

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLORESANS GRUP İÇEREN
İYONİK SIVILARIN SENTEZLERİ

Murat YILDIZ

Temmuz, 2010
İZMİR

FLORESANS GRUP İÇEREN İYONİK SIVILARIN SENTEZLERİ

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Murat YILDIZ

Temmuz, 2010

İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MURAT YILDIZ, tarafından **PROF. DR. SERAP ALP** yönetiminde hazırlanan
“**FLORESANS GRUP İÇEREN İYONİK SIVILARIN SENTEZLERİ**” başlıklı
tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi
olarak kabul edilmiştir.

Prof.Dr. Serap ALP

Danışman

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Mustafa SABUNCU

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TESEKKÜRLER

Danışmanım olarak tez konusunu belirleyen, çalışmalarımın her aşamasında bana rehberlik eden ve her türlü desteği veren değerli hocam, Prof. Dr. Serap Alp'e teşekkür ederim.

Laboratuvarda gerçekleştirdiğim sentezler aşamasında bana yardımcı olan ve her türlü bilgisini benimle paylasan, Doç.Dr. Yavuz Ergün'e, Yrd. Doç. Dr. Gülsiye Öztürk'e ve Araş. Gör. Derya Topkaya Taşkiran'a teşekkür ederim.

Dokuz Eylül Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya laboratuvarındaki tüm arkadaşlarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca bu süreçte beni yalnız bırakmayan ve desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Murat YILDIZ

FLORESANS GRUP İÇEREN İYONİK SIVILARIN SENTEZLERİ

ÖZ

Son yıllarda yapılan çalışmalarda, kimyasal sentez ve çözünme proseslerinde kullanılan uçucu ve toksik özellik gösteren organik çözücülere alternatif çözücüler bulmak önem kazanmaktadır. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar, sayısız birçok özelliklerinden dolayı, yaygın kullanılan çözücülere alternatif olarak gösterilmektedir. İyonik sıvılar düşük buhar basıncına sahip oldukları için sağlığa zararlı buhar oluşturmazlar ve buna ek olarak patlayıcı özelliğe sahip olmayıp geniş sıvı aralığında termal kararlılığa sahiptirler. İyonik sıvıların polar yapıya sahip olması onların organik çözücülerle karışmadıkları anlamına gelmektedir. Oda sıcaklığındaki iyonik sıvılar organik sentezlerde ve diğer proseslerde kullanıldıkları zaman, polar olmayan organik yapılar için çözünme problemleri, organik yapı içeren iyonik sıvıların sentezlenmesi ile çözülmüş olacaktır. Bu amaçla çalışmada, organik floresans grup içeren iyonik sıvılar hazırlanmış ve sentezlenen moleküllerin yapıları FT-IR ve ^1H NMR spektroskopik teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Anahtar sözcükler: İyonik sıvı, floresans, kumarin, azlakton.

SYNTHESIS OF IONIC LIQUIDS CONTAINS FLOURESCENCE GROUP

ABSTRACT

For chemical synthesis and solvation procedures finding alternatives to toxic, volatile organic solvents is a particularly important goal in recent studies. Room temperature ionic liquids have a number of properties which make them suitable alternatives to conventional solvents. They have very low vapour pressure and hence produce virtually no hazardous vapours; in addition they are non-explosive and thermally stable providing a relatively wide liquid range. Their polar nature means they are often immiscible with organic structures. Preparation of the ionic liquids containing organic structure part will provide solution the solubility problems for non-polar organic structures when use of room temperature ionic liquids as solvents for synthesis and other processes. For this purpose, in these studies, a few numbers of ionic liquids containing organic fluorescence group have been prepared and structural identification of all synthesised molecules were done by using FT-IR and ^1H NMR spectroscopic techniques.

Keywords: Ionic liquids, fluorescence, coumarin, azlactone.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

YÜKSEK LİSANS TEZİ SONUÇ FORMU	ii
TEŞEKKÜRLER.....	iii
ÖZ	iv
ABSTRACT	v

BÖLÜM BİR - GİRİŞ.....1

1.1 İyonik Sıvıların Yapısı	2
1.2 İyonik Sıvıların Özellikleri.....	3
1.2.1 Erime Noktası.....	4
1.2.2 Alevlenebilirlik.....	5
1.2.3 Buhar Basıncı	6
1.2.4 Termal Kararlılık	6
1.2.5 Polarite	7
1.2.6 İletkenlik	7
1.2.7 Elektrokimyasal Pencere.....	8
1.2.8 Viskozite	8
1.2.9 Yoğunluk.....	9
1.3 İyonik Sıvıların Kullanım Alanlarına Göre Türleri	9
1.3.1 Değişken Polariteli Çözücüler.....	9
1.3.2 DES Sistemleri	10
1.3.3 Metal Tuzu İyonik Sıvılar	11
1.3.4 Protik İyonik Sıvılar	11
1.3.5 Asidik ve ya Bazik İyonik Sıvılar	12
1.3.6 Kiral İyonik Sıvılar	14
1.4 İyonik Sıvı Hazırlama Yöntemleri.....	15
1.4.1 Metatetik Anyon Değişimi.....	15

1.4.2 Bronsted Asitleriyle Nötralizasyon	15
1.4.3 Direk Alkilleme	15
1.4.4 Karbonat Yöntemi	15
1.4.5 Diğer Yöntemler	16
1.5 Floresans	17
1.5.1 Floresans ve Yapı	18
1.6 Floresans Özellik Gösteren Organik Bileşikler	21
1.6.1 Kumarin	21
1.6.1.1 Kumariinlerin Sentezinde Kullanılan Yöntemler	22
1.6.2 Azlakton	23
1.6.1.1 Azlaktonların Sentezinde Kullanılan Yöntemler	24

BÖLÜM İKİ – MATERYAL VE YÖNTEM.....25

2.1 Organik Sentezler	25
2.1.1 Kumarin içeren İçeren İyonik Sıvıların Sentezi	25
2.1.1.1 7-Hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on Türevinin Sentezi	25
2.1.1.2 Tetraetilenglikolditosilat Türevinin Sentezi	26
2.1.1.3 4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltetraetilenglikoltosilat Türevinin Sentezi	27
2.1.1.1 1-Metil-3-(4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-il)-2-oksoetil İmidazolyum Klorür Türevinin Sentezi	28
2.1.2 Azlakton İçeren İyonik Sıvıların Sentezi	29
2.1.1.1 3-[2-(4-formilfenoksi)-2-oksoetil]-1-metilimidazolium klorür Türevinin Sentezi	29

BÖLÜM ÜÇ – SONUÇLAR.....30

3.1 Sentezlenen Yapıların Spektroskopik Analizleri	30
3.1.1 Kumarin İçeren İyonik Sıvıların Sentez Basamakları Sonuçları	30
3.1.1.1 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on Türevinin Yapısal Analizi	30
3.1.1.2 Tetraetilenglikolditosilat Türevinin Yapısal Analizi	33
3.1.1.3 Tetraetilenglikol dikumarin Türevinin Yapısal Analizi	36

3.1.1.4 4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-il Kloroasetat Türevinin Yapısal Analizi	40
3.1.1.5 1-Metil-3-{2-[(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)oksi]-2-oksoetil}-1H-imidazolyum Klorür Türevinin Yapısal Analizi	42
3.1.2 Azlakton İçeren İyonik Sıvıların Yapısal Analizi	44
3.1.2.1 3-[2-(4-formilfenoksi)-2-oksoetil]-1-metylimidazolium klorür Türevinin Yapısal Analizi	44
BÖLÜM DÖRT - TARTISMALAR	47
KAYNAKLAR	49

BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Çözelti türleri üzerine çalışmalar kimyanın önemli çalışma alanlarından biri olmakla birlikte, çözücü olarak kullanılan sıvılar üzerine çalışmalara genele oranla daha az rastlanmaktadır. Temiz bir teknolojinin başlangıcı için endüstri ve akademik çalışmalarda tamamıyla büyük bir sorun oluşturan zararlı çözücülere alternatif çözücü arayışları literatürde büyük öneme sahiptir. Çözücüler, büyük miktarlarda kullanılmaları ve genellikle uçucu olmaları nedeniyle kontrol altında tutulmaları zor ve zararlı kimyasallar listesinde üst sırada yer almaktadırlar.

Literatüre “iyonik sıvı” terimiyle geçen tuzlar inorganik yapılara alternatif olarak anyonu ya da katyonu veya her ikisi de organik yapıdaki iyonlardan oluşan ve erime noktaları inorganik tuzlara göre çok düşük olan maddelerdir. Çözücü olarak kullanılabilen iyonik sıvılar ise oda sıcaklığı civarında sıvı halde olan tuzlardır.

İlk iyonik sıvının keşfi, 1888 yılında erime noktası 52–55 °C olan etanolamonyumnitrat tuzu olarak S. Gabriel ve J. Weiner tarafından rapor edilmiştir. (Gabriel, Weiner, 1888)

Diğer bir iyonik sıvı olarak rapor edilen madde ise 1914 yılında Paul Walden tarafından sentezlenen erime noktası 12 °C olarak belirlenen etilamonyumnitrat tuzudur (Walden, 1914)

1970 ve 1980’li yıllara gelindiğinde alkil grubu taşıyan imidazolyum ve pridinyum katyonları, halojenür ve trihaloalimunat anyonları içeren pek çok iyonik sıvı sentezlenmiş ve pil üretiminde elektrolit olarak kullanılmışlardır (Chum, Koch, Miller, Osteryoung, 1975; Wilkes, Levisky, Wilson, Hussey, 1982; Gale, Osteryoung, 1979).

Literatürde oda sıcaklığı iyonik sıvıların “neoteric green solvent” neoterik yeşil çözücüler olarak tanımlanması 1997 yılında Kenneth R. Seddon tarafından yapılmıştır (Seddon, 1997). Seddon’un ortaya koyduğu bu terim Türkçeye “yeni tanımlanmış doğa dostu çözücüler” ya da “yeşil kimya çözücüleri” olarak

çevrilebilir. Bu tanımlar anlam açısından uygun olmakla birlikte terimsel olarak tam yerine oturmamakta ve kısaca iyonik sıvılar olarak anılmaktadır. Seddon bu çalışmasıyla ortaya koyduğu bilgilerden sonra, iyonik sıvılar ile ilgili çalışmalar hızla artmış ve pek çok uygulama alanı bulmuştur. Günümüzde iyonik sıvıların kullanımı ile ilgili geline nokta, yaygın olarak kullanılan ve 1989 Montreal protokolü ile kullanımı sınırlandırılan toksik ve uçucu çözücülerin yerine geçeceği düşünülmektedir. Bu amaçla pek çok araştırmacı yeni iyonik sıvı türevlerin oluşturulması ve literatüre kazandırılması üzerine çalışmaktadır.

Günümüzde oda sıcaklığında ve oda sıcaklığının altında erime noktasına sahip iyonik sıvılar oluşturmak için pek çok başlangıç maddesi üretmek mümkündür. Özellikle nem ve hava ortamında kararlı iyonik sıvıların oluşturulması, iyonik sıvı kimyasının gelişmesi ve güçlenmesinde büyük rol oynamaktadır (Welton, 1999).

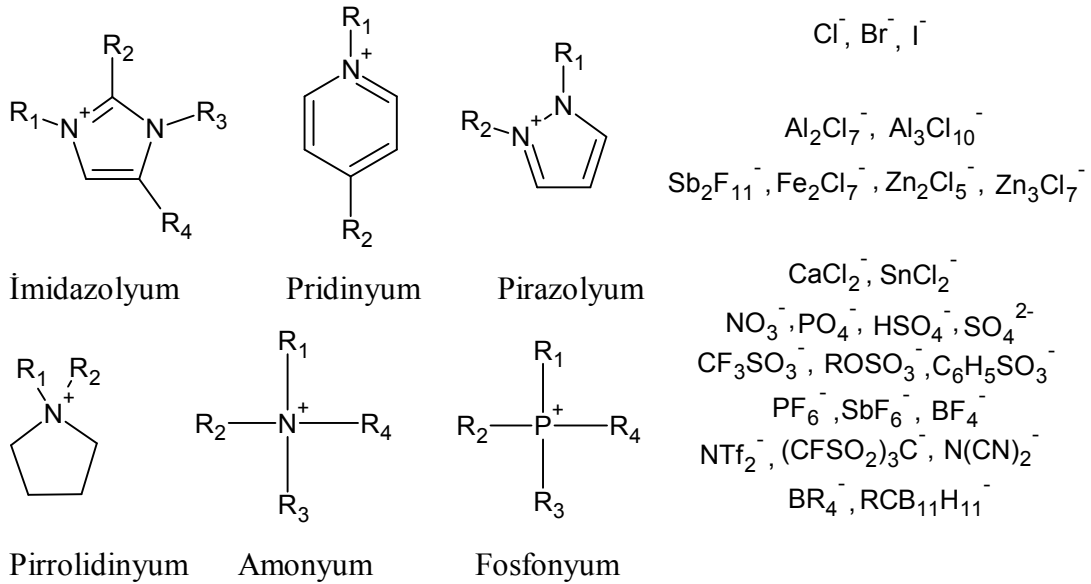
İyonik sıvıların sentezlerde çözücü veya katalizör olarak kullanılabilmesinde gereken temel fiziksel özellikler şu şekilde sıralanabilir.

- 1) Sentetik kimyada geniş aralıklı iyi çözücülerdir.
- 2) Genellikle Zayıf koordine iyonlardan oluşur. Koordine olmayan çözücülere göre daha yüksek polariteye sahiptirler.
- 3) Organik çözücülerle faz oluşturan ve su fazına alternatif polar iki fazlı sistemlerdir.
- 4) İyonik sıvıların buhar basınçları çok düşük olduğundan, uçucu değildirler ve yüksek vakum sistemlerinde çözücü olarak rahatlıkla kullanılabilirler.

1.1 İyonik Sıvıların Yapısı

Literatürde rastlanan “oda sıcaklığı iyonik sıvılar” 100 °C’nin altında erime sıcaklığına sahip olup erime noktası -96 °C’ye kadar düşebilen türevlerden oluşmaktadır. Geleneksel olarak sıvı fazda gerçekleştirilen organik reaksiyonda çözücü olarak kullanılabilirler. Geniş erime aralığına sahip olan bazı iyonik sıvı türevleri ise, 400 °C’ye yaklaşan sıcaklık değerlerine sahiptirler. (Seddon, Stark, Torres, 2000).

Düşük erime sıcaklığına sahip 1-alkil-3-etilimidazolyum, N-alkilpiridinyum, tetraalkilamonyum veya tetraalkilfosfonyum katyonları ve hekzaflorofosfat, tetrafloroborat, triflorometilsülfonat, trifloroetanoat, etanoat, nitrat ve halojenür anyonlarından oluşan tuzların birleşme alternatifleri şekil 1.1’de verilmiştir. İyonik sıvıların bu tasarımı, ilk bakışta farklı renkteki ve büyüklüklerdeki Lego® kutularının birleştirilmesi gibi düşünülebilir. Farklı uzunluktaki alkil zinciri, katyon ve anyon seçilerek farklı özellikte iyonik sıvılar elde edilebilir. Örneğin üç farklı alkil zinciri, üç anyon ve üç katyon seçilerek yirmiyedi çeşit farklı iyonik sıvı elde edilebilir. (Seddon, Stark, Torres, 2000).



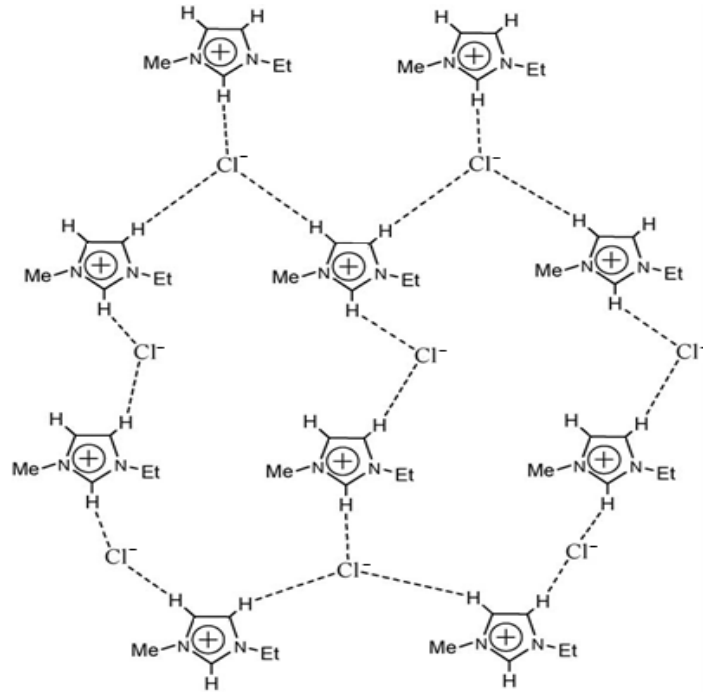
Şekil 1.1 Yaygın olarak kullanılan katyon, anyon ve alkil grupları

1.2 İyonik Sıvıların Özellikleri

İyonik sıvıların çok farklı türevleri ve çok geniş uygulama alanları olması nedeniyle fiziksel ve kimyasal özelliklerini genellemek oldukça zordur. Ancak en belirgin özellikleri aşağıdaki maddelerde sıralanmıştır.

1.2.1 Erime Noktası

Tuzların erime ve kaynama noktaları, moleküller arası bağların kuvvetine bağlıdır. Sıvıların erime ve kaynama noktaları ise genellikle ya güçlü london kuvvetleri ya da hidrojen bağlarıyla ilişkilendirilerek açıklanır. İyonik sıvılarda moleküller arası etkileşme türü olarak genellikle hidrojen bağı kullanılır. İyonik sıvılarda katyonun asimetrik özelliğinin fazla olması örgü enerjisini azaltıcı yönde etki yapmaktadır (Seddon, 1998). Bu yüzden iyonik sıvıların erime noktası diğer tuzlara göre daha düşüktür.



Şekil 1.2 (EMIM)⁺ Cl⁻ tuzunun moleküller arası kuvvetleri

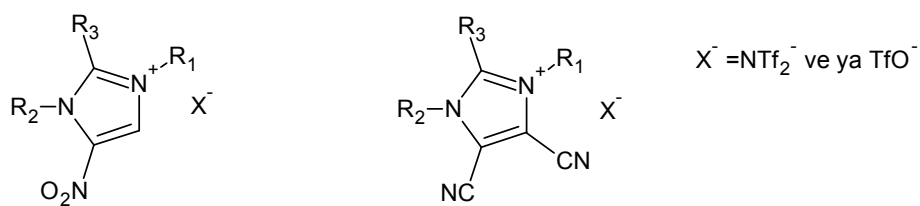
İyonik sıvıların anyonları ve katyona bağlı alkil grupları da erime noktasına etki yapmaktadır. Bunun temel nedeni iyon çaplarının büyüdükçe erime noktalarının düşmesidir. Tablo.1.1’de iyonik sıvı olarak en çok kullanılan katyonik kısımlardan EMİM (etil metil imidazolium) tuzlarının erime sıcaklıkları sodyum, sezyum ve tetrapropilamonyum klorür tuzlarıyla karşılaştırılmalı olarak verilmiştir (Ohno, 2006).

Tablo 1.1 Diğer tuzlarla karşılaştırmalı olarak İmidazolyum Tuzlarının Erime noktaları (°C)

Kasyon	Anyon	T _m
Na ⁺	Cl ⁻	801
Cs ⁺	Cl ⁻	645
(Pr) ₄ N ⁺	Cl ⁻	241
(EMIM) ⁺	Cl ⁻	87
(EMIM) ⁺	NO ₃ ⁻	38
(EMIM) ⁺	BF ₄ ⁻	15
(EMIM) ⁺	NTf ₂ ⁻	-3

1.2.2 Alevlenebilirlik

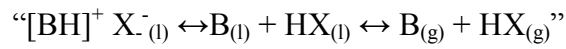
İyonik sıvıları, geleneksel organik çözücülere alternatif, çevreye duyarlı çözücü sistemi arayışının merkezine oturmasını sağlayan en temel etkenler yüksek sıcaklıklarda buharlaşmamaları ve alevlenmemeleridir. Alevlenmemelerinin temel nedeni de buhar basınçlarının çok düşük olmasıdır. Ancak tüm organik bileşikler gibi iyonik sıvılar da yanıcıdır. Örneğin, roket yakıtı olarak hidrazin içeren hipergolik roket yakıtları yerine daha fazla enerji sağladıkları için, üzerinde siyanür ya da nitro grubu bulunan iyonik sıvıların kullanılması önerilmektedir. (Smiglak ve ark., 2006; Schneider ve ark., 2008).



Şekil 1.3 Enerjitik iyonik sıvılar

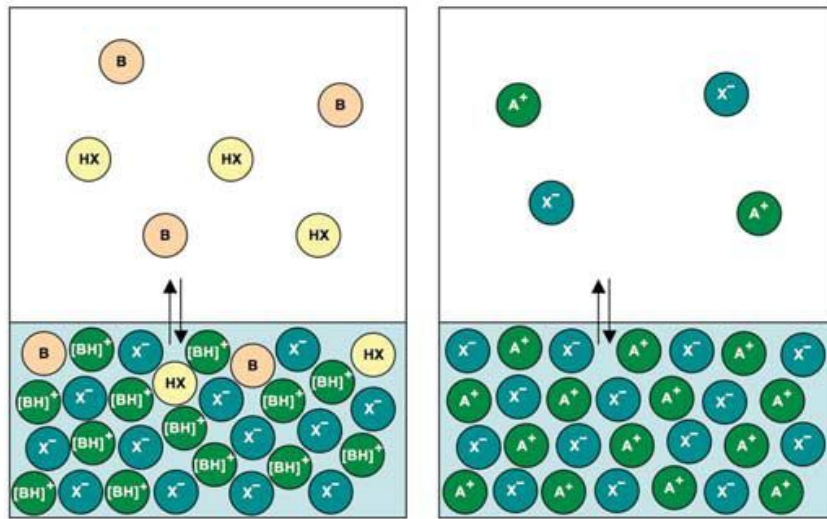
1.2.3 Buhar Basıncı

İyonik sıvıların buhar basınçları çok düşük olduğundan kaynama noktaları çok yüksektir. Ancak 200 °C sıcaklıkta ve çok düşük basınç altında, çok yavaş bir destilasyon hızıyla destillenebilir(<0,01 g/h). İyonik sıvıları geleneksel organik çözücülerden ayıran bu temel özellik, iyonik yapının doğasıyla açıklanabilir. Protik ve aprotik iyonik sıvıların buharlaşma şekilleri farklıdır. Aprotik iyonik sıvılar iyonlar halinde buharlaşır. Protik iyonik sıvılar ise kendi içinde,



şeklinde denge halindedir.

