



**HALKALI FOSFAZEN İÇEREN YENİ İYONİK
SIVILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE ÇEŞİTLİ UYGULAMALARI
HÜSEYİN AKBAŞ**

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI
Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ
Aralık - 2018
Her hakkı saklıdır**

T.C.
TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

HALKALI FOSFAZEN İÇEREN YENİ İYONİK SIVILARIN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ÇEŞİTLİ UYGULAMALARI

Hüseyin AKBAŞ

TOKAT
Aralık - 2018

Her hakkı saklıdır



Bu tez çalışması;

TÜBİTAK tarafından COST114Z740 nolu proje ile desteklenmiştir.

Hüseyin AKBAS tarafından hazırlanan "Halkalı Fosfazen İçeren Yeni İyonik Sıvıların Sentezi, Karakterizasyonu ve Çeşitli Uygulamaları" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 20 ARALIK 2018 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği ile Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü KİMYA ANA BİLİM DALI 'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Danışman
Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Üye
Prof. Dr. Mustafa HAYVALI
Ankara Üniversitesi
Üye
Prof. Dr. Yusuf YERLİ
Yıldız Teknik Üniversitesi
Üye
Prof. Dr. Esra KOÇ
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi
Üye
Doç. Dr. Nihal DELİGÖNÜL
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

İmza


.....

.....

.....

.....

.....



Prof. Dr. Çetin ÇEKİÇ
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

02.12.2018

TEZ BEYANI

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

HÜSEYİN AKBAŞ

20 Aralık 2018

ÖZET

DOKTORA TEZİ

HALKALI FOSFAZEN İÇEREN YENİ İYONİK SIVILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÇEŞİTLİ UYGULAMALARI

HÜSEYİN AKBAŞ

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. AHMET KARADAĞ)
(İKİNCİ DANIŞMAN: PROF. DR. ZEYNEL KILIÇ)

Bu çalışmada, öncelikle trimerin diaminler ile reaksiyonundan tetrakloro mono(4-florobenzil)-spiro fosfazenler (**1-2**), ardından bu türevlerin aminoalkoller ile reaksiyonundan yeni (dimetilamino)etoksi, (dimetilamino)propoksi ve pridilmetoksi zincirlerini içeren tamamen süstitüe mono(4-florobenzil)-spiro fosfazen bileşikleri (**3-7**) sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin poliyot tuzları vermek üzere CH_3I ile reaksiyonu sonucunda süstitüe azotlar kuaternize hale getirildi (**8-12**). Sonra, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ve NaBF_4 ile yer değiştirme reaksiyonu ile yeni fosfazen esaslı iyonik sıvılar (FEİS) (**13-22**) elde edildi. Sentezlenen FEİS'lerin yapıları elementel analiz, FTIR, bir-boyutlu (1D) ^1H -, ^{13}C - ve ^{31}P -NMR teknikleri ile aydınlatıldı. Isıl özellikleri termik analiz (TA) teknikleri, akışkanlıkları ise koni-plak viskozimetre kullanılarak tayin edildi. Diğer taraftan, bu yeni iyonik sıvıların (İS) dielektrik ve sürtünmeye bağlı aşınma azaltıcı malzemeler olarak tribolojik özellikleri ile lityum iyon pillerinde elektrolit çözücüler ve organik alan etkili transistörlerde (OFET) elektrolit olarak ikincil geçit tabaka olarak kullanımları araştırıldı. Sonuçta, yeni FEİS'lerin dielektrik değerleri oldukça yüksek ve düşük frekanslarda elektrik çift tabaka oluşumu sergiledikleri, dolayısıyla da üretilen OFET'lerin düşük voltajda çalıştıkları tespit edildi. Diğer taraftan, triboloji çalışmalarında FEİS'lerin etkin bir yağlayıcı özellik göstermedikleri belirlendi. Şarj/deşarj ölçümleriyle FEİS **17**'nin lityum-iyon pili yapımında elektrolit katkı maddesi olarak kullanıldığında pilin kapasite kaybında bir azalmaya yol açtığı, diğer FEİS'lerin ise kapasite kaybında bir artışa neden olduğu gözlemlendi.

2018, 193 Sayfa

ANAHTAR KELİMELER: Halkalı fosfazenler, Fosfazen esaslı iyonik sıvılar, Organik alan etkili transistörler, Triboloji, Lityum-iyon pili

ABSTRACT

DOCTORATE THESIS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND DIVERSE APPLICATIONS OF NEW IONIC LIQUIDS CONTAINING CYCLIC PHOSPHAZENES

HÜSEYİN AKBAŞ

TOKAT GAZIOSMANPASA UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

(SUPERVISOR: PROF. DR. AHMET KARADAĞ)
(CO-SUPERVISOR: PROF. DR. ZEYNEL KILIÇ)

In this study, firstly, tetrachloromono(4-fluorobenzyl)-spiro phosphazenes (**1-2**) were synthesized from the reaction with diamines of trimmers and afterwards, the new fully substituted mono (4-fluorobenzyl)-spiro phosphazene compounds containing (dimethylamino)ethoxy, (dimethylamino)propoxy and pyridylmethoxy chains were synthesized from the reaction with amino-alcohols of these derivatives (**3-7**). The substituted nitrogens were quaternized to yield the polyiodine salts by reaction with CH_3I of the synthesized compounds (**8-12**) and new phosphazene-based ionic liquids (ILs) (**13-22**) were obtained by reaction with $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ and NaBF_4 of the polyiodine salts. Structures of the synthesized phosphazene-based ILs were determined using elemental analysis, FT-IR, one-dimensional (1D) ^1H -, ^{13}C - and ^{31}P -NMR techniques. Thermal properties of these ILs were determined using thermal analysis (TA) techniques, and their viscosities were determined using a cone-plate viscometer. On the other hand, dielectric properties of these new ILs, their tribological properties for use as friction and wear resistant materials, their potential use as electrolyte solvents in lithium-ion batteries and their usage as a second gate layer as the electrolyte in organic field-effect transistors (OFET), were investigated. In conclusion, the dielectric values of the newly synthesized phosphazene-based ILs were found to be quite high, and electric double layer formation was observed at low frequencies. Consequently, the the produced OFETs were found to operate at low voltages due to the high dielectric effect of phosphazene-based ILs. As a result of the tribology studies of phosphazene-based ILs, no effective lubrication between the ball and the plate has occurred. When compound **17** was used as an electrolyte additive, the capacity loss was reduced by the number of charge/discharge cycles of the lithium ion battery, while the use of the other phosphazene-based ILs led to an increased capacity loss.

2018, 193 Page

KEYWORDS: Cyclotriphosphazenes, Phosphazene based ionic liquids, Organic field-effect transistors, Tribology, Lithium-ion battery

ÖNSÖZ

Bu konuyu doktora tezi olarak öneren, akademik yaşama yönelmemde bana öncülük eden, çalışmalarım sırasında her türlü destek ve ilgisini gördüğüm, değerli bilgi ve tecrübeleriyle bana yön veren danışman hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ'a (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve ikinci danışman hocam Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkürlerimi ve saygılarımı sunarım.

Bu tez çalışmasını Bilim ve Teknolojide Avrupa İşbirliği Programı (COST) CM1206 numaralı ve "EXIL-Exchange on Ionic Liquids" başlıklı aksiyon kapsamında parasal olarak destekleyen TÜBİTAK (Proje No: 114Z740)'a teşekkür ederim.

Tez İzleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Mustafa HAYVALI (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) ve Sayın Prof. Dr. Esra KOÇ'a (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkür ederim. OFET uygulamalarında destek ve katkılarını gördüğümüz Sayın Prof. Dr. Yusuf YERLİ (Yıldız Teknik Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı), Dr. Öğretim Üyesi Betül CANIMKURBEY (Amasya Üniversitesi Tıbbi Hizmetler ve Teknikler Bölümü) ve Çiğdem ÇAKIRLAR (Gebze Teknik Üniversitesi Fizik Anabilim Dalı)'a, maddelerin tribolojik özelliklerini incelemelerinde Sayın Prof. Dr. Uğur Malayoğlu (Dokuz Eylül Üniversitesi Malzeme Bilimi Anabilim Dalı) ve Dr. Kadir Cihan Tekin (Dokuz Eylül Üniversitesi Üretim Metalurjisi Anabilim Dalı)'e ve lityum-iyon pil araştırmalarındaki katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Şaban PATAT (Erciyes Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı)'a teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, laboratuvarında beraber çalıştığım arkadaşım Ali DESTEGÜL'e teşekkür ederim.

Manevi desteklerini ve yardımlarını her zaman hissettiğim sevgili eşim Afife Arzu AKBAŞ'a, yaşama sevincim canım oğlum İbrahim Rüzgar AKBAŞ ve aileme şükranlarımı sunarım.

HÜSEYİN AKBAŞ

20 Aralık 2018

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGE VE KISALTMALAR	viii
ŞEKİL LİSTESİ	ix
ÇİZELGE LİSTESİ	xx
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ	5
2.1. Fosfazenler	5
2.2. Halkalı fosfazenler	6
2.3. İyonik Sıvılar.....	13
2.3.1. İyonik sıvıların adlandırılması	15
2.3.2. İyonik sıvıların sınıflandırılması	16
2.3.3. İyonik sıvıların sentezi ve saflaştırılması	17
2.3.4. İyonik sıvıların reaksiyonları	20
2.3.5. İyonik sıvıların uygulama alanları	22
2.4. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvılar.....	23
2.4.1. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların genel kimyasal yapısı	23
2.4.2. Pozitif yükün fosfazen halkasının azot atomu veya fosfor atomu üzerinde bulunduğu fosfazen esaslı iyonik sıvılar.....	25
2.4.3. Pozitif yükün fosfazenin fosfor atomuna bağlı bir asılı grubun üzerinde bulunduğu fosfazen esaslı iyonik sıvılar.....	34

2.4.4. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların uygulama alanları	38
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	58
3.1. Materyal	58
3.2. Kullanılan Cihazlar	58
3.3. Yöntem.....	59
3.3.1. Sentez	59
3.3.2. Bileşiklerin kapalı formüllerinin oluşturulması ve adlandırma	62
3.4. Deneysel Bölüm	68
3.4.1. $[P_1 2 P_1 1 3 N]$ (Bileşik 3).....	68
3.4.2. $[P_2 2 P_1 1 3 N]$ (Bileşik 4).....	68
3.4.3. $[P_1 2 P_2 2 3 N]$ (Bileşik 5).....	68
3.4.4. $[P_2 2 P_2 2 3 N]$ (Bileşik 6).....	68
3.4.5. $[P_1 2 P_3 3 3 N]$ (Bileşik 7).....	69
3.4.6. $[P_1 2 P_1 1 3 N][I]_4$ (Bileşik 8)	69
3.4.7. $[P_2 2 P_1 1 3 N][I]_4$ (Bileşik 9)	69
3.4.8. $[P_1 2 P_2 2 3 N][I]_4$ (Bileşik 10)	69
3.4.9. $[P_2 2 P_2 2 3 N][I]_4$ (Bileşik 11)	69
3.4.10. $[P_1 2 P_3 3 3 N][I]_4$ (Bileşik 12)	70
3.4.11. $[P_1 2 P_1 1 3 N][NTf_2]_4$ (Bileşik 13)	70
3.4.12. $[P_2 2 P_1 1 3 N][NTf_2]_4$ (Bileşik 14)	70
3.4.13. $[P_1 2 P_2 2 3 N][NTf_2]_4$ (Bileşik 15)	70
3.4.14. $[P_2 2 P_2 2 3 N][NTf_2]_4$ (Bileşik 16)	71
3.4.15. $[P_1 2 P_3 3 3 N][NTf_2]_4$ (Bileşik 17)	71
3.4.16. $[P_1 2 P_1 1 3 N][BF_4]_4$ (Bileşik 18)	71

Sayfa

3.4.17. [P ₂ P ₁ 3N][BF ₄] ₄ (Bileşik 19)	71
3.4.18. [P ₁ 2P ₂ 3N][BF ₄] ₄ (Bileşik 20)	71
3.4.19. [P ₂ 2P ₂ 3N][BF ₄] (Bileşik 21).....	72
3.4.20. [P ₁ 2P ₃ 3N][BF ₄] ₄ (Bileşik 22)	72
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	73
4.1. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Sentezi ve Element Analizi Sonuçları	73
4.2. IR Spektrumları ile İlgili Yorumlar.....	75
4.3. ³¹ P-NMR Spektrumlarının Yorumları.....	78
4.4. ¹ H- ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının Yorumları	81
4.5. Termal (Isıl) Analiz Çalışmaları	94
4.6. Viskozite Ölçümleri	99
4.7. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Elektriksel İletkenlik ve Dielektrik Ölçümleri	101
4.7.1. Elektriksel iletkenlik	101
4.7.2. Dielektrik ölçümleri	104
4.8. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların OFET Uygulamaları.....	110
4.8.1. Transistör üretimi ve karakterizasyonu	111
4.9. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Tribolojide Kullanımı	113
4.10. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Lityum-İyon Pillerinde Kullanımı	117
4.10.1. Elektrokimyasal kararlılık penceresinin belirlenmesi.....	117
4.10.2. Şarj/deşarj kapasitesi ve döngü performansının belirlenmesi.....	121
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	124
6. KAYNAKLAR	127

7. EKLER.....	139
7.1. IR Spektrumları.....	139
7.2. ³¹ P NMR Spektrumları.....	147
7.3. ¹ H NMR Spektrumları.....	155
7.4. ¹³ C NMR Spektrumları	162
7.5. TG Eğrileri	169
7.6. DTG Eğrileri	171
7.7. DSC Eğrileri.....	173
7.8. Aşınma Testinde Sürtünme Katsayısının Değişim Grafikleri.....	175
7.9. Aşınma İzi Profilleri.....	182
7.10. Şarj/Deşarj Eğrileri.....	189
8. ÖZGEÇMİŞ	192

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Hz

J

mL

mmol

°C

cP

Açıklama

Hertz

Eşleşme Sabiti

Mililitre

Milimol

Santigrad

Santipois

Kısaltmalar

İS

FEİS

IR

NMR

TG

DTG

DTA

DSC

OFET

EÇT

LSV

CV

THF

NTf₂⁻

EC

DEC

CDCl₃

DMSO

D₂O

Açıklama

İyonik Sıvı

Fosfazen Esaslı İyonik Sıvı

Kızılötesi Spektroskopisi

Nükleer Manyetik Rezonans

Termogravimetri

Türevsel Termogravimetri

Diferansiyel Termal Analiz

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

Organik Alan Etkili Transistör

Elektriksel Çift Tabaka

Doğrusal Taramalı Voltametre

Dönüşümlü Voltametre

Tetrahidrofur

Bis(triflorometan)sülfonimid Anyonu

Etilen Karbonat

Dietil Karbonat

Dötero Kloroform

Dimetil Sülfoksit

Dötero Su

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. Fosfazenlerin genel yapıları.....	1
Şekil 2.1. Fosfazenlerin sınıflandırılması	6
Şekil 2.2. Dört ve yirmi dört üyeli siklofosfazenler.	7
Şekil 2.3. Siklofosfazenler için (a) zwitterionik model, (b) negatif hiperkonjugasyon.	7
Şekil 2.4. Chaplin negatif hiperkonjugasyon modeli.....	8
Şekil 2.5. (NPCI ₂) ₃ 'ün moleküler ve kristal yapısı	8
Şekil 2.6. (NPX ₂) ₃ 'ten (X=Cl,F) siklotrifosfazenlerin sentezi.	10
Şekil 2.7. N ₃ P ₃ Cl ₆ 'nın difonksiyonel ligantlarla reaksiyonundaki olası ürünler	11
Şekil 2.8. Üç nesil iyonik sıvı.....	14
Şekil 2.9. Tipik İS katyonlarının ve anyonlarının kimyasal yapıları.....	15
Şekil 2.10. İmidazolyum esaslı İS'lerin genel formülü ve adlandırılması	16
Şekil 2.11. İS'lerin sınıflandırılması	17
Şekil 2.12. İS'lerin sentez yolu.....	18
Şekil 2.13. İS'lerin MD destekli sentezi	19
Şekil 2.14. İS'lerin US kullanılarak sentezi.....	19
Şekil 2.15. İS'ler kullanılarak gerçekleştirilen çeşitli reaksiyonlar.....	21
Şekil 2.16. İS'lerin çeşitli alanlara uygulanması	22
Şekil 2.17. FEİS'lerin genel kimyasal yapısı.....	23
Şekil 2.18. N ₃ P ₃ Cl ₂ (NH- <i>i</i> -C ₃ H ₇) ₄ .HCl bileşiğinin (a) bağ uzunlukları, (b) bağ açıları.	26
Şekil 2.19. [P ₃ N ₃ HCl ₄ (NH ₂) ₂] ⁺ [N(POCl ₂) ₂] ⁻ bileşiğinin kristal yapısı	26

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.20. $[(\text{NPCl}_2)_3][\text{HAlBr}_4]$ bileşiğinin kristal yapısı	27
Şekil 2.21. $[(\text{NPCl}_2)_3][\text{HAlBr}_4]$ ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_2(\text{NH}-i\text{-C}_3\text{H}_7)_4\cdot\text{HCl}$ bileşiklerinin yapısal karşılaştırılmaları.	27
Şekil 2.22. $[(\text{NPCl}_2)_3][\text{HAlBr}_4]$ bileşiğinin oluşması için olası sentez mekanizması.	28
Şekil 2.23. $[(\text{NPCl}_2)_3\cdot\text{HMX}_4]$, (a) $[(\text{NPCl}_2)_3\cdot\text{HAlCl}_4]$; (b) $[(\text{NPCl}_2)_3\cdot\text{HGaCl}_4]$; (c) $[(\text{NPCl}_2)_3\cdot\text{HAlBr}_4]$ 'ün kristal yapıları.	28
Şekil 2.24. $(\text{NPCl}_2)_2(\text{P}(\text{OH})\text{ClN})$ 'nin $((t\text{-Bu})\text{-N}=\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_3)$ ile deprotonasyonu	29
Şekil 2.25. Protik, metil ve silil karboran reaktiflerinin $(\text{NPCl}_2)_3$ ile reaksiyonları.....	29
Şekil 2.26. N-alkilasyon reaksiyonları.....	30
Şekil 2.27. $(1\text{Me})\text{I}$ 'nin supramoleküler yapısı.	31
Şekil 2.28. Fosfazyum tuzları (PZN)	31
Şekil 2.29. Trimer modellerin kuaternizasyonu.....	32
Şekil 2.30. 4,4,6,6-tetrakis(dimetilamino)- $2\lambda^5,4\lambda^5,6\lambda^5$ -siklotrifosfaza -1,3,5-trien-1-yum-2-spiro-2'-(2'-fosfa-1',3'-diazasikloheksan) tetrakloroplatinat bileşiği, $[\text{HN}_3\text{P}_3(\text{NMe}_2)_4(\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})]_2\text{-}[\text{PtCl}_4]$	33
Şekil 2.31. Heksakisdimetilamino siklotrifosfazenlerin dialkil katyonları.....	33
Şekil 2.32. 7,7,8,8-tetrasiyanoquinodimetan'ın yapısı	34
Şekil 2.33. Karışık TCNQ tuzlarının sentezi.	34
Şekil 2.34. Trimerik fosfazen türevlerinin sentezi.....	35
Şekil 2.35. Fosfazyum iyodür tuzlarının sentezi.....	36
Şekil 2.36. Tamamen süstitüe mono(4-florobenzil)spirosiklotrifosfazenlerin salisilik asit tuzları.	38
Şekil 2.37. Bileşik 14a 'nın ORTEP-3 çizimi	39

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.38. Heksapirolidinosiklotrifosfazen ile gentisik, dekanolik ve borik asitin reaksiyonundan elde edilen protik İS'ler	40
Şekil 2.39. Primer aminlerle 4-florobenzilspiro(N/O)siklotrifosfazenin reaksiyonundan elde edilen siklotrifosfazen türevleri ve onların fosfazyum tuzları.....	41
Şekil 2.40. Bileşik 4d 'nin ORTEP-3 çizimi	41
Şekil 2.41. 4-florobenzilspiro(N/O)siklotrifosfazenlerin gentisik asit ile hazırlanmış tuzları.....	42
Şekil 2.42. Tetrapirolidino ve tetrapiperidino mono(4-florobenzil) spirosiklotrifosfazenlerin gentisik ve γ -resorsilik asit tuzları.	43
Şekil 2.43. Bileşik 1b ve 2b 'nin ORTEP-3 çizimi.	44
Şekil 2.44. Halkalı fosfazenlerin fonksiyonelleştirilmesi için sentez yolu... ..	45
Şekil 2.45. Kloropentaflorosiklotrifosfazenlerin İS'lere dönüştürülmesi.....	47
Şekil 2.46. Anyonu BF_4^- olan FEİS'lerin sentezi.	48
Şekil 2.47. PhIL1-3 FEİS'lerin sentezi.....	49
Şekil 2.48. Anyonu I^- olan FEİS'ler (5-8).....	52
Şekil 2.49. Anyonu NTf_2^- ve BF_4^- olan FEİS'ler (9-13).	53
Şekil 2.50. $PzP(-NHP)_6$ 'nın molekül yapısı.....	54
Şekil 2.51. Kumarin ile süstitüe siklofosfazen türevlerinin sentezi.....	55
Şekil 2.52. Katyonik (PAZ^+) (2) ve anyonik (PAZ^-) (3) polifosfazenlerin yapıları.	56
Şekil 2.53. Poli(alkoksifosfazenler) ve poli[(bisfenoksi)fosfazen]'lerin kuaternizasyonunu	57
Şekil 2.54. Polifosfazenlerin kuaternizasyonu.....	57
Şekil 3.1. Schiff bazı ve diamin bileşiklerinin sentezi.....	59
Şekil 3.2. Aminalkol tuzlarının sentezi.....	60

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 3.3. Tetra(dimetilamino)-etoksi, tetra(dimetilamino)-propoksi ve tetrapiridil-metoksi mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiklerinin (3-7) sentezi.....	60
Şekil 3.4. Tetrakis(trimetilamonyum) ve tetrakis(N-metilpiridinyum) fosfazen poli(iyodo) İS'lerin sentezi.....	61
Şekil 3.5. Tetrakis(trimetilamonyum) ve tetrakis(N-metilpiridinyum) fosfazen poli[bis(triflorometansülfonil)amid] (13-17) ve poli(tetrafloroborat) (18-22) İS'lerinin sentezi	62
Şekil 3.6. FEİS'lerin (8-22) kapalı formüllerinin oluşturulması.....	63
Şekil 4.1. Bileşik 3'ün IR spektrumu.....	76
Şekil 4.2. Bileşik 8'in IR spektrumu.....	77
Şekil 4.3. Bileşik 13'ün IR spektrumu.....	77
Şekil 4.4. Bileşik 18'in IR spektrumu.....	78
Şekil 4.5. Bileşik (3)'ün ³¹ P NMR spektrumu.....	80
Şekil 4.6. Bileşik (8)'in ³¹ P NMR spektrumu.....	80
Şekil 4.7. Bileşik (13)'ün ³¹ P NMR spektrumu	81
Şekil 4.8. Bileşik (18)'in ³¹ P NMR spektrumu.....	81
Şekil 4.9. Bileşik (3)'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	82
Şekil 4.10. Bileşik (8)'in ¹ H-NMR spektrumu	83
Şekil 4.11. Bileşik (13)'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	83
Şekil 4.12. Bileşik (18)'in ¹ H-NMR spektrumu.....	84
Şekil 4.13. Bileşik (3)'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	85
Şekil 4.14. Bileşik (8)'in ¹³ C-NMR spektrumu	85
Şekil 4.15. Bileşik (13)'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	86
Şekil 4.16. Bileşik (18)'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	86

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.17. Sentezlenen bileşiklerde yer alan aromatik grupların numaralandırılması	87
Şekil 4.18. Bileşik 3, 8, 13 ve 18 'in TG eğrileri.....	98
Şekil 4.19. Bileşik 3, 8, 13 ve 18 'in DTG eğrileri.....	98
Şekil 4.20. Bileşik 3, 8, 13 ve 18 'in DSC eğrileri	99
Şekil 4.21. Brookfield DV2T RVCP model viskozite ölçüm cihazı.	100
Şekil 4.22. FEİS 8, 10 ve 12 'nin iletkenliğinin frekansa göre değişimi.....	102
Şekil 4.23. FEİS 13, 15 ve 17 'nin iletkenliğinin frekansa göre değişimi.	102
Şekil 4.24. FEİS 18, 20 ve 22 'nin iletkenliğinin frekansa göre değişimi.	103
Şekil 4.25. FEİS 9 ve 11 'in iletkenliğinin frekansa göre değişimi.....	103
Şekil 4.26. FEİS 14 ve 16 'nın iletkenliğinin frekansa göre değişimi.	103
Şekil 4.27. 19 ve 21 kodlu FEİS'lerin iletkenliğinin frekansa göre değişimi.	104
Şekil 4.28. FEİS 8, 10 ve 12 'nin reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....	107
Şekil 4.29. FEİS 13, 15 ve 17 'nin reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....	107
Şekil 4.30. FEİS 18, 20 ve 22 'nin reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....	107
Şekil 4.31. FEİS 9 ve 11 'in reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi .	108
Şekil 4.32. FEİS 14 ve 16 'nın reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....	108
Şekil 4.33. FEİS 19 ve 21 'in reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....	108
Şekil 4.34. EÇT OFET'in şematik gösterimi. V: Elektrik Potansiyel farkı. K: Katyon, A: Anyon.....	110
Şekil 4.35. OFET'in şematik gösterimi.	112

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.36. FEİS 13 için a) OFET çıkış I-V karakteristik eğrileri, b) Transfer karakteristik eğrisi.....	112
Şekil 4.37. FEİS 14 için a) OFET çıkış I-V karakteristik eğrileri, b) Transfer karakteristik eğrisi.....	112
Şekil 4.38. FEİS 16 için a) OFET çıkış I-V karakteristik eğrileri, b) Transfer karakteristik eğrisi.....	113
Şekil 4.39. Pin-on-disk aşınma testinin prensibi.....	114
Şekil 4.40. Bileşik 15 'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi. ...	116
Şekil 4.41. Bileşik 15 'in aşınma izi görüntüsü.	116
Şekil 4.42. Li/1M LiPF ₆ -EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M LiPF ₆ -EC:DEC:FEİS (ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamoğramı (FEİS 10 ve 12).....	119
Şekil 4.43. Li/1M LiPF ₆ -EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M LiPF ₆ -EC:DEC:FEİS(ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamoğramı (Bileşik 3 , FEİS 13-17).	119
Şekil 4.44. Li/1M LiPF ₆ -EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M LiPF ₆ -EC:DEC:FEİS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları (FEİS 10 ve 12).....	120
Şekil 4.45. Li/1M LiPF ₆ -EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M LiPF ₆ -EC:DEC:FEİS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları (Bileşik 3 , FEİS 13-17).	121
Şekil 4.46. Li/1M LiPF ₆ -EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M LiPF ₆ -EC:DEC:FEİS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları (FEİS 18).....	121
Şekil 4.47. Grafit/1M LiPF ₆ -EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ ve Grafit/1M LiPF ₆ -EC:DEC:FEİS(ağırlıkça 49:49:2)/ LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ pilinin 2.8-4.2V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi (FEİS 13-17)..	122
Şekil 7.1. Bileşik 4 'ün IR spektrumu.....	139
Şekil 7.2. Bileşik 5 'in IR spektrumu.....	139

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.3. Bileşik 6 'nın IR spektrumu.....	140
Şekil 7.4. Bileşik 7 'nin IR spektrumu.....	140
Şekil 7.5. Bileşik 9 'un IR spektrumu.....	141
Şekil 7.6. Bileşik 10 'un IR spektrumu.....	141
Şekil 7.7. Bileşik 11 'in IR spektrumu.....	142
Şekil 7.8. Bileşik 12 'nin IR spektrumu.....	142
Şekil 7.9. Bileşik 14 'ün IR spektrumu.....	143
Şekil 7.10. Bileşik 15 'in IR spektrumu.....	143
Şekil 7.11. Bileşik 16 'nın IR spektrumu.....	144
Şekil 7.12. Bileşik 17 'nin IR spektrumu.....	144
Şekil 7.13. Bileşik 19 'un IR spektrumu.....	145
Şekil 7.14. Bileşik 20 'nin IR spektrumu.....	145
Şekil 7.15. Bileşik 21 'in IR spektrumu.....	146
Şekil 7.16. Bileşik 22 'nin IR spektrumu.....	146
Şekil 7.17. Bileşik (4) 'ün ³¹ P NMR spektrumu.....	147
Şekil 7.18. Bileşik (5) 'in ³¹ P NMR spektrumu.....	147
Şekil 7.19. Bileşik (6) 'nın ³¹ P NMR spektrumu.....	148
Şekil 7.20. Bileşik (7) 'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	148
Şekil 7.21. Bileşik (9) 'un ³¹ P NMR spektrumu.....	149
Şekil 7.22. Bileşik (10) 'nün ³¹ P NMR spektrumu.....	149
Şekil 7.23. Bileşik (11) 'in ³¹ P NMR spektrumu.....	150
Şekil 7.24. Bileşik (12) 'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	150
Şekil 7.25. Bileşik (14) 'ün ³¹ P NMR spektrumu.....	151

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.26. Bileşik (15)'in ³¹ P NMR spektrumu.....	151
Şekil 7.27. Bileşik (16)'nın ³¹ P NMR spektrumu.....	152
Şekil 7.28. Bileşik (17)'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	152
Şekil 7.29. Bileşik (19)'un ³¹ P NMR spektrumu.....	153
Şekil 7.30. Bileşik (20)'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	153
Şekil 7.31. Bileşik (21)'in ³¹ P NMR spektrumu.....	154
Şekil 7.32. Bileşik (22)'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	154
Şekil 7.33. Bileşik (4)'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	155
Şekil 7.34. Bileşik (5)'in ¹ H-NMR spektrumu.....	155
Şekil 7.35. Bileşik (6)'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	156
Şekil 7.36. Bileşik (7)'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	156
Şekil 7.37. Bileşik (9)'un ¹ H-NMR spektrumu.....	157
Şekil 7.38. Bileşik (10)'un ¹ H-NMR spektrumu.....	157
Şekil 7.39. Bileşik (11)'in ¹ H-NMR spektrumu.....	158
Şekil 7.40. Bileşik (12)'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	158
Şekil 7.41. Bileşik (14)'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	159
Şekil 7.42. Bileşik (15)'in ¹ H-NMR spektrumu.....	159
Şekil 7.43. Bileşik (16)'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	160
Şekil 7.44. Bileşik (19)'un ¹ H-NMR spektrumu.....	160
Şekil 7.45. Bileşik (20)'nin ¹ H-NMR spektrumu.....	161
Şekil 7.46. Bileşik (21)'in ¹ H-NMR spektrumu.....	161
Şekil 7.47. Bileşik (4)'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	162
Şekil 7.48. Bileşik (5)'in ¹³ C-NMR spektrumu.....	162

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.49. Bileşik (6)'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	163
Şekil 7.50. Bileşik (7)'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	163
Şekil 7.51. Bileşik (9)'un ¹³ C-NMR spektrumu.	164
Şekil 7.52. Bileşik (10)'un ¹³ C-NMR spektrumu.	164
Şekil 7.53. Bileşik (11)'in ¹³ C-NMR spektrumu.	165
Şekil 7.54. Bileşik (12)'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	165
Şekil 7.55. Bileşik (14)'ün ¹³ C-NMR spektrumu..	166
Şekil 7.56. Bileşik (15)'in ¹³ C-NMR spektrumu	166
Şekil 7.57. Bileşik (16)'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	167
Şekil 7.58. Bileşik (19)'un ¹³ C-NMR spektrumu.	167
Şekil 7.59. Bileşik (20)'nin ¹³ C-NMR spektrumu.	168
Şekil 7.60. Bileşik (21)'in ¹³ C-NMR spektrumu..	168
Şekil 7.61. Bileşik 4, 9, 14 ve 19'un TG eğrileri.....	169
Şekil 7.62. Bileşik 5, 10, 15 ve 20'nin TG eğrileri.....	169
Şekil 7.63. Bileşik 6, 11, 16 ve 21'in TG eğrileri.....	170
Şekil 7.64. Bileşik 7, 12, 17 ve 22'nin TG eğriler.....	170
Şekil 7.65. Bileşik 4, 9, 14 ve 19'un DTG eğrileri.....	171
Şekil 7.66. Bileşik 5, 10, 15 ve 20'nin DTG eğrileri.....	171
Şekil 7.67. Bileşik 6, 11, 16 ve 21'in DTG eğrileri.....	172
Şekil 7.68. Bileşik 7, 12, 17 ve 22'nin DTG eğrileri.....	172
Şekil 7.69. Bileşik 4, 9, 14 ve 19'un DSC eğrileri.....	173
Şekil 7.70. Bileşik 5, 10, 15 ve 20'nin DSC eğrileri.....	173
Şekil 7.71. Bileşik 6, 11, 16 ve 21'in DSC eğrileri.....	174
Şekil 7.72. Bileşik 7, 12, 17 ve 22'nin DSC eğrileri.....	174

Şekil**Sayfa**

Şekil 7.73. Bileşik 8'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi... ..	175
Şekil 7.74. Bileşik 9'un aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi.....	175
Şekil 7.75. Bileşik 10'un aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi....	176
Şekil 7.76. Bileşik 11'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi. ...	176
Şekil 7.77. Bileşik 12'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi..	177
Şekil 7.78. Bileşik 13'ün aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi....	177
Şekil 7.79. Bileşik 14'ün aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi....	178
Şekil 7.80. Bileşik 16'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişim....	178
Şekil 7.81. Bileşik 17'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi... ..	179
Şekil 7.82. Bileşik 18'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi. ...	179
Şekil 7.83. Bileşik 19'un aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi....	180
Şekil 7.84. Bileşik 20'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi... ..	180
Şekil 7.85. Bileşik 21'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi. ...	181
Şekil 7.86. Bileşik 22'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi... ..	181
Şekil 7.87. Bileşik 8'in aşınma izi profili	182
Şekil 7.88. Bileşik 9'un aşınma izi profili.	182
Şekil 7.89. Bileşik 10'un aşınma izi profili.	183
Şekil 7.90. Bileşik 11'in aşınma izi profili.	183
Şekil 7.91. Bileşik 12'nin aşınma izi profili..	184
Şekil 7.92. Bileşik 13'ün aşınma izi profili	184
Şekil 7.93. Bileşik 14'ün aşınma izi profili.	185
Şekil 7.94. Bileşik 16'nın aşınma izi profi.	185
Şekil 7.95. Bileşik 17'nin aşınma izi profili.	186

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 7.96. Bileşik 18 'in aşınma izi profili.	186
Şekil 7.97. Bileşik 19 'un aşınma izi profili	187
Şekil 7.98. Bileşik 20 'nin aşınma izi profili.	187
Şekil 7.99. Bileşik 21 'in aşınma izi profili.	188
Şekil 7.100. Bileşik 22 'nin aşınma izi profili.	188
Şekil 7.101. Grafit/1M LiPF ₆ -EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi... ..	189
Şekil 7.102. Grafit/1MLiPF ₆ -EC:DEC:Bileşik 13 (ağırlıkça 49:49:2)/ LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi.....	189
Şekil 7.103. Grafit/1MLiPF ₆ -EC:DEC:Bileşik 14 (ağırlıkça 49:49:2)/ LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi.....	190
Şekil 7.104. Grafit/1M LiPF ₆ -EC:DEC:Bileşik 15 (ağırlıkça 49:49:2)/ LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi.....	190
Şekil 7.105. Grafit/1M LiPF ₆ -EC:DEC:Bileşik 16 (ağırlıkça 49:49:2)/ LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi.....	191
Şekil 7.106. Grafit/1M LiPF ₆ -EC:DEC:Bileşik 17 (ağırlıkça 49:49:2)/ LiNi _{1/3} Co _{1/3} Mn _{1/3} O ₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi.....	191

ÇİZELGE LİSTESİ

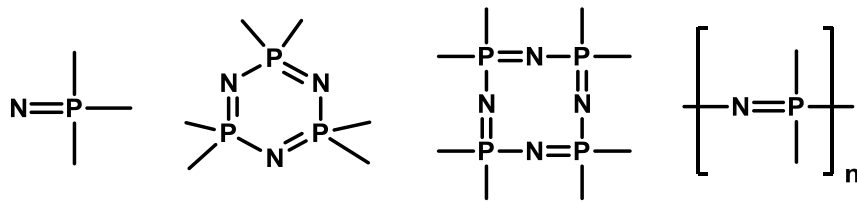
<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 2.1. Bazı siklofosfazen bileşiklerindeki $\nu(\text{P}=\text{N})$ gerilme titreşim frekansları.	9
Çizelge 2.2. Bazı fosfazen bileşiklerindeki fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri.	10
Çizelge 2.3. Çeşitli İS'lerin kısaltması ve adlandırılması.....	16
Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri, açık yapıları ve adları.	64
Çizelge 4.1. FEİS'lerin element analiz sonuçları.	73
Çizelge 4.2. Tamamen süstitüe yapılardaki $\delta\text{PN}(\text{spiro})$ ve δPO_2 gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri.	78
Çizelge 4.3. FEİS'lerdeki $\delta\text{PN}(\text{spiro})$ ve δPO_2 gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri.	79
Çizelge 4.4. Çıkış bileşiklerinin (3-7) termal analiz verileri.	95
Çizelge 4.5. FEİS'lerin termal analiz verileri.	96
Çizelge 4.6. FEİS'lerin (13-17) viskozite değerleri.....	101
Çizelge 4.7. Deneysel verilerin Cole-Cole denklemi ve $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$ ifadesine fit edilmesinden elde edilen dielektrik parametreleri.	109
Çizelge 4.8. FEİS'lerin sürtünme katsayıları ve aşınma izleri.	115
Çizelge 4.9. %2 FEİS 13-17 katkısı içeren elektrolitlerin yükseltgenme başlangıç voltaj değerleri.....	119

1. GİRİŞ

Bilimin temel yapı taşlarından biri olan kimya 1500'lü yıllardan itibaren gelişmeye başlamış ve günümüzde artan teknoloji ile üst seviyeye ulaşmıştır. Yaşadığımız bu sentetik ürün çağında çeşitli doğal ürünler için artan talep ve her yerde kolayca bulunamayacakları gerçeği kimya dünyasında yeni gelişmelere yol açmıştır. Günümüzde doğal ürünler genellikle kimyasal işlemlerle yapay olarak elde edilmektedir. Kimya bilimi, sentez ve analiz çerçevesinde farklı uygulamalara yönelik çalışmalar ile biyoloji, fizik, mühendislik, eczacılık ve tıp gibi çeşitli bilim dalları ile iletişim halinde olan disiplinler arası bir alandır.

Kimya biliminde Anorganik Kimya, hemen hemen tüm elementlerin özellikleri ve reaktivlikleri, biyolojik sistemlerde metallerin ve diğer anorganik türlerin rolleri ile ilgili temel çalışmaları kapsayan bir bilim dalıdır. Kimya endüstrisinin çoğu sektörü, kataliz, malzeme bilimi, boyalar ve pigmentler, yüzey aktif maddeler, kaplamalar, ilaçlar, yakıtlar ve plastikler dâhil olmak üzere anorganik kimyayı kullanmaktadır.

Anorganik kimyanın güncel konularından biri de fosfor-azot bileşiklerinin sentezi ve özelliklerinin incelenmesidir. Bu bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturan fosfazenler fosfor ve azot atomlarının (P=N)_n bağları ile bağlanması ve tekrarlanmasıyla oluşmuş düz zincirli, halkalı veya polimerik bileşiklerdir (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Fosfazenlerin genel yapıları

Hekzaklorosiklotrifosfazen (N₃P₃Cl₆, trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen (N₄P₄Cl₈, tetramer) en çok çalışılan fosfazen türevleridir. Halkalı fosfazenler organik çözücülerde çözünmeleri nedeni ile organik, P=N zincirinden dolayı da daha çok anorganik karakter taşıdıklarından hem organik hem de anorganik kimya bileşikleri olarak

adlandırılabilirler. Yapılarında fosfor atomlarına bağı nükleofilik bileşiklerle (aminler, alkoller ve fenoller gibi) kolayca yer değıştirebilen halojen atomlarını bulundurlar. Aminler ile süstitü edilmiş siklotrifosfazenler halka azotu ve halka dışı azot olmak üzere iki temel bölgeye sahip bazlardır. Yaklaşık son çeyrek asırdan bu yana halka ya da halka dışı azot atomlarının kuarternize hale getirilmesi ile farklı FEİS'ler elde edilmiştir (Karadağ ve Akbaş, 2018).

İS'ler genellikle 100 °C'nin altında sıvı kalabilen, organik katyonlardan ve organik veya inorganik anyonlardan oluşan ergimiş tuzlardır. Özellikleri hem katyon hem de anyon içeriğı değıştirerek ayarlanabilir. İS'ler sahip oldukları düşük buhar basıncı, yüksek termal kararlılık, düşük yanıcılık, birçok polar ve apolar bileşik için çevre dostu ve eşsiz çözücü özellikleri gibi faydalı özelliklerinden dolayı birçok uygulamada kullanılmıştır (Costa ve ark., 2018).

İS'lerin kapasitörler, bataryalar, güneş pilleri, yakıt hücreleri, elektrokromik pencereler ve sayısal göstergeler gibi elektrik ve elektrokimyasal cihazlardaki uygulamaları oldukça dikkat çekmiştir. İS'lerin özellikle alan etkili transistörlerin (FET'ler) ve ilgili cihazların geçit dielektrik materyalleri olarak ümit verici olması son yıllarda gelişimlerinde çok ilerlemeler kaydedilmesiyle sonuçlanmıştır. Bu cihazlar modern elektronik ve optik teknolojilerde baskın bir rol oynamaktadır. Geçit dielektrikleri olarak İS'ler elektrik çift tabakalı (EÇT) transistör olarak adlandırılan yeni tipte bir alan etkili transistörde yüksek taşıyıcı yoğunluğuna ulaşmak için kullanılmıştır. EÇT kapasitörlerle büyük kapasiteler elde edilebilmektedir. Bunun yanı sıra yüksek mobilite, düşük güç ve hızlı anahtarlama gibi avantajlar sunmaktadır.

Son yirmi yılda ortaya çıkan en önemli elektrik enerjisi depolama cihazlarından biri yüksek çalışma voltajı, yüksek enerji yoğunluğ, tasarım esnekliğı ve uzun kullanım ömrü açısından geleneksel akülere olan üstünlüklerinden dolayı şarj edilebilen lityum-iyon pilleridir. Elektrolit, tüm pillerde hücre kararlılığını, kapasitesini, çevrim ömrünü ve güvenliğı belirleyen vazgeçilmez bir anahtar bileşendir. Genel olarak, elektrolit iyonik iletim ve elektron yalıtımı özelliklerine sahip olan ve iki elektrot arasında iyon aktarımını kolaylaştıran, sırasıyla negatif ve pozitif elektrotlardan gelen güçlü

indirgeyici ve yükseltgeyici kuvvetlere dayanan taşıyıcı bir ortam olarak işlev görür. Pillerde bu rolleri yerine getirmek için elektrolitlerin yüksek iyonik iletkenlik, düşük viskozite, geniş bir elektrokimyasal pencere, kimyasal inertlik, elektrotlarla düşük ara yüzey direnci gibi belirli özelliklere sahip olması gerekir. Örneğin, karbonat esaslı elektrolitler lityum iyon pillerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunların uçuculuğu, tutuşabilirliği ve potansiyel sızıntısı, özellikle büyük ölçekli veya yüksek sıcaklıklarda kullanıldığında ciddi güvenlik riski ve kısa kullanım ömrü oluşturmaktadır. Katyonlar ve anyonların güçlü kombinasyonları olarak İS'ler yüksek elektrokimyasal ve termal kararlılık ile birlikte, ultra düşük uçuculuk ve özgün iyonik iletkenlik sergiledikleri için lityum bazlı piller dâhil olmak üzere yüksek enerjili elektrokimyasal cihazlar için daha ideal elektrolitler tasarlama olasılığını getirmiştir.

İS'ler yüksek sıcaklığa sahip veya yüksek vakumlu otomobil motorları için üretilmiş yağlara yağlayıcı katkı maddeleri gibi yeni fonksiyonel sıvılar olarak dikkat çekmiştir. İS'lerin özellikleri katyon-anyon kombinasyonunu ve katyonların ve anyonların moleküler yapılarını değiştirerek kontrol edilebilir. Bazı araştırmacılar hidrofobik anyonlara sahip İS'lerin daha iyi tribolojik performans gösterdiklerini, bununla birlikte halojen içeren İS'lerin kayma sırasında HF gibi bir toksik gaz açığa çıkarabilmesi nedeniyle küresel çevre koruması açısından bunun yerine halojensiz İS'lerin kullanılması gerektiğini bildirmişlerdir. İS'ler iyi bir kayganlığa sahip olsa da yağlanmış metal yüzeylerde İS'lerin aşındırıcı özellikleri gibi dezavantajları da bulunmaktadır.

FEİS'ler ilk olarak 2004 yılında yağlayıcı katkı maddeleri olarak triboloji alanında inceleme konusu olmuştur (Omotowa ve ark., 2004). Daha sonraki yıllarda özellikle enerji depolama cihazları için elektrolit çözeltiler (Gering ve ark., 2011) ve fosfazen esaslı protik İS'lerin antikanser/antibakteriyel ajanlar olarak kullanımları da (Akbaş ve ark., 2016; Elmas ve ark., 2017; Okumuş ve ark. 2017) araştırılmıştır.

Yukarıda da bahsedildiği gibi İS'ler çok değişik kullanım alanlarından dolayı son zamanların oldukça ilgi çeken araştırma ve uygulamada yer almıştır. Bu tezde, yeni FEİS'lerin sentezi, tanımlamaları, çeşitli özelliklerinin incelenmesi ve bazı uygulamaları amaçlanmıştır.

Bu öngörüler çerçevesinde aşağıdaki çalışmalar gerçekleştirilmiştir.

Sistematik bir şekilde FEİS'ler elde edildi ve yapısal tanımlamaları element analizi, FT-IR, ¹H-, ¹³C- ve ³¹P-NMR, termal analiz teknikleri (TG, DTG, DTA ve DSC) ile yapıldı. Akışkanlıkları ise koni-plak viskozimetre kullanılarak viskozite ölçümü ile belirlendi.

İletkenlik ve dielektrik ölçümleri yapılarak malzeme bilimi açısından önemleri tespit edildi. OFET'lerde geçit tabaka olarak bu zamana kadar genellikle polimerik malzemeler kullanılmakta idi. Son zamanlarda polimer malzemeler yerine aynı işlevi görmek üzere yüksek hareketlilik, düşük güç ve hızlı anahtarlama gibi özelliklerinden dolayı İS'ler kullanılmaya başlanmıştır. Bu oldukça önemli uygulama alanı göz önünde bulundurularak; FEİS'lerin OFET'lerde elektrolit dielektrik tabaka olarak kullanımları incelendi.

Viskoziteleri genelde yüksek olan İS'lerin özellikle yağlayıcı olarak kullanımlarına yönelik tribolojik özellikleri araştırma konusu olmuştur. Bu çalışmada, yeni FEİS'lerin yağlayıcılar olarak tribolojik özellikleri araştırıldı.

Ayrıca, indirgenme-yükseltgenme potansiyelleri ölçülerek elektrokimyasal davranışları tespit edilip FEİS'lerin alternatif elektrolit çözücüler olarak lityum-iyon pillerinde kullanım potansiyelleri ortaya kondu.

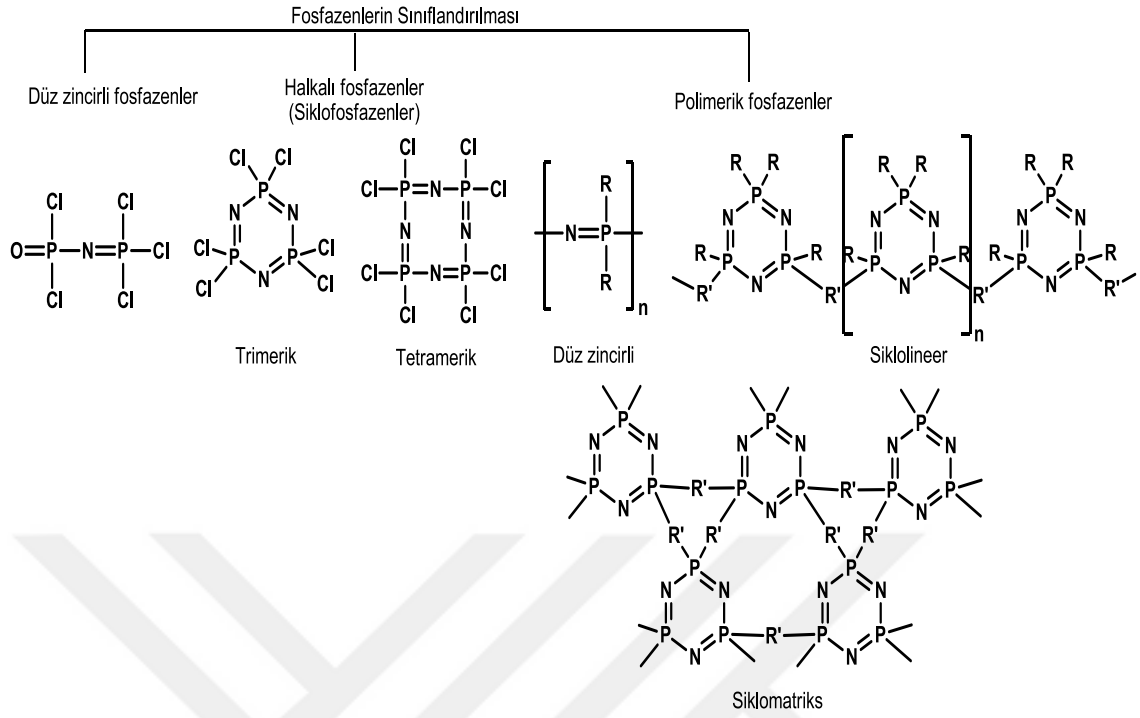
2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Fosfazenler

Geçmişte fosfonitril bileşikleri olarak da bilinen fosfazenler "azafosfenler" olarak da adlandırılmaktadır. Hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$) 1832'de J. Liebig tarafından ilk kez fosfor pentaklorürün amonyak veya amonyum klorür ile reaksiyonundan elde edildiği halde yapısı açıkça tanımlanmamıştır. Kimyasal formül 1864 yılında J.H. Gladstone ve J.D. Holmes tarafından buhar yoğunluğuna dayanılarak kurulmuş ve H.N. Stokes 1895 yılında "fosforun azot vasıtasıyla birleştirilmesi gerektiğini" belirtmiş ve N_3P_3 için 6 elemanlı bir halkayı işaret etmiştir. X-ışını kristal yapısı ilk kez 1960'da A. Wilson ve D.F. Carroll tarafından, daha doğru yapı ise 1971'de G.J. Bullen tarafından belirlenmiştir. N_3P_3 halkasının neredeyse düzlemsel olduğunu ve tüm P-N bağ uzunlukları arasında önemli bir fark olmadığını göstermişlerdir (Caminade ve ark., 2016).

Fosfazen kimyası son 40 yılda büyük bir ilgi görmüştür. Çok çeşitli ve önemli uygulamalara sahip ürünler geliştirilmiş olmasına rağmen bunların geniş kapsamlı ticarileştirilmesi henüz gerçekleşmemiştir. $N_3P_3Cl_6$ klor atomlarının uygun gruplar ile yer değiştirme reaksiyonlarının başarılı bir şekilde sonuçlanması ile binlerce yayın üretilmiştir (Gleria ve Jeager, 2004; Chandrasekhar ve ark., 2007; Chandrasekhar ve Pandian, 2009). Birçok yayın polifosfazen üreten siklotrifosfazenin termal halka açılımıyla da ilgilidir (Allcock, 1993; Li ve ark., 2013).

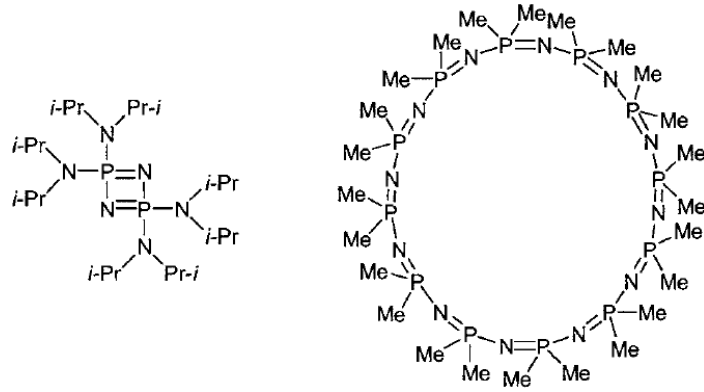
Fosfazenler mono-, halkalı ve polifosfazenler olmak üzere üç kategoriye ayrılırlar (Şekil 2.1). Monofosfazene kıyasla daha kararlı olan halkalı ve poli- fosfazenler en iyi bilinen ve en çok incelenen fosfor-azot bileşikleridir.



Şekil 2.1. Fosfazenerin sınıflandırılması

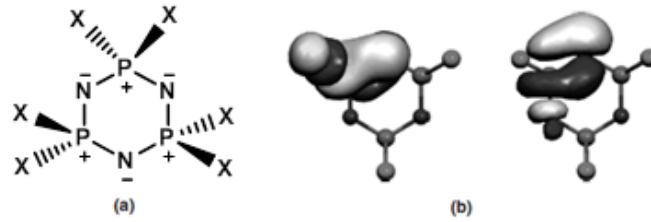
2.2. Halkalı fosfazener

Halkalı fosfazenerler, kimyası çok yönlü, iyi geliştirilmiş ve makul ölçüde iyi anlaşılmiş inorganik hetero halkalı bileşiklerin bir grubudur. P=N- birimlerinden oluşan ve fosfor atomlarının her birinde iki süstitüent bulunduran halkalı yapılardır. En küçük halka boyutlu fosfazen dört üyeli siklodifosfazendir, $[NP(NR_2)_2]_2$, $R=i\text{-Pr}$. En büyük yapısal olarak karakterize edilmiş halka sistemi 24 üyeli permetil halkadır, $[NP(NMe)_2]_{12}$. Halka boyutundaki bu değişim benzer bir dizi inorganik halka için oldukça dikkat çekicidir (Chandrasekhar, 2005) (Şekil 2.2).



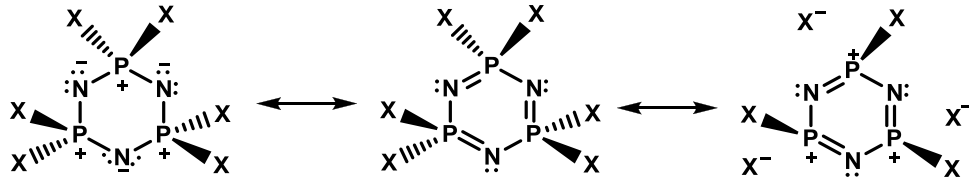
Şekil 2.2. Dört ve yirmi dört üyeli halkalı fosfazenler

Halkalı fosfazenlerde elektron yoğunluğu dağılımının topolojik bir analizi P-N bağlarında önemli bir iyonik karakter bulunduğunu, dolayısıyla zwitterionik modelin bu klasik inorganik halka sistemlerinde bağlanmanın baskın katkısını ortaya koymaktadır (Şekil 2.3) (Luana ve ark., 2001).



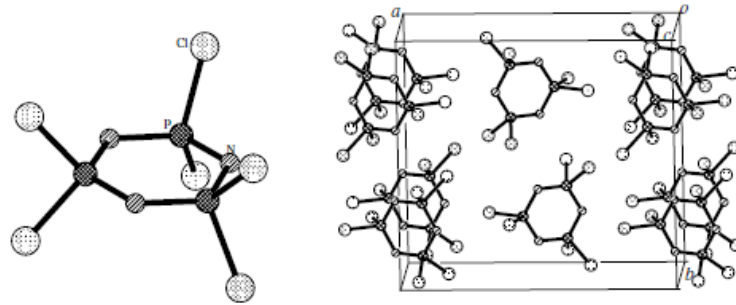
Şekil 2.3. Halkalı fosfazenler için (a) zwitterionik model, (b) negatif hiperkonjugasyon

Fosfordan azota yük transferi P-N bağına önemli iyonik karakter kazandırmaktadır. Buna bağlı olarak bağ yapıcı orbital analizine göre (natural bond orbitals, NBO) negatif hiperkonjugasyonla ek bir bağ katkısı sağlanmaktadır. Halkalı fosfazenlerdeki bağlanma değerlik d-orbital katılımı ile değil iyonik katkılar ve negatif hiperkonjugasyon kombinasyonu ile tanımlanır ve halkalı fosfazenler aromatik sistemler olarak kabul edilmez. Zwitterionların ve negatif hiperkonjugasyonun kombinasyonu 2005 yılında Chaplin tarafından bildirilen en son bağ tarifidir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Chaplin negatif hiperkonjugasyon modeli

Fosfazen halkasındaki iskelet azot atomlarının bazikliği halka dışı gruplardan büyük ölçüde etkilenmektedir. Bu grupların değişmesi yapısal (halka konformasyonu ve bağ uzunlukları gibi) ve kimyasal (baziklik gibi) özelliklerde değişikliklere yol açmaktadır. Eğer fosfora bağlı gruplar halka etrafında simetrik ise bütün fosfor-azot bağ uzunlukları eşittir. Halkanın asimetrik ligandlar içermesi durumunda ise bağ uzunlukları değişmektedir (Allen, 1994). Düz zincirli fosfazendeki PN bağından biraz daha kısa olan halkalı fosfazenlerde PN bağları çoklu bağ karakteri taşımaktadır. Trimer bileşiğinin düzlemsel veya düzleme yakın olduğu bilinmektedir (Şekil 2.5) (Bullen, 1971).



Şekil 2.5. (NPCl₂)₃'ün moleküler ve kristal yapısı

Fosfazenlerin genel sentez yöntemleri (1) amonyum klorür ve fosfor pentaklorür reaksiyonu, (2) amonyum halojenürlerin diğer halofosforlarla reaksiyonu, (3) azid ara ürünleri ile sentezlenmesi, (4) düz zincirli fosfazenlerin halkalaşması, (5) amino klorofosforanın dehidrohalojenlenmesi ve (6) kloroaminasyonlar olarak sınıflandırılabilir (Allcock, 1972). Birinci yöntem diğerlerine göre daha sık kullanılır. Eşitlik 2.1'de gösterilen amonyum klorür ve fosfor pentaklorür reaksiyonu simetrik tetrakloroetan gibi bir çözücü içerisinde meydana gelir. Doğrusal ve halkalı fosfazenler ile HCl karışımı elde edilir.



Bu reaksiyon çoğunlukla hemen hemen tüm organofosfazenlerin hazırlanması için ham maddeler olan klorofosfazenlerin sentezi için uygundur (Gleria ve De Jeager, 2004; Monge ve David, 2014).

Trimer, $N_3P_3Cl_6$, erime noktası $112.8\text{ }^\circ\text{C}$, kaynama noktası $256\text{ }^\circ\text{C}$ olan suda çözünmeyen kristal halde beyaz bir katıdır. Havaya karşı inert olup düşük basınçta yaklaşık $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de süblimleştirilebilmektedir. Benzen, heksan, eter, karbon tetraklorür gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Trimer ile benzer özellikler taşıyan tetramerin ise erime noktası $123.5\text{ }^\circ\text{C}$ ve kaynama noktası $328.5\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Daha yüksek sayılı oligomerler erime noktaları daha düşük olan katı veya yağimsı haldeki maddelerdir. Düz zincirli fosfazen bileşikleri halkalı yapılara göre hidrolize karşı daha dayanıklıdır (Allcock 1972, Allen 1994). Bu bileşiklerin IR spektrumları incelendiğinde PN gerilme titreşimleri halka büyüklüğü ve sübstitüentlerin elektronegatifliğine bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Trimer için PN gerilme titreşimi $\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ iken, tetramer için $\sim 1300\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ 'dir (Allcock 1972, Allen 1994). $\nu(\text{P}=\text{N})$ 'nin büyüklüğü sübstitüentlerin elektronegatifliği arttıkça artmaktadır. Bazı halkalı fosfazen türevlerinin $\nu(\text{P}=\text{N})$ değerleri Çizelge 2.1'de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Bazı halkalı fosfazen bileşiklerindeki $\nu(\text{P}=\text{N})$ gerilme titreşim frekansları

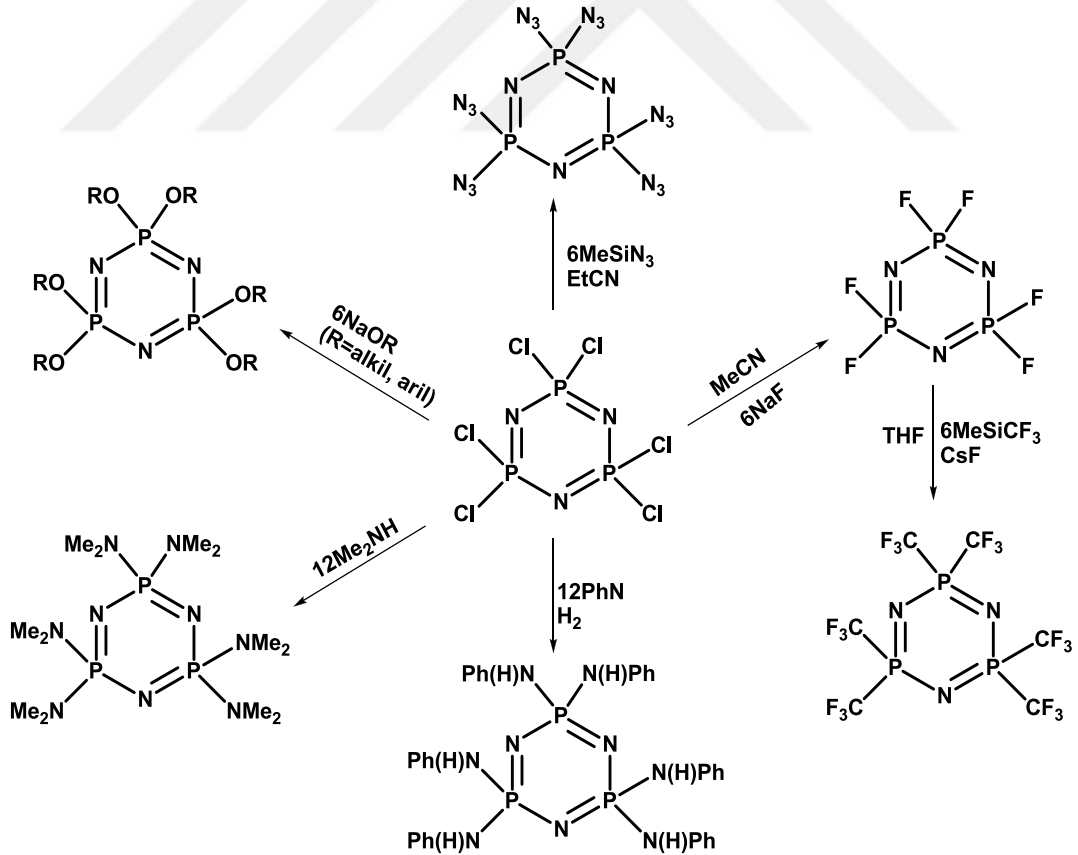
Bileşik	$\nu(\text{P}=\text{N}),\text{ cm}^{-1}$	Bileşik	$\nu(\text{P}=\text{N}),\text{ cm}^{-1}$
$N_3P_3F_6$	1300	$N_4P_4F_8$	1436
$N_3P_3Cl_6$	1218	$N_4P_4Cl_8$	1315
$N_3P_3(\text{NHMe})_6$	1175	$N_4P_4(\text{NHMe})_8$	1215
$N_3P_3(\text{NMe}_2)_6$	1195	$N_4P_4(\text{NMe}_2)_8$	1265

NMR spektroskopisi fosfazen kimyasında çok kullanılmaktadır. ^{31}P -NMR halkalı fosfazenlerin yapısal açıklanması için önemli bir spektroskopik yöntemdir. Fosfor kimyasal kaymaları halka boyutuna (altı veya sekiz üyeli halka), sübstitüentlerin doğasına (elektronegatiflik, sterik hacim), halka dışı sübstitüentlerle π -bağlanma derecesine oldukça duyarlıdır. ^{31}P -NMR spektrumunda fosforun karakteristik kimyasal kayma değerlerindeki değişim Çizelge 2.2'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Bazı fosfazen bileşiklerindeki fosfor atomlarının kimyasal kayma değerleri

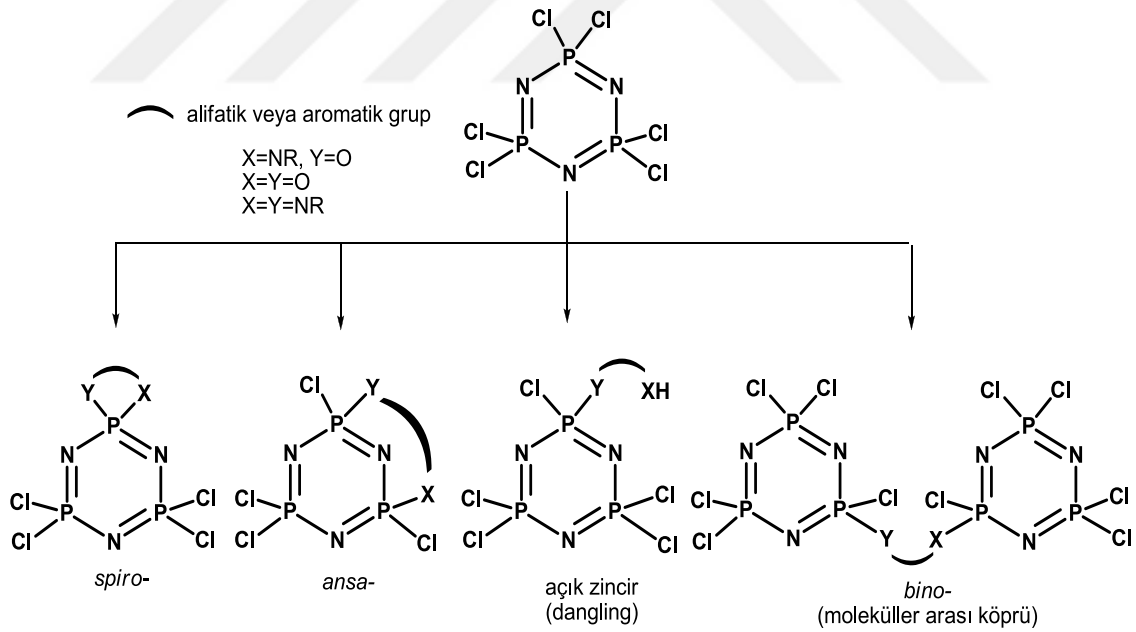
Bileşik	δPCl_2	δPClR	δPR_2	$^2J_{\text{PNP}}$
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$	19,3	-	-	-
$\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$	6,71	-	-	-
$\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5\text{Me}$	21,3	39,2	-	7,8
<i>gem</i> - $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_4\text{Me}_2$	18,1	-	31,6	3,6

Flor, klor veya bromun ilgili halojeno halkalı fosfazenlerden başka bir süstitüent ile değiştirilmesi bu halka sistemlerinin kimyasının önemli bir yönüdür. $\text{N}_3\text{P}_3\text{F}_6$, $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ ve $\text{N}_3\text{P}_3\text{Br}_6$ arasından reaktiflik $\text{P-Br}>\text{P-Cl}>\text{P-F}$ sırasını izler. Bu durum P-X bağı ayrılma kolaylığını yansıtır. Kloro halkalı fosfazenlerde sekiz üyeli $\text{N}_4\text{P}_4\text{Cl}_8$ halkası altı üyeli $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ halkasına göre çok daha reaktiftir. Klorosiklofosfazenler aminler, alkoller veya fenoller gibi nükleofillere karşı oldukça reaktiftirler. Bazı reaktif gruplar ile yapıdaki klorların tamamının değiştirilmesi kolaylıkla mümkündür (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. $(\text{NPX}_2)_3$ 'ten ($\text{X}=\text{Cl}, \text{F}$) siklotrifosfazenlerin sentezi

Örneğin, fenol yerine bisfenol kullanılırsa fosfor merkezleriyle reaksiyona girebilecek reaktif iki uç yapıda bulunacaktır. Bu şekilde iki dişli yapıya sahip diaminler (etilendiamin, 1,3-diaminopropan, fenilendiamin), dioller (etilenglikol, 1,3-propandiol, katekol) ve amino alkoller (etanolamin, propanolamin, o-aminofenol) gibi birkaç difonksiyonel ligant bulunmaktadır (Chandrasekhar ve ark., 1990). Difonksiyonel ligantların klorosiklofosfazenlerle reaksiyonlarında oluşan ürünler bugüne kadar karşılaştıklarımızdan biraz farklıdır. Dolayısıyla, tipik bir iki dişli ligant ile $N_3P_3Cl_6$ reaksiyonları dört ürün çeşidi sağlayabilir. *Spiro-* halkalı ürün difonksiyonel ligandın iki ucunun aynı fosfor merkezine bağlı olduğu bir üründür. *Ansa-* ürününde difonksiyonel ligandın iki ucu iki farklı fosfor merkezine bağlanır ancak aynı molekül içinde bulunur. Bir açık zincir bileşik difonksiyonel ligandın yalnızca bir ucunun reaksiyona girdiği ve diğer ucu diğer reaksiyonlar için serbest bırakıldığı bileşiktir. Son olarak moleküller arası köprülü ürünler (*bino-*) farklı halkalı fosfazenleri birbirine bağlayan difonksiyonel ligant sonucu oluşturulur (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. $N_3P_3Cl_6$ 'nın difonksiyonel ligantlarla reaksiyonundaki olası ürünler

Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarına sahip halkalı fosfazenler yüksek termal ve kimyasal kararlılık gibi birçok avantaja sahiptir. Her fosfor atomuna organik gruplar bağlandığında fosfazen iskeleti hidrolitik saldırıya karşı dengelenir. Fosfazenler, özellikle de organik veya inorganik yan gruplar içeren süstitüe edilmiş fosfazen

türevleri, önemli fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı son yıllarda dikkate değer sayıda araştırma yapılmıştır. Örneğin; Sıvı kristaller (Moriya ve ark., 2001,2002; Barbera ve ark., 2005; Jiménez ve ark., 2014; Davarcı, 2016), elastomerler (Allcock, 2006; Modzelewski ve ark., 2015; Li ve ark., 2016), lityum iyon piller için elektrolitler (Morford ve ark., 2000; Xu ve ark., 2006; Klein ve ark., 2007; Sazhin ve ark., 2011), dielektrik malzemeler (Inoue ve ark, 2007; Alidağı ve ark., 2013; Koran ve ark., 2016), organik ışık yayan diyotlar (OLED) ve floresan kemosensörler (Nishimato ve ark., 2014; Çoşut, 2014; Kağıt ve ark., 2014; Yenilmez Çiftçi ve ark. 2015; Çetindere ve ark.; 2016), sentetik kemikler (Nair ve ark., 2004; Greish ve ark. 2005; Nichol ve ark., 2013), hidrolik sıvılar ve yağlayıcılar (Singer ve ark., 1986; Keller ve Saba, 1996; Song ve ark., 2014; Khatri ve ark. 2017), reaktif ve katkı alev geciktiriciler (Liu ve ark., 2014; Sun ve ark.; 2014; Mao ve ark., 2015; Byczyński ve ark., 2017), klatratlar (Allcock ve ark., 1994; Reynes ve ark. 2016), kanser tedavilerinde mono ve poliamino süstitüe siklotrifosfazenlerin potansiyel etkinlikleri de rapor edilmiştir (Bovin ve ark., 1978; Sassus ve ark., 1985; Brandt ve ark., 2001; Porwolik-Czomperlik ve ark., 2004; Yıldırım ve ark., 2012; Akbaş ve ark., 2013; Mutlu ve ark., 2015; Okumuş ve ark., 2016; Akbaş ve ark. 2016). Siklotrifosfazenlerin çeşitli bakteri ve mantarlara karşı antimikrobiyal aktivite sergilediği bulunmuştur (Siwy ve ark., 2006; Asmafiliz ve ark., 2013; Başterzi ve ark., 2015).

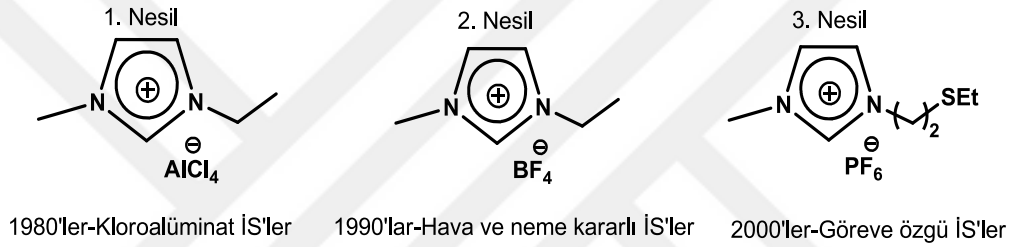
2.3. İyonik Sıvılar

İyonik sıvı (İS)'lar 100 °C'nin altında sıvı halde kalabilen ve iyonlardan oluşan bileşikler olarak tanımlanır. Paul Walden (1914) tarafından ilk İS olan etilamonyum nitrat rapor edilmiştir. O dönemlerde İS'lerin neredeyse bir asırdan sonra önemli bir bilim alanı haline geleceği düşünülmemiştir. Aslında yenilikçi sıvılar olan İS'ler yalnızca son yirmi yılda dikkat çekmiştir. İS'leri içeren SCI bildirilerinin sayısı 1996'daki bir kaçıktan 2016'da 5000'in üzerine çıkarak diğer popüler bilim alanlarının yıllık büyüme hızlarını aşmıştır. Kimya, malzeme bilimi, kimya mühendisliği ve çevre bilimi gibi alanlarda İS'ler üzerine bilimler arası çalışmalar yapılmaktadır. Çoğu zaman "yeşil" ve "tasarımcı" özellikler sergileyen İS'ler birçok fiziksel ve kimyasal işlemlerde klasik uçucu çözücü ve/veya katalizörlerden daha fazla tercih edilmektedir (Lei ve ark., 2017).

İS'ler uçucu organik çözücülere çevre dostu bir alternatif olarak ortaya çıkmıştır. Katyonik ve anyonik bileşenlerden oluşan İS'lerin kimyasal tepkimelerdeki potansiyelini göstermek için "tasarımcı çözücüler" terimi kullanılmıştır. Tasarımcı çözücüler oldukları için reaksiyon koşullarına uyacak şekilde ayarlanabilirler. Bu nedenle "göreve özgü İS'ler" ismini kazanabilirler. Bu sıvılar birkaç geçiş metali kompleksini çözebildiğinden dolayı reaksiyon hızlarını ve seçiciliğini arttırmak için son zamanlarda birçok katalitik organik reaksiyonda sıklıkla tercih edilmektedir. İS'ler katalitik reaksiyonlar sırasında klasik organik çözücülerin veya diğer katalizörlerin olumsuz etkilerinin çoğunu kısıtlayabilmektedir. İS'ler çözücü olarak kullanılıyor olmasının yanı sıra kataliz, elektrokimya, spektroskopî ve malzeme bilimi gibi çeşitli alanlarda da kullanılmaktadır.

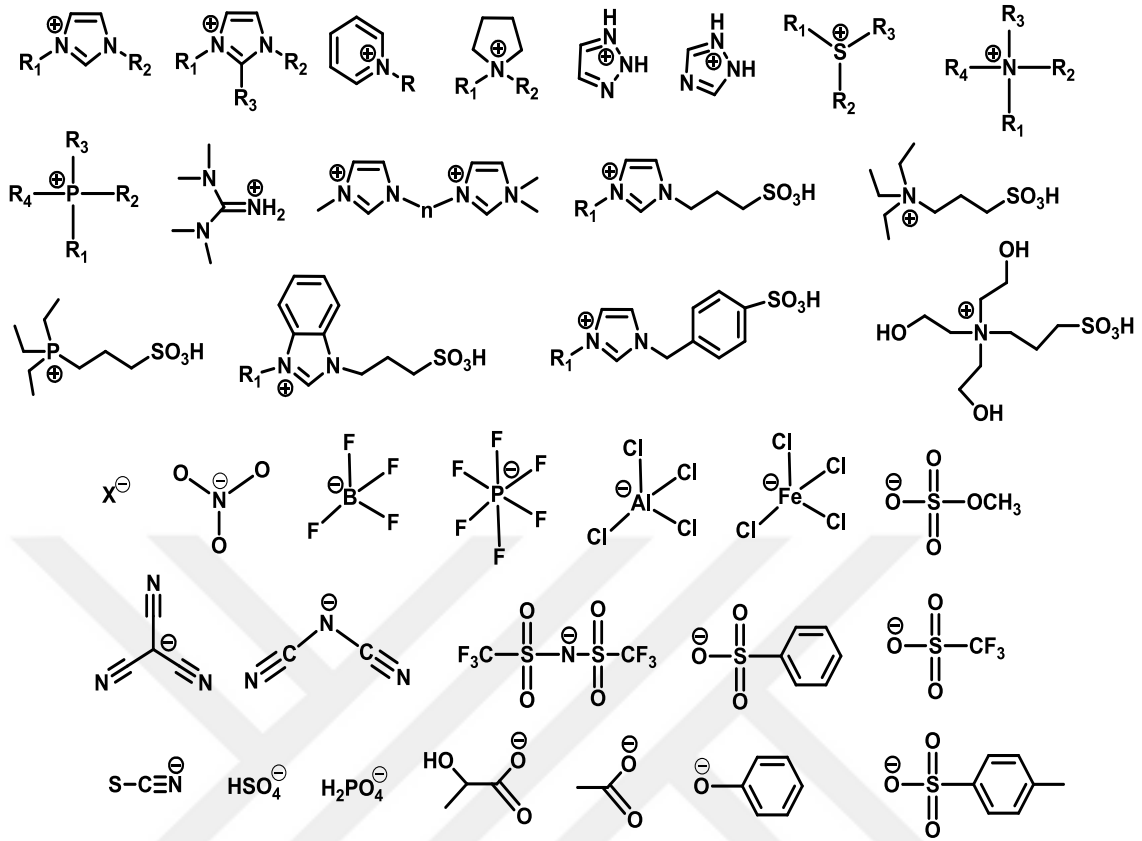
İS'ler genellikle tamamen iyonlardan oluşan sıvı elektrolitler ve bazen ergimiş tuzlar olarak da tanımlanır. İS'leri birbirinden ayırmak için erime noktası kriterleri önerilmiştir. Bununla birlikte hem ergimiş tuzlar hem de İS'ler iyonik-kovalent kristal yapıları gösteren sıvı bileşikler olarak daha iyi tanımlanmaktadır (Wasserscheid ve Keim, 2000; Wasserscheid ve Welton, 2002; Rogers ve Seddon; 2005). İS'ler iyonları arasında coulomb, hidrojen bağı ve van-der-Waals kuvvetleri gibi etkileşimler

bulunduran sıvı madde sınıfını temsil ederler (Wasserscheid ve Schroer, 2014). Birinci nesil İS'ler olarak tanımlanan 1-alkil-3-metilimidazolyum tuzlarına dayanan oda sıcaklığı İS'leri (RTILs) ilk olarak 1982'de Wilkes ve arkadaşları tarafından tetrakloroalüminatlar olarak bildirilmiştir (Wilkes ve ark., 1982). Bu neme duyarlı anyonun tetrafloroborat iyonu ve diğer anyonlarla değiştirilmesi ile 1992 yılından beri çeşitli organik reaksiyonlar için reaksiyon ortamı olarak artan uygulama alanı bulan hava ve suya dayanıklı İS'ler elde edilmiştir (2. nesil) (Wilkes ve Zaworotko, 1992). Yeni bin yılın başlangıcında üçüncü nesil İS'ler olan göreve özgü İS'ler kavramı Davis tarafından tanıtılmıştır (Davis, 2004) (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Üç nesil iyonik sıvı

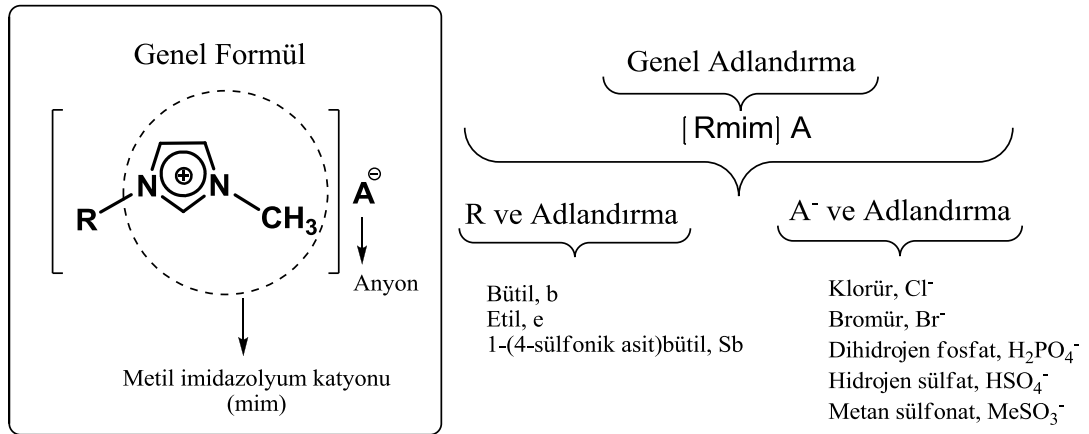
Bu bileşikler anyon, katyon veya ikisinin de fiziksel, kimyasal veya reaktiflik açısından belirli özelliklere sahip olacak şekilde tasarlandığı ve iyon yapısının bir parçası olarak bir fonksiyonel grubu kovalent olarak dahil ettiği İS olarak tanımlanır (Visser ve ark., 2002; Davis, 2004). Bir uygulamanın ihtiyaçlarına göre İS'nin katyonik veya anyonik bileşeni değiştirilerek İS'nin fiziksel özellikleri (erime noktası, viskozite, yoğunluk, çözünürlük ve hidrofobiklik) kolayca ayarlanabilir. Dahası reaksiyon ürünleri geleneksel çözücülerden daha kolay bir şekilde İS'den ayrılabilir. Bu özellikler İS'leri kataliz (Parvulescu ve Hardacre, 2007), biyokataliz (Rantwijk ve Sheldon, 2007), sentetik kimya (Lafuente ve ark., 2016) ve elektrokimya (Wei ve Ivaska, 2008) alanlarında birçok önemli kimyasal proseste çözücü olarak cazip bir seçenek haline getirmektedir. İS'leri yeni çözücü türleri olarak kullanma avantajları çok sayıda bildiride açıklanmıştır (Karimi ve ark., 2015; Makanyire ve ark., 2016; Kuzmina ve ark. 2016). İS'lerde yaygın olarak kullanılan katyon ve anyonlar Şekil 2.9'da verilmiştir.



Şekil 2.9. Tipik İS katyonlarının ve anyonlarının kimyasal yapıları

2.3.1. İyonik sıvıların adlandırılması

İS'ler katyonlarına göre sınıflandırılabilir. En yaygın İS'ler kuaterner amonyum, N-alkilpiridinyum veya metilimidazolyum katyonları içerir. Şekil 2.10'da imidazolyum tipi İS'lerin genel formülünü ve adlandırılmasını göstermektedir. Çeşitli İS'lerin kısaltmaları Çizelge 2.3'de verilmiştir (Zhang ve ark., 2012).



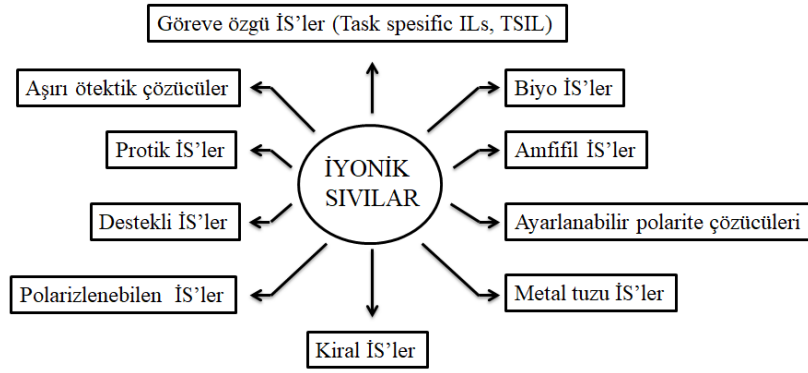
Şekil 2.10. İmidazolyum esaslı İS'lerin genel formülü ve adlandırılması

Çizelge 2.3. Çeşitli İS'lerin kısaltması ve adlandırılması

Kısaltma	Tam isim
[bmim][PF ₆]	1-bütül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat
[C ₆ mim][PF ₆]	1-heksil-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat
[emim][BF ₄]	1-etil-3- metilimidazolyum tetrafloroborat
[dmim][Tf ₂ N]	1,2-dimetilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid
[emim][TFA]	1-etil-3-metilimidazolyum trifloroasetat
[P(C ₄) ₄][Ala]	Tetrabutülfosfonyum l- α -aminopropiyonik asit tuzu
[P ₆₆₆₁₄][Met]	Triheksil(tetradecil)fosfonyum metiyonat
[aP ₄₄₄₃][Ala]	(3-Aminopropil)tribütülfosfonyum l- α -aminopropiyonik asit tuzu

2.3.2. İyonik sıvıların sınıflandırılması

İS'ler çoğunlukla kataliz, organik sentez, spesifik materyallerin ayrılması, nano-yapıdaki materyallerin ve iyon iletken materyallerin oluşturulması gibi spesifik amaçlar için tasarlanmış ve sentezlenmiştir. Gelişen çeşitli İS'ler arasında göreve özgü İS'ler, protik İS'ler, kiral İS'ler, biyo İS'ler, desteklenen İS'ler ve daha pek çoğu bulunmaktadır (Şekil 2.11). Bu İS'ler arasında özellikle önemli olan işlevselleştirilen İS'ler olarak sınıflandırılan göreve özgü İS'lerdir.

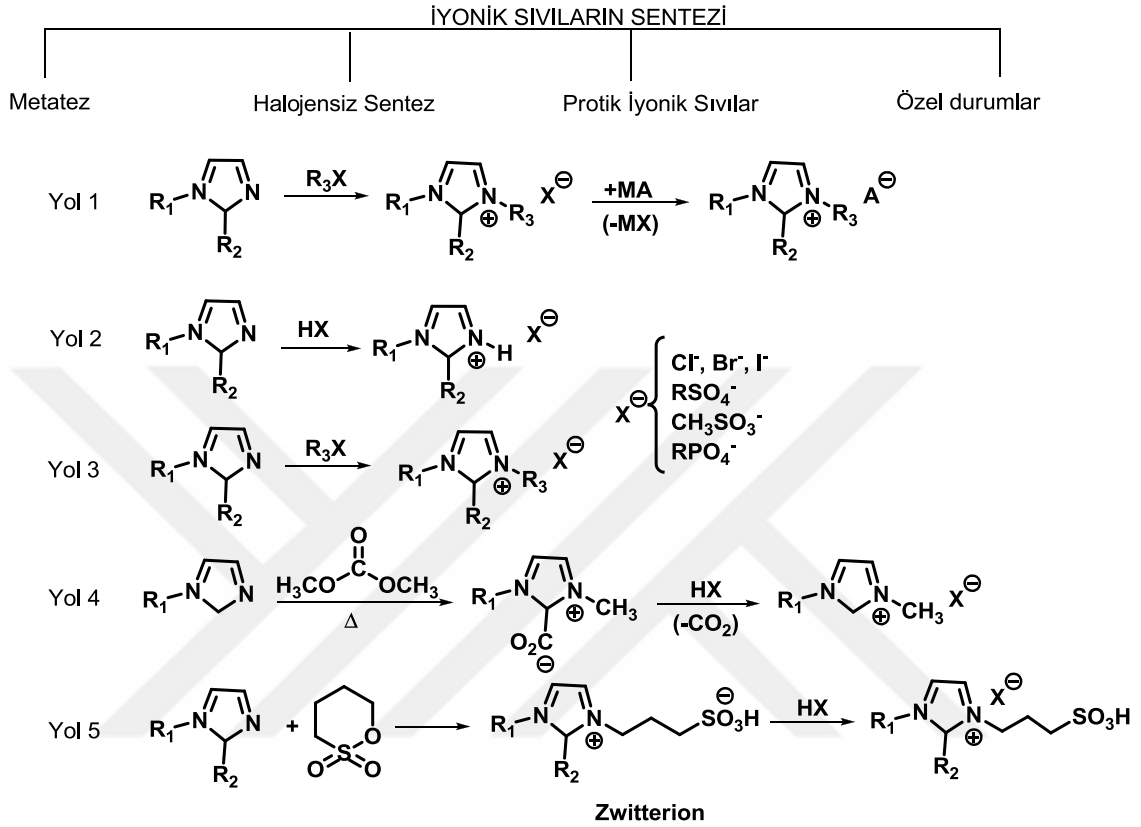


Şekil 2.11. İS'lerin sınıflandırılması

2.3.3. İyonik sıvıların sentezi ve saflaştırılması

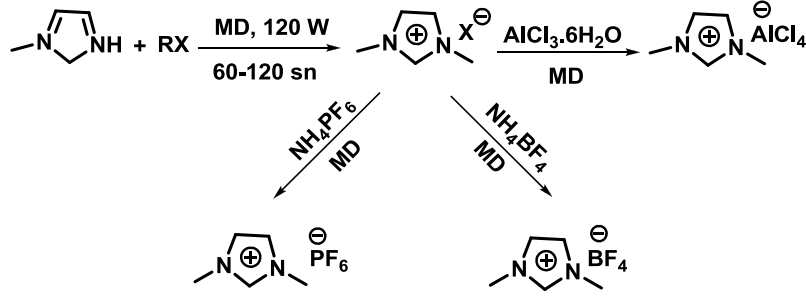
İS'lerin hazırlanması için iki temel yol vardır. Bunlar, bir halojenür tuzu veya anyonunun metatezi ve asit-baz nötrleştirme reaksiyonudur. Anyonun metatetik değişimi (Şekil 2.12, Yol 1) İS'lerin sentezi için en çok kullanılan yoldur. İS'lerin hazırlanması için çoğunlukla kullanılan alkimidazol endüstriyel olarak sentezlenir. Anyonların metatetik değişimi ile genellikle halojenür yan ürünleri (MX) oluşmaktadır. Özellikle hidrofilik İS'ler için bu yan ürünleri filtrasyon yoluyla uzaklaştırmak zor olabilir. İS hazırlamak için ikinci yöntem bazın Brönsted asitleri (Şekil 2.12, Yol 2) ile nötralizasyonu ya da alkimidazolün direkt alkilasyonudur (Şekil 2.12, Yol 3). Bununla birlikte Brönsted asidinin (HX) doğrudan reaksiyonu durumunda yüksek saflıkta İS'lerin elde edilmesi zor olabilir. Elde edilen İS'lerde alkimidazol veya asit izleri mevcut olabilir. Bu yöntem sülfat, fosfat veya sülfonat bazlı İS'lerin hazırlanması için tarif edilmiştir. Karbonat yolu günümüzde birçok sentez için araştırmacıların tercihi konumundadır (Şekil 2.12, Yol 4). Dimetil karbonat (DMC)'ın alkil halojenürleri değiştirmek için metilasyon ajanı olarak kullanılması halojenür ve diğer yan ürünlerin varlığından kaçınmak için yeni ve ilginç bir yol olduğu kanıtlanmıştır (Smiglak ve ark., 2007). Ancak bu yöntem asit (HX) veya $[\text{NH}_4]^+$ tuzlarının varlığı ile sınırlıdır. Anyonla fonksiyonelleşmiş İS'lere doğrudan erişim sultonların bir adımlı halka açma tepkimesinden oluşur (Şekil 2.12, Yol 5). Reaksiyon genel olarak yüksek erime noktalarına sahip olan zwitteriyonların oluşumuna neden olur. Bu zwitterionlar daha sonra yeni işlevselleştirilmiş İS'ler oluşturmak için asitlerle reaksiyona girebilir (Ohno,

2006). Çok viskoz olan bu karışımın oda sıcaklığında sıvı halde olması oldukça ilginçtir. Ayrıca, iyon iletkendir (Paape ve ark. 2008).



