

T.C
GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİMDALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

N-(2-HİDROKSİETİL)-ETİLENDİAMİN ESASLI YENİ
İYONİK SIVILARIN SENTEZİ, YAPISAL TANIMLAMALARI
VE BAZI ÖZELLİKLERİ

ALİ DESTEĞÜL

TOKAT
2011

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ danışmanlığında, Ali DESTEGÜL tarafından hazırlanan bu çalışma ..09/2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Orhan UZUN

Üye: Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Sedat YAŞAR

İmza:

İmza:

İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım



Doç. Dr. Naim ÇAĞMAN

Enstitü Müdürü

26./09/2011

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 içerdigi yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya üniversite dışındaki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Ali DESTEĞÜL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

N-(2-HİDROKSİETİL)-ETİLENDİAMİN ESASLI YENİ İYONİK SIVILARIN
SENTEZİ, YAPISAL TANIMLAMALARI VE BAZI ÖZELLİKLERİ

Ali DESTEGÜL

Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ

İyonik sıvılar (*İS*) birçok organik ve inorganik bileşiği çözebilmesi, katalizör olması, yüksek polaritesi, düşük buhar basıncı, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması, defalarca kullanılması, tepkime ortamından kolayca uzaklaştırılması, geride artık bırakmaması gibi birçok özelliklerinden dolayı diğer klasik çözücülere karşı üstünlük sağlamaktadır. Bu tezde, N-(2-hidroksietil)etilendiamin iki farklı asit ile etkileştirilerek iki yeni *İS* elde edildi ve FT-IR, NMR, Termal Analiz (TA) ve dönüşümlü voltametri teknikleriyle karakterize edildi. Ayrıca Hp 4194A empedans cihazı kullanılarak reel dielektrik (ϵ')-frekans (ω), sanal dielektrik (ϵ'')-frekans (ω) ve iletkenlik (σ_{AC})-frekans (ω) ilişkileri araştırıldı. Diğer taraftan, yeni amin bazlı *İS*'ler bazı organik bileşiklerin eldesinde çözücü ya da katalizör olarak denendi.

2011, 67 sayfa

Anahtar kelimeler: İyonik sıvı, N-(2-hidroksietil)etilendiamin, Formik asit, Asetik asit, Kataliz, NMR, Termik analiz

ABSTRACT

Master Thesis

SYNTHESIS, STRUCTURAL CHARACTERIZATIONS AND SOME PROPERTIES OF NEW IONIC LIQUIDS BASED N-(2-HYDROXYETHYL)- ETHYLENEDIAMINE

Ali DESTEGÜL

Gaziosmanpaşa University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

Ionic liquids (ILs) is superior to other conventional solvents due to various applications like solving many organic and inorganic compounds, catalyst, high polarity, low vapor pressure, high temperature resistivity, reusability, easy recovery from reaction media, no residue, and additive for conductivity in chemical reactions and applications. In this thesis, N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine (*hydeten*) compound, was reacted with formic acid and acetic acid, and two different types of ILs were obtained and characterized by FT-IR, NMR, thermal analysis (TA) and cyclic voltammetry techniques. Besides, real dielectric (ϵ')-frequency (ω), imaginary dielectric (ϵ'')-frequency (ω) and conductivity (σ_{AC})-frequency (ω) relationships of ILs were investigated using Hp 4194A impedance analyzer. On the other hand, new amine based ILs were tested as solvent or catalyst in synthesizing some organic compounds.

2011, 67 pages

Keywords: Ionic liquid, N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine, Formic acid, Acetic acid, Catalyst, NMR, Thermal analysis

ÖNSÖZ

Yüksek lisans çalışmam süresince bana sabırla yardım eden, yüksek lisans tezimin hazırlanmasında benden çok emeği bulunan danışman hocam Doç. Dr. Ahmet KARADAĞ'a teşekkürlerimi sunarım.

Kataliz çalışmalarının yapılmasında büyük katkısı olan Prof. Dr. İsmail Özdemir'e ve iletkenlik ölçümlerinin alınmasında laboratuvarını bize açan Doç. Dr. Yusuf Yerli'ye ne kadar teşekkür etsem azdır.

Çalışmalarım sırasında yardımlarını ve bilgilerini esirgemeyen Öğr. Gör. Ayşegül ŞENOCAK ve Arş. Gör. Hüseyin AKBAŞ'a Arş. Gör. Necati BAŞMAN'a teşekkür ediyorum.

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

Ali DESTEGÜL

Ağustos, 2011

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ	v
ÇİZELGELER DİZİNİ	vii
SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	4
2.1. İyonik sıvıların sentezi	5
2.2. İyonik sıvıların kullanım alanları	9
2.3. İyonik sıvıların endüstrideki kullanım alanları	10
2.4. N-(2-hidroksietil)etilendiamin	27
3. MATERYAL ve METOT	29
3.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan Materyaller	29
3.2. Yöntem	29
3.3. Analizde kullanılan cihazlar	32
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	33
4.1. Kızılötesi spektroskopisi incelemeleri	33
4.2. NMR spektroskopisi incelemeleri	35
4.2.1. ¹ H ve ¹³ C-NMR spektrumları	35
4.2.2. İki boyutlu NMR teknikleri	36
4.3. Termik analiz çalışmaları	46
4.4. İletkenlik ölçümleri	47
4.4.1. <i>İS1</i> 'e ait iletkenlik ölçümleri	50
4.4.2. <i>İS2</i> 'e ait iletkenlik ölçümleri	52
4.5. Dönüşümlü voltametri ölçümleri	54
4.6. Kataliz çalışmaları	57
SONUÇ VE ÖNERİLER	60
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ	67

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. 1,3-Disübstitüeyimidazolyum tuzlarından oluşan <i>OSIS</i> 'ler	5
Şekil 2.2. İyonik sıvıların sentezinde kullanılan bazı katyonlar	6
Şekil 2.3. Bazı iyonik sıvıların sentezine örnekler.....	7
Şekil 2.4. [emim][BF ₄] iyonik sıvısının sentezi.....	7
Şekil 2.5. İyonik sıvı varlığında palladyum karben komplekslerinin aminasyon tepkimeleri.....	21
Şekil 2.6. Palladyum ve bakır katalizörlüğünde poliaminasyonların sentezi	22
Şekil 2.7. Asidik [emim][Cl-AlCl ₃] iyonik sıvısında indolun Friedel-Crafts tep.	25
Şekil 2.8. <i>hydeten</i> ligantının iki dişli olarak davrandığı kompleks	28
Şekil 2.9. <i>hydeten</i> ligantının üç dişli olarak davrandığı kompleks	28
Şekil 3.1. İyonik sıvıların sentez düzeneği	29
Şekil 4.1. <i>Hydeten</i> , <i>İS1</i> ve <i>İS2</i> 'nin kızılötesi spektrumu	34
Şekil 4.2. NMR sonuçlarına göre <i>İS1</i> ve <i>İS2</i> 'nin yapıları	38
Şekil 4.3. <i>İS1</i> bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	40
Şekil 4.4. <i>İS1</i> bileşiğinin C-13 APT NMR spektrumu	40
Şekil 4.5. <i>İS1</i> bileşiğinin HETCOR NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.6. <i>İS1</i> bileşiğinin HMBC NMR spektrumu.....	41
Şekil 4.7. <i>İS2</i> bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	42
Şekil 4.8. <i>İS2</i> bileşiğinin C-13 NMR spektrumu	42
Şekil 4.9. <i>İS2</i> bileşiğinin C-13 APT NMR spektrumu	43
Şekil 4.10. <i>İS2</i> bileşiğinin DEPT 135 NMR spektrumu.....	43
Şekil 4.11. <i>İS2</i> bileşiğinin DEPT 90 NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.12. <i>İS2</i> bileşiğinin HETCOR NMR spektrumu.....	44
Şekil 4.13. <i>İS2</i> bileşiğinin COSY 90 NMR spektrumu	45
Şekil 4.14. <i>İS2</i> bileşiğinin HMBC NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.15. <i>hydeten</i> , <i>İS1</i> ve <i>İS2</i> bileşiklerinin TG ve DTG eğrileri.....	46
Şekil 4.16. Kayıplı dielektrik için eşdeğer devre	50
Şekil 4.17. <i>İS1</i> 'in dielektrik sabitinin reel kısmının frekans bağımlılığı	51

Şekil 4.18. $\dot{I}S1$ 'nin dielektrik sabitinin sanal (dielektrik kaybı) kısmının frekans bağımlılığı.....	51
Şekil 4.19. $\dot{I}S1$ 'in AC iletkenliğinin frekans bağımlılığı	52
Şekil 4.20. $\dot{I}S2$ 'in dielektrik sabitinin reel kısmının frekans bağımlılığı.....	53
Şekil 4.21. $\dot{I}S2$ 'nin dielektrik sabitinin sanal (dielektrik kaybı) kısmının frekans bağımlılığı.....	53
Şekil 4.22. $\dot{I}S2$ 'in AC iletkenliğinin frekans bağımlılığı	54
Şekil 4.23. a) Dönüştürme voltmetride çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım.....	55
Şekil 4.24. $\dot{I}S1$ bileşiminin voltagram eğrisi.....	56
Şekil 4.25. $\dot{I}S2$ bileşiminin voltagram eğrisi.....	57

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge	<u>Sayfa</u>
Çizelge 4.1. <i>Hydeten</i> , <i>İS1</i> ve <i>İS2</i> 'nin kızılötesi spektrum verileri	34
Çizelge 4.2. İyonik sıvıların NMR spektrum sonuçları.....	39
Çizelge 4.3. <i>Hydeten</i> , <i>İS1</i> ve <i>İS2</i> bileşiklerinin termogravimetrik sonuçları.....	47
Çizelge 4.4. NHC-Pd katalizörlüğünde <i>İS1</i> ve <i>İS2</i> 'nin çözücü olarak kullanıldığı Heck eşleşme tepkimesine ait sonuçlar	59

SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	<u>Açıklama</u>
E_{pc}	Katodik pik potansiyeli
E_{pa}	Anodik pik potansiyeli
\dot{I}_{pc}	Katodik pik akımı
\dot{I}_{pa}	Anodik pik akımı
I	Akım
ε	Dielektrik geçirgenlik
ε_r	Bağıl geçirgenlik
ε_0	Boşluğun geçirgenliği
ε'	Dielektrik sabitinin reel kısmı
ε''	Dielektrik sabitinin sanal kısmı
C	Kapasitans
A	Plakaların yüzey alanı
d	Plakalar arası mesafe
I_L	Kayıp akım
I_c	Kapasitif akım
I_T	Toplam akım
V	Volt

Kısaltmalar	<u>Açıklama</u>
$\dot{I}S$	İyonik sıvı
OSİS	Oda sıcaklığı iyonik sıvılar
[emim]	1-etil-3-metilimidazolyum
[bmim]	1-n-bütül-3-metilimidazolyum
[hmim]	-n-hekzil-3-metilimidazolyum
[heemim]	1-(2-hidroksietiletoksi)-3-metilimidazolyum
[esmim]	1-sülfoniletül-3-metilimidazolyum
[mpsim]	1-sülfonilpropil-3-metil
n-Bu ₄ PBr	tetra-n-bütülfosfonyum bromür

n-Bu ₄ PCl	tetra-n-bütilfosfonyum klorür
n-Bu ₄ NBr	tetra-n-bütilamonyum bromür
Hydeten	N-(2-hidroksietil)etilendiamin
nbd	Norbornadien
PPh ₃	Trifenilfosfin
cod	Siklooktadien
L-L	Çift disli ligand
p-TsOH	p-Toluensülfonik asit
p-TsNCl ₂	p-Toluensülfonamiddiklorür
MS	Kütle spektroskopisi
(n-bpy)Cl	n-bütilpiridinyumklorür
Cp	siklopentil
e.n.	Erime noktası (°C)
Me	Metil
Et	Etil
Bz	Benzil
Acac	Asetilaseton
p-Ts	p-toluensülfonil
aren	Aromatik
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofur
BINAP	2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftil
TG	Termogravimetri
DTG	Diferansiyel termogravimetri
DTA	Diferansiyel termal analiz
DSC	Diferansiyet taramalı kalorimetri
AC	Alternatif akım
CV	Dönüşümlü voltagram
DC	Doğru akım
GC	Gaz kromatografisi

1. GİRİŞ

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 iyonik sıvılar (*İS*) endüstriyel ve akademik alanda büyük bir ilgi odağı olmuştur.

Birçok özellikleri yanında çözücü sistemler olarak da kullanılan ve çevreye zararlı etkisinin bilinmemesinden dolayı *İS*'ler mevcut çözücülere göre, özellikle de organik çözücülere göre oldukça kullanışlı ve son zamanlarda bu tür çözücülerin yerine kullanılan önemli materyaller haline gelmiştir. *İS*'lerin öne çıkan bu özelliği yanında reaktan maddeler olarak da kullanılmaları, yeni bileşiklerin sentezinde hem reaksiyon süresi, hem de ekonomik olarak elde edilebilmeleri açısından oldukça önem arz etmektedirler. Sadece bu özellikleri dahi *İS*'leri ön plana çıkartmakta, kullanılmaları gerekli kimyasallar oldukları sonucuna götürmektedir.

İS'leri oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda bile sıvı halde bulunan, tamamen iyonlardan oluşan bileşikler olarak tanımlamak uygun olabilir. Ancak bu iyi bildiğimiz erimiş tuzlardan *İS*'leri ayırt etmek için kullanılan keyfi bir tanımdır (Torriero ve ark., 2009a). İyonik sıvılar sözcüğü, düşük sıcaklıkta erimiş tuzlar, yüksek sıcaklıkta erimiş tuzlar, iyonik akışkanlar, sıvı organik tuzlar gibi tanımların hepsini kapsar. Suyun kaynama noktası göz önüne alındığında genel olarak *İS*'leri, düşük sıcaklıkta ve yüksek sıcaklıktaki *İS*'ler olarak adlandırmak mümkündür. Deneysel olarak incelendiklerinde *İS*'lerin % 99.99 iyon içerdikleri gözlenmiştir.

Yüksek polaritesi, düşük gaz basıncı, yanıcı olmaması, yüksek iletkenlikleri, birçok organik-anorganik ve metal-organik bileşikleri çözebilmeleri, reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılmaları, geride artık bırakmaları *İS*'leri diğer klasik çözücülere karşı üstün kılmakta ve çevre açısından tercih edilmelerine neden olmaktadır. Bu

özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar “yeşil çözücüler” olarak da adlandırılırlar (Welton, 1999; Herzig ve ark., 2007).

Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar (*OSİS*) çok düşük ya da sıfıra yakın gaz basıncına sahip olan tuzlardır. Bu özellikleri nedeniyle buharlaşma esnasında çok az bir iyonik sıvı kaybolur. Hatta çözücü veya kataliz olarak yüksek sıcaklıklarda kullanıldıkları zaman dahi az miktarda *OSİS* kaybolur.

OSİS'lerin çoğu çok düşük bir erime noktasına sahiptir. Oda sıcaklığında ya da daha düşük sıcaklıklarda bile sıvı halde olabilirler. *İS*'lerin düşük erime noktasına sahip olmaları bu tuzları oluşturan iyonların asimetric yapısına yorulabilir. Bu asimetric yapı iyonların etkileşimini engeller. Örneğin 1-etil, 3-metil imidazolyum benzoat iyonik sıvısı -61 °C erime noktasına sahiptir (Murugesan ve Linhardt, 2005.).

Bazı *İS*'ler su ile karışabilirken bazıları karışamaz. Bu özellik, *OSİS*'lerin katyon yapılarının modifikasyonu ya da anyonların değiştirilmesine bağlı olarak “açma” ve “kapama” olarak anahtarlanabilirler. *OSİS*'lerin sudaki çözünürlüğünde anyon seçimi önemli bir rol oynar. Örneğin $[PF_6]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ gibi anyonlar içeren *OSİS*'ler su içinde genellikle çözünmezken, $[CH_3COO]^-$, $[CF_3COO]^-$, $[NO_3]^-$, Br^- , I^- ve Cl^- gibi anyonlar içeren *OSİS*'ler genellikle çözünürler.

OSİS'lerin karışabilirlik özellikleri yapılarına bağlı olarak önemli farklılıklar gösterir. Bununla birlikte, birçok reaksiyon ürünü ekstraksiyon araçları kullanılarak *İS*'lerden kurtarılabilir. Örneğin, süper kritik CO_2 , su ya da organik çözücüler, ürünleri ayırmak için ve bir sonraki reaksiyonlar için yeniden kullanılabilirler.

OSİS'ler çok geniş bir sıvı aralığına sahiptirler ve yüksek sıcaklıkta çok kararlıdırlar. Örneğin 1-etil, 3-metil imidazolyum bis (triflorometilsulfonyl) imit -15 °C erime noktası ve 455 °C'lik bozunma sıcaklığı ile 471 °C'lik bir sıvı aralığına sahiptir (Ngo ve ark., 2000). Bu özellikleri *OSİS*'leri reaksiyonlar için kullanışlı yapar.

Bu çalışmada, katyon kaynağı olarak N-(2-hidroksietil)etilendiamin, anyon kaynağı olarak da asetik asit ve formik asit kullanılarak yeni *İS*'lerin eldesi; spektroskopik yöntemlerle (IR, NMR) yapısal tanımlamaları, termogravimetrik (TG) yöntemle ısıl kararlılıkları, dönüşümlü voltametrik yöntemle indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri, alternatif akım (*AC*) iletkenliği-frekans ve dielektrik-frekans ilişkileri ile iletkenlik karakterleri, amin ve ester oluşum tepkimelerinde katalizör ve Heck eşleşme tepkimesinde de hem çözücü hem de katalizör özelliklerinin incelenmesi hedeflendi.

2. LİTERATÜR ÖZETİ

İS'lerin sentezi ve çeşitli kullanımına yönelik çalışmalarının uzun bir geçmişe sahip olduğu söylenebilir. İlk kez Gabriel ve Weiner 1888'de iyonik sıvı denebilecek etanolamonyum nitratı (erime noktası 52-55 °C) keşfetti (Sun ve Armstrong, 2010).

İS'lerin bir alt tanımı olan Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar (*OSİS*) 1914'de Walden tarafından rapor edilen erime noktası 12 °C olan etilamonyum nitrat [$C_2H_5NH_3$][NO_3] ile başladı. İlerleyen yıllarda çeşitli su-kararsız kloroalüminatlar ve kloroferratlar keşfedildi. *OSİS*'lerden sistematik yararlanma 1951'de Hurley ve Wier tarafından rapor edildi. Elektrokimyada; $AlCl_4^-$, $Al_2Cl_7^-$ gibi kloroalüminat iyonları içeren *İS*'ler ilk kez Hurley ve Wier tarafından 1948'de kullanıldı (Shiddiky ve Torriero, 2010). Bu çalışmada etilpridinyum bromit ve metal kloritlerin erimiş karışımlarından metallerin elektrodepozisyonuna çalışıldı.

1970 ve 1980'lerin sonlarında Osteryoung ve Hussey tarafından elektrokimyada *İS* temelli kloroalüminatların keşfedilmesinde önemli bir ilerleme sağlandı (Chum ve ark., 1975; Robinson ve ark., 1979; Wilkes ve ark., 1982; Scheffler ve ark., 1983). Bu *İS*'leri ilk nesil iyonik sıvılar olarak kabul etmek mümkündür.

1992'de Wilkes ve çalışma arkadaşları tetrafloroborat ve hekzaflorofosfat anyonları ile 1-alkil 3-metilimidazolyum katyonunun reaksiyonuyla *OSİS*'ler sentezledi. Daha sonra merkez atomu *N*, *P* ya da *S* olan dörtlü-onyum katyonları ve trifloromethansülfonat, bis(triflorometansülfonil)amit, tri-(triflorometansülfonil)methit ya da perfloroalkilfosfat gibi anyonlarla *İS*'ler artan bir oranda sentezlendi (Bonhote ve ark., 1996; Macfarlane ve ark., 1999). Bu *İS*'ler geniş ölçüde elektrodepozisyon, elektrosentez, elektrokataliz, elektrokimyasal kondansatör ve lityum bataryalarda kullanıldı (Buzzeo ve ark., 2004a; Hapiot ve ark., 2008; Greaves ve ark., 2008; Torriero ve ark., 2009a; Liu ve ark., 2010; MacFarlane ve ark., 2010).

İS'ler kimyasal endüstride zehirli klorinat çözücülerinin yerini almakla birlikte *İS* içinde çözünen bazı enzimler, organik çözücülerde çözündüklerinden daha kararlı olmaları

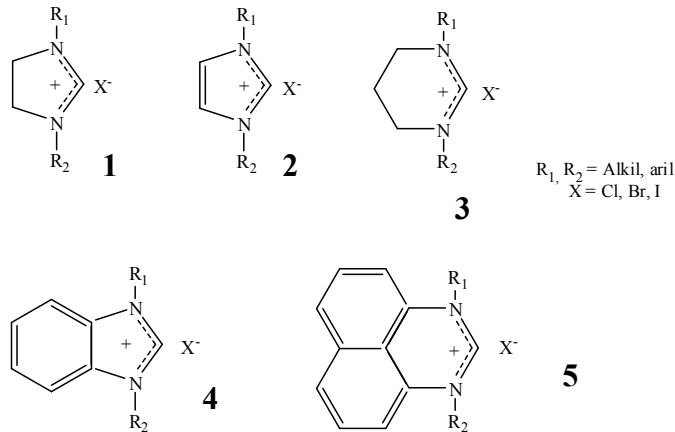
nedeniyle spesifik çözücü özelliği taşıdığı, bunun da *İS*'leri bazı uygulamalarda daha avantajlı hale getirdiği söylenebilir (Freemantle, 2001; Kaar ve ark., 2003).

Bununla birlikte, *İS*'lerin umut verici elektrokimyasal kullanımları yanında, gelişmiş elektrolitler, polimer kimyası, enerji depolama aygıtları ve biyokatalizör gibi kullanım alanlarına da sahip olması, onları öncelikli kimyasallar haline getirmektedir (Park ve Kazlauskas, 2003; Ohno, 2005; Kubisa, 2005; Biedro ve Kubisa, 2005; Percec ve Grigoras, 2005; Mallakpour ve Kowsari, 2005).

İS'ler çeşitli anorganik ve organometalik katalizörler için iyi bir çözücü olabilmekte, dolayısıyla da çok uygun reaksiyon sistemleri keşfedilebilmektedir. Çözücü olarak *İS*'ler birçok avantaja sahiptir. Şöyle ki; katalizör *İS* içinde çözünebilir, substratlar oluşan çözelti içinde ortaya çıkabilir ve reaksiyonun oluşması için gerekli olan zaman geçtikten sonra ürünler buharlaştırma ile kolayca izole edilebilir, *İS* içinde bırakılan katalizör çözeltisi bir sonraki reaksiyonlar için kullanılabilir (Kubisa, 2004).

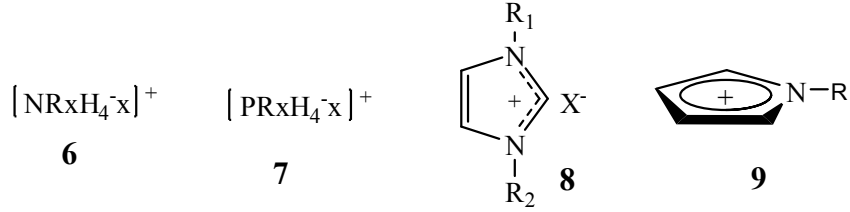
2.1. İyonik Sıvıların Sentezi

İS'ler ilk kez 1914 yılında 12 °C'de eriyen [EtNH₃][NO₃]'in sentezi ile keşfedilmiştir. Uzun süredir bilinen 1,3-disübstitüye imidazolyum (1), imidazolyum (2), pirimidinyum (3), benzimidazolyum (4) ve perimidinyum (5) tuzları yaygın olarak elektronca zengin olefinlerin ve homojen katalizörlerin sentezinde başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadır.



Şekil 2.1. 1,3-Disübstitüyeimidazolyum tuzlarından oluşan *OSIS*'ler

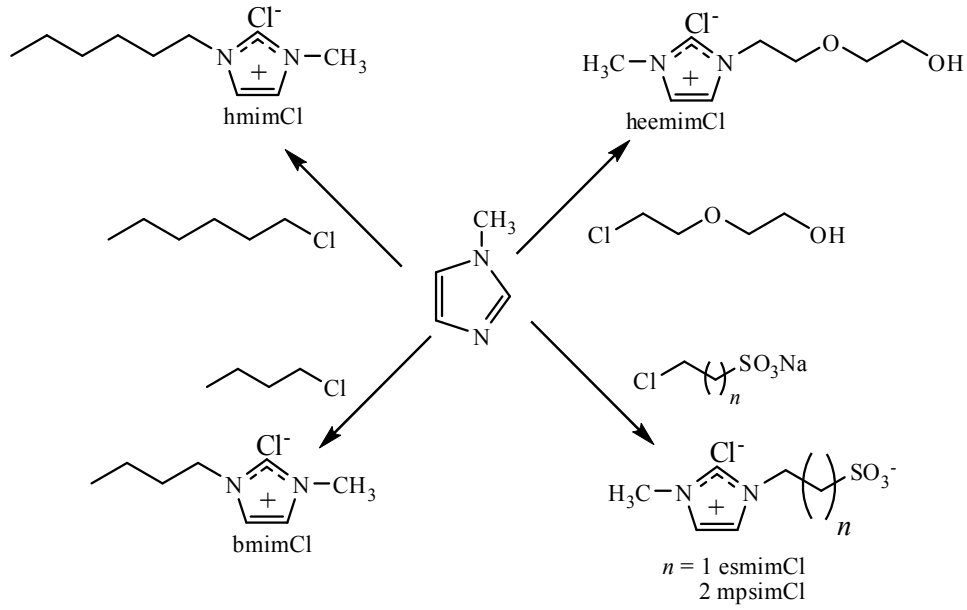
OSİS'ler çözücü veya katalizör olarak nadiren çalışılmışlardır. Fakat günümüzde oda sıcaklığında veya yakınlarında eriyebilen tuz şeklinde pek çok *İS* bilinmektedir. Genel olarak *İS*'ler ya organik tuzlar veya en azından bir organik kısım içeren karışımdan ibarettir. En yaygın olarak kullanılan *İS*'ler alkimonyum (6), alkimfosfonyum (7), *N,N'*-dialkimimidazolyum (8) ve *N*-alkilpiridinyum (9) katyonlarıdır.