Bu nedenle protik iyonik sıvıların yüksek sıcaklıklarda buhar basıncı aprotik iyonik sıvılara göre daha fazladır (Earle ve ark., 2006).



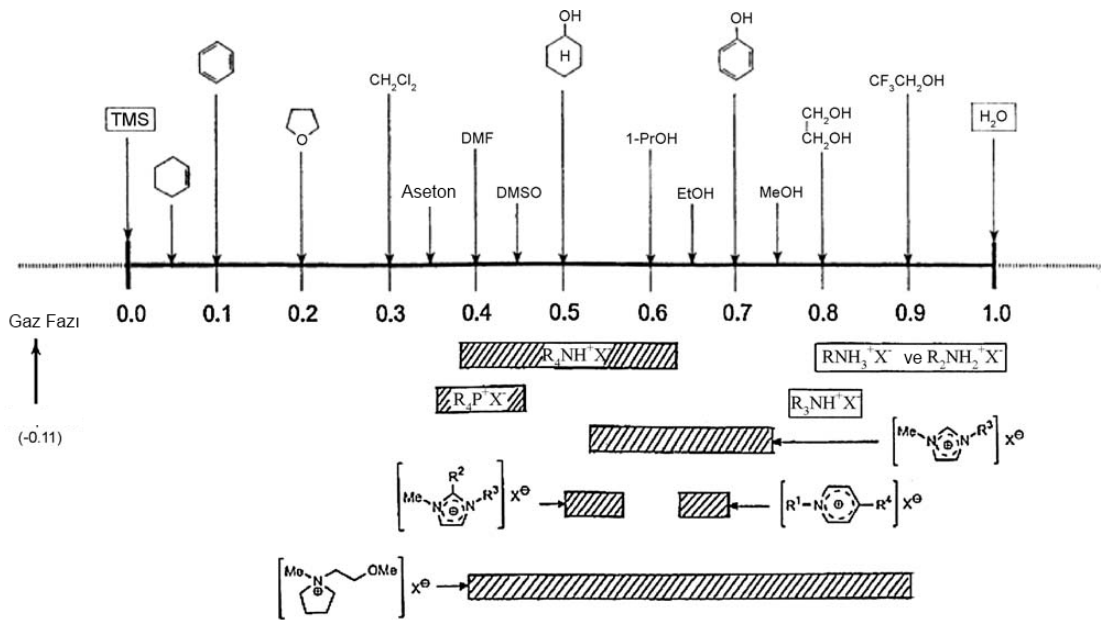
Şekil 1.4 Protik ve aprotik iyonik sıvıların buharlaşmaları

1.2.4 Termal Kararlılık

İyonik sıvıların TGA (termal gravimetrik analizör) ile saptanan Termal bozunma başlangıçları (>350 °C) bu sıvıların yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu gösterir. Ancak daha düşük sıcaklıklarda bozunan iyonik sıvılar da vardır. Azot içeren iyonik sıvıların termal kararlılıkları fosfor içeren iyonik sıvılarına göre daha iyidir (Bhatt ve ark., 2006).

1.2.5 Polarite

Polarite, kimyasal reaksiyonlarda kullanılan çözücülerin karakterizasyonu açısından en önemli özelliklerden biridir (Chiappe, Malvaldi, Pomelli, 2009). İyonik sıvılar genellikle polar çözücüler olarak bilinirler. Azot içeren alifatik iyonik sıvılar, aromatik iyonik sıvılara göre daha polardır. Alkil grupları arttıkça iyonik sıvıların polaritesi düşmektedir. İmidazolyum ve pirrolidinyum tuzlarının polarite aralığı, pridinyum tuzlarına göre daha geniştir (Olivier-Bourbigou, Magna, Morvan, 2010)



Şekil 1.5 Organik çözücülerin polariteleri

1.2.6 İletkenlik

İyonik sıvılar elektrokimyasal deneylerde hem çözücü, hem de elektrolit olarak kullanılabilirler. 0,1 mS ile 20 mS arasında çok geniş bir aralığa sahiptirler. İmidazolyum tuzlarının iletkenliği amonyum tuzlarına göre daha yüksektir. İletkenlik değerini, vizkozite, yoğunluk, iyon boyutu, anyonik yük delokalizasyonu ve iyon hareketliliği gibi özellikler etkileyebilir.

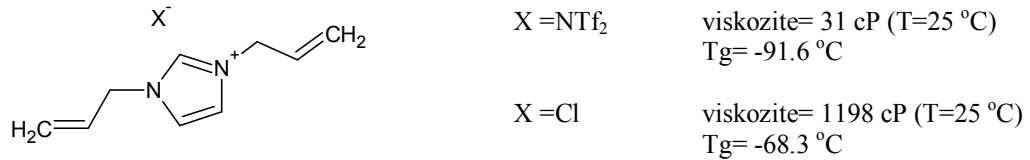
1.2.7 Elektrokimyasal Pencere

İyonik sıvıların elektrokimyasal pencere aralığı klasik organik çözücülerle benzerlik gösterir. Ancak sulu elektrolitlere göre çok geniştir. Kuaterner amonyum tuzları imidazolyum tuzlarına göre indirgenmeye daha dayanıklıdır.

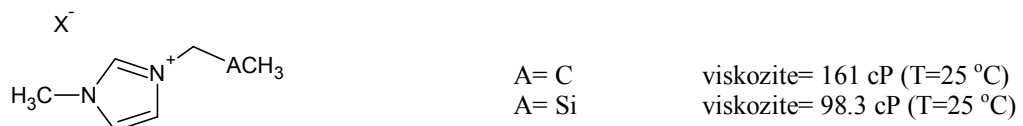
1.2.8 Viskozite

İyonik sıvıların viskoziteleri, mühendislik açıdan difüzyon gibi taşıma özelliklerini ve katalitik uygulamalardaki kullanımlarını etkiler. Karıştırma ve pompalama işlemlerinde büyük rol oynar. Birçok iyonik sıvının viskozitesi geleneksel organik çözücülerle karşılaştırıldığında üç kat daha yüksektir. Viskozite değerleri 25 °C sıcaklıkta 66-1110 cP aralığında bildirilmiştir. Düşük viskoziteye sahip iyonik sıvı tasarlamayı amaçlayan birçok uygulama üzerine çalışmalar devam etmektedir (Fröba, Kremer, Leipertz, 2008). Hidrofilik ya da hidrofobik esneklik sağlayarak düşük viskoziteye sahip iyonik sıvılar elde etmek mümkündür. İmidazolyum tuzları üzerindeki alkil gruplarının daha esnek eter gruplarıyla yer değiştirmesi, viskozite ve erime noktasında düşüşler sağlayabilir.

Ayrıca silisyum içeren katyonlardaki viskozite daha düşüktür (Chung ve ark., 2007). Viskozite için anyonlar da çok önemlidir. $[NTf_2]^-$ ($[N(SO_2CF_3)]^-$) ve $[N(CN)_2]^-$ anyonları içeren iyonik sıvıların viskoziteleri genellikle çok daha düşüktür. Bu da gösteriyor ki gerek katyonlardaki, gerekse anyonlardaki sübsitientler viskoziteye etki etmektedir. İyonik sıvıların viskozitesi düşürülerek reaksiyon hızlarının arttırılması sağlanabilir. (Liu, Fukuyama, Sato, Ryu, 2007)



Şekil 1.6 Anyonların viskoziteye etkisi

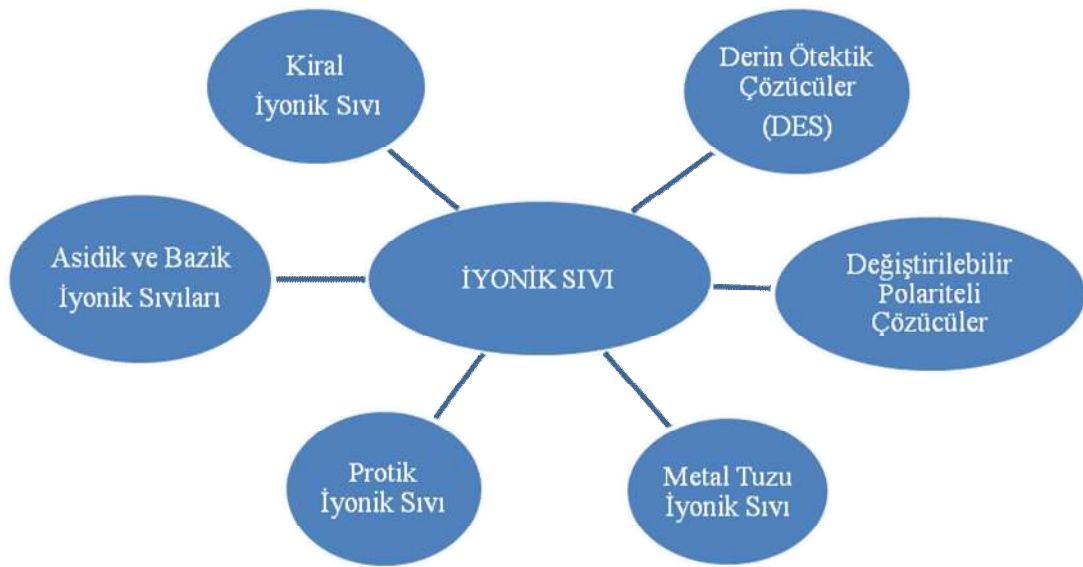


Şekil 1.7 Silisyumun viskoziteye etkisi

1.2.9 Yoğunluk

İyonik sıvıların yoğunluğu genellikle hem sudan, hem de klasik organik çözücülerden daha yüksektir. Yoğunlukları 1-1,6 g/cm³ aralığında verilmektedir (Jacquemin ve ark., 2008).

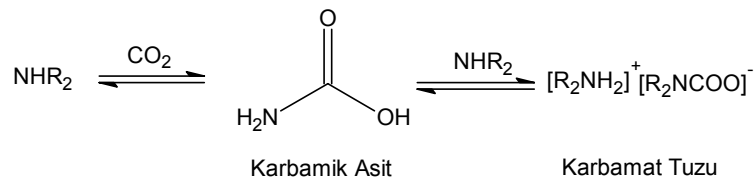
1.3 İyonik Sıvıların Kullanım Alanlarına Göre Türleri



Şekil 1.8 Kullanım alanlarına göre iyonik sıvı türleri

1.3.1 Değişken polariteli çözücüler

Bu çözücüler, CO₂ varlığında tersinir olarak polar iyonik sıvılara dönüşen nötral sıvılar olarak tanımlanabilir. Viskoz Değişken polariteli iyonik sıvılar, azot gazına, argon gazına veya sıcaklığa maruz kaldıklarında ilk hallerine geri dönebilirler. Sekonder aminler karbamat tuzlarını oluştururlar. Bu çözücüler reaksiyon sonrası homojen katalizörlerin ayrılmasında kullanılır. Örneğin çözücüsüz ortamda Cr(salen)Cl katalizörü kullanılarak CO₂ varlığında siklohekzen polimerleştirilebilir. Reaksiyon sonunda polimer ve katalizör etilbütilamin içinde çözülür. İçinden CO₂ kabarcıklar halinde geçirilerek aminle birleşir ve polar karbamat tuzlarına dönüşerek polimerleri çöktürür. Katalizörler ise çözücü ortamında kalır (Phan ve ark., 2008)



Şekil 1.9 Değişken polariteli iyonik sıvıların oluşumu

1.3.2 DES Sistemleri

DES (**D**eep **E**utectic **S**olvents) sistemleri, bileşenlerinden daha düşük erime noktasına sahip karışımlardan oluşan iyonik çözücü sistemleridir. Tablo 1.2’de bazı DES sistemleri verilmiştir.

Tablo 1.2 Bazı DES sistemleri

1. Bileşik	2. Bileşik	Karakteristik Özellikleri
İmidazol	Kolin Klorür	Ötektik Oran : 3/7 Ötektik Nokta : 56 °C (Hou ve ark., 2008)
Üre	Kolin Klorür	Ötektik Oran : 2/1 Ötektik Nokta : 56 °C (Abbott, Capper, Davies, Rasheed, Tambyrajah, 2003)
Üre	$\text{Li}^+ \text{NTf}_2^-$	Ötektik Oran : 4.8/1 Ötektik Nokta : -37.6 °C (Liang ve ark., 2001)
Gliserol	Kolin İyodür	Ötektik Oran : 3/1 Ötektik Nokta : 50 °C (Jhong, Wong, Wan, Wang, Wei, 2009)

1.3.3 Metal tuzu iyonik sıvılar

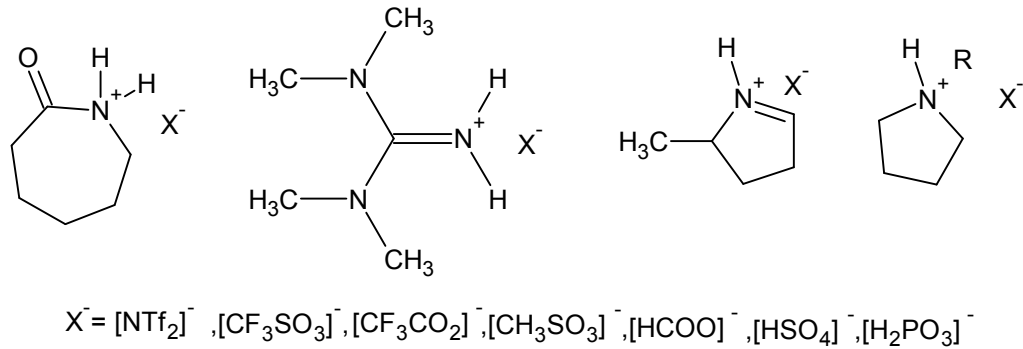
Metal tuzu iyonik sıvılar, anyonik kısmı metal komplekslerinden oluşan imidazolyum veya pridinyum tuzlarıdır. İlk olarak kloroaluminatlar üzerine çalışılmıştır. Çözelti ortamında çok farklı kloroaluminat anyon formlarının bulunması fikrinden yola çıkılarak klorlu farklı metal kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen tuzlar suya karşı duyarlı değildir ancak alüminyum analoglarına göre daha viskozduurlar. Krom veya Molibden içeren kompleks anyonlu ($[\text{Cr}(\text{O})_3\text{Cl}]^-$, $[\text{Mo}(\text{O})_2(\text{NCS})_4]^-$) iyonik sıvılar, tungstat içeren imidazolyum tuzları kadar iyi yükseltgeyici katalizörlerdir. Lantanit bazlı ($[\text{BMI}]_3[\text{Ln}(\text{NCN})_6(\text{H}_2\text{O})_2]$) (bütil metil imidazolyum) iyonik sıvılar (Ln = lantanit serisi elementleri) düşük erime noktasına sahiptirler. Bu kompleks metal anyonları aynı zamanda potansiyel Lewis asitleri olup $[\text{Zn}_2\text{Cl}_5]^-$ (Lecocq ve ark., 2005), $[\text{Zn}_3\text{Cl}_7]^-$; $[\text{Fe}_2\text{Cl}_7]^-$; $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$; $[\text{Sn}_2\text{Cl}_5]^-$ gibi polinükleer kompleks anyonlar havaya ve suya duyarlı değildirler. Bu nedenle Friedel-Craft Alkillemesi, Friedel-Craft Açıllemesi ve halojenleme tepkimelerinde katalizör olarak kullanılabilirler (Srivastava, Fujita, Okamura, Arai, 2009; Abbott, Capper, Davies, Rasheed, Tambyrajah, 2002)

1.3.4 Protik İyonik Sıvılar

İlk sentezlenen iyonik sıvılar, pozitif merkeze bağlı hidrojen bulunan protik iyonik sıvılardır. Aprotik iyonik sıvıların organometalik bileşiklere olan inertliğinden ve potansiyel uygulamalarından dolayı literatürde protik iyonik sıvılara göre daha çok rastlanır. Ancak protik iyonik sıvıların hücre yakıt teknolojisindeki proton transfer uygulamaları için büyük potansiyel taşımalarından dolayı tekrar çıkışa geçmiştir. Ayrılabilir proton içeren iyonik sıvıların sadece çözücü potansiyellerinden dolayı değil, farklı özelliklerinden ve davranışlarından dolayı da yakın gelecekte hızla büyüyeceği tahmin edilmektedir.

Aprotik iyonik sıvıların çoğu $\text{S}_\text{N}2$ mekanizması ile bazik azot atomunun üzerinden alkil gruplarının transferiyle sentezlenir. Protik iyonik sıvılar ise direk proton transferiyle basit bir şekilde hazırlanabilir. Bu nedenle protik iyonik sıvıların sentezi

aprotik iyonik sıvılara göre çok daha hesaplıdır. Şekil 1.10'da bazı protik iyonik sıvılar verilmiştir (Fericola, Panero, Scrosati, Tamada, Ohno, 2007; Guo ve ark., 2006). Bu iyonik sıvılar oda sıcaklığında genellikle sıvı haldedir.



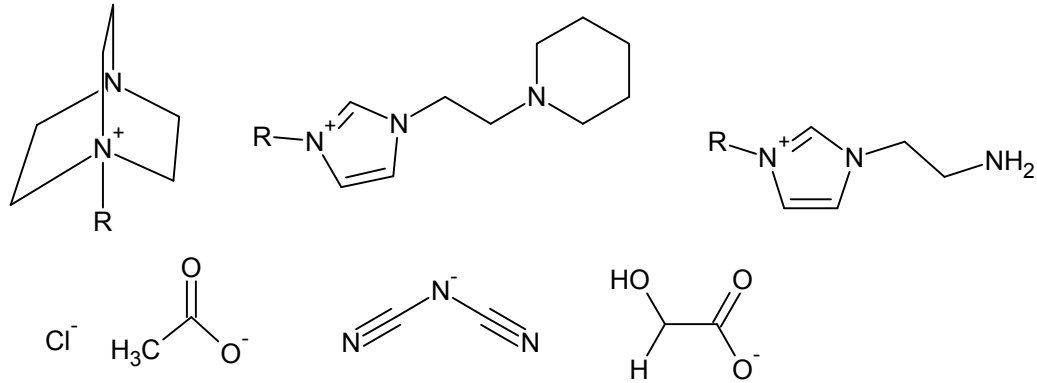
Şekil 1.10 Bazı protik iyonik sıvılar

Protik iyonik sıvılar kendi aralarında hidrojen bağı ağı kurarlar. Buna rağmen protik imidazolyum tuzları alkil homologlarıyla karşılaştırıldığında daha düşük sıcaklıklarda ayrışır ki bu da yeniden işlenmesi açısından bir avantaj sağlar (Ogihara, Aoyama, Ohno, 2004). Bu iyonik sıvıların bazıları düşük erime noktasına ve yüksek iletkenliğe sahiptir (Huang ve ark., 2006).

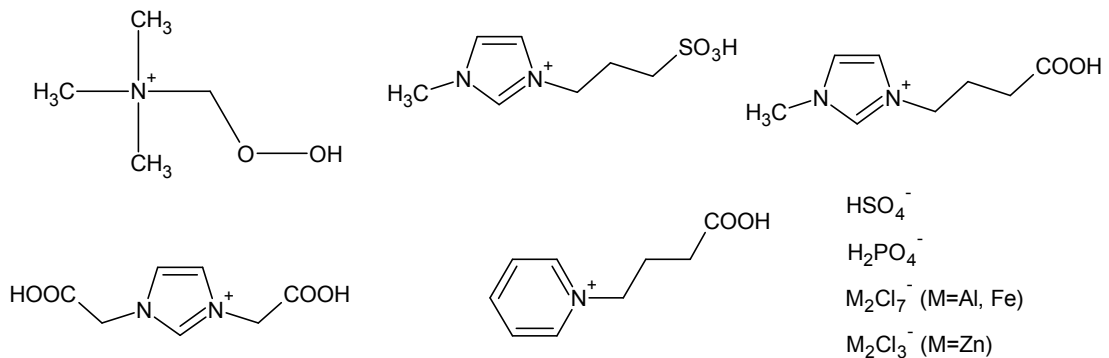
1.3.5 Asidik veya bazik iyonik sıvılar

Asidik veya bazik iyonik sıvılar yeni bir iyonik sıvı sınıfıdır. Asit ya da bazlığı anyon ve katyon türleri ile ilişkilidir (MacFarlane, Pringle, Johansson, S.A. Forsyth, M. Forsyth, 2006). Polinükleer metalik anyon içeren iyonik sıvıların potansiyel Lewis asidi olduğu uzun süredir bilinmektedir. Bu iyonik sıvılar, kloroferrat gibi su ve oksijen varlığında kararlı diğer polinükleer anyonları da kapsamaktadır. Kloroferrat anyonları içeren $[NEt_3H]^+$ tuzlar masrafsız şekilde sentezlenerek asidik katalizör olarak kullanılır. Bronsted asitliği, halojenür içeren iyonik sıvıların içine HCl gibi asitler eklenerek oluşturulur. Bu yolla asitlerin buhar basınçları düşürülerek iyonik sıvılarda HX_n formundaki anyonlar oluşturulur. Bronsted asitleri klor açısından zengin kloroaluminatlar iyonik sıvıların içinde çözüldüklerinde $[HCl_2]^-$, $[H_2Cl_3]^-$ ve $[H_3Cl_4]^-$ anyon türlerinin olduğu bilinmektedir (Trouw, Price, 1999). Ama organik faz varlığında asidin özütlenmesi beklenebilir.

