



**TRİMERİK FOSFAZEN ESASLI
YENİ İYONİK SİVİLLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU
VE BAZI UYGULAMALARI**

ALİ DESTEGÜL

**DOKTORA TEZİ
KİMYA ANA BİLİM DALI
Prof. Dr. AHMET KARADAĞ**

2020

Her hakkı saklıdır

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

DOKTORA TEZİ

TRİMERİK FOSFAZEN ESASLI YENİ İYONİK SIVILARININ
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI UYGULAMALARI

ALİ DESTEĞÜL

TOKAT
Haziran - 2020

Her hakkı saklıdır



Bu tez çalışması;

TÜBİTAK tarafından COST114Z740 nolu poje ile desteklenmiştir.

Ali DESTEGÜL tarafından hazırlanan “**Trimerik Fosfazen Esaslı Yeni İyonik Sıvılarının Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Uygulamaları**” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 25 HAZİRAN 2020 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen Jüri tarafından Oy Birliği / Oy Çokluğu İle 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. Cemil ALKAN

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Üye

Prof. Dr. Uğur KÖLEMEN

Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi

Üye

Doç. Dr. Duran KARAKAŞ

Cumhuriyet Üniversitesi

Üye

Doç. Dr. Hayreddin GEZEĞEN

Cumhuriyet Üniversitesi

İmza



ONAY



Prof. Dr. Çetin ÇEKİÇ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü



TEZ BEYANI

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

Ali DESTEGÜL

25 Haziran 2020

ÖZET

DOKTORA TEZİ

TRİMERİK FOSFAZEN ESASLI YENİ İYONİK SIVILARININ SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI UYGULAMALARI

ALİ DESTEĞÜL

TOKAT GAZİOSMANPAŞA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANA BİLİM DALI

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

Bu çalışmada, heksaklorosiklotrifosfazen trimerinin farklı diaminlerle reaksiyonundan kısmen sübtitüte fosfazen bileşikleri (1-2) sentezlenip, bunların üç farklı aminoalkol bileşiği (2-dimetilaminoetanol, 3-dimetilamino-1-propanol ve 4-piridinmetanol) ile reaksiyonundan tamamen sübtitüte mono(4-florobenzil)-spirofosfazen bileşikleri elde edildi. Daha sonra, bu bileşikler metil iyodür (CH_3I) ile etkileştirilerek kuaternize azot atomlarına sahip poliiyot tuzları (7-10) sentezlendi ve nihayet bu poliiyot tuzlarındaki I^- anyonları NTf_2^- ve BF_4^- anyonları ile yer değiştirme reaksiyonları ile yeni fosfazen esaslı iyonik sıvılar (FEİS) (11-18) elde edildi.

Sentezlenen FEİS'lerin yapı analizleri için element analizi, FTIR, bir-boyutlu (^1D) ^1H -, ^{13}C - ve ^{31}P -NMR teknikleri kullanıldı. Isıl kararlılıkları termik analiz (TA) teknikleriyle (TG/DTG, DTA) belirlendi. Viskozite ölçümleri ise koni-plak viskozimetresi kullanılarak yapıldı. İlave olarak, yeni FEİS'lerin tribolojik özellikleri, organik alan etkili transistörler (OFET) için potansiyelleri ve lityum iyon pillerinde performans artırmak için ticari elektrolitlere katkı maddesi olarak kullanımları araştırıldı.

Dielektrik sabitleri oldukça yüksek bulunan FEİS'ler ile üretilen OFET'lerin düşük voltajlarda çalıştıkları tespit edildi. Diğer taraftan, triboloji çalışmalarında FEİS'lerin yağlayıcı özelliklerinin çok iyi olmadığı görüldü. Lityum iyon pili araştırmalarında ise FEİS 9 ve 10 katkılı elektrolitlerde kapasite kaybının katkısız elektrolitten çok daha fazla olduğu belirlendi.

2020, 163 SAYFA

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

ABSTRACT

DOCTORATE THESIS

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SOME APPLICATIONS OF TRIMERIC PHOSPHAZENE BASED NEW IONIC LIQUIDS

ALİ DESTEGÜL

TOKAT GAZİOSMANPAŞA UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE
CHEMISTRY MAIN SCIENCE

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

In this study, partially substituted phosphazene compounds (**1-2**) were synthesized from the reaction of the hexachlorocyclotriphosphazene trimer with different diamines and completely substituted mono (4-fluorobenzyl)-spiroposphazene compounds were obtained from their reaction with three different aminoalcohols compounds (dimethylaminoethanol, dimethylamino-1-propanol and 4-pyridylmethanol). Then, polyiodide salts (**7-10**) with quaternized nitrogen atoms were synthesized by reacting these compounds with methyl iodide (CH₃I) and finally, the new phosphazene-based ionic liquids (PILs) (**11-18**) were obtained by displacement reactions of the I⁻ anions in these polyiodo salts with the NTf₂⁻ and BF₄⁻ anions.

Elemental analysis, FTIR, one-dimensional (¹D) ¹H-, ¹³C- and ³¹P-NMR techniques were used for structural analyses of synthesized PILs. Thermal stabilities of PILs was determined by thermal analysis (TA) techniques (TGA / DTG, DTA). Also their viscosity measurements were made using a cone-plate viscometer. In addition, the tribological properties of new PILs, their potential for organic field-effect transistors (OFET) and their usage as additives to commercial electrolytes to improve the performance of lithium ion cells were investigated.

It was determined that OFETs produced with PILs with very high dielectric constants operate at low voltages. On the other hand, it was observed that the lubricating properties of PILs were not very fine in tribology studies. In lithium ion cell research, it was determined that the capacity loss in PILs **9** and **10** doped electrolytes was much higher than that of pure electrolyte.

2020, 163 PAGES

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

ÖNSÖZ

Doktora tezi çalışmalarında ilgisini ve bilgisini benden esirgemeyen, sabırla tahammül eden, TÜBİTAK COST projesinde çalışmama vesile olan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ'a (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı) teşekkürü bir borç bilirim.

Çalışmalarında desteklerini esirgemeyen ikinci danışmanım Sayın Prof. Dr. Zeynel KILIÇ'a çok teşekkür ederim.

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. Cemil ALKAN (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı) ve Sayın Prof. Dr. Uğur KÖLEMEN'e (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fizik 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 TEKİN (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 değerli arkadaşım Arş. Gör. Dr. Hüseyin AKBAŞ'a teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen anne ve babama çok teşekkür ederim.

Ali DESTEGÜL

25 Haziran 2020

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	i
ABSTRACT.....	ii
ÖNSÖZ	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGE ve KISALTMALAR	v
ŞEKİL LİSTESİ.....	vi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xv
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER	5
2.1. Fosfazenler.....	5
2.2. İyonik Sıvılar	10
2.2.1. İyonik sıvıların adlandırılması	14
2.2.2. İyonik sıvı çeşitleri.....	15
2.2.3. İyonik sıvıların sentezi	25
2.2.4. İyonik sıvıların kullanıldığı reaksiyonlar	31
2.2.5. İyonik sıvıların uygulama alanları	33
2.3. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvılar	35
2.3.1. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların uygulama alanları	37
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	38
3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller	38
3.2. Analizlerde Kullanılan Cihazlar	38
3.3. Yöntem.....	49
3.3.1. Sentez.....	49
3.3.2. Bileşiklerin adlandırılması ve kapalı formülleri	53
3.4. Deneysel Bölüm.....	59
3.4.1. [P ₂ P ₁ ₁₃ N] (Bileşik 3)	59

3.4.2. [P ₂ P ₂ ₂ 3N] (Bileşik 4)	59
3.4.3. [P ₂ 2P ₃ ₃ 3N] (Bileşik 5)	59
3.4.4. [P ₁ 2P ₃ ₃ 3N] (Bileşik 6)	60
3.4.5. [P ₂ 2P ₁ ₁ 3N][I] ₄ (Bileşik 7)	60
3.4.6. [P ₂ 2P ₂ ₂ 3N][I] ₄ (Bileşik 8)	60
3.4.7. [P ₂ 2P ₃ ₃ 3N][I] ₄ (Bileşik 9)	60
3.4.8. [P ₁ 2P ₃ ₃ 3N][I] ₄ (Bileşik 10)	60
3.4.9. [P ₂ 2P ₁ ₁ 3N][NTf ₂] ₄ (Bileşik 11)	60
3.4.10. [P ₂ 2P ₂ ₂ 3N][NTf ₂] ₄ (Bileşik 12)	61
3.4.11. [P ₂ 2P ₃ ₃ 3N][NTf ₂] ₄ (Bileşik 13)	61
3.4.12. [P ₁ 2P ₃ ₃ 3N][NTf ₂] ₄ (Bileşik 14)	61
3.4.13. [P ₂ 2P ₁ ₁ 3N][BF ₄] ₄ (Bileşik 15)	61
3.4.14. [P ₂ 2P ₂ ₂ 3N][BF ₄] ₄ (Bileşik 16)	61
3.4.15. [P ₂ 2P ₃ ₃ 3N][BF ₄] ₄ (Bileşik 17)	62
3.4.16. [P ₁ 2P ₃ ₃ 3N][BF ₄] ₄ (Bileşik 18)	62
4. BULGULAR ve TARTIŞMA	63
4.1. Element Analizi Sonuçları	63
4.2. IR Spektrumu Yorumları	64
4.3. ³¹ P-NMR Spektrum Yorumları	67
4.4. ¹ H- ve ¹³ C-NMR Spektrumlarının Yorumları	71
4.5. Termik Analiz Çalışmaları	82
4.6. Viskozite Ölçümleri	87
4.7. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Elektriksel İletkenlik ve Dielektrik ölçümleri	91
4.7.1. Elektriksel iletkenlik ölçümü	91
4.7.2. Dielektrik ölçümleri	93
4.8. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların OFET Uygulamaları	97
4.8.1. Transistör üretimi ve karakterizasyonu	101
4.9. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Tribolojide Kullanımı	102
4.10. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Lityum-İyon Pillerinde Kullanımı	106
4.10.1. Elektrokimyasal kararlılık penceresinin belirlenmesi	108
4.10.2. Şarj/deşarj kapasitesi ve döngü performansının belirlenmesi	113

5. SONUÇ	122
6. KAYNAKLAR.....	117
7. EKLER.....	123
7.1. IR Spektrumları.....	123
7.2. ³¹ P NMR Spektrumları.....	129
7.3. ¹ H NMR Spektrumları.....	135
7.4. ¹³ C NMR Spektrumları	139
7.5. TG Eğrileri.....	143
7.6. DTG Eğrileri	144
7.7. DSC Eğrileri	145
7.8. Aşınma Testinde Sürtünme Katsayısının Değişim Grafikleri	147
7.9. Aşınma İzi Profilleri	153
7.10. Şarj/Deşarj Eğrileri	159
8. ÖZGEÇMİŞ.....	162

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simgeler	Açıklama
----------	----------

Hz	Hertz
J	Eşleşme sabiti
mL	Mililitre
mmol	Milimol
°C	Santigrad
cP	Santipois

Kısaltmalar	Açıklama
-------------	----------

CDCl ₃	Dötero Kloroform
CV	Dönüşümlü Voltametre
DEC	Dietil Karbonat
DMF	Dimetil formamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit
D ₂ O	Dötero Su
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Türevsel Termogravimetri
EC	Etilen Karbonat
EÇT	Elektriksel Çift Tabaka
EtAc	Etil asetat
FEİS	Fosfazen Esaslı İyonik Sıvı
IR	Kızılötesi Spektroskopisi
İS	İyonik Sıvı
LSV	Doğrusal Taramalı Voltametre
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans

NTf ₂	Bis(Triflorometan)Sülfonimid Anyonu
OFET	Organik Alan Etkili Transistör
TG	Termogravimetri
THF	Tetrahidrofuran



ŞEKİL LİSTESİ

<u>Şekil</u>	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1. (a) Trimer ve (b) tetramer'in yapısı	2
Şekil 2.1. Fosfazen yapısının genel gösterimi	5
Şekil 2.2. Fosfazen kimyasından türetilen çeşitli moleküler yapılar	6
Şekil 2.3. Fosfazen halkasında difonksiyonel grupların olası bağlanma düzeni	7
Şekil 2.4. Fosfazenlerin sınıflandırılması	8
Şekil 2.5. Fosfazen halkasında P-N bağının gösterimi	9
Şekil 2.6. (a) Trimerde düzlem dışı $d_{\pi-p_{\pi}}$ bağı ve (b) düzlem içi π -bağı oluşumu	9
Şekil 2.7. Geçmişten günümüze iyonik sıvılar	14
Şekil 2.8. İyonik sıvı çeşitleri	16
Şekil 2.9. PİS'lerin gösterimi	17
Şekil 2.10. PİS örnekleri	17
Şekil 2.11. APİS'lerin gösterimi	18
Şekil 2.12. Analiz edilen APİS'lerin yapısı ve kısaltması	19
Şekil 2.13. (a) Mono-, (b) di- ve (c) tri- katyonik hidrofobik magnetik iyonik sıvılar... ..	20
Şekil 2.14. PMİS'lerin genel sentez yolu	23
Şekil 2.15. PMİS'lerin tam sınıflandırılması	24
Şekil 2.16. Göreve özgü İS'ler için fonksiyonelleştirilmiş imidazolyum tuzları	25
Şekil 2.17. İyonik sıvıların hazırlanması için yaygın yollar	26
Şekil 2.18. İS'ler için iki farklı hazırlama yolu: (a) anyon değişimini takip eden tersiyer aminlerin kuaternizasyonu, (b) aminlerin nötralizasyonu	27
Şekil 2.19. Alkilasyon ve anyon metatezi	28
Şekil 2.20. İS bmimBr'nin MD destekli sentezi	28
Şekil 2.21. MD destekli İS sentezi	29
Şekil 2.22. 1-alkil-3-metilimidazolyum halojenürlerin ultrason destekli sentezi	29
Şekil 2.23. Halojensiz sentez	30
Şekil 2.24. 1-(3-aminopropil)imidazol ile başlayan, göreve özgü İS'ler için fonksiyonelli katyonların sentezi. Sentetik dönüşümlerin ilk adımı primer amin türünün ilgili fonksiyonel gruba dönüşümüdür. İşlemin ikinci adımı N(3)'e alkilasyon ile imidazol halkasının kuaternizasyonudur	30
Şekil 2.25. Bir amino asit İS'nin sentezi	31

Şekil**Sayfa**

Şekil 2.26. İS'lerin kullanıldığı çeşitli reaksiyonlar	31
Şekil 2.27. FEİS'lerin genel gösterimi.....	35
Şekil 2.28. Pozitif yük odağına göre FEİS'ler	36
Şekil 2.29. Tamamen sübtitüe mono(4-florobenzil)spirosiklotrifosfazenlerin salisilik asit tuzları.....	37
Şekil 2.30. PYR (1) ve gentisik, dekanik ve borik asit ile PİS'lerin sentezi.	38
Şekil 2.31. 4-florobenzilspiro(N/O)siklotrifosfazenlerin gentisik asit ile hazırlanmış tuzları	39
Şekil 2.32. Tetrapirolidino ve tetrapiperidino mono(4-florobenzil) spirosiklotrifosfazenlerin gentisik ve γ -resorsilik asit tuzları.	40
Şekil 2.33. Halkalı fosfazenlerin fonksiyonlandırılması için sentez yolu	41
Şekil 2.34. Kloropentaflorosiklotrifosfazenden türetilen Cl^- ve BF_4^- anyonlu FEİS'ler.....	42
Şekil 2.35. Tetrakis(3-triflorometilfenoksi)-bis(4-florofenoksi)-siklotrifosfazen, (X1-P) yapısı.	44
Şekil 2.36. PFPE'nin yapısı.	44
Şekil 2.37. FEİS elde etmek için sentezlenen fosfazen bileşikleri	45
Şekil 2.38. Fosfazen esaslı poliyot tuzları	45
Şekil 2.39. NTf_2^- ve BF_4^- anyonlu FEİS'ler.....	46
Şekil 2.40. İmidazolyum İS substute siklofosfazen türevleri	47
Şekil 3.1. Tetrakloro mono(4-florobenzil)spiro-fosfazen türevlerinin (1-2) sentezi.	50
Şekil 3.2. Amino alkollerin tuz haline getirilmesi	50
Şekil 3.3. Tetra(dimetilamino)-etoksi, tetra(dimetilamino)-propoksi ve tetrapiridil metoksi mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiklerinin (3-6) sentezi.....	51
Şekil 3.4. Poli(iyodo)- FEİS'lerin sentezi (7-10).....	52
Şekil 3.5. Poli[bis(triflorometansülfonil)amid] FEİS'lerin sentezi (11-14)	52
Şekil 3.6. Poli(tetrafloroborat) FEİS'lerin sentezi (15-18).	53
Şekil 3.7. Sentezlenen bileşiklerin (3-18) kapalı formüllerinin oluşturulması	54
Şekil 4.1. Bileşik 3'ün IR spektrumu.....	65
Şekil 4.2. Bileşik 7'nin IR spektrumu.....	66
Şekil 4.3. Bileşik 11'in IR spektrumu.....	66
Şekil 4.4. Bileşik 15'in IR spektrumu.....	67

Şekil**Sayfa**

Şekil 4.5. Bileşik 3'ün ^{31}P NMR spektrumu.....	69
Şekil 4.6. Bileşik 7'nin ^{31}P NMR spektrumu	69
Şekil 4.7. Bileşik 11'in ^{31}P NMR spektrumu.....	70
Şekil 4.8. Bileşik 15'in ^{31}P NMR spektrumu.....	70
Şekil 4.9. Bileşik 3'ün ^1H -NMR spektrumu	71
Şekil 4.10. Bileşik 7'nin ^1H -NMR spektrumu.....	72
Şekil 4.11. Bileşik 11'in ^1H -NMR spektrumu.....	72
Şekil 4. 12. Bileşik 15'in ^1H -NMR spektrumu.....	73
Şekil 4. 13. Bileşik 3'ün ^{13}C -NMR spektrumu.....	74
Şekil 4.14. Bileşik 7'nin ^{13}C -NMR spektrumu.....	75
Şekil 4.15. Bileşik 11'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	76
Şekil 4.16. Bileşik 15'in ^{13}C -NMR spektrumu.....	76
Şekil 4.17. Sentezlenen bileşiklerde bulunan aromatik grupların numaralandırılması ..	77
Şekil 4.18. Bileşik 3, 7, 11 ve 15'in TG eğrileri.....	86
Şekil 4.19. Bileşik 3, 7, 11 ve 15'in DTG eğrileri.....	86
Şekil 4.20. Akış tiplerinin karşılaştırılması	88
Şekil 4.21. Sıcaklık ile viskozite arasındaki ilişki	89
Şekil 4.22. Brookfield DV2T RVCP model viskozite ölçüm cihazı	89
Şekil 4.23. Bileşik 7-9 ve 10'un iletkenliğinin frekansa göre değişimi.....	92
Şekil 4.24. Bileşik 11-13 ve 15-17'nin iletkenliğinin frekansa göre değişimi	92
Şekil 4.25. Bileşik 14 ve 18'in iletkenliğinin frekansa göre değişimi.....	92
Şekil 4.26. Bileşik 7-9 ve 10'un reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi	95
Şekil 4.27. Bileşik 11-13 ve 15-17'nin reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....	96
Şekil 4.28. Bileşik 14 ve 18'in reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi	96
Şekil 4.29. FET'in yapısı	98
Şekil 4.30. EÇT OFET'in şematik gösterimi. V: Elektrik Potansiyel farkı. K: Katyon, A: Anyon.....	99
Şekil 4.31. İndiyum Kalay Oksit (ITO) kaplı cam.....	101
Şekil 4.32. OFET'in şematik gösterimi	101
Şekil 4.33. OFET çıkış karakteristik eğrileri a) Bileşik 11 b) Bileşik 12 c) Bileşik 13	101

Şekil 4.34. OFET transfer karakteristik eğrileri a) Bileşik 11, b) Bileşik 12, c) Bileşik 13	102
Şekil 4.35. Pin-on-disk aşınma testinin prensibi.....	104
Şekil 4.36. Bileşik 13'ün (ETAc) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi	105
Şekil 4.37. Bileşik 13'ün (ETAc) aşınma izi görüntüsü	106
Şekil 4.38. Li-iyon pilinin şematik gösterimi	107
Şekil 4.39. Homojen olmayan bir SEI ile örtülmüş lityumlu grafit kompozit elektrot	108
Şekil 4.40. 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 voltamogramı (FEİS 9 ve 10)	109
Şekil 4.41. 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 voltamogramı (FEİS 12-14).....	110
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 voltamogramı (FEİS 17 ve 18)	110
Şekil 4.43. 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 voltammogramları (FEİS 9 ve 10)	111
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 voltammogramları (FEİS 12-14).....	112
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 voltammogramları (FEİS 17 ve 18)	113
Şekil 4.46. 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 (Bileşik 9 ve 10).....	114
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 (Bileşik 12-14).....	114
Şekil 7.1.1. Bileşik 4'ün IR spektrumu.....	123
Şekil 7.1.2. Bileşik 5'in IR spektrumu.....	123
Şekil 7.1.3. Bileşik 6'nın IR spektrumu.....	124
Şekil 7.1.4. Bileşik 8'in IR spektrumu.....	124

Şekil**Sayfa**

Şekil 7.1.5. Bileşik 9 'un IR spektrumu.....	125
Şekil 7.1.6. Bileşik 10 'un IR spektrumu.....	125
Şekil 7.1.7. Bileşik 12 'nin IR spektrumu.....	126
Şekil 7.1.8. Bileşik 13 'ün IR spektrumu.....	126
Şekil 7.1.9. Bileşik 14 'ün IR spektrumu.....	127
Şekil 7.1.10. Bileşik 16 'nın IR spektrumu.....	127
Şekil 7.1.11. Bileşik 17 'nin IR spektrumu.....	128
Şekil 7.1.12. Bileşik 18 'in IR spektrumu.....	128
Şekil 7.2.1. Bileşik 4 'ün ³¹ P NMR spektrumu.....	129
Şekil 7.2.2. Bileşik 5 'in ³¹ P NMR spektrumu.....	129
Şekil 7.2.3. Bileşik 6 'nın ³¹ P NMR spektrumu.....	130
Şekil 7.2.4. Bileşik 8 'in ³¹ P NMR spektrumu.....	130
Şekil 7.2.5. Bileşik 9 'un ³¹ P NMR spektrumu.....	131
Şekil 7.2.6. Bileşik 10 'un ³¹ P NMR spektrumu.....	131
Şekil 7.2.7. Bileşik 12 'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	132
Şekil 7.2.8. Bileşik 13 'ün ³¹ P NMR spektrumu.....	132
Şekil 7.2.9. Bileşik 14 'ün ³¹ P NMR spektrumu.....	133
Şekil 7.2.10. Bileşik 16 'nın ³¹ P NMR spektrumu.....	133
Şekil 7.2.11. Bileşik 17 'nin ³¹ P NMR spektrumu.....	134
Şekil 7.2.12. Bileşik 18 'in ³¹ P NMR spektrumu.....	134
Şekil 7.3.1. Bileşik 4 'ün ¹ H NMR spektrumu	135
Şekil 7.3.2. Bileşik 5 'in ¹ H NMR spektrumu	135
Şekil 7.3.3. Bileşik 6 'nın ¹ H NMR spektrumu	136
Şekil 7.3.4. Bileşik 8 'in ¹ H NMR spektrumu	136
Şekil 7.3.5. Bileşik 9 'un ¹ H NMR spektrumu	137
Şekil 7.3.6. Bileşik 10 'un ¹ H NMR spektrumu	137
Şekil 7.3.7. Bileşik 12 'nin ¹ H NMR spektrumu	138
Şekil 7.3.8. Bileşik 16 'nın ¹ H NMR spektrumu	138
Şekil 7.4.1. Bileşik 4 'ün ¹³ C NMR spektrumu	139
Şekil 7.4.2. Bileşik 5 'in ¹³ C NMR spektrumu	139
Şekil 7.4.3. Bileşik 6 'nın ¹³ C NMR spektrumu	140

Şekil**Sayfa**

Şekil 7.4.4. Bileşik 8 'in ^{13}C NMR spektrumu	140
Şekil 7.4.5. Bileşik 9 'un ^{13}C NMR spektrumu	141
Şekil 7.4.6. Bileşik 10 'un ^{13}C NMR spektrumu	141
Şekil 7.4.7. Bileşik 12 'nin ^{13}C NMR spektrumu	142
Şekil 7.4.8. Bileşik 16 'nın ^{13}C NMR spektrumu	142
Şekil 7.5.1. Bileşik 4, 8, 12 ve 16 'nın TG eğrileri.....	143
Şekil 7.5.2. Bileşik 5, 9, 13 ve 17 'nin TG eğrileri.....	143
Şekil 7.5.3. Bileşik 6, 10, 14 ve 18 'in TG eğrileri.....	143
Şekil 7.6.1. Bileşik 4, 8, 12 ve 16 'nın DTG eğrileri.....	144
Şekil 7.6.2. Bileşik 5, 9, 13 ve 17 'nin DTG eğrileri.....	144
Şekil 7.6.3. Bileşik 6, 10, 14 ve 18 'in DTG eğrileri.....	145
Şekil 7.7.1. Bileşik 3, 7, 11 ve 15 'in DSC eğrileri	145
Şekil 7.7.2. Bileşik 4, 8, 12 ve 16 'nın DSC eğrileri	145
Şekil 7.7.3. Bileşik 5, 9, 13 ve 17 'nin DSC eğrileri	146
Şekil 7.7.4. Bileşik 6, 10, 14 ve 18 'in DSC eğrileri	146
Şekil 7.8.1. Bileşik 7 'nin (DMF) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi.....	147
Şekil 7.8.2. Bileşik 8 'in (DMF) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi.....	147
Şekil 7.8.3. Bileşik 9 'un (DMF) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi.....	148
Şekil 7.8.4. Bileşik 10 'un (DMF) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi.....	148
Şekil 7.8.5. Bileşik 11 'in (ETAc) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi.....	149
Şekil 7.8.6. Bileşik 12 'nin (ETAc) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi..	149
Şekil 7.8.7. Bileşik 13 'ün (DMF) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi.....	150
Şekil 7.8.8. Bileşik 14 'ün (DMF) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi.....	150
Şekil 7.8.9. Bileşik 15 'in (DMSO) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi...	151
Şekil 7.8.10. Bileşik 16 'nın (DMSO) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi	151
Şekil 7.8.11. Bileşik 17 'nin (DMSO) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi	152
Şekil 7.8.12. Bileşik 18 'in (DMSO) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi.	152
Şekil 7.9.1. Bileşik 7 'nin (DMF) aşınma izi görüntüsü.....	153

Şekil 7.9.2. Bileşik 8 'in (DMF) aşınma izi görüntüsü.....	153
Şekil 7.9.3. Bileşik 9 'un (DMF) aşınma izi görüntüsü.....	154
Şekil 7.9.4. Bileşik 10 'un (DMF) aşınma izi görüntüsü.....	154
Şekil 7.9.5. Bileşik 11 'in (ETAc) aşınma izi görüntüsü.....	155
Şekil 7.9.6. Bileşik 12 'nin (ETAc) aşınma izi görüntüsü.....	155
Şekil 7.9.7. Bileşik 13 'ün (DMF) aşınma izi görüntüsü.....	156
Şekil 7.9.8. Bileşik 14 'ün (DMF) aşınma izi görüntüsü.....	156
Şekil 7.9.9. Bileşik 15 'in (DMSO) aşınma izi görüntüsü.....	157
Şekil 7.9.10. Bileşik 16 'nın (DMSO) aşınma izi görüntüsü.....	157
Şekil 7.9.11. Bileşik 17 'nin (DMSO) aşınma izi görüntüsü.....	158
Şekil 7.9.12. Bileşik 18 'in (DMSO) aşınma izi görüntüsü.....	158
Şekil 7.10.1. 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.....	159
Şekil 7.10.2. Grafit/1M LiPF ₆ -EC:DEC:Bileşik 9 (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.....	159
Şekil 7.10.3. Grafit/1M LiPF ₆ -EC:DEC:Bileşik 10 (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.....	160
Şekil 7.10.4. Grafit/1M LiPF ₆ -EC:DEC:Bileşik 12 (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.....	160
Şekil 7.10.5. Grafit/1M LiPF 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.....	161
Şekil 7.10.6. Grafit/1M LiPF 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.....	161

ÇİZELGE LİSTESİ

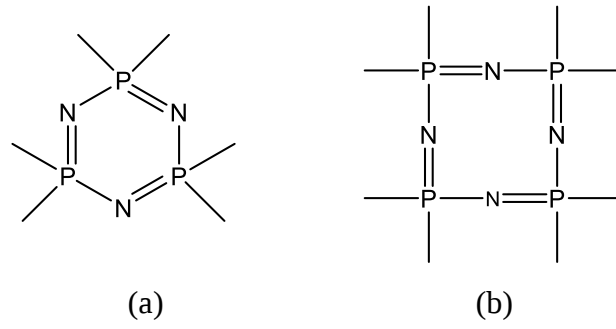
<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
Çizelge 1.1. Modern İS'lerin özellikleri	3
Çizelge 2.1. Yaygın olarak kullanılan anyonlar.....	11
Çizelge 2.2. Yaygın olarak kullanılan katyonlar.	12
Çizelge 2.3. Bazı İS'lerin kısaltılması ve adlandırılması.....	15
Çizelge 2.4. Yaygın olarak kullanılan poli katyonlar ve karşı iyonları	21
Çizelge 2.5. Yaygın olarak kullanılan polianyonlar ve karşı iyonları	22
Çizelge 2.6. İS'lerin bazı uygulamaları.	34
Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri, açık yapıları ve isimleri	55
Çizelge 4.1. FEİS'lerin element analiz sonuçları	63
Çizelge 4.2. Çıkış maddelerine (3-6) ait δ PN(spiro) ve δ PO ₂ gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri	67
Çizelge 4.3. FEİS'lere ait δ PN(spiro) ve δ PO ₂ gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri.....	68
Çizelge 4.4. Çıkış bileşiklerinin (3-6) termal analiz değerleri.....	83
Çizelge 4.5. FEİS'lerin termal analiz değerleri	84
Çizelge 4.6. FEİS'lerin (11-14) viskozite verileri	90
Çizelge 4.7. Deneysel verilerin Cole-Cole denklemi ve $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$ ifadesine fit edilmesinden elde edilen dielektrik parametreleri.....	97
Çizelge 4.8. FEİS'lerin sürtünme katsayıları ve aşınma izleri.....	104
Çizelge 4.9. %2 FEİS (12-14) katkılı elektrolitlerin yükseltgenme başlangıç voltaj değerleri.....	111

1. GİRİŞ

Kimya, maddenin yapısını, nitelik ve özelliklerini, bileşimini, maddelerin birbirine etkisini inceleyen ve elde edilen sonuçları yasalara bağlayan bir bilim dalıdır. Adını Yunancada iksir (özsü) anlamına gelen “Khimeia”dan alan kimya bilimi, bakır ve kalayı altına çevirmeye çalışan simyadan bu gün güneş pilleri, transistörler ve fiber optik kabloları kadar uzanan çok geniş bir geçmişe sahiptir. 15. yy. da bilimsel bir nitelik kazanmış, 18. yy. dan sonra hızla gelişerek 20. yy. da doruk noktasına ulaşmıştır. Günümüzde fizik, biyoloji, mühendislik, tıp ve eczacılık gibi birçok bilim ile ortak çalışma alanlarına sahip disiplinler arası bir bilim olmuştur.

Kimyanın alt disiplinlerinden biri olan Anorganik Kimya, periyodik cetveli oluşturan elementlerin özelliklerini, kimyasal yapı ve davranışlarını inceler. Bununla birlikte diğer disiplinlerin çalışma alanlarında da önemli bir payı vardır. Endüstriyel üretim prosesleri, malzeme bilimi, yarı iletken ve süper iletkenler, katalizörler, toprak-tarım, çevre bilimleri, inşaat, maden-metalürji ve nanoteknoloji gibi daha birçok alanda Anorganik Kimya etkin olarak faydalanan bir temel kimya bilimidir.

Fosfor-azot bileşikler son zamanlarda Anorganik Kimyanın önemli bir çalışma alanı haline gelmiştir. Yapısında fosfor-azot çift bağı ($-P=N-$) içeren bileşikler olarak tanımlanan fosfazenler, iminofosforanlar, fosfin imidler veya fosforanimidler ($R_3P=NR'$) olarak da bilinirler (Suárez Suárez ve ark., 2012). Genellikle halkalı, poli ve mono fosfazenler olarak üç kategoride sınıflandırılan fosfazen bileşikler, yapılarındaki $-N=PX_2-$ grubunun molekül içinde tekrarlanma sayısına bağlı olarak küçük moleküllü yapılardan polimerlere kadar birçok bileşiği kapsayan inorganik bileşikler içine alır (Koran ve ark., 2014; Özen ve ark., 2014). Halkalı fosfazenler, inorganik hetero halkalı bileşikler arasında önemli bir yere sahiptir (Krishnamurthy ve ark., 1978). İki tipik üyesi halkalı trimer ($N_3P_3Cl_6$) ve tetramerdir ($N_4P_4Cl_8$) (Şekil 1.1) (Thomas, 1993). Bunlardan heksaklorosiklotrifosfazatrien (trimer, $N_3P_3Cl_6$) fosfazen kimyasının en iyi bilinen ve en çok çalışılan halkalı bileşiğidir (Mark ve ark., 2005).



Şekil 1.1. (a) Trimer ve (b) tetramer'in yapısı

Kimyasal modifikasyonla özelliklerinin değiştirilme olasılığının yanı sıra yapı ve işlevsellikleri nedeniyle fosfazenler, teorik ve deneysel supramoleküler kimyanın her ikisi içinde ilgi çekici bileşikler olmaktadır (Chistyakov ve ark., 2012). Pestisitler, kemositerilantlar ya da antioksidanlar gibi insan aktivitelerinin birçok alanında kullanılırlar. Ayrıca prolidin, aziridin ve amino-süstitüe fosfazen bileşiklerinin HIV virüsüne karşı aktiflik gösterdiği ve tümör önleyici etkiye sahip oldukları bulunmuştur (Brandt ve ark., 2001; Konar ve ark., 2000; Richterová ve ark., 2009). Yaklaşık son on yıldır fosfazen bileşiklerine iyonik yapı kazandırılarak çeşitli FEİS'ler sentezlenmekte ve bu İS'lerin triboloji ve OFET gibi çeşitli uygulama alanları araştırılmaktadır (Destegül ve ark., 2019). Kimya bilimi için önemli bir bileşik sınıfı olan İS'ler yanıcı olmama, uçucu olmama, yüksek termal kararlılık ve yüksek iletkenlik gibi avantajları nedeniyle endüstri ve akademik alanda vazgeçilmez kimyasallar haline gelmiştir.

İS'leri tamamen iyonlardan oluşan, 100 °C'den daha az sıcaklıkta sıvı halde bulunan bileşikler olarak tanımlayabiliriz (Torriero ve Bond 2008). Genellikle büyük katyonlardan ve küçük anyonlardan oluşurlar. İS'ler birçok terimle ifade edilmelerine rağmen genel olarak suyun kaynama noktası göz önüne alındığında “düşük sıcaklıkta İS'ler” ve “yüksek sıcaklıkta İS'ler” olarak adlandırılabilir (Uygun, 2007a). Geçmişte “iyonik eriyiklerin yapısı ve özellikleri” (1961'de Liverpool'da Faraday Society Discussion) ve “iyonik sıvılar” (1970'de Bockris ve Reddy tarafından yayınlanan Modern Elektrokimya kitabının 6. Bölümünün başlığı) başlıkları altında sadece erimiş inorganik tuzlar, alkali silikat ve halojenürlerden tetraalkilamonyum tuzlarına kadar genişleyen sıvılardan bahsedildi. Ancak İS'lerin modern dönemi alkilpiridinyum ve

dialkilimidazolyum tuzları üzerine yapılan çalışmalarla başlamıştır (Johnson, 2007). Modern bir İS'nin özelliklerini Çizelge 1.1'deki gibi özetleyebiliriz.

Çizelge 1.1. Modern İS'lerin özellikleri

Özellik	
Donma noktası	Muhtemelen 100 °C altı
Sıvı aralığı	Genellikle > 200 °C
Termal kararlılık	Genellikle yüksek
Viskozite	Genellikle < 100 cP
Dielektrik sabiti	İstenilen ≤ 30
Polarite	Orta
Özgül iletkenlik	Genellikle < 10 mScm ⁻¹ , “iyi”
Molar iletkenlik	< 10 Scm ² mol ⁻¹
Elektrokimyasal pencere	> 2 V- 4.5 V,
Çözücü ve/veya kataliz	Birçok organik reaksiyon için mükemmel
Buhar basıncı	Genellikle ihmal edilebilir

Yüksek polariteleri, yüksek iletkenlikleri, birçok organik-anorganik ve metal-organik bileşikleri çözebilmeleri ve çevre dostu kimyasallar olmaları nedeniyle “yeşil çözücüler” olarak adlandırılan İS'lerin günümüzde birçok uygulama alanı vardır (Herzig ve ark., 2007; Welton 1999). Biyolojide; biokütlenin izlenmesinde, kimyada; metal elde etmede, elektrokimyada; pillerde, güneş panellerinde, yakıt pillerinde, elektro optikte, fizikte; ısı transferinde, maddenin difüzyon viskozitesi gibi fiziksel özelliklerinin bulunmasında ve ayrıca kuru temizlemede, günlük ev işlerinde de İS sistemler kullanılmaktadır (De Souza ve ark., 2003). Ayrıca gelişmiş elektrolitler, polimer kimyası ve biyokatalizörler gibi kullanım alanları da vardır (Biedroń ve Kubisa 2005; Kubisa, 2005; Mallakpour ve Kowsari 2005; Park ve Kazlauskas 2003; Percec ve Grigoras 2005).

İS'lerin bir diğer kullanım alanı da yağlayıcılardır. Antik mısırdaki sürtünen yüzeyler arasına belirli sıvılar uygulandığında sürtünmenin azaldığı ampirik olarak biliniyordu (Dowson, 1998). Bitkisel yağlar gibi doğal yağlar yağlayıcı olarak kullanılıyordu. 19. yüzyılın ortalarında petrolün keşfiyle mineral yağlar da denilen petrol bazlı yağlar keşfedildi. Güncel olarak uzay uygulamalarında ve gaz tribün motorlarında poliester, perfloropolieter (PFPE), tetrakis(3-triflorometilfenoksi)-bis(4-florofenoksi)-

siklotrifosfazen (X1-P), ve çok alkili siklopentan (Pennzane) gibi süper rafine mineral yağların yanısıra polimerik/oligomerik alkenler, Fischer-Tropsch hidrokarbonlar, esterler ve polietiler gibi sentetik yağlayıcılar yağlayıcı maddeler olarak kullanılmaktadır. Ancak bu yağlar vakum ortamında sınırlı bir kullanıma sahiptirler ve yüksek sıcaklıkta yüksek buhar basıncı nedeniyle metal yüzeylerinde bozunmaya neden olurlar (Liu ve ark., 2002; Minami, 2009). Son zamanlarda İS'lerin ihmal edilebilir buhar basınçları, yanıcı olmamaları ve yüksek termal kararlılıkları onların yağlayıcı özelliklerini ön plana çıkarmaktadır. İS'lerin yağlayıcı olarak kullanımları ilk defa 1961'de yayınlandı. LiF, BeF₂ ve UF₄ karışımı 460 °C'de eritildi (mol oranı 62:37:1). Ancak, yağlayıcı olarak tanınmaları neredeyse 40 yıl sürdü. 2004'de Omotowa ve arkadaşları fosfazen temelli poli(trimetilamonyum) ve poli(N-metilpridinyum) İS'leri sentezledi ve karakterize ettiler. Daha sonra bu bileşiklerin fiziksel, termal ve tribolojik özelliklerini incelemişlerdir (Percec ve Grigoras 2005). Li ve arkadaşları (2010), imidazolyum İS sübstütüte halkalı fosfazen türevlerinin bir serisini hazırlayarak oda sıcaklığında tribolojik özelliklerini değerlendirmişlerdir (Omotowa ve ark., 2004). Daha sonraki yıllarda fosfazen esaslı İS'lerin antikanser/antibakteriyel ajanlar olarak kullanımları, OFET çalışmaları ve triboloji alanında uygulamaları araştırılmıştır (Akbaş ve ark., 2017; Elmas ve ark., 2017; Okumuş ve ark., 2017; Akbaş ve ark., 2019).

İS'lerin yukarıda bahsettiğimiz özellikleri birçok kimyacının olduğu gibi bizim de ilgimizi çekmiştir. Bu tezde yeni FEİS'lerin sentezlenmesi, karakterizasyonu, çeşitli özelliklerinin incelenmesi ve bazı uygulamaları hedeflenmiştir.

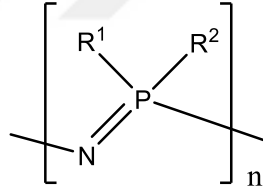
Yapılan çalışmalar;

- FEİS'ler sentezlendi ve yapısal tanımlamaları element analizi, FT-IR, ¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR ve termal analiz teknikleriyle (TG, DTG, TGA ve DSC) yapıldı.
- Koni-plak viskozimetresi kullanılarak FEİS'lerin vizkozite değerleri ölçülerek akışkanlıkları arasında değerlendirme yapıldı.
- OFET'lerde elektrolit dielektrik geçit tabaka olarak kullanımları araştırıldı.
- Viskozitesi yüksek olan FEİS'lerin tribolojik özellikleri incelendi.
- FEİS'lerin elektrokimyasal davranışları belirlenerek lityum-iyon pillerinde kullanım potansiyelleri araştırıldı.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Fosfazenler

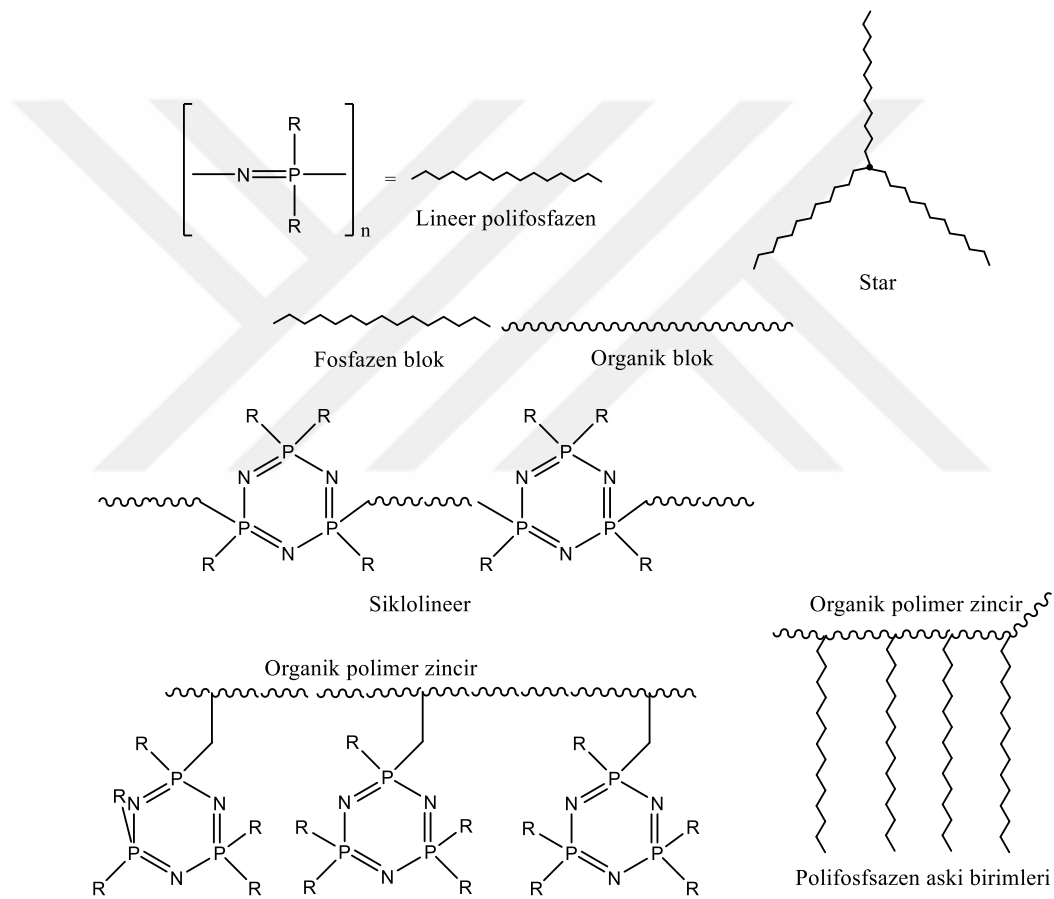
Fosfazenler, P ve N atomlarının düzenli bir şekilde bir birine bağlandığı geniş bir molekül sınıfını ifade eder. Fosfor ve azot atomları arasında çift bağ bulunduran, $(P=N)_n$ birimlerinin tekrarından oluşan ve her bir fosfor atomunda organik, anorganik veya organometalik iki yan grup (R) içeren bileşiklerdir. Genel yapıları Şekil 2.1'deki gibi olan fosfazenler, Rose'un 1834'de tanımladığı fosfor pentaklorür ve amonyak arasındaki reaksiyon ile elde edildi. Liebig, Wöyler ile birlikte yürüttüğü bir çalışmada en büyük reaksiyon ürünü fosfam (gri-beyaz suda çözünmeyen bir katı) ve az miktarda da azot, fosfor ve klorür içeren kararlı kristal bir bileşik elde ettiklerini rapor etti. Gerhardt ve Laurent formülü yanlış verilen bileşiğin ampirik formülünün $NPCl_2$ olduğunu belirledi. Gladstone, Holmes ve Wichelhaus bileşiğin buhar yoğunluğunu ölçerek $N_3P_3Cl_6$ molekül formülünü buldu (Shaw ve ark., 1961).



Şekil 2.1. Fosfazen yapısının genel gösterimi

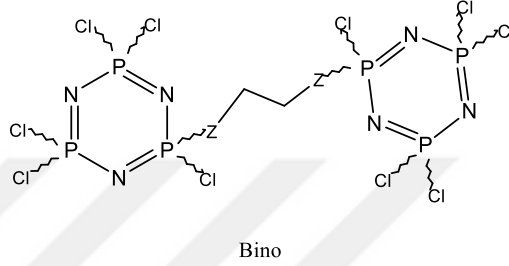
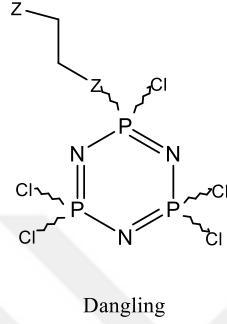
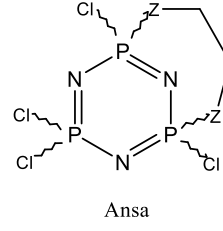
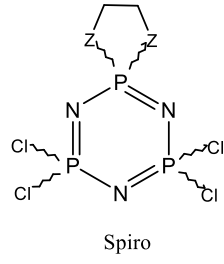
Fosfazen kimyasının tarihi Liebig'in 1834'de trimerik klorofosfonitrilin ilk kez keşfetmesiyle başlar. Ancak, bu keşif yaklaşık 60 yıl boyunca akademik çevreler tarafından çok fazla ilgi görmemiştir. 1895'in başlarında Amerikan kimyacı H. N. Stokes anıtsal nitelikte denilebilecek çalışmalar yaptı. Hekzaklorotrifosfazenin halkalı yapısını ilk olarak öneren Stokes, $(NPCl_2)_n$ serisinin ilk üyesi olan heksaklorosiklotrifosfazeni keşfetti ve $n=3-7$ olan homologları sentezledi. 1950'lerde heksaklorosiklotrifosfazen üzerindeki klor atomlarının organik sübstitüentler ile yer değiştirilmesi için yeni metodlar geliştirildi. Böyle çok yönlü bir reaksiyonun keşfedilmesi çok sayıda ilgili atılımın doğmasına ve sonuç olarak da diğer fosfazen halka sistemlerinin elde edilmesine neden oldu.

