dört dişli (Karadağ ve ark., 2014, Şenocak ve ark., 2015) olarak metale koordine olabilmektedir.



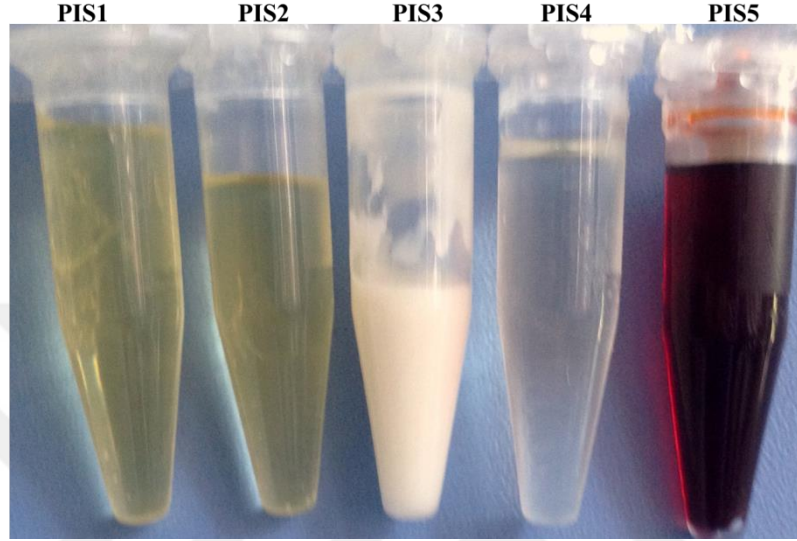
Şekil 2.14.2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin)(**Edbea**) ligandının açık yapısı

Yapılan literatür incelemelerinde 2,2'-(Etilendioksi)bis(etilamin) içeren yapıların sanayide (optik cihazlar, non-lineer optik, korozyona dayanıklı kaplama yapımında) (Obaya ve ark., 2001; Machocho ve ark., 2003), çevre kirliliğiyle mücadelede (Memon ve Yılmaz, 2001), ilaç endüstrisinde (Song ve ark., 2003), katalizör sentezinde (Madhavaiah ve ark., 2004), sensör yapımında (Bronson ve ark., 2005, Işıldak ve ark., 2014), gen teknolojisinde (Torre ve ark., 2002) ve tıpta anti tümör ilaç yapımında (Sekine ve ark., 2004, Aydın ve ark., 2014, Aydın ve ark., 2014) kullanıldığı tespit edilmiştir.

Bu çalışmada ise **Edbea**, yeni PIS’ların eldesinde katyon kaynağı olarak bir Brønsted–Lowry bazı olarak kullanılmıştır.

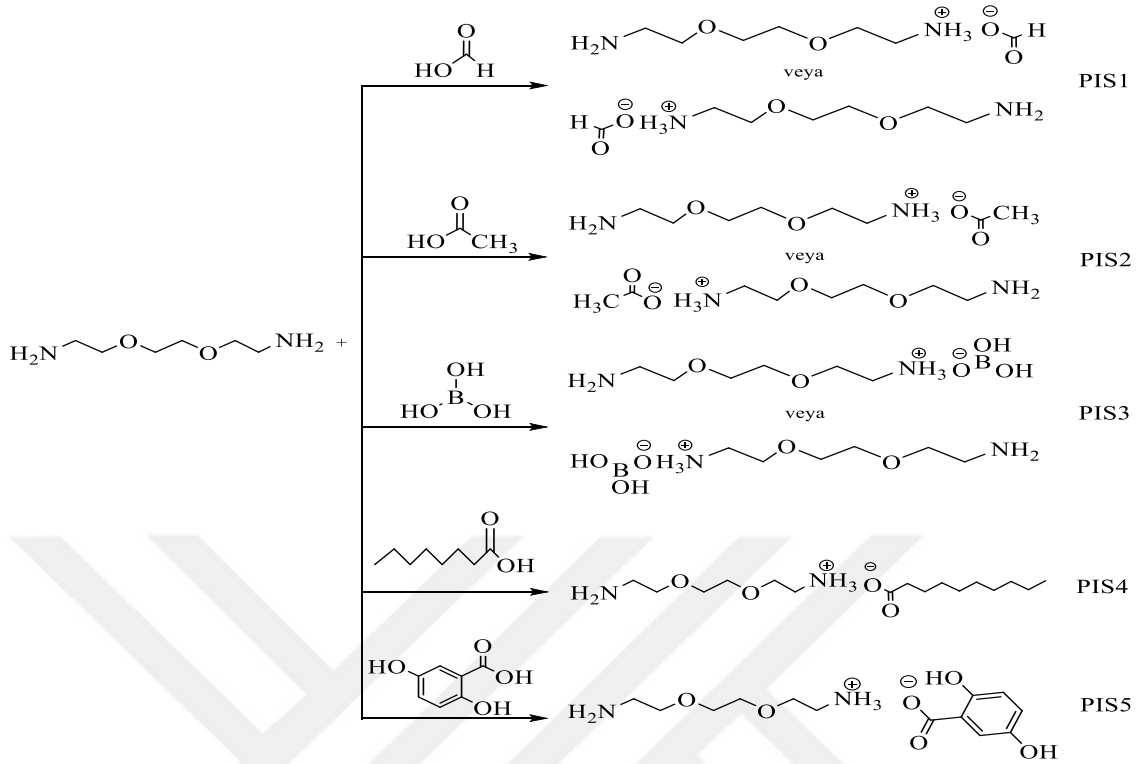


Başlangıç çözeltisi (reaktan) renksiz ve oldukça akışkan bir halde iken, reaksiyon sonunda oluşan her bir ürünün (PIS) oldukça yoğun kıvamlı ve PIS4'ün oldukça açık sarı renkli, diğerlerinin ise belirgin renklerde oldukları görüldü (Şekil 3.2.2).



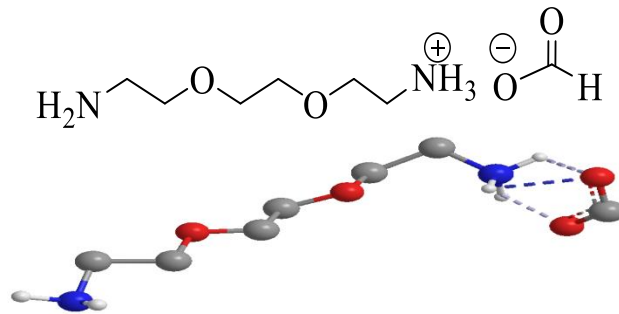
Şekil 3.2.2. Elde edilen Protik iyonik sıvılar (PIS1, PIS2, PIS3, PIS4 ve PIS5)

Yapısal tanımlamada kullanılan NMR tekniği ile dönüşümün yüzde yüz gerçekleştiği tespit edildi. Brønsted–Lowry asit-baz tepkimesi temelinde sentezlenen yeni PIS'lara ait muhtemel reaksiyonlar Şekil 3.2.3'deki gibi olduğu tahmin edilmektedir.

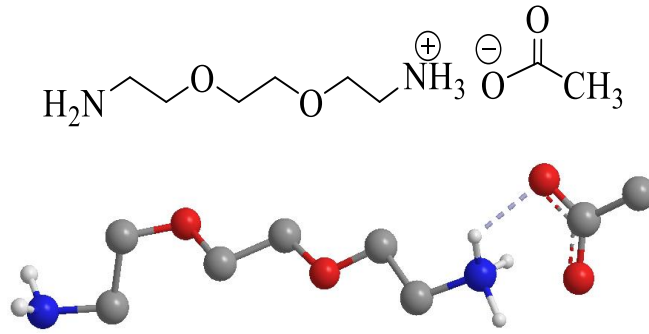


Şekil 3.2.3.PIS'lerin muhtemel oluşum reaksiyonları

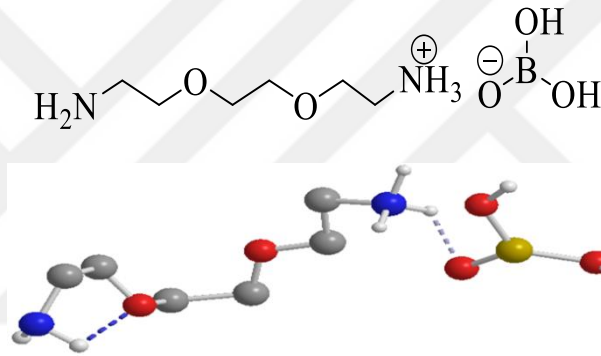
Yeni PIS'lerin ChemBioDraw Ultra 13.0'da çizilen açık yapıları ile bu yapıların ChemBio3D Ultra 13.0'da kaydedilen üç boyutlu moleküler yapıları Şekil 3.2.3-7'de verilmiştir.



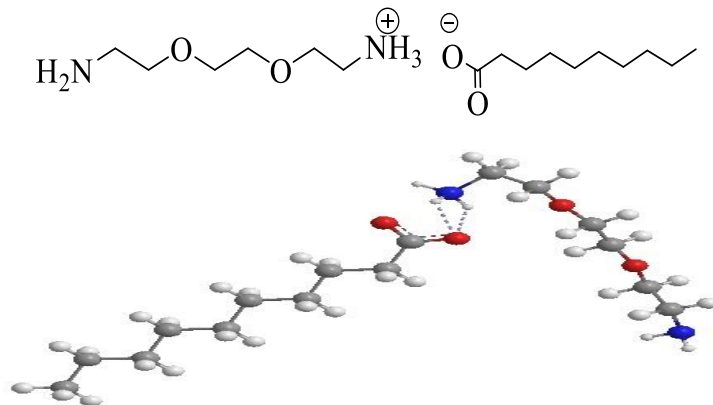
Şekil 3.2.4.2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum format (PIS1)



Şekil 3.2.5. 2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum asetat (PIS2)

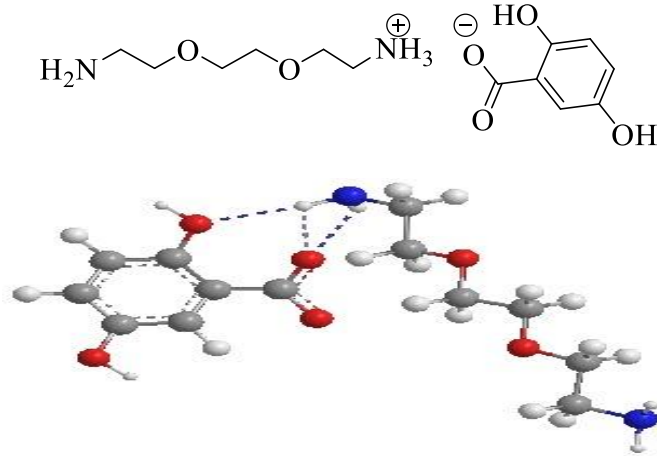


Şekil 3.2.6. 2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum) dihidrojenborat (PIS3)



Şekil 3.2.7.2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum) dekanolat (PIS4)





Şekil 3.2.8.2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum) 2,5-dihidroksibenzoat (PIS5)

### 3.3. Analizlerde kullanılan cihazlar

1. Yeni PIS'ların element analizleri (C, H ve N) İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda, CHNS-932 (LECO) marka elementel analiz cihazı kullanılarak ortalama 2 mg iyonik sıvı ile gerçekleştirilmiştir.
2. PIS'ların IR spektrumları KBr diskleri hazırlanarak *Jasco FT/IR 430* model spektrofotometre ile 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alınmıştır. Analizler, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde gerçekleştirilmiştir.
3. PIS'ların yapısal tanımlamaları için başvuru NMR analizleri Bruker Avance II ( $^1\text{H}$ -600 MHz- $^{13}\text{C}$ - 150 MHz) cihazıyla Çankırı Karatekin Üniversitesi'nde yaptırılmıştır.
4. *Perkin-Elmer Diamond* model TG/DTA cihazı kullanılarak PIS'ların ısı (termik) analizleri Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nde yapılmıştır. Eş zamanlı olarak kaydedilen TG (DTG) ve DTA eğrileri aşağıda belirlenen şartlarda elde edilmişlerdir.

Referans	$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
Isıtma hızı	10 $^\circ\text{C}$ / dakika
Kroze	Platin kroze
Atmosfer	İnert azot atmosferi
Gaz akış hızı	200 ml/dakika
Numune miktarı	5-10 mg aralığı
Sıcaklık aralığı	35 – 600 $^\circ\text{C}$

## 4. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 4.1. Elementel analiz

Sentezlenen yeni PIS'ların, teorik ve deneysel element (C, H ve N) analiz verileri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Elde edilen PIS'ların element analizi verileri

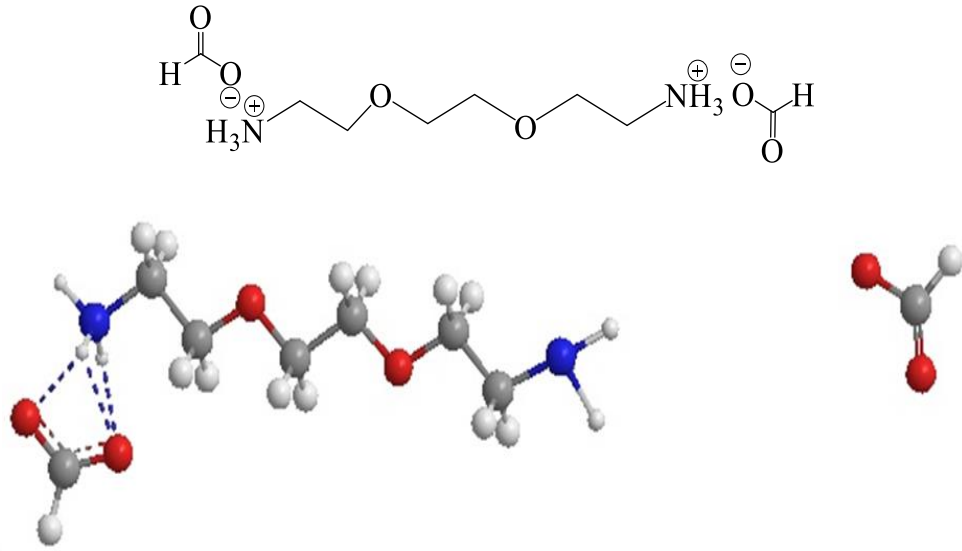
İyonik Sıvı	Deneysel (Teorik)			MA, (g/mol)
	%C	%H	%N	
[EdbeaH][Format] C <sub>7</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (PIS1)	29.62 (43.29)	8.71 (9.34)	8.59 (14.42)	194.23
[EdbeaH][Asetat] C <sub>8</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (PIS2)	32.77 (46.14)	8.19 (9.68)	8.12 (13.45)	208.26
[EdbeaH][2HBorat] C <sub>6</sub> H <sub>19</sub> BN <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (PIS3)	29.98 (34.31)	7.26 (9.12)	9.61 (13.34)	210.04
[EdbeaH][Dekanoat] C <sub>16</sub> H <sub>36</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (PIS4)	51.34 (59.97)	9.76 (11.32)	7.26 (8.74)	320.47
[EdbeaH][2OHBenzoat] C <sub>13</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (PIS5)	45.88 (51.65)	6.36 (7.34)	7.91 (9.27)	302.33

Deneysel ve teorik element analiz değerlerine bakıldığında uyumsuzluk olduğu görülmektedir. Sentezlenen PIS'ların başta termal analiz eğrileri olmak üzere, IR ve NMR spektrumları incelendiğinde su ya da çözücü içerdikleri rahatlıkla söylenebilir. Diğer taraftan, Brønsted–Lowry bazı olan **Edbea** proton sunulabilecek iki NH<sub>2</sub> ucu sahip olması, reaksiyon ortamında oluşacak PIS'nın bir karışım olarak ele geçebileceğini akla getirmektedir. Element analiz verileri ile yeni PIS'larda böyle bir durumun varlığı sorgulanabilir gözükmemektedir. Yeni PIS'ların hem su ya da çözücü içeriği, hem de bir karışım şeklinde farklı ancak birbirlerinin izomeri sayılabilecek yapıların varlığı dikkate alındığında, deneysel ve teorik element analiz değerlerinin birbirleri ile oldukça uyumlu olduğu ortaya çıkmaktadır. Çizelge 4,2'de yeni PIS'ların olası kapalı formülleri ve bu yapılara ait deneysel ve teorik %C, %H ve %N değerleri verilmiştir.