Dialkil imidazolyum katyonunda C₂ konumunda bulunan hidrojen asidiktir. Örneğin N-heterosiklik karbenler bromoaminlerin deprotonlanması için kullanılan çok kararlı bazlardır (Feroci, Chiarotto, Orsini, Sotgiu, Inesi, 2008).



Şekil 1.11 Bazı bazik anyon ve katyonlar



Şekil 1.12 Bazı asidik anyon ve katyonlar

Bazik iyonik sıvılar asidik iyonik sıvılar kadar geliştirilememiştir. Amin grubu içeren organik bazlar iyonik sıvı katyonlarına tutturulmuş ve bu iyonik sıvılar CO₂ yakalamak için sentezlenmiştir (Bates, Mayton, Ntai, Davis, 2002). Katyonların [NTf₂]⁻ anyonuyla oluşturduğu iyonik sıvılar, düşük erime noktası ve iyi termal kararlılığa sahiptir (Yoshizawa-Fujita, Johansson, Newman, MacFarlane, Forsyth, 2006; Cai, Peng, Song, 2006).

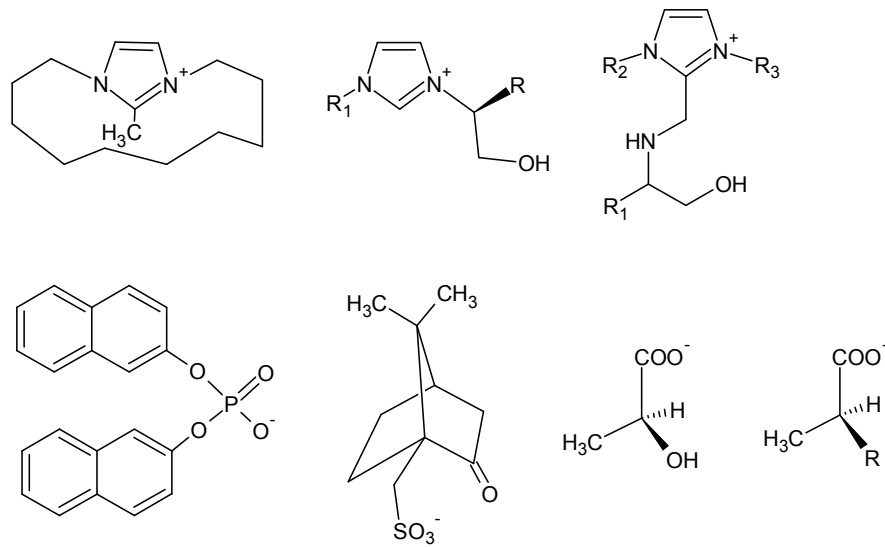
Katyon veya anyon üzerindeki amino gruplarıyla bazlık değeri değişen iyonik sıvılar elde edilebilir. Bu çözücülere CO₂ basıncı uygulandığında iyonik sıvının bazlığında kayda değer azalma gözlenmektedir. Azot gazı verildiğinde ise CO₂

uzaklaşarak iyonik sıvının bazlık değeri tekrar artar. Bu temel ve geri dönüşüm yöntemleri farklı alanlarda potansiyel uygulamalara sahiptir. Bunun yanında bazı bazik iyonik sıvılar bakterilerle ayrışabilen bileşenler içerebilir (Li ve ark., 2008).

Asidik ve bazik iyonik sıvılar pH duyarlı reaksiyonlarda susuz ortamda tampon görevi görebilirler.

1.3.6 Kiral İyonik Sıvılar

Kiral iyonik sıvılarla ilgili yayınlar hızla artmaktadır (Winkel, Reddy, Wilhelm, 2008). Kiral merkez, anyonda, katyonda veya her iki kısımda da bulunabilir. Kiral iyonik sıvıların uygulamaları asimetrik katalizin yanı sıra spektroskopik ve kromatografik uygulamaları da içerir. Asimetrik sentezlerde, kiral iyonik sıvılar, kiral çözücü ve polimer gibi davranarak kiral yönlendirici olarak kullanılabilir. İyonik sıvı destekli kiral ligandların kullanımı yaygındır. Bu iyonik sıvılar inorganik materyal üzerine tutturulur ancak sıklıkla enantiyoseçicilik kaybı yaşanır.



Şekil 1.13 Bazı kiral merkez içeren katyon ve anyonlar

1.4 İyonik Sıvı Hazırlama Yöntemleri

İyonik sıvılar kendi içlerinde avantajları ve dezavantajları olan farklı sentez yöntemleriyle sentezlenir. Şekil 1.13’de genel sentez yöntemleri verilmiştir.

1.4.1 *Matatetik Anyon Değişimi*

Bu sentez yöntemi en çok kullanılan sentez yöntemidir. Alkil imidazolün endüstriyel üretiminde kullanılır. Metatetik anyon değişiminde, sıklıkla süzülerek zor ayrılabilen tuzlar elde edilir

1.4.2 *Bronsted Asitleriyle Nötralizasyon*

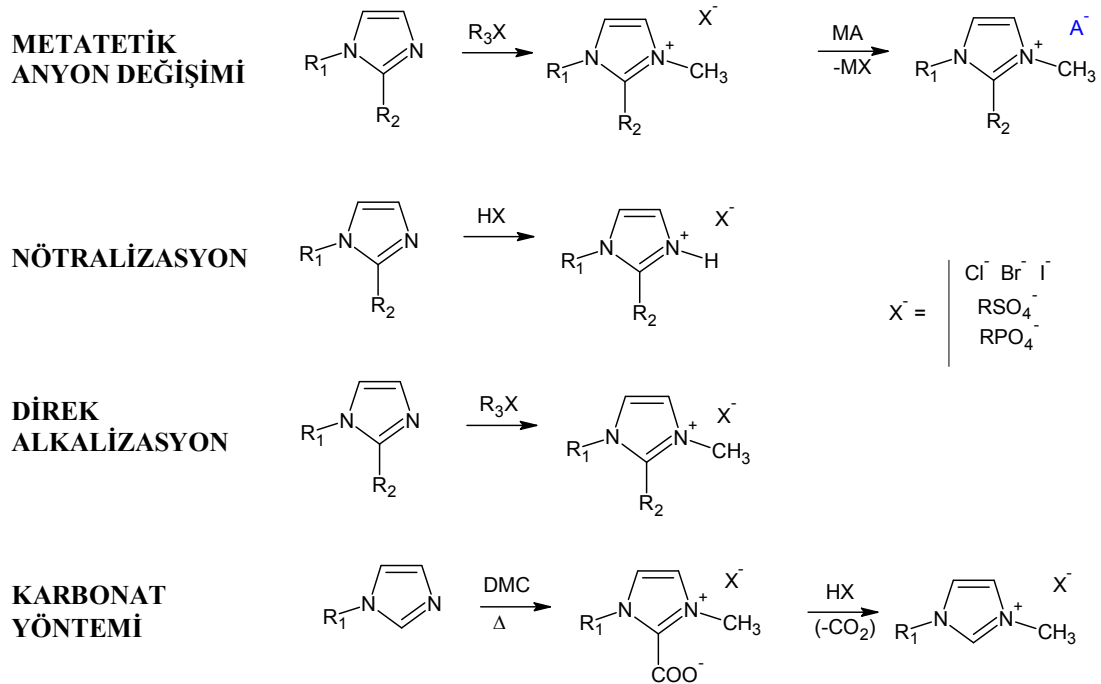
Bu sentez yolunda halojenür varlığından kaçınılır. Buna rağmen direk olarak Bronsted asidiyle reaksiyon halinde iyonik sıvıların yüksek saflıkta elde edilmesi zor olabilir. Sentezlenen iyonik sıvı, alkil imidazolyum veya asit kalıntısı içerebilir.

1.4.3 *Direk Alkilleme*

İyonik sıvılar, alkilleme tepkimelerinde kullanılan alkilleme ajanlarının kullanışlı ve reaktif olmasını sağlarlar. Alkilleme tepkimelerinde daha çok sülfonat, fosfat ve sülfat bazlı iyonik sıvılar kullanılır.

1.4.4 *Karbonat Yöntemi*

Alkil halojenürler yerine metilleme ajanı olarak Dimetil karbonat (DMC)’ın kullanılması, halojenür ve diğer yan ürünlerin safsızlık olarak bulunmasını önlemektedir (Smiglak ve ark., 2007)



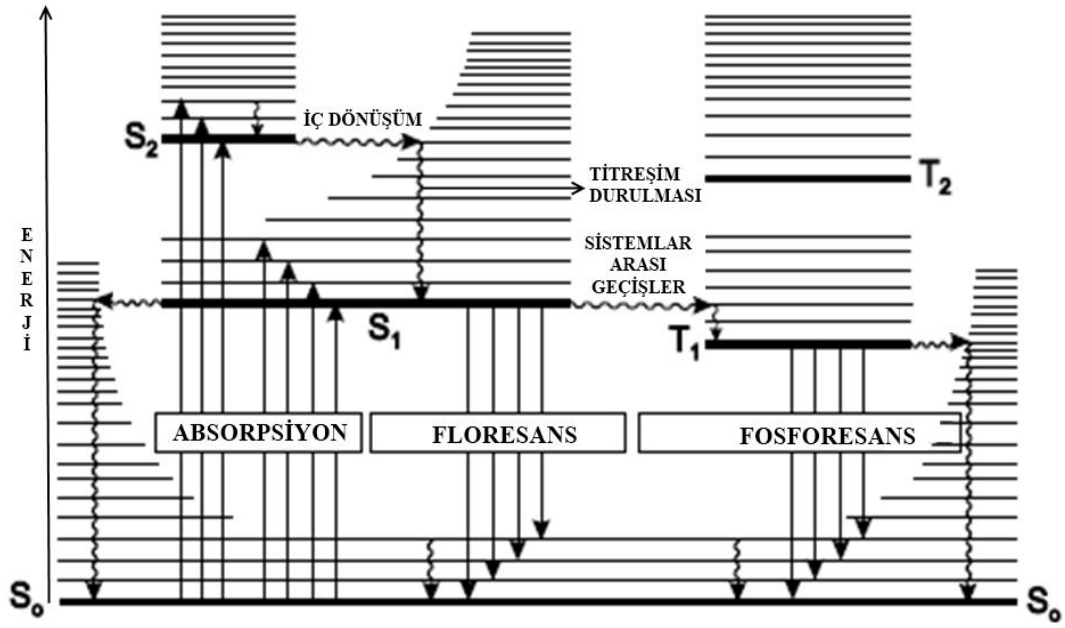
Şekil 1.14 İmidazol tuzlarının genel sentez yöntemleri

1.4.5 Diğer Sentez Yöntemleri

İyonik sıvıların ses dalgalarıyla gerçekleştirilen, geleneksel olmayan aktivasyon metodları ile sentezlenmesi mümkündür (Leveque, 2007). Buna rağmen iyonik sıvılar deney şartlarında bozunabilir (Oxley, Prozorov, Suslick, 2003). Yeni bir metod olarak, çözelti ortamında $[\text{EMIM}]^+[\text{OH}]^-$ üretiminde elektrodializ yöntemi uygulanmaya başlanmıştır (Himmeler, Koenig, Wasserscheid, 2007). Bu proses özellikle kullanılmış iyonik sıvıların saflandırılması için kullanılabilir. N,N-dialkil imidazolyum hidroksit tuzları sulu çözeltilerinde kararlı değildir. N-heterosiklik karbenler oluşabilir. Reaksiyon, yüksek erime noktasına sahip ikili iyon formlarının oluşmasına sebep olur. Bu ikili iyon formları asitlerle veya LiNTf_2 ile reaksiyona sokularak yeni fonksiyonel iyonik sıvılar elde edilir (Ohno, 2006). Bu karışımlar oda sıcaklığında sıvı olmalarına rağmen çok viskoz ve iletkenlerdir. Sülfonların reaksiyonları, nükleofilik klorür anyonlarının tepkimelerini de kapsar. Buna rağmen bu iyonik sıvıların kararlılıkları $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin altında sınırlandırılır (Paape ve ark., 2008)

1.5 Floresans

$S_1 \rightarrow S_0$ geçişlerine eşlik eden fotonların emisyonuna floresans denir. Uyarılan molekül S_1 enerji seviyesine gelene kadar bir dizi ışımasız emisyon yaptığı için floresans emisyonunun özellikleri uyarılma dalga boyuna bağlı değildir. Uyarılmış bir elektronun uyarılma süreciyle başlayan ve tekrar temel hale geçişiyle sonlanan süreçler, Jablonski Diyagramı ile açıklanmıştır.



Şekil 1.15 Jablonski diyagramı

Temel hal geçişleri genellikle absorpsiyon ve floresans için aynıdır. Buna rağmen floresans spektrumu, titreşim durulmasıyla meydana gelen uyarılmış haldeki enerji kayıplarından dolayı absorpsiyon spektrumundan daha yüksek dalga boyunda konumlandırılmıştır. Stokes Kuralına göre; floresans emisyonunun dalga boyu absorpsiyon dalga boyundan daima daha yüksek olmalıdır. Ancak bazı durumlarda, absorpsiyon spektrumu kısmen floresans spektrumuyla üst üste çakışabilir. Düşük sıcaklıklarda Stokes Kanunu geçerliliğini yitirebilir.

Genellikle titreşim seviyeleri arası farklar temel hal ve uyarılmış hallerde benzerdir. Bu nedenle floresans spektrumu sıklıkla ilk absorban bandını andırır

(Ayna görüntüsü kuralı). Maksimum absorbands ve maksimum floresans arasındaki farka “Stokes Kayması” adı verilir.

Fotonların emisyonu, fotonların absorpsiyonu kadar hızlıdır. Buna rağmen uyarılmış moleküller fotonların yayılımından veya diğer deeksitasyon süreçlerinden (sistemler arası geçişler, iç dönüşümler) önce S_1 enerji seviyesinde durur.

Işığın puls şeklinde çok kısa aralıklarla moleküle gönderilmesiyle moleküllerin bir kısmının uyarılmasından sonra floresans şiddeti S_1 enerji seviyesindeki moleküllerin ortalama ömürlerini yansıtan karakteristik bir zamanla logaritmik olarak azalır. Uyarılmış bir elektronun temel hale dönüşü sırasındaki ışıma türleri ve süreleri tablo 1.3’de gösterilmektedir.

Tablo 1.3 Uyarılmış bir elektronun temel hale dönüşü sırasındaki ışıma türleri ve süreleri

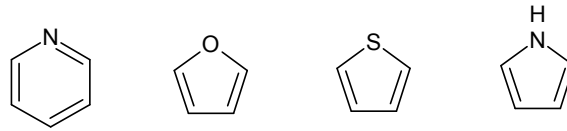
İşıma Türü	İşıma Süresi
Absorpsiyon	10^{-15} s
Titreşim Durulması	10^{-12} - 10^{-10} s
Uyarılmış Singlet Hali Yarılanma Süresi	10^{-10} - 10^{-7} s → Floresans
Sistemler Arası Geçişler	10^{-10} - 10^{-8} s
İç Dönüşümler	10^{-11} - 10^{-9} s
Uyarılmış Triplet Hali Yarılanma Süresi	10^{-6} - 1 s → Fosforesans

1.5.1 Floresans ve Yapı

En şiddetli floresans, düşük enerjili $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine sahip aromatik fonksiyonel grupları içeren bileşiklerde görülür. Alifatik ve alisiklik karbonil gruplarını veya fazla sayıda konjuge çift bağlı yapılar içeren bileşikler de floresans gösterebilir, ancak bunların sayısı aromatik sistemlerin sayısı ile karşılaştırıldığında daha azdır.

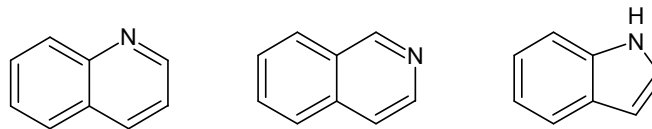
Süstitüe olmamış birçok aromatik hidrokarbon çözeltide floresans yapar. Kuantum verimi genellikle halka sayısı ve kondenzasyon derecesi ile artar. Piridin, furan, tiyofen ve pirol gibi basit heterosiklik bileşikler floresans göstermezler. Diğer

yandan halkalı bileşikler normal olarak floresans gösterir. Azotlu heterosiklikler de en düşük elektronik geçişin, hızlıca triplet hale dönüşen ve floresansı önleyen bir $n \rightarrow \pi^*$ sistemi ile ilgili olduğu kabul edilir.



Şekil 1.16 Floresans göstermeyen heterosiklik bileşikler

Bununla birlikte, bir heterosiklik çekirdek oluşturmak üzere benzen halkalarının birleşmesi absorpsiyon pikinin molar absorptivitesinin artışına sebep olur. Böyle yapılarda uyarılmış halin ömrü daha kısadır. Bu yüzden kinolin, izokinolin ve indol gibi bileşikler için floresans gözlemlenir.



Şekil 1.17 Floresans gösteren heterosiklik bileşikler

Benzen halkasındaki substitüsyon maksimum kaymaya ve karşı gelen floresans piklerinde değişmelere sebep olur. Ayrıca substitüsyon genellikle floresans verimini etkiler. Bazı substitüe benzen bileşikleri tablo 1.4’de verilmiştir.

Halojen substitüsyon etkisi dikkate değerdir; halojenin aton numarası artıkça floresansın azalmasına, triplet hale geçiş olasılığını artıran ağır atom etkisinden dolayı olduğu düşünülür. İyodobenzen ve nitro türevlerinde de önyayışmanın önemli rol oynadığı düşünülür; bu bileşikler, iç dönüşümden sonra uyarma enerjisini absorplayabilen kolayca kopan bağlara sahiptir. Bir aromatik halkaya bir karboksilik asit veya karbonil grubunun substitüsyonu genellikle floresansı durdurur. Bu bileşiklerde, $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin enerjisi, $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinden daha azdır (Skoog, D., A., Holler, F., J., Nieman, T., A., çev., 1998).

Tablo 1.4 Bazı substitüe benzen bileşikleri

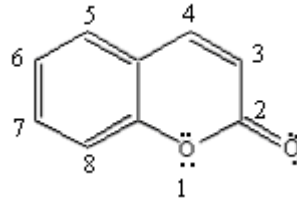
Bileşik	Floresans dalgaboyu, nm	Floresansın bağıl şiddeti
Benzen (Ph)	270-310	10
Toluen (Ph-CH ₃)	270-320	17
Propilbenzen (Ph-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃)	270-320	17
Florobenzen (Ph-F)	270-320	10
Klorobenzen (Ph-Cl)	275-345	7
Bromobenzen (Ph-Br)	290-380	5
İyodobenzen (Ph-I)	-	0
Fenol (Ph-OH)	285-365	18
Fenolat anyonu (Ph-O ⁻)	310-400	10
Anilin (Ph-NH ₂)	310-400	20
Anilinyum (Ph-NH ₃ ⁺)	-	0
Benzoik asit (Ph-COOH)	310-390	3
Benzonitril (Ph-CN)	280-360	20
Nitrobenzen (Ph-NO ₂)	-	10

1.6 Floresans özellik gösteren Organik Bileşikler

1.6.1 Kumarin

Kumarinler ve türevleri, sentetik ve doğal organik kimya alanında önemli bir yer içeren seçkin bir bileşik sınıfını oluştururlar. Kumarinler, hint baklası, lavanta, yonca ve meyan kökü gibi birçok bitkilerden, ayrıca çilek, kayısı, vişne ve tarçın gibi meyvelerden ekstrakte edilebilir. Bitkiler bu yapıyı kendi bünyelerinde böceklerden korunmak için üretirler (Sushilkumar ve Devanand, 2004)

İlk olarak 1820 yılında hint baklasından ekstrakte edilen kumarin, başta parfüm olmak üzere birçok kozmetik üründe koku arttırıcı olarak kullanılır. Boya içerisinde koku maskeleyici olarak da kullanılır (Tyagi, 2000). 1978'e kadar yiyeceklerde katkı maddesi olarak kullanımı yaygındı. Ancak bu yılda FDA (Food and Drug Administration) tarafından kanserojen etkiye sahip olduğu düşünülerek yasaklandı.



Şekil 1.18 Kumarin Yapısı

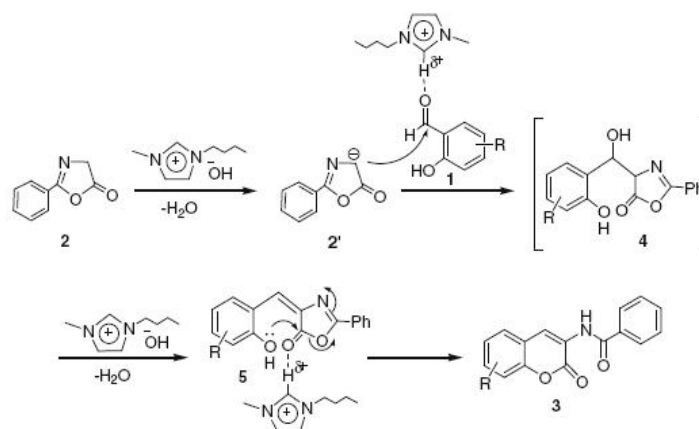
Kumarin türevleri tıpta geniş bir kullanım alanına sahiptir. Trombosit, steroid 5 α -reduktaz, gibi protein yapılarının inhibisyonunda rol oynar (Fan ve ark., 2001). Brucella hastalığının, romatolojik hastalıkların tedavisinde ve yanıklarda kullanıldığı gibi (Walshe, Howarth, Kelly, Kennedy, Smyth, 1997), antikanser (Fan ve ark., 2001) ve antimantar (Sardarı, 1999) olarak da kullanılır. 4-metil kumarin türevleri ateş düşürücü (Bhalla ve ark. 1992), kolesterol düzenleyici (Takeda ve Aburada, 1981), ağrı kesici (Yang ve ark., 1980) ve idrar sökücü (Deana, 1983) özellik gösterdiği bilinmektedir.