Fosfazen bileşiklerinin tarihinde diğer önemli nokta, halkalı fosfazenler için bir polimerizasyon reaksiyonunun keşfiydi. İlk kez 1960'larda tanıtılan proses ile, küçük moleküllü halkalı muadiller gibi aynı tip süstitüsyon reaksiyonları verebilen makromoleküler bir ara madde elde edildi. Süstitüsyon ve polimerizasyon kombinasyonu sıra dışı sentetik fırsatlar sağlayan bir sistemle sonuçlandı. O zamandan beri dünya çapında geliştirilen çok çeşitli yapı ve özelliklere sahip binden fazla fosfazen bileşiği sentezlendi. Olası yapısal çeşitliliğe örnek Şekil 2.2.'de gösteriliyor (Fei, 2010).



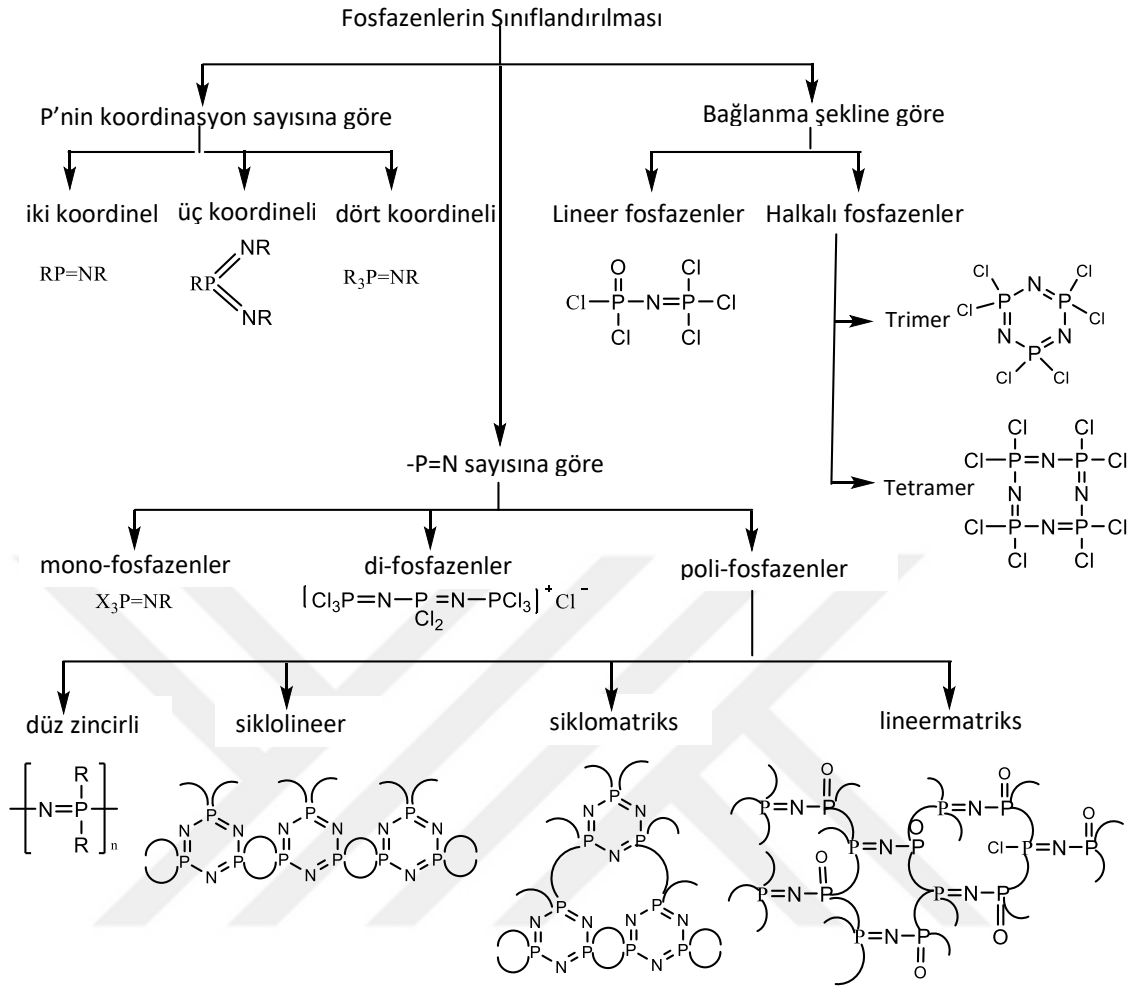
Şekil 2.2. Fosfazen kimyasından türetilen çeşitli moleküler yapılar

Bifonksiyonlu reaktiflere sahip süstitüsyonlarda spiro, ansa, bino ve dangling olmak üzere muhtemel dört şablon oluşabilir (Şekil 2.3) (Pagnotti, 2011).



Şekil 2.3. Fosfazen halkasında difonksiyonel grupların olası bağla düzeni

Fosfazenler, halkalı ya da lineer küçük moleküllerin yanısıra yeni makromoleküller ve heterohalkalı bileşikler kimyasında önemli bir yer tutan yüksek polimerlerin çok geniş bir aralığını oluşturur (Allcock, 1993). Fosfor-azot bileşikleri genellikle halkalı, poli- ve mono fosfazenler olmak üzere üç kategoride düşünülür (Çil ve ark., 2003). Ancak, fosfazen bileşiklerinin farklı özellikleri ve yapıları dikkate alınarak Şekil 2.4’de görüldüğü gibi daha kapsamlı bir sınıflandırma yapmak mümkündür.

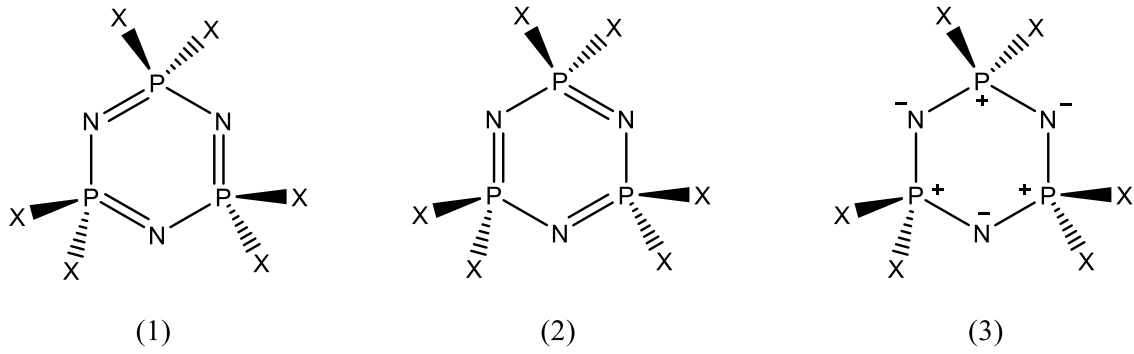


Şekil 2.4. Fosfazenlerin sınıflandırılması

Halkalı trimer düzlemsel altı üyeli bir halka sistemine sahiptir. Fosfor atomu üzerindeki sübstitüentler düzlemin altına ve üstüne yerleştirilirler. P-N-P iskeleti üzerinde tekrar eden tekli ve ikili bağlar konjuge durumdadır. Ancak, benzendeki gibi bir elektron delokalizasyonu olmadığı için aromatiklik göstermez (Verma, 2008). Fosfazen halkası çok kararlı bir halkadır ve iskelettteki tüm P-N bağları özdeş olup bağ uzunluğu yaklaşık $1.58 \text{ \AA}$ 'dur. N-P-N açıları $120 \pm 2^\circ$ dir. Halkadaki azot atomları zayıf baz özelliği gösterir ve bu yüzden protonlanabilir (Luana ve ark., 2001).

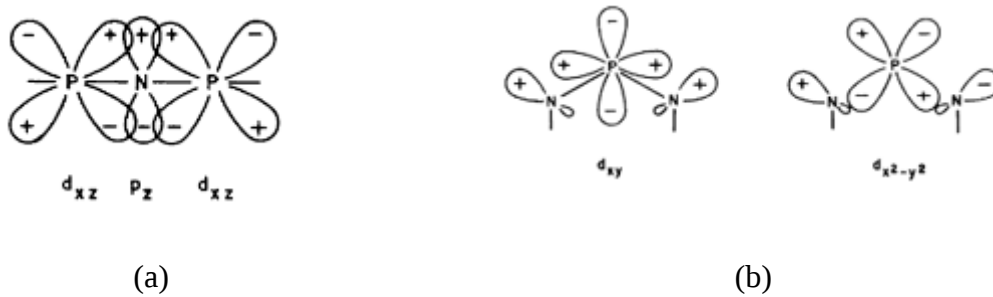
Trimerde bağlanma Dewar'ın "ada modeli"ne göre yorumlanır. Benzen halkasındaki C-C bağına benzer şekilde fosfazen halkasındaki P-N bağı Şekil 2.5 (1) ve (2) de gösterildiği gibi iki ana Lewis yapısı arasındaki rezonansla gösterilir (1 ve 2). Dewar halka valens yükünün halka boyunca yayılması ve akmasından ziyade N atomları üzerinde

yoğunlaştığını önermektedir. Bunun nedenini de P ve N atomları arasındaki elektronegatiflik farkından olduğunu ileri sürmektedir (3) (Luana ve ark., 2001).



Şekil 2.5. Fosfazen halkasında P-N bağının gösterimi

Trimerde N atomları sp^2 , P atomları ise sp^3 hibritleşmesi yapmıştır. Sigma-bağı azotun iki tane $2sp^2$ orbitali ile fosforun iki $3sp^3$ orbitallerinin örtüşmesi ile oluşmuştur. Fosforun geriye kalan iki sp^3 orbitali ise klor atomları ile sigma-bağı oluşturmuştur. Azot atomunda geriye kalan sp^2 orbitali (p_z orbitali) ile fosfor atomunun $3d_{xz}$ ve d_{yz} orbitalleri ile zayıf bir şekilde örtüşerek üç merkezli düzlem dışı $d_{\pi}-p_{\pi}$ bağı oluşturur (Şekil 2.6.a). Bu orbital düzeni heteromorfik ya da π -etkileşimi olarak bilinir. Fosforun d_{xy} ya da $d_{x^2-y^2}$ orbitallerine azot atomundan bir çift elektron geçmesiyle düzlem içi π -bağı oluşur bu etkileşimler π' sistemi olarak bilinir (Şekil 2.6.b) (Allcock, 2012; Breza, 2000).



Şekil 2.6. (a) Trimerde düzlem dışı $d_{\pi}-p_{\pi}$ bağı ve (b) düzlem içi π -bağı oluşumu

2.2. İyonik Sıvılar

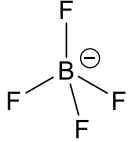
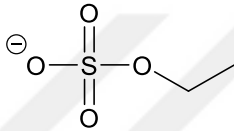
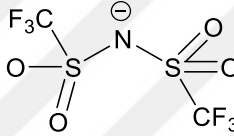
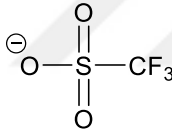
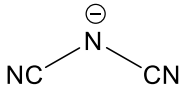
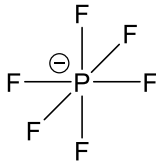
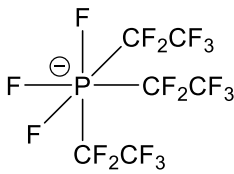
İS'lerin tarihi nispeten yeni ya da 19. yy. kadar uzanan bir tarih olarak düşünülebilir. Bu seçtiğiniz İS tanımına ve yeşil kimya uygulamaları için çok fazla ilgi gören mevcut malzemelerin atalarına ne kadar derin baktığınıza bağlıdır. İS'leri tamamen iyonlardan oluşan, 100 °C den daha az sıcaklıkta sıvı halde bulunan bileşikler olarak tanımlanabilir. İS denilebilecek ilk madde Gabriel ve Weiner tarafından 1888'de sentezlenen etanolamonyum nitrattır (erime noktası 52-55 °C) (Sun ve Armstrong 2010; Wilkes, 2002).

İS'ler için kullanılan birçok eş anlamlı kelime vardır. “Oda sıcaklığı erimiş tuz”, “düşük sıcaklıkta erimiş tuz”, “ortam sıcaklığında erimiş tuz”, “iyonik akışkan” ve “sıvı organik tuz” İS terimini karşılayan eş anlamlı sözcüklerdir. “Erimiş tuzlar” bunlar içinde en yaygındır. İS'ler ile erimiş tuzlar arasındaki fark sadece bir derece meselesidir (literatür olarak), ancak pratik farklılıklar oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda sıvı olarak bulunan tuzlar için ayrı bir tanımlamayı haklı çıkarmak için yeterlidir. Yani, pratikte İS'ler sıradan çözücüler gibi ele alınabilir. Aynı zamanda İS'lerin yüksek sıcaklıkta erimiş tuzlarda genellikle görülmeyen güçlü iyon-iyon etkileşimleri gibi bazı temel özellikleri vardır (Wilkes 2002).

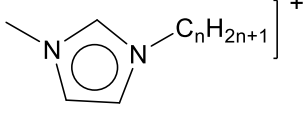
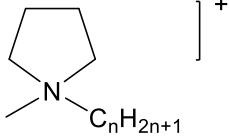
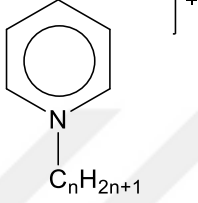
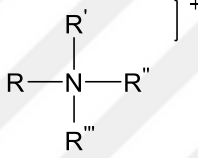
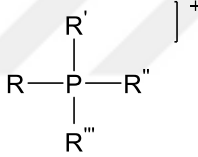
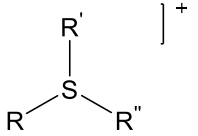
İS'ler bu kadar çok terimle ifade edilmesine rağmen genel olarak suyun kaynama noktası göz önüne alındığında “düşük sıcaklıkta İS'ler” ve “yüksek sıcaklıkta İS'ler” olarak adlandırılabilir (Uygun 2007b).

İS'ler tipik olarak büyük katyonlardan ve küçük anyonlardan oluşur. En yaygın kullanılan katyonlar imidazolyum, piridinyum, fosfonyum, pirolidinyum, tetra alkilfosfonyum, tetraalkilamonyum ve trialkilsülfonyumdur. Tetrafloroborat, hekzaflorofosfat, triflorotris(pentafloroetil)fosfat, tiyosiyonat, disiyanamid, etil sülfat ve bis(triflorometilsülfonil)amid ise yaygın olarak kullanılan anyonlara örnek verilebilir (Çizelge 2.1 ve Çizelge 2.2) (Shiddiky ve Torriero 2011).

Çizelge 2.1.Yaygın olarak kullanılan anyonlar

Kısaltma	Yapı	İsim
Cl^-		Klorür
Br^-		Bromür
I^-		İyodür
$[\text{BF}_4]^-$		Tetrafloroborat
$[\text{EtOSO}_3]^-$		Etilsülfat
$[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ ya da $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$		Bis[(triflorometan)sülfonil]imit
$[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ ya da $[\text{TfO}]^-$		Triflorometansülfonat
$[\text{N}(\text{CN})_2]^-$		Disiyanamit
$[\text{PF}_6]^-$		Hegzaflorofosfat
$[\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3]^-$ ya da $[\text{FAP}]^-$		Tris(pentafloroetil)triflorofosfat

Çizelge 2.2. Yaygın olarak kullanılan katyonlar

Kısaltma	Yapı	İsim
$[C_nC_1Im]^+$		1-alkil-3-metilimidazolyum
$[C_nC_1Pyr]^+$		1-alkil-3-metilpirolidinyum
$[C_nPy]^+$		1-alkilpiridinyum
$[N_{RR'R''R'''}]^+$		Tetraalkilamonyum
$[P_{RR'R''R'''}]^+$		Tetraalkilfosfonyum
$[S_{RR'R''}]^+$		Trialkilsülfonyum

İS'ler termodinamik karakteristikleri geleneksel ortamların tümünden çok farklıdır. İhmal edilebilir bir uçuculuğa sahiptirler. Yanıcı değildirler, termal ve kimyasal olarak kararlıdır ve geniş bir sıcaklık/basınç aralığında sıvıdırlar. Bu eşsiz özellikler İS'leri ayırma, katalitik reaksiyonlar, elektrokimya ve kombine reaksiyon/ayırma işlemleri gibi farklı araştırma alanlarında geleneksel uçucu organik bileşiklere alternatif çözücüler olarak uygun yapmaktadır (Xiang ve ark., 2008). Bununla birlikte İS'lerin yüksek polaritesi, yüksek iletkenlikleri, birçok organik-anorganik ve metal-organik bileşiklerini çözebilmeleri, reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılmaları ve geride artık bırakmamaları onları klasik çözücülere göre üstün yapan diğer özelliklerdir. Bu

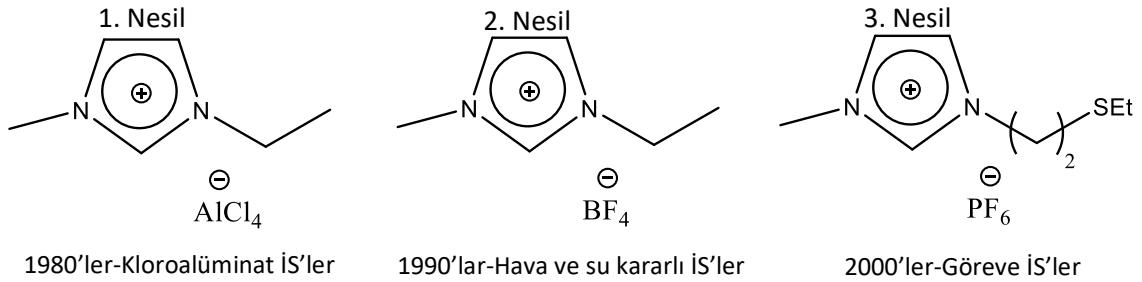
özellikleri nedeniyle İS'ler çevre açısından tercih edilmekte ve “yeşil çözücüler” olarak adlandırılmaktadır (Herzig ve ark., 2007; Welton, 1999).

Oda sıcaklığı iyonik sıvıları (OİS) İS'lerin bir alt kümesini tanımlar. OİS'ler oda koşullarında (25 °C) sıvıdır. Bu sıvıların benzersiz özellikleri, sodyum klorür gibi klasik metalik erimiş tuzlar gibi tamamen iyonlardan oluşmalarının doğrudan sonucudur. OİS ilk kez 1914'de I. Dünya Savaşı sırasında yeni patlayıcılar ararken keşfedildi. Bu 12 °C erime noktasına sahip etilamonyumnitrattı ($[\text{EtH}_3\text{N}]^+[\text{NO}_3]^-$). İlerleyen yıllarda çeşitli kararsız kloroalüminatlar ve kloroferratlar keşfedildi. Ancak, OİS'ler ile ilgili sistematik çalışmalar 1951'de Hurley ve Wier tarafından yapıldı. Hurley ve Wier 1948'de ilk kez AlCl_4^- , Al_2Cl_7^- gibi kloroalüminat iyonları içeren OİS'leri elektrokimyada kullanarak, etilpridinyum bromür ve metal klorürlerin erimiş karışımlarından metallerin elektrodepozisyonunu çalıştılar. Seksenlerde Seddon ve çalışma arkadaşları geçiş metal komplekslerinin elektrokimyasal ve spektroskopik çalışmaları için susuz çözücüler olarak OİS'leri kullanmaya başladı. 1980'lerin sonlarında Osteryoung ve Hussey tarafından elektrokimyada İS temelli kloroalüminatların keşfinde önemli bir ilerleme sağlandı. (Berthod ve Carda-Broch 2004; Robinson ve Osteryoung 1979; Shiddiky ve Torriero 2011; Wilkes ve ark., 1982). Wilkes ve çalışma arkadaşları 1992'de tetrafloroborat ve hekzaflorofosfat anyonlarını ve 1-alkil 3-metilimidazolyum katyonu kullanarak yeni OİS'leri sentezledi. Daha sonra merkez atomu N, P ya da S olan dörtlüonyum katyonları ve triflorometansülfonat, bis(triflorometansülfonil)imit, tri-(triflorometansülfonil)metit ya da perfloroalkilfosfat gibi anyonlarla OİS'ler artan bir oranda sentezlendi (Bonhote ve ark., 1996; MacFarlane ve ark., 1999).

OİS'leri özel ilgi ve öneme sahip kılan çok sayıda istenen özellik vardır. İhmal edilebilir buhar basıncı, düşük uçuculuk, yanmazlık, kokusuzluk, termal kararlılık ve geri dönüştürülebilirlik bu özelliklerden bazılarıdır. OİS'lerin diğer önemli özellikleri ise seçilen anyon ve katyon yapısına bağlı olarak ayarlanabilir yoğunluk, viskozite, erime noktası, polarite ve kırılma indeksleridir (Murugesan ve Linhardt 2005). Bununla birlikte, anyonların ve katyonların çeşitli kombinasyonu muazzam sayıda İS sentezine imkan verir ve özel sentezi mümkün kılar. Çeşitli anyon-katyon kombinasyonu ile 10^{18} den fazla İS'nin mevcut olacağı tahmin ediliyor. Bu özel uygulamalar için seçilebilecek

mükemmel bir havuz sağlar. İS'lerin tüm bu özellikleri hazırlanma kolaylıkları ile birleştirildiğinde onların akademide ve endüstride kullanımlarında kayda değer bir artışa neden olmaktadır (Sun ve Armstrong 2010).

İS'lerin tarihini özetleyecek olursak geçmişten günümüze üç nesil İS'den bahsedebiliriz (Şekil 2.7). Birinci nesil İS'ler 1,3-dialkil imidazolyum ya da 1-alkilpiridinyum gibi katyonlar ile çoğunlukla haloalüminat anyonlarından oluşur. Bu kategorideki ilk OSİ örnekleri 1951'de Hurley ve Wier tarafından alüminyum klorür ve etilpiridinyum halojenürlerinin ötektik karışımlarıdır. Bu sistemlerin en büyük dezavantajı suya karşı oldukça duyarlı olmalarıdır. İkinci nesil İS'ler dialkilimidazolyum katyonu ile zayıf koordine olan $[PF_6]^-$ ve $[BF_4]^-$ gibi anyonlardan oluşur. Hava ve su kararlı bu İS'lerin ilk örnekleri 1992'de Wilkes ve Zawarotko tarafından tanımlanmıştır. Belirli koşullar altında hidrolize uğrayarak toksik ve korozyif hidrojen florür oluşturabilirler. Üçüncü nesil İS'ler göreve özgü İS'ler olarak da bilinir. İlk olarak 2000'lerde tanımlanan bu yeni nesil İS'lerin özellikleri anyon ve katyon modifikasyonu ile değiştirilerek özel uygulamalar için kullanılabilir. Bu yüzden bu İS'lere dizayn edici İS'ler de denilir (Freemantle, 2010; Stark ve Seddon 2000).



Şekil 2.7. Geçmişten günümüze İS'ler

2.2.1. İyonik sıvıların adlandırılması

İS'lerin anyon ve katyonları genellikle kullanışsız olduğu için literatürde İS'ler için çeşitli isimlendirmeler ve kısaltmalar kullanılmıştır. Alkil imidazolyum katyonları genellikle $[C_n\text{mim}]^+$ kısaltmasıyla ifade edilmektedir. Buradan, lineer alkil zincirindeki karbon sayısını n, "mim" ise N-metilimidazolyumu ifade eder. 1-etil ve 1-bütül türevleri genellikle $[emim]^+$ ve $[bmim]^+$ olarak gösterilir. İmidazolyum parçasının C-2 metilasyonu farklı

katyon tipleri için daha fazla olasılığa yol açar. Bunlar 1-alkil-2,3-dimetilimidazolyum için $[C_n\text{dmim}]^+$ ve 1-alkilpiridinyum katyonu için $[C_n\text{py}]^+$ şeklinde kısaltılır. Kuaterner fosfonyum katyonları $[P\ C_w\ C_x\ C_y\ C_z]^+$ ya da $[P_{w\ x\ y\ z}]^+$ şeklinde kısaltılır. Burada w, x, y ve z lineer alkil zincirlerinin uzunluğunu gösterir. Örneğin tribütil(tetradekil)fosfonyum $[P_{4\ 4\ 4\ 14}]^+$ şeklinde gösterilir. Metil, etil, bütül ve fenil gibi gruplar için genellikle Me, Et, Bu ve Ph kısaltmaları kullanılır. Kuaterner amonyum katyonlarının isimlendirilmesi de aynı şekilde olur. Metiltrioktilamonyum katyonu $[N_{1\ 8\ 8\ 8}]^+$ şeklinde kısaltılır.

Kloroalüminatlar gibi birinci nesil İS'ler için anyonik türler arasında denge olduğundan bileşenleri belirtilmelidir. İkinci nesil İS'lerin anyonları yaygın olarak kullanılan formülleri ile verilir. Örneğin, triflorometilsülfonat $[\text{OTf}]^-$ ve bis[(triflorometil)sülfonil]amid $[\text{NTf}_2]^-$ olarak gösterilir. Bazı İS'lerin adlandırılması Çizelge 2.3'de verilmektedir (Freemantle 2010; Stark ve Seddon 2000).

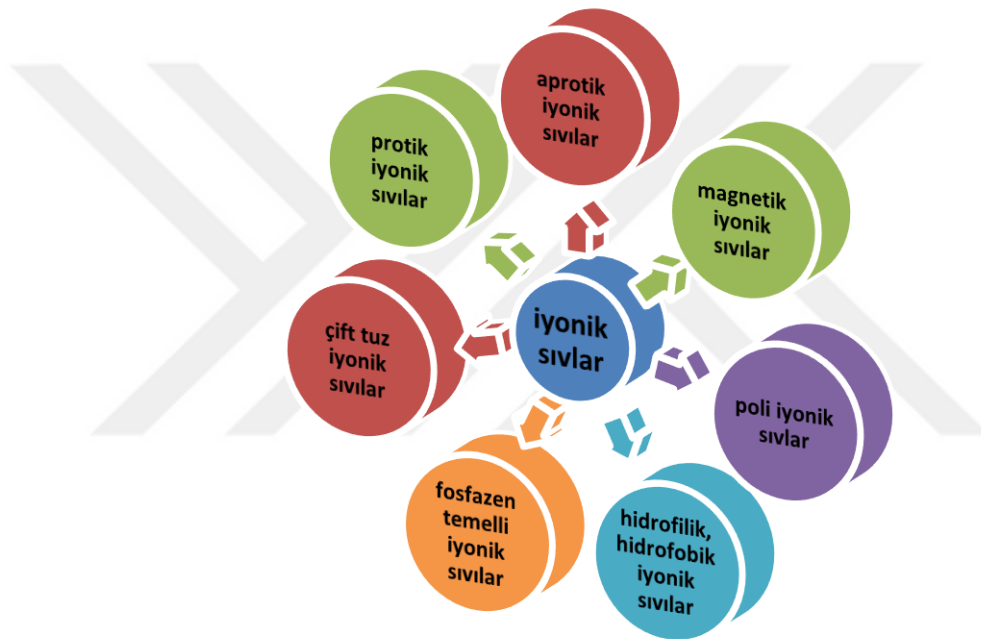
Çizelge 2.3. Bazı İS'lerin kısaltılması ve adlandırılması

Kısaltma	İsim
$[\text{bmim}][\text{PF}_6]$	1-bütül-3-metilimidazolyumhekzaflorofosfat
$[\text{bmmim}][\text{PF}_6]$	1-bütül-2,3-dimetilimidazolyumhekzaflorofosfat
$[\text{emim}][\text{NTf}_2]$	1-etil-3-metilimidazolyum bis(triflorometilsülfonil)imid
$[\text{N}_{1\ 6\ 6\ 6}][\text{BF}_4]$	Metil trihekzilamonyumtetrafloroborat
$[\text{P}_{4\ 4\ 4\ 14}]\text{Cl}$	Tribütil(tetradekil)fosfonyumklorür
$[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$	1-bütül-metilimidazolyumtetrafloroborat

2.2.2. İyonik sıvı çeşitleri

İS'ler genellikle kimyasal yapılarına göre sınıflandırılır. Ancak İS'ler erimiş tuzları, iyonik kristalleri ve moleküler sıvıları anımsatan fiziksel özelliklere sahiptir. Bu İS'lerin sınıflandırılmasını zorlaştırır. Çünkü anyon, katyon veya fonksiyonel grubun önemine bağlı olarak bir İS için birden fazla etiket kullanılabilir. İS sentezinde çok çeşitli iyonik kombinasyonlar olması spesifik özelliklere sahip İS'lerin eldesine, dolayısıyla da İS türlerinin artmasına neden olur. Ancak, genel olarak bakıldığında İS'ler iki ana sınıfa ayrılır. Bunlar katyonik türleri üzerinde asidik bir protona sahip olan protik İS'ler ve

asidik bir protona sahip olmayan aprotik İS'lerdir (MSS Esperança ve ark., 2009). Literatürde farklı yapısal özelliklere dayanarak birçok İS alt çeşitleri bildirilmiştir. Örneğin, bir kiral merkez (kiral İS), bir paramanyetik atom ya da grup (magnetik İS), bir divalent iyon (divalent İS), bir polimerik ya da polimerize edilebilir iyon (polimerik İS), bir florokarbon türü (florlu İS) gibi. Aynı zamanda, spesifik fonksiyonel gruplar ile isimlendirilen amino asit İS'ler ve aril alkil İS'ler gibi İS'ler de vardır. Şekil 2.8'de İS'lerin genel bir sınıflandırılması yapılmıştır (Hayes ve ark.,2015).

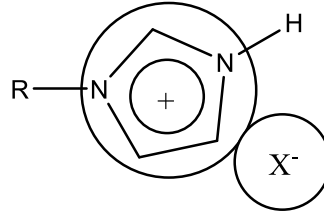


Şekil 2.8. İyonik sıvı çeşitleri

Protik İS'ler

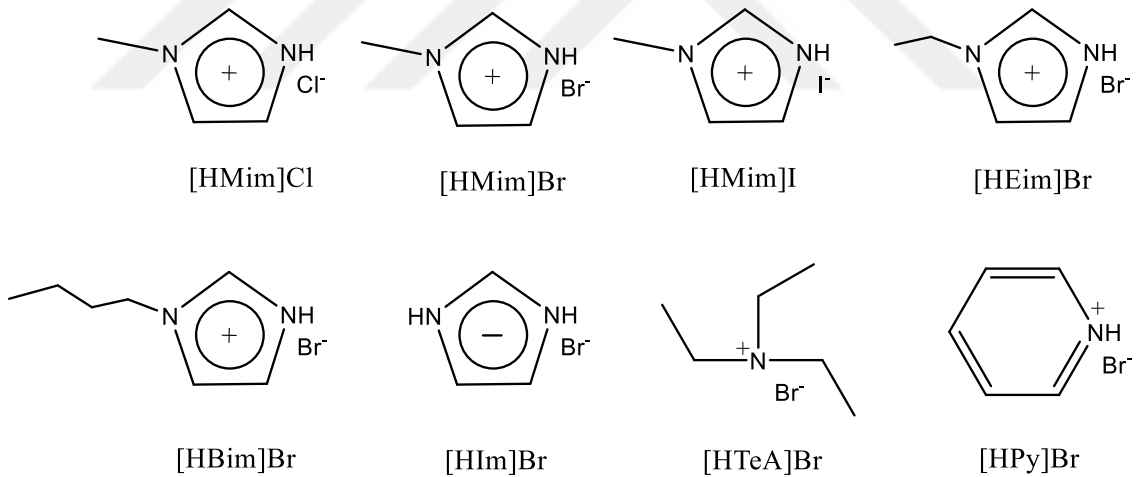
Protik iyonik sıvı (PİS)'lar İS'lerin bir alt sınıfı olup, bir Bronsted asitinden bir Bronsted bazına hidrojen transferi ile elde edilirler. PİS'lerin genel gösterimi Şekil 2.9'daki gibidir. Hidrojen bağı oluşturabilecek bir protona sahip olması PİS'leri diğer İS'lerden farklı kılar. Aynı zamanda PİS'ler diğer İS'lere göre düşük maliyet, kolay hazırlanabilme ve değişken proton aktivitesine sahiptir. En önemli özelliklerinden biri de hidrojen bağı ağı oluşturabilmeleridir. Hidrojen bağının sayısına bağlı olarak ağ oluşumu ve etkileşim gücü istenildiği gibi değiştirilebilir. Protik yapıları nedeniyle biyolojik uygulamalarda, polimer

membran yakıt hücreleri için elektrolit olarak ve kimyasal reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılırlar (Greaves ve Drummond 2008; Xiao ve ark., 2014).



Şekil 2.9. PİS'lerin gösterimi

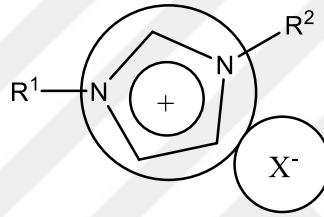
İlk sentezlenen PİS, 1888'de Gabriel tarafından sentezlenen etanolamonyum nitrat'tır. Walden (1914) tarafından sentezlenen etilamonyum nitrat (EAN) ise ilk sentezlenen protik OİS dir. Daha sonraları sentezlenen çeşitli PİS örnekleri Şekil 2.10'da verilmektedir.



Şekil 2.10. PİS örnekleri

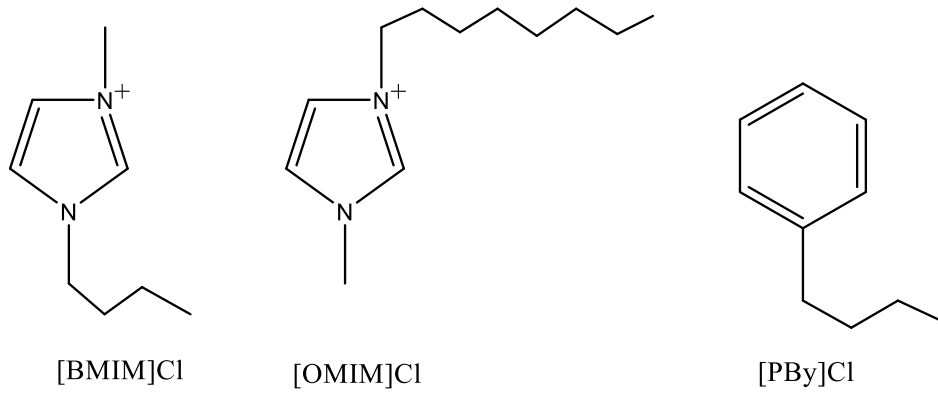
Aprotik İS'ler

Katyonik türleri üzerinde asidik bir proton bulundurmeyen İS'lere aprotik iyonik sıvı (APİS)'lar denir. Genel gösterimleri Şekil 2.11'deki gibidir. APİS'ler PİS'lerdeki gibi ortak bir yapısal özelliğe sahip değildir. Geniş bir anyon ve katyon çeşitliliği nedeniyle hidrojen bağı yapabilen veya yapamayan kimyasal yapılara sahip olabilirler. APİS'lerin hazırlanışı PİS'lere göre daha pahalı ve daha karmaşıktır. Genellikle çok basamaklı reaksiyonlardan oluşur. Bunun nedeni iyonların iki fonksiyonel grup arasında oluşan kovalent bağlarla oluşturulmasıdır.



Şekil 2.11. APİS'lerin gösterimi

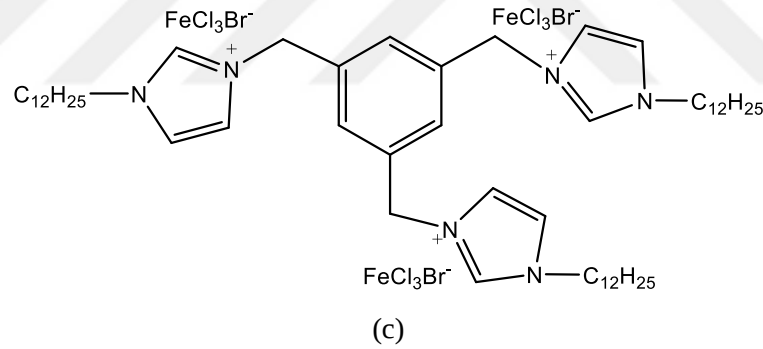
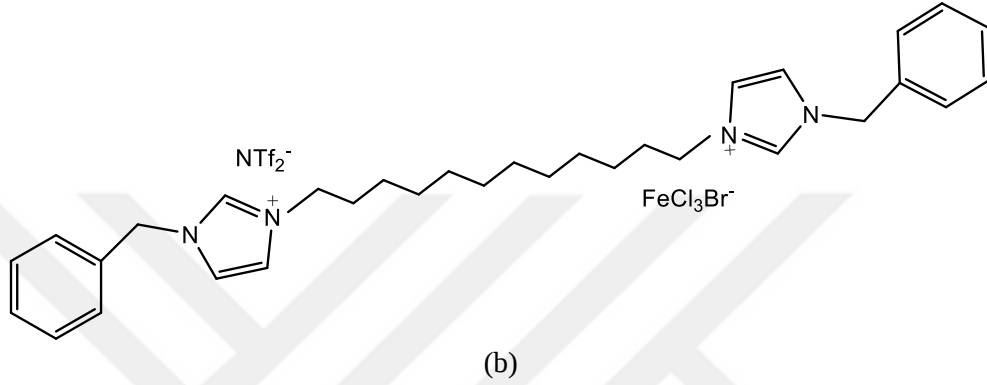
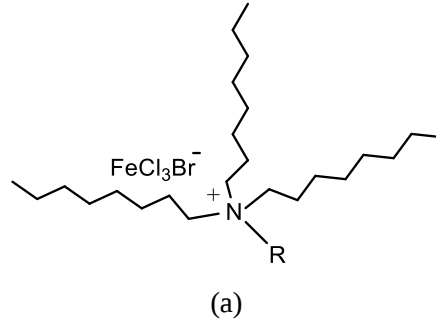
Organik katyonlar içeren APİS'ler mono atomik ya da poli atomik inorganik bir anyon ile büyük bir katyonun düzensiz bir şekilde etkileşmesi nedeniyle düşük bir erime noktasına sahiptir. Düşük erime noktaları, yoğunlukları, viskozite ve iletkenlikleri gibi kimyasal ve fiziksel özellikleri nedeniyle organik kimyanın çok önemli bir çözücü sınıfını oluşturmaktadır. APİS'ler 10-20 aralığında bir statik dielektrik sabitine sahip olduklarından ılımlı polar çözücüler olarak düşünülürler (su ile karşılaştırıldıklarında 80.1). Elektrokimyasal çözücüler olarak APİS'lere ilgi onların geniş bir elektrokimyasal pencereye sahip olmaları ve yüksek iletkenliklerinden kaynaklanmaktadır (yaklaşık 6 V'a kadar) (Bentley ve ark., 2015; Elbourne ve ark., 2015; Pakiari, Siahrostami ve Ziegler 2010). Şekil 2.12'de APİS'lere örnek verilmektedir.



Şekil 2.12. Bazı APİS'lerin yapısı ve kısaltması

Magnetik İS'ler

İS'lerin diğer bir alt sınıfı olan magnetik iyonik sıvı (MİS)'lar paramanyetik bir atom ya da grup içerir. Dışarıdan bir magnetik alan uygulanarak kolay bir şekilde manipüle edilebilirler. Hidrofilik ve hidrofobik yapıya sahip olabilirler. Hidrofilik MİS'lerin sulu sistemlerde birçok uygulamaları rapor edilmiştir. Yüksek spin geçiş metallerinin İS'lerin yapısına dahil edilmesiyle hazırlanırlar. Geleneksel İS'lerin eşsiz ve ayarlanabilir özelliklerine ilave olarak MİS'ler dış magnetik alanlara duyarlılık gösterirler. Paramanyetik yapıları nedeniyle sentezde yeniden kullanılabilir katalizörler, elektrokimyada elektroaktif türler, mühendislikte manyetik hidrolikler ve gaz elimine yönelik malzemeler dahil olmak üzere çok çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Mono, di- ve tri- katyonik türler içeren hidrofobik MİS'ler hazırlanabilir (Şekil 2.13) (Nacham ve ark., 2015).



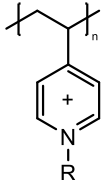
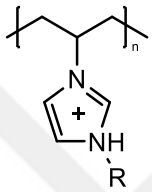
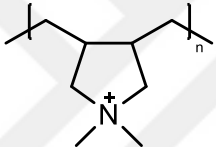
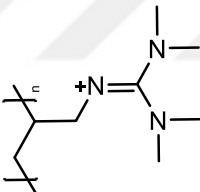
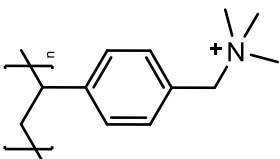
Şekil 2.13. (a) Mono-, (b) di- ve (c) tri- katyonik hidrofobik magnetik İS'ler

Polimerik İS'ler

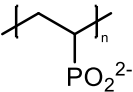
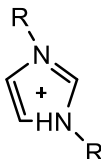
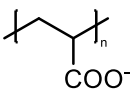
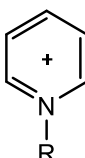
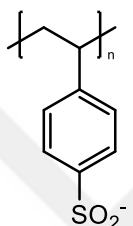
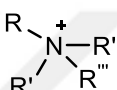
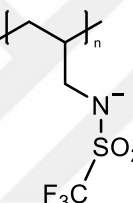
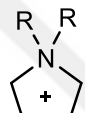
Polimerik iyonik sıvı (PMİS)'lar tekrar eden bir elektrolit grubu taşıyan (anyon veya katyon) polielektrolitlerdir. Bu yeni tip elektrolitler polarize İS'ler veya poli(iyonik sıvılar) olarak da refere edilir. Karşı iyonun hidrofobik karakterinden dolayı klasik polielektrolitlerin aksine birçok PMİS suda çözünmez ancak polar organik çözücülerde çözünür. Klasik katyonik polielektrolitlerde karşı iyon olarak genellikle Cl^- , Br^- ya da I^- anyonları bulunurken, PMİS'lerin karşı anyonik iyonları BF_4^- , PF_6^- ya da florinat amidler $\{(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}\}$ gibi hidrofobik anyonlardır (He ve ark., 2014; Kuzmicz ve ark., 2014;

Mecerreyes 2011). Çizelge 2.4 ve 2.5’de PMİS’lerin sentezinde yaygın olarak kullanılan poli katyonlar, poli anyonlar ve karşı iyonlar verilmektedir.

Çizelge 2.4. Yaygın olarak kullanılan poli katyonlar ve karşı iyonları

POLİKAYONLAR	KARŞI İYONLAR
	SCN^-
	CF_3SO_3^-
	$(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$
	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$
	BF_4^-

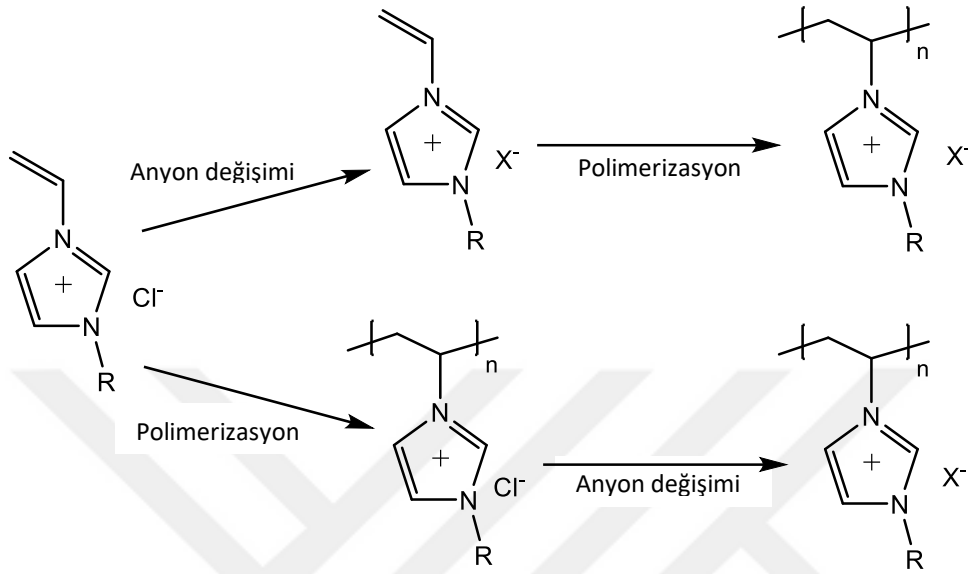
Çizelge 2.5. Yaygın olarak kullanılan polianyonlar ve karşı iyonları

POLİANYONLAR	KARŞI İYONLAR
	
	
	
	

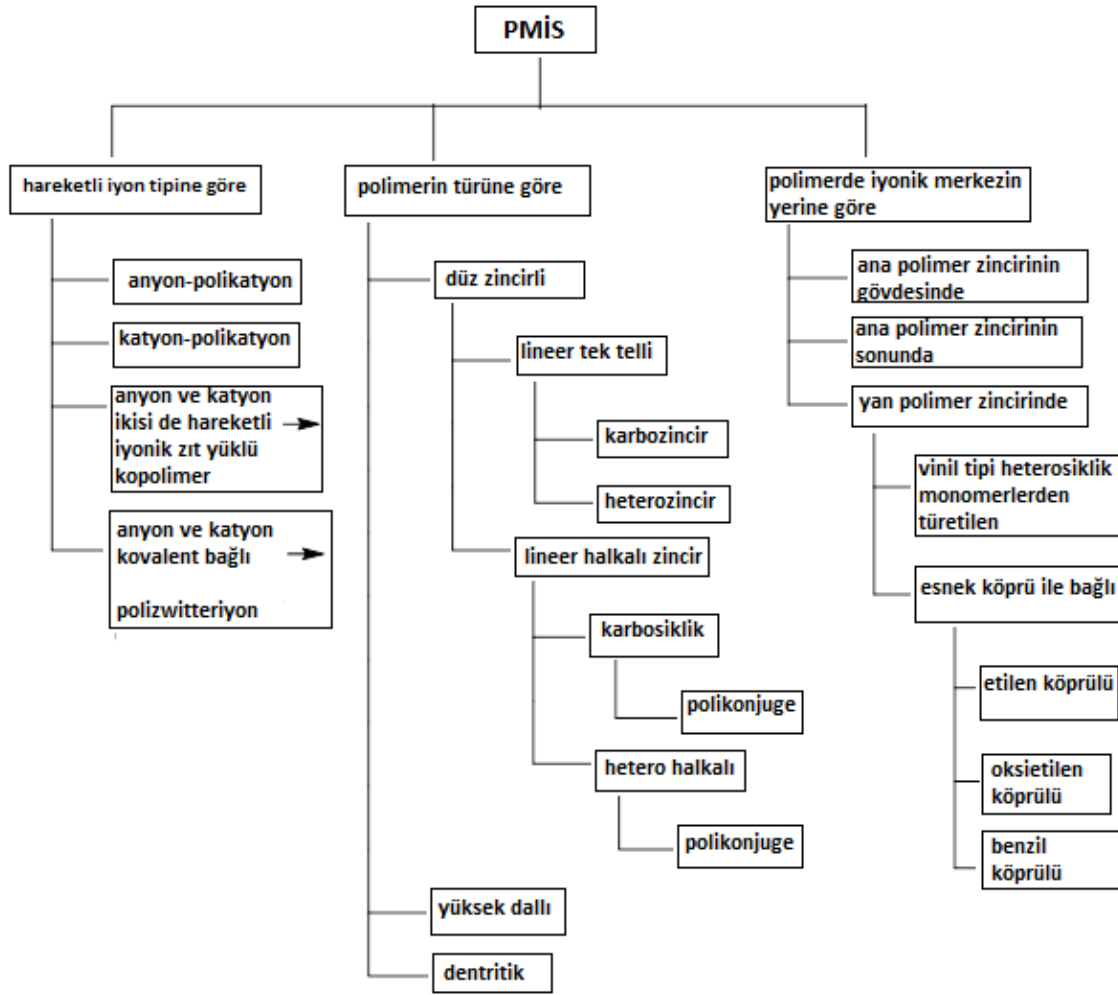
PMİS'ler polimerlerin işlevselliği ve işlenebilirliği ile İS'lerin çözünürlük, ihmal edilebilir buhar basıncı, geniş elektrokimyasal pencere ve yüksek termal kararlılık gibi özelliklerini birlikte taşır. Bu kombinasyon PMİS'leri boya duyarlı güneş pilleri, yakıt pilleri, bataryalar, sensörler, aktuatörler, alan etkili transistörler, elektrokromik aygıtlar, nano kompozitler, kataliz, değiştirilebilir yüzeyler ve ışık yayan elektrokimyasal hücreler gibi sayısız uygulamalar için potansiyel materyaller yapmaktadır (Mudraboyina ve ark., 2014).