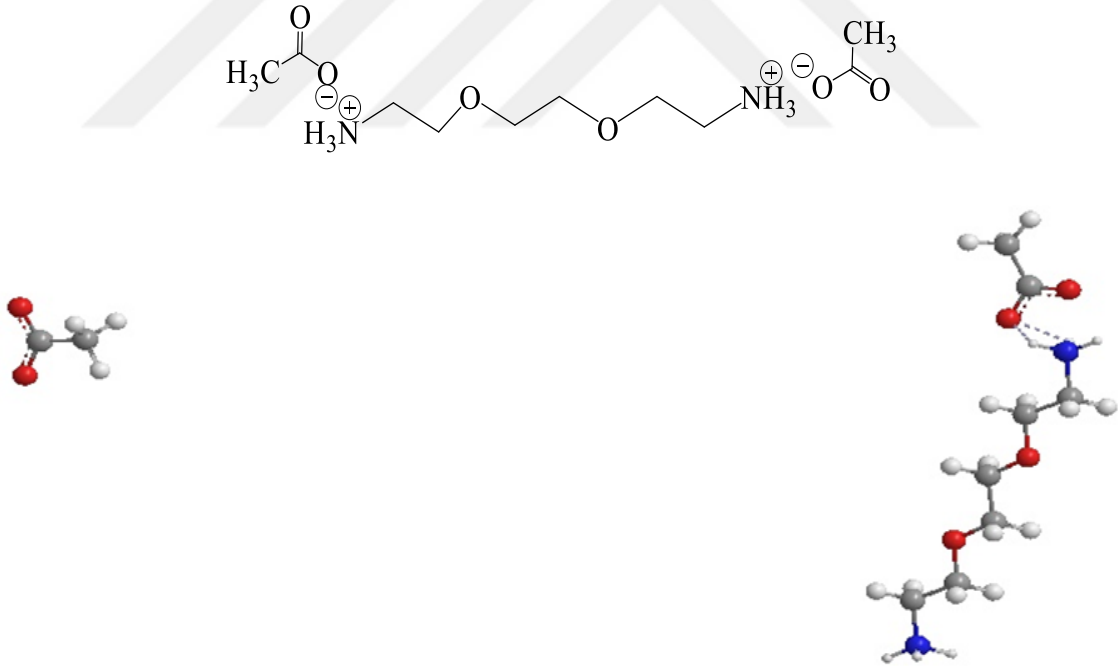
Çizelge 4.2. Yeni PIS'ların öngörülen yapılarına ait element analizi verileri

İyonik Sıvı	DeneySEL (Teorik)			MA, (g/mol)
	%C	%H	%N	
[EdbeaH <sub>2</sub> ][Format] <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O C <sub>8</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (PIS1)	29.62 (29.09)	8.71 (9.15)	8.59 (8.48)	330.33
[EdbeaH <sub>2</sub> ][Asetat] <sub>2</sub> .5H <sub>2</sub> O C <sub>10</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub> (PIS2)	32.77 (33.51)	8.19 (9.56)	8.12 (7.82)	358.39
[EdbeaH <sub>2</sub> ][2HBorat] <sub>2</sub> .C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH C <sub>8</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub> (PIS3)	29.98 (30.22)	7.26 (8.88)	9.61 (8.81)	317.94
[EdbeaH][Dekanoat].3H <sub>2</sub> O C <sub>16</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (PIS4)	51.34 (51.31)	9.76 (11.30)	7.26 (7.48)	374.52
[EdbeaH][2OHBenzoat].2H <sub>2</sub> O C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (PIS5)	45.88 (46.15)	6.36 (7.75)	7.91 (8.28)	392.43

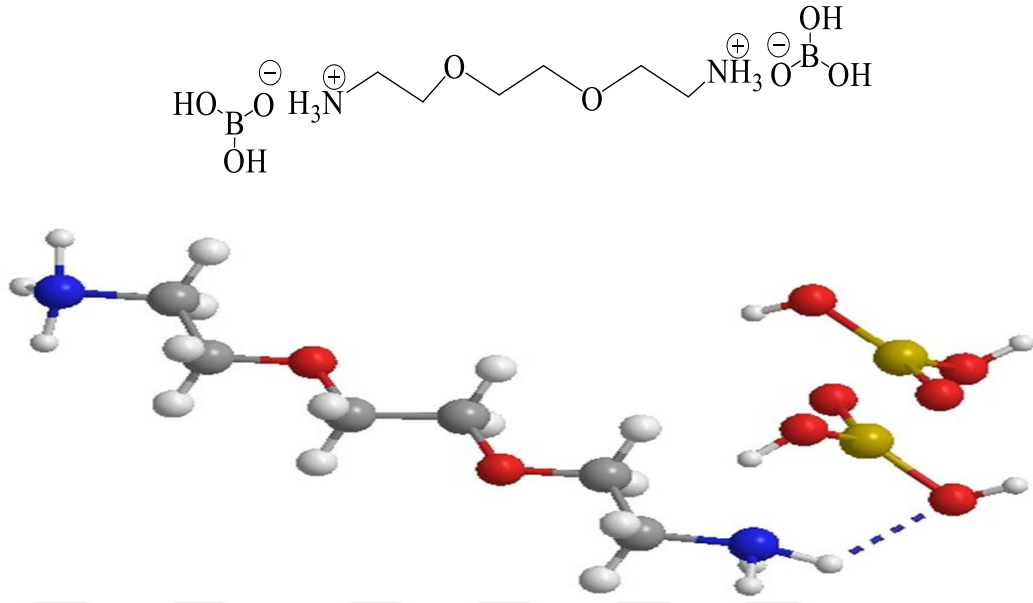
Çizelge 4.2. incelendiğinde, önerilen yapılarda PIS1, PIS2 ve PIS3'te katyon:anyon oranının 1:2, PIS4 ve PIS5'de ise katyon:anyon oranının 1:1 olduğu görülür. İlk üç PIS'in, anyonların aynı **Edbea**'nın her iki NH<sub>2</sub> ucuna proton aktarımı ile mi oluştukları, yoksa ayrı **Edbea**'ların NH<sub>2</sub> uçlarına proton göçü sağlayarak mı oluştukları akla gelmektedir. Bu sorunun cevabını PIS1, PIS2 ve PIS3'ün ChemBioDraw Ultra 13.0 programı ile çizilen moleküler yapıların üç boyutlu halleri ChemBio3D Ultra 13.0 çizim programıyla elde edilerek bulunmaya çalışıldı. Şekil 4.1.1.-3'de aynı **Edbea**'ya proton göçü ihtimali ile çizilen moleküler yapıdan nasıl üç boyutlu kararlı yapıların ortaya çıktığı görülmektedir. ChemBio3D Ultra 13.0 çiziminden elde edilen şekiller, aynı **Edbea**'nın protonlanmış her iki NH<sub>2</sub> (NH<sub>3</sub><sup>+</sup>) uçlarına anyon bağlamanın pratik olarak mümkün olamadığı, yani molekül kararlılığı açısından böyle bir iyonik etkileşiminin mümkün olamayacağını ortaya çıkarmıştır.



Şekil 4.1.1.2,2'-( etan-1,2-diilbis(oksi)bis(etan-1-aminyum)format (PIS1)' in öngörülen yapısı

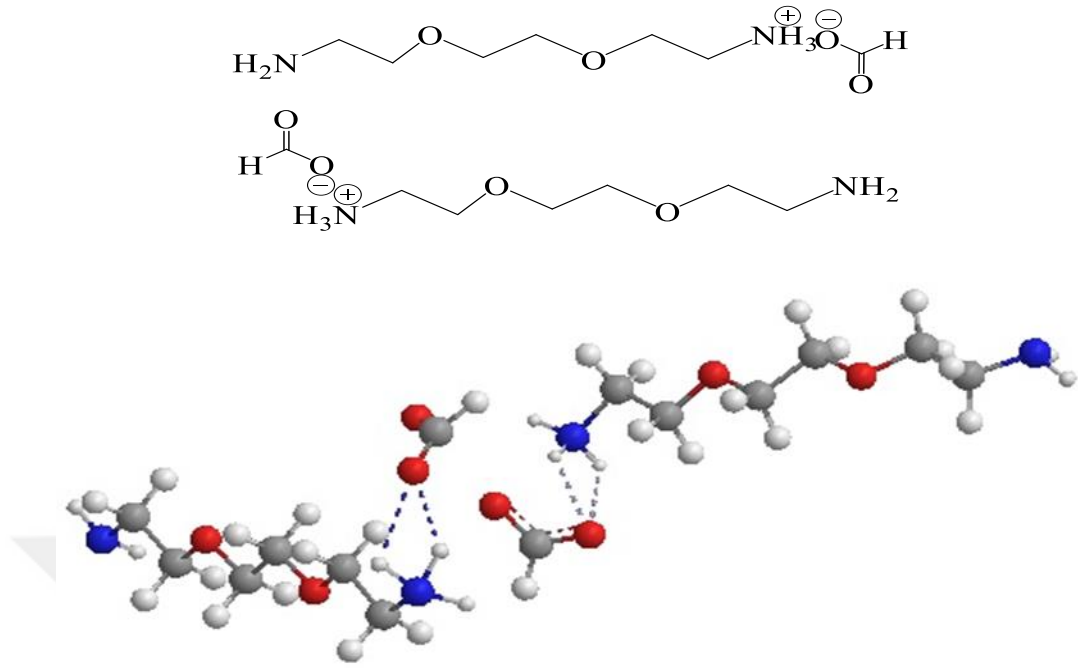


Şekil 4.1.2.2,2'-( etan-1,2-diilbis(oksi)bis(etan-1-amonyum)asetat (PIS2)' in öngörülen yapısı

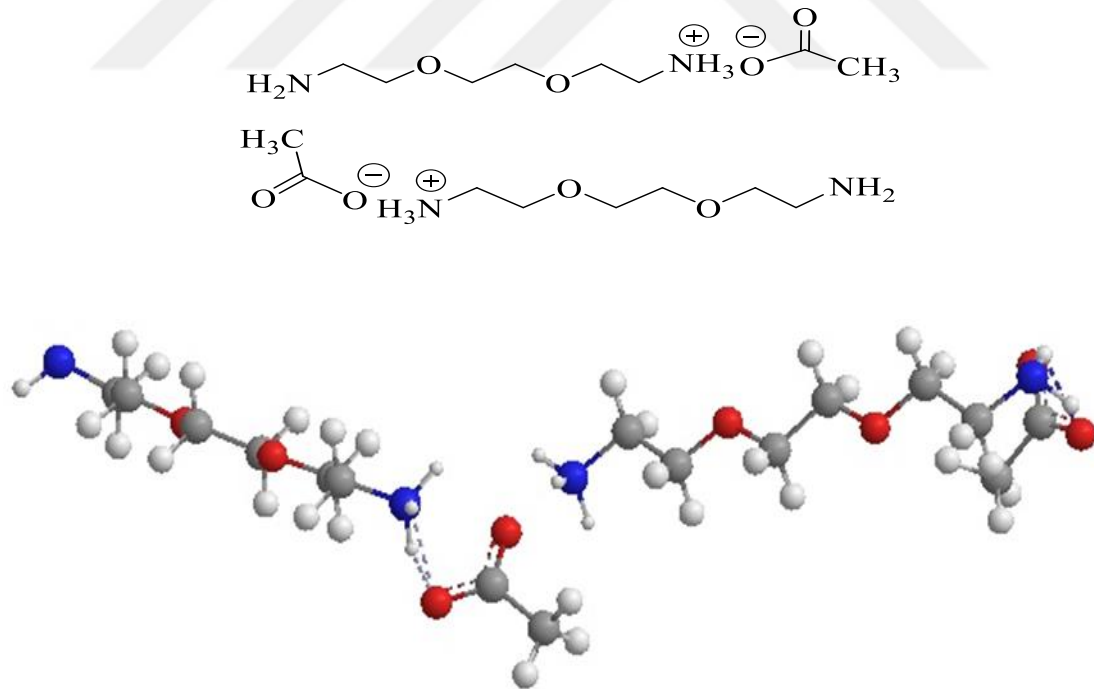


Şekil 4.1.3.2,2'-( etan-1,2-diilbis(oksi)bis(etan-1-amonyum) dihidrojen borat (PIS3)' in öngörülen yapısı

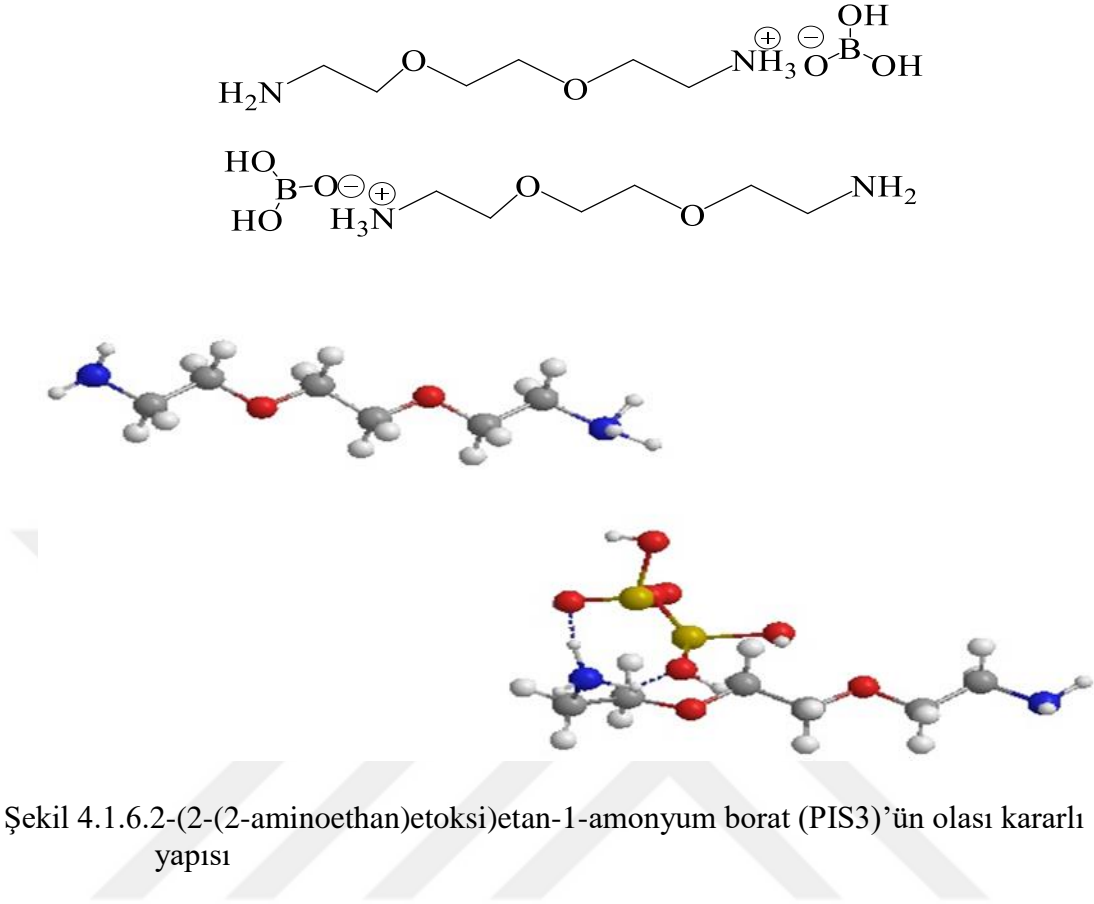
Şekil 4.1.4-6'da farklı **Edbea**'lara Brønsted–Lowry asit-baz tepkimesi ile proton göçünün gerçekleşmesi ile oluşan  $[\text{EdbeaH}]_2^+$  katyonlarının  $[\text{Format}]_2^-$ ,  $[\text{Asetat}]_2^-$  ve  $[\text{2HBorat}]_2^-$  anyonları ile etkileşimlerine ait çizimler görülmektedir. PIS1'de beklendiği gibi  $\text{NH}_3^+$  üzerinden bir katyon-anyon (format) etkileşimi görülürken, PIS2'de asetat anyonlarından birinin  $\text{NH}_3^+$  üzerinden değil de  $\text{NH}_2$  ile H-bağı yaparak bir etkileşime katıldıkları ortaya çıkmıştır. Diğer taraftan, Şekil 4.1.6'dan da görüldüğü üzere PIS3'de borat anyonları aynı katyon,  $[\text{EdbeaH}]^+$ , üzerinden iyon-iyon ve H-bağ etkileşimlerine girmektedir. Sonuçta, 3D ChemBio çizimleri ile PIS1, PIS2 ve PIS3'de mümkün kararlı yapılar ve katyon-anyon etkileşimleri belirlenmiş oldu.



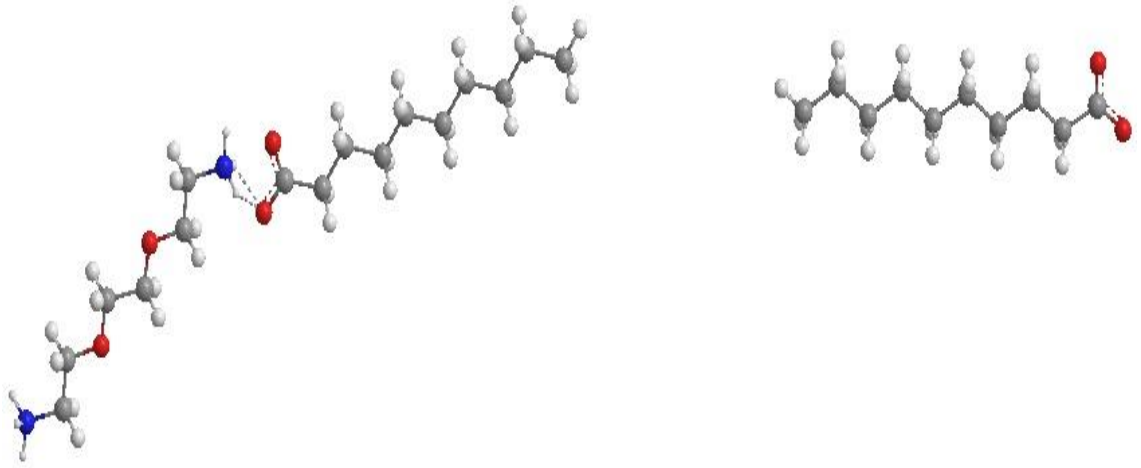
Şekil 4.1.4.2-(2-(2-aminoethan)etoksi)etan-1-amonyum format (PIS1)'in olası kararlı yapısı



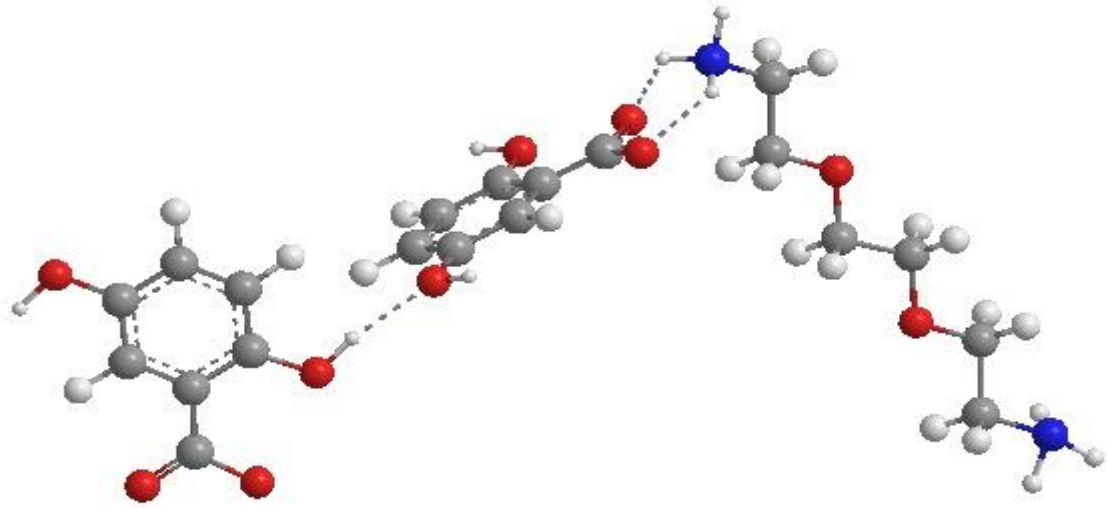
Şekil 4.1.5.2-(2-(2-aminoethan)etoksi)etan-1-amonyum asetat (PIS2)'nin olası kararlı yapısı



Olası moleküler formüllere yönelik yapılan son çalışma PIS4 ve PIS5'de yapılmıştır. Element analiz sonuçları da göstermiştir ki bu iki PIS'da katyon-anyon etkileşimi 1:1 oranında olmuştur. Eğer katyon-anyon etkileşimi 1:2 oranında olsa idi bu durumda her iki yapıda iki anyonun bir katyonla etkileşimleri nasıl olurdu? Bu soru, katyon-anyon oranı 1:2 seçilerek çizilen moleküler yapıdan 3D ChemBio çizim programı ile elde edilen yapılarla cevaplanmaya çalışıldı. Şekil 4.1.7 ve 4.1.8'de katyon-anyon oranı 1:2 alınarak PIS4 ve PIS5 için elde edilen üç boyutlu yapılar görülmektedir. PIS4 ve PIS5'in ChemBio3D yapıları ikinci anyonun katyon ile ikinci bir etkileşime girmediğini, sadece PIS5'de ikinci benzoatın etkileşime giren benzoatla H-bağı yaptığı gözükmemektedir. Bu sonuç, PIS4 ve PIS5 için; element analizleri ile de doğrulanan katyon-anyon oranının 1:1 olması gerektiğini teyit etmektedir.