Kumarin türevleri, son yıllarda üzerinde en çok çalışılan floresans boya sınıflarından biridir. Bu boyalar, tekstil ipliklerinde ve diğer materyallerin renklendirilmesinde, hücre biyolojisinde, medikal analizlerde, lazer, sensör ve gelişmiş fotoğraf sistemleri gibi çeşitli alanlarda kullanılır (Turki, Abid, Fery-Forgues, El Gharbi, 2007)

1.6.2.1 Kumarinlerin Sentezinde Kullanılan Yöntemler

Elde edilmek istenen kumarin türevine göre farklı sentez mekanizmaları kullanılabilir. Bu mekanizmalar arasında en çok kullanılanları; Pechmann (Pechmann ve Duisberg, 1883), Perkin (Johnson, 1942), Knoevenagel (Brufola, Fringuelli, Piermatti, Pizzo, 1996), Reformatsky (Shirner, 1942) ve Witting (Yavari, Hekmat-Shoar, Zonouzi, 1998) tepkimeleridir. Bunların yanı sıra son yıllarda yapılan araştırmalarda iyonik sıvıların da kullanıldığı görülmüştür.

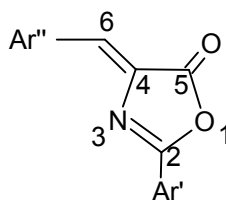
Lal Dhar S. Yadav ve arkadaşları 3-benzamidokumarin türevleri elde etmek için çeşitli iyonik sıvı türevleri kullanmışlardır. İyonik sıvı üzerindeki alkil gruplarını, anyonları, iyonik sıvı mol oranlarını, çözücü sistemlerini ve tepkime sürelerini değiştirerek, asetonitril ortamında 12 saat %20 mol butilmetilimidazolyum hidroksit ile optimum koşullar sağlanmıştır. Tepkime mekanizması aşağıdaki gibi gerçekleşmiştir. Deney sırasında ara ürün olarak azlakton ortaya çıkmıştır (Yadav, Singh, Rai, 2009) .



Şekil 1.19 N,N-metilbutylimidazolyum hidroksitin 3-benzamidokumarin oluşumunda katalizör mekanizması

1.6.2 Azlakton

Doymamış azlakton sınıfındaki oksazol-5-on türevleri, N-açıl aminoasitlerin halkalı anhidritleridir. Bazı yüksek homologları olsa da genellikle α -aminoasitlerden elde edilen beş üyeli heterohalkalı sistemlerden oluşurlar. Bu türevlerle ilgili ilk çalışmalar α -ketoasitlerin, α -aminoasitlerin ve peptitlerin sentezlenmesi sırasında ara basamak olarak kullanılmaları ile başlamıştır (Diaz, Villacampa, Lopez-Collahorra, Velasco, 2002).



Şekil 1.20 Doymamış Azlakton
Yapısı (Oksazol-5-on)

Doymamış azlakton yapıları kristal halde tatmin edici düzeyde floresans özellik gösterirler. Katı halde fotokararlı moleküler yapı ve yüksek floresans emisyonu gösterirler. Ancak bu özelliklerini çözelti fazında kaybederler. Çözelti içerisinde düşük floresans etkinliği gösterirler. Heterohalka kararsızdır, asidik veya bazik etkiyle açılır ve foto-oksidasyona ya da kimyasal elektron transferine duyarlıdır (Ertekin ve ark., 2000)

Azlaktonlar biyolojik aktiviteye sahip, herbisit, fungusit, pestisit ve agrokimyasal intermediatlarda ilaç olarak kullanılmaktadırlar. Son yapılan çalışmalarda da antihipertensif özellikleri olduğu belirlenmiştir. Ayrıca enzimlerin aktif bölgelerinin gözlenmesinde belirteç olarak kullanılmalarına rastlanmaktadır (Ertekin, Alp, Karapire, Yenigül, İçli, 2003)

1.5.3.1 Azlaktonların Sentezinde Kullanılan Yöntemler

Doymamış azlaktonlar ise, Erlenmeyer kondenzasyon tepkimesi ile sentezlenirler. Bir aldehitin asetikanhidrit ve sodyum asetat varlığında N-açıl aminoasitlerle reaksiyonundan elde edilir (Johnson,1942).

Erlenmeyer azlakton sentez mekanizmasında önce asetik anhidrit varlığında bir aldehit ve N-açıl aminoasit arasında bir kondenzasyon oluşur. Daha sonra dehidrasyon ile halka kapanması meydana gelir. Ancak bu mekanizmalar 100 °C sıcaklıkta ve dört saat gibi bir sürede gerçekleşir.

Mohammad Reza Poor Heravi'nin yaptığı bir çalışmada Erlenmeyer kondenzasyon tepkimesi ses dalgaları aracılığıyla iyonik sıvı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ses dalgalarıyla oluşturulan tepkimeler oda sıcaklığında kısa sürede ve çok yüksek verimle gerçekleştirilmiştir. İyonik sıvıların anyonlarını, yardımcı çözücüler ve deney sürelerini değiştirerek, metanol ortamında butilmetilimidazolyum hekzaflorofosfat iyonik sıvısı kullanılarak 3 dakika gibi bir süre içerisinde %98 verime ulaşılmıştır.

Ses dalgaları kullanılan tepkimeler için iyonik sıvılar çok iyi bir çözücü ortamı oluştururlar. Çünkü moleküller arası uzaklık klasik organik çözücülere göre daha kısadır ve titreşimi çok daha iyi iletirler (Heravi, 2009).

BÖLÜM İKİ

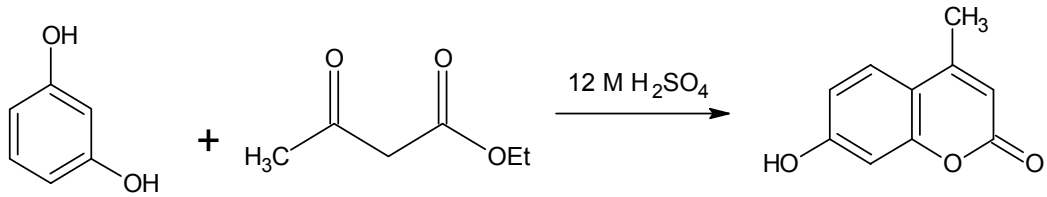
MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde bir dizi tepkimeler sonucu organik sentezleri gerçekleştirilen floresans grup içeren iyonik sıvı türevlerinin genel sentez yöntemleri, saflaştırılmaları ve spektroskopik karakterizasyonlarında kullanılan cihazlar ve materyaller verilmektedir.

2.1 Organik Sentezler

2.1.1 Kumarin İçeren İyonik Sıvıların Sentezi

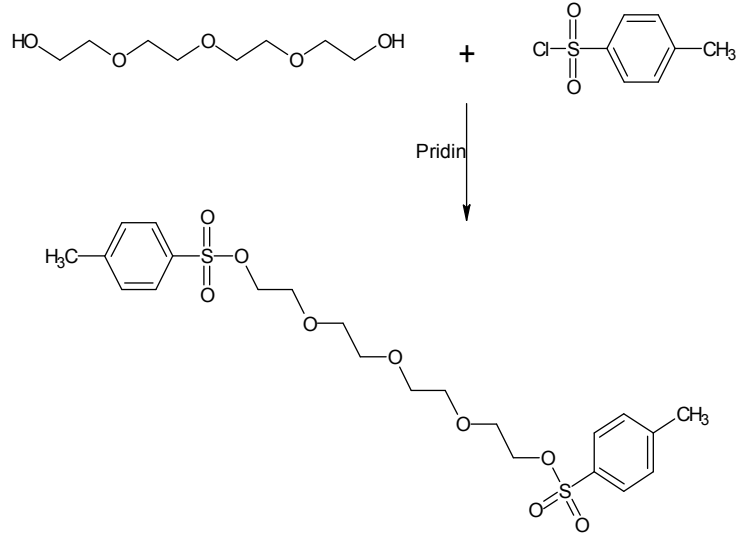
2.1.1.1 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on Türevinin Sentezi



Şekil 2.1 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on Türevinin Sentezi

3 g resorsinol 150 mL 12M H₂SO₄ katalizörlüğünde 3.6 mL etil asetoasetat esterini ile 6 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatıldı. Sıcaklığın 80-90 °C arası sabit kalması sağlandı. Tepkime sonunda buzlu suya alınarak bir gece dolapta bekletildi. Vakum altında çözüldükten sonra sıcak etanolden kristellendirildi. TLC (Thin Layer Chromatography) ile kontrolü sırasında herhangi bir safsızlık görülmesi halinde %10'luk NaOH çözeltisiyle ekstrakte edildi. Çözücü olarak kloroform kullanıldı (%75, T_c=182°C).

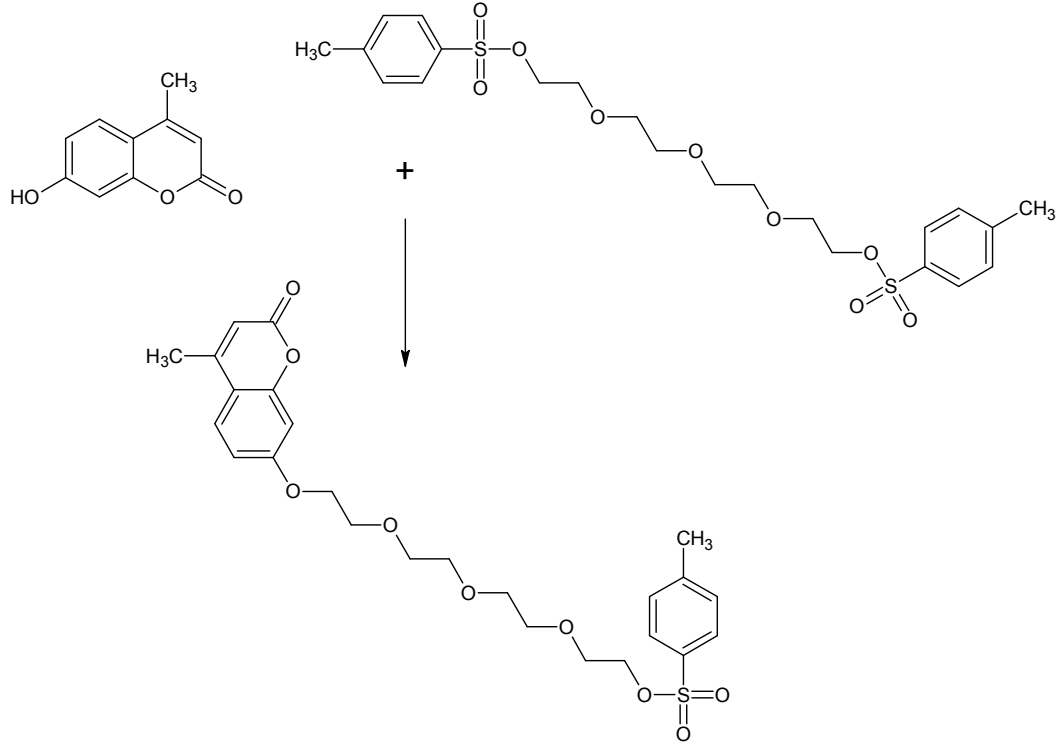
2.1.1.2 Tetraetilenglikol Ditosilat Sentezi



Şekil 2.2 Tetraetilenglikol ditosilat sentezi

5 mL (0,028 mol) tetraetilenglikol bir erlenin içerisinde 20 mL piridinde çözüldü ve üzerine 10,65 g (0,056 mol) paratoluensülfonil klorür kısımlar halinde eklenerek 1 saat buz banyosunda, 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Daha sonra karışıma saf su ve ortam asidik oluncaya kadar % 5 HCl katıldı. Ürün kloroform fazına alındı. % 5 lik NaOH ile ekstrakte edildi. Kloroform fazı kurutularak uzaklaştırıldı (%80).

2.1.1.3 4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltetraetilenglikoltosilat Türevinin Sentezi



Şekil 2.3 4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-iltetraetilenglikoltosilat türevinin sentezi

Bu basamağın sentez aşamasında 2 farklı yöntem kullanıldı.

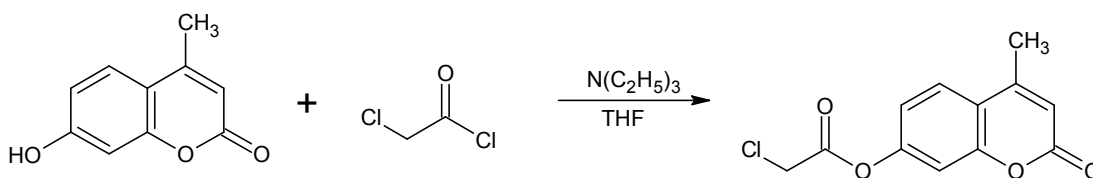
1. Yöntem: Tetraetilenglikolditosliat, 7-hidroksi-4-metilkumarin ve K_2CO_3 DMF (dimetil formamid) içerisinde çözülerek karışım azot atmosferi altında oda sıcaklığında 10 dakika daha sonra 5 gün süreyle $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ de karıştırıldı. Çözücü fazı uzaklaştırılarak ürün buzlu suyun içerisine alınır ve daha sonra etil asetat fazına alındı. Etil asetat fazı kurutularak çözücü uzaklaştırıldı (Samu, Huszthy, Somogyi ve Hollosi, 1999; Biron ve diğer., 2004; Tuncer ve Erk, 2000).

2. Yöntem: NaH, THF (tetrahidro furan)'in içerisinde azot atmosferi altında çözülerek geri soğutma altında ısıtıldı. THF içerisinde çözünmüş 7-hidroksi-4-metilkumarin tepkime ortamına damla damla eklendi. Daha sonra THF içerisinde çözünmüş tetraetilenglikolditosilat tepkime ortamına damla damla eklendi. Tepkime karışımı 24 saat süre ile geri soğutucu altında ısıtıldı. Karışım soğutularak içerisine

dikkatli bir şekilde su eklendi. THF uzaklaştırılarak geride kalan kısma su eklendi ve ürün diklorometan fazına alındı. Diklorometan fazı kurutularak uzaklaştırıldı. (Favre-Reguillon, Dumont, Dunjic ve Lemaire, 1997; Schultz, White, Dishong, Arnold ve Gokel, 1985; Yamato, Fernandez, Vogel, Bartsch ve Dietz, 2002).

Bu basamakta ürünler saf elde edilemedi. Karışımdan izole edilen ana ürünün IR ve ^1H NMR spektrumları incelendiğinde elde edilen ürünün beklenen ürün olmadığı tetraetilen dikumarinin oluştuğu saptanmıştır (%25, $T_m=109^\circ\text{C}$).

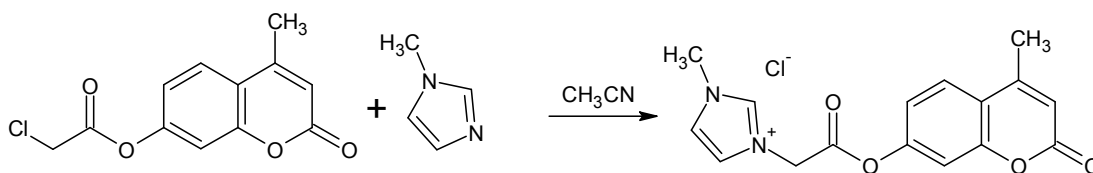
2.1.1.4 4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-il Kloroasetat Türevinin Sentezi



Şekil 2.4 4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-il Kloroasetat Türevinin Sentezi

2 g 7-hidroksi-4-metil kumarin (0,01 mol) THF içerisinde çözülülerek 1.7 mL trietilamin (0,02) ile karıştırıldı. Bu karışıma THF ile seyreltilmiş 1,6 mL kloroasetil klorür buz banyosu içerisinde damla damla eklenildi. Karışım 24 saat süreyle karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım süzülerek süzüntü alındı. Çözücü evaporatör ile ortamdaki uzaklaştırıldı (%30, $T_m=181^\circ\text{C}$) (Ma, Wan, Chen, Zhou, 2003).

2.1.1.5 1-Metil-3-{2-[(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)oksi]-2-oksoetil}-1H-imidazolyum Klorür Sentezi



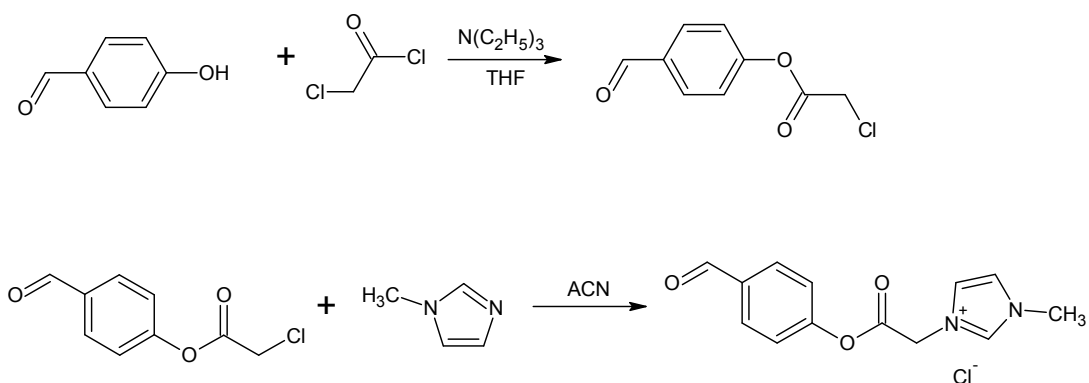
Şekil 2.5 1-Metil-3-{2-[(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)oksi]-2-oksoetil}-1H-imidazolyum klorür sentezi

2 g 4-Metil-kumarin-7-il kloroasetat (0,008 mol) aseto nitril içerisinde içerisinde çözülerek 0,6 mL 1-metil imidazol ortama eklenildi. Tepkime 48 saat geri soğutucu

altında 70 °C sıcaklıkta sürdürüldü. Tepkime sonunda asetonitril uçurularak ortamdan uzaklaştırıldı (%85, $T_m=193^\circ\text{C}$) (Ma, Wan, Chen, Zhou, 2003).

2.1.2 Azlakton İçeren İyonik Sıvıların Sentezi

2.1.1.2 3-[2-(4-formilfenoksi)-2-oksoetil]-1-metylimidazolyum Klorür Türevinin Sentezi



Şekil 2.6 3-[2-(4-formilfenoksi)-2-oksoetil]-1-metylimidazolyum klorür türevinin sentezi

2 g 4-hidroksi benzaldehit (0,01 mol) THF içersinde çözümlülerek 1.7 mL trietilamin (0,02) ile karıştırıldı. Bu karışıma THF ile seyreltilmiş 1,6 mL kloroasetil klorür buz banyosu içersinde damla damla eklenildi. Karışım 24 saat süreyle karıştırıldı. Tepkime sonunda karışım süzülerek süzüntü alındı. Çözücü evaporatör ile ortamdan uzaklaştırılır. Ürün karışım olarak elde edildi. Elde edilen karışım asetonitril içersinde içersinde çözümlülerek 0,6 mL 1-metil imidazol (0,007) ortama eklenildi. Tepkime 48 saat geri soğutucu altında 70°C sıcaklıkta sürdürüldü. Tepkime sonunda asetonitril uçurularak ortamdan uzaklaştırıldı. Karışıma THF eklendi ve süzme işlemi sonrasında katı kısım alındı (%25, $T_m=86^\circ\text{C}$) (Ma, Wan, Chen, Zhou, 2003).

BÖLÜM ÜÇ

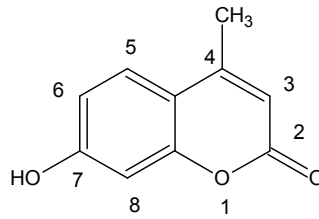
SONUÇLAR

3.1. Sentezlenen Yapıların Spektroskopik Analizleri

Bu bölümde, floresans grup içeren iyonik sıvı türevlerinin hazırlanmasında gerçekleştirilen bir seri tepkime sonucu elde edilen tüm yapıların aydınlatılmasında FT-IR ve ^1H NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Yapılara ait spektrumlar ve bu spektrumlardan elde edilen veriler tablolar halinde gösterilmiştir.