Şekil 2.2. İyonik sıvıların sentezinde kullanılan bazı katyonlar

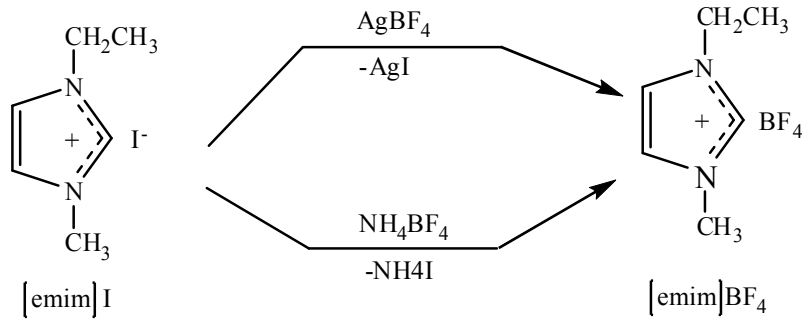
İyonik sıvıları hazırlamak için iki temel yöntem vardır:

- i) Organik halojen tuzlarının; gümüş, 1A grubu metalleri veya amonyum tuzlarının asit-baz dengesi ile yer değişimini içermektedir. Birçok alkil amonyum tuzları ticari olarak bulunabilmektedir. Bununla birlikte uygun alkilhalojenür ve aminin basit tepkimesi ile genel olarak hazırlanabilmektedir. Piridinyum ve imidazolyum tuzlarının hazırlanması benzer yöntemleri içermektedir. Uçucu alkilhalojenürler [emim][Cl] ([emim]⁺ = 1-metil-3-etilimidazolyum katyonu) örneğinde olduğu gibi kapalı tüplerde hazırlanabilmektedir. Diğer taraftan uzun karbon zincirli sübstitüentler içeren iyonik sıvıların örneğin [bmim][Cl] ([bmim]⁺=1-metil-3-n-bütilimidazolyum katyonu) reflüks şartlarında ısıtılarak hazırlanması en çok kullanılan yöntemdir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Bazı iyonik sıvıların sentezine örnekler

1992 yılında yeni bir *İS* olan [emim][BF₄] metanol içerisinde, [emim][I]’ün AgBF₄ ile etkileştirilmesi ile hazırlandı (Wilkes ve Zaworotko, 1990; Fuller ve ark., 1994). Aynı bileşik aseton içerisinde NH₄BF₄ ile de hazırlanabilmektedir. Elde edilen tuzun erime noktası 12 °C’dir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. [emim][BF₄] iyonik sıvısının sentezi

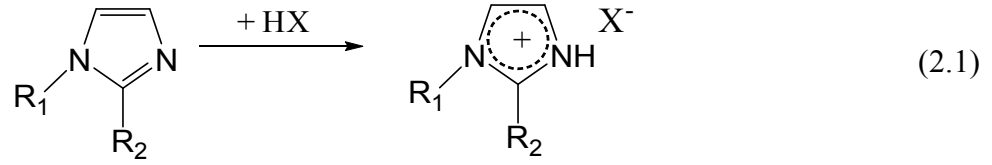
Bu *İS*’nin kolayca hazırlanabilmesi, neme karşı kararlılığı ve organik çözücülerde çözünebilmesi kullanımını artırmıştır. [emim][PF₆] iyonik sıvısı da [emim][Cl]’un HPF₆ ile tepkimesinden hazırlanmaktadır. Bu tuzun erime noktasının 60 °C olması dolayısıyla bu sıcaklık [emim][BF₄]’ın daha fazla tercih edilmesine neden olmaktadır.

Tiyosiyonat, nonaflorobütansülfonat, tris-[(triflorometil)sülfonil]-imit, tris-[(triflorometil)sülfonil]-metit, trifloraasetat ve heptaflorabütanat tuzları iyon değişim yöntemi ile hazırlanmaktadır (Fuller ve ark., 1994; Koch ve ark., 1995). Tetraalkilamonyumtetraalkilboratlar, tetraalkilamonyumbromür tuzlarının lityumtetraalkilboratla metatez tepkimeleri ile ilk kez hazırlanmışlardır (Bonhôte ve ark., 1996). Hem amonyum katyonu hem de borat anyonu asimetrik bir şekilde sübstitüe olmaları nedeniyle bunları satın almak yerine, sentezlenmesi tercih edilmektedir. Tetraalkilboran kuru hekzan içerisinde uygun alkililyum ile etkileştirilerek sentezlenebilmektedir. Diğer *İS*'ler karşılık geldiği amin bileşiklerinin kuaternizasyonu ile hazırlanmaktadır. Metiltriflorosülfonat stokiometrik miktarda 1-alkilimidazolün, 1,1,1-triklormetan içerisinde tepkimesi ile hazırlanmaktadır. Metiltriflorosülfonat'ın neme karşı duyarlı olması nedeniyle tepkime ancak susuz şartlarda gerçekleşebilmektedir (Bonhôte ve ark., 1996). Monoalkilamonyum nitrat tuzlarının en iyi sentez yöntemi sulu aminlerin nitrik asit ile nötralizasyon tepkimesidir. *İS* suyun fazlasının vakum ile uzaklaştırılması sonucu elde edilir. Benzer tepkime tetraalkilamonyum hidroksitin eşit molar sülfürik asit ile tepkimesinden, tetraalkilamonyum sülfonat içinde uygulanabilir. *İS*'nin saflaştırılması; asetonitril ya da tetrahidrofuran içerisinde çözmek; 2 saat aktif kömür ile etkileştirmek ve son olarak da vakumda çözücünün uzaklaştırılması basamaklarını içermektedir (Bolkan ve Yoke, 1986).

- ii) *İS*'lerin hazırlanmasında diğer bir yöntem halojen tuzları ile metal halojenürlerin etkileştirilmesidir. Bu yöntem ile halojenalüminat(III) ve klorokuprat(I) *İS*'leri hazırlanmaktadır. Özellikle klorokuprat(I) *İS*'leri oksijene karşı çok hassastırlar ve bu nedenle yaygın kullanılan bir yöntem değildir (Bolkan ve Yoke, 1986).

Şimdiye kadar rapor edilen *İS*'ler hemen hemen 1 ve 3 sübstitüe imidazolinler, alkil piridinyumlar ve trialkil aminler gibi organik aminlerin tuzlarıyla sınırlıdır (Watanabe ve ark., 1995; Fuller ve ark., 1997; Noda ve Watanabe, 2000; Forsyth ve ark., 2000). Zıt yüklü iyonlar ise çoğunlukla BF_4^- , PF_6^- ve SbF_6^- gibi zayıf nükleofilik anorganik anyonlardır. Bununla birlikte NO_3^- , ClO_4^- , CF_3COO^- , CF_3SO_3^- ya da CH_3COO^- gibi

anorganik anyonlar da kullanılabilir (MacFarlane ve ark., 2000; Zhao ve Malhotra, 2002).



R₁: CH₃ R₂: H ; MIm

R₁: CH₃CH₂ R₂: H ; EIm

R₁: CH₃ R₂: CH₃ ; DMIm

R₁: CH₃CH₂ R₂: CH₃ ; EMIm

R₁: C₆H₅CH₂ R₂: CH₃CH₂ ; BzEIm

X: Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻

2.2. İyonik Sıvıların Kullanım Alanları

Günümüzde *İS*'ler 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 *İS* sistemleri kullanılmaktadır (De Souza ve ark., 2003).

İS'ler yüksek iletkenlikleri, uçucu olmaması, yanıcı olmaması, reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılması, defalarca kullanılması gibi mükemmel özellikleri nedeniyle birçok bilimsel alanda yardımcı elektrolitler ve organik çözücüler olarak kullanılmaktadır (Ogihara ve ark., 2004; Singh ve Sekhon, 2005). Bununla birlikte kataliz reaksiyonlarında, ayırma ortamı ve elektrokimyasal aygıt elemanları olarak da kullanılmaktadır. *İS*'ler yüksek polariteleri nedeniyle organo çözümler ve su çözümler reaktifler arasındaki reaksiyonlar için çok uygun çözücüler olarak düşünülmektedir (Bicak, 2004).

Son yıllarda *İS*'ler çeşitli polimerizasyon yöntemlerinde polimerizasyon ortamı olarak kullanılmışlardır (Ignat'ev ve ark., 2005). *İS* içinde yapılan polimerizasyonlar da kp/kt (molekül ağırlığının büyük olması) oranının genellikle arttığı gözlenmiştir. Polimer biliminde *İS*'lerin uygulanması geleneksel polimerizasyon ortamı ile sınırlı olmayıp aynı zamanda elektrokimyasal polimerizasyonlar için yeni elektrolitler, gözenekli polimerler için şablon ve polimerik karışımların bileşenleri olarak da araştırılmaktadırlar (Herzig ve ark., 2007).

2.3. İyonik Sıvıların Endüstrideki Uygulamaları

İS'ler günümüzde çok geniş bir sınıflamaya sahiptir, bu nedenle bu sistemlerin endüstrideki uygulamaları da çok geniş bir alanı kapsamaktadır. Genel olarak yüksek sıcaklık *İS*'ler olarak bilinen ergimiş tuzlarla ilgili teknoloji "Molten Salts Technology (MST)" ile *OSİS*'lerin teknolojisi birbirinden ayrı ele alınır fakat birçok fiziksel ve kimyasal özellik ortak olduğundan bu iki sınıfı kesin olarak ayırmak da kolay değildir. *OSİS*'ler daha çok temiz kimya ya da çevreye uyumlu kimya "Yeşil Kimya" endüstrisinde kullanılmaktadır (Wilkes, 2002).

Ergimiş tuz teknolojisi, ergimiş tuz reaktörlerinden, beyaz altın elde etmeye kadar oldukça geniş bir endüstriyel uygulama yelpazesine sahiptir. Bu uygulama alanlarının her biri başlı başına bir araştırma konusudur. Endüstriyel uygulama birçok disiplinin bir araya gelerek oluşturduğu bir süreçtir. Bu nedenle tezde incelenen ergimiş tuzların yerel yapısal özellikleri, diğer kimyasal, transport, ticari, sağlık, güvenlik gibi birçok faktör ile bir araya geldiğinde ancak endüstriyel uygulama için anlamlı olacağı açıktır. Ergimiş tuzların endüstride çok yaygın kullanılmasının nedeni, bunların elektriği iletebilmesi, çözücü gibi davranabilmesi, akışkan özelliği göstermesi, yüksek sıcaklıklara ulaşabilir olması, bazı ergimiş tuzların kimyasal katalitik gibi davranması ve iyi ısı iletkenliklerinin olmasındandır. Bu özelliklere göre bazı uygulamalar şunlardır;

a) Ergimiş 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.

b) Demir Dışı Metallerin Elde Edilmesi

Ergimiş tuzlar aynı zamanda alüminyum, titanyum gibi demir dışı parlak metallerin üretilmesinde de kullanılır. Bu metallerin eldesi 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.

c) Ergimiş Tuz Elektrolitik Yakıt Pilleri

Ergimiş tuzların yakıt pili (fuel cell) olarak kullanılması ile ilgili birçok çalışma vardır. Bu çalışmalarda temel olarak Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , K_2CO_3 gibi çeşitli tuz karışımları pilin elektroliti olarak seçilir. Bu karışımların yüksek elektrik iletkenlikleri, bunların yüksek sıcaklıkta ($600 - 700$ °C) yakıt pili 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 metallerin yerine daha ucuz nikel ve kobalt metallerinin kullanılmasıdır (M. Cassir, 1999).

d) 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 toksik elementlerin ayrışmasını sağlar, geriye kalan atık ve kullanılan karbonatlar, sodyum klorür, sodyum,

soda gibi tuzlar hem çevreye zararsız hem de ucuzdurlar. Özellikle nükleer atıkların ayrıştırılması önemli bir araştırma konusudur.

e) *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.

f) *Camsı Yapıların ve Yapma Malzemelerin Yapısının İncelenmesi*

Kısmen sönümlü iyonik sistemlerin çeşitli potansiyel uygulama alanları vardır. Bu sistemler, deneysel olarak erime noktası civarında hazırlanması zor sistemler olduklarından bu konuda daha çok kuramsal çalışmalar yapılmaktadır (Stell, 1993; Tatlıpınar, 1996; Urbic, 2004). Kısmen sönümlü iyonik sıvıların günümüzde gerek kuramsal gerekse deneysel olarak yoğun çalışılan iyonik ya da üstün iyonik camsı yapıların modellenmesinde kullanılacağı düşünülmektedir. Bu sistemler aynı zamanda yine günümüzde yaygın olarak bilgisayarda kuramsal olarak oluşturulan model malzemelerin yapılarının anlaşılması için de kullanılacağı düşünülmektedir. Bu durumların dışında nükleer reaktör olarak ergimiş tuz reaktörlerinin kullanılması oldukça önemli bir endüstriyel uygulamadır (Mac Pherson, 1985).

g) *Selüloz Prosesi*

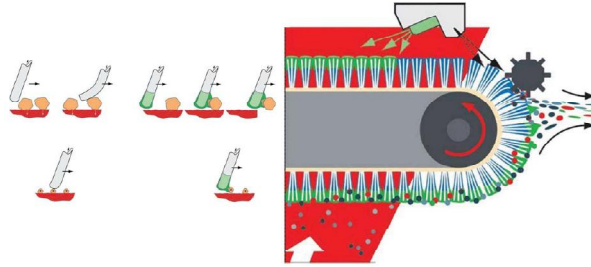
Türetmiş ürünler elyaf, kâğıt, membran, polimer ve boya endüstrilerinde büyük öneme sahiptir. Bu maksatla selülozun kimyasal işleme tabi tutulması gerekmektedir. Selüloz su ve birçok organik çözücüde çözünmediğinden çözücü olarak daha önce CS₂ kullanılmakta, 0,2 milyar ton selülozun işlenerek hammaddeye dönüştürülmesinde büyük miktarlarda CS₂'nin harcanması gerekmektedir. Bu oranda CS₂'nin kullanımı çevreye zararı açısından bakıldığında hiç de istenilen bir durum değildir. Son zamanlarda parçalama işleminde alternatif olarak *İS* kullanılmaktadır. Ağırlıkça % 25'in üzerindeki çözeltiler 100 °C'de [bmim][Cl] iyonik sıvısı ile hazırlanabilir ve selüloz elyaflar parçalanabilir veya modifiye edilebilir. Bu parçalanma ya da modifiye edilmede

Cl^- alıcı sağlam H -bağının, geniş H -bağ ağının kırılmasında büyük oranda etkin olduğu sanılmaktadır. IS 'deki suyun varlığı selülozun çözünürlüğünü önemli derecede azalttığı görülmüştür. Böylece, suyun selüloza ilave edilme işleminden sonra, IS ve modifiye selüloz ayrılmış olabilir. Su buharlaştırılır ve IS yeniden kazanılarak tekrar kullanılabilir. Bu biyo-yenilenebilirli gerçek bir “yeşil” süreç’e örnektir.

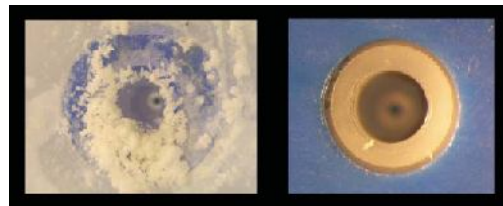
h) IFP (Institut Français du Pétrole) süreci

IFP sürecinde ilk kez bir iyonik sıvı kullanılmıştır. Alkenler, genellikle de propen ve butenlerin dimerleşmesini içeren dimerisol süreç yılda 3.500.000 ton gerçekleştirilmektedir. Reaksiyon $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında iki fazlı bir sistemde yapılmaktadır, böylece katalizör $[PR_3NiCH_2R^+][AlCl_4^-]$ seçici olarak iyonik sıvı fazda çözünmeden kalıyorken ürünler kolaylıkla ayrılabilirler.

i) IoLiTec (Ionic Liquids Technologies): Antistatik temizleme aracı olarak iyonik sıvılar



Yukarıdaki şekil fırça kılları hoş bir spreyin bulunduğu sulu çözelti ile ıslatılması ve harekete bağlı kokunun yayılmasını göstermektedir. Aşağıdaki şekil ise sulu çözelti ile iyonik sıvının yer değiştirmesine bağlı gelişen etkiyi göstermektedir.

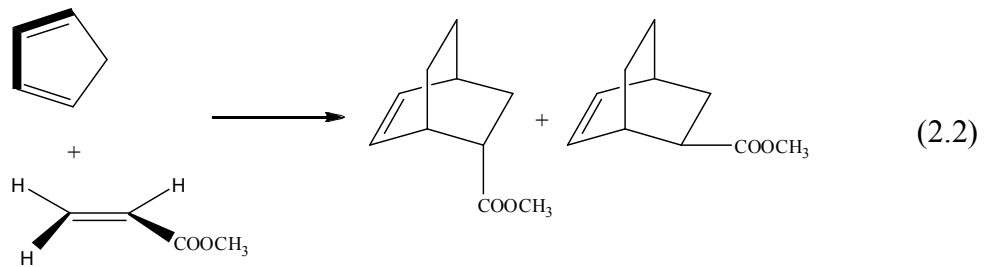


On saatlik işlemden sonra; soldaki şekil sulu sodyum klorür çözeltisinin bulunduğu cihaza ait püskürmenin yapıldığı hortum ağzını ve sağdaki ise hidrofilik bir iyonik sıvının bulunduğu cihaza ait püskürmenin yapıldığı hortum ağzını göstermektedir.

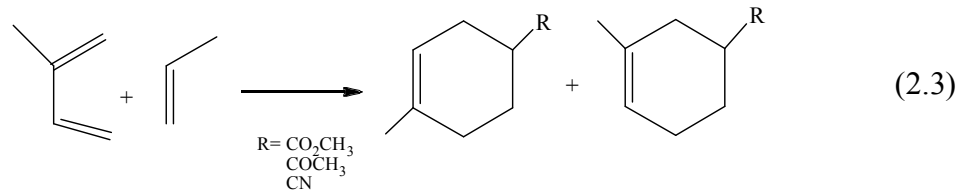
j) *İyonik Sıvılar Kullanılarak Yapılan Organik Reaksiyonlar*

i) *Diels-Alder Reaksiyonları*

İS'ler polar yapıları nedeniyle Diels-Alder siklokatalizma tepkimeleri için oldukça önem taşımaktadır. Bu konuda ilk çalışma eşitlik 2.2 de gösterilen siklopentadien'in [EtNH₃][NO₃] içinde metilakrilat ve metilvinil ketonla olan tepkimesidir (Jaeger ve Tucker, 1989). Diğer organik çözücülere göre tepkimenin hızlı gerçekleşmesi ve seçiciliği bu reaksiyonlarda *İS*'lerin kullanılmasını artırmıştır.



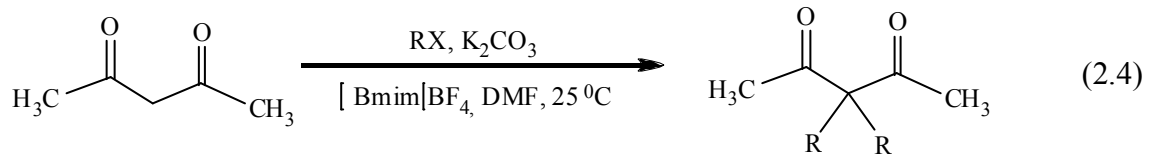
Son yıllarda dienofil ve dienler ile yapılan Diels-Alder tepkimelerinde (2.3) yüksek verim ve yüksek seçiciliğe ulaşılmıştır (Ludley ve Karodia, 2001; Xiao ve Malhotra, 2004).



ii) *Homojen Katalizörlerin Heterojenasyonu*

Geçiş metal homojen katalizörleri kimyasal tepkimelerin geniş bir kısmında atom ekonomisine en fazla katkı sağlayacak yol olarak görülmektedir. Homojen katalizin heterojen katalize göre en üstün avantajı, metal merkezinin tümünün reaktifler ile etkileşerek tepkimenin hızını ve verimini artırmasıdır. Bununla birlikte tepkime ortamında ürünlerden katalizörü ayırmak oldukça zordur (Horvath ve Rabai, 1994).

Bifazik katalizde, bir katalizi heterojenize etmek için yöntem, homojen katalizörün doğasındaki verimliliği ve seçiciliği kaybetmeden ürünü iki ayrı fazı birbirine karıştırmaksızın elde etmektir. Katalizör, çözelti içindeki iki fazdan birine yerleşir. Tepkime boyunca iki tabaka şiddetlice karıştırılır. Katalizörün ve substratın etkileşimi gerçekleşir ve tepkime uygun safhaya gelince durdurulur. İki tabakaya ayrılan fazlardan biri ürünü diğeri de katalizörü içerir. Böylece katalizörü içeren çözelti tekrardan kullanılabilir.



Bifazik sistemin en önemli kullanım alanı sulu organik karışımların tepkimesidir. Sulu organik karışım sistemleri pek çok avantaja sahip iken, suya duyarlı reaktiflerde kullanılmasını engeller. Özel olarak hazırlanan katalizör gereksinimi ve pahalı çözücüler gerektirmesi sistemin dezavantajıdır. Bu sistemde *İS*, yöntemi oldukça kullanılır hale getirmektedir.

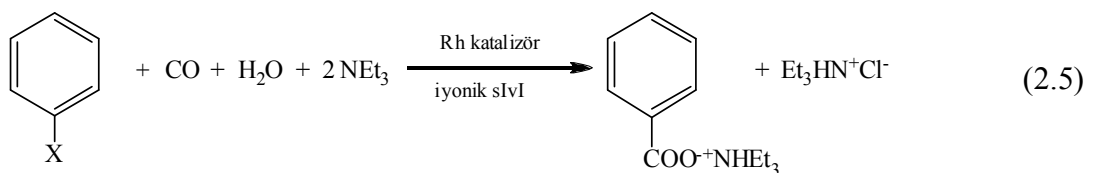
iii) *Hidrojenasyon tepkimeleri*

C=C çift bağlarının geçiş metal kompleksleri tarafından hidrojenasyon oranları homojen katalizde en fazla çalışılan tepkimelerden biridir. Bununla birlikte ürünlerin tepkimeye giren maddelerden ayrılması zordur. [Rh(nbd)PPh₃][PF₆] katalizör olarak kullanıldığı ilk deneyler 1-pentenin değişik *İS*'ler içindeki hidrojenasyonunda ürünler ve substratlardan katalizörün ayrılması konusunda göstermiş olduğu kolaylık *İS*'lerin

potansiyel çözücüler olduğunu göstermiştir (Chauvin ve ark., 1995). 1,3-Siklohegzadien [emim][SbF₆] iyonik sıvısında substrat olarak kullanıldığında siklohegzan % 96 verim ve % 98 seçicilikle elde edilmiştir. Bununla birlikte [bmim][BF₄] iyonik sıvısı kullanıldığında aynı sonuçlar elde edilememiştir. Bunun nedeni de çözülmüş klorür iyonlarının *IS* içinde bulunmasıdır ve bu çözülmüş klorür iyonlarının metal merkezine koordine olarak katalizi deaktive etmesidir. Rodyum katalizörü ile aynı tepkimede 1-penten'in 2-penten'e dönüştüğü gözlenmiştir. Geleneksel homojen kataliz sistemlerinin aksine *IS* içerisinde katalizör daha az etkiye sahiptir ve izomerizasyonun *cis/trans* seçiciliği *IS* anyonuna bağlıdır. *IS*'ler içinde, katyonik katalizde komşu anyonlarla direkt etkileşebilmektedir, bu yakın ilişki anyonun ürün dağılımındaki etkisini göstermektedir. RhCl(PPh₃) ve [Rh(*cod*)₂][BF₄], (*cod*= siklooktadien) siklohegzan'ın [bmim][BF₄] içindeki hidrojenasyonunda da kullanıldı. RhCl(PPh₃) yüksek dönüşüm vermesine rağmen, [Rh(*cod*)₂][BF₄]'ün siklohegzandan siklohegzana dönüşümü daha yüksek bir verimle gerçekleşebilmektedir. Buda *IS* içerisinde [Rh(*cod*)₂][BF₄]'ün RhCl(PPh₃)₃'den daha fazla çözünebildiğini ve iyon halinde bulunabildiğini göstermektedir (Suarez ve ark., 1997). RuCl₂(PPh₃)₃, [bmim][BF₄] iyonik sıvısı içinde etkili bir hidrojenasyon katalizörüdür. 1-Hekzen, siklohegzene ve 1,3-bütadien ise 1-büten ile 2-büten'in karışımına indirgenmiştir. [bmim]₃[Co(CN)₅], 1,3-bütadienin hidrojenasyonunda, 1- büten için % 100 seçicilik sağlamıştır. İyonik sıvı içerisinde kiral merkezli katalizör olan [RuCl₂-(S)-BINAP]₂.NEt₃ kullanılarak 2-fenilakrilikasitin ve 2-(6-metoksi-2-naftil)akrilik asitin asimetrik hidrojenasyonu gerçekleşmiştir (Welton, 1999).

iv) Hidroformilasyon

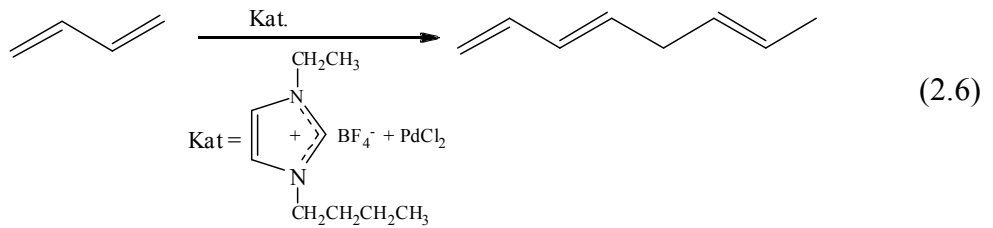
Eşitlik 2.5'deki tepkime ile [Rh(acac)(CO)₂], PPh₃ ile [bmim][PF₆], (SbF₆)⁻, (AsF₆)⁻, (BF₄)⁻ gibi bir sıra *IS* içinde olefinlerin hidroformilasyonu incelenmiştir (Chauvin ve ark., 1995).