PMİS'ler genellikle hareketli iyonun tipine bağlı olarak sınıflandırılırlar. PMİS'ler poli katyonlar, polianyonlar, polizwitteriyonlar ve iyonik kopolimerler olarak kabul edilir. Bu sınıflandırma geneldir ve PMİS'leri anlamak için önemlidir. Ancak, daha kapsamlı bir sınıflandırma hareketli iyonun tipi, polimerlerin yapısı ve polimerdeki iyonik merkezin yeri dikkate alınarak yapılabilir (Shaplov ve ark., 2010). Şekil 2.15'de PMİS'lerin geniş kapsamlı bir sınıflandırılması yapılmıştır.

Yapılarına bağlı olarak PMİS'ler için iki genel sentez yöntemi vardır. Bunlar, anyon değişimi ve doğrudan polimerizasyondur (Şekil 2.14) (Mecerreyes 2011).



Şekil 2.14. PMİS'lerin genel sentez yolu

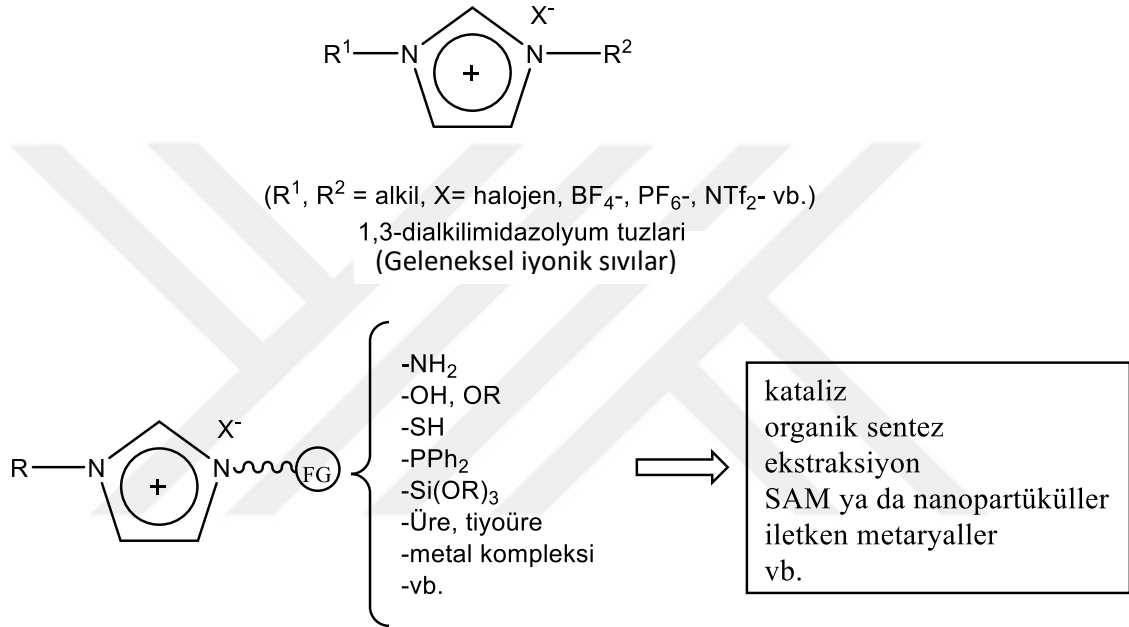


Şekil 2.15. PMİS'lerin tam sınıflandırılması

Göreve özgü İS'ler

Fonksiyonel bir grubun İS'nin anyonuna ya da katyonuna (ya da her ikisine) kovalent bağla bağlı olduğu yeni nesil İS'lere "göreve özgü İS'ler" denir. Bu fonksiyonellik İS'lerin sadece reaksiyon ortamı olarak değil, aynı zamanda bir reaktif ya da katalizör olarak davranma kapasitesini ortaya çıkarmıştır. Göreve özgü İS'ler genel olarak asidik İS'ler, bazik İS'ler, metal içeren İS'ler, kiral İS'ler, guanidinyum İS'ler ve OH⁻ grubu içeren İS'ler olarak sınıflandırılır (Yue ve ark., 2011). Son zamanlarda kataliz, organik sentez, kiral indüksiyon, nano malzemelerin sentezi ve stabilizasyonu, elektrokimyasal uygulamalar, katalizör yüzey değiştiricileri gibi özel görevleri yerine getirmek için çeşitli göreve özgü İS tipleri sentezlemek de kapsamlı bir şekilde gözden geçirilmektedir. Göreve özgü İS'ler ile ilgili ilk kapsamlı çalışma 2004'de Davis tarafından göreve özgü

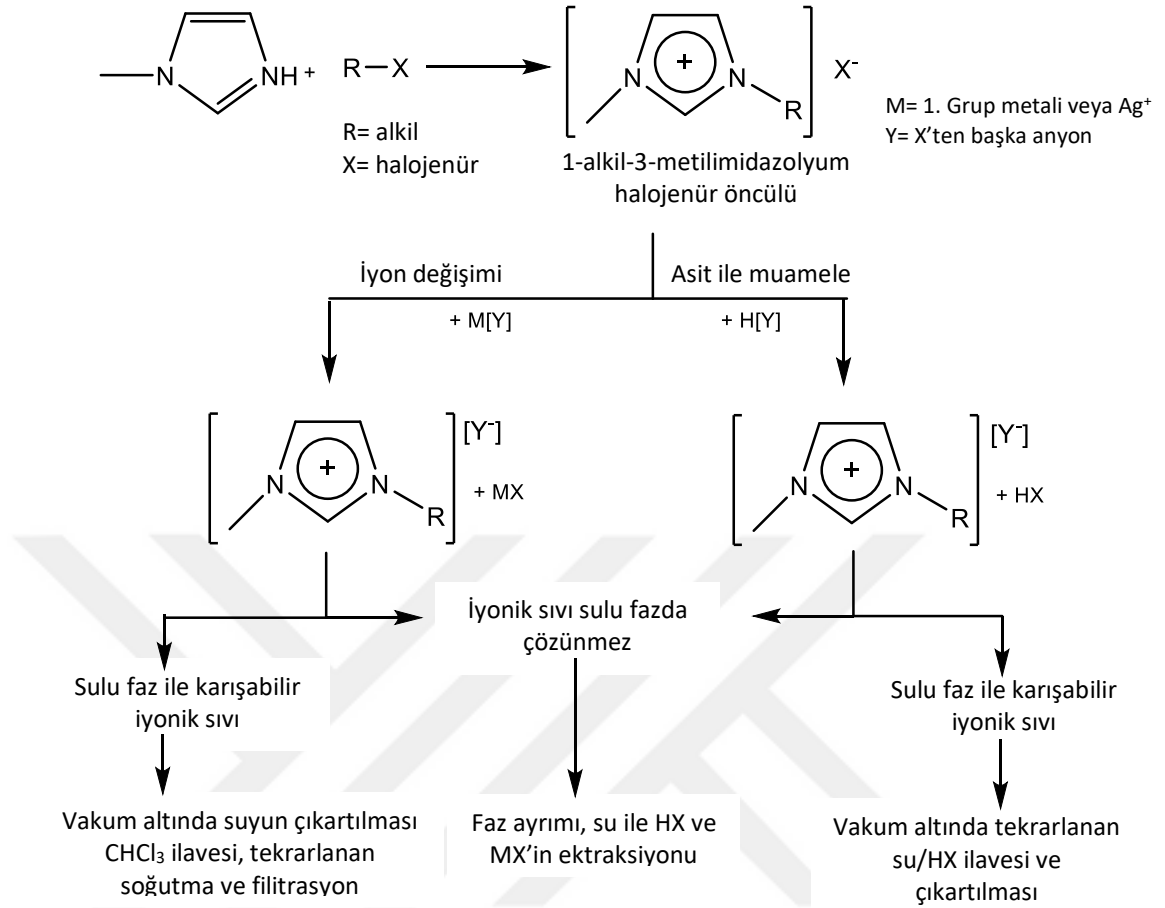
İS'lerin sentezi ve bunların organik sentez, kataliz, ayırma ve elektrokimyadaki uygulamaları üzerine olmuştur. Daha sonraları Sang-gi Lee fonksiyonelleştirilmiş imidazolyum göreve özgü İS'leri geliştirmiş ve Winkel ve arkadaşları asimetrik sentezle göreve özgü kiral İS'lerin uygulamalarını açıklamıştır (Chaturvedi, 2011). Şekil 2.16'da fonksiyonelleştirilmiş imidazolyum tuzlarından elde edilen göreve özgü İS'ler verilmektedir.



Şekil 2.16. Göreve özgü İS'ler için fonksiyonelleştirilmiş imidazolyum tuzları

2.2.3. İyonik sıvıların sentezi

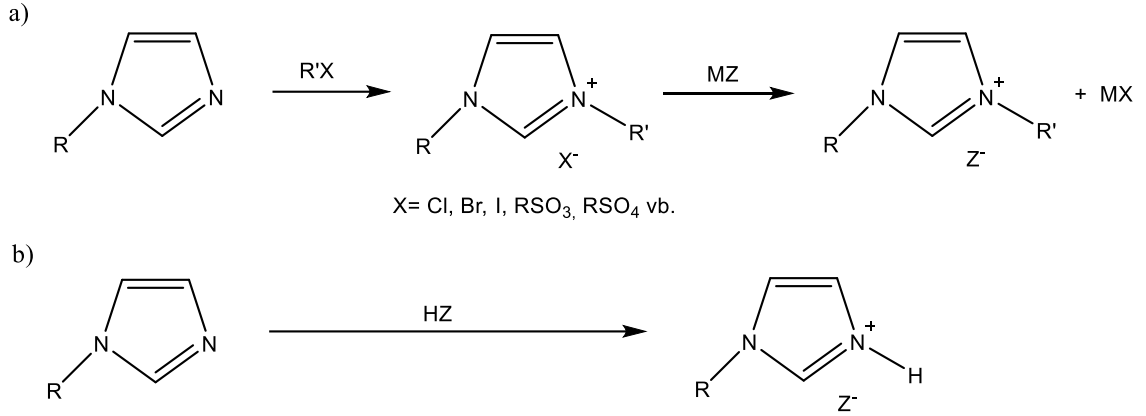
İS'lerin hazırlanmasında genel olarak iki yöntem vardır. Bunlardan ilki bir halojen tuzunun ya da anyonun metatezi, ikincisi ise asit-baz nötralizasyon reaksiyonudur (Şekil 2.17). Bununla birlikte İS'lerin sayıları arttıkça sentezlenmeleri için kullanılan yöntemler de buna paralel olarak artmıştır. Alkilasyon, anyon değişimi, halojensiz sentez yöntemleri gibi geleneksel sentez yöntemlerin yanısıra mikrodalga (MD) ve ultraviyole (UV) destekli özel sentez yöntemleri de kullanılmıştır.



Şekil 2.17. İS'lerin hazırlanması için yaygın yollar

Alkilasyon

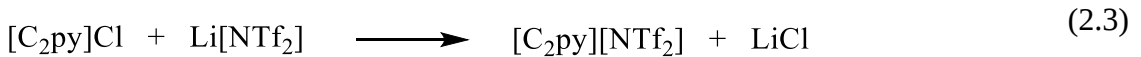
Birçok amonyum, imidazolyum, piridinyum ve fosfonyum İS'lerin alkil kationları halojen alkan ya da dialkil sülfat gibi alkilasyon ajanları kullanılarak uygun öncüllerin alkilasyonu ile elde edilebilir (Şekil 2.18). Ancak alkilasyon reaksiyonları alkilleyici ajanların aktivitesi ve bulunabilirliği ile sınırlıdır. Bu yöntem genellikle sülfat, fosfat veya sülfonat bazlı İS'lerin hazırlanması için kullanılır (Percec ve Grigoras 2005).



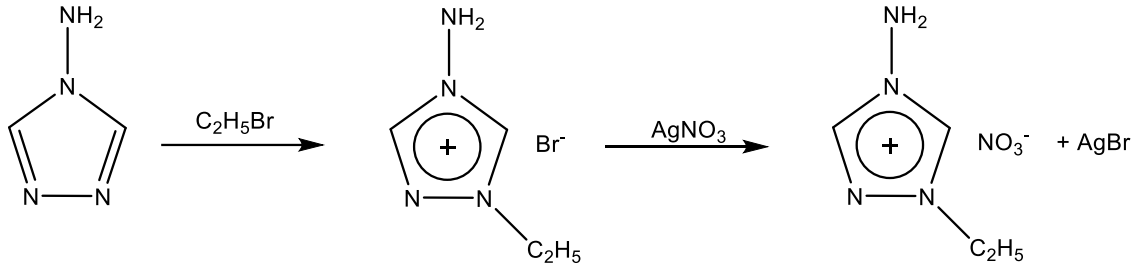
Şekil 2.18. İS'ler için iki farklı hazırlama yolu: (a) anyon değişimini takip eden tersiyer aminlerin kuaternizasyonu, (b) aminlerin nötralizasyonu

Anyon değişimi

İkinci nesil olarak da bilinen 1,3-dialkil-metilimidazolyum katyonu esaslı hava ve suya karşı kararlı İS'lerin ilk sentezi Wilkes ve Zaworotko tarafından 1992'de rapor edilmiştir. Bu İS'lerin hazırlanması çeşitli gümüş tuzları ile [EMIM]I arasındaki bir metatez reaksiyonu içermektedir. Birçok İS iki adımda gerçekleşen anyon değişimi ile hazırlanabilir. İlk adımda gerekli katyona sahip halojen tuzu alkilasyon ile elde edilir. Daha sonra halojen anyonu gerekli anyon ile değiştirilir, tipik olarak bir anyon metatezidir. Anyon metatezinin hazırlanmasında, anyonlar bir organik tuz ve bir inorganik anyon arasında yer değiştirilir. Bu reaksiyon sonucunda genellikle halojenür yan ürünler (MX) oluşur. Bu yan ürünlerin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması özellikle hidrofilik İS'ler elde edileceği zaman zordur.



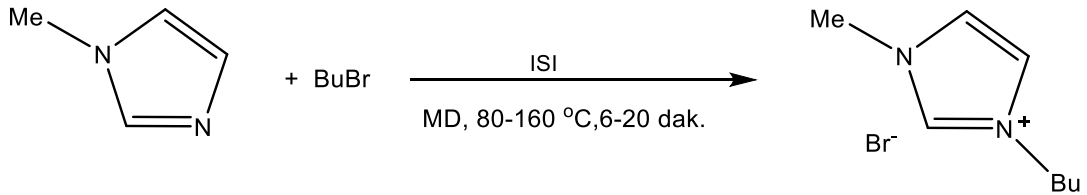
2000'de Reed ve arkadaşları karbonat anyonlarına sahip dialkilimidazolyum İS'lerini ve 2005'de Drake ve arkadaşları 1-alkil-4-amino-1,2,4-triazolyum nitrat İS'lerini gümüş tuzları kullanarak anyon metatezi ile hazırlamışlardır (Şekil 2.19) (Dietz ve ark., 2005; Larsen ve ark., 2000).



Şekil 2.19. Alkilasyon ve anyon metatezi

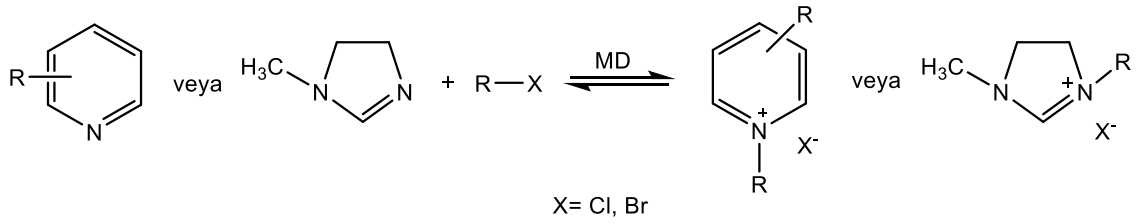
Mikrodalga ve ultrason destekli sentez

İS'lerin standart olarak azot içeren, örneğin hetero halkalı başlangıç malzemelerinin uygun bir alkil halojenür ile alkilasyonu, mikrodalga (MD) teknolojisi kullanılarak kolayca gerçekleştirilebilir. Ancak *N*-alkilasyon reaksiyonları ekzotermik olduğundan ve MD emiciliğinin önemli ölçüde değişeceğinden dolayı MD koşullar altında bu dönüşümleri gerçekleştirmek oldukça zordur. David ve Oliver (2009) butil bromür ile *N*-metilimidazolün alkilasyonu ile çözücüsüz koşullar altında 1-butill-3-metilimidazolyum bromürü sentezlemişlerdir (Şekil 2.20) (Obermayer ve Kappe 2010).



Şekil 2.20. bmimBr'nin MD destekli sentezi

Varma ve Namboordiri dialkilimidazolyum halojenür İS'lerini MD destekli sentez yöntemi kullanarak elde etmişlerdir. Yöntem çözücü kullanmaya gerek kalmadan ve reaksiyon süresini sadece birkaç dakikaya düşürecek avantajlar sağlamıştır. Yine benzer bir şekilde Bhushan ve Geeta (2002) MD ışınları altında çeşitli 1-alkil-3-metilimidazolyum OİS'lerin sentezini gerçekleştirmiştir (Şekil 2.21). Ancak reaksiyonun açık bir test tüpünde gerçekleştirildiği için büyük miktarlarla çalışamayacağını ve reaksiyon sonunda uçucu ve tahriş edici alkil halojenürlerin oluştuğunu rapor etmişlerdir (Khadilkar ve Rebeiro 2002).



Şekil 2.21. MD destekli İS sentezi

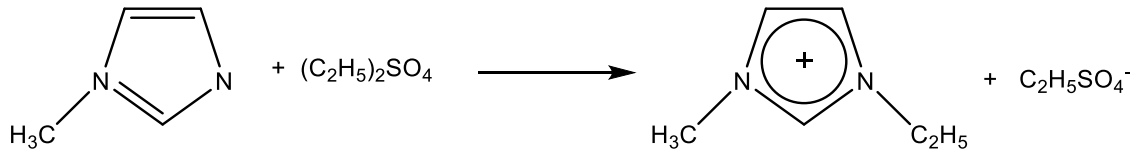
Alkilasyon reaksiyonlarının ekzotermik doğasından dolayı sürekli MD ile ısıtma renkli ürünlerin oluşumuna ve aşırı ısınmaya neden olabilir. Namboodiri ve Varma 2002 yılında enerji kaynağı olarak ultrason kullanarak İS'lerin sentezleneceği etkili bir yöntem ileri sürmüşlerdir. Bu yöntemle çözücü kullanmadan 1-alkil-3-metilimidazolyum halojenürleri daha kısa sürede sentezlemeyi başarmışlardır (Şekil 2.22) (Namboodiri ve Varma 2002).



Şekil 2.22. 1-alkil-3-metilimidazolyum halojenürlerin ultrason destekli sentezi

Halojensiz sentez

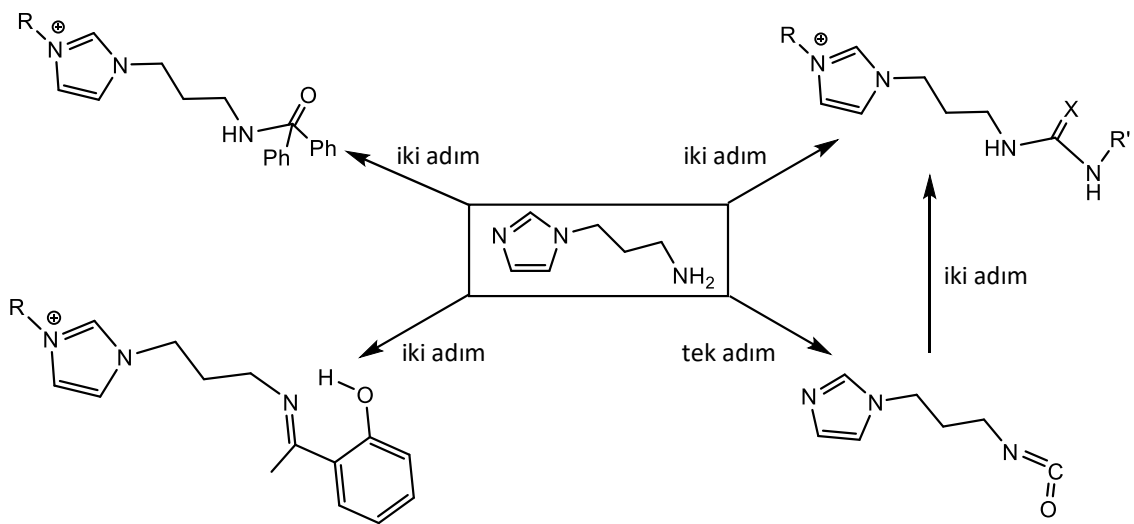
Haloalüminat içermeyen İS'lerin sentezi iki basamakta gerçekleşir. Birinci adım yukarıda bahsedilen halojenalkanların alkilasyon ajanı olarak kullanıldığı adımdır. İkinci adım ise anyon metatezidir ki, bu istenmeyen halojen tuzları üretir. Halojenalkanları reaksiyondan sonra ürünlerden ayırmak zordur. Metatez sonucu oluşan halojen tuzları İS'leri kirlendir. Bu kirlilikler İS'lerin özelliklerini olumsuz yönde etkileyebilir. Bu sebeplerden dolayı bazı araştırma grupları İS'lerin sentezinde halojensiz sentez yöntemleri üzerine çalışmışlardır. Holbrey ve çalışma arkadaşları dimetil sülfat ya da dietilsülfat ile alkilimidazollerin alkilasyonu ile 1,3-dialkilimidazolyum alkil sülfat İS'lerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.23). Daha sonra bu İS'ler metatez ile diğer İS'lerin sentezinde kullanılmıştır (Freemantle 2010).



Şekil 2.23. Halojensiz sentez

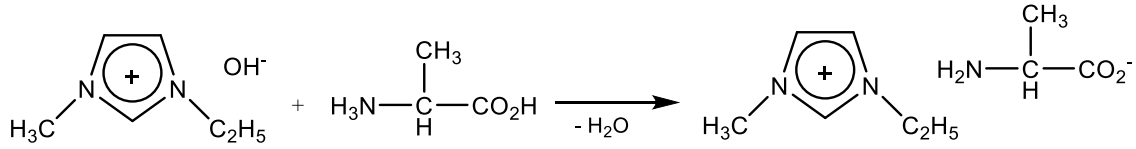
Göreve özgü İS'lerin sentezi

Fonksiyonlu İS'ler olarak da bilinen göreve özgü İS'ler birçok kullanım alanına sahip olduğu için bunların sentezi de araştırmacılar için ayrı bir önem taşımaktadır. Göreve özgü İS'lerin sentezi için çeşitli sentez yöntemleri rapor edilmiştir. Genel olarak fonksiyonlu halojenalkanlar fonksiyonlu imidazolyum, fosfonyum ve piridinyum katyonuna sahip İS'lerin sentezi için kullanılır. İlk göreve özgü imidazolyum İS sentezi sulu ortamdan metal iyonlarının ekstraksiyonuna odaklanmıştır. Bu İS'lerin sentezinde iki adımlı bir işlem kullanılmıştır. Birinci adım başlangıç metaryalinin amin grupları fonksiyonel grup ile reakte edilmesidir. İkinci adım ise imidazol halkasının 3 pozisyonundaki azot atomunun bir alkil halojenür kullanılarak kuaternize edilmesidir (Şekil 2.24).



Şekil 2.24. 1-(3-aminopropil)imidazol ile başlayan, göreve özgü İS'ler için fonksiyonelli katyonların sentezi

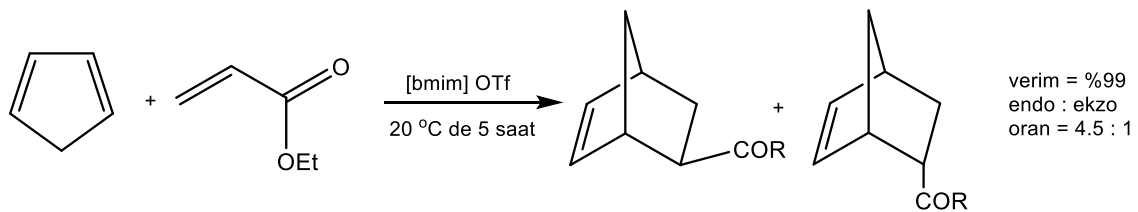
Fonksiyonelli anyonlara sahip çeşitli İS'ler alkali tuzlar ve asitler ile anyon değişimi ile hazırlanmaktadır. Ohno ve arkadaşları (2005) 20 doğal aminoasitten OİS'lerin hazırlanışını rapor etmişlerdir (Şekil 2.25) (Fukumoto ve ark., 2005).



Şekil 2.25. Bir amino asit İS'nin sentezi

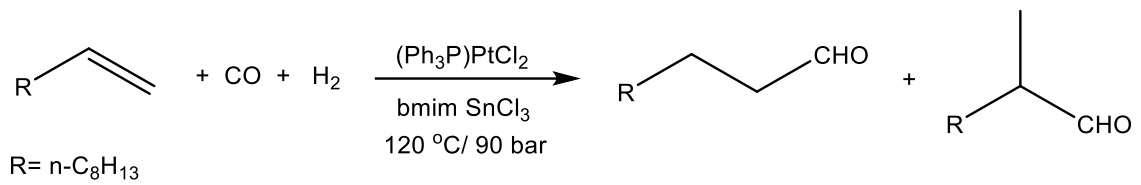
2.2.4. İyonik sıvıların kullanıldığı reaksiyonlar

İS'ler katalitik ve organik reaksiyonlar için geleneksel moleküler çözücülerin yerini alabilecek alternatif bileşikler olarak dikkat çekmektedir. İhmal edilebilir buhar basınçları, fiziksel ve kimyasal özelliklerinin çok yönlülüğü nedeniyle İS'ler kullanılarak birçok reaksiyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.26). Diels-Alder reaksiyonları (Ludley ve Karodia 2001), hidroformilasyon, hidrojenasyon (Chauvin ve ark., 1996), Suzuki çapraz bağlanma reaksiyonlar, Heck reaksiyonu (Özdemir ve ark., 2004), alkilasyon, Trost-Tsuji eşleşme reaksiyonları (Chen ve ark., 1999), Freidel-Crafts reaksiyonu, Fischer İndol reaksiyonu, bütadien'in dimerizasyonu (Silva ve ark., 1998), esterleşme tepkimeleri, aminasyon tepkimeleri (Theodoridis, 2000), organometalik tepkimeler (Dyson ve ark., 1997) ve Fischer-Tropsch sentezi (Silva ve ark., 2014) İS'lerin kullanıldığı bazı reaksiyonlardır.

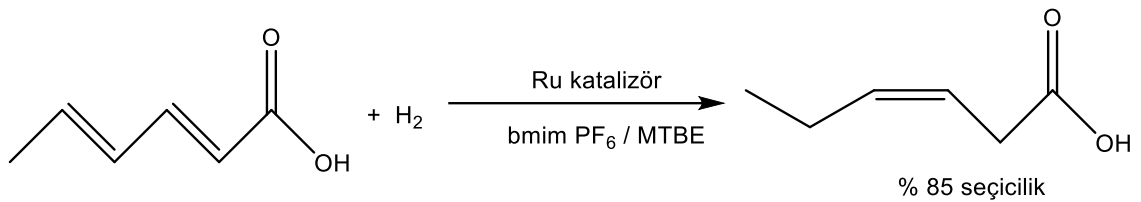


Diels-Alder reaksiyonu

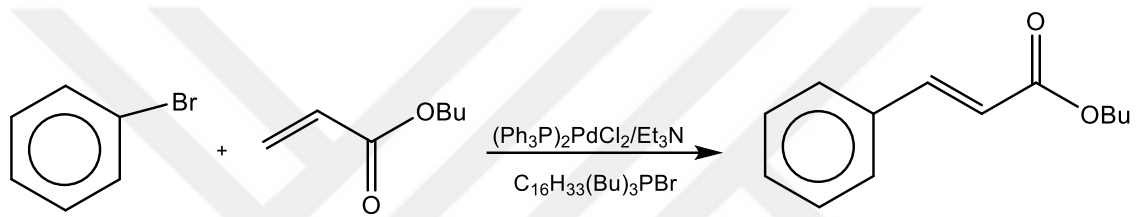
Şekil 2.26. İS'lerin kullanıldığı çeşitli reaksiyonlar



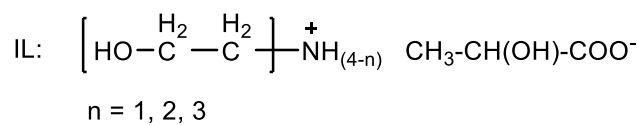
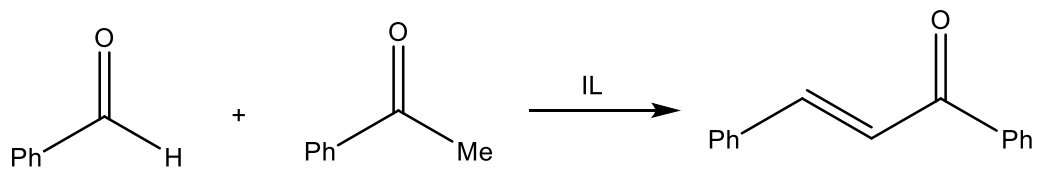
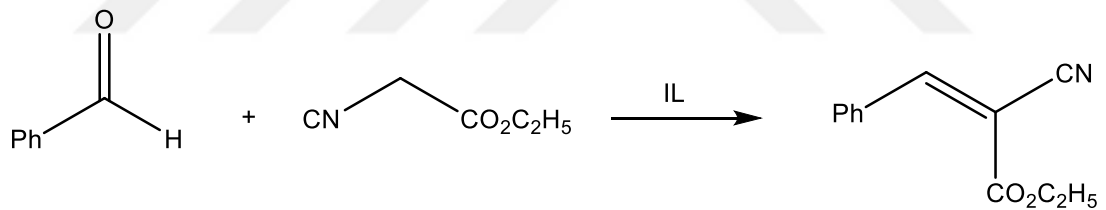
Hidroformilasyon reaksiyonu



Hidrojenasyon reaksiyonu

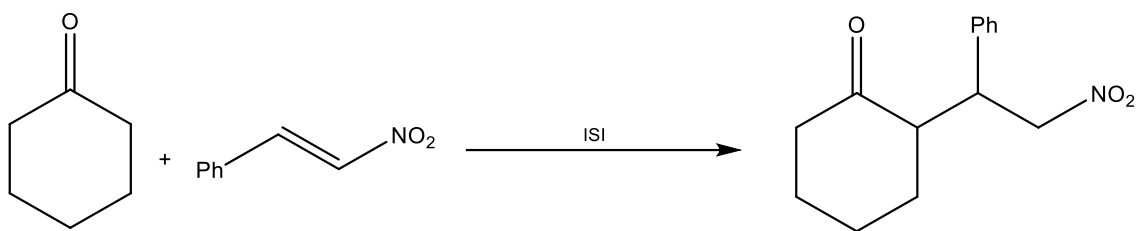


Heck reaksiyonu

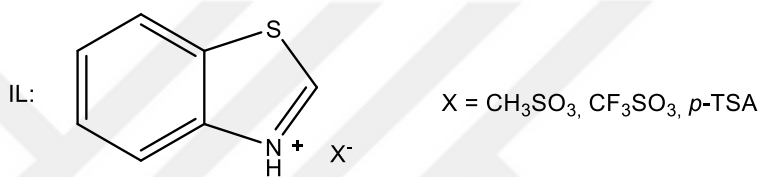
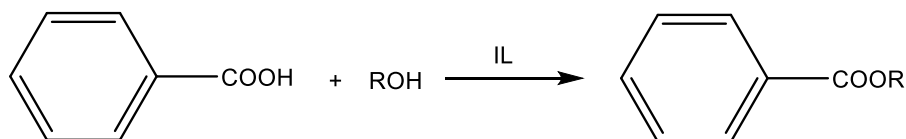


Knoevenagel kondenzasyonu

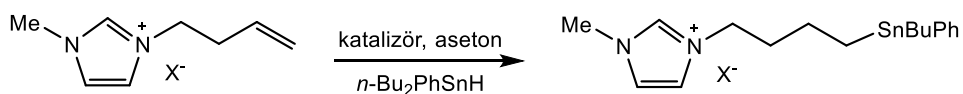
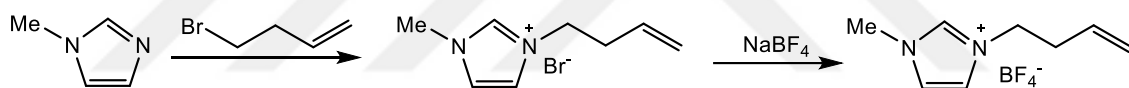
Şekil 2.26. (Devam) İS'lerin kullanıldığı çeşitli reaksiyonlar



Michael Reaksiyonu



Esterifikasyon reaksiyonu



X = Br, BF₄

katalizör: AIBN, Pd(OH)₂

Stille çapraz ikileşme tepkimesi

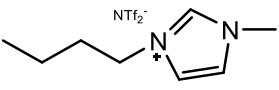
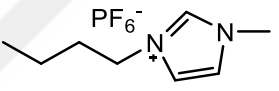
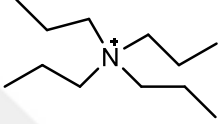
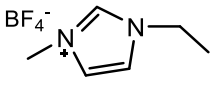
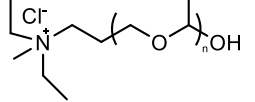
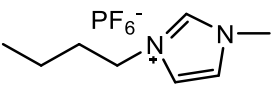
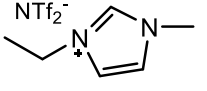
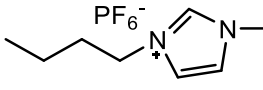
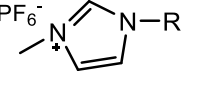
Şekil 2.26. (Devam) İS'lerin kullanıldığı çeşitli reaksiyonlar

2.2.5. İyonik sıvıların uygulama alanları

1992'de Wilkes tarafından hava ve su kararlı İS'lerin keşfinden buyana İS'leri araştırma ve geliştirme çalışmaları bilim insanlarının ve mühendislerin dikkatini çekmektedir.

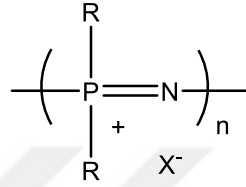
Son zamanlarda İS'ler ekolojik yakıtların üretimi, kullanılmış boya çözücülerinin ekstraksiyonu ve diğer ekstraksiyon işlemlerinde çözücü olarak da kullanılmaktadırlar (Nawała ve ark., 2018). Ayrıca İS'ler enzim modifikasyonu, ilaç formülasyonu ve sıvı kromatografide katkı maddeleri olarak kullanılmaktadır (Radai ve ark., 2018). Çizelge 2.6'da İS'lerin çeşitli uygulama alanları verilmektedir.

Çizelge 2.6. İS'lerin bazı uygulamaları

Uygulama			Örnek
Tek fazlı sistemler	Biyokatalizde çözücü	1-oktanol'un esterifikasyonu	
	Organik kimyada çözücü	Alkilasyon reaksiyonları	
	Membran	Seramik nanofiltrasyon modülünde İS silikon yoluyla kaplandı (yüksek seçicilik ve kararlılıkta). İS ultrafiltrasyon membran ile pervaporasyon.	
	Katalizde çözücü	Katalitik olefin epoksidasyonları	
	Hücrelerin depolanması ve stabilizasyonu	Tampon çözelti içinde LB ADH'nin depolanması	
	Nükleer ve elektrokimya	Nükleer yakıtların geri kazanımı için İS ile nükleer atıkların temizlenmesi	
	Söndürme	Yeni bir söndürücü ortam olarak İS ile suyun yer değiştirmesi	
İki fazlı sistemler	Hücre biyotransformasyonu	Asimetrik bir indirgenme için çok fazlı bir sistemde ekstraksiyon ajanı olarak su ile bir substrat deposu olarak İS	
	Ekstraksiyon	Metal tuzlarının çözücü ekstraksiyonu için seyreltici olarak İS	

2.3. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvılar

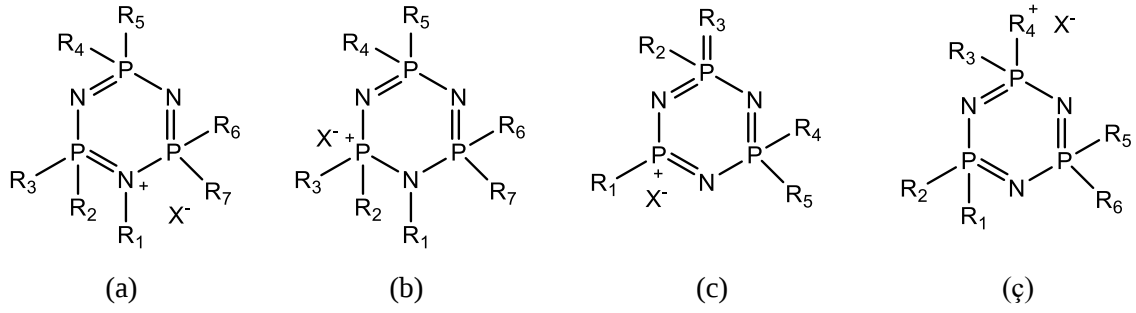
FEİS'leri pozitif ve negatif kısımlar içeren, bir ya da daha fazla fosfor-azot birimlerinden oluşan iyonik bileşikler olarak tanımlayabiliriz. Bir birini takip eden her fosfor-azot birimi arasında bir tekli bağ, her bir fosfor-azot biriminin fosfor ve azot atomları arasında bir ikili bağ bulunur. Genel yapıları Şekil 2.27'da gösterilmektedir.



Şekil 2.27 FEİS'lerin genel gösterimi

Burada $n=3-8$ arasında olup R yan grupları, X ise anyonik kısmı ifade etmektedir. Yan gruplar aynı veya farklı olabilir. Yan gruplar fosfor-azot birimlerinin azot atomuna da bağlı olabilir. Hidrojen, açıl, açilamino, açiloksi, alkil, alkenil, alkinil, alkoksi, amino, alkilamino, alkilarilamino, dialkilamino, alkiltiyo, alkariltiyo, aril, arilamino, diarilamino, ariloksi, aralkil, alkaril, ariltiyo, aminoasit, karbonamido, karbokil, siyano, formil, glikol, heteroalkil, heteroaralkil, heteroaril, hidroksil, nitro, oksil (alifatik), oksil (alifatik) hidroksil, oksil (alkil) hidroksil, oksikarbonil, oksisülfonil, perfloroalkil, fosfat, saccarid, sülfonil, sülfoksit, tiyo, trifloroalkil grupları gibi yan gruplar FEİS'lerin istenilen özelliklerine bağlı olarak birbirinden bağımsız şekilde seçilebilir. Ancak FEİS'lerin yüksek sıcaklıkta kararlılığını arttırmak için fosfor-azot birimlerinin fosfor atomlarına doğrudan bağlı halojen atomları olmamalıdır.

FEİS'ler doğrusal ya da halkalı (altı üyeli on altı üyeliye kadar) yapıya sahip olabilirler. FEİS'lerin pozitif yük odağı fosfazen halkasının azot atomu üzerinde (Şekil 2.28. a), fosfor atomu üzerinde (Şekil 2.28. b, c) ya da fosfazen halkasının her hangi bir fosfor atomuna bağlı bir yan grubun uç pozisyonunda (Şekil 2.28. ç) olabilir. Pozitif yükün konumu FEİS'lerin kararlılığını, viskozitesini ve diğer özelliklerini etkileyebilir. Ayrıca istenilen kararlılık ve viskozite değerlerine ulaşılan kadar çok sayıda pozitif yük odağı oluşturulabilir.



Şekil 2.28. Pozitif yük odağına göre FEİS'ler

FEİS'lerin anyonik kısmı katyonik kısım ile tuz oluşturabilecek BF_4^- , PF_6^- , bis(okzalat)borat (BOB^-), hekzafloroarsenat (AsF_6^-), hekzafloroantimonat (SbF_6^-), tetrakloroalüminat (AlCl_4^-), hidrojen sülfat (HSO_4^-), perklorat (ClO_4^-), mesilat (CH_3SO_3^-), Cl^- , Br^- , I^- , alkil halojenür ya da VA grubu elementlerinin perhalojenatlı alkil halojenürleri gibi organik ya da inorganik anyonlar olabilir.

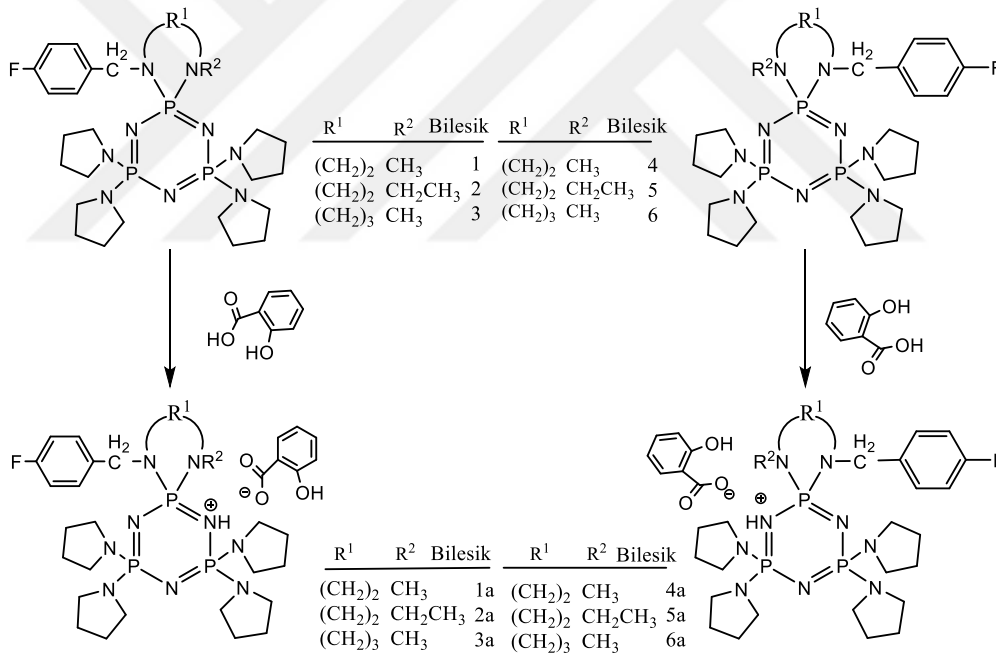
FEİS'ler oda sıcaklığında sıvı olmalarının yanı sıra düşük viskozite, yüksek lityum tuzu çözünürlüğü, yüksek voltajda kararlılık (4.5 V'dan büyük), düşük yanma ve düşük uçuculuk gösterir. Erime noktaları -30 ile 10°C arasında olabilir. Bununla birlikte -25 ile 150°C arasında çalışan bir enerji depolama aygıtında kullanılabilir. Viskozite değerleri suya yakındır (yaklaşık 1.002 NS/m (Pas) 20°C). Seçilen yan gruplara bağlı olarak viskoziteleri istenilen aralıkta ayarlanabilir. Viskoziteleri molekül ağırlıkları ile doğru orantılı olduğundan küçük molekül ağırlıklı yan grupların seçilmesiyle düşük viskoziteli FEİS'ler hazırlanabilir.

Pozitif yükün fosfor ya da azot atomları üzerinde bulunduğu FEİS'ler iyonik olmayan bir öncü bileşiğin iyonik hale getirilmesi ile sentezlenebilir. İyonik olmayan öncü bileşik yan grubun uçtaki azot atomunu iyonize edecek hidroklorik asit (HCl), hidroflorik asit (HF), hidrobromik asit (HBr), nitrik asit (HNO_3) gibi inorganik asitler ile etkileştirilerek katyonik ya da anyonik kısım içeren FEİS'ler elde edilebilir. Diğer bir yol da iyonik olmayan öncü bileşik metil iyodür (CH_3I) ile etkileştirilerek yan grubun uç azot atomu iyonik hale getirilebilir. Böylece iyonik olmayan öncü bileşikler en az bir yüklü yan gruba sahip FEİS'lere dönüştürülmüş olur.