3.1.1 Kumarin İçeren İyonik Sıvıların Sentez Basamakları Sonuçları

3.1.1.1 7-Hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on Türevinin Yapısal Analizi



Şekil 3.1a 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on türevi

Tablo 3.1 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on türevinin FT-IR spektrum analiz verileri

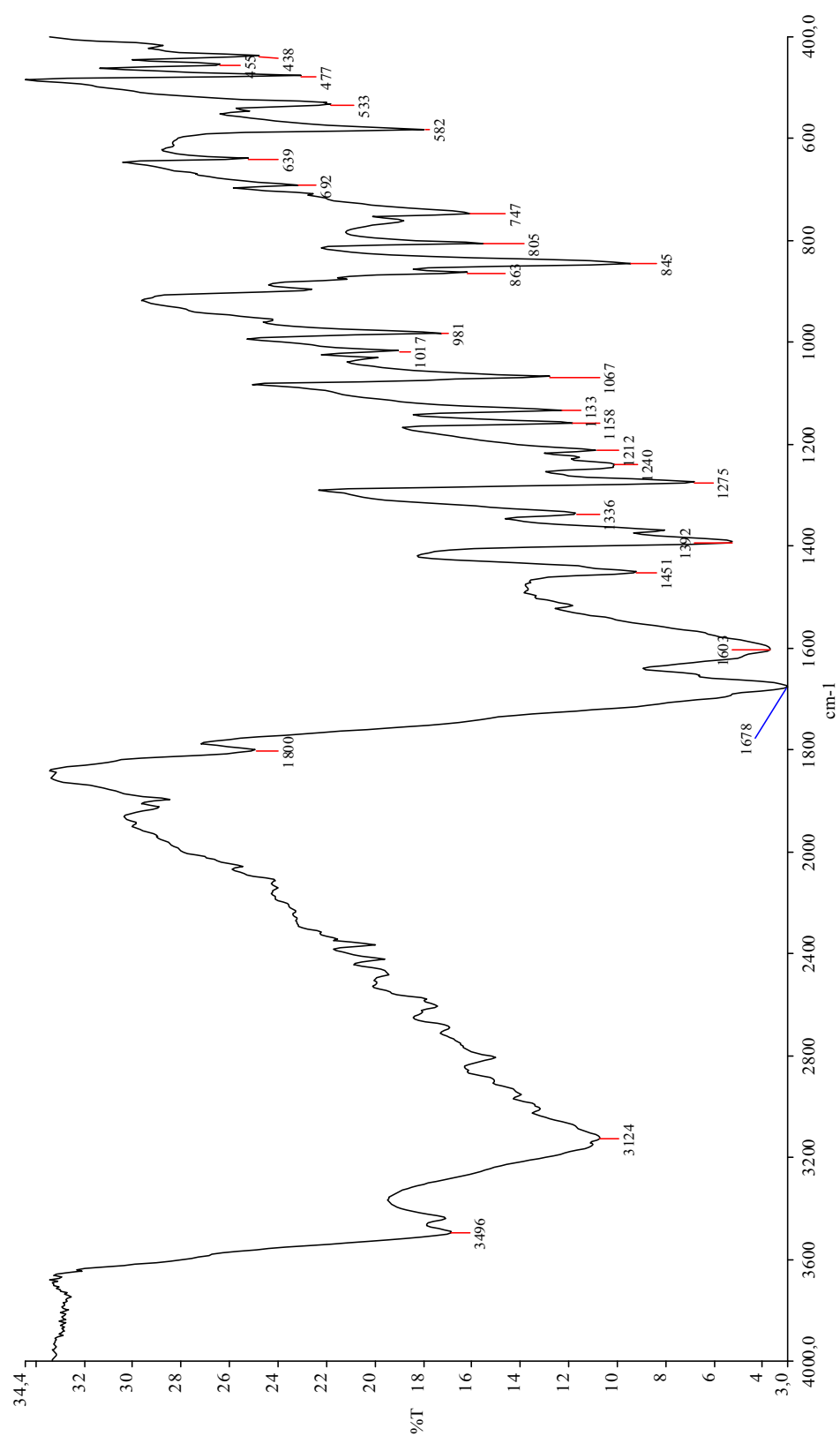
$\nu =\text{C-H}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu -\text{CH}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu -\text{O-C=O}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu -\text{C=C}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu -\text{C-H}_{\text{eğil}}$ (cm^{-1}) CH_3	$\nu -\text{C-O}_{\text{ger}}$ (cm^{-1})	$\nu =\text{C-H}_{\text{eğil}}$ (cm^{-1})
3082	2988	1684	1620	1388	11157	981

Tablo 3.2 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on türevinin ^1H NMR spektrum analiz verileri

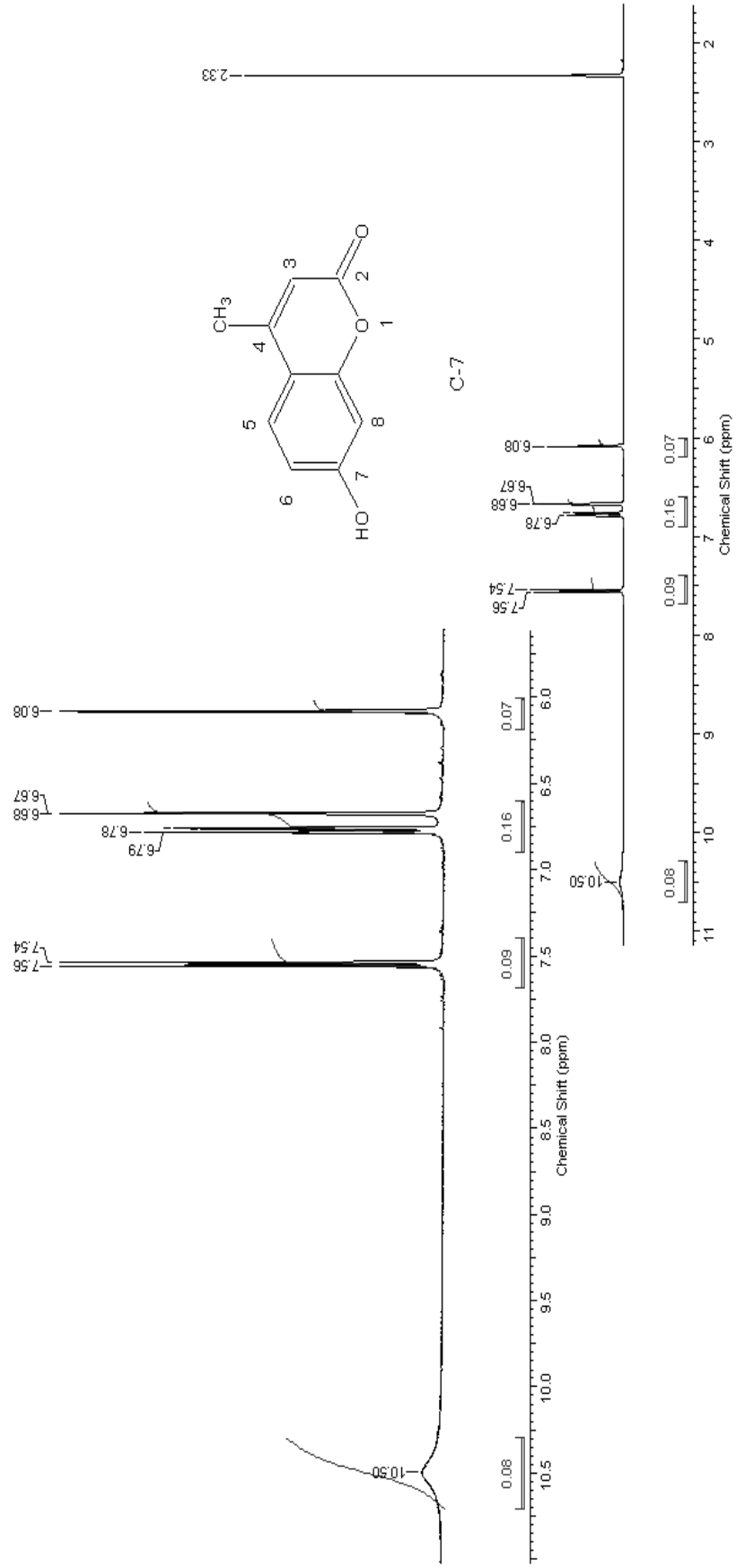
	Alifatik Bölge Protonları	Aromatik Bölge Protonları
δ (ppm)	(2.37-2.45, s, 3H) $[-\text{C}_4-\text{CH}_3]$ (1.5, s 2H) [su piki]	(6.08, s, 1H) $[\text{H}_3]$ (6.68-6.67, s, 1H) $[\text{H}_8]$ (6.76-6.79, d, 1H) $[\text{H}_6]$ (7.54-7.57, d, 1H) $[\text{H}_5]$

Tablo 3.3 7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on türevinin absorpsiyon ve emisyon-eksitasyon spektrum analiz verileri

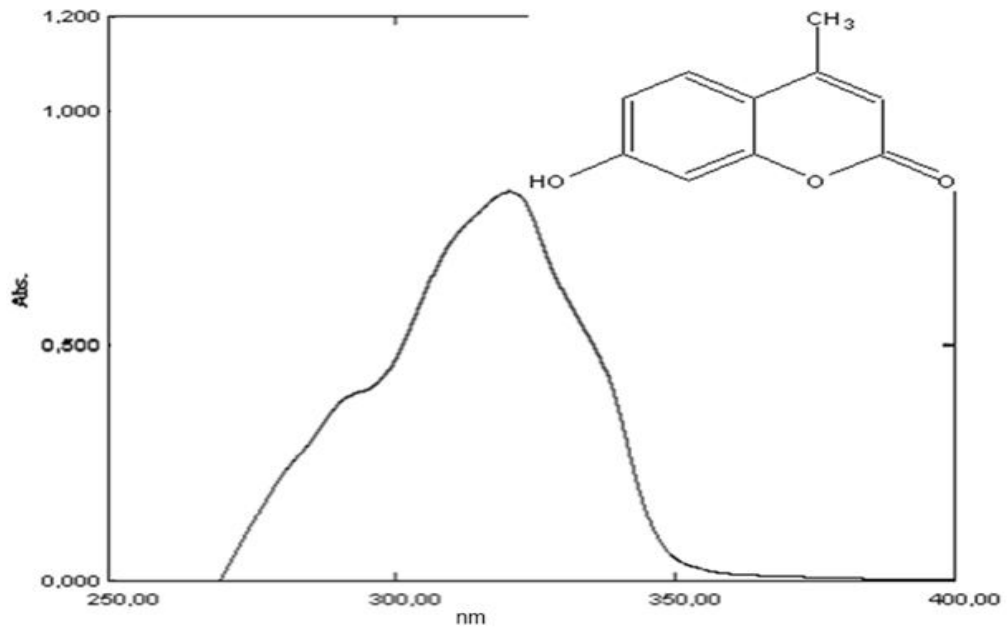
ϵ	λ_{abs}	λ_{ex}	λ_{em}	$\Delta\lambda$
$1,45 \times 10^5$	325	330	379	54



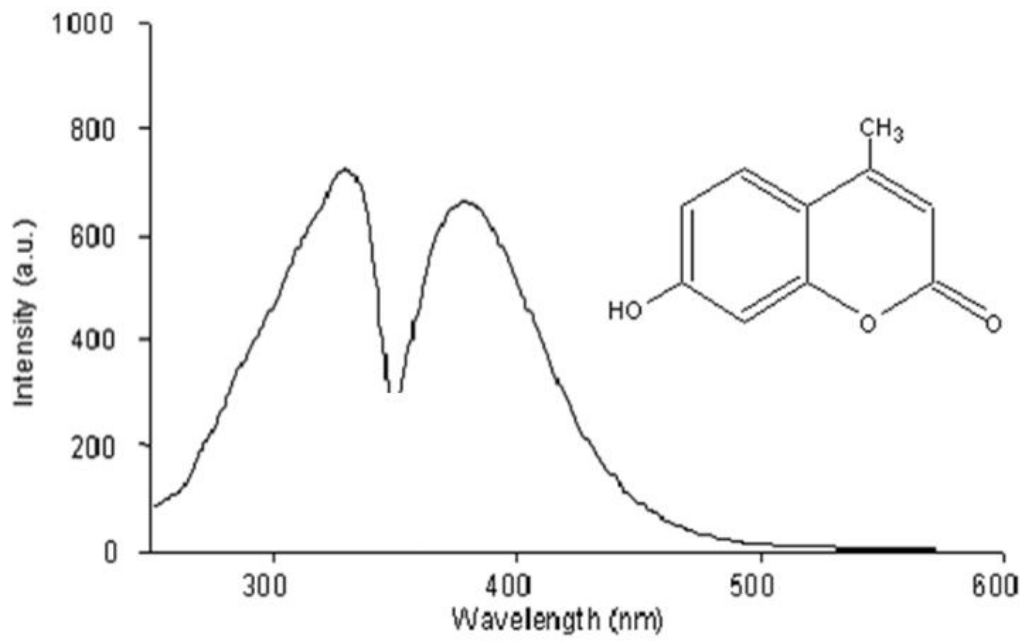
Şekil 3. 1b 7-Hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on FT-IR spektrumu



Şekil 3.1c 7-Hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on türevinin CDCl₃ de alınmış ¹H NMR spektrumu

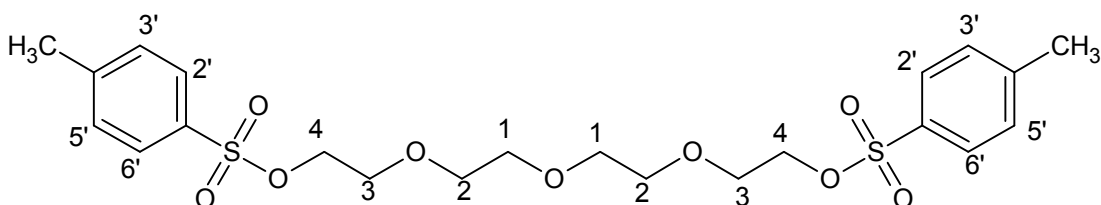


Şekil 3.1d 7-Hidroksi-4-metil-2*H*-kromen-2-on türevinin THF’ de alınmış absorsiyon spektrumu



Şekil 3.1e 7-Hidroksi-4-metil-2*H*-kromen-2-on türevinin THF’ de alınmış emisyon-eksitasyon spektrumu

3.1.1.2 Tetraetilenglikol ditosilat Türevinin Yapısal Analizi



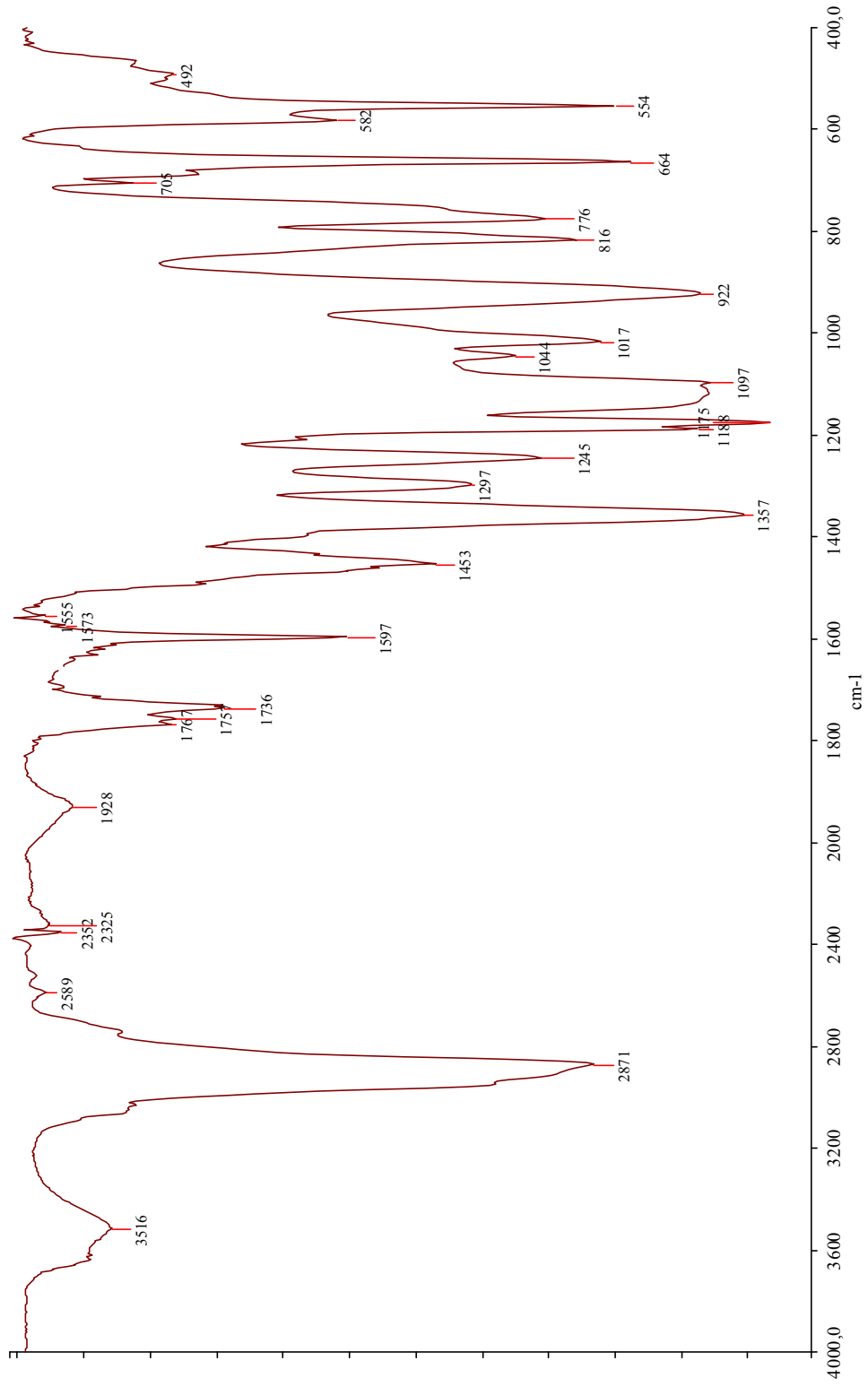
Şekil 3.2a Tetraetilenglikol ditosilat türevi

Tablo 3.4 Tetraetilenglikol ditosilat türevinin FT-IR spektrum analiz verileri

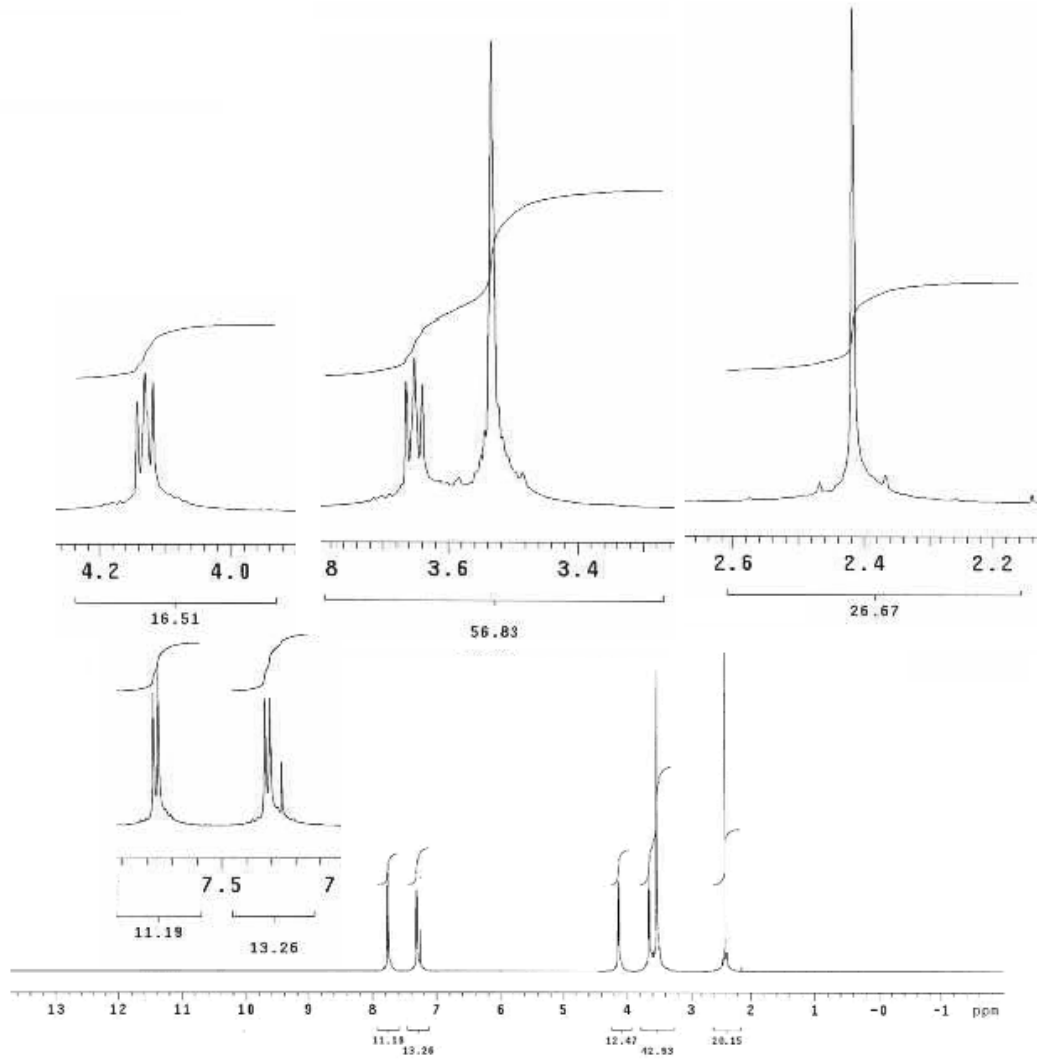
ν -SO ₂ ger (cm ⁻¹)	ν =S=O ger (cm ⁻¹)	ν -C-O ger (cm ⁻¹)	ν -C-S ger (cm ⁻¹)
1357	1097	1297	582

Tablo 3.5 Tetraetilenglikol ditosilat türevinin ¹H NMR spektrum analiz verileri

	Ph-CH ₃ Protonları	Fenil Protonları	-O-CH ₂ -CH ₂ -O- Protonları
δ (ppm)	(2.4, s, 2x3H) [-CH ₃]	(7.70-7.80, m, 2x2H) [H ₂ ', H ₆ '] (7.25-7.35, m, 2x2H) [H ₃ ', H ₅ ']	(3.50 s, 8H) [H ₁ , H ₂] (3.65 t, 4H) [H ₃] (4.15 t, 4H) [H ₄]