Klasik organik çözücülerde yüksek katalitik aktivite göstermesine ve tekrardan kullanılabilir olmasına rağmen, katalizörlerin bir kısmı her seferinde kaybedilmiştir. Bunu önleyebilmek için, sülfolanmış trifenil türevleri fosfin olarak kullanılmıştır. Bununla birlikte, bu ligantlar tepkime hızında azalmaya neden olmaktadır. Ayrıca ligantların geçiş metal kompleksleri, suda çözünürlüğü artırmaktadır. Bu nedenle klasik çözücüler yerine iyonik sıvıların kullanımı hem katalizör kayıplarını hem de tepkime verimini ve seçiciliğini oldukça yükseltmektedir. Rutenyum komplekslerinin, quaterner amonyum ve fosfonyum tuzları içindeki çözeltileri de hidroformilasyon katalizörleri olarak kullanılmıştır (Suarez ve ark., 1997; John ve Knifton, 1998). İki dişli *N*-donor ve *P*-donor ligandlar tepkime karışımına eklendiği zaman yüksek verimle ürünler ele geçmiştir ve esas katalitik türün $[HRu(CO)_9-(L-L)]^-$ ($L-L$ =iki dişli ligant) olduğu saptanmıştır (John ve Knifton, 1998; Mehnert ve ark., 2004).

v) *Bütadien'in Dimerizasyonu*

Palladyum klorür, asetat ve asetilasetonat $[bmim][PF_6]$ veya $[bmim][BF_4]$ iyonik sıvısı içinde bütadien'in dimerizasyonunda kullanılmış ve 2.10'daki tepkime gerçekleşerek 1,3,6-oktatrien elde edilmiştir (Silva ve ark., 1998). Oluşan ürünler 5 °C'nin altına soğutulularak kolayca ayrılabilir. Ele geçen *İS* ve katalizör tekrar kullanılabilir.

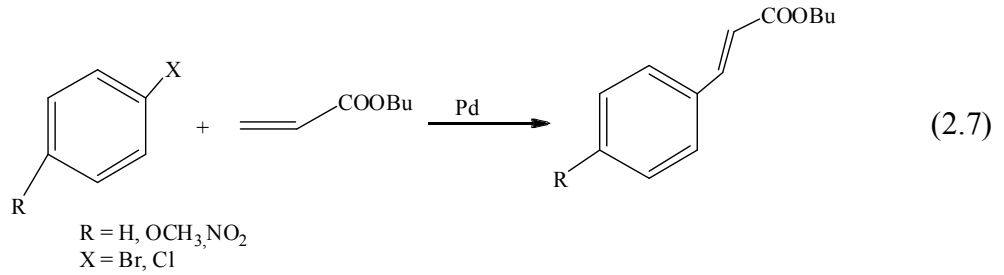


Bu tepkime sisteminde hidrodimerizasyon CO_2 yokluğunda gerçekleşmiştir. Oysa geleneksel moleküler çözücüler içinde bu tepkimenin oluşması için CO_2 gereklidir. Buna rağmen, 1,3-bütadiene dönüşüm oranı CO_2 'nin tepkime ortamına eklenmesi ile artmaktadır. Bu durum nötral *trans*-bis(metilimidazol)palladyum(II) klorürü aktive etmektedir. $\text{Fe}(\text{NO})_2$ 'ın $[bmim][AF_6]$ ($A = \text{P}$ veya Sb) içinde kullanılmasıyla bütadien'in 4-vinilsikloheksen'e siklodimerizasyonunda *İS*'lerin önemli oranda çözücü etkisi

gösterdiği belirtilmiştir. $\text{Fe}(\text{NO})_2$, $\text{Fe}(\text{NO})_4\text{Cl}_2$ 'nin kimyasal ve elektrokimyasal indirgenmesi ile Diels-Alder dimerizasyonu için katalizör olarak kullanılmaktadır.

vi) *Heck Tepkimesi*

Palladyum(II) klorür ve asetat, tetraalkil amonyum ve fosfonyum bromür iyonik sıvıları içinde palladyum(0) C-C bağı Heck tepkimelerinin katalizlenmesi için, öncül katalizör olarak kullanılmıştır. Tepkime 100 °C'de yürütüldüğünde, eğer çözücüler oda sıcaklığında sıvı ise oldukça başarılıdır. Heck tepkimelerinde, aromatik sistemlerde ve vinilik sistemlerde C-C bağı oluşmaktadır ve son yıllarda bu konuda önemli çalışmalar yapılmıştır (Özdemir ve ark., 2004). 100 °C de trietilamin varlığında, palladyum katalizlenme tepkimesi brombenzenin fosfonyum anyonlu iyonik sıvı içindeki bütül akrilat ile tepkimesinden *trans*-sinnamik n-bütül eter ürünü ele geçmektedir (2.7). Tepkime karışımına sodyumasetat eklendiği zaman % 5 oranında *cis*-izomer ele geçmektedir (Kaufmann ve ark., 1996; Gerritsma ve ark., 2004).

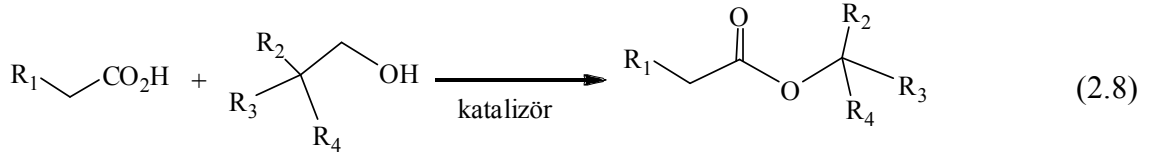


Komplekslerde diklorobis(trifenilfosfın)palladyum(II) ve palladyum(II) asetat katalizör olarak kullanıldığında, katalitik aktivitelerinden hiçbir şey kaybetmeksizin tekrar kullanım için kararlı çözeltiler oluşturur. Ele geçen ürünler damıtma ile çözeltiden ayrılır ve tepkime verimi % 99 civarındadır.

vii) *İyonik Sıvı Ortamında Esterleşme Tepkimeleri*

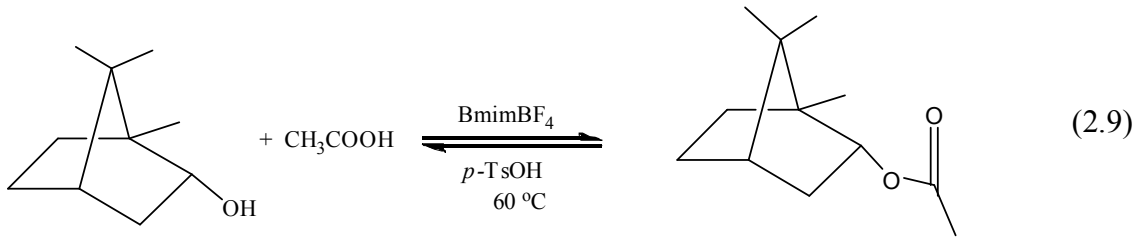
Aromatik, alifatik ve heterosiklik esterler kimya ve ilaç endüstrisinde önemli ölçüde başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Esterleşme tepkimesi organik asit ve alkol ile çok az miktarda homojen asit katalizi varlığında gerçekleşmektedir (2.8). Homojen

katalizör olarak sülfürik asit, hidrojen klorür, ortofosforik asit, borik asit ve metal tuzları kullanılmaktadır (Deng ve ark., 2001; Dubreuil ve ark., 2002).

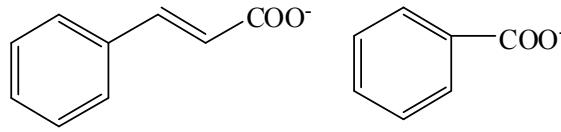
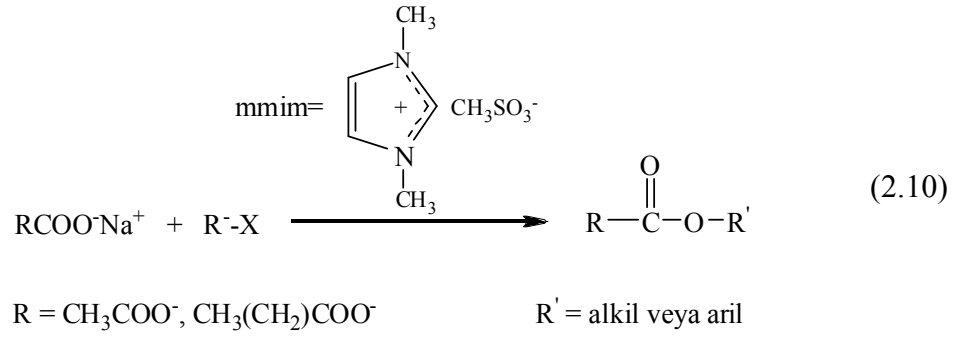


$R_1, R_2, R_3, R_4 =$ alifatik

Esterleşme tepkimelerinde kullanılan *İS*'ler alüminyum(III) temelli *İS*'ler veya sülfat, sülfonat, fosfat anyonlu ve/veya süstitüentli 1-metil-3- bütimidazolyum tuzlarını içermektedir. Esterleşme tepkimeleri sulu ortamda 14 – 24 saatte gerçekleştirilmekte ve tepkime verimleri % 90'lara varmaktadır (Forbes ve Weaver, 2004; Gadenne ve ark., 2004). Ayrıca (E)-vinilboranik asit ile fenilselenet halojenür ile [bmim][BF₄] iyonik sıvısı içerisinde 2 saat etkileştirilmesi sonucu yüksek verim ve seçicilik ile vinilselen bileşikleri ele geçmektedir (Kabakla ve Venkataiahi, 2002). *İS* ortamında esterleşme tepkimeleri daha yüksek oranda stereo seçici özellik sergilemektedir. Örneğin (-)-borneol ve asetik asit ile [bmim][BF₄] çözücüsünde yapılan esterleşme tepkimesinde yüksek stereo seçicilik ve verimle (-)-bornilasetat ele geçmektedir (2.9) (Izak ve ark., 2005).



2.14'de, karboksilat tuzlarının alkil veya aril halojenür bileşikleri ile *İS* ortamında esterleşme tepkimesi dikkat çekicidir. *İS* olarak 1,3-dimetilimidazolyum metansülfonat veya 1-bütül-3-metilimidazolyum sülfonat tuzları kullanılmıştır. Tepkime yüksek verimle ve yüksek seçicilik ile sonuçlanmaktadır.



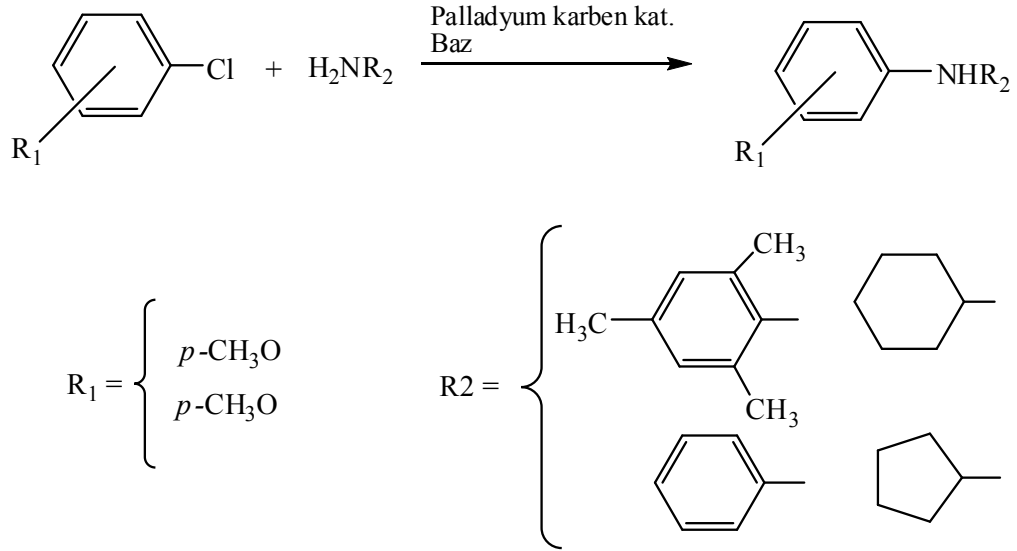
Esterleşme tepkimesi için *İS* kation veya anyonlarını sülfat veya sülfonat iyonları ile değiştirerek Brönsted asidik karakterli iyonik sıvılar geliştirilmiştir (Brinchi ve ark., 2003; Gu ve ark., 2005). Bu *İS*'ler kullanılarak alifatik ve aromatik alkol ve organik asitler ile esterleşme tepkimesi yüksek verim ve seçicilik ile gerçekleşmektedir.

viii) *İyonik Sıvı Ortamında Aminasyon Tepkimeleri*

Organik sentez, kimya sanayi ve ilaç sanayi için sübstitüye amin bileşikleri başlangıç maddeleri olarak kullanılmaktadır. Mono ve dialkil amin sentezi için klasik olan yöntemler önerilmektedir. Bunlardan başlıcaları ve en çok bilinen yöntemler ise Gabriel ve Hinsberg yöntemidir. Eğer mono sübstitüye amin bileşikleri sentezlemek amaçlanmış ise bu durumda amin grubunun kolay ayrılabilen gruplar ile korunması en sık başvurulan yöntemdir (Theodoridis, 2000).

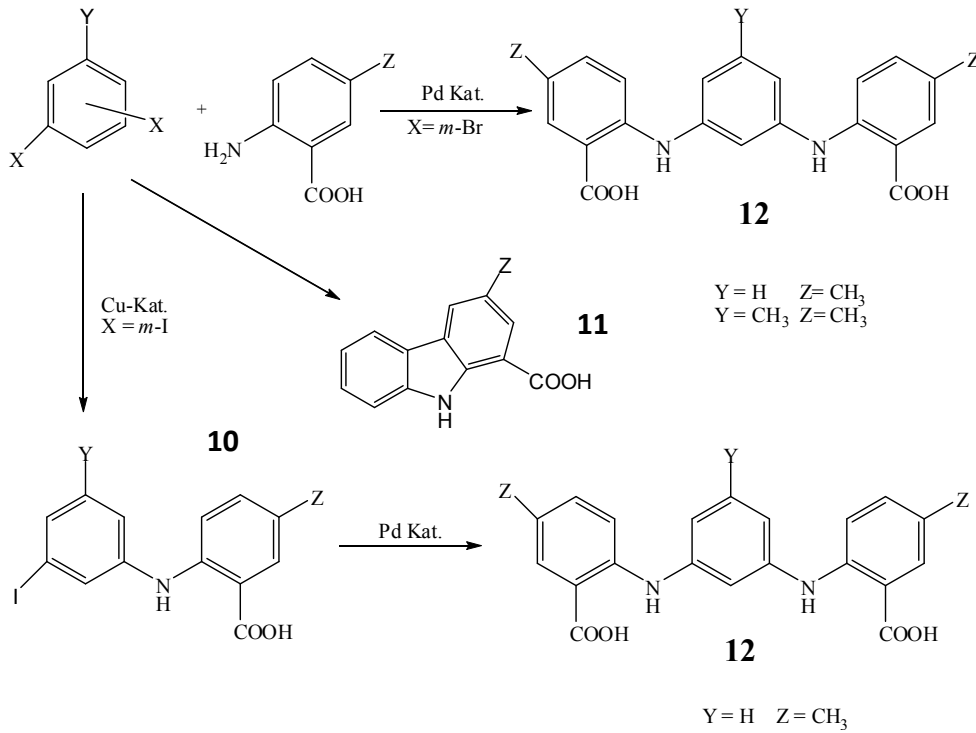
Son yıllarda yayınlanan makalelerde aromatik amin sentezinde katalizör kullanımı ağırlık kazanmaktadır. Özellikle palladyum karben komplekslerinde *İS* varlığında % 90 gibi yüksek verimle aminasyon ürünleri elde edilmiştir (Şekil 2.5). Katalizör olarak 1,3-disübstitüye benzimidazolyum, pirimidinyum, imidazolidinyum tuzlarının palladyum(II) asetat tepkimesinden elde edilen palladyum karben bileşikleri kullanılmıştır. Karben bileşikleri izole edilebildiği gibi tepkime ortamında da

sentezlenip izole edilmeksizin katalitik tepkimede kullanılmaktadır (Özdemir ve ark., 2004).



Şekil 2.5. İyonik sıvı varlığında palladyum karben komplekslerinin aminasyon tepkimeleri

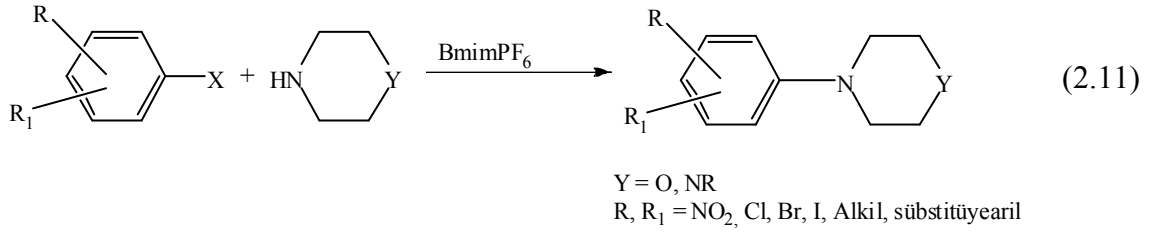
Tepkime sonunda ürün, katalizör ve *İS*'den ekstraksiyon sonucu rahatlıkla ayrılabilir. Yöntem klasik yöntemlere göre hem verim hem de seçicilik açısından üstünlük sağlamaktadır. Palladyum ve bakır katalizörlüğünde ise polisüstitüye amin bileşikleri sentezlenebilmektedir (Jacquelin ve ark., 2005).



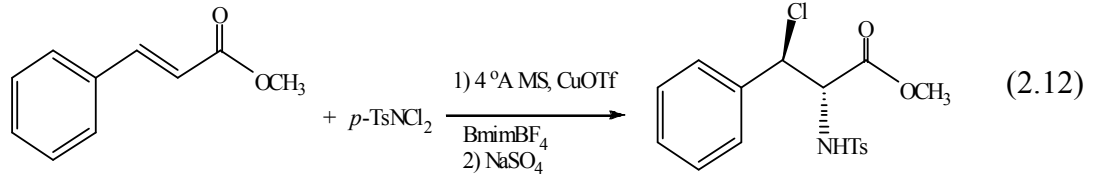
Şekil 2.6. Palladyum ve bakır katalizörlüğünde poliaminasyonların sentezi

5-Metil-2-aminobenzoik asit ile m-dihalobenzen bileşikleri bakır katalizörlüğünde, sübstitüye difenilamin bileşiği (**10**) yanında düşük verimde heterosiklik bileşik de (**11**) ele geçmektedir. Sübstitüye difenilamin bileşiği paladyum katalizörü ile etkileştirildiğinde yine sonuç ürünü olan poliamin bileşiği ele geçmektedir. Tepkime bakır katalizörü yerine palladyum katalizörü eşliğinde gerçekleştirildiğinde ise tek basamakta poliamin (**12**) ele geçmektedir.

[Bmim][PF₆] ve [bmim][BF₄] iyonik sıvısında, nikel veya palladyum katalizörlüğünde aromatik aminasyon tepkimesi (2.11) oda sıcaklığında gerçekleşebilmektedir (Yadav ve ark., 2003). Tepkime 8 ila 12 saat arasında oda sıcaklığında ve % 80-90 verimle gerçekleşmektedir. Elde edilen ürünlerin eter ile ekstraksiyonu sonucu tepkime ortamından kolaylıkla ayrılması ile geride kalan *IS*-katalizör karışımı tekrar kullanılabilir.

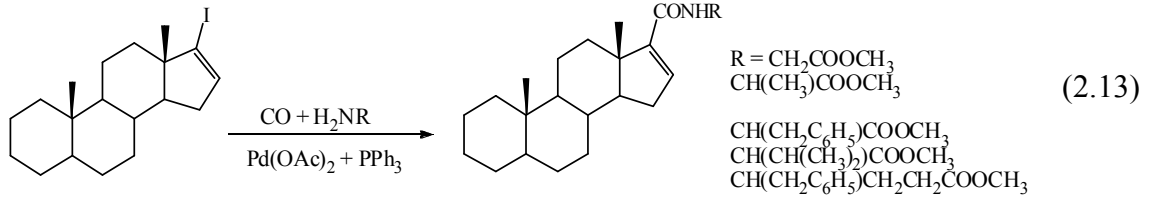


Sinnamik asit esterlerinin $p\text{-TsNCl}_2$ ile iyonik sıvı ortamında aminasyon tepkimesinde (2.12) regio ve stereoselektif olarak davrandığı görülmüştür (Kotti ve ark., 2004).



Tepkimede $\dot{I}S$ içerisinde geçiş metal katalizörlüğünde yüksek hızda ve yüksek verimle regio ve stereo seçicilik ile ürünlerden sadece bir izomeri ele geçmektedir. Bu tepkime klasik organik çözücüler ile başarılammaktadır. Bunun nedeni ise sübstratların $\dot{I}S$ içerisinde çözünebilmesidir.

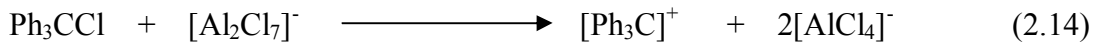
İyodoalkan ve iyodobenzen türevlerinin aminoasitesterleri ile $\dot{I}S$ varlığında ve palladyum-fosfin katalizörü eşliğinde aminokarboksilasyon tepkimesi gerçekleşmektedir (2.13). 17-iyodo-16-enmorfolin [bmim][BF₄] $\dot{I}S$ -katalizör eşliğinde aminokarboksilasyon tepkimesi gerçekleştirilmiştir. Tepkime sonunda yüksek verim ile steroidal bileşikler ele geçmiştir. Klasik çözücüler ile katalizör ve tepkime ortamından ayrılamayan steroid türevleri iyonik sıvı ortamından kolayca ayrılmışlardır. Katalizör ve $\dot{I}S$ aktivitesini çok az kaybederek birkaç kez aynı tepkime şartlarında kullanılmıştır. Buda $\dot{I}S$ -katalizör kombinasyonunun klasik çözücülere karşı üstünlük sağladığını göstermiştir (Müler ve ark., 2005).



ix) *Bmim*-Kloroalüminat(III) İyonik Sıvısı İçerisindeki Organik Tepkimeler

Elektrofilik Sübstitüsyon

Elektrofilik aromatik sübstitüsyonun kloroalüminat(III) iyonik sıvısı içinde oda sıcaklığında araştırılan ilk organik tepkime olması şaşırtıcı değildir. Kloroalüminat(III) türlerinin yüksek konsantrasyonu asidik iyonik sıvılarda basit arenlerin çözünürlüğünü arttırması onları bu tepkimeler için ideal çözücü yapar. Arenlerin 1-kloropropanla tepkimesinden sadece nitrobenzenden olumlu sonuç alınmamıştır. Polialkilasyon da örneğin benzen ve kloroetanin aşırısı arasındaki tepkime % 12 mono, % 11 di, % 33 tri, % 24 tetra, % 17 penta ve % 2 hekza sübstitüye ürünlerin karışımının oluşmasına izin verir. Polialkilasyon arenin çok daha aşırısının kullanılmasıyla minimize olabilir fakat tümüyle elimine edilemez. Bazik *İS*'ler alkilasyon ve açilasyon tepkimeleri gerçekleştirmek için yeterli katalitik aktivite sağlamaz (Luer ve Bartak, 1982; Li-Juan Jia ve ark., 2004). Friedel-Crafts tepkimeleri yapmak amacıyla *İS* içinde bir elektrofil oluşturabilmek gereklidir. Luer ve Bartak az çok asidik ($X(\text{AlCl}_3) = 0.52$) *İS* içinde bile klorotriphenilmetan çözeltisinin trifenilmetilkarbonyum iyonunun oluşumunu gerçekleştirmiştir (2.14).