Şekil 4.1.7.Kasyon-anyon oranı 1:2 alınan PIS4'ün üç boyutlu olası kararlı yapısı



Şekil 4.1.8.Kasyon-anyon oranı 1:2 alınan PIS5'ün üç boyutlu olası kararlı yapısı

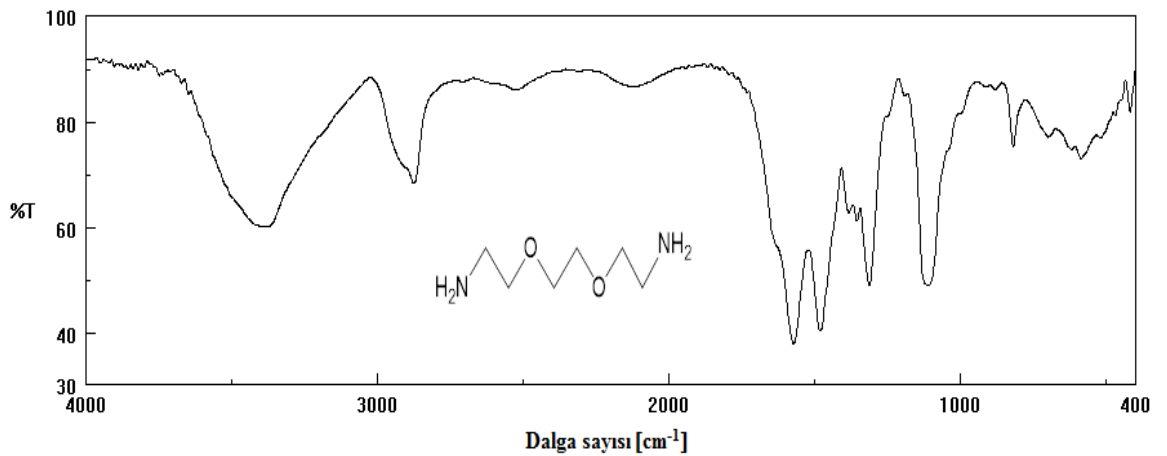


## 4.2. Kızılötesi (FT/IR) Spektroskopisi İncelemeleri

IR, yarı kantitatif bir yapısal analiz tekniği olup, özellikle sentez kimyacıların ilk başvurdukları bir spektroskopi yöntemidir. Sentezlenen bir moleküle ait; belirleyici grupların gerilme, eğilme ve hatta bükülme titreşim frekans değerlerindeki değişim ile bu titreşimlere ait spektrumlarda oluşan kayma, yarıma ve pik şiddetindeki değişiklikler ve yeni ortaya çıkan olası titreşim frekansları araştırmacıya önemli ipuçları sunmaktadır. Bu sayede araştırmacı, IR spektrum sonuçları ile hedefine ulaşip-ulaşamadığını fark edebildiği kadar, çalışmanın bundan sonrasında ne yapacağını ve nasıl bir yol takip edeceğine de karar verme yetisine sahip olabilmektedir.

Yeni PIS'ların FT/IR spektrumları ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) KBr ile disk yapılarak kaydedildi ve bu yapılara ait karakteristik titreşim pikleri ile bunlara ait frekans değerleri belirlendi. Bu piklerin konum, şekil ve yarımlarına bağlı olarak hedeflenen yeni PIS'ların yapısal tanımlamaları tahmin edilmeye çalışıldı. Çıkış maddesi olan Brønsted–Lowry bazı **Edbea** ve PIS'ların IR spektrumları Şekil 4.2.1-6'da ve belirleyici gruplara ait titreşim frekans değerleri de Çizelge 4.3'de verilmiştir.

Sentezlenen her bir PIS'a ait IR spektrumları, çıkış maddesi **Edbea**'nın IR spektrumları ile karşılaştırılarak PIS'ların beklenen yapıları irdelendi. **Edbea** ve PIS'lara ait önemli titreşim frekansları ve ürünlerin spektrum bantlarında oluşan kayma, yarıma ya da genişlemeler dikkate alınarak kızılötesi spektroskopik değerlendirmeler ilerleyen paragraflarda sunulmuştur.



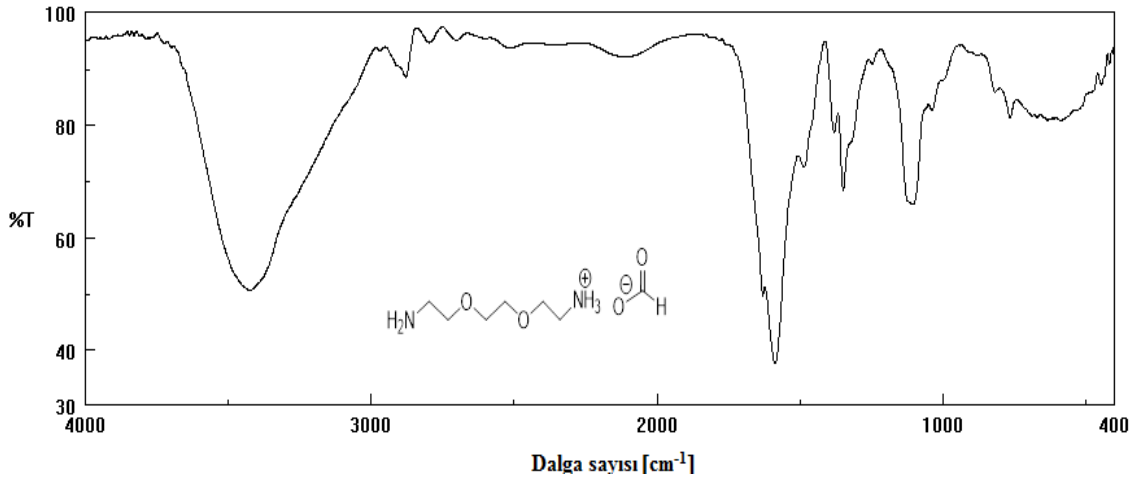
Şekil 4.2.1. **Edbea**'nın IR spektrumu

Edbea'ya ait IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.2.1) karakteristik pikler, konumlarında oluşan kaymalarla birlikte görülmektedir. IR spektrumunda  $\text{NH}_2$ - gruplarına ait gerilme titreşimi  $3523\text{-}3180\text{ cm}^{-1}$  aralığında yayvan bir pik şeklinde gözlemlenmektedir. Bu yayvanlaşmanın, hem **Edbea** molekülleri arasında olduğu düşünülen H-bağları, hem de  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'de nemden kaynaklanan geniş assosiye OH bandından meydana geldiği düşünülmektedir.  $2916$  ve  $2870\text{ cm}^{-1}$  aralığında görülen piklerin **Edbea**'nın  $\text{CH}_2$ - gruplarından kaynaklanan gerilme titreşim,  $\text{NH}_2$ - gruplarına ait eğilme titreşimi ise muhtemelen  $1595\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Ayrıca,  $1464$ ,  $1194$  ve  $1113\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler sırasıyla  $\text{CH}_2$ - eğilme, CN- gerilme ve CO-gerilme titreşimlerine ait olduğu tahmin edilmektedir.

Şekil 4.2.2-6'da verilen beş yeni PIS'a ait IR spektrum şiddeti, kayması ve yarılmaları ile bunların dalga sayıları (Çizelge 4.3) incelenerek yeni yapılar hakkında bilgi edinilmeye çalışıldı. Çıkış maddesi **Edbea** için belirleyici olan gruplara ait gerilme spektrum ve değerleri iyonik sıvılarda da aranarak; farklılıklar ya da değişiklikler ortaya konuldu ve PIS'ların yapısal tanımlamaları kısmen de olsa tahmin edildi.

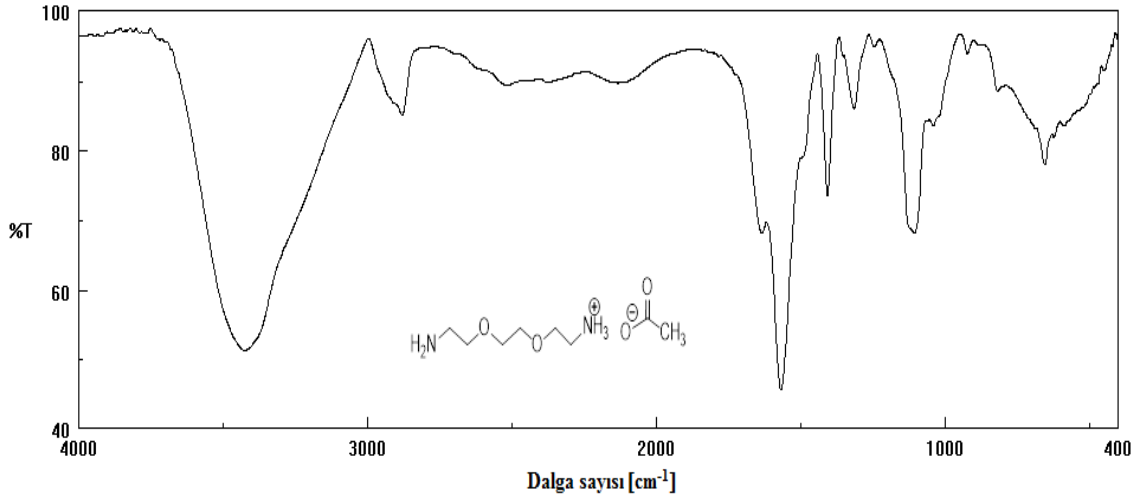
Yeni yapılar için en belirleyici gruplar  $\text{NH}_3^+$ - grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları ile anyonik kısma ait ortaya çıkması beklenen titreşim frekans bantlarıdır. Bu yapılarda,  $\text{NH}_3^+$ - grubuna ait yaklaşık  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'de şiddetli bir gerilme,  $1500$  ve  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'de de şiddetli eğilme titreşim pikleri ile karşılaşılması beklenmektedir. PIS'lara ait hem  $3000\text{ cm}^{-1}$ , hem de  $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  spektrum aralığı, çıkış maddesi **Edbea**'nın aynı spektrum aralıkları ile karşılaştırıldığında; sırası ile OH ile NH gerilme spektrumları ve  $\text{NH}_2$ - ve  $\text{CH}_2$ - eğilme spektrumları ile büyük oranda çakıştığı görülmektedir. Ancak, **Edbea** ve PIS'ların bahsi geçen bu spektrum aralıklarına bakılırsa, pik şiddetleri, şekilleri ve yarılmalarında farklılıklarının olduğu gözlemlenir. Spektrumlardaki bu değişiklikler,  $\text{NH}_3^+$ - grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekanslarının varlığına bir delil olabileceği, dolayısıyla da beklenen yapıların varlığının ispatı açısından önemli bir parametre olarak görülebilir. Diğer taraftan, yapıdaki anyonik gruplara ait belirleyici pik ve değerleri ile diğer bazı gruplara ait ortaya çıkan sonuçlar, her bir PIS'ın IR spektrumları yorumlanırken takip eden paragraflarda ifade edilmeye çalışıldı.

PIS1'in IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.2.2.), 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında geniş, şiddetli ve omuzların olduğu bir pikle karşılaşılır. Bu pikin bu aralıkta gözlemlenen O-H, N-H ve  $\text{NH}_3^+$ 'ya ait üst üste binmiş gerilme titreşimlerine ait bir bant olduğu düşünülmektedir. 2966  $\text{cm}^{-1}$ , 2910  $\text{cm}^{-1}$ 'de omuz ve 2879  $\text{cm}^{-1}$ 'de keskin olarak görülen piklerin de  $\text{CH}_2$  ve O- $\text{CH}_2$  gruplarına ait gerilme titreşim frekanslarına karşılık geldiği söylenebilir. Ayrıca, 1585  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikin formattan gelen C=O gerilme, 1405  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin C-H ( $\text{CH}=\text{O}$ ) gerilme, 1346  $\text{cm}^{-1}$ 'dekinin C-N gerilme ve 1105  $\text{cm}^{-1}$ 'dekinin de C-O bağına ait gerilmeye karşılık geldiği tahmin edilmektedir.



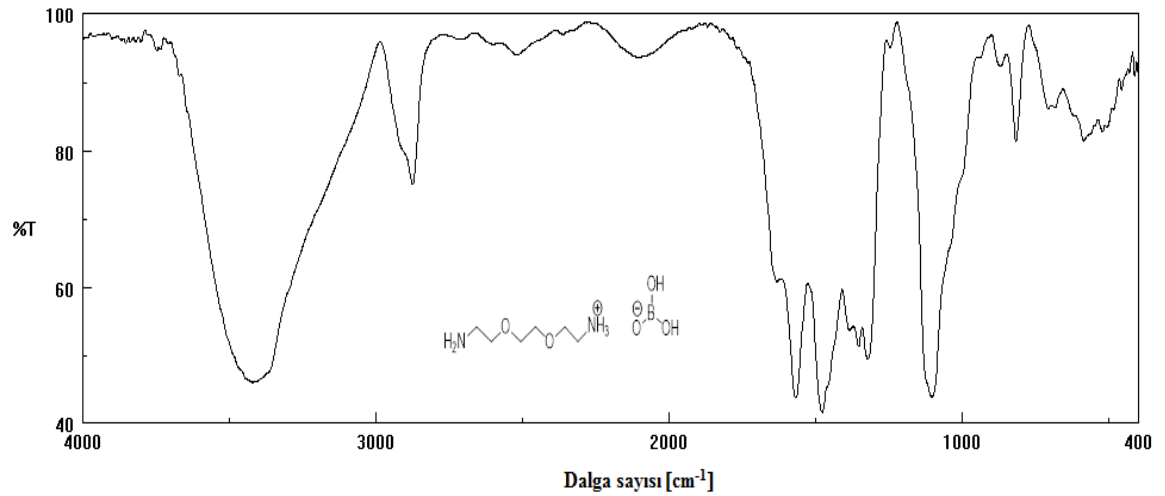
Şekil 4.2.2. PIS1'e ait IR spektrumu

PIS2'nin (Şekil 4.2.3) verilen IR spektrumunda, 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında çıkan geniş şiddetli ve yayvan pikin bu aralıkta gözlemlenen, N-H, O-H ve  $\text{NH}_3^+$ 'ya ait üst üste binmiş gerilme pikine karşılık geldiği tahmin edilmektedir. 2994 -2823  $\text{cm}^{-1}$  aralığında çıkan omuz şeklindeki keskin pikin  $\text{CH}_2$  ve O- $\text{CH}_2$  gruplarına ait gerilme titreşim frekanslarına karşılık geldiği söylenebilir. 1565  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan pikin asetattan gelen C=O gerilmesine, 1407  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikin  $\text{CH}_3\text{-C}=\text{O}$  grubundaki C-H düzlem içi eğilmelerine ait olduğu düşünülmektedir. Ayrıca 1312  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen gerilme pikinin C-N, 1105  $\text{cm}^{-1}$ 'dekinin pikin de C-O bağına ait gerilme titreşim frekanslarına karşılık geldiği söylenebilir.



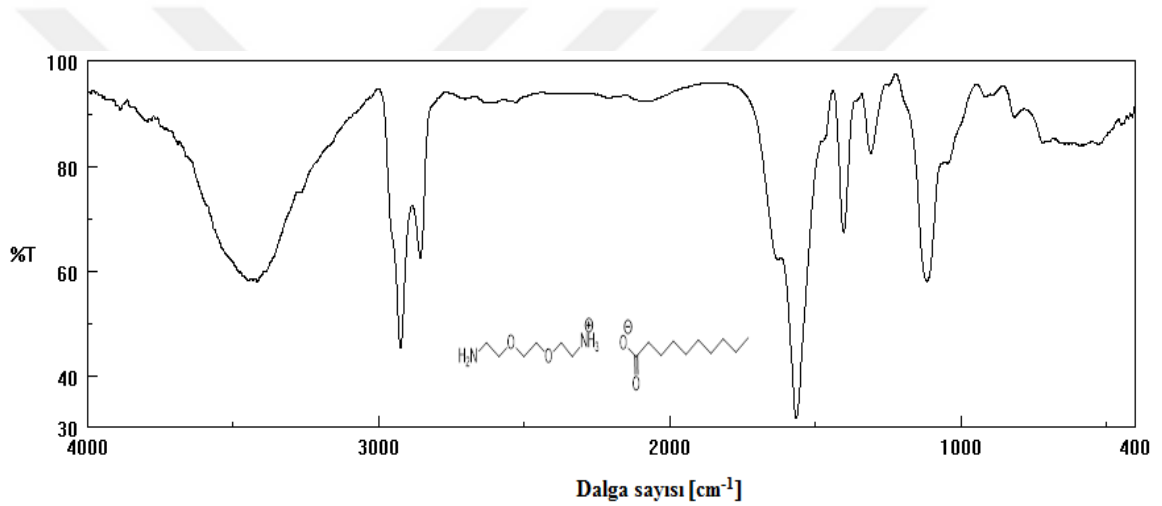
Şekil 4.2.3. PIS2'e ait IR spektrumu

Şekil 4.2.4'de verilen PIS3'ün IR spektrumuna bakıldığında 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendiğimiz yayvan pikin  $\text{NH}_3^+$  ile N-H ve O-H gerilme pikinin aynı bölgede çakışmalarından sebebiyle yayvan geniş şiddetli bir pik olduğu düşünülmektedir. 2913  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan omuz şeklindeki pikin  $\text{CH}_2$  gerilmelerine, 2876  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen keskin, şiddetli gerilmenin O- $\text{CH}_2$  gruplarına karşılık geldiği düşünülmektedir. 1475  $\text{cm}^{-1}$ 'de açığa çıkan eğilme bandının C-H gruplarına, 1350  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen gerilmenin B-O bağına, 1321  $\text{cm}^{-1}$ 'dekinin C-N bağına ait gerilme titreşim frekanslarına karşılık geldiği söylenebilir. 1108  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen pikin ise C-O bağına sahip olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 4.2.4. PIS3'e ait IR spektrumu