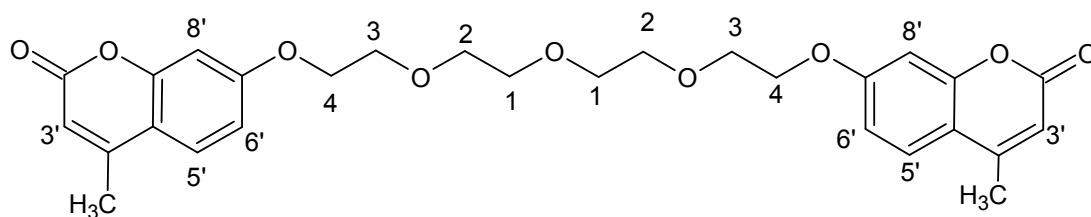


Şekil 3.2b Tetraetilenglikol ditosilat türevinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.2c Tetraetilenglikol ditosilat türevinin CDCl_3 de alınmış ^1H NMR spektrumu

3.1.1.3 Tetraetilenglikol Dikumarin Türevinin Yapısal Analizi



Şekil 3.3a Tetraetilenglikol dikumarin Türevi

Tablo 3.6 Tetraetilenglikol dikumarin türevinin FT-IR spektrum analiz verileri

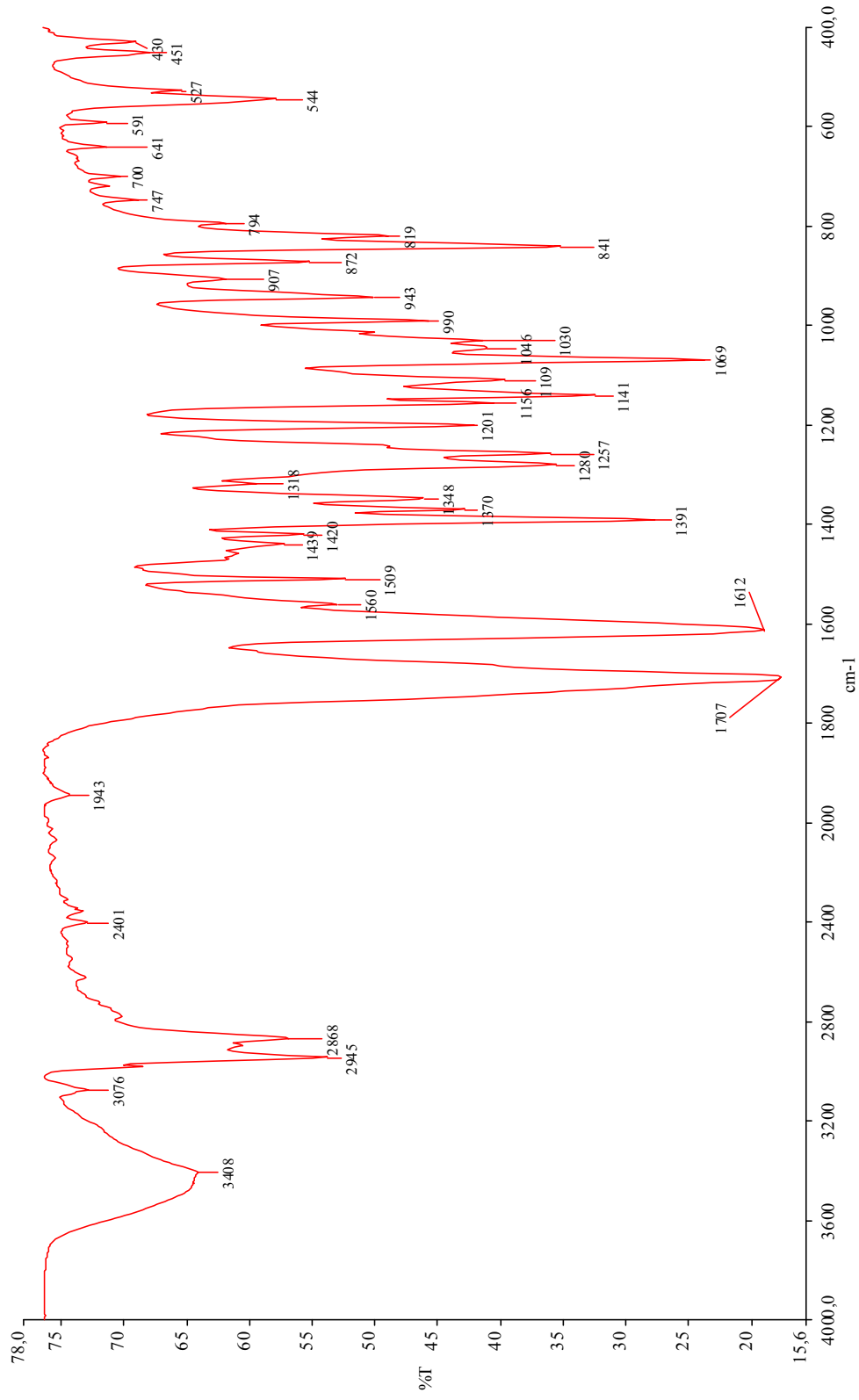
ν =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -O-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{eğil} (cm ⁻¹)	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{eğil} (cm ⁻¹)
3076	2945-2868	1707	1612	1391	1141	841

Tablo 3.7 Tetraetilenglikol dikumarin türevinin ¹H NMR spektrum analiz verileri

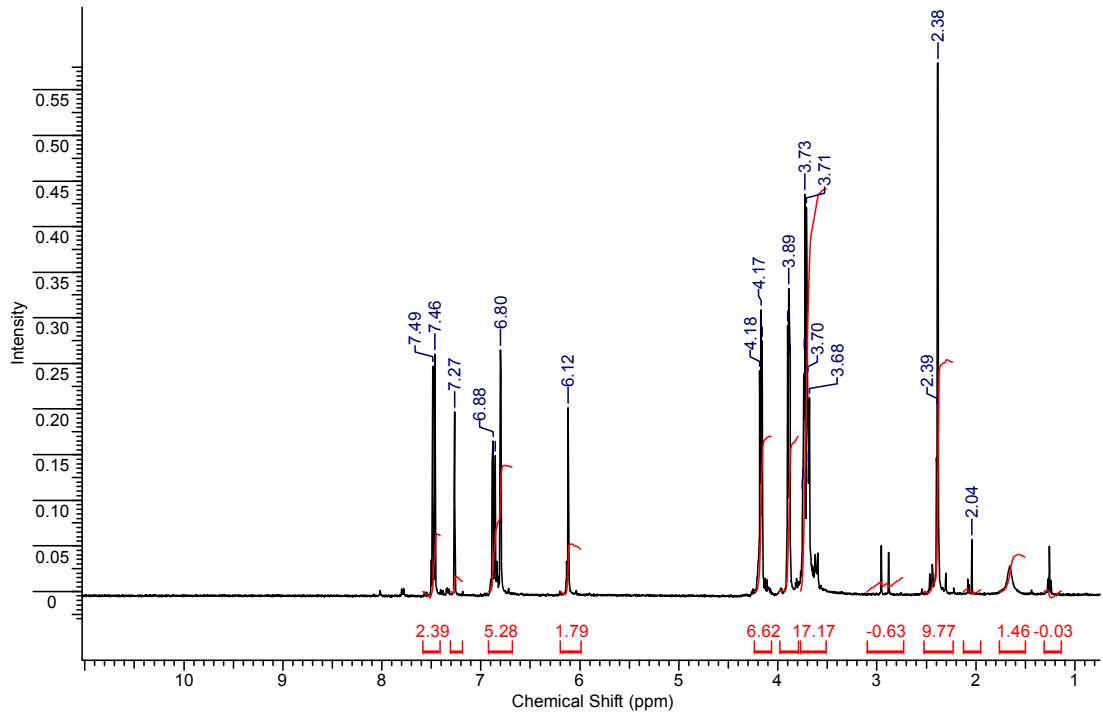
	-CH ₃ Protonları	Aromatik Bölge Protonları	-O-CH ₂ -CH ₂ -O- Protonları
δ (ppm)	(2.4, s, 2x3H) [2xCH ₃]	(6.12, s, 2xH) [2xH _{3'}] (6.80, d,s, 2x2H) [2xH _{6'} , H _{8'}] (7.46, d, 2xH) [H _{5'}]	(3.65-3.75 m, 8H) [H ₁ , H ₂] (3.89 t, 4H) [H ₃] (4.17 t, 4H) [H ₄]

Tablo 3.8 Tetraetilenglikol dikumarin türevinin absorpsiyon ve emisyon-eksitasyon spektrum analiz verileri

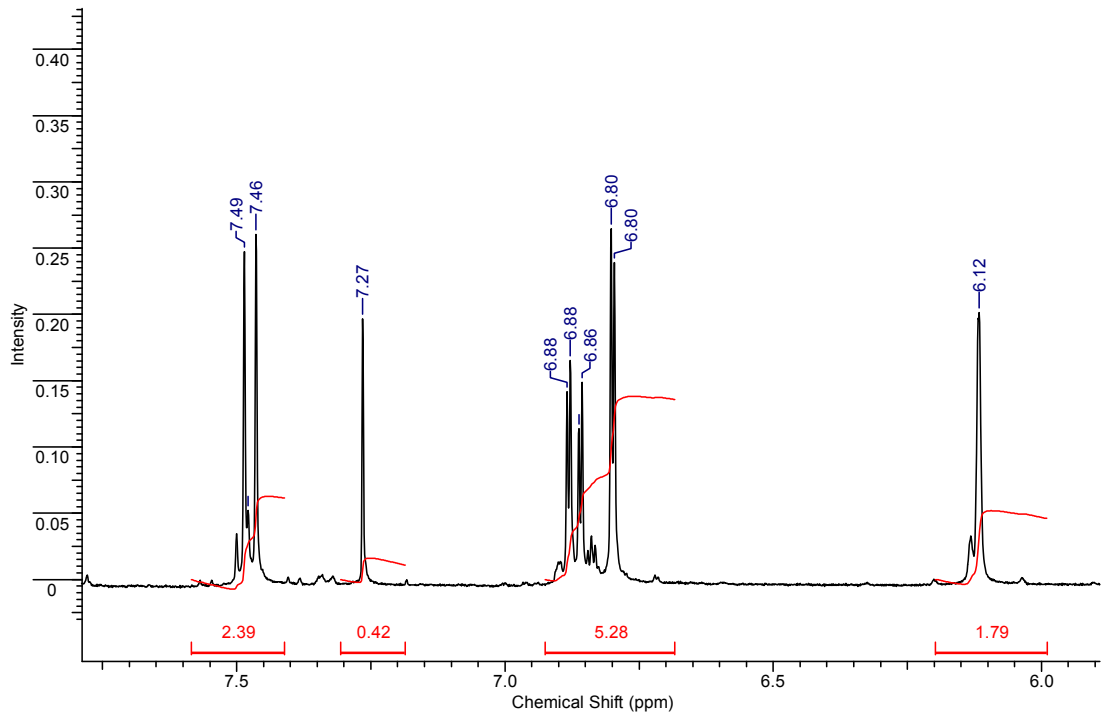
ϵ	λ_{abs}	λ_{ex}	λ_{em}	$\Delta\lambda$
1,78 x10 ⁴	317	344	379	25



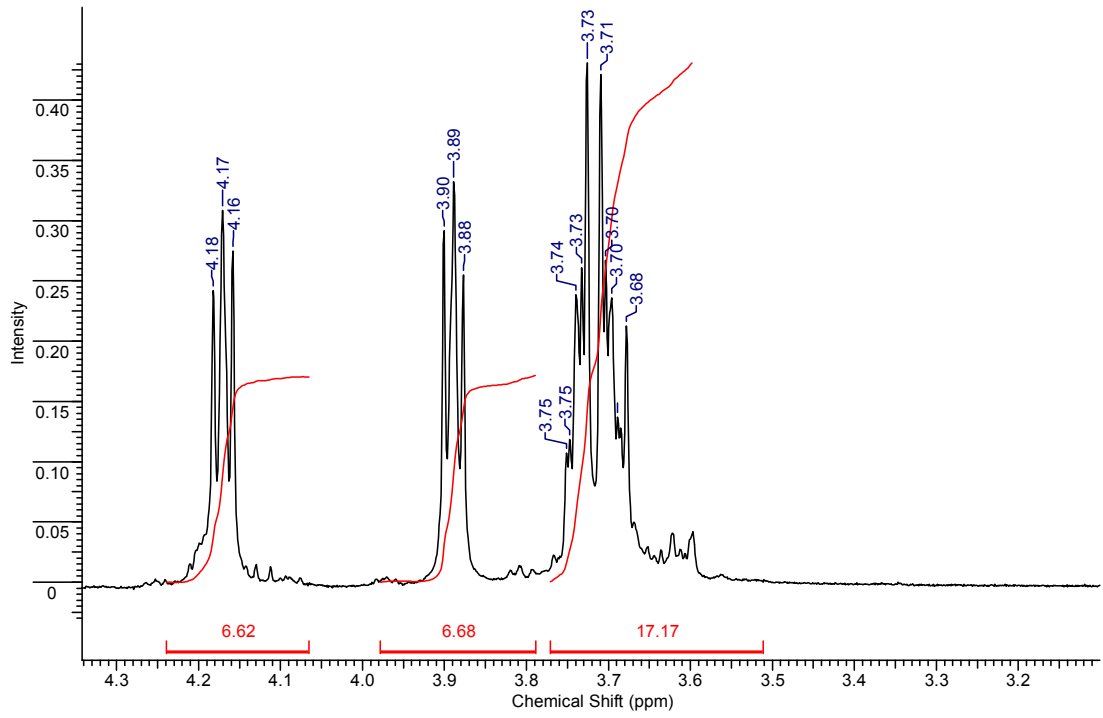
Şekil 3.3b Tetraetilenglikol dikumarin türevinin FT-IR spektrumu



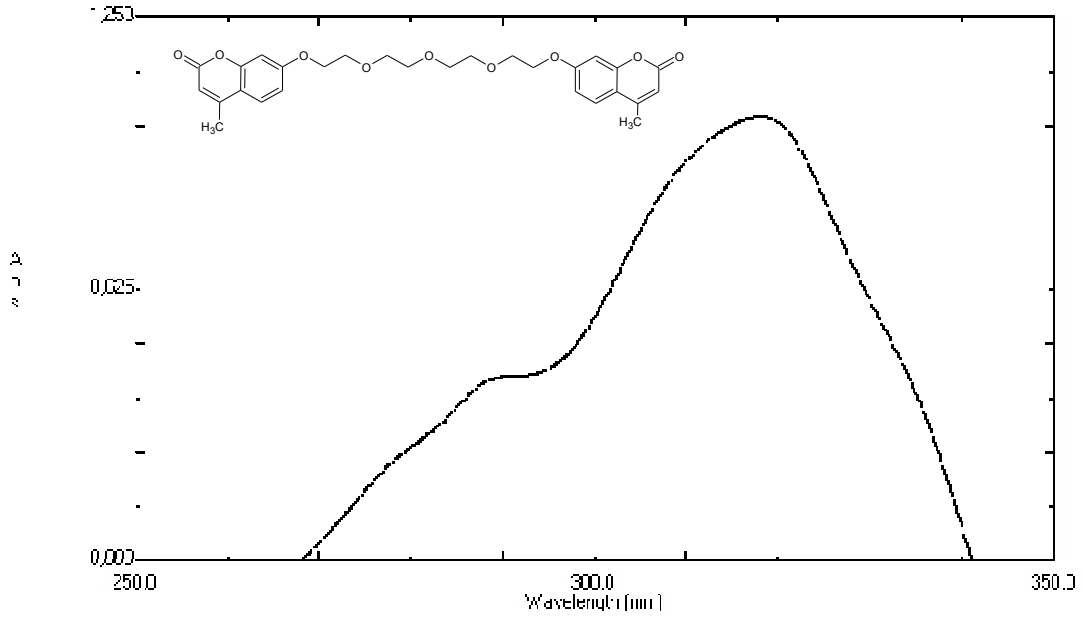
Şekil 3.3c Tetraetilenglikol dikumarin türevinin CDCl_3 de alınmış ^1H NMR spektrumu



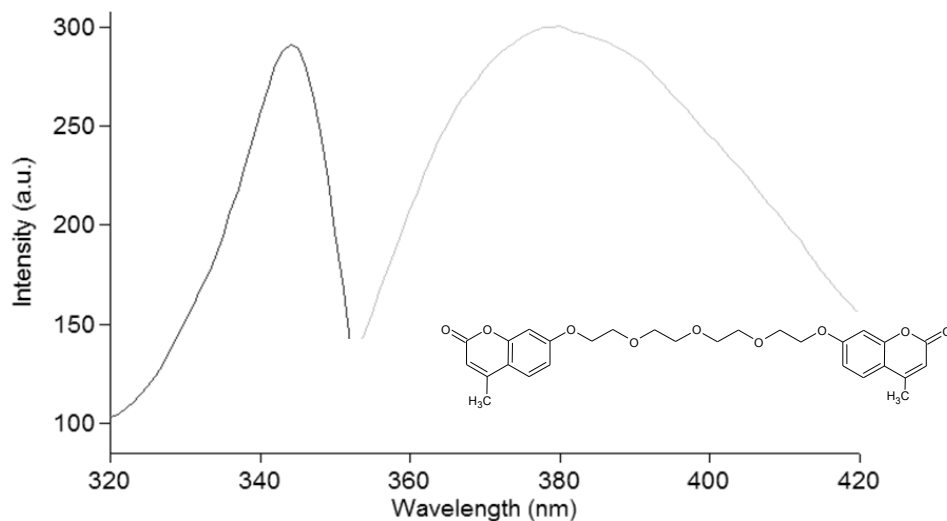
Şekil 3.3d Tetraetilenglikol dikumarin türevinin aromatik bölgesinin genişletilmiş ^1H NMR spektrumu



Şekil 3.3e Tetraetilenglikol dikumarin türevinin etilen bölgesinin genişletilmiş ^1H NMR spektrumu

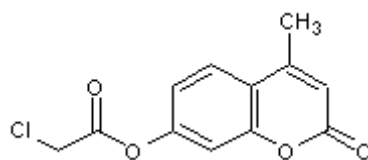


Şekil 3.3f Tetraetilenglikol dikumarin türevinin ACN’de alınmış absorpsiyon spektrumu



Şekil 3.3g Tetraetilenglikol dikumarin türevinin ACN’ de alınmış emisyon-eksitasyon spektrumu

3.1.1.4 4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-il Kloroasetat Türevinin Yapısal Analizi



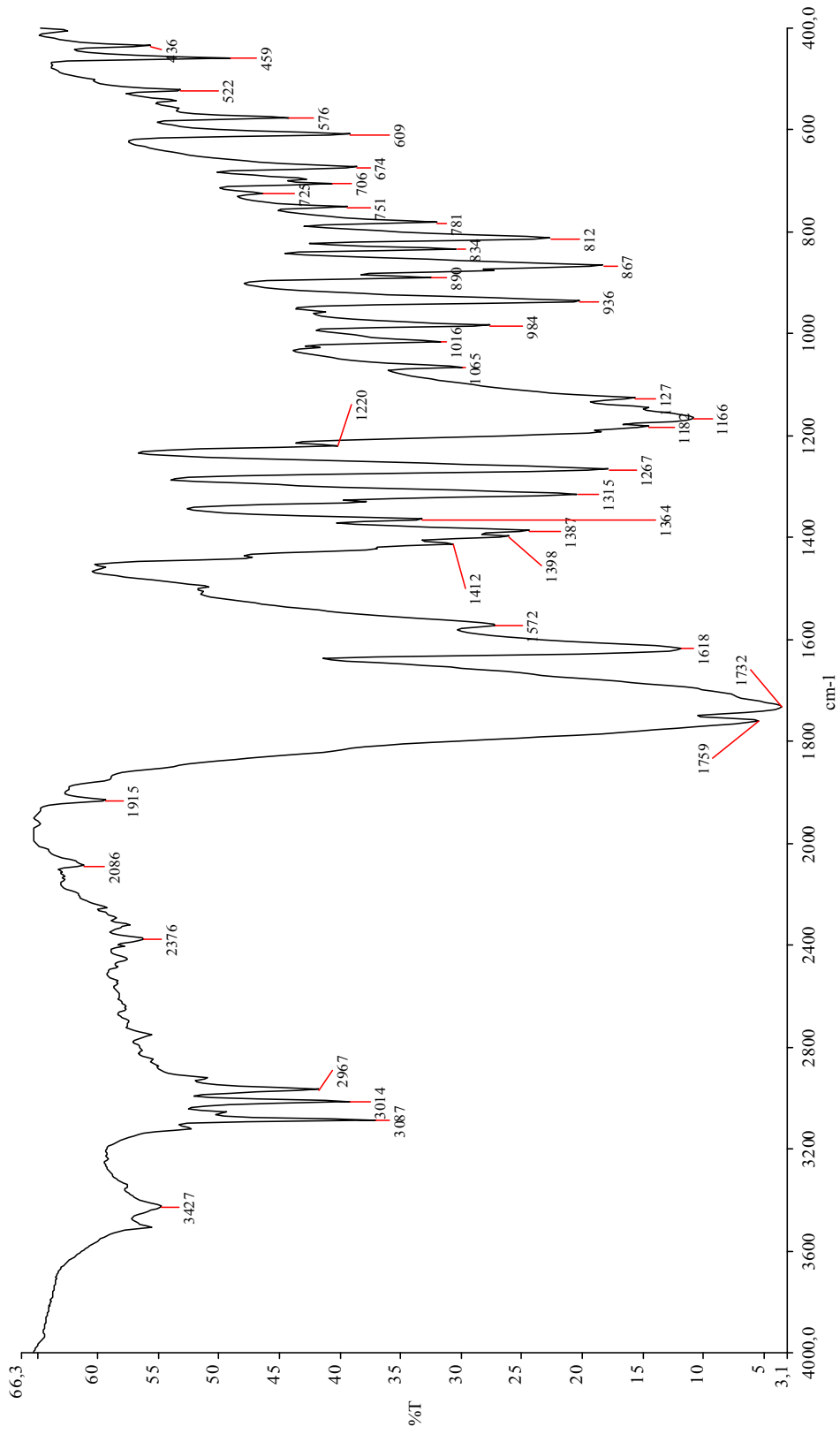
Şekil 3.4a 4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-il kloroasetat türevi