2.3.1. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların uygulama alanları

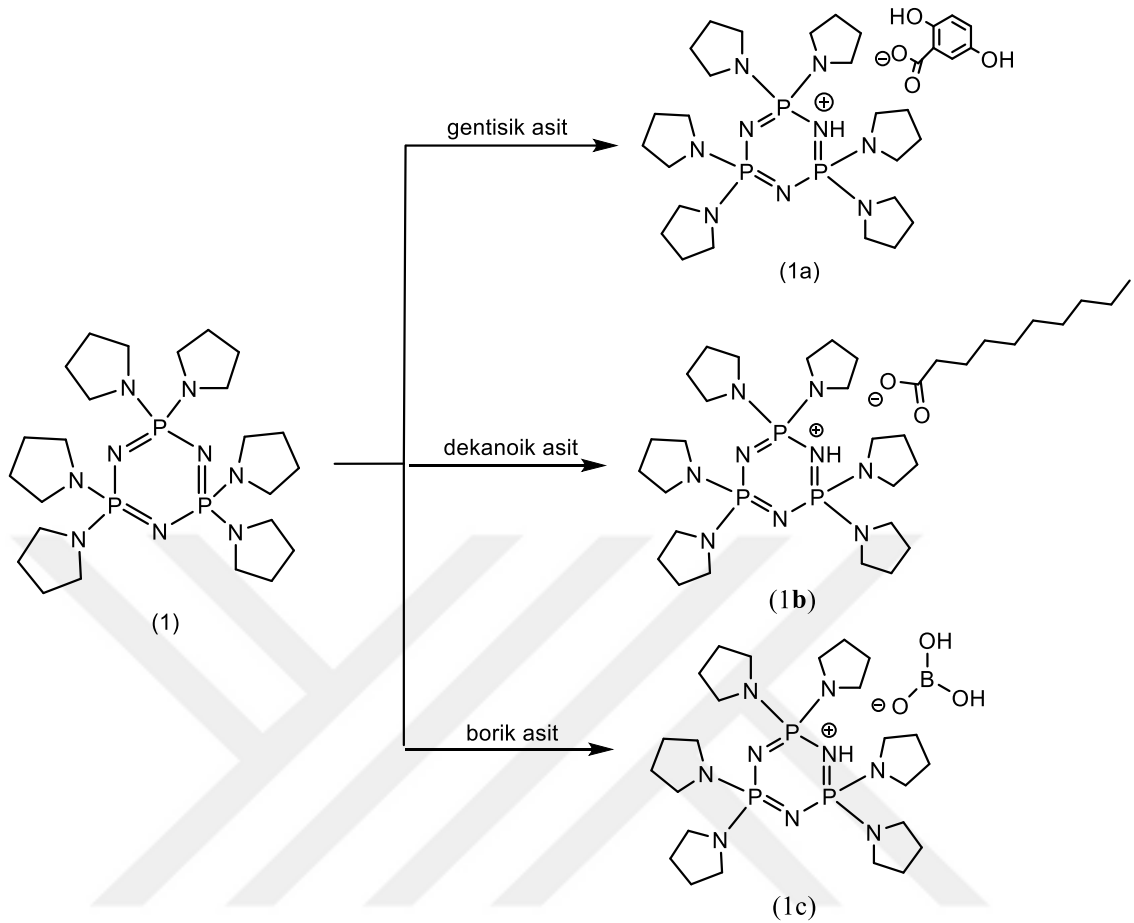
Antikanser-antimikrobiyal uygulamaları

İlk kez 2016 yılında Akbaş ve ark. tamamen sübstitü mono(4-florobenzil)spirosiklotrifosfazenlerin salisilik asit tuzlarını hazırlayarak bu bileşiklerin antikanser ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.29). Bileşik 4a ve 5a'nın DLD-1 kanser hücresine karşı gözle görülebilir sitotoksik aktivite gösterdiklerini ve antikanser ajanları olmak için iyi adaylar olduklarını belirtmişlerdir. Buna ilaveten tüm bileşiklerin bakteri ve maya türleri üzerinde antimikrobiyal etkiye sahip olduklarını not etmişlerdir.



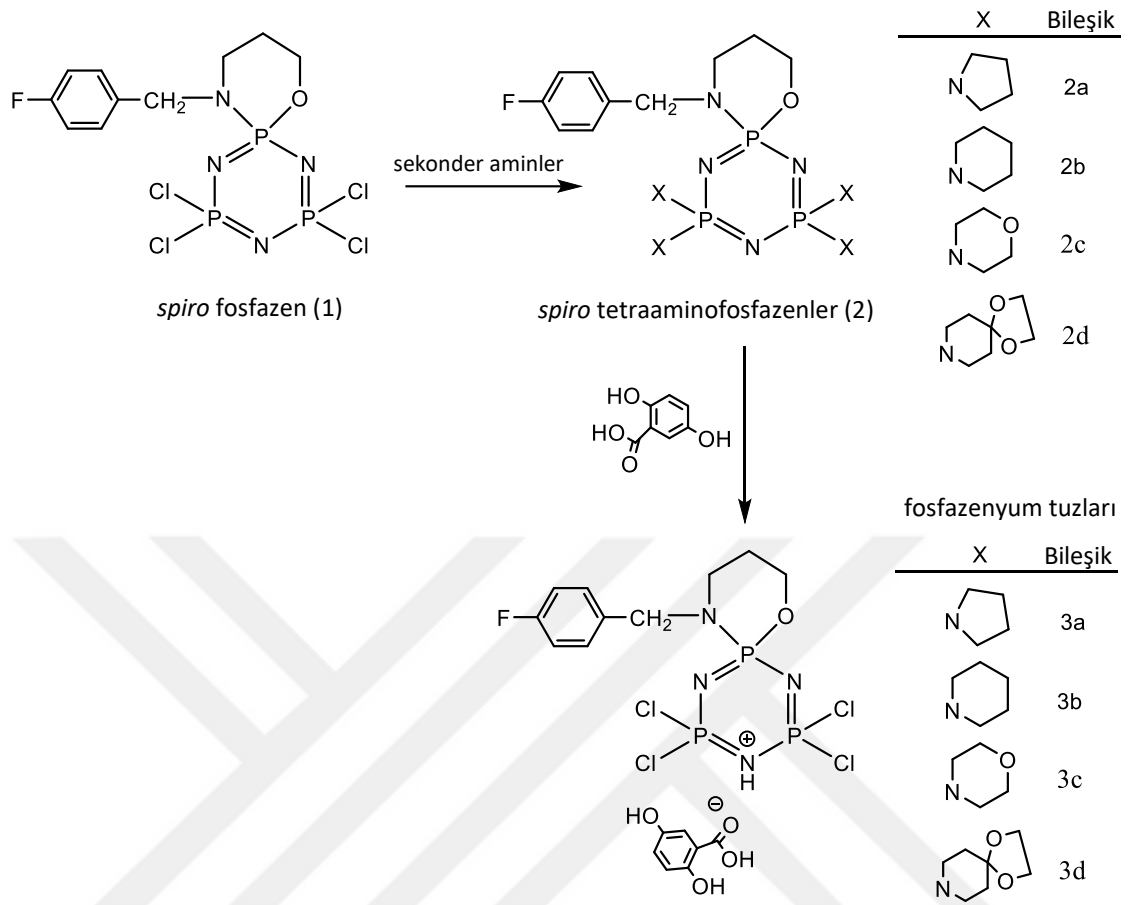
Şekil 2.29. Tamamen sübstitü mono(4-florobenzil)spirosiklotrifosfazenlerin salisilik asit tuzları

Akbaş ve ark. (2017), hekzapirolidinosiklotrifosfazen ile gentisik, dekanolik ve borik asidin reaksiyonundan yeni FEİS'leri sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir (Şekil 2.30). Bu bileşiklerin HT29, HeLa ve C6 kanser hücreleri üzerindeki etkilerini araştırmışlardır. Sentezlenen bileşiklerin güçlü antiproliferatif etki, düşük sitotoksite, fizyolojik ortamda iyi çözünürlük ve mikro molar aralıkta farmakolojik denemeler için iyi ilaç adayları olma ihtimallerinin yüksek olduğunu belirtmişlerdir.



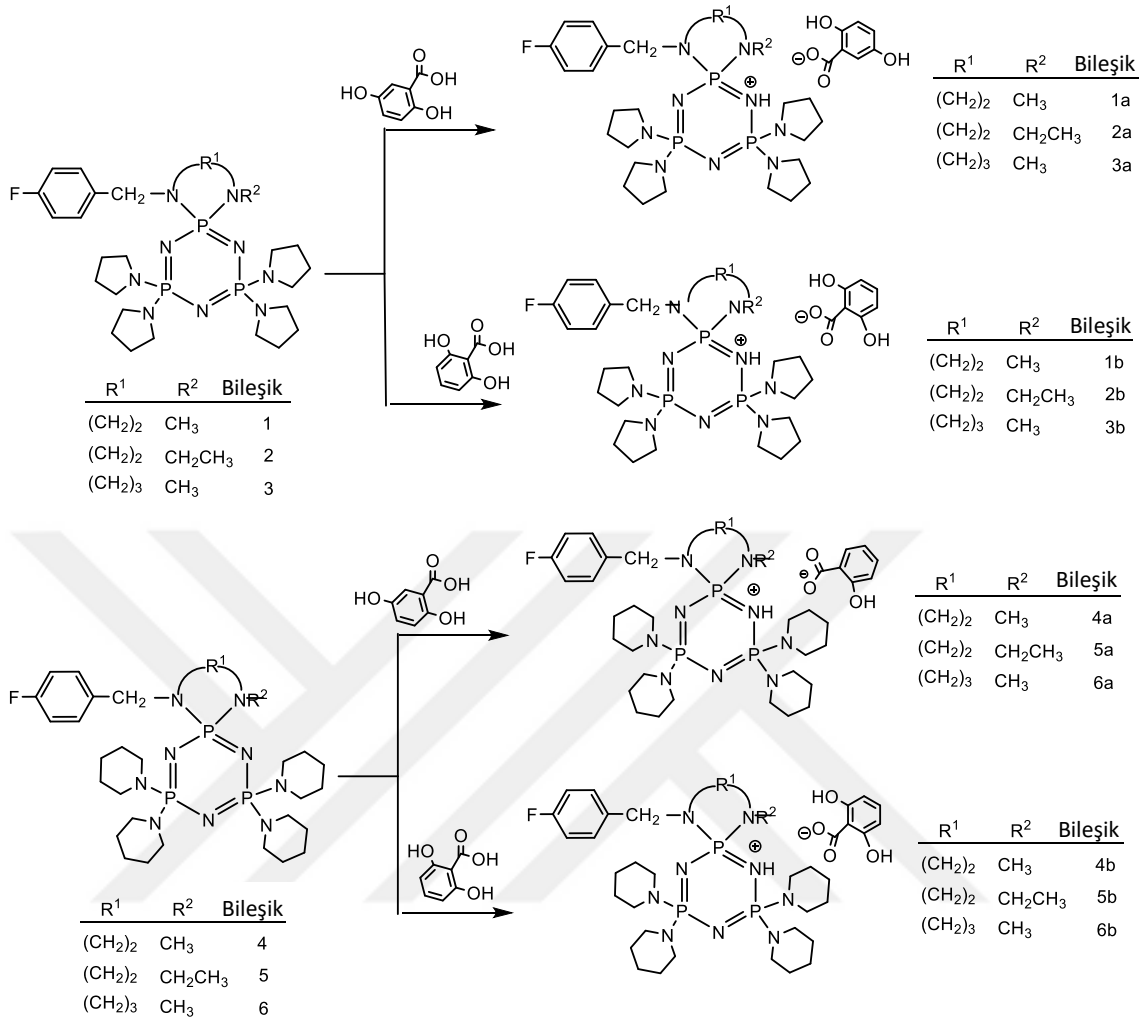
Şekil 2.30. Hekzapirolidinosiklotrifosfazyum esaslı PİS'lerin sentezi

Elmas ve ark. (2017), tetraamino-4-(florobenzil)spiro(N/O)siklotrifosfazen temelli PİS'leri sentezleyerek, antifungal ve antibakteriyal özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 2.31). 3a, 3c ve 3d bileşiklerinin E. Coli ATCC 35218 ve E. Faecalis ATCC 29212 ye karşı en etkili türevler olduklarını belirtmişlerdir. Benzer şekilde 3b bileşiğinin C. Albicans ATCC 10231 için en aktif antifungal ajan olduğunu bulmuşlardır. Bununla birlikte 3a, 3c ve 3d tuzlarının bunlara karşılık gelen serbest bazlardan (2a, 2c ve 2d) daha iyi antibakteriyel aktivite gösterdiğini, 2a-2d serbest bazlarının bu bazlara karşılık gelen PİS'lerden daha iyi antifungal aktivite gösterdiklerini not etmişlerdir.



Şekil 2.31. 4-florobenzilspiro(N/O)siklotrifosfazenlerin gentisik asit ile hazırlanmış tuzları

Okumuş ve ark. (2017), tetrapirolidino (1-3) ve tetrapiperidino (4-6) tamamen süstitüe fosfazen türevi protik erimiş tuzlar sentezlemişlerdir (Şekil 2.32). PİS'lerin A549, Hep3B ve normal FL hücrelerine karşı antiproliferatif ve sitotoksik etkilerini incelemişlerdir. 1b-6b erimiş tuzlarının güçlü bir antiproliferatif etkiye sahip olduklarını ve hücrelere karşı göz ardı edilebilir bir sitotoksik aktivite gösterdiklerini bulmuşlardır.

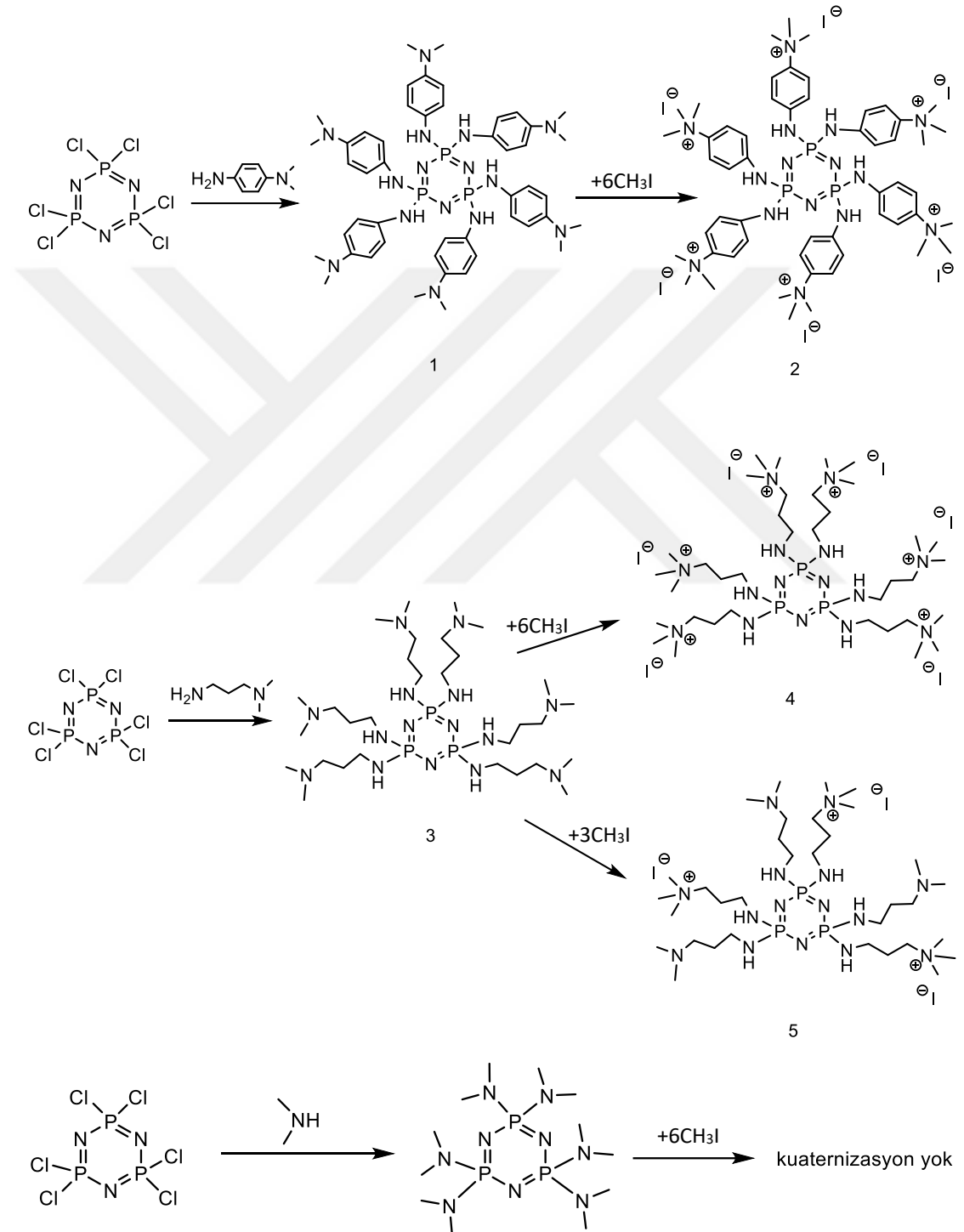


Şekil 2.32. Tetrafirolidino ve tetrafiiperidino mono(4-florobenzil) spirosiklotrifosfazenlerin gentisik ve γ-resorsilik asit tuzları

Floresan nanopartiküllerin adsorbanları ve yüzey değıştiriciler olarak kullanımları

Veldboer ve arkadaşları (2008) lantanit fosfatlar temelli floresan nanopartiküllerin adsorbanlar ve yüzey değıştiriciler olarak kuaternize halkalı fosfazenlerin sentez ve karakterizasyonunu tanımladı (Şekil 2.33). Uç tersiyer amino fonksiyonları ile aromatik (1, 2) ve alifatik (3-6) sübstitüentlere sahip siklotrifosfazenler sentezlenmiş, metil iyodür ile etkileştirilerek azot atomları kuaternize hale getirilmiştir. Yüksek polariteye sahip bileşik 6, fosfazen halkasının fosforuna doğrudan bağlı yan grup azot atomlarının azalan bazlığı nedeniyle kuaternize olmamıştır. Tamamen kuaternize halkalı fosfazenler 2 ve 4, nanoparçacıklar ile etkileşerek kümeleşmeye yol açarken, kararlı nanokristal bağlayıcı kompleksler bileşik 5 ve 6 ile oluşturulmuştur. Aromatik fonksiyonların nanokristallerin

UV absorbansları ile etkileşimleri nedeniyle uygun olmadıklarını, alifatik yan zincirlerin her hangi bir yoğunluk kaybı olmaksızın UV uyarımı ile nanokristallerin iyi bir floresans saptamaya izin verdiğini gözlemlemişlerdir.



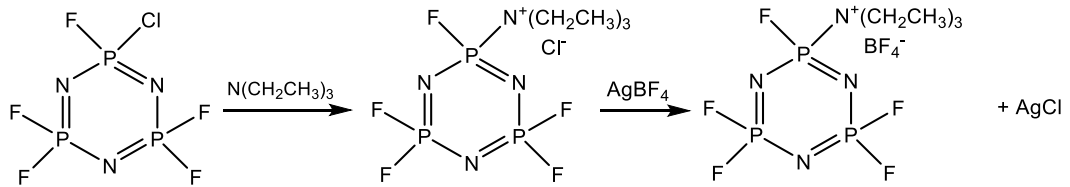
Şekil 2.33. Halkalı fosfazenlerin fonksiyonelleştirilmesi için sentez yolu

Enerji depolama aygıtları için elektrolit çözeltiler olarak kullanımları

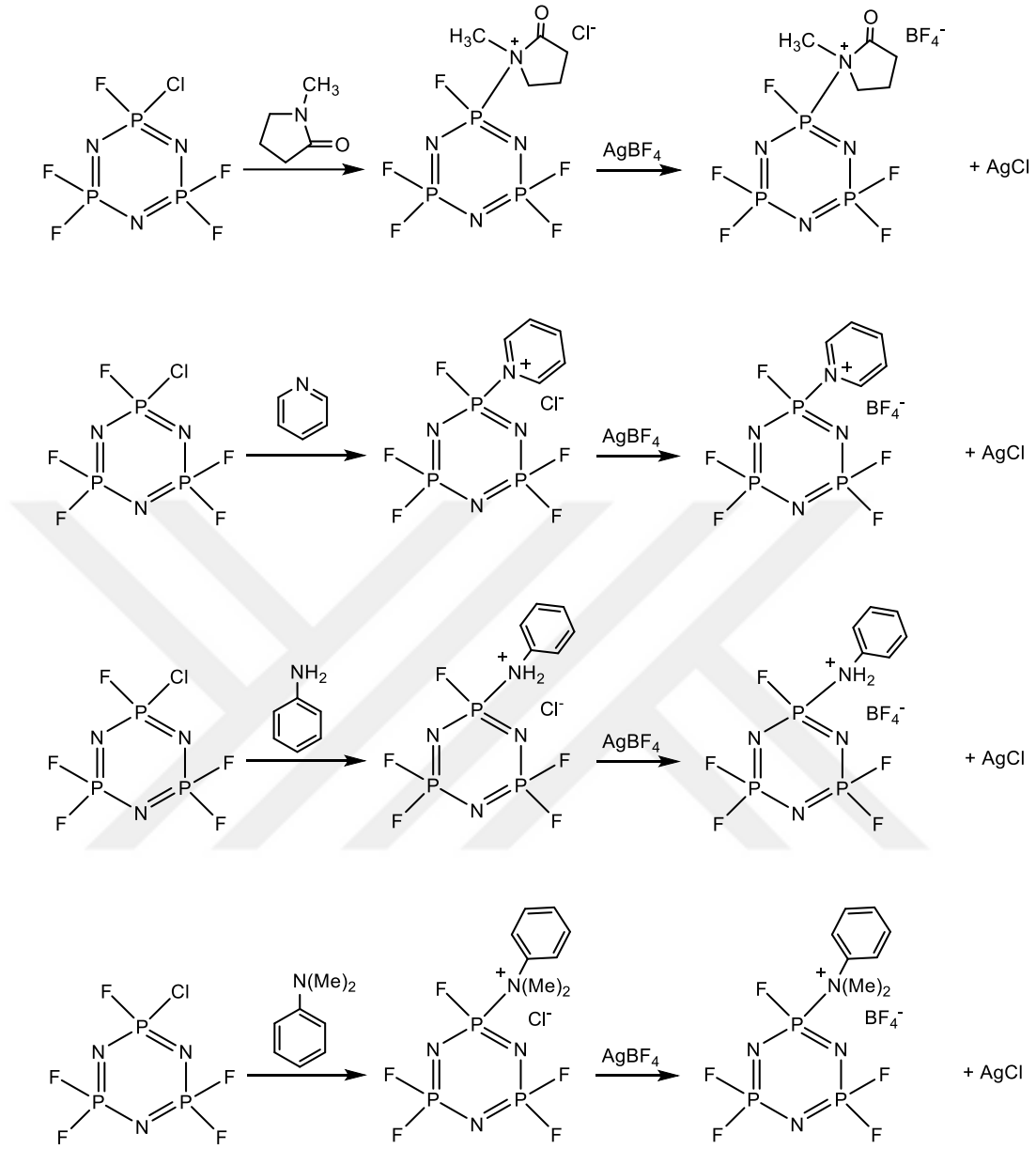
Son zamanlarda hafif ağırlığa, uzun servis ömrüne ve yüksek enerji yoğunluğuna sahip bataryalar elektrikli otomobiller, yakıt pil araçları ya da küçük boyutlu elektronik aygıtları için ana güç kaynağı veya yardımcı güç kaynağı olarak arzulanmaktadır. Bu amaçla negatif elektrolit için aktif madde olarak lityum kullanılan susuz elektrolit içeren bataryalar bilinmektedir. Ancak, lityum bu bataryalarda kullanılan su ve alkol gibi elektrolit çözeltilerle şiddetli bir şekilde reaksiyona girdiğinden kullanılan elektrolit çözeltiler ester ve eter bileşikleri gibi aprotik organik çözücüler ile sınırlıdır. Her ne kadar bu aprotik organik çözücülerin lityum ile tepkimeye girmesi düşük olsada her hangi bir kısa devre durumunda yüksek ısı üreterek buharlaşan çözücü bataryanın patlamasına ve alev almasına neden olabilir.

FEİS'lerin yan grupları istenilen özelliklere bağlı olarak seçilebilir. Kullanılan sıcaklıkta ve oda sıcaklığında sıvı olmalarına ilaveten FEİS'ler düşük viskozite, yüksek lityum tuzu çözünürlüğü, yüksek voltajlarda kararlılık (4.5 V'dan daha büyük), düşük yanıcılık ve düşük uçucuk gösterirler. Bu özelliklerinden dolayı FEİS'ler enerji depolama aygıtlarında elektrolit çözeltiler olarak kullanılabilir (Gering ve ark., 2015).

Bu amaç doğrultusunda Otsuki ve Kanno (2010) Cl^- anyonlu çeşitli FEİS'ler sentezlemiş ve 2011 yılında bu İS'leri AgBF_4 ile reaksiyona sokarak Cl^- anyonları ile BF_4^- anyonu yer değiştirilmesiyle farklı İS'leri sentezlemişlerdir (Şekil 2.34) (Otsuki ve Kanno 2011).



Şekil 2.34. Kloropentaflorosiklotrifosfazenden türetilen Cl^- ve BF_4^- anyonlu FEİS'ler

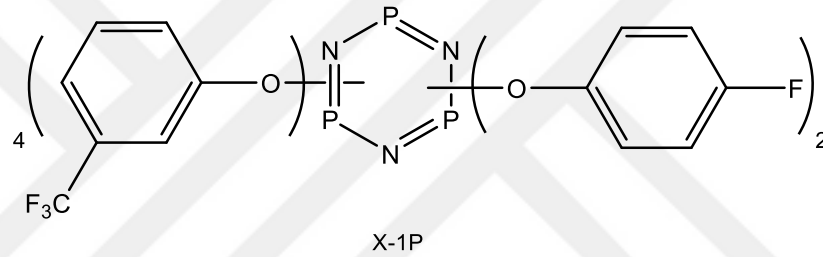


Şekil 2.34. (Devam) Kloropentafluorosiklotrifosfazenden türetilen Cl^- ve BF_4^- anyonlu FEİS'ler

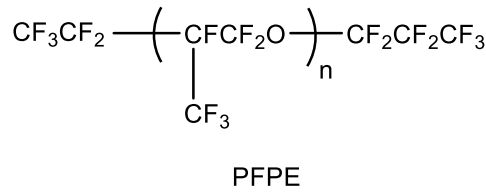
Yağlayıcılar olarak kullanımları

Günlük hayatımızda çeşitli aygıtlar ve makineler kullanırız. Bu aygıtlar ve makineler çeşitli hareketli parçalardan oluşur ve bu parçalar yağlara ihtiyaç duyar. Sürtünme katsayısının azalması bu aygıtların enerji verimini artırır. Aşınmanın önlenmesi mekanik parçaların ömrünü uzatır. Bu amaç için genellikle sıvı yağlayıcılar kullanılır.

Güncel olarak uzay uygulamalarında ve gaz tribün motorlarında kullanılan yağlar çoğunlukla poliester, perfloropolieter (PFPE), tetrakis(3-triflorometilfenoksi)-bis(4-florofenoksi)-siklotrifosfazen, (X1-P), ve çok alkilli siklopentan (Pennzane) gibi süper rafine mineral yağlardır (Şekil 2.35 ve 2.36). Ancak bu yağların dezavantajları bir vakum ortamında ömürlerinin sınırlı olması ve yüksek sıcaklıkta yüksek buhar basıncı nedeniyle metal yüzeylerindeki bozunmadır (Liu ve ark., 2002). Son zamanlarda İS'ler yeni fonksiyonel akışkanlar olarak dikkat çekmektedir (Minami 2009). İS'lerin ihmal edilebilir buhar basıncı, yanıcı olmamaları, yüksek termal kararlılığı, düşük erime noktası gibi özellikleri onları özellikle uzay uygulamalarında mükemmel yağlayıcılar yapmaktadır.



Şekil 2.35. Tetrakis(3-triflorometilfenoksi)-bis(4-florofenoksi)-siklotrifosfazen, (X1-P) yapısı



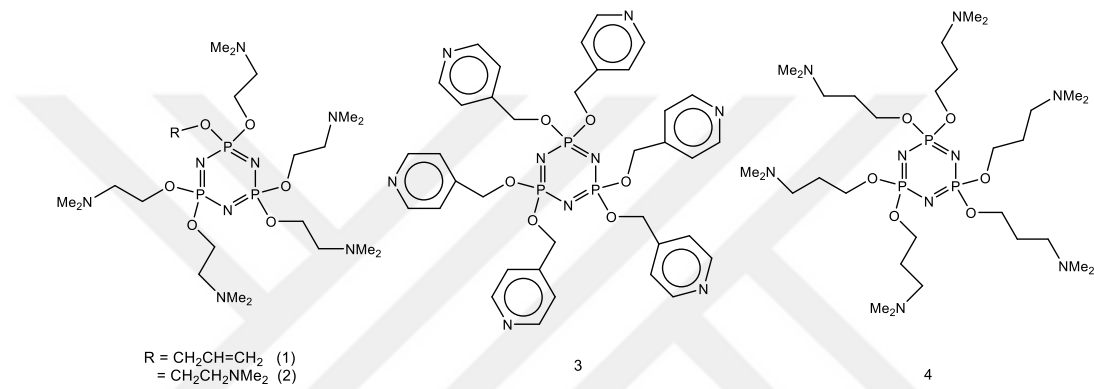
Şekil 2.36. PFPE'nin yapısı

Yağlayıcılar olarak İS'lerin kullanımı ilk kez 1961'de yayınlanmıştır. LiF, BeF₂ ve UF₄ karışımı 460 °C'de eritilmiştir (mol oranı 62:37:1). Daha sonra OİS'lerin tribolojisi üzerine ulusal dergilerde çeşitli yayınlar yapılmıştır.

2004'de Omotowa ve arkadaşları tarafından fosfazen temelli poli(trimetilamonyum) ve poli(N-metilpridinyum) İS'ler sentezlenmiş ve bu İS'lerin karakterizasyonu, fiziksel, termal ve tribolojik özellikleri incelenmiştir. Tris(trimetilamonyum)- ve tris(imidazolyum)triomit tuzlarının, amit tuzlarından, emim⁺NTf₂⁻, daha viskoz olduğu

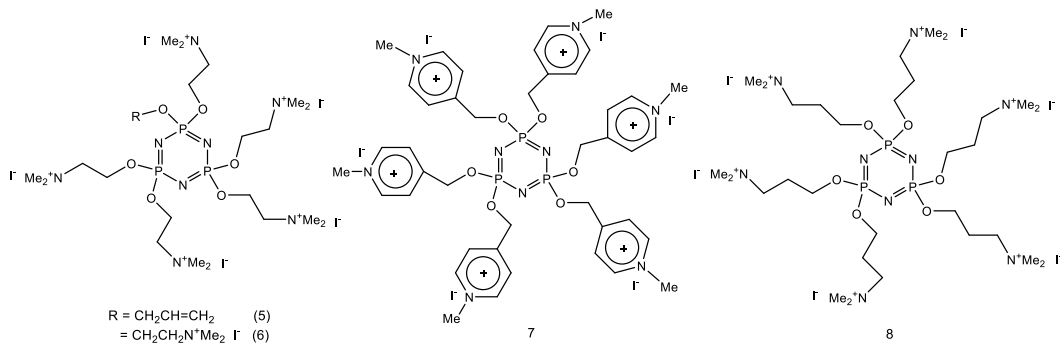
gözlenmiştir. Bu yüzden, daha viskoz polikuaterner İS'lerin sentezi bu amaç için ilgi odağı olmuş ve takiben fosfazen temelli yeni bileşikler sentezlenmiştir.

Fosfazen halkaları ile (dimetilamino)etoksi (1,2), pridilmetoksi (3) ve (dimetilamino)propoksi (4) zincirleri sentezlenmiştir (Şekil 2.37). Bileşik 3 beyaz bir katı iken, 1, 2 ve 4 bileşikleri renksiz viskoz sıvılardır ($d_{25}=1.67 \text{ gcm}^{-3}$; $\eta_{25}=0.76^{-1}.56 \text{ mPas}^{-1}$) ve akma noktaları yaklaşık 15 °C'dir.



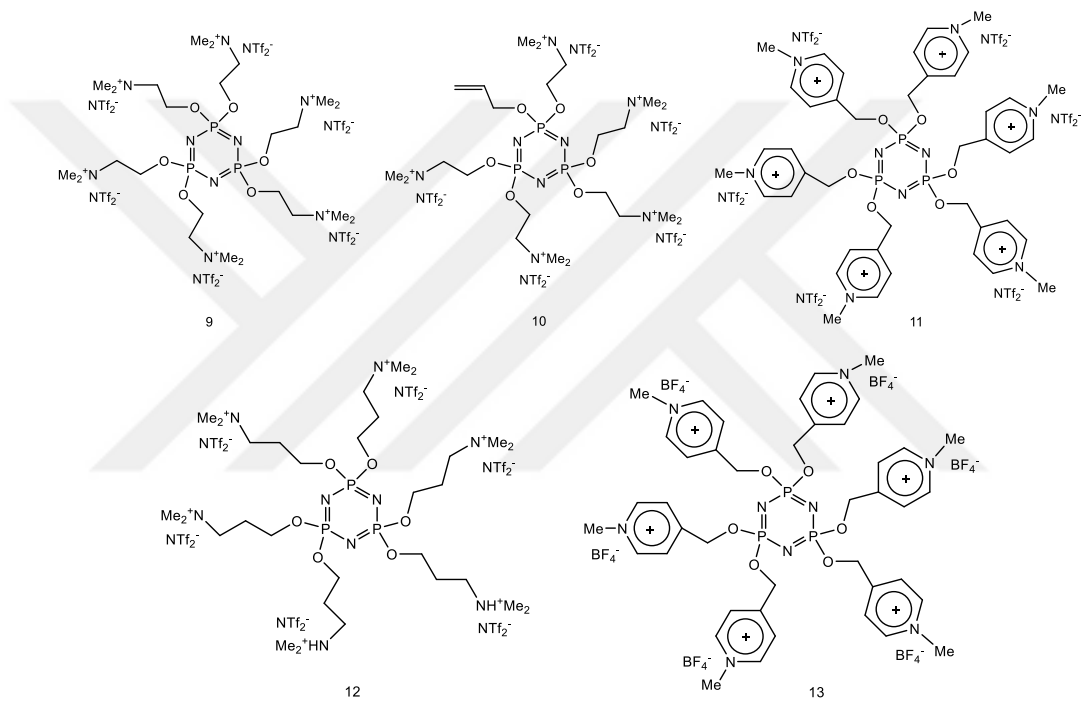
Şekil 2.37. FEİS elde etmek için sentezlenen fosfazen bileşikler

Sentezlenen fosfazen bileşikler poliyot tuzları vermek üzere oda sıcaklığında aşırı miktarda metil iyodür ile muamele edilmiş, açık sarı ve kahverengi renkli, suda çözünebilen katı polikuaternize tuzlar, 5-8, sentezlenmiştir (Şekil 2.38). 130-194 °C de eriyen bu tuzlar aynı zamanda asetonitril ve etil asetat gibi polar çözücülerde de çözünmektedir.



Şekil 2.38. Fosfazen esaslı poliyot tuzları

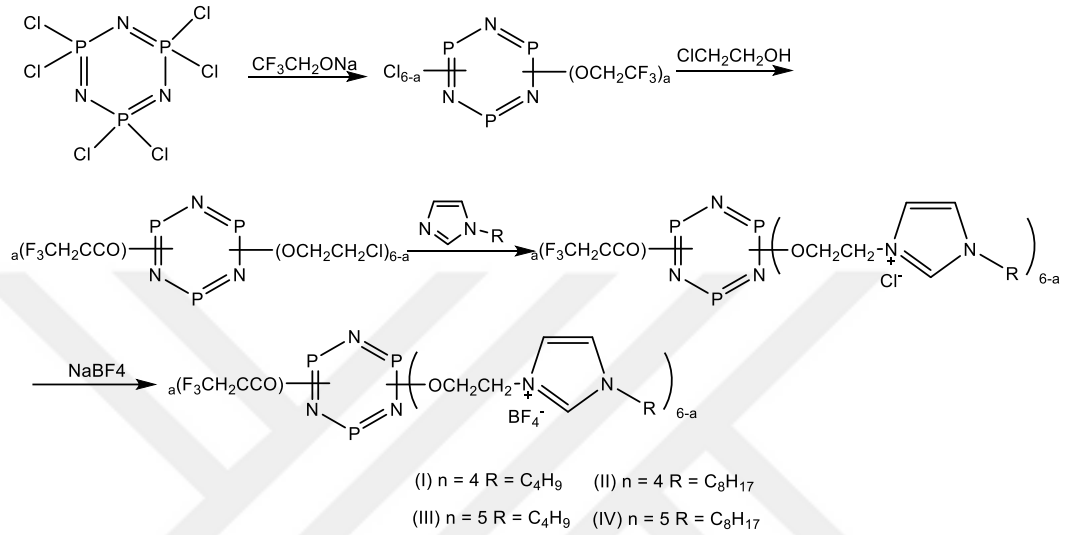
LiN(SO₂CF₃)₂ veya NaBF₄ ile yer değiştirme ile sırasıyla **9-13** iyonik tuzları vermiştir (şekil 2.39). Amit tuzları, **9-12**, akma noktaları 55-100 °C olan viskoz sıvılardır ve tetrafloroborat tuzu, **13**, erime noktası 168 °C olan bir katıdır. İS'lerin, **9-12**, 25 °C'de ortalama yoğunlukları 1.73 gcm⁻³ ve viskoziteleri 25 °C'de yaklaşık 68.3-139.2 mPas⁻¹ aralığındadır. Bileşik **13** suda çözünürken, **9-12** bileşikleri suda çözünmemektedir. Bileşik **9-12** diklormetan ve kloroform gibi polar çözücülerde orta derecede çözünmektedir.



şekil 2.39. NTf₂⁻ ve BF₄⁻ anyonlarını içeren FEİS'ler

Omotowa ve arkadaşları İS'lerin yağlayıcı yağ ve sınır yağlayıcılar olarak potansiyele sahip olduklarını belirtmişlerdir. Ancak bu İS'lerin yağlayıcı olarak kullanılmak için çok viskoz olduklarını, fakat Si₃N₄/Si₃N₄ ara yüzeyleri için yağlayıcı katkı maddeleri olarak kullanılabileceklerini not etmişlerdir. Suya İS'lerin katılması durumunda ęalıřma periyodunun önemli ölçüde azaldığını bildirmişlerdir. Kütlece % 0.25 **9-12** bileşiğinin suya sınır yağlayıcı katkı olarak katıldığında tribolojik özelliği Si₃N₄ seramikler üzerinde değerlendirilmiştir. Dört İS'nin tümü sadece su üzerine iyileştirmeler göstermiştir. Si₃N₄ için ęalıřma periyodu tüm durumlarda azalmıştır.

FEİS'ler üzerine başka bir çalışma ise 2010'da Li ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada imidazolyum İS süstitüte halkalı fosfazen türevlerinin bir serisi hazırlanmış ve bu bileşiklerin oda sıcaklığında tribolojik özellikleri değerlendirilmiştir (Şekil 2.40) (Li ve ark., 2010).



Şekil 2.40. İmidazolyum İS süstitüte siklofosfazen türevleri

Sentezlenen bu bileşikler oda sıcaklığında çelik-çelik temaslarında düşük katsayı, iyi aşınma kabiliyeti ve yük taşıma kapasitesi sergilemiştir. Bütün türevler sıvıdır ve baz yağı olarak kullanılabilir. İyon çiftlerinin yoğunluğundaki artış ile en iyi tribolojik özellik elde edilmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Materyaller

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

3.2. Analizlerde Kullanılan Cihazlar

1. *Infrared (IR) Spektroskopisi*: IR spektrumları KBr tabletleri (pellet) hazırlanarak Jasco FT/IR 340 FTIR spektrometresi kullanılarak $4000-400\text{ cm}^{-1}$ aralığında kaydedilmiştir (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı).
2. *Elementel Analiz*: Element analiz sonuçları CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı kullanılarak yapılmıştır (İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Element Analiz Laboratuvarı)
3. *Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Analizi*: ^1H - (SiMe_4 iç standart), ^{13}C -NMR (SiMe_4 iç standart) ve ^{31}P -NMR (% 85 H_3PO_4 dış standart) spektrumları 600 MHz'lik frekansta Agilent marka NMR cihazı (Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi Araştırma Laboratuvarı NMR Binası) 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 model TG/DTA termik analiz cihazı kullanılarak yapılmıştır. TG, DTG eğrileri eş

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

Analizin gerçekleştirildiği şartlar;	
Referans	α - Al_2O_3
Isıtma hızı	10 °C / dakika
Kroze	Platin kroze
Atmosfer	İnert azot atmosferi
Gaz akış hızı	200 ml/dakika
Numune miktarı	5-10 mg aralığı
Sıcaklık aralığı	35 – 1150 °C

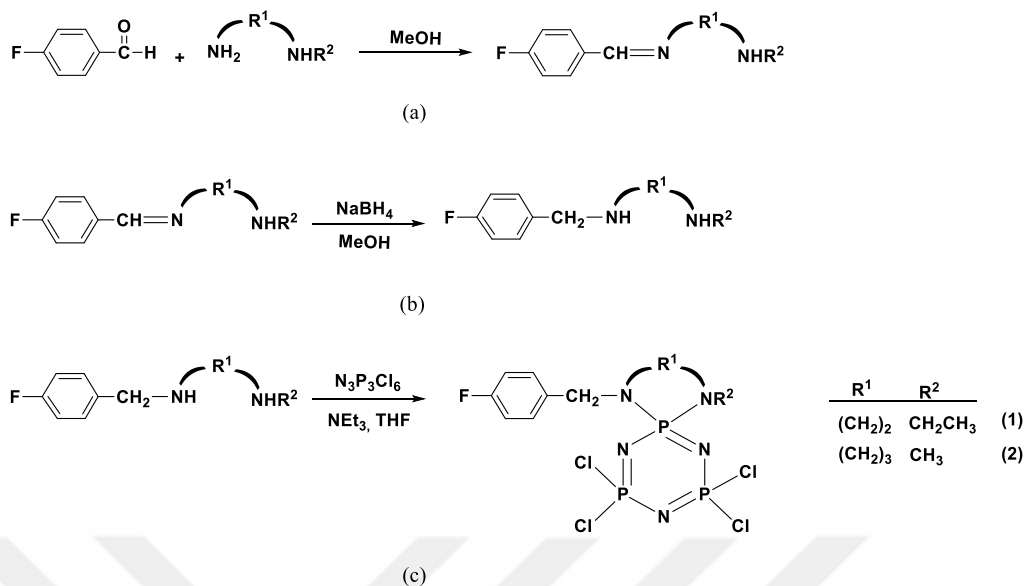
5. *Viskozite Ölçümü*: Brookfield DV2T RVCP model viskozite ölçüm cihazı ile CPA-40Z ve CPA-52Z olmak üzere iki tip spindle ve 0.5 mL örnek kullanılarak vizkozite değerleri ölçülmüştür (Tokat Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı).

3.3. Yöntem

3.3.1. Sentez

Mono(4-florobenzil)siklotrifosfazenlerin sentezi

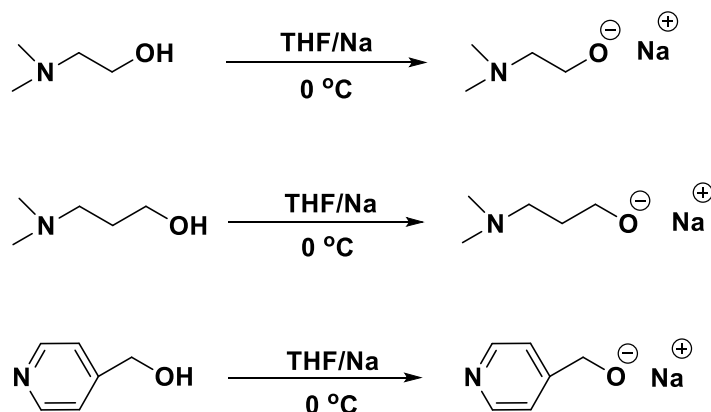
N-etiletilendiamin ve N-metil-1,3-propandiamin bileşiklerinin 4-florobenzaldehit ile metanol ortamındaki reaksiyonundan Schiff bazları sentezlendi (Şekil 3.1.a). Elde edilen Schiff bazları NaBH_4 ile indirgenerek diamin bileşikleri elde edildi (Şekil 3.1.b). Diamin bileşiklerinin THF çözücüsü içerisinde ve trietilamin varlığında buz banyosu kullanılarak trimer ile 1:1 oranında etkileştirilmesi sonucu *spiro* yapıya sahip mono(4-florobenzil)siklotrifosfazenler (**1-2**) sentezlendi (Şekil 3.1.c) (Akbaş ve ark., 2013).



Şekil 3.1. Tetrakloro mono(4-florobenzil)spiro-fosfazen türevlerinin (1-2) sentezi

Aminoalkollerin sodyum tuzu haline getirilmesi

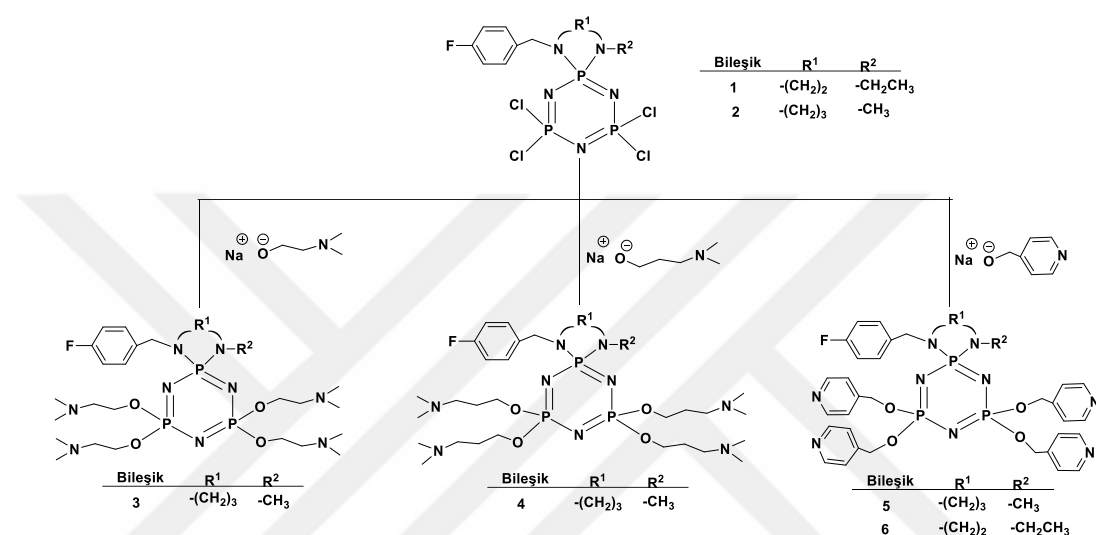
Amino alkollerin (2-Dimetiletanolamin, 3-Dimetilamino-1-propanol, 4-Piridinmetanol) kuru THF ortamında buz banyosu kullanılarak Na metali ile tepkimesinden sodyum tuzları elde edildi (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Aminoalkollerin tuz haline getirilmesi

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

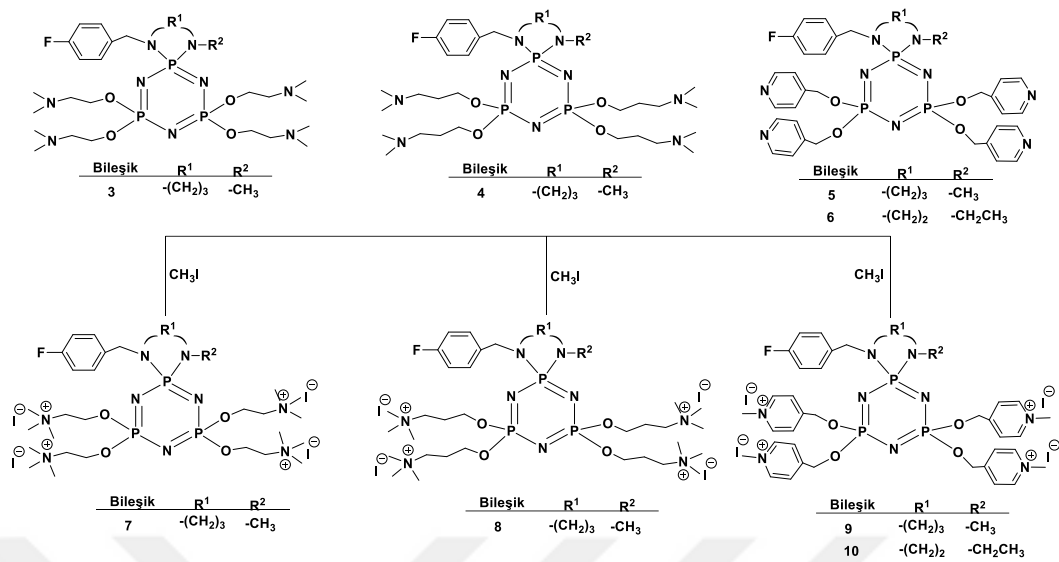
Şekil 3.2’de elde edilen aminoalkol tuzlarının mono(4-florobenzil)siklotrifosfazen bileşikleri (1-2) ile reaksiyonundan tamamen sübstitüe mono(4-florobenzil)spiro-fosfazen türevleri sentezlenmiştir.