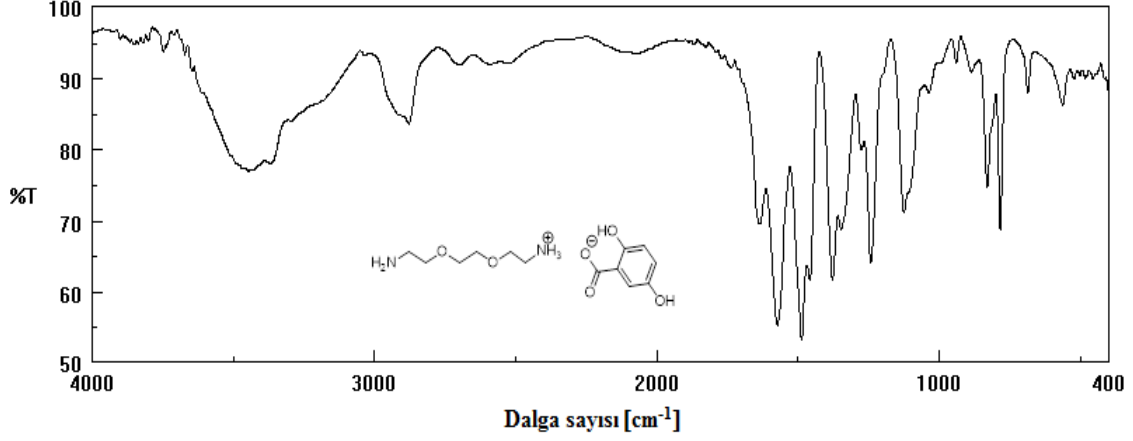
PIS4'ün IR spektrumu (Şekil 4.2.5) değerlendirildiğinde 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen geniş omuzlu pikin N-H,  $\text{NH}_3^+$  ve O-H piklerinin üst üste binmiş gerilme bandına karşılık geldiği tahmin edilmektedir. 2923-2857  $\text{cm}^{-1}$ 'de açığa çıkan gerilmenin dekanolat ve **Edbea**'dan gelen  $\text{CH}_2$  gruplarının üst üste binmesinden kaynaklı iki tane şiddetli pik olarak çıktığı söylenebilir. 1561  $\text{cm}^{-1}$ 'deki oluşan pikin dekanolik asitten gelen C=O gerilmesine ait olduğu görülmektedir. 1400-1475  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen eğilme piklerinin C-H grubuna ait olduğu söylenebilir. 1306  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan gerilme piki C-N grubuna, 1112  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülen pikin C-O bağına ait gerilme titreşim frekanslarına karşılık geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.2.5. PIS4'e ait IR spektrumu

Şekil 4.2.6'de PIS5'e ait IR spektrumun da açığa çıkan karakteristik pikler verilmiştir. 3500-3000  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki omuzlu ve yayvan şekilde çıkan pikin N-H,  $\text{NH}_3^+$ , O-H gerilme piklerinin çakışmasına ait olduğu düşünülüyor. 3031  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan gerilme piki aromatik C-H bağına ait olup yapımızda aromatik grubun bulunduğunu göstermektedir. 2949-2916  $\text{cm}^{-1}$  aralığında omuz şeklindeki iki pikin  $\text{CH}_2$  gruplarına ve 2879  $\text{cm}^{-1}$ 'deki keskin pikin O- $\text{CH}_2$  gruplarına ait gerilme titreşim frekanslarına karşılık geldiği söylenebilir. 1576  $\text{cm}^{-1}$ 'deki oluşan pikin gentisik asitten gelen C=O gerilmesine ait olduğu tahmin edilmektedir. 1482  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C=C bağına ait gerilme piki olduğu anlaşılıyor. 1457  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen pik C-H gerilmesidir. C-N gerilme bandı ise 1321  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. 1239  $\text{cm}^{-1}$ 'de açığa çıkan pik C-O gerilmesine, 1127  $\text{cm}^{-1}$

<sup>1</sup>'de görülen O-H eğilme titreşim frekansına bağlı olduğu düşünülmektedir. 826-781 cm<sup>-1</sup>'de çıkan iki bant aromatik halkaya bağlı olan sübstitüent bulunduğunu belirler.



Şekil 4.2.6. PIS5'e ait IR spektrumu

Çizelge 4.3. Edbea, PIS1, PIS2, PIS3, PIS4 ve PIS5'in IR spektrum verileri

Gruplar (1/λ, cm <sup>-1</sup> )	Edbea	PIS1	PIS2	PIS3	PIS4	PIS5
ν (N-H)	3523,3180					
ν (C-H)	2916,2870	2966, 2910, 2879	2994, 2823	2913, 2876	2923, 2857	2949, 2916, 2879
ν (C-N)	1194	1346	1312	1321	1306	1321
ν (C-O)	1113	1105	1105	1108	1112	1239
ν (C=O)		1585	1565		1561	1576
δ(C-H) (CH <sub>3</sub> C=O)			1407			
δ(N-H)	1595	1626	1632	1570	1626	1635
δ(C-H)	1464	1405		1475	1475, 1400	1457
ν (C-H) (CH=O)		1405				
ν(C-H) (CH <sub>3</sub> -C=O)						
ν (B-O)				1350		
aromatik (C-H)						3031
aromatik (C=C)						1482

### 4.3. NMR Spektroskopisi İncelemeleri

NMR spektroskopisi, belirli çekirdeklerin manyetik alandaki hareketlerini temel alan bir tekniktir. Organik kimyada ve doğal ürünlerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan tekniklerin en önemlileri  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrometreleridir. Prensip, uygun çekirdeğe sahip bütün atomlara uygulanabilir.

NMR verileri diğer bütün spektral yöntemlere nazaran oldukça fazla bilgi verir. Örneğin IR spektrumu bir karbonil grubunun sadece varlığını belirlerken NMR spektrumu, karbonil grubunun moleküle nereden bağlandığını, komşusundaki protonları, karbonil gruplarının uzayda diğer proton ve karbonlarla etkileşmeleri gibi birçok değerli bilgi verir.

$^1\text{H}$ -NMR spektrumlarından, moleküldeki kaç değişik protonun bulunduğu, farklı protonların göreceli sayıları, protonların elektronik çevreleri ve bir protonun komşusundaki protonlarla etkileşmeleri gibi bilgiler net bir şekilde elde edilebilir. Kimyasal kayma değerleri ve yarıma şekilleri ile protonların tipi belirlenebilir.

$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarından, molekülde bulunan farklı karbonların sayısı belirlenir. Karbon sinyallerinin kimyasal kayma değerlerinden her bir karbon atomunun elektronik çevresi hakkında bilgi edinilebilir.  $^{13}\text{C}$ 'ün doğada bulunma yüzdesi % 1.01 olduğundan, karbon NMR spektrumları kaydedilirken proton NMR' a göre nispeten daha fazla örnek gerekir.

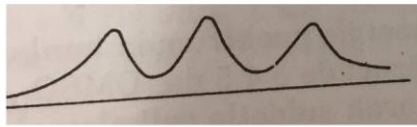
**Edbea** ve sentezlenen her bir PIS'a ait  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları Şekil 4.3.1-12'de değerleri ve açıklamaları ile birlikte aşağıda sırasıyla verilmiştir.

**Edbea** ve sentezlenen PIS'ların  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları incelendiğinde, **Edbea**'da ve PIS'ların katyonik kısımlarında bulunan  $\text{C}_1$  karbonlarının  $\delta=39.87-48.64$  ppm,  $\text{C}_2$  karbonlarının  $\delta=69.71-71.47$  ppm,  $\text{C}_3$  karbonlarının  $\delta=69.55-69.72$  ppm aralığında olduğu gözlenmiştir. Karbonil grubuna ( $\text{C}=\text{O}$ ) ait karbon piki beklenildiği gibi PIS1, PIS2, PIS4, PIS5'de  $\delta=167.11-176.95$  ppm aralığında ortaya çıkmıştır. PIS2'de asitten gelen karbonil grubuna bağlı metil karbonunun -  $\text{COCH}_3$   $\delta=24.90$  ppm de ortaya çıkmıştır.

PIS4'de dekonoat anyonunda bulunan alifatik gruplara ait karbon pikleri  $\delta=13.94-36.96$  ppm aralığında, PIS5'de ise 2,5-dihidroksibenzoat anyonunda bulunan aromatik karbonlara ait pikler  $\delta=115.76-154.56$  ppm aralığında gözlenmiştir.

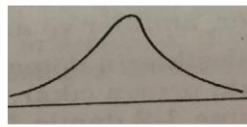
**Edbea** ve sentezlenen PIS'lerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları incelendiğinde, **Edbea**'da ve PIS'larda ortak bulunan katyonik kısımlara ait  $H_1$  protonları  $\delta=2.71-2.83$  ppm,  $H_2$  protonları  $\delta=3.50-3.51$  ppm,  $H_3$  protonları  $\delta=3.17-3.47$ ,  $H_4$  protonları  $\delta=5.53-5.17$ ,  $H_5$  protonları ise  $\delta=2.95-3.22$  ppm aralığında gözlenmiştir. PIS2'de asetat anyonunda bulunan karbonil grubuna bağlı  $-\text{CH}_3$  protonları  $\delta=1.68$  ppm de tekli pik olarak görülmektedir. PIS4'de dekonoat anyonunda alifatik protonlar  $\delta=0.85-2.04$  ppm aralığında, PIS5'de ise anyonik kısımda bulunan aromatik protonlar beklenildiği gibi  $\delta=6.49-7.15$  ppm aralığında açığa çıkmıştır.

Azot için  $I=1$  olduğundan H-N eşleşmesi üçlü pik ( $2nI+1$ ) verecektir. N-H soğurmasının geniş bir pik olarak gözlenmesi, NMR pikinin çekirdek kuadrupol genişlemesi olarak adlandırılır. Bu genişleme bazen çok fazla olduğu için N-H soğurması temel çizgiden ayırt edilmeyebilir. Çoğu durumlarda ise azotun spin durumları arasındaki geçiş hızı hidrojenin spin durumları arasındaki geçiş hızından çok fazla olduğundan H, N'un spin durumlarını göremez ve tek dar bir pik gözlenir (Erdik, 2007).  $\text{NH}_2$  grubuna ait proton piki  $\delta=5.17-6.62$  ppm aralığında,  $\text{NH}_3^+$  grubuna ait proton piki ise  $7.98-8.33$  ppm aralığındadır.



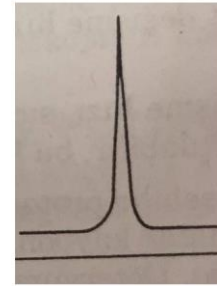
**NH piki için N-H eşleşmesi sonucu üçlü pik**

(a)



**NH piki için çekirdek kuadrupol genişlemesi sonucu geniş tek pik**

(b)

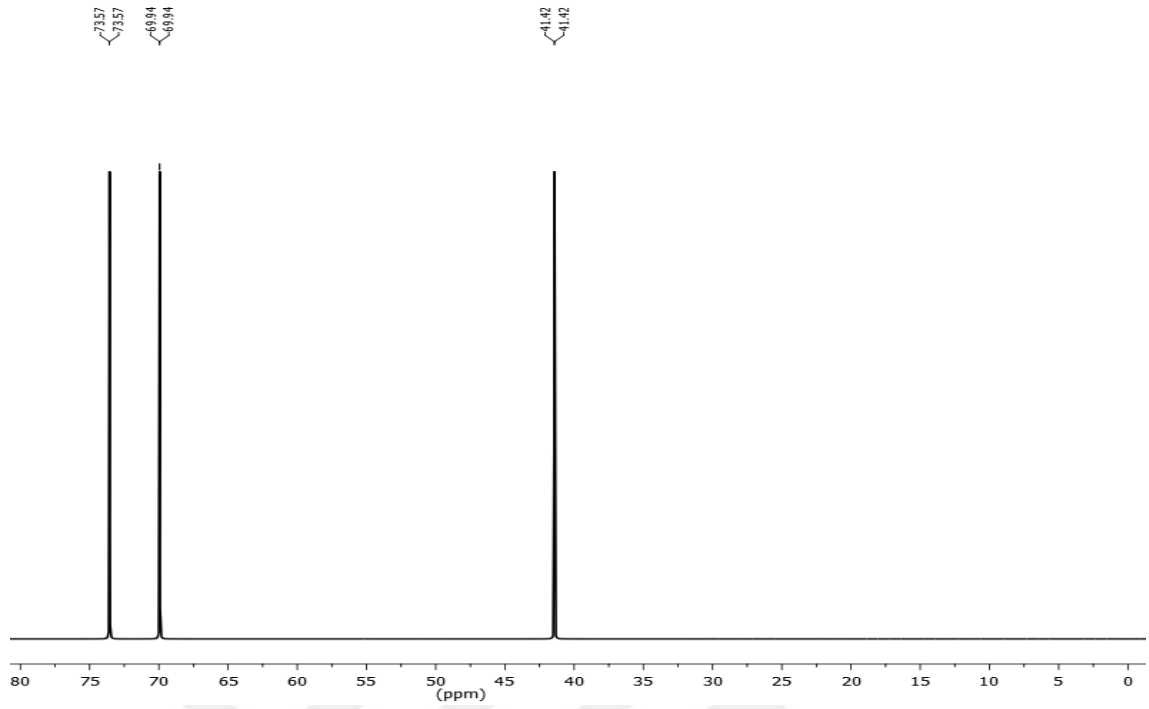


**NH piki için eşleşmenin kaybolması sonucu tek pik**

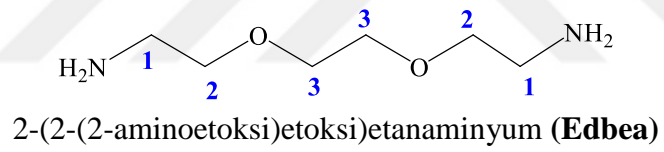
(c)

N-H soğurması pikleri: N'un spin durumları arasındaki geçiş hızının H'in spin durumları arasındaki geçiş hızına göre (a) düşük, (b) yaklaşık aynı ve (c) yüksek olması durumu. N,  $\text{NH}_3^+$  olarak protonlanıp protonların değişmesi yavaşlatılmıştır.

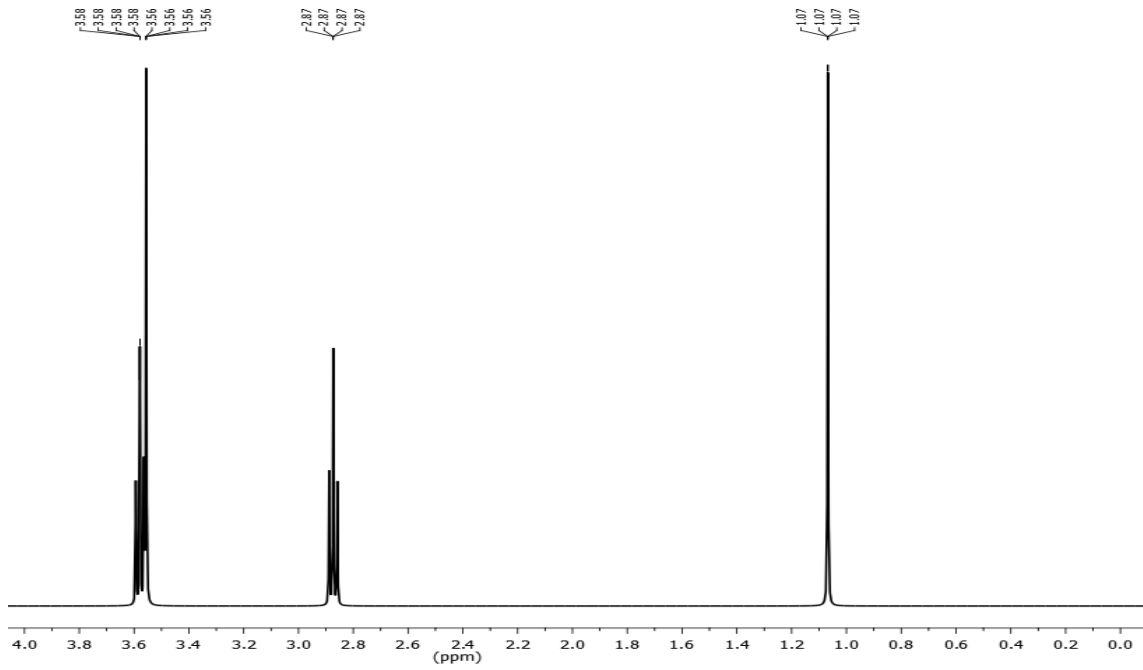




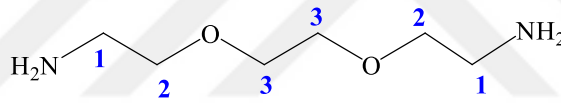
Şekil 4.3.1. **Edbea**'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



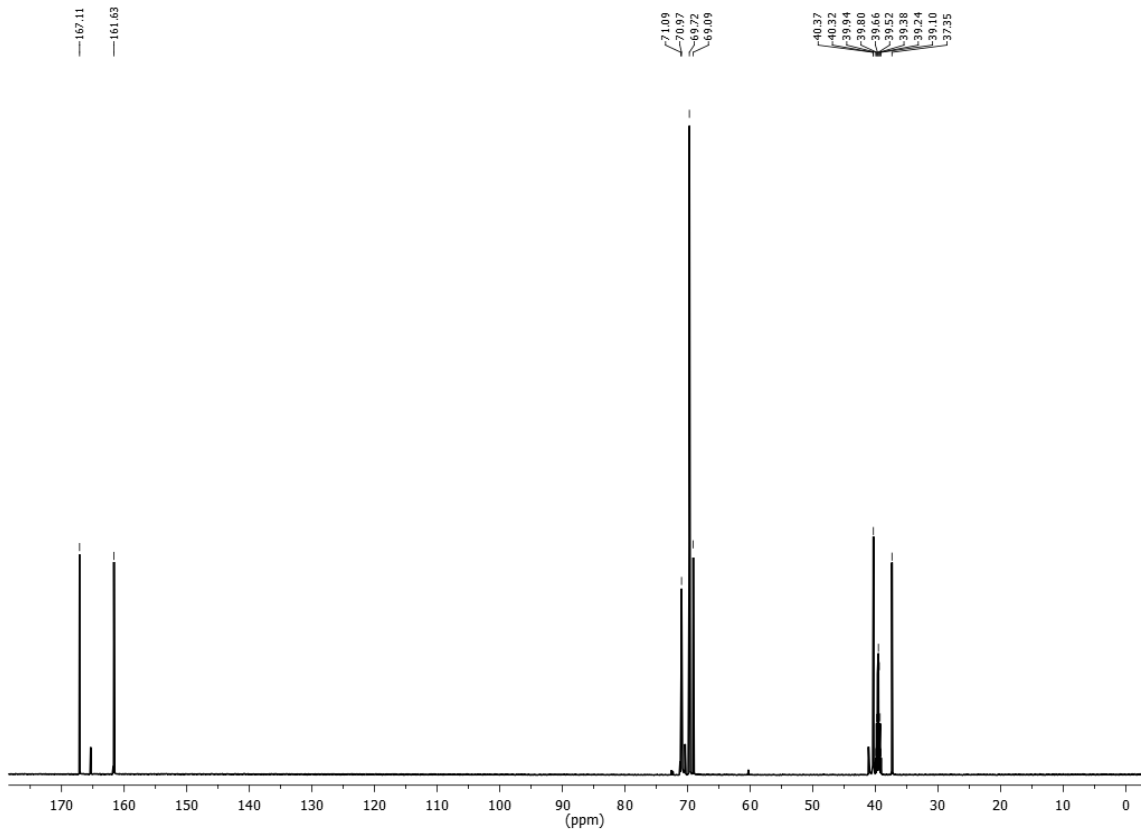
NMR  $\delta_{\text{C}}$  (ppm): 69.94 (C<sub>3</sub>), 73.57 (C<sub>2</sub>), 41.42 (C<sub>1</sub>).