Tablo 3.9 4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-il kloroasetat türevinin FT-IR spektrum analiz verileri

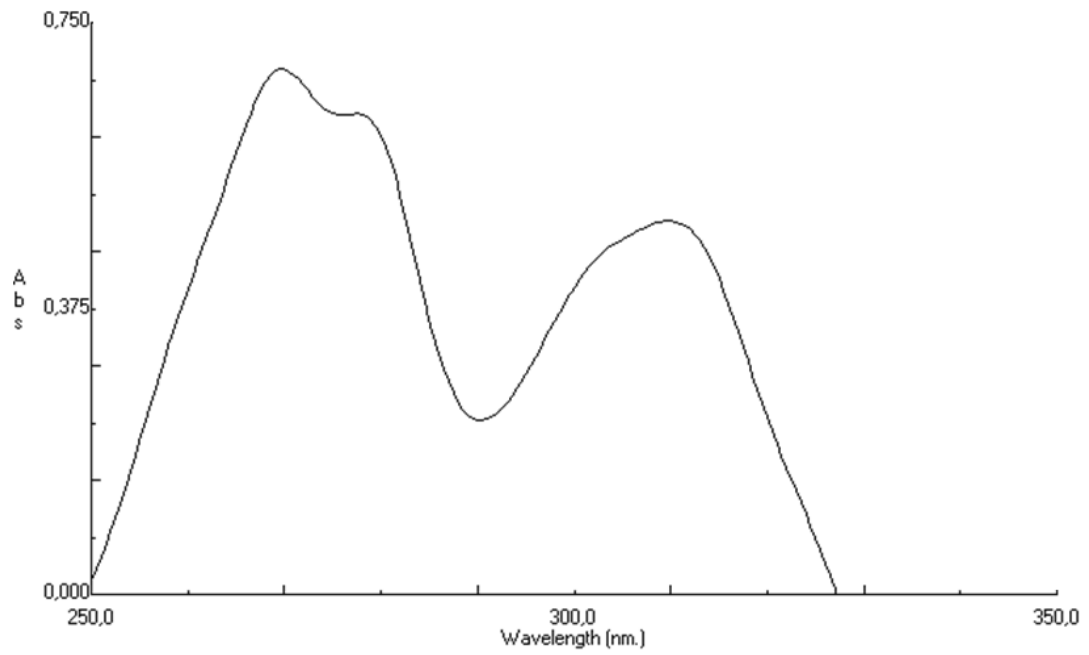
ν =C-H ger (cm^{-1})	ν -C-H ger (cm^{-1})	ν -O-C=O ger (cm^{-1})	ν -C=Cger (cm^{-1})	ν -C-H eğil (cm^{-1})	ν -C-O ger (cm^{-1})	ν =C-H eğil (cm^{-1})
3014- 3087	2967	1759 1732	1618	1398	1166	867

Tablo 3.10 Tetraetilenglikol dikumarin türevinin absorpsiyon ve emisyon-eksitasyon spektrum analiz verileri

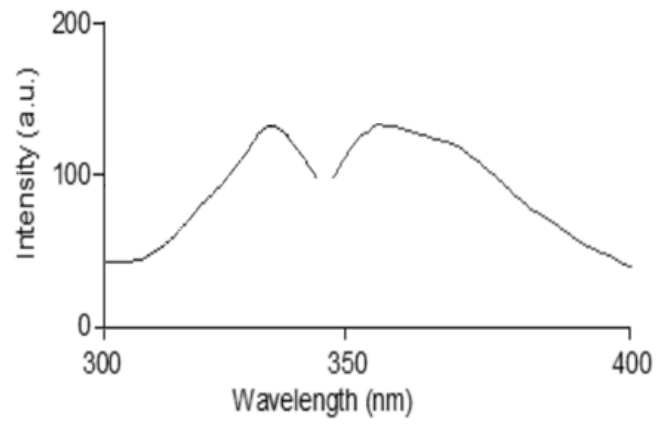
ϵ	λ_{abs}	λ_{ex}	λ_{em}	$\Delta\lambda$
$5,42 \times 10^3$ $5,86 \times 10^3$	317	336	355	19



Şekil 3.4b 4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-il kloroasetat türevinin FT-IR spektrumu

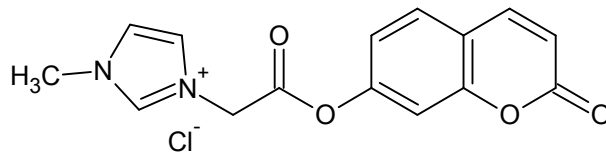


Şekil 3.4c 4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-il kloroasetat türevinin ACN’ de alınmış emisyon-eksitasyon spektrumu



Şekil 3.4d 4-Metil-2-okso-2H-kromen-7-il kloroasetat türevinin ACN’ de alınmış emisyon-eksitasyon spektrumu

3.1.1.5 1-Metil-3-{2-[(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)oksi]-2-oksoetil}-1H-imidazolyum Klorür Türevinin Yapısal Analizi



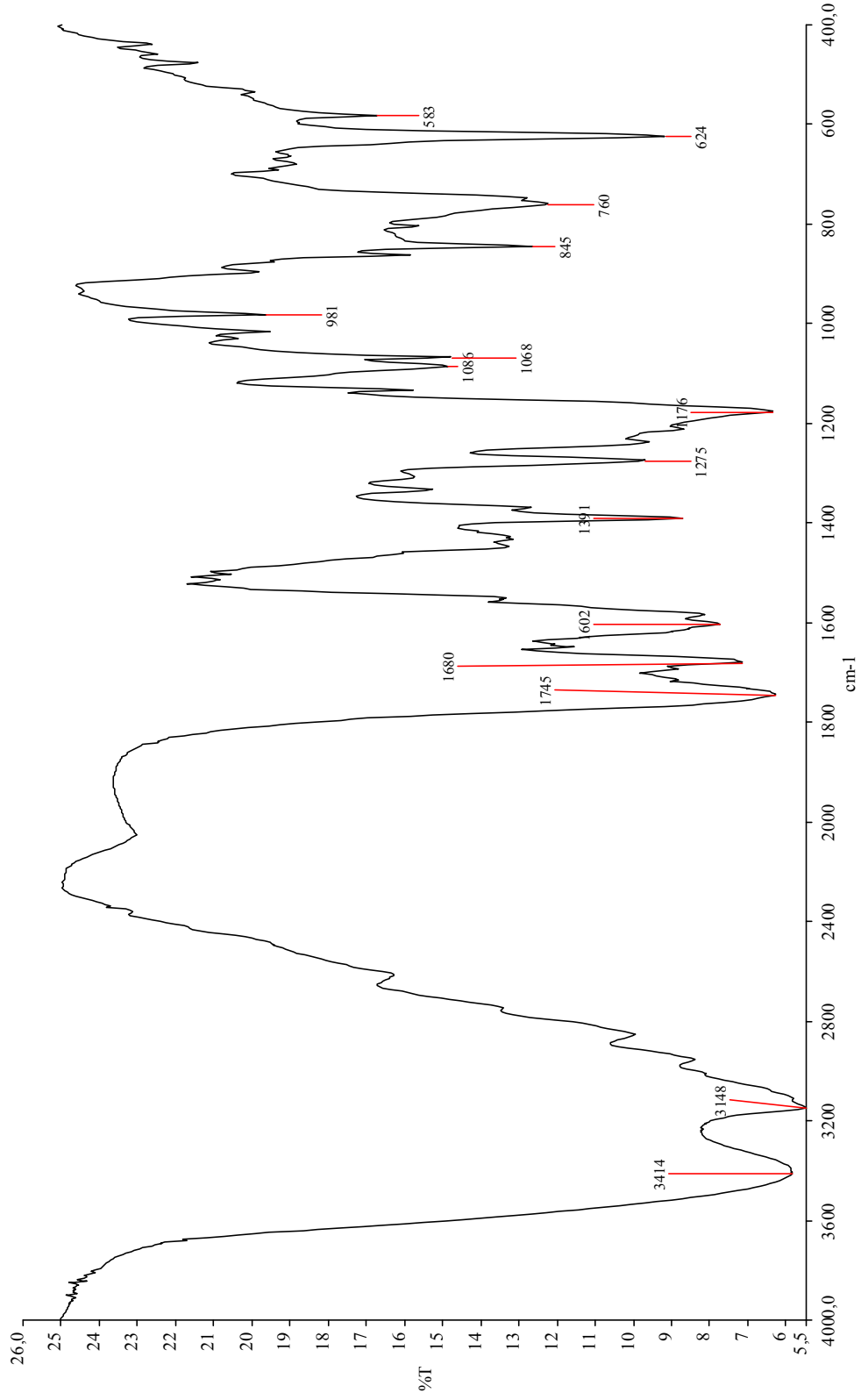
Şekil 3.5a 1-Metil-3-{2-[(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)oksi]-2-oksoetil}-1H-imidazolyum Klorür

Tablo 3.11 1-Metil-3-{2-[(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)oksi]-2-oksoetil}-1H-imidazolyum klorür türevinin FT-IR spektrum analiz verileri

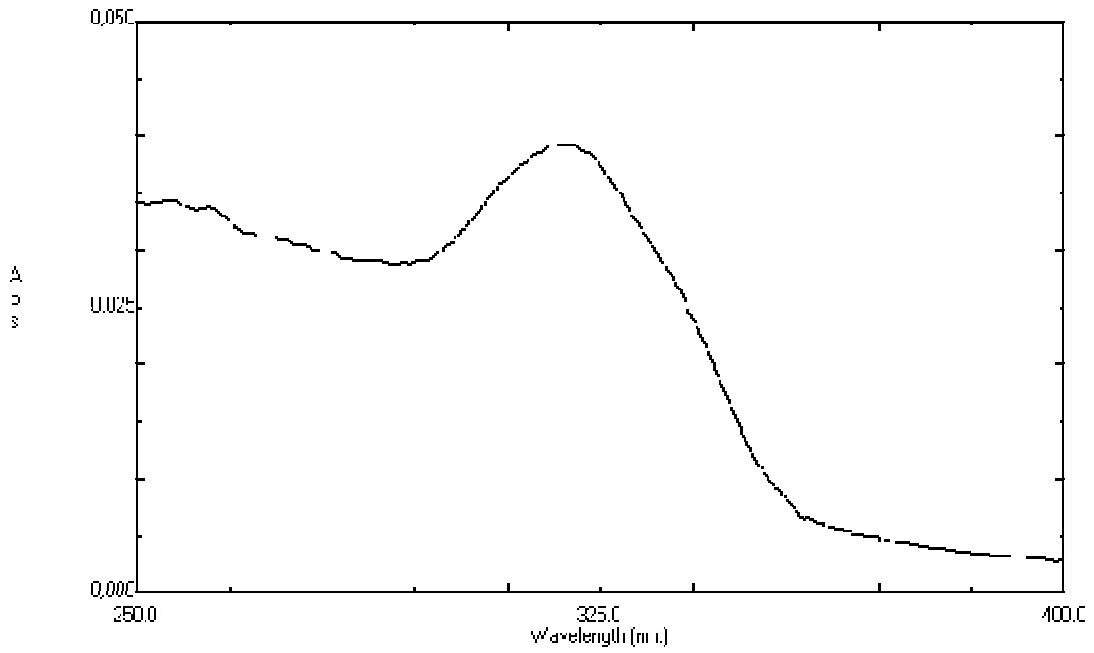
ν =C-H ger (cm^{-1})	ν -C-H ger (cm^{-1})	ν -O-C=O ger (cm^{-1})	ν -C=N ger (cm^{-1})	ν -C-H eğil (cm^{-1})	ν -C-O ger (cm^{-1})	ν =C-H eğil (cm^{-1})
3148	2870- 2950	1745 1680	1602	1391	1176	845

Tablo 3.12 1-Metil-3-{2-[(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)oksi]-2-oksoetil}-1H-imidazolyum klorür türevinin absorpsiyon ve emisyon-eksitasyon spektrum analiz verileri

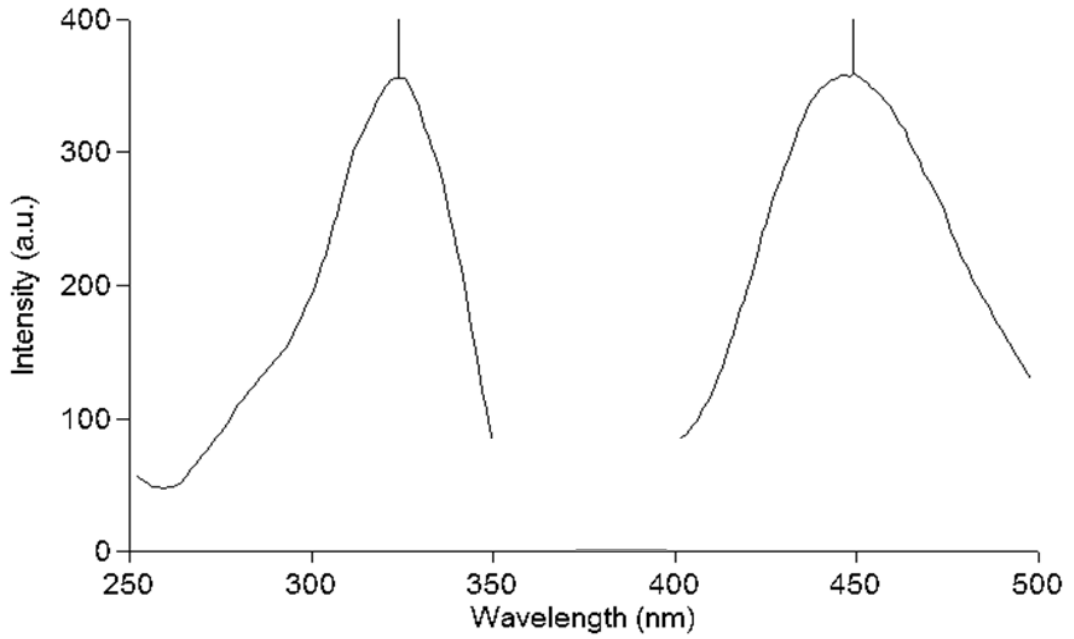
ϵ	λ_{abs}	λ_{ex}	λ_{em}	$\Delta\lambda$
1,36	319	324	449	125



Şekil 3.5b 1-Metil-3-{2-[(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)oksi]-2-oksoetil}-1H-imidazolyum Klorür Türevinin FT-IR spektrumu



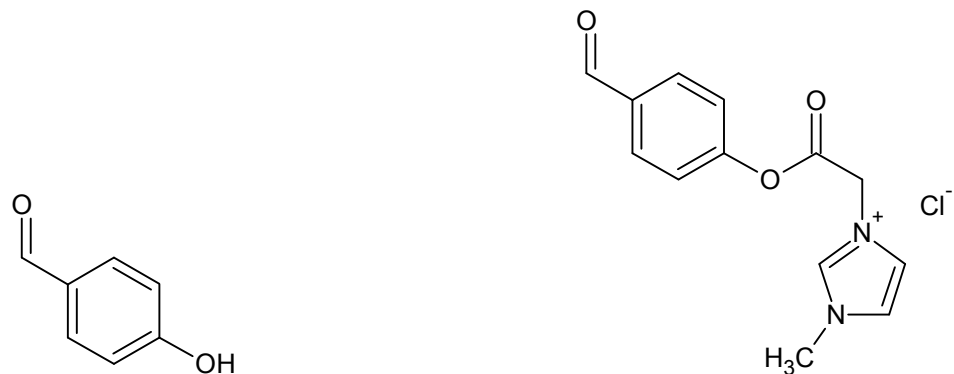
Şekil 3.5c 1-Metil-3-{2-[(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)oksi]-2-oksoetil}-1H-imidazolyum klorür türevinin ACN’de alınmış emisyon-eksitasyon spektrumu



Şekil 3.5d 1-Metil-3-{2-[(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)oksi]-2-oksoetil}-1H-imidazolyum klorür türevinin ACN’de alınmış emisyon-eksitasyon spektrumu

3.1.2 Azlakton İçeren İyonik Sıvıların Yapısal Analizi

3.1.2.1 4-Hidroksibenzaldehit ve 3-[2-(4-formilfenoksi)-2-oksoetil]-1-metilimidazolyum Klorür Türevinin Yapısal Analizi



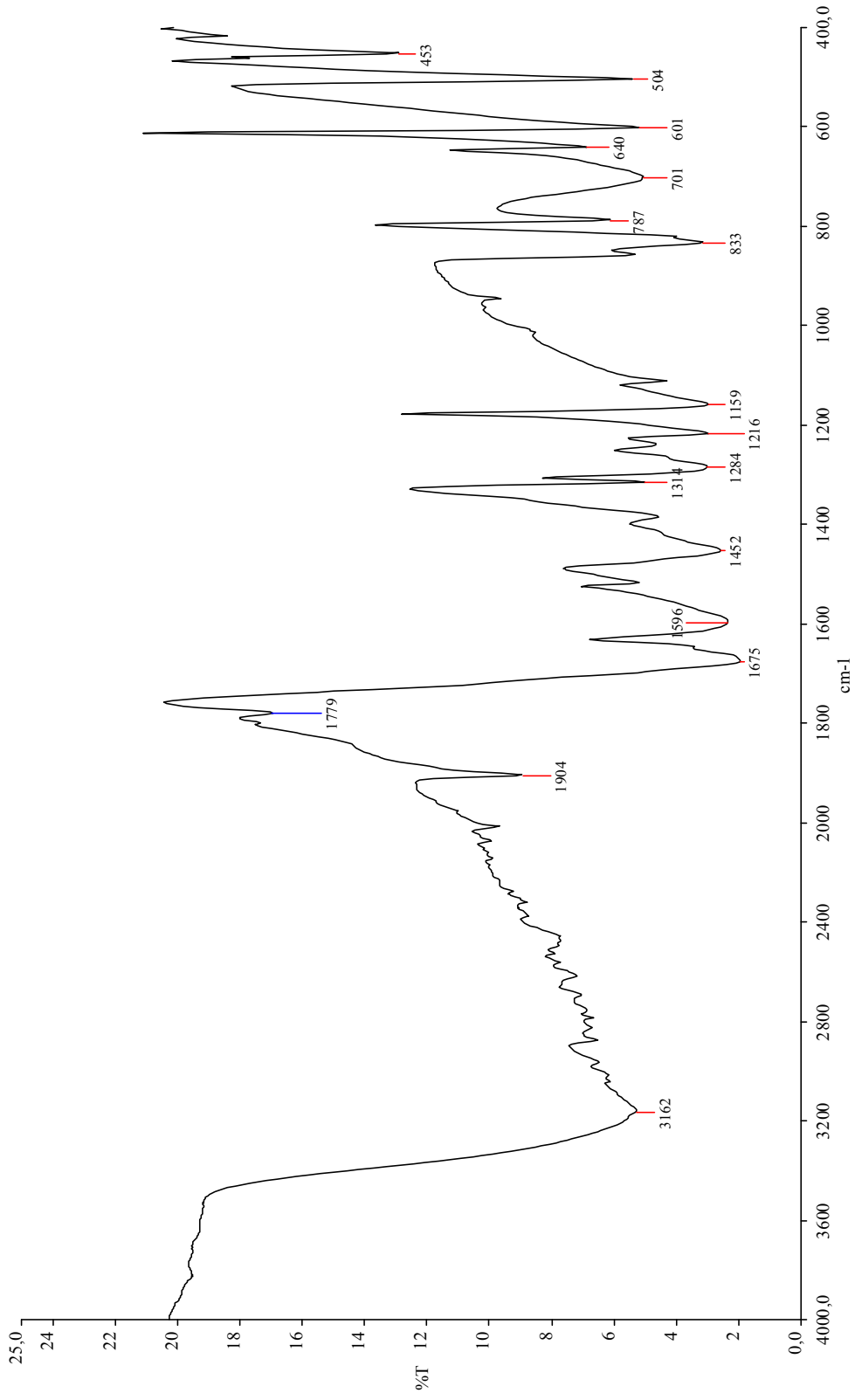
Şekil 3.6a 4-Hidroksibenzaldehit ve 3-[2-(4-formilfenoksi)-2-oksoetil]-1-etilimidazolyum klorür Türevleri