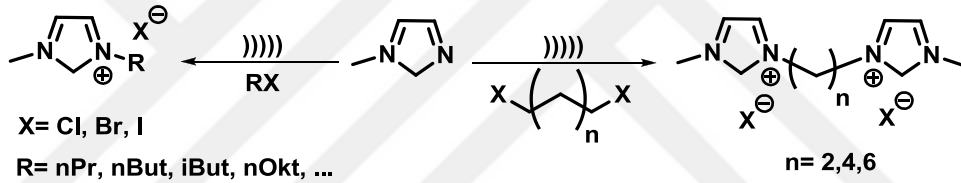
Şekil 2.12. İS'lerin sentez yolu

Mikrodalga (MD)'lar veya ultrason (US)'lar gibi geleneksel olmayan aktivasyon yöntemi kullanılarak İS'lerin sentezi de literatürde açıklanmıştır (Varma ve Namboodiri, 2001). Polar ve iyonik olan İS'ler MD'lerle kuvvetli bir şekilde eşleşerek kimyasal reaksiyonları hızlandırmak için MD emici adaylar haline gelmiştir. Varma ve Namboodiri, MD ışınlamayla ilk etkili 1,3-dialkylimidazolyum halojenür sentezini geliştirmiştir (Namboodiri ve Varma, 2002) (Şekil 2.13). Tepkime süresi birkaç saatten birkaç dakikaya indirilmiş ve reaksiyon ortamı olarak büyük miktarda organik çözücü kullanımı önlenmiştir. Büyük miktarda alkil halojenür kullanmadan nispeten daha hızlı, verimli ve çevre dostu İS oluşturmak için reaksiyon ortamı olarak kullanılmıştır.



Şekil 2.13. İS'lerin MD destekli sentezi

Namboodiri ve Varma (2002), aynı zamanda kapalı bir kaptaki düzgün reaktanların bir sonikasyon banyosu kullanarak basit ışınlamaya maruz bırakılmasıyla enerji kaynağı olarak US kullanarak İS'lerin hazırlanması için etkili bir yöntem geliştirmiştir (Şekil 2.14).



Şekil 2.14. İS'lerin US kullanılarak sentezi

Bu US aracılı çözücüsüz yaklaşım fazla miktarda reaktan kullanılarak geleneksel ısıtma koşulları altında ihtiyaç duyulan birkaç saatin aksine daha kısa bir reaksiyon süresi ve daha düşük bir reaksiyon sıcaklığı gerektirir. Bu yöntemin benzersiz avantajlarından biri reaksiyon içeriği berrak bir çözeltiden opak hale (emülsiyon haline getirme) getirildiğinde İS formasyonunun gözle görülür şekilde izlenebilmesidir. Sonuçta, katı tozların berrak bir viskoz fazı gözlemlenmiştir. Bununla birlikte İS'ler sono kimyasal koşullar altında ayrışabilir (Namboodiri ve Varma, 2002; Oxley ve ark., 2003).

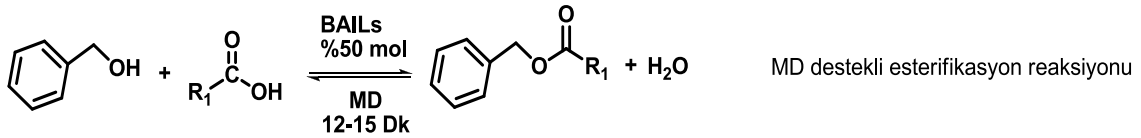
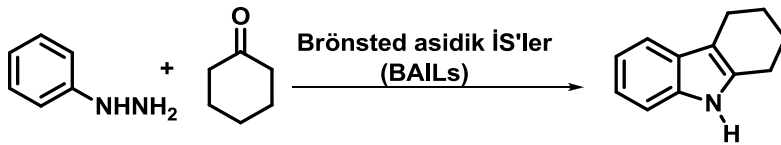
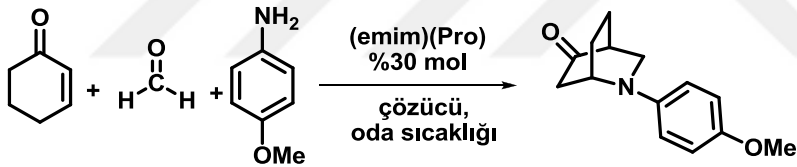
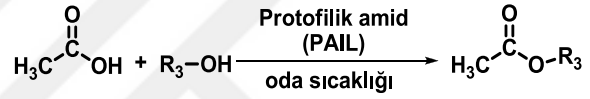
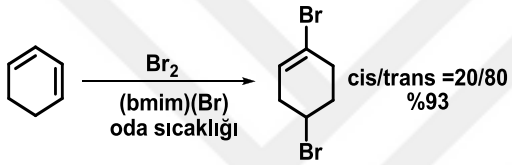
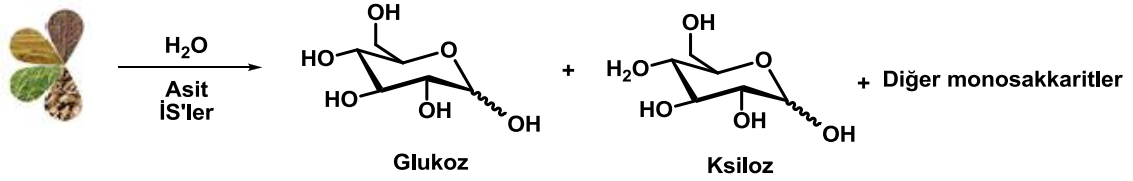
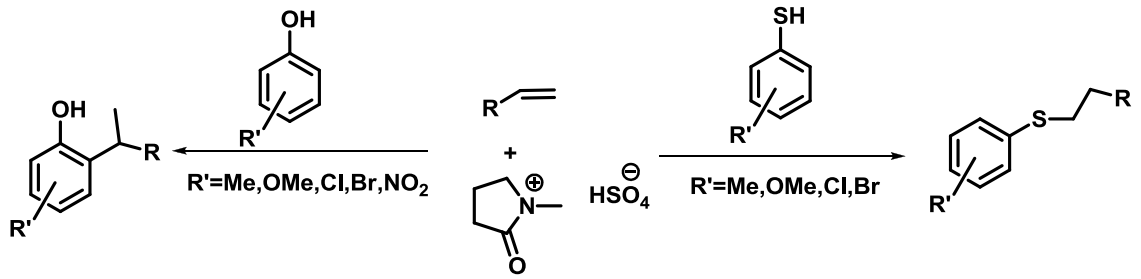
İS'lerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ve bunların katalitik etkinliğinin az miktarda yabancı madde varlığından önemli ölçüde etkilenebileceği sıklıkla ortaya konmuştur. İS'lerin "kalitesi" önemli bir husus haline gelmiş ve saflaştırma yöntemleri geliştirilmiştir. Tipik safsızlıklar İS'lerin eksik sentezinden meydana gelmektedir. Bunlar uçucular, alkile edici maddeler, inorganik halojenürler, protik kirlilikler, organik aminler, su vb. olabilirler. Literatürde az sayıda saflaştırma prosedürü önerilmiştir.

İS'lerin ultra saflaştırılması için erime kristalleştirilmesi tarif edilmiş ve 10 kg kapasiteli 1-etil-3-metilimidazolyum klorür ([EMI]Cl) üretilmiştir (Konig ve ark., 2008). İS'lerin renksizleştirilmesi aktif kömür kullanılarak (Burell ve ark., 2007) veya İS'leri silika veya alümina ile muamele edilerek gerçekleştirilmektedir (Earle ve ark., 2007). Bununla birlikte, katı emici maddelerle muamele edildiğinde İS'lerin olası kirliliğinden bahsetmek mümkündür (Endres ve ark., 2006). Su ile yıkama mümkün olmadığından asitli safsızlıkları hidrofilik İS'lerden uzaklaştırmak zor olmaktadır. Kolon kullanılarak asit nötrleştirmeleri rapor edilmiştir (Lungwitz ve Spange, 2008). Safsızlıkların analizi ve iz analizi halen zorlayıcıdır ve temel araştırmanın alanıdır.

2.3.4. İyonik sıvıların reaksiyonları

İS'ler öncelikle geçiş metali katalizörü için polar, zayıf koordine eden bir ortam sağlayarak organometalik bileşikler çözebildikleri için geçiş metali aracılı reaksiyonlar için inert çözücüler ve yardımcı katalizör olarak kullanılırlar. Çok iyi bilinen ve araştırılan geçiş metali katalizli reaksiyonlar: Hidrojenasyon reaksiyonları (Steines ve ark., 2000), oksidasyon reaksiyonları (Owens ve Abu-Omar, 2000), hidroformilasyon reaksiyonları (Waffenschmidt ve Wasserscheid, 2000; Ali ve ark., 2014; Weiss ve ark., 2016), olefin dimerizasyonu ve oligomerizasyon reaksiyonları (Chauvin ve ark., 1997), alkoksikarbonilasyon reaksiyonları (Zim ve ark., 1998), Heck reaksiyonları (Calo ve ark. 2011), Trost-Tsuji eşleşme reaksiyonları (Chen ve ark., 1999), Suzuki çapraz bağlanma reaksiyonları (Mathews ve ark., 2000) ve halka kapanış metatezleridir (Grubbs ve Chang, 1998).

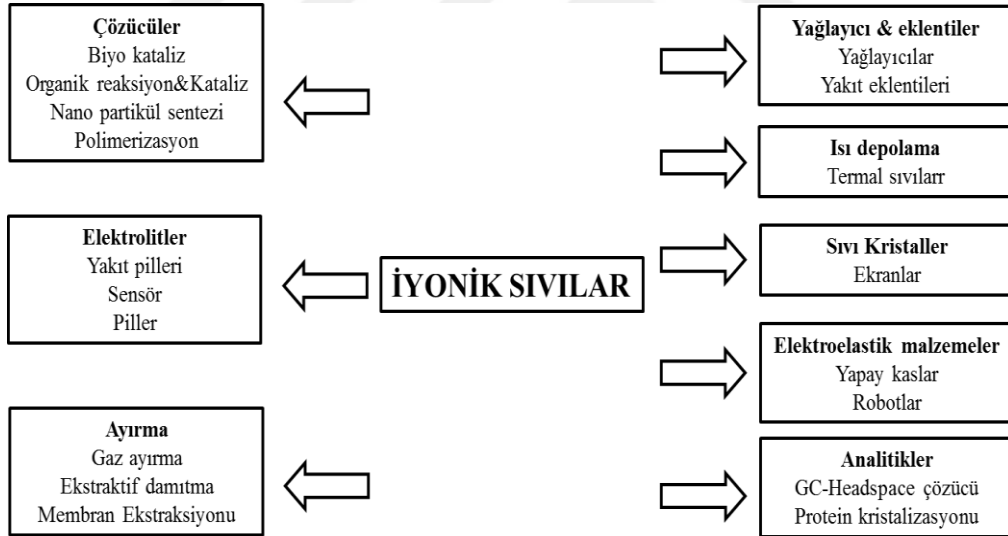
İS'lerin diğer önemli uygulaması asidik, bazik veya nötr İS'lerin kullanımını içeren organik reaksiyonlar için katalizör ve çözücüdür. İS'leri katalizör olarak kullanarak binlerce reaksiyon incelenmiştir. Bunlar Freidel-Crafts reaksiyonu, esterifikasyon, regio-seçici alkilasyon, stereo-seçici halojenasyon, aldehit ve ketonların indirgenmesi, Fischer İndol sentezi, Fischer-Tropsch sentezi ve katalizi (Silva ve ark., 2014; Steinruck ve Wasserscheid, 2015), Beckmann yer değiştirme, halka ekleme reaksiyonları/Diels-Alder reaksiyonu ve fruktoz dehidrasyonu gibi (Şekil 2.15).



Şekil 2.15. İS'ler kullanılarak gerçekleştirilen çeşitli reaksiyonlar

2.3.5. İyonik sıvıların uygulama alanları

Son yıllarda çeşitlenmiş bir uygulama yelpazesıyla İS'lerin yukarıda belirtilen özellikleri oldukça ilgi çekmiştir. Günümüzde İS'leri açıklayan yayınların temel konusu bu çözücülerin anlaşılmasının geliştirilmesi, fizikokimyasal özelliklerinin önceden belirlenmesi ve giderek daha farklı uygulamalarda kullanımlarının açıklanmasıdır. İS'ler ihmal edilebilir buhar basıncı, iyi termal kararlılık, yanmazlık, geniş bir elektrokimyasal (iletkenlik) pencere, ayarlanabilir karışabilirlik ve çeşitli analitler için iyi ekstraksiyon yeteneği gibi benzersiz özelliklere sahiptir. Bu istisnai özellikler analiz, sentez, kataliz ve ayırmada sensörler, yakıt hücreleri, piller, kapasitörler, termal akışkanlar, plastikleştiriciler, yağlayıcılar, iyonojeller, özütleyiciler ve çözücüler gibi potansiyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Enerjik bileşikler veya farmasötik İS'ler gibi bazı yeni uygulamalar hala ortaya çıkmaktadır (Şekil 2.16) (Vekeriya, 2017).

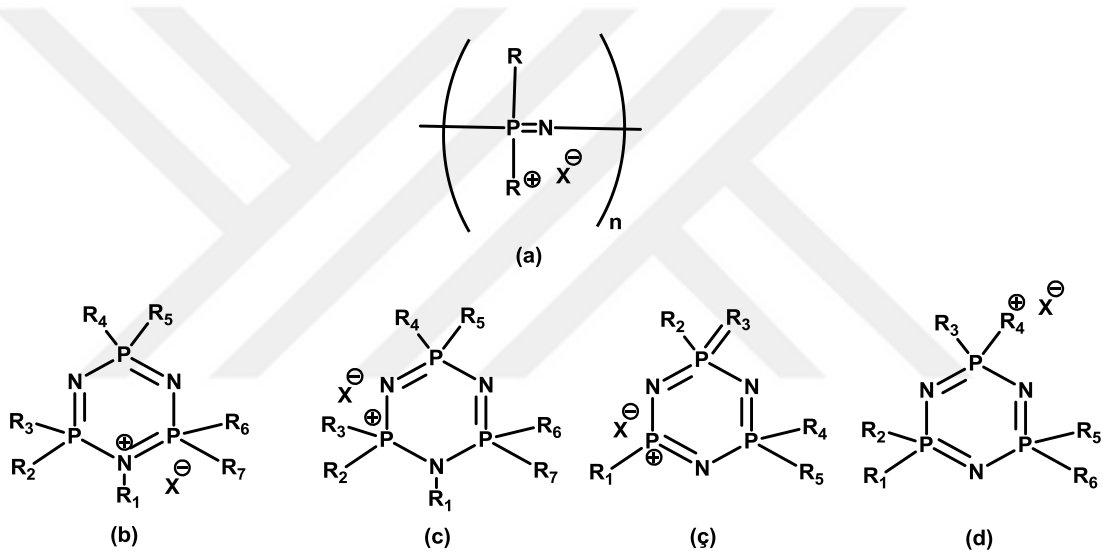


Şekil 2.16. İS'lerin çeşitli alanlara uygulanması

2.4. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvılar

2.4.1. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların genel kimyasal yapısı

FEİS, fosfazenin fosfor atomlarına bağlanmış en az bir asılı gruba sahip çok sayıda fosfor-azot birimi içerir. Her fosfor-azot birimi fosfor ve azot atomu arasında bir çift bağ ve bitişik bir fosfor-azot birimine tek bir bağ ile bağlanır. FEİS, halkalı veya lineer olabilir. FEİS'in pozitif yük konumu kararlılığını, viskozitesini ve diğer özelliklerini etkileyebilir (Karadağ ve Akbaş, 2018).



Şekil 2.17. FEİS'lerin genel kimyasal yapısı

FEİS, Şekil 2.17 (a-d)'de gösterilen kimyasal yapılardan birine sahip olabilir. Burada pozitif yük fosfazen halkasının bir azot atomu (b), fosfor atomu (c ve ç) veya fosfazen halkasının fosfor atomuna bağlı bir asılı grubun uç kısmı (d) üzerinde olabilir. "X" ile gösterilen FEİS'in anyonik kısmı, pozitif yük konumu ise "+" sembolüyle belirtilir. Ayrıca, FEİS üzerinde tek bir pozitif yük konumu gözlenirken FEİS'in istenen viskozitesi ve kararlılığı sağlandığı sürece birden fazla yüklü konum mevcut olabilir (Gering ve ark., 2011).

İyonik yükün asılı grubun uç kısmında mevcut olduğu durum (Şekil 2.17, d'deki R₄) bir hetero atom (oksijen, kükürt veya fosfor atomu) yoluyla fosfor atomuna bağlanmış

pozitif yüklü bir grup veya kısım içerebilir. Kolaylık sağlamak için bu asılı gruba "yüklü asılı grup" veya "pozitif yüklü asılı grup" adı verilir. Yüklü asılı grup olarak R₄'ü tasvir ederken R₁-R₃, R₅ veya R₆ da yüklü asılı grup olabilir. Asılı gruba pozitif yük sağlayan atom asılı grubun uç kısmına ek olarak fosfazen halkasının fosfor atomundan en az bir atomla uzaklaştırılabilir veya ayrılabilir. Yüklü asılı grubun yüklü kısmı hidrokarbon bağlayıcı grup gibi bir bağlayıcı grup vasıtasıyla hetero atoma bağlanabilir. Örnek olarak, bağlayıcı grup bir ila beş karbon atomu içerebilir. Kısa bir bağlayıcı grup (örneğin, düşük moleküler ağırlığa sahip) kullanarak yüklü asılı grubun molekül ağırlığı düşük olabilir. Böylece, FEİS düşük molekül ağırlığı ve düşük viskozite sergiler.

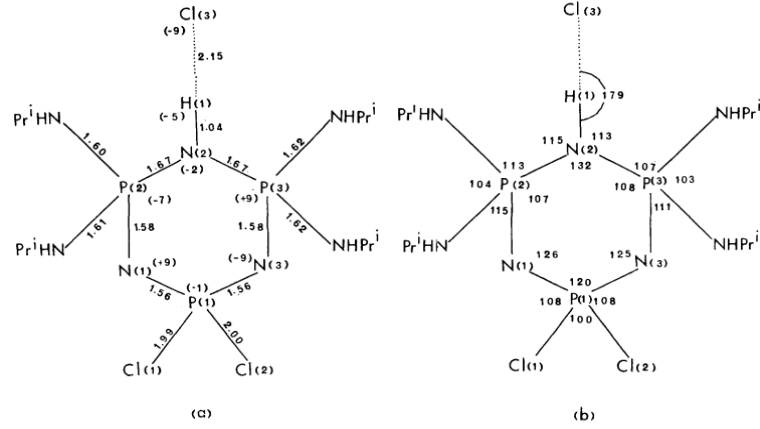
Asılı grubun uç kısmındaki yüklü grup bir aromatik amin, aril amin veya bir öncül temel alifatik amin (azot içeren aril grubu, birincil amin, ikincil amin veya üçüncül amin) olabilir. FEİS'in anyonik kısmı katyonik kısmı ile tuz oluşturacak şekilde yapılandırılmış bir organik veya inorganik anyon olabilir. FEİS'in anyonik kısmı tetrafloroborat (BF₄⁻), heksaflorofosfat (PF₆⁻), bis(oksalat)borat (BOB⁻), heksafloroarsenat (AsF₆⁻), heksafloroantimonat (SbF₆⁻), tetrakloroalüminat (AlCl₄⁻), hidrojen sülfat (HSO₄⁻), perklorat (ClO₄⁻), mesilat (CH₃SO₃⁻), klorür (Cl⁻), bromür (Br⁻), iyodür (I⁻), bir alkil halojenür veya bir VA grubu elementin perhalojenlenmiş alkil halojenürü içeren bir lityum-iyon tipi anyon olabilir. Triflorometansülfonilimit (N(SO₂CF₃)₂⁻), triflorometansülfonat (CF₃SO₃⁻) veya trifloroasetat (CF₃CO₂⁻) gibi diğer anyonik türler de kullanılabilir. Anyon FEİS'in amaçlanan kullanım sıcaklığında (örneğin, çalışma sıcaklığı) bir sıvı olacağı şekilde seçilebilir.

Fosfazenin fosfor veya azot atomları üzerinde pozitif yüke sahip olan FEİS'ler iyonize edilmemiş ön bileşikten iyonize edilmiş bir bileşiğe dönüştürülerek sentezlenebilir. İyonize edilmemiş öncü bileşik anyonik grubu içeren reaksiyona maruz bırakılarak iyonize edilebilir. İyonlanmamış öncü bileşik asılı grubun uç azot atomunu iyonize eden katyonik kısım ve anyonik kısım içeren FEİS'i oluşturan mineral asit (yani bir inorganik asit) gibi aside maruz bırakılabilir. FEİS'in istenen anyonik kısmı mineral asit, hidroklorik asit (HCl), hidroflorik asit (HF), hidrobromik asit (HBr), nitrik asit (HNO₃) veya bunların kombinasyonları olabilir. Alternatif olarak, iyonize edilmemiş öncü bileşik metil iyodür (MeI) kullanılarak asılı grubun uç azot atomunu iyonize eder ve

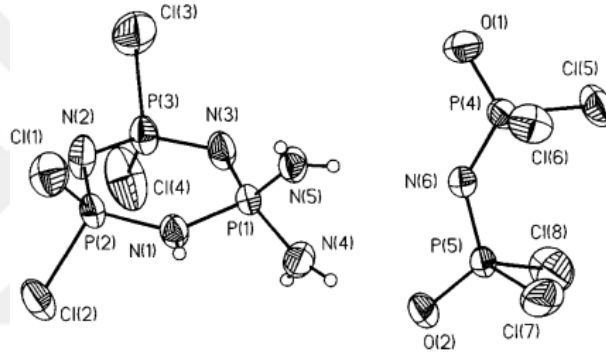
katyonik kısım ve anyonik kısmı içeren FEİS'i oluşturur. Böylece iyonize edilmemiş öncü bileşik en az bir yüklenmiş asılı gruba sahip olan FEİS'e dönüştürülür.

2.4.2. Pozitif yükün fosfazen halkasının azot atomu veya fosfor atomu üzerinde bulunduğu fosfazen esaslı iyonik sıvılar

Amino-süstitüe siklotrifosfazenler halka dışı azot ve halka azotu gibi iki temel bölgeye sahiptir. Halkalı fosfazen bazlarının HCl, HF, HClO₄ ve CH₃COOH gibi asitlerle kararlı tuz oluşturma kabiliyetleri yıllardır bilinmektedir (Allcock, 1972). Feakins ve ark. (1964, 1965, 1966) yapmış oldukları çalışmalarda bir dizi amino süstitüe siklotrifosfazenlerin nitrobenzende mono- ve diprotonasyon dengesinin pKa'sını incelemiş ve halka dışı azot yerine halka azotunun protonlanması için ΔpKa'ya dayanan bigiler sunmuşlardır. Fosfazenyum tuzları benzen, heksan veya toluen gibi aprotik organik çözücülerde bileşenlerin karıştırılmasıyla elde edilmektedir. Ancak, fosfazenyum tuzlarının katı halde veya kristalin yapıda elde edilmesi oldukça zordur ve sınırlı sayıda kristal yapıları X-ray kırınım metre yöntemi ile çözümlenebilmiştir (Benson ve ark., 2007; Ledger ve ark., 2010; Akbaş ve ark., 2016; Elmas ve ark., 2016 ve Okumuş ve ark., 2017). Bazı aminofosfazen tuzları açık zincir reaksiyonu veya aminofosfazenin sentezi süresince kazara meydana gelmiştir (Mani ve ark., 1971). Asidik protonların kimyasal olarak fosfazen halkasındaki azot atomuna bağlandığı tek kristal X-ray çalışmaları sonucu kanıtlanmıştır. Örneğin, N₃P₃Cl₂(NHPr)₄.HCl ve [N₃P₃HCl₄(NH₂)₂]⁺[N(POCl₂)₂]⁻ tuzlarının kristal ve moleküler yapıları aydınlatılmıştır (Şekil 2.18 ve 2.19) (Alberti ve ark. 1995). Halka azotunun protonlanması N₃P₃Cl₂(NH-*i*-C₃H₇)₄.HCl bileşiğinin kristal yapısının belirlenmesi ile gösterilmiştir (Şekil 2.18) (Mani ve Wagner, 1968).



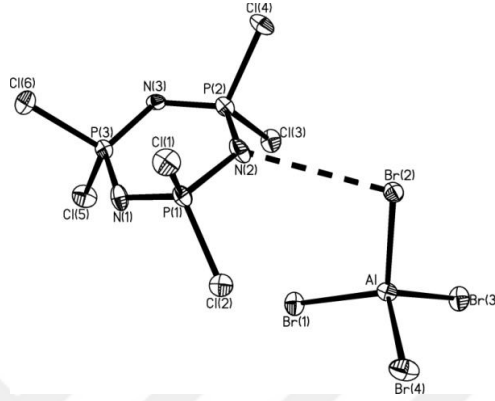
Şekil 2.18. $N_3P_3Cl_2(NH-i-C_3H_7)_4.HCl$ bileşiğinin (a) bağ uzunlukları, (b) bağ açıları



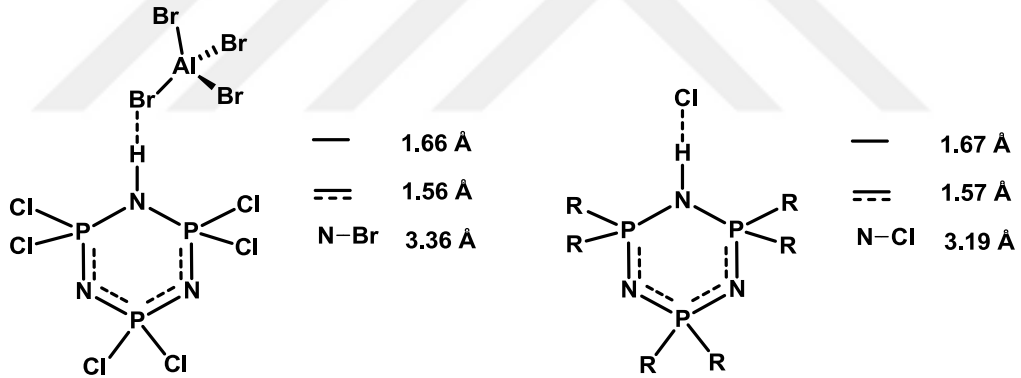
Şekil 2.19. $[N_3P_3HCl_4(NH_2)_2]^+[N(POCl_2)_2]^-$ bileşiğinin kristal yapısı

$AlBr_3$ 'ün heksan içinde $[NPCl_2]_3$ ile reaksiyonundan $[(NPCl_2)_3][HAlBr_4]$ bileşiği elde edilmiştir. Protonun kaynağının tesadüfi su olabileceğini bildirmişlerdir. $[NPCl_2]_3 \cdot AlBr_3$ için beklendiği gibi ^{31}P -NMR spektrumu $(PCl_2N)_3$ 'ün 20.5 ppm'de rezonansa kaydırılmış 19.6 ve 27.0 ppm'de iki eşdeğer fosfor atomu varlığını göstermiştir. Bununla birlikte 1H -NMR spektrumu 10.2 ppm'de bir rezonans göstermiştir. Bu rezonans N-H kısmını işaret eder ve halkanın protonlandığını gösterir. $[(NPCl_2)_3][HAlBr_4]$ ($R_1=4.21$) kristal yapısı yük dengesinden dolayı pozitif bir yük taşıması gereken bir $AlBr_4^-$ anyonu ve bir $(NPCl_2)_3$ halkasının varlığını göstermiştir. 1H -NMR spektrumunda gözlemlenen hidrojen atomu doğrudan kristal yapıda gözlenmemiştir. N(2)'de hidrojen atomunun varlığının dolaylı kanıtı (Şekil 2.20) N...Br mesafesi ve $(NPCl_2)_3$ halkasındaki bozulmalardır. 3.36 Å'luk N...Br mesafesi, N-H...Br hidrojen bağı nedeniyle olabileceği kadar uzundur. Halka düzlemsellikten biraz bozulmuştur. N(2)'ye iki P-N bağ mesafesi tekli bağlarla (1.663(5) ve 1.663(5) Å) tutarlı

iken, diğer dört P-N mesafesi çoklu bağ karakterini göstermektedir (1.553(5)-1.590(5)Å) (Hestonve ark., 2004). Bu özellikler N-H...Cl hidrojen bağı içeren protonlanmış halka $[NP(N(i-Pr)H)_2]_3[HC1]$ 'de gözlemlenenlere benzerdir ve karşılaştırmalar Şekil 2.21'de yapılmıştır (Mani ve ark., 1968).

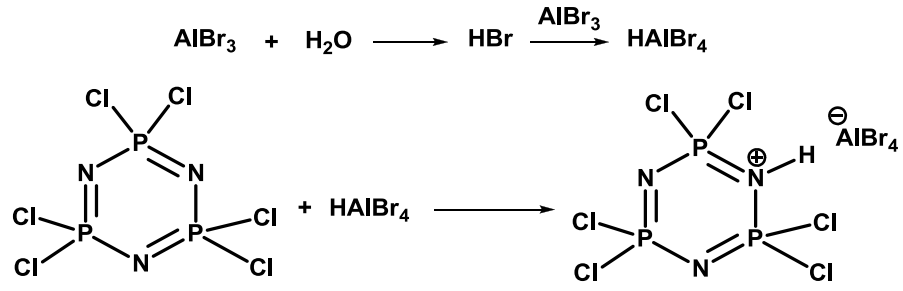


Şekil 2.20. $[(NPCl_2)_3][AlBr_4]$ bileşiğinin kristal yapısı



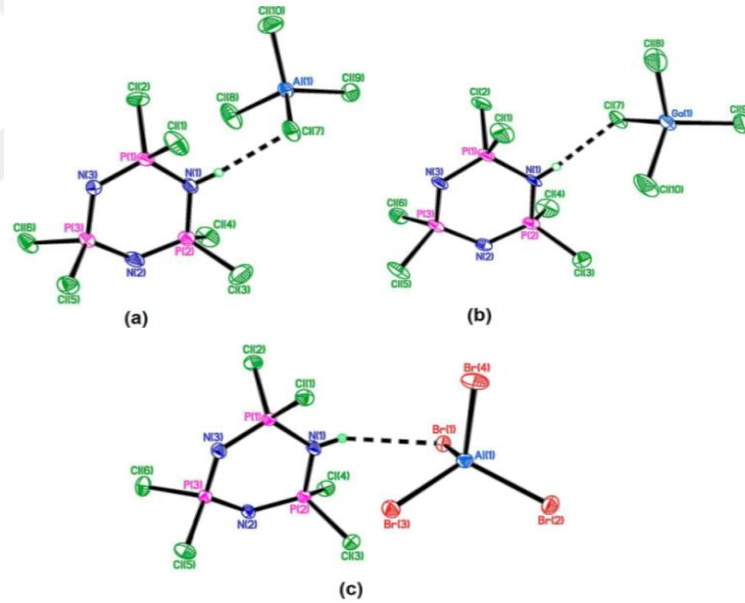
Şekil 2.21. $[(NPCl_2)_3][AlBr_4]$ ve $N_3P_3Cl_2(NH-i-C_3H_7)_4.HCl$ bileşiklerinin yapısal karşılaştırmaları

Şekil 2.22 $[H(PCl_2N)_3]-[AlBr_4]$ 'ün oluşması için olası bir mekanizmayı göstermektedir. İlk aşamada olasılıkla halojenli reaktiflere adsorbe edilen su olan tesadüfi sular $AlBr_3$ ile tepkimeye girerek H-Br oluştururlar. HBr, $AlBr_3$ ile tepkimeye girerek daha sonra $[NPCl_2]_3$ halkasını protonlandırıan süper asit $HAIBr_4$ 'ü verir. Kristalografik verilerin sadece $AlBr_4^-$ anyonunun mevcut olduğunu açıkça göstermiştir. Brom atomlarının bazılarının yerine klor ile kristal yapısını çözmeye yönelik girişimler tatmin edici sonuçlar vermemiştir.



Şekil 2.22. $[\text{NPCl}_2]_3[\text{HAlBr}_4]$ bileşiğinin oluşması için olası sentez mekanizması

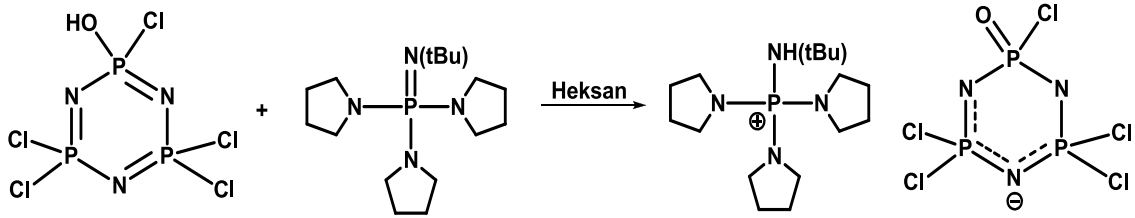
Anaerobik koşullar altında veya su varlığında veya HX ile $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın MX_3 (AlCl_3 , AlBr_3 , GaCl_3) ile reaksiyonu sonucunda protonlanmış fosfazenler olan $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6 \cdot \text{HMX}_4$ meydana gelmiştir (Şekil 2.23). Protonlanmış tür P_3N_3 halkasını bozmuş ve protonlanmış azotu çevreleyen iki P–N bağı zayıflatmıştır (Tun ve ark., 2011; 2016).



Şekil 2.23. $[\text{NPCl}_2]_3 \cdot \text{HMX}_4$, (a) $[\text{NPCl}_2]_3 \cdot \text{HAlCl}_4$; (b) $[\text{NPCl}_2]_3 \cdot \text{HGaCl}_4$; (c) $[\text{NPCl}_2]_3 \cdot \text{HAlBr}_4$ 'ün kristal yapıları

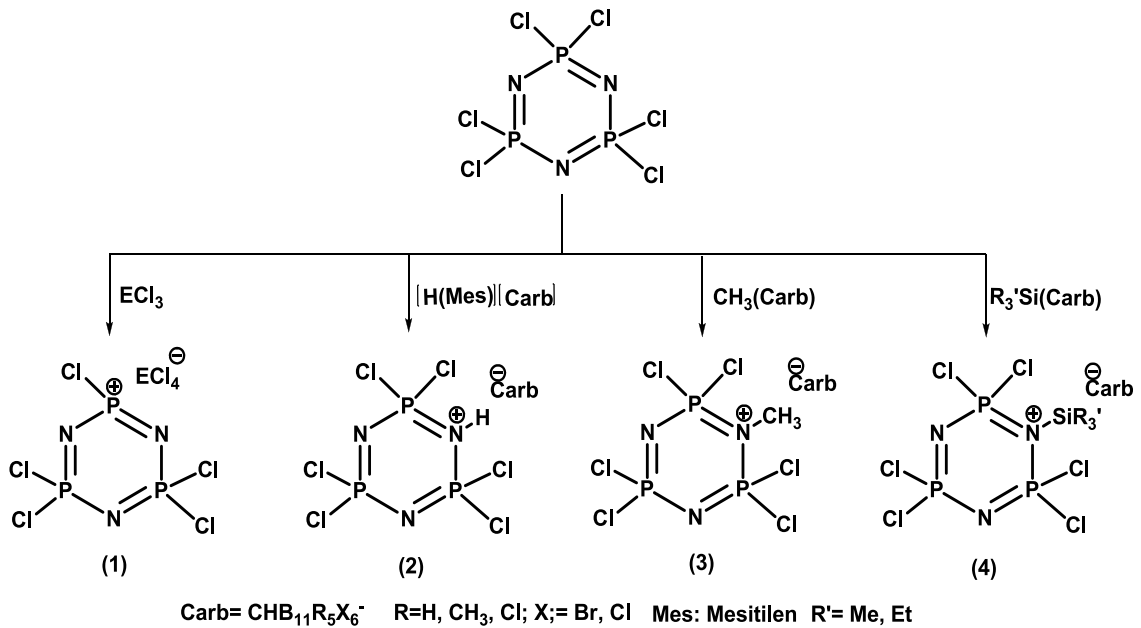
Herhangi bir proton kaynağını tanımlamak ve izole etmek için $[\text{NPCl}_2]_3$ ve $(t\text{-Bu})\text{N}=\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_3$ 'ün heksan içindeki reaksiyonu incelenmiştir (Şekil 2.24). $(t\text{-Bu})\text{N}=\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_3$ 'ün yüksek Brösted bazlık derecesi ve düşük nükleofilikliği protonik maddeyi deprotonize etmekte ve çözünmez olması beklenen bir tuz, $[(\text{NPCl}_2)_2(\text{POCIN})][(\text{t-Bu})\text{NH}-\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_3]$, vermektedir. Bu ürün $(\text{NPCl}_2)_2(\text{P}(\text{OH})\text{CIN})$ 'nin $((t\text{-Bu})\text{-N}=\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_3$ ile deprotonasyonundan oluştuğu

düşünülebilir. Bu bileşiğin $[\text{NPCl}_2]_3$ ve tesadüfi suyun reaksiyonundan oluşması beklenir.



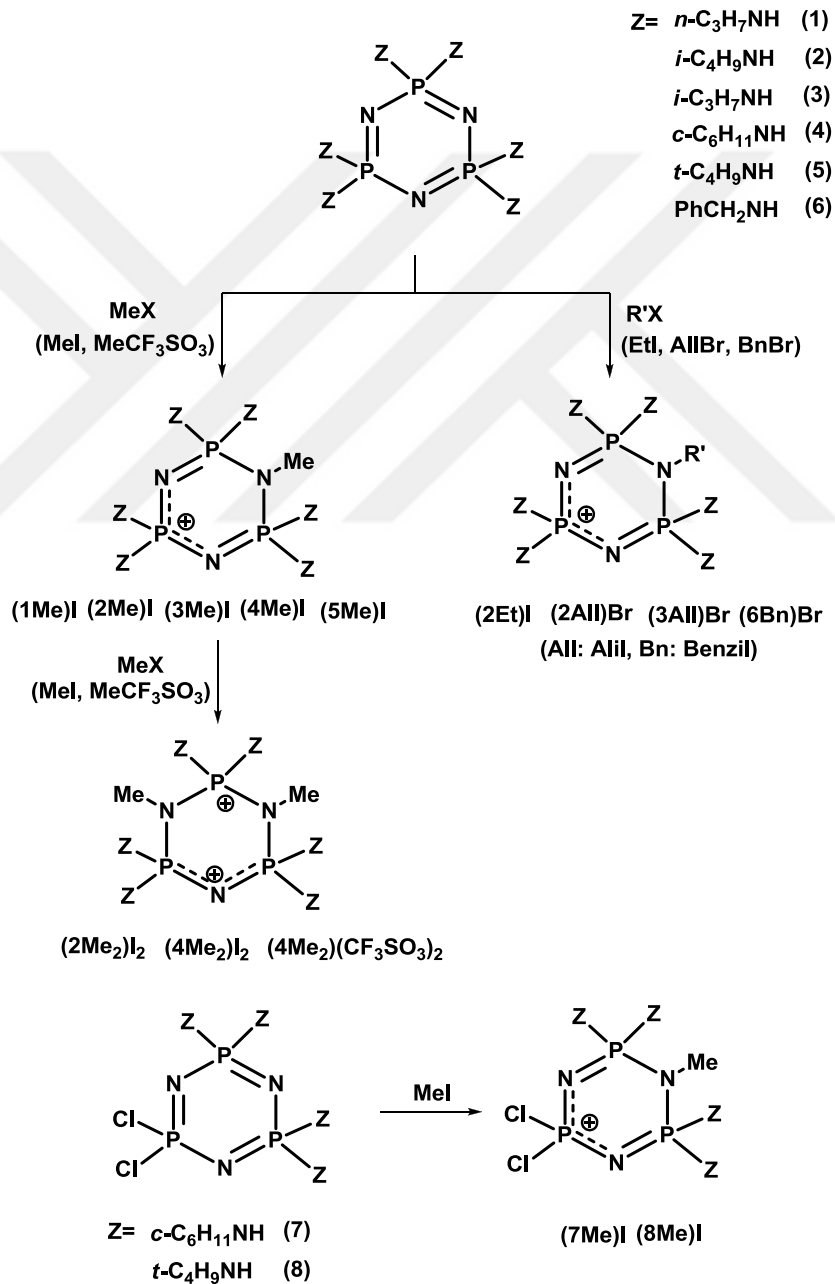
Şekil 2.24. $(\text{NPCl}_2)_2(\text{P}(\text{OH})\text{ClN})]$ 'nin $((t\text{-Bu})\text{-N}=\text{P}(\text{N}(\text{CH}_2)_4)_3)$ ile deprotonasyonu

Siklotrifosfazen katyonları, karboran anyonları baz alınarak güçlü elektrofilik reaktifler kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 2.25'de gösterilen $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ün N-protonlanmış, N-metillenmiş ve N-silillenmiş katma bileşikler izole edilmiş ve X-ışını kristalografik ve spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir (Zhang ve ark., 2006). Lewis asidi ECl_3 ile $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın reaksiyonu $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_5^{+}$ 'nin azot atomunun nötral olduğu ürünler vermiştir. Bu türler bilinmemektedir. $\text{N}_3\text{P}_3\text{Cl}_6$ 'nın N-protonlanmış, N-metillenmiş ve N-silillenmiş katyonları halka açılma polimerizasyonu (ROP) reaksiyonları için yüksek reaktivlikle fosfazen katalizörlerinin geliştirilmesi için elde edilmiştir (Zhang ve ark., 2008).

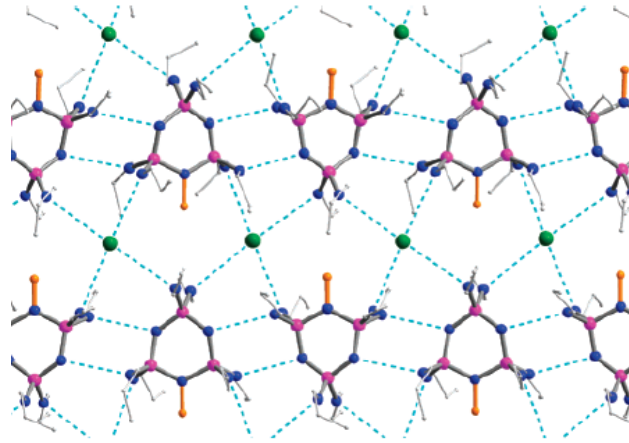


Şekil 2.25. Protik, metil ve silil karboran reaktiflerinin $(\text{NPCl}_2)_3$ ile reaksiyonları

Aminosiklofosfazen türevleri NH---X etkileşimleri yoluyla katı halde kompleks supramoleküler örgüler oluşturmak için alkil veya açıl halojenürler ile halka azotu alkillenmiştir (Şekil 2.26) (Benson ve ark., 2007). X-ışını kristal yapılarında halka N bölgelerinin alkilasyonunun ilişkili P-N bağlarının önemli ölçüde daha uzun olduğu gözlenmiştir. Oldukça kararlı fosfazenyum tuzları katı halde NH... X etkileşimleri ile kompleks supramoleküler ağlar oluşturmaktadır (Şekil 2.27).

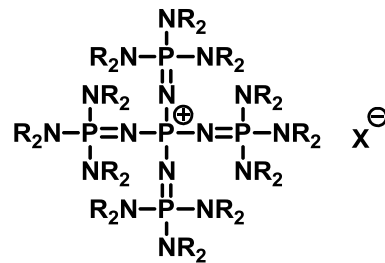


Şekil 2.26. N-alkilasyon reaksiyonları



Şekil 2.27. (1Me)I'nın supramoleküler yapısı

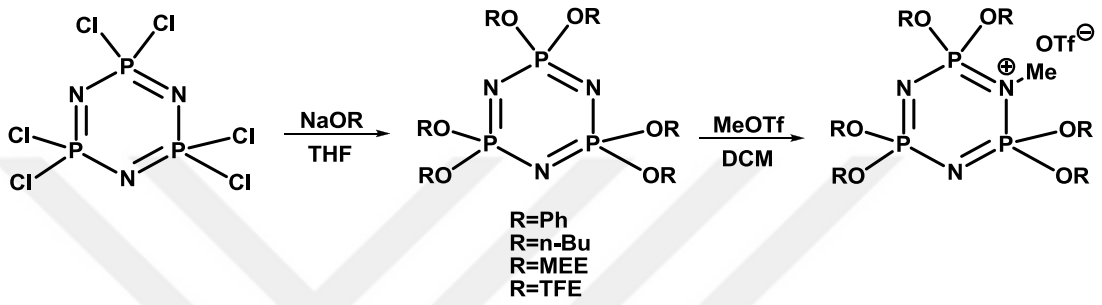
Açık zincirli fosfazenyum tuzları gibi, $[(R_2N)_3P=N]_4P^+X^-]$, metalik olmayan moleküler katalizörler geliştirilmiştir (Furuyama ve ark., 2004 ve Nobori ve ark., 2010). Fosfazenyum tuzları (PZN) potasyum katyondan dört kat fazla olan ~ 12 Å çapında dev bir katyona sahiptir (Şekil 2.28). PZN yüksek verimlilik ve seçiciliğin anyonik reaksiyonlar için anyonik aktif türler ile karşıt katyonlar arasında etkili bir iyon ayırımıyla gerçekleştirilebileceği konsept temelinde tasarlanmıştır. Bir fosfazenyum iyonunun (makro katyonik bir tür) anyonik aktif türe önemli ölçüde aktive olması ve şimdiye kadar bilinmeyen kataliz etkilerine neden olabileceğini düşünmüşlerdir. Yapılan bu çalışmada fosfazen bileşiklerinin klorobenzenlerin metoksillenmesi için katalitik özellikleri ve fenil glisidil eterin fenil asetat ile açılma reaksiyonu tartışılmıştır. Fosfazen bileşiklerinin ayırıcı katalitik performans sergilediği ve benzersiz sterik ve elektronik karakterleri nedeniyle yüksek değerli ürünler üretebildikleri gözlemlenmiştir.



Şekil 2.28. Fosfazenyum tuzları (PZN)

Chen ve ark. (2012), çeşitli trimerlerin kuaternizasyonunu çalışmışlardır (Şekil 2.29). Organoamino sübstitüsyonlu siklooligofosfazenler basit alkil halojenürler veya metil

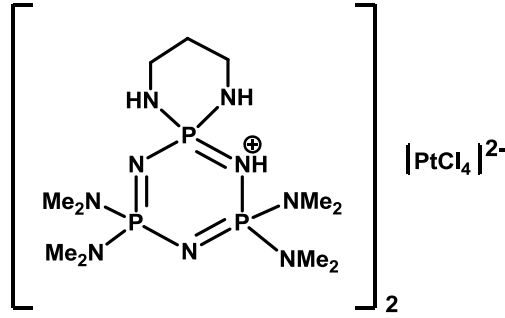
triflorometansülfonat ve trimetiloksonyum floroborat gibi daha güçlü alkile edici reaktifleri kullanarak fosfazenyum katyonları oluşturmak üzere halka azot atomlarında kolayca kuaternize hale getirilmiştir. Halka azot atomlarındaki nispeten daha düşük elektron yoğunluklarından dolayı alkoksi veya ariloksi süstitüe fosfazenler oda sıcaklığında iyodometana karşı inerttirler veya daha yüksek sıcaklıklarda alkoksifosfazeni *N*-alkiloksofosfazene yeniden düzenlerler.



Şekil 2.29. Trimer modellerin kuaternizasyonu

Halkalı fosfazenlerin geçiş metal bileşikleriyle oluşturdukları tuzlar

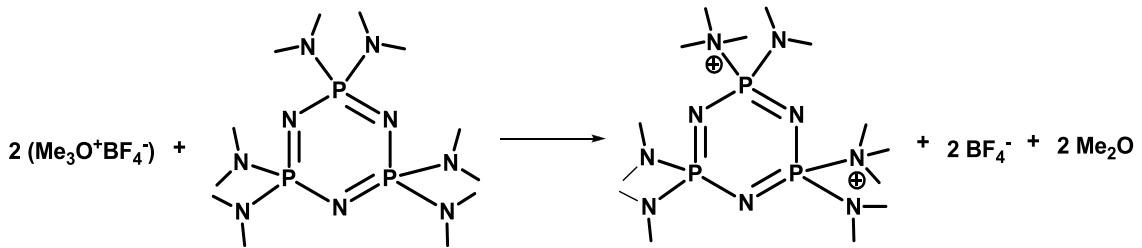
Halkalı fosfazenlerin geçiş metal kimyası ilgi çeken alanlardan bir tanesidir. Bu bileşiklerin doğası hem fosfazen bazına hem de ilgili Lewis asidine bağlı olacaktır. Örneğin, $N_6P_6(NMe_2)_{12}.CuCl_2$ bileşiğinde Lewis asidi belirli bir halka atomuna bağlı değildir, ancak halkanın üzerinde bulunur ve birden fazla azot atomuna bağlıdır (Marsh vd. 1971). 1994 yılında Chandrasekaran protonlanmış (amino)spiro halkalı siklotrifosfazen tuzunu sentezlemiş ve kristal yapısını aydınlatmıştır. Protonlanma P_3N_3 halkasının spiro fosfor atomuna komşu azot atomlarından birinde meydana gelmiştir (Şekil 2.30). Protonlanma halkadaki P-N bağlarında uzama ve fosfazen halkasının büzülmesine neden olmuştur. Kristal örgüde $2n$ siklofosfazenyum katyonları $n[PtCl_4]^{2-}$ anyonları tarafından N-H...Cl hidrojen bağları aracılığı ile düzlemsel bir polimerik yapı oluşturmuştur (Chandrasekaran, 1994). Metal anyonları ile $[HN_3P_3(NMe_2)_6]_2[Mo_6O_{19}]$ (Allcock ve ark., 1973), $[HN_3P_3(NMe_2)_6]_2[CoCl_4]$ (MacDonald ve Trotter, 1974), $[MeN_4P_4Me_8][Cr(CO)_5I]$ (Calhoun ve Trotter, 1974a), $[HN_4P_4Me_8]_2[CoCl_4]$ (Trotter ve Whitlow, 1970), $[H_2N_4P_4Me_8][PtCl_4]$ (O'Brien ve ark., 1979) ve $[H_2N_5P_5Me_{10}][CuCl_4]$ (Calhoun ve Trotter, 1974b) gibi bir çok siklofosfazenyum tuzları elde edilmiştir.



Şekil 2.30. 4,4,6,6-tetrakis(dimetilamino)-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-siklotrifosfaza-1,3,5-trien-1-yum-2-spiro-2'-(2'-fosfa-1',3'-diazasikloheksan) tetrakloroplatinat bileşiği, [HN₃P₃(NMe₂)₄(NHCH₂CH₂CH₂NH)]₂·[PtCl₄]

2.4.3. Pozitif yükün fosfazenin fosfor atomuna bağlı asılı grubun üzerinde bulunduğu fosfazen esaslı iyonik sıvılar

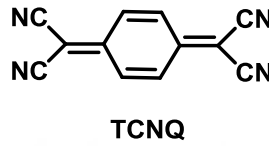
Rapko ve Fesitel (1968), heksakisdimetilamino siklotrifosfazenlerin dialkil katyonlarının sentezlerini ve yapılarını araştırmışlardır. Erime noktası 207-209 °C olan dimetilheksakisdimetilaminosiklotrifosfonitriyum tetrafloroborat'ı beyaz bir katı olarak elde etmişlerdir (Şekil 2.31). Havada kararlı olan bu bileşik polar organik çözücülerde çözünmektedir. 1970 yılında alkilamino- ve fenil-süstitüe siklotrifosfazenlerin trimetiloksonyum floroborat ile reaksiyonları gerçekleştirerek çalışmalarına devam etmişlerdir. Alkilasyonun konumu elde edilen siklotrifosfonitril tuzlarının hidrolitik bozunmasıyla incelenmiştir.



Şekil 2.31. Heksakisdimetilamino siklotrifosfazenlerin dialkil katyonları

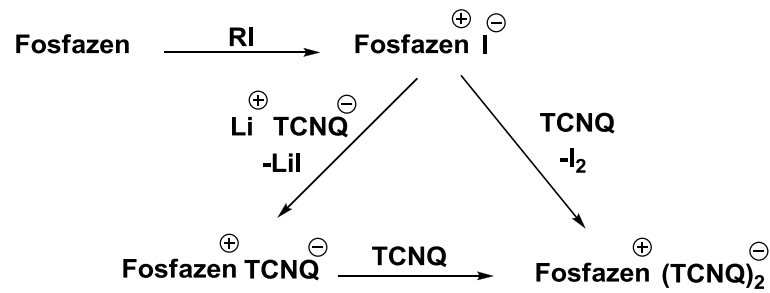
Allcock ve ark. (1986), amino, fosfino veya organohalojeno yan gruplarından oluşan küçük moleküllü siklotri- veya siklotetrafosfazenleri ve bunların düz zincirli polimerik analoglarını sentezlemiştir (Şekil 2.38). Bu fosfazen türevlerini metil iyodür veya trifenilfosfin ile muamele ederek yapıda bulunan uygun azot atomlarını kuaternize hale

getirmişlerdir. Kuaternizasyon piperidino türevleri hariç reaktif bölgelerin iskelet azot atomlarının olduğu yan grup bölgelerde oluşmuştur. Kuaternize türler TCNQ (Şekil 2.32) ile “basit tuzlar” oluşturmak için lityum 7,7,8,8-tetrasiyanoquinodimetan (LiTCNQ) ile muamele edilmiştir. Bunlar veya bunların onyum öncüleri “karışık tuzlar” oluşturmak için nötral TCNQ ile reaksiyona sokulmuştur. Elektriksel iletkenlikleri ($10^3-10^2\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) polimerik benzerlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir.



Şekil 2.32. 7,7,8,8-tetrasiyanoquinodimetan'ın yapısı

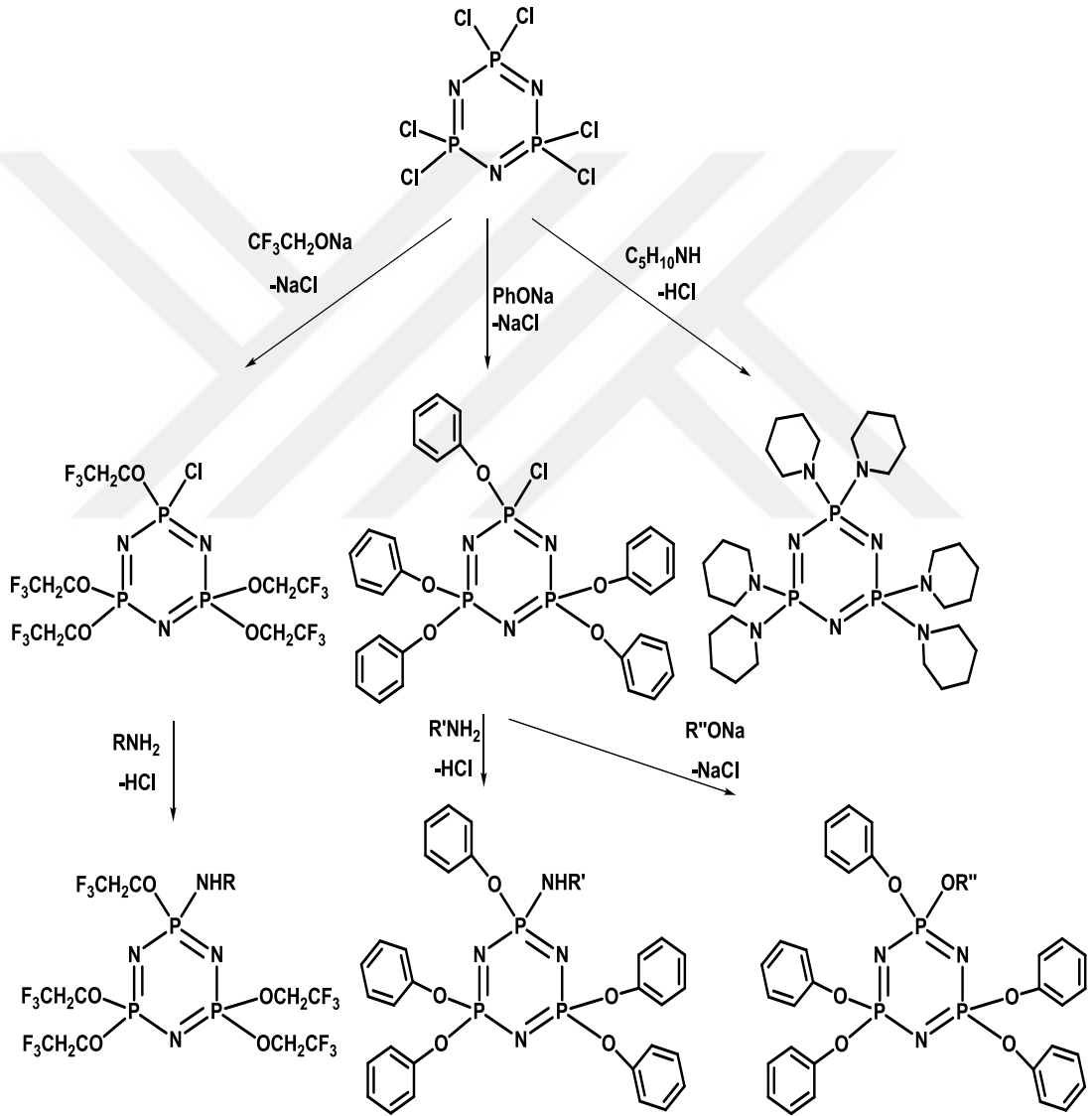
Karışık TCNQ tuzlarının nasıl sentezlendiği Şekil 2.33'de verilmiştir. Sentez stratejisi üç bölümden oluşmaktadır. Birçok halkalı ve polimerik fosfazenlerin (phz) yan grupları veya iskelet azot atomunun kuaternleştirilmesi ile fosfazyum iyodür tuzlarının hazırlanması, fosfazyum tuzlarının lityum TCNQ ile $\text{phz}^+\text{TCNQ}^-$ tipi basit tuzlarını vermek için reaksiyonu ve $\text{phz}^+\text{TCNQ}^-$ ile nötral TCNQ'nun $\text{phz}^+\text{TCNQ}^-\cdot\text{TCNQ}$ karışık tuzlarını vermek için reaksiyonu veya karışık TCNQ tuzlarını vermek için kuaternize tuzlar ve nötral TCNQ arasındaki doğrudan reaksiyonudur.



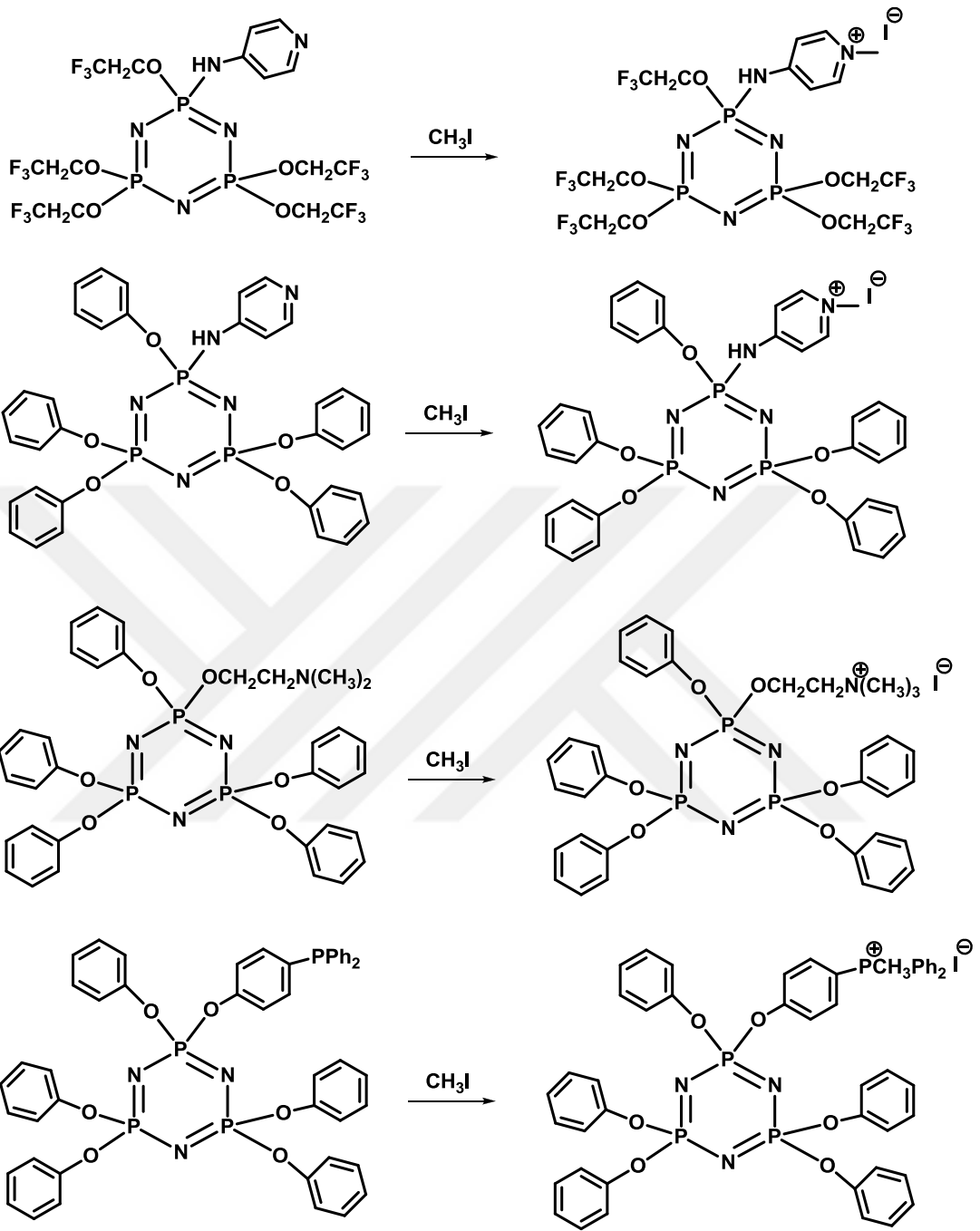
Şekil 2.33. Karışık TCNQ tuzlarının sentezi

Şekil 2.34'de $(\text{NPCl}_2)_3$ 'ten başlayarak beş klor atomunun $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}$ veya $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ grupları ile yer değiştirmesi veya altı klor atomunun piperidin ile yer değiştirmesi ile farklı trimerik fosfazen türevleri sentezlenmiştir. Beş klor atomu içeren kısmen sübtitüe trimerik fosfazen türevleri NHR veya OR içeren gruplar ile muamele edilerek tamamen sübtitüe hale getirilmiştir. Şekil 2.35'de bu türlerin metil iyodür veya trifenil

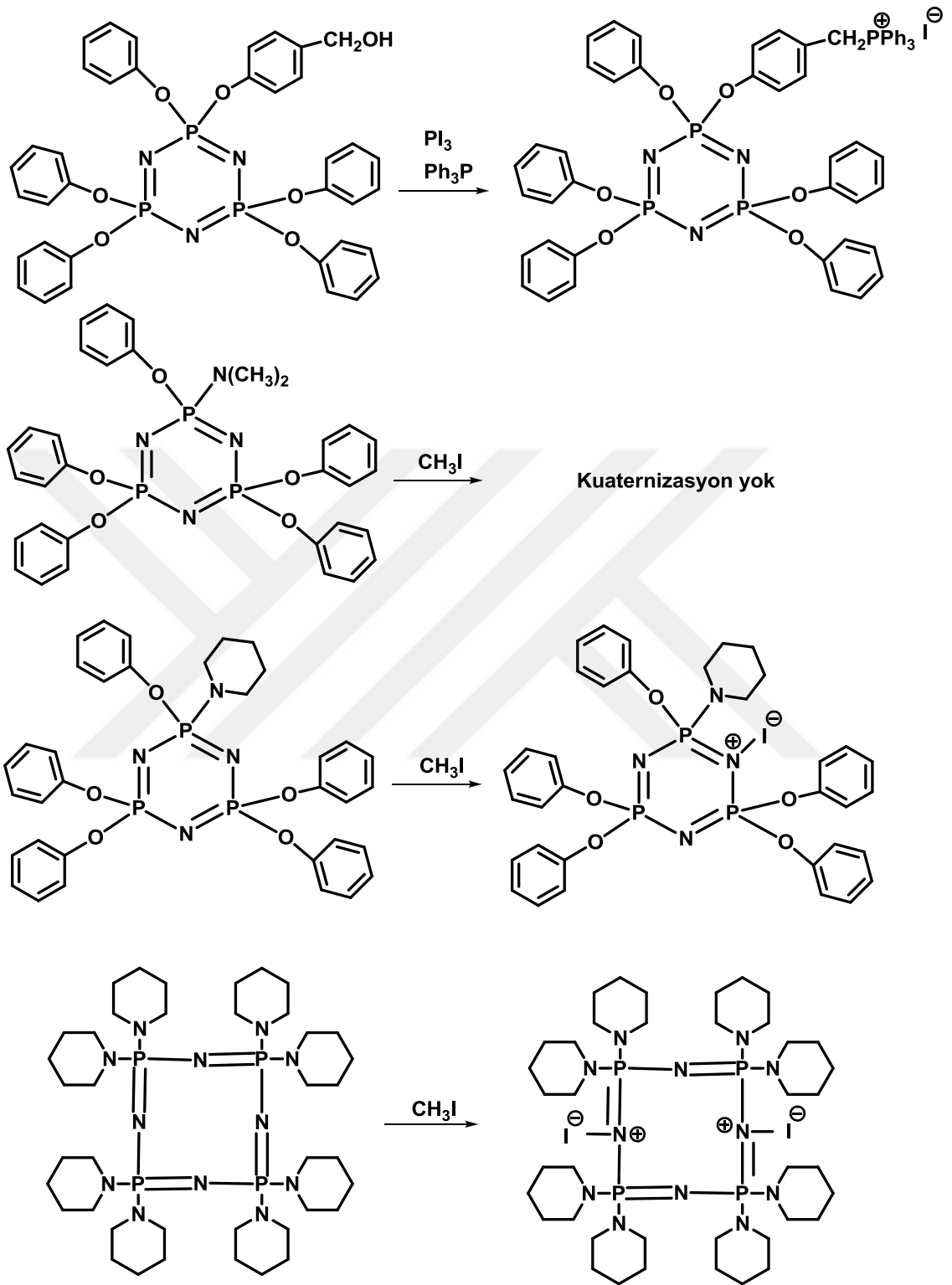
fosfin ile reaksiyonu sonucu yan grup azot atomu veya iskelet azot atomunun kuaternize hale getirilmiş halleri gösterilmektedir. Tamamen piperidin süstitüe trimerik fosfazen türevinin metil iyodür ile reaksiyonu sonucu bir iskelet azot atomu kuaternize olmuştur. Halkalı tetramerde ise iki iskelet azot atomu kuaternize olmuştur. Fosfazen halkasında doğrudan fosfor atomuna bağlı yan grup azot atomlarının korunmuş veya etkisizleştirilmiş doğasından dolayı azot atomunda kuaternizasyon gözlenmemiştir.



Şekil 2.34. Trimerik fosfazen türevlerinin sentezi



Şekil 2.35. Fosfazenyum iyodür tuzlarının sentezi



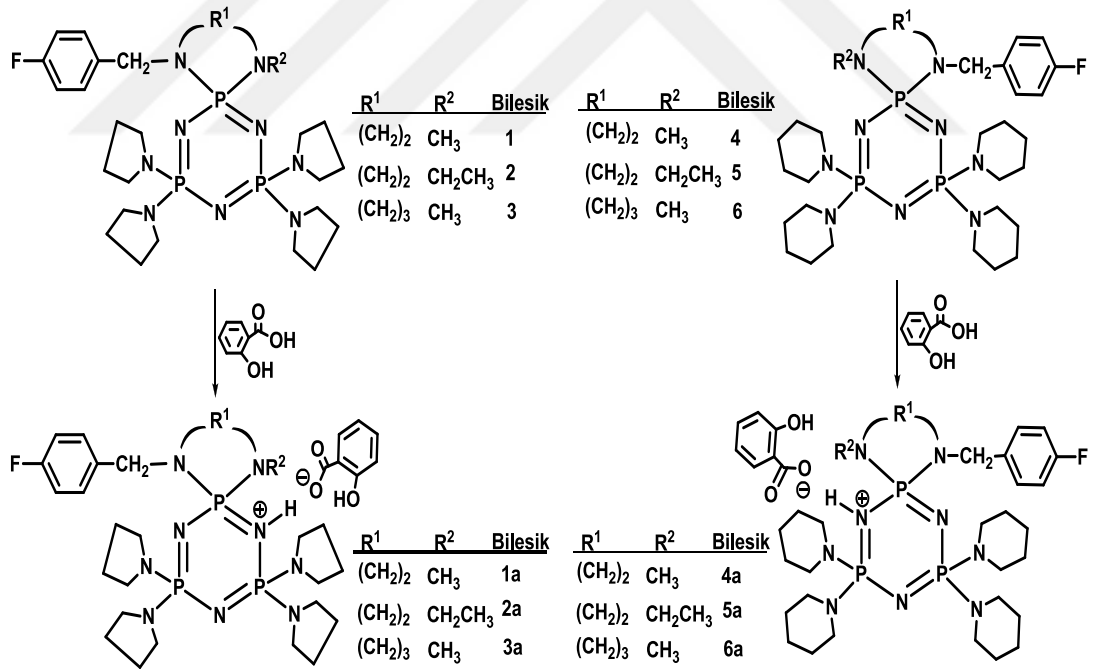
Şekil 2.35. (Devam) Fosfazenyum iyodür tuzlarının sentezi

2.4.4 Fosfazen esaslı iyonik sıvıların uygulama alanları

FEİS üzerindeki asılı gruplar FEİS'in istenen özelliklerine göre seçilebilir. Bu İS'ler, antikanser, antimikrobiyal reaktifler, adsorbanlar ve floresan nanopartiküllerin yüzey değiştiricileri, yağlayıcılar, metal iyonları için kemosensörler, enerji depolama cihazları için elektrolit çözeltileri veya polielektrolitler olarak kullanılmıştır. Aşağıda FEİS'lerin uygulama alanlarına yönelik bazı çalışmalar verilmiştir.

Antikanser, antimikrobiyal reaktifler

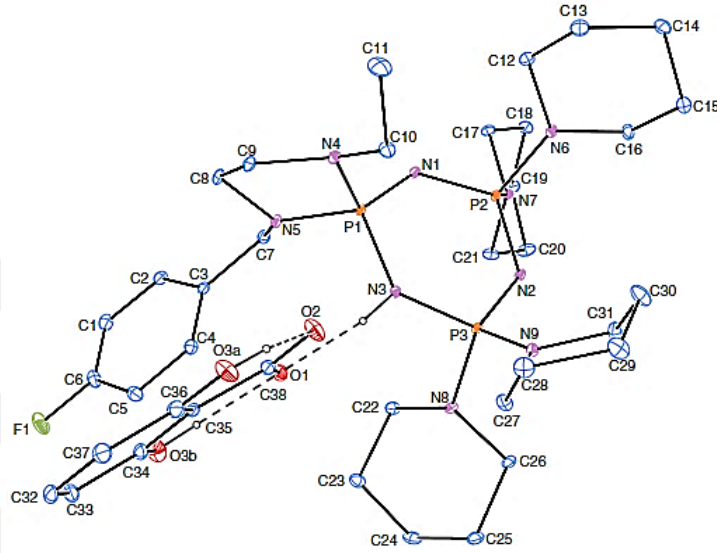
Akbaş ve ark. (2016), fosfazen ve büyük organik asitlerin reaksiyonundan elde edilen protik İS'leri ilk defa sentezlemişlerdir. Tamamen süstitüe mono(4-florobenzil)spirosiklotrifosfazenlerin salisilik asit tuzlarını hazırlamışlardır (Şekil 2.36).



Şekil 2.36. Tamamen süstitüe mono(4-florobenzil)spirosiklotrifosfazenlerin salisilik asit tuzları

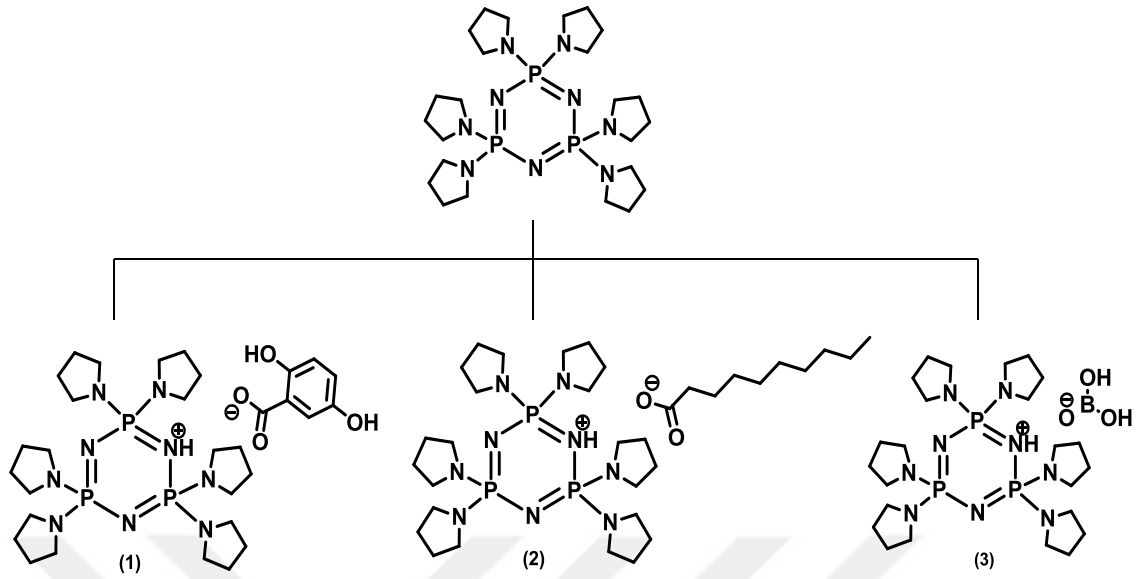
Siklotrifosfazenlerin aksine sentezlenen siklotrifosfazen tuzlarının antimikrobiyal ve antikanser ajanlar olarak araştırılması ilk olarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu tuzlar suda ve polar organik çözücülerde çözünmektedir. Bileşik 5a'nın kristal yapısı X-

ışını kırınımı analizi ile doğrulanmış ve kristalografik verileri fosfazen halkasının azotunun protonlandığını açıkça göstermiştir (Şekil 2.37). Bileşik **5a** ve **6a** DLD-1 kanser hücrelerine karşı belirgin bir sitotoksik aktivite sergilemiş olup antikanser ajanlar için iyi adaylar olduğu belirtilmiştir.



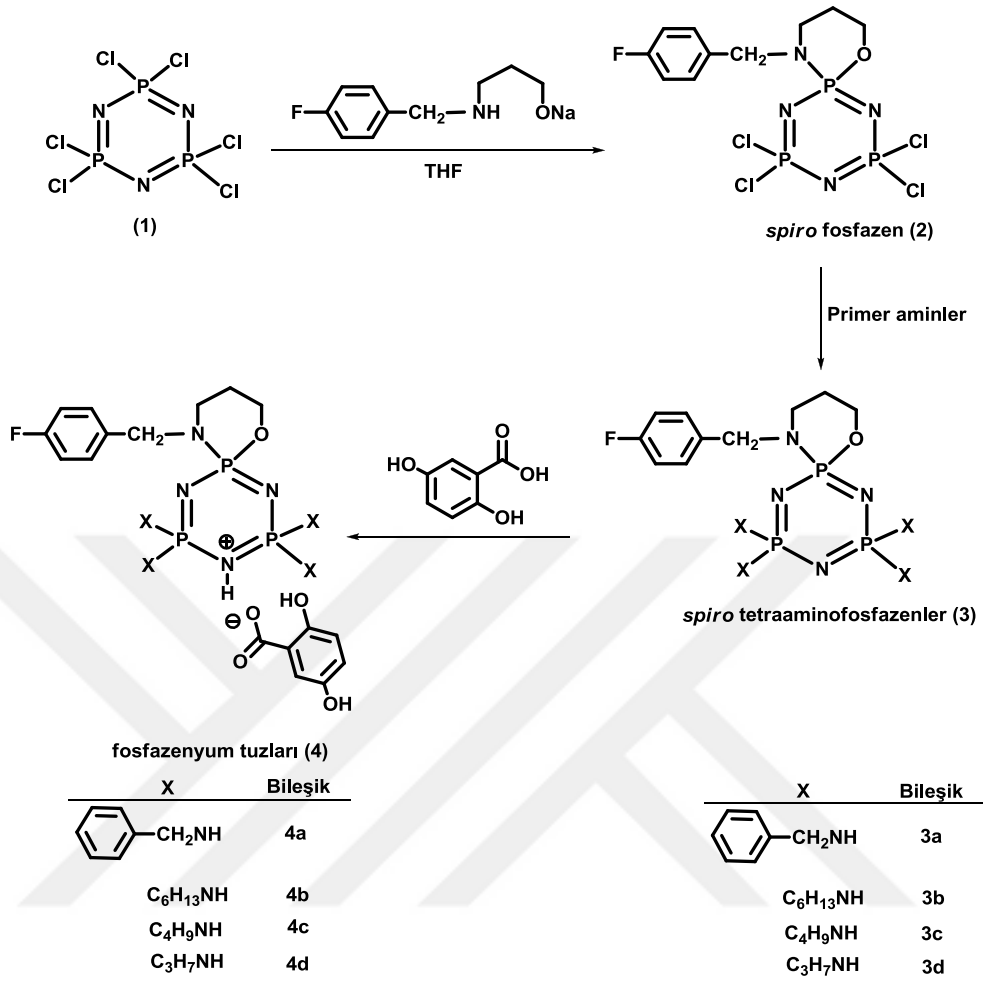
Şekil 2.37. Bileşik **5a**'nın ORTEP-3 çizimi

Akbaş ve ark. (2016), heksapirolidinosiklotrifosfazen esaslı protik İS'leri sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir (Şekil 2.38). Aynı zamanda HT29, HeLa ve C6 kanser hücre hatlarına karşı bu tuzların etkilerini araştırmışlardır. Genel olarak, güçlü antiproliferatif etki, düşük sitotoksik etki, fizyolojik bir ortamda iyi çözünürlük ve bu bileşiklerin mikro molar doz dozajı farmakolojik denemeler için iyi ilaç adayları olabileceklerini açıklamışlardır.

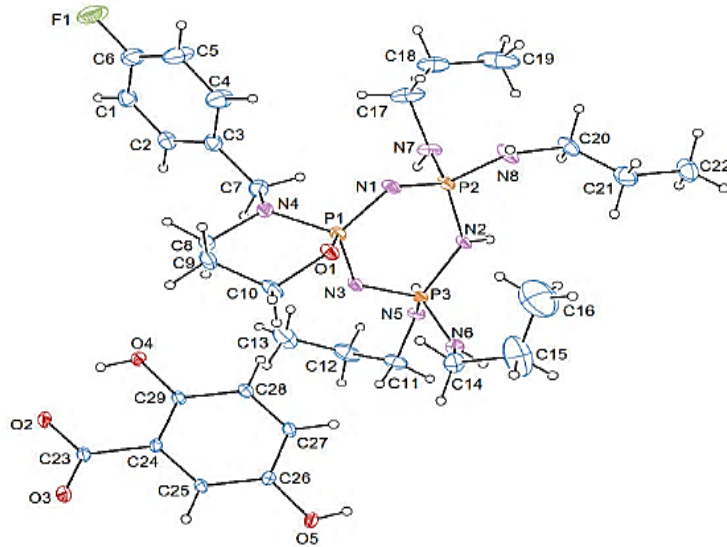


Şekil 2.38. Heksapirolidinosiklotrifosfazen ile gentisik, dekanolik ve borik asitin reaksiyonundan elde edilen protik İS'ler

Elmas ve ark. (2016), 4-florobenzilspiro(N/O)siklotrifosfazenler ve onların fosfazenyum tuzlarının antimikrobiyal aktivitelerini ve in vitro DNA bağlanmalarını incelemişlerdir. Protik İS'ler, fosfazenyum tuzları (**4a-4d**), karşılık gelen fosfazen bazlarının (**3a-3d**) kuru THF içindeki gentisik asit ile reaksiyonlarından elde edilmiştir (Şekil 2.39). Bileşik **4d**'nin kristalografik sonuçları fosfazen halkasının azotunun monoprotonlanmış olduğunu açıkça göstermiştir (Şekil 2.40). Bileşiklerin in vitro antimikrobiyal aktiviteleri sonucunda bileşik **4a**, **4c** ve **4d**'nin *C. Albicans*'a karşı oldukça aktif olduğu bulunmuştur.

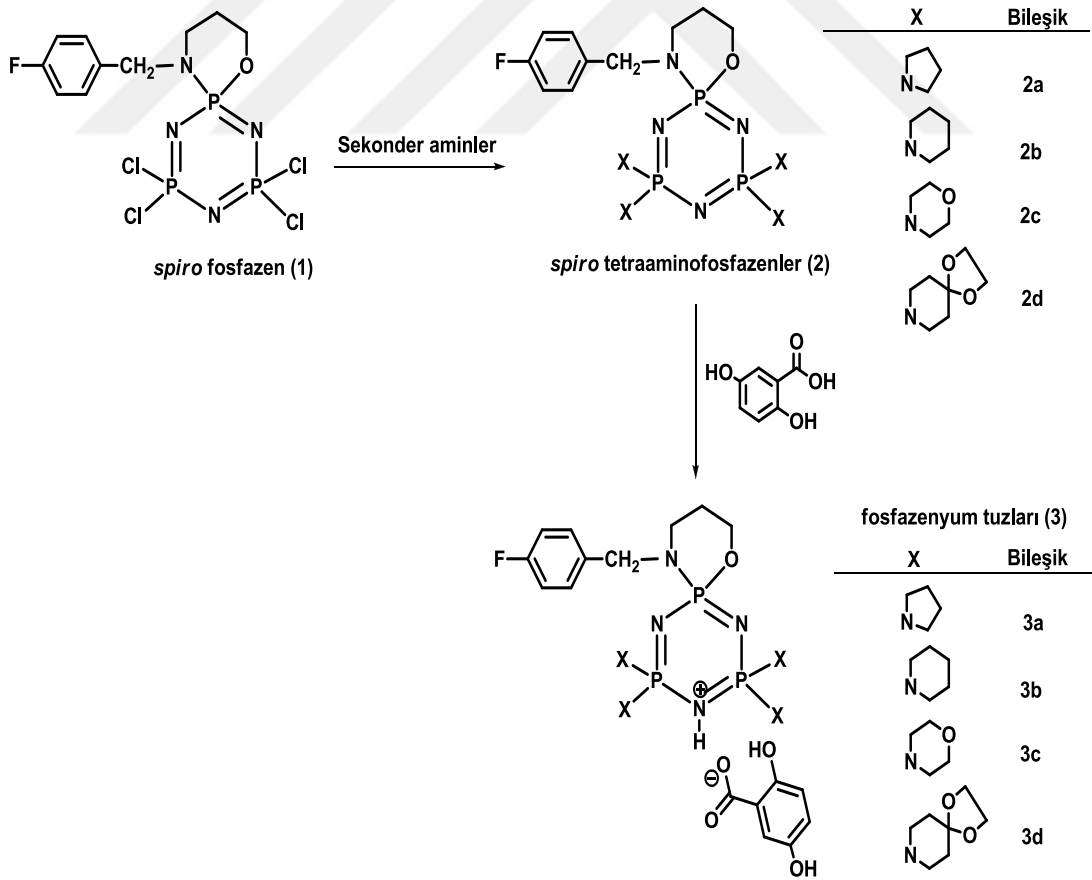


Şekil 2.39. Primer aminlerle 4-florobenzilspiro(N/O)siklotrifosfazenin reaksiyonundan elde edilen siklotrifosfazen türevleri ve onların fosfazeniyum tuzları



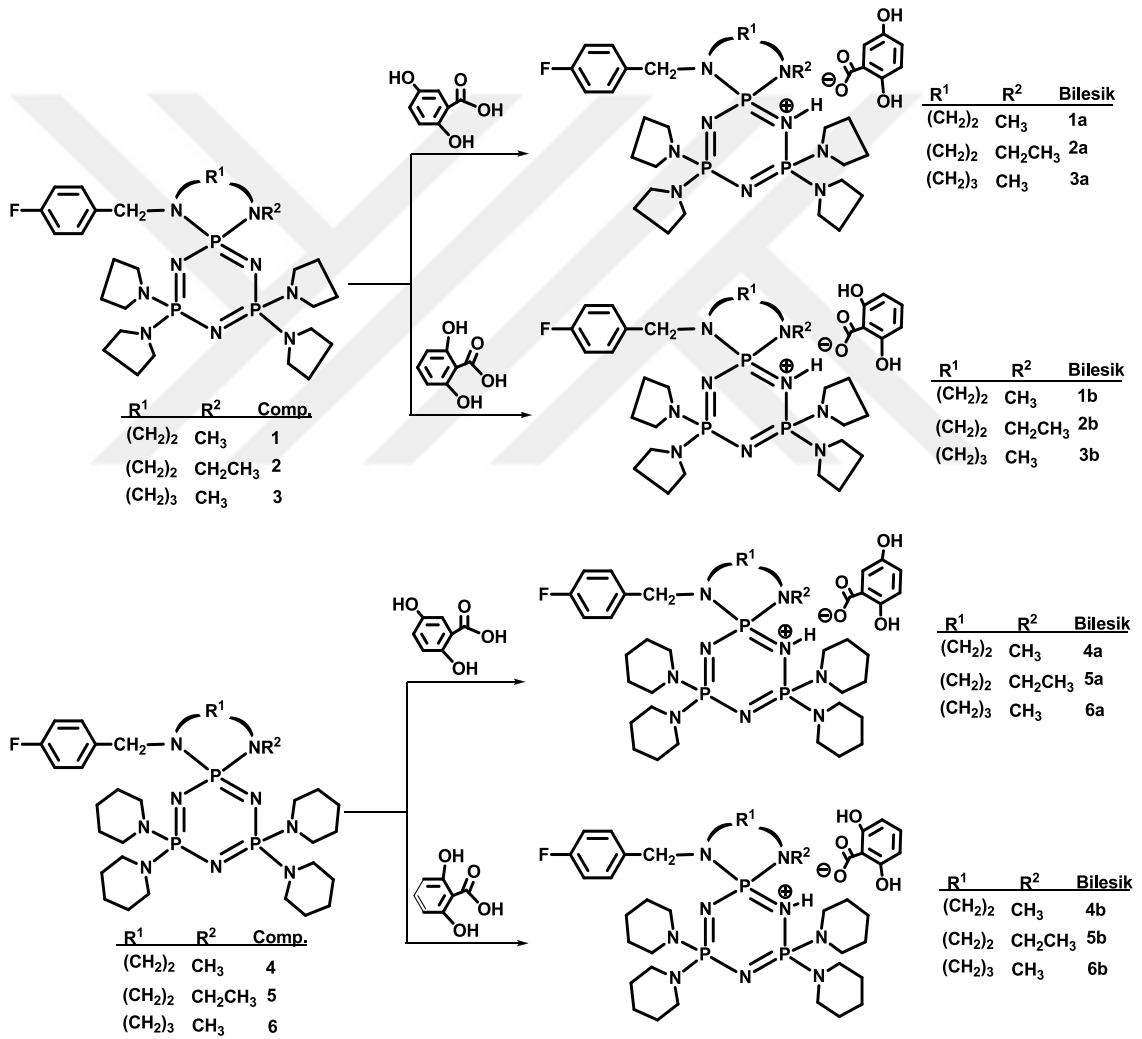
Şekil 2.40. Bileşik **4d**'nin ORTEP-3 çizimi

Elmas ve ark. (2017), tamamen piroldin ve piperidin süstitüe 4-florobenzilspiro(N/O)siklotrifosfazenler ve onların fosfazyeniyum tuzlarının (Şekil 2.41) spektroskopik ve termal özelliklerini, antimikrobiyal aktivitelerini ve DNA etkileşimleri incelemiştir. Tuzların spektroskopik verileri N/O spiro halkasına bitişik olmayan fosfazen halkasının azotunun mono protonlanmış olduğunu ve bu N atomunun diğer iki fosfazen halka azot atomundan daha bazik olduğunu göstermiştir. Tüm tuzların (**3a-3d**) antimikrobiyal aktivitesi bakteri ve mantarlara karşı değerlendirilmiş ve karşılık gelen serbest fosfazen bazları (**2a-2d**) ile karşılaştırılmıştır. Test edilen (**3c**) ve (**3a** ve **3d**) tuzlarının sırasıyla E. coli ATCC 35218 ve E. faecalis ATCC 29212'ye karşı en umut verici antibakteriyel türevler olduğu, benzer şekilde bileşik **3b**'nin de test edilen tuzlar arasında C. albicans ATCC 10231 için en aktif antifungal madde olduğu bulunmuştur. Diğer taraftan, tuzların (**3a**, **3c** ve **3d**) karşılık gelen serbest bazlardan (**2a**, **2c** ve **2d**) daha iyi antibakteriyel aktivite gösterdiği gözlenmiştir.