Şekil 3.3. Tetra(dimetilamino)-etoksi, tetra(dimetilamino)-propoksi ve tetrapiridil-metoksi mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiklerinin (3-6) sentezi

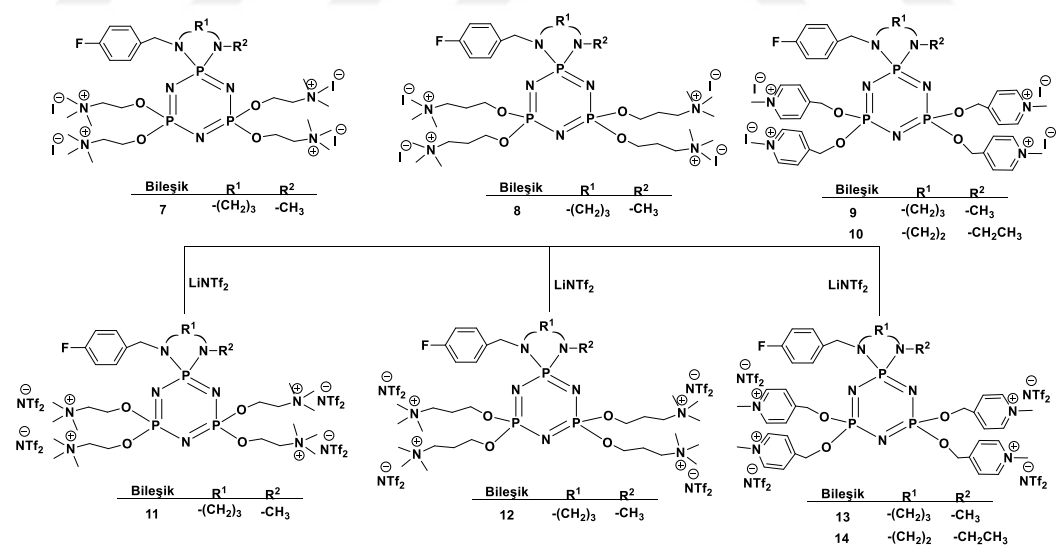
Poli(trimetilamonyum)- ve poli(N-metokspiridinyum)- fosfazen iyonik sıvılarının eldesi

(Dimetilamino)-etoksi, (dimetilamino)-propoksi ve piridil-metoksi sübstitüe fosfazen bileşikleri (3-6) THF ortamında metil iyodür ile muamele edilerek uç azot atomları kuaternize hale getirilmiş ve poli(iyodo) FEİS’ler sentezlenmiştir (Şekil 3.4).

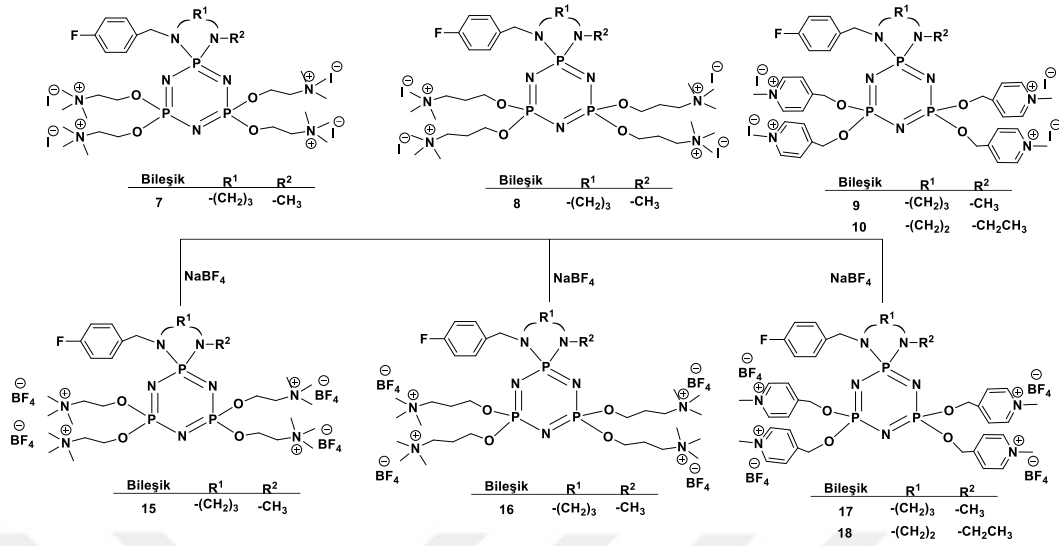


Şekil 3.4. poli(iyodo)- FEİS'lerin sentezi (7-10)

Şekil 3.4'de elde edilen FEİS'ler (7-10) THF ortamında $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ve NaBF_4 ile yer değiştirme tepkimesi gerçekleşerek yeni NTf_2^- ve BF_4^- anyonlarını içeren FEİS'ler sentezlenmiştir (Şekil 3.5 ve Şekil 3.6).



Şekil 3.5. poli[bis(triflorometansülfonil)amid] FEİS'lerin sentezi (11-14)

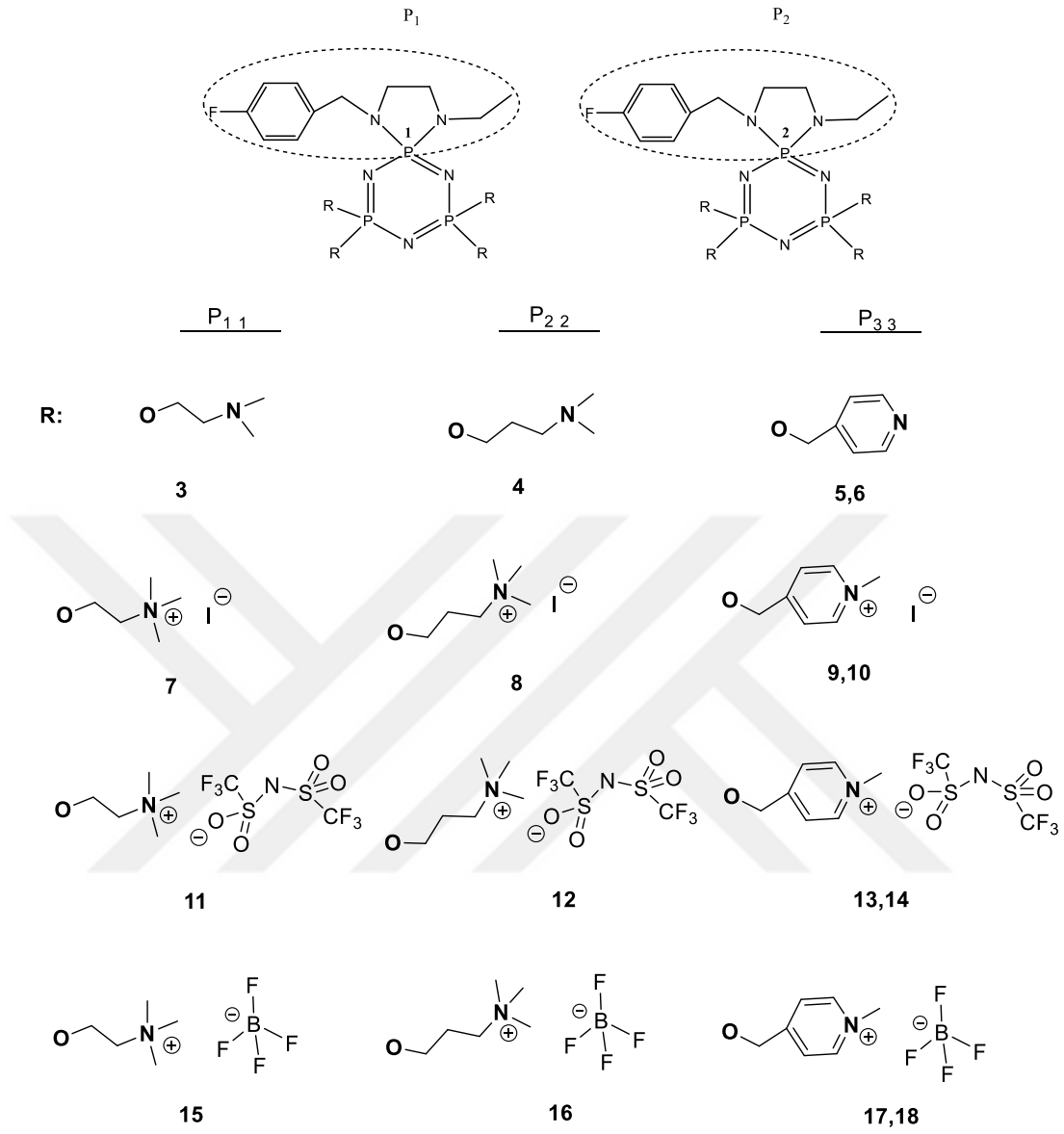


Şekil 3.6. poli(tetrafloroborat) FEİS'lerin sentezi (15-18)

3.3.2. Bileşiklerin adlandırılması ve kapalı formülleri

Tüm bileşiklerin adlandırılması IUPAC kurallarına göre yapılmıştır (Çizelge 3.1). Katyonik ve anyonik bileşenlerden oluşan İS'lerin kapalı formüllerinin önerilmesinde aşağıdaki yöntem uygulanmıştır.

- Ana yapı olarak trimer iskeleti esas alındı.
- *Trimer* iskeletindeki fosfor atomları, kendilerine bağlı olan grupların farklılıklarına göre numaralandırıldı.
- *Trimer*'de *spiro* yapısının bulunduğu fosfor atomu, bu fosfora bağlı diamin bileşiğinin farklılıklarına göre P₁ ve P₂ olarak numaralandırıldı.
- İskelettteki diğer fosforlar, kendilerine bağlı bulunan amino alkol gruplarının farklılıklarına göre P₁₁, P₂₂ ve P₃₃ olarak numaralandırıldı.
- İS'lerin anyonik türleri [I]⁻, [NTf₂]⁻ ve [BF₄]⁻, süstitüte azot atomlarını kuaternize etmek için kullanılan CH₃I, NaBF₄ ve LiN(SO₂CF₃)₂ (Li[NTf₂]) bileşiklerinden elde edildi.



Şekil 3.7. Sentezlenen bileşiklerin (3-18) kapalı formüllerinin oluşturulması

Çizelge 3.1’de çıkış bileşikleri (3-6) ve bu bileşiklerden elde edilen FEİS’lerin (7-18) kapalı ve açık formülleri ile birlikte isimleri verilmiştir.

Çizelge 3.1. Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri, açık yapıları ve isimleri

Kapalı Formül (Bileşik No)	Açık Yapı	İsim
P ₂ 2P ₁ 13N (3)		2,2',2'',2'''-((7-(4-florobenzil)-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfaspiro[5.5]undeka-1(6),2,4-trien-2.2.4.4-tetral)tetrakis(oksi))tetrakis (N,N-dimetiletan-1-amin)
P ₂ 2P ₂ 23N (4)		3,3',3'',3'''-((7-(4-florobenzil)-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfaspiro[5.5]undeka-1(6),2,4-trien-2.2.4.4-tetral)tetrakis(oksi))tetraakis (N,N-dimetilpropan-1-amin)
P ₂ 2P ₃ 33N (5)		7-(4-florobenzil)-2,2,4,4-tetrakis(piridin-4-ilmetoksi)-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfaspiro[5.5]undeka-1(6),2,4-trien
P ₁ 2P ₃ 33N (6)		1-etil-4-(4-florobenzil)-7,7,9,9-tetrakis(piridin-4-ilmetoksi)-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ ⁵ ,7λ ⁵ ,9λ ⁵ -trifosfaspiro[4.5]deka-5(10),6,8-trien

Çizelge 3.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri, açık yapıları ve isimleri

Kapalı Formül (Bileşik No)	Açık Yapı	İsim
$[P_2P_{11}3N][I]_4$ (7)		2,2',2'',2'''-(7-(4-florobenzil)-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfaspiro[5.5]undeka-1(6),2,4-trien-2.2.4.4-tetrayl)tetrakis(oksi))tetrakis(N,N,N-trimetiletan-1-aminyum)iyodür
$[P_2P_{22}3N][I]_4$ (8)		3,3',3'',3'''-(7-(4-florobenzil)-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfaspiro[5.5]undeka-1(6),2,4-trien-2.2.4.4-tetrayl)tetrakis(oksi))tetrakis(N,N,N-trimetilpropan-1-aminyum)iyodür
$[P_2P_{33}3N][I]_4$ (9)		4,4',4'',4'''-(7-(4-florobenzil)-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ⁵,4λ⁵,6λ⁵-trifosfaspiro[5.5]undeka-1(6),2,4-trien-2.2.4.4-tetrayl)tetrakis(oksi))tetrakis(1-metilpiridin-1-iyum)iyodür
$[P_1P_{33}3N][I]_4$ (10)		4,4',4'',4'''-(1-etil-4-(4-florobenzil)-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ⁵,7λ⁵,9λ⁵-trifosfaspiro[4.5]deka-5(10),6,8-trien-7,7,9,9-tetrayl)tetrakis(oksi))tetrakis(metilen)tetrakis(1-metilpiridin-1-iyum)iyodür

Çizelge 3.1. (Devam) Sentezlenen bileşiklerin kapalı formülleri, açık yapıları ve isimleri

Kapalı Formül (Bileşik No)	Açık Yapı	İsim
$[P_2P_{11}N][NTf_2]_4$ (11)		2,2',2'',2'''-((7-(4-florobenzil)-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfasp[5.5]undeka-1(6),2,4-trien-2.2.4.4-tetrayl)tetrakis(oksi)) tetrakis (N,N,N-trimetiletan-1-aminyum)bis(triflorometil)sülfonil) amid
$[P_2P_2_{23}N][NTf_2]_4$ (12)		3,3',3'',3'''-((7-(4-florobenzil)-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfasp[5.5]undeka-1(6),2,4-trien-2.2.4.4-tetrayl)tetrakis(oksi))tetraakis (N,N,N-trimetilpropan-1-aminyum) bis(triflorometil)sülfonil) amid
$[P_2P_3_{33}N][NTf_2]_4$ (13)		4,4',4'',4'''-(((7-(4-florobenzil)-11-metil-1,3,5,7,11-pentaaza-2λ ⁵ ,4λ ⁵ ,6λ ⁵ -trifosfasp[5.5]undeka-1(6),2,4-trien-2.2.4.4-tetrayl)tetrakis(oksi))tetraakis (metilen))tetrakis(1-metilpiridin-1-iyum) bis(triflorometil)sülfonil) amid
$[P_1P_3_{33}N][NTf_2]_4$ (14)		4,4',4'',4'''-(((1-etil-4-(4-florobenzil)-1,4,6,8,10-pentaaza-5λ ⁵ ,7λ ⁵ ,9λ ⁵ -trifosfasp[4.5]deka-5(10),6,8-trien-7,9,9-(tetrayl)tetrakis(oksi))tetraakis (metilen)tetrakis(1-metilpiridin-1-iyum) bis(triflorometil)sülfonil) amid

3.4. Deneysel Bölüm

3.4.1. [P₂P₁13N] (Bileşik 3)

Buz banyosuna yerleştirilen 250 mL'lik bir balona, 100 mL kuru THF'de çözülmüş 2-dimetiletanolamin (5.9 g, 66 mmol) ilave edildikten sonra üzerine metalik Na (1.5 g, 66 mmol) eklendi. 24 saat devam eden reaksiyon sonucunda elde edilen 2-dimetiletanolamin sodyum tuzu üzerine kuru THF' de çözülmüş tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiği (2) (3 g, 6.6 mmol) oda sıcaklığında damla damla ilave edildi ve reaksiyonun tamamlanması için 72 saat beklendi. Üçüncü günün sonunda THF reaksiyon ortamından vakum altında uzaklaştırıldı. Elde edilen yağimsı ürün diklorometanda çözüldü ve su ile ekstrakte edildi. Ekstraksiyon işleminden sonra vakumlu desikatörde kurutularak tetra(dimetilamino)etoksi mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiği (3) elde edildi.

3.4.2. [P₂P₂23N] (Bileşik 4)

3-dimetilamino-1-propanol ile Na metali Bileşik (3)'ü elde etmek için uygulanan yöntemeye göre tepkimeye sokuldu. Tepkime sonucu oluşan amino alkol tuzu üzerine tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen damla damla ilave edilerek Bileşik (4) sentezlendi.

3.4.3. [P₂2P₃33N] (Bileşik 5)

4-piridin metanol ile metalik sodyum Bileşik (3)'ün eldesinde kullanılan yöntemeye göre etkileştirildi. Daha sonra reaksiyon ortamına tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiği ilave edilerek Bileşik (5) elde edildi.

3.4.4. [P₁2P₃3N] (Bileşik 6)

Bileşik (3)'ün sentez yöntemine göre 4-piridin metanol ile metalik Na'nın tepkimesi ve daha sonra reaksiyon ortamına tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen ilavesi ile Bileşik (6) sentezlendi.

3.4.5. [P₂2P₁13N][I]₄ (Bileşik 7)

Bileşik (3) 250 mL'lik bir balonda 100 mL kuru THF içerisinde çözüldü. Daha sonra balona metil iyodür'ün aşırısı (1.67 g, 11.74 mmol) ilave edildi. 48 saat oda sıcaklığında devam eden reaksiyon sonunda çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. Katı olarak elde edilen Bileşik (7) hekzan ile yıkanarak saflaştırıldı ve vakumlu desikatörde kurutuldu.

3.4.6. [P₂2P₂23N][I]₄ (Bileşik 8)

Bileşik (4) ve CH₃I Bileşik (7)'nin sentezi için kullanılan yöntemle göre etkileştirilerek Bileşik (8) elde edildi.

3.4.7. [P₂2P₃33N][I]₄ (Bileşik 9)

Bileşik (5) ile CH₃I'ün Bileşik (7) eldesinde kullanılan metoda göre etkileştirilmesi sonucunda Bileşik (9) sentezlendi.

3.4.8. [P₁2P₃33N][I]₄ (Bileşik 10)

Bileşik (6) ve CH₃I Bileşik (7) eldesindeki yöntem uygulanarak tepkimeye sokulmuş ve tepkime sonucunda Bileşik (10) elde edilmiştir.

3.4.9. [P₂2P₁13N][NTf₂]₄ (Bileşik 11)

100 mL'lik bir balonda Bileşik (7) (1 g, 0.76 mmol) 50 mL saf su içerisinde çözüldü ve daha sonra üzerine [bis(triflorometansolfonimid)lityum tuzu]'nun (0.616 g, 2.1 mmol)

sulu çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. 35 °C de 3 saat karıştırıldıktan sonra su ile karışmayan bir sıvı elde edildi. Suyu aktarılarak uzaklaştırılan ürün birkaç kez daha saf suyla yıkandı. Aseton ile ortamdan alınan ürünün çözücüsü uzaklaştırıldı ve Bileşik (11) saf olarak elde edildi.

3.4.10. [P₂P₂ 23N][NTf₂]₄ (Bileşik 12)

Bileşik (8) ile LiNTf₂'nin sulu çözeltisi Bileşik (11) sentezindeki yöntemle göre etkileştirilerek Bileşik (12) sentezlendi.

3.4.11. [P₂P₃ 33N][NTf₂]₄ (Bileşik 13)

Bileşik (11)'in eldesinde kullanılan yöntem esas alınarak Bileşik (9) ile LiNTf₂'nin reaksiyonundan Bileşik (13) elde edilmiştir.

3.4.12. [P₁P₃ 33N][NTf₂]₄ (Bileşik 14)

Bileşik (11)'i elde etmek için kullanılan yöntemle göre Bileşik (10) ile LiNTf₂'nin sulu çözeltisi etkileştirilerek reaksiyon sonunda Bileşik (14) saf olarak elde edilmiştir.

3.4.13. [P₂ 2P₁ 13N][BF₄]₄ (Bileşik 15)

100 mL'lik bir beherde Bileşik (7) (1g, 0.88 mmol) 50 ml saf su içerisinde çözülerek üzerine 10 mL saf suda çözülmüş NaBF₄ (0.36 g, 3.28 mmol) oda sıcaklığında ilave edildi. Karışım 35 °C de 1 saat bekletildi. Suda çözünen ürünü ayırmak için su evaporatörde uzaklaştırıldı. Geriye kalan katı ürün aseton ile ekstrakte edilerek Bileşik (15) elde edildi.

3.4.14. [P₂P₂ 23N][BF₄]₄ (Bileşik 16)

Bileşik (15)'in sentezinde kullanılan yöntem uygulanarak Bileşik (8) ile NaBF₄'ün reaksiyonu sonucu Bileşik (16) elde edildi.

3.4.15. $[\text{P}_2\text{P}_3\text{N}][\text{BF}_4]_4$ (Bileşik 17)

Bileşik (9) ile NaBF_4 Bileşik (15)'in eldesindeki metoda göre etkileştirilerek Bileşik (17) sentezlendi.

3.4.16. $[\text{P}_1\text{P}_3\text{N}][\text{BF}_4]_4$ (Bileşik 18)

Bileşik (15)'i elde etmek için kullanılan metoda göre Bileşik (10) ile NaBF_4 'ün reaksiyonundan Bileşik (18) elde edildi.



4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Element Analizi Sonuçları

Oda koşullarında katı (7-10 ve 15-16) ve sıvı (11-14) olarak elde edilen FEİS'lerin element analizleri LECO CHNS 932 marka cihaz kullanılarak belirlenmiştir. Çizelge 4.1'de teorik ve deneysel analiz sonuçları verilmektedir. IR, NMR ve termik analiz sonuçları birlikte değerlendirildiğinde FEİS'lerin yapılarında su ve çözücü bulunduğu görülmektedir. Burdan FEİS'lerin nem çekici özellikte oldukları anlaşılmaktadır. Spektroskopik veriler dikkate alınarak bileşiklere uygun oranlarda su ve çözücü eklendiğinde teorik ve deneysel element analiz sonuçlarının bir biriyle uyumlu olduğu görülmektedir.

Çizelge 4.1. FEİS'lerin element analiz sonuçları

FEİS	Mol kütle (g/mol)	Element Analizi (Teorik)			
		%C	%H	%N	%S
C ₃₁ H ₇₃ FI ₄ N ₉ O ₇ P ₃ (7)	1303.51	29.02	6.19	9.26	
[P ₂ 2P ₁ 13N][I] ₄ .3H ₂ O		(28.56)	(5.65)	(9.67)	
C ₃₅ H ₇₇ FI ₄ N ₉ O ₅ P ₃ (8)	1323.58	31.23	6.27	9.12	
[P ₂ 2P ₂ 23N][I] ₄ .H ₂ O		(31.76)	(5.86)	(9.52)	
C ₄₅ H ₆₆ FI ₄ N ₉ O ₇ P ₃ (9)	1464.59	37.28	4.73	8.99	
[P ₂ 2P ₃ 33N][I] ₄ .3/2C ₄ H ₈ O.3/2H ₂ O		(36.90)	(4.54)	(8.61)	
C ₄₉ H ₇₄ FI ₄ N ₉ O ₈ P ₃ (10)	1536.70	38.91	5.09	9.15	
[P ₁ 2P ₃ 33N][I] ₄ .5/2C ₄ H ₈ O.3/2H ₂ O		(38.30)	(4.85)	(8.33)	
C _{39.5} H ₇₀ F ₂₅ N ₁₃ O _{21.5} P ₃ S ₈ (11)	1895.45	25.52	3.64	9.46	13.63
[P ₂ 2P ₁ 13N][NTf ₂] ₄ .1/2C ₃ H ₆ O.H ₂ O		(25.03)	(3.72)	(9.61)	(13.53)
C ₄₃ H ₈₁ F ₂₅ N ₁₃ O ₂₃ P ₃ S ₈ (12)	1972.58	26.19	4.04	9.21	13.27
[P ₂ 2P ₂ 23N][NTf ₂] ₄ .3H ₂ O		(26.18)	(4.14)	(9.23)	(13.00)
C ₅₃ H ₆₅ F ₂₅ N ₁₃ O ₂₃ P ₃ S ₈ (13)	2076.53	31.14	2.90	8.81	12.63
[P ₂ 2P ₃ 33N][NTf ₂] ₄ .2C ₃ H ₆ O.H ₂ O		(30.66)	(3.16)	(8.77)	(12.35)
C ₅₆ H ₇₂ F ₂₅ N ₁₃ O _{24.5} P ₃ S ₈ (14)	2143.64	32.32	3.15	9.59	11.69
[P ₁ 2P ₃ 33N][NTf ₂] ₄ .3C ₃ H ₆ O.3/2H ₂ O		(31.38)	(3.39)	(8.49)	(11.97)

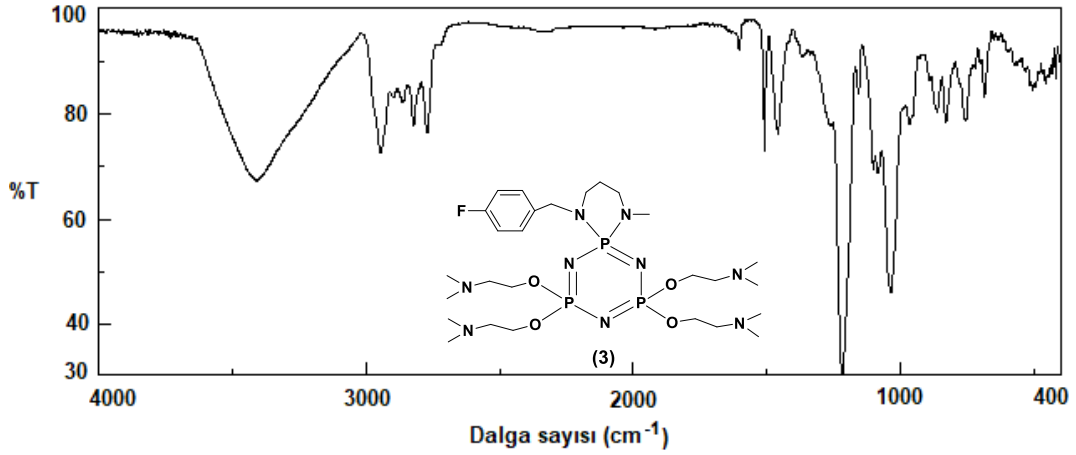
Çizelge 4.1. (Devam) FEİS'lerin element analiz sonuçları

FEİS	Mol kütlesi (g/mol)	Element Analizi (Teorik)			
		%C	%H	%N	%S
C ₃₁ H ₇₂ B ₄ F ₁₇ N ₉ O _{6.5} P ₃ (15)	1134.10	33.07	6.17	10.89	
[P ₂ 2P ₁ 13N][BF ₄] _{4.5} /2H ₂ O		(32.83)	(6.40)	(11.12)	
C ₃₅ H ₇₈ B ₄ F ₁₇ N ₉ O _{5.5} P ₃ (16)	1116.08	32.84	6.11	10.77	
[P ₂ 2P ₂ 23N][BF ₄] _{4.3} /2H ₂ O		(33.36)	(6.32)	(11.29)	
C ₃₉ H ₅₉ B ₄ F ₁₇ N ₉ O ₈ P ₃ (17)	1241.08	37.22	4.44	9.64	
[P ₂ 2P ₃ 33N][BF ₄] _{4.4} H ₂ O		(37.74)	(4.79)	(10.16)	
C ₃₉ H ₅₅ B ₄ F ₁₇ N ₉ O ₆ P ₃ (18)	1205.05	39.30	4.24	10.97	
[P ₁ 2P ₃ 33N][BF ₄] _{4.2} H ₂ O		(38.87)	(4.60)	(10.46)	

4.2. IR Spektrumu Yorumları

Çıkış bileşikleri (3-6) ve bu bileşiklerden elde edilen FEİS'lere (7-18) ait IR spektrumları KBr pelletleri hazırlanarak çekilmiştir. Bileşik 3, 7, 11 ve 15'e ait IR spektrumları Şekil 4.1-4.4'de verilmiştir. Diğer bileşiklerin IR spektrumları EK 7.1'de verilmektedir. IR spektrumlarından belirleyici gruplara ait pikler tespit edilerek sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. FEİS'lerin nem çekici özellikleri dikkate alındığında, IR spektrumlarında $\sim 3467\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen piklerin su bandına ait olduğu anlaşılmaktadır. Her ne kadar bileşiklerdeki suyu uzaklaştırmak için IR spektrumu alınmadan önce vakumlu desikatörde kurutma işlemi yapılmış olsa da FEİS'lerin eski hallerine dönüşümleri çok çabuk olduğundan süreklilik sağlanamamıştır.

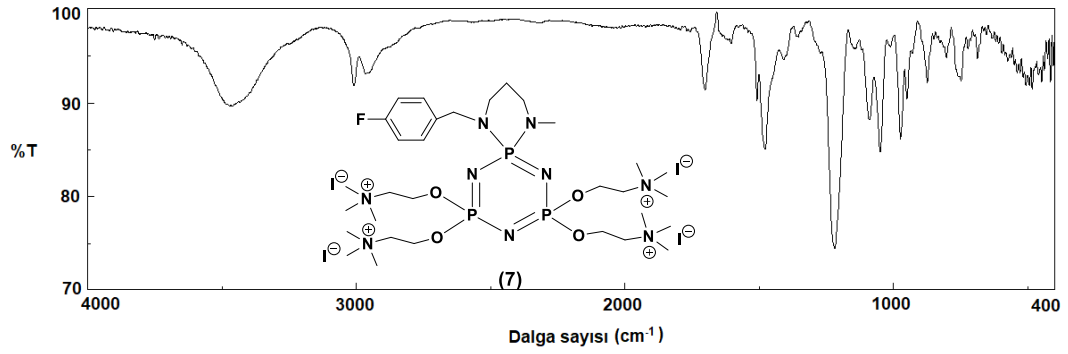
IR spektrumları incelendiğinde aromatik C-H asimetrik ve simetrik gerilme titreşim frekanslarının $3072\text{-}3031\text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H gerilme titreşim frekanslarının $2975\text{-}2817\text{ cm}^{-1}$ aralığında olduğu görülmektedir. Spektrumlarda P-O-C gerilme titreşimlerine ait pikler $980\text{-}923\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmaktadır. Bu piklerin varlığı aminoalkol tuzlarının fosfazen bileşiklerine (1 ve 2) bağlandığının önemli bir kanıtıdır. Ayrıca $\nu_{\text{P=N}}$ gerilme titreşimleri IR spektrumunda belirgin bir şekilde görülürken, $\nu_{\text{P=Cl}}$ simetrik ve asimetrik gerilme titreşimlerinin kaybolması kısmen sübstitüe fosfazen bileşiklerinin tamamen sübstitüe hale geldiğinin göstergesidir (Şekil 4.1).



Şekil 4.1. Bileşik 3'ün IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3410 (-OH); 3066, 3039 (C-H arom.); 2945, 2821 (C-H alif.); 1604, 1508 (C=C arom.); 1219, 1157 (P=N); 1037 (C-F); 966 (P-O-C)

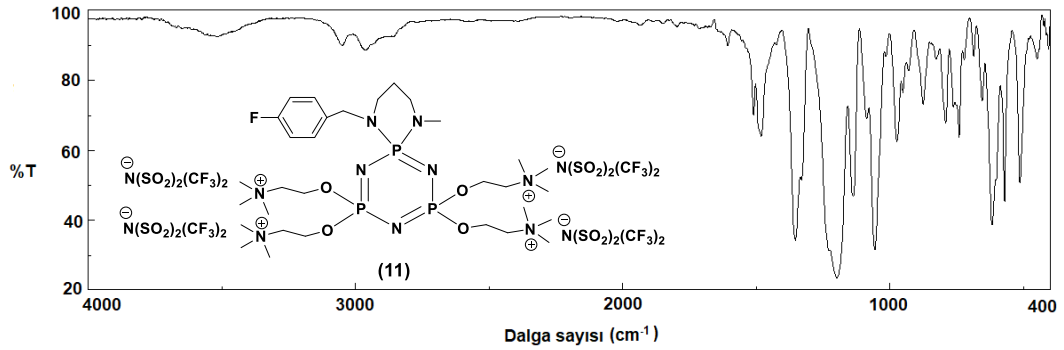
FEİS'lerin (7-18) IR spektrumları incelendiğinde çıkış bileşiklerinde olduğu gibi FEİS'lerde de $\sim 3460 \text{ cm}^{-1}$ 'de nemden kaynaklanan -OH gerilme titreşimleri görülmektedir. FEİS'lerin element analiz değerleri ve termik analiz verileri yapılarında suyun var olduğunu doğrulamaktadır. IR spektrumlarında beklendiği gibi bazı piklerde kaymalar olmuştur. Çıkış bileşiklerinde aromatik C-H asimetric ve simetric gerilme titreşimleri FEİS'lerde $3072\text{-}3033 \text{ cm}^{-1}$ aralığına kaymıştır. Yine çıkış bileşiklerinde alifatik C-H gerilme titreşim pikleri FEİS'lerde $2975\text{-}2864 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. FEİS'lerin IR spektrumlarında $1222\text{-}1057 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen $\nu_{\text{P=N}}$ gerilmeleri titreşim pikleri ve $965\text{-}941 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülen P-O-C gerilme titreşimlerine ait pikler beklenen yapılara ait önemli ayırt edici piklerdir. Bunlara ilaveten iyonik yapının oluştuğunun en önemli kanıtı olan ve çıkış bileşiklerinin IR spektrumlarında görülmeyen, kuaternize hale gelen $\text{-N(CH}_3\text{)}_3^+$ grubuna ait pikler $3009\text{-}3015 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.2).



Şekil 4.2. Bileşik 7'nin IR spektrumu

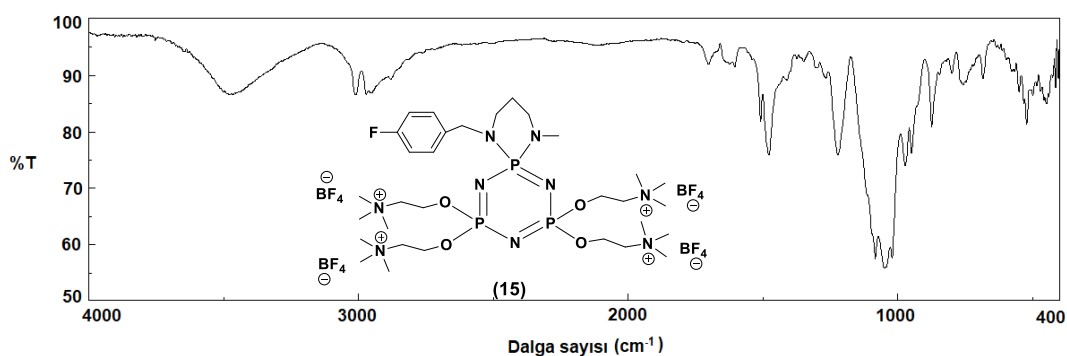
FTIR (KBr, cm^{-1}): 3459 (-OH); 3066, 3039 (C-H arom.); 3007 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2971, 2876 (C-H alif.); 1605, 1508 (C=C arom.); 1213, 1157 (P=N); 1049 (C-F); 971 (P-O-C).

FEİS **11-14** bileşiklerinde bulunan NTf_2^- anyonuna ait S=O pikleri yaklaşık 1353 cm^{-1} de (Şekil 4.3), FEİS **15-18** bileşiklerinde bulunan BF_4^- anyonuna ait B-F pikleri ise $1050-1066 \text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir (Şekil 4.4).



Şekil 4.3. Bileşik 11'in IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3518 (-OH); 3049 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2959, 2856 (C-H alif.); 1606, 1510 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1199, 1137 (P=N); 1057 (C-F); 973 (P-O-C).



Şekil 4.4. Bileşik 15'in IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): ν 3465 (-OH); 3045 (C-H arom.); 3010 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2971, 2880 (C-H alif.); 1604, 1508 (C=C arom.); 1223, 1186 (P=N); 1084 (C-F); 1050 (B-F); 973 (P-O-C).

4.3. ^{31}P -NMR Spektrum Yorumları

Çıkış bileşiklerine ve bu bileşiklerden oluşturulan FEİS'lere ait $\delta\text{PN}(\text{spiro})$ ve δPO_2 gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3'de verilmektedir.

Çizelge 4.2 Çıkış maddelerine (3-6) ait $\delta\text{PN}(\text{spiro})$ ve δPO_2 gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri

Bileşik	$\delta \text{PN}(\text{spiro})/(\text{P}_A)$	$\delta \text{P}(\text{OR})_2/(\text{P}_X)$	$^2J_{\text{PP}}$ (Hz)
(3)	24.38	18.48	52.0
(4)	26.90	19.95	57.1
(5)	23.70	19.28	58.1
(6)	26.90	19.95	63.0

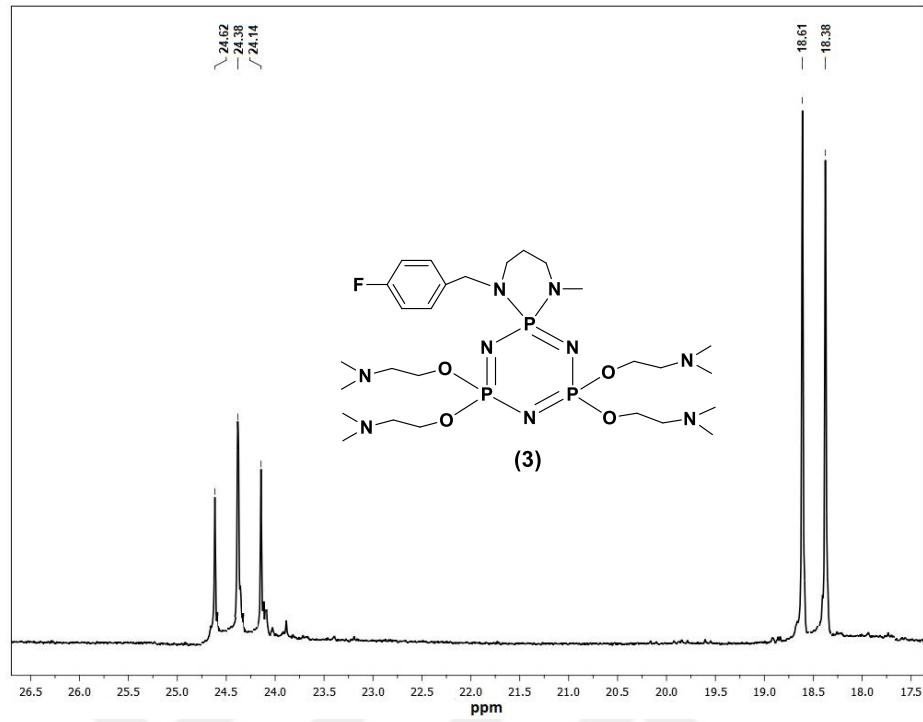
Kimyasal kayma (δ): ppm, J değeri: Hz

Çizelge 4.3 FEİS'lere ait δ PN(spiro) ve δ PO₂ gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri

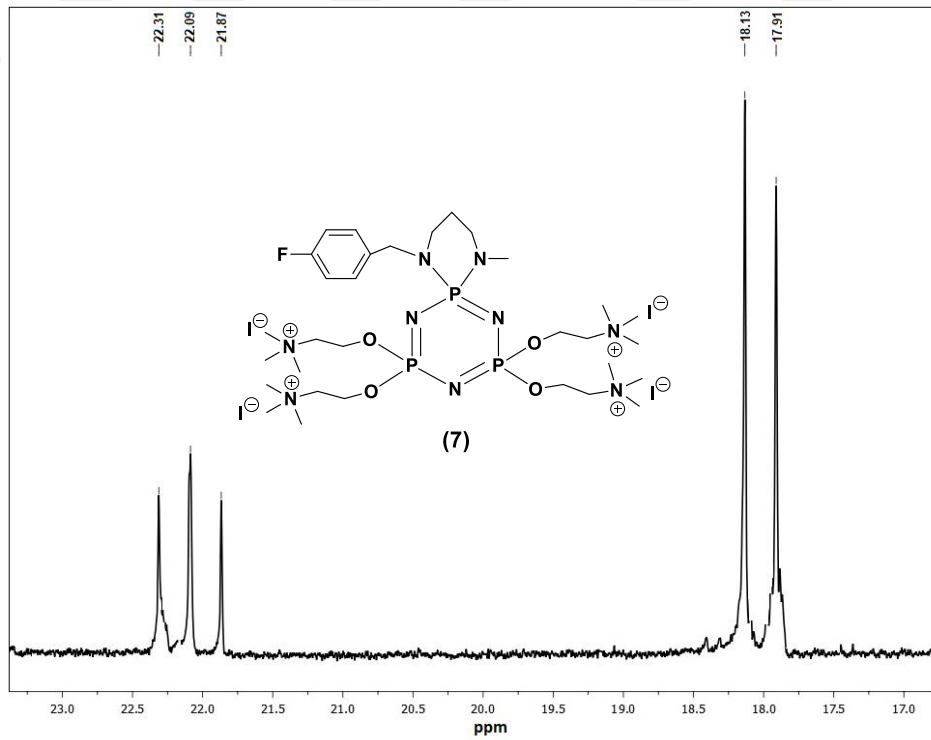
Bileşik	δ PN(spiro)/(P _A)	δ P(OR) ₂ /(P _X)	² J _{PP} (Hz)
(7)	22.09	18.02	53.5
(8)	22.96	18.17	51.4
(9)	22.21	19.09	54.0
(10)	26.90	19.50	63.0
(11)	24.08	18.16	57.6
(12)	24.45	18.56	57.4
(13)	24.06	19.52	57.9
(14)	26.59	20.58	63.9
(15)	22.19	18.00	54.1
(16)	22.88	18.15	51.7
(17)	22.26	19.08	53.9
(18)	26.47	19.49	58.3

Kimyasal kayma (δ): ppm, J değeri: Hz

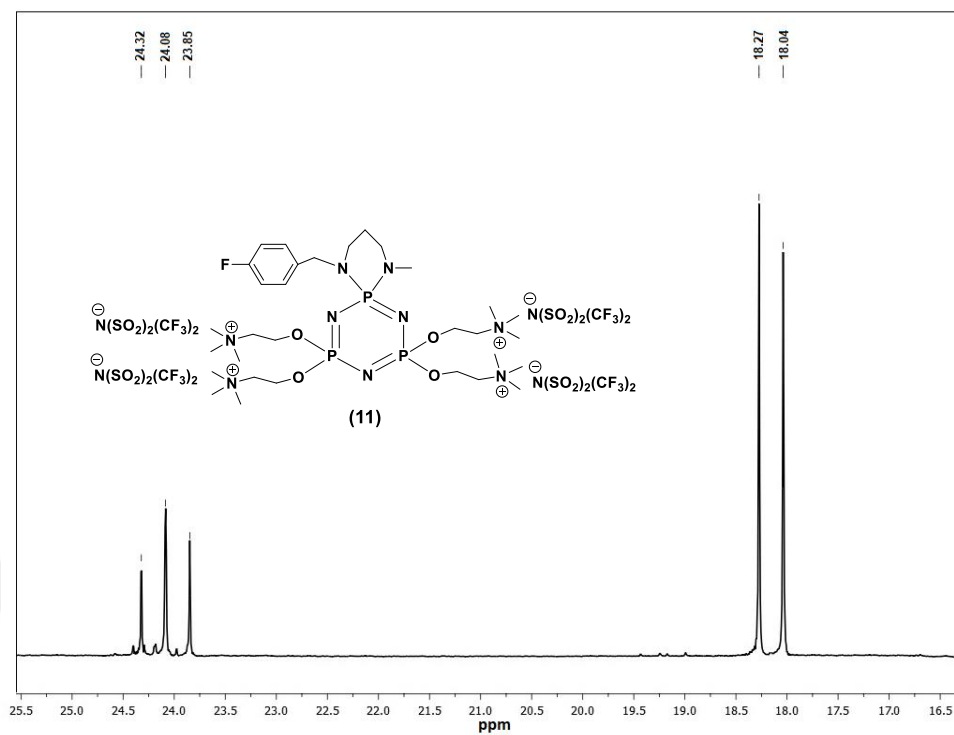
Bileşik 3, 7, 11 ve 15'in ³¹P-NMR spektrumları Şekil 4.5-4.8'de verilmektedir. Diğer bileşiklerin ³¹P-NMR spektrumları EK 7.2'de gösterilmektedir. Bileşiklerin ³¹P-NMR spektrumları incelendiğinde P(OR)₂ fosforuna ait bir ikili ve P(NR)₂ fosforuna ait bir üçlü pikin olduğu görülmektedir. P(OR)₂ ve P(NR)₂ fosforlarına ait eşleşme sabitleri çıkış bileşikleri için ortalama ²J_{PP} (Hz)= 63.2 iken, FEİS'ler için bu değer ortalama ²J_{PP} (Hz)= 54.1 olarak bulunmuştur.