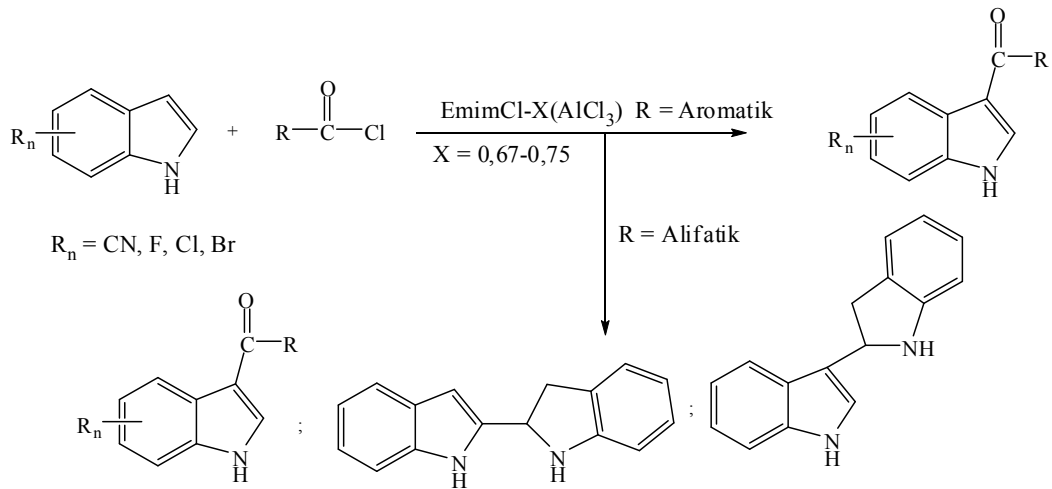
1-Kloropropan ve 1-klorobütanla olan tepkimelerde ayrışan karbonyum iyonları yoluyla oluşan alkilasyonda sekonder karbonyum iyonlarından sonuçlanan ürünlerin oluşumuna izin verir. Aromatik bileşiklerin Friedel-Crafts açilasyon tepkimeleri [*emim*][Cl-AlCl₃] *İS* içinde gerçekleştirilmiştir. Benzenle asetilklorürün tepkimesinde asetofenon

üretilmesi *İS*'nin Lewis asitliğine ve dolayısıyla *İS*'nin bileşimine bağlıdır. Asetilklorür ve asidik *İS* arasındaki tepkime ¹H-NMR ile kontrol edilmiştir. Sonuçlardan CH₃COCl ve [Al₂Cl₇]⁻ arasında eşitlik 2.15'de gösterilen stokiometrik bir tepkime önerilmiştir.



Bir asidik etilpiridinyumbromür-aluminyum(III) klorür iyonik sıvısının benzenle birlikte penta, tetra, trimetilbenzen ve difenilmetan ürün karışımlarını içerdiği bulunmuştur. Bu karışımın başlangıçta heksametilbenzenin iki elektron oksidasyonu ve Friedel-Crafts tepkimesi ile oluştuğu saptanmıştır.

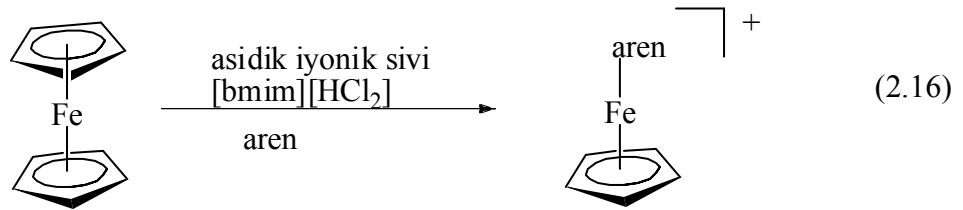
Friedel-Crafts tepkimesi ile ilaç sanayinin önemli bir bileşiği olan süstitüye indol bileşikleri kolaylıkla sentezlenebilmektedir (Şekil 2.7). İndol asidik imidazolyumkloroaluminat *İS* ortamında süstitüye açıl halojenür bileşikleri ile oda sıcaklığında 1-18 saat arasında tepkimeye sokulduğunda, yüksek bölgesel seçicilik ile C3 konumunda açillenmektedir. Bu tepkime azot atomu korunmadan ve % 55-80 gibi yüksek bir verimle gerçekleşebilmektedir. Klasik çözücülerle yapılan Friedel-Crafts tepkimelerinde ise tepkime bölgesel seçicilik olmadığı gibi ürün verimi % 2 - 20 arasında değişmektedir. Yapılan Friedel-Crafts tepkimesinde eğer indol alifatik açıl bileşikleri ile tepkimeye sokulursa tepkime sonunda 3-asetil-7-azaindol yanında 2 veya 3- konumlu dimer ürünler de ele geçmektedir (Li-Juan Jia ve ark., 2004).



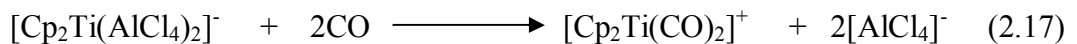
Şekil 2.7. Asidik [emim][Cl-AlCl₃] iyonik sıvısında indolün Friedel-Crafts tepkimesi

x) *Kloroalüminat(III) İyonik Sıvıları İçindeki Organometalik Tepkimeler*

OSİS'ler içerisinde gerçekleştirilen bir diğer ilginç Friedel-Crafts tepkimesi ferrosenin açılasyonudur. [emim][I-AlCl₃] iyonik sıvısı içinde asetik anhidritle ferrosenin açılasyonu iyonik sıvıya toluenin katılmasından hazırlanan ortam içerisinde incelenmiştir. Sıvı şelat yapıcı kullanılarak tepkime ortamında yüksek verimlerle açılasyon ürününün sadece monoasetilferrosen olması amaçlanmıştır (Dyson ve ark., 1997). Ferrosenin aren değişim tepkimelerinin alüminyum(III)klorür tarafından katalizlendiği iyi bilinmektedir. Bu yüzden ferrosenden aren(siklopentadienil)-demir(II) kompleksi [Fe(C₅H₅)-(aren)]⁺ hazırlamak için asidik (X(AlCl₃)= 0.65) [bmim][Cl-AlCl₃] iyonik sıvısı kullanılmıştır (2.16). *İS* hem çözücü hem de Lewis asit kaynağı olarak rol alır.

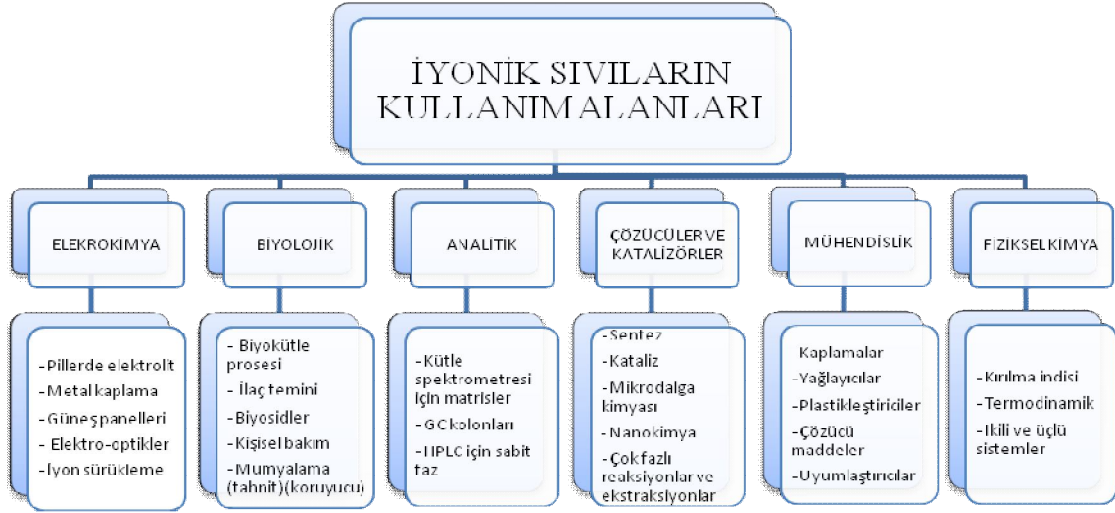


Asidik (X(AlCl₃)= 0.60) [emim][Cl-AlCl₃] iyonik sıvısı içinde titanosendiklorür (Cp₂TiCl₂) ün redüktif karbonilasyonu da metal-karbon bağının oluşumuna izin vermiştir. İndirgenen karışım *İS*'ye sodyum metalinin eklenmesiyle hazırlanmıştır. Bu da alüminyumun *İS*'den ticari granül alüminyumdan daha reaktif olacak şekilde çözmesine sebep olur. [emim][Cl-AlCl₃] iyonik sıvısında titanosendiklorür çözeltilisinin Cp₂Ti(AlCl₄)Cl oluşumuna sebep olduğu gösterilmiştir. Bu süreçte bu indirgen karışımda Ti(III) türleri {[Cp₂Ti(AlCl₄)₂]} hızlıca indirgenir. [AlCl₄]⁻; bir labil liganttır ve CO gazıyla kolaylıkla sübtitüye olur (2.17).



Bu kompleksin daha fazla indirgenmesi çözeltiden ayrılan Cp₂Ti(CO)₂ oluşumunu gerçekleştirir (Carlin ve Wilkes, 1990).

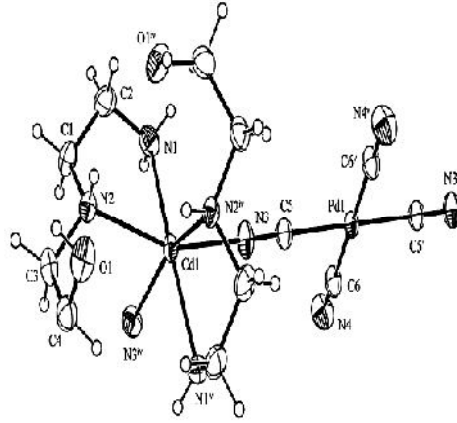
İS'lerin çok geniş bir uygulama alanına sahip oldukları görülmektedir. Bu uygulama alanları aşağıdaki şemada özetlenmiştir.



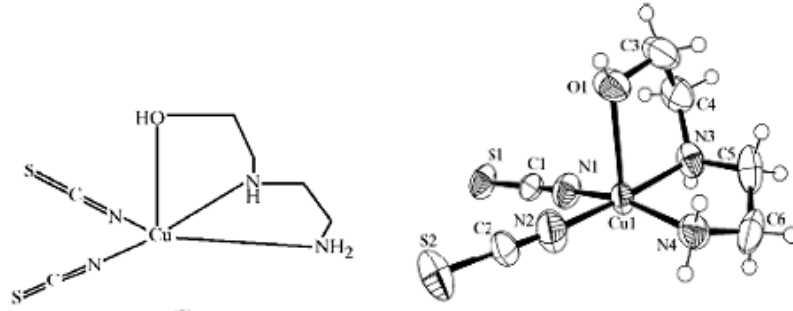
İS'lerin böylesine önemli ve geniş kullanım alanlarına sahip olması, yeni *İS*'lerin sentezlenmesinde önemli bir etken olup; bunların kullanımına yönelik çalışmaların yapılması durumunda başta bilimsel birikime sağlayacağı katkılar olmak üzere, ulusal ekonomiye dolayısıyla da toplumsal refaha bir katkısının olacağı düşünülmektedir. Ayrıca, *İS*'lerin mühendislikten elektrokimyaya, biyolojiden fiziksel kimyaya kadar geniş bir uygulama alanına sahip olması, tezin konusu olan yeni *İS*'lerin bu alanlarda kullanımlarının mümkün olabileceğini akla getirmektedir.

2.4. N-(2-hidroksietil)-etilendiamin

Alternatif olarak 2-(2-aminoetilamino)-etanol olarak da adlandırılan N-(2-hidroksietil)-etilendiamin (*hydeten*) potansiyel olarak üç farklı atomu ile metale koordine olabilecek yapıda bir liganttır. Şekil 2.8'de görüldüğü gibi genellikle azot atomları üzerinden metale koordine olarak iki dişli (Karadağ ve ark.,2006), nadiren de olsa bütün verici uçlarını kullanarak üç dişli (Paşaoğlu ve Karadağ ve ark., 2005) bir ligant olarak davrandığı görülmektedir (Şekil 2.9).



Şekil 2.8. *hydeten* ligantının iki dişli olarak davrandığı kompleks



Şekil 2.9. *hydeten* ligantının üç dişli olarak davrandığı kompleks

Hydeten ve $[M(sac)_2(OH_2)_4] \cdot 4H_2O$ (M^{II} : Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ve Hg) ile metal sakkarin kompleksleri (Yılmaz ve ark., 2000); Ni^{II} , Cu^{II} , Zn^{II} ve Cd^{II} iyonları ile de siyono-köprülü bimetalik kompleksler sentezlenerek çeşitli özellikleri incelenmiştir (Karadağ ve ark., 2004; Karadağ, 2006; Karadağ ve ark., 2008; Karadağ ve ark., 2009). Bunun yanında literatürde *hydeten* ligantının kanser tedavisinde kullanılan Pt^{II} komplekslerinde önemli işlevlere sahip olabileceğine ilişkin çalışmalar da vardır (Sharma ve Mclaughlin, 2004; Joley ve ark., 2001).

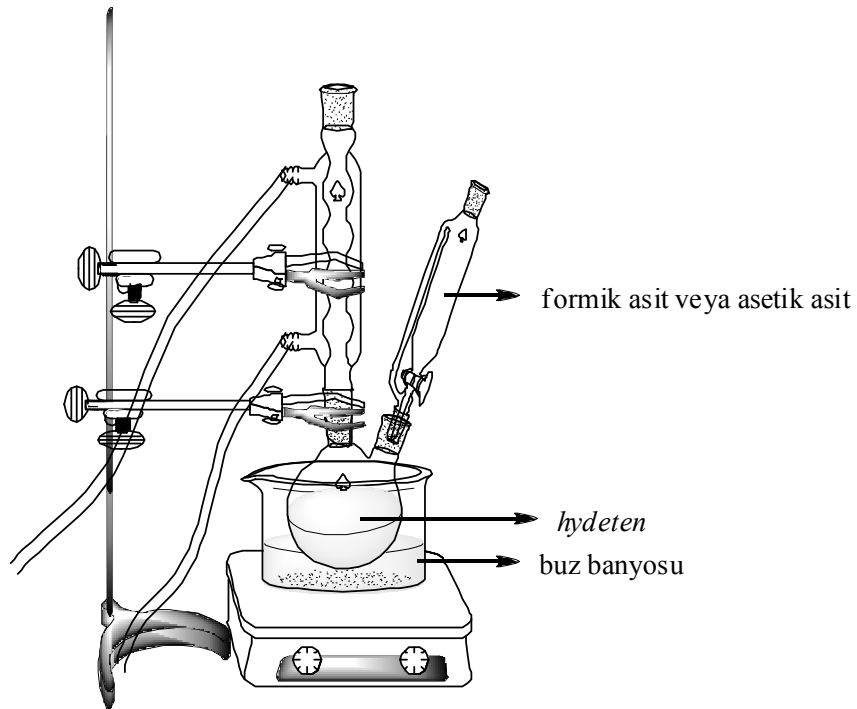
3. MATERYAL VE METOD

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller

Çalışmada; N-(2-hidroksietil)-etilendiamin (*hydeten*), formik asit, asetik asit, KCl, CaCl₂, MnCl₂ kimyasalları kullanılmıştır.

3.2. Yöntem

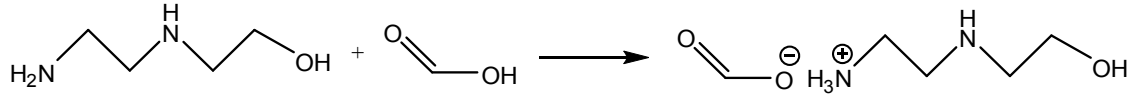
Şekil 3.1’de görüldüğü gibi iki boyunlu cam bir balona geri soğutucu ve damlatıcı huni monte edildi. Cam balona 0,514 g *hydeten*, huniye ise 1:2 oranında formik asit ya da 1:1 oranında asetik asit konuldu. Cam balon buz banyosuna konularak formik asit ya da asetik asit *hydeten* üzerine yavaş yavaş ilave edildi. Ortalama 24 saat bu çözelti karıştırılarak reaksiyonun tamamlanmasına çalışıldı. Karışımın daha viskoz ve başlangıçta renksiz olan çözeltinin sarıya dönüştüğü gözlemlenince tepkimenin sonuçlandığına karar verildi. Yapısal tanımlamada kullanılan NMR tekniği ile dönüşümün yüzde yüz gerçekleştiği sonucuna varıldı.



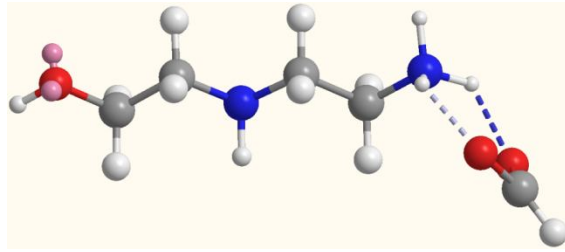
Şekil 3.1. İyonik sıvıların sentez düzeneği

Bu karışımların muhtemel tepkimelerinin ve tepkime ürünlerinin aşağıdaki gibi olduğu tahmin edilmektedir.

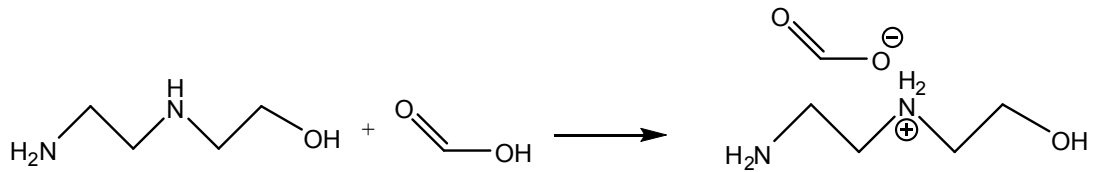
1.



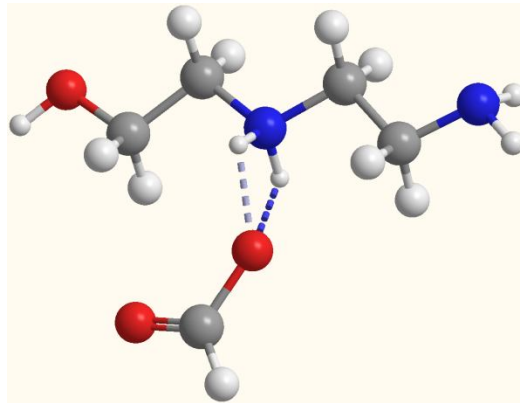
2-(2-hidroksietilamino)etanamonyum format (*İS1a*)



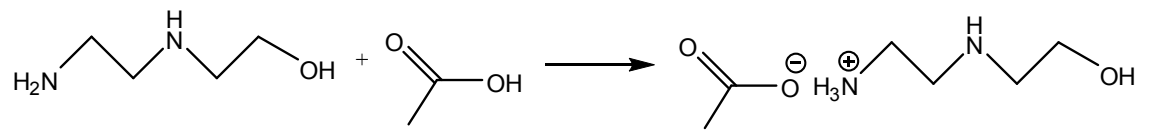
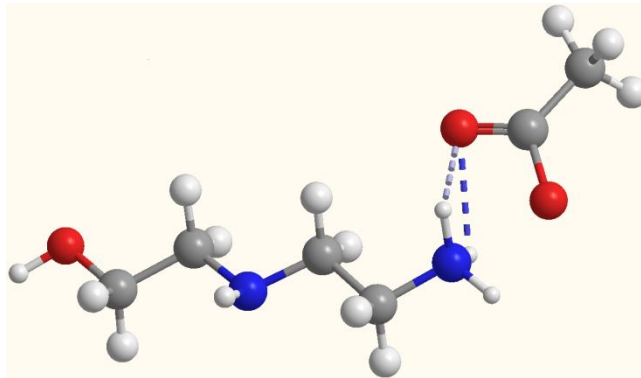
2.



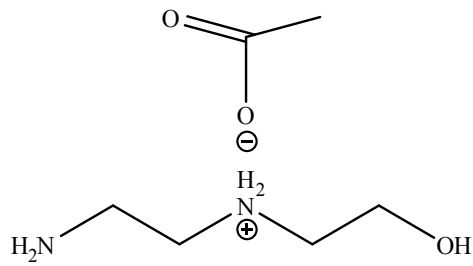
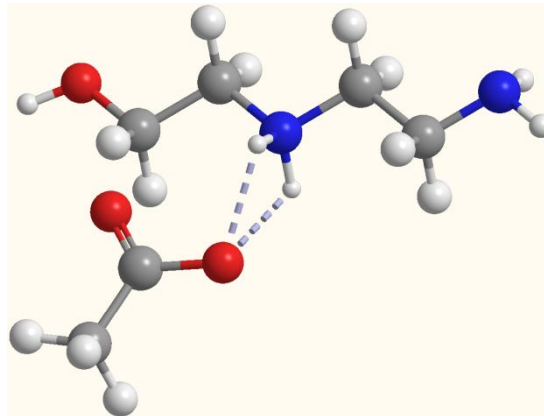
2-amino-N-(2-hidroksietil)etanamonyum format (*İS1b*)



3.

2-(2-hidroksietilamino)etanamonyum asetat (*İS2a*)

4.

2-amino-N-(2-hidroksietil)etanamonyum asetat (*İS2b*)

3.3. Analizlerde Kullanılan Cihazlar

1. Sentezlenen iyonik sıvıların IR spektrumları KBr diskleri hazırlanarak *Jasco FT/IR 430* model spektrofotometre ile 4000-400 cm^{-1} aralığında alınmıştır. Analizler Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölüm'ünde gerçekleştirilmiştir.
2. Sentezlenen iyonik sıvıların NMR analizleri Bruker Avence II (^1H -400 MHz- ^{13}C -100 MHz) cihazıyla Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölüm'ünde yapılmıştır.
3. İyonik sıvıların termik analizleri *Perkin-Elmer Diamond* model TG/DTA cihazı kullanılarak Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölüm'ünde yapılmıştır. TG ve DTG eğrileri eş zamanlı olarak kaydedilmiştir. Analizler, aşağıda belirlenen şartlarda gerçekleştirilmiştir.

Referans	α - Al_2O_3
Isıtma hızı	5 $^{\circ}\text{C}$ / 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. İyonik sıvıların dielektrik ölçümleri Hewlett-Packard 4194A Impedance/Gain-Phase analiz cihazı kullanılarak yapıldı. Örnekler iç yüzeyi ITO kaplı 5 A° aralığa sahip cam hücreler içine yerleştirildi. İletkenlik ölçümleri Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölüm'ünde gerçekleştirildi.
5. Dönüşümlü voltametri ölçümleri Gamry Instrument Reference 600-Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazında Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Bölüm'ünde yapılmıştır.
6. Kataliz çalışmaları, 0,32 mm çapında ve 0,25 μm film kalınlığında, 30 metre uzunluğundaki bir HP-5 kolon ile GC-FID tarafından bir Agilent 6890N GC üzerinde Malatya İnönü Üniversitesi'nde incelenmiştir. Kolon kromatografisi silica jel 60 kullanılarak yapıldı.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

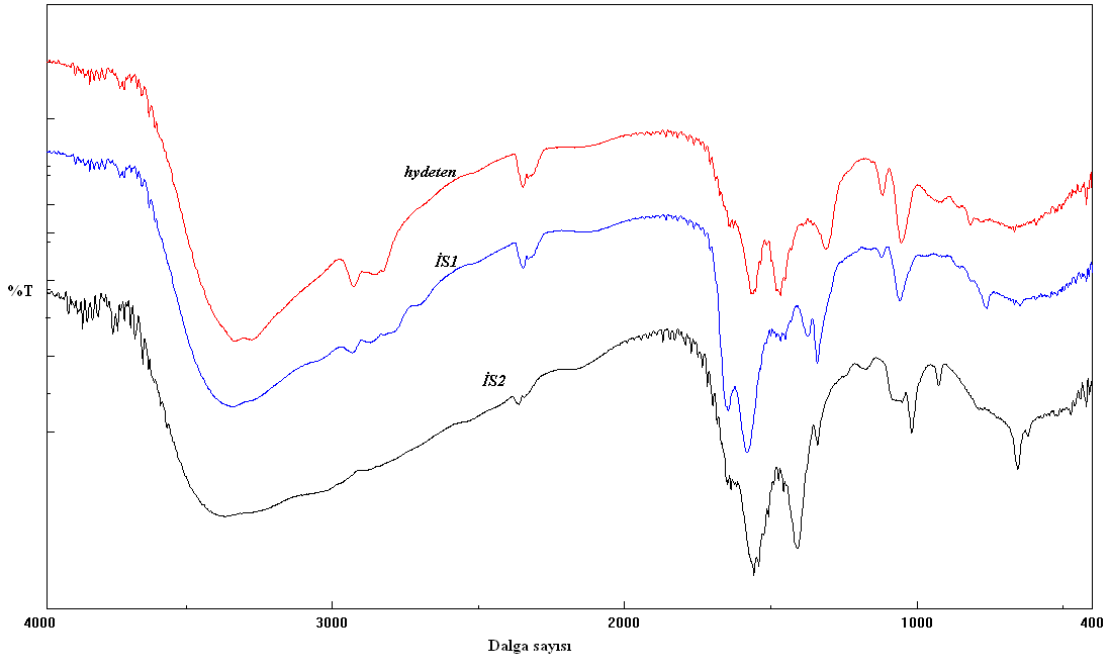
4.1. Kızılötesi Spektroskopisi İncelemeleri

Şekil 4.1’de çıkış maddesinin ve sentezlenen *İS1* ve *İS2* maddelerinin infrared spektrumları verilmektedir. Bu maddelere ait olan karakteristik pikler Çizelge 4.1’de özetlenmiştir.