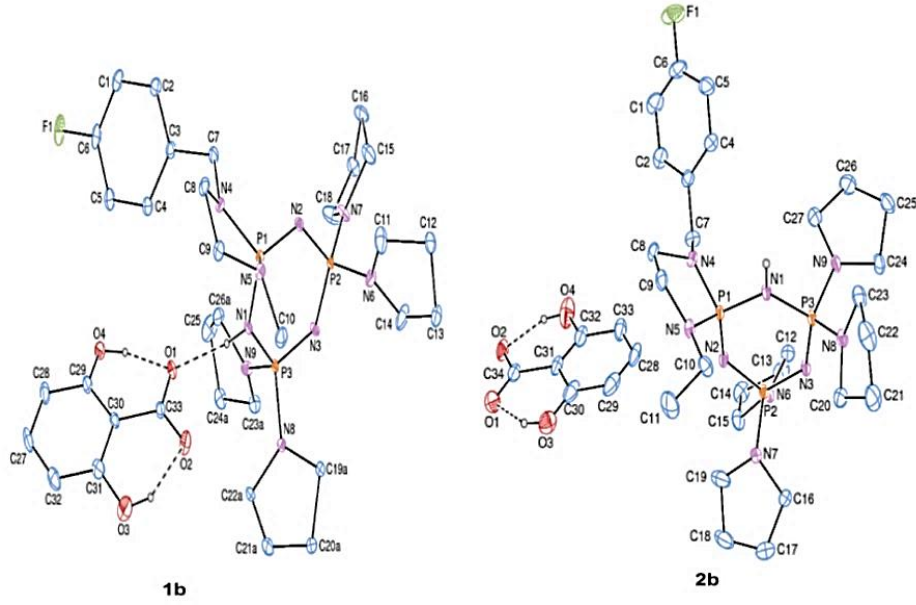


Şekil 2.41. 4-florobenzilspiro(N/O)siklotrifosfazenlerin gentisik asit ile hazırlanmış tuzları

Okumuş ve ark. (2017), gentisik ve γ -resorsilik asit ile tamamen süstitüe fosfazen bazlarının reaksiyonundan protik İS'leri hazırlamışlardır (Şekil 2.42). Bileşik **1b** ve **2b**'nin kristal yapıları X-ışını difraksiyon yöntemi ile oluşturulmuştur (Şekil 2.43). Bu tuzların A549, Hep3B ve normal FL hücre hatlarına karşı sitotoksik ve antiproliferatif aktivitelerini araştırmışlardır. Hücreler üzerine yapılan çalışmalar bu protik eriyik tuzların morfolojide apoptotik benzeri değişikliklerle birlikte önemli antiproliferatif etki gösterdiğini ortaya koymuştur.



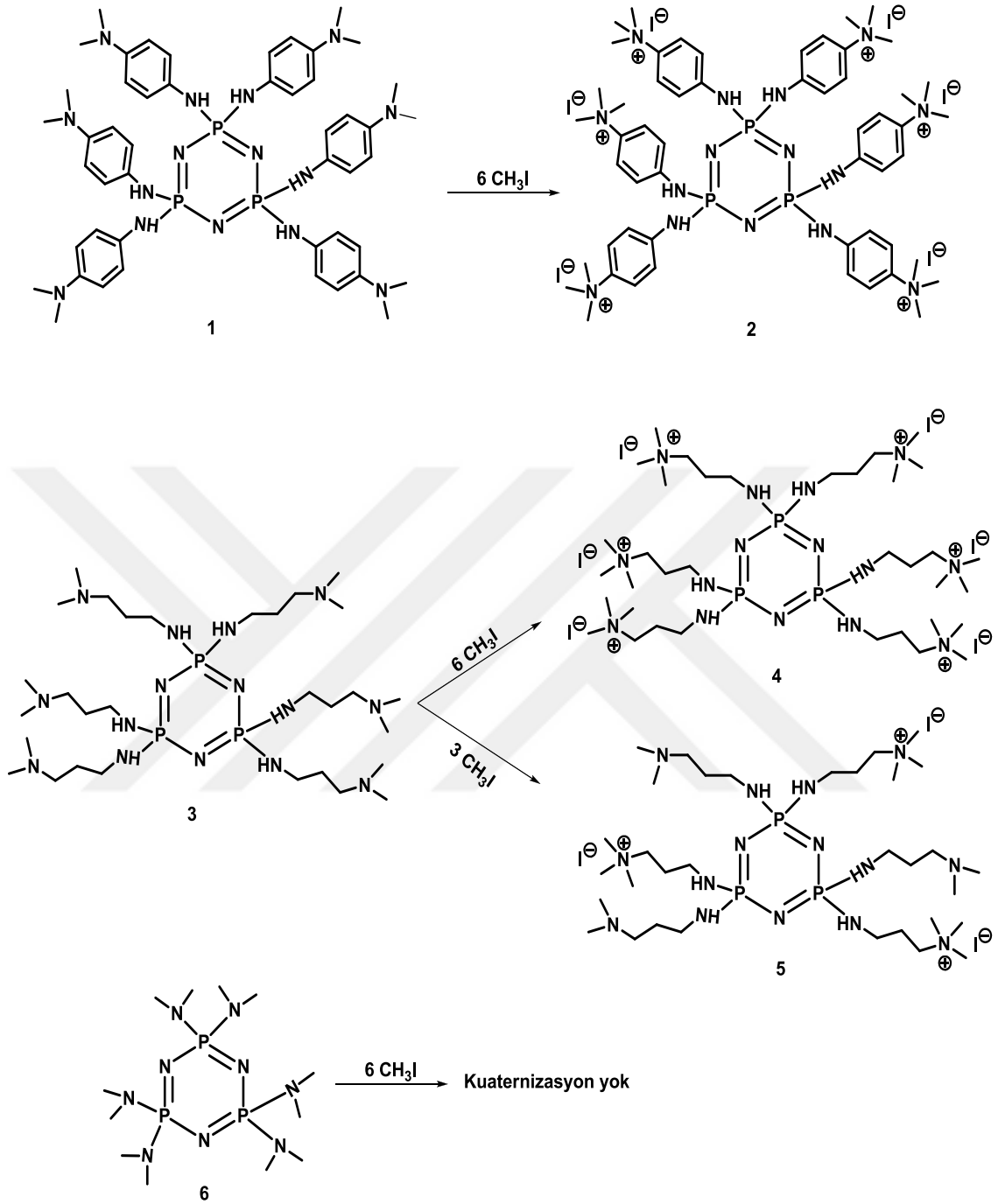
Şekil 2.42. Tetrapirolidino ve tetrapiperidino mono(4-florobenzil) spirosiklotrifosfazenlerin gentisik ve γ -resorsilik asit tuzları



Şekil 2.43. Bileşik **1b** ve **2b**'nin ORTEP-3 çizimi

Floresan nanopartiküllerin adsorbanları ve yüzey değıştiricileri

Veldboer ve ark. (2008), polikationik bileşiklerin nanokristal yüzeye eşleşmesi için çok uygun olduklarını gösteren ilk deneylere dayanarak kationik substitüentler içeren halkalı fosfazenlerin yüzey modifikasyonu için bir strateji geliştirmişlerdir. Bu çalışmadaki temel fikir negatif yüklü nanopartiküller ile iyi bir yüzey etkileşimi ve gelişmiş bir parçacık çözünürlüğü elde etmek için yüklü kationik yan gruplarla halkalı fosfazenleri sentezlemektir. Burada kuaternize halkalı fosfazenlerin lantanid fosfatlara dayanan floresan nanopartiküllerin adsorbentleri ve yüzey modifikatörleri olarak sentezi ve karakterizasyonu tarif edilmektedir. Şekil 2.44'de uç tersiyer amino fonksiyonel aromatik (**1**) ve alifatik (**3**, **6**) substitüentlerden oluşan siklotrifosfazenler sentezlenmiş ve akabinde metil iyodür ile muamele ederek azot atomları kuaternize hale getirilmiştir (**2**, **4** ve **5**). Fosfazen halkasında fosfor atomlarına direkt olarak bağlı azot atomlarının bazıları azaltmasından dolayı bileşik **6** kuaternize olmamıştır. Tamamen kuaternize halkalı fosfazenler **2** ve **4** nanoparçacıklarla güçlü bir şekilde birleşerek bir yığılmaya neden olmuştur. Metanol içindeki kararlı nanokristal bağlayıcı kompleksleri **5** ve **6** numaralı bileşikler ile oluşturulmuştur.



Şekil 2.44. Halkalı fosfazenerin fonksiyonelleştirilmesi için sentez yolu

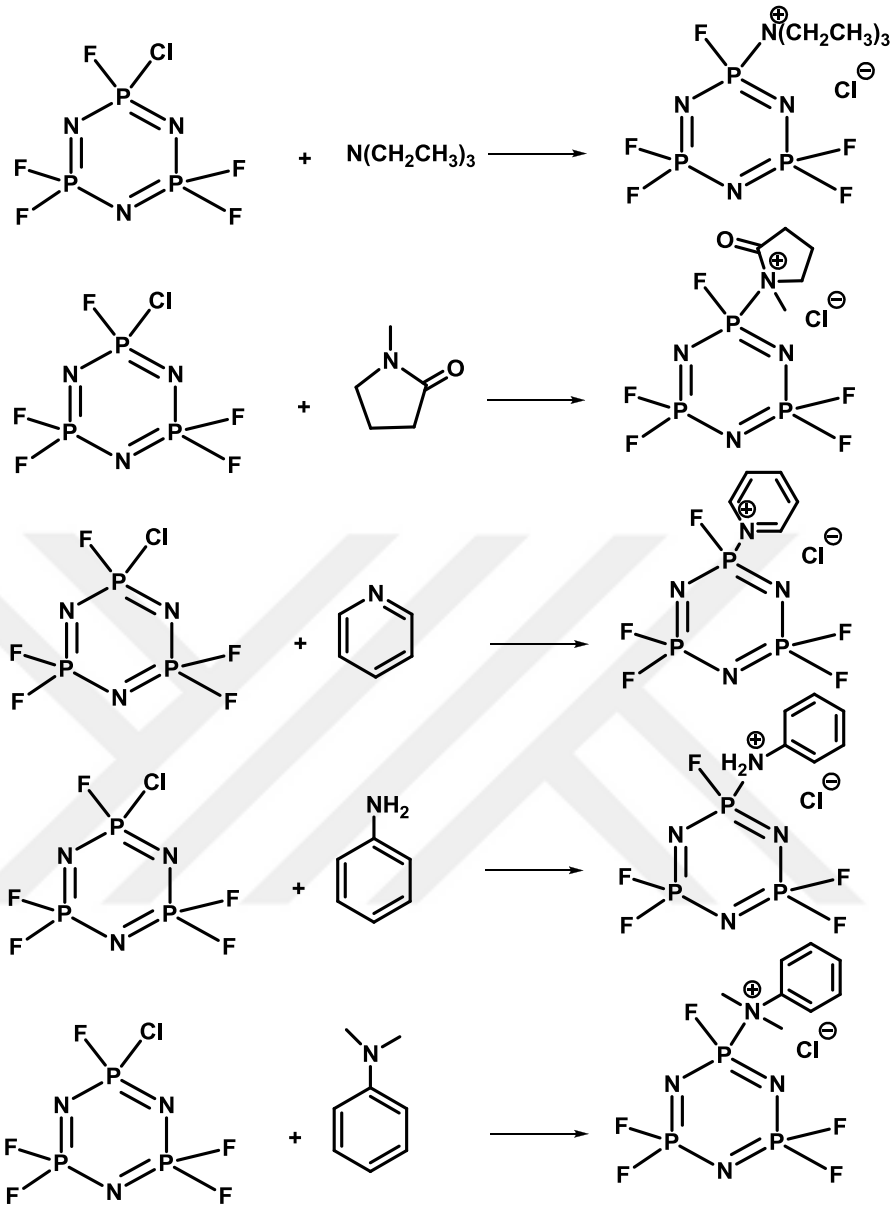
Enerji depolama aygıtları için elektrolit çözeltiler

Oda sıcaklığında ve kullanım sıcaklığında sıvı halde olmasının yanı sıra FEİS düşük viskozite, yüksek bir lityum tuzu çözünmesi, yüksek voltajda kararlılık (yaklaşık 4.5 V'den daha yüksek), düşük yanıcılık ve düşük uçuculuk gösterebilir. FEİS'in erime

noktası yaklaşık olarak -30 °C ila 10 °C aralığında olabilir. Böylece FEİS kullanım sıcaklığında bir sıvıdır. Bununla birlikte FEİS yaklaşık olarak -25 °C ila 150 °C arasındaki bir sıcaklıkta çalışan pil gibi bir enerji depolama aygıtında kullanılabilir.

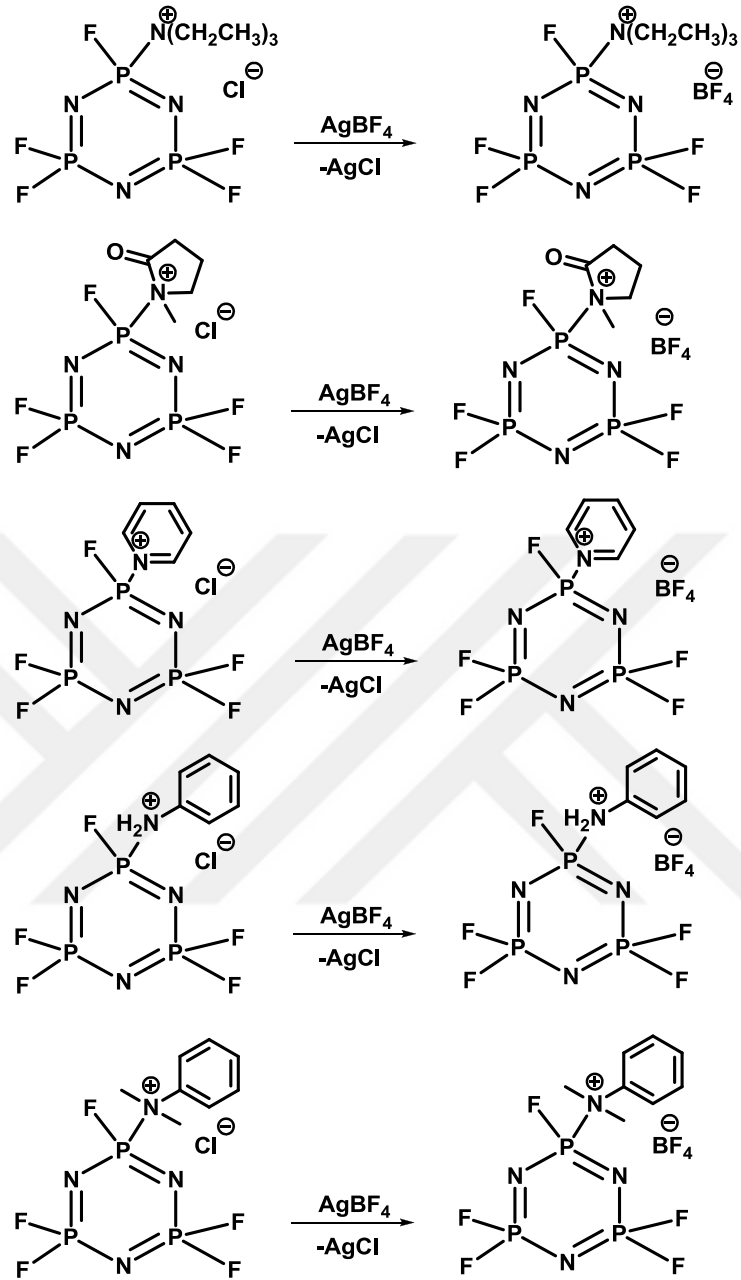
Asılı grupları uygun bir şekilde seçerek FEİS'in viskozitesi ve kararlılığı ayarlanabilir. FEİS'in viskozitesi FEİS'in molekül ağırlığı ile doğru orantılı olabilir ki bu da asılı grupların molekül ağırlığı tarafından etkilenir. Asılı grupların molekül ağırlığını ve dolayısıyla FEİS'in moleküler ağırlığını en aza indirgeyerek FEİS istenilen aralıkta bir viskozite gösterebilir. Buna ek olarak asılı gruplar oda sıcaklığında (~20 °C ila 27 °C arasında) FEİS'in en az bir molar konsantrasyonda etkili bir lityum tuzu çözünürlüğüne sahip olacak şekilde seçilebilir. Bununla birlikte FEİS elektrolit çözeltilisinin katkı maddesi olarak kullanılacaksa FEİS'in lityum tuzunun çözünmesi gerekmektedir.

Otsuki ve Kanno (2010), endüstriyel uygulamalar için birtakım FEİS'ler sentezlemişlerdir. Oda sıcaklığında sıvı halde olan bu bileşikler elektriksel çift tabaka kondansatör, lityum iyon pilleri, boya duyarlı güneş pilleri için elektrolit, organik sentez için reaksiyon çözücüsü, bir organik bileşik için ekstraksiyon çözücüsü ve manyetik sıvı olarak kullanılırken oda sıcaklığında katı halde olan bu bileşikler tuz olarak kullanılabilir. Hem sıvı hem de katı halde olan bu bileşikler yüksek yanmazlığa sahiptirler ve uygulamalarda büyük ve önemli ölçüde yanma riskine engel olmaktadır. Şekil 2.45'de gösterilen bileşikler iki fazlı sistem oluşturularak (bir su fazı ve bir organik faz) elde edilmiştir. Ortamda kalan halkalı fosfazen bileşiği ve aminler organik faza geçerken oluşan iyonik bileşik su fazına geçmektedir. Su fazına geçen iyonik bileşik suyun uzaklaştırılması ile beyaz kristal ürünler olarak elde edilmiştir.



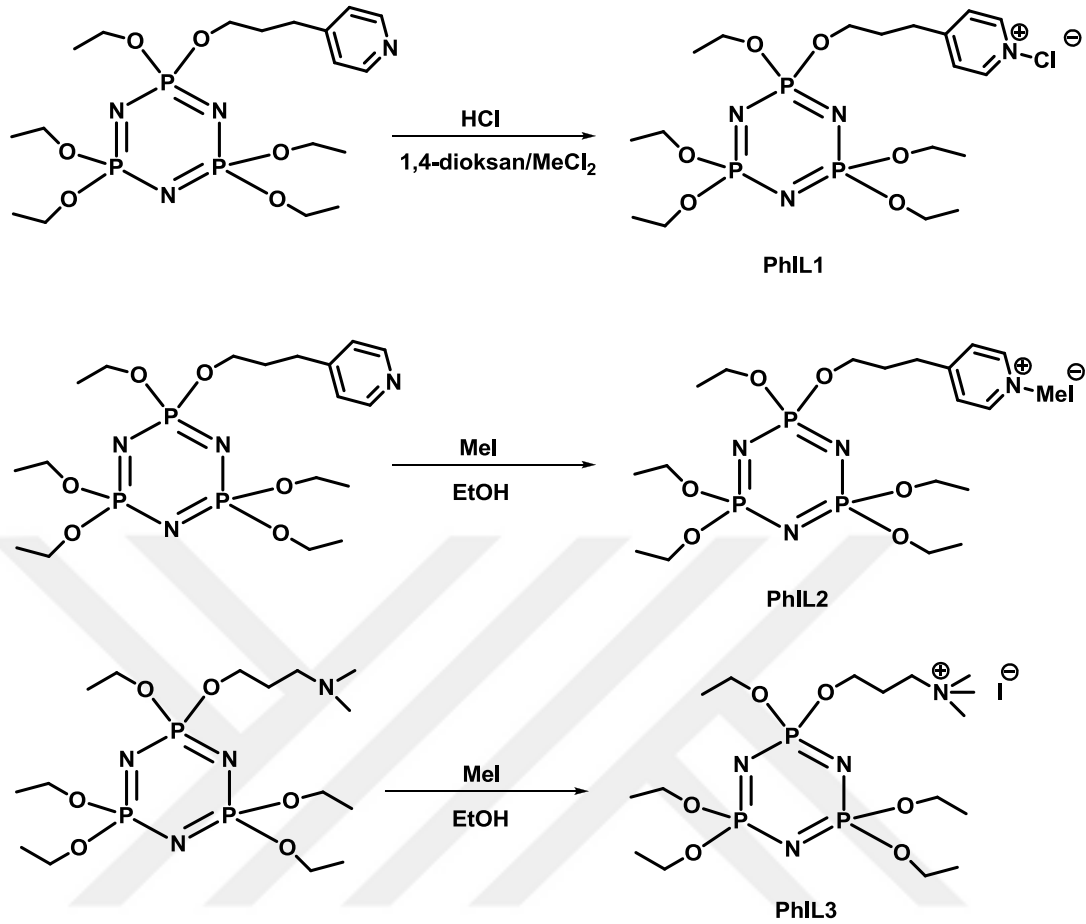
Şekil 2.45. Kloropentaflorosiklotrifosfazenerin İS'lere dönüştürülmesi

Otsuki ve Kanno (2011), Şekil 2.45'de elde edilen iyonik bileşiklerin $AgBF_4$ ile reaksiyonu sonucunda klor anyonunun tetrafloroborat anyonu ile yer değiştirmesi ile Şekil 2.46'da gösterilen FEİS'leri elde etmişlerdir.



Şekil 2.46. Anyonu BF_4^- olan FEİS'lerin sentezi

Gering ve ark. (2011), İS'ler, İS'leri içeren elektrolit çözeltiler ve İS'leri içeren enerji depolama aygıtlarını araştırmışlardır. Bu amaçla trimerik FEİS'leri sentezlemişlerdir (Şekil 2.47).



Şekil 2.47. **PhIL1-3** FEİS'lerin sentezi

Yağlayıcılar

Yağlayıcılar olarak İS'lerin avantajları bildirildikten bu yana anyonik ve katyonik kısmın çeşitli kombinasyonları yapılmıştır. Bunların arasında triboloji ile ilgili literatürde fonksiyonel grup modifikasyonunu içeren 1,3-dialkilimidazolium sıklıkla bulunur. Ayrıca piridyum, alkil amonyum, tetraalkil fosfonyum ve fosfazen türevli katyonik kısımlar bilinmektedir (Minami ve ark., 2008). Önceki çalışmalar tetrafloroborat (BF₄⁻) veya heksaflorofosfat (PF₆⁻) anyonlarından oluşan İS'lerin yağlamada en yaygın olarak kullanılan İS'ler olduğunu bildirmiştir. Bununla birlikte, İS'lerin karmaşık sentez, halojen içeren özellik, düşük çözünürlük ve hidrofilik kararsızlık gibi bir dizi problemi vardır. Su ile tepkimeye girerek asit halojenürler oluşturabilirler, bu da zararlı gaz üreten tribo-korozyona ve daha sonra çevre kirliliğine neden olmaktadır. Bu dezavantaj tris (pentafloroetil) triflorofosfat (FAP⁻) ve

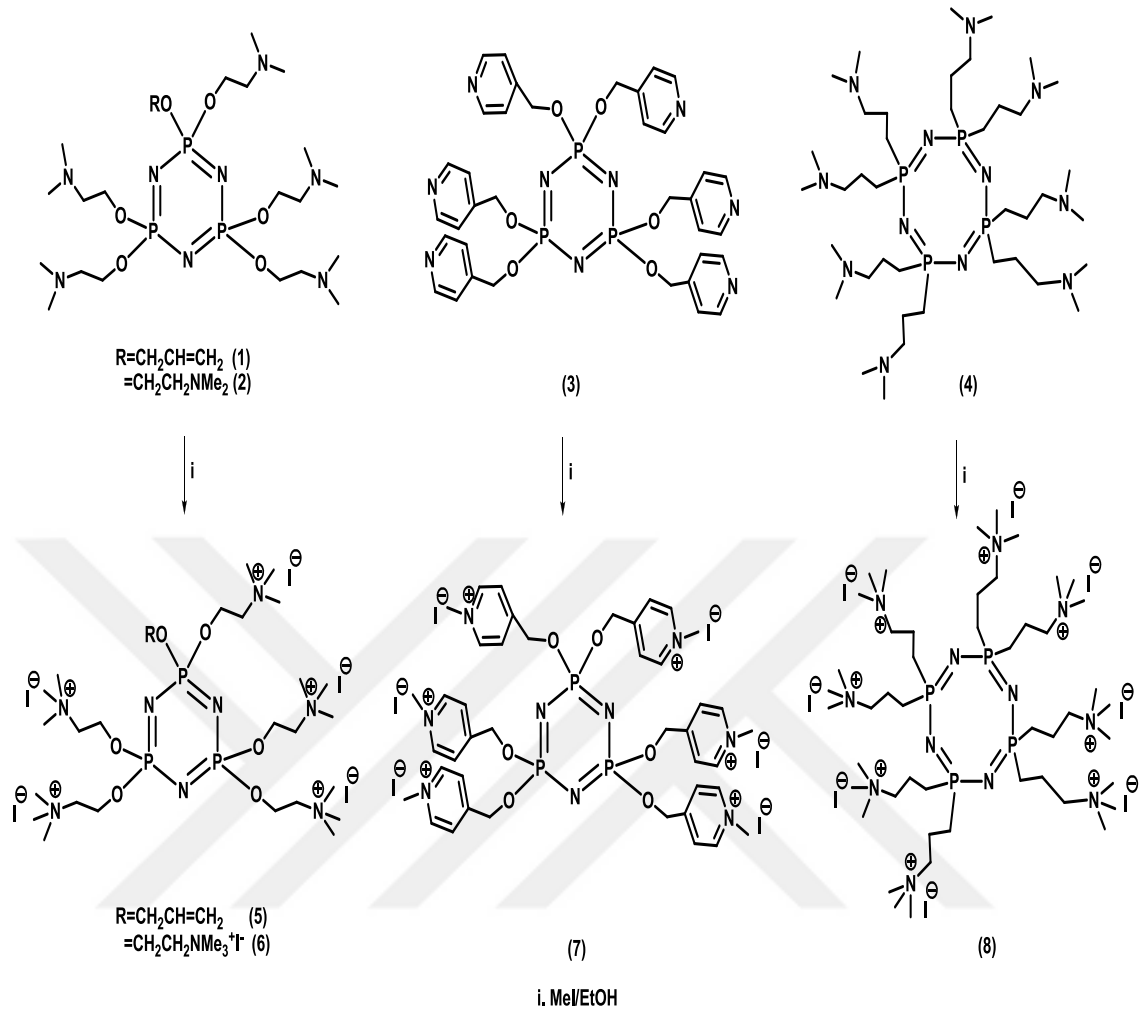
bis((triflorometil)sülfonil)imid (NTf₂⁻) anyonları gibi daha kararlı flor içeren anyonların birleşmesine yol açmıştır. Hidrofobik tuzlar hidrofilik tuzlara kıyasla daha iyi tribolojik özelliklere sahiptirler. Ayrıca, hidrofobik tuzların termo-oksidatif kararlılığı hidrofilik tuzlarınkinden çok daha üstündür. Bu eksiklikleri göz önüne alındığında anyonları ve katyonları çevre dostu, iyi biyouyumluluk ve mükemmel sürtünme azaltıcı ve aşınma önleyici özelliklerin gereksinimlerini karşılayacak şekilde ayarlayarak artan sayıda yeni İS'ler tasarlanmıştır. Bunların arasında tribo uygulamaları için çevre dostu ve maliyet etkin olan halojen, fosfor ve kükürt içermeyen İS'ler büyük ilgi görmektedir (Dong ve ark., 2017). Bu anyonların mükemmel yağlama performansı özellikle yüksek yük koşullarında metal yüzeylerde koruyucu adsorbe edilmiş tribofilmlerin oluşumunu tetikleyen ve sürtünme ve aşınma azaltımına katkıda bulunan reaktiviteleri ile ilgilidir. Bu nedenle bu bileşikler temel olarak triboloji araştırmalarında temel stok olarak kullanılmaktadır ve bu amaç için büyük potansiyel göstermektedir. Bununla birlikte geleneksel baz yağların İS'lerle değiştirilmesi maliyetleri nedeniyle çoğunlukla sınırlıdır (Blanco ve ark., 2017).

Son zamanlarda tribolojik yüzeyler ile etkileşime giren polar işlevlere sahip olan fosfazenden türetilmiş katkı maddelerinin ve ZnDDP (çinko dialkilitiyofosfat)'ye kıyasla daha az toksik bileşik geliştirilmesine dikkat edilmiştir. Yakın geçmişte tribolojik uygulamalarda fosfazen çerçevesini kullanmak için farklı ortamlarda ve farklı tribolojik yüzeylerde kullanmak üzere bazı çalışmalar yürütülmüştür. Örneğin, polikuaterner fosfazen tuzlarına dayanan İS'ler sentezlenmiş ve silisyum nitrid seramik ara yüzeylerindeki suda % 0.25'lik bir konsantrasyonda sürtünme ve aşınma özellikleri için sınır yağlayıcı katkı maddeleri olarak değerlendirilmiştir (Omotowa ve ark., 2004). Heksakis(1,1,5-trihidroperfloropentoksi) siklotrifosfazen ve köprülü alkoksisiklotrifosfazen perfloropolieter tipi bir kayganlaştırıcıda katkı maddeleri olarak değerlendirilmiştir. Çelik-çelik bir sistem üzerindeki sürtünme ve aşınma davranışı bir SRV salınımlı sürtünme ve aşınma test cihazı kullanılarak araştırılmış ve her ikisinin de yağlayıcı tribolojik performansının iyileştirilmesinde etkili olduğu bulunmuştur (Zhu ve ark., 2004). Halkalı fosfazenler perfloropolieter kayganlaştırıcının pasifleştirilmesi ve stabilize edilmesi için katkı maddesi olarak ayrışma görünümünden ve kafa/disk ara birimindeki uygulamalar için dayanıklılıklarını arttırmak için kullanılmıştır (Perettie,

2003). İki yeni sentetik lineer fosfazen oligomeri salınımlı bir sürtünme ve aşınma test cihazı kullanılarak çelik-çelik temas için kayganlaştırıcı olarak araştırılmıştır. Her ikisinin de sürtünme ve aşınma davranışlarında perfloropolieter (PFPE) yağlayıcılara kıyasla daha etkili olduğu bulunmuştur (Zhu ve ark., 2007). Bu yeni yağlayıcı, PFPE, siklotrifosfazen ve polar hidroksil gruplarının varlığı nedeniyle perfloropolieter yağlayıcılarla karşılaştırıldığında dengeli fiziksel ve tribolojik özellikleri sağlamıştır (Wang ve ark., 2017).

Bazı imidazolyum tetrafloroboratlarnın tribolojik özellikleri (Liu ve ark, 2002; Ye ve ark., 2001) hava taşıtı gaz türbini motorları için mükemmel kayganlaştırıcı olan poli(floroariloksi) fosfazenler (Nader ve ark., 1992; Liu ve ark., 2002) ile karşılaştırılmıştır. İS'lerin akma noktası ~-50 °C ve vakum yağlayıcılar için mükemmel adaylardır. Sürtünme azaltma, aşınma önleyici özellikler ve ağır yük taşıma kapasitesi sergileyen çelik/çelik, çelik/alüminyum ve çelik/bakır temas noktalarının yağlanması için de iyi bir potansiyele sahiptirler (Liu ve ark, 2002; Ye ve ark., 2001). Seramiklerde İS katkı maddeleri ile yapılan disk üzerinde pim testleri çok ilginç sonuçlar vermektedir. Sürtünme katsayıları yalnızca suya kıyasla alışma periyodu boyunca çarpıcı bir şekilde düşmüştür. Sürtünme katsayıları sadece su için 8-9 bin döngü ile karşılaştırıldığında İS'ler için yüzlerce döngü içinde 0,1'in altına düşmektedir. Tek başına su aynı sonuçları elde etmek için 8000-9000 döngüye ihtiyaç duymakta ve daha fazla aşınma üretmektedir (Philips ve Zabinski, 2004). Ayrıca su içinde kütlece %2 oranında İS'lerin kayganlığının karşılaştırılmasında PF₆ çözeltilisinin düşük sürtünmeye BF₄'den daha çabuk geçtiği gözlemlenmiştir. BF₄ birkaç bin devir alırken PF₆ birkaç yüz devirde düşük sürtünmeye ulaşmıştır.

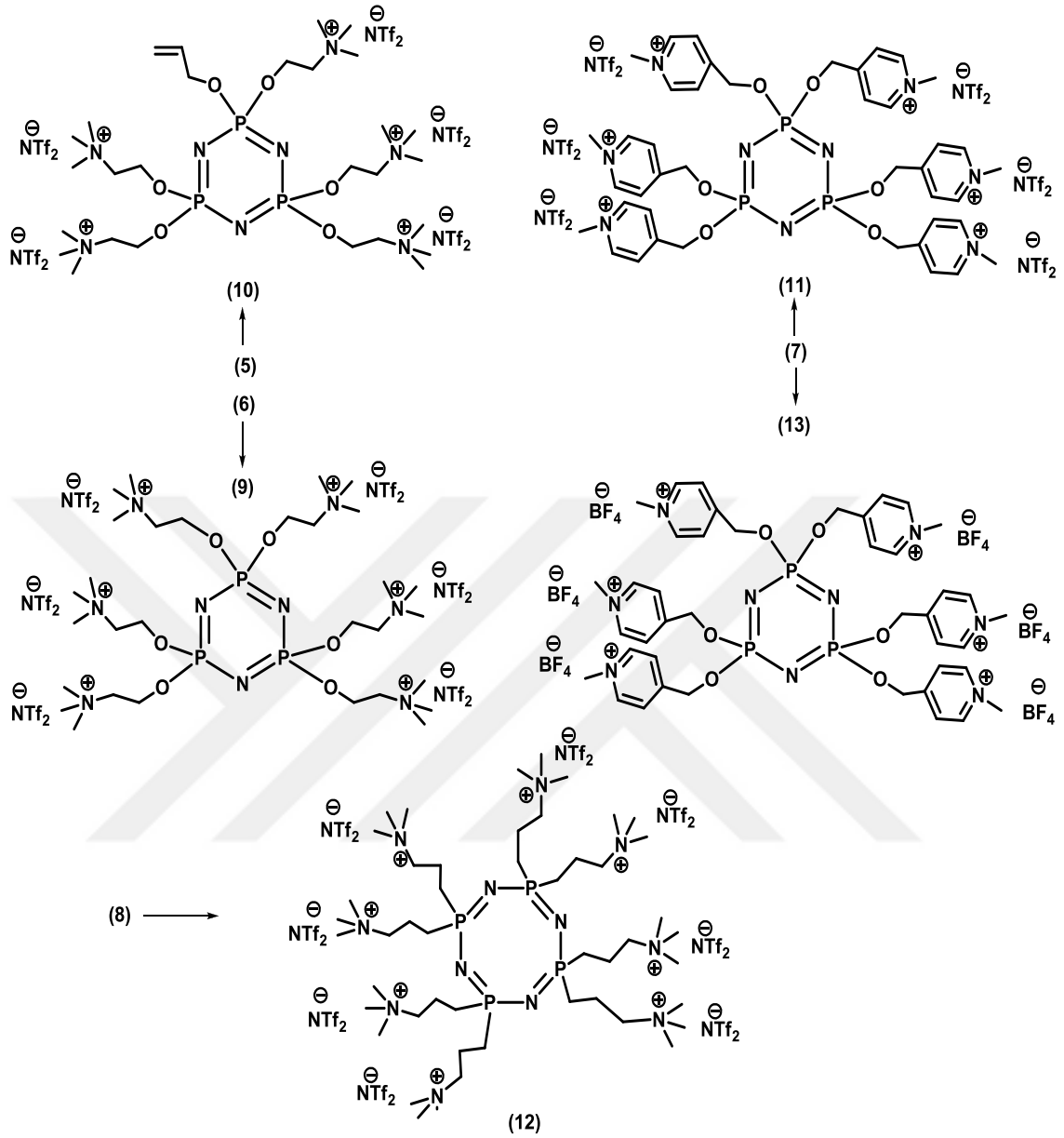
Omotowa ve ark. (2004), fosfazen esaslı poli(trimetilamonyum) ve poli(N-metilpridinyum) İS'lerin sentezi ve karakterizasyonu, fiziksel, termal ve tribolojik özelliklerini incelemiştir. Bu amaçla (dimetilamino)etoksi (**1,2**), piridilmetoksi (**3**) veya (dimetilamino)propoksi (**4**) zincirlerini içeren fosfazen türevleri sentezlenmiş ve bu türevler poliyodo tuzları (**5-8**) oluşturmak için metil iyodür ile muamele ederek süstitüe azot kuaternize hale getirilmiştir (Şekil 2.48).



Şekil 2.48. Anyonu I olan FEİS'ler (5-8)

Daha sonra $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ veya NaBF_4 kullanılarak yer değiştirme reaksiyonu ile sırasıyla **9-13** FEİS'leri vermiştir (Şekil 2.49).

Sentezlenen bileşiklerin çok higroskopik olduğu gözlemlenmiş ve birkaç gün $\sim 40^\circ\text{C}$ ' de dinamik vakum altında kurutulmuştur. Ancak bu bileşikleri uzun süre susuz halde durdurmak mümkün olmamıştır. Bu durum IR spektrumlarında $\sim 3480\text{ cm}^{-1}$ 'de su bandının gözlenmesiyle desteklenmiştir.

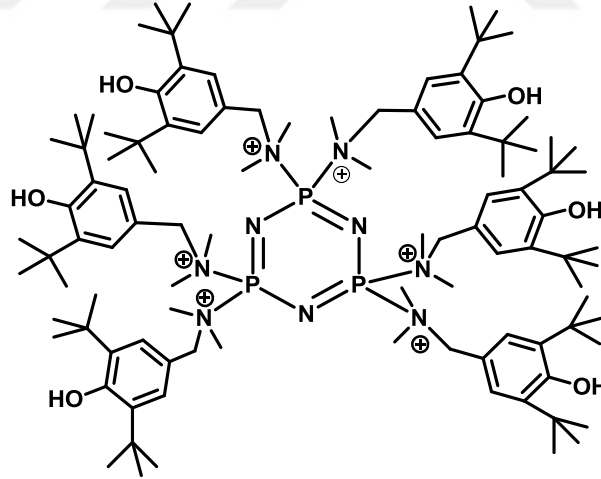


Şekil 2.49. Anyonu NTf_2^- ve BF_4^- olan FEİS'ler (9-13)

25°C'de ortak bir organik katyona sahip İS'lerin fiziksel hali çoğunlukla anyona bağlıdır. Örneğin, karşıt iyonlu olarak triflorometilsülfonat (OTf^-), heksaflorofosfat (PF_6^-) ve tetrafloroborat (BF_4^-) içeren bileşikler katı olarak izole edilirken bis(triflorometansülfonyl)amit anyonu (NTf_2^-) varlığında sıvı veya katı bileşikler oluşmaktadır. Yüksek erime noktasına sahip katıların eldesinden kaçınmak için düşük erime noktalı polikuaterner İS'leri elde etmeye çalışmışlardır. Bu çalışmadaki İS'ler **9-12**, nötr bileşiklerden (**1-4**) daha viskozdur. Aslında bu bileşikler yağ olarak kullanmak için çok viskozdur. Bununla birlikte $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}_3\text{N}_4$ arayüzleri için yağlayıcı katkı

maddeleri olarak İS'lerin (su içinde) kullanılması için yapılmıştır. Sınır yağlayıcı katkı maddeleri olarak ağırlıkça % 0.25 oranında **9-12** İS'leri içeren suyun tribolojik özellikleri Si₃N₄ seramikleri üzerinde değerlendirilmiştir. İS'lerin hepsi tek başına su üzerinde gelişme göstermiştir ve Si₃N₄ için alışma periyodu tüm olaylarda azalmıştır. İS'ler ilk sürtünme katsayısını ve Si₃N₄'ün alışma periyodunu düşürse de düşük sürtünmeye yavaş geçiş bu İS'lerin sudaki düşük çözünürlüğüne bağlanmıştır.

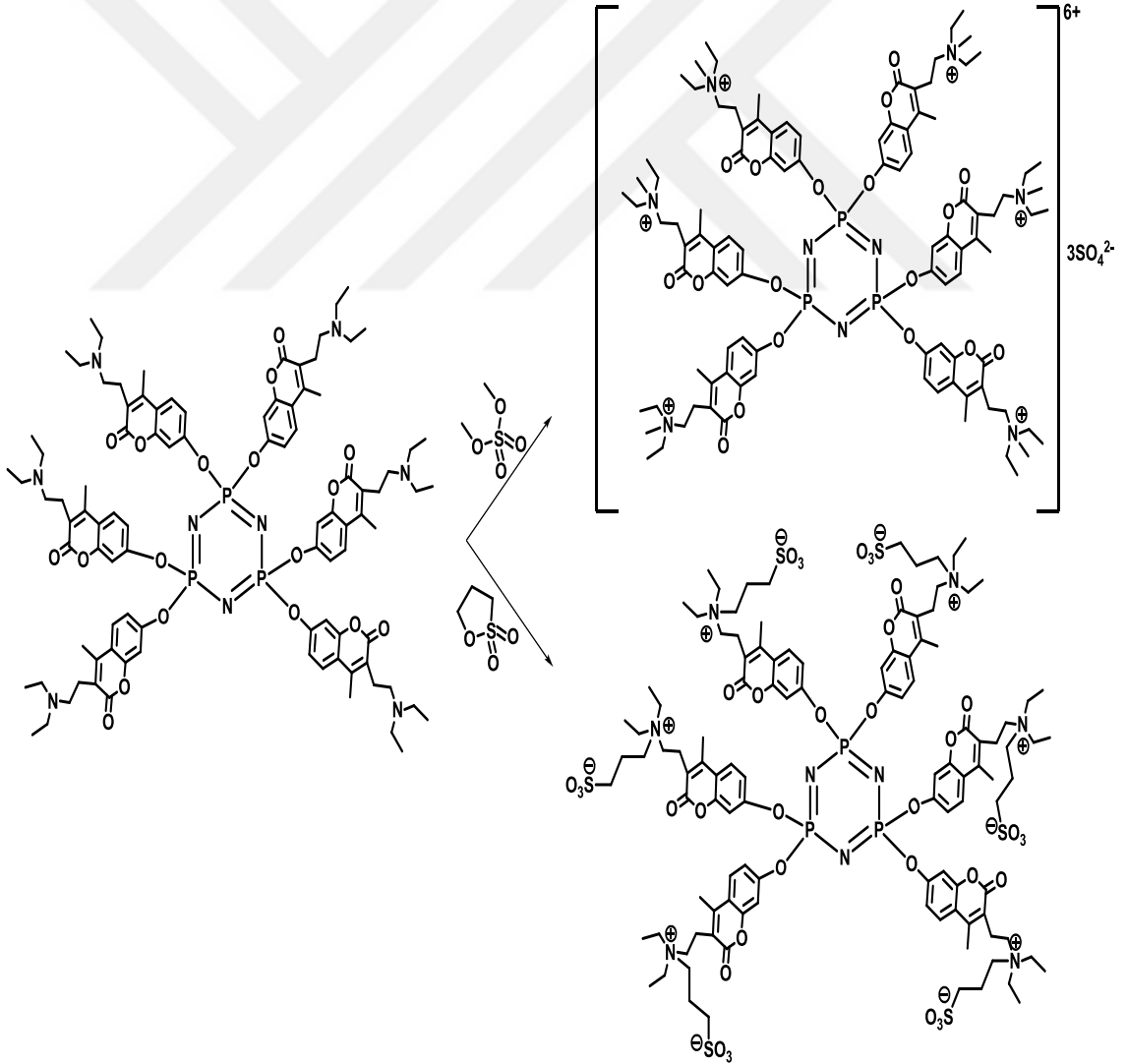
Singh ve ark. (2017), PzP(-NHP)₆ olarak kodlandıkları yeni bir organo-inorganik hibrid tuz hekza-P-(*N,N'*-dimetilaminometil-3,5-di-ter-bütül-4-hidroksifenil) siklotrifosfazen heksaklorür, [N₃P₃{-N(R¹)₂-CH₂-C₆H₂(OH)R²}]₆Cl⁻ [R₁=CH₃, R₂=C(CH₃)₃] bileşiğini sentezlemişlerdir (Şekil 2.50). Bu tuz bir poliol yağlayıcı baz yağında çok işlevli bir antioksidan, antikorozyon, aşınma ve sürtünme önleyici katkısı olarak değerlendirilmiştir. PzP(-NHP)₆ katkı maddesinin mükemmel antioksidan özellik sergilediği görülürken antikorozyon, aşınma ve sürtünme önleyici özelliklerinin orta derecede olduğu bulunmuştur.



Şekil 2.50. PzP(-NHP)₆'nın molekül yapısı

Metal iyonları için kemosensörler

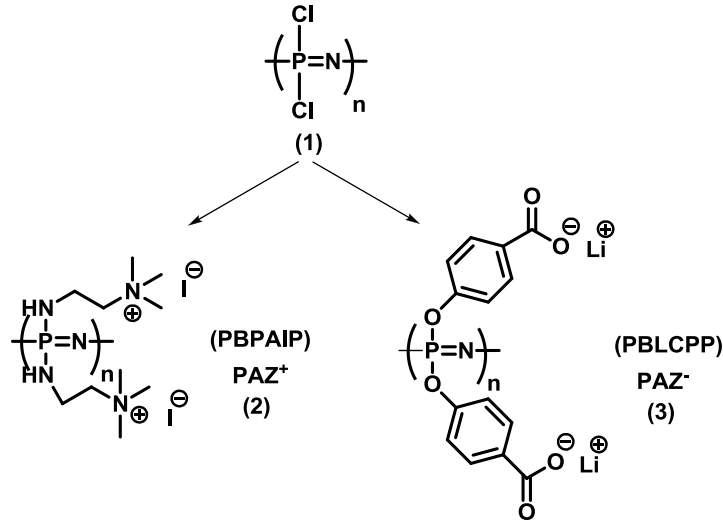
Çiftçi ve ark. (2015), 3-[2-(dietilamino)etil]-7-oksi-4-metilkumarin süstitüe siklotrifosfazen ve siklotetrafosfazen türevlerini sentezlemişlerdir. Bu bileşiklerin kuaternize katyonik ve zwitterionic türevleri sırasıyla dimetil sülfat ve 1,3-propansültonun reaksiyonu ile elde edilmiştir (Şekil 2.51). Kuaternize iyonik ve zwitterionic bileşikler suda mükemmel bir çözünürlük göstermiştir. Suda çözünebilir bu bileşiklerin kemosensör özellikleri araştırılmıştır. Bu siklotrifosfazen türevleri sulu çözeltide Fe^{3+} iyonları için yüksek seçicilikle floresans kemosensör davranışı göstermişlerdir.



Şekil 2.51. Kumarin ile süstitüe kuaternize siklofosfazen türevlerinin sentezi

Polielektrolitler

Polielektrolitler tekrarlanan birimlerinde iyonik gruplar içeren ve elektrolit özellikleri taşıyan polimerlerdir. Son zamanlarda polielektrolitler, polielektrolit çoklu tabakaları olarak bilinen yeni tip materyallerin oluşturulmasında kullanılmaktadır. Bu ince filmler tabakalı kaplama metodu kullanılarak oluşturulmaktadır ve poli(stiren sülfonat) (PSS) ve poli(allilamin hidroklorür) (PAH) çoklu-tabakalar ile kıyaslanmıştır. Güçlü polielektrolitler olan PSS suda çözündüğünde negatif yüklerle yüklenirken PAH suda çözündüğünde pozitif yüklerle yüklenir. Alttaki substrata tabakanın daha iyi yapışması veya filmin oluşması için belli sayıda iyonik bağ gerektiğinden dolayı küçük moleküllerden ziyade polielektrolitlerin kullanılması daha avantajlıdır. Bu amaçla, Akgöl ve ark. (2007)'de sırasıyla katyonik poli[bis(3-amino-N,N,N-trimetil-1-propanaminyumiyodür)fosfazen] (PAZ⁺) ve anyonik poli[bis(lityum karboksilatofenoksi)fosfazen] (PAZ⁻) modifiye edilmiş polifosfazenleri çoklu-tabaka oluşturmak amacıyla polielektrolitler olarak kullanılması için hazırlamışlardır (Şekil 2.52). PAZ⁺/PAZ⁻ filmlerinin dc iletkenlik değerleri, PAH/PSS çoklu tabakalarınınkine göre on kat daha büyük olduğu gözlemlenmiştir.



Şekil 2.52. Katyonik (PAZ⁺) (2) ve anyonik (PAZ⁻) (3) polifosfazenlerin yapıları

Chen ve ark. (2012), yeni polielektrolitler sentezlemişlerdir. Bunun için güçlü alkilasyon reaktifleri ile poli(alkoksifosfazenler) ve poli[(bisfenoksi)fosfazen]'lerin

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu tezde kullanılan 4-florobenzaldehit, N-metiletilendiamin, N-etiletilendiamin, heksaklorosiklotrifosfazen (trimer), 3-dimetilamino-1-propanol, 4-piridinmetanol, bis(triflorometan)sülfonimid lityum tuzu, sodyum borhidrür bileşikleri Aldrich; 2-dimetilaminoetanol, iyodometan, sodyum tetrafloroborat, sodyum sülfat bileşikleri ile metanol, kloroform, diklorometan, tetrahidrofuran (THF), aseton, benzen, heksan, pentan, dietil eter çözücülerini Sigma-Aldrich ve trietilamin, Na metali ve silika jel ise Merck firmasından temin edilmiştir.

3.2. Kullanılan Cihazlar

Sentezlenen bileşiklerin tanımlanmasında kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir.

1. *Infrared (IR) Spektroskopisi*: IR spektrumları KBr tabletleri (pellet) üzerinden Jasco FT/IR 340 FTIR spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı).
2. *Elementel Analiz*: Element analiz sonuçları CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı ile kaydedilmiştir (İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Element Analiz Laboratuvarı)
3. *Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Analizi*: ^1H - (SiMe₄ iç standart), ^{13}C -NMR (SiMe₄ iç standart) ve ^{31}P -NMR (%85 H₃PO₄ dış standart) spektrumları 600 MHz'lik frekansta Agilent marka NMR cihazı (Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi Araştırma Laboratuvarı Binası, NMR) ve 400 MHz'lik frekansta Bruker Avance III marka NMR cihazı (İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) ile kaydedilmiştir.
4. *Termik Analiz*: TG, DTG, DTA ve DSC eğrileri Perkin-Elmer Diamond TG/DTA model termik analiz cihazıyla, seramik kroze içerisinde, 5-10 mg örnek kullanılarak, 10 °C/dak ısıtma hızında ve azot atmosferinde eş zamanlı

olarak kaydedilmiştir (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı).

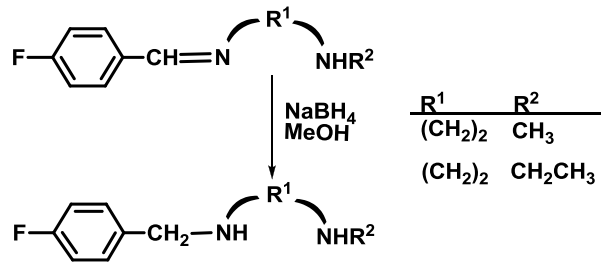
5. *Viskozite Ölçümü:* Viskozite değerleri Brookfield DV2T RVCP model viskozite ölçüm cihazı ile CPA-40Z ve CPA-52Z tip spindle ve 0.5 ml örnek kullanılarak belirlenmiştir (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı).

3.3. Yöntem

3.3.1. Sentez

Schiff bazı ve diamin bileşiklerinin sentezi

4-florobenzaldehit ile uygun alifatik diaminlerin (M-metiletilediamin ve N-etiletilediamin) metanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonları sonucunda Schiff bazları sentezlenmiş, daha sonra Schiff bazlarının NaBH_4 ile indirgenmesinden ise diaminler elde edilmiştir (Akbaş ve ark., 2013) (Şekil 3.1).



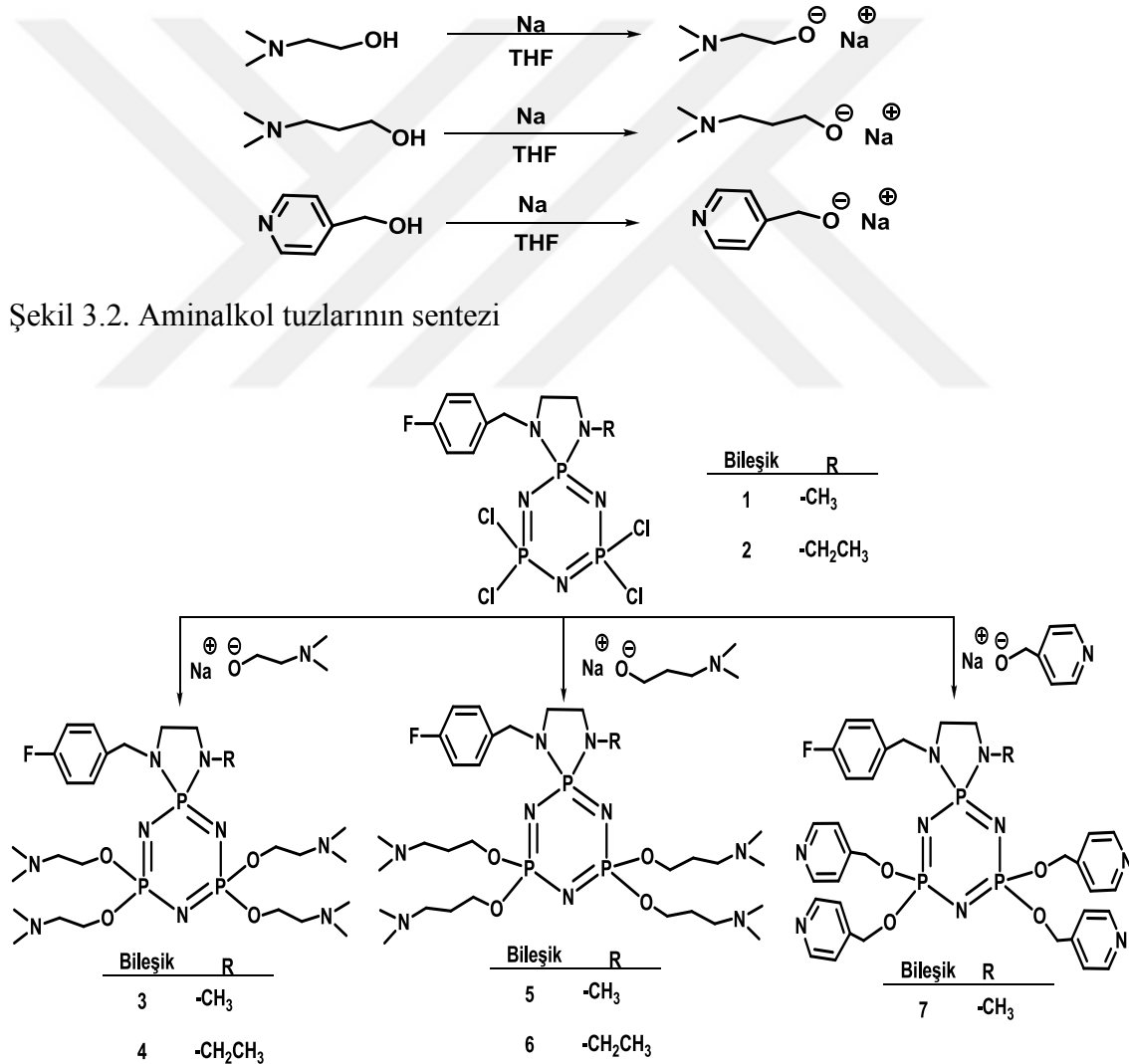
Şekil 3.1. Schiff bazı ve diamin bileşiklerinin sentezi

Tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiklerinin sentezi

Sentezlenen diaminlerle trimerin (1:1) THF ortamında, trietilamin varlığında ve buz banyosundaki reaksiyonları sonucunda tetrakloro mono-4-florobenzil spirosiklotrifosfazenler (**1-2**) elde edilmiştir. Bu tepkimelerden beklenen ürünlerden sadece *spiro* izomerlerin olduğu belirlenmiştir (Akbaş ve ark., 2013) (Şekil 3.3).

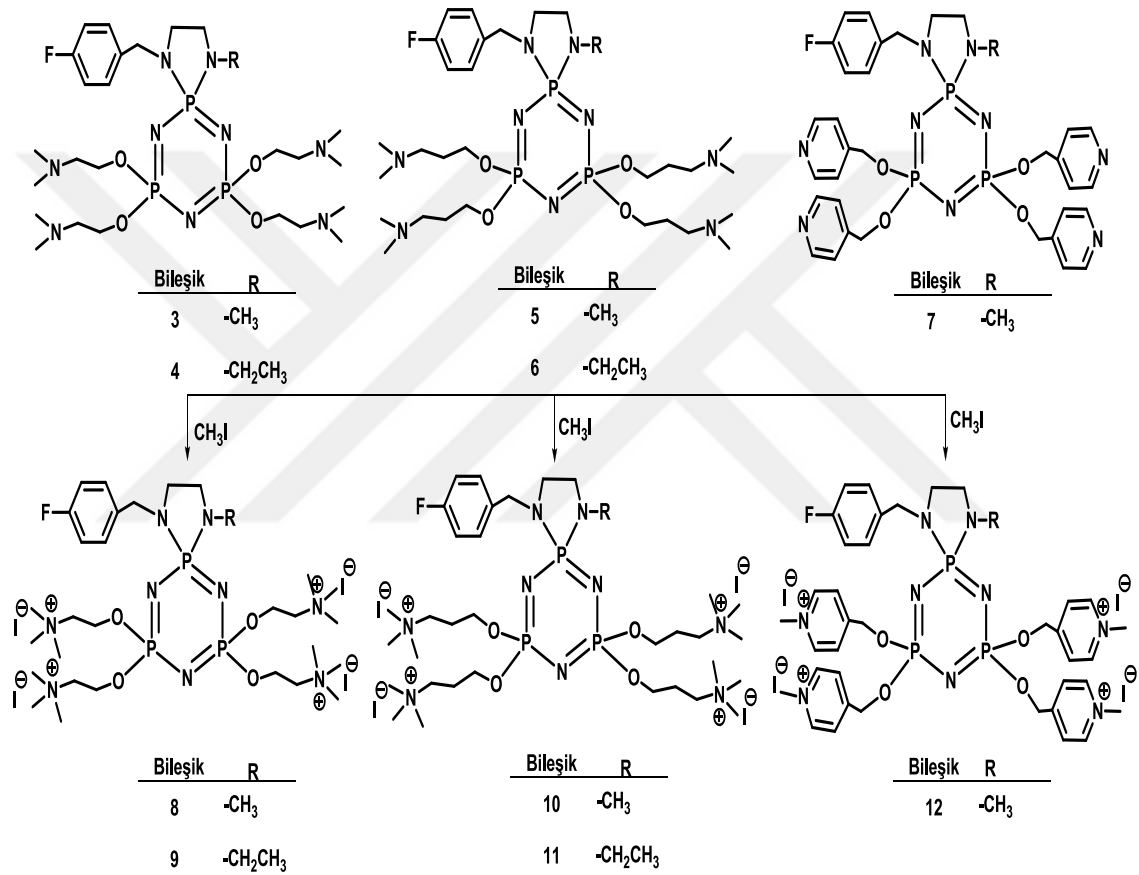
Tetra(dimetilamino)-etoksi, tetra(dimetilamino)-propoksi ve tetrapiridil- metoksi mono(4-florobenzil)siklotrifosfazen bileşiklerinin sentezi

2-dimetilaminoetanol, 3-dimetilamino-1-propanol ve 4-piridinmetanol'ün buz banyosu kullanılarak THF ortamında Na metali ile reaksiyonundan amin alkol tuzları elde edilmiştir (Şekil 3.2). Elde edilen bu amin alkol tuzlarının tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşikleri ile oda sıcaklığındaki reaksiyonları sonucunda tetra(dimetilamino)-etoksi, tetra(dimetilamino)-propoksi ve tetrapiridil-metoksi mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen türevleri sentezlenmiştir (Şekil 3.3).



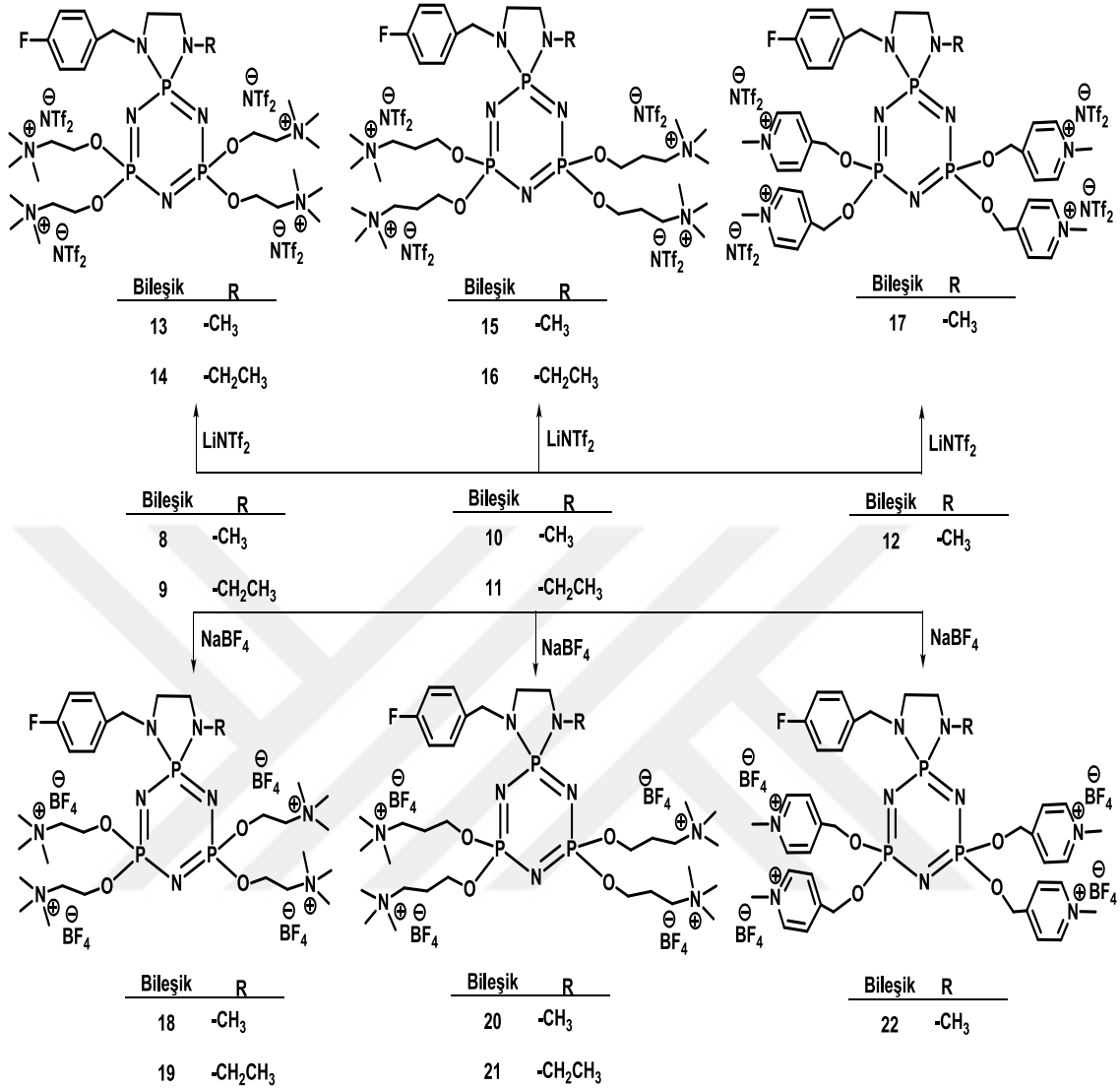
Poli(trimetilamonyum)- ve poli(N-metoksipridinyum)- fosfazen iyonik sıvılarının sentezi

(Dimetilamino)-etoksi, (dimetilamino)-propoksi ve piridil-metoksi zincirlerinden oluşan siklotrifosfazen türevlerinin THF ortamında metil iyodür ile reaksiyonu sonucunda poliyot tuzları (**8-12**) sentezlenmiş ve sübstitüe azotlar kuaternize hale getirilmiştir (Şekil 3.4)



Şekil 3.4. Tetrakis(trimetilamonyum) ve tetrakis(N-metilpiridinyum) fosfazen poli(iyodo) İS'lerin sentezi

Sübstitüe azotların kuaternize hale getirilmesiyle oluşan trimerik FEİS'lerin THF ortamında LiN(SO₂CF₃)₂ ve NaBF₄ ile yer değiştirme reaksiyonu ile yeni İS'ler sentezlenmiştir. (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6)

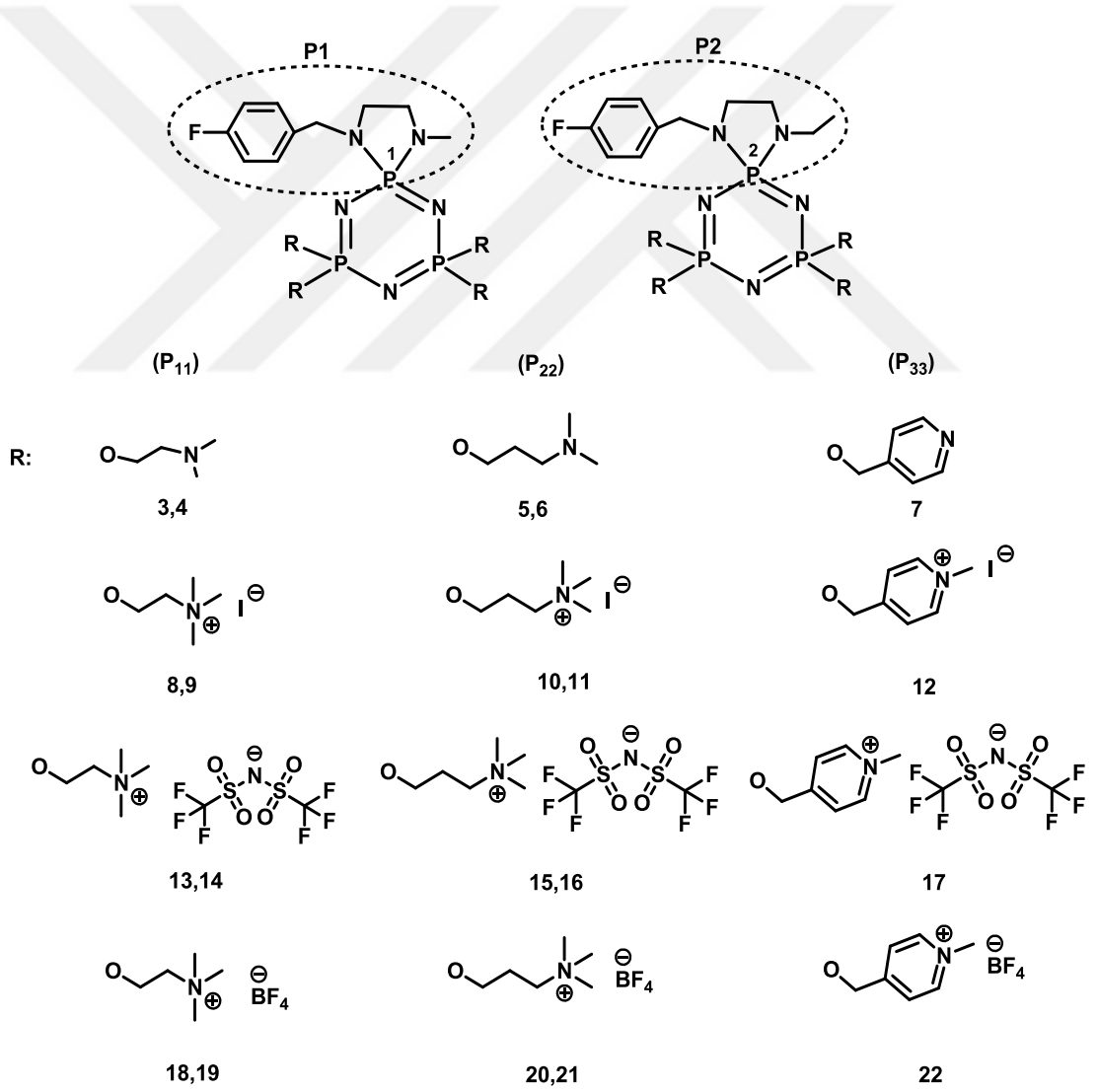


Şekil 3.5. Tetrakis(trimetilamonyum) ve tetrakis(*N*-metilpiridinyum) fosfazen poli[bis(triflorometansülfonil)amid] (**13-17**) ve poli(tetrafloroborat) (**18-22**) İS'lerinin sentezi

3.3.2. Bileşiklerin kapalı formüllerinin oluşturulması ve adlandırma

Sentezlenen tüm bileşikler IUPAC sistemine göre adlandırılmıştır (Çizelge 3.1). İS'ler katyon ve anyon içeren yapılardır. Bu tür yapılara [Katyonik Bileşen]ⁿ⁺[Anyonik Bileşen]^{m-} gibi bir kapalı formül önerilebilir. Bu maksatla, yeni İS'lere belli bir usule göre bir kapalı formül önerildi. Fosfor uçları dikkate alınarak (Şekil 3.6) katyonik bileşen aşağıdaki gibi oluşturuldu.

- Trimer esas alındı.
- Trimerdeki fosforlar, üzerlerindeki bağlı gruplara göre numaralandırıldı.
- Trimerdeki *spiro* halkanın bağlı olduğu fosfor, diaminin farklılığına göre P₁ ve P₂ olarak numaralandırıldı.
- Trimerdeki diğer iki fosfor ise, bağlı R (amino alkol) grubunun farklılığına göre P₁₁, P₂₂ ve P₃₃ olarak numaralandırıldı.
- Diğer taraftan, anyonik bileşenler; süstitüe azotları kuaternize hale getirmede kullanılan CH₃I, NaBF₄ ve LiN(SO₂CF₃)₂ (Li[NTf₂]) den elde edilen [I]⁻, [NTf₂]⁻ ve [BF₄]⁻ anyonlarıdır.



Şekil 3.6. FEİS'lerin (8-22) kapalı formüllerinin oluşturulması

Çizelge 3.1’de çıkış bileşikleri (3-7) ve bunların kuaterneştirilmesiyle elde edilen İS’lerin (8-22) kapalı formülleri verilmiştir.

Çizelge 3.1 Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri, açık yapıları ve adları

Kapalı Formül (Bileşik No)	Açık yapısı	Adı
[P ₁ 2P ₁ 1 ₃ N] (3)		1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-7,7,9,9-tetrail-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N-dimetiletan-1-amin)-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ ⁵ ,7λ ⁵ ,9λ ⁵ -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien
[P ₂ 2P ₁ 1 ₃ N] (4)		1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-7,7,9,9-tetrail-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N-dimetiletan-1-amin)-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ ⁵ ,7λ ⁵ ,9λ ⁵ -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien
[P ₁ 2P ₂ 2 ₃ N] (5)		1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-7,7,9,9-tetrail-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N-dimetilpropan-1-amin)-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ ⁵ ,7λ ⁵ ,9λ ⁵ -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien
[P ₂ 2P ₂ 2 ₃ N] (6)		1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-7,7,9,9-tetrail-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N-dimetilpropan-1-amin)-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ ⁵ ,7λ ⁵ ,9λ ⁵ -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien
[P ₁ 2P ₃ 3 ₃ N] (7)		1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-7,7,9,9-tetrakis(piridin-4-iletoksi)-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ ⁵ ,7λ ⁵ ,9λ ⁵ -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien

Çizelge 3.1 (Devam) Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları

Kapalı Formül (Bileşik No)	Açık yapısı	Adı
$[P_12P_{113N}][I]_4$ (8)		1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetrasil-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N,N-trimetiletan-1-aminyum) iyodür
$[P_22P_{113N}][I]_4$ (9)		1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetrasil-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N,N-trimetiletan-1-aminyum) iyodür
$[P_12P_{223N}][I]_4$ (10)		1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetrasil-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N,N-trimetilpropan-1-aminyum) iyodür
$[P_22P_{223N}][I]_4$ (11)		1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetrasil-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N,N-trimetilpropan-1-aminyum) iyodür
$[P_12P_{333N}][I]_4$ (12)		1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetrasil-tetrakis(oksi)-tetrakis(metilen)tetrakis(1-metilpiridin-1-yum) iyodür

Çizelge 3.1 (Devam) Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları

Kapalı Formül (Bileşik No)	Açık yapısı	Adı
$[P_12P_{11}3N][NTf_2]_4$ (13)		1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspairo[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetraol-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N,N-trimetiletan-1-aminyum) bis((triflorometil)sülfolil)amid
$[P_22P_{11}3N][NTf_2]_4$ (14)		1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspairo[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetraol-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N,N-trimetiletan-1-aminyum) bis((triflorometil)sülfolil)amid
$[P_12P_{22}3N][NTf_2]_4$ (15)		1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspairo[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetraol-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N,N-trimetilpropan-1-aminyum) bis((triflorometil)sülfolil)amid
$[P_22P_{22}3N][NTf_2]_4$ (16)		1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspairo[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetraol-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N,N-trimetilpropan-1-aminyum) bis((triflorometil)sülfolil)amid
$[P_12P_{33}3N][NTf_2]_4$ (17)		1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspairo[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetraol-tetrakis(oksi)-tetrakis(metilen)tetrakis(1-metilpiridin-1-yum) bis((triflorometil)sülfolil)amid

Çizelge 3.1 (Devam) Sentezlenen bileşiklerin açık yapıları ve adları

Kapalı Formül (Bileşik No)	Açık yapısı	Adı
$[P_12P_113N][BF_4]_4$ (18)		1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetrasil-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N,N-trimetiletan-1-aminyum) tetraflorborat
$[P_22P_113N][BF_4]_4$ (19)		1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetrasil-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N,N-trimetiletan-1-aminyum) tetraflorborat
$[P_12P_223N][BF_4]_4$ (20)		1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetrasil-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N,N-trimetilpropan-1-aminyum) tetraflorborat
$[P_22P_223N][BF_4]_4$ (21)		1-[(4-florfenil)metil]-4-etil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetrasil-tetrakis(oksi)-tetrakis(N,N,N-trimetilpropan-1-aminyum) tetraflorborat
$[P_12P_333N][BF_4]_4$ (22)		1-[(4-florfenil)metil]-4-metil-1,4,6,8,10-pentaaza-5 λ^5 ,7 λ^5 ,9 λ^5 -trifosfaspiro[4.5]deka-5,7,9-trien-7,7,9,9-tetrasil-tetrakis(oksi)-tetrakis(metilen)tetrakis(1-metilpiridin-1-yum) tetraflorborat

3.4. Deneysel Bölüm

3.4.1. [P₁2P₁13N] (Bileşik 3)

250 mL'lik bir balonda 100 mL kuru THF içerisinde çözülmüş 2-dimetilaminoetanol bileşiğine (2.22 mL, 21.9 mmol) metalik Na (0.59 g, 21.9 mmol) buz banyosunda ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığı altında 48 saat devam ettikten sonra tepkime ortamına kuru THF içerisinde çözülmüş tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiği (1) (1.00 g, 2.19 mmol) oda sıcaklığında damla damla eklendi. 72 saat sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Diklorometan ile yapılan ekstraksiyon işleminden sonra tetra(dimetilamino)etoksi mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiği yağimsı ürün olarak elde edilmiştir, verim % 83.8 (1.34 g).

3.4.2. [P₂2P₁13N] (Bileşik 4)

Bileşik (3)'ün sentez yöntemine göre 2-dimetilaminoetanol (2.14 mL, 21.2 mmol) ve metalik Na'un (0.49 g, 21.2 mmol) etkileştirilmesi ve daha sonra ortama tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiğinin (2) (1.00 g, 2.12 mmol) ilavesi ile elde edilmiştir, verim % 88.1 (1.48 g).

3.4.3. [P₁2P₂23N] (Bileşik 5)

Bileşik (3)'ün sentez yöntemine göre 3-dimetilamino-1-propanol (2.59 mL, 21.9 mmol) ve metalik Na'un (0.50 g, 21.9 mmol) etkileştirilmesi ve daha sonra ortama tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiğinin (1) (1.00 g, 2.19 mmol) ilavesi ile elde edilmiştir, verim % 84.4 (1.52 g).

3.4.4. [P₂2P₂23N] (Bileşik 6)

Bileşik (3)'ün sentez yöntemine göre 3-dimetilamino-1-propanol (2.51 mL, 21.2 mmol) ve metalik Na'un (0.49 g, 21.2 mmol) etkileştirilmesi ve daha sonra ortama tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiğinin (2) (1.00 g, 2.12 mmol) ilavesi ile elde edilmiştir, verim % 86.3 (2.01 g).

3.4.5. [P₁2P₃3N] (Bileşik 7)

Bileşik (3)'ün sentez yöntemine göre 4-piridinmetanol (2.39 g, 21.9 mmol) ve metalik Na'un (0.50 g, 21.9 mmol) etkileştirilmesi ve daha sonra ortama tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiğinin (1) (1.00 g, 2.19 mmol) ilavesi ile elde edilmiştir, verim % 84.7 (1.77 g).

3.4.6. [P₁2P₁13N][I]₄ (Bileşik 8)

150 mL'lik bir balonda 75 mL kuru THF içerisinde çözülmüş bileşik (3) (1.00 g, 1.50 mmol) üzerine metil iyodür (0.75 mL, 11.98 mmol) oda sıcaklığı altında damla damla ilave edildi. Tepkime oda sıcaklığı altında 48 saat devam ettikten sonra oluşan katı kısım süzülerek ayrıldı. Sırasıyla aseton ve pentan çözücüleri ile yıkanarak vakumda kurutuldu, verim % 79.1 (1.82 g).

3.4.7. [P₂2P₁13N][I]₄ (Bileşik 9)

Bileşik (8)'de belirtilen sentez yöntemi esas alınarak bileşik (4) (1.00 g, 1.47 mmol) ve metil iyodürün (0.73 mL, 11.74 mmol) reaksiyonu sonucunda bileşik (9) elde edilmiştir, verim % 79.8 (2.06 g).

3.4.8. [P₁2P₂23N][I]₄ (Bileşik 10)

Bileşik (8)'de belirtilen sentez yöntemi esas alınarak bileşik (5) (1.00 g, 1.38 mmol) ve metil iyodürün (0.69 mL, 11.05 mmol) reaksiyonu sonucunda bileşik (10) elde edilmiştir, verim % 81.4 (1.97 g).

3.4.9. [P₂2P₂23N][I]₄ (Bileşik 11)

Bileşik (8)'de belirtilen sentez yöntemi esas alınarak bileşik (6) (1.00 g, 1.36 mmol) ve metil iyodürün (0.68 mL, 10.84 mmol) reaksiyonu sonucunda bileşik (11) elde edilmiştir, verim % 83.5 (2.13 g).

3.4.10. [P₁2P₃3N][I]₄ (Bileşik 12)

Bileşik (8)'de belirtilen sentez yöntemi esas alınarak bileşik (7) (1.00 g, 1.34 mmol) ve metil iyodürün (0.67 mL, 10.70 mmol) reaksiyonu sonucunda bileşik (12) elde edilmiştir, verim % 82.9 (1.58 g).

3.4.11. [P₁2P₁13N][NTf₂]₄ (Bileşik 13)

100 mL'lik bir beherde 25 mL saf su içerisinde çözülmüş bileşik (8) (1.00 g, 0.81 mmol) üzerine 10 mL saf su içerisinde çözülmüş bis(triflorometan)sülfonimid lityum tuzu (1.39 g, 4.86 mmol) oda sıcaklığı altında damla damla ilave edildi. Karışım 40 °C sıcaklık altında 1 saat bekletildikten sonra su ile karışmayan viskoz bir sıvı meydana geldi. Sulu faz aktarıldıktan sonra ürün birkaç defa saf su ile yıkandı. Yağimsı ürün asetonda çözülerek ortamdaki alındı. Çözücünün uzaklaştırılması ile ürün saf olarak elde edilmiştir, verim % 83.8 (2.33 g).

3.4.12. [P₂2P₁13N][NTf₂]₄ (Bileşik 14)

Bileşik (13)'de belirtilen sentez yöntemi esas alınarak bileşik (9) (1.00 g, 0.80 mmol) ve bis(triflorometan)sülfonimid lityum tuzunun (1.38 g, 4.80 mmol) reaksiyonu sonucunda bileşik (14) elde edilmiştir, verim % 82.2 (2.36 g).

3.4.13. [P₁2P₂23N][NTf₂]₄ (Bileşik 15)

Bileşik (13)'de belirtilen sentez yöntemi esas alınarak bileşik (10) (1.00 g, 0.77 mmol) ve bis(triflorometan)sülfonimid lityum tuzunun (1.33 g, 4.65 mmol) reaksiyonu sonucunda bileşik (15) elde edilmiştir, verim % 84.2 (2.45 g).

3.4.14. [P₂P₂₂3N][NTf₂]₄ (Bileşik 16)

Bileşik (13)'de belirtilen sentez yöntemi esas alınarak bileşik (11) (1.00 g, 0.77 mmol) ve bis(triflorometan)sülfonimid lityum tuzunun (1.32 g, 4.60 mmol) reaksiyonu sonucunda bileşik (16) elde edilmiştir, verim % 81.8 (2.47 g).

3.4.15. [P₁2P₃₃3N][NTf₂]₄ (Bileşik 17)

Bileşik (13)'de belirtilen sentez yöntemi esas alınarak bileşik (12) (1.00 g, 0.76 mmol) ve bis(triflorometan)sülfonimid lityum tuzunun (1.31 g, 4.56 mmol) reaksiyonu sonucunda bileşik (17) elde edilmiştir, verim % 83.2 (1.04 g).

3.4.16. [P₁2P₁₁3N][BF₄]₄ (Bileşik 18)

100 mL'lik bir beherde 25 mL saf su içerisinde çözülmüş bileşik (8) (1.00 g, 0.81 mmol) üzerine 10 mL saf su içerisinde çözülmüş sodyum tetrafloroborat (0.36 g, 3.24 mmol) oda sıcaklığı altında damla damla ilave edildi. Karışım 40 °C sıcaklık altında 1 saat bekletildi. Ancak, oluşan ürün suda çözünen bir ürün olduğundan dolayı kuruyana kadar su evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı. Oluşan katı ürün aseton ile ekstrakte edildi, verim % 67.3 (0.68 g).

3.4.17. [P₂2P₁₁3N][BF₄]₄ (Bileşik 19)

Bileşik (18)'de belirtilen sentez yöntemi esas alınarak bileşik (9) (1.00 g, 0.80 mmol) ve sodyum tetrafloroboratın (0.35 g, 3.20 mmol) reaksiyonu sonucunda bileşik (19) elde edilmiştir, verim % 60.8 (0.62 g).

3.4.18. [P₁2P₂₂3N][BF₄]₄ (Bileşik 20)

Bileşik (18)'de belirtilen sentez yöntemi esas alınarak bileşik (10) (1.00 g, 0.77 mmol) ve sodyum tetrafloroboratın (0.34 g, 3.10 mmol) reaksiyonu sonucunda bileşik (20) elde edilmiştir, verim % 69.2 (0.72 g).

3.4.19. $[P_2P_2_23N][BF_4]_4$ (Bileşik 21)

Bileşik (18)'de belirtilen sentez yöntemi esas alınarak bileşik (11) (1.00 g, 0.77 mmol) ve sodyum tetrafloroboratin (0.34 g, 3.06 mmol) reaksiyonu sonucunda bileşik (21) elde edilmiştir, verim % 62.9 (0.66 g).

3.4.20. $[P_12P_3_33N][BF_4]_4$ (Bileşik 22)

Bileşik (18)'de belirtilen sentez yöntemi esas alınarak bileşik (12) (1.00 g, 0.76 mmol) ve sodyum tetrafloroboratin (0.33 g, 3.04 mmol) reaksiyonu sonucunda bileşik (22) elde edilmiştir, verim % 70.2 (0.59 g).

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Sentezi ve Element Analizi Sonuçları

FEİS'ler oda şartlarında katı (**8-12**, **18-22**) ve sıvı (**13-17**) olarak elde edilmiştir. Ancak, katı haldeki FEİS'ler ortam havasına maruz kaldığında yağimsı hale gelmektedir. Çıkış bileşikleri (**3-7**) ortalama % 85, FEİS'ler ise **8-12** % 81, **13-21** %83 ve **18-22** %66 verimle sentezlenmiştir. BF_4^- anyonuna sahip FEİS'lerin (**18-22**) diğer İS'lere göre verimlerinin daha düşük çıkması nedeninin reaksiyonda oluşan ve İS ile birlikte çöken NaI 'ün ortamdan uzaklaştırılmasındaki saflaştırılma işleminden kaynaklandığı düşünülmektedir.

FEİS'lerin (**8-22**) element analizleri LECO CHNS 932 marka cihaz kullanılarak oda şartlarında gerçekleştirilmiştir. Çizelge 4.1'de teorik ve deneysel analiz sonuçları verilmiştir. Bu FEİS'lerin oldukça higroskopik oldukları dikkate alınır ve IR, NMR ve termik analiz verileri ile literatür bilgisi de göz önünde bulundurularak içerdikleri su veya çözücü oranları eklendiğinde teorik ve deneysel element analiz değerlerinin beklendiği gibi uyumlu olduğu ortaya çıkmıştır.

Çizelge 4.1. FEİS'lerin element analiz sonuçları

FEİS	Mol kütlesi (g/mol)	Element Analizi (Teorik)			
		%C	%H	%N	%S
$\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{F}_4\text{N}_9\text{O}_{4.5}\text{P}_3$ (8)	1235.43	28.95	5.79	9.55	
$[\text{P}_1\text{2P}_1\text{13N}][\text{I}]_4$		(29.17)	(5.30)	(10.20)	
$\text{C}_{31}\text{H}_{81}\text{F}_4\text{N}_9\text{O}_{11}\text{P}_3$ (9)	1375.57	27.06	6.20	8.72	
$[\text{P}_2\text{2P}_1\text{13N}][\text{I}]_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		(27.07)	(5.94)	(9.16)	
$\text{C}_{34}\text{H}_{75}\text{F}_4\text{N}_9\text{O}_5\text{P}_3$ (10)	1309.55	30.86	5.73	9.17	
$[\text{P}_1\text{2P}_2\text{23N}][\text{I}]_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		(31.18)	(5.77)	(9.63)	
$\text{C}_{35}\text{H}_{85}\text{F}_4\text{N}_9\text{O}_9\text{P}_3$ (11)	1395.64	30.66	6.32	8.89	
$[\text{P}_2\text{2P}_2\text{23N}][\text{I}]_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$		(30.12)	(6.14)	(9.03)	

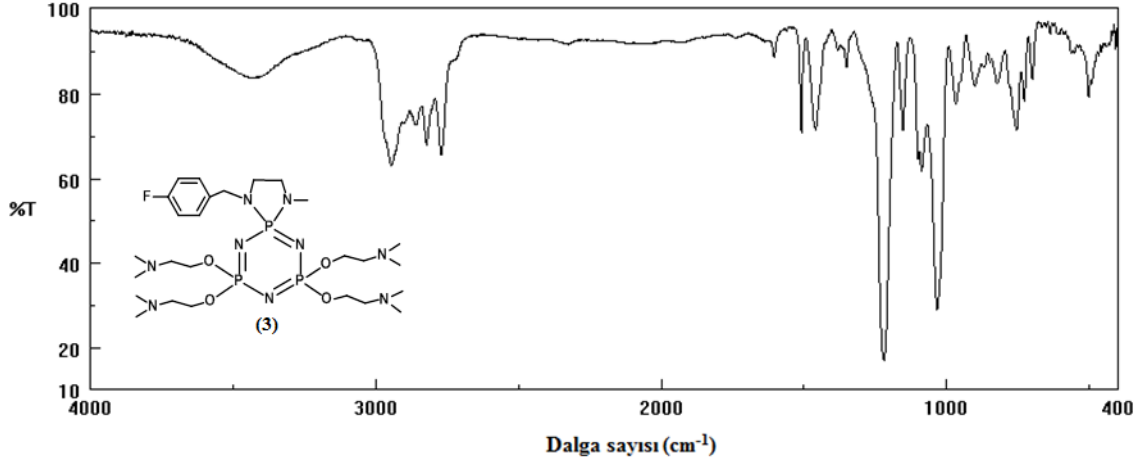
Çizelge 4.1. (Devam) FEİS'lerin element analiz sonuçları

FEİS	Mol kütlesi (g/mol)	Element Analizi (Teorik)			
		%C	%H	%N	%S
C ₄₂ H ₅₇ Fl ₄ N ₉ O ₅ P ₃ (12)	1504.64	37.26	4.42	9.33	
[P ₁ 2P ₃ 3N][I] ₄ .2C ₄ H ₈ O.5/2H ₂ O		(36.72)	(4.69)	(8.38)	
C ₃₈ H ₆₉ F ₂₅ N ₁₃ O ₂₂ P ₃ S ₈ (13)	1884.43	23.97	3.87	9.55	13.71
[P ₁ 2P ₁ 13N][NTf ₂] ₄ .2H ₂ O		(24.22)	(3.69)	(9.66)	(13.61)
C ₃₉ H ₇₃ F ₂₅ N ₁₃ O ₂₃ P ₃ S ₈ (14)	1916.47	24.02	3.87	9.10	13.84
[P ₂ 2P ₁ 13N][NTf ₂] ₄ .3H ₂ O		(24.44)	(3.84)	(9.50)	(13.39)
C ₄₂ H ₇₆ F ₂₅ N ₁₃ O _{21.5} P ₃ S ₈ (15)	1931.53	26.18	4.34	9.11	13.78
[P ₁ 2P ₂ 23N][NTf ₂] ₄ .3/2H ₂ O		(26.12)	(3.97)	(9.43)	(13.28)
C ₄₃ H ₈₂ F ₂₅ N ₁₃ O _{23.5} P ₃ S ₈ (16)	1981.59	26.58	4.01	8.71	13.16
[P ₂ 2P ₂ 23N][NTf ₂] ₄ .7/2H ₂ O		(26.06)	(4.17)	(9.19)	(12.95)
C _{53.5} H ₆₇ F ₂₅ N ₁₃ O ₂₄ P ₃ S ₈ (17)	2100.58	30.78	3.48	8.91	12.17
[P ₁ 2P ₃₃ 3N][NTf ₂] ₄ .5/2C ₃ H ₆ O.3/2H ₂ O		(30.59)	(3.21)	(8.67)	(12.21)
C ₃₀ H ₆₈ B ₄ F ₁₇ N ₉ O _{5.5} P ₃ (18)	1102.06	32.09	5.47	10.93	
[P ₁ 2P ₁ 13N][BF ₄] ₄ .3/2H ₂ O		(32.70)	(6.22)	(11.44)	
C ₃₁ H ₆₉ B ₄ F ₁₇ N ₉ O ₅ P ₃ (19)	1107.08	33.72	5.90	11.23	
[P ₂ 2P ₁ 13N][BF ₄] ₄ .H ₂ O		(33.63)	(6.28)	(11.39)	
C ₃₄ H ₇₃ B ₄ F ₁₇ N ₉ O ₄ P ₃ (20)	1131.14	36.10	6.50	11.14	
[P ₁ 2P ₂ 23N][BF ₄] ₄		(35.82)	(6.54)	(11.06)	
C ₃₅ H ₇₇ B ₄ F ₁₇ N ₉ O ₅ P ₃ (21)	1163.18	36.50	5.73	10.24	
[P ₂ 2P ₂ 23N][BF ₄] ₄ .H ₂ O		(36.14)	(6.67)	(10.84)	
C ₃₈ H ₅₃ B ₄ F ₁₇ N ₉ O ₆ P ₃ (22)	1191.02	38.00	3.77	10.56	
[P ₁ 2P ₃ 3N][BF ₄] ₄ .2H ₂ O		(38.32)	(4.49)	(10.58)	

4.2. IR Spektrumları ile İlgili Yorumlar

Tamamen süstitüe siklotrifosfazen bileşiklerine (3-7) ve bu bileşiklerden oluşturulan FEİS'lere (8-22) ait IR spektrumları KBr pelletleri hazırlanarak çekilmiştir. Bileşik 3, 8, 13 ve 18'in IR spektrumları Şekil 4.2-4.5'de verilmiştir. Diğer bileşiklere ait IR spektrumları EK 7.1'de bulunmaktadır. Spektrumlardan da görüldüğü üzere bileşiklerdeki belirleyici gruplara ait pikler tespit edilerek beklenen yapılar doğrulanmaya çalışılmıştır. FEİS (8-12) ve FEİS (18-22) katı olarak elde edilirken ortam havasına maruz kaldığında yağimsı hale gelmektedir. Vakumlu desikatörde kurutularak su uzaklaştırılmaya çalışılmış, ancak FEİS'lerin normal şartlarda eski hallerine dönüşümü çabuk olduğundan bunu sürdürmek kolay olmamıştır. Bu durum FEİS'lerin infrared spektrumları ve termal analiz eğrilerinden çok rahat fark edilmektedir. Bileşiklerin IR spektrumlarında $\sim 3487 \text{ cm}^{-1}$ civarında su bandı gözlenmektedir. Literatürdeki İS'lerde de benzer durum gözlenmiştir (Omotowa ve ark., 2004; Allcock ve ark., 1986; Çiftçi ve ark., 2015).