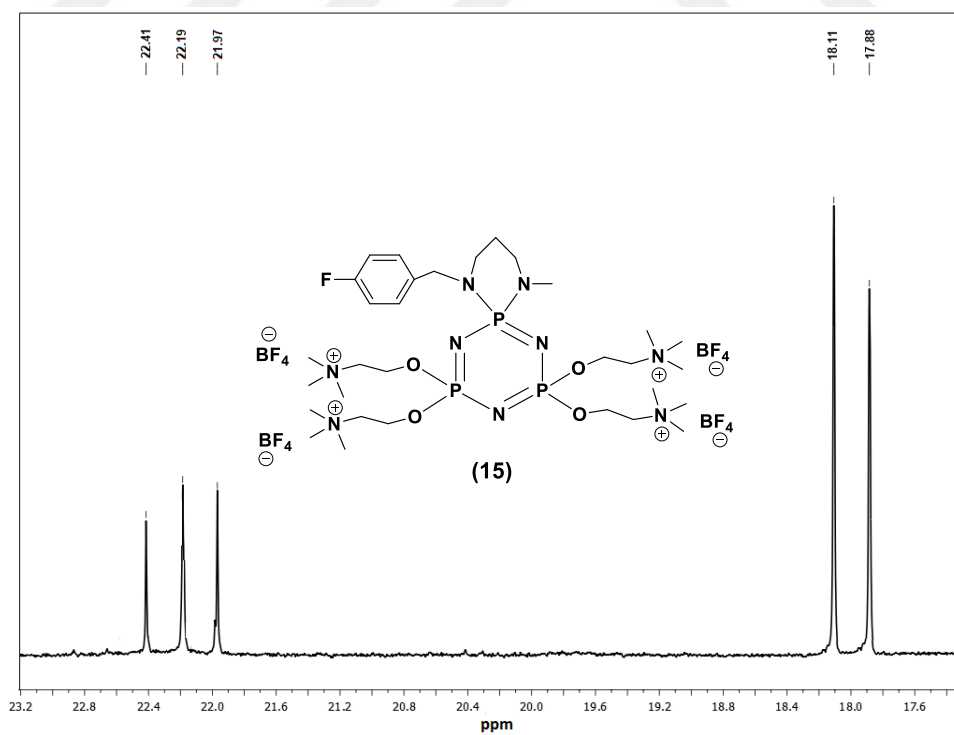
Şekil 4.5. Bileşik **3**'ün ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 4.6. Bileşik **7**'nin ^{31}P NMR spektrumu



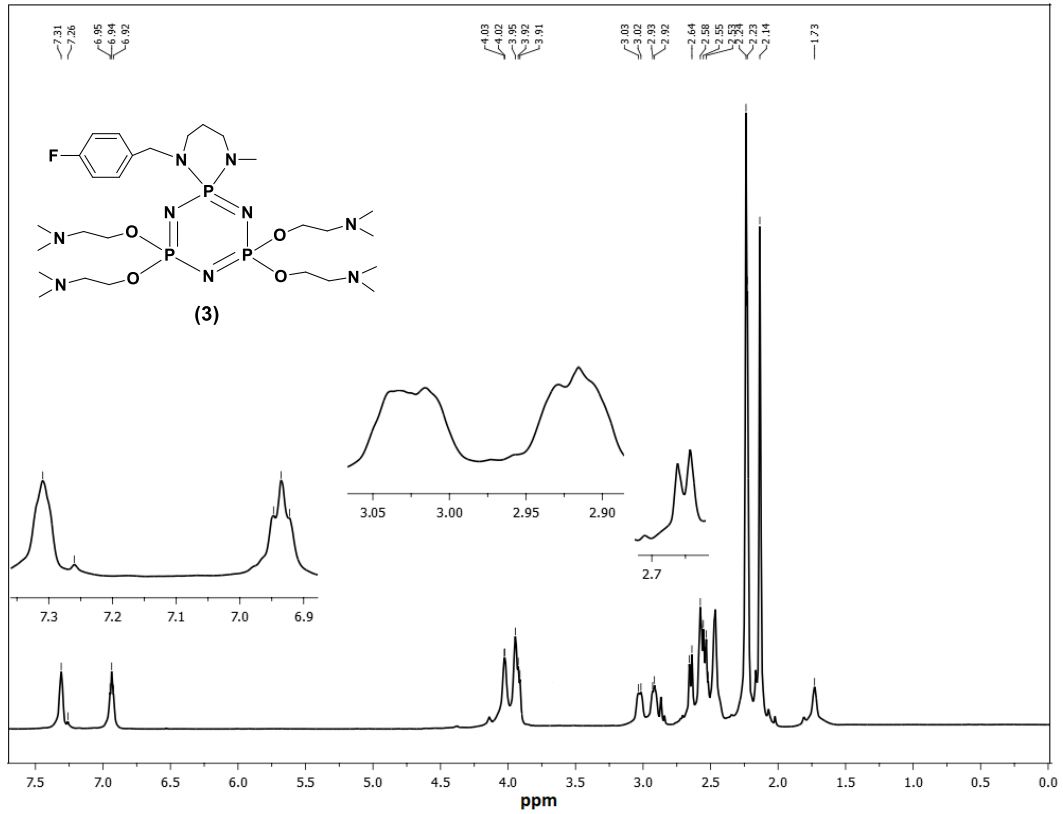
Şekil 4.7. Bileşik **11**'in ³¹P NMR spektrumu



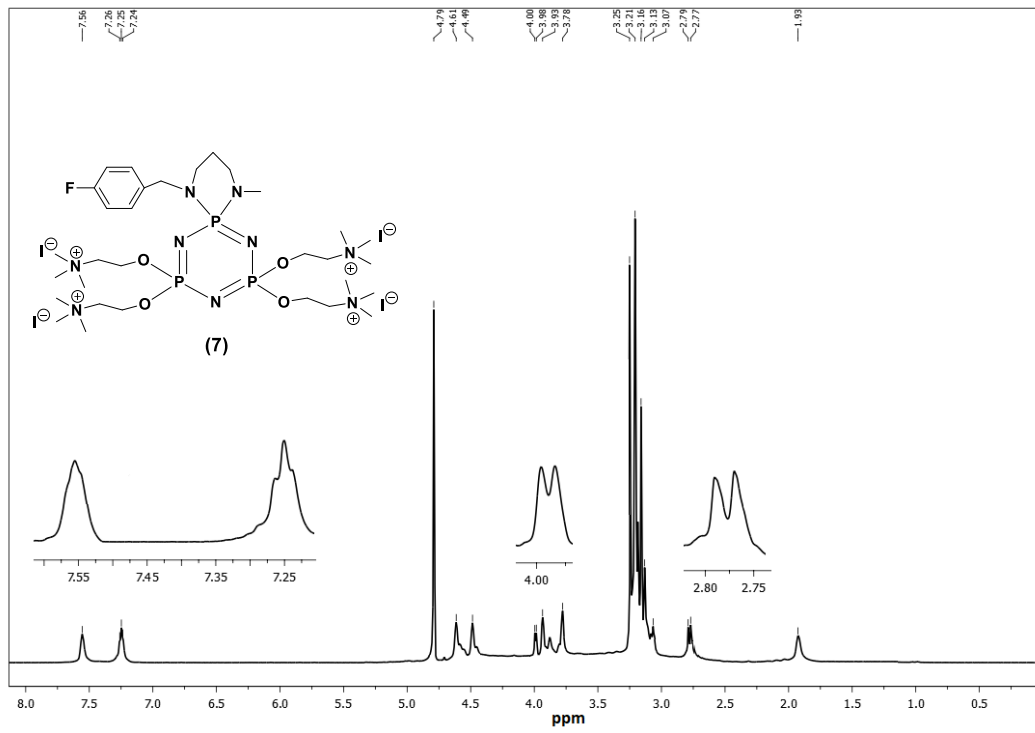
Şekil 4.8. Bileşik **15**'in ³¹P NMR spektrumu

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

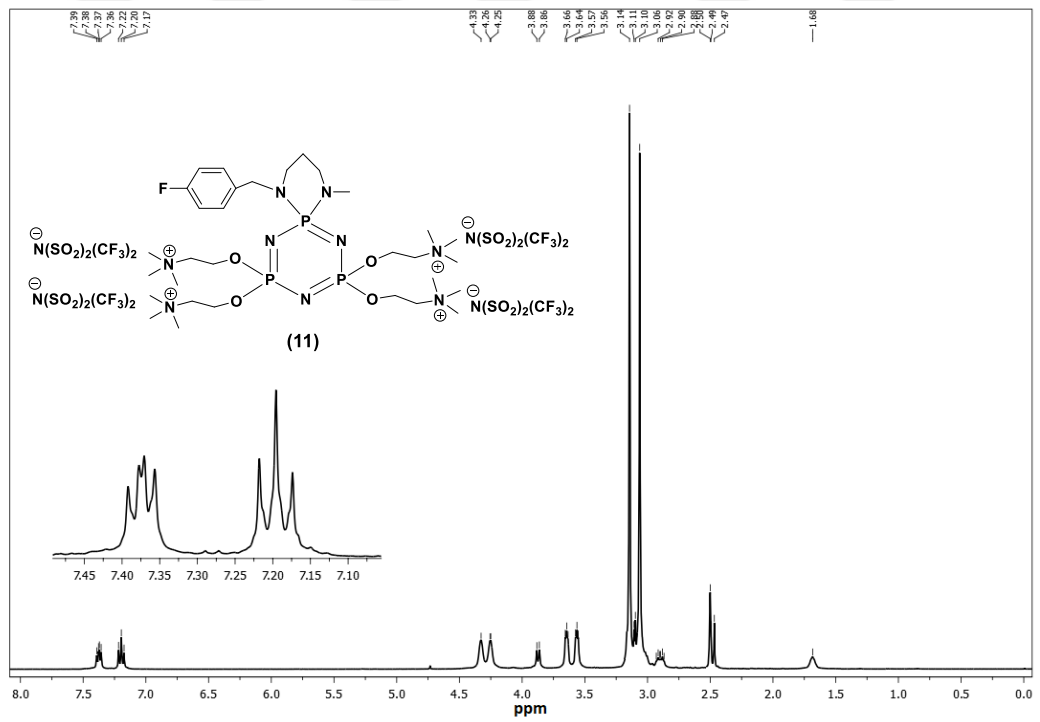
Bileşik 3, 7, 11 ve 15'in ^1H -NMR spektrumları Şekil 4.9-4.12'de diğer bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları EK 7.3'de verilmektedir. Tüm bileşiklere ait kimyasal kayma değerleri bölüm sonunda verilmiştir. ^1H -NMR spektrumları incelendiğinde çıkış bileşiklerinde (3-6) $\delta\text{H}_{2,6}$ ve $\delta\text{H}_{3,5}$ değerlerinin sırası ile 6.84-6.94 ve 7.0-7.31 ppm aralığında olduğu görülmektedir. $^3J_{\text{FH}}$ eşleşme değeri 7.7-8.6 Hz aralığında iken $^3J_{\text{HH}}$ eşleşme değeri yaklaşık olarak 7.2 Hz olarak bulunmuştur. 3 ve 4 numaralı çıkış bileşiklerinde $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ protonları yaklaşık 2.18 ppm'de ortaya çıkmaktadır. FEİS'lerde (7, 8, 11, 12, 15 ve 16) $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ protonları 3.05-3.21 ppm aralığında gözlenmiştir. FEİS (9, 10, 13, 14, 17 ve 18) $-\text{N}(\text{CH}_3)^+$ protonları 4.30-4.46 ppm aralığında gözlenmiştir.



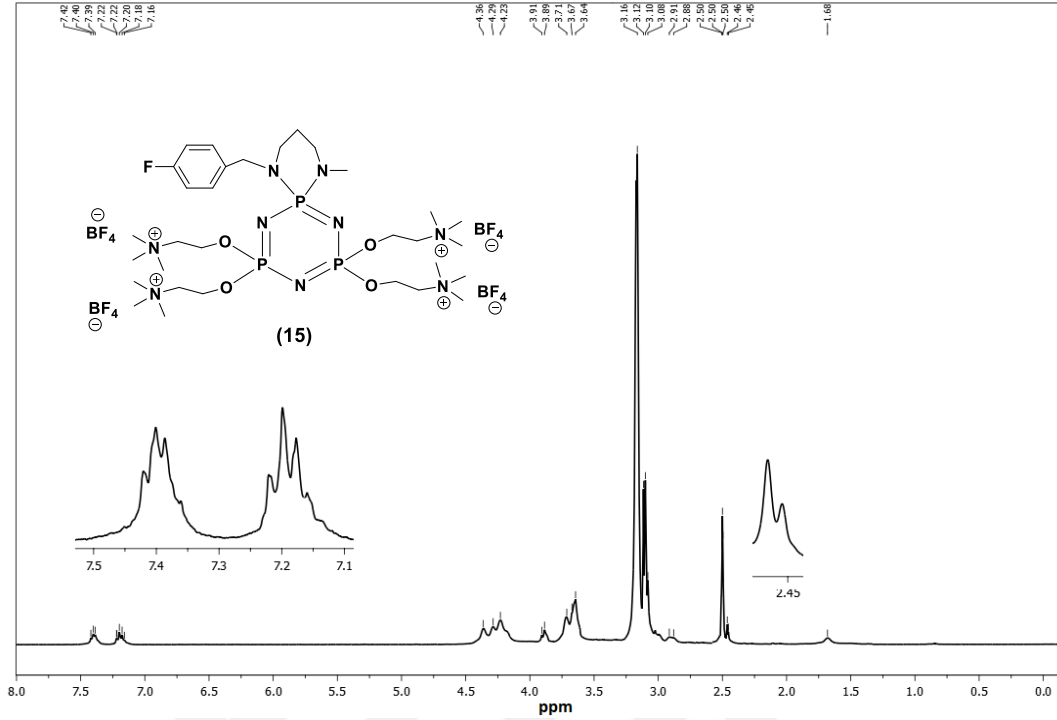
Şekil 4.9. Bileşik 3'ün ^1H -NMR spektrumu



Şekil 4.10. Bileşik 7'nin ¹H-NMR spektrumu

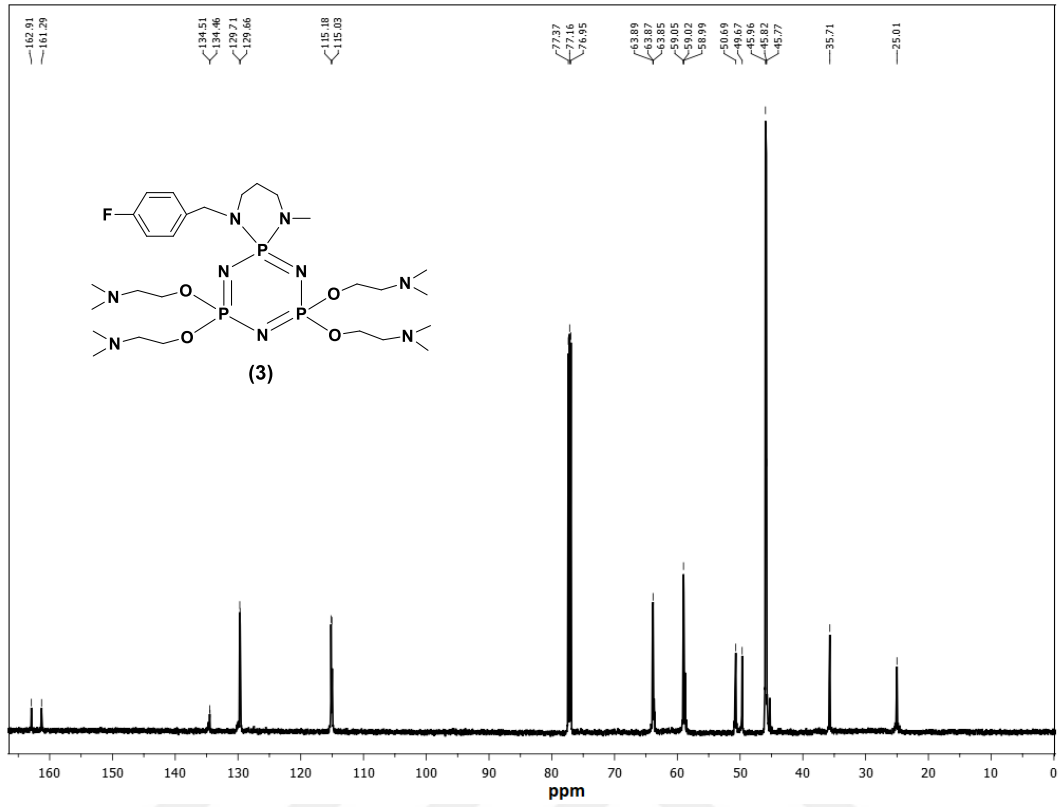


Şekil 4.11. Bileşik 11'in ¹H-NMR spektrumu



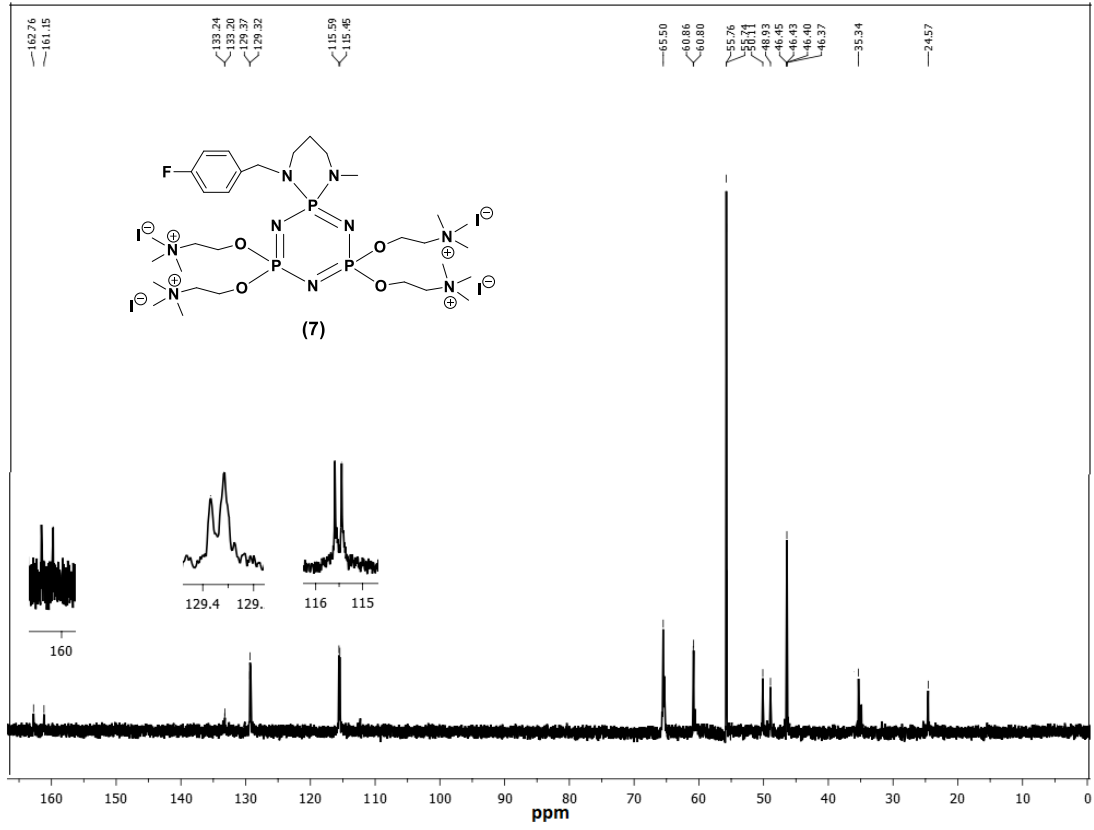
Şekil 4. 12. Bileşik 15'in ^1H -NMR spektrumu

3, 7, 11 ve 15 numaralı bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.13-4.16'da diğer bileşiklerin ^{13}C -NMR spektrumları ise EK 7.4'de verilmektedir. Tüm bileşiklere ait kimyasal kayma değerleri bölüm sonunda verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde aromatik karbon atomlarına (C_1 , $\text{C}_{2,6}$, $\text{C}_{3,5}$, C_4) ait kimyasal kayma değerleri 162-115 ppm aralığında bulundu. C_1 karbon atomu elektronegativitesi yüksek olan F atomuna bağlı olduğu için yüksek kimyasal kayma değerinde (162 ppm), düşük şiddette gözlenmiştir. Flor atomundan uzaklaştıkça kimyasal kayma değerlerinin düştüğü görülmektedir. Fosfor ve aromatik karbon atomları arasındaki eşleşme C_4 karbonu için Bileşik 11, 13, 15 ve 17'de $^3J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz, diğer bileşikler için 5.6-6.8 Hz bulunmuştur. Diğer karbon atomları ile fosfor atomu arasında bir eşleşme olmadığı spektrumlardan anlaşılmaktadır.



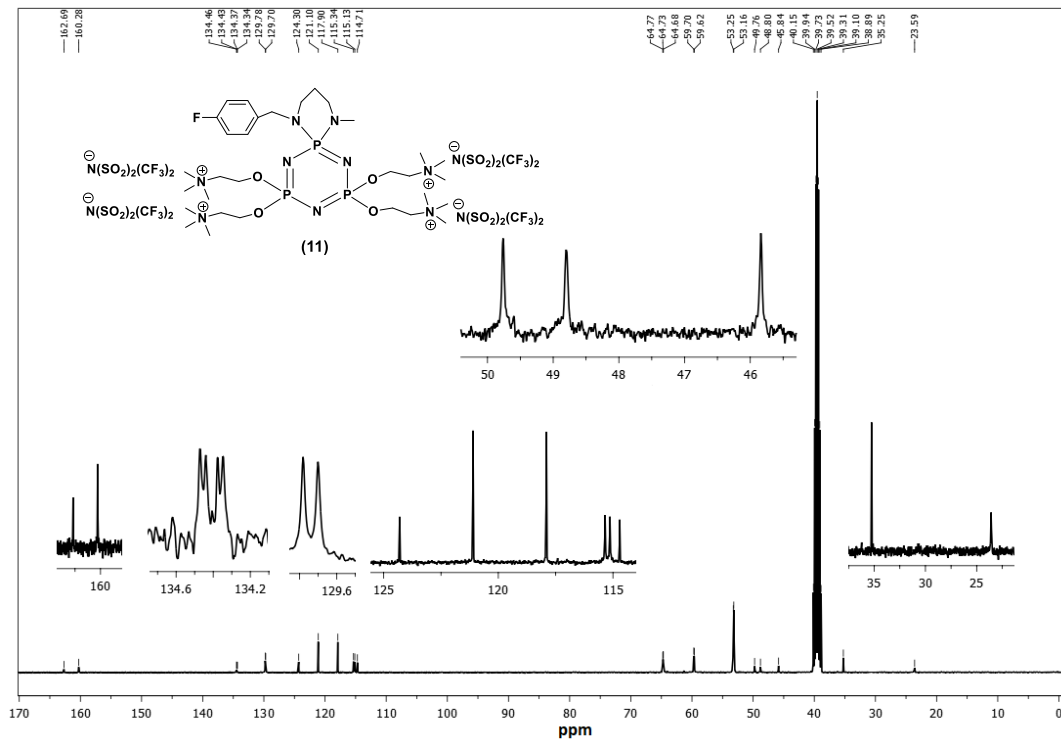
Şekil 4. 13. Bileşik 3'ün ¹³C-NMR spektrumu

Çıkış maddelerinde (3 ve 4) bulunan –N(CH₃)₂ karbon atomları sırasıyla δ= 45.89 ve 45.30 ppm'de görülmektedir. FEİS'ler (7-18) -⁺N(CH₃)₃ karbon atomları δ= 52.23-55.76 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır. FEİS (9, 10, 13, 14, 17 ve 18) ArN(CH₃)⁺ karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri yaklaşık olarak 50.57 ppm'de gözlenmiştir.

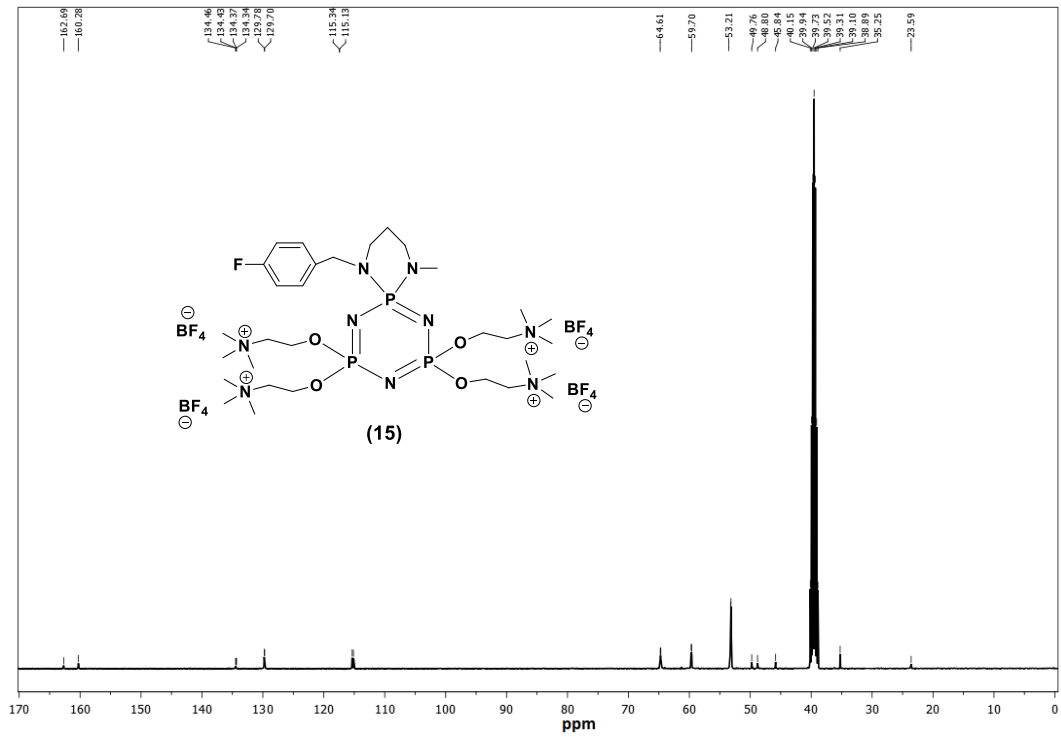


Şekil 4.14. Bileşik 7'nin ¹³C-NMR spektrumu

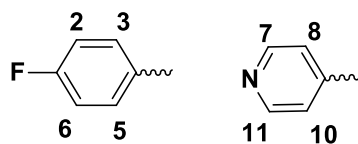
FEİS **11-14**'de NTf₂⁻ anyonuna ait N(SO₂CF₃)₂⁻ karbon atomları δ= 119.49-119.53 ppm aralığında ve ¹J_{FC} = 321.8 Hz olarak bulunmuştur (Şekil 4.15).



Şekil 4.15. Bileşik 11'in ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.16. Bileşik 15'in ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.17. Sentezlenen bileşiklerde bulunan aromatik grupların numaralandırılması

[P₂2P₁₁3N] (Bileşik 3): ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.94 (dd, 2H, ³J_{FH}= 7.9 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.31 (dd, 2H, ³J_{HH}= 7.2 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 3.92 (d, 2H, ³J_{PH}= 7.9 Hz Ar**CH**₂N), 3.03 (m, 2H, N**CH**₂), 1.73 (m, 2H, N**CH**₂**CH**₂), 2.93 (m, 2H, **CH**₂NR), 2.65 (d, 3H, ³J_{PH}= 11.3 Hz N**CH**₃), 3.95 (m, 8H, PO**CH**₂), 2.58 (m, 8H, PO**CH**₂**CH**₂), 2.19 (m, 24H, N(**CH**₃)₂).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, ppm): δ 162.10 (¹J_{FC}= 244.6 Hz, **C**₁), 115.11 (²J_{FC}= 21.3 Hz, **C**₂ ve **C**₆), 129.69 (³J_{FC}= 7.9 Hz, **C**₃ ve **C**₅), 134.49 (³J_{PC}= 7.5 Hz, **C**₄), 50.69 (Ar**CH**₂N), 49.67 (N**CH**₂), 25.01 (N**CH**₂**CH**₂), 45.77 (**CH**₂NR), 35.71 (N**CH**₃), 63.87 (²J_{PC}= 5.7 Hz PO**CH**₂), 59.02 (PO**CH**₂**CH**₂), 45.89 (N(**CH**₃)₂).

[P₂2P₂₂3N] (Bileşik 4): ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.93 (dd, 2H, ³J_{FH}= 8.2 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.30 (dd, 2H, ³J_{HH}= 6.8 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 3.92 (d, 2H, Ar**CH**₂N), 3.02 (m, 2H, N**CH**₂), 2.91 (m, 2H, **CH**₂NR), 1.73 (m, 2H, N**CH**₂**CH**₂), 2.52 (d, 3H, ³J_{PH}= 13.4 Hz N**CH**₃), 3.56 (m, 8H, PO**CH**₂), 1.81 (m, 8H, PO**CH**₂**CH**₂), 2.42 (m, 8H, PO**CH**₂**CH**₂**CH**₂), 2.18 (m, 24H, N(**CH**₃)₂).

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, ppm): δ 162.10 (¹J_{FC}= 244.9 Hz, **C**₁), 115.10 (²J_{FC}= 21.3 Hz, **C**₂ ve **C**₆), 129.69 (³J_{FC}= 7.9 Hz, **C**₃ ve **C**₅), 134.45 (³J_{PC}= 6.3 Hz, **C**₄), 50.53 (Ar**CH**₂N), 49.66 (N**CH**₂), 25.02 (N**CH**₂**CH**₂), 45.80 (**CH**₂NR), 35.69 (N**CH**₃), 60.95 (PO**CH**₂), 29.75 (PO**CH**₂**CH**₂), 58.78 (PO**CH**₂**CH**₂**CH**₂), 45.30 (N(**CH**₃)₂).

[P₂2P₃₃3N] (Bileşik 5): ¹H NMR (600 MHz, CDCl₃, ppm): δ 6.91 (dd, 2H, ³J_{FH}= 7.7 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.14 (dd, 2H, ³J_{HH}= 7.2 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 4.89 (d, 2H, ³J_{PH}= 7.7 Hz Ar**CH**₂N), 3.07 (m, 2H, N**CH**₂), 1.79 (m, 2H, N**CH**₂**CH**₂), 2.95 (m, 2H, **CH**₂NR), 2.52 (d, 3H, ³J_{PH}= 13.4 Hz N**CH**₃), 4.94 (m, 8H, PO**CH**₂), 8.49 (dd, 8H, **H**₇ ve **H**₁₁), 7.14 (dd, 8H, **H**₈ ve **H**₁₀). THF: 1.82;3.71.

¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃, ppm): δ 162.19 (¹J_{FC}= 245.7 Hz, **C**₁), 115.38 (²J_{FC}= 21.4 Hz, **C**₂ ve **C**₆), 129.18 (³J_{FC}= 7.9 Hz, **C**₃ ve **C**₅), 133.72 (³J_{PC}= 5.9 Hz, **C**₄), 50.61 (Ar**CH**₂N), 49.60 (N**CH**₂), 24.82 (N**CH**₂**CH**₂), 46.28 (**CH**₂NR), 35.57 (N**CH**₃), 65.73

($^2J_{PC}$ = 12.4 Hz POCH₂), 145.63 (C₇ ve C₁₁), 121.10 (C₈ ve C₁₀), 149.99 (C₉). THF:67.78;25.44

[P₁2P₃3N] (Bileşik 6): ^1H NMR (600 MHz, CDCl₃, ppm): 6.84 (dd, 2H, $^3J_{FH}$ = 8.6 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.00 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.6 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 3.76 (d, 2H, $^3J_{PH}$ = 4.9 Hz, ArCH₂N), 3.04 (m, 2H, NCH₂), 2.96 (m, 2H, CH₂NR), 2.76 (m, 2H, NCH₂CH₃), 1.15 (t, 3H, $^3J_{HH}$ = 6.0 Hz NCH₂CH₃), 4.87 (m, 8H, POCH₂), 8.34 (dd, 8H, **H**₇ ve **H**₁₁), 7.19 (dd, 8H, **H**₈ ve **H**₁₀). THF: 1.73;3.53

^{13}C NMR (150 MHz, CDCl₃, ppm): 161.89 ($^1J_{FC}$ = 243.7 Hz, C₁), 115.23 ($^2J_{FC}$ = 21.4 Hz, C₂ ve C₆), 128.88 ($^3J_{FC}$ = 7.6 Hz, C₃ ve C₅), 132.96 ($^3J_{PC}$ = 5.2 Hz, C₄), 47.44 ($^2J_{PC}$ = 6.7 Hz, ArCH₂N), 44.27 ($^2J_{PC}$ = 12.5 Hz, NCH₂), 43.87 ($^2J_{PC}$ = 13.4 Hz, CH₂NR), 39.24 ($^2J_{PC}$ = 3.7 Hz, NCH₂CH₃), 13.71 ($^3J_{PC}$ = 5.4 Hz, NCH₂CH₃), 62.42 (POCH₂), 149.02 (C₇ ve C₁₁), 121.13 (C₈ ve C₁₀), 151.69 (C₉). THF:67.78;25.44

[P₂2P₁3N][I]₄ (Bileşik 7): ^1H NMR (600 MHz, D₂O, ppm): δ 7.25 (dd, 2H, $^3J_{FH}$ = 6.0 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.56 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 6.0 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 3.99 (d, 2H, $^3J_{PH}$ = 7.2 Hz, ArCH₂N), 3.13 (m, 2H, NCH₂), 1.93 (m, 2H, NCH₂CH₂), 3.07 (m, 2H, CH₂NR), 2.78 (d, 3H, $^3J_{PH}$ = 12.1 Hz NCH₃), 4.55 (m, 8H, POCH₂), 3.86 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.21 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

^{13}C NMR (150 MHz, D₂O, ppm): δ 161.96 ($^1J_{FC}$ = 243.3 Hz, C₁), 115.52 ($^2J_{FC}$ = 21.7 Hz, C₂ ve C₆), 129.35 ($^3J_{FC}$ = 8.1 Hz, C₃ ve C₅), 133.22 ($^3J_{PC}$ = 5.8 Hz, C₄), 50.11 (ArCH₂N), 48.93 (NCH₂), 24.57 (NCH₂CH₂), 46.40 (CH₂NR), 35.34 (NCH₃), 60.83 (POCH₂), 65.50 (POCH₂CH₂), 55.76 (N(CH₃)₃⁺).

[P₂2P₂3N][I]₄ (Bileşik 8): ^1H NMR (600 MHz, D₂O, ppm): δ 7.27 (dd, 2H, $^3J_{FH}$ = 8.5 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.57 (dd, 2H, $^3J_{HH}$ = 8.6 Hz, $^4J_{FH}$ = 6.0 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 4.08 (d, 2H, ArCH₂N), 3.11 (m, 2H, NCH₂), 1.48 (m, 2H, NCH₂CH₂), 3.06 (m, 2H, CH₂NR), 2.78 (s, 3H, NCH₃), 3.76 (m, 8H, POCH₂), 3.49 (m, 8H, POCH₂CH₂), 2.10 (m, 8H, POCH₂CH₂CH₂), 3.20 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

^{13}C NMR (150 MHz, D₂O, ppm): δ 161.89 ($^1J_{FC}$ = 244.3 Hz, C₁), 115.48 ($^2J_{FC}$ = 21.8 Hz, C₂ ve C₆), 129.70 ($^3J_{FC}$ = 8.2 Hz, C₃ ve C₅), 133.94 ($^3J_{PC}$ = 5.6 Hz, C₄), 50.18 (ArCH₂N), 46.18 (NCH₂), 23.82 (NCH₂CH₂), 46.06 (CH₂NR), 38.83 (NCH₃), 58.17 ($^2J_{PC}$ = 3.9 Hz, POCH₂), 25.34 (POCH₂CH₂), 64.17 ($^4J_{PC}$ = 3.3 Hz, POCH₂CH₂CH₂), 53.07 (N(CH₃)₃⁺).

[P₂2P₃3N][I]₄ (Bileşik 9): ¹H NMR (600 MHz, D₂O, ppm): δ 7.07 (dd, 2H, ³J_{FH}= 8.6 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.31 (dd, 2H, ³J_{HH}= 8.6 Hz, ⁴J_{FH}= 5.8 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 3.99 (d, 2H, ³J_{PH}= 9.8 Hz, ArCH₂N), 3.20 (m, 2H, NCH₂), 3.15 (m, 2H, CH₂NR), 1.49 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.71 (m, 3H, NCH₃), 4.38 (m, 8H, POCH₂), 8.76 (dd, 8H, **H**₇ ve **H**₁₁), 8.09 (dd, 8H, **H**₈ ve **H**₁₀), 4.43 (m, 36H, (N(CH₃)⁺). THF:3.82;1.87.

¹³C NMR (150 MHz, D₂O, ppm): δ 161.96 (¹J_{FC}= 243.3 Hz, **C**₁), 115.19 (²J_{FC}= 21.7 Hz, **C**₂ ve **C**₆), 129.74 (³J_{FC}= 8.1 Hz, **C**₃ ve **C**₅), 132.08 (³J_{PC}= 5.8 Hz, **C**₄), 49.86 (ArCH₂N), 47.36 (NCH₂), 25.54 (NCH₂CH₂), 46.48 (CH₂NR), 34.10 (NCH₃), 61.61 (POCH₂), 128.43 (**C**₇ ve **C**₁₁), 124.51 (**C**₈ ve **C**₁₀), 144.99 (**C**₉); 51.35 (N(CH₃)⁺).

[P₁2P₃3N][I]₄ (Bileşik 10): ¹H NMR (600 MHz, D₂O, ppm): 7.04 (dd, 2H, ³J_{FH}= 8.6 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.29 (dd, 2H, ³J_{HH}= 8.6 Hz, ⁴J_{FH}= 5.8 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 4.15 (d, 2H, ³J_{PH}= 8.0 Hz, ArCH₂N), 3.19 (m, 2H, NCH₂), 2.70 (m, 2H, CH₂NR), 3.14 (m, 2H, NCH₂CH₃), 1.16 (t, 3H, ³J_{HH}= 7.0 Hz NCH₂CH₃), 4.36 (m, 8H, POCH₂), 8.74 (dd, 8H, **H**₇ ve **H**₁₁), 8.10 (dd, 8H, **H**₈ ve **H**₁₀), 4.46 (M 36H, (N(CH₃)⁺). THF:3.81;1.94 ¹³C NMR (150 MHz, D₂O, ppm): 161.89 (¹J_{FC}= 242.9 Hz, **C**₁), 115.24 (²J_{FC}= 21.4 Hz, **C**₂ ve **C**₆), 129.72 (³J_{FC}= 8.3 Hz, **C**₃ ve **C**₅), 132.06 (³J_{PC}= 6.0 Hz, **C**₄), 47.77 (²J_{PC}= 6.2 Hz, ArCH₂N), 44.25 (²J_{PC}= 14.3 Hz, NCH₂), 43.25 (²J_{PC}= 12.8 Hz, CH₂NR), 38.56 (²J_{PC}=4.2 Hz, NCH₂CH₃), 13.19 (³J_{PC}=5.6 Hz, NCH₂CH₃), 61.59 (POCH₂), 128.41 (**C**₇ ve **C**₁₁), 124.90 (**C**₈ ve **C**₁₀), 145.04 (**C**₉); 51.32 (N(CH₃)⁺). THF: 67.86;25.04

[P₂2P₁3N][NTf₂]₄ (Bileşik 11): ¹H NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 7.20 (dd, 2H, ³J_{FH}= 8.8 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.38 (dd, 2H, ³J_{HH}= 8.5 Hz, ⁴J_{FH}= 5.7 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 3.87 (d, 2H, ³J_{PH}= 8.0 Hz, ArCH₂N), 3.11 (m, 2H, NCH₂), 1.68 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.90 (m, 2H, CH₂NR), 2.47 (s, 3H, NCH₃), 4.29 (m, 8H, POCH₂), 3.60 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.10 (m, 36H, (N(CH₃)₃⁺).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO, ppm): δ 161.49 (¹J_{FC}= 242.9 Hz, **C**₁), 115.24 (²J_{FC}= 21.3 Hz, **C**₂ ve **C**₆), 129.74 (³J_{FC}= 8.1 Hz, **C**₃ ve **C**₅), 134.40 (³J_{PC}= 9.5 Hz, **C**₄), 119.50 (¹J_{FC}= 321.8 Hz, NTf₂⁻ CF₃(SO₂)₂N⁻), 49.76 (ArCH₂N), 48.80 (NCH₂), 23.59 (NCH₂CH₂), 45.84 (CH₂NR), 35.25 (NCH₃), 59.66 (POCH₂), 64.73 (POCH₂CH₂), 53.21 (N(CH₃)₃⁺).

[P₂2P₂3N][NTf₂]₄ (Bileşik 12): ¹H NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 7.18 (dd, 2H, ³J_{FH}= 8.5 Hz, **H**₂ ve **H**₆), 7.44 (dd, 2H, ³J_{HH}= 8.6 Hz, ⁴J_{FH}= 5.9 Hz, **H**₃ ve **H**₅), 3.90 (d, 2H, ³J_{PH}= 6.9 Hz, ArCH₂N), 3.06 (m, 2H, NCH₂), 1.19 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.99 (m, 2H, CH₂NR),

2.47 (s, 3H, Hz NCH₃), 3.48 (m, 8H, POCH₂), 1.83 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.35 (m, 8H, POCH₂CH₂CH₂), 3.05 (m, 36H, (N(CH₃)₃)⁺).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO, ppm): δ 161.54 (¹J_{FC}= 243.0 Hz, C₁), 115.22 (²J_{FC}=21.6 Hz, C₂ ve C₆), 129.89 (³J_{FC}= 7.9 Hz, C₃ ve C₅), 134.85 (³J_{PC}= 5.6 Hz, C₄), 119.53 (¹J_{FC}= 321.8 Hz, NTf₂⁻=CF₃(SO₂)₂N⁻), 49.81 (ArCH₂N), 48.86 (NCH₂), 22.87 (NCH₂CH₂), 45.85 (CH₂NR), 34.79 (NCH₃), 57.68 (POCH₂), 25.70 (POCH₂CH₂), 63.74 (POCH₂CH₂CH₂), 52.24 (N(CH₃)₃)⁺).

[P₂2P₃3N][NTf₂]₄ (Bileşik 13): ¹H NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 7.20 (dd, 2H, ³J_{FH}= 8.8 Hz, H₂ ve H₆), 7.38 (dd, 2H, ³J_{HH}= 8.5 Hz, ⁴J_{FH}= 5.7 Hz, H₃ ve H₅), 3.87 (d, 2H, ³J_{PH}= 8.0 Hz, ArCH₂N), 3.11 (m, 2H, NCH₂), 1.68 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.90 (m, 2H, CH₂NR), 2.47 (s, 3H, NCH₃), 4.26 (m, 8H, POCH₂), 8.82 (dd, 8H, H₇ ve H₁₁), 8.06 (dd, 8H, H₈ ve H₁₀), 4.30 (m, 36H, (N(CH₃)₃)⁺). Aseton:2.08.

¹³C NMR (100 MHz, DMSO, ppm): δ 161.49 (¹J_{FC}= 242.9 Hz, C₁), 115.24 (²J_{FC}= 21.3 Hz, C₂ ve C₆), 129.74 (³J_{FC}= 8.1 Hz, C₃ ve C₅), 134.40 (³J_{PC}= 9.5 Hz, C₄), 119.50 (¹J_{FC}= 321.8 Hz, NTf₂⁻ CF₃(SO₂)₂N⁻), 49.76 (ArCH₂N), 48.80 (NCH₂), 23.59 (NCH₂CH₂), 45.84 (CH₂NR), 35.25 (NCH₃), 61.18 (POCH₂), 128.70 (C₇ ve C₁₁), 124.72 (C₈ ve C₁₀), 145.09 (C₉); 50.57 (N(CH₃)₃)⁺).

[P₁2P₃3N][NTf₂]₄ (Bileşik 14): ¹H NMR (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, ³J_{FH}= 8.8 Hz, H₂ ve H₆), 7.41 (dd, 2H, ³J_{HH}= 8.5 Hz, ⁴J_{FH}= 5.7 Hz, H₃ ve H₅), 3.90 (d, 2H, ³J_{PH}= 7.9 Hz, ArCH₂N), 3.11 (m, 2H, NCH₂), 2.80 (m, 2H, CH₂NR), 3.08 (m, 2H, NCH₂CH₃), 1.10 (t, 3H, ³J_{HH}= 7.1 Hz NCH₂CH₃), 4.26 (m, 8H, POCH₂), 8.82 (dd, 8H, H₇ ve H₁₁), 8.06 (dd, 8H, H₈ ve H₁₀), 4.30 (m, 36H, (N(CH₃)₃)⁺). Aseton:2.08

¹³C NMR (100 MHz, DMSO): 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), 61.17 (POCH₂), 128.70 (C₇ ve C₁₁), 124.72 (C₈ ve C₁₀), 145.09 (C₉); 50.57 (N(CH₃)₃)⁺). Aseton: 206.59;30.69

[P₂2P₁3N][BF₄] (Bileşik 15): ¹H NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 7.20 (dd, 2H, ³J_{FH}= 8.7 Hz, H₂ and H₆), 7.40 (dd, 2H, ³J_{HH}= 7.8 Hz, ⁴J_{FH}= 5.7 Hz, H₃ and H₅), 3.90 (d, 2H,

$^3J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz, ArCH₂N), 3.11 (m, 2H, NCH₂), 1.68 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.91 (m, 2H, CH₂NR), 2.46 (s, 3H, NCH₃), 4.29 (m, 8H, POCH₂), 3.67 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.16 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO): δ 161.49 ($^1J_{\text{FC}} = 242.9$ Hz, C₁), 115.24 ($^2J_{\text{FC}} = 21.3$ Hz, C₂ and C₆), 129.74 ($^3J_{\text{FC}} = 8.1$ Hz, C₃ and C₅), 134.40 ($^3J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz, C₄), 49.76 (ArCH₂N), 48.80 (NCH₂), 23.59 (NCH₂CH₂), 45.84 (CH₂NR), 35.25 (NCH₃), 59.70 (POCH₂), 64.61 (POCH₂CH₂), 53.21 (N(CH₃)₃⁺).

[P₂P₂ 23N][BF₄] (Bileşik 16): ¹H NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 7.20 (dd, 2H, $^3J_{\text{FH}} = 9.0$ Hz, H₂ ve H₆), 7.40 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 8.3$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 5.9$ Hz, H₃ ve H₅), 3.93 (d, 2H, $^3J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz, ArCH₂N), 3.11 (m, 2H, NCH₂), 1.67 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.87 (m, 2H, CH₂NR), 2.46 (s, 3H, NCH₃), 4.78 (m, 8H, POCH₂), 1.83 (m, 8H, POCH₂CH₂), 3.48 (m, 8H, POCH₂CH₂CH₂), 3.06 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO, ppm): δ 161.54 ($^1J_{\text{FC}} = 243.0$ Hz, C₁), 115.22 ($^2J_{\text{FC}} = 21.6$ Hz, C₂ ve C₆), 129.89 ($^3J_{\text{FC}} = 7.9$ Hz, C₃ ve C₅), 134.85 ($^3J_{\text{PC}} = 5.6$ Hz, C₄), 49.81 (ArCH₂N), 48.86 (NCH₂), 22.87 (NCH₂CH₂), 45.85 (CH₂NR), 34.79 (NCH₃), 57.65 (POCH₂), 25.66 (POCH₂CH₂), 63.64 (POCH₂CH₂CH₂), 52.23 (N(CH₃)₃⁺).