Hydeten’in IR spektroskopisi incelendiğinde; 3352 cm⁻¹, 3288 cm⁻¹, 2939 ve 2862 cm⁻¹, 1122 cm⁻¹ ve 1053 cm⁻¹ de çıkan pikler sırasıyla O-H, N-H, C-H, C-N ve C-O gerilme titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. 1571 cm⁻¹ ve 1471 cm⁻¹ de çıkan pikler ise sırasıyla N-H ve CH₂ eğilme titreşim frekanslarına karşılık gelmektedir.

İS1’in IR spektrumu incelendiğinde *hydeten*’in gerilme ve eğilme titreşim frekanslarına karşılık gelen piklerden farklı olarak 1656 cm⁻¹ de görülen eğrinin formik asitten gelen C=O gerilmesine, 1376 cm⁻¹ deki eğrinin ise C-H (-O-CH=O)gerilmesine karşılık gelen pikler olduğu anlaşılmaktadır

İS2’in IR spektrumu incelendiğinde C=O gerilmelerine ait pikin 1646 cm⁻¹ de ortaya çıktığı görülmektedir. 1407 cm⁻¹ de ortaya çıkan pik asetik asite ait CH₃-C=O grubundaki C-H düzlem içi eğilmelerini göstermektedir. CH₃-C=O grubuna ait CH₃ deki C-H gerilme pikleri 3300–2400 cm⁻¹ aralığında çıkması beklenirken o bölgede omuz şeklinde yayvan bir pike rastlanması, yaklaşık o aralığa denk gelen çok geniş ve şiddetli O-H ve N-H gerilme piklerinin varlığı dolayısıyla büyük oranda perdelendiği sanılmaktadır.



Şekil 4.1. *hydeten*, *İS1* ve *İS2*'nin kızılötesi spektrumu

Çizelge 4.1. *hydeten*, *İS1* ve *İS2*'nin kızılötesi spektrum verileri

Gruplar ($1/\lambda$, cm^{-1})	<i>hydeten</i>	<i>İS1</i>	<i>İS2</i>
ν (O-H)	3352	3361	3369
ν (N-H)	3288	3286	
ν (C-H)	2939-2862	2943-2881	
ν (C-N) (-HN-CH ₂ -)	1122	1122	1081
ν (C-O)	1053	1061	1018
δ (N-H)	1571	1587	1562
δ (CH ₂)	1471	1456	1338
ν (C-H) (-O-CH=O)		1376	
ν (C=O)		1656	1646
δ (C-H) (CH ₃ -C=O)			1407

4.2. NMR Spektroskopisi İncelemeleri

NMR spektroskopisi, belirli çekirdeklerin manyetik alandaki hareketlerini temel alan bir tekniktir. Organik kimyada ve doğal ürünlerin yapılarının aydınlatılmasında kullanılan NMR tekniklerinin en önemlileri ^1H ve ^{13}C NMR spektrometreleridir. Prensipinde, 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.

4.2.1. ^1H ve ^{13}C -NMR Spektrumları

^1H -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}C -NMR spektrumlarından, molekülde bulunan farklı karbonların sayısı belirlenir. Karbon sinyallerinin kimyasal kayma değerlerinden her bir karbon atomunun elektronik çevresi hakkında bilgi edinilebilir. ^{13}C 'ün doğada bulunma yüzdesi % 1,01 olduğundan, karbon NMR spektrumları kaydedilirken proton NMR'a göre nispeten daha fazla örnek gerekir. Ayrıca değişik tekniklerle her bir karbon atomunun türünü belirlemek mümkündür. Bu teknikler APT ve DEPT-NMR spektrumlarıdır.

DEPT (Distortionless Enhancement by Polarization Transfer): Bu teknikte, pulslar numune üzerine 45, 90 ve 135° açılarla gönderilerek spektrumlar kaydedilir. İnternal kompleks puls programlarının değiştirilmesi ile karbonlara bağlı olan proton sayılarına göre farklı karbonlar farklı sinyaller verir. DEPT teknikleri molekülde bulunan karbon atomlarının süstitüsyon sayısının kolayca belirlenmesini sağlar.

DEPT45: Bütün sinyaller pozitif olarak rezonans olurken spektrumda proton içeren karbonlar (-CH, -CH₂ ve -CH₃) gözlenir ancak kuarterner karbonlar gözlenmez. DEPT45 spektrumunda CDCl₃ sinyal vermez.

DEPT90: DEPT deneylerinin bu çeşidinde; sadece -CH tipi karbonlar spektrumda pozitif olarak gözlenirken -CH₂, -CH₃ ve -C tipi karbonlar gözlenmez.

DEPT135: Bu tür DEPT deneylerinde ise: -CH ve -CH₃ tipi karbon atomları pozitif pik verirken -CH₂ tipi karbonlar ise negatif olarak pik verir. Kuarterner karbonlar ise bu spektrumlarda gözlenmez.

APT (Attached Proton Test) : DEPT deneyleri kadar hassas olmasa da DEPT'e göre bir avantajı, spektrumda bütün karbonların gözlenebilmesidir. -C ve -CH₂ tipi karbonlar spektrumda pozitif olarak gözlenirken, -CH ve CH₃ tipi karbonlar negatif olarak gözlenir.

Sonuç olarak, bir moleküldeki karbonların hangi tip süstitüe oldukları, APT, DEPT90 ve DEPT135 Spektrumları karşılaştırılarak tam belirlenebilir. Bu da doğal kaynaklı moleküllerin yapılarının karmaşıklıklarına rağmen aydınlatılmasını kolaylaştırır.

4.2.2. İki Boyutlu NMR Teknikleri

Değişik 2D-NMR teknikleri, 1D-NMR tekniklerinden elde edilen bilgilerin moleküllerin aydınlatılmasında yetersiz kaldığı durumlarda ve 1D tekniklerinde, özellikle de proton spektrumunda üst üste çakışmalardan dolayı spektrumu yorumlamanın imkânsız olduğu durumlarda oldukça kullanışlı ve gerekli bilgiler verir.

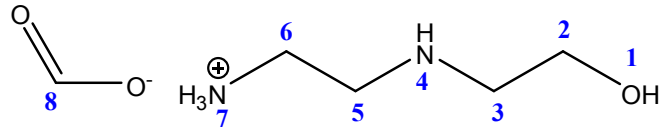
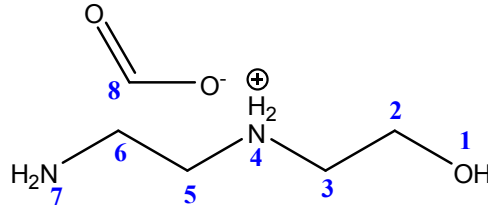
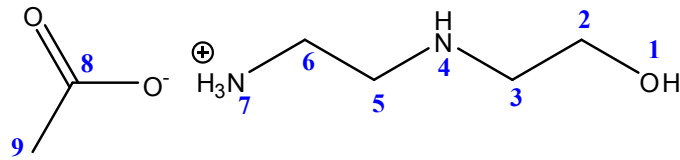
COSY (Correlation Spectroscopy): 2D-NMR tekniklerinden olan COSY, etkileşen çekirdekler protonlardır. COSY spektrumu bize moleküldeki protonlar arasındaki spin-spin etkileşimlerini göstermektedir. Başka bir deyişle bir spektrumdaki tüm protonların tek tek ışınlandırılarak kaydedilmesi sonucunda elde edilen bilgilerin tamamı, COSY spektrumlarında mevcuttur.

HETCOR (Heteronuclear Correlation): Yalnız karbon atomuna doğrudan bağlı olan protonlar arasındaki etkileşmeyi ortaya koyan bu teknik, moleküldeki protonların hangi karbon atomuna bağlı olduklarını kesin olarak belirlemeye yarar. Spektrumlarda iki eksen yer alır. Bunlardan biri karbon diğeri de proton sinyallerinin yer aldığı eksenlerdir. Etkileşen proton ise karbon atomlarının kesişim noktasında çapraz pikler bulunur. HETCOR spektrumlarından; proton karbon eşleşmesi yok ise -bu karbona bağlı proton yoktur-, karbon atomu iki çapraz pik vermişse -karbon atomuna iki farklı proton bağlıdır-, karbon atomu tek çapraz pik vermişse -karbona bağlı proton sayısı birdir ya da bağlı olan protonlar özdeşdir- yorumları yapılabilir.

HMBC (Heteronuclear Multi Bond Coherence): HETCOR spektrumlarında sadece karbona bağlı protonların korelasyonu verilirken HMBC spektrumlarında bir bağ üzerinden olan korelasyonların elimine edilirken iki ve üç bağ bazen de dört bağ üzerinden korelasyonlar gözlenir. İki ve üç bağ üzerinden etkileşmelerin verildiği spektrumlar; yapının daha kolay anlaşılmasını sağlamaktadır. HMBC spektrumları genelde yapıları çok kompleks olan doğal kaynaklı moleküllerin C-C bağlantılarının belirlenmesinde çok sık kullanılmaktadır.

Tüm *İS*'lerin NMR spektrumları *1D* ve *2D* NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. NMR ölçümleri için, *İS*'ler vakum altında saflaştırıldı ve örnekler $CDCl_3$ içerisinde seyreltildi. NMR spektumu 298 °K de, 1H ve ^{13}C rezonans frekansları sırasıyla 400 MHz ve 100 MHz de ölçüldü. *İS*'lerin 1H ve ^{13}C sinyalleri 1H - 1H COSY, 1H - ^{13}C HETCOR ve 1H - ^{13}C HMBC spektrumlarının *2D* NMR'larından kesinleştirildi. *İS*'lerin 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları kaydedildi. Tüm spektrumlarda fazladan hiçbir pik bulunmadı.

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, NMR sonuçlarına göre *İS1*'in iki yapıda, *İS2*'nin ise bir yapıda olduğu tespit edildi.

2-(2-hidroksietilamino)etanamonyum format (*IS1a*)2-amino-*N*-(2-hidroksietil)etanamonyum format (*IS1b*)2-(2-hidroksietilamino)etanamonyum asetat (*IS2*)Şekil 4.2. NMR sonuçlarına göre *IS1* ve *IS2*'nin yapıları

IS1a Çizelge 4.2'de görüldüğü gibi 5 karbon rezonans olmuştur. Bunlardan dördü metilen karbonu bir tanesi ise karbonil karbonudur. Karbonil karbonu beklenildiği gibi aşağı alanda rezonans olmuştur (169,50 ppm) ve asetilen karbonlarının ise sırası ile 60,87; 51,56; 51,00 ve 41,53 ppm de rezonans olduğu görülmektedir (Şekil 4.3, Şekil 4.4).

Yapılan iki boyutlu NMR analizi (HETCOR) incelendiğinde (Şekil 4.5) karbon-proton korelasyonundan ve ¹H-NMR spektrumundan (Şekil 4.3) protonların rezonans oldukları bölgeler belirlendi. 8,5 ppm de rezonans olan aldehit hidrojeni görülmektedir. 2, 3, 5 ve 6 nolu karbonlardaki metilen protonlarının ise sırası ile 3,65; 2,72; 2,80 ve 2,84 ppm de rezonans oldukları görülmektedir. Yapılan diğer iki boyutlu NMR analizi ile (HMBC) önerilen yapının doğru olduğu belirlendi (Şekil 4.6.).

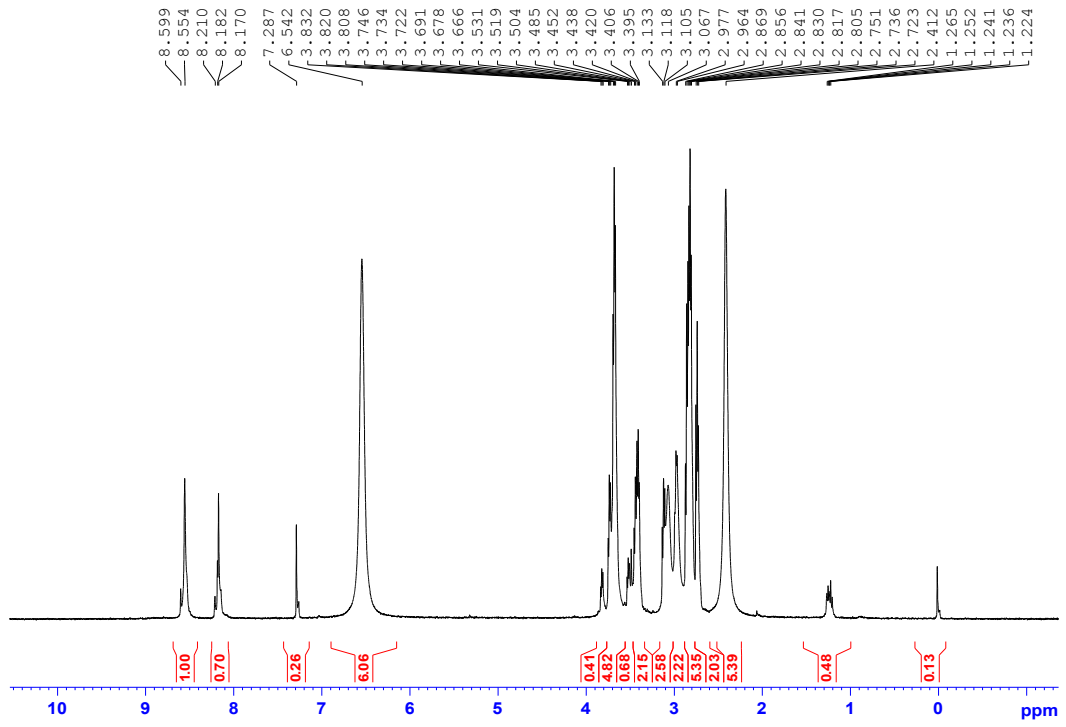
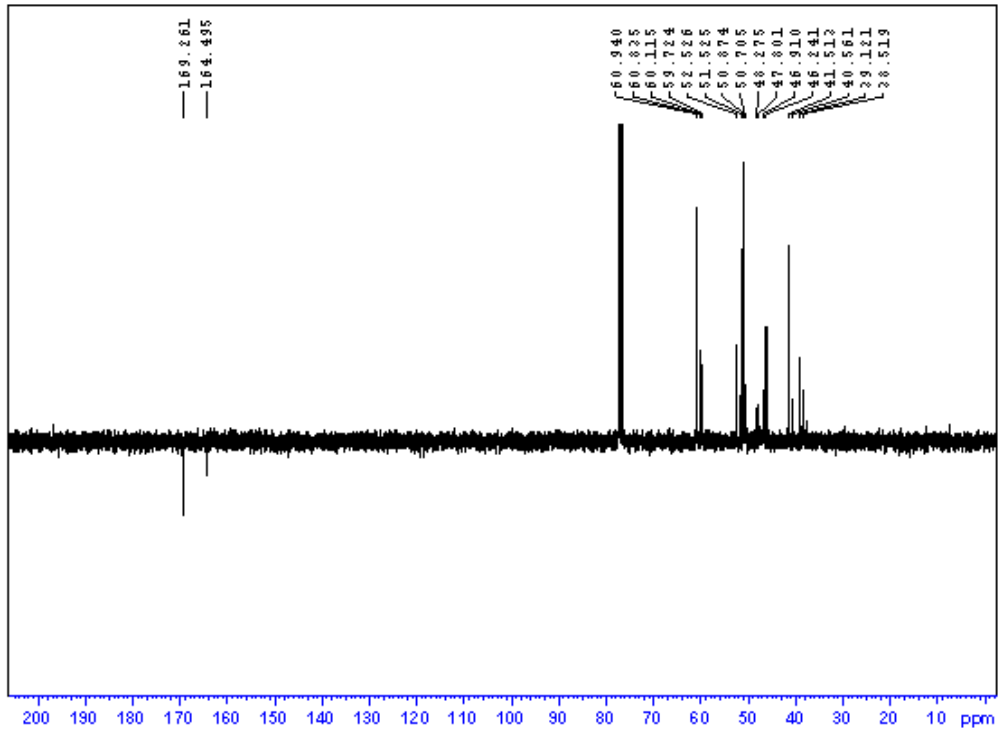
Aynı reaksiyon ile oluşan ikinci izomerin birinci izomere oranı 6:4 tür. İkinci izomerin karbon NMR'ında ise dört sinyal gözlemlendi (Şekil 4.8). En aşağı alanda karbonil karbonunun rezonans olduğu görüldü (164,80 ppm). Diğer karbon atomları ise 60,11; 52,56; 39,15; 46,23 ppm de rezonans olurken APT NMR spektrumu incelemesine göre karbon sinyallerinin metilen karbonlarına ait olduğu belirlendi (Şekil 4.9). Ayrıca iki boyutlu (HETCOR) NMR spektrumu incelendiğinde karbonlara bağlı bulunan protonların sırası ile 3,71; 3,39; 3,09; 3,41 ppm de rezonans oldukları görülmektedir (Şekil 4.12). Karbonil bileşiğine bağlı hidrojen ise (aldehit hidrojeni) beklenildiği gibi çok aşağı alanda rezonans olmuştur (8,16 ppm).

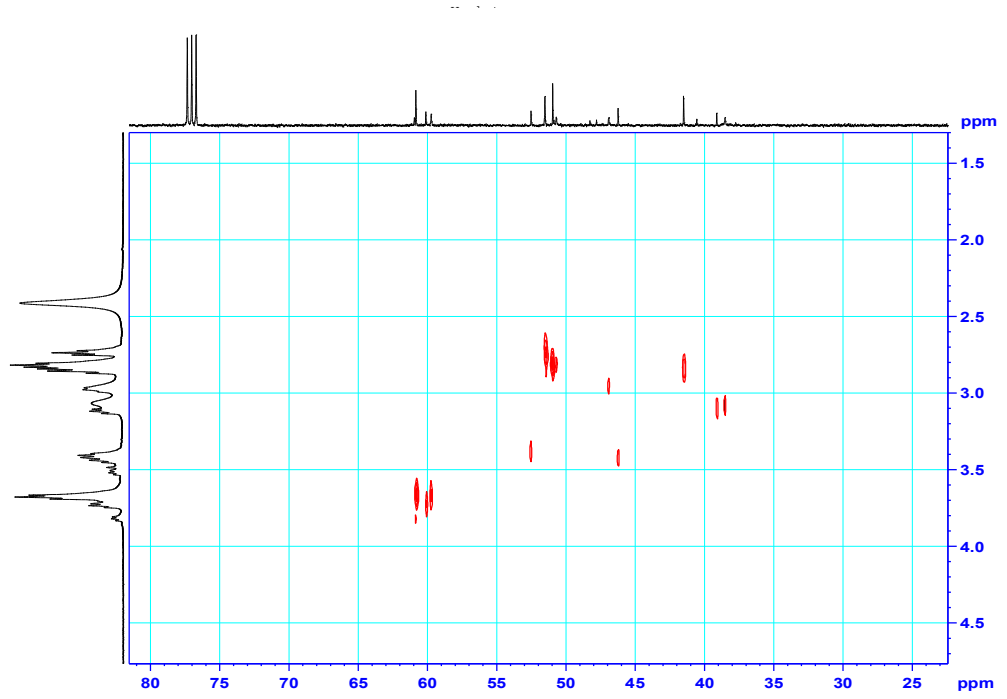
Çizelge 4.2. incelendiğinde *İS2* bileşiğinde altı karbon atomu bulunmaktadır. DEPT-90 ve DEPT-135 NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.10 ve Şekil 4.11) aşağı alanda karbonil karbonunun rezonans olduğu görülmektedir (174,61 ppm). Karbonil karbonuna bağlı metil karbonu ise 23,43 ppm de sinyal vermiştir. Metilen karbonlarının ise sırası ile 59,22; 50,55; 46,42 ve 37,93 ppm de rezonans oldukları görülmektedir. İki boyutlu NMR analizleri sonucu bu karbonlara bağlı protonların sırası ile 3,50; 2,69; 2,77 ve 2,63 ppm de rezonans oldukları görülmektedir. Ayrıca azot ve oksijene bağlı hidrojenlerin 5,59 ppm de geniş bir pik verdiği görülmekte ve karbonile komşu metil protonlarının ise 1,58 ppm de rezonans olduğu görülmektedir.

İS2 bileşiğinin iki boyutlu HMBC, COZY, HETCOR spektrumları incelendiğinde önerilen bileşiğin spektrumlarla uyumlu olduğu görülmektedir (Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14).

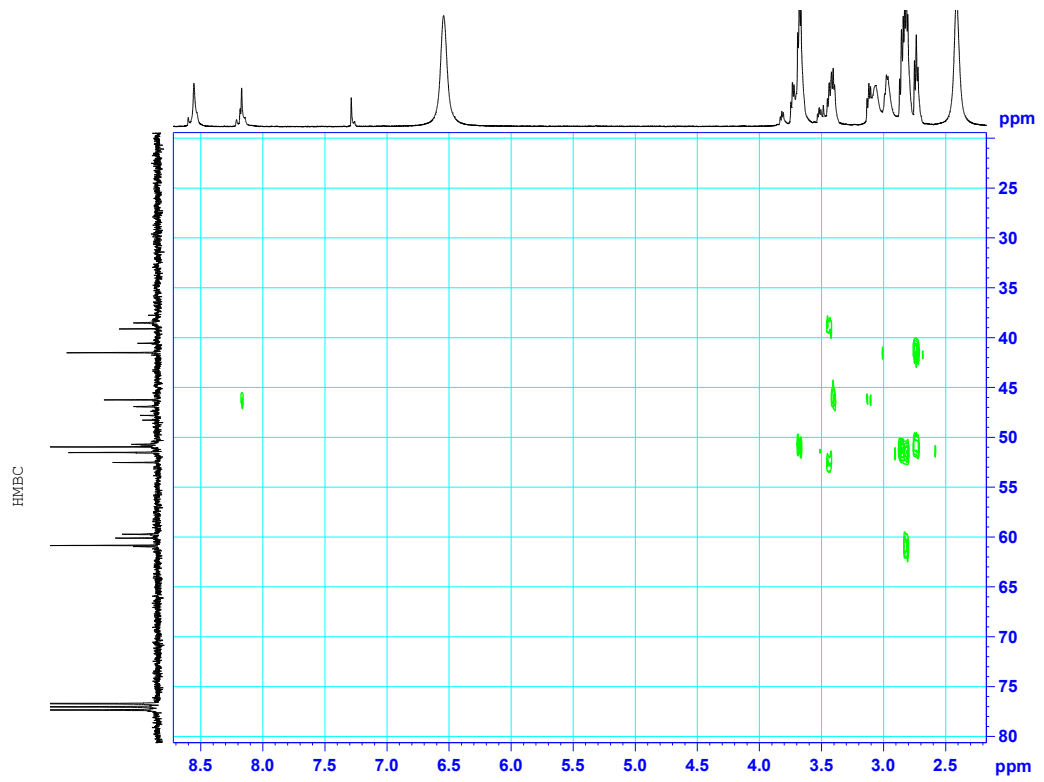
Çizelge 4.2. İyonik sıvıların NMR spektrum sonuçları

No	İzomer-1 (<i>İS1a</i>)			İzomer-2 (<i>İS1b</i>)			<i>İS2</i>		
	H	DEPT	C-13	H	DEPT	C-13	H	DEPT	C-13
1							5,59		
2	3,65	CH ₂	60,87	3,71	CH ₂	60,11	3,50	CH ₂	59,22
3	2,72	CH ₂	51,56	3,39	CH ₂	52,56	2,69	CH ₂	50,55
4							5,59		
5	2,80	CH ₂	51,00	3,09	CH ₂	39,15	2,77	CH ₂	46,42
6	2,84	CH ₂	41,53	3,42	CH ₂	46,23	2,63	CH ₂	37,93
7							5,59		
8	8,5	CH	169,50	8,16	CH	164,80		C	174,61
9							1,58	CH ₃	23,43

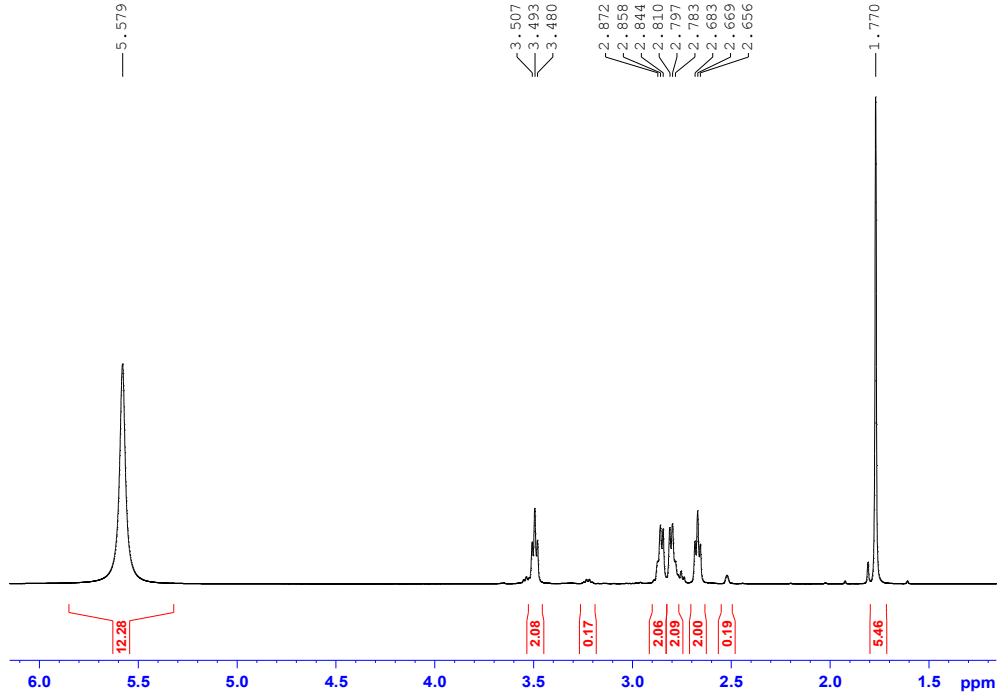
Şekil 4.3. *ISI* bileşiğinin ^1H -NMR spektrumuŞekil 4.4. *ISI* bileşiğinin ^{13}C -APT NMR spektrumu