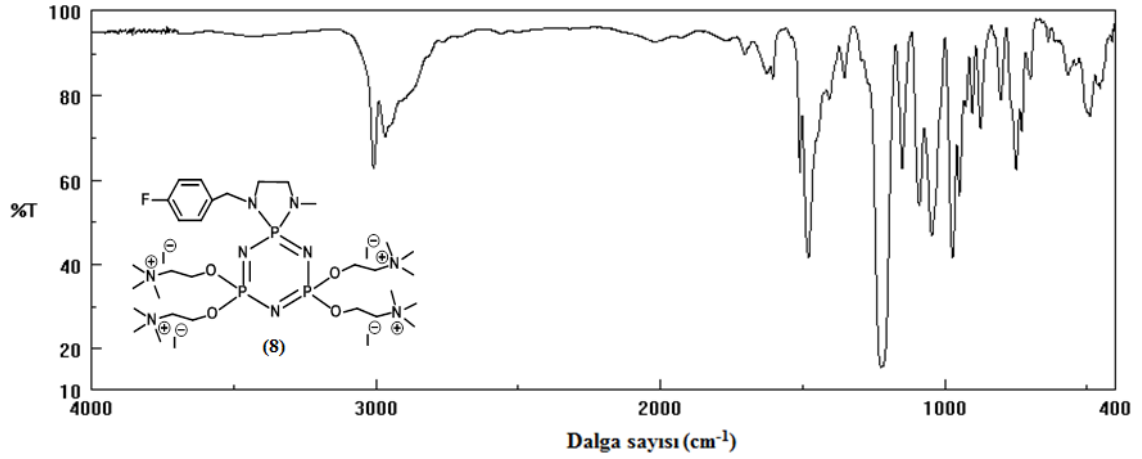
IR spektrum şekillerine bakıldığında $3069\text{-}3066 \text{ cm}^{-1}$ ve $3045\text{-}3032 \text{ cm}^{-1}$ aralıklarında aromatik C-H asimetric ve simetric gerilme, $2951\text{-}2926 \text{ cm}^{-1}$ ve $2868\text{-}2817 \text{ cm}^{-1}$ aralıklarında ise alifatik C-H gerilme titreşim frekansları görülmektedir. Bu pikler mevcut siklotrifosfazen yapılar için beklenen bir durumdur. Aminalkol tuzlarının trimere bağlandığına dair en önemli bilgi; siklotrifosfazenlerin IR spektrumlarında $1250\text{-}1218 \text{ cm}^{-1}$ ve $1153\text{-}1151 \text{ cm}^{-1}$ aralıklarında $\nu_{\text{P=N}}$ gerilme titreşimleri belirgin bir şekilde gözlenirken, yapıların tamamen süstitüe hale gelmesi durumunda $\nu_{\text{P-Cl}}$ asimetric ve simetric gerilme titreşimlerinin kaybolması belirgin olarak ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, spektrumlarda P-O-C gerilme titreşimlerine ait olan ve $980\text{-}961 \text{ cm}^{-1}$ aralığında çıkan pikler de aminoalkol tuzlarının tetrakloro mono(4-florobenzil)spirofosfazen bileşiklerine (1 ve 2) bağlandığının önemli bir delilidir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Bileşik 3'ün IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3433 (-OH); 3066, 3039 (C-H arom.); 2945, 2821 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.) 1250, 1152 (P=N); 1034 (C-F); 968 (P-O-C).

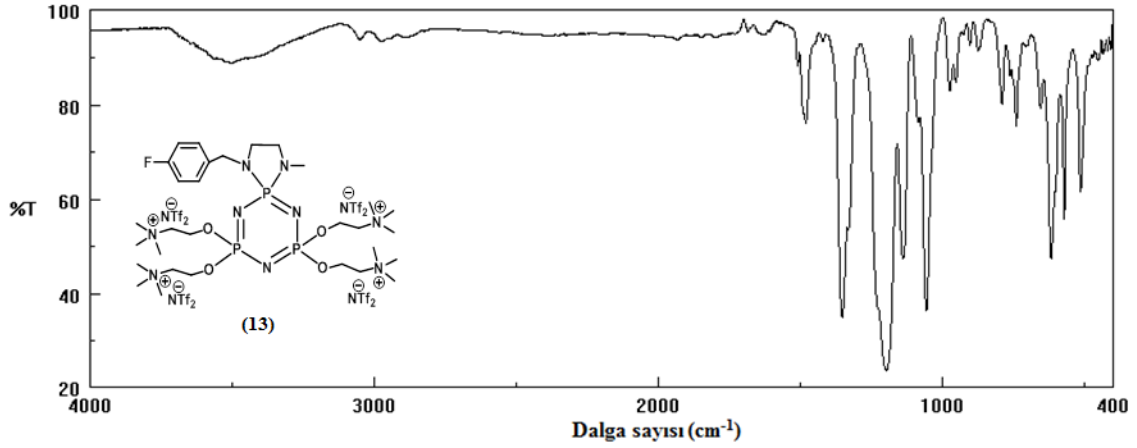
Yeni FEİS'lere (8-22) ait IR spektrumlarına bakıldığında beklenen pikler ve bunlardaki kaymalar tespit edilirken ayırt edici olarak kuaternizasyonun gerçekleştiği $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ grubun gerilme titreşimine ait yeni bir pikin ortaya çıktığı görülür. Çıkış bileşiklerinde olduğu gibi FEİS'lerde de $\sim 3506 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin nemden kaynaklanan -OH gerilme titreşimlerine ait olduğu sanılmaktadır. Diğer taraftan çıkış bileşiklerine ait aromatik C-H asimetric ve simetric gerilme ile alifatik C-H gerilme titreşim pikleri İS'lerde sırası ile $3069\text{-}3051 \text{ cm}^{-1}$ ve $3068\text{-}3026 \text{ cm}^{-1}$ ile $2974\text{-}2927 \text{ cm}^{-1}$ ve $2888\text{-}2856 \text{ cm}^{-1}$ aralıklarında gözlenmektedir. FEİS'lerin IR spektrumlarında $1228\text{-}1195 \text{ cm}^{-1}$ ve $1189\text{-}1137 \text{ cm}^{-1}$ aralıklarında $\nu_{\text{P=N}}$ gerilme ve $995\text{-}921 \text{ cm}^{-1}$ aralığında da P-O-C gerilme titreşim frekanslarının varlığı beklenen yapılara ait önemli ve belirleyici pikler olarak görülebilir. Diğer taraftan, bu İS'lerin IR spektrumlarında en belirleyici grup kuaternize hale gelmiş $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ gruplarıdır ki; $3006\text{-}3016 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan gerilme titreşim frekansları beklenen iyonik bileşiklerin oluştuğuna en önemli delil olarak kabul edilebilir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Bileşik 8'in IR spektrumu

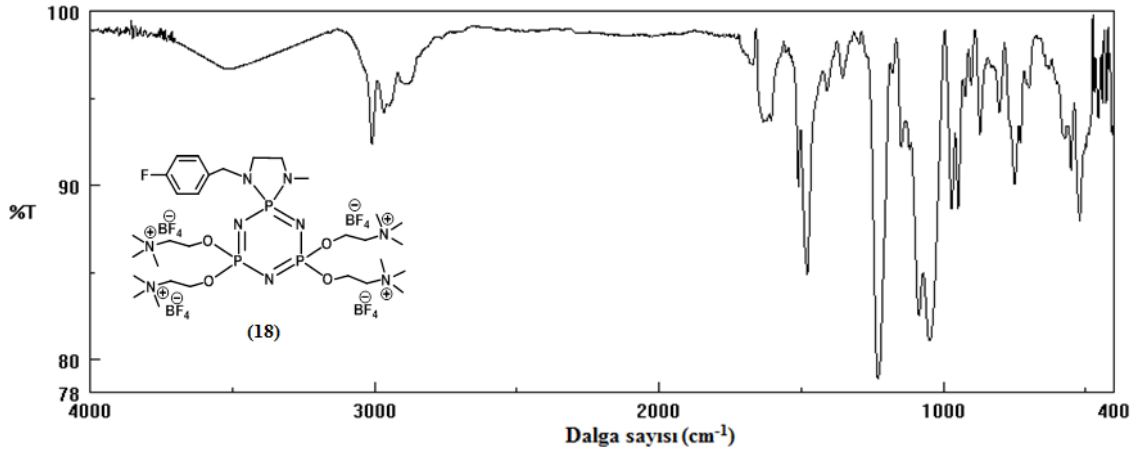
FTIR (KBr, cm^{-1}): 3066, 3039 (C-H arom.); 3007 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2967, 2862 (C-H alif.); 1604, 1508 (C=C arom.) 1224, 1149 (P=N); 1045 (C-F); 973 (P-O-C).

FEİS **13-17**'de bulunan NTf_2^- anyonuna ait S=O pikleri yaklaşık 1353 cm^{-1} 'de (Şekil 4.3), FEİS **18-22**'de bulunan BF_4^- anyonuna ait B-F pikleri ise $1051\text{-}1035 \text{ cm}^{-1}$ aralığında (Şekil 4.4) gözlenmiştir.



Şekil 4.3. Bileşik 13'ün IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3502 (-OH); 3051 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2973, 2886 (C-H alif.); 1609, 1509 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1198, 1139 (P=N); 1058 (C-F); 975 (P-O-C).



Şekil 4.4. Bileşik **18**'in IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3510 (-OH); 3051 (C-H arom.); 3008 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2969, 2880 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.); 1228, 1177 (P=N); 1086 (C-F); 1049 (B-F); 972 (P-O-C).

4.3. ^{31}P -NMR Spektrumlarının Yorumları

Çıkış bileşiklerine (**3-7**) ve bunlardan elde edilen FEİS'lere (**8-22**) ait $\delta\text{P}(\text{NR})_2(\text{spiro})$ ve $\delta\text{P}(\text{OR})_2$ gruplarına ait kayma ve bunlar arasındaki eşleşme enerji değerleri Çizelge 4.2 ve 4.3'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Çıkış bileşiklerine (**3-7**) ait $\delta\text{P}(\text{spiro})$ ve $\delta\text{P}(\text{OR})_2$ gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri

Bileşik	$\delta\text{P}(\text{NR})_2$ (spiro) (P_A)	$\delta\text{P}(\text{OR})_2$ (P_X)	$^2J_{\text{PP}}$
(3)	28.02	19.31	62.7
(4)	27.34	19.25	63.2
(5)	28.01	19.21	62.2
(6)	27.30	19.15	62.1
(7)	27.79	20.13	63.5

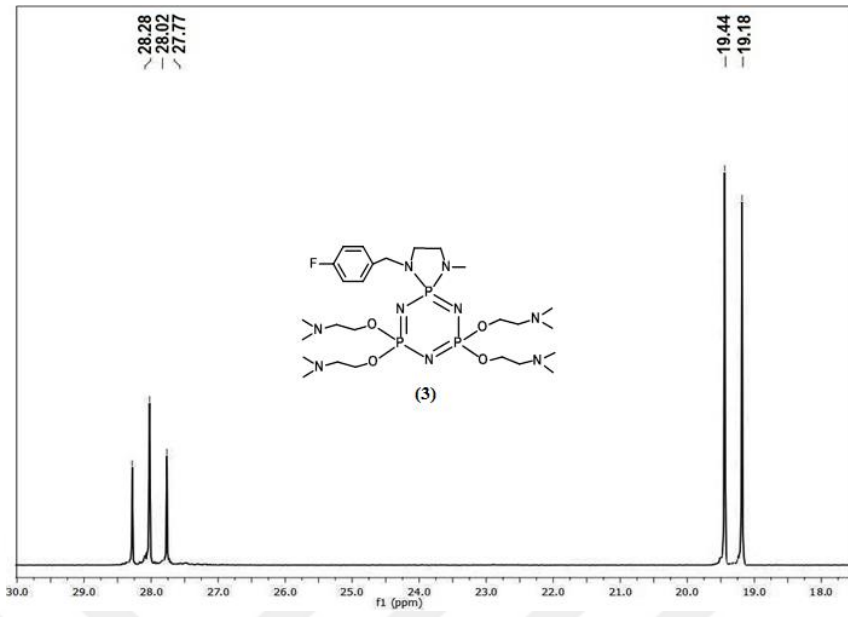
Kimyasal kayma (δ): ppm, J değeri: Hz

Çizelge 4.3. FEİS'lerdeki δ P(NR)₂ ve δ PO₂ gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri

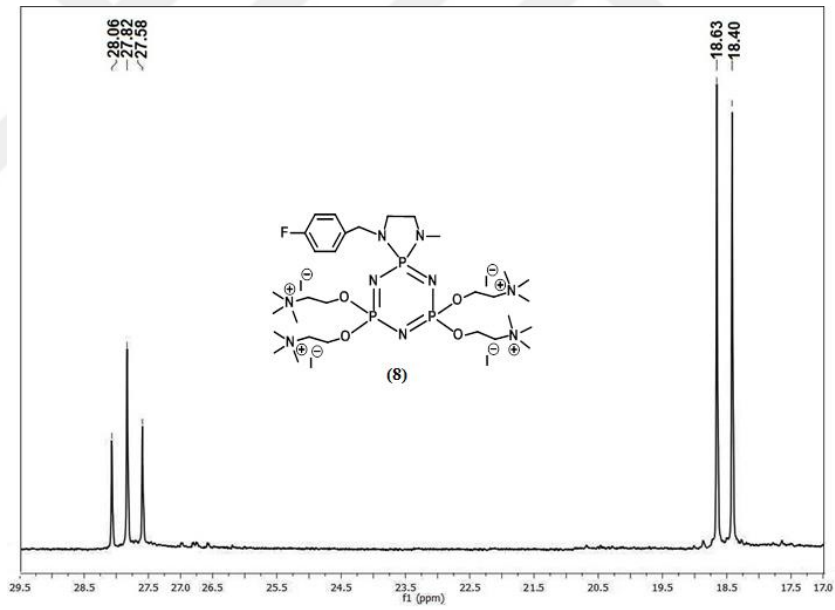
FEİS	δ P(NR) ₂ (spiro) (P _A)	δ P(OR) ₂ (P _X)	² J _{PP}
(8)	27.82	18.52	57.5
(9)	26.56	18.56	57.8
(10)	28.00	19.28	56.7
(11)	26.67	18.71	56.7
(12)	27.69	19.56	58.3
(13)	27.64	19.50	63.4
(14)	26.46	19.44	62.7
(15)	28.10	19.69	63.2
(16)	26.80	19.33	61.9
(17)	27.70	20.64	64.1
(18)	27.86	18.48	57.9
(19)	26.58	18.51	57.8
(20)	28.00	19.28	56.7
(21)	26.73	18.72	56.2
(22)	27.91	18.49	58.1

Kimyasal kayma (δ): ppm, J değeri: Hz

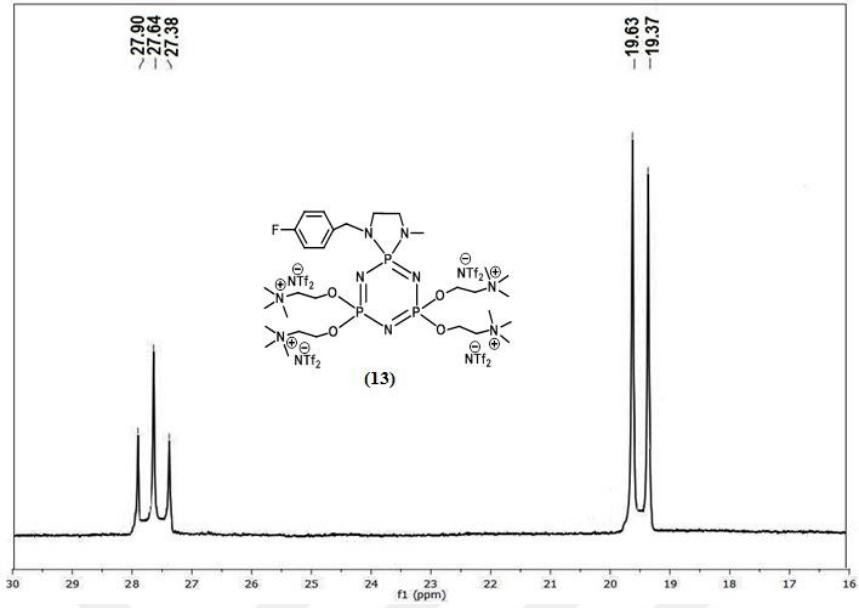
Bileşik **3**, **8**, **13** ve **18**'in ³¹P-NMR spektrumları Şekil 4.5-4.8'de verilmiştir. Diğer yapıların ³¹P-NMR spektrumları ise EK 7.2'de sunulmaktadır. Genellikle aynı grupların bağlı olduğu fosfor atomları eşdeğerdir ve aynı kimyasal kayma değerinde sinyaller vermektedir. Bütün bileşiklerin spin sistemi AX₂ olarak gözlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin ³¹P-NMR spektrumlarında beklendiği gibi P(OR)₂ fosforuna ait bir ikili ve P(NR)₂ fosforuna ait bir üçlü pik gözlenmiştir. Ayrıca, P(OR)₂ ve P(NR)₂ fosforları arasındaki eşleşme sabitleri çıkış maddeleri (**3-7**) için ortalama ²J_{PP}= 62.7 Hz iken, FEİS'ler (**8-22**) için ortalama ²J_{PP}= 59.3 Hz olarak tespit edilmiştir.



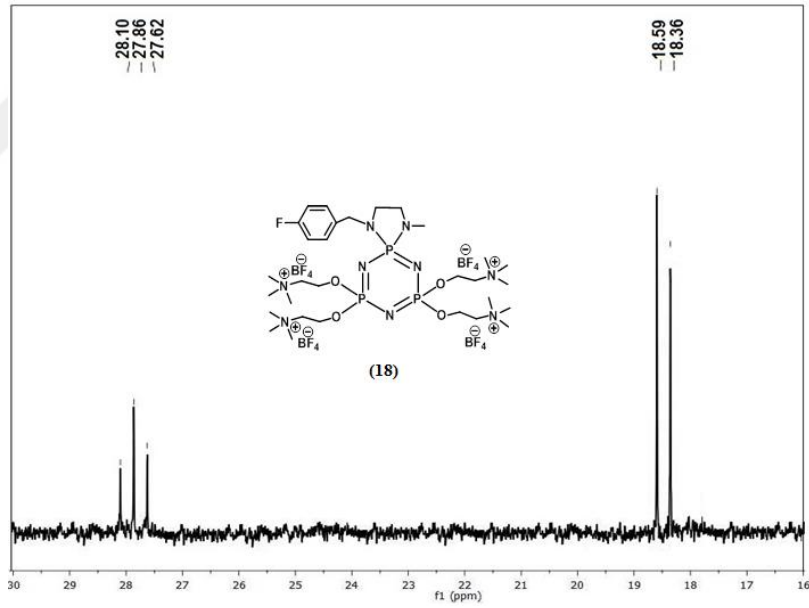
Şekil 4.5. Bileşik (3)'ün ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 4.6. Bileşik (8)'in ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 4.7. Bileşik (13)'ün ^{31}P NMR spektrumu

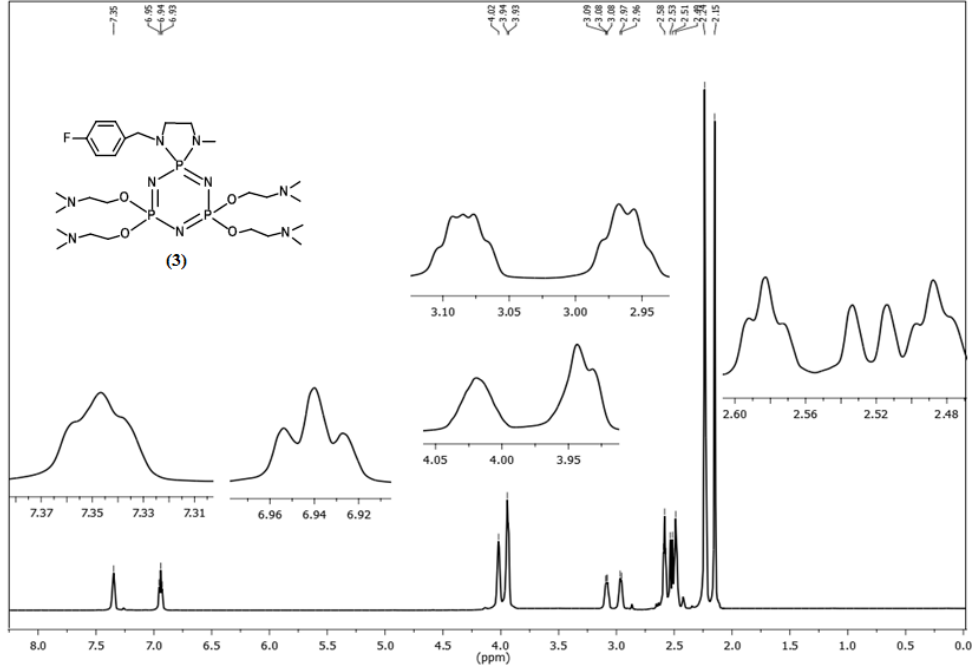


Şekil 4.8. Bileşik (18)'in ^{31}P NMR spektrumu

4.4. ^1H - ve ^{13}C -NMR Spektrumlarının Yorumları

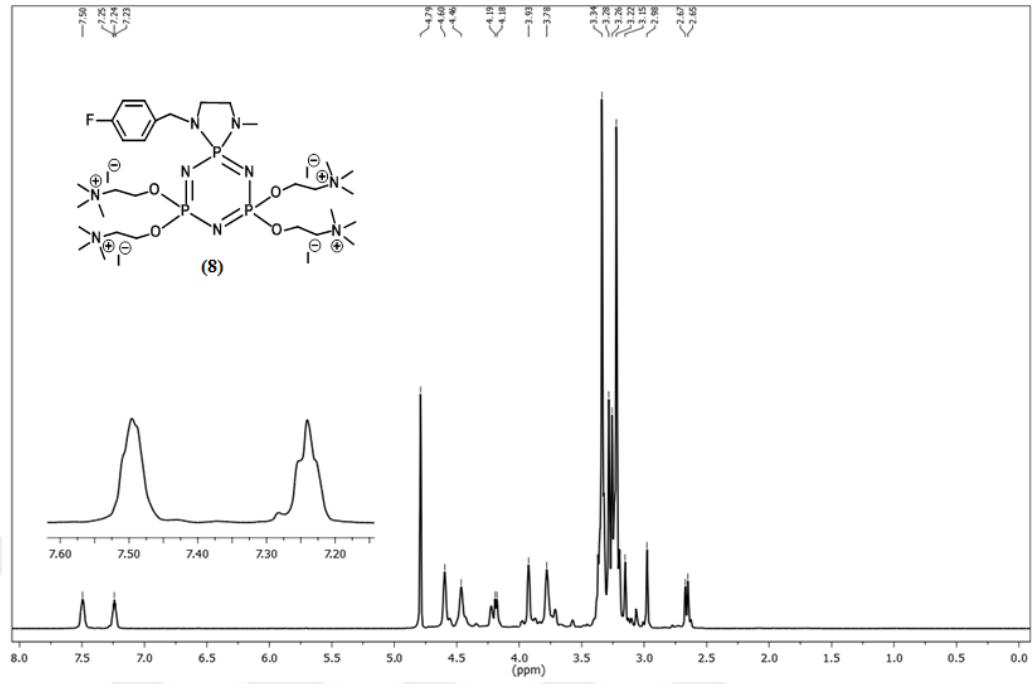
Bileşik **3**, **8**, **13** ve **18**'in Şekil 4.9-4.12'de, diğer bileşiklerin ise EK 7.3'de ^1H -NMR spektrumları gösterilmiştir. Kimyasal kayma değerleri bölüm sonunda verilmiştir. Çıkış bileşiklerinde (**3-7**) $\delta\text{H}_{3,5}$ ve $\delta\text{H}_{2,6}$ değerleri sırası ile 6.93-6.95 ve 7.17-7.36 ppm

aralığındadır. $^3J_{HH}$ ve $^3J_{FH}$ eşleşme sabitlerinin ortalama değerleri ise ~ 8.2 ve 6.5 Hz değerleri arasında bulunmuştur (Şekil 4.9).

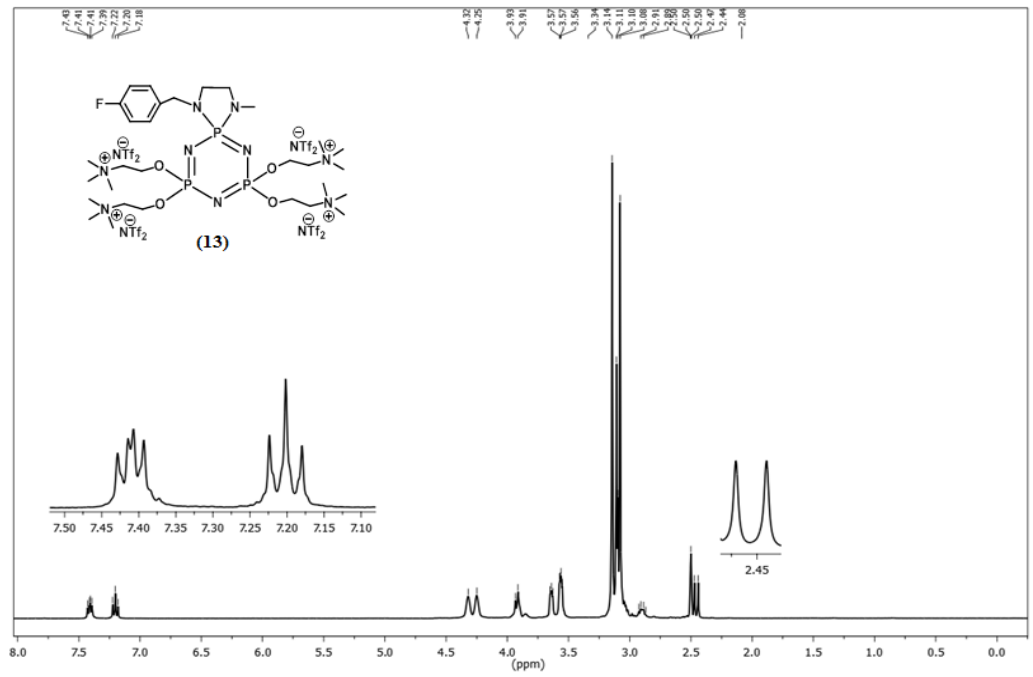


Şekil 4.9. Bileşik (3)'ün 1H -NMR spektrumu

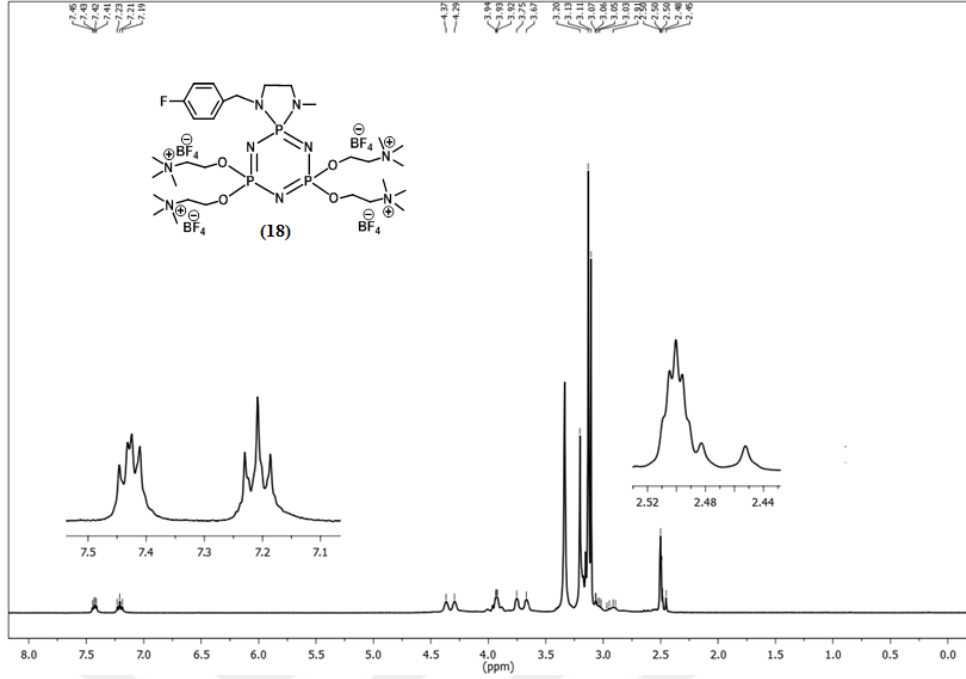
Çıkış maddelerinde (3-6) bulunan $-N(CH_3)_2$ protonları $\delta=2.14$ - 2.20 ppm aralığında (Şekil 4.9), FEİS'lerde (8-21) bulunan $-N(CH_3)_3$ protonları ise $\delta=3.05$ - 3.29 ppm aralığında gözlenmiştir (Şekil 4.10-4.12). FEİS 12, 17 ve 22'de bulunan $-ArN(CH_3)$ protonları $\delta=4.30$ - 4.43 ppm aralığında ortaya çıkmıştır.



Şekil 4.10. Bileşik (8)'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

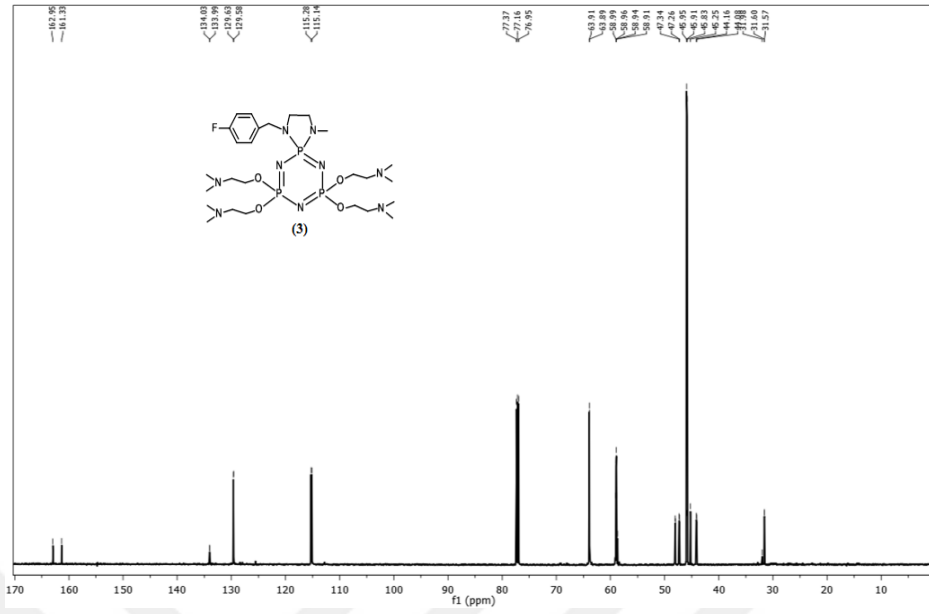


Şekil 4.11. Bileşik (13)'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

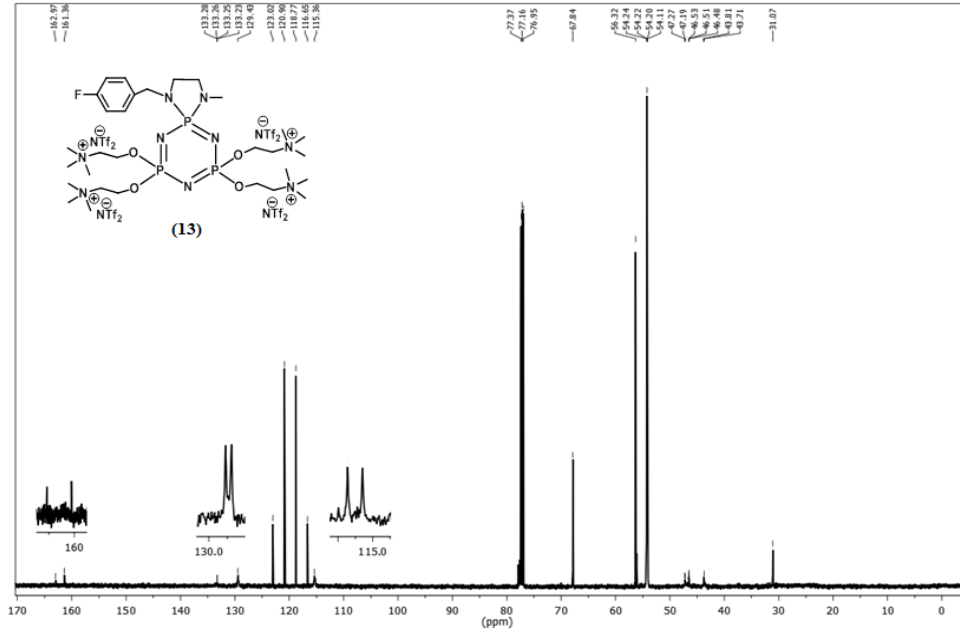


Şekil 4.12. Bileşik (18)'in ^1H -NMR spektrumu

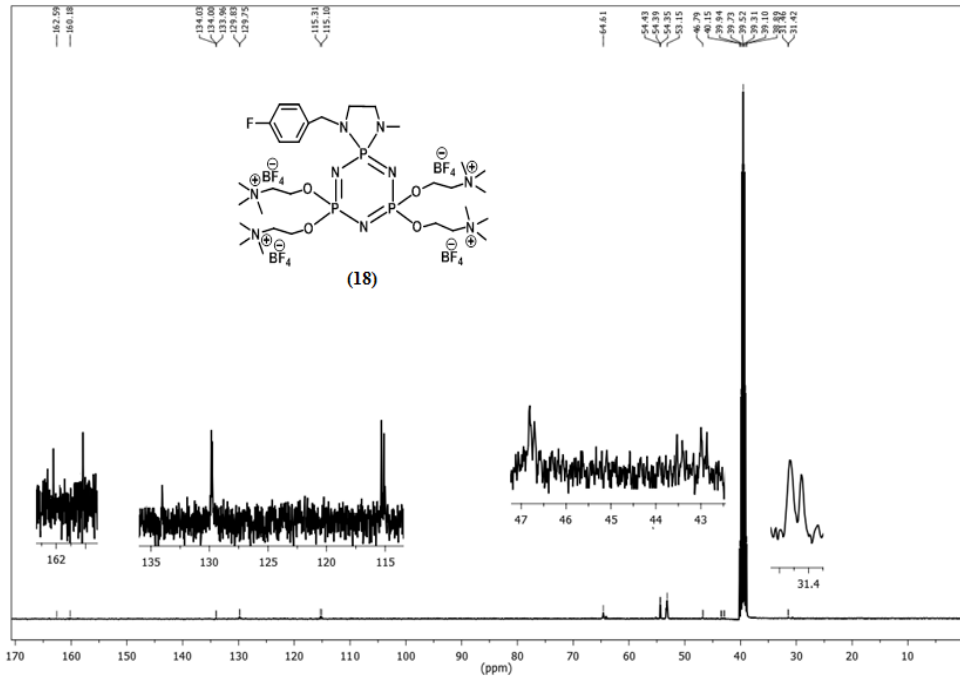
Bileşik **3**, **8**, **13** ve **18**'in Şekil 4.10-4.13'de, diğer bileşiklerin ise EK 7.4'de ^{13}C NMR spektrumları gösterilmiştir. Kimyasal kayma değerleri bölüm sonunda verilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerde aromatik karbonlar (C_1 , $C_{2,6}$, $C_{3,5}$, C_4) $\delta=115$ - 163 ppm aralığında gözlenmiştir. Sübstitüe aril karbonunun kimyasal kayma değeri sübstitüentin elektronegatifliğine bağlıdır. F atomundan dolayı ortalama 162 ppm'de görülen C_1 karbonunun şiddetinin düşük olduğu görülmektedir. Aynı şekilde ortalama 134 ppm'de görülen C_4 karbonunda bağlı olduğu gruptan dolayı şiddeti düşük gözlenmiştir. Aromatik karbon atomları ve fosfor atomları arasında beklenen eşleşmeler C_4 karbonu için $^3J_{\text{PC}}$ 5.2-7.5 Hz olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak, diğer aromatik karbonlar (C_1 , $C_{2,6}$, $C_{3,5}$) ile fosfor atomu arasında herhangi bir eşleşme gözlenmemiştir. F atomunun aromatik karbonlar ile eşleşmesi $C_{3,5}$ karbonu için $^3J_{\text{FC}}$ 7.8-8.3, $C_{2,6}$ karbonu için $^2J_{\text{FC}}$ 21.1-21.6, C_1 karbonu için $^1J_{\text{FC}}$ 242.4-245.6 Hz arasındadır (Şekil 4.13). Flor atomu ile karbon atomu arasındaki uzaklık arttıkça eşleşme sabitlerinin düştüğü gözlenmiştir. Flor atomunun para konumuna substituent olarak bağlı olması her bir karbonun ayrı ayrı belirlenebilmesinde etkili olmuştur.



NTf₂⁻ iyonu içeren FEİS'ler (**13-17**) için bu anyona ait N(SO₂CF₃)₂⁻ karbon atomları δ=119.49-119.51 ppm aralığında ve ¹J_{FC} 321.9 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 4.15).

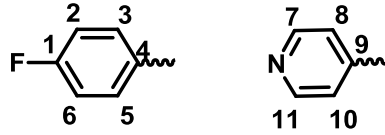


Şekil 4.15. Bileşik (**13**)'ün ¹³C-NMR spektrumu



Şekil 4.16. Bileşik (**18**)'in ¹³C-NMR spektrumu

Şekil 4.17’de verilen numaralandırma baz alınarak ^1H -, ^{13}C -NMR spektrumu verileri aşağıda özetlenmiştir.



Şekil 4.17. Sentezlenen bileşiklerde yer alan aromatik grupların numaralandırılması

$[P_12P_113N]$ (Bileşik 3): NMR δ_{H} (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 6.94 (dd, 2H, $^3J_{\text{FH}} = 8.0$ Hz, \mathbf{H}_2 ve \mathbf{H}_6), 7.35 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, \mathbf{H}_3 ve \mathbf{H}_5), 4.02 (d, 2H, ArCH_2N), 3.08 (m, 2H, NCH_2), 2.97 (m, 2H, CH_2NR), 2.52 (d, 3H, $^3J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz NCH_3), 3.94 (d, 8H, POCH_2), 2.58 (t, 8H, POCH_2CH_2), 2.20 (m, 24H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

NMR δ_{C} (150 MHz, CDCl_3 , ppm): 162.14 ($^1J_{\text{FC}} = 244.9$ Hz, \mathbf{C}_1), 115.21 ($^2J_{\text{FC}} = 21.3$ Hz, \mathbf{C}_2 ve \mathbf{C}_6), 129.61 ($^3J_{\text{FC}} = 7.9$ Hz, \mathbf{C}_3 ve \mathbf{C}_5), 134.01 ($^3J_{\text{PC}} = 6.4$ Hz, \mathbf{C}_4), 48.04 ($^2J_{\text{PC}} = 6.0$ Hz, ArCH_2N), 47.30 ($^2J_{\text{PC}} = 11.9$ Hz, NCH_2), 44.12 ($^2J_{\text{PC}} = 13.2$ Hz, CH_2NR), 31.59 ($^2J_{\text{PC}} = 4.0$ Hz, NCH_3), 63.90 (POCH_2), 58.95 (POCH_2CH_2), 45.89 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$[P_22P_113N]$ (Bileşik 4): NMR δ_{H} (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 6.94 (dd, 2H, $^3J_{\text{FH}} = 8.1$ Hz, \mathbf{H}_2 ve \mathbf{H}_6), 7.34 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.0$ Hz, \mathbf{H}_3 ve \mathbf{H}_5), 4.01 (d, 2H, ArCH_2N), 3.09 (m, 2H, NCH_2), 2.96 (m, 2H, CH_2NR), 2.90 (m, 2H, NCH_2CH_3), 1.14 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz NCH_2CH_3), 3.93 (m, 8H, POCH_2), 2.41 (m, 8H, POCH_2CH_2), 2.18 (m, 24H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

NMR δ_{C} (150 MHz, CDCl_3 , ppm): 162.12 ($^1J_{\text{FC}} = 244.9$ Hz, \mathbf{C}_1), 115.19 ($^2J_{\text{FC}} = 21.3$ Hz, \mathbf{C}_2 ve \mathbf{C}_6), 129.64 ($^3J_{\text{FC}} = 8.0$ Hz, \mathbf{C}_3 ve \mathbf{C}_5), 134.05 ($^3J_{\text{PC}} = 6.7$ Hz, \mathbf{C}_4), 47.99 ($^2J_{\text{PC}} = 5.9$ Hz, ArCH_2N), 44.16 ($^2J_{\text{PC}} = 13.4$ Hz, NCH_2), 43.97 ($^2J_{\text{PC}} = 12.3$ Hz, CH_2NR), 39.47 ($^2J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, NCH_2CH_3), 13.98 ($^3J_{\text{PC}} = 5.7$ Hz, NCH_2CH_3), 60.92 (POCH_2), 58.77 (POCH_2CH_2), 45.29 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

$[P_12P_223N]$ (Bileşik 5): NMR δ_{H} (600 MHz, CDCl_3 , ppm): 6.94 (dd, 2H, $^3J_{\text{FH}} = 8.0$ Hz, \mathbf{H}_2 ve \mathbf{H}_6), 7.35 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, \mathbf{H}_3 ve \mathbf{H}_5), 3.95 (d, 2H, ArCH_2N), 3.08 (m, 2H, NCH_2), 2.97 (m, 2H, CH_2NR), 2.51 (d, 3H, $^3J_{\text{PH}} = 12.0$ Hz NCH_3), 3.73 (m, 8H, POCH_2), 1.64 (m, 8H, POCH_2CH_2), 2.47 (m, 8H, $\text{POCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.19 (m, 24H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

NMR δ_C (150 MHz, $CDCl_3$, ppm): 162.10 ($^1J_{FC}=245.2$ Hz, C_1), 115.19 ($^2J_{FC}=21.6$ Hz, C_2 ve C_6), 129.60 ($^3J_{FC}=7.8$ Hz, C_3 ve C_5), 134.10 ($^3J_{PC}=6.6$ Hz, C_4), 48.05 ($^2J_{PC}=5.9$ Hz, Ar CH_2N), 47.29 ($^2J_{PC}=12.2$ Hz, N CH_2), 44.22 ($^2J_{PC}=12.5$ Hz, CH_2NR), 31.55 ($^2J_{PC}=5.1$ Hz, N CH_3), 64.40 (PO CH_2), 28.21 (PO CH_2CH_2), 59.94 (PO $CH_2CH_2CH_2$), 45.51 (N(CH_3) $_2$).

[$P_2P_2_3N$] (Bileşik 6): NMR δ_H (600 MHz, $CDCl_3$, ppm): 6.95 (dd, 2H, $^3J_{FH}=8.3$ Hz, H_2 ve H_6), 7.36 (dd, 2H, $^3J_{HH}=6.9$ Hz, H_3 ve H_5), 3.93 (d, 2H, Ar CH_2N), 3.10 (m, 2H, N CH_2), 2.98 (m, 2H, CH_2NR), 2.90 (m, 2H, N CH_2CH_3), 1.16 (t, 3H, $^3J_{HH}=6.8$ Hz N CH_2CH_3), 3.88 (m, 8H, PO CH_2), 1.76 (m, 8H, PO CH_2CH_2), 2.34 (m, 8H, PO $CH_2CH_2CH_2$), 2.14 (m, 24H, N(CH_3) $_2$).

NMR δ_C (150 MHz, $CDCl_3$, ppm): 162.14 ($^1J_{FC}=244.7$ Hz, C_1), 115.21 ($^2J_{FC}=21.2$ Hz, C_2 ve C_6), 129.64 ($^3J_{FC}=8.0$ Hz, C_3 ve C_5), 134.20 ($^3J_{PC}=7.0$ Hz, C_4), 48.06 ($^2J_{PC}=5.9$ Hz, Ar CH_2N), 44.28 ($^2J_{PC}=13.3$ Hz, N CH_2), 44.09 ($^2J_{PC}=12.3$ Hz, CH_2NR), 39.54 ($^2J_{PC}=4.4$ Hz, N CH_2CH_3), 14.00 ($^3J_{PC}=5.6$ Hz, N CH_2CH_3), 64.19 (PO CH_2), 30.41 (PO CH_2CH_2), 56.30 (PO $CH_2CH_2CH_2$), 45.47 (N(CH_3) $_2$).

[$P_1P_3_3N$] (Bileşik 7): NMR δ_H (600 MHz, $CDCl_3$, ppm): 6.93 (dd, 2H, $^3J_{FH}=8.6$ Hz, H_2 ve H_6), 7.17 (dd, 2H, $^3J_{HH}=6.6$ Hz, H_3 ve H_5), 3.83 (d, 2H, $^3J_{PH}=8.7$ Hz, Ar CH_2N), 3.15 (m, 2H, N CH_2), 3.06 (m, 2H, CH_2NR), 2.48 (d, 3H, $^3J_{PH}=12.0$ Hz N CH_3), 4.94 (m, 8H, PO CH_2), 8.50 (dd, 8H, H_7 ve H_{11}), 7.14 (dd, 8H, H_8 ve H_{10}). THF: 1.82;3.71

NMR δ_C (150 MHz, $CDCl_3$, ppm): 162.20 ($^1J_{FC}=245.6$ Hz, C_1), 115.47 ($^2J_{FC}=21.2$ Hz, C_2 ve C_6), 129.08 ($^3J_{FC}=7.8$ Hz, C_3 ve C_5), 133.38 ($^3J_{PC}=6.5$ Hz, C_4), 47.72 ($^2J_{PC}=6.3$ Hz, Ar CH_2N), 47.33 ($^2J_{PC}=12.1$ Hz, N CH_2), 44.43 ($^2J_{PC}=13.4$ Hz, CH_2NR), 30.41 (N CH_3), 65.74 ($^2J_{PC}=12.9$ Hz PO CH_2), 145.56 (C_7 ve C_{11}), 121.09 (C_8 ve C_{10}), 149.99 (C_9). THF:68.03; 25.68

[$P_1P_1_3N$][I] $_4$ (Bileşik 8): NMR δ_H (600 MHz, D_2O , ppm): 7.24 (dd, 2H, $^3J_{FH}=6.9$ Hz, H_2 ve H_6), 7.50 (dd, 2H, $^3J_{HH}=6.9$ Hz, H_3 ve H_5), 4.19 (d, 2H, $^3J_{PH}=9.4$ Hz, Ar CH_2N), 3.15 (m, 2H, N CH_2), 2.98 (m, 2H, CH_2NR), 2.66 (d, 3H, $^3J_{PH}=12.4$ Hz N CH_3), 4.53 (m, 8H, PO CH_2), 3.86 (m, 8H, PO CH_2CH_2), 3.28 (m, 36H, (N(CH_3) $_3$) $^+$).

NMR δ_C (150 MHz, D₂O, ppm): 161.87 (¹J_{FC}= 243.0 Hz, C₁), 115.48 (²J_{FC}= 21.6 Hz, C₂ ve C₆), 129.05 (³J_{FC}= 8.2 Hz, C₃ ve C₅), 133.09 (³J_{PC}= 5.2 Hz, C₄), 46.58 (²J_{PC}= 5.8 Hz, ArCH₂N), 47.00 (²J_{PC}= 12.0 Hz, NCH₂), 43.92 (²J_{PC}= 13.7 Hz, CH₂NR), 31.16 (²J_{PC}= 3.5 Hz, NCH₃), 60.81 (POCH₂), 66.37 (POCH₂CH₂), 54.21 (N(CH₃)₃⁺).

[P₂2P₁13N][I]₄ (Bileşik 9): NMR δ_H (600 MHz, D₂O, ppm): 7.28 (dd, 2H, ³J_{FH}= 8.6 Hz, H₂ ve H₆), 7.54 (dd, 2H, ³J_{HH}= 7.5 Hz, ⁴J_{FH}= 5.8 Hz, H₃ ve H₅), 4.21 (d, 2H, ³J_{PH}= 9.2 Hz, ArCH₂N), 3.17 (m, 2H, NCH₂), 2.81(m, 2H, CH₂NR), 3.06 (m, 2H, NCH₂CH₃), 1.30 (t, 3H, ³J_{HH}= 7.1 Hz NCH₂CH₃), 4.15(m, 8H, POCH₂), 3.61 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.29 (m, 36H, (N(CH₃)₃)⁺).

NMR δ_C (150 MHz, D₂O, ppm): 161.89 (¹J_{FC}= 242.9 Hz, C₁), 115.53 (²J_{FC}= 21.4 Hz, C₂ ve C₆), 129.22 (³J_{FC}= 8.3 Hz, C₃ ve C₅), 133.20 (³J_{PC}= 6.0 Hz, C₄), 46.59 (²J_{PC}= 6.2 Hz, ArCH₂N), 44.02 (²J_{PC}= 14.3 Hz, NCH₂), 43.61 (²J_{PC}= 12.8 Hz, CH₂NR), 39.12 (²J_{PC}=4.2 Hz, NCH₂CH₃), 13.62 (³J_{PC}=5.6 Hz, NCH₂CH₃), 55.70 (POCH₂), 67.49 (POCH₂CH₂), 54.09 (N(CH₃)₃⁺).

[P₁2P₂23N][I]₄ (Bileşik 10): NMR δ_H (600 MHz, D₂O, ppm): 7.27 (dd, 2H, ³J_{FH}= 7.3 Hz, H₂ ve H₆), 7.53 (dd, 2H, ³J_{HH}= 7.3 Hz, ⁴J_{FH}= 4.9 Hz, H₃ ve H₅), 4.15 (d, 2H, ³J_{PH}= 9.5 Hz, ArCH₂N), 3.13 (m, 2H, NCH₂), 3.09 (m, 2H, CH₂NR), 2.65 (d, 3H, ³J_{PH}= 9.7 Hz NCH₃), 3.50 (m, 8H, POCH₂), 2.10 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.38 (m, 8H, POCH₂CH₂CH₂), 3.21 (m, 36H, (N(CH₃)₃)⁺).

NMR δ_C (150 MHz, D₂O, ppm): 161.79 (¹J_{FC}= 242.8 Hz, C₁), 115.46 (²J_{FC}= 21.1 Hz, C₂ ve C₆), 129.41 (³J_{FC}= 8.1 Hz, C₃ ve C₅), 133.77 (³J_{PC}= 5.9 Hz, C₄), 46.45 (²J_{PC}= 4.2 Hz, ArCH₂N), 47.04 (²J_{PC}= 11.2 Hz, NCH₂), 44.29 (²J_{PC}= 12.8 Hz, CH₂NR), 31.34 (²J_{PC}= 3.6 Hz, NCH₃), 58.18 (POCH₂), 25.36 (POCH₂CH₂), 64.17 (POCH₂CH₂CH₂), 53.10 (N(CH₃)₃⁺).

[P₂2P₂23N][I]₄ (Bileşik 11): NMR δ_H (600 MHz, D₂O, ppm): 7.25 (dd, 2H, ³J_{FH}= 8.6 Hz, H₂ ve H₆), 7.52 (dd, 2H, ³J_{HH}= 7.5 Hz, ⁴J_{FH}= 5.8 Hz, H₃ ve H₅), 4.12 (d, 2H, ³J_{PH}= 9.2 Hz, ArCH₂N), 3.10 (m, 2H, NCH₂), 2.98 (m, 2H, CH₂NR), 3.07 (m, 2H, NCH₂CH₃), 1.25 (t, 3H, ³J_{HH}= 6.0 Hz NCH₂CH₃), 4.19 (m, 8H, POCH₂), 2.19 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.37 (m, 8H, POCH₂CH₂CH₂), 3.25 (m, 36H, (N(CH₃)₃)⁺).

NMR δ_C (150 MHz, D₂O, ppm.): 161.80 ($^1J_{FC}$ = 243.7 Hz, **C**₁), 115.42 ($^2J_{FC}$ = 21.4 Hz, **C**₂ ve **C**₆), 129.35 ($^3J_{FC}$ = 8.1 Hz, **C**₃ ve **C**₅), 133.77 ($^3J_{PC}$ = 6.3 Hz, **C**₄), 46.83 ($^2J_{PC}$ = 6.2 Hz, Ar**CH**₂N), 44.27 ($^2J_{PC}$ = 13.6 Hz, N**CH**₂), 43.73 ($^2J_{PC}$ = 12.5 Hz, **CH**₂NR), 39.13 ($^2J_{PC}$ = 4.0 Hz, N**CH**₂**CH**₃), 13.51 ($^3J_{PC}$ = 5.5 Hz, N**CH**₂**CH**₃), 55.74 (PO**CH**₂), 23.73 (PO**CH**₂**CH**₂), 63.51 (PO**CH**₂**CH**₂**CH**₂), 53.27 (N(**CH**₃)₃⁺).

[*P*₁*2P*₃ *3N*][*I*]₄ (*Bileşik 12*): NMR δ_H (600 MHz, D₂O, ppm): 7.01 (dd, 2H, $^3J_{FH}$ = 6.0 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.29 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.0 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 4.09 (d, 2H, $^3J_{PH}$ = 10.8 Hz, Ar**CH**₂N), 3.15 (m, 2H, N**CH**₂), 2.98 (m, 2H, **CH**₂NR), 2.63 (d, 3H, $^3J_{PH}$ = 12.4 Hz N**CH**₃), 4.37 (m, 8H, PO**CH**₂), 8.82 (dd, 8H, **H**₇ ve **H**₁₁), 8.06 (dd, 8H, **H**₈ ve **H**₁₀), 4.43 (m, 36H, (N(**CH**₃)₃⁺)). THF: 3.79; 1.92

NMR δ_C (150 MHz, D₂O, ppm.): 163.09 ($^1J_{FC}$ = 245.6 Hz, **C**₁), 115.19 ($^2J_{FC}$ = 21.1 Hz, **C**₂ ve **C**₆), 128.69 ($^3J_{FC}$ = 7.9 Hz, **C**₃ ve **C**₅), 133.29 ($^3J_{PC}$ = 6.5 Hz, **C**₄), 46.36 ($^2J_{PC}$ = 4.5 Hz, Ar**CH**₂N), 48.02 ($^2J_{PC}$ = 10.5 Hz, N**CH**₂), 44.31 ($^2J_{PC}$ = 13.6 Hz, **CH**₂NR), 30.88 ($^2J_{PC}$ = 3.5 Hz, N**CH**₃), 65.50 ($^2J_{PC}$ = 12.1 Hz PO**CH**₂), 128.70 (**C**₇ ve **C**₁₁), 124.72 (**C**₈ ve **C**₁₀), 145.09 (**C**₉); 55.72 (N(**CH**₃)₃⁺). THF: 67.83; 25.01

[*P*₁*2P*₁ *3N*][*NTf*]₂]₄ (*Bileşik 13*): NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, $^3J_{FH}$ = 8.8 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.41 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^4J_{FH}$ = 5.7 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 3.92 (d, 2H, $^3J_{PH}$ = 8.4 Hz, Ar**CH**₂N), 3.10 (m, 2H, N**CH**₂), 2.90 (m, 2H, **CH**₂NR), 2.46 (d, 3H, $^3J_{PH}$ = 12.1 Hz N**CH**₃), 4.29 (m, 8H, PO**CH**₂), 3.60 (m, 8H, PO**CH**₂**CH**₂), 3.11 (m, 36H, (N(**CH**₃)₃⁺)).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.49 ($^1J_{FC}$ = 243.3 Hz, **C**₁), 115.26 ($^2J_{FC}$ = 21.4 Hz, **C**₂ ve **C**₆), 129.73 ($^3J_{FC}$ = 8.0 Hz, **C**₃ ve **C**₅), 134.04 ($^3J_{PC}$ = 6.5 Hz, **C**₄), 119.49 ($^1J_{FC}$ = 321.9 Hz, NTf₂⁻=CF₃(SO₂)₂N⁻), 46.95 ($^2J_{PC}$ = 6.1 Hz, Ar**CH**₂N), 46.73 ($^2J_{PC}$ = 11.7 Hz, N**CH**₂), 43.46 ($^2J_{PC}$ = 11.6 Hz, **CH**₂NR), 31.16 ($^2J_{PC}$ = 4.0 Hz, N**CH**₃), 59.65 (PO**CH**₂), 64.71 (PO**CH**₂**CH**₂), 53.17 (N(**CH**₃)₃⁺).

[*P*₂*2P*₁ *3N*][*NTf*]₂]₄ (*Bileşik 14*): NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, $^3J_{FH}$ = 8.8 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.41 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.5 Hz, $^4J_{FH}$ = 5.7 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 3.90 (d, 2H, $^3J_{PH}$ = 7.9 Hz, Ar**CH**₂N), 3.11 (m, 2H, N**CH**₂), 2.80 (m, 2H, **CH**₂NR), 3.08 (m, 2H,

NCH₂CH₃), 1.10 (t, 3H, ³J_{HH}= 7.1 Hz NCH₂CH₃), 4.28 (m, 8H, POCH₂), 3.60 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.09 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.50 (¹J_{FC}= 243.1 Hz, C₁), 115.27 (²J_{FC}= 21.3 Hz, C₂ ve C₆), 129.77 (³J_{FC}= 8.1 Hz, C₃ ve C₅), 134.03 (³J_{PC}= 6.8 Hz, C₄), 119.49 (¹J_{FC}= 321.9 Hz, NTf₂⁻ = CF₃(SO₂)₂N⁻), 46.71 (²J_{PC}= 6.0 Hz, ArCH₂N), 43.47 (²J_{PC}= 14.2 Hz, NCH₂), 43.19 (²J_{PC}= 12.0 Hz, CH₂NR), 38.60 (²J_{PC}=4.7 Hz, NCH₂CH₃), 13.62 (³J_{PC}=5.7 Hz, NCH₂CH₃), 59.64 (POCH₂), 64.73 (POCH₂CH₂), 53.18 (N(CH₃)₃⁺).

[P₁2P₂2³N][NTf₂]₄ (Bileşik 15): NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.19 (dd, 2H, ³J_{FH}= 8.9 Hz, H₂ ve H₆), 7.43 (dd, 2H, ³J_{HH}= 8.1 Hz, ⁴J_{FH}= 5.6 Hz, H₃ ve H₅), 3.89 (d, 2H, ³J_{PH}= 8.4 Hz, ArCH₂N), 3.09 (m, 2H, NCH₂), 3.04 (m, 2H, CH₂NR), 2.44 (d, 3H, ³J_{PH}= 11.9 Hz NCH₃), 3.90 (m, 8H, POCH₂), 2.01 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.43 (m, 8H, POCH₂CH₂CH₂), 3.05 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.44 (¹J_{FC}= 244.9 Hz, C₁), 115.18 (²J_{FC}= 21.3 Hz, C₂ ve C₆), 129.67 (³J_{FC}= 7.9 Hz, C₃ ve C₅), 134.43 (³J_{PC}= 6.4 Hz, C₄), 119.51 (¹J_{FC}= 321.9 Hz, NTf₂⁻ = CF₃(SO₂)₂N⁻), 47.08 (²J_{PC}= 6.5 Hz, ArCH₂N), 46.82 (²J_{PC}= 11.3 Hz, NCH₂), 43.49 (²J_{PC}= 12.9 Hz, CH₂NR), 31.38 (²J_{PC}= 3.4 Hz, NCH₃), 57.67 (POCH₂), 25.68 (POCH₂CH₂), 63.72 (POCH₂CH₂CH₂), 52.23 (N(CH₃)₃⁺).

[P₂2P₂2³N][NTf₂]₄ (Bileşik 16): NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, ³J_{FH}= 8.8 Hz, H₂ ve H₆), 7.43 (dd, 2H, ³J_{HH}= 8.3 Hz, ⁴J_{FH}= 5.6 Hz, H₃ ve H₅), 3.88 (d, 2H, ³J_{PH}= 8.9 Hz, ArCH₂N), 3.06 (m, 2H, NCH₂), 2.90 (m, 2H, CH₂NR), 3.01 (m, 2H, NCH₂CH₃), 1.11 (t, 3H, ³J_{HH}= 7.1 Hz NCH₂CH₃), 3.90 (m, 8H, POCH₂), 2.00 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.37 (m, 8H, POCH₂CH₂CH₂), 3.09 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.45 (¹J_{FC}= 242.4 Hz, C₁), 115.20 (²J_{FC}= 21.2 Hz, C₂ ve C₆), 129.70 (³J_{FC}= 7.9 Hz, C₃ ve C₅), 132.62 (³J_{PC}= 6.4 Hz, C₄), 119.50 (¹J_{FC}= 321.9 Hz, NTf₂⁻ = CF₃(SO₂)₂N⁻), 47.04 (²J_{PC}= 6.5 Hz, ArCH₂N), 43.75 (²J_{PC}= 13.0 Hz, NCH₂), 43.50 (²J_{PC}= 12.0 Hz, CH₂NR), 38.71 (²J_{PC}=5.2 Hz, NCH₂CH₃), 13.64 (³J_{PC}=5.5 Hz, NCH₂CH₃), 57.69 (POCH₂), 25.67 (POCH₂CH₂), 63.70 (POCH₂CH₂CH₂), 52.37 (N(CH₃)₃⁺).

$[P_12P_33N][NTf_2]_4$ (Bileşik 17): NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, $^3J_{FH}=8.8$ Hz, H_2 ve H_6), 7.41 (dd, 2H, $^3J_{HH}=8.5$ Hz, $^4J_{FH}=5.7$ Hz, H_3 ve H_5), 3.92 (d, 2H, $^3J_{PH}=8.4$ Hz, ArCH₂N), 3.10 (m, 2H, NCH₂), 2.90 (m, 2H, CH₂NR), 2.46 (d, 3H, $^3J_{PH}=12.1$ Hz NCH₃), 4.26 (m, 8H, POCH₂), 8.82 (dd, 8H, H_7 ve H_{11}), 8.06 (dd, 8H, H_8 ve H_{10}), 4.30 (m, 36H, N(CH₃)⁺). Aseton:2.08

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.49 ($^1J_{FC}=243.3$ Hz, C₁), 115.26 ($^2J_{FC}=21.4$ Hz, C₂ ve C₆), 129.73 ($^3J_{FC}=8.0$ Hz, C₃ ve C₅), 134.04 ($^3J_{PC}=6.5$ Hz, C₄), 119.49 ($^1J_{FC}=321.9$ Hz, NTf₂⁻=CF₃(SO₂)₂N⁻), 48.02 ($^2J_{PC}=10.5$ Hz, NCH₂), 44.31 ($^2J_{PC}=13.6$ Hz, CH₂NR), 30.88 ($^2J_{PC}=3.5$ Hz, NCH₃), 61.19 (POCH₂), 128.70 (C₇ ve C₁₁), 124.72 (C₈ ve C₁₀), 145.09 (C₉); 50.57 (N(CH₃)⁺). Aseton: 206.59; 30.71

$[P_12P_113N][BF_4]_4$ (Bileşik 18): NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, $^3J_{FH}=8.8$ Hz, H_2 ve H_6), 7.43 (dd, 2H, $^3J_{HH}=8.5$ Hz, $^4J_{FH}=5.7$ Hz, H_3 ve H_5), 3.93 (d, 2H, $^3J_{PH}=6.9$ Hz, ArCH₂N), 3.03 (m, 2H, NCH₂), 2.91 (m, 2H, CH₂NR), 2.47 (d, 3H, $J_{PH}=12.1$ Hz NCH₃), 4.33 (m, 8H, POCH₂), 3.71 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.13 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.39 ($^1J_{FC}=242.8$ Hz, C₁), 115.21 ($^2J_{FC}=21.3$ Hz, C₂ ve C₆), 129.79 ($^3J_{FC}=8.2$ Hz, C₃ ve C₅), 134.00 ($^3J_{PC}=7.5$ Hz, C₄), 46.74 ($^2J_{PC}=10.6$ Hz, ArCH₂N), 43.45 ($^2J_{PC}=11.9$ Hz, NCH₂), 42.91 ($^2J_{PC}=12.8$ Hz, CH₂NR), 31.44 ($^2J_{PC}=4.0$ Hz, NCH₃), 54.39 (POCH₂), 64.61 (POCH₂CH₂), 53.15 (N(CH₃)₃⁺).

$[P_22P_113N][BF_4]_4$ (Bileşik 19): NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.20 (dd, 2H, $^3J_{FH}=8.7$ Hz, H_2 ve H_6), 7.43 (dd, 2H, $^3J_{HH}=7.8$ Hz, $^4J_{FH}=5.8$ Hz, H_3 ve H_5), 3.93 (d, 2H, $^3J_{PH}=7.8$ Hz, ArCH₂N), 3.06 (m, 2H, NCH₂), 2.81 (m, 2H, CH₂NR), 2.91 (m, 2H, NCH₂CH₃), 1.11 (t, 3H, $^3J_{HH}=7.1$ Hz NCH₂CH₃), 4.32 (m, 8H, POCH₂), 3.71 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.16 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.39 ($^1J_{FC}=243.2$ Hz, C₁), 115.21 ($^2J_{FC}=21.3$ Hz, C₂ ve C₆), 129.83 ($^3J_{FC}=8.1$ Hz, C₃ ve C₅), 134.08 ($^3J_{PC}=6.5$ Hz, C₄), 46.72 ($^2J_{PC}=8.2$ Hz, ArCH₂N), 43.45 ($^2J_{PC}=14.1$ Hz, NCH₂), 43.19 ($^2J_{PC}=12.1$ Hz, CH₂NR), 38.71 ($^2J_{PC}=4.3$ Hz, NCH₂CH₃), 13.71 ($^3J_{PC}=5.8$ Hz, NCH₂CH₃), 59.74 (POCH₂), 64.57 (POCH₂CH₂), 53.27 (N(CH₃)₃⁺).

$[P_12P_223N][BF_4]_4$ (Bileşik 20): NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.22 (dd, 2H, $^3J_{FH}=8.8$ Hz, H_2 ve H_6), 7.45 (dd, 2H, $^3J_{HH}=8.4$ Hz, $^4J_{FH}=5.7$ Hz, H_3 ve H_5), 3.93 (d, 2H, $^3J_{PH}=9.4$ Hz, ArCH₂N), 3.09 (m, 2H, NCH₂), 2.89 (m, 2H, CH₂NR), 2.46 (d, 3H, $^3J_{PH}=11.9$ Hz NCH₃), 3.48 (m, 8H, POCH₂), 1.83 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.36 (m, 8H, POCH₂CH₂CH₂), 3.06 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.44 ($^1J_{FC}=244.9$ Hz, C₁), 115.18 ($^2J_{FC}=21.3$ Hz, C₂ ve C₆), 129.67 ($^3J_{FC}=7.9$ Hz, C₃ ve C₅), 134.43 ($^3J_{PC}=6.4$ Hz, C₄), 119.51 ($^1J_{FC}=321.9$ Hz, NTf₂⁻=CF₃SO₂)₂N⁻), 47.08 ($^2J_{PC}=6.5$ Hz, ArCH₂N), 46.82 ($^2J_{PC}=11.3$ Hz, NCH₂), 43.49 ($^2J_{PC}=12.9$ Hz, CH₂NR), 31.38 ($^2J_{PC}=3.4$ Hz, NCH₃), 57.64 (POCH₂), 25.66 (POCH₂CH₂), 63.62 (POCH₂CH₂CH₂), 52.21 (N(CH₃)₃⁺).

$[P_22P_223N][BF_4]_4$ (Bileşik 21): NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.22 (dd, 2H, $^3J_{FH}=8.7$ Hz, H_2 ve H_6), 7.45 (dd, 2H, $^3J_{HH}=8.4$ Hz, $^4J_{FH}=5.6$ Hz, H_3 ve H_5), 3.90 (d, 2H, $^3J_{PH}=9.2$ Hz, ArCH₂N), 3.08 (m, 2H, NCH₂), 2.90 (m, 2H, CH₂NR), 3.01 (m, 2H, NCH₂CH₃), 1.12 (t, 3H, $^3J_{HH}=7.1$ Hz NCH₂CH₃), 3.95 (m, 8H, POCH₂), 1.83 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.48 (m, 8H, POCH₂CH₂CH₂), 3.06 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.45 ($^1J_{FC}=242.4$ Hz, C₁), 115.20 ($^2J_{FC}=21.2$ Hz, C₂ ve C₆), 129.70 ($^3J_{FC}=7.9$ Hz, C₃ ve C₅), 132.62 ($^3J_{PC}=6.4$ Hz, C₄), 119.50 ($^1J_{FC}=321.9$ Hz, NTf₂⁻=CF₃SO₂)₂N⁻), 47.04 ($^2J_{PC}=6.5$ Hz, ArCH₂N), 43.75 ($^2J_{PC}=13.0$ Hz, NCH₂), 43.50 ($^2J_{PC}=12.0$ Hz, CH₂NR), 38.71 ($^2J_{PC}=5.2$ Hz, NCH₂CH₃), 13.64 ($^3J_{PC}=5.5$ Hz, NCH₂CH₃), 57.66 (POCH₂), 25.66 (POCH₂CH₂), 63.64 (POCH₂CH₂CH₂), 52.23 (N(CH₃)₃⁺).

$[P_12P_333N][BF_4]_4$ (Bileşik 22): NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, $^3J_{FH}=8.8$ Hz, H_2 ve H_6), 7.43 (dd, 2H, $^3J_{HH}=8.5$ Hz, $^4J_{FH}=5.7$ Hz, H_3 ve H_5), 3.93 (d, 2H, $^3J_{PH}=6.9$ Hz, ArCH₂N), 3.03 (m, 2H, NCH₂), 2.91 (m, 2H, CH₂NR), 2.47 (d, 3H, $J_{PH}=12.1$ Hz NCH₃), 4.27 (m, 8H, POCH₂), 8.82 (dd, 8H, H_7 ve H_{11}), 8.06 (dd, 8H, H_8 ve H_{10}), 4.32 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.49 ($^1J_{FC}=243.3$ Hz, C₁), 115.26 ($^2J_{FC}=21.4$ Hz, C₂ ve C₆), 129.73 ($^3J_{FC}=8.0$ Hz, C₃ ve C₅), 134.04 ($^3J_{PC}=6.5$ Hz, C₄), 48.02 ($^2J_{PC}=10.5$ Hz, NCH₂), 44.31 ($^2J_{PC}=13.6$ Hz, CH₂NR), 30.88 ($^2J_{PC}=3.5$ Hz, NCH₃), 61.19 (POCH₂), 128.70 (C₇ ve C₁₁), 124.72 (C₈ ve C₁₀), 145.09 (C₉); 50.57 (N(CH₃)₃⁺).

4.5. Termal (Isıl) Analiz Çalışmaları

Isıl analiz daha önce belirlenmiş bir program dâhilinde numune ısıtılıyor ya da soğutuluyorken numune ve referans maddede meydana gelen fiziksel değişimlerin zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği tekniklerin genel adıdır. Çeşitli ısıl analiz teknikleri bilinmesine rağmen en çok zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak herhangi bir numunede kütle kaybının kaydedildiği termogravimetri (TG), numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkının ölçüldüğü diferansiyel termik analiz (DTA) ile numune ve referans madde arasındaki enerji farkının ölçüldüğü diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) teknikleri kullanılmaktadır. Çok yaygın bir kullanım alanına sahip olan DSC malzeme hakkında daha kapsamlı bilgi edinmek amacıyla kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte DTA'da olduğu gibi numune ve referans madde arasında sıcaklık farkı oluşmasına izin verilmez. DSC numune ile referans sıcaklığının aynı kalması için uygulanan enerjiyi ölçer. DSC analizi erime, donma, faz geçişi ve kristal dönüşümü gibi tersinir fiziksel olayların varlığında başvurulmuş termik analiz tekniğidir. Bu maksatla kapalı kroze kullanılarak madde oda sıcaklığından ya da daha düşük sıcaklıklardan belli sıcaklığa kadar ısıtılır, daha sonra tekrar soğuma işlemi yapılarak başlangıç sıcaklığına dönülür. Örneğin bir madde erime noktasına sahipse sıcaklık artışı ile erimeye ait bir endotermik pik gözlemlenirken aynı maddenin soğutulması ile erimenin karşılığı donmaya ait bir ekzotermik eğrisi ele geçer.

FEİS'lerin ısıl analizleri araştırma laboratuvarımızda bulunan Perkin-Elmer Diamond model TG/DTA analizörü ile inert azot atmosferi altında dakikada 10 °C ısıtma hızında seramik kroze kullanılarak 35-1150 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirildi. Çıkış bileşiklerine (3-7) ve bu bileşiklerin kuaternize hale getirilmesiyle oluşturulan FEİS'lerin (8-22) termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları baz grubu dikkate alınarak kendi aralarında karşılaştırıldı. TGA sonuçları irdelenirken numune ve referans arasındaki ağırlık kaybı hızının belirlendiği teknik olan TG'nin türevi DTG eğrilerinden de yararlandı. DTG tekniği ile artarda gerçekleşen termal ayrışma basamakları daha kolay ayırt edilebildiği gibi her bir basamağın kütle kaybı daha kolay ve daha doğru hesaplanabilmektedir.

Çıkış bileşiklerine (4-7) ve FEİS'lere (9-12, 14-17, 19-22) ait TG ve DTG eğrileri sırasıyla EK 7.5 ve 7.6' da verilmiştir. Sentezlenen bileşiklerdeki toplam kütle kaybının miktarları oldukça benzerdir. Tüm çıkış bileşikleri (3-7) altı bozunma basamağına sahiptir (Şekil 4.18-4.19). İlk basamakta yapıdan su uzaklaşırken, ikinci ve üçüncü bozunma aşamalarında tüm OR süstitüentleri ayrılmaktadır. Dördüncü, beşinci ve altıncı adımlarda ise spiro- ve N₃P₃ halkalarının ayrıştığı tahmin edilmektedir (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.4. Çıkış bileşiklerinin (3-7) termal analiz verileri

Bileşik	Basamak	Sıcaklık aralığı/°C	DTG _{max} (°C)	Kütle kaybı %		Toplam kütle kaybı %	Ayrılan Grup
				DeneySEL	Teorik		
[P ₁ 2P ₁₁ 3N].7/2H ₂ O (3) C ₂₆ H ₆₀ FN ₉ O _{7.5} P ₃ 730.74 gmol ⁻¹	1	42-169	124	8.67	8.63	95.25	7/2H ₂ O
	2	169-297	229	38.73			
	3	297-347	327	8.34			
	4	347-412	377	10.35			
	5	412-615	486	15.28			
	6	615-1150	715	13.88			
[P ₂ 2P ₁₁ 3N].6H ₂ O (4) C ₂₇ H ₆₇ FN ₉ O ₁₀ P ₃ 789.81 gmol ⁻¹	1	35-178	105	13.71	13.69	95.97	6H ₂ O
	2	178-247	222	23.95			
	3	247-344	267	24.33			
	4	344-425	368	8.24			
	5	425-615	505	13.97			
	6	615-1150	706	11.77			
[P ₁ 2P ₂₂ 3N].11/2H ₂ O (5) C ₃₀ H ₇₂ FN ₉ O _{9.5} P ₃ 822.88 gmol ⁻¹	1	35-151	105	12.09	12.04	97.79	11/2H ₂ O
	2	151-204	180	6.64			
	3	204-327	249	38.83			
	4	327-371	343	10.29			
	5	371-535	471	14.91			
	6	535-1150	730	15.03			
[P ₂ 2P ₂₂ 3N].20H ₂ O (6) C ₃₁ H ₁₀₃ FN ₉ O ₂₄ P ₃ 1098.12 gmol ⁻¹	1	35-121	81	32.78	32.80	86.11	20H ₂ O
	2	121-212	181	10.36			
	3	212-304	270	26.86			
	4	304-425	374	7.44			
	5	425-529	457	5.88			
	6	529-1150	826	2.79			
[P ₁ 2P ₃₃ 3N].14/2H ₂ O. C ₄ H ₈ O (7) C ₃₈ H ₆₀ FN ₉ O _{12.5} P ₃ 954.86 gmol ⁻¹	1	35-151	97	14.14	21.70	95.23	15/2H ₂ O C ₄ H ₈ O
	2	131-178	157	7.53			
	3	178-276	228	23.87			
	4	276-403	330	20.37			
	5	403-559	431	4.44			
	6	559-1150	904	24.88			

Üç basamaklı bozunmanın gözlemlendiği FEİS'lerde (1 ve 20 hariç) ilk bozunma basamağında su ve/veya çözücünün uzaklaştığı görülmektedir (Şekil 4.18-4.19). İkinci basamakta tüm süstitüentler ve anyonlar ayrılırken, üçüncü basamakta fosfazen halkası bozunmaktadır. Uçucu olmayan kalıntıların ise inorganik fosfor ve azot bileşiklerinin olabileceği düşünülmektedir (Çizelge 4.5).

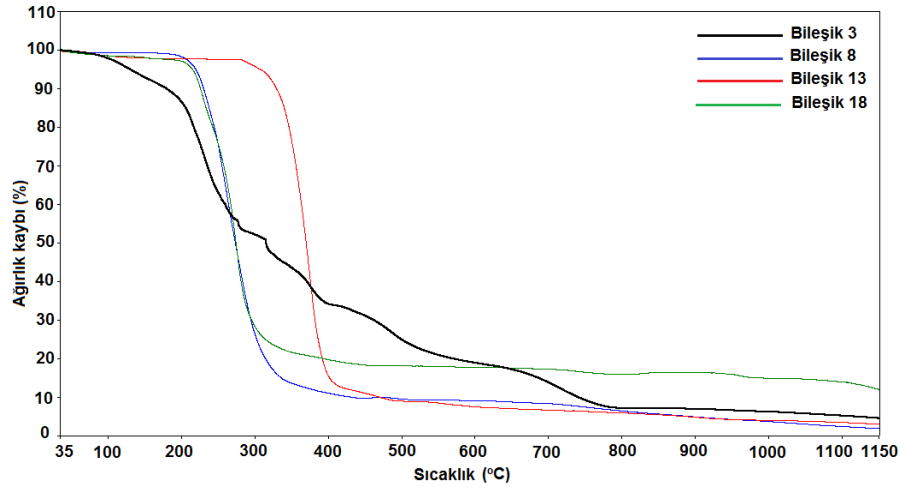
Çizelge 4.5. FEİS'lerin termal analiz verileri

FEİS	Basamak	Sıcaklık aralığı/°C	DTG _{max} (°C)	Kütle kaybı %		Toplam kütle kaybı %	Ayrılan Grup
				Deneysel	Teorik		
[P ₁ 2P ₁₁ 3N][I] ₄ (8) C ₃₀ H ₆₅ Fl ₄ N ₉ O ₄ P ₃ 1235.43 g mol ⁻¹	1	180-364	267	86.26			
	2	364-1150	751	10.82		97.08	
[P ₂ 2P ₁₁ 3N][I] ₄ .7H ₂ O (9) C ₃₁ H ₈₁ Fl ₄ N ₉ O ₁₁ P ₃ 1375.58 g mol ⁻¹	1	54-236	128	9.60	9.17		7H ₂ O
	2	236-398	279	80.10			
	3	398-1150	655	2.87		92.57	
[P ₁ 2P ₂₂ 3N][I] ₄ .H ₂ O (10) C ₃₄ H ₇₅ Fl ₄ N ₉ O ₅ P ₃ 1309.57 g mol ⁻¹	1	137-196	160	1.33	1.38		H ₂ O
	2	196-343	261	89.96			
	3	343-1150	677	4.99		96.28	
[P ₂ 2P ₂₂ 3N][I] ₄ .5H ₂ O (11) C ₃₅ H ₈₅ Fl ₄ N ₉ O ₉ P ₃ 1395.66 g mol ⁻¹	1	35-236	161	6.07	6.45		5H ₂ O
	2	236-362	291	76.59			
	3	362-1150	823	6.24		88.90	
[P ₁ 2P ₃₃ 3N][I] ₄ .5/2H ₂ O.2C ₄ H ₈ O (12) C ₄₂ H ₅₇ Fl ₄ N ₉ O ₅ P ₃ 1504.64 g mol ⁻¹	1	35-254	158	12.73	12.58		5/2H ₂ O
	2	254-385	272	50.21			2C ₄ H ₈ O
	3	385-1150	902	31.52		94.46	
[P ₁ 2P ₁₁ 3N][NTf ₂] ₄ .2H ₂ O (13) C ₃₈ H ₆₉ F ₂₅ N ₁₃ O ₂₂ P ₃ S ₈ 1884.40 g mol ⁻¹	1	35-194	112	1.95	1.91		2H ₂ O
	2	194-433	375	85.92			
	3	433-1150	887	8.83		96.70	
[P ₂ 2P ₁₁ 3N][NTf ₂] ₄ .3H ₂ O (14) C ₃₉ H ₇₃ F ₂₅ N ₁₃ O ₂₃ P ₃ S ₈ 1916.44 g mol ⁻¹	1	35-292	188	2.89	2.82		3H ₂ O
	2	292-454	371	87.78			
	3	454-1150	875	6.20		96.87	
[P ₁ 2P ₂₂ 3N][NTf ₂] ₄ .3/2H ₂ O (15) C ₄₂ H ₇₆ F ₂₅ N ₁₃ O _{21.5} P ₃ S ₈ 1931.50 g mol ⁻¹	1	35-242	141	1.36	1.39		3/2H ₂ O
	2	242-445	393	90.08			
	3	445-1150	822	6.69		98.13	
[P ₂ 2P ₂₂ 3N][NTf ₂] ₄ .7/2H ₂ O (16) C ₄₃ H ₈₂ F ₂₅ N ₁₃ O _{23.5} P ₃ S ₈ 1981.56 g mol ⁻¹	1	35-183	155	3.25	3.18		7/2H ₂ O
	2	183-443	364	85.39			
	3	443-1150	826	4.06		92.70	

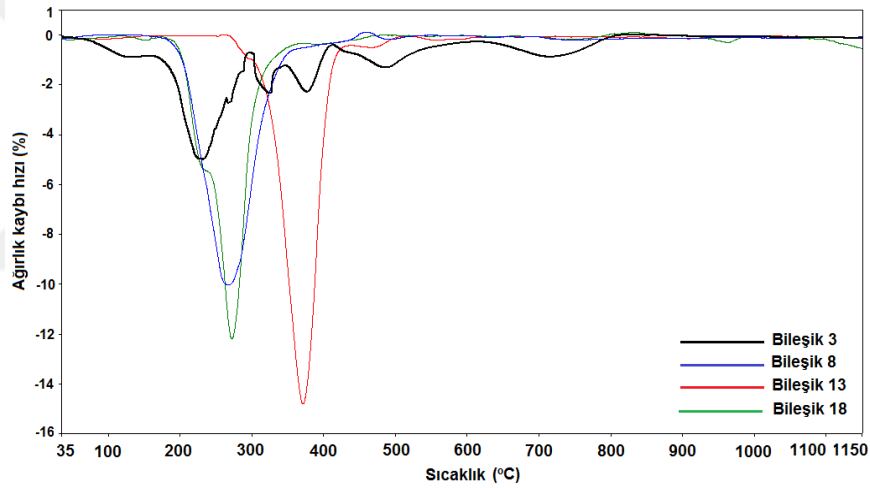
Çizelge 4.5. (Devam) FEİS'lerin termal analiz verileri

FEİS	Basamak	Sıcaklık aralığı/°C	DTG _{max.} (°C)	Kütle kaybı %		Toplam kütle kaybı %	Ayrılan Grup
				DeneySEL	Teorik		
[P ₁ 2P ₃₃ 3N][NTf ₂] ₄ .3/2H ₂ O.5/2C ₃ H ₆ O (17) C _{53.5} H ₆₇ F ₂₅ N ₁₃ O ₂₄ P ₃ S ₈ 1884.43 gmol ⁻¹	1	35-287	152	8.28	8.20		3/2H ₂ O
	2	287-514	428	73.75			5/2C ₃ H ₆ O
	3	514-1150	848	10.21		92.24	
[P ₁ 2P ₁₁ 3N][BF ₄] ₄ .3/2H ₂ O (18) C ₃₀ H ₆₈ B ₄ F ₁₇ IN ₉ NaO _{5.5} P ₃ 1251.95 gmol ⁻¹	1	35-168	156	2.21	2.16		3/2H ₂ O
	2	168-367	275	76.68			
	3	367-1150	743	8.99		87.88	
[P ₂ 2P ₁₁ 3N][BF ₄] ₄ .H ₂ O (19) C ₃₁ H ₆₉ B ₄ F ₁₇ I ₂ N ₉ Na ₂ O ₅ P ₃ 1406.86 gmol ⁻¹	1	35-109	48	1.31	1.28		H ₂ O
	2	109-371	270	79.47			
	3	371-1150	804	5.47		86.25	
[P ₁ 2P ₂₂ 3N][BF ₄] ₄ (20) C ₃₄ H ₇₃ B ₄ F ₁₇ I _{1.5} N ₉ Na _{1.5} O ₄ P ₃ 1355.98 gmol ⁻¹	1	173-352	264	93.59			
	2	352-1150	686	6.19		99.78	
[P ₂ 2P ₂₂ 3N][BF ₄] ₄ .H ₂ O (21) C ₃₅ H ₇₇ B ₄ F ₁₇ I ₂ N ₉ Na ₂ O ₅ P ₃ 1462.97 gmol ⁻¹	1	35-158	136	1.25	1.23		H ₂ O
	2	158-359	289	83.92			
	3	359-1150	819	4.85		90.02	
[P ₁ 2P ₃₃ 3N][BF ₄] ₄ .2H ₂ O (22) C ₃₈ H ₅₃ B ₄ F ₁₇ I _{0.5} N ₉ Na _{0.5} O ₆ P ₃ 1265.97 gmol ⁻¹	1	35-152	72	2.89	2.85		2H ₂ O
	2	152-379	311	54.66			
	3	379-1150	982	20.85		78.40	

Şekil 4.18 incelenirse FEİS **8**, **13** ve **18**'in elde edildiği çıkış bileşiği **3**'ün termik kararlılığının düşük olduğu görülür. Yani FEİS'ler yüksek termik kararlılığa sahiptirler. *spiro*- konumunda bulunan aynı diamin grubuna sahip FEİS'lerin termik kararlılıkları karşılaştırıldığında sırasıyla **13**'ün en büyük, daha sonra **8** ve **18** olarak azaldığı görülür (Çizelge 4.5).



Şekil 4.18. Bileşik 3, 8, 13 ve 18'in TG eğrileri

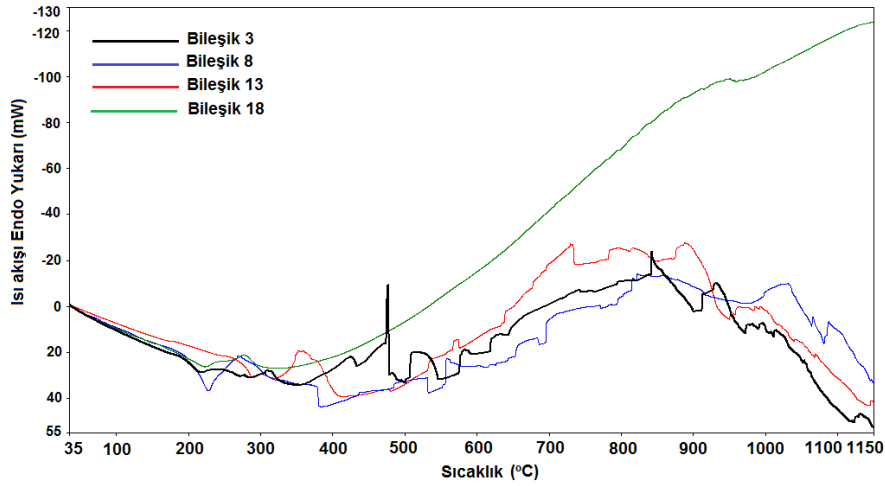


Şekil 4.19. Bileşik 3, 8, 13 ve 18'in DTG eğrileri

Pridin grubu içeren FEİS'lerin (12, 17 ve 22) yaklaşık 35-300 °C aralığına ait TG eğrilerinin diğer FEİS'lerden farklı olduğu görülmektedir (EK 7.5). Element analiz sonuçları da gösterdi ki bu FEİS'ler bünyelerinde hem su hem de çözücü içermektedirler. Diğer FEİS'lerde gözlenmeyen bu durum FEİS'lerin örgü boşluklarına sahip oldukları dolayısıyla içirme bileşikler olacağı yönünde yorumlandı. Literatürde bu tür İS'lerin varlığı bilinmektedir (Holbrey ve ark., 2003; Lachwa ve ark., 2006; Rebelo ve ark., 2007). Sonuç olarak diğer FEİS'lerde mevcut olan sular adsorbe nem olarak düşünülürken bu FEİS'lerde bulunan su ya da çözücüler hapsolan konuk yapılar olarak kabul edilmiştir. Bu FEİS'lerdeki su ve/veya çözücüler ortalama 250 °C'ye kadar uzaklaşmaktadır. Daha sonra da İS'lerin bozunması başlamaktadır. *Spiro-* konumunda

bulunan aynı diamin grubuna sahip FEİS'lerin bozunma sıcaklıklarına göre ısıl kararlılıkları **17**, **12** ve **22** sırasına göre azalmaktadır (Çizelge 4.5).