[P₂2P₃ 33N][BF₄] (Bileşik 17): ¹H NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 7.20 (dd, 2H, $^3J_{\text{FH}} = 8.7$ Hz, H₂ and H₆), 7.40 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 5.7$ Hz, H₃ and H₅), 3.90 (d, 2H, $^3J_{\text{PH}} = 8.3$ Hz, ArCH₂N), 3.11 (m, 2H, NCH₂), 1.68 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.91 (m, 2H, CH₂NR), 2.46 (s, 3H, NCH₃), 4.27 (m, 8H, POCH₂), 8.82 (dd, 8H, H₇ and H₁₁), 8.06 (dd, 8H, H₈ and H₁₀), 4.32 (m, 36H, N(CH₃)₃⁺).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO, ppm): δ 161.49 ($^1J_{\text{FC}} = 242.9$ Hz, C₁), 115.24 ($^2J_{\text{FC}} = 21.3$ Hz, C₂ and C₆), 129.74 ($^3J_{\text{FC}} = 8.1$ Hz, C₃ and C₅), 134.40 ($^3J_{\text{PC}} = 9.5$ Hz, C₄), 49.76 (ArCH₂N), 48.80 (NCH₂), 23.59 (NCH₂CH₂), 45.84 (CH₂NR), 35.25 (NCH₃), 61.18 (POCH₂), 128.70 (C₇ ve C₁₁), 124.72 (C₈ and C₁₀), 145.09 (C₉); 50.57 (N(CH₃)₃⁺).

[P₁2P₃ 33N][BF₄] (Bileşik 18): ¹H NMR (400 MHz, DMSO, ppm): δ 7.20 (dd, 2H, $^3J_{\text{FH}} = 8.7$ Hz, H₂ and H₆), 7.43 (dd, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, $^4J_{\text{FH}} = 5.8$ Hz, H₃ and H₅), 3.93 (d, 2H, $^3J_{\text{PH}} = 7.8$ 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), 4.27 (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)⁺).

¹³C NMR (100 MHz, DMSO, ppm): δ 161.50 (¹J_{FC}= 243.1 Hz, **C**₁), 115.27 (²J_{FC}= 21.3 Hz, **C**₂ and **C**₆), 129.77 (³J_{FC}= 8.1 Hz, **C**₃ and **C**₅), 134.03 (³J_{PC}= 6.8 Hz, **C**₄), 46.71 (²J_{PC}= 6.0 Hz, ArCH₂N), 43.47 (²J_{PC}= 13.1 Hz, NCH₂), 43.19 (²J_{PC}= 13.1 Hz, CH₂NR), 38.60 (²J_{PC}=4.7 Hz, NCH₂CH₃), 13.62 (³J_{PC}=5.7 Hz, NCH₂CH₃), 61.17 (POCH₂), 128.70 (**C**₇ and **C**₁₁), 124.72 (**C**₈ and **C**₁₀), 145.09 (**C**₉); 50.57 (N(CH₃)⁺).

4.5. Termik Analiz Çalışmaları

Bir numunenin ağırlık, enerji, boyut, iletkenlik, manyetik özellik, v.s. gibi fiziksel özelliklerindeki değişimlerin sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği tekniklerin genel adına “termik analiz” (TA) denir. Bu teknikte numune daha önce belirlenmiş bir program dahilinde kontrollü bir şekilde ısıtılır ya da soğutulur. En yaygın kullanılan termik analiz yöntemleri termogravimetrik analiz (TG), diferansiyel termogravimetri (DTG), diferansiyel termal analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)’dir. TG’de bir numunedeki kütle kaybı sıcaklığın ya da zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilirken, DTA tekniğinde numune ile referans madde arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Numune hakkında daha fazla bilgi edinmek için kullanılan DSC yönteminde ise numune ile referans arasındaki enerji farkı ölçülür. DSC yönteminde analiz edilen numune ile referansın sıcaklığını arttırmak için gerekli ısı miktarı sıcaklığın zamana bağlı fonksiyonu olarak ölçülür. Numune ve referans analiz süresince aynı sıcaklıkta tutulur ve aynı hızda ısıtılarak numunenin ve referansın üzerindeki ısı akışının hızı ölçülür ve karşılaştırılır. Aradaki fark, malzeme bileşimi, kristallik ve oksidasyon gibi özelliklerin tayininde kullanılır.

Sentezlenen çıkış bileşiklerinin (**3-6**) ve FEİS’lerin (**7-18**) termal analiz ölçümleri Perkin-Elmer Diamond model TG/DTA cihazı ile azot atmosferinde 10 °C ısıtma hızında 35-1150 °C sıcaklık aralığında yapılmıştır. TG ve DTG eğrilerinden faydalanılarak tüm bileşiklerin bozunma basamakları doğru bir şekilde belirlenmiştir. Çıkış bileşikleri (**4-6**) ve FEİS’lere (**8-10**, **12-14** ve **16-18**) ait TG ve DTG eğrileri EK 7.5 ve 7.6’de verilmiştir.

Çıkış bileşiklerinin (3-6) ısı analiz verileri incelendiğinde (Çizelge 4.4), bileşik 3-5'in beş basamakta, bileşik 6'nın ise altı basamakta bozunduğu görülmektedir. Birinci basamakta yapıdan su ve/veya çözücü molekülleri ayrılırken, ikinci ve üçüncü basamaklarda süstitüte gruplar ayrılmaktadır. Diğer basamaklarda spiro- ve N₃P₃ halkasının bozunduğu düşünülmektedir.

Çizelge 4.4. Çıkış bileşiklerinin (3-6) termal analiz değerleri

Bileşik	Basamak	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG _{max} (°C)	Kütle kaybı %		Toplam kütle kaybı %	Ayrılan grup
				Deneyssel	Teorik		
[P₂2P₁₁3N] (3) C ₂₇ H ₈₂ FN ₉ O _{17.5} P ₃ 924.91 g mol ⁻¹	1	35-183	128	26.35	26.30		27/2H ₂ O
	2	183-296	235	29.33			
	3	296-473	375	17.49	73.7	96.08	
	4	473-546	512	1.42			
	5	546-1150	837	21.49			
[P₂2P₂₂3N] (4) C ₃₁ H ₁₁₀ FN ₉ O _{27.5} P ₃ 1161.17 g mol ⁻¹	1	35-145	80	36.46	36.46		47/2H ₂ O
	2	145-354	276	35.31			
	3	354-537	477	12.62	63.54	95.32	
	4	537-833	711	6.64			
	5	833-1150	911	4.29			
[P₂2P₃₃3N] (5) C ₃₉ H ₆₉ FN ₉ O ₁₆ P ₃ 1031.94 g mol ⁻¹	1	35-185	84	26.26	26.19		11H ₂ O+C ₄ H ₈ O
	2	185-267	245	14.97			
	3	267-356	285	18.92	73.81	96.53	
	4	356-465	372	9.23			
	5	465-1150	914	27.15			
[P₁2P₃₃3N] (6) C ₃₉ H ₆₃ FN ₉ O ₁₃ P ₃ 977.89 g mol ⁻¹	1	35-184	88	21.91	22.11		8H ₂ O+C ₄ H ₈ O
	2	184-284	253	19.59			
	3	284-419	307	19.35			
	4	419-468	436	2.01	77.89	94.7	
	5	468-538	496	1.75			
	6	538-1150	874	30.09			

FEİS'lerin tümünün üç basamakta bozunmaya uğradığı görülmektedir (Şekil 4.18 ve EK 7.5). Çıkış maddelerinde olduğu gibi FEİS'lerde de ilk basamakta su ve/veya çözücü molekülleri uzaklaşmaktadır. İkinci basamakta anyonlar ve süstitüte gruplar yapıdan ayrılmakta, üçüncü basamakta fosfazen halkası bozunmaktadır (Çizelge 4.5).

Çizelge 4.5. FEİS'lerin termal analiz değerleri

Bileşik	Basamak	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG _{max} (°C)	Kütle kaybı %		Toplam kütle kaybı %	Ayrılan grup
				DeneySEL	Teorik		
[P₂2P₁₁3N][I]₄.3H₂O (7) C ₃₁ H ₇₃ FI ₄ N ₉ O ₇ P ₃ 1303.51 g mol ⁻¹	1	35-160	127	4.54	4.15		3H ₂ O
	2	160-279	279	67.87			
	3	279-1150	708	11.24	95.85	83.65	
[P₂2P₂₂3N][I]₄.H₂O (8) C ₃₅ H ₇₇ FI ₄ N ₉ O ₅ P ₃ 1323.58 g mol ⁻¹	1	35-199	148	1.42	1.36		H ₂ O
	2	199-331	295	87.22			
	3	331-1150	816	6.02	98.64	94.66	
[P₂2P₃₃3N][I]₄.3/2C₄H₈O.3/2H₂O (9) C ₄₅ H ₆₆ FI ₄ N ₉ O ₇ P ₃ 1464.59 g mol ⁻¹	1	35-228	119	9.21	9.23		3/2H ₂ O+ 3/2C ₄ H ₈ O
	2	228-418	298	62.58			
	3	418-1150	733	14.73	90.77	86.52	
[P₂2P₂₂3N][I]₄ (10) C ₄₉ H ₇₄ FI ₄ N ₉ O ₉ P ₃ 1536.70 g mol ⁻¹	1	35-256	147	13.67	13.49		5/2C ₄ H ₈ O +
	2	256-424	278	54.69			
	3	424-1150	893	15.58	86.51	83.94	3/2H ₂ O
[P₂2P₁₁3N][NTf₂]₄.1/2C₃H₆O.H₂O (11) C _{39.5} H ₇₀ F ₂₅ N ₁₃ O _{21.5} P ₃ S ₈ 1895.45 g mol ⁻¹	1	35-270	163	2.53	2.48		H ₂ O+ 1/2C ₃ H ₆ O
	2	270-457	392	83.37			
	3	457-1150	778	4.05	97.52	89.95	
[P₂2P₂₂3N][NTf₂]₄.3H₂O (12) C ₄₃ H ₈₁ F ₂₅ N ₁₃ O ₂₃ P ₃ S ₈ 1972.58 g mol ⁻¹	1	35-204	160	2.73	2.74		3H ₂ O
	2	204-448	352	89.12			
	3	448-1150	820	1.77	97.26	93.62	
[P₂2P₃₃3N][NTf₂]₄.2C₃H₆O.H₂O (13) C ₅₃ H ₆₅ F ₂₅ N ₁₃ O ₂₃ P ₃ S ₈ 2076.54 g mol ⁻¹	1	35-287	229	6.50	6.50		H ₂ O+ 2C ₃ H ₆ O
	2	287-510	431	74.48			
	3	510-1150	952	17.52	93.5	98.5	
P₁2P₃₃3N][NTf₂]₄.3C₃H₆O.3/2H₂O (14) C ₅₆ H ₇₂ F ₂₅ N ₁₃ O _{24.5} P ₃ S ₈ 2143.64 g mol ⁻¹	1	35-329	171	9.57	9.39		3C ₃ H ₆ O+ 3/2H ₂ O
	2	329-509	437	69.38			
	3	509-1150	862	19.30	90.61	98.25	
[P₂2P₁₁3N][BF₄]₄.5/2H₂O (15) C ₃₁ H ₇₂ B ₄ F ₁₇ N ₉ O _{6.5} P ₃ 1134.10 g mol ⁻¹	1	35-213	150	3.72	3.73		5/2 H ₂ O
	2	213-399	284	53.98			
	3	399-1150	744	21.82	96.27	79.52	

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

Bileşik	Basamak	Sıcaklık aralığı (°C)	DTG _{max} (°C)	Kütle kaybı		Toplam kütle kaybı %	Ayrılan grup
				Deneyysel	Teorik		
[P₂P₂₂3N][BF₄]₄.3/2H₂O (16) C ₃₅ H ₇₈ B ₄ F ₁₇ N ₉ O _{5.5} P ₃ 1172.19 g mol ⁻¹	1	35-189	153	1.93	1.93	92.17	3/2H ₂ O
	2	189-332	281	85.78			
	3	332-1150	775	4.46	98.07		
[P₂P₃33N][BF₄]₄.4H₂O (17) C ₃₉ H ₅₉ B ₄ F ₁₇ N ₉ O ₈ P ₃ 1241.08 g mol ⁻¹	1	35-193	178	5.83	5.81	83.40	4H ₂ O
	2	193-413	312	58.20			
	3	413-1150	806	19.37	94.19		
[P₁P₃33N][BF₄]₄.2H₂O (18) C ₃₉ H ₅₅ B ₄ F ₁₇ N ₉ O ₆ P ₃ 1205.05 g mol ⁻¹	1	35-155	68	2.97	2.99	83.57	2H ₂ O
	2	155-398	334	52.17			
	3	398-1150	879	28.43	97.01		

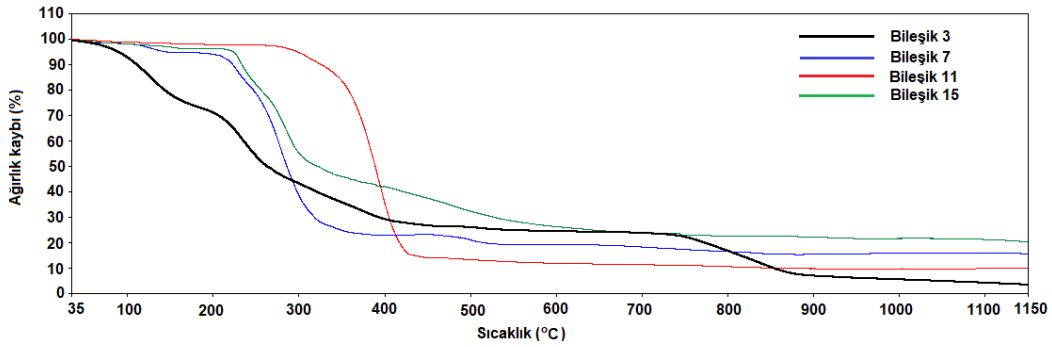
FEİS'lerin termal analiz verilerinin değerlendirmesini aşağıdaki gibi iki kategoride yapabiliriz.

1) Aynı çıkış maddesi ve bu çıkış maddesinden elde edilen farklı anyonlara sahip FEİS'ler;

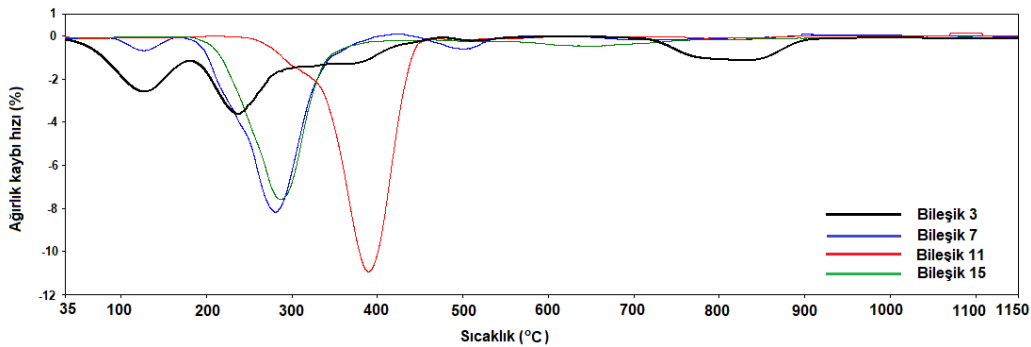
Şekil 4.18 incelendiğinde bileşik 3 ve bu bileşikten elde edilen FEİS'lere göre daha düşük sıcaklıkta bozunmaya başladığı görülmektedir. Bu durum FEİS'lerin çıkış bileşiklerine göre daha kararlı olduğu anlamına gelmektedir. FEİS'lerin (7, 11 ve 15) kararlılıkları kendi aralarında karşılaştırıldığında NTf₂⁻ anyonu içeren bileşik 11 daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başladığı dolayısıyla daha kararlı olduğu görülmektedir. Bunlara ilaveten kararlılığı yüksek olan bileşik 15 ve kararlılığı en düşük olan bileşik 7'dir. Diğer çıkış bileşiklerinden (4, 5 ve 6) elde edilen FEİS'lerde de (sırasıyla 8, 12 ve 16; 9, 13 ve 17; 10, 14 ve 18) NTf₂⁻ anyonuna sahip bileşiklerin daha kararlı olduğu görülmektedir. Daha sonra I⁻ anyonu içeren FEİS'ler gelmekte ve en düşük kararlılığa sahip BF₄⁻ anyonlarına sahip FEİS'lerin olduğu görülmektedir.

2) Farklı çıkış maddesine, aynı anyona sahip FEİS'ler;

Çıkış maddeleri olan **3, 4, 5** ve **6** numaralı bileşik ve bu bileşiklerden elde edilen I⁻ anyonlarını içeren FEİS'lerin (sırasıyla bileşik **7, 8, 9** ve **10**) termal verileri incelendiğinde (Çizelge 4.4-4.5) FEİS'lerin genellikle çıkış maddelerine göre daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başladığı görülmektedir (bileşik **7** hariç, 160 °C). N-metilpiridinyum metoksi gruplarını içeren bileşik **9** ve bileşik **10** (trimetilamonyum)etoksi ve (trimetilamonyum)propoksi gruplarını içeren FEİS'lerden (bileşik **7** ve **8**) daha yüksek sıcaklıklarda bozunmakta ve dolayısıyla daha kararlıdır (sırasıyla 228, 256 °C). Bu durum NTf₂⁻ anyonu içeren FEİS'ler içinde aynıdır. Ancak BF₄⁻ anyonu içeren FEİS'lerde (trimetilamonyum)etoksi ve (trimetilamonyum)propoksi gruplarını içeren bileşik **15**'in 1-metilpiridinyum metoksi gruplarını içeren FEİS'lerden (bileşik **17** ve **18**) daha kararlı olduğu görülmektedir (Çizelge 4.5). Bu FEİS'lerde kararlılık bileşik **15, 17, 16** ve **18** sırasına göre azalmaktadır. Bozunma sıcaklığı en düşük olan bileşik **18**'dir (155 °C).



Şekil 4.18. Bileşik **3,7, 11** ve **15**'in TG eğrileri



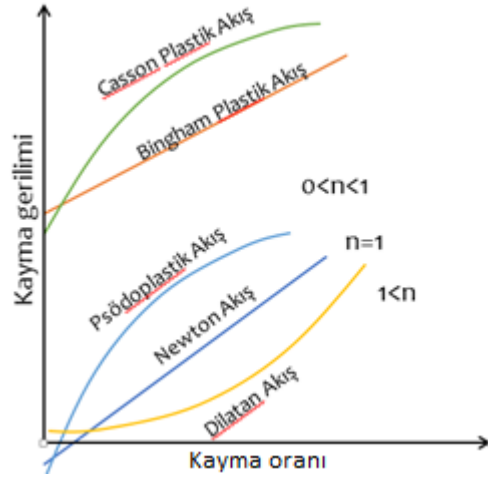
Şekil 4.19. Bileşik **3,7, 11** ve **15**'in DTG eğrileri

4.6. Viskozite Ölçümleri

Bir akışkanın (sıvı veya gaz) üzerine uygulanan kaydırma kuvvetinin karşılaştığı sürtünme direncinin ölçüsüne viskozite denir. Isaac Newton tarafından ileri sürülen viskozite, dinamik viskozite (mutlak viskozite) ve kinematik viskozite olmak üzere ikiye ayrılır. Dinamik viskozite, tek tek tabakaların birbirine göre hareketini frenleyen kuvvet olarak tanımlanır. Kinematik viskozite ise dinamik viskozitenin aynı sıcaklıkta akışkanın yoğunluğuna bölünmesiyle bulunur. CGS sisteminde viskozite birimi olarak pois (P) kullanılır. Ancak bunun yüzde biri olan santipois (cP) daha çok kullanılmaktadır. Uluslararası birim sistemi SI'da ise viskozite birimi olarak Paskalsaniye (Pa.s) veya daha çok bunun yüzde biri olan miliPaskalsaniye (mPa.s) kullanılmaktadır.

Herhangi bir maddenin yapısını değerlendirmekte o sıvının veya gazın akışkanlığını viskozite yardımı ile ölçmek en verimli yoldur. Örneğin, bir sıvının viskozitesi bir boru hattının tasarımında ya da madeni yağ, kimyasal madde gibi sıvıların boru hatları vasıtasıyla bir noktadan başka bir noktaya taşınmasında önemli bir parametredir. Viskozite düşük olduğunda pompa verimi düşer, sızıntı artar, aşınma olur ve hız azalır dolayısıyla masraf artar.

Akıcılık (f) viskozitenin tersi olup, $f = 1 / \eta$ eşitliği ile ifade edilir (η : viskozite katsayısı). Eşitlikten de anlaşılacağı üzere viskozite katsayısı arttıkça akışkanlık azalır. Newton sıvıların akış özelliklerini “Newton tipi” ve “Newton tipi olmayan” olarak iki grupta sınıflandırmıştır. Newton tipi akışkanlar deformasyon hızının kayma gerilmesiyle doğru orantılı olduğu akışkanlardır. Su, hava, benzin ve yağlar bu tip akışkan özellik gösteren maddelerdir. Newton tipi olmayan akışkanlar ise kayma hızı ile kayma geriliminin aynı oranda artmadığı akışkanlardır. Emisyonlar, süspansiyonlar, merhem ve polimer çözeltiler bu akışkan tiplerine örnek verilebilir. Bunlara ilaveten plastik akış (ideal bingham akış), yalancı plastik akış ve dilatant akış gibi akışkan tipleri de vardır. Şekil 4.20’de bu akış tiplerinin karşılaştırılması verilmektedir.



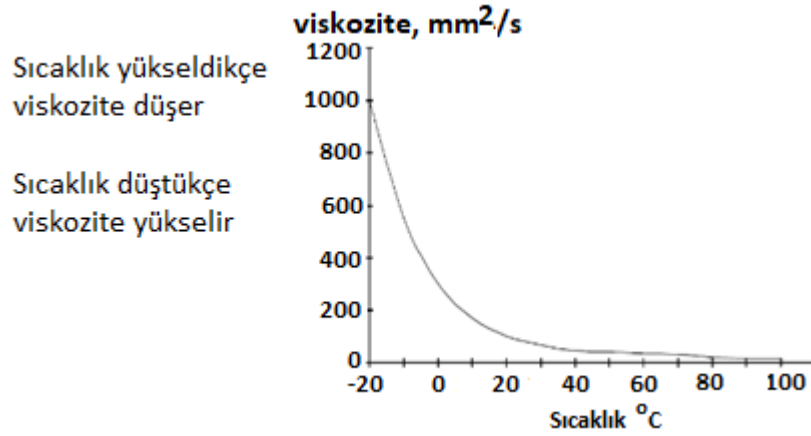
Şekil 4.20. Akış tiplerinin karşılaştırılması

Burada;

Akış göstergesi 1	: Newton akış
Akış göstergesi 0 – 1 arasında	: Yalancı plastik akış
Akış göstergesi 1 den büyük	: Dilatan akış

olarak ifade edilmektedir.

Viskozite ile sıcaklık arasında zıt bir ilişki vardır. Çoğu sıvının viskozitesi, artan sıcaklıkla azalır. Boşluk teorisine göre bir sıvı içerisinde boşluklar bulunmaktadır ve moleküller sürekli boşluklara doğru hareket ederler. Bu olay akışa izin verir fakat bir molekülün bir boşluğa taşınması bir aktivasyon enerjisine ihtiyaç duyduğundan enerji gerektirir. Yüksek sıcaklıklarda aktivasyon enerjisi daha kolay temin edileceğinden sıcaklık yükseldikçe sıvı daha kolay akar. Aynı sıcaklıkta viskozitesi yüksek olan sıvıların akışkanlığı daha azdır.



Şekil 4.21. Sıcaklık ile viskozite arasındaki ilişki

Viskozimetreler akışkanların reolojik davranışlarının incelenmesinde ve kayma hızı ve kayma gerilimi arasındaki ilişkiyi miktar olarak saptayabilmek için kullanılan cihazlardır. Newton sistemler için hem tek nokta, hem de çok nokta viskozimetreleri, Newton akış göstermeyen sıvılar için çok nokta viskozimetreleri kullanılır. Viskometreler iki temel prensibe göre ölçüm yaparlar:

- 1) Bir tüp içindeki sıvının akışa karşı direncini ölçmek,
- 2) Sıvının içindeki katı cismin hareketine gösterdiği direnci ölçmek.

Sentezlenen FEİS'lerin viskozite değerlerinin ölçülmesinde Brookfield DV2T RCVP model koni-plak viskozimetre cihazı kullanılmıştır (Şekil 4.22).



Şekil 4.22. Brookfield DV2T RCVP model viskozite ölçüm cihazı

Bu ölçüm tekniğinde;

- Altta sabit bir plak, üstte belli açıda dönen bir koni ve bu ikisinin arasındaki çok küçük boşluktan oluşur.
- 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 bazı tiplerinde viskozite ekranda okunabilir.
- En önemli avantajı 0.1-0.2 mL örnek hacmi ile çalışılabilmesidir.

Çizelge 4.6’da sıvı olarak elde edilen FEİS’lerin viskozite değerleri verilmektedir. 25-75 °C sıcaklık aralığında yapılan ölçümlerde bileşik **13** ve **14** oda koşullarında çok viskoz oldukları için bu sıcaklıkta viskozite değerleri ölçülememiştir. FEİS’lerin akışkanlıklarına bağlı olarak ölçüm sırasında farklı spindle kullanılmıştır. Bileşik **11**, **13** ve **14**’ün viskoziteleri CP-52, bileşik **12**’nin viskozite değeri ise CP-40 ile yapılmıştır. Çizelge 4.6 incelendiğinde tüm FEİS’lerin viskozite değerleri sıcaklık arttıkça azalmaktadır. Aynı spindle ile ölçüm yapılan bileşiklerin (**11**, **13** ve **14**) 30 °C’de viskozitelerine bakıldığında viskozitesi en yüksek olan madde bileşik **13**’tür. Suyun 30 °C’deki viskozitesinin 0.7977 cP olduğu dikkate alındığında ölçümü yapılan FEİS’lerin viskozitelerinin aynı sıcaklıkta çok yüksek olduğu ortadadır. Sentezlenen diğer FEİS’ler katı olarak elde edildikleri için viskozite ölçümü yapılamamıştır.

Çizelge 4.6. FEİS’lerin (**11-14**) viskozite verileri

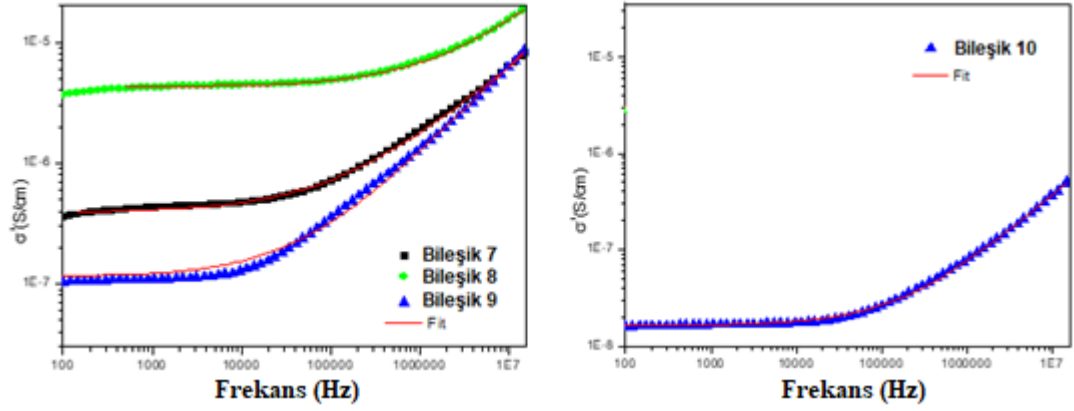
FEİS	Sıcaklık °C; Viskozite (cP)							Spindle
	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C	75 °C	
[P ₂ 2P ₁ 3N][NTf ₂] ₄ (11)	1263	864	434	255	158	100	82	CP-52
[P ₂ 2P ₂ 3N][NTf ₂] ₄ (12)	5583	3801	1817	914	482	275	212	CP-40
[P ₂ 2P ₃ 3N][NTf ₂] ₄ (13)	-	423700	104800	33470	11290	4465	2723	CP-52
[P ₁ 2P ₃ 3N][NTf ₂] ₄ (14)	-	170500	55120	16230	5711	2539	-	CP-52

4.7. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Elektriksel İletkenlik ve Dielektrik Ölçümleri

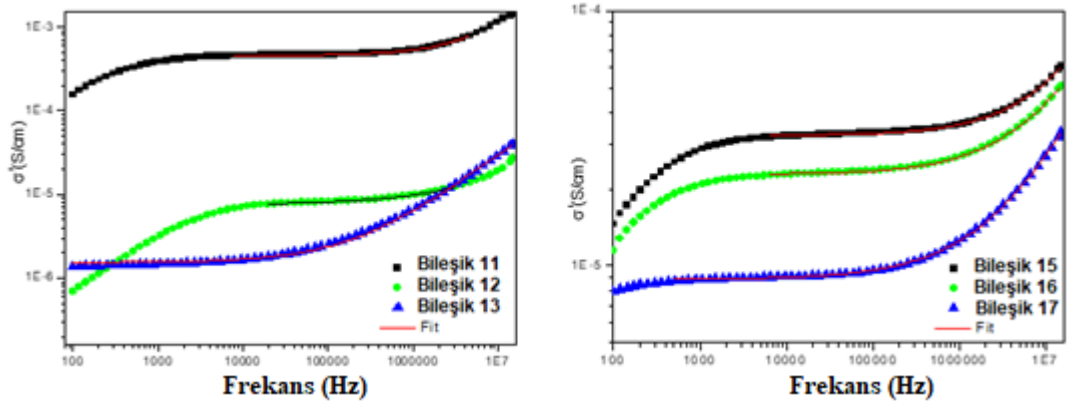
FEİS'lerin elektriksel iletkenlik ve dielektrik değerleri oda sıcaklığında ve 100-15 MHz aralığında, Hewlett-Packard 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer cihazı kullanılarak paralel plakalı kapasitör tekniğiyle ölçüldü.

4.7.1. Elektriksel iletkenlik ölçümü

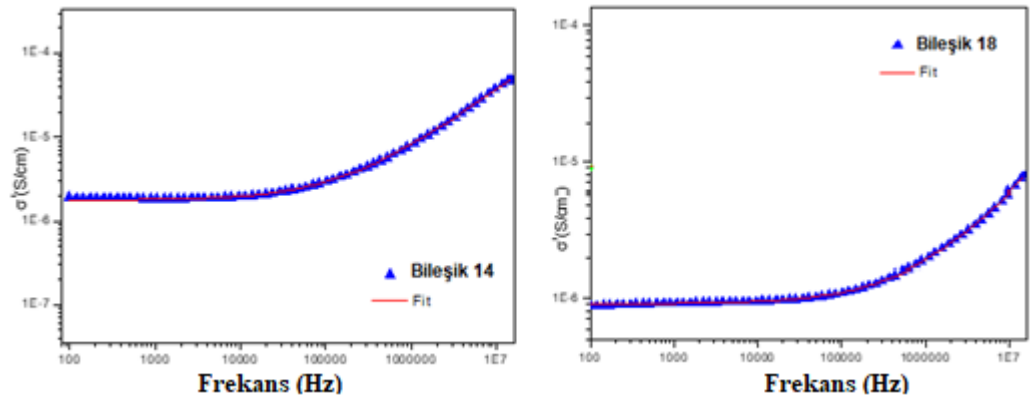
Şekil 4.23-4.25'de FEİS'lerin (7-18) frekans ile elektriksel iletkenlik değişimleri arasındaki ilişki verilmektedir. FEİS'lerin *ac* (alternatif akım) iletkenliğinin, düşük frekans bölgesinde frekanstan bağımsız ve yüksek frekans bölgesinde frekansa bağlı bir dağılım göstermektedir. FEİS'lerin bu davranışı, $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$, denklemiyle verilen evrensel kuvvet yasasına uymaktadır. Burada σ_0 *dc* (doğru akım) iletkenliğini ifade etmekte olup düşük frekans bölgesinde frekanstan bağımsız kısma karşılık gelir. $A\omega^n$, *ac* bağıllığı içerir ve bütün dağılım olayını karakterize eder. *A*, hopping (iyonların bir yerden bir yere atlama veya yerdeğiştirme 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. Bu parametre sıcaklık ve madde cinsi gibi etkenlere bağlı olarak çok farklı olabilir. Frekansa göre *ac* iletkenlik verileri evrensel kuvvet yasasına fit edilerek *A*, σ_0 ve *n* değerleri elektrot polarizasyonu dışındaki bölgede bulundu ve Çizelge 4.7'de verilmektedir. Şekil 4.23-4.25 incelendiğinde düşük frekans bölgesinde σ_{dc} den sapmanın (düşük frekans bölgesinde frekansa göre değişmeyen düz kısım) elektrot polarizasyon etkisinden kaynaklandığı anlaşılmaktadır. Yüksek frekans bölgesinin eğim değeri *A* (Çizelge 4.7), iyon iletkenliğinin kaynaklarından birinin iyonların uzun mesafeli sürüklenmesinin olduğunu gösterir. *n* değerinin 0.5 ve 1 arasında olması, iyonik iletkenliğin uzun mesafeli yollar ve difüzyon sınırlı tortulu yolların (hopping yaparak) karışımında oluştuğunu gösterir. İncelenen bütün FEİS'lerin iletkenlik davranışlarının benzer olduğu görülmektedir.



Şekil 4.23. Bileşik 7-9 ve 10'un iletkenliğinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.24. Bileşik 11-13 ve 15-17'nin iletkenliğinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.25. Bileşik 14 ve 18'in iletkenliğinin frekansa göre değişimi

4.7.2. Dielektrik ölçümleri

Bir maddenin kompleks dielektrik geçirgenliği ϵ_r sembolüyle gösterilir ve madde içinde depo edilen elektrostatik enerjinin ölçüsünü ifade eder. Başka bir deyişle, geçirgenlik bir maddenin elektriksel alana tepki vermesinin bir ölçüsüdür ve maddenin statik bir elektrik alanı nötralize etme yeteneğine bağlıdır. Dielektrik özellik gösteren bir madde elektrik alan uygulandığında yer değiştirebilen lokalize yük içermelidir. Polarizasyon olarak tanımlanan bu yük yer değiştirmesi çoğu kez zamana bağlıdır. Maddelerdeki polarizasyon mekanizması sıcaklığa, frekansa ve kimyasal kompozisyona bağlı olduğundan geçirgenlik karmaşık (sanal ve reel kısmın toplamı) olur, yani hayali kısım içerir.

Bir maddenin karmaşık dielektrik geçirgenliği $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ eşitliği ile verilir. Burada ϵ' dielektrik geçirgenliğin reel kısmını ifade etmekte olup, bir maddenin yük depolama yeteneğini karakterize eder. Maddede ısıya bağlı kaybın ölçüsü olan dielektrik geçirgenliğin imajiner kısmı ise eşitlikte ϵ'' ile gösterilmektedir. Dielektrik geçirgenlik, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ ifadesi ile boyutsuz bağıl kompleks geçirgenliğe bağlıdır. Burada $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m değerinde boşluğun geçirgenliğidir. ϵ_r ise bağıl geçirgenliktir, genellikle dielektrik sabiti olarak isimlendirilir. Boşluğun bağıl dielektrik sabiti, ϵ_r , 1'e eşittir. Dolayısıyla diğer bütün dielektrik maddelerde dielektrik sabiti 1'den daha büyük bir değere sahiptir. Dielektrik bozulmanın yanı sıra, çoğu kapasitör alternatif akım uygulandığında enerjilerinin bir kısmını kaybeder. Bu da dielektrik maddelerin mükemmel olmadığı anlamına gelmektedir.

Bağıl dielektrik geçirgenlik iletken paralel plakalı bir kapasitör aracılığıyla ölçülebilir. Plakalar arası boş olduğunda kapasitörün kapasitansı C_0 olur. Eğer kapasitör plakaları arasına bir dielektrik madde yerleştirilirse kapasitans C değerine yükselecektir. Plakalar arasındaki kapasitansın değeri Eşitlik 4.1 ile bulunur.

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

Eşitlik 4.1’de A plakaların yüzey alanını, d plakalar arası mesafe veya dielektrik maddenin kalınlığını ifade eder. Bu denklemde aynı kapasitör için boşluğun geçirgenliğini ϵ_0 , dielektrik maddenin geçirgenliği ϵ olarak alınacak olursa bağıl dielektrik geçirgenlik Eşitlik 4.2’deki gibi olur.

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

Dielektrik özellikler maddenin polarize olma yeteneğine bağlıdır. Maddelerin dielektrik özelliklerini belirlemek için maddede oluşabilen polarizasyon mekanizmasını anlamak gerekir. Polarizasyon mekanizmalarının frekansa bağlı olarak farklı tipleri vardır. 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.

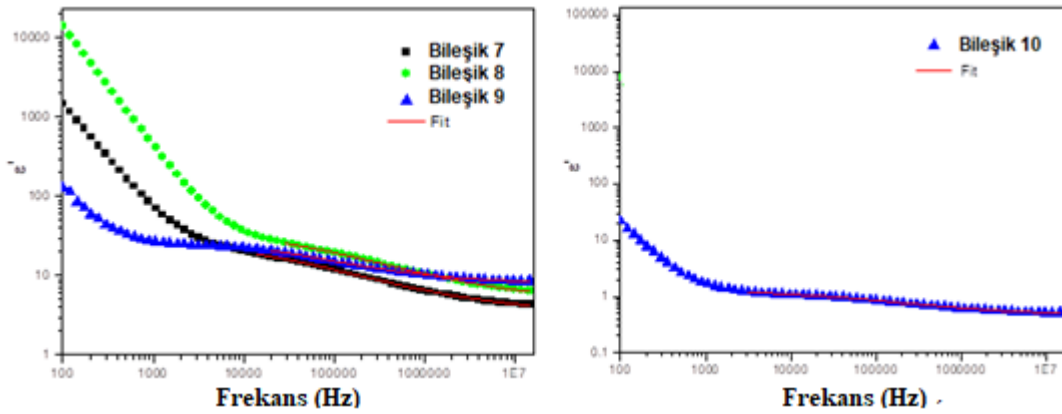
Atomik polarizasyon; atomları çevreleyen yük bulutlarının kaymasından ziyade atomların bağıl hareketinden kaynaklanır. Atomik polarizasyonda moleküldeki atom ya da atom grupları elektrik alanın etkisi ile yer değiştirir.

İyonik polarizasyon; iyonik örgüde bulunan pozitif iyonlar uygulanan alan yönünde, negatif iyonlar ise zıt yönde yer değiştirirler. Bu da maddede bileşke bir dipol moment oluşmasına neden olur.

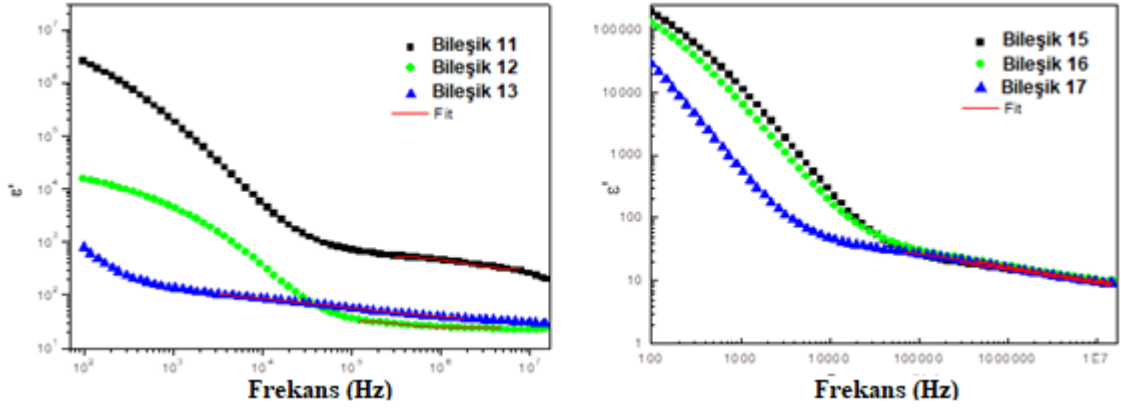
Yönelim polarizasyon veya moleküler polarizasyon; bu polarizasyon tipinde maddeyi oluşturan moleküllerin pozitif ve negatif yük merkezleri çakışmadığı için molekülde sürekli bir dipol moment oluşur. Elektriksel alan oluşan bu sürekli dipol momentleri yönlendirme eğilimindedir.

Sentezlenen FEİS'lerin (7-18) dielektrik ölçümleri 100-15 MHz frekans aralığında yapıldı. Reel dielektrik sabitlerinin frekans değişimleri ve reel σ iletkenlik değişimleri Şekil 4.26-4.28'de verilmektedir.

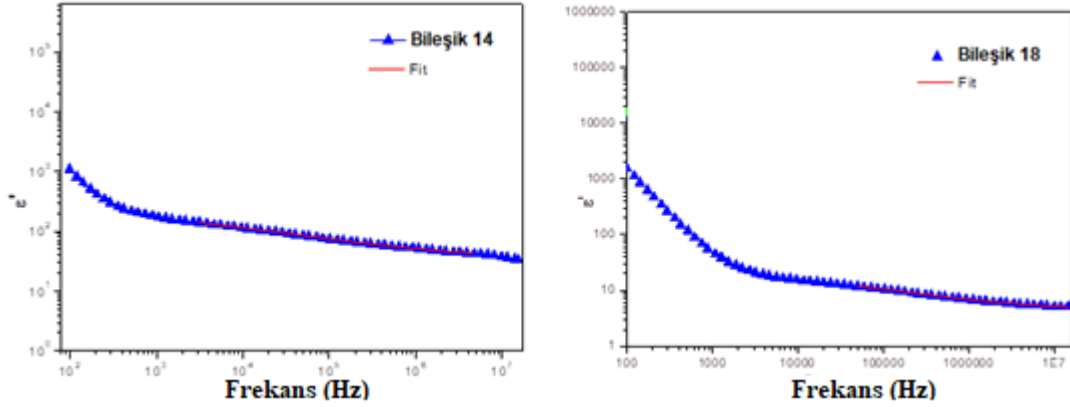
Şekil 4.26 bileşik (7-9)'un reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimini göstermektedir. Görüldüğü gibi FEİS 8'in reel dielektrik sabitleri FEİS 7 ve 9'a göre daha büyüktür. Bu polarizasyonun FEİS 8'de daha fazla olduğu anlamına gelmektedir. Benzer bir frekans değişim eğilimi gösteren FEİS'lerde (7-9) dielektrik sabiti yaklaşık olarak 30 kHz'e kadar kuvvetli bir şekilde azalmakta daha sonra yavaşlamaktadır. Frekans artarken ϵ_r 'deki bu azalma elektriksel durulma sürecine yönlendirilmektedir. Fakat İS'nin varlığı elektrotlarda elektriksel çift tabaka oluşmasına ve dolayısıyla kuvvetli bir elektrot polarizasyonuna da sebep olmaktadır. Bu elektrot polarizasyonu ile diğer durulma süreçleri düşük frekanslarda üst üste binmektedir. Şekil 4.26'da 30 kHz'den sonraki durulma süreci düşük frekanstaki elektrot polarizasyonunun etkisiyle zayıf bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Yüksek frekanslarda uygulanan elektrik alanı takip edemeyen moleküllerin hareketi yavaşlar ve enerji tüketimi azalır, dolayısıyla da ϵ_r 'deki azalma yavaşlar.



Şekil 4.26. Bileşik 7-9 ve 10'un reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.27. Bileşik 11-13 ve 15-17'nin reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.28. Bileşik 14 ve 18'in reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi

Bütün numuneler için elektrot polarizasyonunun dışında kalan frekans bölgesinin reel dielektrik sabitleri daha çok simetrik dağılımlı polarizasyon süreçlerine uyan Cole-Cole denklemi ile fit edildi (Eşitlik 4.4). Tüm FEİS'ler için bu fitten elde edilen dielektrik parametreleri Çizelge 4.7'de verilmektedir. İyonik ve yönelim polarizasyonu bu frekans bölgesinde dielektrik sabitine katkı sağlayabilir.

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty}) \frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{1}{2}\alpha\pi)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{1}{2}\alpha\pi) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}} \quad (4.4)$$

Burada ε_s malzemenin durulma olayından önceki statik dielektrik sabiti, 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.

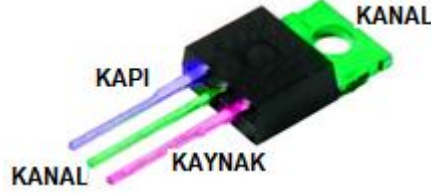
Çizelge 4.7. Deneysel verilerin Cole-Cole denklemi ve $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$ ifadesine fit edilmesinden elde edilen dielektrik parametreleri

İyonik Sıvı	ϵ_s	ϵ_∞	τ (s)	α	σ_0 (S/cm)	A	n
7	28.8±0.6	3.3±0.1	5.4E-6±4.2E-7	0.51±0.01	3.9E-7±6.6E-9	8.1E-11±4.6E-12	0.62±0.003
8	37.5±0.8	4.7±0.1	2.2E-6±1.7E-7	0.49±0.008	4.2E-6±1.7E-8	1.1E-10±7.9E-12	0.64±0.004
9	31.3±0.6	7.8±0.1	5.7E-6±4.4E-7	0.48±0.01	1.1E-7±7.5E-9	1.2E-11±9.5E-13	0.73±0.004
10	1.3±0.01	0.45±0.01	2.0E-6±1.2E-7	0.52±0.01	1.6E-8±3.2E-10	3.6E-13±2.2E-14	0.77±0.003
11	535±8	293±8	1E-7±9E-9	0	4.6E-4±5.3E-7	1.79E-11±2.5E-12	0.97±0.008
12	34.1±0.7	23.5±0.2	5.2E-7±5.8E-8	0	7.5E-6±4.4E-8	1.6E-10±5E-11	0.6±0.02
13	172±6	25±0.7	3.6E-5±5.8E-6	0.6±0.01	1.5E-6±2.6E-8	3.2E-11±2E-12	0.76±0.003
14	234±4	32±0.4	3.8E-5±3.2E-6	0.62±0.004	1.8E-6±4.6E-8	5.8E-11±4.8E-12	0.74±0.004
15	31.2±2	4.5±0.3	3.6E-7±6.4E-8	0.55±0.02	3.2E-5±4.8E-8	1.7E-11±2.1E-12	0.77±0.01
16	34.6±1	6.7±0.2	3.6E-7±4.6E-8	0.46±0.01	2.3E-5±2.9E-8	4.8E-11±3.2E-12	0.72±0.01
17	41.8±0.5	6.1±0.1	8.7E-7±4.1E-8	0.51±0.01	8.9E-6±1.4E-8	6.6E-11±2.9E-12	0.69±0.01
18	18.2±0.3	4.3±0.02	2.4E-6±1.4E-7	0.51±0.005	9.1E-7±4.0E-9	1.5E-11±7.3E-13	0.70±0.002

4.8. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların OFET Uygulamaları

Alan Etkili Transistörler (FET) elektronik devrelerin sinyallerini yükseltmek veya anahtar olarak işlem gören modern elektronik cihazların temel yapı taşıdır (Şekil 4.29). İlk kez 1930'da Lilienfeld tarafından önerilmiştir. Temel olarak bir FET, bir plakanın kaynak ve geçit elektrotları arasında iletken bir kanal içeren bir kapasitör olarak çalışır. FET üzerinde 3 adet uç bulunmaktadır: kaynak, kanal ve kapı. Kanalda yük taşıyıcıların yoğunluğu kapasitörün ikinci plakasına (kapı elektrotu) uygulanan voltajla ayarlanır.

Kaynak terminalinden taşıyıcılar giriş yaparken kanal terminalinden çıkış yaparlar. Kapıya uygulanan kontrollü voltaj ile elektronların kolay ya da zor akması sağlanarak çeşitli anahtarlama görevlerini gerçekleştirir.