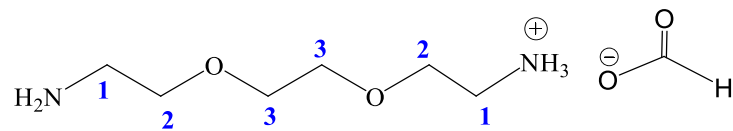
Şekil 4.3.2. Edbea'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



NMR  $\delta_{\text{H}}$ (ppm): 2.87 ( $\mathbf{H}_1$ ), 3.58 ( $\mathbf{H}_2$ ), 3.56 ( $\mathbf{H}_3$ )



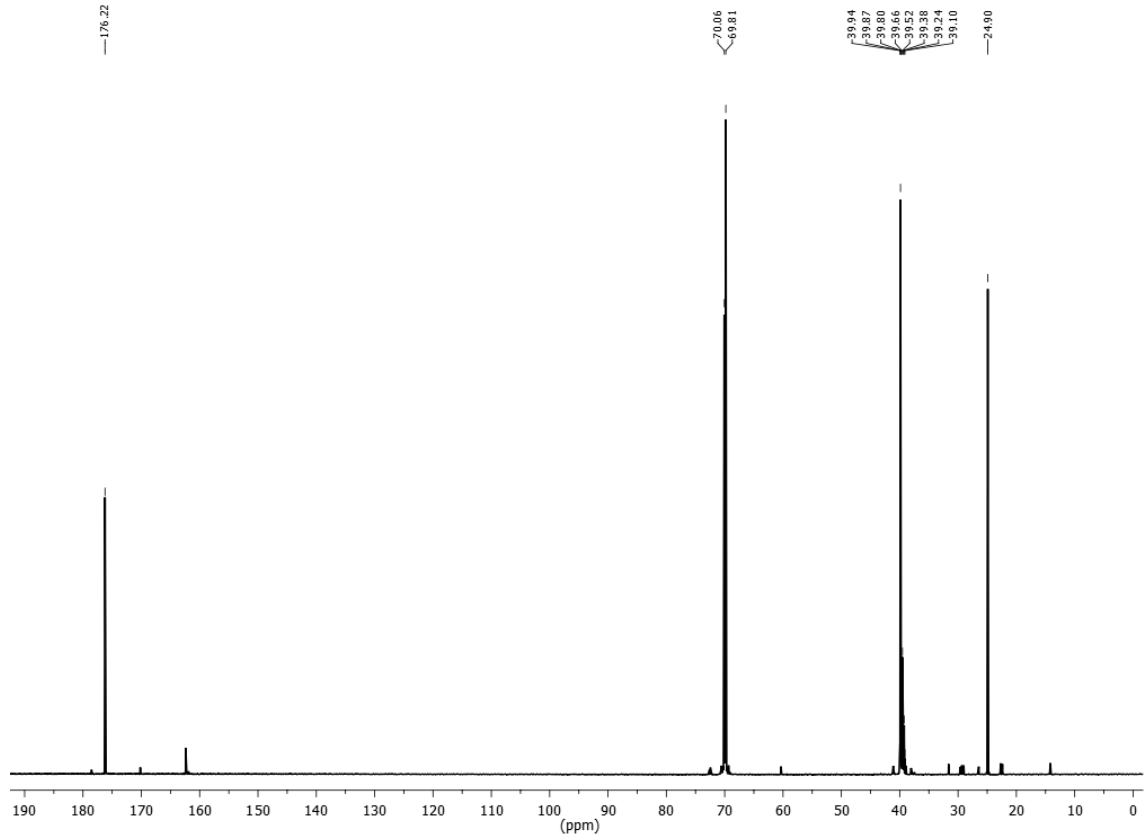
Şekil 4.3.3.PIS1'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu



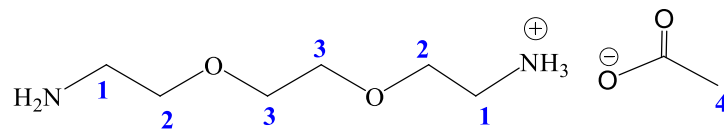
2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum format (PIS1)

NMR  $\delta_{\text{C}}$  (150 MHz, DMSO, ppm): 40.32 ( $\text{C}_1$ ), 70.97 ( $\text{C}_2$ ), 69.72 ( $\text{C}_3$ ), 167.11 ( $\text{C}=\text{O}$ )



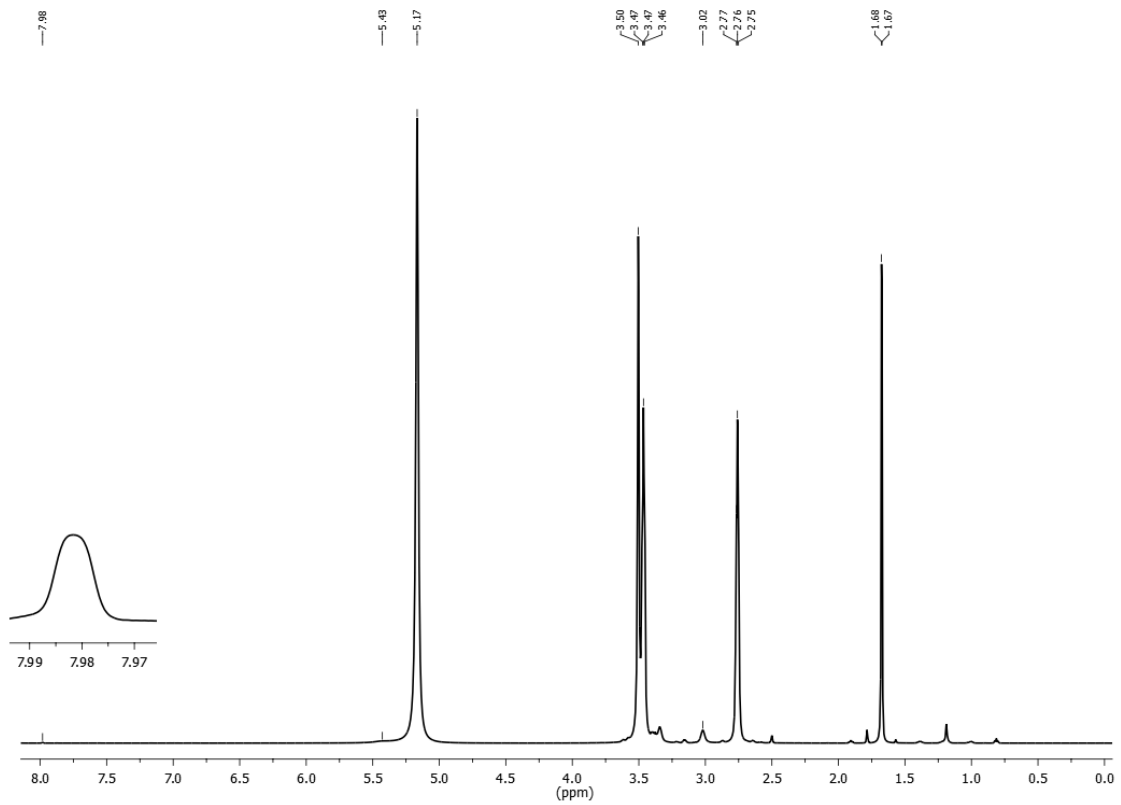


Şekil 4.3.5.PIS2'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

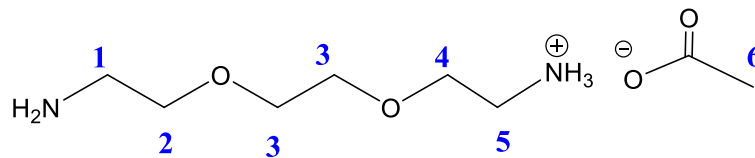


2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum asetat (PIS2)

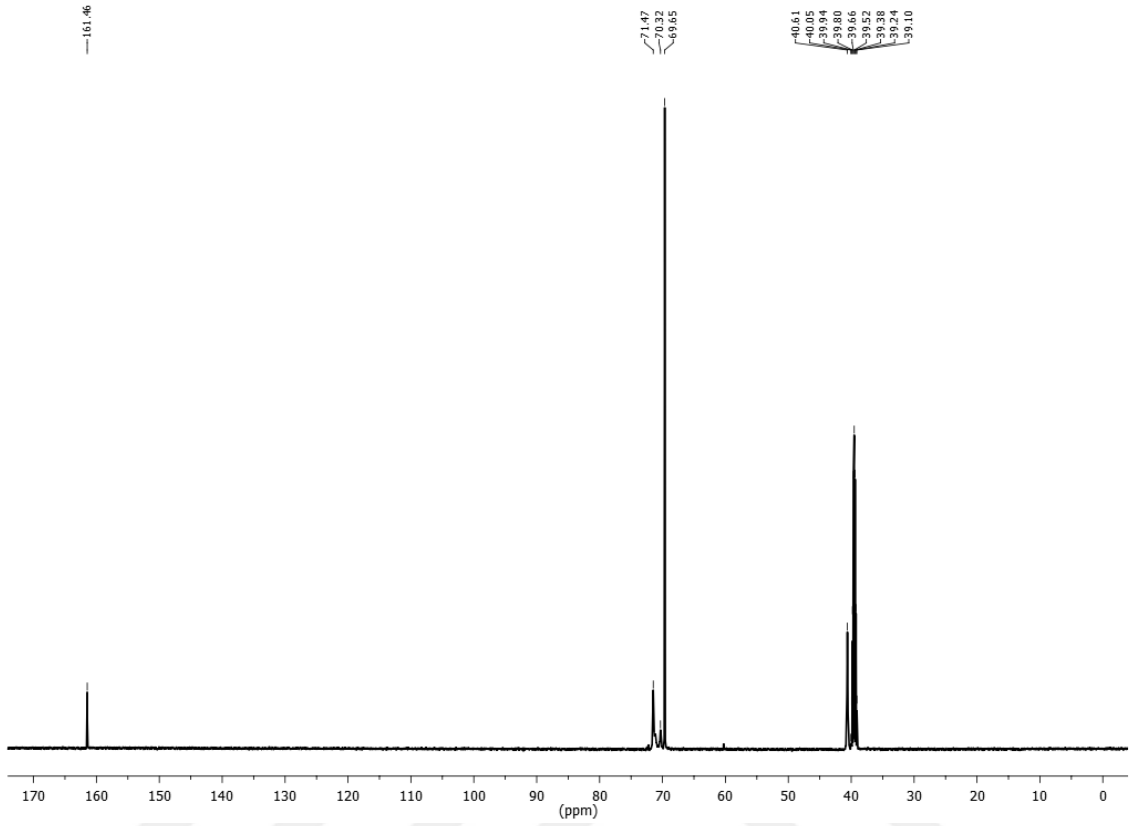
NMR  $\delta_{\text{C}}$  (150 MHz, DMSO, ppm): 39.87 ( $\text{C}_1$ ), 70.06 ( $\text{C}_2$ ), 69.81 ( $\text{C}_3$ ), 24.90 ( $\text{C}_4$ ), 176.22 ( $\text{C}=\text{O}$ )



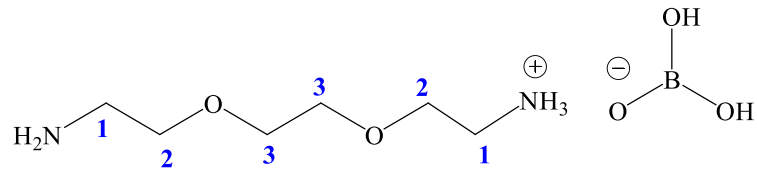
Şekil 4.3.6.PIS2'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



NMR  $\delta_{\text{H}}$ (600 MHz, DMSO, ppm): 2.76 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  4.5 Hz, 2H,  $\mathbf{H}_1$ ), 3.50 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  4.6 Hz, 2H,  $\mathbf{H}_2$ ), 3.47 (s, 4H,  $\mathbf{H}_3$ ), 5.17 (s, 2H,  $\mathbf{H}_4$ ), 3.02 (s, 2H,  $\mathbf{H}_5$ ), 5.17 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.98 (s, 2H,  $^+\text{NH}_3$ ), 1.68 (s, 1H,  $\mathbf{H}_6$ )

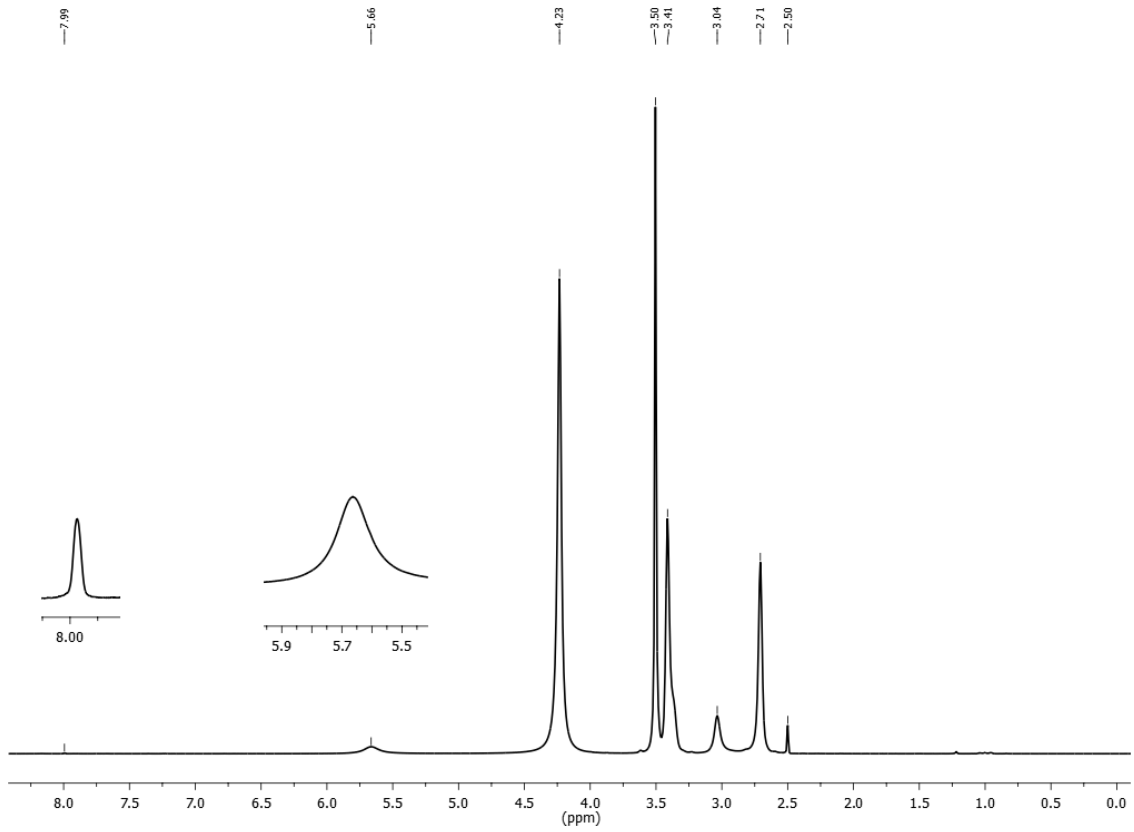


Şekil 4.3.7.PIS3'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

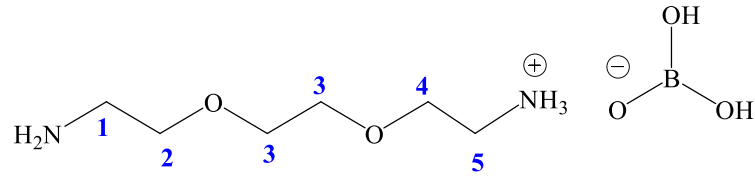


2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum dihidrojenborat (PIS3)

NMR  $\delta_{\text{C}}$  (150 MHz, DMSO, ppm): 40.61 ( $\text{C}_1$ ), 71.47 ( $\text{C}_2$ ), 69.65 ( $\text{C}_3$ )

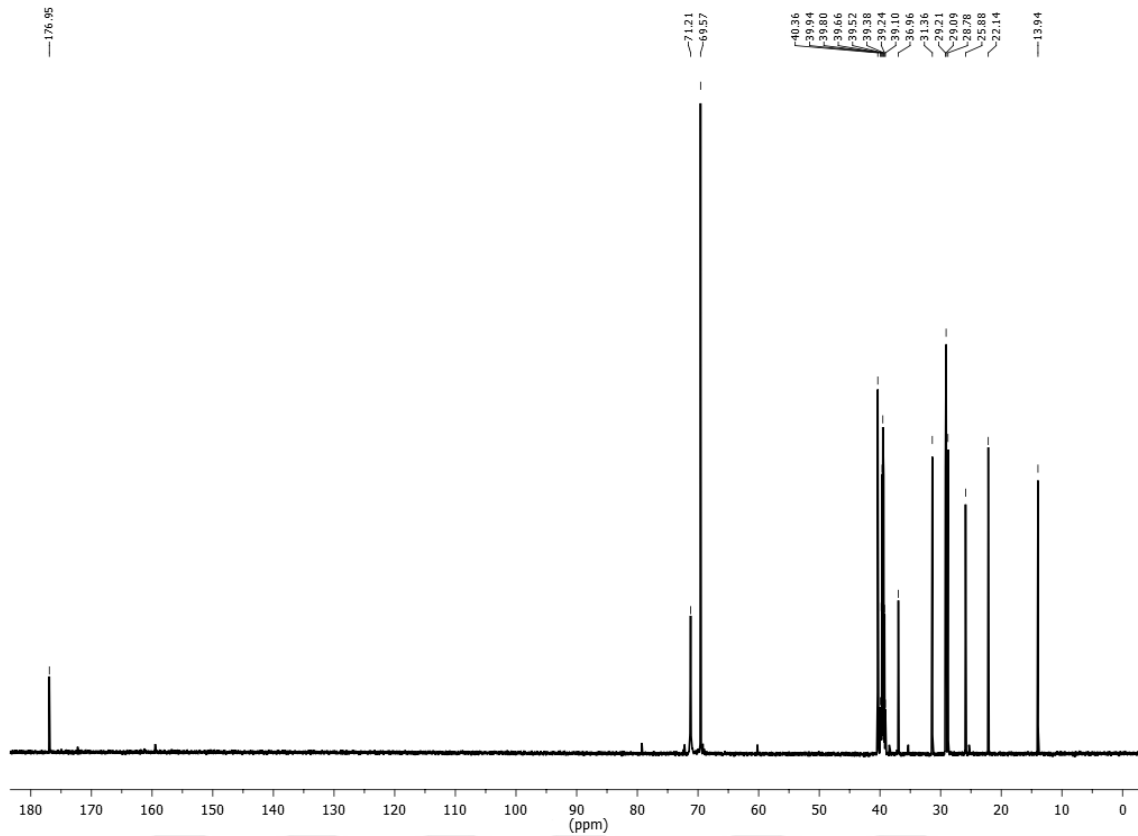


Şekil 4.3.8.PIS3'ün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

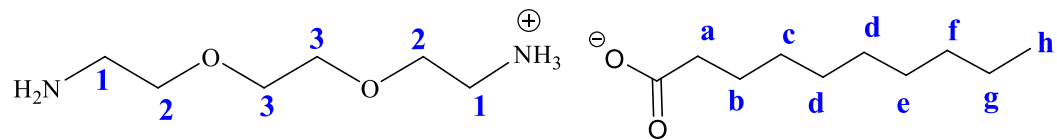


NMR  $\delta_{\text{H}}$ (600 MHz, DMSO, ppm): 2.71 (s, 2H,  $\mathbf{H}_1$ ), 3.50 (s, 2H,  $\mathbf{H}_2$ ), 3.41 (s, 4H,  $\mathbf{H}_3$ ), 4.23 (s, 2H,  $\mathbf{H}_4$ ), 3.04 (s, 2H,  $\mathbf{H}_5$ ), 5.66 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 7.99 (s, 2H,  $^+\text{NH}_3$ ).