DSC çalışmalarına başlamadan önce TG/DTA analizöründen elde edilen DTA sinyalleri eş zamanlı DSC sinyallerine dönüştürülerek FEİS'lerin ilk bozunma basamağından önce erime ya da başka bir fiziksel olayın olup olmamasına bakıldı. Çıkış maddelerinin (**3-7**) ve FEİS'lere (**8-22**) ait DSC eğrileri EK 7.7' de verilmiştir. Şekil 4.20'de çıkış maddesi (**3**) ve FEİS'lerin (**8**, **13** ve **18**) DTA sinyallerinin dönüşümü ile elde edilen DSC eğrileri görülmektedir. Eğriler incelenirse FEİS'lerde ya erimenin ardından hemen bozunmanın olduğu ya da erime olmadan direkt bozunmaya başladığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç yeni İS'lerde ısıtma-soğutmaya dayalı dönüşümlü olayların incelenmesinin pek mümkün olmayacağını göstermektedir. Dolayısıyla FEİS'lerin DSC analizleri yapılan çalışmalarla yeterli görülmüştür.



Şekil 4.20. Bileşik **3**, **8**, **13** ve **18**'in DSC eğrileri

4.6. Viskozite Ölçümleri

Viskozite bir akışkanın üzerine uygulanan kaydırma kuvvetinin karşılaştığı sürtünme direncinin bir ölçüsüdür. Viskozitenin birimi olarak daha çok *cgs* sisteminde santipois (cP) kullanılırken, uluslararası birim sistemi SI da ise miliPaskalsaniye (mPa.s) tercih edilmektedir. Viskozite ile akışkanlık arasındaki ilişki viskozite katsayısı azaldıkça viskozite artar, akışkanlık azalır. Viskozitenin sıcaklıkla olan ilişkisi ise sıvıların

viskozitesi sıcaklıkla azalır. Aynı sıcaklıkta yüksek viskoziteli sıvılar düşük viskoziteli sıvılardan daha yavaş akar.

Sentezlenen FEİS'lerin viskozitesinin ölçülmesinde Brookfield DV2T RVCP model koni-plak viskozimetre kullanılmıştır. Bu viskozimetre altta sabit bir plak, üstte belli açıda dönen bir koni ve bu ikisinin arasındaki çok küçük boşluktan oluşmaktadır (Şekil 4.21). Koni değişik hızlarda döndürüldükçe dönen koni ile sabit plak arasındaki boşlukta bulunan örnek kaymaya uğrar. Değişik kayma hızlarına karşı koni üzerinde oluşan kayma gerilimi ve viskozite ekranda okunabilir. En önemli avantajı 0.1-0.2 mL örnek hacmi ile çalışılabilmesidir.



Şekil 4.21. Brookfield DV2T RVCP model viskozite ölçüm cihazı

FEİS **17** hariç oda sıcaklığında (ölçümün yapıldığı anda cihazın algıladığı sıcaklık) viskozite ölçümleri yapılan FEİS'lerin viskozite değerleri Çizelge 4.6'da görülmektedir. FEİS **17** oda şartlarında oldukça viskoz olduğu için su banyosu ile ölçüm kabinde sıvıların akışkanlığı sağlanarak viskozite değerleri belirlenebilmiştir. Genel olarak anyonu NTf_2^- olan FEİS'lerin akışkanlık değerleri oda şartlarındaki halleri ile uyumlu sonuçlar verirken akışkanlık değerlerinin büyük oranda sübstitüe gruplarla doğrudan ilişkili olduğu görülmektedir. Başka bir ifade ile sübstitüe gruplar ve bunlara bağlı farklılık gösterebilecek moleküllerarası kuvvetlerin büyüklüğü İS'lerin akışkanlık halleri üzerinde oldukça önemli olduğu rahatlıkla söylenebilir. Sıcaklık arttıkça viskozitenin azaldığı gözlenmiştir.

Çizelge 4.6. FEİS'lerin (13-17) viskozite değerleri

FEİS	Sıcaklık (°C); Viskozite (cP)					
	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
[P ₁ 2P ₁ 13N][NTf ₂] ₄ (13)	12850	8235	3539	1707	943	505
[P ₂ 2P ₁ 13N][NTf ₂] ₄ (14)	-	965	490	284	168	108
[P ₁ 2P ₂ 23N][NTf ₂] ₄ (15)	1110	763	415	237	138	85
[P ₂ 2P ₂ 23N][NTf ₂] ₄ (16)	15140	9558	3900	1809	934	496
[P ₁ 2P ₃ 33N][NTf ₂] ₄ (17)	-	-	82520	24960	8698	3936

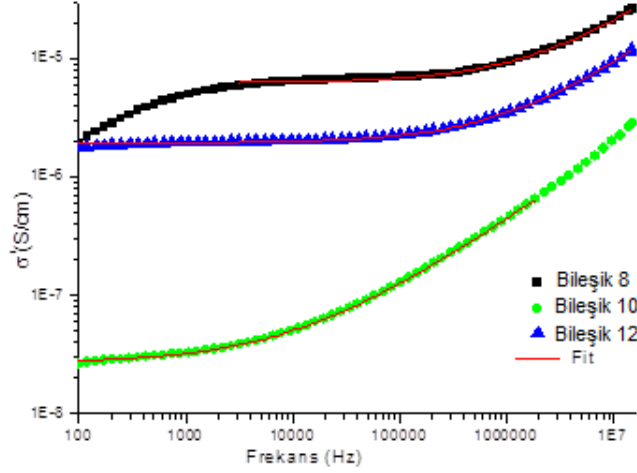
4.7. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Elektriksel İletkenlik ve Dielektrik Ölçümleri

Sentezlenen FEİS'lerin elektriksel iletkenlikleri ve dielektrik ölçümleri paralel plakalı kapasitör tekniği kullanılarak Hewlett-Packard 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer ile yapılmıştır. Ölçümler oda sıcaklığında ve 100-15 MHz frekans aralığında alınmıştır.

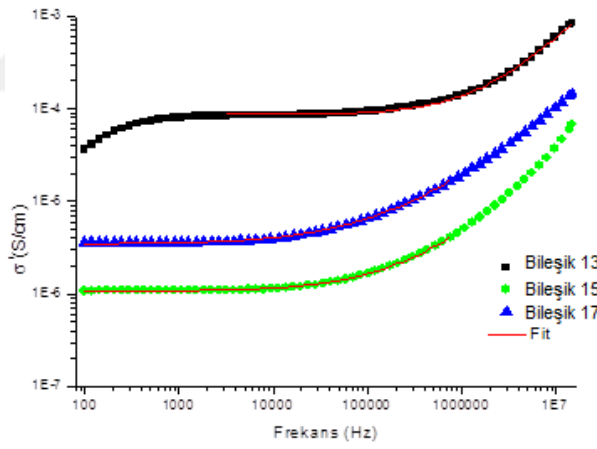
4.7.1. Elektriksel iletkenlik

FEİS'lerin (8-22) frekansa göre elektriksel iletkenlik değişimleri Şekil 4.22-4.27'de verilmiştir. Bu İS'lerin *ac* (alternatif akım) iletkenliği düşük frekans bölgesinde frekanstan bağımsız bir bölge ve yüksek frekans bölgesinde de bir dağılım göstermektedir. Bu davranış, $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$, denklemlerle verilen evrensel kuvvet yasasına uymaktadır. Burada σ_0 *dc* (doğru akım) iletkenliğidir, düşük frekans bölgesinde frekanstan bağımsız kısma karşılık gelir. $A\omega^n$ terimi *ac* bağıllığı içerir ve bütün dağılım olayını karakterize eder. *A*, hopping (iyonların bir yerden bir yere atlama veya yerdeğiştirme şeklinde hareketi) frekansı ile alakalı bir çarpan ve *n* ise 0 ile 1 arasında iyon-çevre arası etkileşim şiddetini ölçen ve Debye tipi davranıştan sapmayı karakterize eden bir parametredir. Ayrıca bu parametre sıcaklık gibi etkilere bağlı olarak maddeden maddeye çok farklı olarak değişebilir. Elektrot polarizasyonu dışındaki bölgede, frekansa göre *ac* iletkenlik verileri evrensel kuvvet yasasına fit edilerek *A*, σ_0 ve *n* değerleri bulunmuş ve Çizelge 4.7'de verilmiştir. Grafiklerden de görüldüğü gibi düşük frekans bölgesinde σ_{dc} den sapma (düşük frekans bölgesinde frekansa göre değişmeyen düz kısım) elektrot polarizasyon etkisinden kaynaklanmaktadır. Yüksek frekans bölgesinin eğim değeri *A* (Çizelge 4.7) iyon iletkenliğinin kaynaklarından birinin iyonların uzun mesafeli sürüklenmesinin olduğunu gösterir. Çizelge 4.7'den

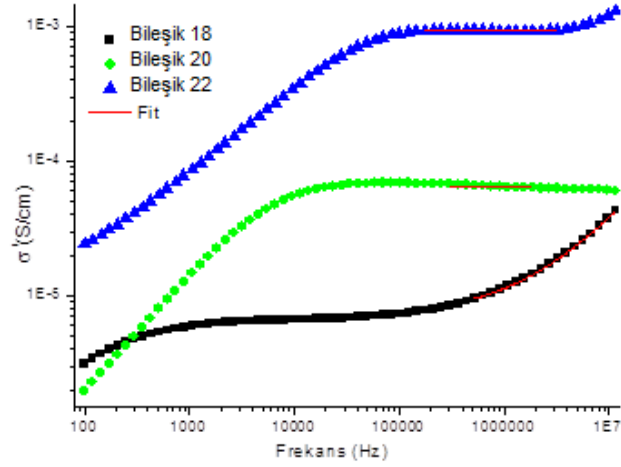
görüldüğü gibi, n değerinin 0.5 ve 1 arasında olması iyonik iletkenliğin uzun mesafeli yollar ve difüzyon sınırlı tortulu yolların (hopping yaparak) karışımında gerçekleştiğini gösterir. Bütün FEİS'ler benzer iletkenlik davranışları göstermiştir.



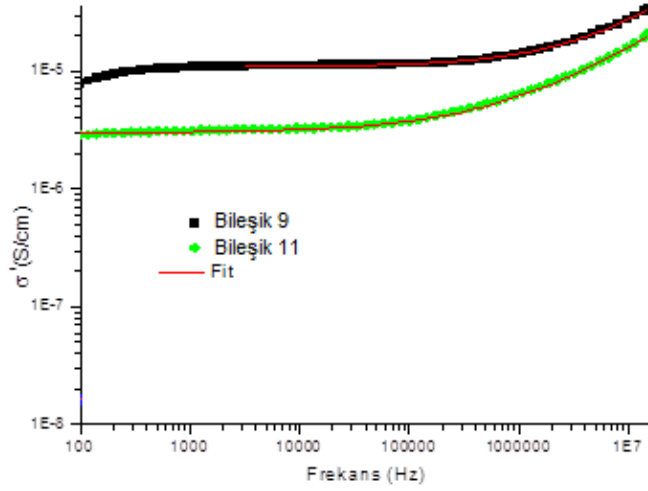
Şekil 4.22. FEİS 8, 10 ve 12'nin iletkenliğinin frekansa göre değişimi



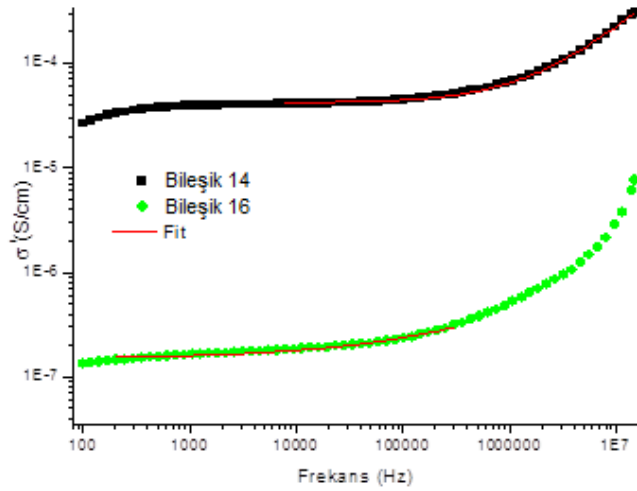
Şekil 4.23. FEİS 13, 15 ve 17'nin iletkenliğinin frekansa göre değişimi



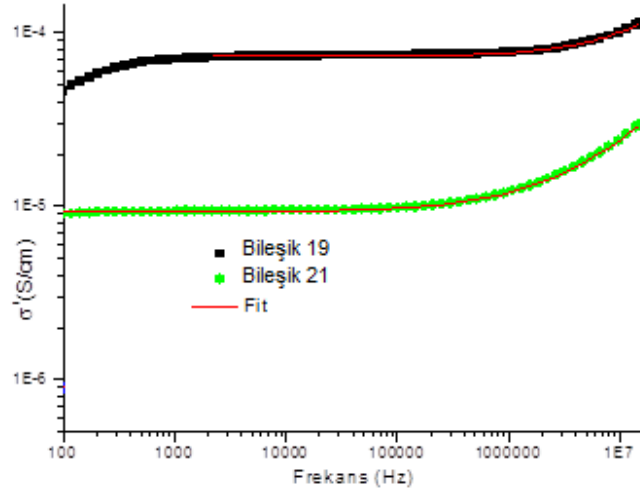
Şekil 4.24. FEİS 18, 20 ve 22'nin iletkenliğinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.25. FEİS 9 ve 11'in iletkenliğinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.26. FEİS 14 ve 16'nın iletkenliğinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.27. FEİS 19 ve 21'in iletkenliğinin frekansa göre değişimi

4.7.2. Dielektrik ölçümleri

Bir maddenin kompleks 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 yer değiştirmesi polarizasyon olarak tanımlanır. Böyle bir yük yer değiştirme çoğu maddelerde zaman bağımlıdır. Maddelerde oluşan polarizasyon mekanizmi frekansa, sıcaklığa ve kimyasal kompozisyona bağlı olur. Dolayısıyla, geçirgenlik karmaşık (sanal ve reel kısmın toplamı) olacaktır, yani imajiner kısım içerecektir.

Bir maddenin karmaşık dielektrik geçirgenliği $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ ifadesi ile verilir. Burada ϵ' dielektrik geçirgenliğin reel kısmıdır ve bir maddenin yük depolama yeteneğini karakterize eder. ϵ'' ise dielektrik geçirgenliğin imajiner kısmıdır ve maddede ısıya bağlı kaybın ölçüsüdür. Dielektrik geçirgenlik, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ ifadesi ile boyutsuz bağlı karmaşık geçirgenliğe bağlıdır. Burada $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m değerinde boşluğun geçirgenliğidir. ϵ_r ise bağlı geçirgenliktir, genellikle dielektrik sabiti olarak isimlendirilir. Boşluğun bağlı dielektrik sabiti, ϵ_r , 1'e eşittir, dolayısıyla diğer bütün dielektrik maddeler 1'den daha büyük dielektrik sabitine sahiptirler. Dielektrik

bozulmasının yanı sıra çoğu kapasitörler alternatif akım uygulandığında enerjilerinin bir kısmını kaybederler. Diğer değişle dielektrik maddeler mükemmel değildir.

Bağıl dielektrik geçirgenlik iletken paralel plakalı bir kapasitör aracılıyla ölçülebilir. Eğer plakalar arası bir boşluk ise kapasitörün kapasitansı C_0 'dır. Kapasitör plakaları arasına bir dielektrik madde yerleştirildiğinde kapasitans C değerine yükselecektir. Plakalar arasındaki kapasitansın değeri Eşitlik 4.1'de verilmiştir.

$$C = \epsilon \frac{A}{d} \quad (4.1)$$

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,

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (4.2)$$

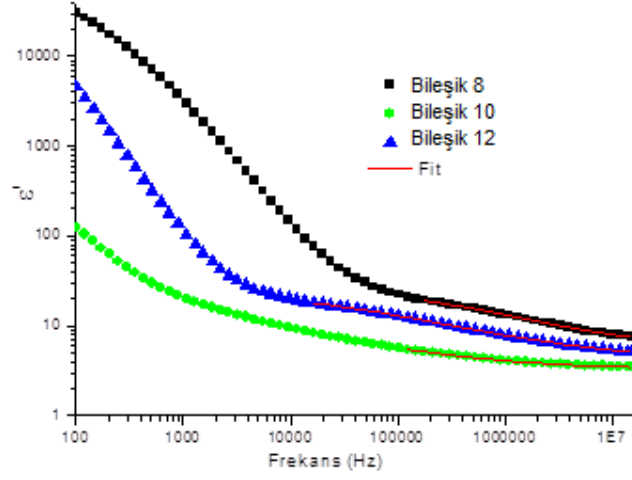
olur.

Dielektrik özellikler maddenin polarize olma yeteneğine kuvvetle bağlıdır. Yani, maddelerin dielektrik özelliklerini belirlemek için maddede oluşabilen polarizasyon mekanizmini anlamak gereklidir. Polarizasyon mekanizmleri frekansa bağlı olarak farklı tiplerde olur. Bunlar elektronik, atomik, iyonik ve yönelim polarizasyonlarıdır.

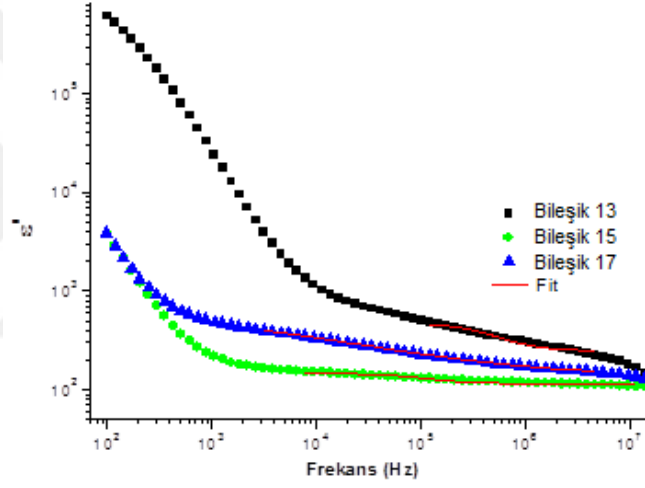
- Elektronik polarizasyon, bir elektrik alan uygulandığında pozitif atomik çekirdeğini çevreleyen negatif elektron bulutunun ağırlık merkezinin kaymasından kaynaklanır. Farklı tip atomlardan oluşan moleküllerde elektron bulutları daha kuvvetli bağlanan atoma doğru yer değiştirir.
- Atomik polarizasyon, atomları çevreleyen yük bulutlarının kaymasından ziyade atomların bağıl hareketinden dolayı oluşur, yani elektrik alanın etkisi ile moleküldeki atom gruplarının ya da atomların yer değiştirmesidir.

- İyonik polarizasyon, iyonik örgüde, pozitif iyonlar uygulanan alan yönünde, negatif iyonlar ise zıt yönde yer değiştirirler. Bu da tüm madde için bileşke bir dipol moment oluşturur.
- Yönelim polarizasyonu veya moleküler polarizasyon, maddeyi oluşturan moleküllerin pozitif ve negatif yük merkezlerinin çakışmamasından dolayı sürekli bir dipol moment oluşur. Elektriksel alan sürekli dipol momentleri yönlendirme eğilimi gösterir. Bu polarizasyon durulmalı tip bir mekanizme sahiptir.

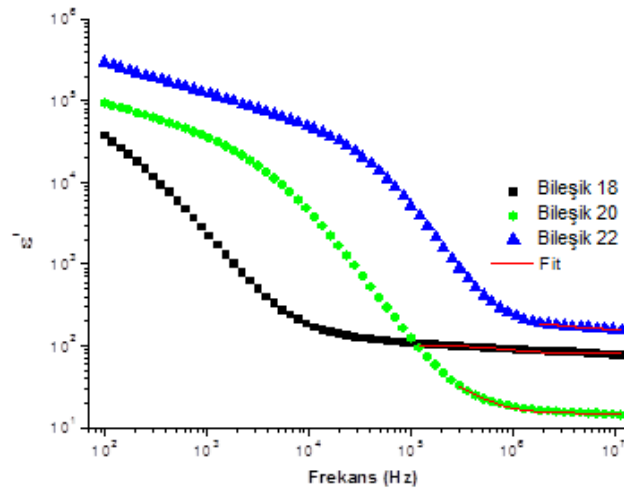
Yeni sentezlenen FEİS'lerin (8-22) frekansa göre reel dielektrik sabitinin değişimleri Şekil 4.28-4.33'de verilmiştir. Şekil 4.28'de FEİS 8'in reel dielektrik sabitleri FEİS 10 ve 12'ye göre daha büyük olduğu görülmektedir. Dolayısıyla polarizasyon bu numunede daha fazladır. Her üç numunenin frekans değişim eğilimleri yaklaşık olarak benzerdir. FEİS 8 için ϵ_r' yaklaşık olarak 30 kHz'e kadar kuvvetli bir şekilde azalmakta sonrasında bu azalma yavaşlamaktadır. Frekanstaki artış ile ϵ_r' deki bu azalma elektriksel durulma sürecine atfedilebilir. Fakat aynı zamanda iyonik sıvı olması sebebiyle elektrotlarda elektriksel çift tabaka oluştuğundan kuvvetli bir elektrot polarizasyonu da vardır. Düşük frekanslarda bu elektrot polarizasyonu ile diğer durulma süreçleri üst üste binmektedir. 30 kHz den sonraki durulma süreci düşük frekanstaki elektrot polarizasyonun etkisiyle grafikte zayıf gözükmektedir. Yüksek frekanslarda moleküller artık uygulanan elektrik alanı takip edemediğinden yavaş hareket etmeye başlar, dolayısıyla enerji tüketimi azalır ve yüksek frekanslarda ϵ_r' deki azalma yavaşlar.



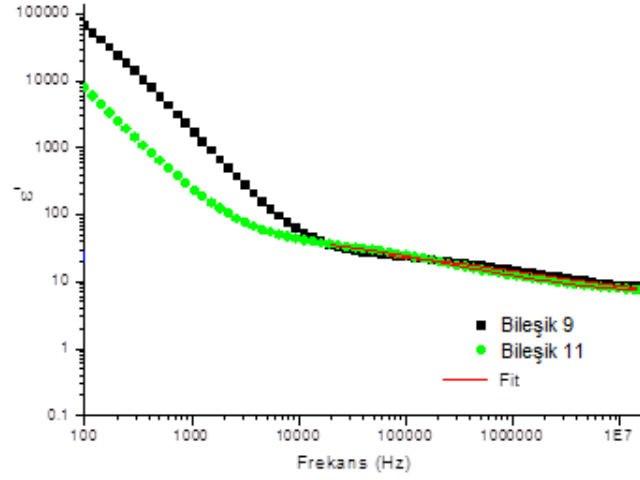
Şekil 4.28. FEİS 8, 10 ve 12'nin reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



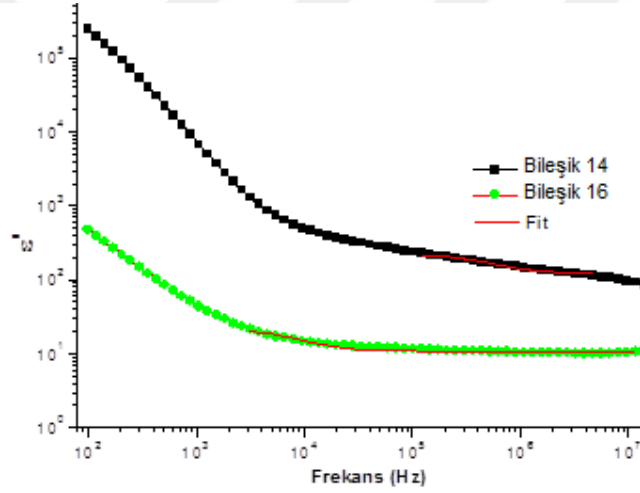
Şekil 4.29. FEİS 13, 15 ve 17'nin reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



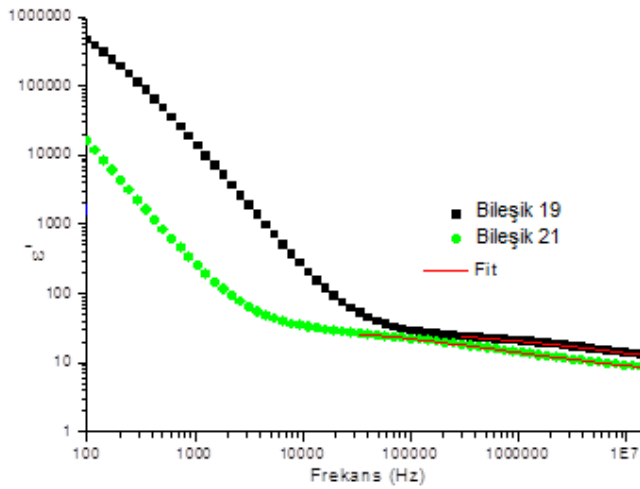
Şekil 4.30. FEİS 18, 20 ve 22'nin reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.31. FEİS 9 ve 11'in reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.32. FEİS 14 ve 16'nın reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.33. FEİS 19 ve 21'in reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi

Bütün numuneler için elektrot polarizasyonunun dışında kalan frekans bölgesinin reel dielektrik sabitleri aşağıda verilen ve daha çok simetrik dağılımlı polarizasyon süreçlerine uyan Eşitlik 4.3'deki Cole-Cole denklemi ile fit edilmiştir. Bu frekans bölgesinde dielektrik sabitine iyonik ve yönelim polarizasyonundan katkı gelebilir. Bütün FEİS'ler için bu fitten elde edilen dielektrik parametreleri Çizelge 4.7'de verilmiştir.

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{1}{2}\alpha\pi)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{1}{2}\alpha\pi) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad 4.3$$

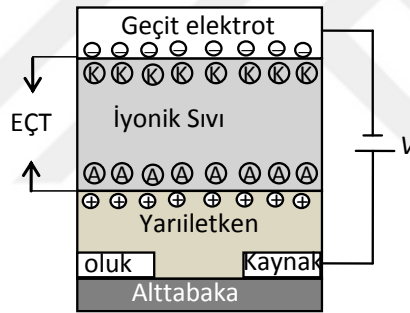
Burada ε_s malzemenin durulma olayından önceki statik ve ε_{∞} durulmadan sonraki yüksek frekans limitindeki dielektrik sabitidir. $\omega = 2\pi f$, açısal frekans, τ durulma zamanıdır. α ise 0 ile 1 arasında değişen numunenin kaybıyla alakalı bir sabittir. Durulma dağılımı zamanlarını ölçer, $\alpha = 0$ ise tek bir durulma zamanı ile Debye durulmasına indirgenir.

Çizelge 4.7. Deneysel verilerin Cole-Cole denklemi ve $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$ ifadesine fit edilmesinden elde edilen dielektrik parametreleri

FEİS	ε_s	ε_{∞}	τ (s)	α	σ_0 (S/cm)	A	n
8	26.5±0.7	5.44±0.17	3.6E-7±3.2E-8	0.46±0.02	6.2E-6±3.2E-8	6.0E-11±6.3E-12	0.69±0.005
9	31.3±0.6	5.3±0.2	4.5E-7±2.7E-8	0.50±0.01	1.1E-5±2.5E-8	3.5E-11±2.6E-12	0.72±0.004
10	8.7±0.7	3.29±0.02	2.5E-6±8.8E-7	0.45±0.02	2.7E-8±1.6E-10	2.4E-11±3.4E-13	0.62±8.7E-4
11	49.8±0.4	5.8±0.1	2.6E-6±7.3E-8	0.46±0.003	3.0E-6±1.9E-8	1.9E-10±1.5E-11	0.61±0.004
12	26.0±0.3	3.84±0.04	3.3E-6±1.5E-7	0.55±0.004	1.9E-6±8.7E-9	3.4E-11±2.4E-12	0.68±0.004
13	469±10	248±6	3.4E-7±3.3E-8	0	8.7E-5±9.7E-7	8E-12±1.1E-12	1±0.007
14	222±5	122±3	3.4E-7±3.2E-8	0	4.2E-5±3.0E-7	1.7E-11±1.7E-12	0.90±0.005
15	145±1	115±1	1.4E-6±1.7E-7	0	1.1E-6±3.3E-9	9.8E-12±8.3E-13	0.82±0.005
16	21±0.7	11±0.1	1.9E-5±2E-6	0	1.5E-7±2.3E-9	1.3E-10±5.3E-11	0.48±0.02
17	619±9	131±1	3.2E-5±2.5E-6	0.59±0.005	3.5E-6±1.4E-8	2.1E-10±1.3E-11	0.72±0.004
18	101±1	80±0.8	1.9E-7±2.5E-8	0	7.2E-6±1.8E-7	4.0E-12±9E-13	0.88±0.01
19	153±2	104±2	2.2E-7±2.5E-8	0	7.3E-5±8.0E-8	1.7E-12±3.5E-13	0.92±0.01
20	57±6	14±0.1	6.5E-7±7.4E-8	0	3.2E-5±5.5E-6	3.2E-5±5.5E-6	0
21	36.9±0.8	5.5±0.2	1.2E-6±1.1E-7	0.57±0.01	9.2E-6±1.2E-8	2.6E-11±1.4E-12	0.73±0.003
22	205±6	156±1	6.3E-8±9E-9	0	4.7E-4±0	4.7E-4	0

4.8. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların OFET Uygulamaları

Organik alan etkili transistörler (OFET) kapasitif etkiyle çalışırlar. OFET’lerde kapasitansı arttırmak için ya geçit (gate) tabakanın (transistör akımının voltajla kontrol edildiği tabaka) kalınlığını küçültmek gerekir ya da dielektrik sabiti yüksek malzemeler kullanmak gerekir. Malzemenin kalınlığını düşürdüğümüzde yüksek voltajlarda istenmeyen sızıntı akımı da artacaktır. Bu da fazladan güç tüketimi demektir. Dolayısıyla, kalınlığı ayarlanabilecek yüksek dielektrik sabitli malzemeleri kullanmak daha avantajlı olacaktır. Bu bakımdan yüksek dielektrik değerlerine sahip olabilen iyonik sıvılar cazip hale getirilecektir. FEİS’lerin dielektrik değerleri oldukça yüksek bulunmuş olup düşük frekanslarda çok yüksek dielektrik değerlerini mümkün kılan elektrik çift tabaka (EÇT) oluşumu Şekil 4.34’le açıklanmaya çalışılmıştır.



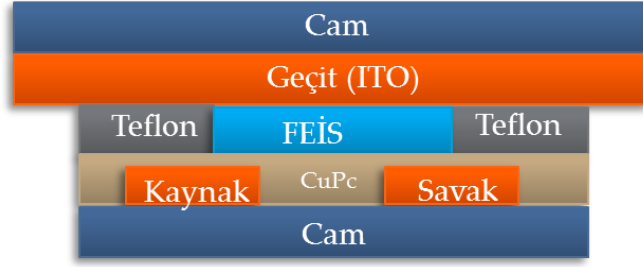
Şekil 4.34. EÇT OFET'in şematik gösterimi. V: Elektrik Potansiyel farkı. K: Katyon, A: Anyon

Elektrik çift tabakaların kalınlığı Angström mertebesinde dir. Metal elektrot ile elektrolit arasındaki elektrik potansiyel farkı yüklü bir ara yüzün oluşumunu netice verir. Metal elektrotta elektronik yükler metalin en dış yüzeyine yerleşir ve bir süre sonra bu yükler elektrolit tarafında bu ara yüze yakın biriken zıt yüklü iyonlarla dengelenir. Pozitif ve negatif yüklerden oluşan bu iki paralel tabakalı yapı EÇT diye isimlendirilir. Bu iki tabaka arasında çözücü molekülleri vardır. İS'lerin yüksek dielektrik sabitleri ve Angström mertebesinde oluşan EÇT ara yüzleri OFET'lerde yüksek kapasitans değerlerini netice vermekteler. Bu da OFET'lerin düşük anahtarlama voltajı, yüksek hız ve yüksek yük taşıyıcı yoğunluğu gibi yüksek performans değerlere ulaşmasına neden olur.

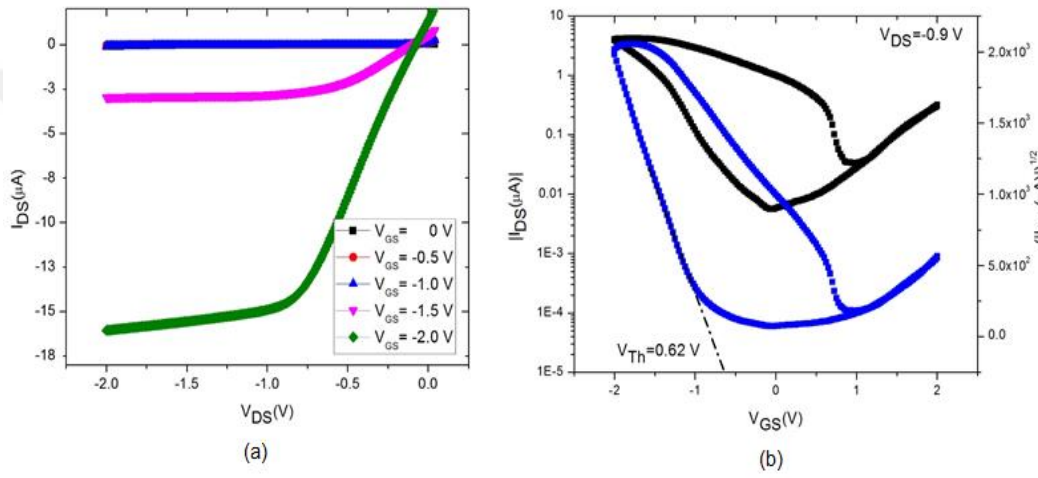
Çizelge 4.7'ye bakıldığında FEİS'lerin durulma zamanları (τ) da çok uzun değildir. Durulma zamanı elektrik alanda uyarılan elektrik dipol momentlerinin tekrar eski hallerine dönmeleri için geçen zamandır. Durulma zamanlarının kısa olması da yüksek frekanslarda anahtarlama yapabileceği anlamına gelir. Durulma zamanları değerlerine bakıldığında 10 MHz den daha yüksek değerlerde anahtarlama imkânı oluşmaktadır. Yani bu FEİS'lere dayalı OFET elektrokromik gibi cihazlarda hızlı anahtarlama yapılabilecektir. Dolayısıyla, FEİS'lerin sahip oldukları yüksek dielektrik sabitleri ve kısa durulma zamanları sebebiyle OFET'lerde geçit tabakası olarak kullanılması oldukça avantajlıdır.

4.8.1. Transistör üretimi ve karakterizasyonu

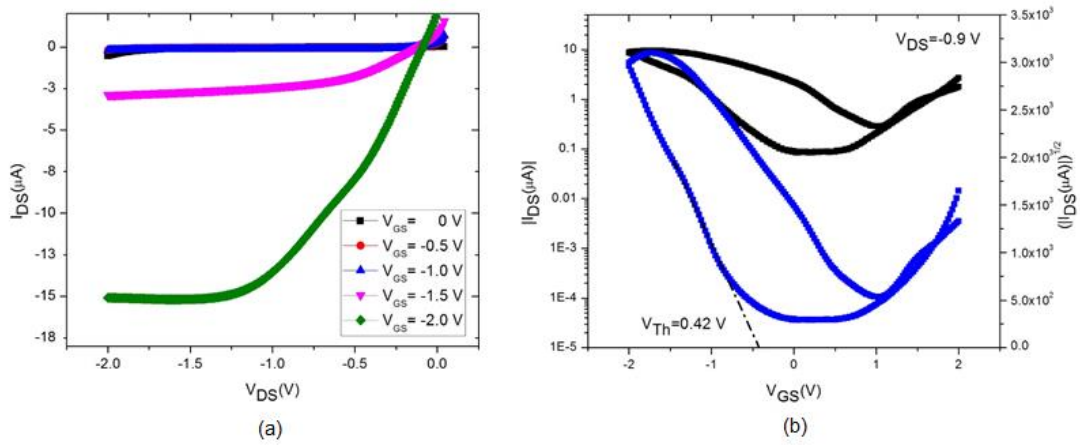
Teze konu olan üç farklı FEİS (**13**, **14** ve **16**) ile OFET üretimi gerçekleştirilmiş ve literatüre uyumlu sonuçlar alınmıştır. İS tabanlı OFET çalışması alt kontak-üst kapı elektrot dizaynı kullanılarak yapılmıştır (Şekil 4.35). İndiyum Kalay Oksit (ITO) kaplı camlar kaynak/savak (source/drain) elektrot olarak seçilmiştir. Geçit yalıtkanı olarak FEİS'ler kullanılmıştır. Aktif katman olarak ise CuPc tercih edilmiştir. Üretilen OFET'lerin I-V analizi Keitley 4200 SCS kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır. OFET'lerin I-V grafikleri Şekil 4.36-4.38'de verilmiştir. Beklenildiği gibi bu OFET'ler FEİS'lerin yüksek dielektrik etkisiyle literatürle de uyumlu olarak düşük voltajlarda çalışmaktadır. Geçit voltajı arttıkça transistörlerin doyuma gitmesi açıkça görülebilmektedir. Transfer karakteristiğinde ise oluşan histeresis İS'lerle yapılan diğer çalışmalarla uyumludur. Grafiklerden açıkça görüldüğü gibi İS geçit yalıtkanı kullanılarak üretilmiş OFET'lerin oldukça düşük voltajlarda (<2V) çalıştığı belirlenmiştir. OFET'lerin çalışma voltajının düşürülmesi düşük güç elektroniği uygulamalarına entegrasyonu açısından büyük önem taşımaktadır. Dolayısıyla, hedeflendiği gibi üretilen FEİS'lerin kullanılmasıyla düşük voltaj ve düşük güç gerektiren elektronik uygulamalar için çözelti prosesli OFET üretimi başarıyla gerçekleştirilmiş olmaktadır. Sonuç olarak bu grafiklerden elde edilen mobilite değeri yaklaşık $0,37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ dir. Bu değer OFET'ler için oldukça yüksek bir değerdir ve benzer çalışmalarla uyumludur (Zang ve ark., 2004). Ayrıca, 10^4 gibi oldukça yüksek anahtarlama hızına sahip oldukları belirlenmiştir.



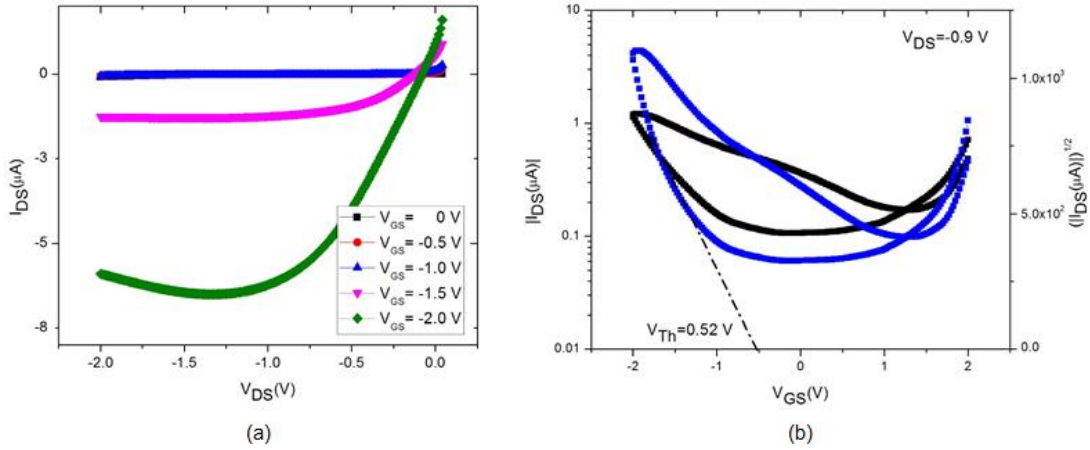
Şekil 4.35. OFET'in şematik gösterimi



Şekil 4.36. FEİS 13 için a) OFET çıkış I-V karakteristik eğrileri, b) Transfer karakteristik eğrisi



Şekil 4.37. FEİS 14 için a) OFET çıkış I-V karakteristik eğrileri, b) Transfer karakteristik eğrisi



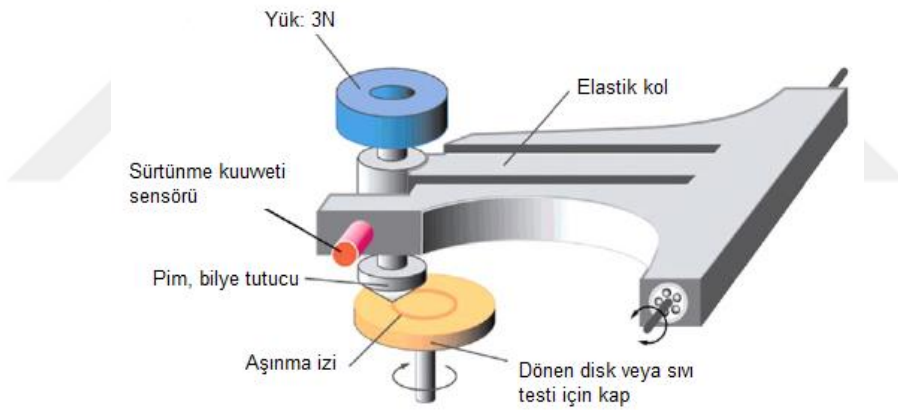
Şekil 4.38. FEİS 16 için a) OFET çıkış I-V karakteristik eğrileri, b) Transfer karakteristik eğrisi

4.9. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Tribolojide Kullanımı

Aşınma, sürtünme ve yağlama konularını inceleyen bilim ve teknoloji dalına triboloji denmektedir. Triboloji alanındaki araştırmalar malzemelerin sürtünme katsayısının ve aşınma oranlarının belirlenmesi, sürtünmeyi ve aşınmayı etkileyen doğal mekanizmaların bulunması (atmosfer, yük miktarı, hız, vb.), sürtünmeyi ve aşınmayı azaltacak malzemelerin veya endüstriyel yağlarının bulunması gibi konuları içerir. Bazı durumlarda sürtünmenin azaltılması değil çoğaltılması da gerekebilir. Örneğin, fren ve debriyaj malzemelerinin sürtünme katsayılarının yüksek olması tercih edilir.

Aşınmayı kısmen ya da tamamen önlemek, sürtünmeyi azaltmak ve sıcaklığın yükselmemesini sağlamak amacıyla temas halinde bulunan makine elemanları arasında yağlayıcılar kullanılmaktadır. Yağlama katılar arasındaki teması önlemeyi başarırsa malzemedeki hareket ve gerilmelere direnç kazandıran yırtılma işlemi yağlama işlemi sırasında veya yağlayıcı ile katı madde arasındaki sınırdaki gerilimden gerçekleşecektir. Katı, sıvı, yarı katı (gresler) ve gaz yağlayıcılar olmak üzere dört gruba ayrılan yağlayıcı maddelerden beklenen özellikler kuru ve sıvı sürtünme hallerinde farklıdır. Sıvı sürtünme halinde yağlayıcıların viskozitesi önem kazandığı için sıvı yağlayıcılar kullanılırken, yarı sıvı sürtünme halinde yağlayıcıların ıslatma kabiliyeti ve buna bağlı olarak kimyasal bileşimi ön plana geçtiğinden katı ve katkılı sıvı yağlayıcılar kullanılmaktadır.

Bu çalışmada FEİS'lerin metal-metal temasında sürtünme katsayısı (COF) ve aşınma testleri gerçekleştirildi. FEİS'lerin tribolojik özellikleri 100Cr6 çelik bilyenin (Ø6 mm) üst sabit bir örneğinden ve 7075AA alüminyum alaşımından daha düşük hareketli bir numuneden oluşan plakalı bilyalı, karşılıklı sürtünme testi konfigürasyonu altında incelendi (Şekil 4.39). Sürtünme testinden önce 7075AA alüminyum alaşımının yüzeyi aynaya benzer bir yüzey elde etmek için parlatıldı. Sürtünme testi 0.04 m/s kayma hızı altında 10 mm'lik bir vuruş boyu ile 3 N'lik normal yükte gerçekleştirildi. Kaplanan toplam mesafe 120 m'dir. Sürtünme katsayısı değerleri 40 Hz'lik bir edinim hızında kaydedildi (Çizelge 4.8). Sürtünme testinden sonra malzeme hacim kaybı maksimum aşınma derinliğinin belirlenmesine izin veren bir Ambios Technology XP-2 yüksek çözünürlüklü yüzey profilometresi kullanılarak numune yüzeyinin aşınma izi profilinden tahmin edildi.



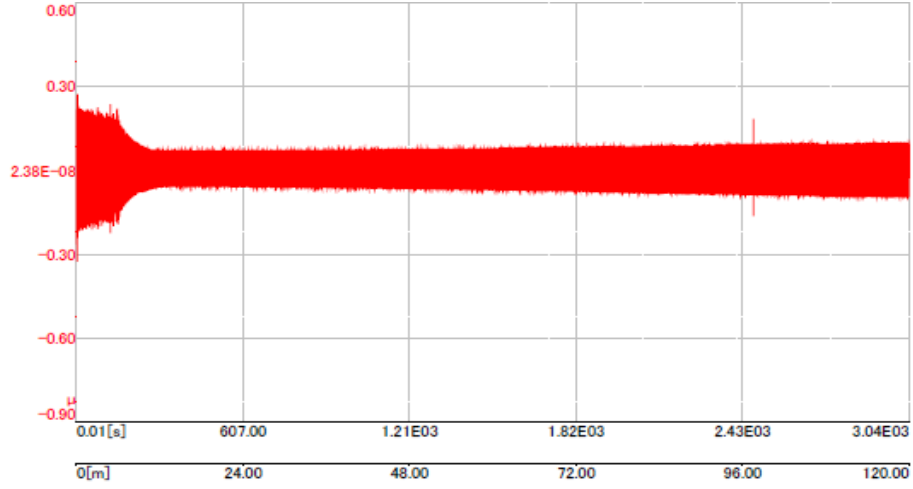
Şekil 4.39. Pin-on-disk aşınma testinin prensibi

FEİS 15'in çelik bilyelere karşı sürtünme katsayısının değişimi ve aşınma izi profili sırasıyla Şekil 4.40 ve Şekil 4.41'de, diğer FEİS'lerin sürtünme katsayısının değişimi ve aşınma izi profili EK 7.8 ve EK 7.9'da verilmiştir.

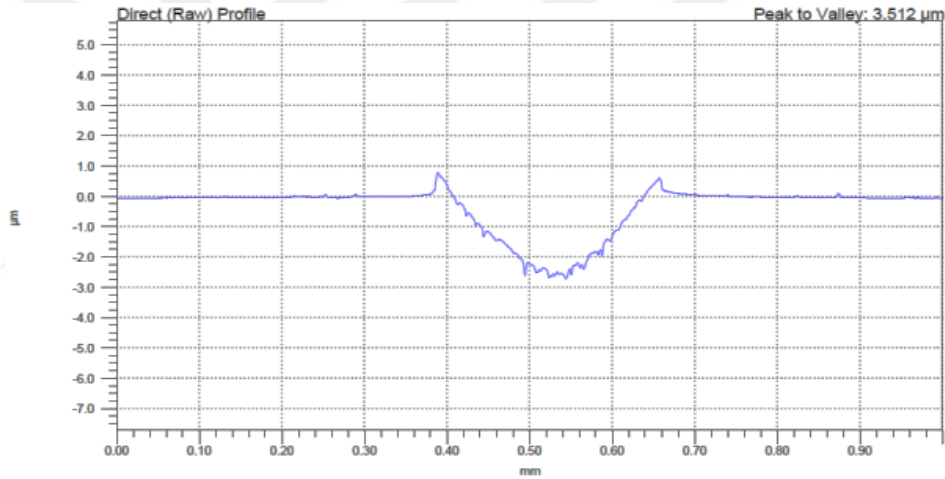
Çizelge 4.8. FEİS'lerin sürtünme katsayıları ve aşınma izleri

FEİS	Hacimsel Kayıp			Ortalama (1000xmm ³)	Sürtünme Katsayısı
	1	2	3		
8	0.382	0.378	0.371	3.54	0.21
9	0.717	0.851	0.822	7.97	0.23
10	0.27	0.238	0.234	2.47	0.22
11	0.616	0.646	0.658	6.40	0.21
12	6.712	7.788	7.645	73.82	0.29
13	0.798	0.663	0.835	7.65	0.13
14	0.638	0.802	0.635	6.92	0.13
15	0.362	0.339	0.395	3.65	0.08
16	2.037	1.727	2.020	19.28	0.07
17	80.692	85.454	68.727	782.91	0.58
18	12.481	9.508	10.829	109.40	0.27
19	12.12	14.169	13.187	131.59	0.35
20	6.922	7.611	6.862	71.32	0.2
21	5.249	4.211	9.983	44.81	0.25
22	5.139	5.200	4.624	49.87	0.23

FEİS'ler **8-12** (DMF), **13-17** (DMF ve EtAc) ve **8-12** (DMSO)'nin sürtünme katsayıları karşılaştırıldığında DMF de çözülen FEİS'lerin sürtünme katsayısı yüksek değerlerde başlamakta ve daha sonra bileşik **13** (DMF), **14** (DMF) ve **16** (DMF)'da olduğu gibi sabit bir değere düşmektedir. Metal-metal temasında benzer davranış gözlenir ancak sabit durum konumuna gelme zamanı (dinamik COF) dikkate alınması gereken önemli bir parametredir. FEİS **8-12** (DMSO) hemen hemen tüm örneklerde benzer davranış göstermiştir. Sürtünme katsayısı test boyunca sabit kalmıştır. Metal-metal teması sağlanmıştır. Bilye ile plaka arasında etkili bir yağlamanın olduğunu söylenemez. EtAc'da çözülen FEİS'ler DMF'de çözülen FEİS'lere benzer bir davranış gösterdi. Ama sorun şu ki zaman geçtikçe sürtünme katsayısı artmaya eğilimliymiş. Bunun nedeni yüzeye bir faz dönüşümü gerçekleşmesidir. Tüm sıvılarda numune üzerinde korozyon etkisi gözlemlenmiştir. Bu korozyon sürtünme katsayısı davranışında bir başka faktör olabilir. Miktar karşılaştırıldığında düşük sürtünme katsayılı bazı numuneler yüksek hacim kaybı göstermiştir. Bu fark aşınma mekanizması farklılıkları olabilir. Numunelerin aşınma profilleri karşılaştırıldığında aşınma profilinde derin çizikler tespit edilmiştir. Bu zemine zarar veren bir aşınmaya sebep olmaktadır (Şekil 7.94). Ayrıca bazı örneklerde şiddetli bir plastik deformasyon gözlenmiştir. Aşınmış yüzeylerin aşınma profilleri üzerinde daha fazla araştırma yapılmalıdır.



Şekil 4.40. Bileşik 15'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



Şekil 4.41. Bileşik 15'in aşınma izi görüntüsü

Triboloji deneylerinde elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde özellikle FEİS **18-22** (DMSO) ve **13-17** (EtAc)'nin sürtünme katsayılarının ve aşınma davranışlarının FEİS **8-12** (DMF), **13-17** (DMF)'nin sürtünme ve aşınma davranışlarına göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Ancak, elde edilen bu deney sonuçlarının ileri tetkikler ile değerlendirilmesi gerekmektedir. Örneğin, aşınma kayıplarının hesaplanması için aşınma bölgesinden alınan yüzey görüntüleri incelendiğinde bazı İS'ler için yüzey bölgesinde aşırı plastik deformasyon ve bazılarında ise ileri abrazyon aşınma izleri belirlenmiştir. Bu durumda kullanılan iyonik yağların ara yüzeyde gerekli sıvı-sıvı temasını sağlayamadığı ve yer yer sıvı katı ve hatta katı-katı temasının gerçekleştiği sonucu çıkarılmaktadır.

4.10. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Lityum-İyon Pillerinde Kullanımı

Lityum iyon piller diğer piller ile kıyaslandığında sahip oldukları yüksek enerji yoğunluğu nedeniyle taşınabilir elektronik cihazlarda en çok kullanılan enerji kaynağıdır. Ancak lityum iyon pillerin şarj/deşarj çevrim ömrü elektrikli araç ve enerji şebekelerinde kullanımı için yetersizdir. Şarj/deşarj ömrüne etki eden en önemli faktör elektrot/elektrolit ara yüz filmidir (SEI). Lityum pillerde kullanılan ticari organik elektrolitler grafit anoda karşı kararsızdırlar. Pilin şarj işlemi sırasında indirgenerek bozulur ve bozulma ürünleri anot yüzeyini kaplayarak SEI filmi oluşturur. Oluşan SEI filmi elektronik olarak yalıtkan ve iyonik olarak iletken olup anot ile elektrolit arasında doğrudan teması önleyerek elektrolitin daha fazla bozulmasını engellemektedir (Buqa ve ark., 2006). SEI filmi tam olarak şarj/deşarj ve takvim yaşlanmasını durduramaz ancak azaltabilir. SEI filminin pasifleştirme özelliği pilin formasyonu (aktivasyonu) sırasında kullanılan akım yoğunluğu, sıcaklık, elektrolit bileşimi ve voltaj sınırlarına bağlıdır. SEI filminin pasifleştirme özelliğini artırmak için kullanılan yöntemlerden birisi elektrolit katkı maddesidir (Zhang, 2006).

Bu çalışmada sentezlenen FEİS'lerin elektrolit katkı maddesi olarak lityum iyon pil kapasitesi ve performansına olan etkisi araştırılmıştır. Sentezlenen FEİS'ler yapılan denemelerde ticari lityum iyon pillerde kullanılan LiPF_6 tuzunu yeterli oranda çözmediği için ticari elektrolitlerde (1M LiPF_6 , Etilen karbonat (EC):Dietil karbonat (DEC) karışımı) çözünenlere ağırlıkça %2 oranında elektrolit katkı maddesi olarak kullanıldı. Elektrolitlerin pH değerleri katkısız ticari elektrolit için 6.5-7.0 (Şahan ve ark., 2008), **10** ve **12** İS katkılı elektrolit için 5, **13-17** İS katkılı elektrolit için 4.0-4.5 civarında ölçülmüştür.

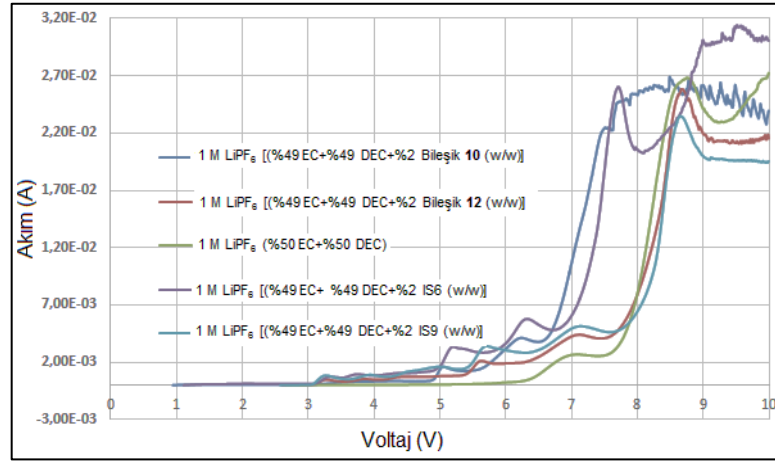
4.10.1. Elektrokimyasal kararlılık penceresinin belirlenmesi

FEİS'lerin ticari elektrolitin [1M LiPF_6 , ağırlıkça %50 etilen karbonat (EC) + %50 dietil karbonat (DEC)] elektrokimyasal kararlılık penceresine olan etkisini bulmak için ağırlıkça %2 oranında elektrolite eklendi (Achiha ve ark., 2009). Ağırlıkça %49 EC + %49 DEC + %2 FEİS karışımında hazırlanan 1M LiPF_6 elektrolitlerinin

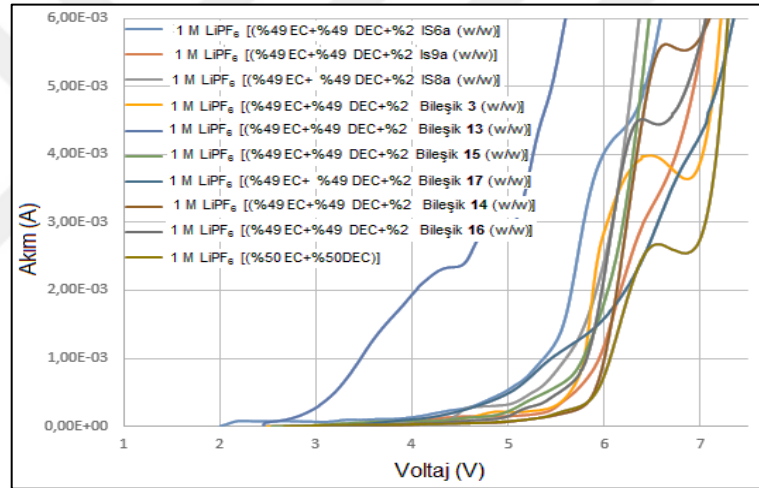
elektrokimyasal kararlılık penceresi üç elektrotlu hücre kullanarak 1 mVs^{-1} tarama hızında doğrusal taramalı voltametre (LSV) ve dönüşümlü voltametre (CV) ile ölçüldü. Aynı ölçüm karşılaştırma için ağırlıkça %50 EC + %50 DEC karışımındaki 1M LiPF₆ ticari elektroliti ile tekrarlandı. Anodik kararlılık penceresi LSV ve katodik kararlılık penceresi CV ölçümü ile tespit edildi. Çalışma elektrotu olarak anodik elektrokimyasal kararlılık sınırı için platin (Pt) ve katodik elektrokimyasal kararlılık sınırı için grafit kullanıldı. Karşıt ve referans elektrot olarak lityum diskler kullanıldı. Ölçümler AMETEK Princeton Applied Research marka VersaSTAT MC model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile gerçekleştirildi. Grafit elektrodu hazırlamak için ağırlıkça %90 grafit ve %10 polivinilidenflorür (PVDF)'den oluşan 12 mg karışım agat havanda öğütüldükten sonra üzerine N-metil-2-pirrolidon (NMP) eklenerek süspansiyon haline getirildi. Elde edilen süspansiyon bakır folyo üzerine sıvanıp çözücüyü (NMP) uzaklaştırmak için vakumlu etüvde bir gece 120 °C'de bekledikten sonra 11 mm çapında disk şeklinde kesilerek 2 ton basınç altında baskılandı. Hazırlanan disk içinde bulunabilecek nem ve havayı uzaklaştırmak amacıyla dinamik vakumda 120°C'de 4 saat bekletildikten sonra hava ile temas ettirmeden argon kabine (glove box) alındı. Hücre kurulumu argon gaz kabinde gerçekleştirildi.

Elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık penceresinin anodik sınırının belirlenmesi

Li/1M LiPF₆, EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M LiPF₆, EC:DEC:FEİS (ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamogramları Şekil 4.42-4.43'de görülmektedir. Şekil 4.42'de ağırlıkça %2 FEİS **10** ve **12** katkısı içeren elektrolitlerin yükseltgenme başlangıç voltajı 3.1 V (Li/Li⁺) iken katkısız elektrolitin 5.0 V (Li/Li⁺) civarındadır.



Şekil 4.42. Li/1M LiPF₆-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M LiPF₆-EC:DEC:FEİS (ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamogramı (FEİS 10 ve 12)



Şekil 4.43. Li/1M LiPF₆-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M LiPF₆-EC:DEC:FEİS(ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamogramı (Bileşik 3, FEİS 13-17)

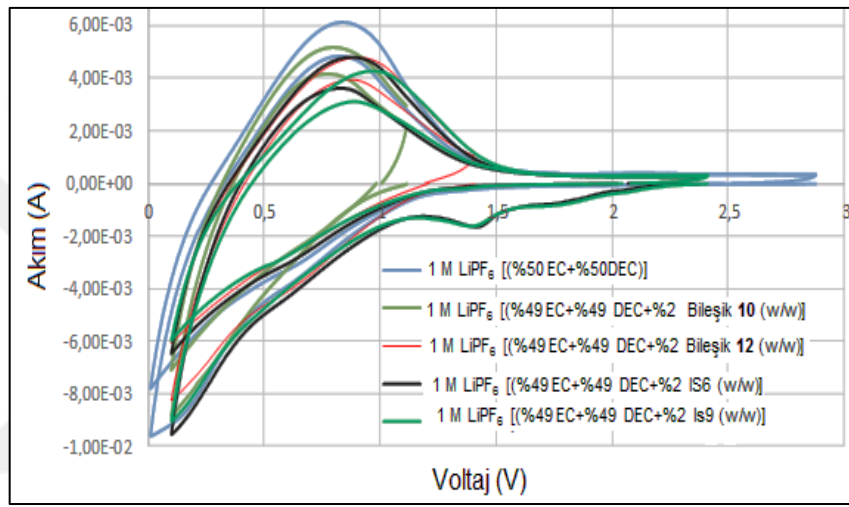
%2 FEİS 13-17 katkısı içeren elektrolitin yükseltgenme başlangıç voltaj değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. %2 FEİS 13-17 katkısı içeren elektrolitlerin yükseltgenme başlangıç voltaj değerleri

	katkısız	3	13	14	15	16	17
Yükseltgenme başlangıç voltajı, V(Li/Li ⁺)	5.0	4.5	2.1	5.0	4.5	4.5	4.0

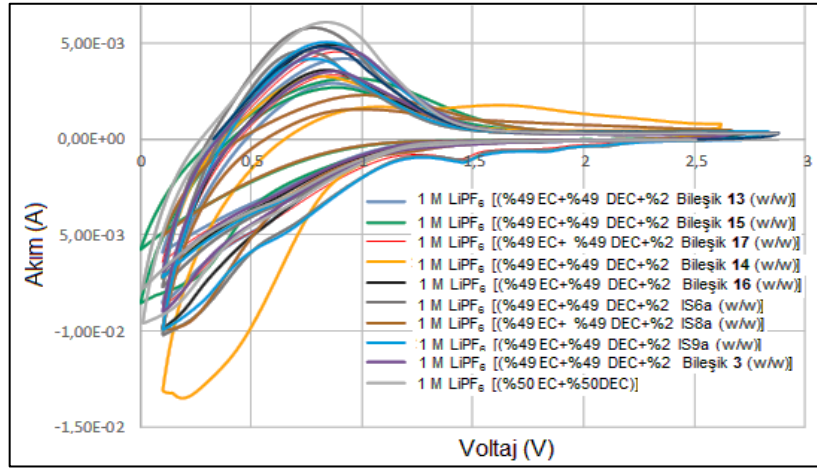
Elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık penceresinin katodik sınırının belirlenmesi

Li/1M LiPF₆, EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M LiPF₆, EC:DEC:FEİS (ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.45-4.47'de görülmektedir. Şekil 4.44'de ağırlıkça %2 FEİS **10** ve **12**'yi içeren elektrolitlerin voltamogramları katkısız olan elektrolitin voltamogramına benzediği görülmektedir.



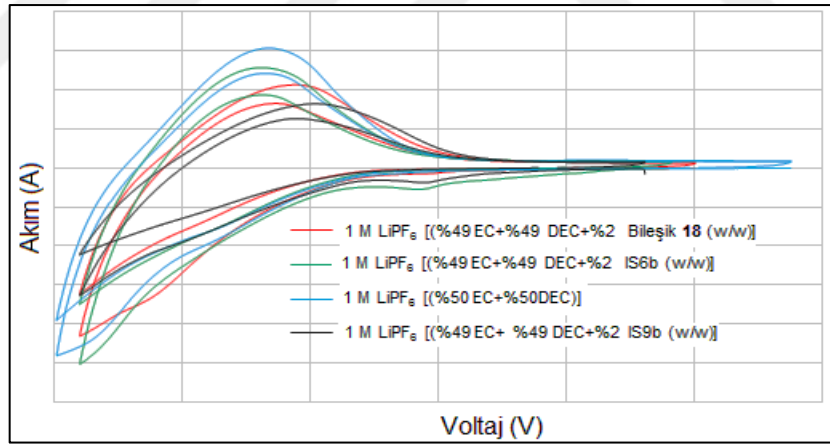
Şekil 4.44. Li/1M LiPF₆-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M LiPF₆-EC:DEC:FEİS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları (FEİS **10** ve **12**)

Şekil 4.45'de görüldüğü gibi ağırlıkça %2 FEİS **17** katkısı içeren elektrolit 1.45V (Li/Li⁺) değerinde indirgenmekte; bileşik **3** ve FEİS **13**, **14**, **15**, **16**'yı içeren elektrolitlerin voltamogramları katkısız olan elektrolitin voltamogramına benzemektedir.



Şekil 4.45. Li/1M LiPF₆-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M LiPF₆-EC:DEC:FEİS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları (Bileşik 3, FEİS 13-17)

Şekil 4.46’de FEİS 18’i içeren elektrolitlerin voltamogramları katkısız olan elektrolitin voltamogramına benzemektedir.



Şekil 4.46. Li/1M LiPF₆-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M LiPF₆-EC:DEC:FEİS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları (FEİS 18)

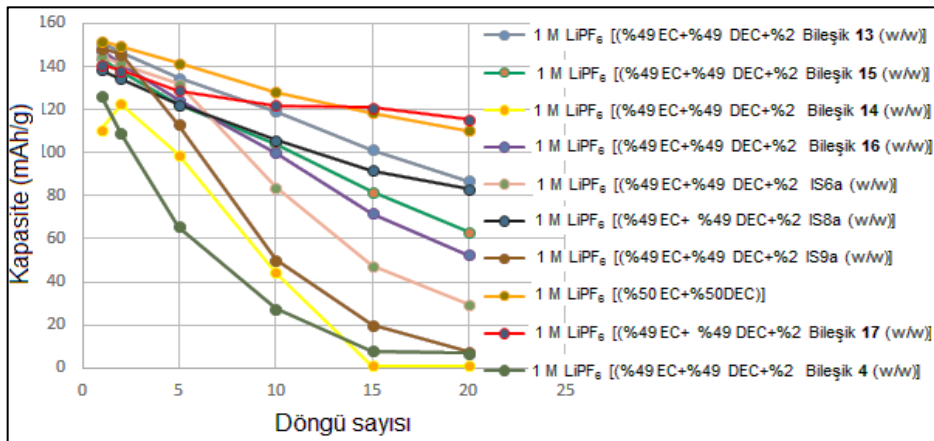
4.10.2. Şarj/deşarj kapasitesi ve döngü performansının belirlenmesi

Sentezlenen FEİS’lerin grafit/1M LiPF₆, EC-DEC (ağırlıkça 50:50)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ ticari pilinin şarj/deşarj kapasitesi ve çevrim performansına olan etkisini bulmak için ağırlıkça %2 oranında ticari elektrolite eklendi (Moosbauer ve ark., 2010). Grafit/1M

LiPF₆-EC:DEC:FEİS (ağırlıkça 49:49:2)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ tam hücrelerinin şarj/deşarj kapasitesi ve çevrim performansının belirlenmesi için sabit akımda şarj/deşarj ölçümü yapıldı. Aynı ölçüm karşılaştırma için ağırlıkça %50 EC + %50 DEC karışımındaki 1M LiPF₆ ticari elektroliti ile tekrarlandı. Ölçümler 0.1 C (16 mAh/g katot kütlesine göre) akım yoğunluğu ve 2.8-4.2 V voltaj aralığında 20 defa tekrarlandı. Ölçümlerde rulo şeklindeki Litarion marka grafit anot ve LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ katottan kesilen 11 mm çapındaki diskler kullanıldı (katot miktarı 13.2 mg'dır). Hazırlanan disk içinde bulunabilecek nem ve havayı uzaklaştırmak amacıyla dinamik vakumda 120 °C'de 4 saat bekletildikten sonra hava ile temas ettirmeden argon kabine alındı. Hücre kurulumu argon gaz kabinde gerçekleştirildi.

Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ ve Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC:FEİS(ağırlıkça 49:49:2)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ tam hücrelerinin 0.1C (16 mAh/g katot kütlesine göre) akım yoğunluğu ve 2.8-4.2 V voltaj aralığındadeşarj kapasitesinin çevrim sayısı ile değişimi EK 7.10'da görülmektedir.

Şekil 4.47'de görüldüğü gibi FEİS **17** katkısını içeren elektrolitin kapasite kaybı katkısız elektrolitten düşük iken, bileşik **4** ve FEİS **13-17** katkılı elektrolitlerin kapasite kaybı katkısız elektrolitten daha fazladır. Kapasite kaybının nedeni katkılı elektrolitlerin asidik olması ve katot aktif maddenin asidik ortamda çözünmesi olabilir.



Şekil 4.47. Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ ve Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC:FEİS (ağırlıkça 49:49:2)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ pilinin 2.8-4.2V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğundadeşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi (Bileşik **4**, FEİS **13-17**)

Sonuç olarak bu çalışmada sentezlenen FEİS **17**'nin elektrolit katkı maddesi olarak kullanılması durumunda lityum iyon pilinin şarj/deşarj döngü sayısı ile kapasite kaybının azaldığı buna karşın diğer İS'lerin kapasite kaybını artırdığı bulunmuştur. Kapasite kaybının muhtemel nedenleri **i)** katkılı elektrolitlerin asidik olması ve katot aktif maddenin asidik ortamda çözünmesi **ii)** İS'nin anyonu olarak bulunan iyodürün 3.1 V civarında yükseltgenerek bozucu etki yapması ve **iii)** elektrolitin elektrokimyasal pencere anodik sınırının pilin çalışma voltajı üst sınırının (4.2 V) çok altında yer alması olabilir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, (dimetilamino)-etoksi, (dimetilamino)-propoksi ve piridil-metoksi gruplarını içeren mono(4-florobenzil)spirofosfazenlerin (3-7) sübstitüent azot atomları metil iyodür kullanılarak kuaternize hale getirilmiştir (8-12). LiN(SO₂CF₃)₂ ve NaBF₄ metal tuzları ile kuaternize türevlerin yer değiştirme reaksiyonu ile yeni FEİS'ler (13-22) sentezlenmiştir. Çıkış maddeleri (3-7) ve bunlardan elde edilen FEİS'leri (8-22) içeren toplam 20 adet yeni bileşik literatüre kazandırılmıştır.

Bileşiklerin yapılarının belirlenmesinde element analizi, FTIR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR tekniklerinden yararlanılmıştır. Yeni FEİS'lerin çok higroskopik olduğu gözlemlendiğinden birkaç gün vakum altında kurutulmaya bırakılmıştır. Ancak, bu bileşikler uzun süre susuz halde durdurmak mümkün olmamıştır. Bu durum IR spektrumlarında ~3487 cm⁻¹'de su bandının gözlenmesiyle desteklenmiştir. FEİS'lerin IR spektrumlarında en belirleyici grup sübstitüentlerde bulunan uç azot atomlarının kuaternize hale gelmiş -N(CH₃)₃⁺ gruplarıdır ve 3006-3016 cm⁻¹ aralığında ortaya çıkan gerilme titreşim frekansları beklenen iyonik bileşiklerin oluştuğuna en önemli delil olarak kabul edilebilir. FEİS'lerde bulunan -⁺N(CH₃)₃ protonları δ=3.05-3.29 ppm aralığında ve -⁺N(CH₃)₃ karbon atomları ise δ=52.21-54.09 ppm aralığında gözlenmiştir.

FEİS'lerin termal özellikleri TG, DTG, DTA ve DSC teknikleri ile belirlendi. Genel bir eğilim olarak NTf₂⁻ anyonuna sahip FEİS'lerin (13-17) diğer iki grup İS'lere (Γ ve BF₄⁻ anyonlarını içerenler) göre ısıl kararlılıklarının daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

FEİS'lerin (13-17) farklı sıcaklıklardaki akışkanlıkları viskozite ölçümleriyle tespit edilmiştir. Koni plak viskozimetre kullanılarak viskoziteleri ölçülen FEİS'lerin (13-17) beklenildiği gibi sıcaklık arttıkça viskoziteleri düşmüştür. Sübstitüe gruplar ve bunlara bağlı farklılık gösterebilecek moleküller arası kuvvetlerin büyüklüğü İS'lerin akışkanlık halleri üzerinde oldukça önemli olduğu söylenebilir.

Yeni FEİS'lerin dielektrik değerleri oldukça yüksek bulunmuştur. Ayrıca, düşük frekanslarda çok yüksek dielektrik değerlerini mümkün kılan elektrik çift tabaka oluşumu da gözlemlenmiştir. OFET'ler FEİS'lerin yüksek dielektrik etkisiyle literatürle uyumlu olarak düşük voltajlarda (<2V) çalışmaktadır. OFET'lerin çalışma voltajının düşürülmesi düşük güç elektroniği uygulamalarına uyumu açısından büyük önem taşımaktadır. Yapılan çalışmalar sonucu elde edilen mobilite değeri yaklaşık 0,37 cm²/Vs dir. Bu değer OFET'ler için oldukça yüksek bir değerdir ve benzer çalışmalarla uyumludur. Ayrıca, 10⁴ gibi oldukça yüksek anahtarlama hızına sahip oldukları belirlenmiştir. Dolayısıyla, hedeflendiği gibi FEİS'lerin kullanılmasıyla düşük voltaj ve düşük güç gerektiren elektronik uygulamalar için çözelti prosesli OFET üretimi başarıyla gerçekleştirilmiş olmaktadır.

Triboloji çalışmaları sonucunda metal-metal teması sağlanmış, ancak bilye ile plaka arasında etkili bir yağlama gerçekleşmemiştir. Zaman geçtikçe yüzeyde bir faz dönüşümü gerçekleştiğinden sürtünme katsayısının artmaya eğilimli olduğu ve numune üzerinde korozyon etkisi gözlemlenmiştir. Miktar karşılaştırıldığında düşük sürtünme katsayılı bazı numuneler yüksek hacim kaybı göstermiştir. Bu fark aşınma mekanizması farklılıkları olabilir. Numunelerin aşınma profillerinde derin çizikler tespit edilmiştir. Bu zemine zarar veren bir aşınmayı göstermektedir.

Lityum iyon pilinde FEİS 17'nin elektrolit katkı maddesi olarak kullanılması durumunda şarj/deşarj döngü sayısı ile kapasite kaybının azaldığı buna karşın diğer İS'lerin kapasite kaybını artırdığı bulunmuştur.

Bu sonuçlara ilave olarak yeni FEİS'lerle ilgili başka araştırmalar da yapmak mümkün gözükmektedir. Olası çalışmalar arasında aşağıdaki öneriler yeni yapıların farklı uygulamalarının da olabileceğini gösterebilir.

Triboloji deney sonuçlarının ileri tetkikler ile değerlendirilmesi gerekmektedir. Örneğin, aşınma kayıplarının hesaplanması için aşınma bölgesinden alınan yüzey görüntüleri incelendiğinde bazı İS'ler için yüzey bölgesinde aşırı plastik deformasyon ve bazılarında ise ileri abrazif aşınma izleri belirlenmiştir. Bu durumda kullanılan iyonik

yağların ara yüzeyde gerekli sıvı-sıvı temasını sağlayamadığı ve yer yer sıvı katı ve hatta katı-katı temasının gerçekleştiği sonucu çıkarılmaktadır. Bu durumda hazırlanan iyonik yağlar için Stribeck eğrilerini çıkarılması gerekmektedir.

Tıbbi tekstiller, koruyucu ve askeri teknik tekstiller, taşımacılık teknik tekstilleri gibi birçok alanda kullanılabilen akıllı tekstillerin gelecekte çok büyük bir potansiyele sahip olacağı ve tekstil sektörünün en önemli kısmını oluşturacağı beklenmektedir. FEİS'lerin OFET uygulamalarının oldukça umut verici olması, özellikle yeni nesil elektronik kâğıtlar ve tekstil ürünlerinin üretiminde kullanımını artıracaktır.

FEİS'lerdeki katyonik kısmın oluşturulduğu süstitüent veya anyonlar değiştirilerek istenen uygulamaya yönelik İS'lerin sentezi gerçekleştirilebilir. Örneğin, farmakolojik çalışmalarda biyolojik sıvıda çözünürlük çok önemlidir. Suda çözünebilen FEİS'ler uygun bir anyon seçilerek oluşturulabilir. Böylelikle, biyolojik ve antikanser aktiviteleri üzerine yapılan çalışmaların oldukça çekici hale gelmesi öngörülebilir. Bu teze konu olan FEİS'lerin antikanser ve antimikrobiyal çalışmaları yapılarak ilaç olma potansiyelleri ortaya çıkarılabilir.

Süstitüentlerin uygun bir şekilde seçilmesiyle FEİS'in viskozitesi ve kararlılığı ayarlanabilir. FEİS'in viskozitesi FEİS'in molekül ağırlığı ile doğru orantılı olabilir ki, bu da süstitüentlerin molekül ağırlığı tarafından etkilenir. Süstitüentlerin molekül ağırlığını ve dolayısıyla FEİS'in moleküler ağırlığını en aza indirgeyerek FEİS istenilen aralıkta bir viskozite gösterebilir. Bu durum, hem yağlayıcı hem de elektrolit çözücü olarak kullanımlarını artırabilir.

FEİS'in katyon kısmı fosfor ve azot içermektedir. Katyonik kısım azot gazı, fosfat esteri ve benzerleri üretmek üzere parçalanır. Yanma riski üretilen azot gazı hareketiyle azaltılabilir. Ayrıca, katyon kısmı bir organik süstitüent içerdiğinde yanma sırasında karbür oluşturduğu için oksijeni korumaya yönelik bir etkiye sahiptir. FEİS'lerin bu dikkate alınarak yanmaya dayanıklı malzemeler olarak kullanımları araştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Achiha, T., Nakajima, T., Ohzawa, Y., Koh, M., Yamauchi, A., Kagawa, M. ve Aoyama, H., 2009. Electrochemical behavior of nonflammable organo-fluorine compounds for lithium ion batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 156(6), A483-A488. doi: 10.1149/1.3111904
- Akbaş, H., Karadağ, A., Aydın, A., Destegül, A. ve Kılıç, Z., 2017. Synthesis, structural and thermal properties of the hexapyrrolidinocyclotriphosphazenes-based protic molten salts: Antiproliferative effects against HT29, HeLa, and C6 cancer cell lines. *J. Mol. Liq.*, 230, 482-495. doi: 10.1016/j.molliq.2017.01.067
- Akbaş, H., Okumuş, A., Karadağ, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Koç, L.Y., Açıık, L., Aydın, B. ve Türk, M., 2016. Phosphorus–nitrogen compounds part 32. Structural and thermal characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities, and in vitro DNA binding of the phosphazanium salts. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 123, 1627-1641. doi: 10.1007/s10973-015-5001-6
- Akbaş, H., Okumuş, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Süzen, Y., Koç, L.Y., Açıık, L. ve Aydın, Z.B., 2013. Phosphorus–nitrogen compounds part 27. Syntheses, structural characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities, and DNA interactions of new phosphazenes bearing secondary amino and pendant (4-fluorobenzyl)spiro groups. *Eur. J. Med. Chem.*, 70, 294–307. doi: 10.1016/j.ejmech.2013.09.046
- Akgöl, Y., Hofmann, C., Karataş, Y., Cramer, C., Wiemhöfer, H-D. ve Schönhoff, M., 2007. Conductivity spectra of polyphosphazene-based polyelectrolyte multilayers. *J. Phys. Chem. B*, 111, 8532-8539. doi: 10.1021/jp068872w
- Alberti, M., Marecek, A., Zak, Z. ve Pastera, P., 1995. Reaction of $[P_3N_3Cl_4(NH_2)_2]$ with $[HN(POCl_2)_2]$; the crystal structure of the phosphazanium salt $[P_3N_3HCl_4(NH_2)_2]^+[N(POCl_2)_2]$. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 621, 1771–1774. doi: 10.1002/zaac.19956211027
- Ali, M., Gual, A., Ebeling, G. ve Dupont, J., 2014. Ruthenium-catalyzed hydroformylation of alkenes by using carbon dioxide as the carbon monoxide source in the presence of ionic liquids. *Chem. Cat. Chem.*, 6, 2224-2228. doi: 10.1002/cctc.201402226
- Alidağı, H.A., Gırgıç, Ö.M., Zorlu, Y., Hacıvelioğlu, F., Çelik, S.Ü., Bozkurt, A., Kılıç, A. ve Yeşilot, S., 2013. Synthesis and proton conductivity ofazole-substituted cyclic and polymeric phosphazenes. *Polymer*, 54(9), 2250-2256. doi: 10.1016/j.polymer.2013.03.016
- Allcock H.R., Levin M.L. ve Austin P.E., 1986. Quaternized cyclic and high polymeric phosphazenes and their interactions with tetracyanoquinodimethane. *Inorg. Chem.*, 25(14), 2281-2288. doi: 10.1021/ic00234a002
- Allcock, H.R., 1972. Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry. *Chem. Rev.*, 315-356. doi: 10.1021/cr60278a002
- Allcock, H.R., 1993. Ring-opening polymerization in phosphazene chemistry. in ring-opening polymerization; Brunelle, D.J., Ed.; Hanser Publishers: Munich, Germany, 217–237.
- Allcock, H.R., 2006. Recent developments in polyphosphazene materials science. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, 10(5-6), 231-240. doi: 10.1016/j.cossms.2007.06.001

- Allcock, H.R., Bissell, E.C. ve Shawl, E.T., 1973. Crystal and molecular structure of a new hexamolybdate-cyclophosphazene complex. *Inorg. Chem.*, 12(12), 2963-2968. doi: 10.1021/ic50130a045
- Allcock, H.R., Silverberg, E.N. ve Dudley, G.K., 1994. Stereocontrolled polymerization within a cyclophosphazene clathrate tunnel system. *Macromolecules*, 27, 1033-1038. doi: 10.1021/ma00082a023
- Allen, C.W., 1991. Regio- and stereochemical control in substitution reactions of cyclophosphazenes. *Chem. Rev.*, 91, 119-135. doi: 10.1021/cr00002a002
- Allen, C.W., 1994. Linear, cyclic and polymeric phosphazenes. *Coord. Chem. Rev.*, 130, 137-173. doi: 10.1016/0010-8545(94)80004-9
- Asmafiliz, N., Kılıç, Z., Hökelek, T., Açıık, L., Koç, L.Y., Süzen, Y. ve Öner, Y., 2013. Phosphorus–nitrogen compounds: Part 26. Syntheses, spectroscopic and structural investigations, biological and cytotoxic activities, and DNA interactions of mono and bisferrocenylspirocyclophosphazenes. *Inorg. Chim. Acta*, 400, 250–261. doi: 10.1016/j.ica.2013.03.001
- Barbera, J., Bardaj, M., Jimnez, J., Laguna, A., Martnez, J., Serrano, L. ve Zaragoza, I.J., 2005. Columnar mesomorphic organizations in cyclophosphazenes. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(25), 8994–9002. doi: 10.1021/ja051042w
- Bartels, J., Hess, A., Shiau, H-S., Allcock, H.R., Colby, R.H. ve Runt, J., 2015. Synthesis, morphology, and ion conduction of polyphosphazeneammonium iodide ionomers. *Macromolecules*, 48, 111–118. doi: 10.1021/ma501634b
- Başterzi, N.S., Bilge Koçak, S., Okumuş, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Çelik, Ö., Türk, M., Koç, L.Y., Açıık, L. ve Aydın, B., 2015. Syntheses, structural characterization and biological activities of spiro-ansa-spiro-cyclophosphazenes. *New J. Chem.*, 39, 8825-8839. doi: 10.1039/C5NJ01530H
- Benson, M.A., Ledger, J. ve Steine, A., 2007. Zwitterionic phosphazanium phosphazenate ligands. *Chem. Commun.*, 3823-3825. doi: 10.1039/B708993G
- Benson, M.A., Zacchini, S., Boomishankar, R., Chan, Y. ve Steiner, A., 2007. Alkylation and acylation of cyclophosphazenes. *Inorg. Chem.*, 46(17), 7097-7108. doi: 10.1021/ic7009463
- Blanco, D., Gonzalez, R., Viesca, J.L., Fernandez-Gonzales, A., Bartolome, M. ve Hernandez Battez, A., 2017. Antifriktion and antiwear properties of an ionic liquid with fluorine-containing anion used as lubricant additive. *Tribol. Lett.*, 65-66. doi: 10.1007/s11249-017-0846-4
- Bovin, J.O., Galy, J., Labarre, J.F. ve Sournies, F., 1978. Cyclophosphazenes as novel potential antitumor agents: X-ray crystal structure of the octapyrrolidino-cyclophosphazene, $N_4P_4(NC_4H_8)_8$. *J. Mol. Struct.*, 49, 421-423. doi: 10.1021/jp068872w
- Brandt, K., Bartczak, T.J., Kruszynski, R. ve Porwollik-Czomperlik, I., 2001. AIDS-related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinylcyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action. *Inorg. Chim. Acta*, 322, 138-144. doi: 10.1016/0022-2860(78)87282-2
- Bullen, G.J., 1971. An improved determination of the crystal structure of hexachlorocyclophosphazene (phosphonitric chloride). *J. Chem. Soc. (A)*, 1450-1453. doi: 10.1039/J19710001450
- Buqa, H., Würsig, A., Vetter, J., Spahr, M.E., Krumeich, F. ve Novak, P., 2006. SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries.