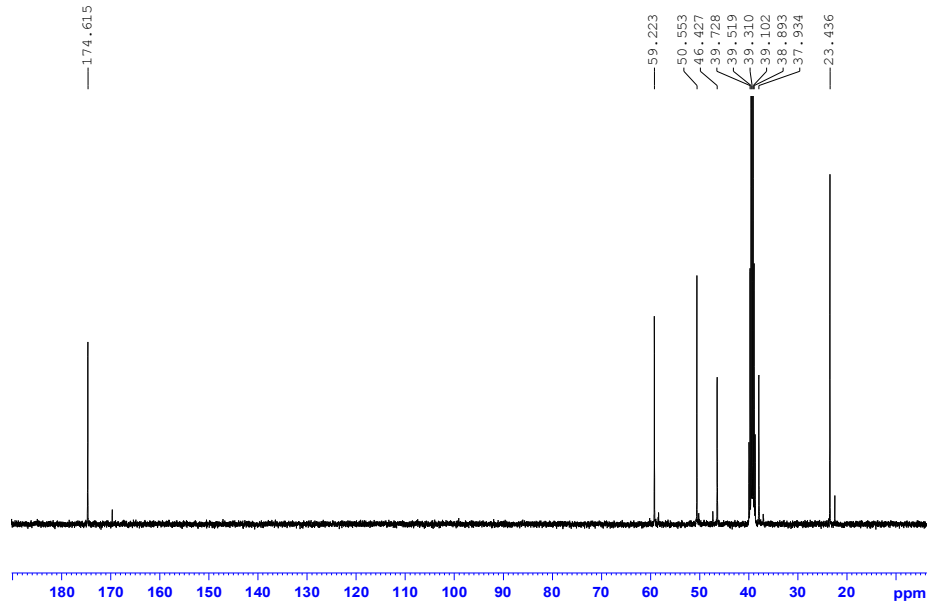
Şekil 4.5. *ISI* bileşiğinin HETCOR NMR spektrumu



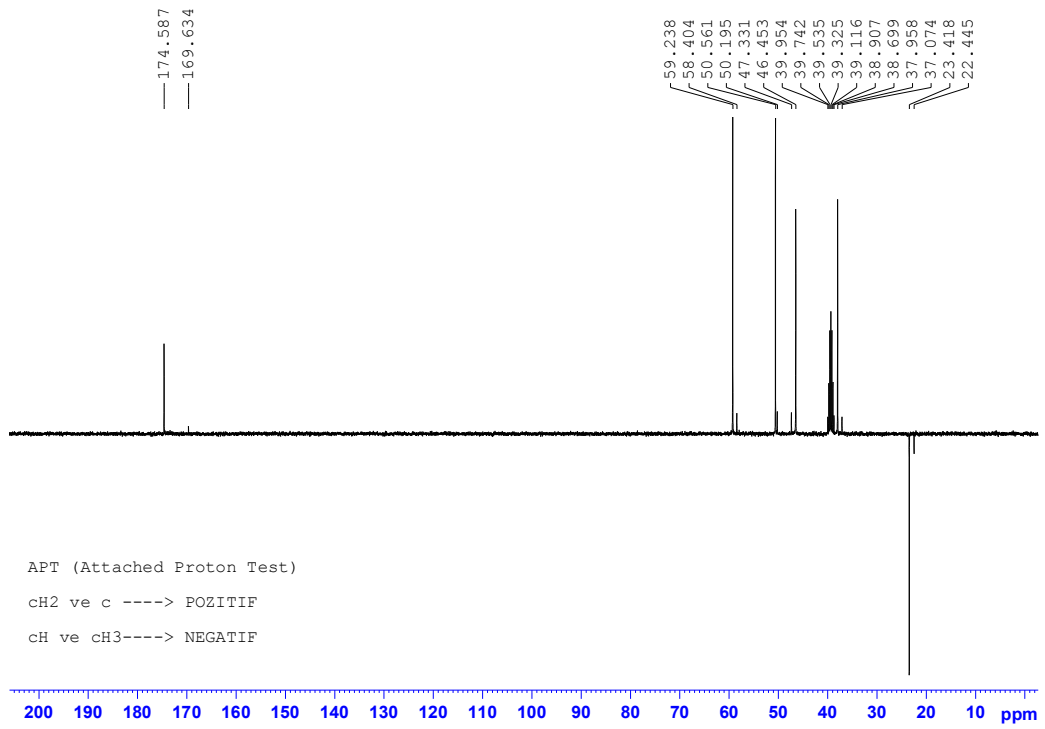
Şekil 4.6. *ISI* bileşiğinin HMBC NMR spektrumu



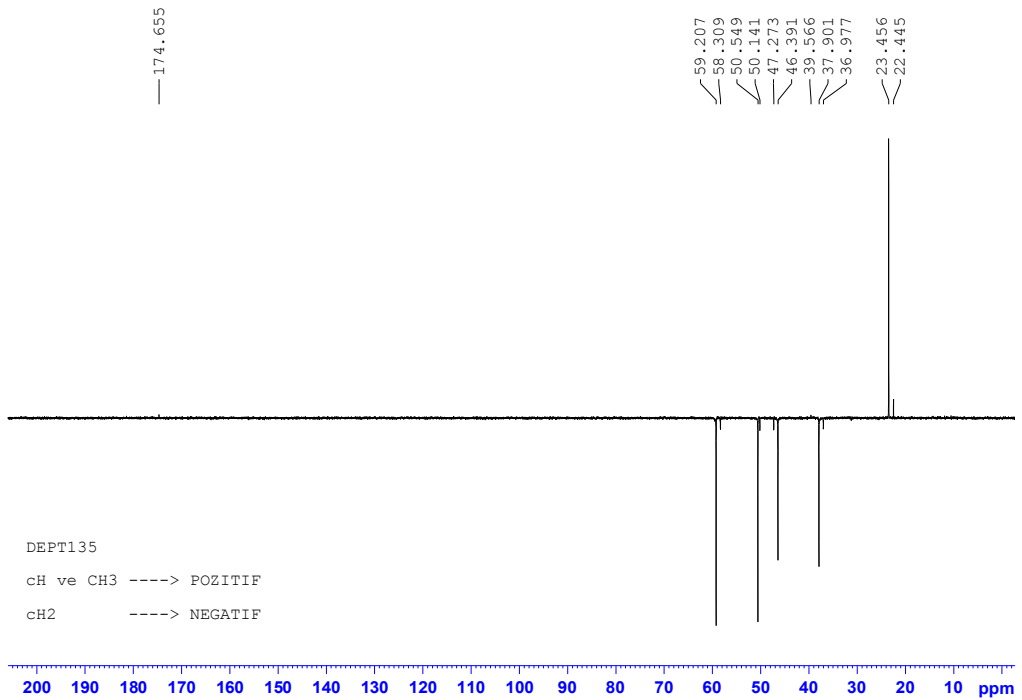
Şekil 4.7. 1S2 bileşiğinin ^1H -NMR spektrumu



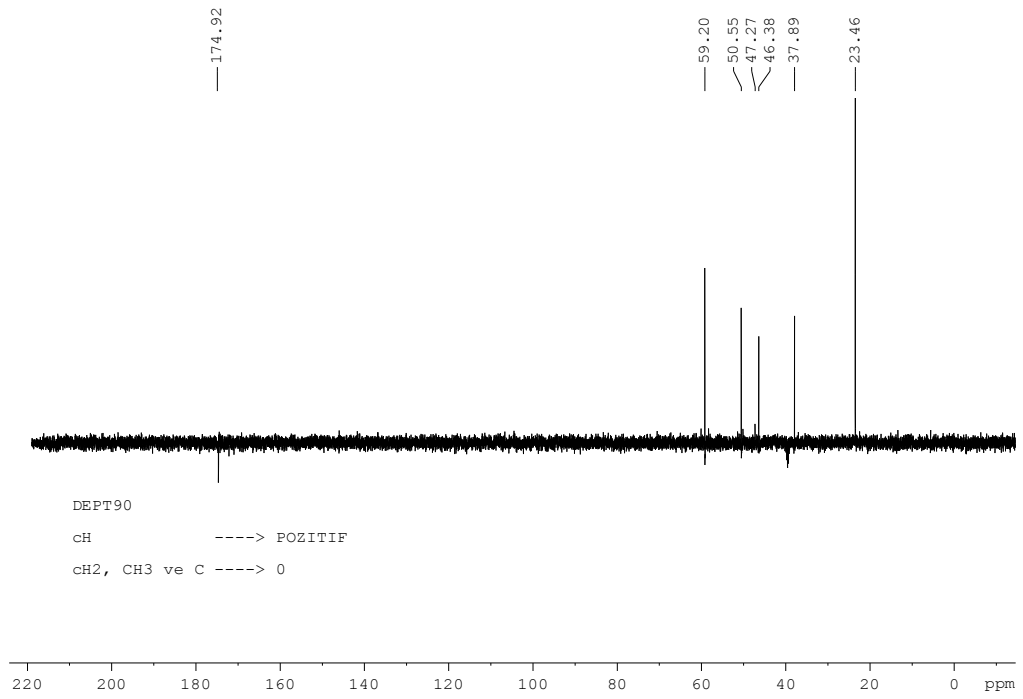
Şekil 4.8. 1S2 bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



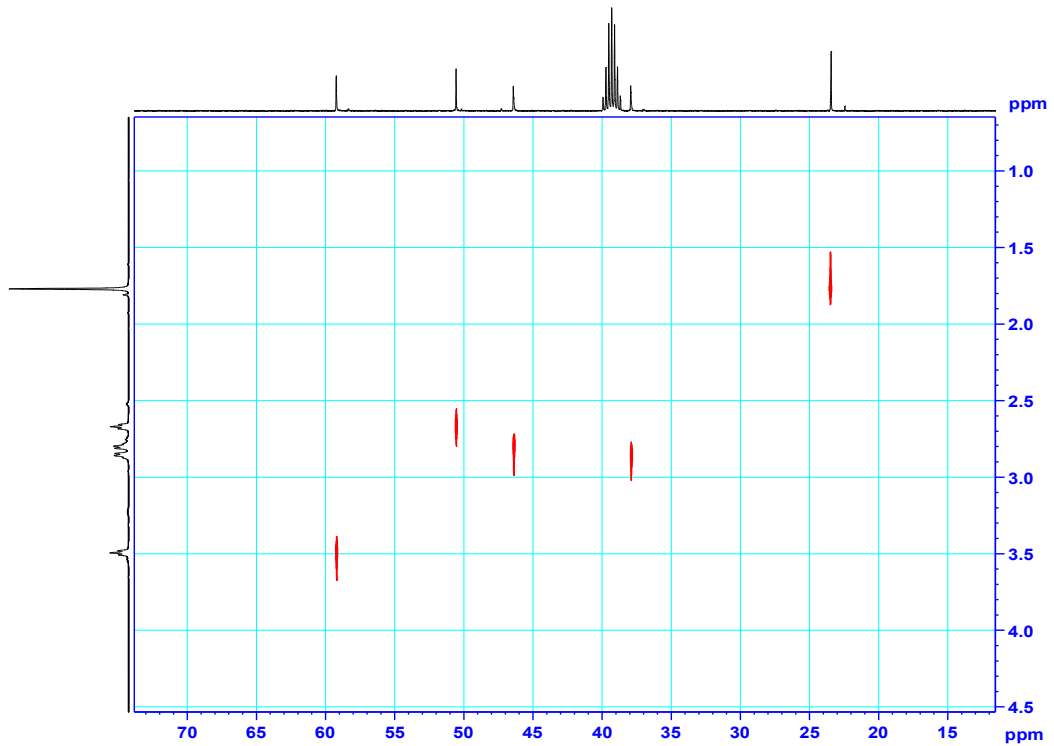
Şekil 4.9. 4S2 bileşiğinin ¹³C-APT NMR spektrumu



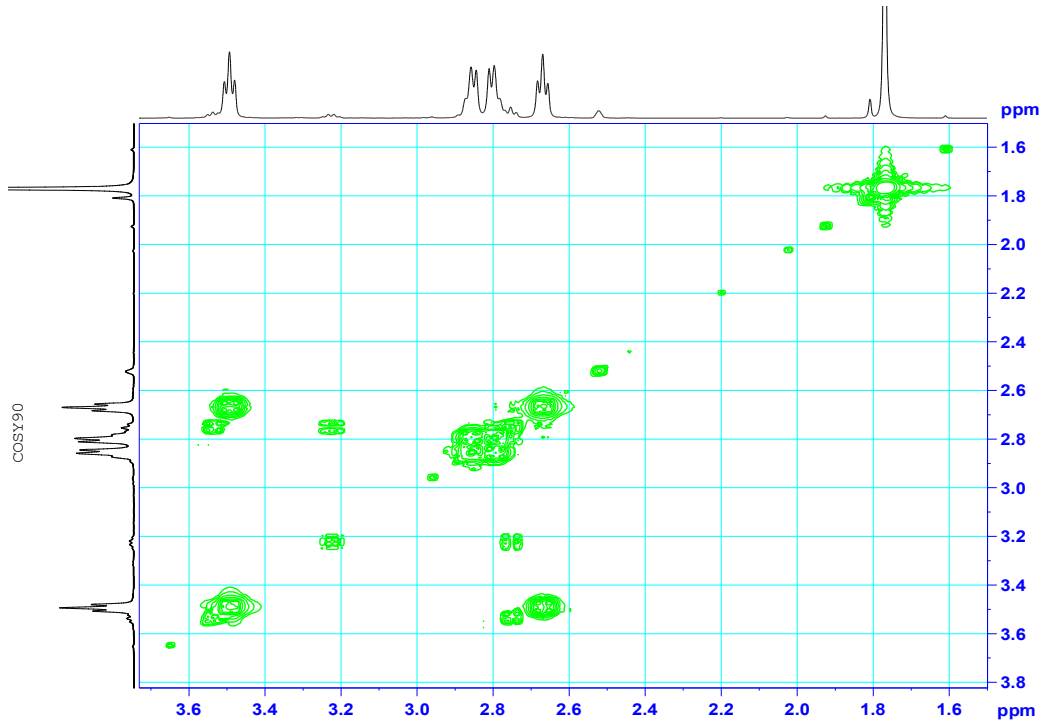
Şekil 4.10. 4S2 bileşiğinin DEPT 135 NMR spektrumu



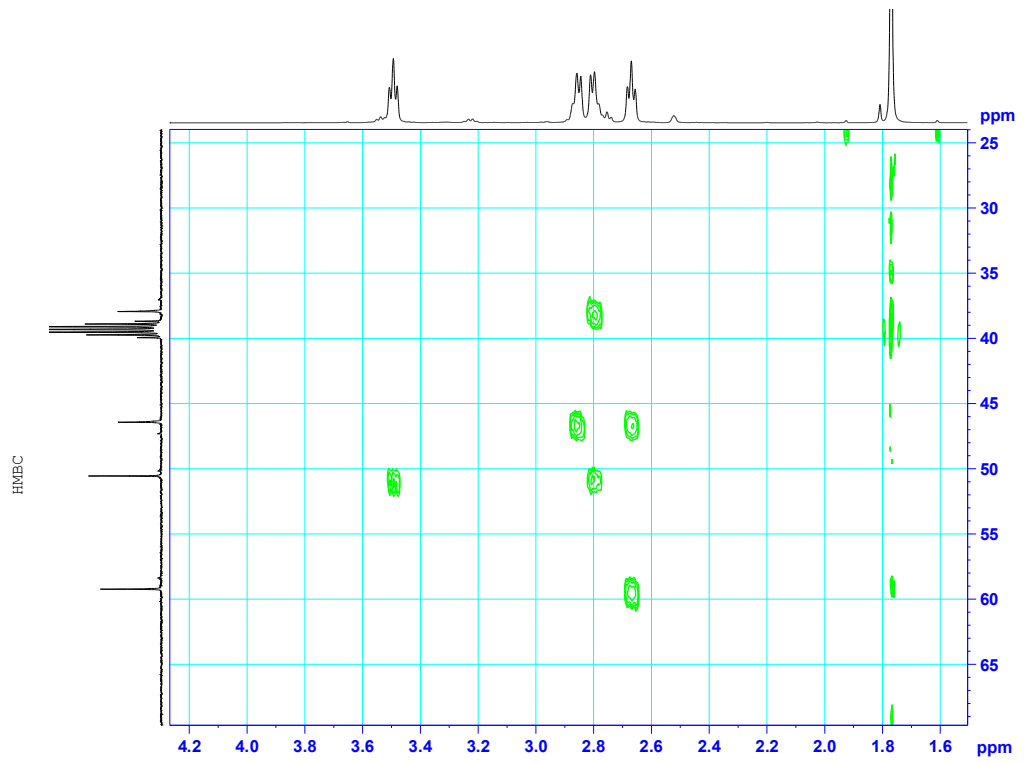
Şekil 4.11. 1S2 bileşiğinin DEPT 90 NMR spektrumu



Şekil 4.12. 1S2 bileşiğinin HETCOR NMR spektrumu



Şekil 4.13. 1S2 bileşiminin COSY 90 NMR spektrumu

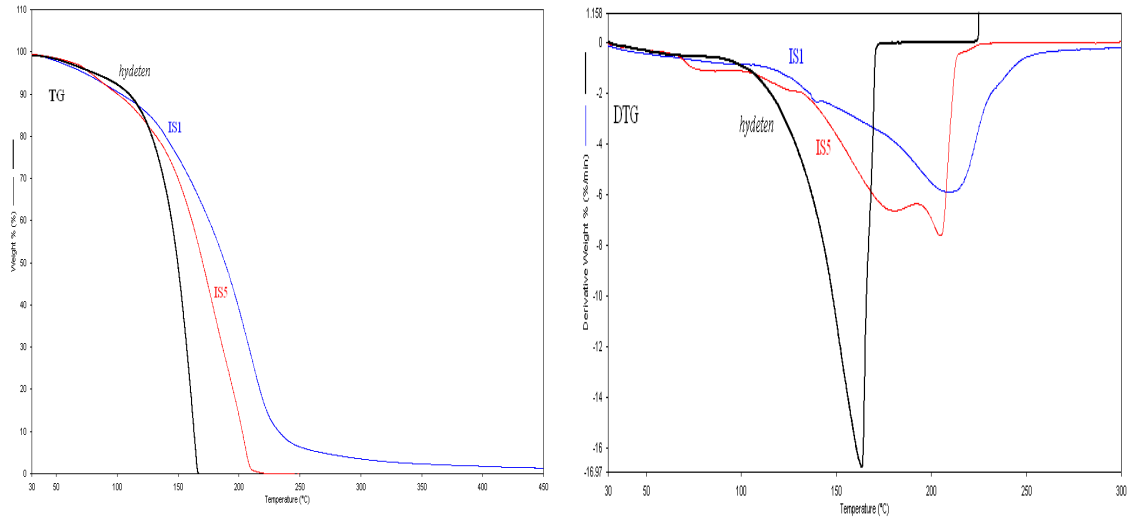


Şekil 4.14. 1S2 bileşiminin HMBC NMR spektrumu

4.3. Termik Analiz Çalışmaları

Bir numunenin sıcaklığı kontrollü bir şekilde değiştirilirken ağırlık, enerji, boyut iletkenlik, manyetik özellik, v.s. gibi fiziksel özelliklerinin termik analiz eğrisi üzerinde sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği teknikler topluluğuna “termik analiz” (TA) denir. Termogravimetrik analiz (TG), diferansiyel termogravimetri (DTG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) en çok kullanılan termik analiz yöntemleridir.

Termik analiz sonuçları incelendiğinde *hydeten* ve *hydeten*'e bağlı olarak elde edilen *İS1* ve *İS2* bileşiğinin deneysel verilerinin teorik verilerle bir birini doğruladığı görülmektedir.



Şekil 4.15. *hydeten*, *İS1* ve *İS2* bileşiklerinin TG ve DTG eğrileri

Şekil 4.15’deki TG eğrileri incelendiğinde *hydeten*’in *İS1* ve *İS2* e göre daha kararsız olduğu ve daha düşük sıcaklıkta bozunduğu görülmektedir. Bununla birlikte *İS1*, *İS2* den daha yüksek sıcaklıkta bozunmaktadır.

Şekil 4.15’deki DTG eğrilerinde görüldüğü gibi *İS1* bileşiği üç basamakta bozunmaya uğramaktadır. İlk iki basamakta format kökünün bir kısmının yapıdan uzaklaştığı üçüncü basamakta ise kalan yapının sıcaklığa bağlı olarak uzaklaştığı ve % 2 lik bir kütlenin kaldığı görülmektedir.

İS2 bileşiği dört basamakta bozunmaktadır. İlk üç basamakta asetat kökünün ve (2-hidroksietilamino)etanamonyum kökünün bir kısmının bozunduğu dördüncü basamakta ise kalan kısmın bozulduğu tahmin edilmektedir.

Çizelge 4.3. *hydeten*, *İS1* ve *İS2* bileşiklerinin termogravimetrik sonuçları

Bileşik	Basamak	Sıcaklık aralığı (°C)	Kütle kaybı %		Deneysel
			DTG _{max} (°C)	Teorik	
<i>hydeten</i>	1	35-173	164	100	99,26
<i>İS1</i>	1	30-102	92	29,98	9,23
	2	102-143	140	HCOO ⁻	11,96
	3	143-444	209	70,02 ⁺ H ₃ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH	76,83
<i>İS2</i>	1	30-91	85	35,96	7,47
	2	91-130	126	CH ₃ COO ⁻	11,12
	3	130-192	181	64,03	57,54
	4	192-221	204	⁺ H ₃ NCH ₂ CH ₂ NHCH ₂ CH ₂ OH	22,60

4.4. İletkenlik Ölçümleri

Bir maddenin karmaşık dielektrik geçirgenliği (permittivity) ϵ sembolüyle ile temsil edilir ve madde içinde depo edilen elektrostatik enerjinin bir ölçüsüdür. Diğer bir deyişle, geçirgenlik bir maddenin statik bir elektrik alanı nötralize etme yeteneğine bağlıdır, yani elektriksel alana tepki vermenin bir ölçüsüdür. Bu yüzden maddeye bağlıdır. Dielektrik madde bir elektrik alanın uygulanmasıyla yer değiştirebilen lokalize yük içermelidir. Bu yük yerdeğiştirmesi, polarizasyon olarak tanımlanır. Böyle bir yük yerdeğiştirmesi çoğu maddelerde zamana bağlıdır. Maddelerde oluşan polarizasyon mekanizmi frekansa, sıcaklığa ve kimyasal kompozisyona bağlı olur, dolayısıyla

geçirgenlik kompleks olacaktır. Burada $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ 'dir. ε' reel dielektrik geçirgenlik, ε'' ise imajiner geçirgenliktir. Geçirgenlik, $\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$ ifadesi ile boyutsuz bağıl karmaşık geçirgenliğe bağımlıdır (boşluğun geçirgenliği $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m, ε_r ise bağıl geçirgenliktir, 1'e eşittir, daha çok dielektrik sabiti olarak isimlendirilir).

Bağıl geçirgenlik ε_r bir maddenin yük depolama yeteneğini karakterize eder. Bağıl geçirgenlik iletken paralel plakalı bir kapasitör aracılığıyla ölçülebilir. Eğer plakalar arası boşluk ise bir DC voltajı uygulandığında kapasitörün kapasitansı C_0 'dır. Kapasitör plakaları arasına bir dielektrik madde yerleştirildiğinde, kapasitans C değerine yükselecektir. Plakalar arasındaki kapasitansın değeri aşağıdaki denklemle verilir.

$$C = \varepsilon \frac{A}{d}$$

Burada A plakaların yüzey alanı, d ise plakalar arası mesafe veya dielektrik maddenin kalınlığıdır.

Bu denklemde aynı kapasitör için boşluğun geçirgenliğini ε_0 ve dielektrik maddeninkini de ε olarak alınırsa bağıl dielektrik geçirgenlik,

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

olur.

Eğer arasında vakum (dielektrik madde olmayan) olan bir kapasitörün uçlarına $V(t) = V_0 \exp i\omega t$ biçiminde bir sinüzoidal bir voltaj uygulanırsa, $I = C \frac{dV}{dt}$ olduğundan, $I(t) = i\omega CV(t)$ biçiminde bir yüklem akımı oluşur. Ve bu akım uygulanan voltaja göre 90° faz açısıyla öndedir. Aynı alternatif voltaj kayıplı bir dielektrik madde içeren kapasitöre uygulandığında ise yüklem akımı 90° 'den daha az bir açı ile $90^\circ - \delta$, öndedir. Burada δ kayıp açısıdır.

Bağıl geçirgenlik genellikle $\varepsilon_r = \varepsilon_r' - j\varepsilon_r''$ olarak kompleks biçimde ifade edilir.

Burada ϵ_r' bağıl dielektrik geçirgenliğin (yani dielektrik sabitinin) reel kısmıdır ve bir maddenin yük depolama yeteneğini karakterize eder. ϵ_r'' ise bağıl dielektrik geçirgenliğin imajiner kısmıdır ve maddede ısıya bağlı kaybın ölçüsüdür.