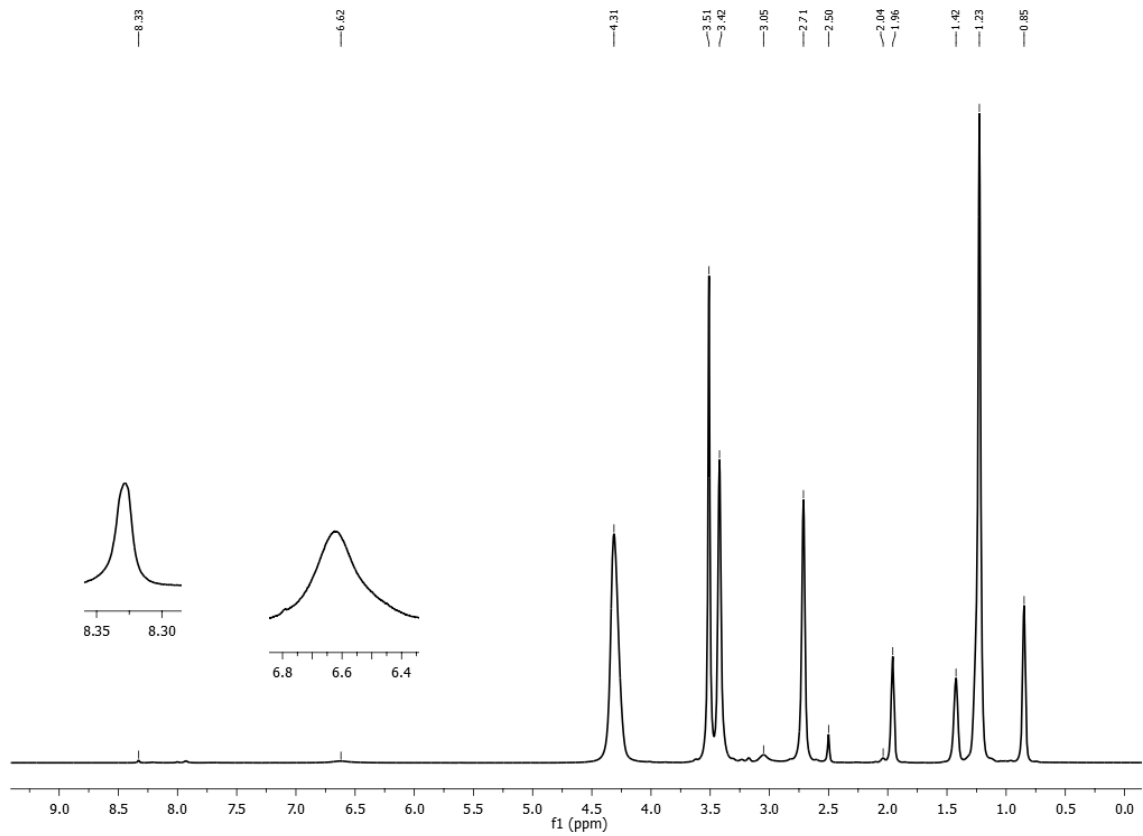


Şekil 4.3.9.PIS4'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

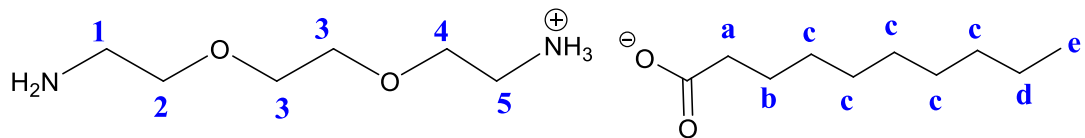


2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum) dekanolat (PIS4)

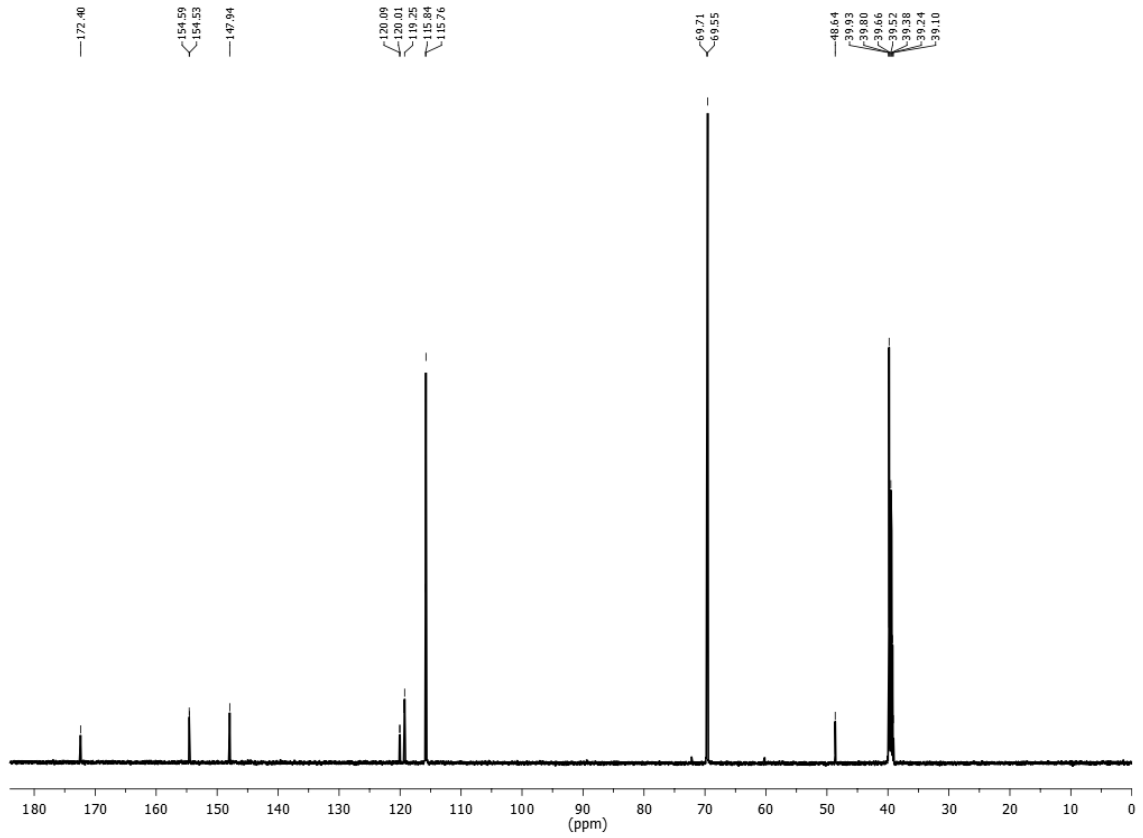
NMR  $\delta_{\text{C}}$  (150 MHz, DMSO, ppm): 40.36 ( $\text{C}_1$ ), 71.21 ( $\text{C}_2$ ), 69.57 ( $\text{C}_3$ ), 176.95 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 36.96 ( $\text{C}_a$ ), 31.36 ( $\text{C}_f$ ), 29.21 ( $\text{C}_e$ ), 29.09 ( $\text{C}_d$ ), 28.78 ( $\text{C}_c$ ), 25.88 ( $\text{C}_b$ ), 22.14 ( $\text{C}_g$ ), 13.94 ( $\text{C}_h$ )



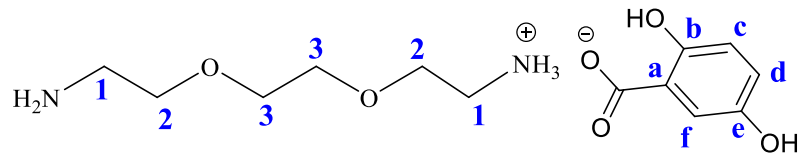
Şekil 4.3.10.PIS4'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



NMR  $\delta_{\text{H}}$ (600 MHz, DMSO, ppm): 2.71 (s, 2H,  $H_1$ ), 3.51 (s, 2H,  $H_2$ ), 3.42 (s, 4H,  $H_3$ ), 4.31 (s, 2H,  $H_4$ ), 3.05 (s, 2H,  $H_5$ ), 6.62 (s, 2H,  $\text{NH}_2$ ), 8.33 (s, 2H,  $^+\text{NH}_3$ ), 2.04 (s, 2H,  $H_a$ ), 1.96 (s, 2H,  $H_b$ ), 1.42 (s, 10H,  $H_c$ ), 1.23 (s, 2H,  $H_d$ ), 0.85 (s, 3H,  $H_e$ )

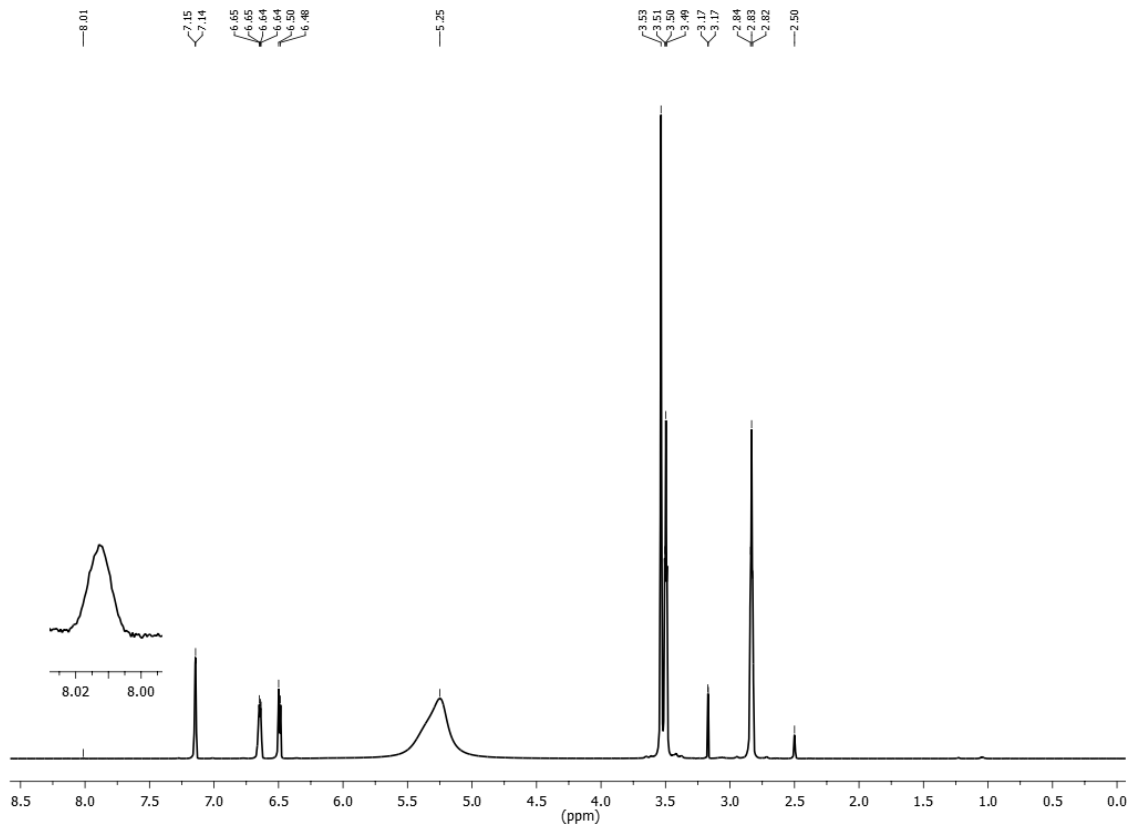


Şekil 4.3.11. PIS5'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

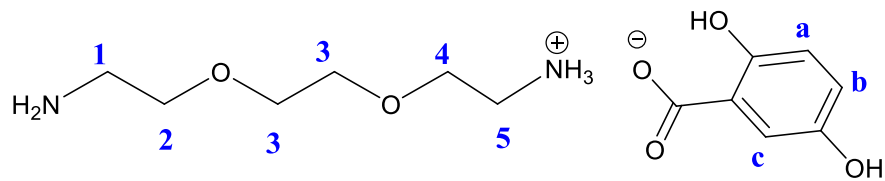


2-(2-(2-aminoetoksi)etoksi)etanaminyum) 2,5-dihidroksibenzoat (PIS5)

NMR  $\delta_{\text{C}}$  (150 MHz, DMSO, ppm): 48.64 ( $\text{C}_1$ ), 69.71 ( $\text{C}_2$ ), 69.55 ( $\text{C}_3$ ), 172.40 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 115.76 ( $\text{C}_a$ ), 154.56 ( $\text{C}_b$ ), 120.01 ( $\text{C}_c$ ), 120.09 ( $\text{C}_d$ ), 147.94 ( $\text{C}_e$ ), 119.25 ( $\text{C}_f$ )



Şekil 4.3.12.PIS5'in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



NMR  $\delta_{\text{H}}$ (600 MHz, DMSO, ppm): 2.83 (t,  $^3J_{\text{HH}}$ 4.9 Hz, 2H, **H<sub>1</sub>**), 3.50 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  4.7 Hz, 2H, **H<sub>2</sub>**), 3.17 (s, 4H, **H<sub>3</sub>**), 3.53 (s, 2H, **H<sub>4</sub>**), 2.95 (t,  $^3J_{\text{HH}}$  5.0 Hz, 2H, **H<sub>5</sub>**), 5.25 (s, 2H, **NH<sub>2</sub>**), 8.01 (s, 2H,  $^+\text{NH}_3$ ), 6.49 (m, 1H, **H<sub>a</sub>**), 6.65 (dd, 1H, **H<sub>b</sub>**), 7.15 (d, 1H, **H<sub>c</sub>**)

#### 4.4. Termik Analiz Çalışmaları

Termal Analiz malzemelerin fiziksel özelliklerinin sıcaklığa bağlı olarak değişiminin incelendiği yöntemdir. Termal Analiz, numune sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken numunenin fiziksel özelliklerinin (ağırlık, absorplanan ya da açığa çıkan ısının, boyut, iletkenlik, magnetik özellik v.s) sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü yöntemleri içerir.

Bir maddenin veya bu maddenin türevlerinin belli bir sıcaklık programı altında özelliklerinde meydana gelen değişikliklerin incelenmesi, tepkimede absorplanan veya açığa çıkan ısının ölçülmesi için kullanılan metotların hepsine Termal Analiz metotları (TA) denir. TA ölçümleri sırasında sıcaklık kontrol altında tutularak sıcaklıktaki artışa bağlı olarak malzeme özelliklerinde meydana gelen değişimler kaydedilir.

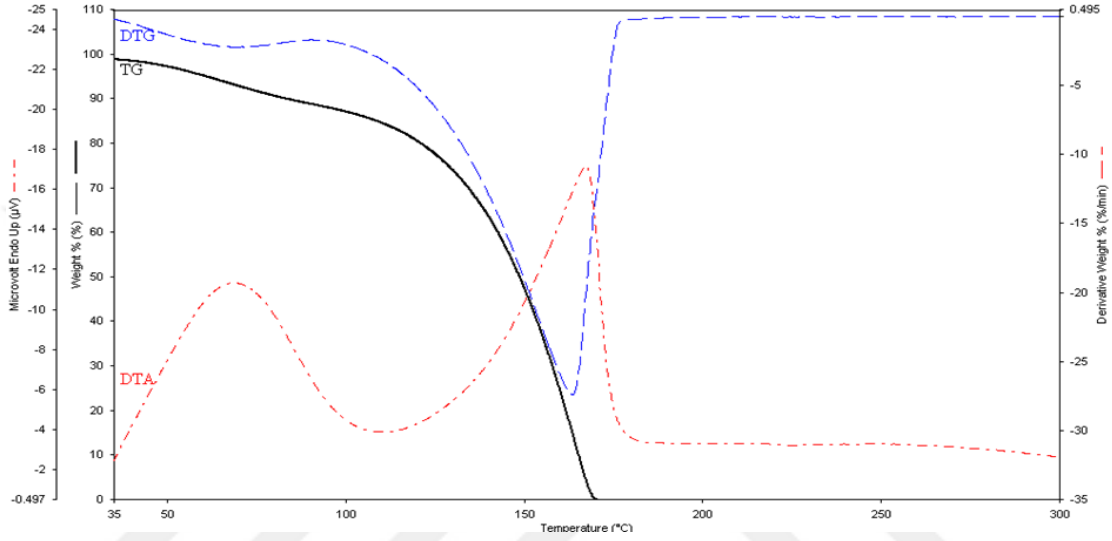
Termal analiz metotları; polimerler, alaşımlar, killer, mineraller, kompleks bileşikler ve tuz karışımlar gibi kimyasalların ısıl davranışları ile çeşitli maddelerin kalite kontrolleri için kullanılabilir.

Yeni protik iyonik sıvıların ısıl (termal) davranış ve kararlılıklarını belirlemek amacı ile TA tekniklerinden TG ve DTA kullanıldı. Protik iyonik sıvıların eldesinde kullanılan **Edbea**'nın ve iyonik sıvılar PIS1, PIS2, PIS3, PIS4 ve PIS5'in termik analiz verileri ve bu verilerle ilgili değerlendirmeler takip eden paragraflarda sunulmuştur.

Şekil 4.4.1-6'daki TG ve DTG eğrileri incelendiğinde çıkış maddesi olan **Edbea**'nın PIS1, PIS2,PIS3,PIS4 ve PIS5'e göre daha kararsız olduğu ve daha düşük sıcaklıkta bozunmaya uğradığı görülmektedir.