- Journal of Power Sources, 153(2), 385-390. doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.05.036
- Burell, A.K., Del Sesto, R.E., Baker, S.N., McCleskey, T.M. ve Baker, G.A., 2007. The large scale synthesis of pure imidazolium and pyrrolidinium ionic liquids. *Green Chem.*, 9, 449-454. doi: 10.1039/B615950H
- Byczyński, L., Dutkiewicz, M. ve Januszewski, R., 2017. Thermal behaviour and flame retardancy of polyurethane high-solid coatings modified with hexakis(2,3-epoxypropyl)cyclotriphosphazene. *Progress in Organic Coatings*, 108, 51-58. doi: 10.1016/j.porgcoat.2017.04.010
- Calhoun, H.P. ve Trotter, J., 1974a. Crystal and molecular structure of nonamethylcyclotetraphosphonitrium pentacarbonyliodochromate(0). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 377-381. doi: 10.1039/DT9740000377
- Calhoun, H.P. ve Trotter, J., 1974b. Crystal and molecular structure of 1,5-dihydrodecamethylcyclopentaphosphonitrium tetrachlorocuprate(II) monohydrate. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 382-386. doi: 10.1039/DT9740000382
- Calo, V., Nacci, A., Monopoli, A., Lopez, L. ve di Cosmo, A., 2001. Heck reaction of β -substituted acrylates in ionic liquids catalyzed by a Pd-benzothiazole carbene complex. *Tetrahedron*, 57, 6071-6077. doi: 10.1016/S0040-4020(01)00528-2
- Caminade, A-M., Hameau, A. ve Majoral, J-P., 2016. The specific functionalization of cyclotriphosphazene for the synthesis of smart dendrimers. *Dalton Trans.*, 45, 1810-1822. doi: 10.1039/C5DT03047A
- Chandrasekaran, A., 1994. A salt of a protonated (amino)spirocyclic cyclotriphosphazene. *Acta Cryst.*, C50, 1692-1694. doi: 10.1107/S0108270194003859
- Chandrasekhar V., Muralidhara M.G. ve Selvaraj I.I., 1990. Reactions of chlorocyclophosphazenes with difunctional reagents. *Heterocycles*, 31, 2231-2266. doi: 10.1021/jp068872w
- Chandrasekhar, V. ve Pandian, B.M., 2009. Phosphorus-supported ligands for the assembly of multimetal architectures. *Acc. Chem. Res.*, 42(8), 1047-1062. doi: 10.1021/ar800221e
- Chandrasekhar, V., 2005. *Inorganic and organometallic polymers*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. doi: 10.1007/b137079
- Chandrasekhar, V., Thilagar, P. ve Pandian, B.M., 2007. Cyclophosphazene-based multi-site coordination ligands. *Coord. Chem. Rev.*, 251, 1045-1074. doi: 10.1016/j.ccr.2006.07.005
- Chaplin, A.B., Harrison, J.A. ve Dyson, P.J., 2005. Revisiting the electronic structure of phosphazenes. *Inorg. Chem.*, 44, 8407-8417. doi: 10.1021/ic0511266
- Chauvin, Y., Olivier-Bourbigou, H., Wyrvalski, C.N., Simon, L.C. ve de Souza, R.F., 1997. Oligomerization of n-butenes catalyzed by nickel complexes dissolved in organochloroaluminate ionic liquids. *J. Catal.*, 165(2), 275-278. doi: 10.1006/jcat.1997.1488
- Chen, C., Hess, A.R., Jones, A.R., Liu, X., Barber, G.D., Mallouk, T.E. ve Allcock, H.R., 2012. Synthesis of new polyelectrolytes via backbone quaternization of poly(aryloxy- and alkoxyphosphazenes) and their small molecule. *Macromolecules*, 45, 1182-1189. doi: 10.1021/ma202619j
- Chen, W., Xu, L., Chatterton, C. ve Xiao, J., 1999. Palladium catalysed allylation reactions in ionic liquids. *Chem. Commun.*, 1247-1248. doi: 10.1039/A903323H

- Costa, J.C.S., Coelho, A.F., Mendes, A. ve Santos L.M., 2018. Nucleation and growth of microdroplets of ionic liquids deposited by physical vapor method onto different surfaces. *Applied Surface Science*, 428, 242-249. doi: 10.1016/j.apsusc.2017.09.137
- Çetindere, S., Tümay, S.O., Kılıç, A., Durmuş, M. ve Yeşilot, S., 2016. Hexa-BODIPY linked-triazole based on a cyclotriphosphazene core as a highly selective and sensitive fluorescent sensor for Fe²⁺ ions. *J. Fluoresc.*, 26(4), 1173-1181. doi: 10.1007/s10895-016-1797-0
- Çiftçi, G.Y., Şenkuytu, E., Bulut, M. ve Durmuş, M., 2015. Novel coumarin substituted waters soluble cyclophosphazenes as “turn-off” type fluorescence chemosensors for detection of Fe³⁺ ions in aqueous media. *J. Fluoresc.*, 25, 1819–1830. doi: 10.1007/s10895-015-1672-4
- Çoşut, B., 2014. Highly efficient energy transfer in BODIPY–pyrene decorated cyclotriphosphazene. *Dye Pigm.*, 100, 11-16. doi: 0.1016/j.dyepig.2013.07.022
- Davarcı, D., 2016. Liquid crystalline cyclotriphosphazenes: full substitute trimeric derivative with 12-carbon-chain mesogen moiety. *CBÜ Fen Bil. Dergi.*, 12(3), 535-542.
- Davis, J.H., 2004. Task-specific ionic liquids. *Chem. Lett.*, 33, 1072-1077. doi: 10.1246/cl.2004.1072
- Dong, R., Wen, P., Zhang, S., Zhang, C., Sun, W., Fan, M., Yang, D., Zhou, F. ve Liu W., 2017. The synthesis and tribological properties of dicarboxylic acid ionic liquids. *Tribol. Int.*, 114, 132–140. doi: 10.1016/j.triboint.2017.04.012
- Earle, M.J., Gordon, C.M., Plechkova, N.V., Seddon, K.R. ve Welton, T., 2007. Decolorization of ionic liquids for spectroscopy. *Anal. Chem.*, 79(2), 758-764. doi: 10.1021/ac061481t
- Elmas, G., Okumuş, A., Kılıç, Z., Gönder, L.Y., Açık, L., Hökelek, T., 2016. The syntheses and structural characterizations, antimicrobial activity and in vitro DNA binding of 4-fluorobenzylspiro(N/O)cyclotriphosphazenes and their phosphazanium salts. *JOTCSA.*, 3(3), 25-46. doi: 10.18596/jotcsa.04055
- Elmas, G., Okumuş, A., Kılıç, Z., Çelik, S.P., Açık, L., 2017. The spectroscopic and thermal properties, antimicrobial activities and DNA interactions of 4-(fluorobenzyl)spiro(N/O) cyclotriphosphazanium salts. *JOTCSA.*, 4(3), 993-1016. doi: 10.18596/jotcsa.316902
- Endres, F., El Abedin, S.Z. ve Borissenko, N.Z., 2006. Probing lithium and alumina impurities in air- and water stable ionic liquids by cyclic voltammetry and in situ scanning tunneling microscopy. *Phys. Chem.*, 220, 1377-1394. doi: 10.1524/zpch.2006.220.10.1377
- Feakins, D., Last, W.A. ve Shaw, R.A., 1964. 855. Structure and basicity. Part II. The basicity of fully aminolysed cyclotriphosphazatrienes and cyclotetraphosphazatetraenes in nitrobenzene and water. *J. Chem. Soc.*, 0, 4464-4471. doi: 10.1039/JR9640004464
- Feakins, D., Last, W.A., Nabi, S.N. ve Shaw, R.A., 1966. Structure and basicity. Part IV. aminochlorocyclotriphosphazatrienes. *J. Chem. Soc. A*, 1831-1834. doi: 10.1039/J19660001831
- Feakins, D., Last, W.A., Neemuchwala, N. ve Shaw, R.A., 1965. 503. Structure and basicity. Part III. The basicity of homogeneously substituted cyclotriphosphazatrienes and cyclotetraphosphazatetraenes. *J. Chem. Soc.*, 2804-2811. doi: 10.1039/JR9650002804

- Furuyama, R., Fujita, T., Funaki, S.F., Nobori, T., Nagata, T. ve Fujiwara, K., 2004. New high-performance catalysts developed at mitsui chemicals for polyolefins and organic synthesis. *Catal. Surv. Asia*, 8, 61–71. doi: 10.1023/B:CATS.0000015115.09940.4e
- Gering, K.L., Harrup, M.K. ve Rollins, H.W., 2011. Ionic liquids, electrolyte solutions including the ionic liquids, and energy storage devices including the ionic liquids. US Patent App. 13/253,707.
- Gleria, M. ve Jaeger, R.D., 2004. *Applicative aspects of cyclophosphazenes*, Nova Science Publishers Inc., New York.
- Greish, Y.E., Bender, J.D., Lakshmi, S., Brown, P.W., Allcock, H.R. ve Laurencin, C.T., 2005. Low temperature formation of hydroxyapatite-poly(alkyl oxybenzoate)phosphazene composites for biomedical applications. *Biomaterials*, 26(1), 1-9. doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.016
- Grubbs, R.H. ve Chang, S., 1998. Recent advances in olefin metathesis and its application in organic synthesis. *Tetrahedron*, 54(18), 4413-4450. doi: 10.1016/S0040-4020(97)10427-6
- Heston, A.J., Panzner, M., Youngs, W.J. ve Tessier, C.A., 2004. Acid-base chemistry of $[\text{PCl}_2\text{N}]_3$. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 179(4-5), 831-837. doi: 10.1080/10426500490427277
- Holbrey, J.D., Reichert, W.M., Nieuwenhuyzen, M., Sheppard, O., Hardacre, C. ve Rogers, R.D., 2003. Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures. *Chem. Commun.*, 476–477. doi: 10.1039/B212726A
- Inoue, K., Yamauchi, T., Itoh, T. ve Ihara, E., 2007. Ionic conductivity of cross-linked polymethacrylate derivatives/cyclophosphazenes/ Li^+ salt complexes. *J. Inorg. Organomet. Polym Mater.*, 17(2), 367-375. doi: 10.1007/s10904-007-9126-3
- Jiménez, J., Pintre, I., Gascón, E., Sánchez-Somolinos, C., Alcalá, R., Cavero, E., Serrano, J.L., Oriol, L., 2014. Photoresponsive liquid-crystalline dendrimers based on a cyclotriphosphazene core. *Macromol. Chem. Phys.*, 215, 1551-1562. doi: 10.1002/macp.201400190
- Kağıt, R., Yıldırım, M., Özay, Ö., Yeşilot, S. ve Özay, H., 2014. Phosphazene based multicentered naked-eye fluorescent sensor with high selectivity for Fe^{3+} ions. *Inorg. Chem.*, 53(4), 2144–2151. doi: 10.1021/ic402783x
- Karadağ, A. ve Akbaş, H., 2018. Recent advances in ionic liquids. Phosphazene-based ionic liquids. Chapter 2, IntechOpen, Ed. Mohammed Rahman. 1-20. doi: 10.5772/intechopen.76613
- Karimi, M., Dadfarnia, S., Mohammad Haji Shabani, A., Tamaddon, F. ve Azadi, D., 2015. Deep eutectic liquid organic salt as a new solvent for liquid-phase microextraction and its application in ligandless extraction and preconcentration of lead and cadmium in edible oils. *Talanta*, 144, 648-654. doi: 10.1016/j.talanta.2015.07.021
- Keller, M.A. ve Saba, C.S., 1996. Oxidative stability and degradation mechanism of a cyclotriphosphazene lubricant. *Anal. Chem.*, 68(19), 3489–3492. doi: 10.1021/ac960632x
- Khatri, P.K., Aila, M., Kukrety, A., Gupta, P., Saxena, R.C., Sing R.K. ve Jain, S.L., 2017. High-performance multifunctional fuel additives derived from renewable fatty acids and phosphazene. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 94(8), 1111-1119. doi: 10.1007/s11746-017-3010-2

- Klein, R., Welna, D.T., Weikel, A., Allcock, H.R. ve Runt, J. 2007. Counterion effects on ion mobility and mobile ion concentration of doped polyphosphazene and polyphosphazene ionomers. *Macromolecules*, 40, 3990-3995. doi: 10.1021/ma070357o
- Konig, A., Stepanski, M., Kuszlik, A., Keil, P. ve Weller, C., 2008. Ultra-purification of ionic liquids by melt crystallization. *Chem. Eng. Res. Des.*, 86(7), 775. doi: 10.1016/j.cherd.2008.04.002
- Koran, K., Ozen, F., Biryani, F. ve Görgülü, A.O., 2016. Synthesis, structural characterization and dielectric behavior of new oxime-cyclotriphosphazene derivatives. *J. Mol. Struct.*, 1105, 135-141. doi: 10.1016/j.molstruc.2015.10.048
- Kuzmina, O., Bordes, E., Schmauck, J., Hunt, P.A., Hallett, J.P. ve Welton, T., 2016. Solubility of alkali metal halides in the ionic liquid [C₄C₁im][OTf]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 16161-16168. doi: 10.1039/C6CP02286C
- Lachwa, J., Bento, I., Duarte, M.T., Canongia, Lopes J.N. ve Rebelo, L.P.N., 2006. Condensed phase behaviour of ionic liquid-benzene mixtures: congruent melting of a [emim][NTf₂]-C₆H₆ inclusion crystal. *Chem. Commun.*, 2445-2447. doi: 10.1039/B602675C
- Lafuente, L., Diaz, G., Bravo, R. ve Ponzinibbio, A., 2016. Efficient and selective N-, S- and O-acetylation in TEAA ionic liquid as green solvent. applications in synthetic carbohydrate chemistry. *Lett. Org. Chem.*, 13(3), 195-200.
- Ledger, J., Boomishankar, R. ve Steiner, A., 2010. Aqueous chemistry of chlorocyclophosphazenes: phosphates {PO₂}, phosphamides {P(O)NHR}, and the first phosphites {PHO} and pyrophosphates {(PO)₂O} of these heterocycles. *Inorg. Chem.*, 46(17), 7097-7108. doi: 10.1021/ic100076t
- Lei, Z., Chen, B., Koo, Y-M. ve MacFarlane, D.R., 2017. Introduction: ionic liquids. *Chem. Rev.*, 117, 6633-6635. doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00246
- Li, G., Zhou, L., Zha, Z. ve Su, Y., 2013. Research progress of synthesizing polydichlorophazene. *Adv. Mater. Res.*, 634-638, 2019-2022. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.634-638.2019
- Li, Z., Chen, C., Tian, Z., Modzelewski, T. ve Allcock, H.R., 2016. Polyphosphazenes with cyclotetraphosphazene side groups: synthesis and elastomeric properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 26(3), 667-674. doi: 10.1007/s10904-016-0350-6
- Liu, H., Wang, X. ve Wu, D., 2014. Novel cyclotriphosphazene-based epoxy compound and its application in halogen-free epoxy thermosetting systems: Synthesis, curing behaviors, and flame retardancy. *Polymer Degradation and Stability*, 103, 96-112. doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.008
- Liu, W., Ye, C., Gong, Q. ve Wang, P., 2002. Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant. *Tribology Letters*, 13(2), 81-85. doi: 10.1023/A:1020148514877
- Liu, W., Ye, C., Zhang, Z. ve Yu, L. 2002. Relationship between molecular structures and tribological properties of phosphazene lubricants. *Wear*, 252, 394-400. doi: 10.1016/S0043-1648(01)00877-8
- Luana, V., Pendas, A.M., Costales, A., Carriedo, G.A. ve Garcia-Alonso, F.J., 2001. Topological analysis of chemical bonding in cyclophosphazenes. *Phys. Chem. A*, 105, 5280-5291. doi: 10.1021/jp0044577

- Lungwitz, R. ve Spange, S., 2008. A hydrogen bond accepting (HBA) scale for anions, including room temperature ionic liquids. *New J. Chem.*, 32, 392-394. doi: 10.1039/B714629A
- MacDonald, A.L. ve Trotter, J., 1974. Crystal structure of bis [hexakis (dimethylamino) cyclotriphosphonitrilium] tetrachlorocobaltate (II). *Canadian Journal of Chemistry*, 52(5), 734-737. doi: 10.1139/v74-115
- Makanyire, T., Sanchez-Segado, S. ve Jha, A., 2016. Separation and recovery of critical metal ions using ionic liquids. *Advances in Manufacturing*, 4(1), 33-46. doi: 10.1007/s40436-015-0132-3
- Mani, N.V. ve Wagner, A.J., 1968. The crystal structure of $N_3P_3Cl_2(NHPr^i)_4.HCl$. *Chem. Commun. (London)*, 0, 658-660.
- Mani, N.V. ve Wagner, A.J., 1971. The crystal structure of compounds with (N-P)_n rings VIII. Dichlorotetrakis(isopropylaminocyclotriphosphazatriene hydrochloride $N_3P_3Cl_2(NHPr^i)_4.HCl$. *Acta Cryst.*, B27, 51-58. doi: 10.1107/S0567740871001699
- Mao, Z., Li, J., Pan, F., Zeng, X., Zhang, L., Zhong, Y., Sui, X. ve Xu, H., 2015. High-temperature auto-cross-linking cyclotriphosphazene: synthesis and application in flame retardance and antidripping poly(ethylene terephthalate). *Ind. Eng. Chem. Res.*, 54 (15), 3788-3799. doi: 10.1021/ie504510t
- Marsh, W.C. ve Trotter, J., 1971. Crystal and molecular structure of chloro[dodeca(dimethylamino)-cyclohexaphosphazene-*NNNN*]-copper(II)dichlorocuprate(I), $[N_6P_6(NMe_2)_{12}Cu^{II}Cl]^{+} Cu^{I}Cl_2^{-}$. *J. Chem. Soc. A*, 0, 1482-1486. doi: 10.1039/J19710001482
- Mathews, C.J., Smith, P.J. ve Welton, T., 2000. Palladium catalysed Suzuki cross-coupling reactions in ambient temperature ionic liquids. *Chem. Commun.*, 1249-1250. doi: 10.1039/B002755N
- Minami, I., Kita, M., Kubo, T., Nanao, H. ve Mori, S., 2008. The tribological properties of ionic liquids composed of trifluorotris(pentafluoroethyl) phosphate as a hydrophobic anion. *Tribol. Lett.*, 30, 215-223. doi: 10.1007/s11249-008-9329-y
- Modzelewski, T., Wilts, E. ve Allcock, H.R., 2015. Elastomeric polyphosphazenes with phenoxy-cyclotriphosphazene side groups. *Macromolecules*, 48(20), 7543-7549. doi: 10.1021/acs.macromol.5b01892
- Monge, S. ve David, G., 2014. Phosphorus-based polymers: from synthesis to applications. *RSC Polymer Chemistry Series*.
- Moosbauer, D., Zugmann, S., Amereller, M. ve Gores, H.J., 2010. Effect of ionic liquids as additives on lithium electrolytes: conductivity, electrochemical stability, and aluminum corrosion. *J. Chem. Eng. Data*, 55, 1794-1798. doi: 10.1021/je900867m
- Morford, R.V., Kellam, E.C., Hofmann, M.A., Baldwin, R. ve Allcock, H.R., 2000. A fire-resistant organophosphorus gel polymer electrolyte additive for use in rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 133,1771-1777. doi: 10.1016/S0167-2738(00)00741-4
- Moriya, K., Masuda, T., Suzuki, T., Kajiwara, M. ve Yano, S., 2001. Phase transition in cyclic organophosphazenes: the effect of side chains on mesomorphism. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, 364, 787-794. doi: 10.1080/10587250108025049
- Moriya, K., Yamane, T., Suzuki, T., Masuda, T., Mizusaki, H., Yano, S. ve Kajiwara, M., 2002. Mesogenicity of organophosphazenes: the effect of phosphazene rings

- and side groups on the phase transition. *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.*, 177, 1427-1432. doi: 10.1080/10426500212223
- Mutlu, G., Elmas, G., Kılıç, Z., Hökelek, T., Koç, L.Y., Türk, M., Açık, L., Aydın, B. ve Dal, H., 2015. Phosphorus–nitrogen compounds: Part 31. Syntheses, structural and stereogenic properties, in vitro cytotoxic and antimicrobial activities, and DNA interactions of bicyclic tetraphosphazenes containing bulky side group. *Inorganica Chimica Acta*, 436, 69–81. doi: 10.1016/j.ica.2015.07.027
- Nader, B.S., Kar, K.K., Morgan, T.A., Pawloski, C.E. ve Dilling, W.I., 1992. Development and tribological properties of new cyclotriphosphazene high temperature lubricants for aircraft gas turbine engines. *Tribol. Trans.*, 35, 37-44. doi: 10.1080/10402009208982086
- Nair, L., Bhattacharyya, S., Bender, J.D., Greish, Y.E., Brown, P.W., Allcock, H.R. ve Laurencin, C.T., 2004. Fabrication and optimization of methylphenoxy substituted polyphosphazene nanofibers for biomedical applications. *Biomacromolecules*, 5(6), 2212–2220. doi: 10.1021/bm049759j
- Namboodiri, V.V. ve Varma, R.S., 2002. An improved preparation of 1,3-dialkylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids using microwaves. *Tetrahedron Lett.*, 43(31), 5381-5383. doi: 10.1016/S0040-4039(02)01075-4
- Namboodiri, V.V. ve Varma, R.S., 2002. Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids. *Org. Lett.*, 4(18), 3161-3163. doi: 10.1021/ol026608p
- Nichol, J.L., Morozowicha, N.L. ve Allcock, H.R., 2013. Biodegradable alanine and phenylalanine alkyl ester polyphosphazenes as potential ligament and tendon tissue scaffolds. *Polym. Chem.*, 4, 600-606. doi: 10.1039/C2PY20631E
- Nishimoto, T., Yasuda, T., Lee, S.Y., Kondo, R. ve Adachi, C., 2014. A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs. *Mater. Horiz.*, 1, 264-269. doi: 10.1039/C3MH00079F
- Nobori, T., Hayashi, T., Shibahara, A., Saeki, T., Yamasaki, S. ve Ohkubo, K., 2010. Development of novel molecular catalysts “phosphazene catalysts” for commercial production of highly advanced polypropylene glycols. *Catal. Surv. Asia*, 14, 164–167. doi: 10.1007/s10563-010-9098-0
- O'Brien, J.P., Allen, R.W. ve Allcock, H.R., 1979. Crystal and molecular structures of two cyclophosphazene-platinum compounds: $[N_4P_4(CH_3)_8]Pt^{II}Cl_2 \cdot CH_3CN$ and $[H_2N_4P_4(CH_3)_8]^{2+}PtCl_4^{2-}$. *Inorg. Chem.*, 18(8), 2230-2235. doi: 10.1021/ic50198a037
- Ohno, H., 2006. Functional design of ionic liquids. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79, 1665-1680. doi: 10.1246/bcsj.79.1665
- Okumuş, A., Akbaş, H., Karadağ, A., Aydın, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., 2017. Antiproliferative effects against A549, Hep3B and FL cell lines of cyclotriphosphazene-based novel protic molten salts: spectroscopic, crystallographic and thermal results. *Chemistry Select*, 2, 4988–4999. doi: 10.1002/slct.201700497
- Okumuş, A., Akbaş, H., Kılıç, Z., Koç, L.Y., Açık, L., Aydın, B., Türk, M. ve Dal, H., 2016. Phosphorus–nitrogen compounds part 33: in vitro cytotoxic and antimicrobial activities, DNA interactions, syntheses, and structural investigations of new mono (4-nitrobenzyl) spirocyclotriphosphazenes. *Research on Chemical Intermediates*, 42(5), 4221-4251. doi: 10.1007/s11164-015-2271-3

- Omotowa, B.A. ve Shreeve, J.M., 2004. Triazine-based polyfluorinated triquatary liquid salts: synthesis, characterization, and application as solvents in rhodium(I) catalyzed hydroformylation of 1-octene. *Organometallics*, 23(4), 783-791. doi: 10.1021/om0342311
- Omotowa, B.A., Philips, B.S., Zabinski, J.S. ve Shreeve, J.M., 2004. Phosphazene-based ionic liquids: synthesis, temperature-dependent viscosity, and effect as additives in water lubrication of silicon nitride ceramics. *Inorganic Chemistry*, 43(17), 5466–5471. doi: 10.1021/ic049483o
- Otsuki, M ve Kanno, H., 2010. Ionic compound. US Patent 7,718,826.
- Otsuki, M ve Kanno, H., 2011. Non-aqueous electrolyte for battery and non-aqueous electrolyte battery comprising the same as well as electrolyte for electric double layer capacitor and electric double layer capacitor comprising the same. US Patent 7,951,495.
- Owens, G.S. ve Abu-Omar, M.M., 2000. Methyltrioxorhenium-catalyzed epoxidations in ionic liquids. *Chem. Commun.*, 1165-1166. doi: 10.1039/B001661F
- Oxley, J.D., Prozorov, T. ve Suslick, K.S., 2003. Sonochemistry and sonoluminescence of room-temperature ionic liquids. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(37), 11138-11139. doi: 10.1021/ja029830y
- Paape, N., Wei, W., Bosmann, A., Kolbeck, C., Maier, F., Steinruck, H.P., Wasserscheid, P. ve Schulz, P.S., 2008. Chloroalkylsulfonate ionic liquids by ring opening of sultones with organic chloride salts. *Chem. Commun.*, 3867-3869. doi: 10.1039/B805444D
- Parvulescu, V.I. ve Hardacre, C., 2007. Catalysis in ionic liquids. *Chem. Rev.*, 107(6), 2615-2665. doi: 10.1021/cr050948h
- Perettie, D.J., 2003. The effect of phosphazene additives to passivate and stabilize lubricants at the head/disk interface. *Tribol. Int.*, 36, 489–491. doi: 10.1016/S0301-679X(02)00245-1
- Philips, B.S. ve Zabinski, J.S., 2004. Ionic liquid lubrication effects on ceramics in a water environment. *Tribology letters*, 17(3), 533-541. doi: 10.1023/B:TRIL.0000044501.64351.68
- Porwolik-Czomperlik, I., Siwy, M., Sek, D., Kaczmarczyk, B., Nasulewicz, A., Jaroszewicz, I., Pelczynska, M. ve Opolski, A., 2004. Synthesis and in vitro cytostatic activity of some new 1, 3-(oxytetraethylenoxy)-cyclophosphazatriene derivatives. *Acta Pol. Pharm.*, 61(4), 267-272.
- Rantwijk, F.V. ve Sheldon, R.A., 2007. Biocatalysis in ionic liquids. *Chem. Rev.*, 107(6), 2757-2785. doi: 10.1039/B110008B
- Rapko, J.N. ve Fesitel, G.R., 1968. The synthesis and structure of a dialkyl cation of hexakisdimethylaminocyclophosphazatriene. *Chem. Comm.*, 474-475. doi: 10.1039/C19680000474
- Rapko, J.N. ve Fesitel, G.R., 1970. The reactions of trimethyloxonium fluoroborate with alkylamino- and phenyl- substituted cyclophosphonitrile. *Inorganic Chemistry*, 9(6), 1401-1405. doi: 10.1021/ic50088a022
- Rebelo, L.P.N., Canongia Lopes, J.N., Esperança, J.M.S.S., Guedes, H.J.R., Łachwa, J., Najdanovic-Visak, V. ve Visak Z.P., 2007. Accounting for the unique, doubly dual nature of ionic liquids from a molecular thermodynamic and modeling standpoint. *Acc. Chem. Res.*, 40(11), 1114–1121. doi: 10.1021/ar7000556

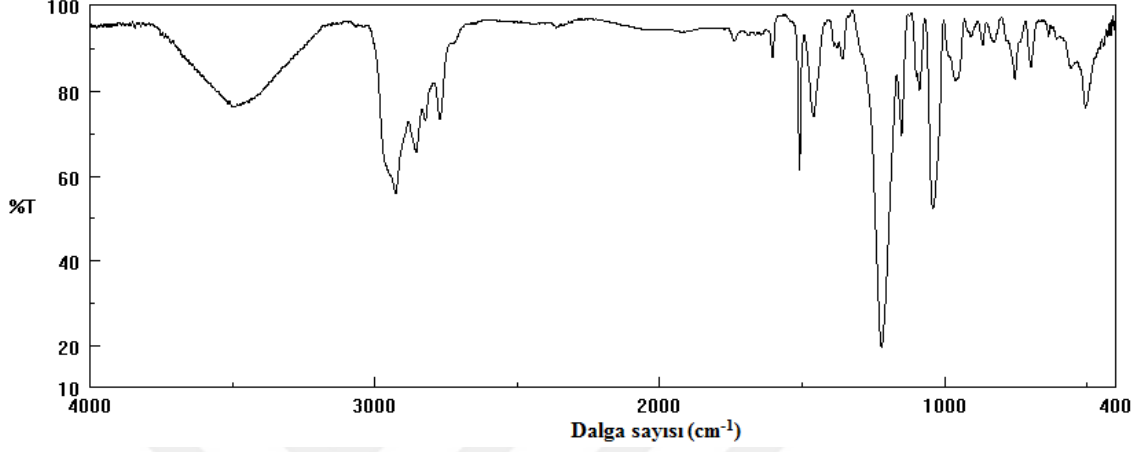
- Reed, C.A., Kim, K.-C., Stoyanov, E.S., Stasko, D., Tham, F.S., Mueller ve L.J., Boyd, P.D.W., 2003. Isolating benzenium ion salts. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125(7), 1796-1804. doi: 10.1021/ja027336o
- Reynes, M., Virieux, D., Jeannin, O., Fourmigue, M., Moreau, J. ve Dautel, O.J., 2016. Crystal structure of tris(binol)cyclotriphosphazene. A new clathration system. *Tetrahedron Letters*, 57(36), 4086–4089. doi: 10.1016/j.tetlet.2016.07.090
- Rogers, R.D. ve Seddon, K.R., 2005. Ionic liquids IIIA: fundamentals, progress, challenges, and opportunities properties and structure. American Chemical Society, Washington.
- Sassus, J.L., Graffeuil, M., Castera, P. ve Labarre, J.F., 1985. Covalent binding of non-effective diaziridincyclotriphosphazenes to natural polyamines as tumor finders makes potential anticancer agents. *Inorg. Chim. Acta*, 1985, 108(1), 23–27. doi: 10.1016/S0020-1693(00)84318-2
- Sazhin, S.V., Harrup, M.K. ve Gering, K.L., 2011. Characterization of low-flammability electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(7), 3433-3438. doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.09.019
- Silva, D.O., Luza, L., Gual, A., Baptista, D.L., Bernardi, F., Zapata, M.J.M., Morais, J. ve Dupont, J., 2014. Straightforward synthesis of bimetallic Co/Pt nanoparticles in ionic liquid: atomic rearrangement driven by reduction–sulfidation processes and Fischer–Tropsch catalysis. *Nanoscale*, 6, 9085-9092. doi: 10.1039/C4NR02018A
- Singh, R.K., Kukrety, A., Saxena, R.C., Chouhan, A., Jain, S.L. ve Ray, S.S., 2017. Phosphazene-based novel organo-inorganic hybrid salt: synthesis, characterization and performance evaluation as multifunctional additive in polyol. *RSC Adv.*, 7, 13390–13397. doi: 10.1039/C6RA26186H
- Singler, R.E., Deome, A.J. ve Dunn, D.A., 1986. Preparation and properties of phosphazene fire-resistant fluids. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 46-57. doi: 10.1021/i300021a012
- Siwy, M., Sek, D., Kaczmarczyk, B., Jaroszewicz, I., Nasulewicz, A., Pelczynska, M., Nevozhay, D. ve Opolski, A., 2006. Synthesis and in vitro antileukemic activity of some new 1,3-(oxytetraethylenoxy)cyclotriphosphazene derivatives. *J. Med. Chem.*, 49(2), 806–810. doi: 10.1021/jm0490078
- Smiglak, M., Holbrey, J.D., Griffi, S.T., Reichert, W.M., Swatloski, R.P., Kattartzky, A.R., Yang, H., Zhang, D., Kirichenko, K. ve Rogers, R.D., 2007. Ionic liquids via reaction of the zwitterionic 1,3-dimethylimidazolium-2-carboxylate with protic acids. Overcoming synthetic limitations and establishing new halide free protocols for the formation of ILs. *Green Chem.*, 9, 90-98. doi: 10.1039/B610421E
- Song, Z., Liang, Y., Fan, M., Zhou, F. ve Liu, W., 2014. Lithium-based ionic liquids functionalized by sym-triazine and cyclotriphosphazene as high temperature lubricants. *Tribology International*, 70, 136-141. doi: 10.1016/j.triboint.2013.09.025
- Steines, S., Drieben-Holscher, B. ve Wasserscheid, P., 2000. An ionic liquid as catalyst medium for stereoselective hydrogenations of sorbic acid with ruthenium complexes. *J. Prakt. Chem.*, 342(4), 348-354. doi: 10.1002/(SICI)1521-3897(200004)342:4<348::AID-PRAC348>3.0.CO;2-6
- Steinruck, H. ve Wasserscheid, P., 2015. Ionic liquids in catalysis. *Catal. Lett.* 145(1), 380-397. doi: 10.1007/s10562-014-1435-x

- Sun, J., Yu, Z., Wang, X. ve Wu, D. 2014. Novel spirocyclic phosphazene-based epoxy resin for halogen-free fire resistance: synthesis, curing behaviors, and flammability characteristics. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 4 (8), 4047-4061. doi: 10.1021/am300843c
- Şahan, H., Göktepe, H., Patat, Ş. ve Ülgen, A. 2008. The effect of LBO coating method on electrochemical performance of LiMn_2O_4 cathode material. *Solid State Ionics*, 178(35-36), 1837-1842. doi: 10.1016/j.ssi.2007.11.024
- Tomizawa, H. ve Fischer, T.E., 1986. Friction and wear of silicon nitride at 150°C to 800°C. *ASLE Trans.*, 30, 481-488. doi: 10.1080/05698198608981711
- Trotter, J. ve Whitlow, S.H., 1970. Crystal structure of trichloro(octamethylcyclotetraphosphonitrilium)-copper(II), $[(\text{NPMe}_2)_4\text{H}]\text{CuCl}_3$. *J. Chem. Soc. A*, 455-459. doi: 10.1039/J19700000455
- Tun, Z.M., Heston, A.J., Panzner, M.J., Medvetz, D.A., Wright, B.D., Savant, D., Dudipala, V.R., Banerjee, D., Rinaldi, P.L., Youngs, W.L. ve Tessier, C.A., 2011. Group 13 lewis acid adducts of $[\text{PCl}_2\text{N}]_3$. *Inorg. Chem.*, 50(18), 8937–8945. doi: 10.1021/ic201075z
- Tun, Z.M., Heston, A.J., Panzner, M.J., Scionti, V., Medvetz, D.A., Wright, B.D., Johnson, N.A., Li, L., Wesdemiotis, C., Rinaldi, P.L., Youngs, W.L. ve Tessier, C.A., 2016. Group 13 Lewis superacid adducts of $[\text{PCl}_2\text{N}]_3$. *Inorg. Chem.*, 55(7), 3283–3293. doi: 10.1021/acs.inorgchem.5b02341
- Varma, R.S. ve Namboodiri, V.V., 2001. An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves. *Chem. Commun.*, 643-644. doi: 10.1039/B101375K
- Vekariya, R.L., 2017. A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations. *Journal of Molecular Liquids*, 227, 44–60. doi: 10.1016/j.molliq.2016.11.123
- Veldboer, K., Karataş, Y., Vielhaber, T., Karst, U. ve Wiemhöfer, H-D., 2008. Cyclicphosphazenesforthe surface modification of lanthanide phosphate-based nanoparticles. *Z.Anorg.Allg.Chem.*, 634, 2175-2180. doi: 10.1002/zaac.200800297
- Visser, A.E., Swatloski, R.P., Reichert, W.M., Mayton, R., Sheff, S., Wierzbicki, A., Davis, J.H. ve Rogers, R.D., 2002. Task-specific ionic liquids incorporating novel cations for the coordination and extraction of Hg^{2+} and Cd^{2+} : synthesis, characterization, and extraction studies. *Environ. Sci. Technol.*, 36 (11), 2523–2529. doi: 10.1021/es0158004
- Waffenschmidt, H. ve Wasserscheid, P., 2000. Ionic liquids in regioselective platinum-catalysed hydroformylation. *J. Mol. Catal. A Chem.*, 164, 61-67. doi: 10.1016/S1381-1169(00)00259-4
- Wang, X., Tan, A.Y.X., Cho, C.M., Ye, Q., He, C., Ji, R., Xie, H.Q., Tsai, J.W.H. ve Xu, J. 2017. Synthesis and properties of cyclotriphosphazene and perfluoropolyether-based lubricant with polar functional groups. *Lubr. Sci.*, 29, 31–42. doi: 10.1002/lis.1347
- Wasserscheid, P. ve Keim, W., 2000. Ionic liquids-new 'solutions' for transition metal catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 3773-3789. doi: 10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5
- Wasserscheid, P. ve Schröer, W., 2014. Towards a better fundamental understanding of ionic liquids. *J. Mol. Liq.*, 192, 1-2. doi: 10.1016/j.molliq.2014.04.014
- Wasserscheid, P. ve Welton, T., 2002. *Ionic liquids in synthesis*. Wiley-VCH Verlag, Stuttgart, Germany.

- Wei, D. ve Ivaska, A., 2008. Applications of ionic liquids in electrochemical sensors. *Anal. Chim. Acta*, 607(2), 126-135. doi: 10.1016/j.aca.2007.12.011
- Weiss, A., Munoz, M., Haas, A., Rietzler, F., Steinruck, H.P., Haumann, M., Wasserscheid, P. ve Etzold, B.J.M., 2016. Boosting the activity in supported ionic liquid-phase-catalyzed hydroformylation via surface functionalization of the carbon support. *ACS Catal.*, 6(4), 2280-2286. doi: 10.1021/acscatal.5b02747
- Wilkes, J.S. ve Zaworotko, M.J., 1992. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 965-967. doi: 10.1039/C39920000965
- Wilkes, J.S., Levisky, J.A., Wilson, R.A. ve Hussey, C.L., 1982. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis. *Inorg. Chem.* 21, 1263-1264. doi: 10.1021/ic00133a078
- Xu, G., Lu, Q., Yu, B. ve Wen, L., 2006. Inorganic polymer phosphazene disulfide as cathode material for rechargeable lithium batteries. *Solid State Ionics*, 177, 305-309. doi: 10.1016/j.ssi.2005.10.029
- Ye, C., Liu, W., Chena, Y. ve Yu, L., 2001. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. *Chemical Communications*, 2244-2245. doi: 10.1039/B106935G
- Yıldırım, T., Bilgin, K., Yenilmez Çiftçi, G., Tanrıverdi Eçik, E., Senkuytu, E., Tomak, L., Uludağ, Y. ve Kılıç, A., 2012. Synthesis, cytotoxicity and apoptosis of cyclotriphosphazene compounds as anti-cancer agents. *Eur. J. Med. Chem.*, 52, 213–220. doi: 10.1016/j.ejmech.2012.03.018
- Zang J., Wang J., Wang H. ve Yan D., 2004. Organic thin-film transistors in sandwich configuration. *Appl. Phys. Lett.*, 84, 142. doi: 10.1063/1.1638634
- Zhang, S.S., 2006. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 162(2), 1379-1394. doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.07.074
- Zhang, Y., Hyunh, K., Manners, I. ve Reed, C.A., 2008. Ambient temperature ring-opening polymerisation (ROP) of cyclic chlorophosphazene trimer $[N_3P_3Cl_6]$ catalyzed by silylium ions. *Chem. Commun.*, 4, 494–496. doi: 10.1039/B713933K
- Zhang, Y., Tham, F.S. ve Reed, C.A., 2006. Phosphazene cations. *Inorg. Chem.* 45(26), 10446–10448. doi: 10.1021/ic062077f
- Zhu, J., Liang, Y. ve Liu, W., 2004. Effect of novel phosphazene-type additives on the tribological properties of Z-DOL in a steel-on-steel contact. *Tribol. Int.*, 37(4), 333–337. doi: 10.1016/j.triboint.2003.11.003
- Zhu, J., Liu, W., Chu, R. ve Meng, X., 2007. Tribological properties of linear phosphazene oligomers as lubricants. *Tribol. Int.*, 40(1), 10–14. doi: 10.1016/j.triboint.2006.01.014
- Zim, D., de Souza, R.F., Dupont, J. ve Monteiro, A.L., 1998. Regioselective synthesis of 2-arylpropionic esters by palladium-catalyzed hydroesterification of styrene derivatives in molten salt media. *Tetrahedron Lett.*, 39(39), 7071-7074. doi: 10.1016/S0040-4039(98)01551-2

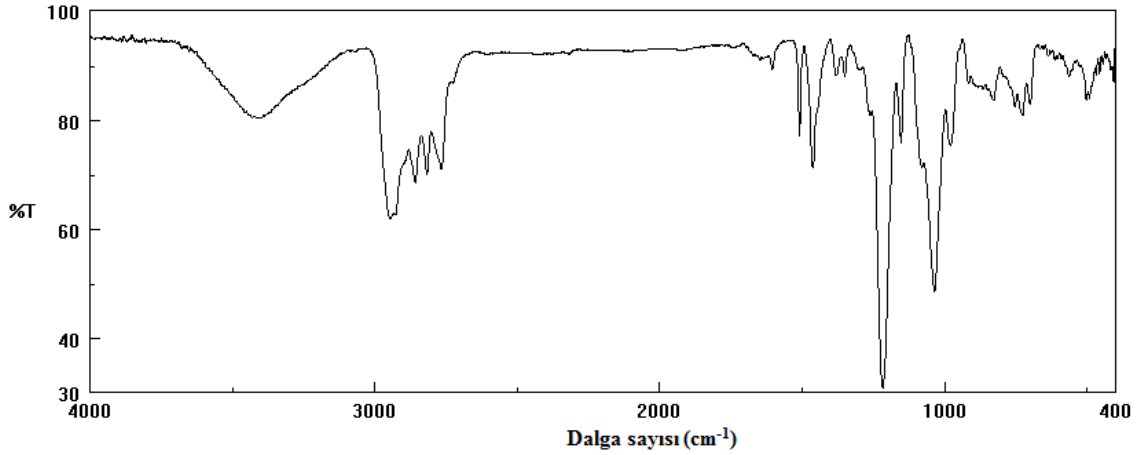
7. EKLER

7.1. IR Spektrumları



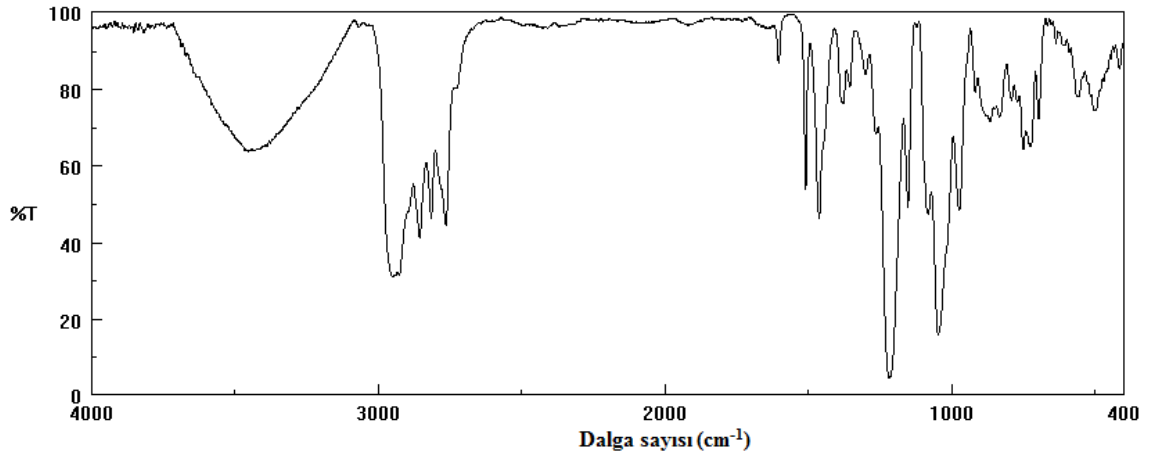
Şekil 7.1. Bileşik 4'ün IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3501 (-OH); 3066, 3042 (C-H arom.); 2926, 2822 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.) 1222, 1151 (P=N); 1040 (C-F); 961 (P-O-C).



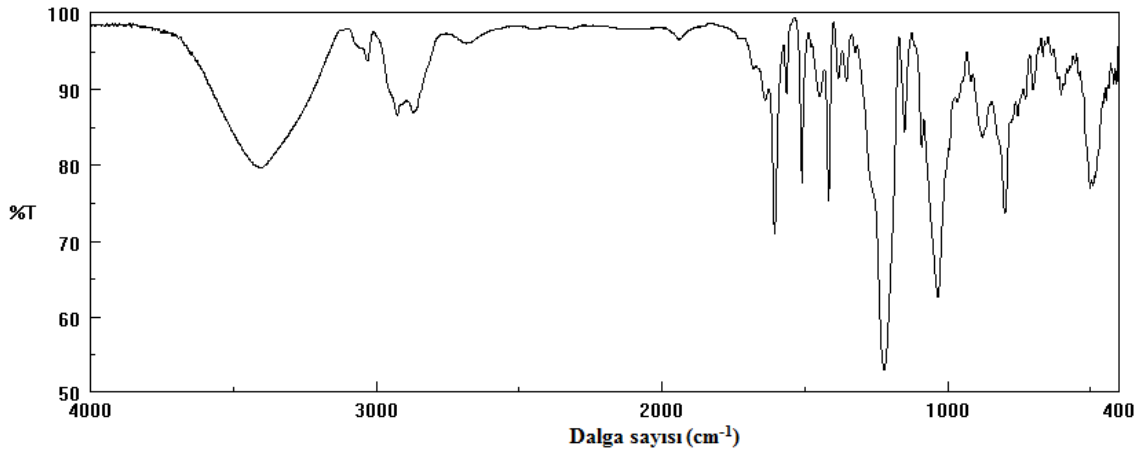
Şekil 7.2. Bileşik 5'in IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3407 (-OH); 3069, 3045 (C-H arom.); 2946, 2817 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.) 1218, 1153 (P=N); 1035 (C-F); 980 (P-O-C).



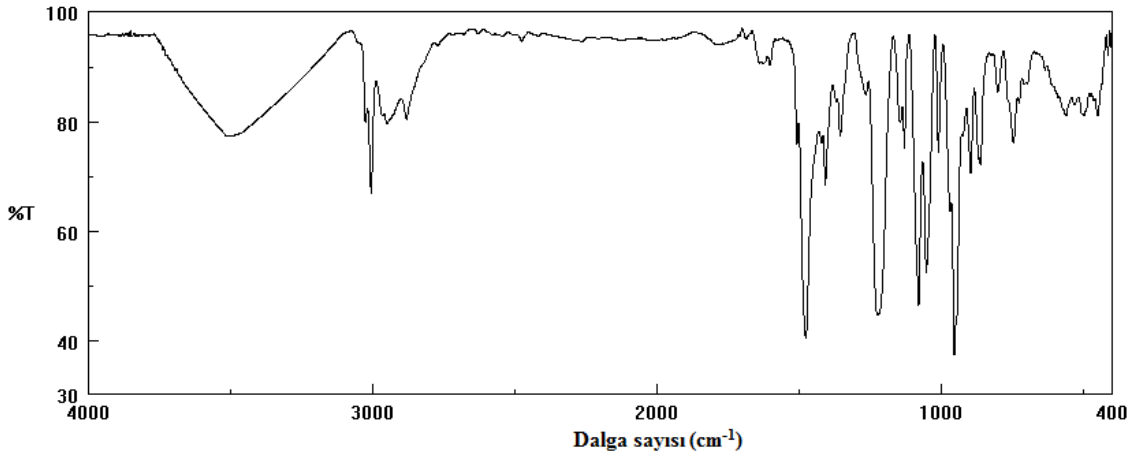
Şekil 7.3. Bileşik 6'nın IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3453 (-OH); 3066, 3039 (C-H arom.); 2951, 2817 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.) 1219, 1153 (P=N); 1047 (C-F); 974 (P-O-C).



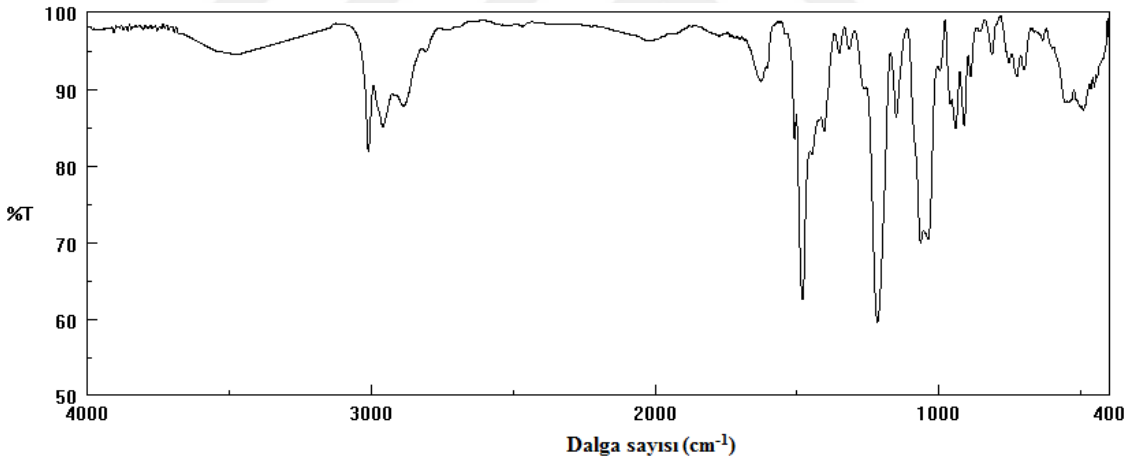
Şekil 7.4. Bileşik 7'nin IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3405 (-OH); 3066, 3032 (C-H arom.); 2926, 2868 (C-H alif.); 1638 (C=N); 1604, 1509 (C=C arom.) 1223, 1151 (P=N); 1034 (C-F); 967 (P-O-C).



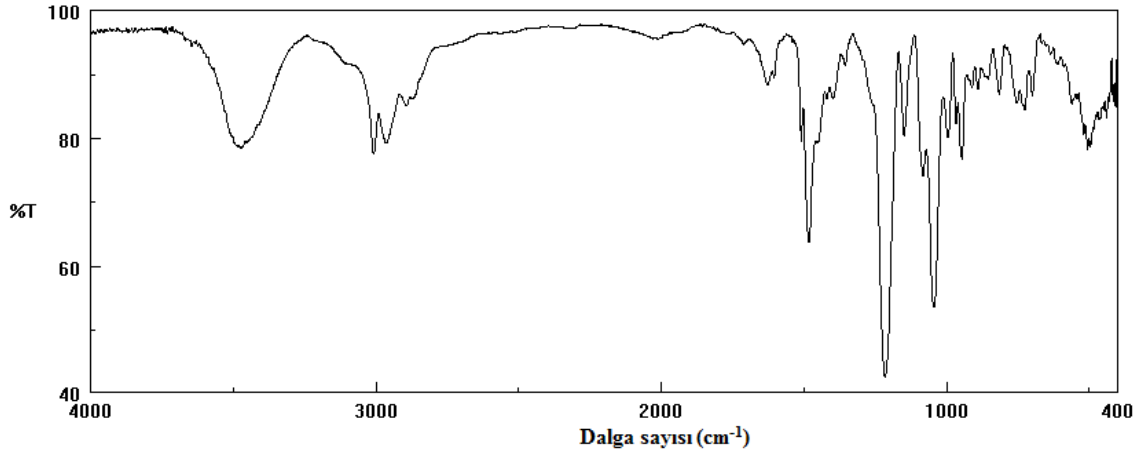
Şekil 7.5. Bileşik **9**'un IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3494 (-OH); 3051, 3026 (C-H arom.); 3006 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2950, 2882 (C-H alif.); 1603, 1508 (C=C arom.) 1225, 1146 (P=N); 1054 (C-F); 956 (P-O-C).



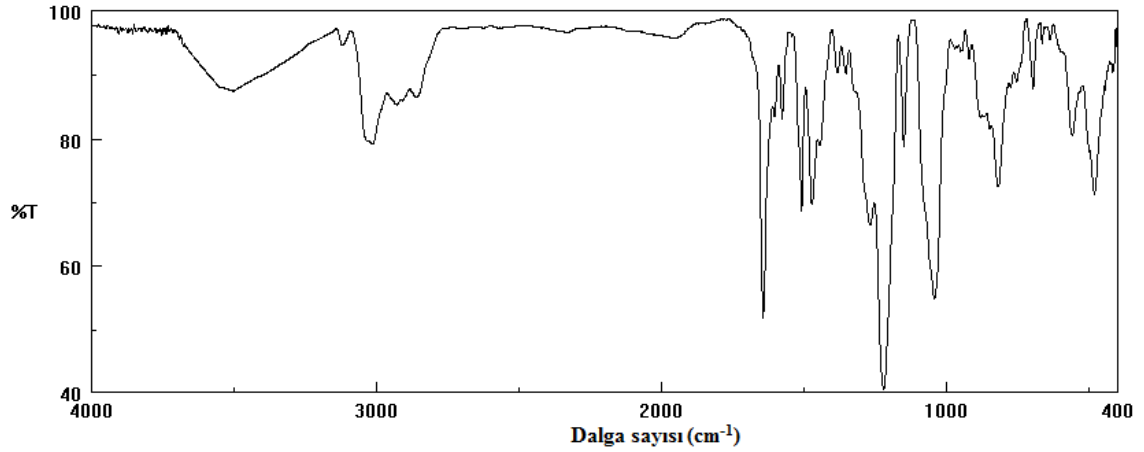
Şekil 7.6. Bileşik **10**'un IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3471 (-OH); 3069, 3045 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2958, 2886 (C-H alif.); 1605, 1509 (C=C arom.) 1217, 1150 (P=N); 1038 (C-F); 942 (P-O-C).



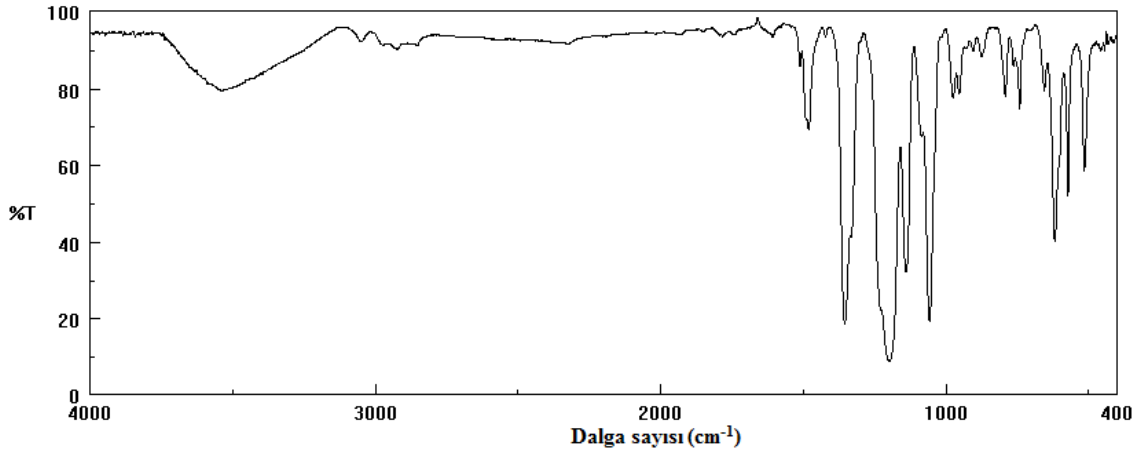
Şekil 7.7. Bileşik **11**'in IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3472 (-OH); 3066, 3039 (C-H arom.); 3007 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2965, 2871 (C-H alif.); 1605, 1508 (C=C arom.) 1216, 1149 (P=N); 1044 (C-F); 995 (P-O-C).



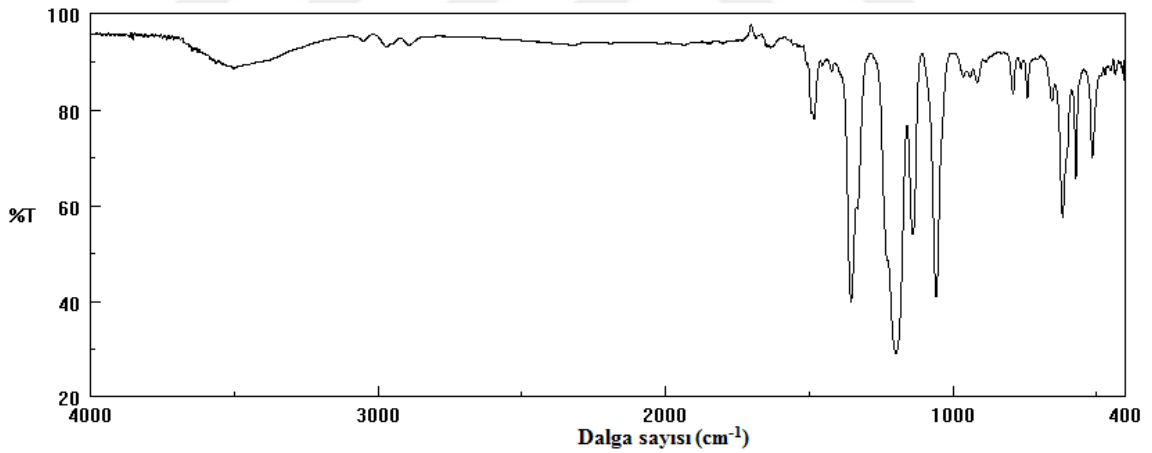
Şekil 7.8. Bileşik **12**'nin IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3503 (-OH); 3066, 3032 (C-H arom.); 3016 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2930, 2862 (C-H alif.); 1644 (C=N); 1605, 1508 (C=C arom.); 1221, 1149 (P=N); 1043 (C-F); 921 (P-O-C)



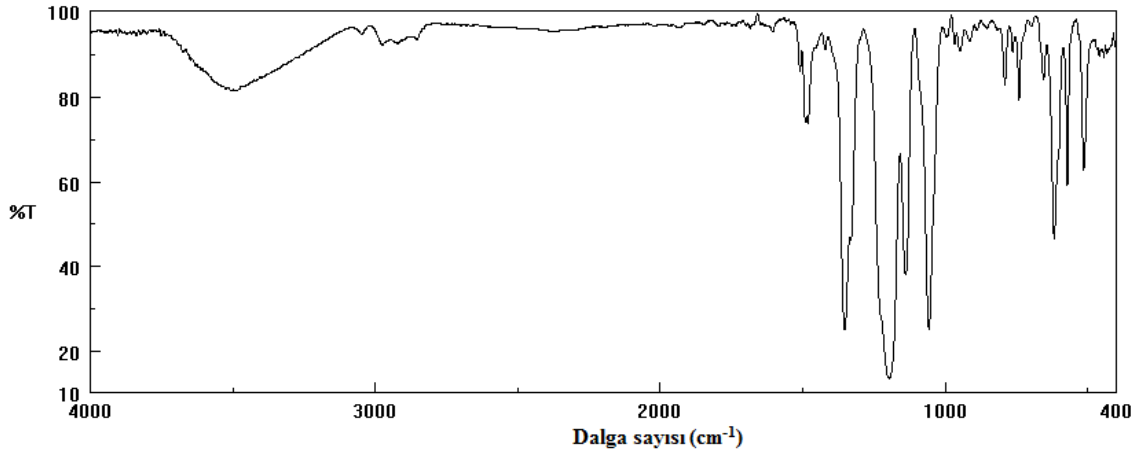
Şekil 7.9. Bileşik **14**'ün IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3540 (-OH); 3051 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2972, 2856 (C-H alif.); 1606, 1510 (C=C arom.); 1354 (SO_2); 1200, 1140 (P=N); 1058 (C-F); 975 (P-O-C).



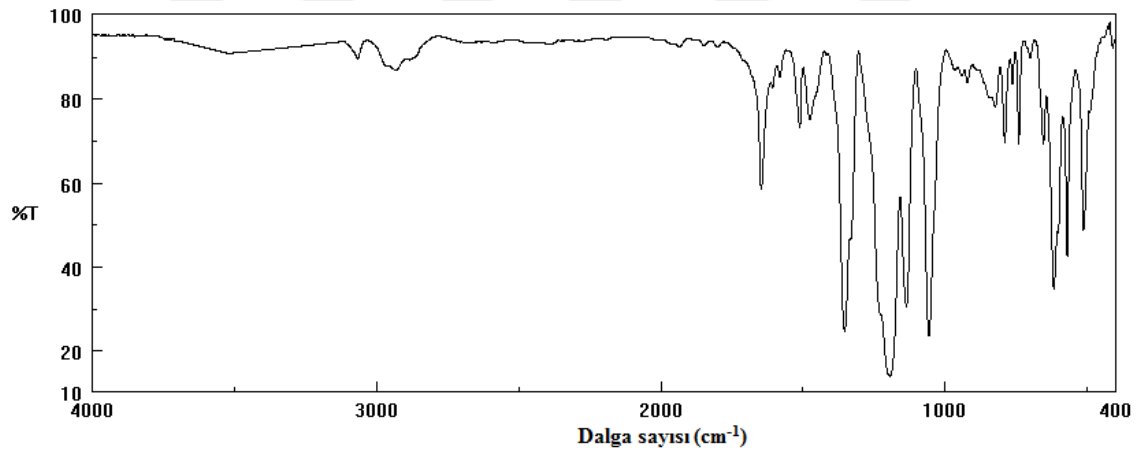
Şekil 7.10. Bileşik **15**'in IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3501 (-OH); 3048 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2973, 2888 (C-H alif.); 1609, 1508 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1199, 1140 (P=N); 1058 (C-F); 964 (P-O-C).



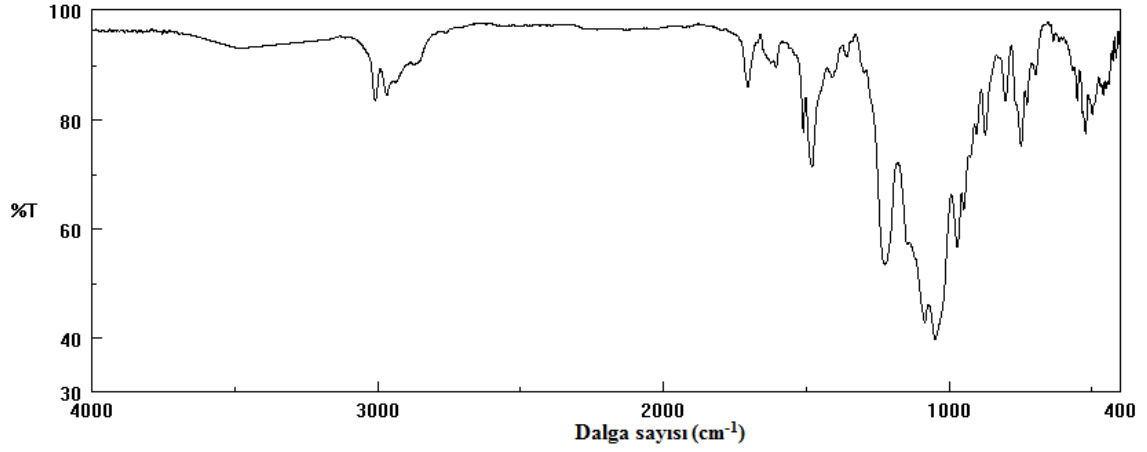
Şekil 7.11. Bileşik **16**'nın IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3503 (-OH); 3048 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2974, 2853 (C-H alif.); 1605, 1509 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1198, 1140 (P=N); 1057 (C-F); 967 (P-O-C).



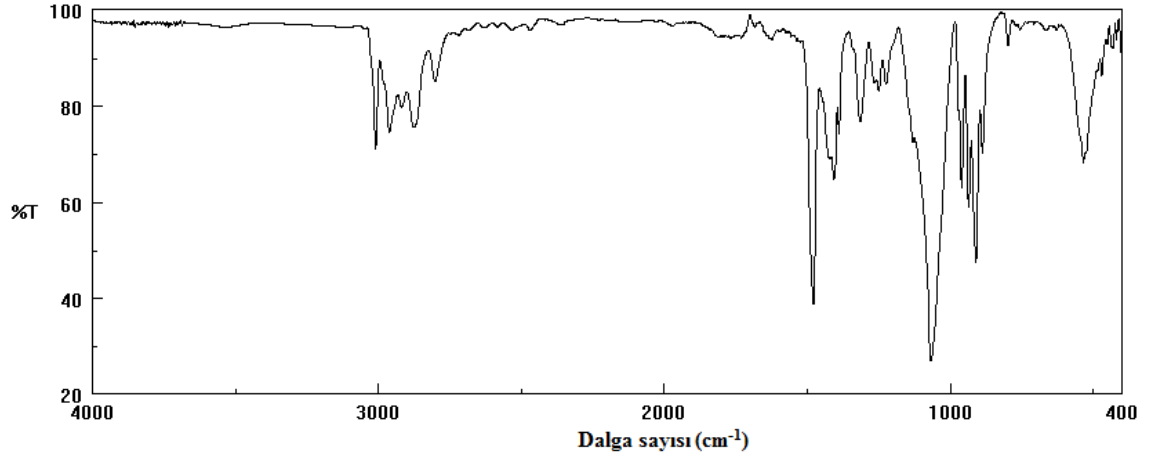
Şekil 7.12. Bileşik **17**'nin IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3519 (-OH); 3068 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2966, 2883 (C-H alif.); 1609, 1511 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1195, 1137 (P=N); 1057 (C-F); 967 (P-O-C).



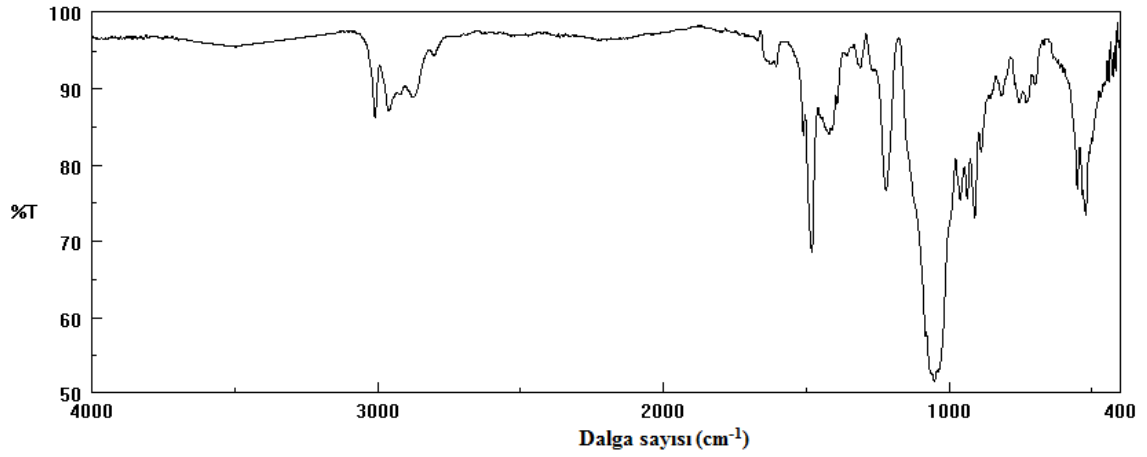
Şekil 7.13. Bileşik **19**'un IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3488 (-OH); 3040 (C-H arom.); 3008 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2968, 2873 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.); 1226, 1148 (P=N); 1085 (C-F); 1049 (B-F); 971 (P-O-C).



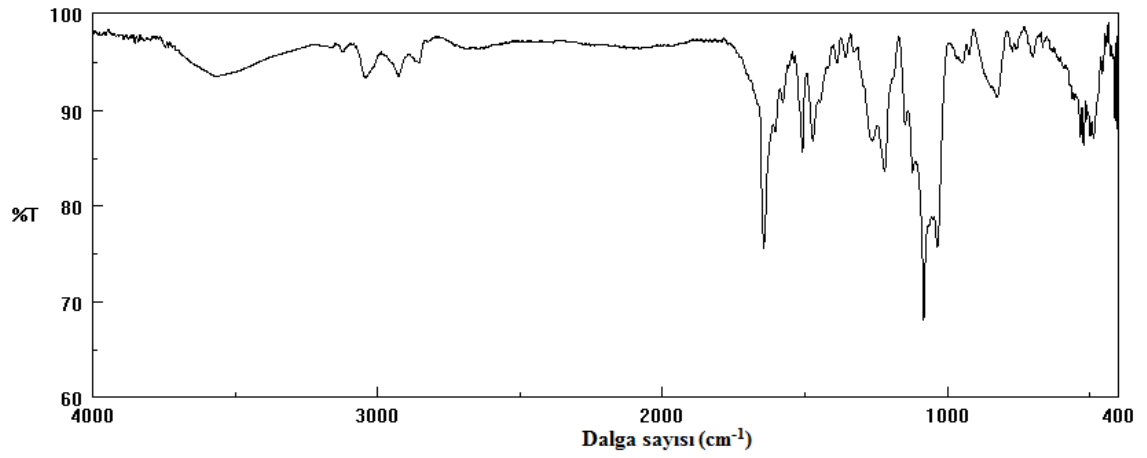
Şekil 7.14. Bileşik **20**'nin IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3054 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2961, 2875 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.); 1228, 1177 (P=N); 1086 (C-F); 1049 (B-F); 972 (P-O-C).



Şekil 7.15. Bileşik **21**'in IR spektrumu

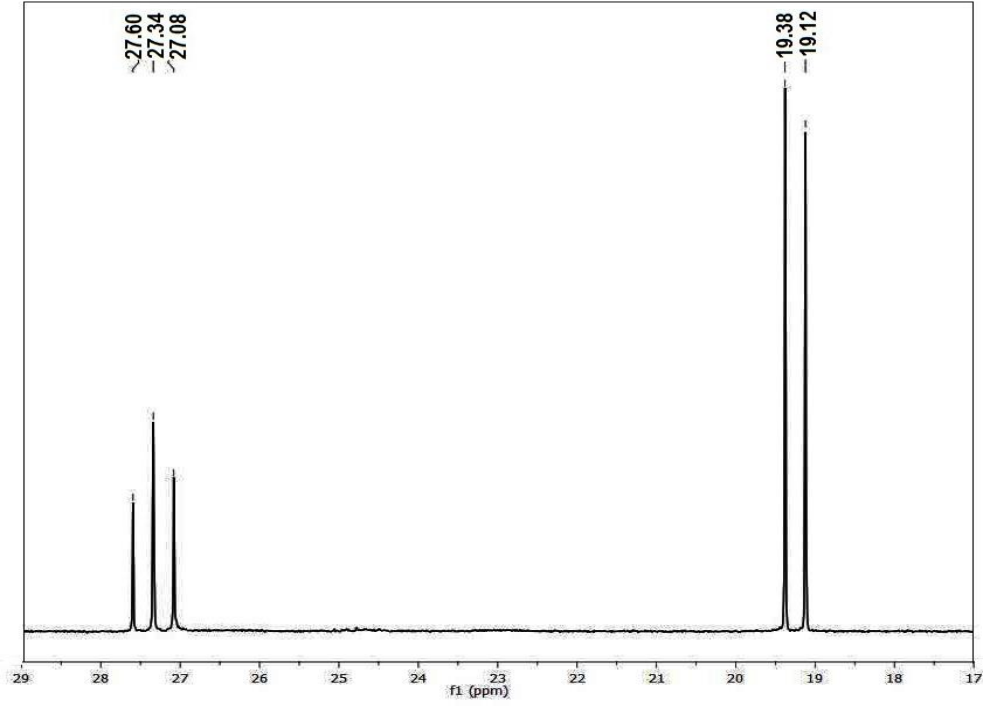
FTIR (KBr, cm^{-1}): 3503 (-OH); 3040 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2960, 2873 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.); 1221, 1148 (P=N); 1080 (C-F); 1051 (B-F); 960 (P-O-C).



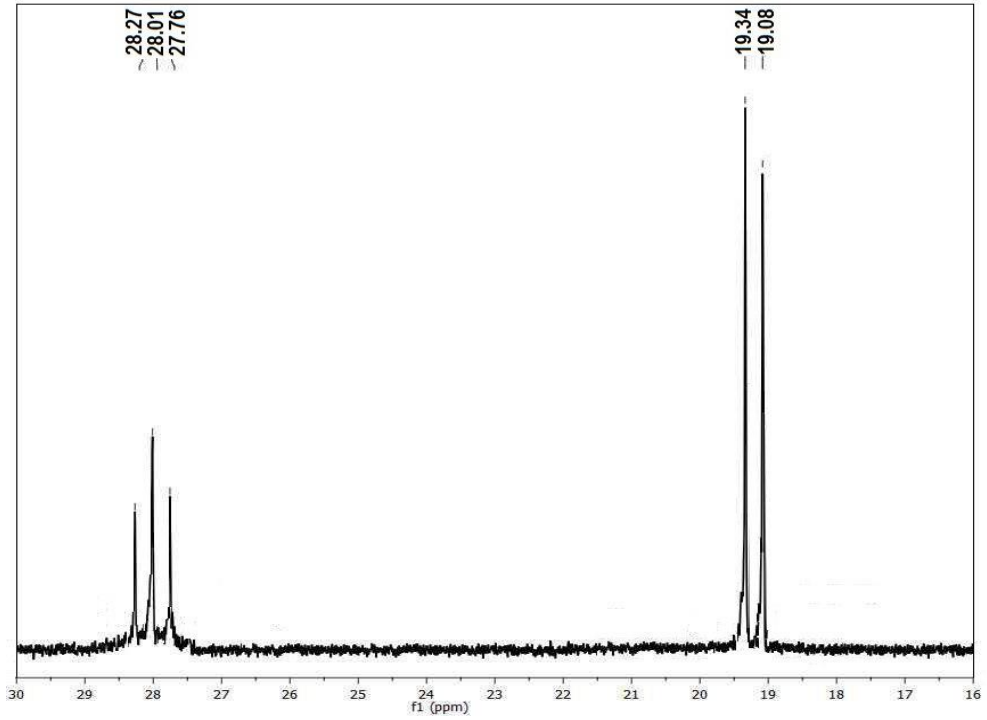
Şekil 7.16. Bileşik **22**'nin IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3568 (-OH); 3043 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2926, 2862 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.); 1221, 1147 (P=N); 1084 (C-F); 1035 (B-F); 948 (P-O-C).

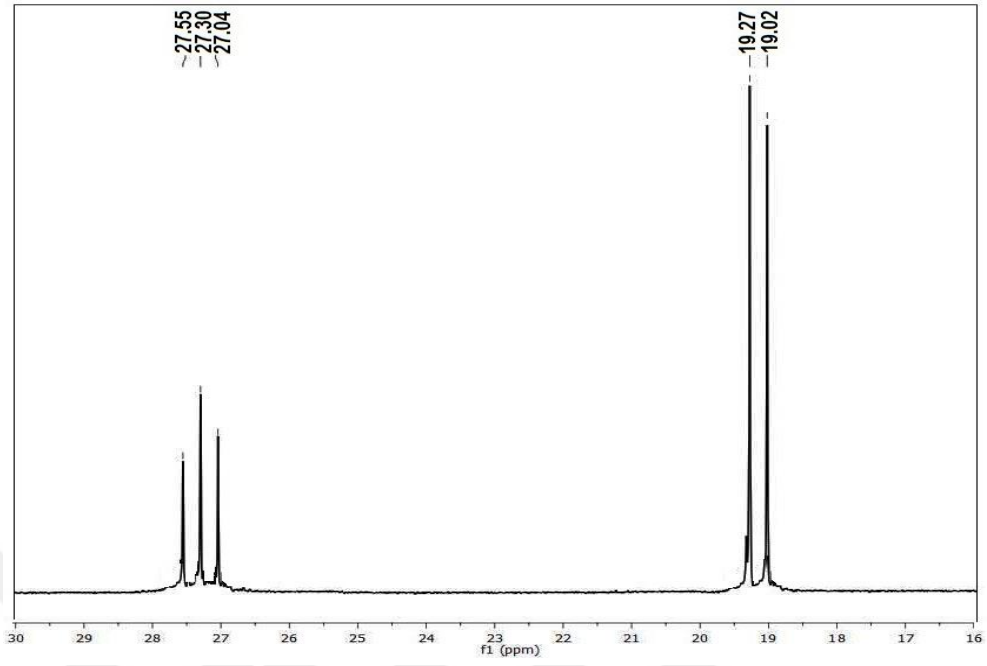
7.2. ^{31}P NMR Spektrumları



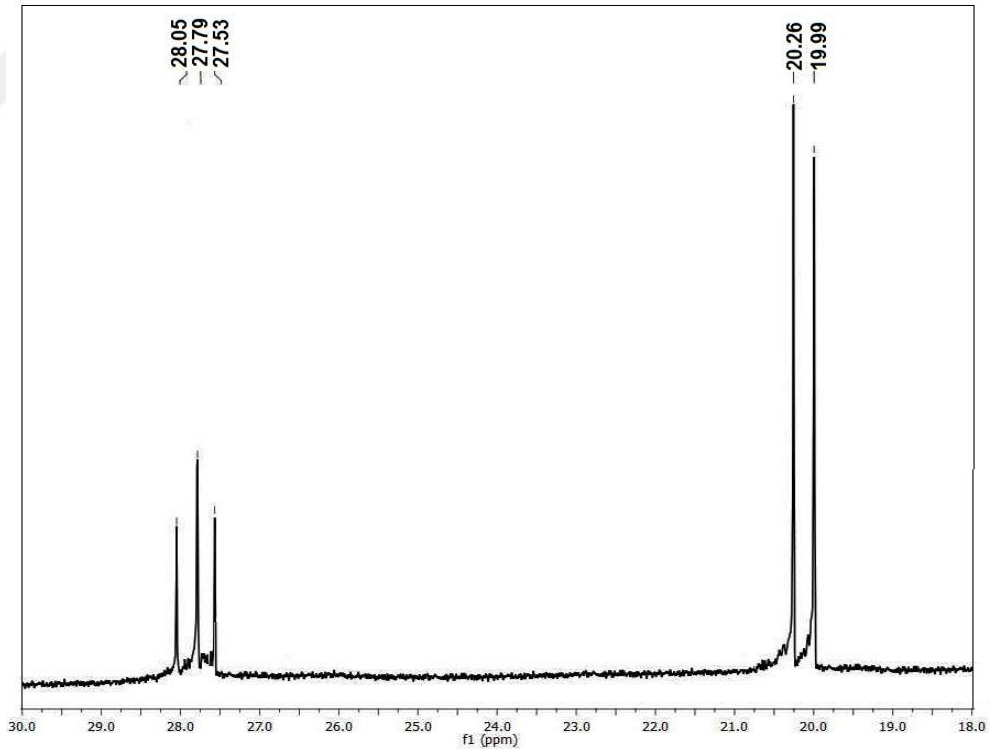
Şekil 7.17. Bileşik (4)'ün ^{31}P NMR spektrumu



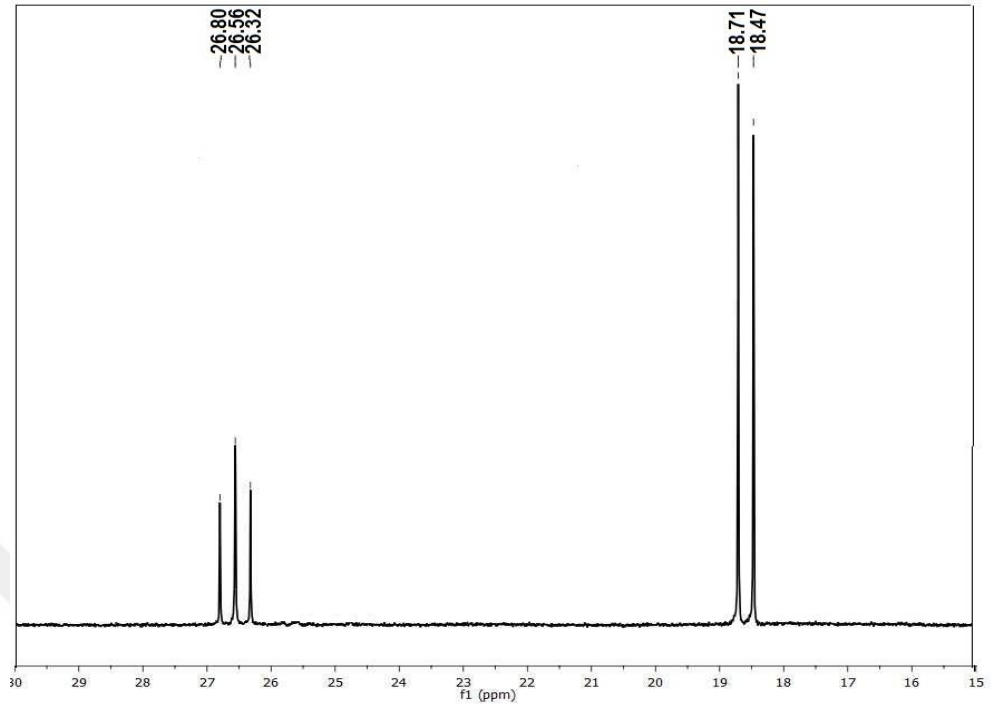
Şekil 7.18. Bileşik (5)'in ^{31}P NMR spektrumu



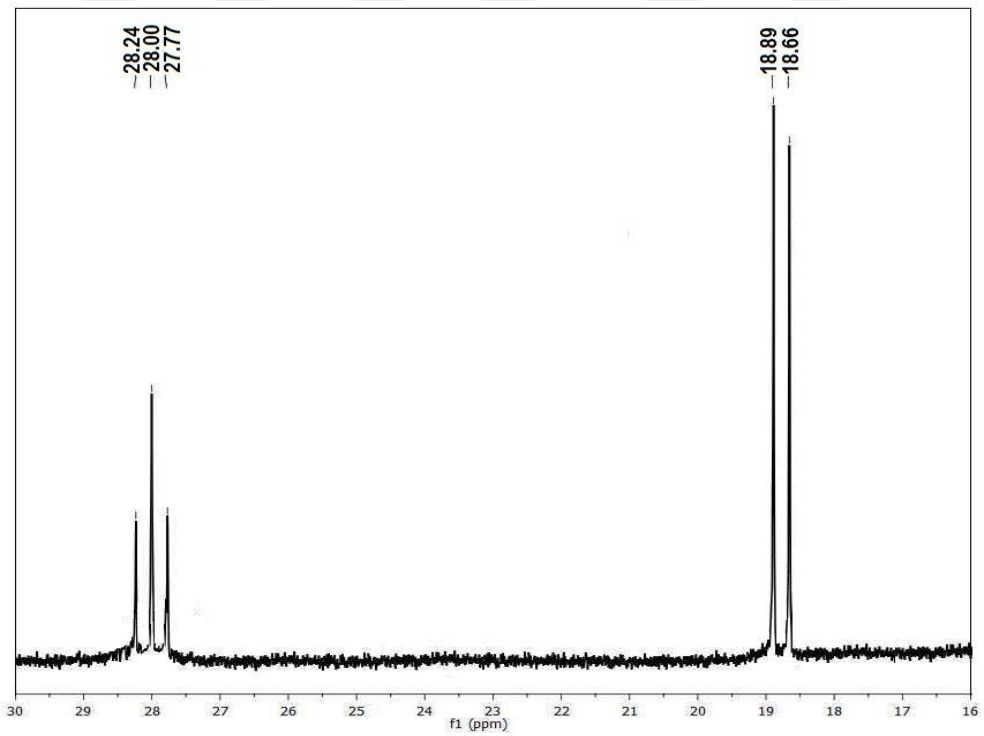
Şekil 7.19. Bileşik (6)'nin ^{31}P NMR spektrumu



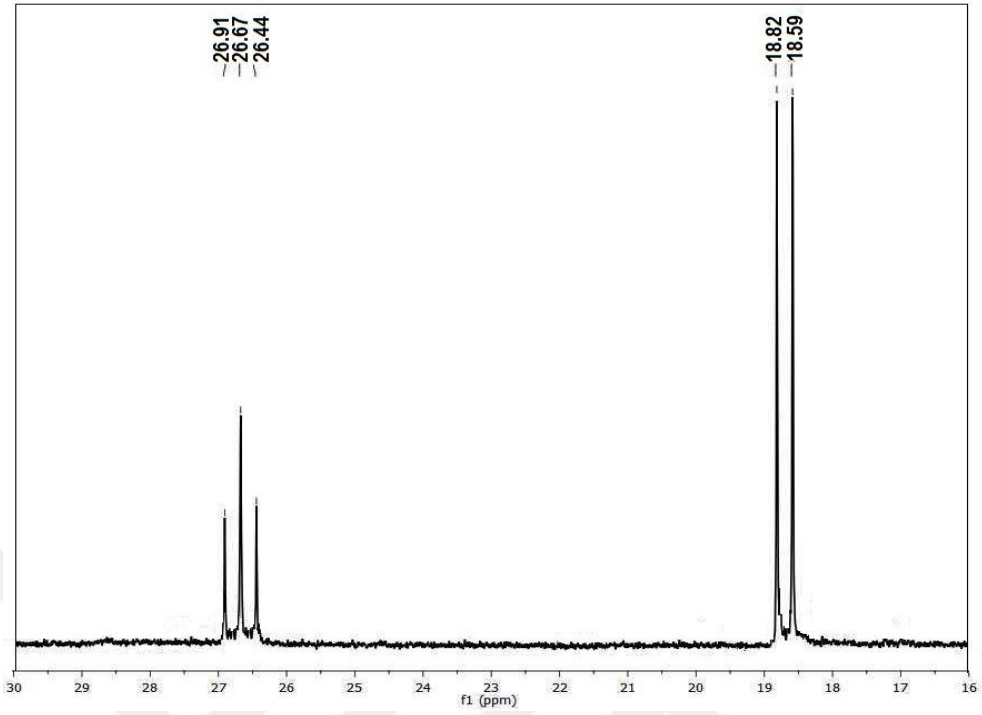
Şekil 7.20. Bileşik (7)'nin ^{31}P NMR spektrumu



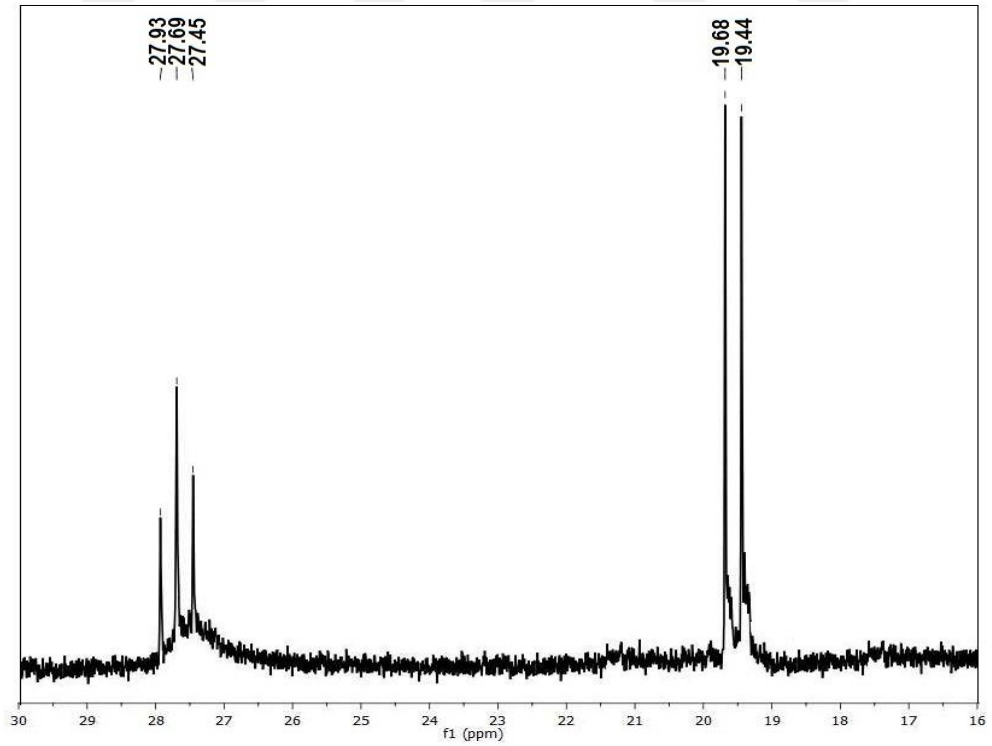
Şekil 7.21. Bileşik (9)'un ^{31}P NMR spektrumu



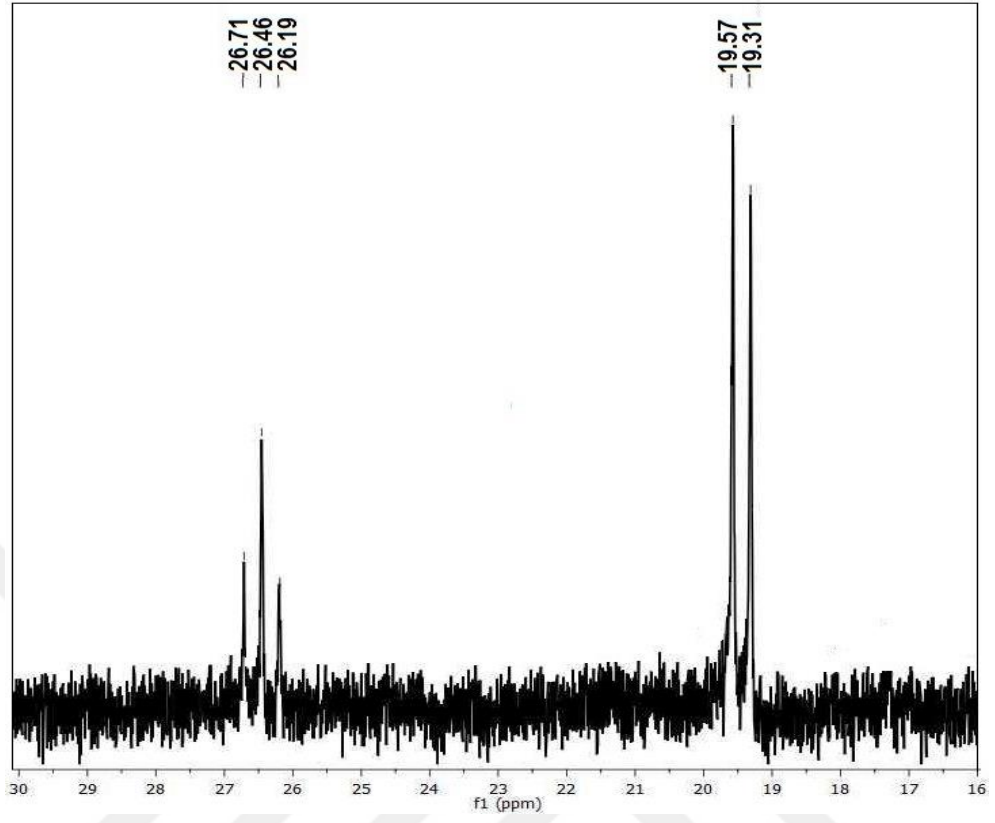
Şekil 7.22. Bileşik (10)'nun ^{31}P NMR spektrumu



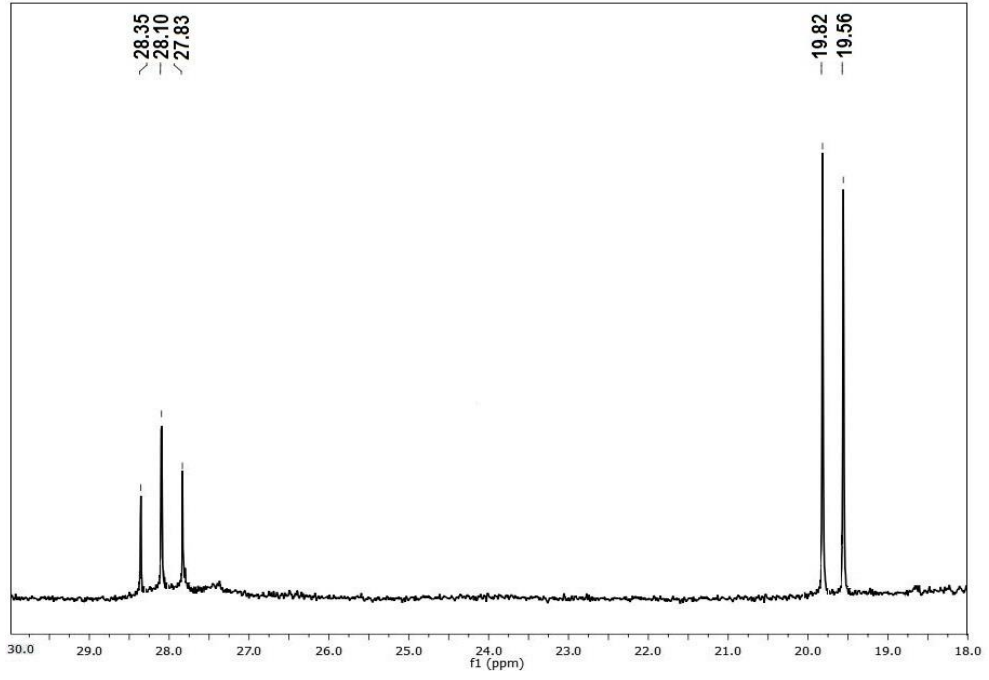
Şekil 7.23. Bileşik (11)'in ^{31}P NMR spektrumu



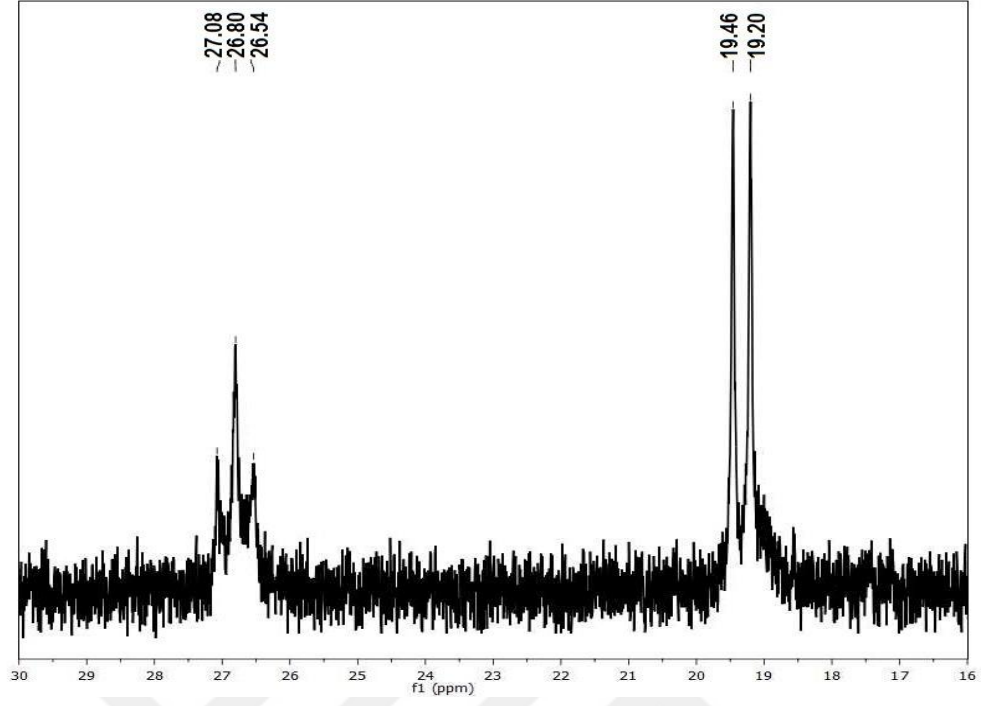
Şekil 7.24. Bileşik (12)'nin ^{31}P NMR spektrumu



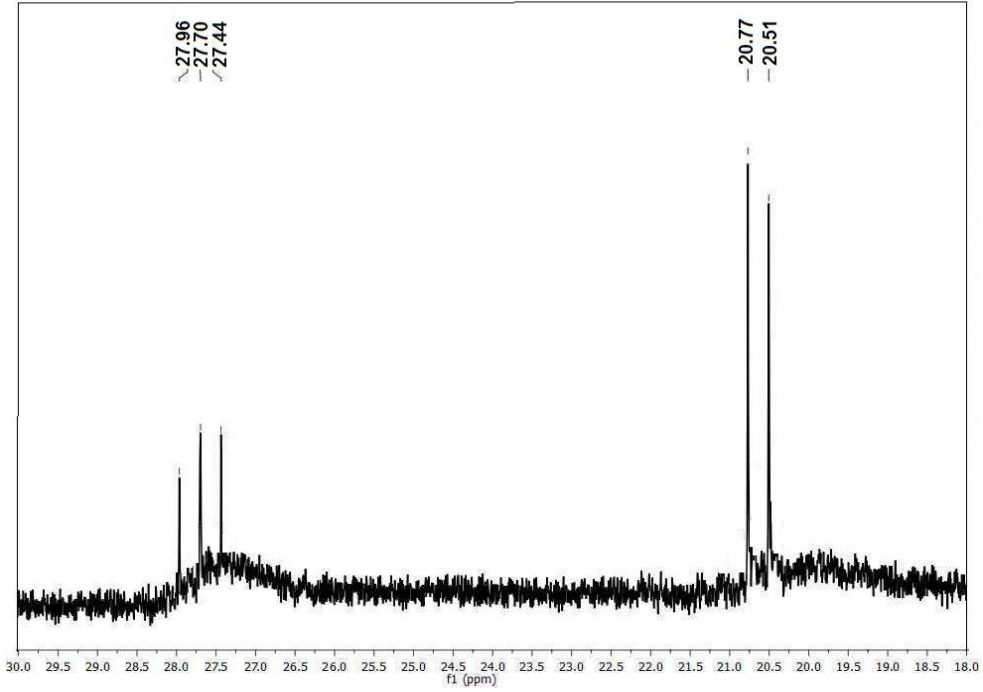
Şekil 7.25. Bileşik (14)'ün ^{31}P NMR spektrumu