Alternatif voltaj uygulandığında, kayıplı dielektrik içeren bir kapasitör, kayıp akımı (I_L) ile kapasitif akımın (I_C) bileşkesi olan bir akıma sahiptir. Toplam akım, $I_T = I_C + I_L$ dir.

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

bağıntısından $C = C_0 \epsilon_r$ olur. Bunu ve $\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r''$ ifadesini $I(t)$ de yerlerine yerleştirirsek aşağıdaki denklem elde edilir.

$$I_T(t) = i\omega CV(t) = i\omega C_0 \epsilon_r V(t) = i\omega C_0 (\epsilon_r' - i\epsilon_r'') V(t) = (i\omega \epsilon_r' + \omega \epsilon_r'') C_0 V(t)$$

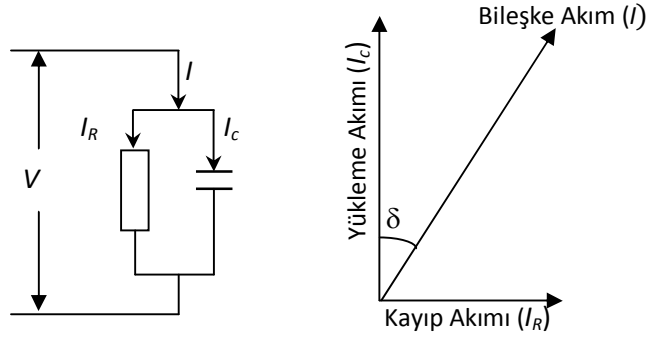
Buradan da bileşke akımın bileşenleri $I_C(t) = \omega C_0 \epsilon_r' V(t)$ ve $I_L(t) = \omega C_0 \epsilon_r'' V(t)$ olarak bulunur.

Kayıp akımından dolayı, toplam bileşke akım vektörü gerçek ekseninden δ açısı kadar sapmıştır. Bu açının tanjantı dielektrik maddenin kaybının yük depolama özelliğine oranıdır. Yani,

$$\tan \delta = \frac{I_L(t)}{I_C(t)} = \frac{\omega C_0 \epsilon_r'' V(t)}{\omega C_0 \epsilon_r' V(t)} = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

Dielektrik kırılmasının (breaking down) yanı sıra, çoğu kapasitörler, alternatif akım uygulandığında, enerjilerinin bir kısmını kaybederler. Diğer deyişle dielektrik mükemmel değildir.

Kayıplı bir dielektriğe sahip bir kapasitör en basit olarak güç tüketimi yapan bir dirençle ona paralel olarak bağıl mükemmel bir dielektriğe sahip kapasitör olarak modellenebilir. Bu model aşağıda gösterilmiştir.

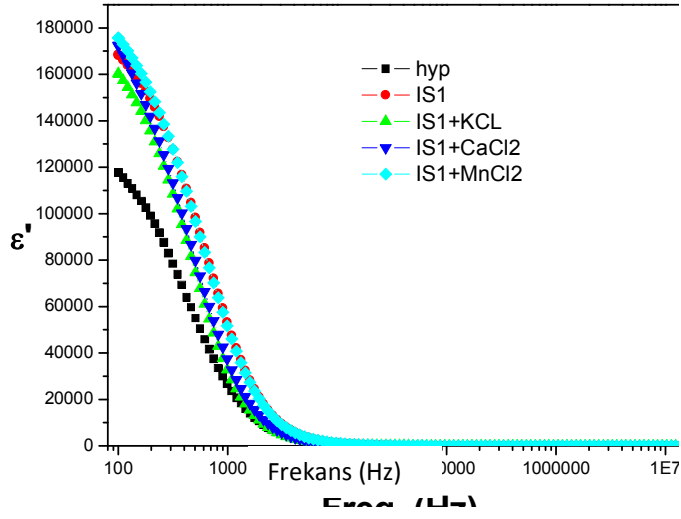


Şekil 4.16. Kayıplı dielektrik için eşdeğer devre

Burada alternatif akım uygulandığında dielektrikte olan kayıplarla (bunun için ölçü $\tan\delta$ 'dır) ve bir voltaj uygulandığında dielektrikten akan doğru akımın bir fonksiyonu olan yalıtkan direnci arasındaki farkı anladığınızdan emin olmanız gerekir.

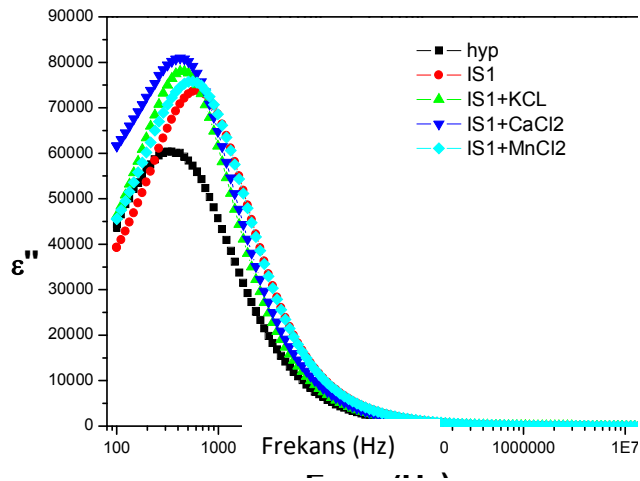
4.4.1. $\dot{I}SI$ 'e ait iletkenlik ölçümleri

Şekil 4.17'de görüldüğü gibi, başlangıç maddesi dışında diğer numuneler yaklaşık olarak frekansa göre aynı dielektrik davranış sergilemektedirler. Yani düşük frekans bölgesinde çıkış maddesi daha düşük bir değerden azalmaya başlarken, yüksek frekans bölgesinde bütün numuneler frekansa göre sabit kalmaktadırlar. Polarizasyon etkisi numunenin içindeki elektriksel alanı düşürmesi dolayısıyla, dielektrik sabitinin frekansla azalma sebebinin polarizasyon etkisinden kaynaklandığı sonucuna varıldı. Bu yüzden, maddelerin dielektrik sabiti frekans arttıkça önemli miktarda azalmaktadır.



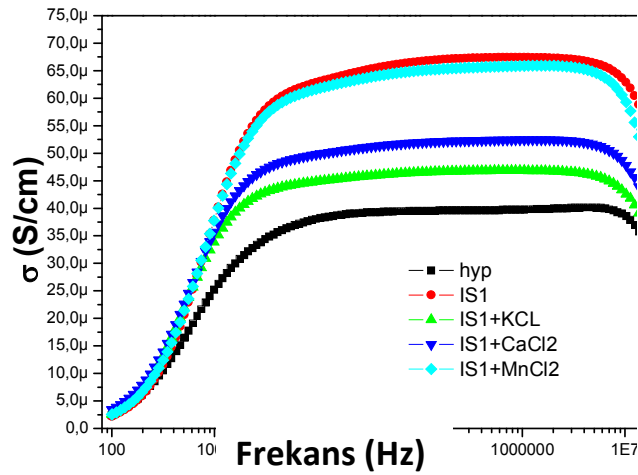
Şekil 4.17. *ISI*'in dielektrik sabitinin reel kısmının frekans bağımlılığı

Şekil 4.18'de dielektrik kaybı davranışına bakıldığında, *ISI*'in en yüksek rezonans ya da relaksasyon frekansına, başlangıç maddesinin ise en düşük rezonans frekansına sahip olduğu görülürken, katkı maddelerinin *ISI*'in rezonans frekansını farklı değerlere kaydırmış olduğu anlaşılmaktadır. Diğer taraftan, dielektrik kaybında belli bir frekansta bir maksimum gözlenmesi hoplama (hopping) frekansının yaklaşık olarak dışarıdan uygulanan elektrik alanınkine eşit olmasından, yani bu bir rezonans olayından kaynakladığı düşünülmektedir.



Şekil 4.18. *ISI*'in dielektrik sabitinin sanal (dielektrik kaybı) kısmının frekans bağımlılığı

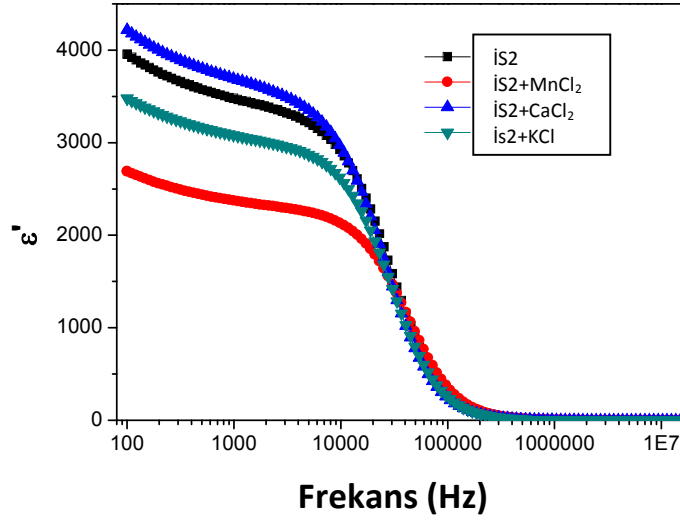
Şekil 4.19. de görüldüğü gibi, bütün numunelerin AC iletkenlikleri düşük frekans bölgesinde hızla artmakta, sonra sabitleşmektedir. Aynı şekilde, iletkenliğin sabit olduğu bölgede en düşük iletkenliğin başlangıç maddesine, en yüksek iletkenliğin ise $IS1$ ve $MnCl_2$ katkılı $IS1$ aittir olduğu anlaşılmaktadır. İletkenliğin bu yüksek frekans bölgesinde frekanstan etkilenmemesinin, uygulanan frekansın sıçrama (jump) frekansından daha yüksek olmasına bağlanabilir.



Şekil 4.19. $IS1$ 'in AC iletkenliğinin frekans bağımlılığı

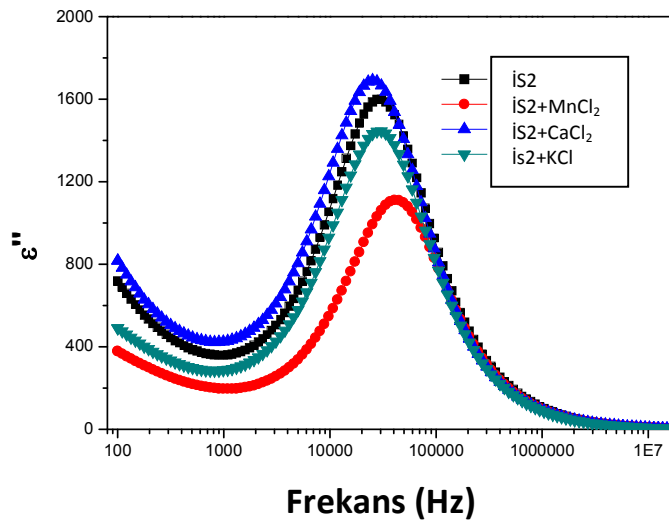
4.4.2. $IS2$ 'ye ait iletkenlik ölçümleri

Şekil 4.20'de görüldüğü gibi, bütün numuneler yaklaşık olarak frekansa göre aynı dielektrik davranışı sergilemektedirler. İlgili şekilde, düşük frekans bölgesinde $MnCl_2$ katkılı $IS2$ en düşük dielektrik değerlerine, en yüksek dielektrik sabitinin ise $CaCl_2$ katkılı $IS2$ 'ye ait olduğu açıkça görülmektedir. Yüksek frekans bölgesinde de bütün maddeler, frekansa göre hızlı bir azalma göstermekte ve sonra da çok küçük değerlerde sabit kalmaktadırlar. Polarizasyon etkisinin örnek içindeki elektriksel alanı düşürmesinden dolayı, dielektrik sabitinin frekansla azalmasının polarizasyon etkisine bağlı olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden de, maddelerin dielektrik sabiti frekans arttıkça önemli derecede azalır denebilir.



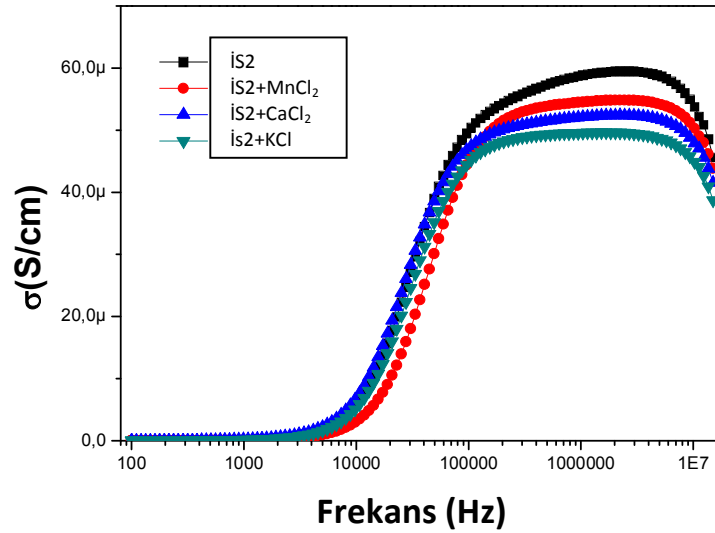
Şekil 4.20. *İS2*'nin dielektrik sabitinin reel kısmının frekans bağımlılığı

İS2 ve katkılı *İS2*'lerin dielektrik kaybı davranışına bakıldığında $MnCl_2$ katkılı *İS2*'nin en yüksek rezonans frekansına, katkısız *İS2*'nin ise en düşük rezonans frekansına sahip olduğu görülür (Şekil 4.21). Aynı şekilden, katkı maddelerinin *İS2*'nin rezonans frekansını farklı değerlere kaydıracağı açıkça görülmektedir. Ayrıca, dielektrik kaybında belli bir frekansta bir maksimum gözlenmesi hoplama frekansının yaklaşık olarak dışardan uygulanan elektrik alanına eşit olmasına, yani bu bir rezonans olayına bağlanabilir.



Şekil 4.21. *İS2*'nin dielektrik sabitinin sanal (dielektrik kaybı) kısmının frekans bağımlılığı

Şekil 4.22’de, *İS2* ve katkılı *İS2*’lerin *AC* iletkenlik-frekans ilişkilerine ait eğriler görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi, bütün maddelerin *AC* iletkenlikleri düşük frekans bölgesinde sabit kalmakta, sonra hızla artmakta ve yüksek frekans bölgesinde ise sabit hale gelmektedir. Yine aynı Şekilden, iletkenliğin sabit olduğu bölgede en düşük iletkenliğin *KCl* katkılı *İS2*’ye ait, en yüksek iletkenliğin ise *İS2* ve *MnCl₂* katkılı *İS2* ait olduğu anlaşılmaktadır. İletkenliğin yüksek frekans bölgesinde frekanstan etkilenmemesi, uygulanan frekansın sıçrama frekansından daha yüksek olmasına atfedilebilir.

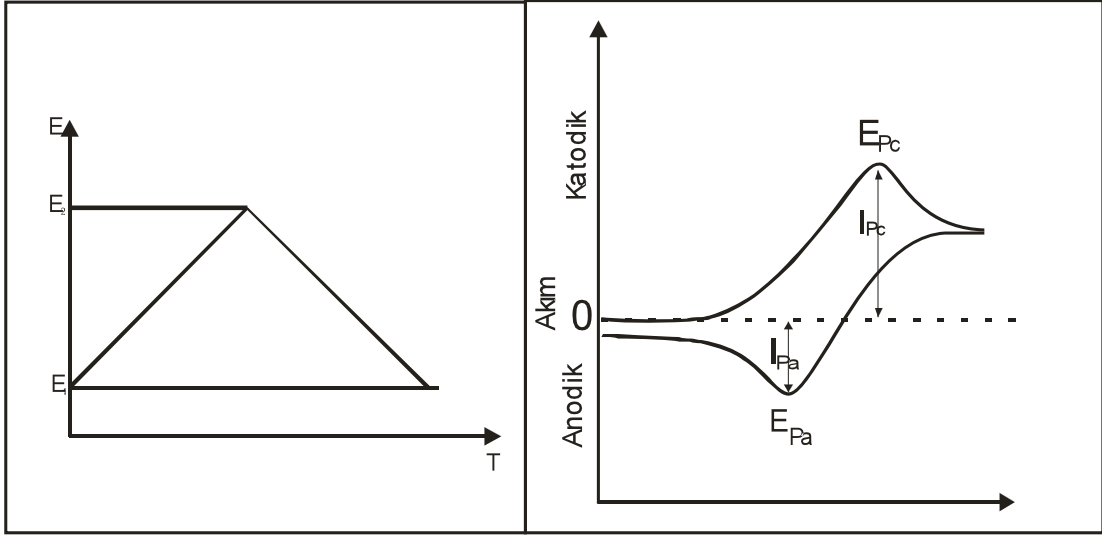


Şekil 4.22. *İS2*'nin *AC* iletkenliğinin frekans bağımlılığı

4.5. Dönüşümlü Voltametri Ölçümleri

Dönüşümlü voltametri (CV) tersinebilirliğin deneysel testi olarak kullanılır. Bir maddenin dönüşümlü voltametri davranışının gözlenmesi kimyasal reaksiyonun doğası ve başlangıç elektrot reaksiyonuna denk gelen diğer elektron transfer işlemi hakkında çok açıklayıcı olabilir. Hatta reaktif ortamların oluşumunu ve bozulmasını gözlemek ve böyle ortamların ve/veya elektroliz ürünlerini belirlemek mümkündür.

Elektroaktif madde içeren durgun bir çözeltilde çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasına zamanla doğrusal olarak değişen bir gerilim uygulanır ve çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında oluşan akım ölçülür. Dönüşümlü voltametri de çalışma elektrotuna uygulanan gerilim ve elde edilen cevap eğrisi Şekil 4.23'de verilmiştir.



Şekil 4.23. a) Dönüşümlü voltametri de çalışma elektroduna uygulanan gerilim programı, b) bu gerilim taramasına karşı gözlenen akım

Çalışma ve karşılaştırma elektrotları arasına uygulanan gerilim, elektroaktif maddenin yükseltgenme veya indirgenme gerilimine ulaşınca elektrot yüzeyini çevreleyen difüzyon tabakasındaki maddenin çok hızlı tüketilmesi, akımda hızlı bir artışa neden olur. Bunun sonucunda çözeltilen elektrot yüzeyine doğru difüzyonla kütle aktarımı başlar. Difüzyonla kütle aktarım hızı, elektron aktarım hızıyla yarışamadığından tepe noktasından sonra akımda üstel bir düşüş gözlenir ve bir pik elde edilir (Şekil 4.23b). Gerilim taraması ters yöne çevrildiğinde, ileri yöndeki gerilim taraması sırasında oluşan ürün kararlı ise yeniden yükseltgenmesi veya indirgenmesi nedeniyle bir geri pik gözlenir.

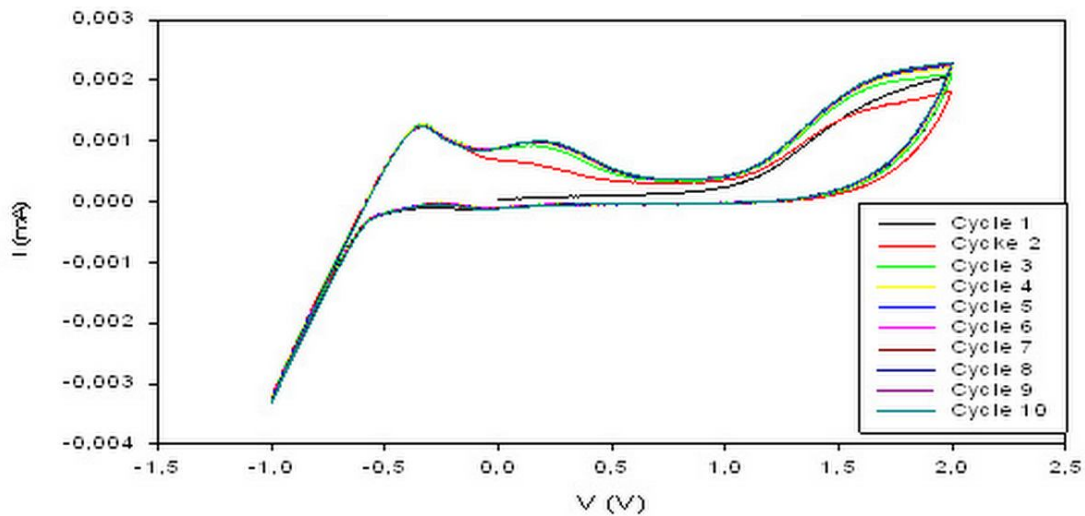
Bir dönüşümlü voltamogramın en önemli parametreleri, katodik pik potansiyeli E_{pc} , anodik pik potansiyeli E_{pa} , katodik pik akımı i_{pc} ve anodik pik akımı i_{pa} 'dır. Bu parametrelerin nasıl bulunacağı Şekil 4.23b'de gösterilmektedir. Tersinir bir elektrot

reaksiyonu için anodik ve katodik pik akımları mutlak değer olarak yaklaşık eşittir, fakat zıt işaretlidir ve pik potansiyelleri farkı $0,0592/n$ 'dir.

Dönüşümlü voltametrde ileri ve geri yöndeki tarama hızları aynı tutulabildiği gibi farklı tarama hızları da kullanılabilir. İleri ve geri yönde gerilim taramasına durmadan devam edilirse çok döngülü voltamogramlar elde edilir. Dönüşümlü voltamogramların ayrıntılı incelenmesi ile bir sistemin hangi gerilimlerde ve kaç adımda indirgenip yükseltgenebileceğini, elektrokimyasal olarak tersinirliği, elektrot tepkimesini izleyen bir çözelti tepkimesinin olup olmadığını, oluşan ürünlerin kararlılığını, elektrot tepkimesine giren maddelerin ya da ürünlerin elektrot yüzeyine tutunup tutunamadıklarını anlamak mümkündür.

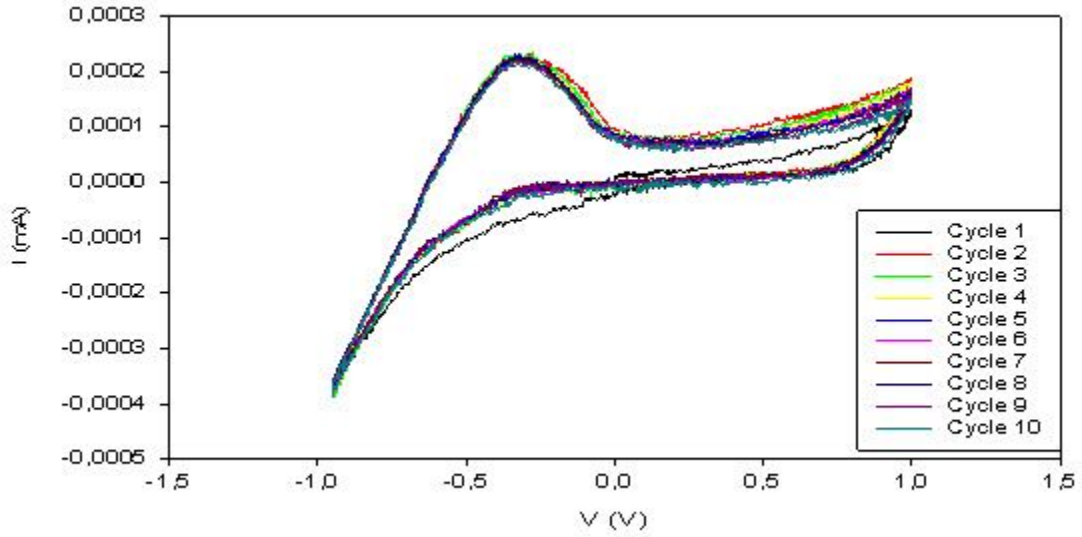
$\dot{I}S1$ ve $\dot{I}S2$ bileşikleri sırasıyla -1,0; 2,0 V ve -1,0; 1,0 V aralığında sabit hızla artan ve azalan potansiyel taramasına maruz bırakılarak $\dot{I}S$ 'lerin yükseltgenme-indirgenme özelliklerinin bulunup bulunmadığı araştırılmıştır.

Şekil 4.24 incelendiğinde $\dot{I}S1$ sıvısında birbirine karşılık gelen iki yükseltgenme ve indirgenme basamağının olduğu görülmektedir. 0,3 V civarındaki yükseltgenmeye karşılık gelen -0,1 V civarındaki indirgenmenin formik asitten kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 4.24. $\dot{I}S1$ bileşiğinin voltagram eğrisi

$\dot{I}S2$ bileşiminin tarama sonucu incelendiğinde de (Şekil 4.25), +0,7 V potansiyeline ulaşılmaması durumunda yükseltildiği -0,6 V civarında ise indirildiği anlaşılmıştır.

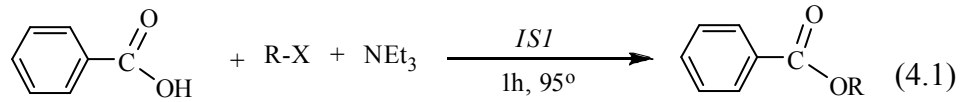


Şekil 4.25. $\dot{I}S2$ bileşiminin voltagram eğrisi

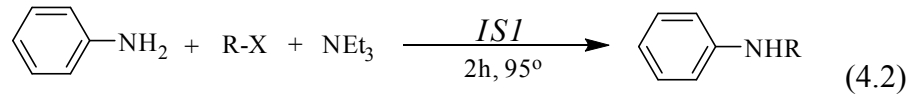
$\dot{I}S1$ ve $\dot{I}S2$ 'deki elektrokimyasal olayların tersinir oldukları, tekrarlanan taramalar neticesinde $\dot{I}S$ 'lerin belirtilen değerlerin üzerinde ve altında kalıcı bir değişime uğramadıkları ispatlanmıştır.