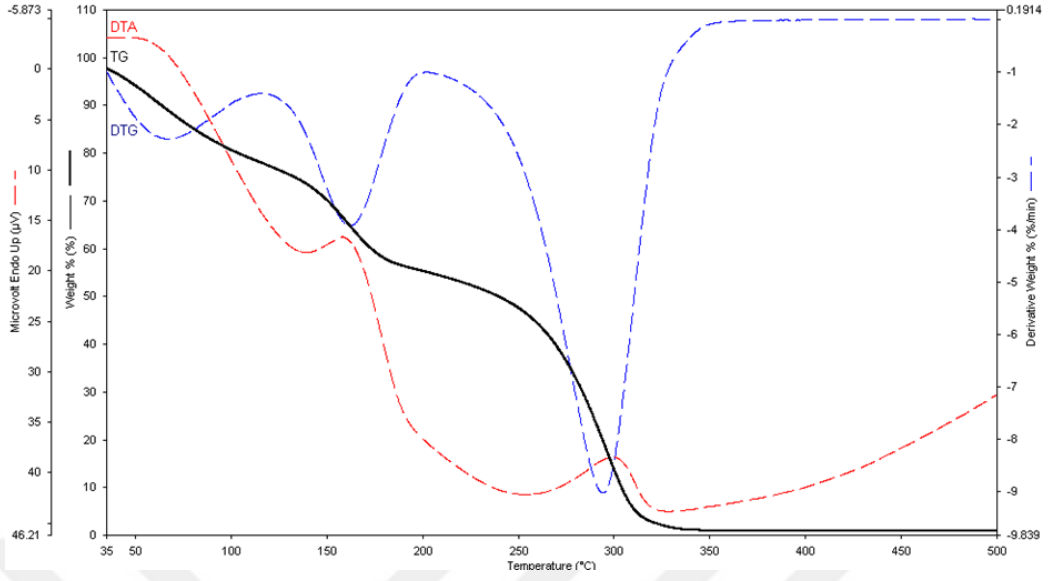
Bütün PIS'ların element analizi sonuçlarına göre öngörülen yapılar dikkate alınarak termal analiz eğrileri incelendiğinde bir uyumluluğun olduğu görülmektedir. Termal analiz çalışmalarından; ilk adımda adsorbe ve/veya absorbe suların uzaklaştığı dehidrasyon basamağı (PIS3 için bu basamakta bir etanol uzaklaşmaktadır), ikinci adımda, iyonik sıvıların anyonik kısımları ve üçüncü adımda da kalan katyonik kısımların uzaklaşmasına karşılık gelen basamaklarla termik bozunmaların gerçekleştiği tespit edildi. Ayrıca, PIS3 ve PIS5'de nihai sıcaklıklarda bir kalıntının ele geçtiği görüldü.

Şekil 4.4.1’de verilen termik analiz eğrilerinden **Edbea**’nın iki basamakta endotermik olarak bozulduğu; 41-94 °C sıcaklık aralığında % 10.25’lik (*teorik*= % 10.81) bir kütle kaybı ile **Edbea**’daki  $\text{NH}_2$  grubunun ayrıştığı öngörülürken, 94-129 °C’lerde kalan  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{NO}_2$  grubunun (*bul.*= % 88.74, *hes.*= % 89.13) tamamen parçalandığı, yani ısı olarak % 100’lük bir bozunmanın oluştuğu görülmektedir.



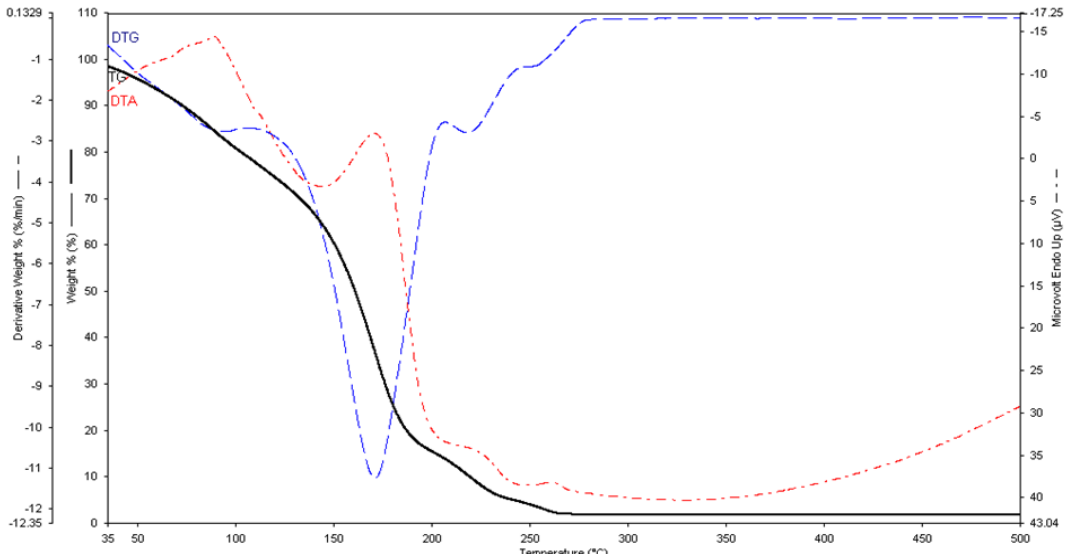
Şekil 4.4.1. **Edbea**’nın termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA)

PIS1’in  $\{[\text{EdbeaH}_2][\text{Format}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$  termal analiz eğrilerine bakıldığında (Şekil 4.4.2) üç basamakta bir termik bozulmanın gerçekleştiği görülür. İlk basamak, (25-140 °C) dehidrasyon basamağı olup yapıdaki 5  $\text{H}_2\text{O}$ ’nun (*bul.*= % 26.48 *hes.*= % 27.25) ayrışmasına karşılık gelmekte, 140-253 °C’lerde gerçekleşen ikinci basamakta PIS1’in anyonik kısmının  $[(\text{CHO}_2^-)_2]$ ; *bul.*= % 26.63 *hes.*= % 27.26] ve üçüncü basamakta da (253-369 °C) katyonik kısım olan  $(\text{C}_6\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2)^+$ ’nın (*bul.*= % 45.96 *hes.*= % 45.17), uzaklaşmasına karşılık geldiği zannedilmektedir.



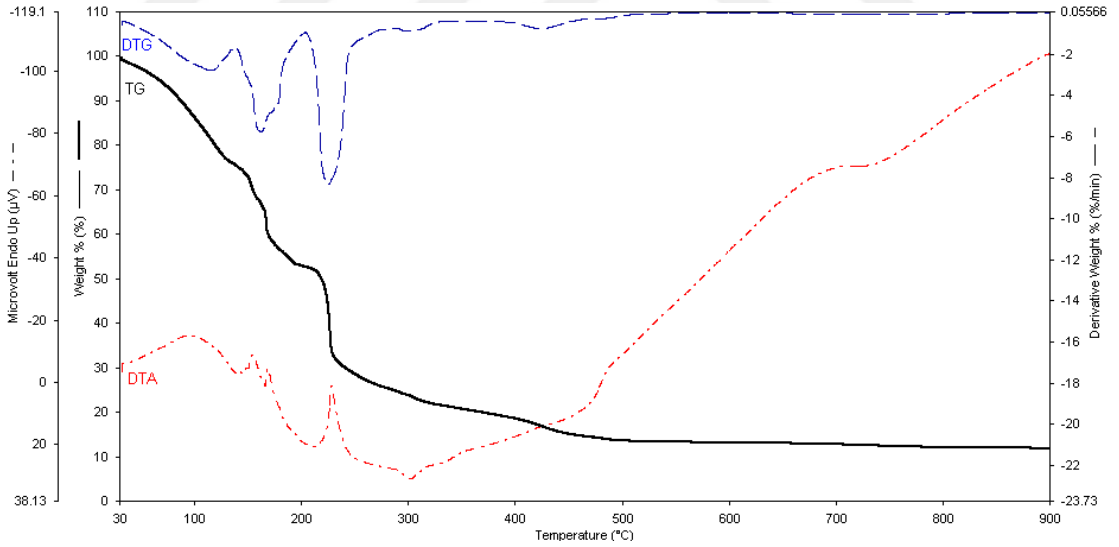
Şekil 4.4.2. PIS1'in termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA)

Şekil 4.4.3 PIS2'nin  $[[\text{EdbeaH}_2][\text{Asetat}]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$  termal analiz eğrilerine bakıldığında, termik ayrışmanın çok basamaklı gerçekleştiği görülmektedir. 30-117 °C'lerde gerçekleşen ilk adım 5 H<sub>2</sub>O'nun (*bul.*= % 24.40 *hes.*= % 25.11) ayrıştığı dehidrasyon basamağıdır. Takip eden ikinci basamakta (117-167 °C) PIS2'nin anyonik kısmının, (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, (*bul.*= % 33.11 *hes.*= % 32.95) uzaklaşmasına, üçüncü basamakta ise (167-294 °C) kalan katyonik kısmın, C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, (*bul.*= % 40.60 *hes.*= % 41.61) tamamen ayrışmasına karşılık geldiği düşünülmektedir.



Şekil 4.4.3. PIS2'nin termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA)

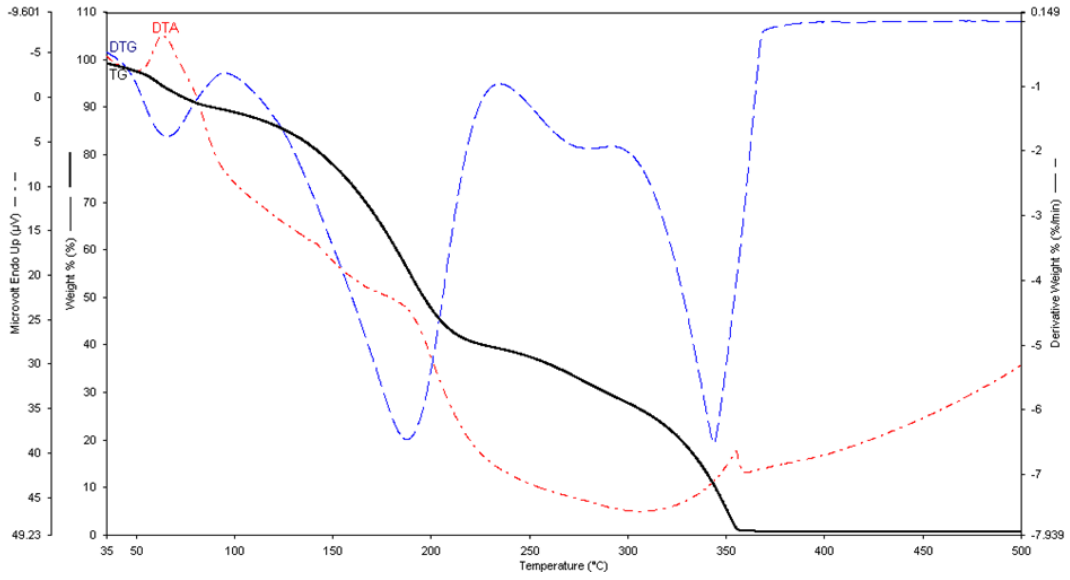
Şekil 4.4.4'deki TG, DTG ve DTA eğrilerinden de görüldüğü gibi, PIS3'ün {[EdbeaH<sub>2</sub>][2HBorat]<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH} termik bozunma peş peşe ve çok basamaklı olarak gerçekleşmektedir. İlk basamak (32-101 °C), element analizi ve NMR spektrumu ile de ortaya konan etil alkolün termik uzaklaşmasına aittir (*bul.*= 14.10 % *hes.*= % 14.50). 101-191 °C'lerde meydana gelen ikinci basamakta, yapıdaki anyonik kısma, [B(OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>]<sub>2</sub>, ait [(OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup>]<sub>2</sub> grubunun uzaklaşmana (*bul.*= 31.87 % *hes.*= % 31.47) karşılık gelmekte, takip eden basamakta (191-439 °C) ise, [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>katyonundan [C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup> grubunun (*bul.*= 38.33 % *hes.*= % 38.14) termal bozulmasına ait olduğu tahmin edilmektedir. Bu adımdan sonra da (440 °C) ortamda anyon ve katyondan kalan atomların oluşturduğu, bu sıcaklık ve üstünde termal olarak kararlı (Chang ve ark., 2005) olan 2 mol BN'nin (% *hes.*= % 15.60) oluştuğu düşünülmüş, TG eğrisiyle de bu sıcaklıklarda gözlemlenen kalıntının 2 mol BN'ye (*bul.*= 15.70) karşılık geldiği teyit edilmiştir.



Şekil 4.4.4. PIS3'ün termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA)

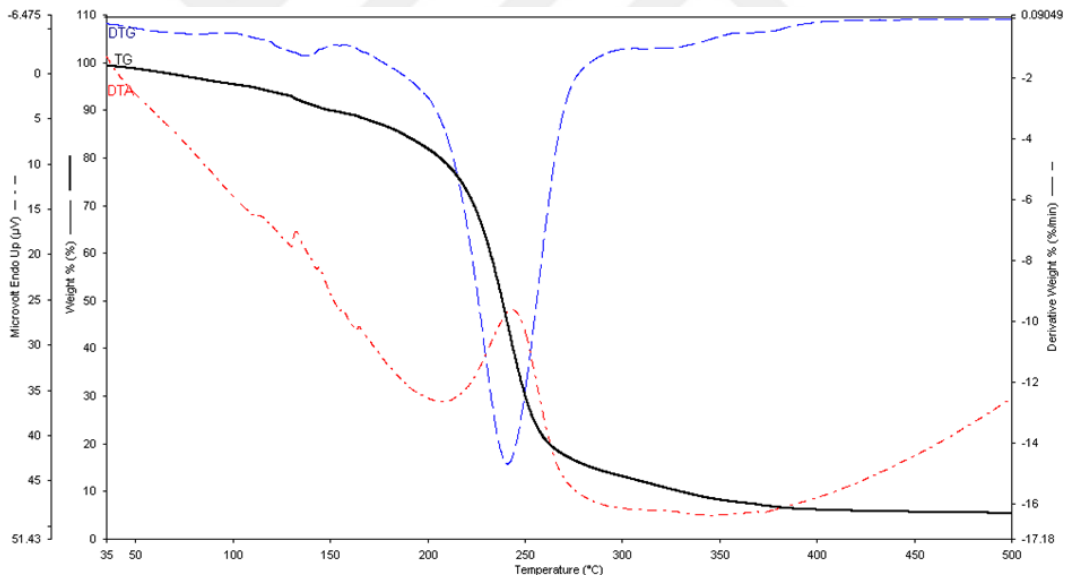


PIS4'ün {[EdbeaH][Dekanoat].3H<sub>2</sub>O} Şekil 4.4.5'de verilen termal eğrilerinden görüldüğü gibi ayrışmanın dört basamakta ve ardıl ilerlediği anlaşılmaktadır. Dehidrasyon basamağı olan birinci adımda (30-124 °C) yapıdaki 3 H<sub>2</sub>O'nun (*bul.*= % 14.65 *hes.*= % 14.42) yapıdan uzaklaşması gerçekleşmekte. Takip eden ikinci basamakta (124-235 °C) anyonik kısım, [C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, (*bul.*= % 38.50 *hes.*= % 39.84) ve son iki basamakta ise (235-470 °C) kalan katyonik grubun, [C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, (*bul.*= % 46.17 *hes.*= % 45.73) tamamen termik bozunmaya uğramasının gerçekleştiği zannedilmektedir.



Şekil 4.4.5. PIS4'ün termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA)

PIS5'in{[EdbeaH][2OHBenzoat].2H<sub>2</sub>O} termik analiz eğrileri (TG, DTG ve DTA) Şekil 4.4.6'da verilmiştir. TG ve DTG eğrilerinden de görüldüğü üzere, diğer iyonik sıvılara göre PIS5'de termal bozunmanın çok basamaklı olmadığı anlaşılmaktadır. Temelde iki basamakta termal olarak ayrılan PIS5'in ilk basamağı 32-159 °C'lerde gerçekleşmekte ve bu basamakta 2 mol su (*bul.*= % 10.52, *hes.*= % 10.64) ortamdaki uzaklaşmaktadır. Takip eden son basamakta ise (159-401 °C) yapıdaki anyonun [C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub><sup>-</sup>] ve takiben katyonunun büyük oranda bozunması gerçekleşmekte [C<sub>6</sub>H<sub>17</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sup>+</sup>, (*bul.*= 82.99 *hes.*= % 89.35), 401 °C'nin üzerinde ise % 6.14'lik bir kalıntının analiz ortamında kaldığı TG eğrisinden açıkça görülmektedir. Organik yapıların termal bozunmasında ortamda karbon kalıntılarının oluştuğu sık karşılaşılan bir durumdur, dolayısıyla PIS5'de 500 °C'deki % 5.43'lük kalıntının karbon kalıntısı olduğu tahmin edilmektedir.



Şekil 4.4.6. PIS5'in termal analiz eğrileri (TG, DTG, DTA)

İyonik sıvıların tamamının termoanalitik verileri Çizelge 4.4’de verilmiştir.

Çizelge 4.4. **Edbea**, PIS1, PIS2, PIS3, PIS4 ve PIS5’in termoanalitik sonuçları

Bileşik	Basamak	Sıcaklık Aralığı (°C)	DTG <sub>maks.</sub> (°C)	Kütle Kaybı %		Ayrılan grup
				Deneysel	Teorik	
Edbea	1	41-94	68	10.25	10.81	NH <sub>2</sub>
148.203 gmol <sup>-1</sup>	2	94-179	163	88.74	89.13	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> NO <sub>2</sub>
PIS1	1	25-140	66	26.48	27.25	5 H <sub>2</sub> O
C <sub>8</sub> H <sub>30</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	2	140-253	161	26.63	27.26	[HCOO <sup>-</sup> ] <sub>2</sub>
330.33gmol <sup>-1</sup>	3	253-369	294	45.96	45.17	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> ]
PIS2	1	30-117	89	24.40	25.11	5 H <sub>2</sub> O
C <sub>10</sub> H <sub>34</sub> N <sub>2</sub> O <sub>11</sub>	2	117-167	174	33.11	32.95	[CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> ] <sub>2</sub>
358.39gmol <sup>-1</sup>	3	167-294	220	40.60	41.61	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> ]
PIS3	1	32-101	116	14.10	14.50	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)
C <sub>8</sub> H <sub>28</sub> B <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	2	101-191	162	31.87	31.47	[B(OH) <sub>2</sub> O <sup>-</sup> ] <sub>2</sub>
317.94gmol <sup>-1</sup>	3	191-439	226	38.33	38.14	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> ]
PIS4	1	30-124	66	14.65	14.42	3 H <sub>2</sub> O
C <sub>16</sub> H <sub>42</sub> N <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2	124-235	188	46.17	45.73	[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COO <sup>-</sup> ]
374.52gmol <sup>-1</sup>	3	235-470	343	39.50	39.84	[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> ]
PIS5	1	32-159	138	10.52	10.64	2 H <sub>2</sub> O
C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	2	159-401	241	82.99	89.35	[C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> COO <sup>-</sup> ]
338.35gmol <sup>-1</sup>						[(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> O(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>+</sup> H <sub>3</sub> ]

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) (**Edbea**) ile formik asit, asetik asit, borik asit, gentisik asit ve dekanıik asit kullanılarak yeni PIS'lar elde edilmiştir. Elde edilen PIS'ların yapıları element analizi ile IR ve NMR spektroskopik teknikler kullanılarak aydınlatılmaya çalışıldı. Analiz sonuçlarına göre, PIS'ların kapalı formüllerinin sırası ile [EdbeaH<sub>2</sub>][Format]<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O (PIS1), [EdbeaH<sub>2</sub>][Asetat]<sub>2</sub>.5H<sub>2</sub>O (PIS2), [EdbeaH<sub>2</sub>][2HBorat]<sub>2</sub>.C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (PIS3), [EdbeaH][Dekanoat].3H<sub>2</sub>O (PIS4) ve [EdbeaH][2OHBenzoat].2H<sub>2</sub>O (PIS5) olduğu tespit edildi. Oluşan PIS'ların başta termal analiz sonuçları ve daha sonra IR ve NMR spektrumları incelendiğinde su içerdikleri tespit edilmiştir. Diğer taraftan, analiz çalışmalarından PIS1, PIS2 ve PIS3 iyonik sıvıların yapısal izomerlerinin bir karışım halinde olduğu tahmin edilmektedir.