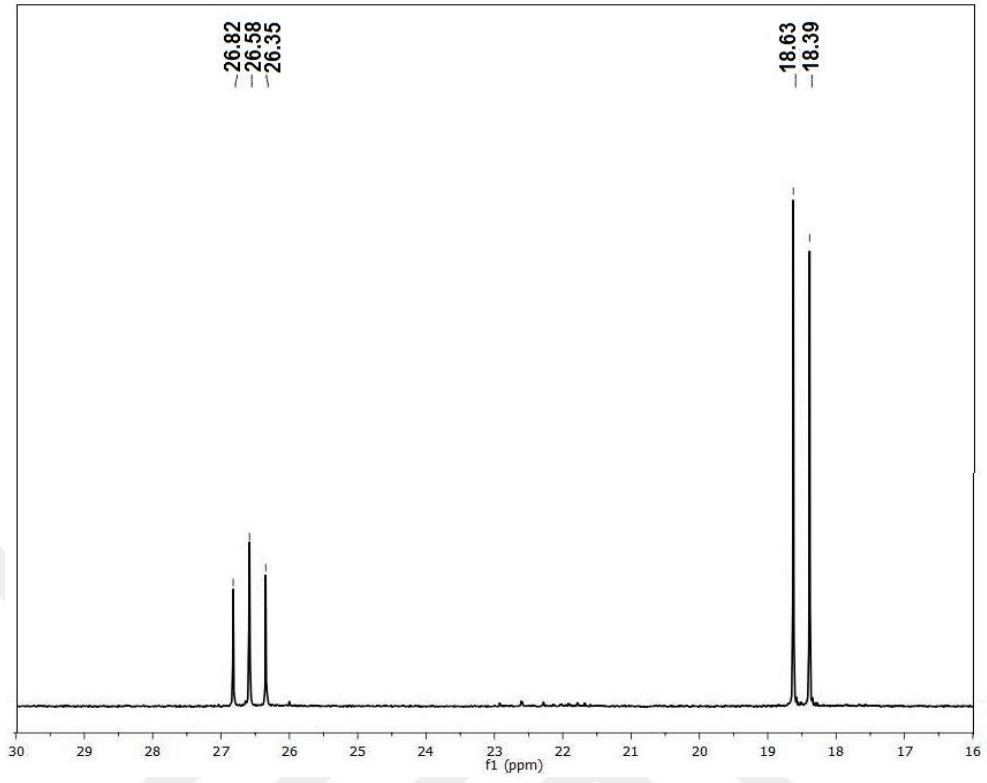
Şekil 7.26. Bileşik (15)'in ^{31}P NMR spektrumu



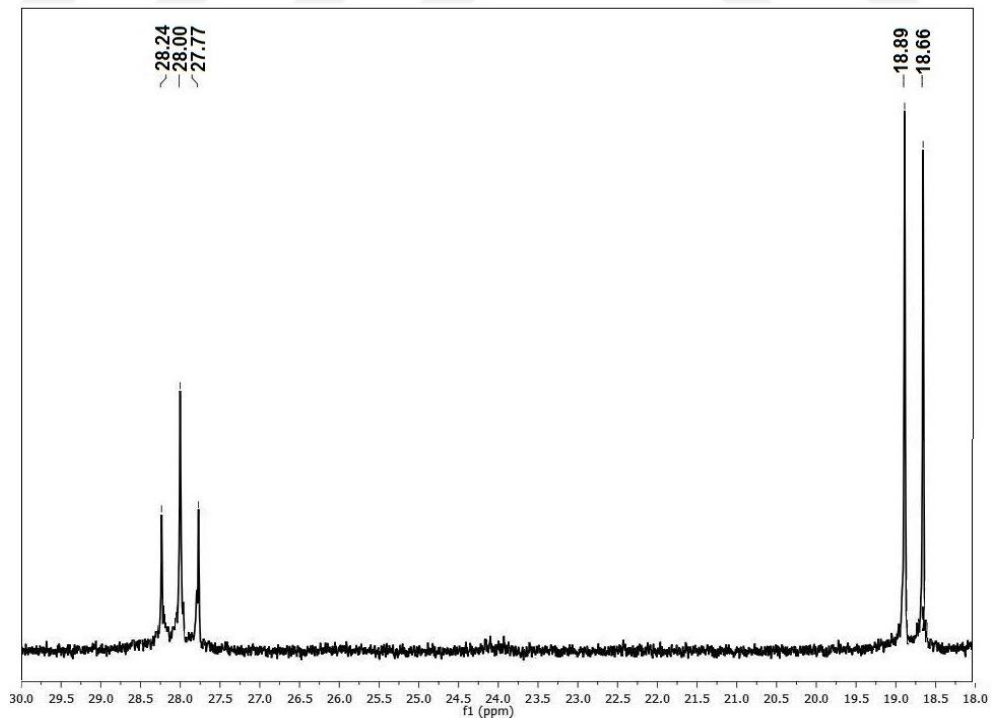
Şekil 7.27. Bileşik (16)'nin ^{31}P NMR spektrumu



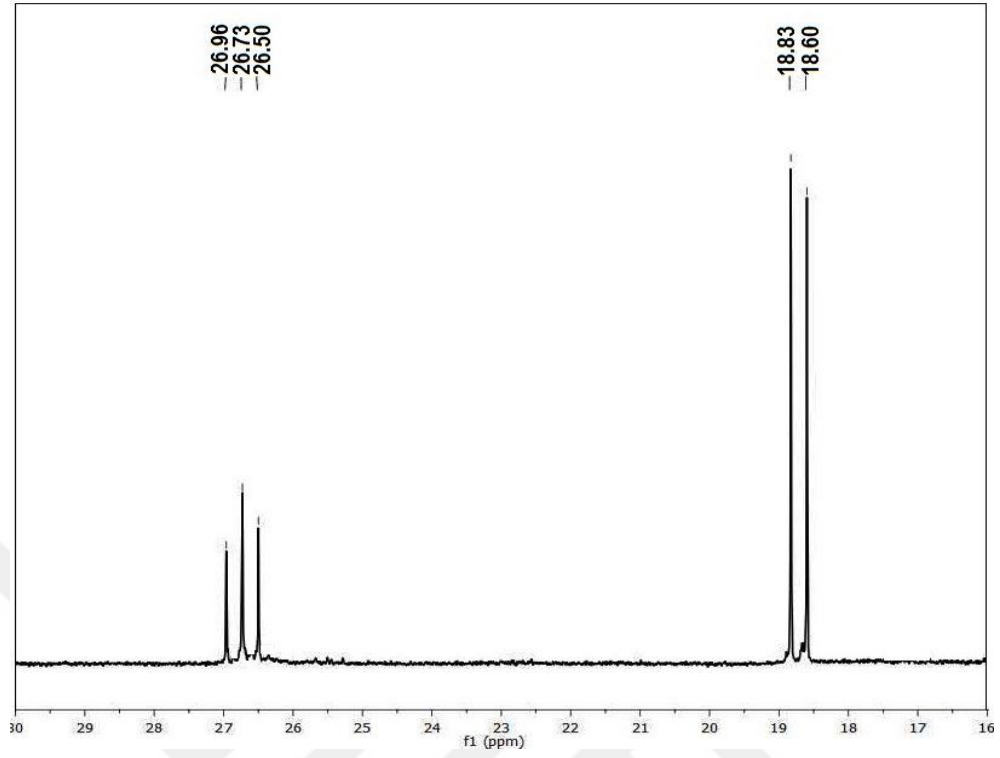
Şekil 7.28. Bileşik (17)'nin ^{31}P NMR spektrumu



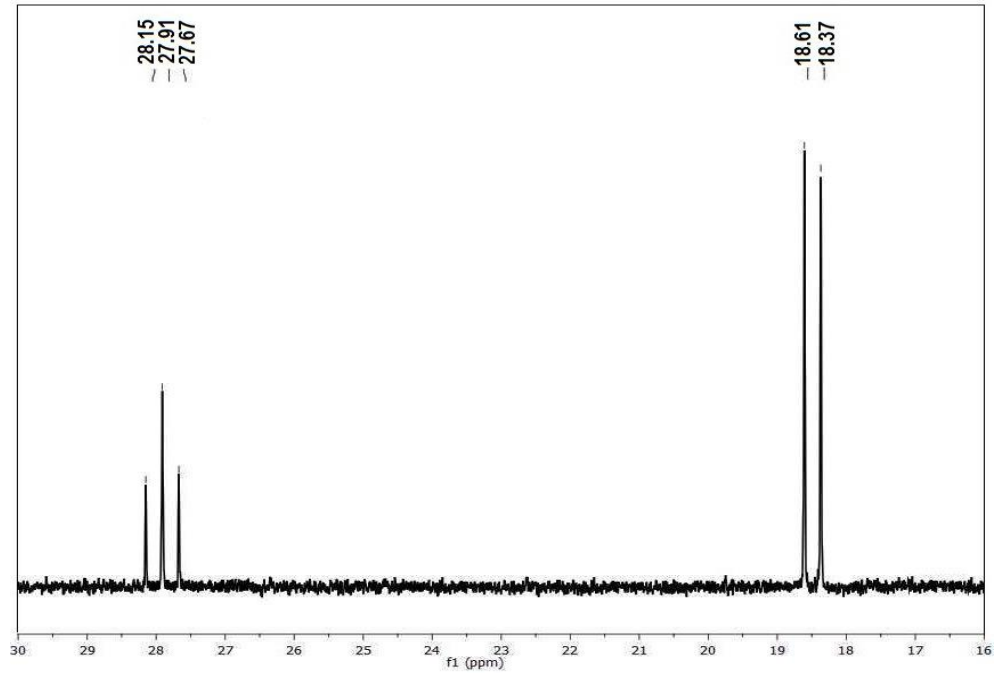
Şekil 7.29. Bileşik (19)'un ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 7.30. Bileşik (20)'nin ^{31}P NMR spektrumu

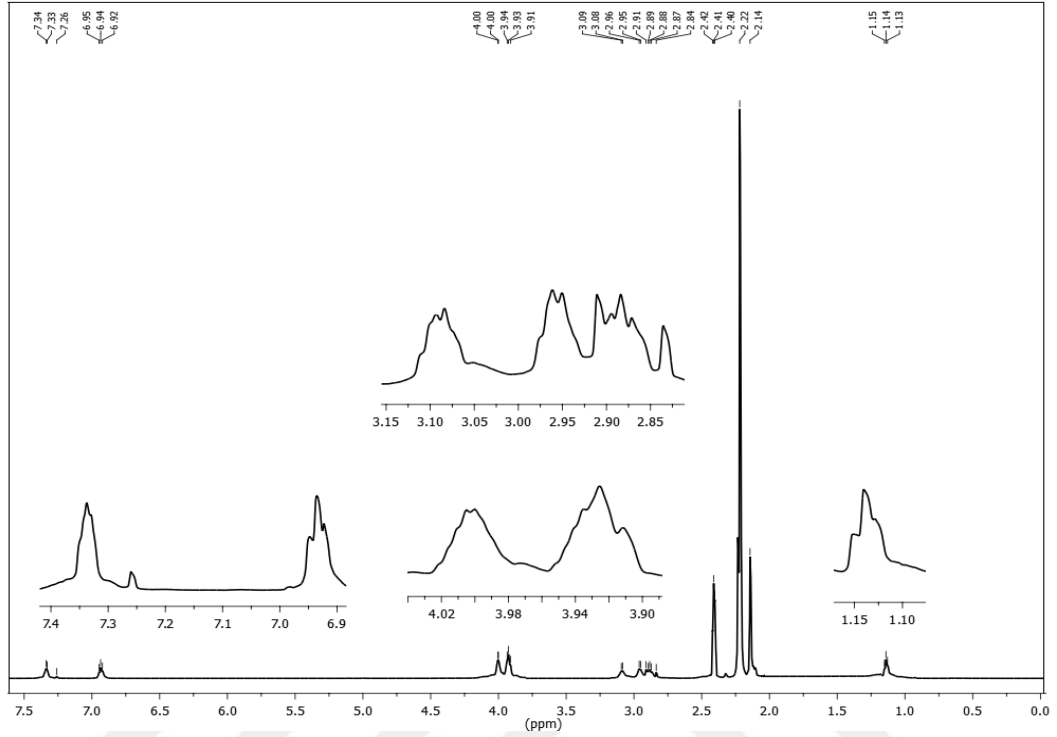


Şekil 7.31. Bileşik (21)'in ^{31}P NMR spektrumu

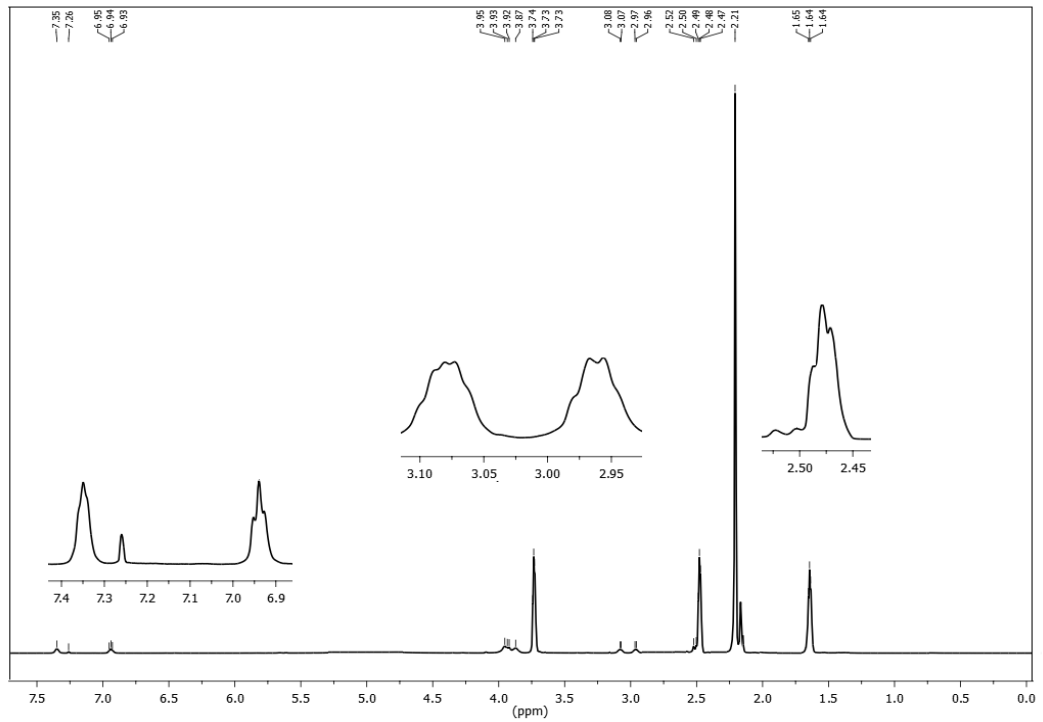


Şekil 7.32. Bileşik (22)'nin ^{31}P NMR spektrumu

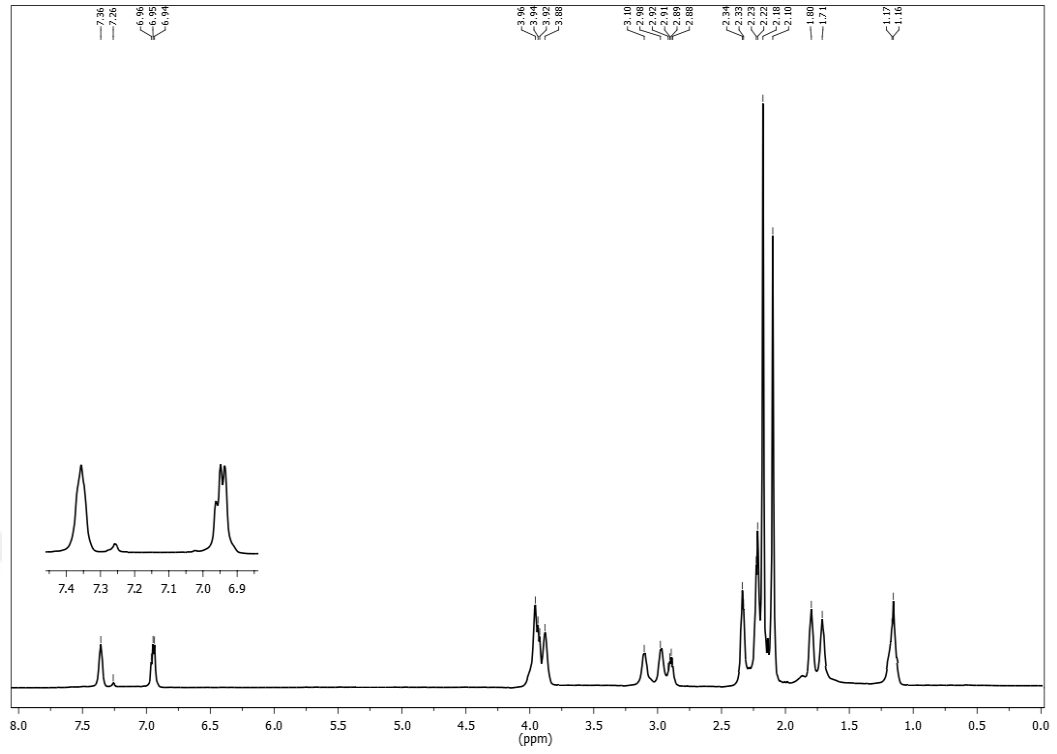
7.3. ^1H NMR Spektrumları



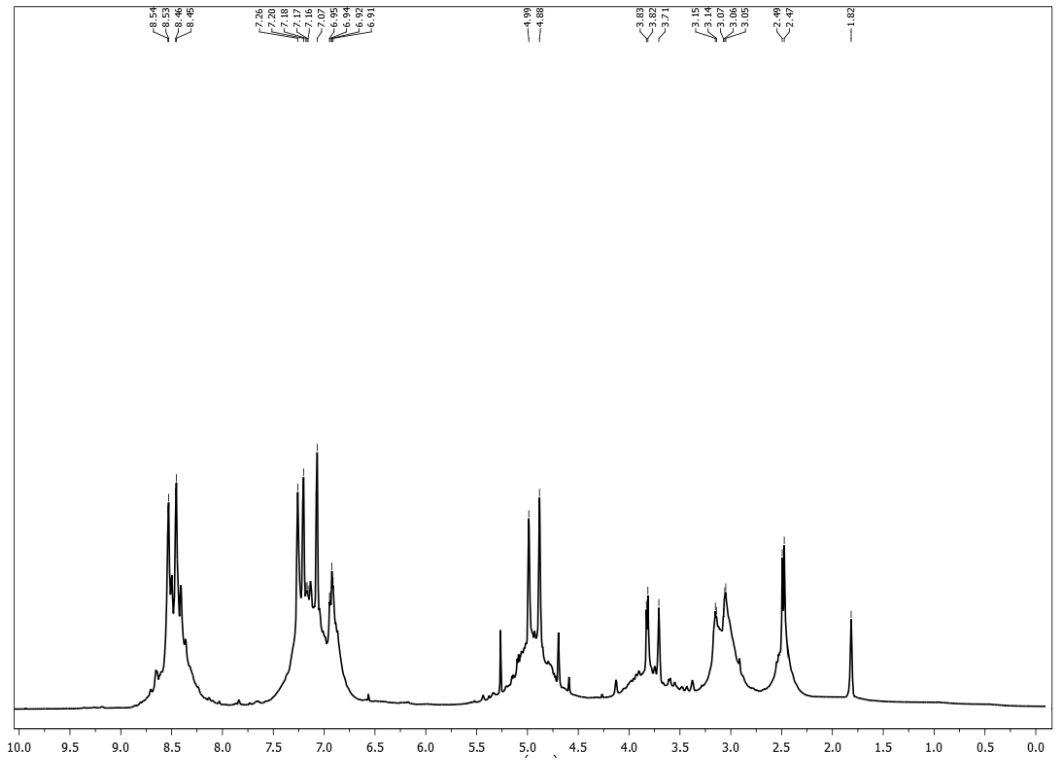
Şekil 7.33. Bileşik (4)'ün ^1H -NMR spektrumu



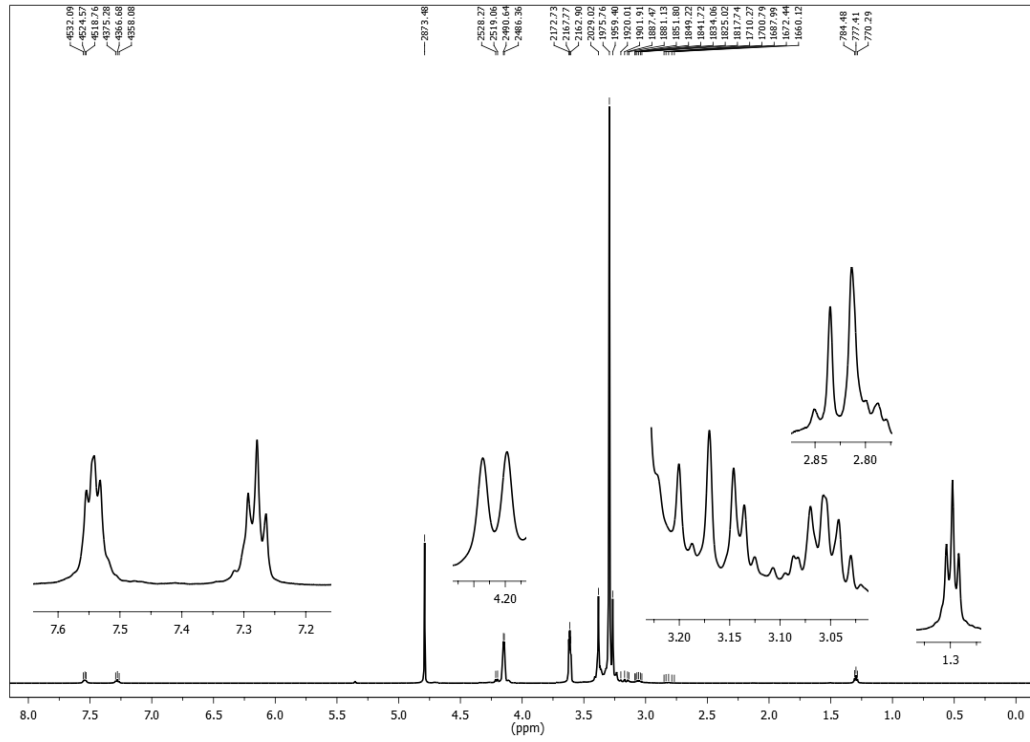
Şekil 7.34. Bileşik (5)'in ^1H -NMR spektrumu



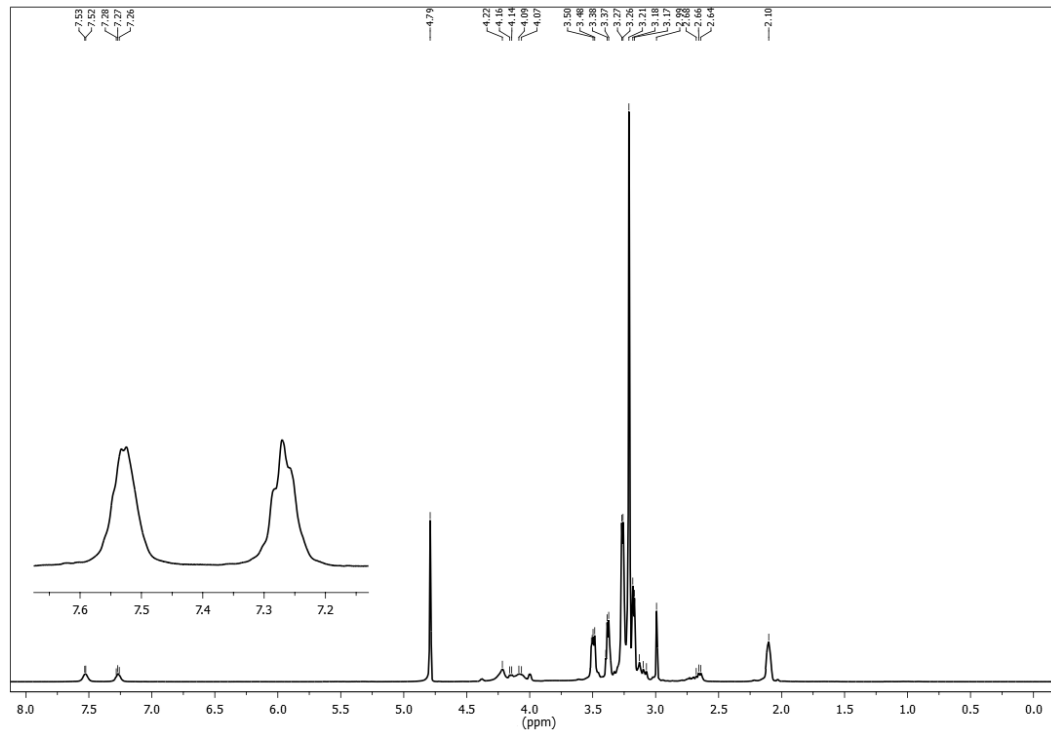
Şekil 7.35. Bileşik (6)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



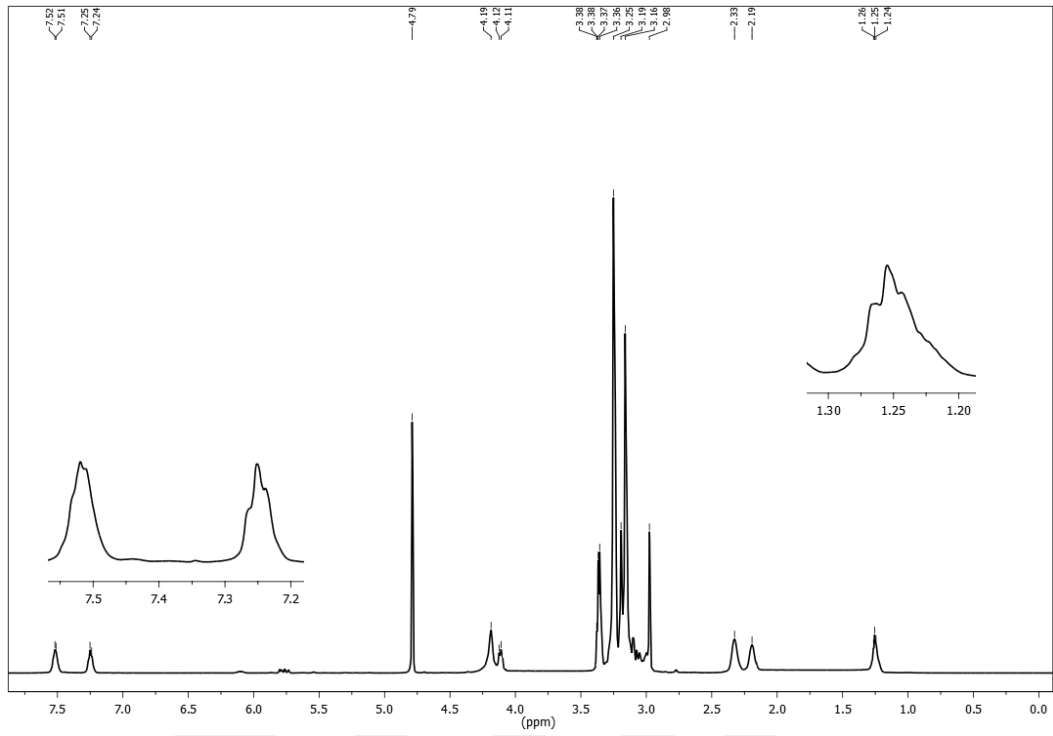
Şekil 7.36. Bileşik (7)'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



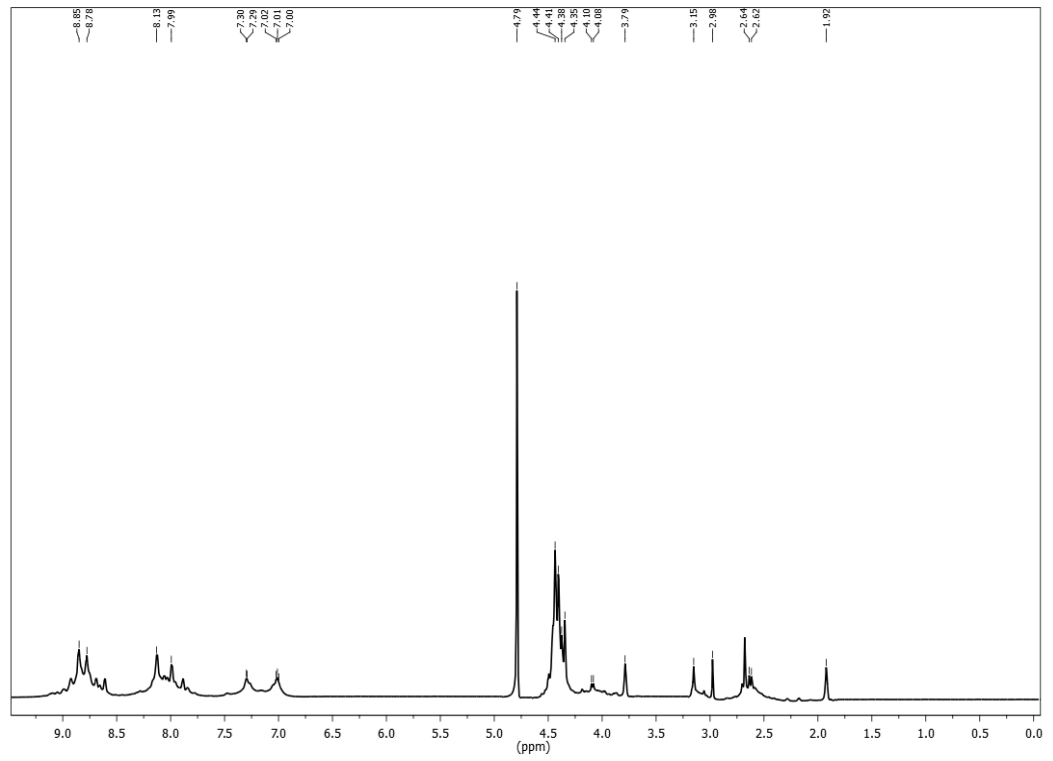
Şekil 7.37. Bileşik (9)'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



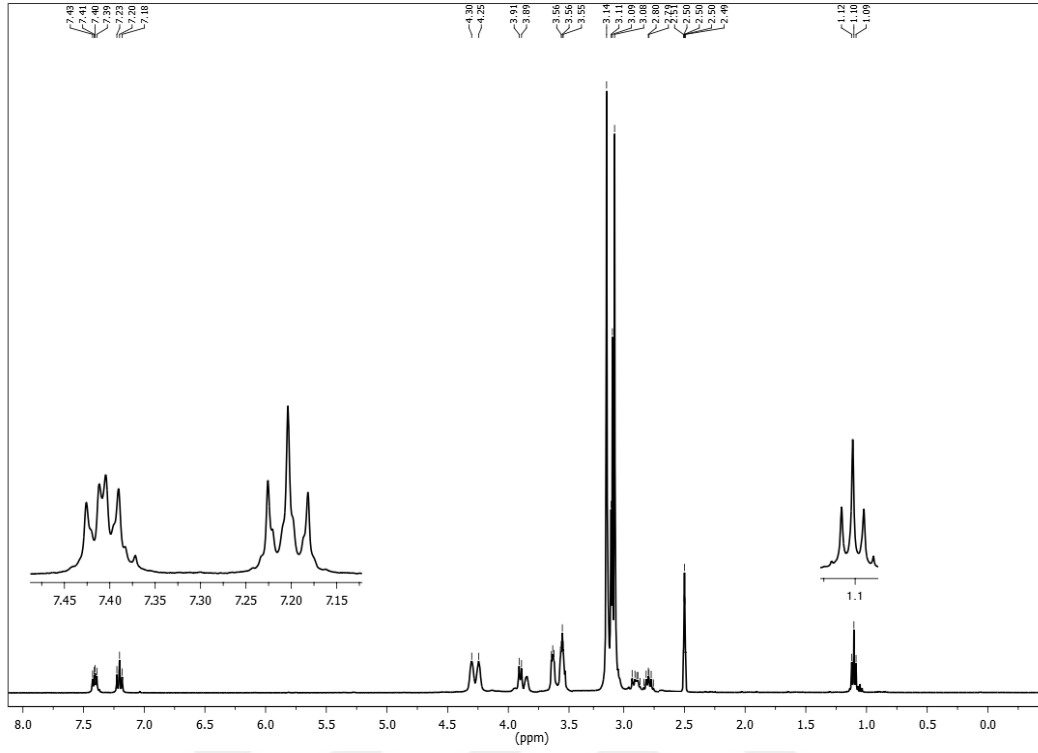
Şekil 7.38. Bileşik (10)'un $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



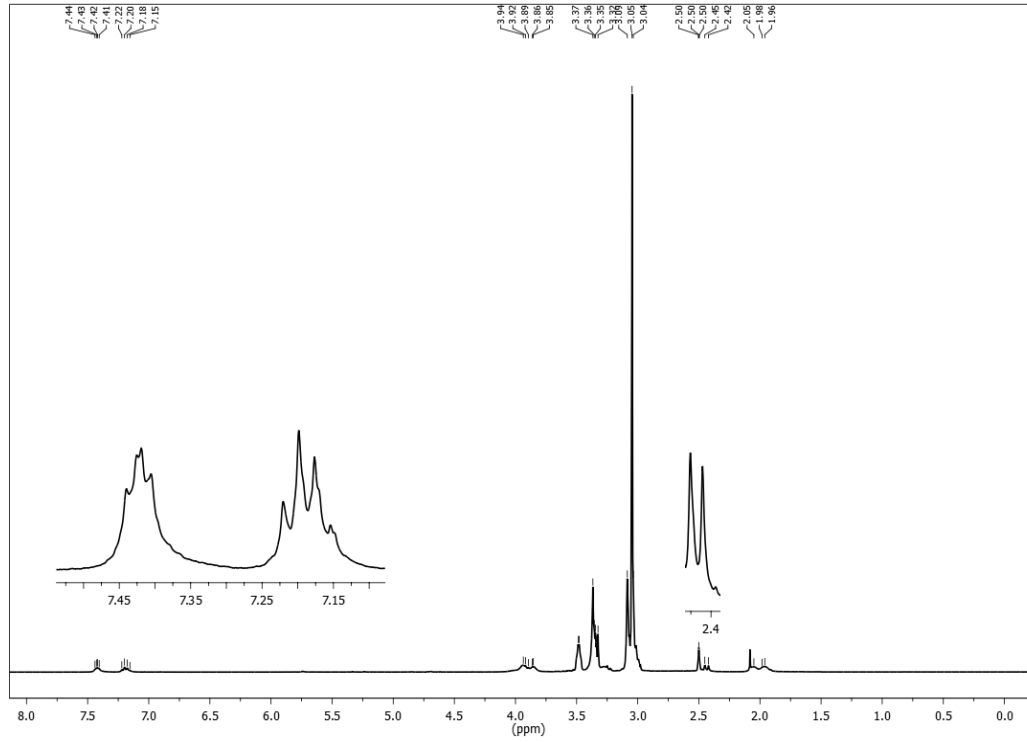
Şekil 7.39. Bileşik (11)'in ¹H-NMR spektrumu



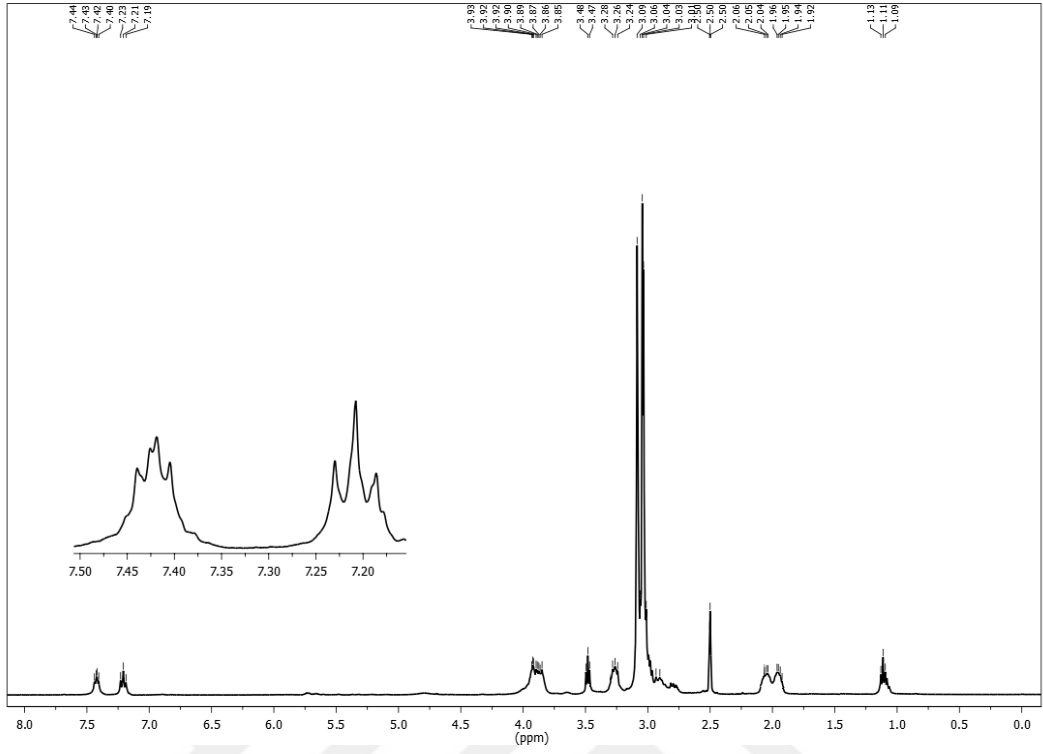
Şekil 7.40. Bileşik (12)'nin ¹H-NMR spektrumu



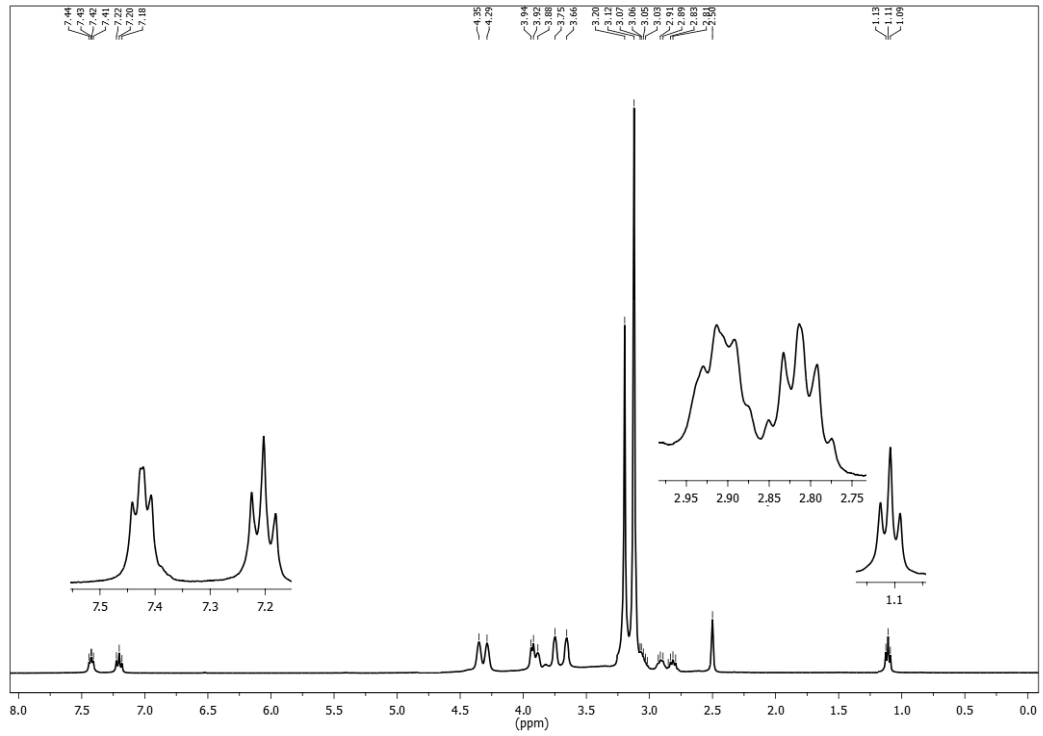
Şekil 7.41. Bileşik (14)'ün ^1H -NMR spektrumu



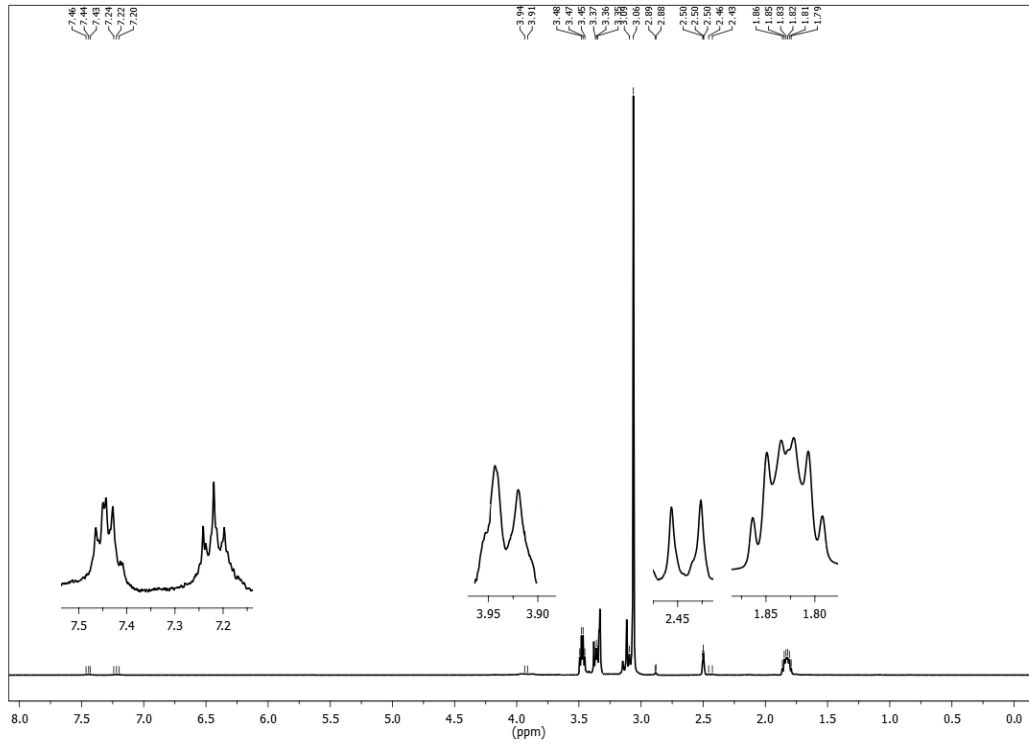
Şekil 7.42. Bileşik (15)'in ^1H -NMR spektrumu



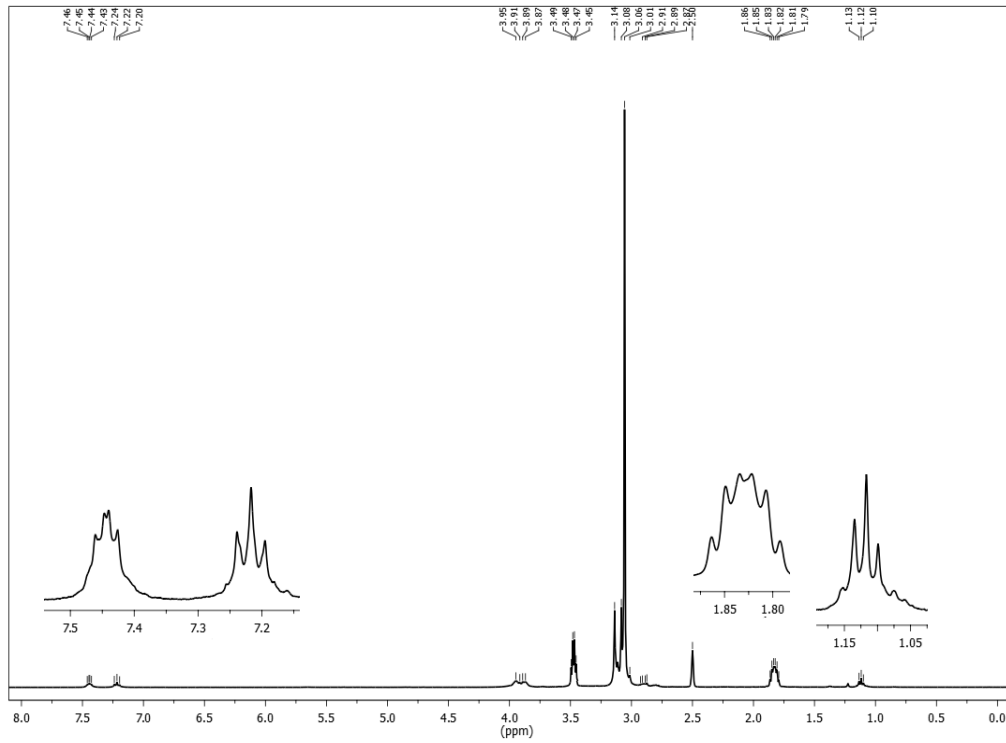
Şekil 7.43. Bileşik (16)'nın ¹H-NMR spektrumu



Şekil 7.44. Bileşik (19)'un ¹H-NMR spektrumu

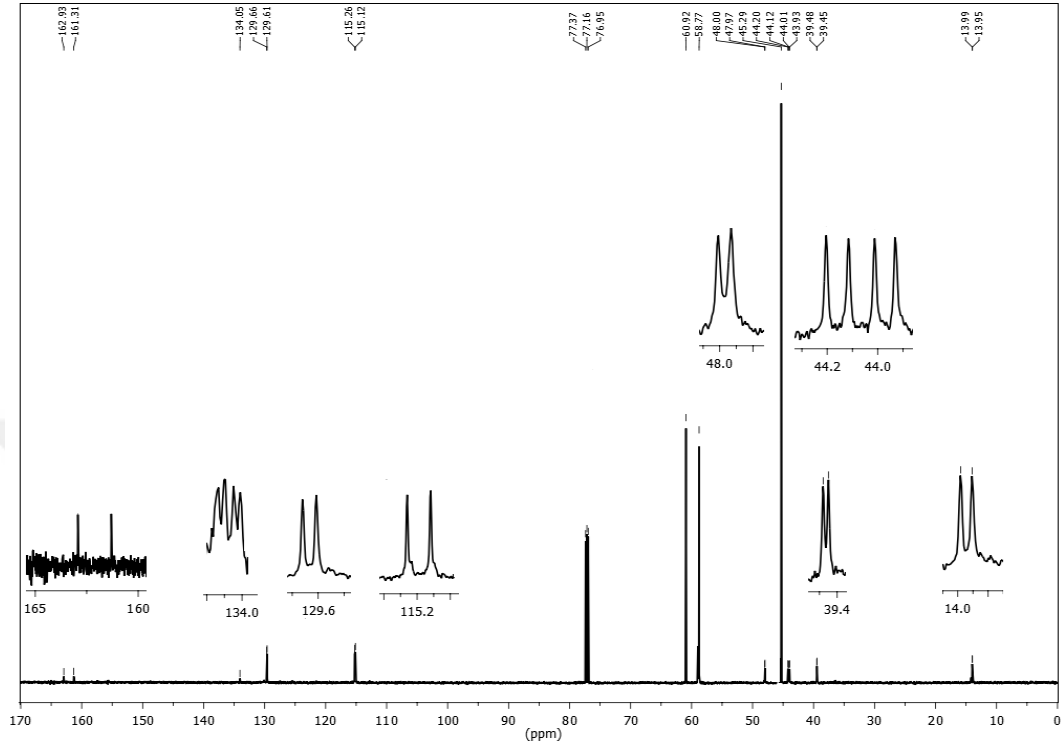


Şekil 7.45. Bileşik (20)'nin ^1H -NMR spektrumu

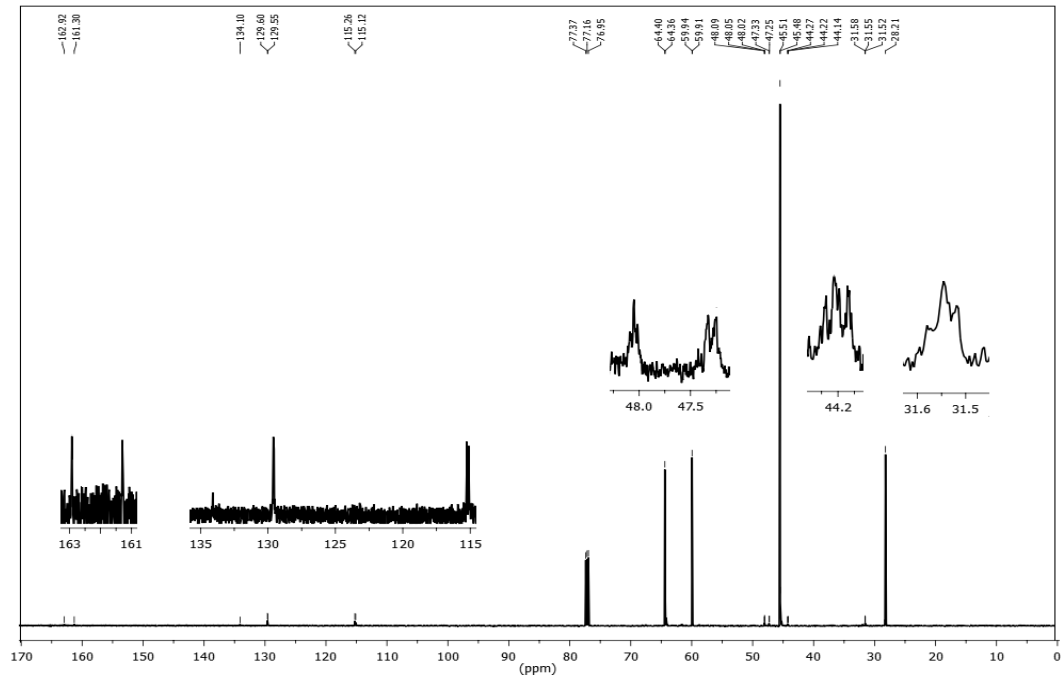


Şekil 7.46. Bileşik (21)'in ^1H -NMR spektrumu

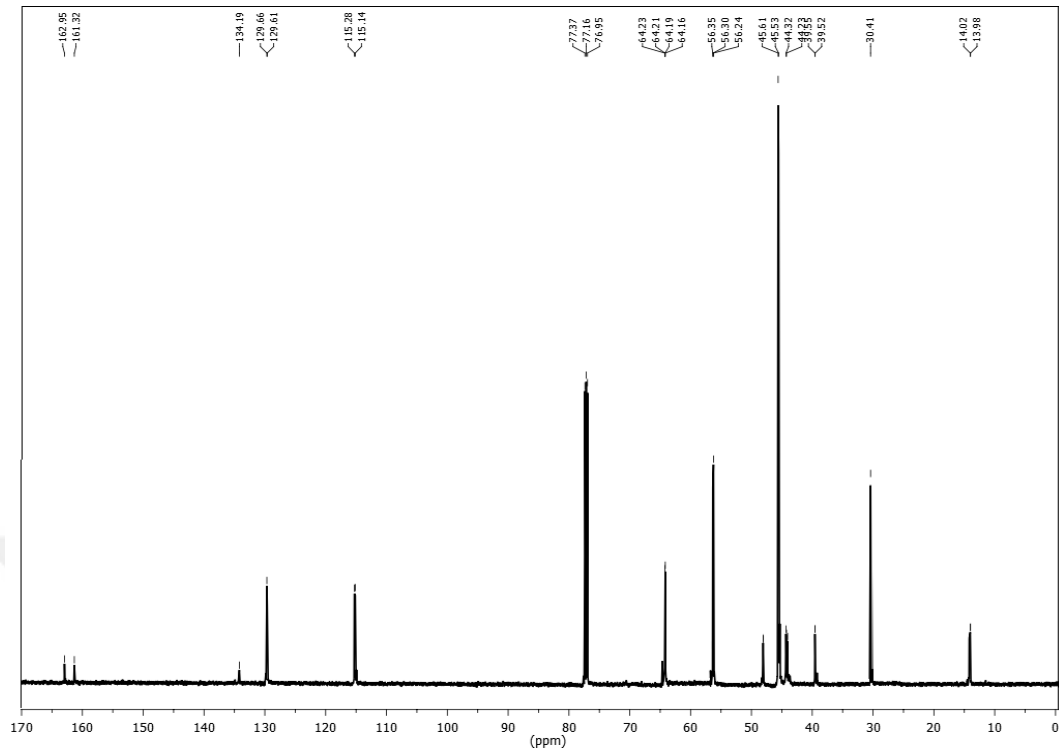
7.4. ^{13}C NMR Spektrumları



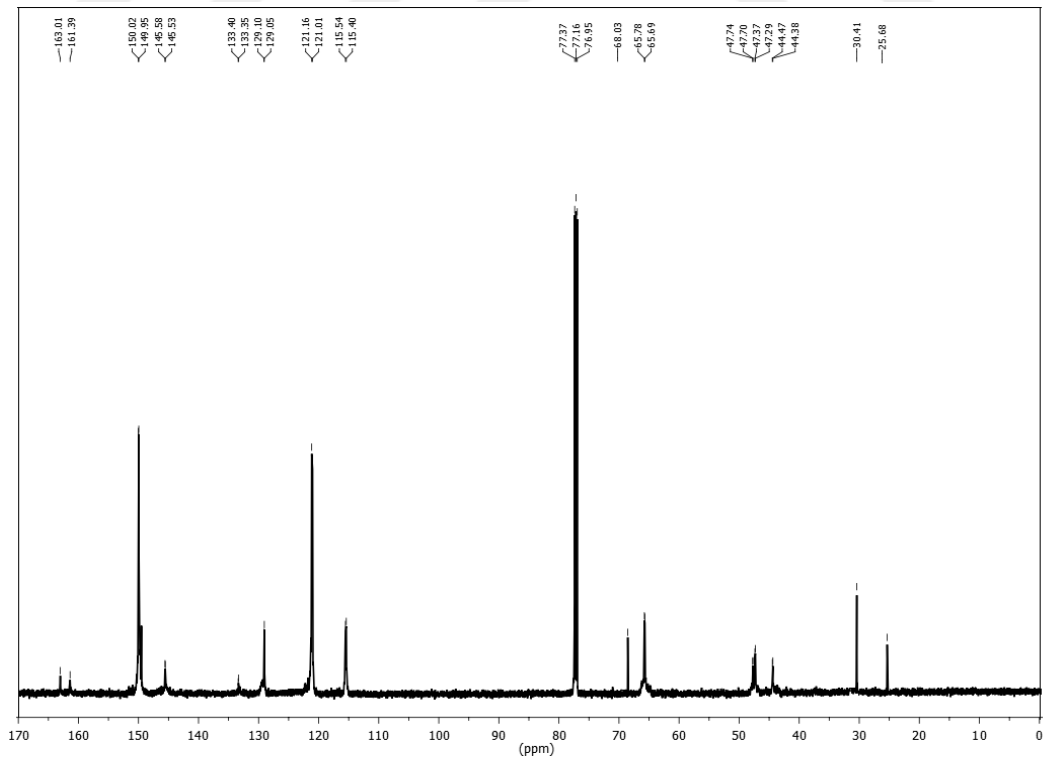
Şekil 7.47. Bileşik (4)'ün ^{13}C -NMR spektrumu



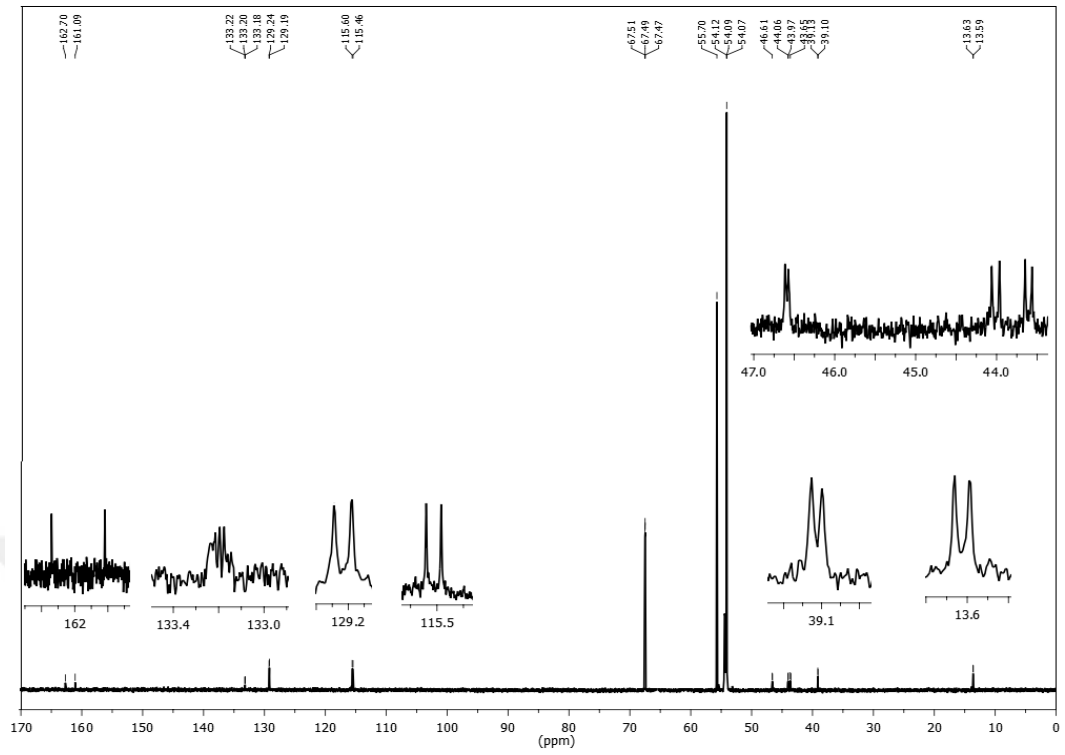
Şekil 7.48. Bileşik (5)'in ^{13}C -NMR spektrumu



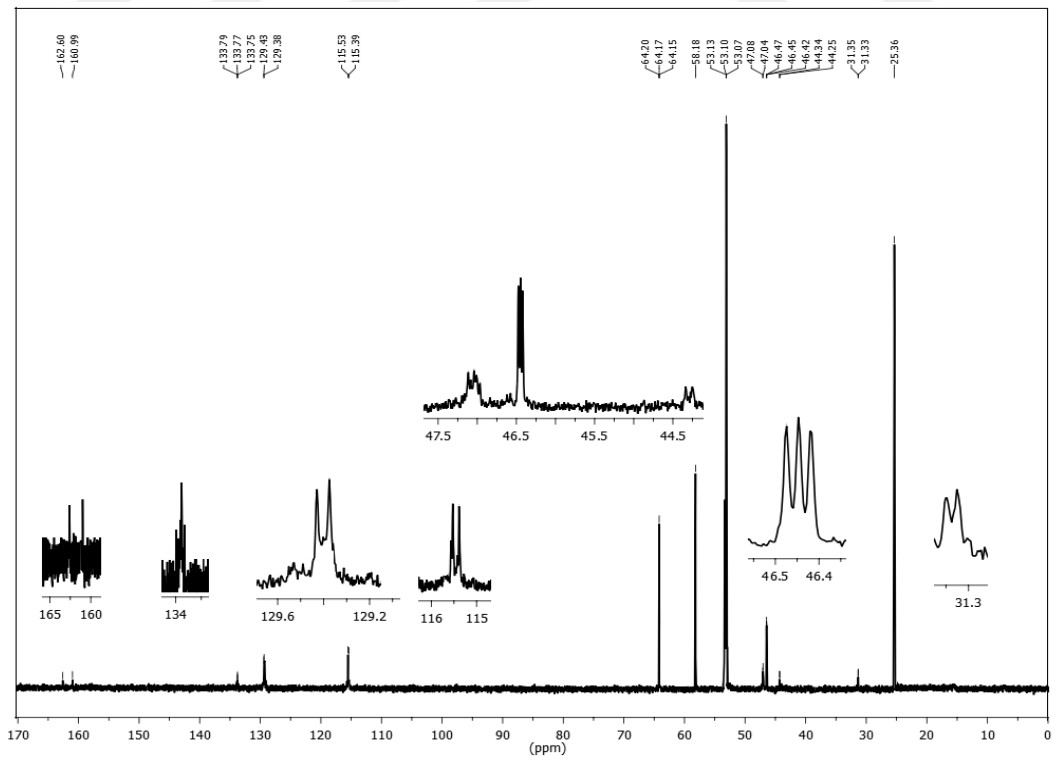
Şekil 7.49. Bileşik (6)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



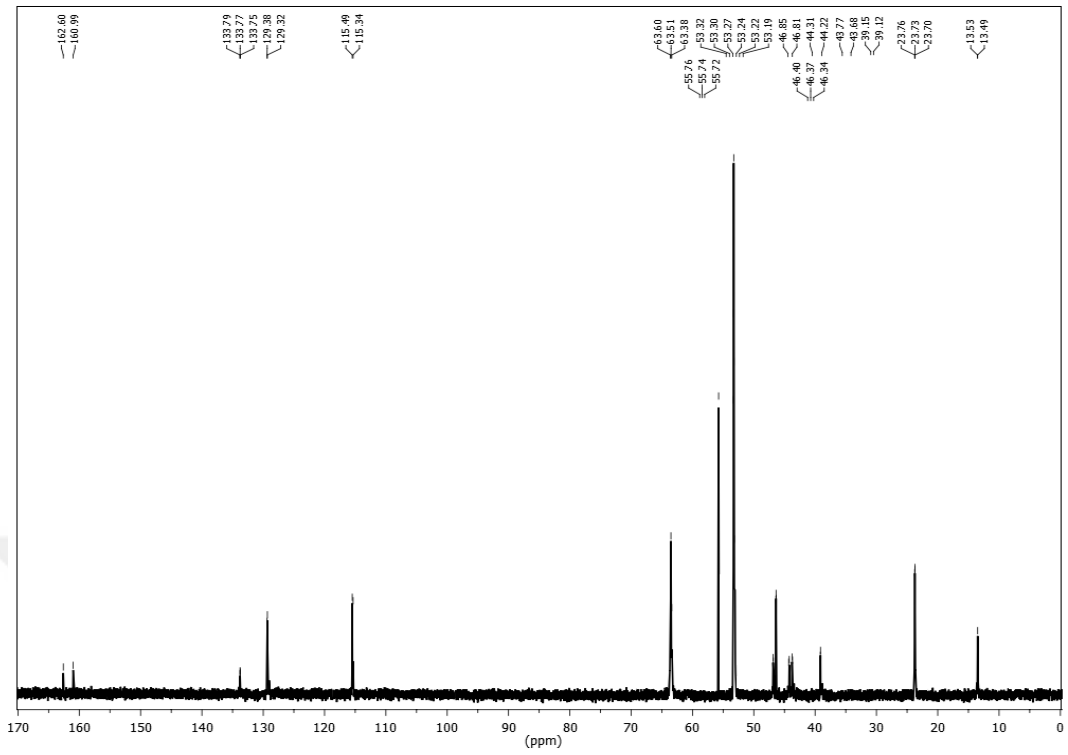
Şekil 7.50. Bileşik (7)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



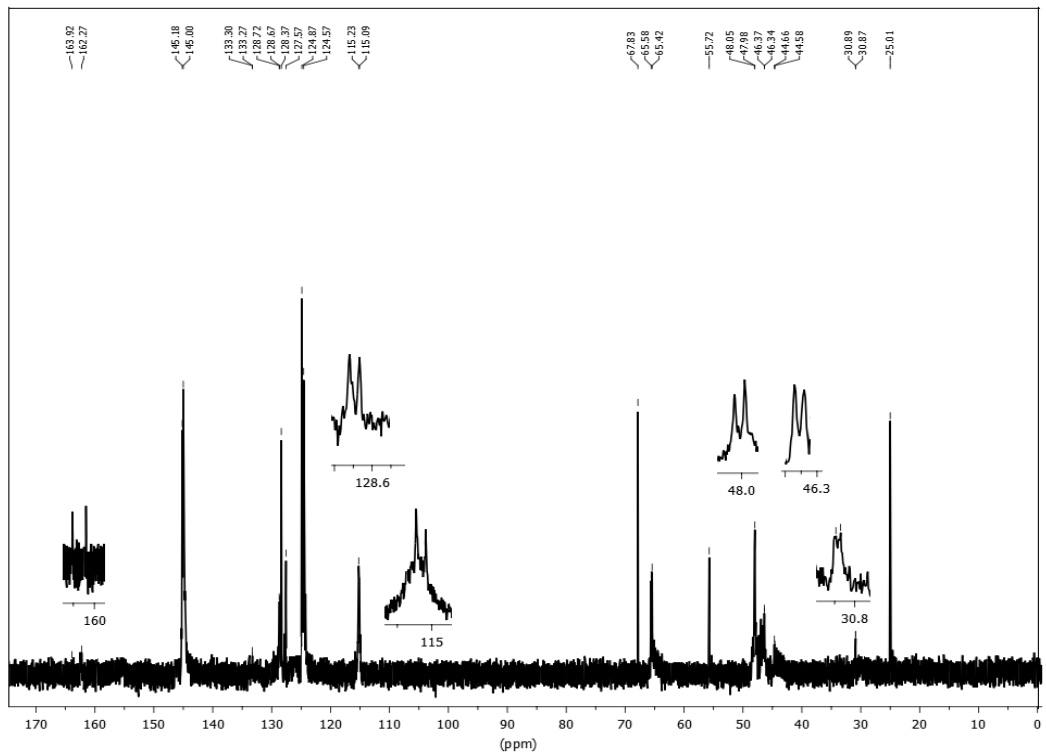
Şekil 7.51. Bileşik (9)'un ^{13}C -NMR spektrumu



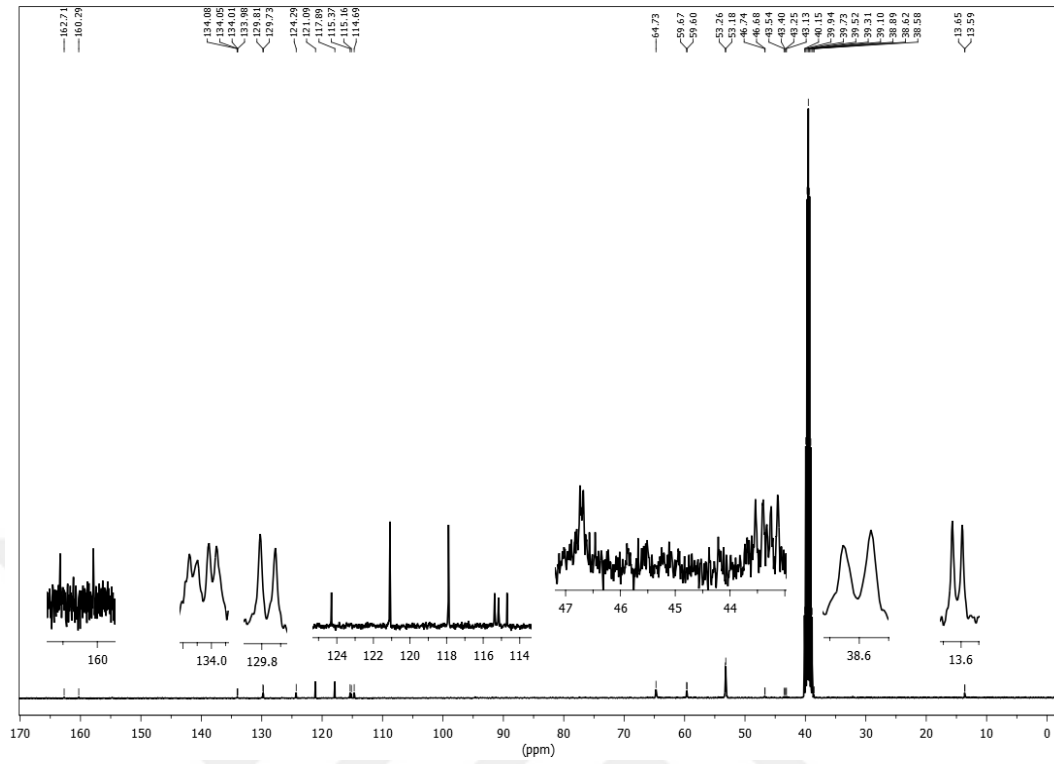
Şekil 7.52. Bileşik (10)'un ^{13}C -NMR spektrumu



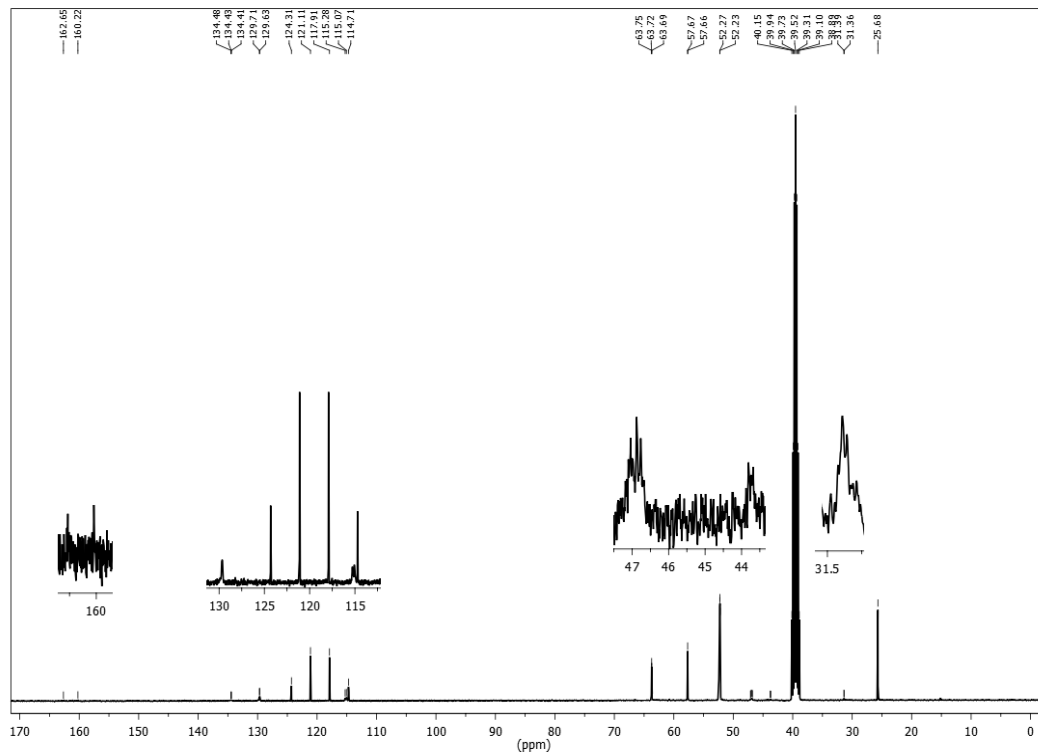
Şekil 7.53. Bileşik (11)'in ^{13}C -NMR spektrumu



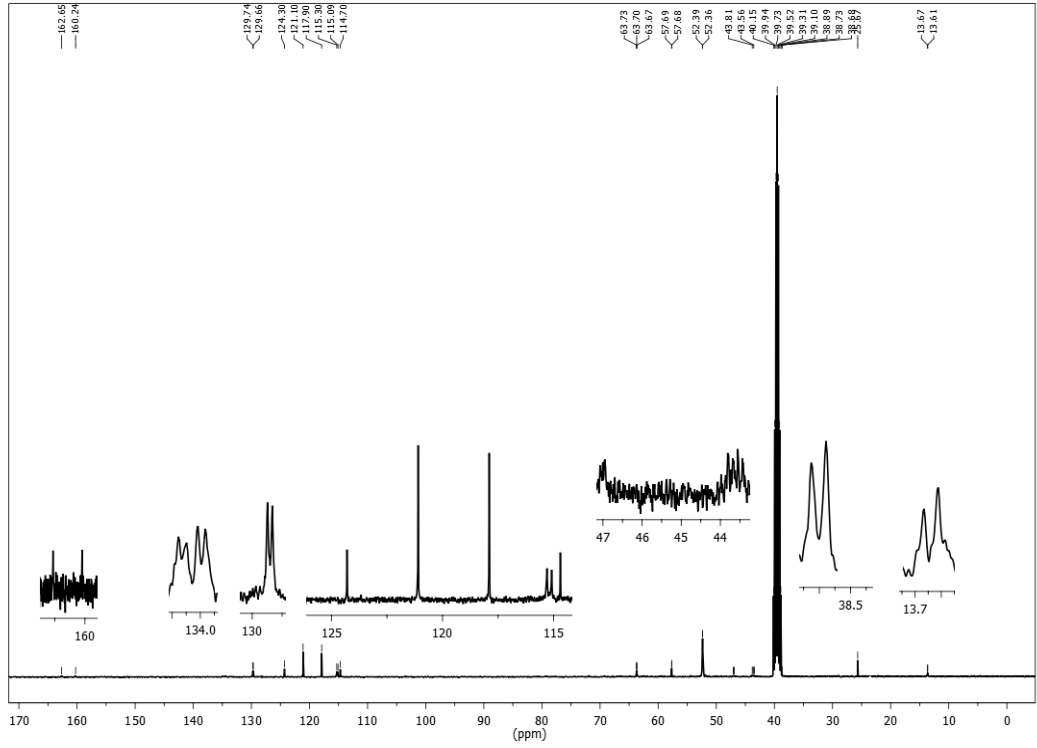
Şekil 7.54. Bileşik (12)'nin ^{13}C -NMR spektrumu



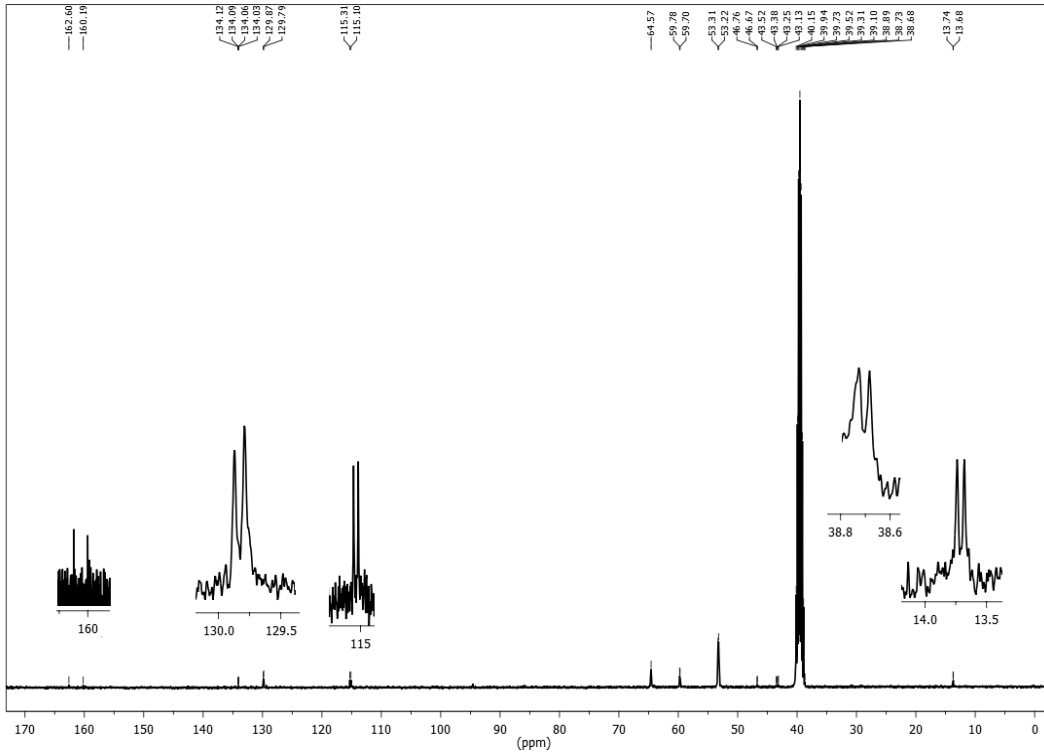
Şekil 7.55. Bileşik (14)'ün ^{13}C -NMR spektrumu



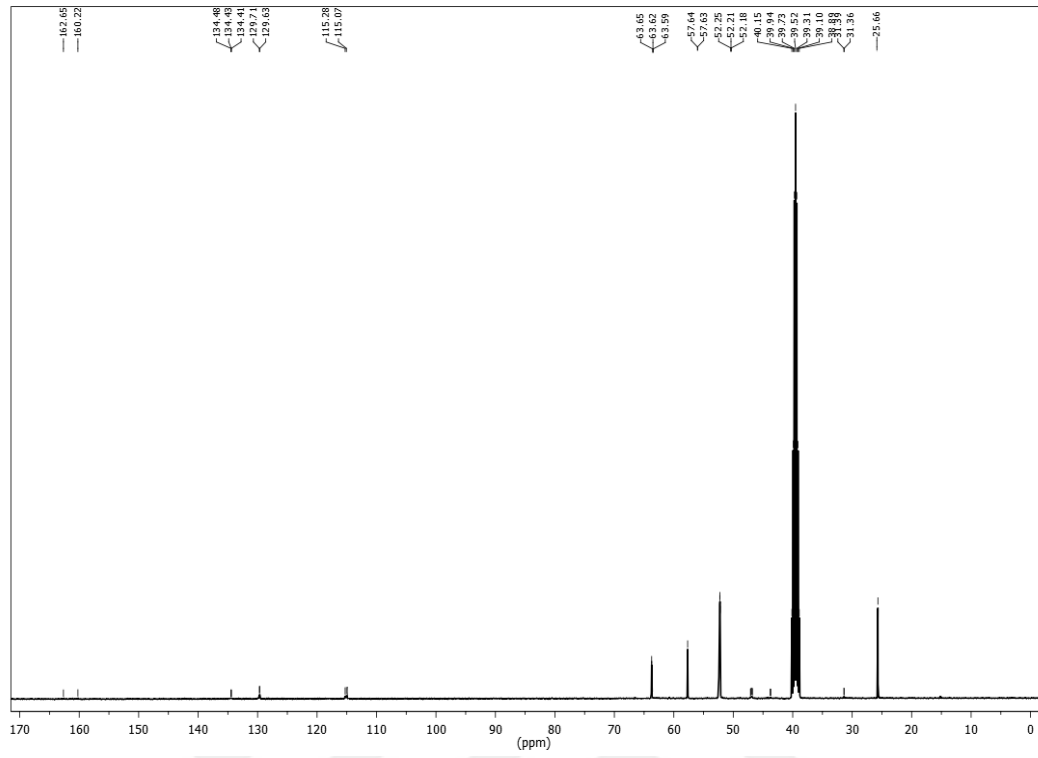
Şekil 7.56. Bileşik (15)'in ^{13}C -NMR spektrumu



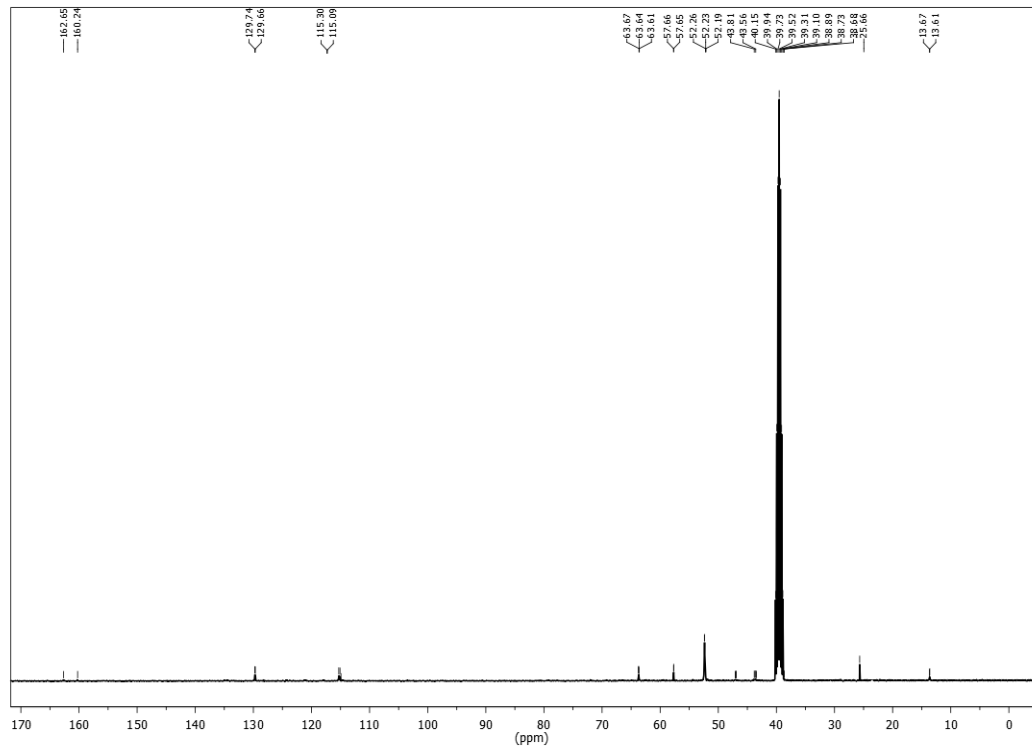
Şekil 7.57. Bileşik (16)'nın ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 7.58. Bileşik (19)'un ^{13}C -NMR spektrumu

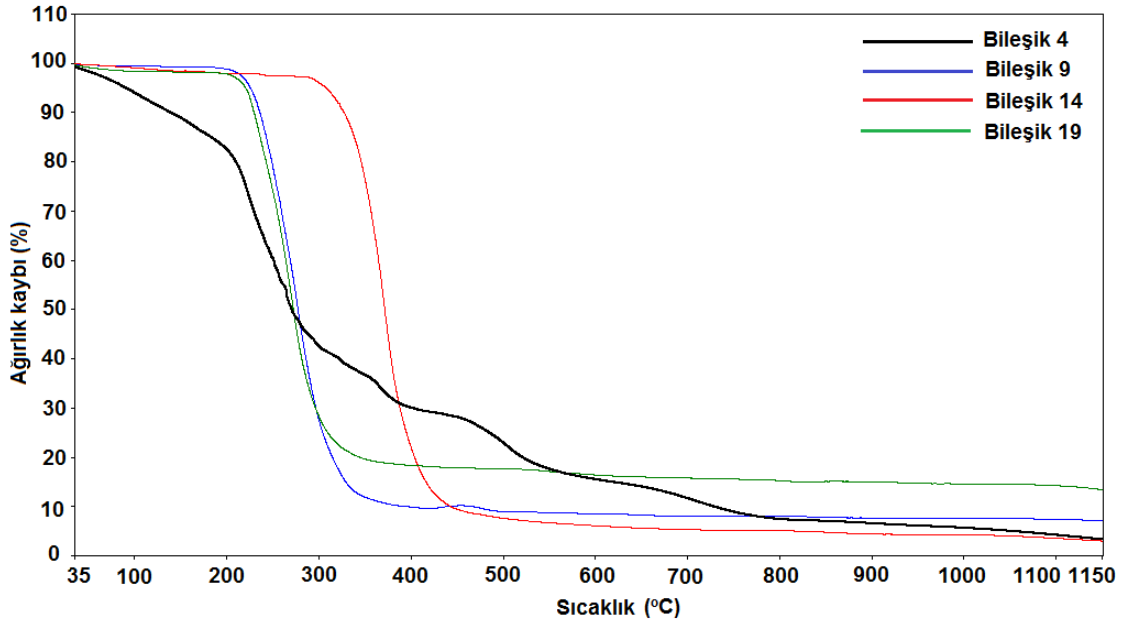


Şekil 7.59. Bileşik (20)'nin ^{13}C -NMR spektrumu

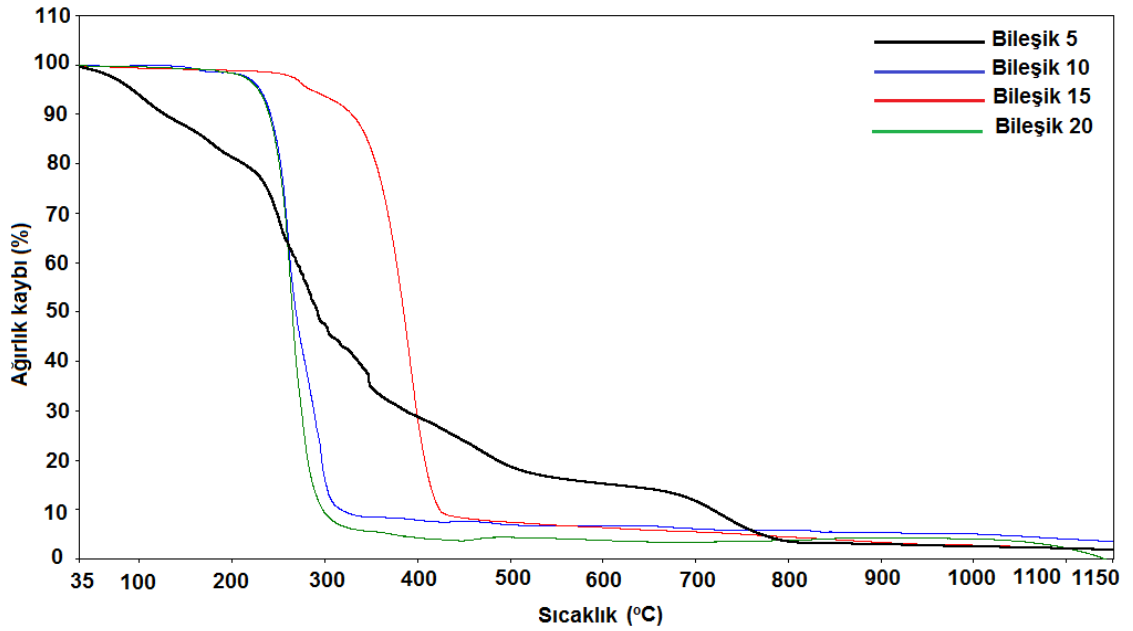


Şekil 7.60. Bileşik (21)'in ^{13}C -NMR spektrumu

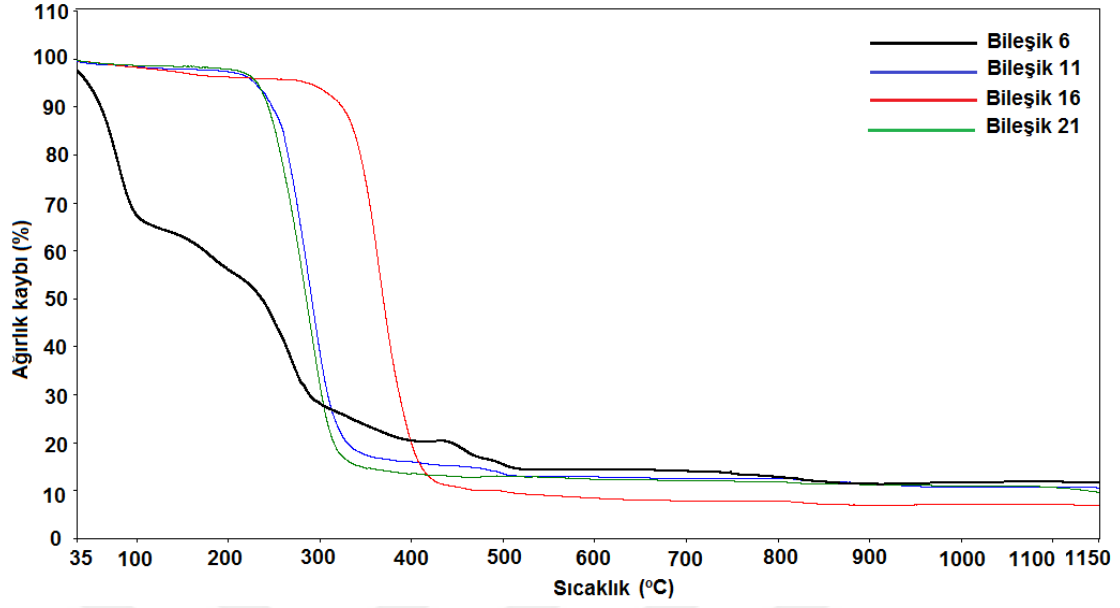
7.5. TG Eğrileri



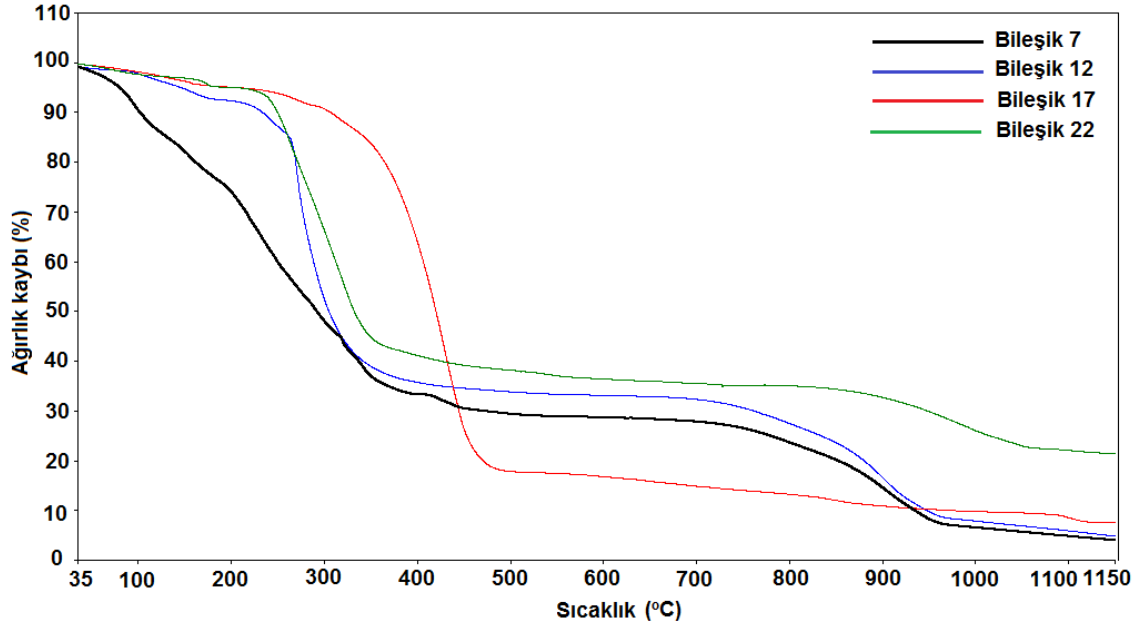
Şekil 7.61. Bileşik 4, 9, 14 ve 19'un TG eğrileri