Tablo 3.13 4-Hidroksibenzaldehit çıkış maddesinin FT-IR spektrum analiz verileri

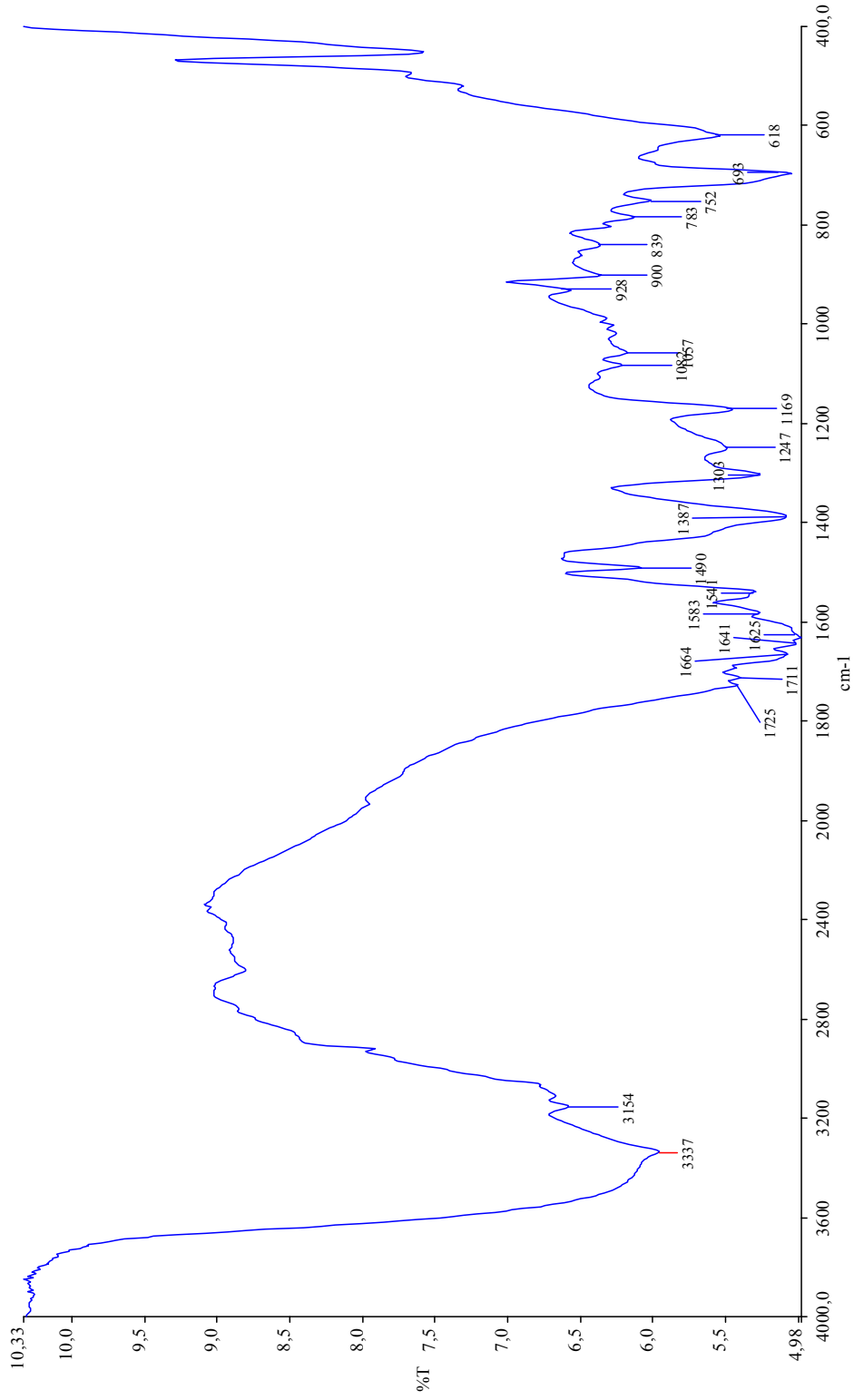
ν =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν H-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)	ν =C-H _{eğil} (cm ⁻¹)
3000-3164	2860	1675	1596	1159	833

Tablo 3.14 3-[2-(4-formilfenoksi)-2-oksoetil]-1-metilimidazolyum klorür Türevinin FT-IR spektrum analiz verileri

ν =C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-H _{ger} (cm ⁻¹)	ν -O-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν H-C=O _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=N _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C=C _{ger} (cm ⁻¹)	ν -C-O _{ger} (cm ⁻¹)
3000-3154	2840	1725	1711	1664-1625	1553	1169



Şekil 3.6b Benzaldehit çıkış maddesinin FT-IR spektrumu



Şekil 3.6c 3-[2-(4-formilfenoksi)-2-oksoetil]-1-metilimidazolyum klorür Türevinin FT-IR spektrumu

BÖLÜM DÖRT

TARTIŞMA

Bu çalışmada bir dizi tepkimeler sonucu organik sentezleri gerçekleştirilen floresans grup içeren iyonik sıvı türevlerinin sentez yöntemleri, saflaştırılmaları ve yapısal karakterizasyonları verilmiştir. Sentezlenen tüm türevlerin aydınlatılmasında FT-IR ve ¹H NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Yapılara ait spektrumlar ve bu spektrumlardan elde edilen veriler ortaya konulmuştur.

Tezin amacına yönelik ilk olarak *kumarin* İçeren İyonik Sıvıların hazırlanması amaçlanmış ve ilk türev olarak imidazolyum katyonu içeren iyonik sıvı olarak *kumarin- Tetraetilenglikol-imidazolyum klorür* türevi oluşturulmaya çalışılmıştır. Bu amaçla çıkış maddesi olarak resorsinol ve etil asetoasetat esteri kullanılarak H₂SO₄ katalizörlüğünde bir kumarin türevi olan *7-hidroksi-4-metil-2H-kromen-2-on* bileşiği hazırlanmıştır. Bu bileşik ile ayrıca hazırlanan *tetraetilenglikol ditosilat* türevi birebir mol oranlarında reaksiyona sokularak *4-metil-2-okso-2H-kromen-7-iltetraetilenglikoltosilat* sentezi gerçekleştirilmeye çalışılmıştır. Ancak bu basamakta ürünler saf elde edilememiş, karışımdan izole edilen ana ürünün FT-IR ve ¹H NMR spektrumları incelendiğinde ise elde edilen ürünün, beklenen üründen farklı olarak tetraetilen dikumarin olduğu saptanmıştır.

Kumarin içeren iyonik sıvı olarak hazırlanan ikinci türev için, 7-hidroksi-4-metil kumarin ve kloroasetil klorür ile trietilamin katalizörlüğünde THF içerisinde yapılan reaksiyonla *4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il kloroasetat* sentezlenmiş ve sentezlenen bu türev asetonitril içerisinde 1-metil imidazol ile reaksiyona sokularak *1-metil-3-{2-[(4-metil-2-okso-2H-kromen-7-il)oksi]-2-oksoetil}-1H-imidazolyum klorür* oluşturulmuştur. Ardışık tepkimeler sonucu elde edilen yapıların karakterizasyonları FT-IR ve ¹H NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın diğer bir safhasında Azlakton içeren iyonik sıvıların sentezlenmesi amacıyla 4-hidroksi benzaldehit, trietilamin ve THF içersinde kloroasetil klorür ile reaksiyona sokulmuş elde edilen bileşik 1-metil imidazol ile yine yukarıdaki türev gibi *3-[2-(4-formilfenoksi)-2-oksoetil]-1-metilimidazolyum Klorür* türevi hazırlanmıştır. Ancak yapının azlakton yapısını oluşturacak benzaldehit kısmının N-açilaminoasitlerle reaksiyonu halkalaşma reaksiyonu mevcut denenilen yöntemlerle gerçekleştirilememiştir ancak elde edilen son yapıda amaçlanan organik yapı içeren iyonik sıvı türevi olarak literatüre kazandırılmıştır.

KAYNAKÇA

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., Tambyrajah, V. (2002), Quaternary ammonium zinc- or tin-containing ionic liquids: water insensitive, recyclable catalysts for Diels–Alder Reactions, *Green Chem.*, 4, 24-26
- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., Tambyrajah, V. (2003), Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chem. Commun.*, 70-71
- Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I., Davis, J. H., Am J. (2002), CO₂ capture by a task-specific ionic liquid, *Chem. Soc.*, 124, 926-927
- Bhalla, M., Nathani, P. K., Kumar, A., Bhalla, T. N., Shanker, K., Indian, J. (1992), Synthesis and antiinflammatory activity of benzopyran-2-ones and their derivatives, *Chem.*, 31 (B), 183–186.
- Bhatt, A. I., Bond, A. M., MacFarlane, D. R., Zhang, J., Scott J. L., Strauss C. R., et al. (2006), A critical assessment of electrochemistry in a distillable room temperature ionic liquid, DIMCARB, *Green Chem.*, 8, 161-171
- Biron, E., Otis, F., Meillon, J.-C., Robitaille, M., Lamothe, J., Hove, P. V., Cormier, M.-E., Voyer, N. (2004). Design, synthesis and characterization of peptide nanostructures having ion channel activity. *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 12, 1279-1290.
- Brufola, G., Fringuelli, F., Piermatti, O. ve Pizzo, F., Simple and efficient one-pot preparation of 3-substituted coumarins in water, *Heterocycles* 43, P.1257., 1996
- Cai, Y., Peng, Y., Song, G. (2006), Amino-functionalized ionic liquid as an efficient and recyclable catalyst for Knoevenagel Reactions in water, *Catal. Lett.*, 109, 61-64

- Chiappe, C., Malvaldi, M., Pomelli, C.S. (2009), Ionic liquids: solvation ability and polarity, *Pure Appl. Chem.*, *81*, 767-776
- Chum, H. L., Koch, V. R., Miller, L. L., Osteryoung, R. A. (1975). Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. *J. Am. Chem. Soc.* *97*: 3264-3265
- Chung, S. H., Lopato, R., Greenbaum, S. G., Shirota, H., Castner, E. W., Wishart, J. F. (2007), nuclear magnetic resonance study of the dynamics of imidazolium ionic liquids with $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ vs $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ Substituents, *J. Phys. Chem. B*, *111*, 4885-4893
- Deana, A.J., *Med. Chem.* *26*, Pp. 580–585., 1983
- Diaz, L., Villacampa, B., Lopez-Collahorra, F., Velasco, D. (2002), Synthesis of polyconjugated carbazolyl-oxazolones by a tandem Hydrozirconation–Erlenmeyer Reaction. study of their hyperpolarizability values, *Tetrahedron Letters*, *43* (4), 4333- 4337
- Earle, M. J., Esperanca, J., Gilea, M. A., Lopes J. N. C., Rebelo L. P. N., Magee J. W., et al (2006), The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, *439*, 831-834
- Ertekin, K., Alp S., Karapire, C., Yenigül, B., Henden, E., İçli, S. (2000), Fluorescence emission studies of an azlactone derivative embedded in polymer films an optical sensor for ph measurements, *Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry* *137*, 155-161
- Ertekin, K., Alp S., Karapire, C., Yenigül, B., İçli, S. (2003), Photophysical and photochemical characteristics of an azlactone dye in sol-gel matrix; a new fluorescent pH indicator, *Dyes And Pigment,s* *56*, 125-133

- Fan, G. J., Mar, W., Park, M. K., Wook Choi, E., Kim, K., Kim, S. (2001), A novel class of inhibitors for steroid 5-reductase: synthesis and evaluation of umbelliferone derivatives, *Bioorg. Med. Chem. Lett*, *11*, 2361-2363
- Favre-Reguillon, A., Dumont, N., Dunjic, B., Lemaire. (1997). Polymetric and immobilized crown compounds, materials for ion separation. *Tetrahedron*, *53* (4), 1343-1360.
- Fernicola, A., Panero, S., Scrosati, B., Tamada, M., Ohno, H. (2007), New Types of Brønsted Acid–Base Ionic Liquids-Based Membranes for Applications in PEMFCs, *Chem. Phys. Chem*, *8*, 1103-1107
- Feroci, M., Chiarotto, I., Orsini, M., Sotgiu, G., Inesi, A. (2008), Reactivity of Electrogenated N-Heterocyclic Carbenes in Room-Temperature Ionic Liquids. Cyclization to 2-Azetidinone Ring via C-3/C-4 Bond Formation, *Adv. Synth. Catal.*, *350*, 1355-1359
- Fröba, A.P., Kremer, H., Leipertz, A.(2008), Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure, *J. Phys. Chem. B*, *112* 12420
- Gabriel, S., Weiner, J. (1888), Ueber einige abkömmlinge des propylamins, *Ber.*, *21* (2), 2669–2679
- Gale, R. J., Osteryoung, R. A. (1979). Potentiometric investigation of dialuminium heptachloride formation in aluminum chloride-1-butylpyridinium chloride mixtures, *Inorganic Chemistry*, *18*, 1603-105
- Guo, S., Du, Z., Zhang, S., Li, D., Li, Z., Deng, Y. (2006), Clean Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime in caprolactambased Brønsted acidic ionic liquids, *Green Chem.*, *8*, 296-300

- Hapiot, P., Lagrost, C. (2008), Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids, *Chem. Rev.*, *108*, 2238-2264
- Himmler, S., Koenig, A., Wasserscheid, P. (2007), Synthesis of [EMIM]OH via bipolar membrane electrodialysis – precursor production for the combinatorial synthesis of [EMIM]-based ionic liquids, *Green Chem.*, *9*, 935-942
- Hou, Y., Gu, Y., Zhang, S., Yang, F., Ding, H., Shan, Y. (2008), Novel binary eutectic mixtures based on imidazole, *J. Mol. Liquids*, *143*, 154-159
- Huang, J.-F., Baker, G.A., Luo, H., Hong, K., Li, Q.-F., Bjerrum, N. J., Dai, S. (2006), Brønsted acidic room temperature ionic liquids derived from N,N-dimethylformamide and similar protophilic amides, *Green Chem.*, *8* 599.
- Jacquemin, J., Nancarrow, P., Rooney, D. W., Gomes, M. F. C., Husson, P., Majer, V. (2008), Prediction of ionic liquid properties. 1. volumetric properties as a function of temperature at 0.1 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, *53*, 716-726.
- Jhong, H.R., Wong, D.S.H., Wan, C.C., Wang, Y. Y., Wei T.C. (2009), A novel deep eutectic solvent-based ionic liquid used as electrolyte for dye-sensitized solar cells, *Electrochem. Commun.*, *11*, 209.-211
- Johnson, J.R.(1942), The Perkin Reaction and related reactions, *Org. React.*, *1*, 210
- Lecocq, V., Graille, A., Santini, C. C., Baudouin, A., Chauvin, Y., Basset, J.M., et al. (2005), Synthesis and characterization of ionic liquids based upon 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium chloride/ZnCl₂, *New J. Chem.*, *29*, 700-706
- Leveque, J. M., Estager, J., Draye, M., Cravotto, G., Boffa, L., Bonrath, W. (2007), Synthesis of ionic liquids using non conventional activation methods: an overview, *Monatsh. Chem.*, *138*, 1103
- Li, W., Zhang, Z., Han, B., Hu, S., Song, J., Xie, Y., et al. (2008), Switching the basicity of ionic liquids by CO₂, *Green Chem.*, *10*, 1142-1143

- Liang, H. Y., Li, H., Wang, Z.X., Wu, F., Chen, L. Q., Huang, X. J. (2001), New binary room-temperature molten salt electrolyte based on urea and LiTFSI, *J. Phys. Chem. B*, *105*, 9966-9969
- Liu, S. F., Fukuyama, T., Sato, M., Ryu, L. (2004), Continuous microflow synthesis of butyl cinnamate by a Mizoroki-Heck Reaction Using a low-viscosity ionic liquid as the recycling reaction medium, *Organic Process Research & Development*, *8*, 477-481
- Ma, H. Y., Wan, X. H., Chen, X. F., Zhou, Q. F. (2003), Design and synthesis of novel chiral ionic liquids and their application free radical polymerization of methyl methacrylate, *Chinese Journal of Polymer Science*, *21*, 265-270
- MacFarlane, D. R., Pringle, J. M., Johansson, K. M., Forsyth, S. A., Forsyth, M. (2006), Lewis base ionic liquids, *Chem. Commun.*, 1905.
- Ogihara, W., Aoyama, T., Ohno, H. (2004), Polarity measurement for ionic liquids containing dissociable protons, *Chem. Lett.*, *33*, 1414.
- Ohno, H. (2006), Functional design of ionic liquids, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, *79*, 1665-1680
- Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Morvan, D. (2010), Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications, *Applied Catalysis A: General*, *373* 1-56
- Oxley, J. D., Prozorov, T., Suslick, K. S., Am, J. (2003), Sonochemistry and sonoluminescence of room-temperature ionic liquids, *Chem. Soc.*, *125*, 11138.
- Paape, N., Wei, W., Bösmann, A., Kolbeck, C., Maier, F., Steinrück, H. P., Wasserscheid, P., Schulz, P.S. (2008), Chloroalkylsulfonate ionic liquids by ring opening of sultones with organic chloride salts, *Chem. Commun.*, 3867-3869

- Pechmann, H. V. and Duisberg, C. (1883), Ueber die verbindungen der phenole mit acetessigäther.[synthesis of coumarin derivatives], *Ber Dtsch Chem Ges*, **16** , 2119–2122.,
- Phan, L., Andreatta, J. R., Horvey, L. K, Edie, C. F., Luco, A. L., Mirchandani, A., et al. (2008), Switchable-polarity solvents prepared with a single liquid component, *J. Org. Chem.*, **73**, 127-132
- Samu, E., Huszthy, P., Somogyi, L., Hollosi, M. (1999). Enantiometrically pure chiral phenazino-crown ethers: synthesis, preliminary circular dichroism spectroscopic studies and complexes with the enantiomers of 1-arethyl ammonium salts. *Tetrahedron Asymmetry*, **10**, 2775-2795.
- Sardari, S., Mori, Y., Horita, K., Micetich, R.G., Nishibe, S. Ve Daneshtalab, M. (1999), Synthesis and antifungal activity of coumarins and angular furanocoumarins, *Bioorg. Med. Chem.*, **7** , 1933.
- Schneider, S., Hawkins, T., Rosander, M., Vaghjiani, G., Chambreau, S., Drake, G. (2008), Ionic liquids as hypergolic fuels, *Energy Fuels*, **22**, 2871.
- Schultz, R. A., White, B. D., Dishong, D. M., Arnold, K. A. Ve Gokel, G. W. 1985). 12-, 15- and 18-membered ring nitrogen-pivot lariat thers:syntheses,properies and sodium and ammonium cation binding properties. *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 6659-6668.
- Seddon, K. R., Stark, A., and Torres, M. J. (2000), Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.*, **72** (12), 2275–2287
- Seddon, K. R (1997), Ionic liquids for clean technology, *J. Chem. Tech. Biotechnol*, **68**, 351-356

Seddon, K. R; (1998). In molten salt forum: Proceedings of 5th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, 5-6, 53-62

Shirner, R.L. (1942), *Org. React. I*, P. 1.,

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. (1998), Enstrümantal Analiz İlkeleri (E. Kılıç, F. Köseoğlu, H. Yılmaz, Çev.). Ankara: Bilim Yayıncılık, (Orijinal çalışma basım tarihi 1971)

Smiglak, M., Reicher, W. M., Holbrey, J. D., Wilkes, J. S., Sun L.Y., Thrasher J.S., et al. (2006), Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth?, *Chem. Commun.*, 2554–2556.

Smiglak, M., Holbrey, J. D., Griffi, S. T., Reichert W. M., Swatloski, R. P., Katttitzky, A. R., et al. (2007), *Green Chem.*, 9, 90-98

Srivastava, R., Fujita, S. I., Okamura, S., Arai, M. (2009), Alkylation of aromatic compounds with multicomponent lewis acid catalysts of ZnCl₂ and ionic liquids with different organic cations, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 96, 55-64

Sushilkumar, S. B. and Devanand, B.S. (2004), Samarium(III) catalyzed one-pot construction of coumarins, *Tetrahedron Letter*, 45, 7333-8001

Takeda, S. and Aburada, M. (1981), The Choleretic Mechanism of coumarin compounds and phenolic compound, *J. Pharmacobiodyn.* 4, 1981, Pp. 724–729.

Trouw, F. R and Price, D. L. (1999), Chemical applications of neutron scattering, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 50, 571-601

Tuncer, H. ve Erk, Ç. (2000). Synthesis and fluorescence spectroscopy of bis(ortho and para-carbonyl)phenyl glycols. *Dyes and Pigments*, 44, 81-86.

Turki, H., Abid, S., Fery-Forgues, S. Ve El Gharbi, R. (2007), Optical Properties Of New Fluorescent Iminocoumarins: Part 1, *Dyes And Pigments* 73, 311-316,

- Tyagi Y. K. (2000), *Studies on the synthesis of azides and heterocyclic triazoles and investigation on biotransformation of polyphenols*, Thesis, CCS University, Meerut
- Valeur, B. (2002), Fluorescence. in molecular fluorescence principles and applications (1st ed.) (37-38), Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH
- Walden, P. (1914), Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts[J], *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 1800, 405-422
- Walshe, M., Howarth, J., Kelly M. T., Kennedy, R. O., Smyth, M. R. (1997), The preparation of a molecular imprinted polymer to 7- hydroxycoumarin and its use as a solid-phase extraction material, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 16, 319.
- Welton, T. (1999), Room-temperature ionic liquids. solvents for synthesis and catalysis, *Chem. Rev.*, 99, 2071-2083
- Wilkes, J. S., Levisky, J. A., Wilson, R. A., 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
- Winkel, A., Reddy, P. V. G., Wilhelm R. (2008), recent advances in the synthesis and application of chiral ionic liquids, *Synthesis* 999.
- Yamato, K., Fernandez, F. A., Vogel, H. F., Bartsch, R. A., Dietz, M. L. (2002). Stereospecific synthesis of cis-trans-dicyclohexano-18-crown-6 and K^+ complexation by the five dicyclohexano-18-crown-6 isomers. *Tetrahedron Letters*, 43, 5229-5232.
- Yavari, I., Hekmat-Shoar, R. and Zonouzi, A. (1998), A new and efficient route to 6-carboxymethylcoumarins mediated by vinyltriphenylphosphonium salt, *Tetrahedron Lett.* 39, 2391.,

Yang, C.H., Chiang, C., Liu, K., Perg, S., Wang, R., (1980), *Yao Huseh Tung Pao* 15, 48–54.,

Yoshizawa-Fujita, M., Johansson K., Newman P., MacFarlane D.R., Forsyth M. (2006), Novel Lewis-base ionic liquids replacing typical anions, *Tetrahedron Lett.*, 47, 2755-2758

Zhang J.M., Zhang F.J., Dong K., Zhang Y.Q., Shen Y.Q., Lv X.M. (2006), Supported absorption of CO₂ by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids, *Chem. Eur. J.*, 12, 4021-4026