İyonik sıvıların çok yaygın kullanımlarının olduğu göz önünde bulundurulursa, yeni PIS'ların çeşitli kullanımları araştırılabilir. Bu iyonik sıvıların mümkün kullanımları şunlar olabilir:

### *I. Çözücü sistemler*

İyonik sıvılar çoğunlukla organik reaksiyonlar için organik çözücülere alternatif olarak kullanılan kimyasallardır. Bilindiği gibi organik çözücülerin büyük oranda zehirli ve buhar basınçlarının yüksek olması dolayısıyla çevreye önemli zararlarının olduğu bilinen bir gerçektir. İyonik sıvıların hem ısı kararlılıklarının yüksek olması hem de buhar basınçlarının çok düşük olması dolayısıyla bunların organik çözücülerin yerine kullanılan çevre dostu çözücü sistemler olmaları, yeni PIS'ların organik çözücülerde gerçekleşen birçok reaksiyon için alternatif çözücüler olabileceğini akla getirmektedir. Ayrıca, çeşitli anorganik reaksiyonlar için de bu iyonik sıvılar alternatif çözücüler olarak denenebilir.

Diğer taraftan, iyonik sıvıların suyla veya organik çözücüler ile karıştırılmaması bunların iki fazlı sistemlerde kullanılabilirliğini sağlamaktadır ve hazırlanması kolay çözücüler olup çok az miktarı bile çoğu zaman yeterlidir. Yapılan araştırmalar birçok organik reaksiyonunda (polimerizasyon, alkilasyon vb.) oda sıcaklığındaki iyonik sıvılarınla gerçekleştiğini göstermiştir.

Bir önemli özellikleri de yüksek polariteye sahip olmalarıdır. Yüksek polariteleri nedeniyle iyonik sıvılar kimyasal ve biyokimyasal reaksiyonlar için ideal reaksiyonları da verirler.

## *II. Katalizörler*

Çeşitli iyonik sıvılar aynı zamanda birçok organik reaksiyonun oluşmasında katalizör görevi görebilmektedir. Hatta bazı reaksiyonların (Örneğin, Suziki-Heck) oluşmasında katalizör kadar çözücü sisteminin de oldukça önemli olduğu göz önünde bulundurulursa; yeni PIS'ların özel bazı reaksiyonlarda hem katalizör hem de çözücü olarak kullanılıp kullanılmayacağı mutlaka araştırılmalıdır. Bu sayede, özel bazı reaksiyonların gerçekleştirilmesinde alternatif katalizörler tespit edilirken, aynı zamanda bu katalizörler çözücü sistemler olarak da kullanımları mümkün olacaktır ki; bu tür reaksiyonların organik bir çözücü kullanılmadan sentezlenmesinin mümkün olabileceği ortaya konacaktır.

## *III. Tribolojik özellik*

Triboloji (İngilizce: tribology), sürtünme, aşınma ve yağlama konularını inceleyen bilim ve teknoloji dalıdır. Triboloji sözcüğü eski Yunan dilindeki tribo "sürtünme" ile logos "prensipte veya mantık" kelimelerinden türetilmiştir. Çok genel olarak triboloji malzemelerin (özellikle metal aksamli makine sistemlerinde) sürtünmeye karşı dayanımının artması ya da yağlayıcı özelliği ile malzemenin sürtünmeye karşı direncinin sağlanması ile ilgilenen bir bilim dalıdır. Viskoziteleri yüksek olan yeni PIS'ların, özellikle yağlayıcı olarak kullanımlarına yönelik tribolojik özelliklerin araştırması oldukça ilgi çekici olabilir.

## *IV. Biyolojik aktivite*

Bazı iyonik sıvılarla ilgili çeşitli biyolojik aktivite testlerine yönelik çalışmaların da yapıldığı bilinmektedir. Yeni PIS'ların başta antikanserojen aktiviteleri olmak üzere antifungal, antibakteriyel gibi çeşitli biyolojik aktiviteleri araştırılabilir.

## *V. Diğer zellikler*

İyonik sıvılar; pillerde elektrolitler, güneş panelleri, elektro-optikler, kişisel bakım ürünleri, mumyalama, metal kaplama ve biyosidler gibi çok yaygın kullanımlarından dolayı son çeyrek asrın öne çıkan yeşil kimyasallar sınıfına dâhil edilen çevreci ve aranan kimyasallardır ve literatüre kazandırılan birçok iyonik sıvı ticarileştirilmiştir. Bu yüzden, yeni PIS'ların da mümkün uygulamaları çalışılarak potansiyelleri ortaya çıkarılabilir. Böylelikle katma değeri olan kimyasalların ülke ekonomisine katkısı pekâlâ sağlanabilir.



## 6. KAYNAKLAR

- Abdul-Sada, A.K., Atkins, M.P., Ellis, B., Hodgson, P.K.G., Morgan, M.L.M. ve Seddon, K.R., 1995. Process and catalysts for the alkylation of aromatic hydrocarbons. World Patent, WO 95/21806.
- Adams, C.J., Earle, M. J., Roberts, G., ve Seddon, K.R., 1998. Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids. Chem. Commun., 2097-2098.
- Anonim, 2013e, 2,2'(Ethylenedioxy)bis(ethylamine). [http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.dolangenveN4=385506|ALDRICHveN5=SEARCH\\_CONCAT\\_PNO|BRAND\\_KEY ve F=SPEC.](http://www.sigmaaldrich.com/catalog/ProductDetail.dolangenveN4=385506|ALDRICHveN5=SEARCH_CONCAT_PNO|BRAND_KEY ve F=SPEC.) (20.09.2013).
- Aydın A., N. Korkmaz, Ş. Tekin, A. Karadağ, "Anticancer activities and mechanism of action of two novel metal complexes,  $C_{16}H_{34}N_8O_5Ag_2Cd$  and  $C_{11}H_{16}N_7O_2Ag_3Ni$ ", Turk J Biol., 38, 948--955 (2014). DOI: 10,3906/biy-1405-68
- Aydın A., A. Karadağ, Ş. Tekin, N. Korkmaz, A. Özdemir, "Two new coordination polymers containing dicyanidoargentate(I) and dicyanidoaurate(I): Synthesis, characterization and a detailed investigation as in vitro of their anticancer activities on some cancer cell lines", Turk J Chem., 39(3), 532--549 (2015). DOI: 10,3906/kim-1412-13
- Biedron, T., ve Kubisa, P., 2001. Atom-Transfer Radical Polymerization of Acrylates in an Ionic Liquid. Macromolecular Rapid Communications, 22(15), 1237-1242.
- Bicak, N., 2005. A new ionic liquid: 2-hydroxyethylammonium formate. Journal of Molecular Liquids, 116, 15-18.
- Bronson, R.T., Michaelis, D.J., Lamb, R.D., Hussein, G.A., Farnsworth, P.B., Linford, M.R., Izatt, R.M., Bradshaw, J.S. ve Savage, P.B., 2005. Efficient Immobilization of a cadmium Chemosensor in a Tin Film: Generation of a Cadmium Sensor Prototyp. Organic Letters, 7(6), 1105-1108.
- Carmichael, A.J., Haddleton, D.M., Bon, S.A.F. ve Seddon, K.R., 2000. Copper(I) mediated living radical polymerisation in an ionic liquid. Chem. Commun., 1237-1238.
- Cassir, M., Belhomme, C., 1999. Technological Applications of Molten Salts: The case of Molten Carbonate Fuel Cell. Plasma and Ions, 1, 3-15,
- Chang, C.W., Han, W.Q. ve Zettl, A., 2005. Thermal conductivity of B-C-N and BN nanotubes. J. Vac. Sci. Technol., B 23(5), 1883-1886.
- De Souza, R.F., Padilha, J.C., Gonçalves, R.S., Dupont, J., 2003. Room-temperature dialkylimidazolium ionic liquid based fuel cells. Electrochem. Commun., 5, 728-731.
- Destegül A., ve Tez Danışmanı: A. Karadağ, (2011). N-(2-hidroksietil)-etilendiamin Esaslı Yeni İyonik Sıvıların Sentezi, Yapısal Tanımlamaları ve Bazı Özellikleri, YL Tezi, 67 sf.
- Earle, M.J., ve Seddon, K.R., 2000. Ionic liquids. Green solvents for the future. Pure Applv Chem., 72, 1391-1398.
- Erdik, E., 2007. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Kitapevi, 530s, Ankara.
- Forsyth, M., Sun, J., ve MacFarlane, D.R., 2000. Novel high salt content polymer electrolytes based on high Tg polymers. Electrochimica Acta, 45, 1249-1254.
- Freeman, M., 2000. Chem. Eng. News, 78, 34.
- Freemantle, M., 1998. Chem.Eng. News, 76, 32-37.

- Freemantle, M., 2009. Synthesis of Ionic liquids An introduction to Ionic liquids, s. 19-29.
- Fuller, J., Breda, A.C. ve Carlin, R.T., 1997. Ionic Liquid-Polymer Gel Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 144(4), L67-L70.
- Gabriel, S., ve Weiner, J., 1888. Ueber einige abkömmlinge des propylamins. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.*, 21(2), 2669–2679.
- Herrmann, W.A., ve Bohn, V.P.W., 1999. Transition-metal catalysts in ionic liquids. *J. Organomet. Chem.*, 572, 141-142.
- Herzig, T., Schreiner, C., Gerhard, D., Wasserscheid, ve P., Gores, H.J., 2007. Characterization and properties of new ionic liquids with the difluoromono [1,2-oxalato (2-)-O-O'] borate anion. *Journal of Fluorine Chemistry*, 128, 612–618.
- Holbrey, J.D., ve Seddon, K.R., 1999. Ionic Liquids. *Clean Products and Processes*, 1(4), 223-236.
- Howarth, J., Hanlon, K., Fayne, D., McCormac, P. (1997) . Moisture Stable Dialkylimidazolium Salts as Heterogeneous and Homogeneous Lewis Acids in the Diels-Alder Reaction *Tetrahedron Letters*, 38, 3097–3100.
- Ignat'ev, N.V., Welz-Biermann, U., Kucheryna, A., Bissky, G., ve Willner, H., 2005. New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions. *J. Fluorine Chem.*, 126, 1150–1159.
- Isildak O., F. Saymaz, A. Karadağ, N. Okumus Korkmaz, A. Attar, “A Novel Potentiometric Sensor for Determination of Neurotoxin  $\beta$ -N-Oxalyl-l- $\alpha$ ,  $\beta$ -Diaminopropionic Acid” *BioMed Research International*, 2014, 251653-57 (2014). DOI:10.1155/2014/251653
- Karadağ, A., A. Keskin Gözüaçık, V.T. Yılmaz, Y. Yerli, E. Şahin, “Coordination versatility of 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine) in new mono- and polynuclear metal(II) complexes of saccharinate: synthesis, characterization and crystal structures” *Polyhedron*, 78, 24-30 (2014). DOI:10.1016/j.poly.2014.03.056
- Karadağ, A. ve Destegül, A., 2013. N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine-based ionic liquids: Synthesis, structural characterization, thermal, dielectric and catalytic properties, *J. Molecular Liquids*, 177, 369-375.
- Karadağ, A., Destegül, A., Demirtaş, İ., Yerli, Y., Akbaş, H. ve Kösemen A., 2011. Synthesis, Structural Characterization and Some Properties of New Ionic Liquids Based N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine. 5th Saudi Science Conference, Green-pp-32, 298-299.
- MacFarlane, D.R., Sun, J., Golding, J., Meakin, P., ve Forsyth, M., 2000. High conductivity molten salts based on the imide ion. *Electrochimica Acta*, 45, 1271-1278.
- Machocho, A.K., Win, T., Grinberg, S. ve Bittner, S., 2003. Reaction of benzoquinones and naphthoquinones with 1,8-diamino-3,6-dioxanonane and with 1,11-diamino-3,6,9-trioxaundecane. *Tetrahedron Letters*, 44, 5531-5534.
- Madhavaiah, C., Parvez, M. ve Verma, S., 2004. Catalytic transformation with copper-metallated diglycine conjugates. *Bioorganic ve Medicinal Chemistry*, 12, 5973-5982.
- Memon, S. ve Yılmaz, M., 2001. A complimentary study of calixarene based bifunctional receptors for alkali or transition metal cations and  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . *Journal of Molecular Structure*, 595, 101-109.
- Mikami, K., 2005, *Green Reaction Media in Organic Synthesis*, Blackwell Publishing, India, 187.



- N. Bicak, 2005. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. *Journal of Molecular Liquids*, 116, 15– 18.
- Noda, A. ve Watanabe, M. 2000. Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ polymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts. *Electrochim. Acta*, 45, 1265-1270.
- Obaya, N., Payrastra, C. ve Madaule, Y., 2001. Sentesis of new pentacarbon chain streptocyanines (pentamethonium salts). *Tetrahedron*, 57, 9137-9147.
- Ohno, H., 2005. In *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Wiley-interscience: New York, 157-167.
- Ogihara, W., Sun, J.Z., Forsyth, M., MacFarlane, D.R., Yoshizawa, M., ve Ohno, H., 2004. Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkali metal ionic liquids ve negatively charged polyelectrolytes, *Electrochim. Acta*, 49, 1797-1801.
- Rogers, R.D., ve Seddon, K.R., 2002. *Ionic liquids in: Industrial Applications to Geen Chemistry*, ACS Symposium Series 818; American Chemical Society: Washington, DC.
- Rogers, R.D., ve Seddon, K.R., 2003. *Ionic liquids as geen solvents*, in: *Progress and Prospects*. ACS Symposium Series 856; American Chemical Society: Washington, DC.
- Salavati-Niasari, M., 2005. Macrocyclic dioxadiaza from the reaction of the (1,8-diamino-3,6-dioxaoctane)copper(II) cation with formaldehyde and the carbon acids nitroethane or diethylmalonate. *Polyhedron*, 24, 1405-1409.
- Salavati-Niasari, M., ve Bazarganipour, M., 2006. Bis(macrocyclic) copper(II) complexes containing aromatic nitrogen–nitrogen linkers produced by in situ one pot template condensation reaction (IOPTCR): Synthesis, characterization and catalytic oxidation of tetrahydrofuran. *Inorganic Chemistry Communications*, 9, 332-336.
- Seddon, K. R., Stark, A., ve Torres, M. J., 2000. Influence of chloride, water, ve organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl. Chem.*, 72(12), 2275–2287.
- Sekine, M., Okada, K., Seio, K., Obata, T., Sasaki, T., Kakeya, H. ve Osada H., 2004. Sentesis of a biotin-conjugate of phosmidosine O-ethyl ester as a Gl arrest antitumor drug. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 12, 6343-6349.
- Silva, S.M., Saurez, P.A.Z., Desouza, R.F., ve Dupont, J., 1998. Selective linear dimerization of 1,3-butadiene by palladimn compounds immobilized into 1-nbutyl-3-methyl imidazolium ionic liquids. *Polymer Bulletin*, 40, 401-405.
- Singh, B., ve Sekhon, S.S., 2005. Ion conducting behaviour of poymer electrolytes containing ionic liquids, *Chem. Phys. Lett.*, 414, 34-39.
- Steeper, R.R., Rice, S.F., Kennedy, I.M., Alken, J.D., 1996, Kinetics Measurements of Methane Oxidation in Supercritical Water. *J. Phys. Chem.*, 100(1):184-189
- Şenocak, A., A. Karadağ, M. Serkan Soylu, Ö. Andaç, “Two novel cyanido-bridged polymeric complexes with suspension bridge type connections and a series of related complex salts: crystallographic and thermal characterizations”, *New J. Chem.*, 39, 3675--3686 (2015). DOI: 10,1039/C5NJ00071H.
- Şenocak, A., A. Karadağ, Y. Yerli, Ö. Andaç, E. Şahin, “Two Novel Bimetallic Cyano-Bridged Coordination Polymers Containing the 2,2'-(ethylenedioxy)bis(ethylamine): Syntheses, Structural, Thermal and Magnetic Properties” *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 20, 628-635 (2010). DOI: 10,1007/s10904-010-9361-x

- Torre, B.G., Morales, J.C., Aviñó, A., Iacopino, D., Ongaro, A., Fitzmaurice, D., Murphy, D., Doyle, H., Redmond, G. ve Eritja, R., 2002. Synthesis of Oligonucleotides Carrying Anchoring Groups ve Their Use in the Preparation of Oligonucleotide–Gold Conjugates. *Helvetica Chimica Acta*, 85, 2594-2607.
- Uygun M., 2007, İyonik Sıvıların Yapısal Özellikleri ve Endüstrideki Bazı Uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Zhao, D., Wu, M., Kou, Y., ve Min, E., 2002. Ionic liquids: applications in catalysis. *Catalysis Today*, 74, 157-189.
- Zhao, H., ve Malhotra, S.W., 2002. Application of ionic liquids in organic synthesis. *Aldrichim Acta*, 35, 75–83.
- Wasserscheid, P., ve Welton, T. 2002. Ionic liquids in synthesis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Wasserscheid, P., ve Keim, W., 2000. Ionic liquids-new “solutions” for transition metal catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 3772-3789.
- Watanabe, M., Yamada, S.I., ve Ogata, N., 1995. Ionic conductivity of polymer electrolytes containing room temperature molten salts based on pyridinium halide and aluminium chloride. *Electrochimica Acta*, 40, 2285-2288.
- Welton, T., 1999. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.*, 99, 2071–2083.
- Wilkes, J.S., 2002. A Short History of Ionic Liquids-From Molten Salts to Neoteri Solvent. *Green Chemistry*, 4, 73–80.
- Wilkes, J.S., Zaworotko, M.J., 1992. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965-967.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Erdem KORKMAZER  
Doğum Tarihi ve Yer : 20.11.1985  
Medeni Hali : Evli  
Yabancı Dili : İngilizce  
Telefon : 0 5559988187  
e-mail : korkmazererdem38@gmail.com

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek Lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	2017
Lisans	Selçuk Üniversitesi	2007
Lise	Kayseri Akkışla Lisesi	2002

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2007-2011	Özel bir eğitim kurumu (Mersin)	Kimya Öğretmeni
2011-2016	Özel bir eğitim kurumu (Mersin)	Kimya Öğretmeni
2016-2017	Özel bir eğitim kurumu (Kayseri)	Kimya Öğretmeni

### Hobiler

Kitap okumak, futbol oynamak, gezmek...