Şekil 7.62. Bileşik 5, 10, 15 ve 20'nin TG eğrileri

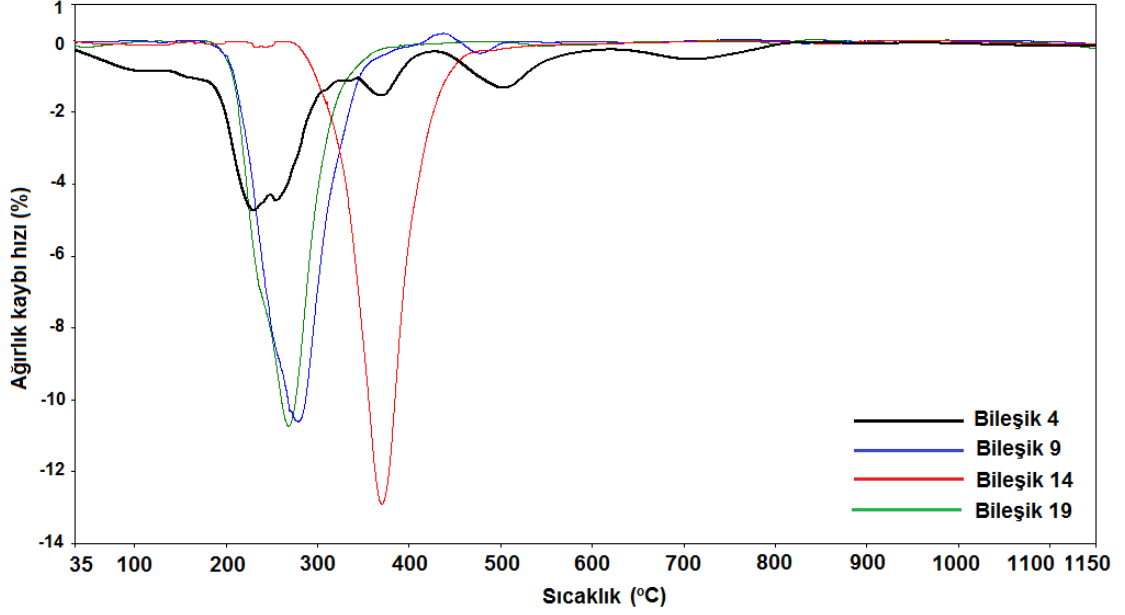


Şekil 7.63. Bileşik 6, 11, 16 ve 21'in TG eğrileri

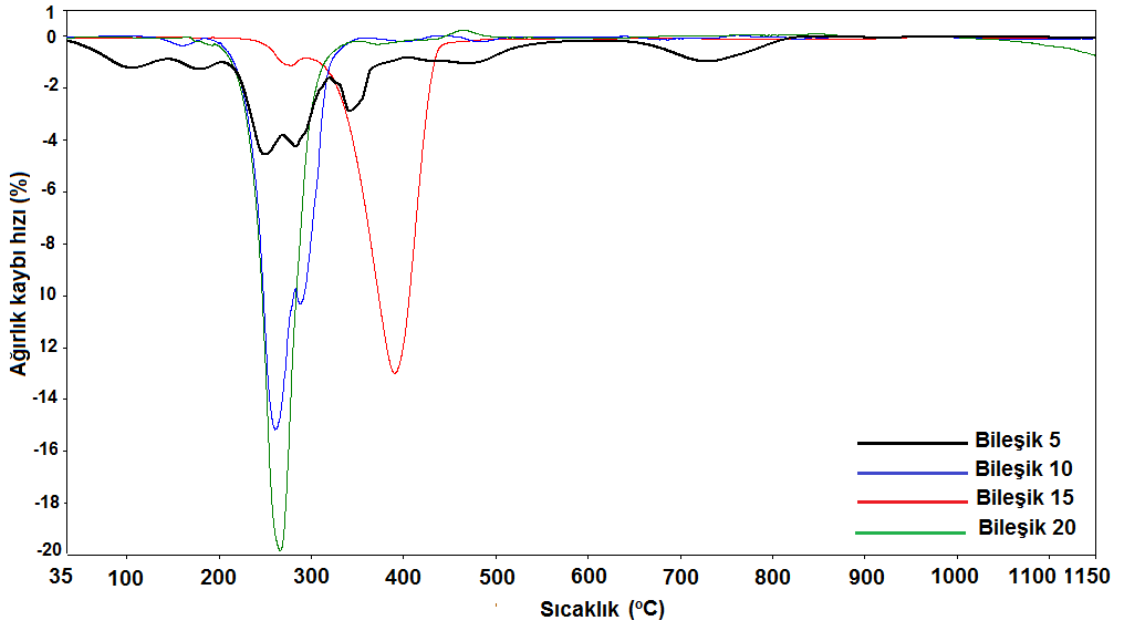


Şekil 7.64. Bileşik 7, 12, 17 ve 22'nin TG eğrileri

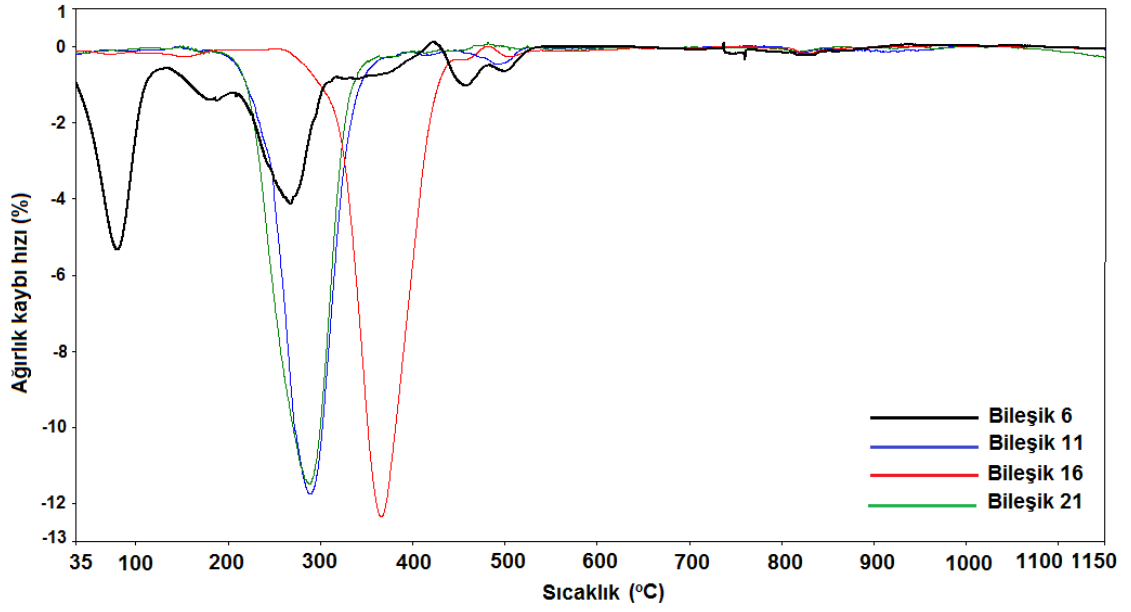
7.6. DTG Eğrileri



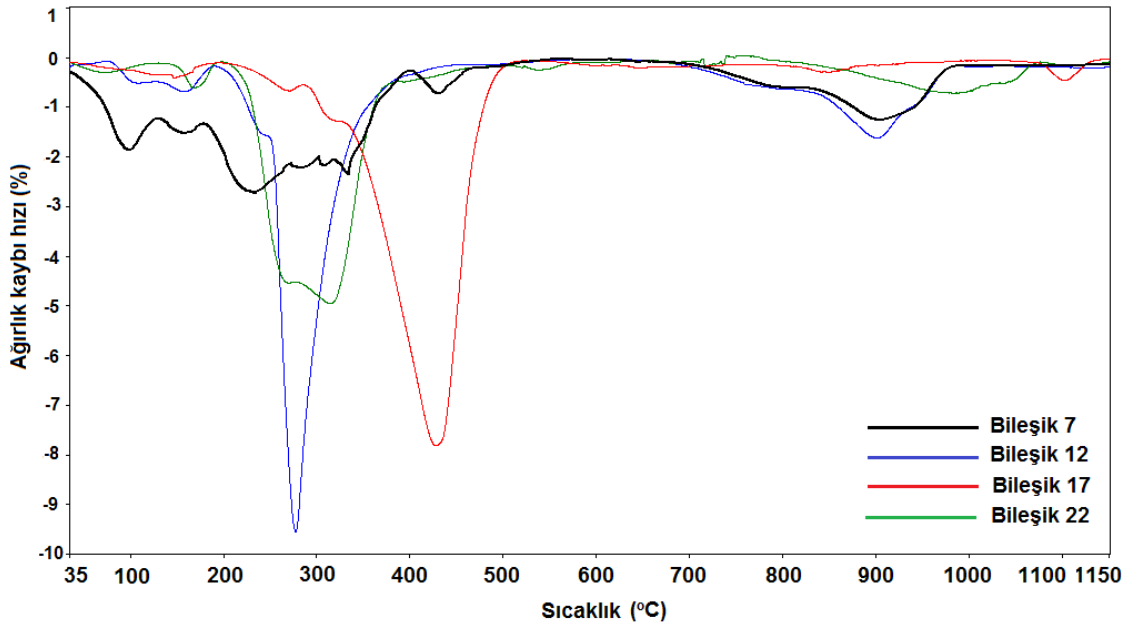
Şekil 7.65. Bileşik 4, 9, 14 ve 19'un DTG eğrileri



Şekil 7.66. Bileşik 5, 10, 15 ve 20'nin DTG eğrileri

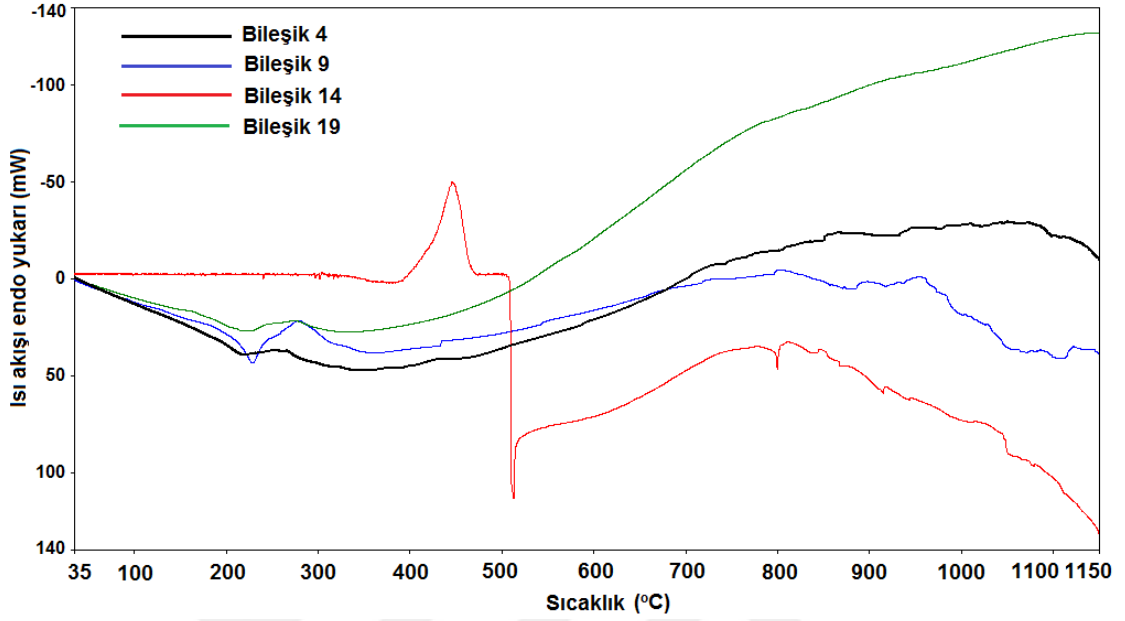


Şekil 7.67. Bileşik 6, 11, 16 ve 21'in DTG eğrileri

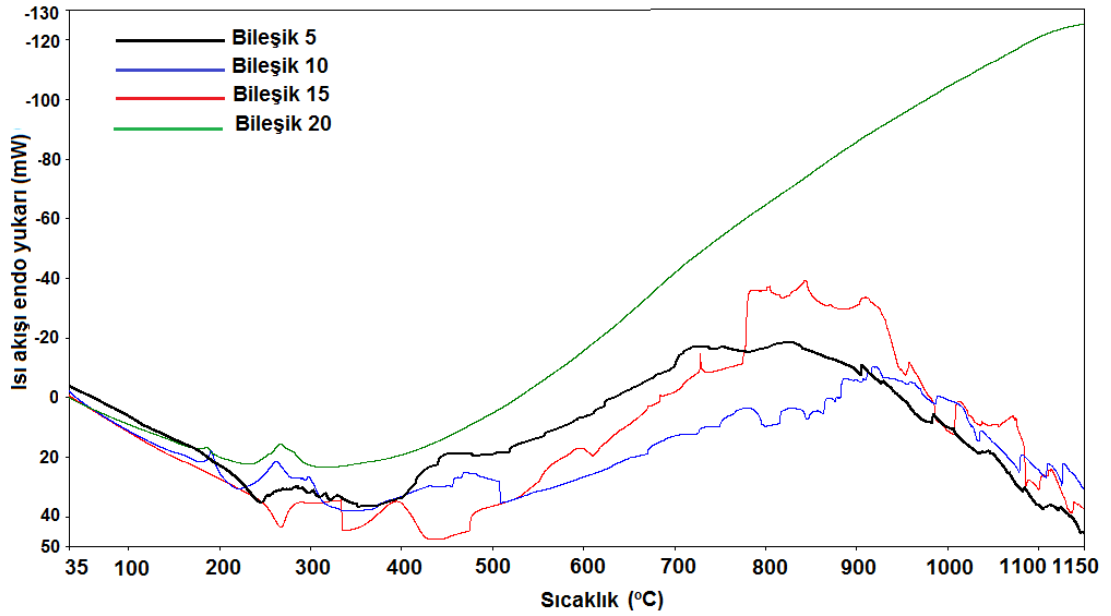


Şekil 7.68. Bileşik 7, 12, 17 ve 22'nin DTG eğrileri

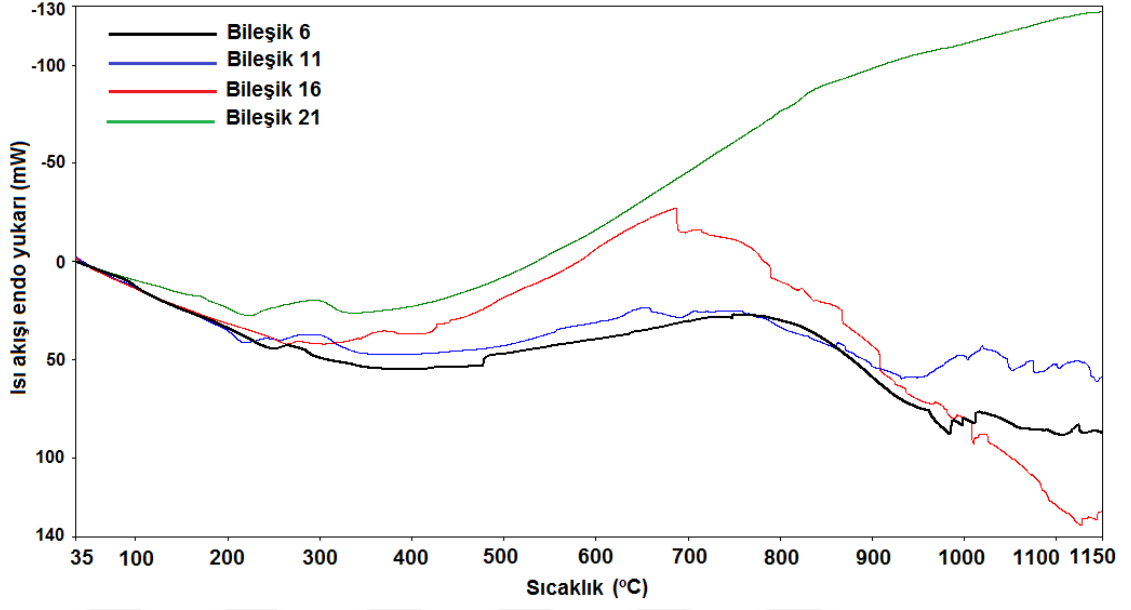
7.7. DSC Eğrileri



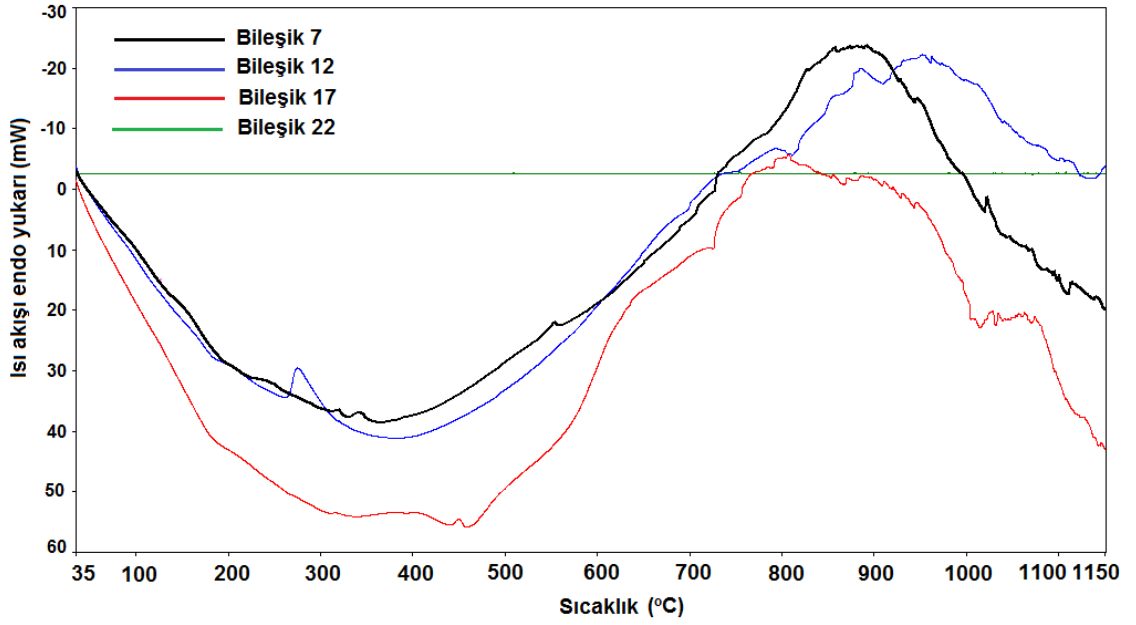
Şekil 7.69. Bileşik 4, 9, 14 ve 19'un DSC eğrileri



Şekil 7.70. Bileşik 5, 10, 15 ve 20'nin DSC eğrileri

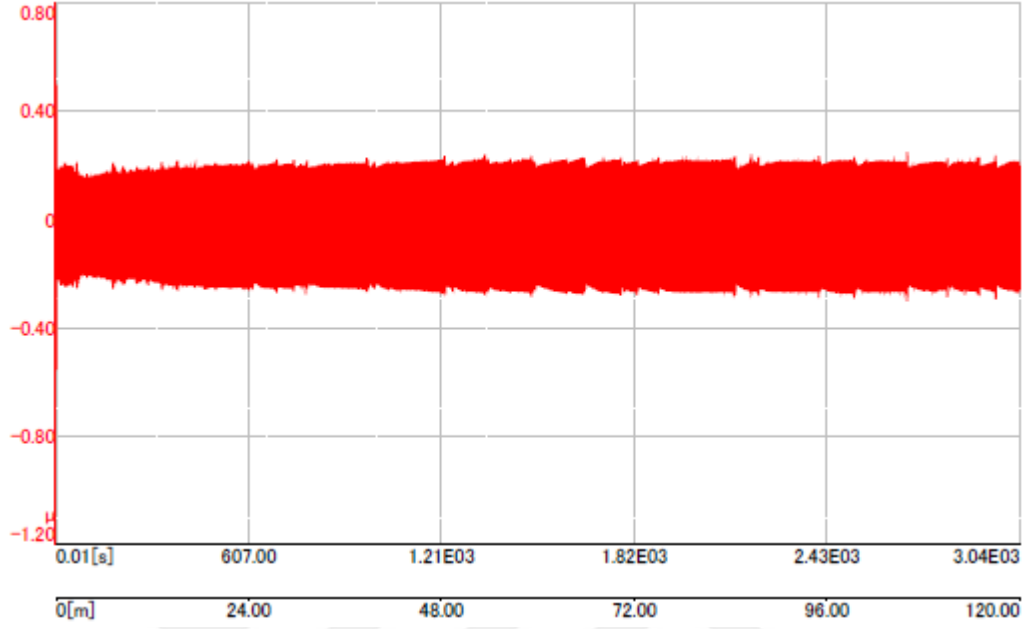


Şekil 7.71. Bileşik 6, 11, 16 ve 21'in DSC eğrileri

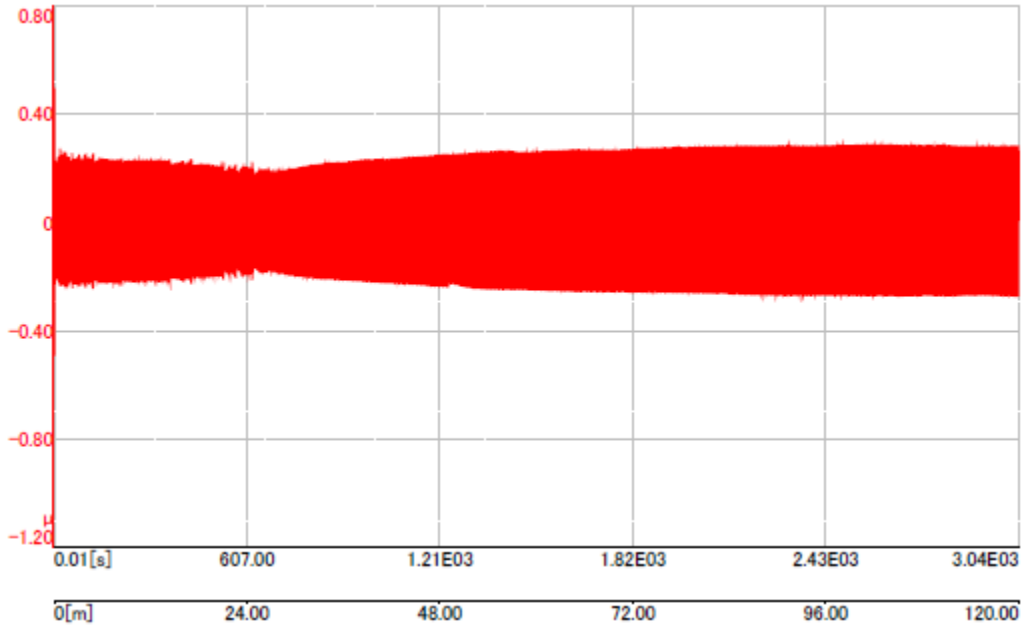


Şekil 7.72. Bileşik 7, 12, 17 ve 22'nin DSC eğrileri

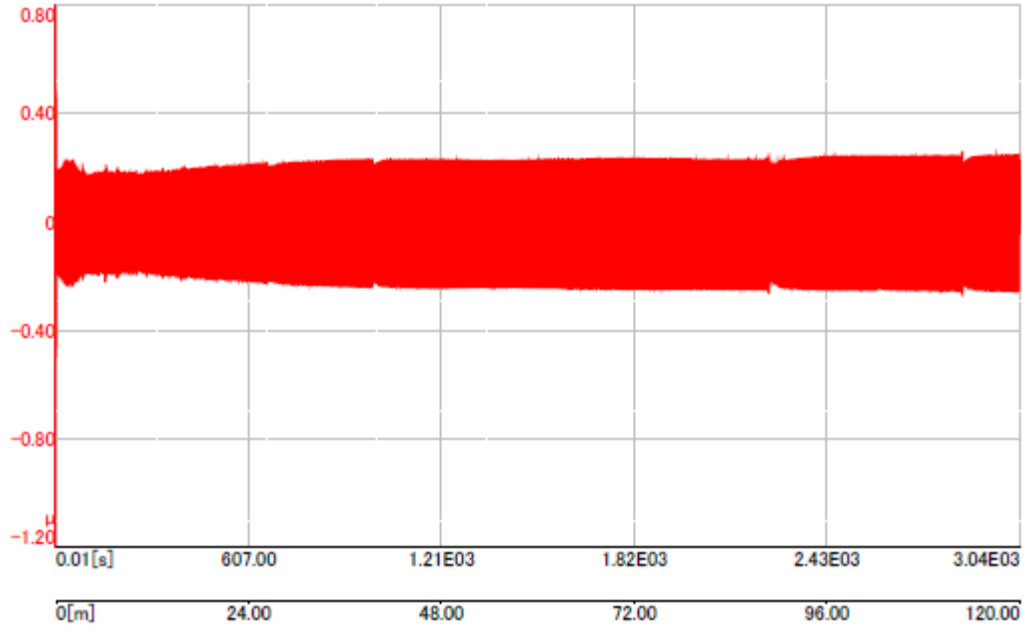
7.8. Aşınma Testinde Sürtünme Katsayısının Değişim Grafikleri



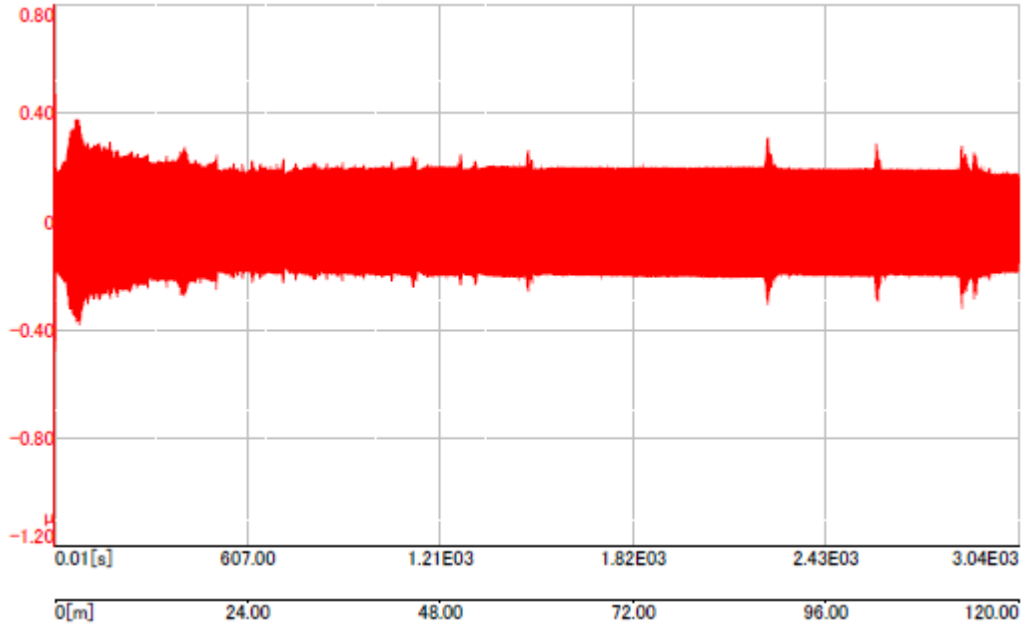
Şekil 7.73. Bileşik 8'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



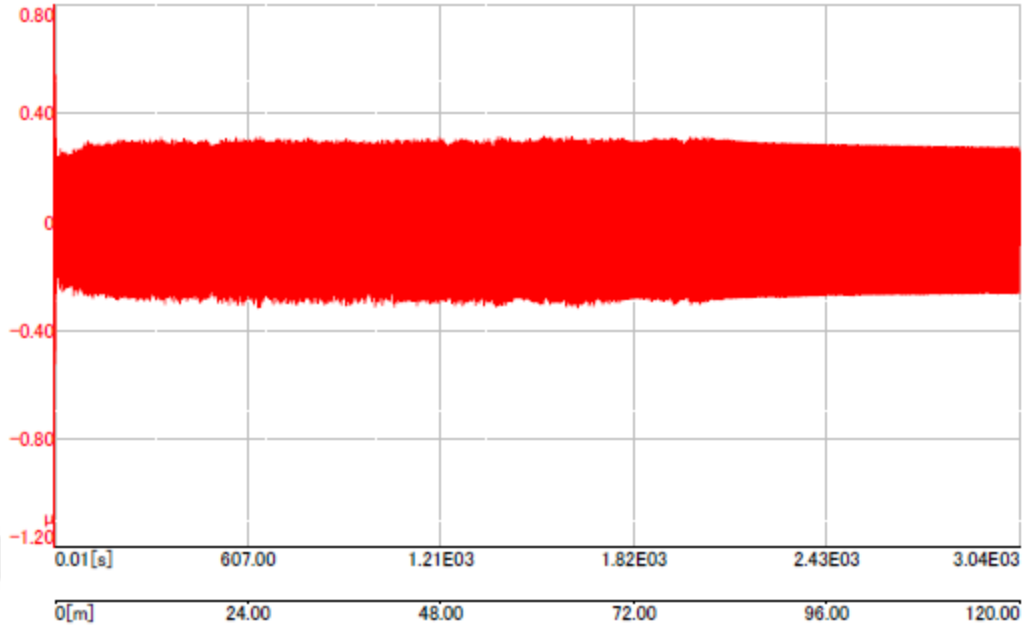
Şekil 7.74. Bileşik 9'un aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



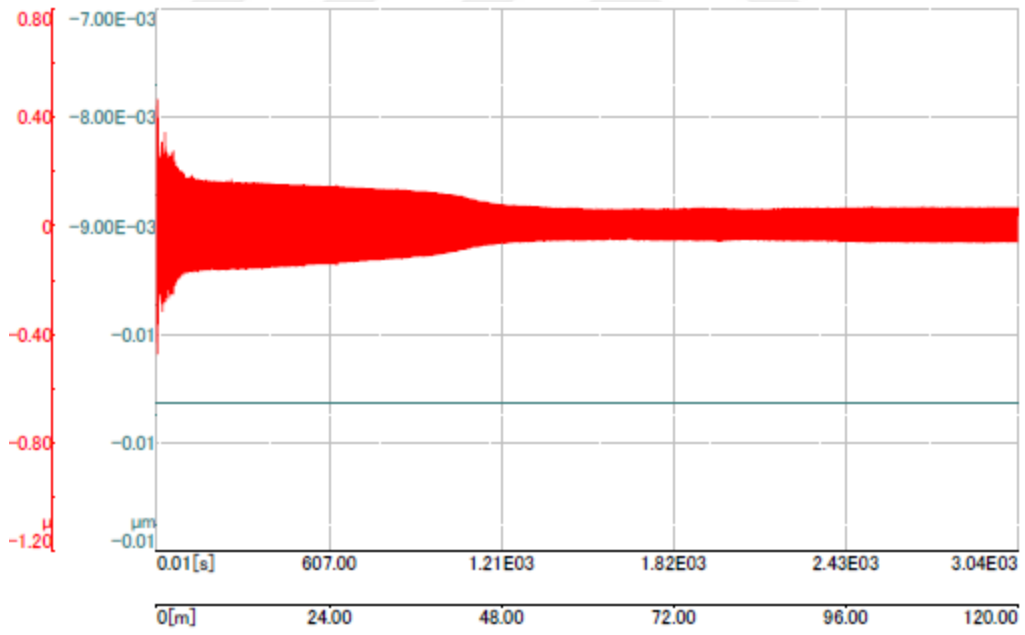
Şekil 7.75. Bileşik 10'un aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



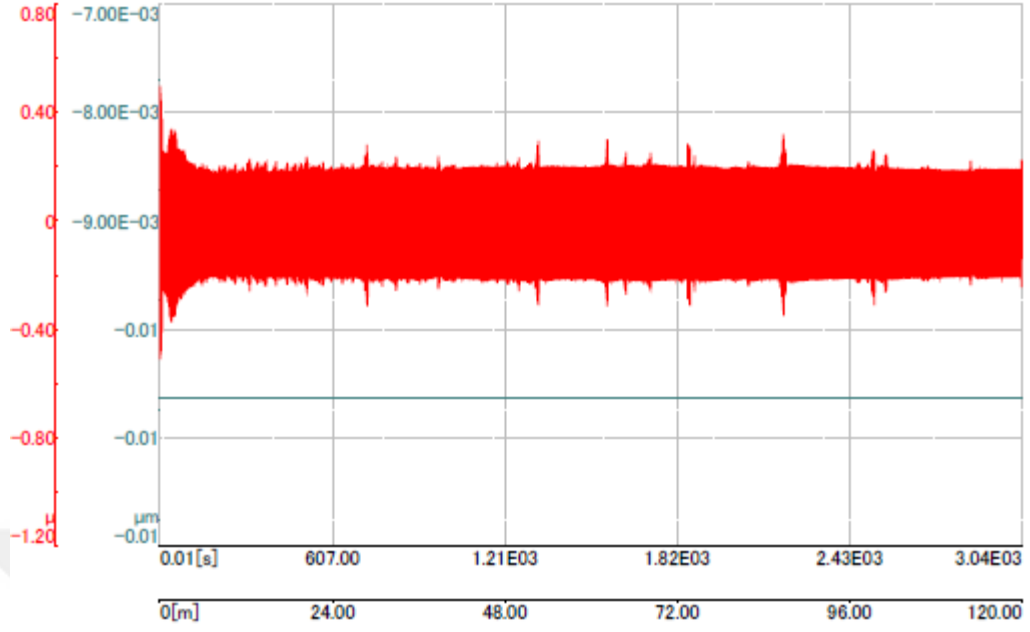
Şekil 7.76. Bileşik 11'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



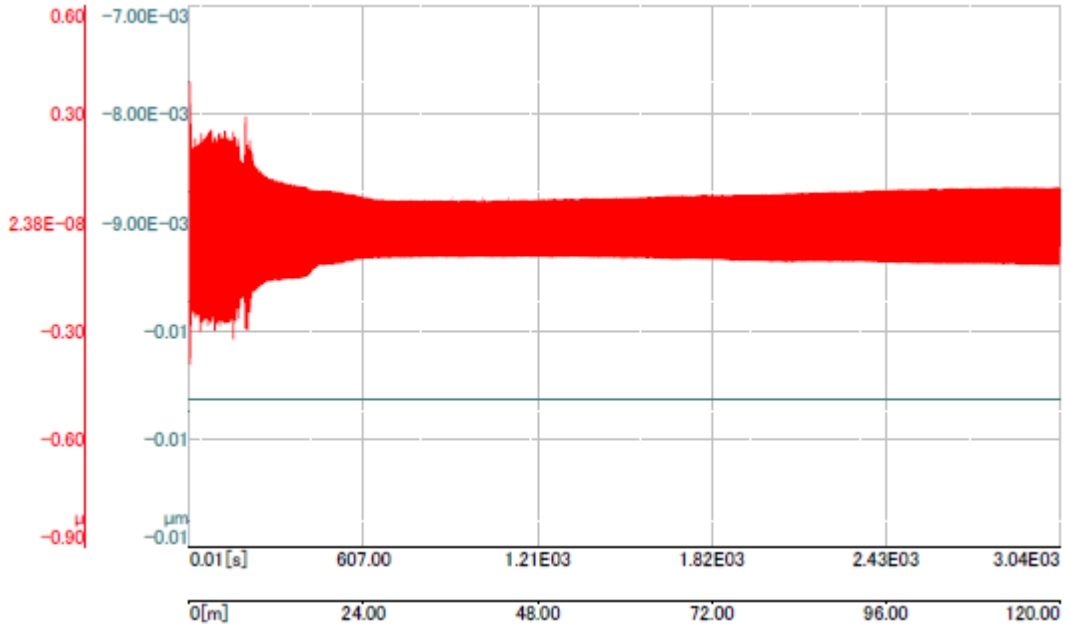
Şekil 7.77. Bileşik 12'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



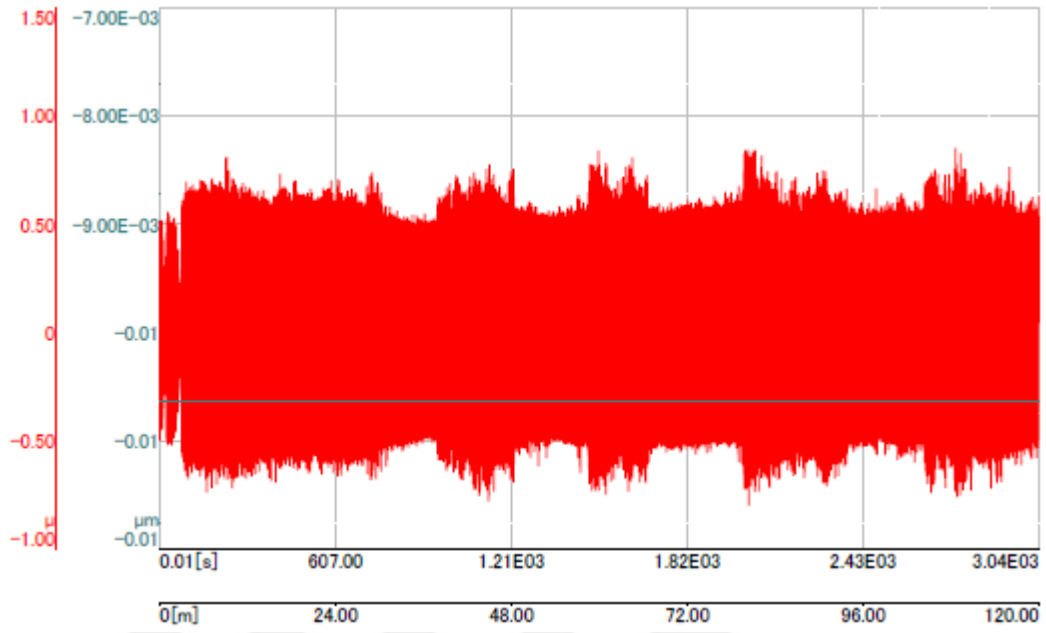
Şekil 7.78. Bileşik 13'ün aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



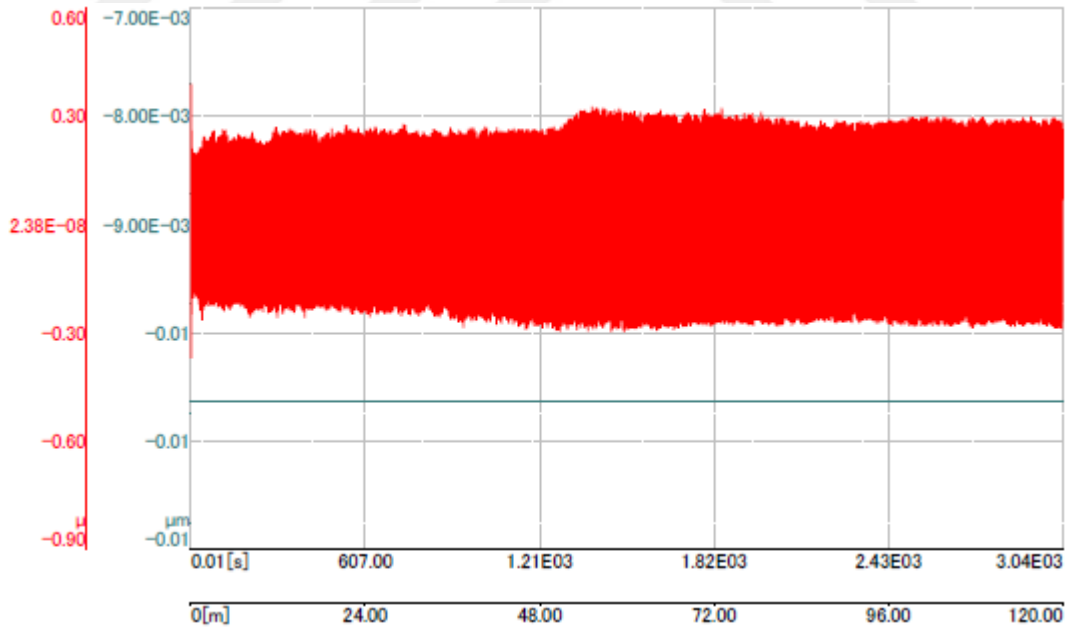
Şekil 7.79. Bileşik 14'ün aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



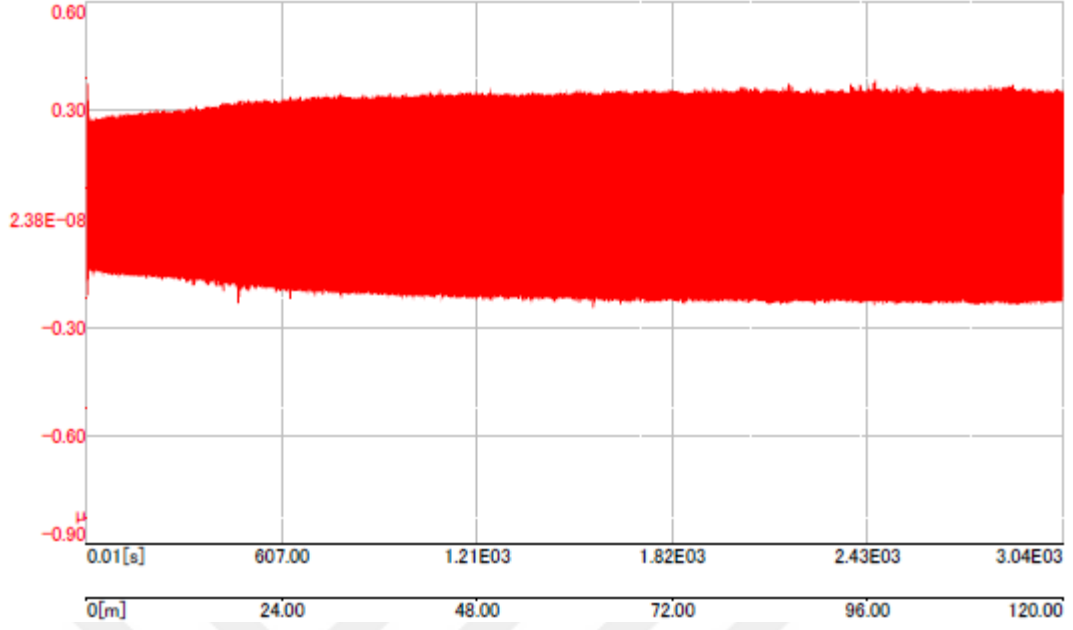
Şekil 7.80. Bileşik 16'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



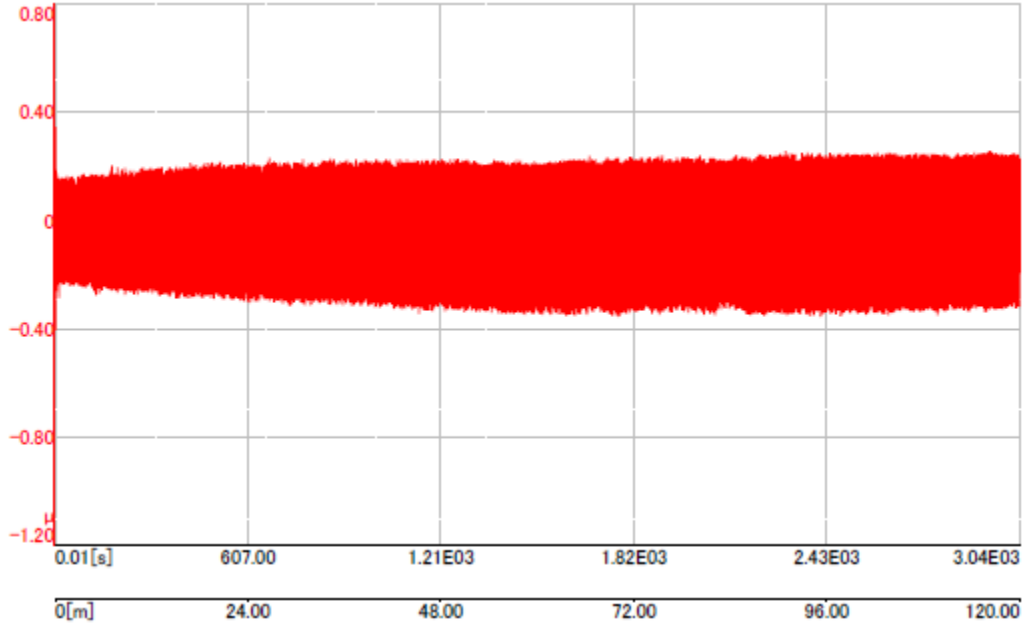
Şekil 7.81. Bileşik 17'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



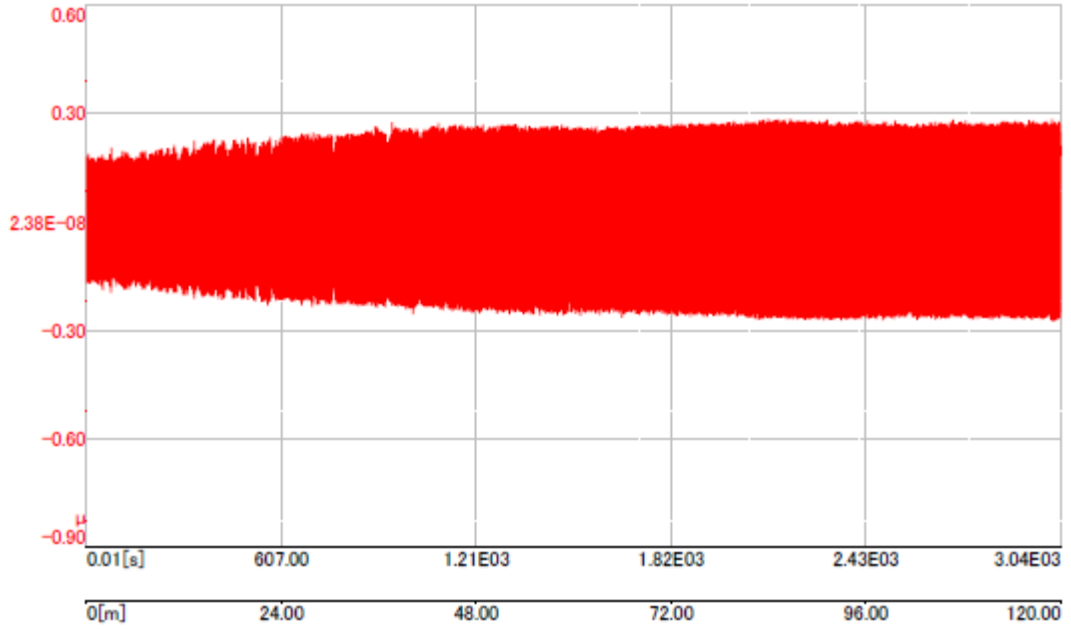
Şekil 7.82. Bileşik 18'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



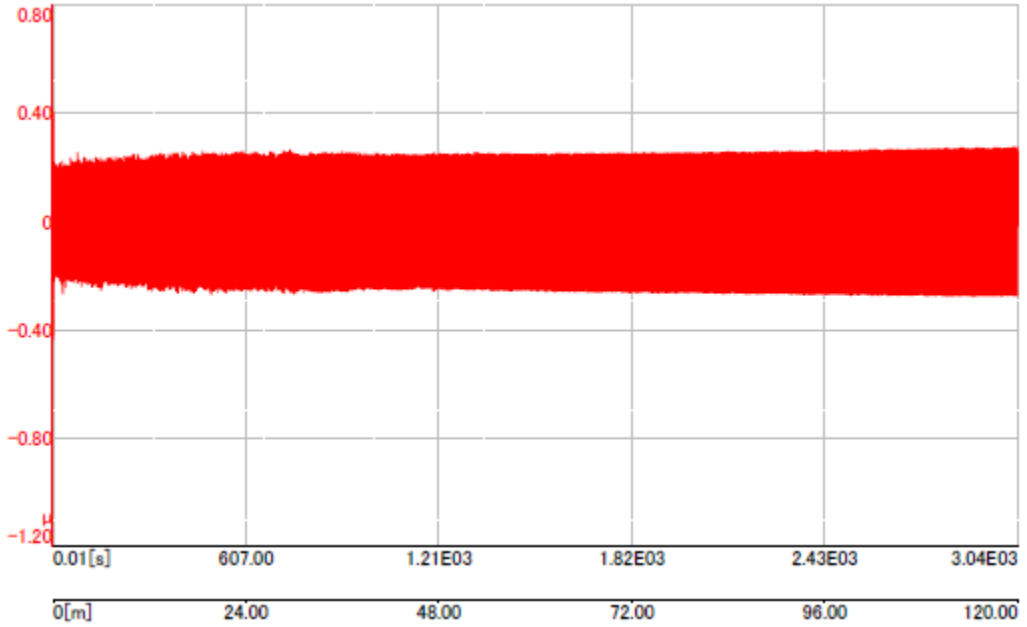
Şekil 7.83. Bileşik **19**'un aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



Şekil 7.84. Bileşik **20**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi

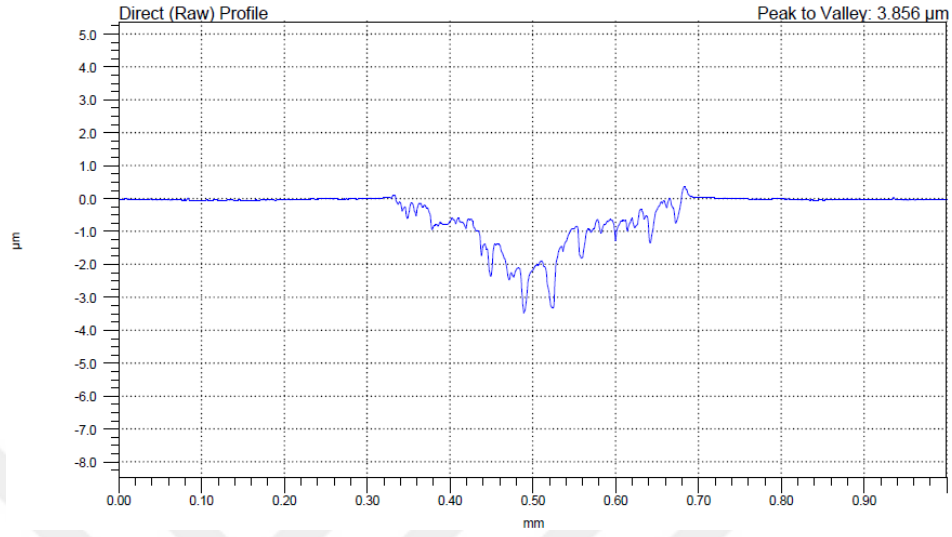


Şekil 7.85. Bileşik **21**'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi

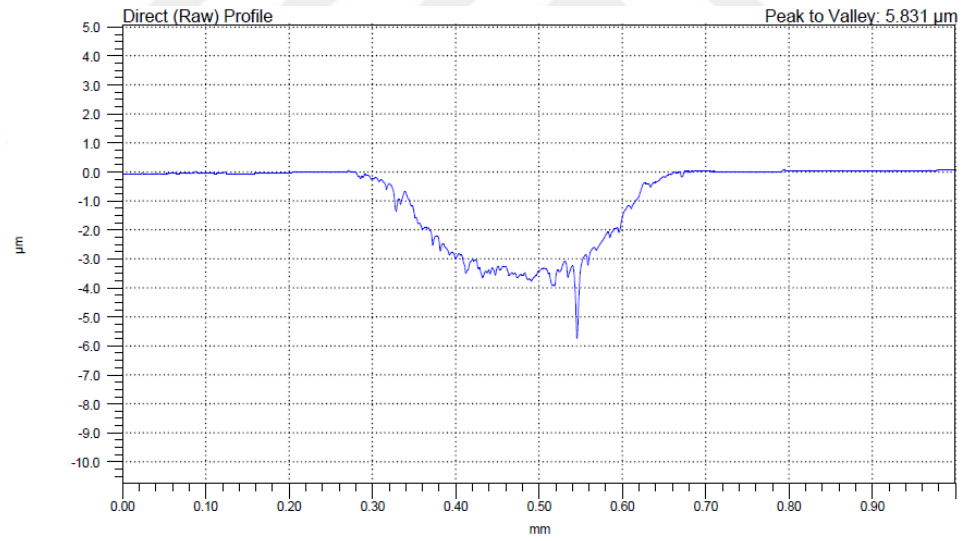


Şekil 7.86. Bileşik **22**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi

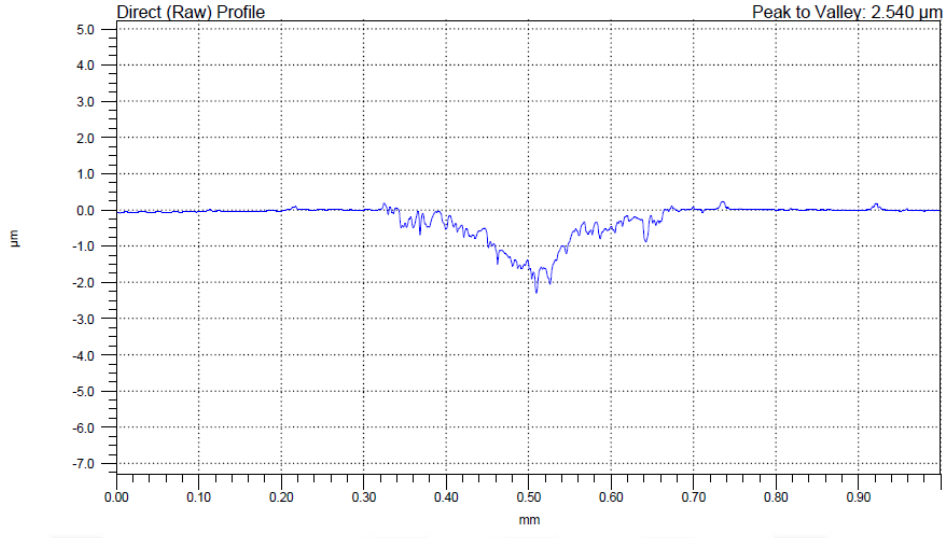
7.9. Aşınma İzi Profilleri



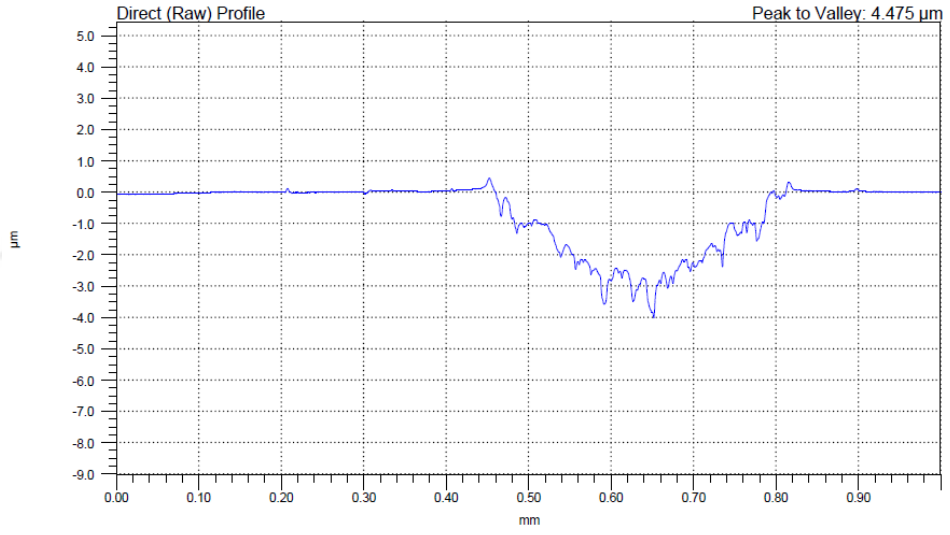
Şekil 7.87. Bileşik 8'in aşınma izi profili



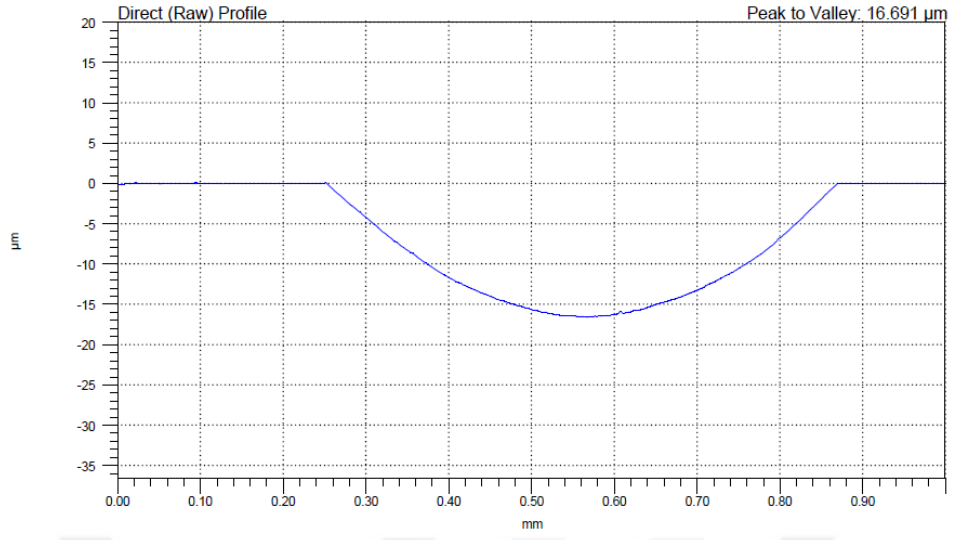
Şekil 7.88. Bileşik 9'un aşınma izi profili



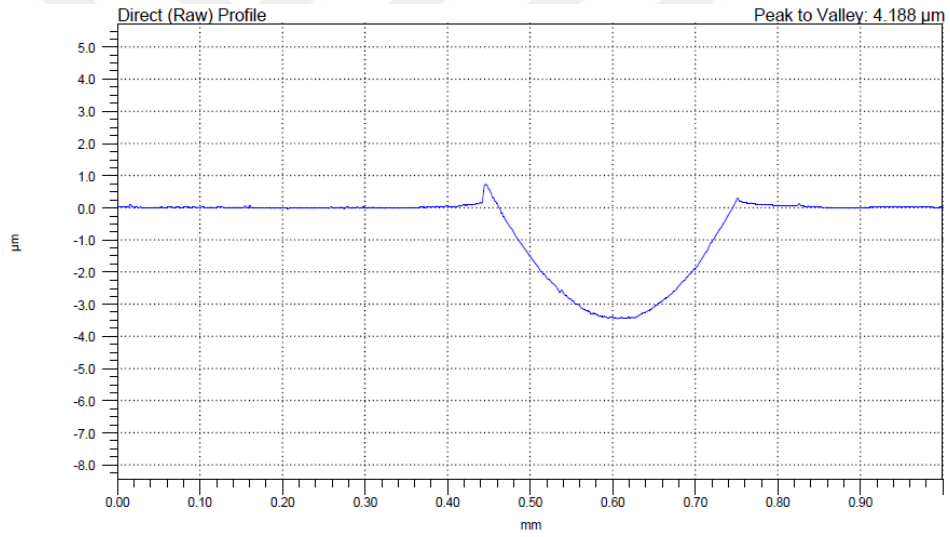
Şekil 7.89. Bileşik 10'un aşınma izi profili



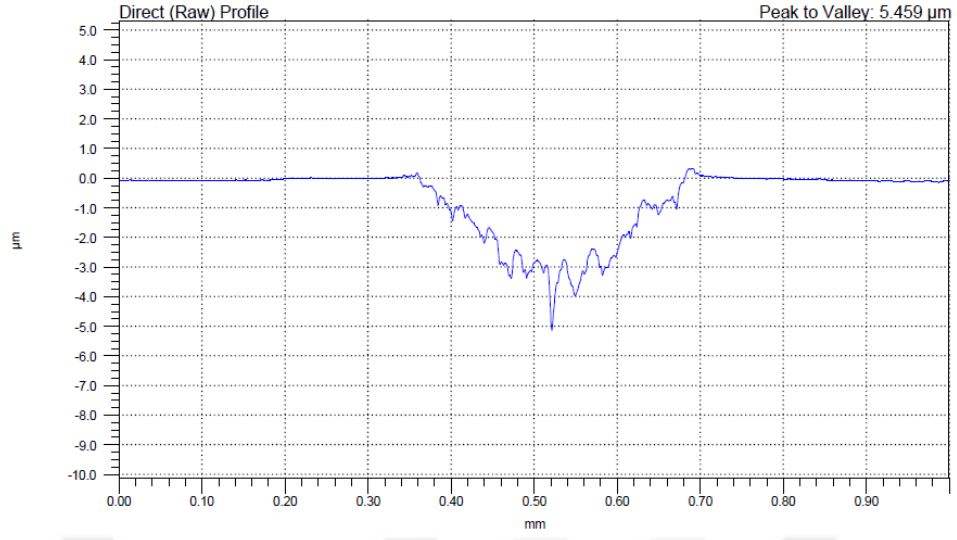
Şekil 7.90. Bileşik 11'in aşınma izi profili



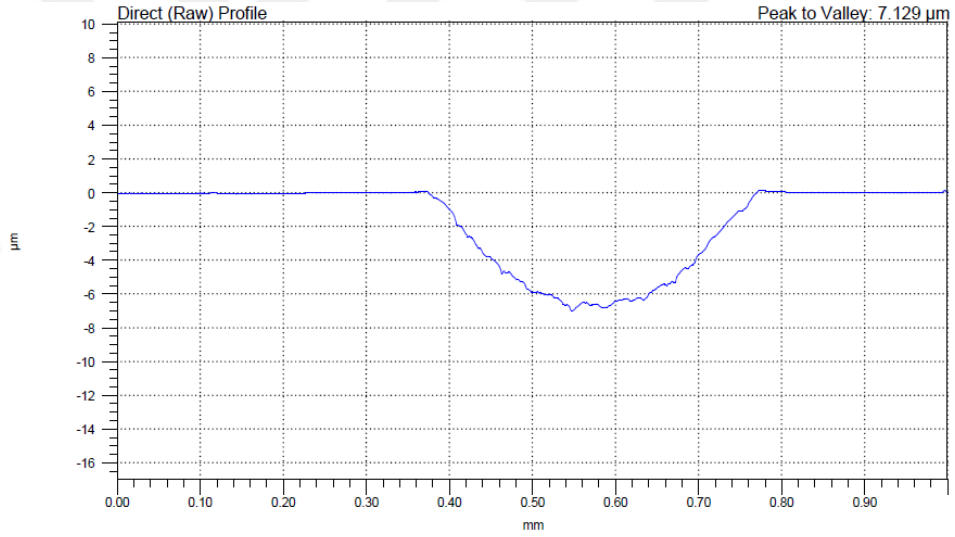
Şekil 7.91. Bileşik 12'nin aşınma izi profili



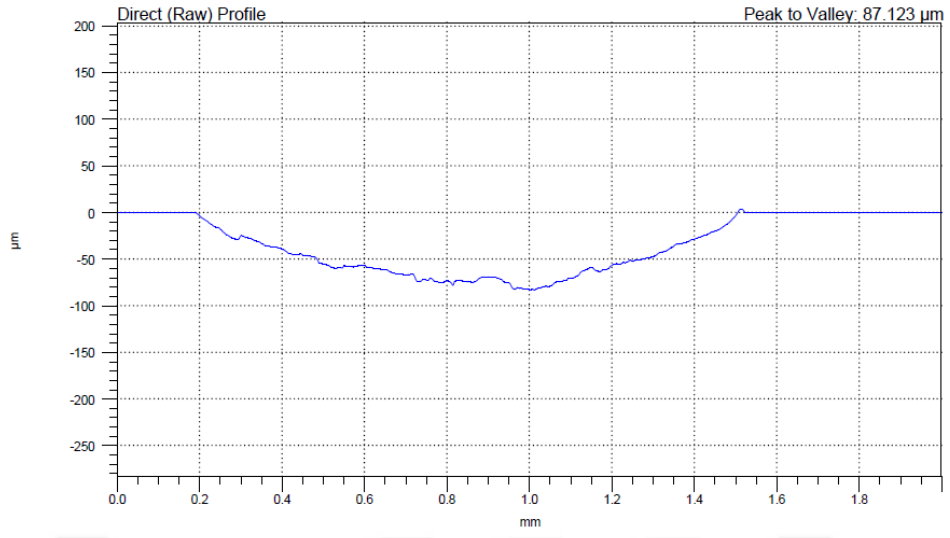
Şekil 7.92. Bileşik 13'ün aşınma izi profili



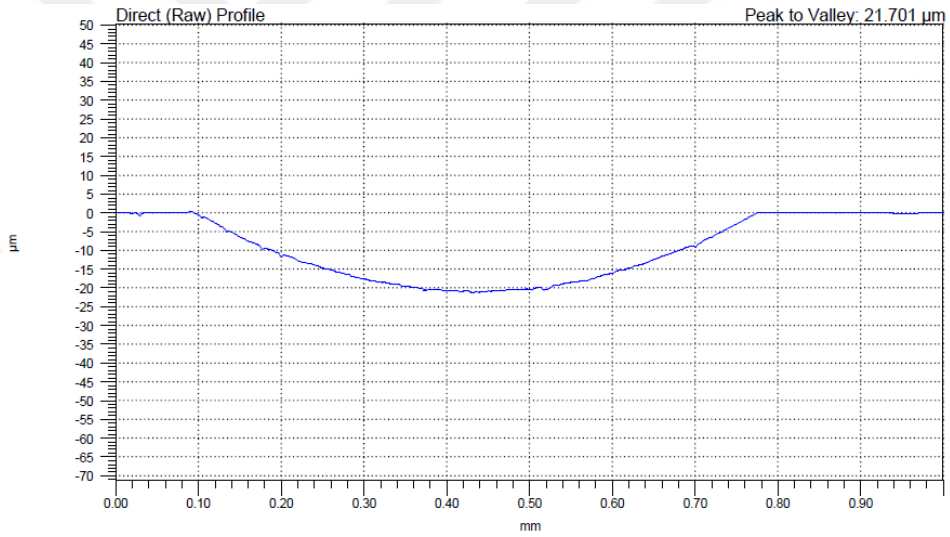
Şekil 7.93. Bileşik 14'ün aşınma izi profili



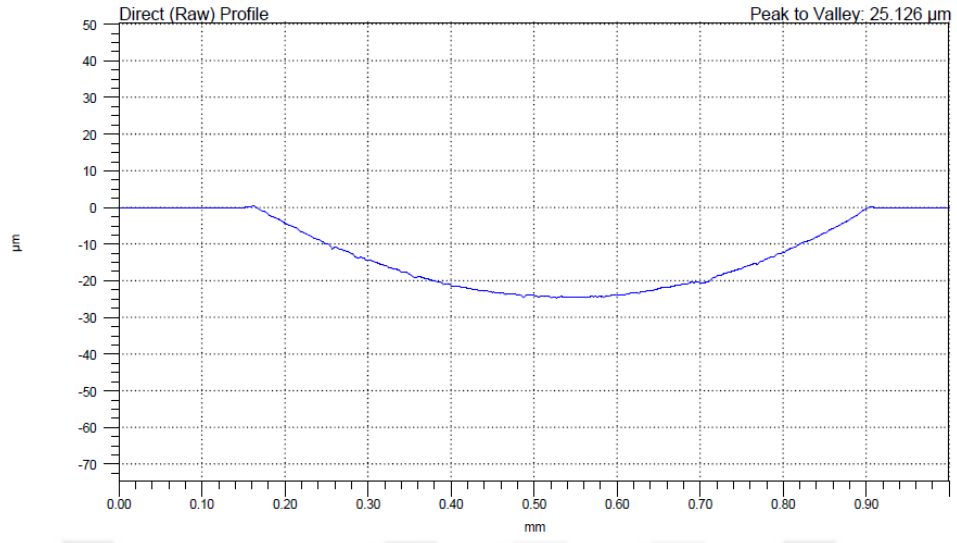
Şekil 7.94. Bileşik 16'nın aşınma izi profili



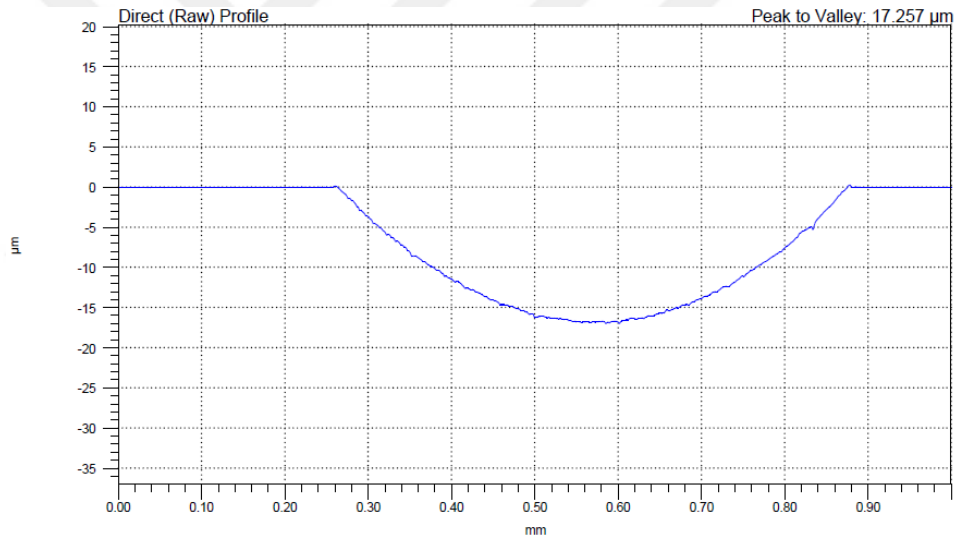
Şekil 7.95. Bileşik 17'nin aşınma izi profili



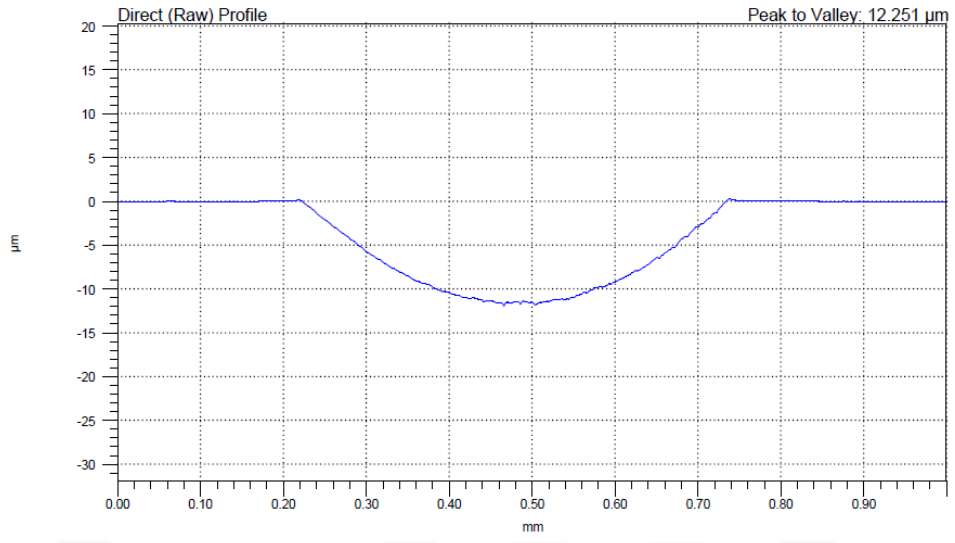
Şekil 7.96. Bileşik 18'in aşınma izi profili



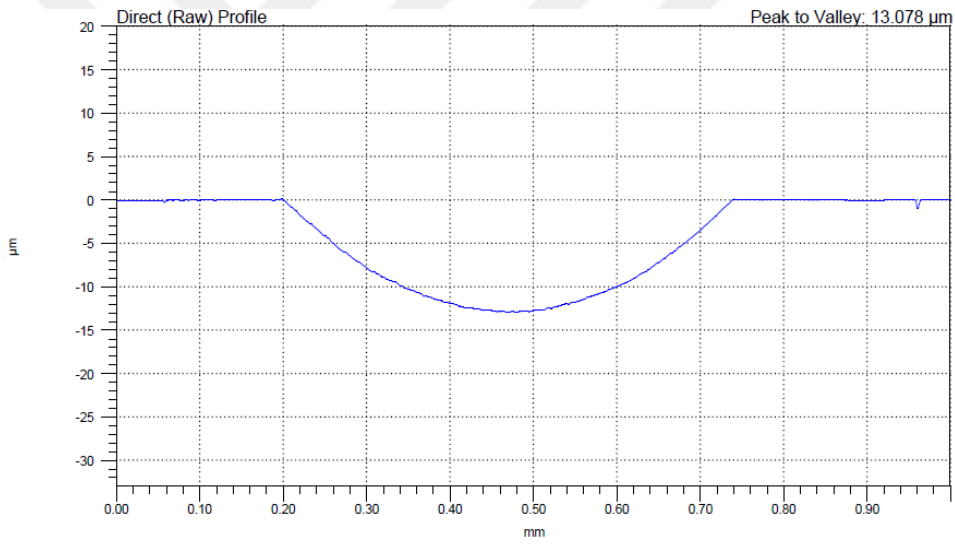
Şekil 7.97. Bileşik 19'un aşınma izi profili



Şekil 7.98. Bileşik 20'nin aşınma izi profili

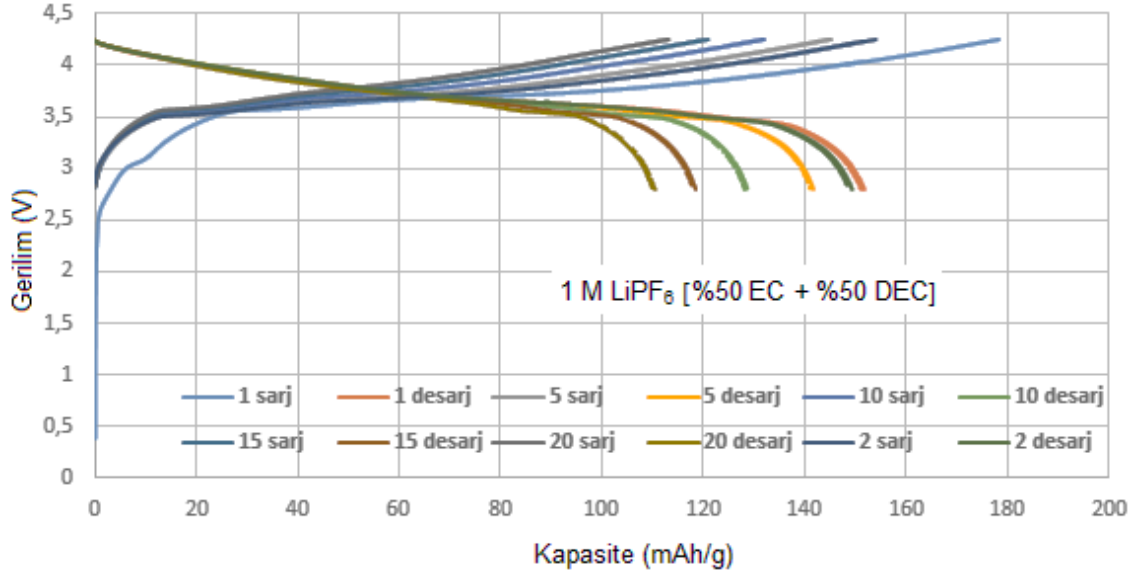


Şekil 7.99. Bileşik 21'in aşınma izi profili

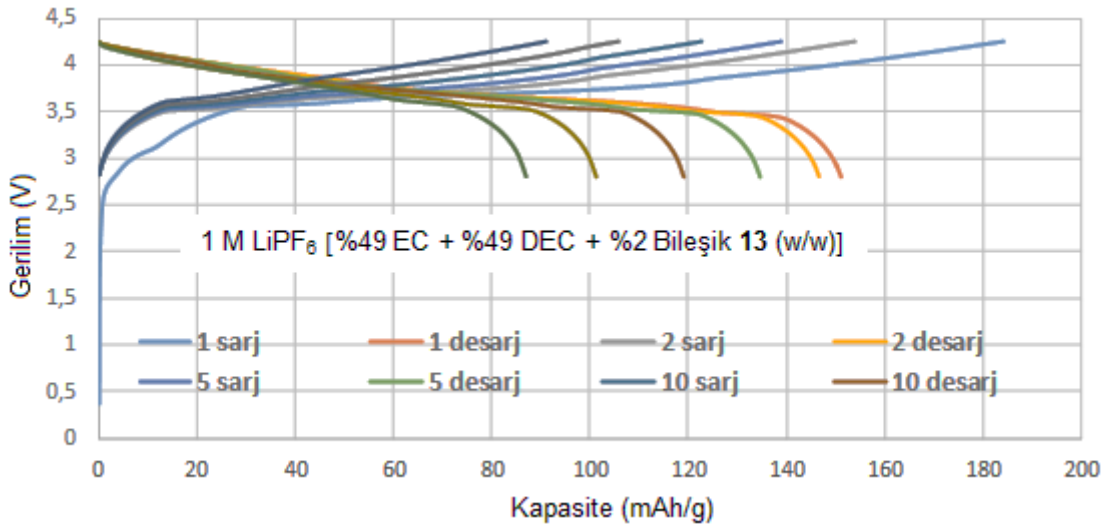


Şekil 7.100. Bileşik 22'nin aşınma izi profili

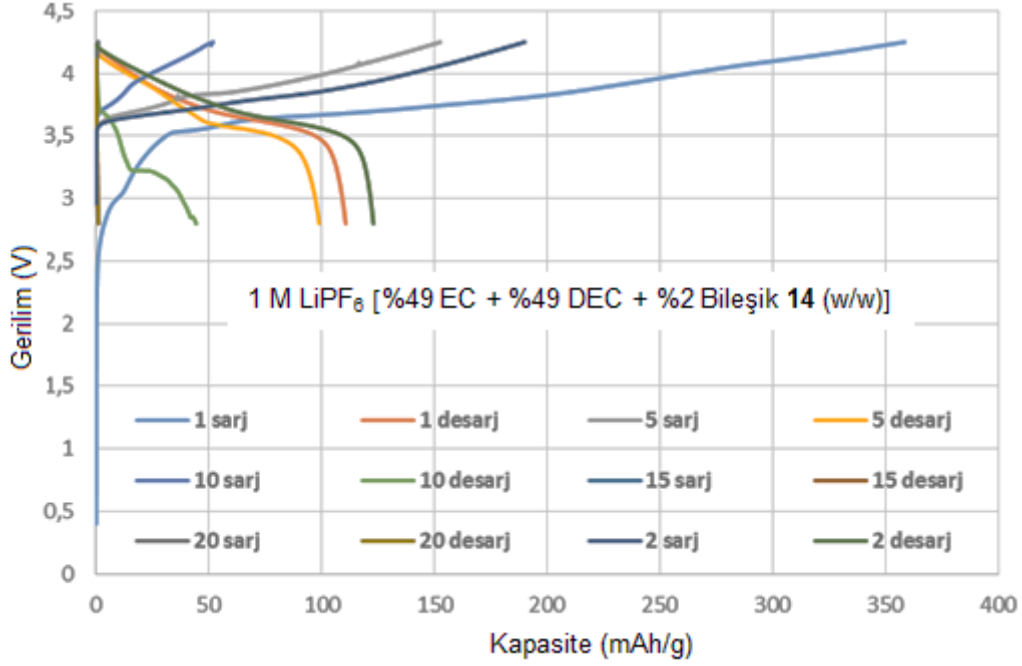
7.10. Şarj/Deşarj Eğrileri



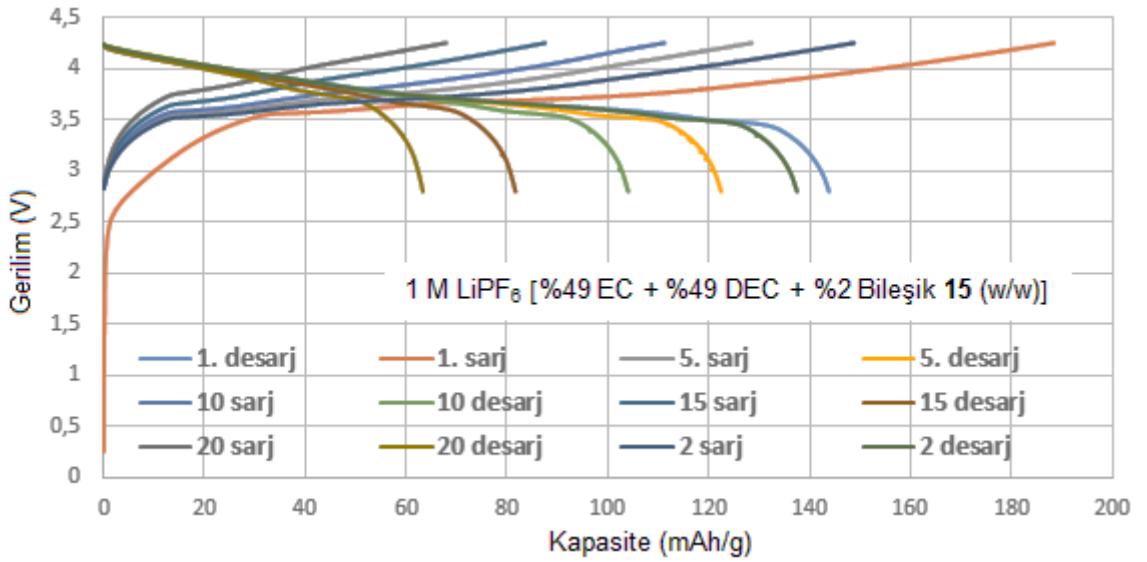
Şekil 7.101. Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC(ağırlıkça 50:50)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



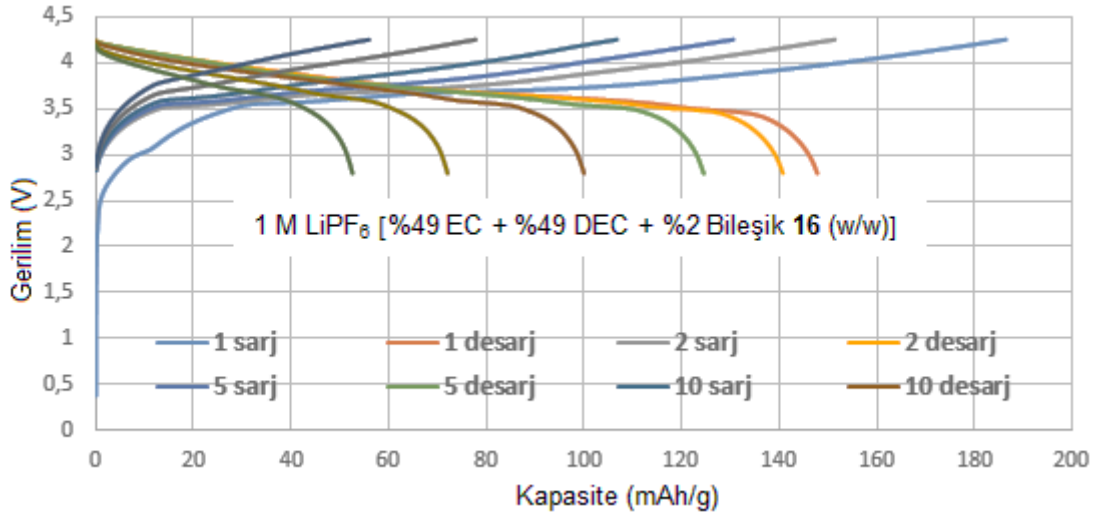
Şekil 7.102. Grafit/1MLiPF₆-EC:DEC:Bileşik13 (ağırlıkça 49:49:2)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



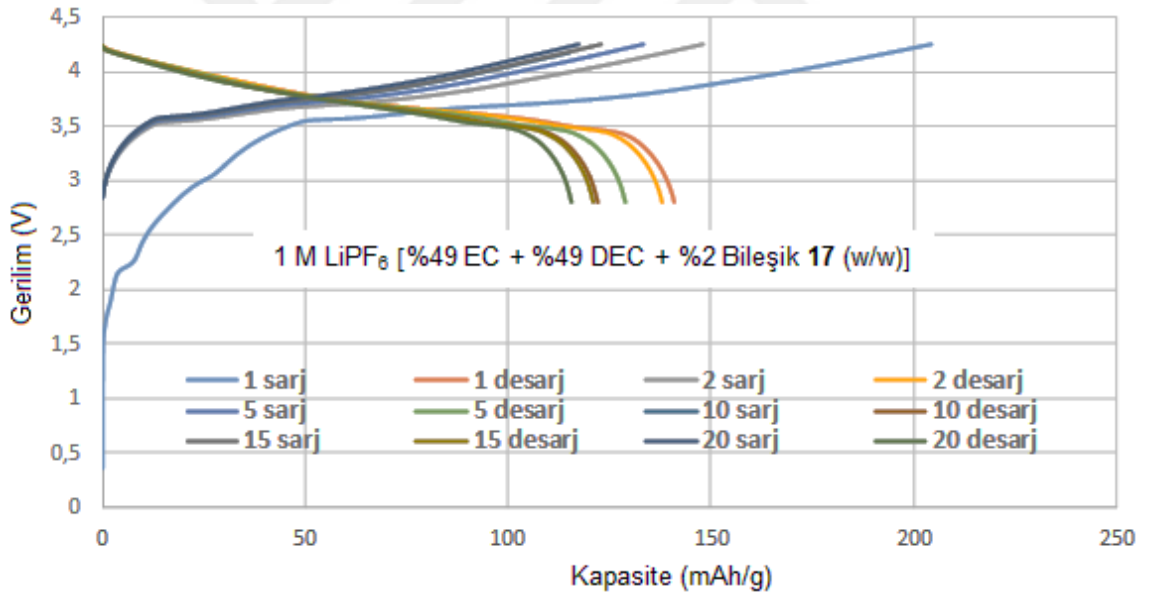
Şekil 7.103. Grafit/1MLiPF₆-EC:DEC:Bileşik14 (ağırlıkça 49:49:2)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



Şekil 7.104. Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC:Bileşik15 (ağırlıkça 49:49:2)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



Şekil 7.105. Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC:Bileşik16 (ağırlıkça 49:49:2)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



Şekil 7.106. Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC:Bileşik17 (ağırlıkça 49:49:2)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi

8. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hüseyin AKBAŞ
Doğum Yeri : Ankara
Doğum Tarihi : 23.07.1985
Medeni Hali : Evli
Yabancı Dili : İngilizce
Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)
Lisans : Kırıkkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
(2008)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim
Dalı (2011)
Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl
Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2009-

Yayımları (SCI ve diğer)

1. **Akbaş, H.**, Karadağ, A., Destegül, A., Çakırlar, Ç., Yerli, Y., Tekin, K.C., Malayoğlu, U. ve Kılıç, Z, 2018. Synthesis, spectroscopic, thermal and dielectric properties of phosphazene based ionic liquids: OFET application and tribological behavior. *New Journal of Chemistry*, Kabul edildi.
2. **Akbaş, H.**, Karadağ, A., Aydın, A., Destegül, A. ve Kılıç, Z, 2017. Synthesis, structural and thermal properties of the hexapyrrolidinocyclotriphosphazenes-based protic molten salts: Antiproliferative effects against HT29, HeLa, and C6 cancer cell lines. *Journal of Molecular Liquids*, 230, 482-495.
3. Okumuş, A., **Akbaş, H.**, Karadağ, A., Aydın, A., Kılıç, Z. ve Hökelek, T., 2017. Antiproliferative effects against A549, Hep3B and FL cell lines of cyclotriphosphazene-based novel protic molten salts: spectroscopic, crystallographic and thermal results. *ChemistrySelect*, 2(18), 4988-4999.
4. **Akbaş, H.**, Okumuş, A., Karadağ, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Koç, L.Y., Açık, L., Aydın, B. ve Türk, M., 2016. Phosphorus–nitrogen compounds Part 32. Structural and thermal characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities, and in vitro DNA binding of the phosphazanium salts. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 123(2), 1627-1641.
5. Okumuş, A., **Akbaş, H.**, Kılıç, Z., Koç, L.Y., Açık, L., Aydın, B., Türk, M. ve Dal, H., 2016. Phosphorus–nitrogen compounds part 33: in vitro cytotoxic and antimicrobial activities, DNA interactions, syntheses, and structural investigations of new mono (4-nitrobenzyl) spirocyclotriphosphazenes. *Research on Chemical Intermediates*, 42(5), 4221-4251.

6. Akbaş, H., Okumuş, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Süzen, Y., Koç, L.Y., Açık, L. ve Çelik, Z.B., 2013. Phosphorus–nitrogen compounds part 27. Syntheses, structural characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities, and DNA interactions of new phosphazenes bearing secondary amino and pendant (4-fluorobenzyl) spiro groups. European journal of medicinal chemistry, 70, 294-307.

Yazılan uluslararası kitaplar veya kitaplarda bölümler

1. Karadağ, A. ve Akbaş, H., 2018. Recent advances in ionic liquids: Phosphazene-based ionic liquids. IntechOpen, Chapter 2, 1-20. ISBN: 978-1-78984-118-3. DOI: 10.5772/intechopen.76613

Proje çalışmaları

Proje Adı	Kurum	Tarih	Görev
Benzisotiyazolinon, tiyobenzisotiyazolinon ve benzotiyazin ile difosfinler veya heterosiklik aminlerin çeşitli metallere [Pd (II), Hg (II), Ag (I)] karışık ligand komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu	Bartın Üniversitesi BAP	2018-2019	Araştırmacı
Fosfazen esaslı yeni iyonik sıvılar: sentez, karakterizasyon ve bazı uygulamaları	TÜBİTAK	2015-2017	Bursiyer
Reşadiye Kilinden Doğal Sabun, Şampuan ve Maske Yapımı	T.C. Tokat Valiliği	2014-2015	Yardımcı Araştırmacı
Mono(4-florobenzil)-spiro-fosfazenli tuzların eldesi ve termik özelliklerinin incelenmesi	G.O.Ü BAP	2012-2013	Araştırmacı

Ödüller

1. Mansiyon Ödülü. Hüseyin Akbaş, Mustafa A. Ulghafoor, Subhi A.Al-Jibori. “Mangandioksit nanoflower katalizörü kullanılarak dizel yakıttan kükürt uzaklaştırılması”, Bartın Üniversitesi II. Ar-Ge Proje Pazarı, 10-11 Mayıs 2018, Bartın Üniversitesi, Bartın.
2. İkincilik Ödülü (Tarım-Kimya-Biyoteknoloji-Gıda Teknolojileri). Hüseyin Akbaş, Ahmet Karadağ. “Yeni Nesil Elektronik Kâğıtların Üretiminde Kullanılacak Çevreci Yerli Kimyasallar”, Antalya OSB Ar-Ge ve İnovasyon Proje Pazarı, 29-30 Mart 2018, Antalya OSB İdari Binası.
3. Birincilik Ödülü. Kırıkkale Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2008.