4.6. Kataliz Çalışmaları

$\dot{I}S1$ ile yapılan amin ve ester oluşumu deneylerinde, ürünü tepkime ortamından ayırmakta tam başarı sağlanamadı. Kullanılan alkil halojenürün $\dot{I}S$ 'ye bağlandığını düşünülmektedir. Bununla birlikte, izole verim değerleri düşük olsa da, elde edilen GC (gaz kromatografisi) sonuçlarına göre eşitlik 4.1'de verilen reaksiyon için; $\dot{I}S1$ varlığında BuBr ile yapılan deneyde verimin % 92, BzCl ile yapılan deneyde ise verimin % 85 olduğu belirlenmiştir.



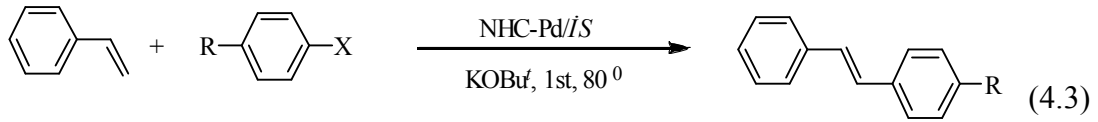
Diğer taraftan, yine GC tekniği kullanılarak *İSİ*'li ortamda BzCl ile yapılan amin oluşum tepkimesinde dönüşümün % 90 olduğu bulunmuştur (4.2).



Heck Reaksiyonu: Sübstitute bir alken oluşturmak için bir alken ile doymamış bir halojenürün kimyasal reaksiyonuna Heck reaksiyonu denir. Reaksiyon bir organopalladyum katalizörlüğünde gerçekleştirilir. Halojenür genellikle Cl ve Br'dur. Katalizör ise tetrakis(trifenilposfin)palladyum(0), palladyum klorür ya da palladyum (II) asetat olabilir. Ayrıca NHC (N-Heterosiklikkarben) ligandının yüksek sıcaklıklardaki kararlılığı, NHC-Pd komplekslerinin Heck tepkimeleri için çok uygun bir katalizör olduklarını göstermiştir. Heck tepkimeleri; modern organik sentezler, akademik ve endüstriyel bakımdan önemli reaksiyonlardır.

Heck tepkimeleri yüksek sıcaklıklarda THF, dioksan, DMF ve DMSO gibi organik çözücüler kullanılarak zor şartlarda gerçekleştirilen reaksiyonlardır. Bu organik çözücülerin yüksek kaynama noktaları, yüksek buhar basınçları ve suda çözünmemeleri nedeniyle çevre açısından önemli bir kirliliğe yol açmaktadır. Diğer yandan, aprotik polar çözücüler olan DMF ve DMSO'nun bu reaksiyonlarda kullanımı; yüksek viskoziteleri dolayısıyla oluşan ürünleri reaksiyon ortamından ayırmanın güçlüğü ve bunların diğer çözücülere göre verici özellikli (ligant karakteri sergilemeleri) olmaları katalizörün işlevini yavaşlatmalarına sebebiyet vermeleri nedeniyle tercih edilmezler. Bu çözücülerin hem çevreye verdikleri zarar hem de yüksek maliyetleri dolayısıyla "*yeşil kimya*" açısından tercih edilmemeleri bir yana bu gibi reaksiyonlarda kullanımları hiç avantaj sağlamaz, bu yüzden de özellikle dönüşüm reaksiyonlarında tam bir çevre dostu olan *İS*'lerin hem çözücü hem de katalizör olarak kullanımı oldukça önemlidir.

Bu çalışmada, katalizör kullanılmadan sadece *İS* ortamında Heck tepkimesi denendi ve tepkimenin gerçekleşmediği gözlemlendi. Aynı reaksiyon Pd(OAc)₂ katalizörlüğünde ve tepkime ortamına *İS*'ler ilave edilerek denendiğinde de bir tepkime gözlenmezken, katalizör olarak NHC-Pd kompleksi ve çözücü olarak da *İS*'ler kullanıldığında, R ve X değişkenine bağlı olarak çizelge 4.4'de görüldüğü gibi *İS1*-MnCl₂ (R=COCH₃, X=Br) hariç belirli yüzdelerde dönüşümün gerçekleştiği görüldü. Heck tepkimelerinde çözücünün önemi dikkate alınır, elde edilen sonuçların oldukça kaydadeğer olduğunu söylenebilir.



Çizelge 4.4. NHC-Pd katalizörlüğünde *İS1* ve *İS2*'nin çözücü olarak kullanıldığı Heck eşleşme tepkimesine ait sonuçlar

Giriş	R	X	İyonik Sıvı	Verim (%)
1	COCH ₃	Br	<i>İS1</i>	16
2	COCH ₃	Br	<i>İS1</i> -MnCl ₂	-
3	COCH ₃	Br	<i>İS1</i> -CoCl ₂	50
4	COCH ₃	Br	<i>İS2</i>	60
5	COCH ₃	Br	<i>İS2</i> -MnCl ₂	75
6	COCH ₃	Br	<i>İS2</i> -CoCl ₂	27
7	H	I	<i>İS1</i>	95

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada çıkış maddesi olarak N-(2-hidroksietil)etilendaimin (*hydeten*) kullanılarak iki farklı asitle etkileştirildi. Bunun sonucu olarak iki yeni iyonik sıvı sentezlendi. Sentezlenen iyonik sıvıların yapıları IR spektroskopisi ve NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı.

IR spektroskopisi incelendiğinde *hydeten*'e ait karakteristik piklerdeki kaymalar ve asitlerden gelen CO grubuna ait gerilme titreşim değerlerinin ortaya çıkması düşünülen yapıların oluştuğunun delili olarak kabul edildi.

Sentezlenen *İS*'lerin 1D ve 2D NMR'leri alınarak yapısal analizleri yapıldı. NMR sonuçlarından *İS1* bileşiğin iki izomerinin oluştuğu, *İS2* bileşiğinin ise tek bir yapıya sahip olduğu belirlendi.

Termal analiz sonuçları incelendiğinde yeni *İS*'lerin *hydeten*'e göre ısı kararlılıklarının daha yüksek olduğu görüldü. *İS*'lerin DTG eğrilerinden *İS1* bileşiğinin üç basamakta *İS2* bileşiğinin ise dört basamakta bozunduğu belirlendi.

Ayrıca, *İS1* ve *İS2* bileşikler dönuşümlü voltametri tekniği ile elektrokimyasal olarak incelendi. Analiz sonuçları ile *İS*'lerin belirli potansiyelerde yükseltgenme-indirgenme eğilimleri sergiledikleri ortaya çıktı.

İlave olarak *İS*'lerin kataliz özellikleri incelendi. Buna göre, *İS1*'in BuBr ve BzCl'nin varlığında oldukça yüksek verimde ester, yine BzCl'nin varlığında da yüksek verimde amin tepkimesinin oluşumunu sağladı görüldü. Diğer taraftan, Katalizör olarak NHC-Pd kompleksi kullanılarak *İS1* ve *İS2*'nin de bulunduğu reaksiyon ortamında gerçekleştirilen Heck eşleşme reaksiyonunun belirli grupların varlığında ortalama sonuçlar verdiği görüldü.

Bu yapılan çalışmalar sonucunda şunları söylemek mümkündür.

1. Çıkış maddesi ve kullanılan asitler değiştirilerek çok çeşitli *İS*'ler sentezlenebilir.
2. Sentezlenen bu yeni *İS*'lerin spektroskopik yöntemlerle yapı analizi yapılarak, termal kararlılıkları, iletkenlik değerleri ve kataliz özellikleri incelenebilir.
3. Sentezlenen *İS*'lerin çeşitli organik reaksiyonlar için hem çözücü hemde reaktan özellikleri incelenebilir. Ayrıca, yeni organik bileşiklerin sentezinde bu *İS*'lerin oldukça potansiyel olabilecekleri düşünülmektedir.
4. Heck ve Suziki eşleşme reaksiyonlarında kataliz özellikleri incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Bicak, N., 2005. A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate. *Journal of Molecular Liquids*, 116, 15-18.
- Biedro, T., Kubisa, P., 2005. Radical polymerization in a chiral ionic liquid: Atom transfer radical polymerization of acrylates. *J Polym Sci Part A: Polym Chem.*, 43, 3454-3459.
- Bolkan, S. A., Yoke, J. T., 1986. Room temperature fused salts based on copper(I) chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride mixtures. 1. Physical properties *J. Chem. Eng. Data*, 31, 194-197.
- Bolkan, S. A., Yoke, J. T., 1986. Room-temperature fused salts based on copper(I) chloride-1-methyl-3-ethylimidazolium chloride mixtures. 2. Reactions with dioxygen *Inorg. Chem.* 25, 3587-3590.
- Bonhôte, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K., Gratzel, M., 1996. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* 35, 1168-1178.
- Brinchi, L., Germani, R., Savelli, G., 2003. Ionic liquids as reaction media for esterification of carboxylate sodium salts with alkyl halides, *Tetrahedron Lett.*, 44, 2027-2029.
- Buzzeo, M. C., Evans, R. G., Compton, R. G., 2004a. *Chem. Phys. Chem.*, 5, 1106-1120.
- Carlin, R.T., Wilkes, J.S., 1990. Complexation of Cp_2MCl_2 in a chloroaluminate molten salt: relevance to homogeneous Ziegler-Natta catalysis *J. Mol. Catal. A: Chem.* 63, 125-129.
- Cassir, M., Belhomme, C., 1999. Technological Applications of Molten Salts: The case of Molten Carbonate Fuel Cell. *Plasma and Ions*, 1, 3-15,
- Chauvin, Y., Musmann, L., Olivier, H., 1995. A Novel Class of Versatile Solvents for Two-Phase Catalysis: Hydrogenation, Isomerization, and Hydroformylation of Alkenes Catalyzed by Rhodium Complexes in Liquid 1,3 Dialkylimidazolium Salts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 2698-2700.
- 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.
- Deng, Y., Shi, F., Beng, J., Qiao, K., 2001. Ionic liquid as a green catalytic reaction medium for esterifications. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 165, 33-36.
- Dubreuil, J.F., Buourahla, K., Rahmouni, M., Bazureau, J.P., Hamelin, J., 2002. Catalysed esterifications in room temperature ionic liquids with acidic counteranion as recyclable reaction media. *Cat. Commun.*, 3, 185-190.
- Dyson, P. J., Grossel, M. C., Srinivasan, N., Yine, T., Welton, T., Williams, D. J., White, A. J. P., Zigras, T., 1997. Organometallic synthesis in ambient temperature chloroaluminate(III) ionic liquids. Ligand exchange reactions of ferrocene. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 3465-3471.
- Forbes, D. C., Weaver, K. J., 2004. Bronsted acidic ionic liquids: the dependence on water of the Fischer esterifications of acetic acid and ethanol. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 214, 129-132.

- Forsyth, M., Sun, J., MacFarlane, D.R., 2000. Novel high salt content polymer electrolytes based on high Tg polymer. *Electrochim. Acta*, 45, 1249-1254.
- Freemantle, M., 2001. New horizons for ionic liquids. *Chem. Engng. News*, 79, 21-25.
- Fuller, J., Breda, A.C., Carlin, R.T., 1997. Ionic liquid-polymer gel electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 144, L67- L70
- Fuller, J., Carlin, R. T., Delong, H. C., Haworth, D., 1994. Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate- model from room- temperature molten salts. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 299-300.
- Fuller, J., Carlin, R.T., Osteryoung, R.A., 1997. The room temperature ionic liquid 1-ethyl- 3-methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties. *J. Electrochem. Soc.*, 144, 3881-3886.
- Gabriel, S., Weiner, J., 1888. Ueber einige abkömmlinge des proylamis. *Ber.*, 21(2), 2669-2679.
- Gadenne, B., Hesemann, P., Moreau, J. J., 2004. Ionic liquids incorporating camphorsulfonamide units for the Ti-promoted asymmetric diethylzinc addition to benzaldehyde. *Tetrahedron Lett.*, 45, 8157-8160.
- Gerritsma, D. A., Robertson, A., McNulty, J. and Capretta, A., 2004. Heck reactions of aryl halides in phosphonium salt ionic liquid: library screening and applications. *Tetrahedron Lett.*, 45, 7629-7631.
- Greaves, T. L., Drummond, C. J., 2008. *Chem. Rev.*, 108, 206-237.
- Gu, Y., Zhang, J., Duan, Z., Deng, Y., 2005. Pechmann reaction in non-chloroaluminate acidic ionic liquids under solvent free conditions. *Adv. Synth. Catal.*, 347, 512-516.
- Hapiot, P., Lagrost, C., 2008. *Chem. Rev.*, 108, 2238-2264.
- Herzig, T., Schreiner, C., Gerhard, D., Wasserscheid, P., Gores, H.J., 2007. Characterisation and properties of new ionic liquids with the difluoromono [1,2-oxalato (2-)-O-O']borate anion. *Journal of Fluorine Chemistry*, 128, 612-618.
- Horvath, T., Rabai, J., 1994. Facile catalyst separation without water: Fluorous biphasic hydroformylation of olefins. *Science*, 266, 72-75.
- Ignat'ev, N.V., Welz-Biermann, U., Kucheryna, A., Bissky, G., Willner, H., 2005. New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions. *J. Fluorine Chem.*, 126, 1150-1159.
- Izak, P., Mateus, N. M. M., Afonso, C. A. M., Crespo, J. G., 2005. Enhanced esterification conversion in a room temperature ionic liquid by integrated water removal with pervaporation. *Sep. And Purif. Tec.*, 41, 141-145.
- Jacquelin, C., Saettel, N., Hounsou, C., and Marie-Paule Teulade-Fichou, 2005. Palladium versus copper-catalyzed N-arylation towards an efficient Access to polysubstituted dibenzophenanthrolines and carbazoles. *Tetrahedron Letters*, 46, 2589-2592.
- Jaeger, D. A., Tucker, C. E., 1989. Diels-Alder reactions in ethylammonium nitrate, a lowmelting fused salt. *Tetrahedron Lett.*, 30, 1785-1788.
- John, F., Knifton, J.F., 1998. Syngas reactions : Part XIII. The ruthenium 'melt'-catalyzed oxonation of terminal olefins. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 47, 99-116.
- Jolley, J. N., Yanovsky, A. I., Kelland, L. R., Nolana, K. B., 2001. Synthesis and antitumour activity of platinum(II) and platinum(IV) complexes containing ethylenediamine-derived ligands having alcohol, carboxylic acid and acetate substituents. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 83, 91-100

- Kaar, J.L., Jesionowski, A.M., Berberich, J.A., Moulton, R., Roussell, A.J., 2003. Impact of ionic liquid physical properties on lipase activity and stability. *J. Am Chem. Soc.*, 125, 4125-4131.
- Kabakla, G.W., Venkataiah, B., 2002. Preparation of (Z)- and (E)- vinyl selenides utilizing vinylboronic acids and vinylboronic esters in ionic liquids. *Tetrahedron Lett.*, 43, 3703-3705.
- Karadağ, A., 2006. Preparation, spectra and thermal properties of two novel cyano-bridged complexes: crystal structure of one-dimensional copper(II)/palladium(II). *Z. Kristallogr.*, 222, 39-45.
- Karadağ, A., Bulut, A., Şenocak, A., Uçar, İ., Büyükgüngör, O., 2006. Preparations, IR spectra and crystal structures of cyano-bridged bimetallic complexes of zinc(II) and cadmium(II) with tetracyanopalladate(II). *Journal of Coordination Chem.*, 60, 2035-2044.
- Karadağ, A., Önal, İ., Şenocak, A., Uçar, İ., Bulut, A., Büyükgüngör, O., 2008. Syntheses, IR spectra, thermal properties and crystal structures of novel cyano-bridged polymeric complexes of zinc(II) and cadmium(II) with tetracyanoplatinate(II). *Polyhedron*, 27, 223-231.
- Karadağ, A., Paşaoğlu, H., Koştaş, G., Büyükgüngör, O., 2004. Polymeric μ -cyano-dicyanonickelate(II)- μ -cyano-trans-bis[N-(2-hydroxyethyl)ethylenediamine] cadmium(II). *Acta Cryst.*, C60, m581-m583.
- Karadağ, A., Şenocak, A., Önal, İ., Yerli, Y., Şahin, E., Başaran, A.C., 2009. Preparation, structural, magnetic and thermal properties of two heterobimetallic cyano-bridged nickel(II)-copper(II)/platinum(II) coordination polymers. *Inorganica Chimica Acta*, 362, 2299-2304.
- Kaufmann, D. E., Nouroozian, M., Henze, H., 1996. Molten salts as an efficient medium for palladium catalyzed c-c coupling reactions. *Synlett.*, 1091-1092.
- Koch, V. R., Nanjundiah, C., Appetecchi, G. B., Scrosati, B., 1995. The Interfacial Stability of Li with Two New Solvent-Free Ionic Liquids: 1,2-Dimethyl-3-propylimidazolium Imide and Methide. *J. Electrochem. Soc.*, 142, L1-L16.
- Kotti, S.R.S.S., Xin, X., Wang, Y., Allen, A.D., Li, G., 2004. Ionic liquid media resulted in more efficient regio- and stereoselective aminohalogenation of cinnamic esters. *Tetrahedron Lett.*, 45, 7209-7212.
- Kubisa, P., 2004. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. *Prog. Polym. Sci.*, 29, 3-12.
- Kubisa, P., 2005. Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 43, 4675-4683.
- Li-Juan Jia, Chun-Yan Hua, Li-yi Dai and Yong-Kui Shan, 2004. Synthesis of Bisphenol Catalyzed by $\text{Et}_3\text{NHCl}-\text{AlCl}_3$ Ionic Liquids. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 81, 235-240.
- Liu, H., Liu, Y., Li, J., 2010. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 1685-1697.
- Lomba, E., Given, J. A., Stell, J. J., ve ark, 1993. *Phys. Rev E*, 48, 233.
- Luer, G. D., Bartak, D. E., 1982. Electrochemistry of carbonium ions in acidic media. 1. Triphenylmethyl ion in aluminum chloride containing melts. *J. Org. Chem.* 47, 1238-1243.
- MacFarlane, D. R., Pringle, J. M., Howlett, P. C., Forsyth, M., 2010. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12, 1659-1669.
- MacFarlane, D.R., Meakin, P., Sun, J., Amini, N., Forsyth, M., 1999. *J. Phys. Chem. B.*, 103, 4164-4170.

- MacFarlane, D.R., Sun, J., Golding, J., Meakin, P., Forsyth, M., 2000. High conductivity molten salts based on the imide ion. *Electrochim. Acta*, 45, 1271-1278.
- MacPherson, 1985. *Nuclear Science and Engineering*, 90, 374-380.
- Mallakpour, S., Kowsari, E., 2005. Ionic liquids as novel solvents and catalysts for the direct polycondensation of N,N'-(4,4'-oxydipthaloyl)-bis-L-phenylalanine diacid with various aromatic diamines. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 43, 6545-6553.
- Marcilla, R., Sanchez-Paniagua, M., Lopez-Ruiz, B., Lopez-Cabarcos, E., Ochoteco, E., Grande, H., Mecerreyes, D., 2006. Synthesis and characterization of new polymeric ionic liquid microgels. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 44, 3958-3965.
- Mehnert, C. P., Cook, R. A., Dispenziere, N. C., Mozewleski, E. J., 2004. Biphasic hydroformylation catalysis in ionic liquid media. *Polyhedron*, 23, 2679-2688.
- Murugesan, S. and Linhardt, R.J., 2005. Ionic liquids in carbohydrate chemistry-current trends and future directions. *Current organic synthesis*, 2, 437-451.
- Müller, E., Peczely, G., Földes, R.S., Takacs, E., Kokotos, G., Bellis, E., Kollar, L., 2005. Homogeneous catalytic aminocarbonylation of iodoalkenes and iodobenzene with amino acid esters and conventional conditions and in ionic liquids. *Tetrahedron*, 61, 797-802.
- Ngo, H.L., LeCompte, K., Hargens, L., McEwen, A.B., 2000. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357-358, 97-102.
- Noda, A., 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.
- Ogihara, W., Sun, J.Z., Forsyth, M., MacFarlane, D.R., Yoshizawa, M., Ohno, H., 2004. Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkali metal ionic liquids and negatively charged polyelectrolytes. *Electrochim. Acta*, 49, 1797-1801.
- Ohno, H., 2005. In *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Wiley-interscience: New York, 157-167.
- Özdemir, İ., Çetinkaya, B., Demir, S., 2004. Synthesis of novel 1-alkylimidazoline and 1-alkylbenzimidazole palladium(II) complexes as efficient catalysts for Heck and Suzuki reactions involving aryl chlorides. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 208, 109-114.
- Özdemir, İ., Demir, S., Gök, Y., Çetinkaya, E., Çetinkaya, B., 2004. Synthesis of novel palladium-carbene complexes as efficient catalysts for amination of aryl chlorides in ionic liquid. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 222, 97-102.
- Paşaoğlu, H., Karadağ, A. ve arkadaşları, 2005. *Acta Cryst.*, C61, m93-m94
- Paşaoğlu, H., Karadağ, A., Tezcan, F., Büyükgüngör, O., 2005. [N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine- κ^3 N,N',O]-cis-bis(isothiocyanato- κ N)-copper(II). *Acta Cryst.*, C61, m93-m94.
- Percec, V., Grigoras, C., 2005. Catalytic effect of ionic liquids in the Cu₂O/2,2'-bipyridine catalyzed living radical polymerization of methyl methacrylate initiated with arenesulfonyl chlorides. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 43, 5609-5619.
- Robinson, J., Osteryoung, R.A., 1979. *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 323-327.
- Scheffer, T.B., Hussey, C.L., Seddom, K.R., Kear, C.M., Armitage, P.D., 1983. *Inorg. Chem.*, 22, 2099-2100.

- Sharma, S. K., Mclaughlin, L. W., 2004. Triplex mediated delivery of a platinum complex to a specific DNA target site. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 98, 1570–1577
- Silva, S. M. P., Suarez, A. Z., De Souza, R. F., 1998. Duponr, Selective linear dimerization of 1,3-butadiene by palladium compounds immobilized into 1-n-butyl-3-methyl imidazolium ionic liquids. *Polym. Bull.*, 40, 401-405.
- Singh, B., Sekhon, S.S., 2005. Ion conducting behaviour of poymer electrolytes containing ionic liquids. *Chem. Phys. Lett.*, 414, 34-39.
- Suarez, P. A. Z., Dullis, J. E. L., Einloft, S., De Souza, R. F., 1997. Two-phase catalytic hydrogenation of olefins by Ru(II) and Co(II) complexes dissolved in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquid. *Inorg. Chim. Acta*, 255, 207-209.
- Theodoridis, G., 2000. Nitrogen protecting groups: Recent developments and new applications. *Tetrahedron*, 56, 2339-2358.
- Torriero, A. A. J., Bond, A. M., 2009a. Critical evaluation of electrochemistry in ionic liquids, in: Hayashi, K. (Ed.), *Electroanalytical Chemistry Research Trend*. Nova Science Publisher Inc., New York, pp 1-63.
- Urbic, T., Vlachy, V., Pizio, O., 2004. *Journal of Molecular Liquids*, 112 (1-2): 71-80
- Veysel, T., Karadağ, A., Thsene, C., 2000. Metal complexes of saccharin with the N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine ligand: synthesis, characterization and spectroscopic examination crystal structures of trans-bis(saccharinato)-bis-{N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine} copper(II) and cadmium(II). *J. Coord. Chem.*, 55(6), 609-618.
- Watanabe, M., Yamada, S.I., Ogata, N., 1995. Ionic conductivity of polymer elctrolytes containing room temperature molten salt based on pyridinium halide and aluminium chloride. *Electrochim. Acta*, 40, 2285-2288.
- Weiwei, L., Lingyan, C., Yumei, Z., Huaping, W., Mingfang, Y., 2008. The physical properties of aqueous solution of room-temperature ionic liquids based on imidazolium: Database and evaluation. *Journal of Molecular Liquids*, 140, 68–72.
- 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 Neoteric Solvent. *Green Chemistry*, 4, 73–80.
- Wilkes, J.S., Zaworotko, M.J., 1990. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 965.
- Willkes, J. S., Levisky, L. A., Wilson, R. A., Hussey, C. L., 1982. Dialkylimidazoliumchloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids forelectrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.*, 21, 1263 – 1264.
- Yadav, J. S., Reddy, B. V. S., Basak, A. K. and Narsaiah, A. V., 2003. [Bmim]PF₆ and BF₄ ionic liquids as novel and recyclable reaction media for aromatic amination. *Tetrahedron Lett.*, 44, 2217-2220.
- Zhao, H., Malhotra, S.W., 2002. Application of ionic liquids in organic synthesis. *Aldrichim Acta*, 35, 75–83.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Ali DESTEGÜL
Doğum tarihi ve yeri: 10.06.1979/TOKAT
Medeni hali : Bekar
Yabancı dili : İngilizce
Telefon : 542 841 61 89
e-mail : alidestegul@mynet.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Yüksek lisans	Gaziosmanpaşa Üniversitesi	2011
Lisans	Karadeniz Teknik Üniversitesi	2002
Lise	Gaziosmanpaşa Lisesi	1995

Hobiler

Gezmek.

En sevdiği sözler

- ✚ Yumuşak huylu isem sanmaki uysal koyunum, kesmeye gelir belki çekmeye gelmez boyunum.
- ✚ Kendini kurtaramayan tekkeyi bırak sel götürsün.