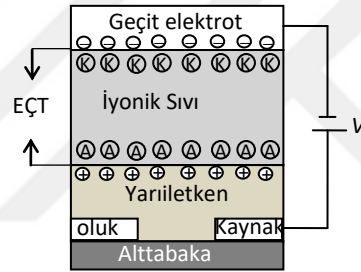


Şekil 4.29. FET'in yapısı

FET'lerin birçok çeşiti mevcuttur. Bunlardan başlıcaları; jonksiyon FET (JFET), kapı izoleli FET (IGFET), metal oksit yarı iletken FET (MOSFET) ve organik FET (OFET). Bunlar arasında OFET'ler organik transistörlerin en yaygın kullanılan türüdür. OFET'ler özellikle amorf hidrojenlenmiş silikon söz konusu olduğunda, düşük iletkenlikli materyallerle uyumluluğunu kanıtlamış olan ince film transistör (TFT) mimarisini benimsemiştir. OFET'lerin en önemli özelliği esnek yapısıdır. OFET'ler düşük sıcaklıklarda üretildikleri için plastiklerin üzerine yerleştirilebilirler. Bu da onlara esneklik kazandırır. Ayrıca OFET'ler biyolojik ve kimyasal faktörlere duyarlı olmalarından dolayı biyomedikal alanında kullanılabilirler.

OFET'ler kapasitif etkiyle çalışır. Kapasitansı arttırmak için ya geçit tabakanın kalınlığını küçültmek ya da dielektrik sabiti yüksek malzemeler kullanmak gerekir. Son zamanlarda İS'ler geçit malzemeleri olarak çok ilgi çekmektedir ve OFET'lerin performansını artırmakta oldukça iyi sonuçlar vermektedir. OFET'lerde kullanılan inorganik malzemeleri kimyasal katkılamayla yük taşıyıcıları sağlanabilmesine rağmen, toksik işlemler gerektirdiğinden, ciddi problemlere sebep olmaktadır. Organik çözücülerden yapılan geleneksel elektrolit çözeltileri uçucu, havada kararsız olduğundan konsantrasyonu sabit tutmak zordur. Ayrıca daha fazla yük taşıyıcı yoğunluğu oluşturmak için yüksek voltajlar uygulamak gerekir. Bu da geçit dielektrik tabakanın bozulmasına sebep olmakta ve sızıntı akımını da arttırmaktadır. Dolayısıyla enerji tüketimi de artmaktadır. İS kullanıldığında bu problemler ortadan kalkmaktadır. Ayrıca İS'lerin düşük mol kütlesi ve yüksek polarizlenebilirliğe sahip olması onları, diğer elektrolitlere

göre daha iletken yapar ve böylece FET'ler MHz mertebelerinde yüksek çalışma hızlarına çıkabilir. FET'ler için geçit dielektrik malzeme seçimi maliyet, dayanıklılık, çalışma hızı, empedans gibi özelliklere bağlı olmasının yanı sıra geçit dielektriğinin kapasitansına da bağlıdır. Çünkü geçit dielektrik malzemesinin kapasitansı FET'lerin yarı iletken kanalında üretilecek yük taşıyıcılarının miktarını belirler. İS'ler cm^2 başına $10\mu\text{F}$ gibi yüksek bir kapasitans değeri sağlayabilmektedir (Herlogsson ve ark., 2007). Bu da düşük voltajlarda yarı iletken kanalda çok daha fazla yük taşıyıcı indüklenmesi, yüksek performans ve düşük güç tüketimi demektir. Bu yüksek kapasitans değeri yarı iletkenin yüzeyi üstünde elektrik çift tabaka oluşumundan dolayıdır. Elektrik çift tabaka, SiO_2 geçit dielektriklerinkine göre kanalda kat kat daha fazla yük taşıyıcı yoğunluğu oluşturur. Elektrik çift tabaka (EÇT) oluşumu Şekil 4.30'da açıklanmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.30. EÇT OFET'in şematik gösterimi. V: Elektrik Potansiyel farkı. K: Katyon, A: Anyon

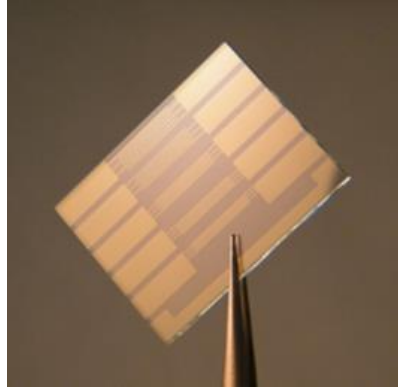
EÇT'nin kalınlığı Angström mertebesinde dir. Metal elektrot ile elektrolit arasındaki elektrik potansiyel farkı yüklü bir ara yüz oluşmasına neden olur. Metal elektrotta elektronik yükler metalin en dış yüzeyine yerleşir ve bir süre sonra bu yükler elektrolit tarafından ara yüze yakın biriken zıt yüklü iyonlar ile dengelenir. Çözücü moleküllerinin bulunduğu, pozitif ve negatif yüklerden oluşan bu iki paralel tabakalı yapı EÇT diye adlandırılır.

Sentezlenen FEİS'lerin dielektrik değerlerinin çok yüksek olması Angström mertebesinde EÇT ara yüzeyi oluşumuna neden olmakta ve OFET'lerin kapasitansını artırmaktadır. Böylece OFET'lerde düşük anahtarlama voltajı, yüksek hız ve yüksek yük taşıyıcı yoğunluğu gibi yüksek performanslara ulaşılmaktadır.

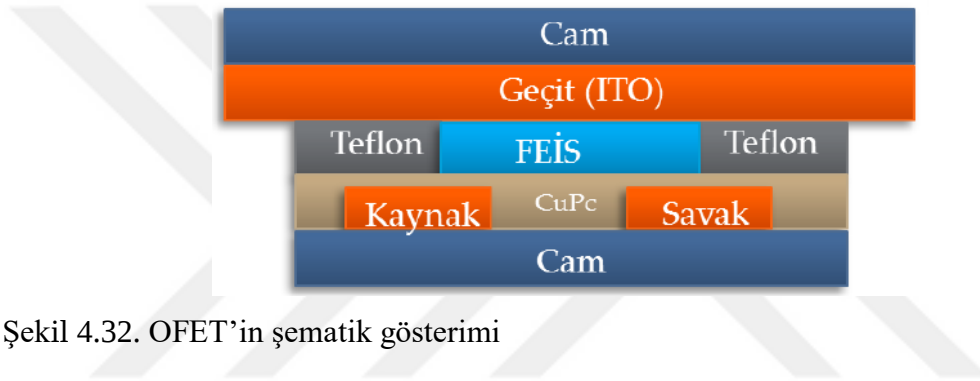
Elektrik alanda uyarılan elektrik dipol momentlerinin tekrar eski hallerine dönmeleri için geçen zamana durulma zamanı denir. Durulma zamanının kısa olması yüksek frekanslarda anahtarlama yapılabileceği anlamına gelmektedir. Çizelge 4.7 incelendiğinde FEİS'lerin durulma zamanının çok uzun olmadığı görülmektedir. Bu durulma zamanı değerlerine göre 10 MHz'den daha yüksek değerlerde anahtarlama yapmak mümkündür. Yani FEİS'lerin yüksek dielektrik değerlerine ve kısa durulma zamanına sahip olmaları bu malzemeleri OFET'lerde geçit tabakası olarak kullanılmak için oldukça avantajlı kılmaktadır.

4.8.1. Transistör üretimi ve karakterizasyonu

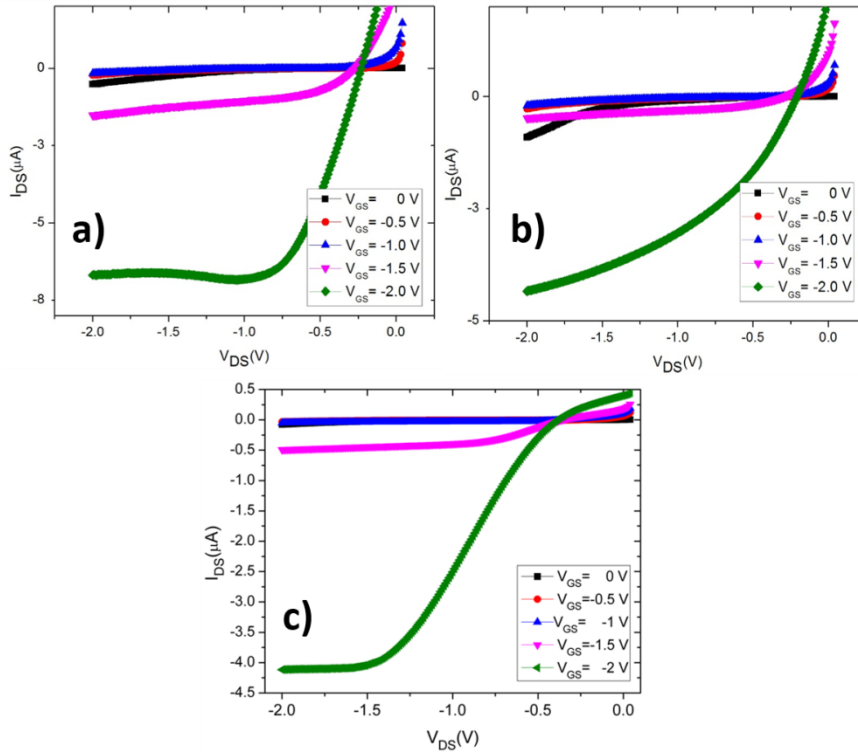
Sentezlenen FEİS'lerden üçü ile (Bileşikler **11-13**) OFET üretimi gerçekleştirilmiş ve sonuçların literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür. FEİS tabanlı OFET çalışmaları alt kontak-üst kapı elektrot dizaynı kullanılarak yapıldı. Kaynak/kanal elektrot olarak İndiyum Kalay Oksit (İTO) kaplı camlar seçildi (Şekil 4.31). Kapı yalıtkanı olarak FEİS'ler kullanıldı. Aktif katman olarak ise bakır ftalosiyanın (CuPc) tercih edildi. Üretilen OFET'lerin (Şekil 4.32) I-V analizleri Keitley 4200 SCS kullanılarak oda sıcaklığında yapıldı. I-V grafikleri Şekil 4.33 ve Şekil 4.34'de verilmektedir. Bu grafiklerde görüldüğü gibi hazırlanan OFET'ler FEİS'lerin yüksek dielektrik değerleri nedeniyle düşük voltajlarda (<2V) çalışmaktadır. OFET'lerin çalışma voltajının düşük olması düşük güç elektroniki uygulamalarına entegrasyonları açısından büyük önem taşımaktadır. Yine grafiklerden OFET'lerin mobilite değerlerinin yaklaşık $0,37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olduğu ve (bu değer OFET'ler için oldukça yüksek bir değerdir) 10^4 gibi oldukça yüksek anahtarlama hızına sahip oldukları görülmektedir. Tüm bu sonuçlar gösteriyor ki FEİS'ler kullanılarak düşük voltaj ve düşük güç gerektiren elektronik uygulamalar için çözelti prosesli OFET üretimi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.



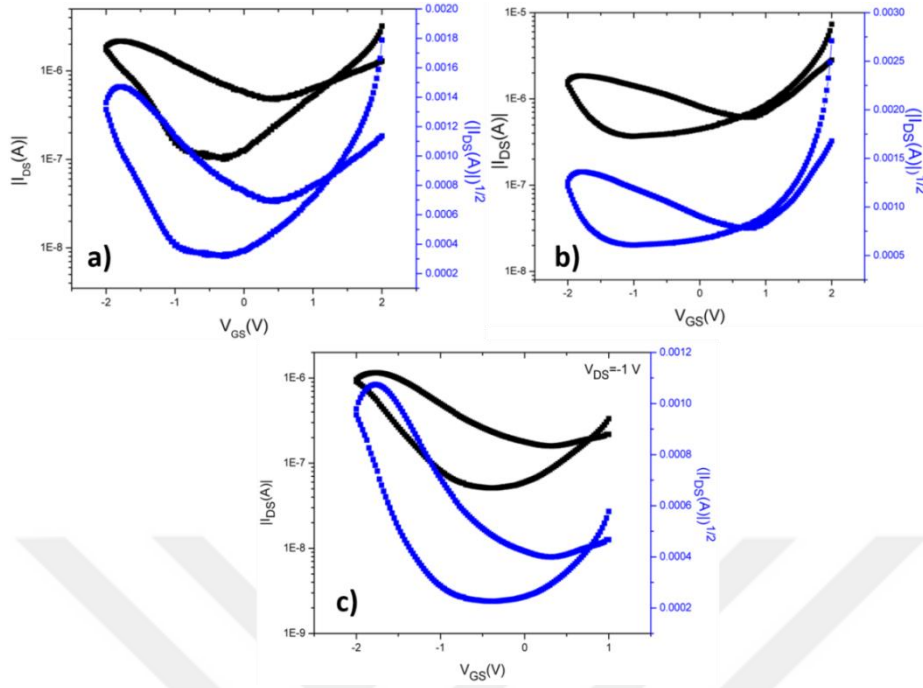
Şekil 4.31. İndiyum Kalay Oksit (ITO) kaplı cam



Şekil 4.32. OFET'in şematik gösterimi



Şekil 4.33. OFET çıkış karakteristik eğrileri a) Bileşik 11, b) Bileşik 12, c) Bileşik 13



Şekil 4.34. OFET transfer karakteristik eğrileri a) Bileşik 11, b) Bileşik 12, c) Bileşik 13

4.9. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Tribolojide Kullanımı

Sürtünme, aşınma ve yağlama konularını inceleyen bilim dalına Triboloji denir. Eski yunan dilindeki τριβο (tribo) "sürtünme" ile λόγος (logos) "prensip veya mantık" kelimelerinden türetilmiştir. Diğer bir deyişle Triboloji, etkileşim halindeki yüzeylerin hareketi ve ilgili konular ve uygulamaların bilim ve teknolojisi olarak da tanımlanabilir.

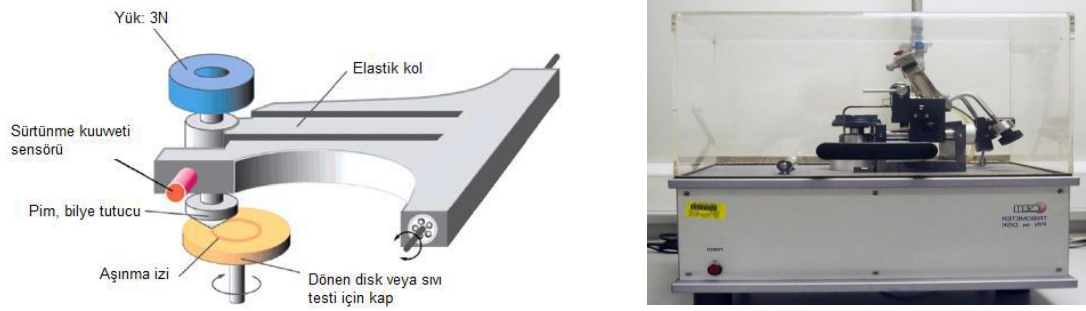
Triboloji alanındaki araştırmalarda genellikle sürtünme katsayısının ve aşınma oranlarının belirlenmesi, sürtünmeyi ve aşınmayı etkileyen doğal mekanizmalar (atmosfer, hız, yük miktarı, vb.) ve sürtünmeyi ve aşınmayı önleyecek malzemelerin bulunması gibi konulara yoğunlaşmıştır.

Sürtünme, birbiri ile temas halinde bulunan ve izafi kayma veya yuvarlanma hareketi yapan iki cismin harekete karşı gösterdiği direnç olarak ifade edilebilir. Birçok halde sürtünmenin sayısal değeri çok küçük olabilir, fakat pratik olarak daima mevcuttur. Hipotetik olarak fonksiyon yüzeyleri arasında hiçbir kuvvet alanının bulunmaması ve kesin olarak aralarında mutlak vakumdan başka bir ortam bulunmaması halinde sürtünmenin olmadığı söylenebilir.

Aşınma, birbiriyle temasta olan iki bileşenin birbirine göre göreceli hareket yaptığında oluşan yüzey hasarı olarak tanımlanabilir. Hareket eden bileşenler arasındaki boşluğun artmasına, istenmeyen hareket serbestliğine ve bununla bağlantılı olarak hassasiyetin azalmasına yol açar. Titreşimle beraber mekanik yüklemenin artmasına ve aşınmanın şiddetlenmesine neden olur. Bu durum bazen yorulma kırılması ile beraber gelişir. Birbiriyle temas halinde olan makine elemanları arasındaki sürtünmeyi azaltmak, aşınmayı kısmen ya da tamamen önlemek ve sıcaklığın yükselmesini önlemek için katı, sıvı, gaz ve plastik (macun) yağlayıcılar kullanılır. Grafit, molibdendisülfid (MoS_2) ve bor nitrid kullanılarak bazı katı yağlayıcılardır. Sıvı yağlayıcıların birçoğu hidrokarbon bileşiklerinden oluşur. Ham petrolün rafinerizasyonu veya sentetik olarak elde edilebilirler. Sıvı yağlayıcıların kullanılacakları yerlere göre viskozite değerleri çok önemlidir. Ticari olarak kullanılan bazı mineral yağlar ve viskozite değerleri;

• Mekik yağları	viskozite 2.5 Engler/50 °C	
• Hafif makina yağları	viskozite 2.5-4 Engler/50 °C	
• Ağır makina yağları	viskozite 25 Engler/50 °C	
• Silindir yağları	viskozite 3.5-4 Engler/100 °C	gibidir.

Sentezlenen FEİS'lerin tribolojik özellikleri, 100Cr6 çelik bilyenin ($\varnothing 6$ mm) üst sabit bir örneğinden ve 7075AA alüminyum alaşımından daha düşük hareketli bir numuneden oluşan plakalı bilyalı, karşılıklı sürtünme testi konfigürasyonu altında araştırıldı (Şekil 4.35). 7075AA alüminyum alaşımının yüzeyi sürtünme testinden önce parlatıldı. Beş plakalı yağlayıcı bilye plakası temas alanına sokuldu. Daha sonra 10 mm'lik bir vuruş boyu, 3 N'lik normal yük ve 0.04 m/s kayma hızı altında sürtünme testi gerçekleştirildi. Toplam kaplanan mesafe 120 m'dir. 40 Hz'lik bir edinim hızında sürtünme katsayısı değerleri kaydedildi (Çizelge 4.8). Sürtünme testinden sonra, maksimum aşınma derinliğinin belirlenmesine izin veren bir Ambios Technology XP-2 yüksek çözünürlüklü yüzey profilometresi kullanılarak malzeme hacim kaybı numune yüzeyinin aşınma izi profilinden tahmin edildi.



Şekil 4.35. Pin-on-disk aşınma testinin prensibi

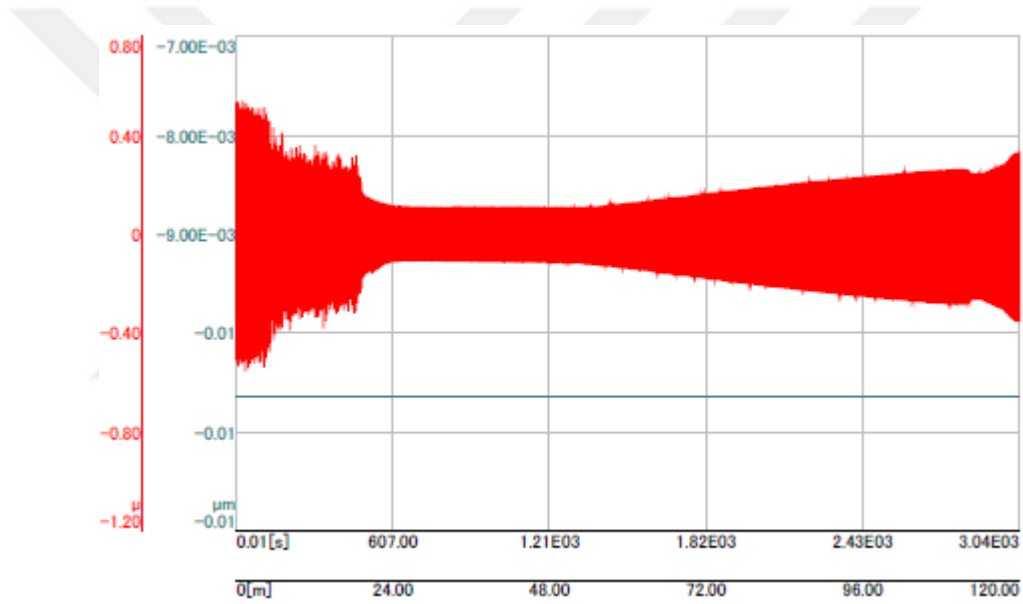
Çizelge 4.8. FEİS'lerin sürtünme katsayıları ve aşınma izleri

FEİS	Hacimsel Kayıp			Ortalama (1000xmm ³)	Sürtünme Katsayısı
	1	2	3		
7	0.703	0.740	0.676	7.06	0.21
8	6.618	4.880	5.959	58.19	0.32
9	9.744	10.973	9.610	101.09	0.26
10	5.641	4.113	6.357	53.70	0.23
11	0.95	0.96	0.988	9.66	0.16
12	2.788	3.350	2.762	29.67	0.16
13	119.225	101.371	113.935	1115.10	0.41
14	148.338	147.373	147.197	1476.36	0.47
15	13.026	11.279	14.807	130.37	0.28
16	2.646	2.327	3.362	27.78	0.24
17	7.232	8.096	6.304	72.11	0.22
18	8.174	5.878	8.459	75.04	0.3

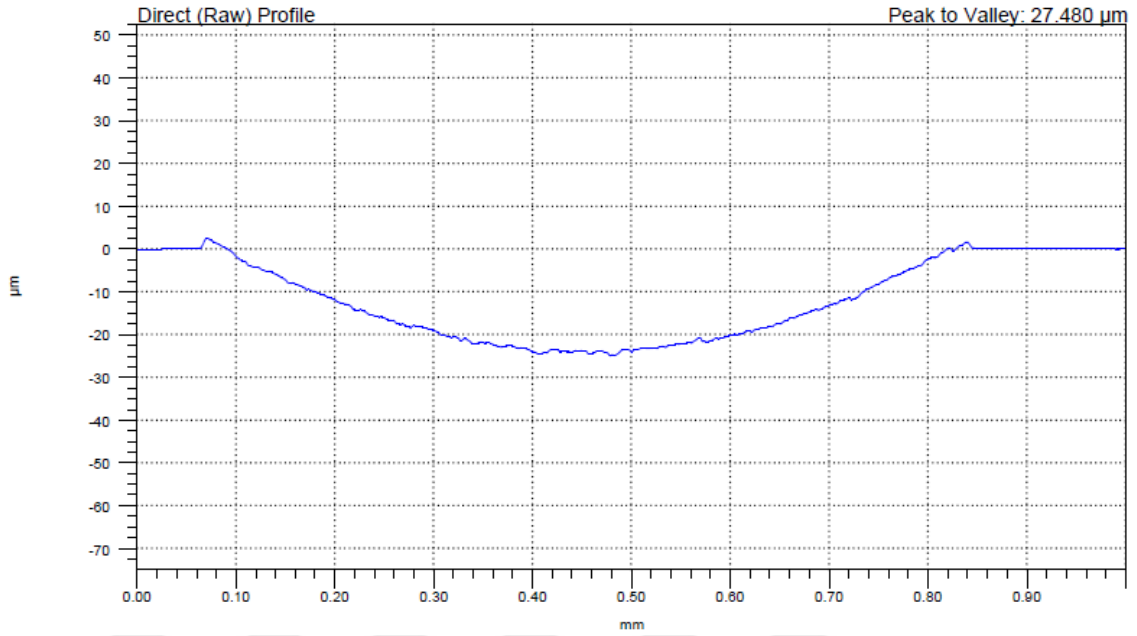
Bileşik 7, 8, 9, 10, 13 ve 14'ün ölçümleri DMF'de; Bileşik 15, 16, 7 ve 18'in ölçümleri DMSO'da; Bileşik 11 ve 12'nin ölçümleri EtAc'de yapıldı. FEİS 7-18'in sürtünme katsayıları (COF) karşılaştırıldığında, DMF'de çözülen FEİS'lerin sürtünme katsayıları yüksek değerlerde başlamakta ve daha sonra sabit bir değere düşmektedir. Benzer davranış metal-metal temasında gözlenir ancak sabit duruma gelme zamanı dikkat edilmesi gereken önemli bir parametredir. FEİS 15-18 (DMSO) hemen hemen tüm örneklerde benzer davranış göstermiş, sürtünme katsayısı test boyunca sabit kalmıştır. Bu bilye ile plaka arasında etkili bir yağlamanın olmadığı, metal-metal temasının olduğu anlamına gelmektedir. EtAc'de çözülen FEİS'ler, DMF'de çözülen FEİS'lere benzer bir davranış sergilemiştir. Ancak zaman geçtikçe sürtünme katsayısı artmıştır. Bunun nedeninin yüzeyde bir faz dönüşümünün olmasına atfedilmektedir. Testlerde tüm FEİS'lerin numune üzerinde korozyona neden olduğu gözlenmiştir. Oluşan bu korozyon sürtünme katsayısını etkilemiş olabilir. Miktar karşılaştırıldığında düşük sürtünme

katsayılı bazı numunelerde yüksek hacim kaybı görülmüştür. Bu fark aşınma mekanizması farklılığından kaynaklanabilir. Numunelerin aşınma profilleri karşılaştırıldığında aşınma profillerinde derin çizikler tespit edilmiştir. Bu zemine zarar veren bir aşındırıcı aşınmayı ifade etmektedir. Ayrıca bazı örneklerde şiddetli bir plastik deformasyon gözlenmiştir.

FEİS 13'ün çelik bilyelere karşı sürtünme aşınması süresince sürtünme katsayısının değişimi Şekil 4.36'de ve aşınma izi profili Şekil 4.37'de verilmektedir. Diğer FEİS'lerin verileri EK 7.8-7.9'da verilmiştir.



Şekil 4.36. Bileşik 13'ün aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



Şekil 4.37. Bileşik 13'ün aşınma izi görüntüsü

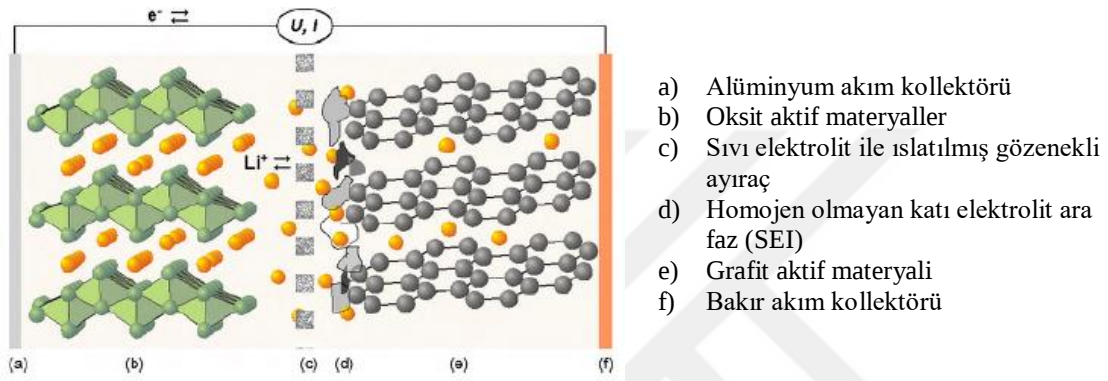
Özetle, triboloji deneylerinin sonuçları gösteriyor ki özellikle FEİS 15-18 ve 11-14 'ün sürtünme katsayısı değerleri ve aşınma davranışları daha iyidir. Ancak bu sonuçlar ileri tekniklerle değerlendirilmelidir. Örneğin, aşınma kayıplarının hesaplanması için aşınma bölgesinden alınan yüzey görünüşlerinde bazı FEİS'ler için yüzey bölgesinde aşırı plastik deformasyonu ve bazılarında ise ileri abrasif aşınma izlerinin olduğu görülmektedir. Buradan kullanılan FEİS'lerin ara yüzeyde gerekli sıvı-sıvı temasını sağlayamadığı ve yer yer sıvı-katı ve hatta katı-katı temasının gerçekleştiği sonucu çıkmaktadır.

4.10. Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Lityum-İyon Pillerinde Kullanımı

Petrol kaynaklarının kademeli olarak tüketimi ve geleneksel enerji kaynaklarının neden olduğu artan çevresel problemler nedeniyle temiz enerji dünya çapında önemli bir konu olmuştur.

Lityum-iyon pilleri (Şekil 4.38) bu günlerde en önemli enerji depolama aygıtlarından biri olarak düşünülüyor. Sulu bataryalarla (1.2-2.0 V) karşılaştırıldıklarında lityum iyon bataryaları (3.6 V) iki kat daha fazla yüksek voltaja ve kurşun asit bataryalarıyla (40 Wh/kg) karşılaştırıldığında altı kat yüksek gravimetrik spesifik enerjiye sahip oldukları görülmektedir (Verma ve ark., 2010). İkincil piller arasında en yüksek enerji yoğunluğuna

sahip lityum iyon pilleri, bir elektrokimyasal enerji depolama aygıtı olarak telefonlar, laptoplar, video kameralar ve benzer elektronik cihazlarda yıllardır ticari olarak kullanılmaktadır. Ancak güncel lityum iyon pillerinin performansı yüksek güç yoğunluğu, uzun döngü ömrü (şarj/deşarj) ve güvenlik açısından bu alanlardaki gereksinimleri yeteri kadar karşılayamamaktadır (Menne ve ark., 2013; Vetter ve ark., 2005; Zhao ve ark., 2011).



Şekil 4.38. Li-iyon pilinin şematik gösterimi

Şarj/deşarj ömrüne etki eden en önemli faktör elektrot/elektrolit ara yüz filmidir (SEI) (Şekil 4.39). Elektrolit ile elektrot arasındaki reaksiyonlar nedeniyle elektrot/elektrolit ara yüzeyinde değişimler olur. Elektrot şarj durumundayken lityum iyonlarının geri dönüşümsüz tüketimine eşlik eden indirgeyici elektrolitin dekompozisyonuyla elektrot/elektrolit ara yüzeyleri oluşur. Bozunma ürünleri grafit elektrotun yüzeyini örten koruyucu bir tabaka inşaa eder. Koruyucu tabaka sözde katı elektrolit SEI gibi davranır. SEI tabakaları başlangıçta lityum iyonlarını geçirir, fakat diğer elektrolit bileşenlerini ve elektronları geçirmez. Bu yüzden SEI, elektrolit bileşenlerini daha sonraki indirgenmelerden ve yüklü elektrotu da korozyondan korur. Ancak 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).



Şekil 4.39. Homojen olmayan bir SEI ile örtülmüş lityumlu grafit kompozit elektrot

Teze konu olan FEİS'lerin elektrolit katkı maddesi olarak lityum iyon pil kapasitesine ve performansına etkisi araştırılmıştır. Yapılan denemelerde lityum iyon pillerinde kullanılan LiPF_6 tuzu FEİS'ler içerisinde yeteri kadar çözünmediğinden FEİS'ler ticari elektrolitlerde (1M LiPF_6 , Etilen karbonat (EC): Dietil karbonat (DEC) karşımı) ağırlıkça %2 oranında elektrolit katkı maddesi olarak kullanılmıştır. Elektrolitlerin pH değerleri katkısız ticari elektrolit için 6.5-7.0 (Şahan ve ark., 2008), FEİS **9** ve **10** katkılı elektrolit için 5, FEİS **12**, **13** ve **14** katkılı elektrolitleri için 4.0-4.5 civarında ölçülmüştür.

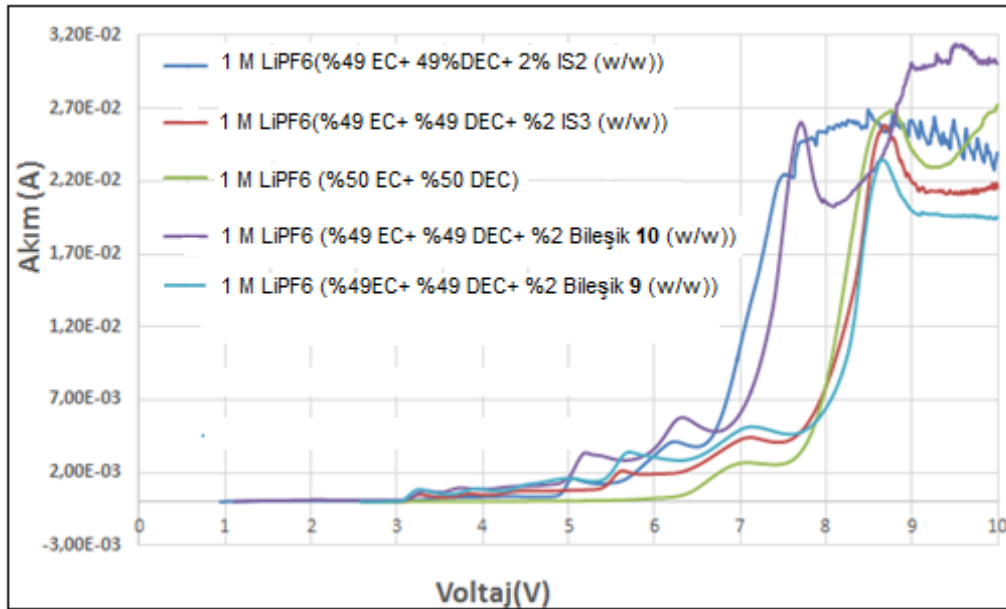
4.10.1. Elektrokimyasal kararlılık penceresinin belirlenmesi

FEİS'lerin lityum iyon pillerinin elektrokimyasal kararlılık penceresine etkisini bulmak için ticari elektrolite [1 M LiPF_6 , ağırlıkça %50 EC + %50 DEC] ağırlıkça %2 oranında FEİS'ler eklendi (Achiha ve ark., 2009). Ağırlıkça %49 EC + %49 DEC+ %2 FEİS kullanılarak hazırlanan 1M LiPF_6 elektrolitinin elektrokimyasal kararlılık penceresi 1 mVs^{-1} tarama hızında, üç elektrotlu hücre kullanılarak doğrusal taramalı voltametre (LSV) ve dönüşümlü voltametre (CV) ile ölçüldü. Karşılaştırma yapabilmek için ölçüm ticari elektrolit ile tekrarlandı. Anodik kararlılık penceresi LSV, katodik kararlılık penceresi CV ile tespit edildi. Çalışma elektrotu olarak anodik elektrokimyasal kararlılık sınırı için platin (Pt), 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 yapıldı. Grafit elektrodu hazırlamak için ağırlıkça %90 grafit ve %10 polivinilidenflorür (PVDF)'den oluşan 12 mg karışım agat havanda öğütüldükten sonra

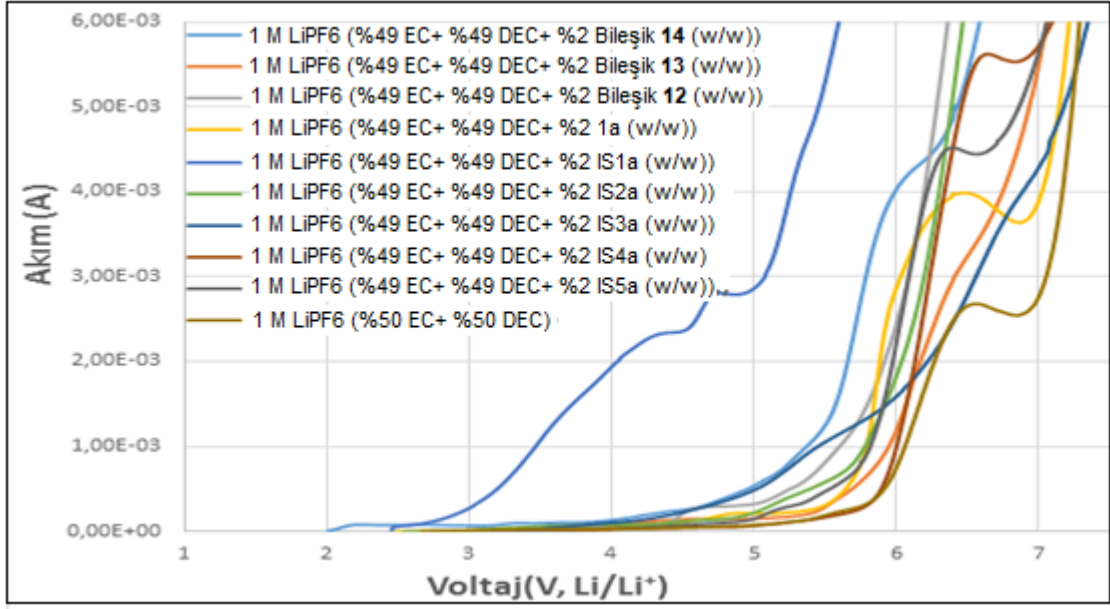
üzerine N-metil-2-pirrolidon (NMP) eklenerek süspansiyon haline getirildi. Daha sonra süspansiyon çözücüsü (NMP) uzaklaştırılmak için bakır folyo üzerine sıvanarak vakumlu etüvde 120 °C bekletildi. Kurutulan folyodan kesilen 11 mm çapındaki diskler 2 ton basınç altında baskılandı. Hazırlanan disk nem ve havası uzaklaştırılmak için dinamik vakumda 120 °C’de 4 saat bekletildi ve hava ile temas ettirilmeden argon kabinine (glove box) alındı. Argon kabini içerisinde test edilecek hücrelerin kurulumu gerçekleştirildi.

Elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık penceresinin anodik sınırının belirlenmesi

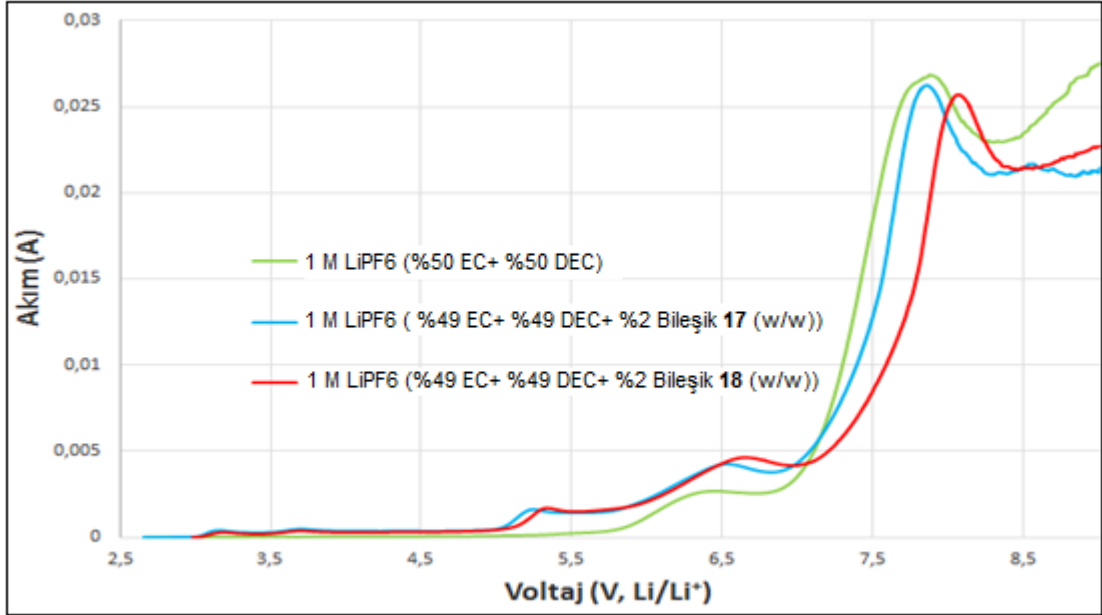
Li/1M LiPF₆, EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M LiPF₆, EC:DEC:FEİS (ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltammogramları Şekil 4.40-4.42’de görülmektedir. Şekil 4.40’de görüldüğü gibi ağırlıkça %2 FEİS **9** ve **10** içeren elektrolitlerin yükseltgenme başlangıç voltajı 3.1 V (Li/Li⁺) iken katkısız elektrolitin 5.0 V (Li/Li⁺) civarındadır.



Şekil 4.40. Li/1M LiPF₆-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M LiPF₆-EC:DEC:FEİS (ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltammogramı (FEİS **9** ve **10**)



Şekil 4.41. Li/1M LiPF₆-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M LiPF₆-EC:DEC:FEİS (ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltammogramı (FEİS 12-14)



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 voltammogramı (FEİS 17 ve 18)

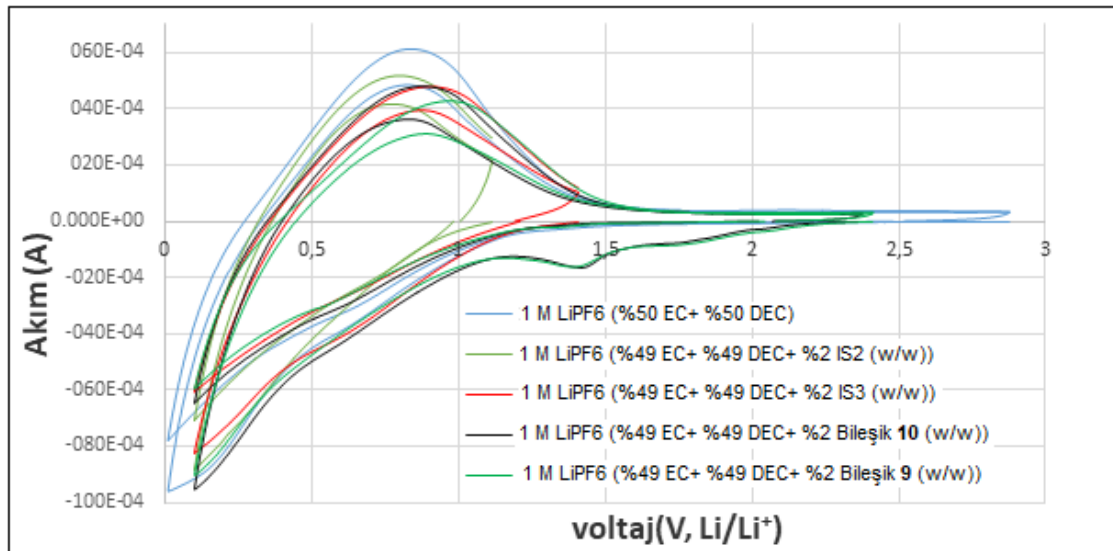
%2 FEİS **12-14** katkılı elektrolitlerin yükseltgenme başlangıç voltaj değerleri Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Çizelge 4.9. %2 FEİS **12-14** katkılı elektrolitlerin yükseltgenme başlangıç voltaj değerleri

	katkısız	12	13	14
Yükseltgenme başlangıç voltajı, V(Li/Li ⁺)	5.0	4.0	4.5	4.0

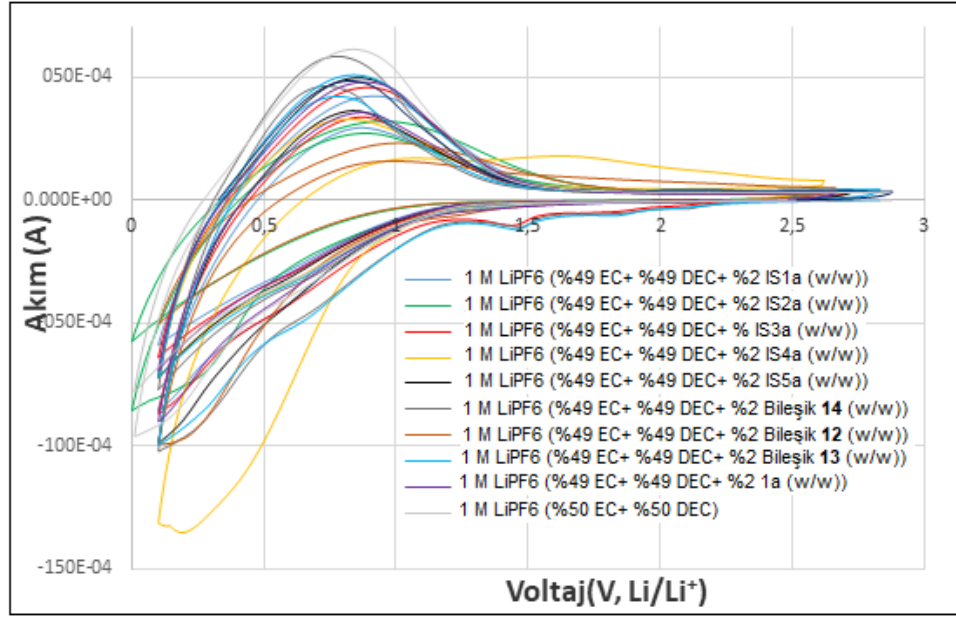
Elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık penceresinin katodik sınırının belirlenmesi

Li/1M LiPF₆, EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M LiPF₆, EC:DEC:IS (ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltammogramları Şekil 4.43-4.45’de görülmektedir. Şekil 4.43’da görüldüğü gibi ağırlıkça %2 FEİS **9** ve **10** katkılı elektrolitler 1.4 V (Li/Li⁺) değerinde indirgenmektedir.



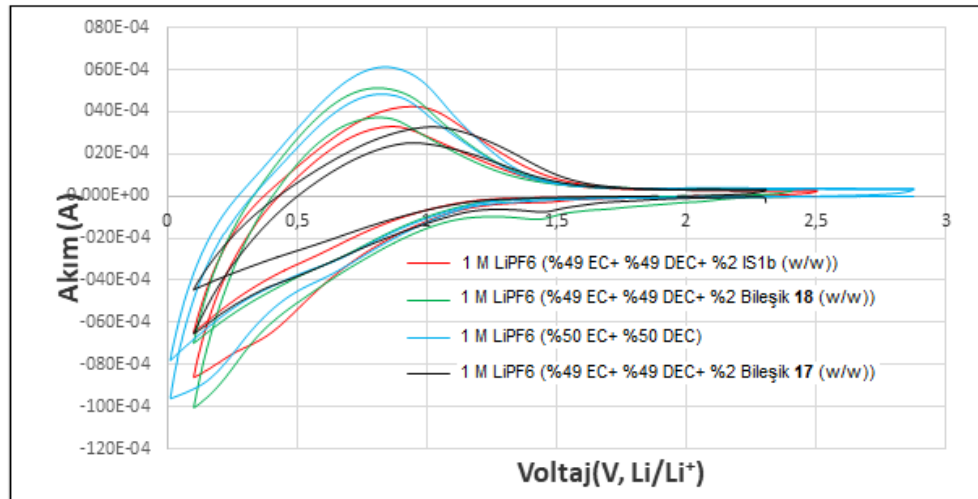
Şekil 4.43. Li/1M LiPF₆-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M LiPF₆-EC:DEC:FEİS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltammogramları (FEİS **9** ve **10**)

Şekil 4.44’de görüldüğü gibi ağırlıkça %2 FEİS **13** ve **14** katkısı içeren elektrolitler 1.45 V (Li/Li⁺) değerinde indirgenmekte; FEİS **12** katkısı içeren elektrolitlerin voltammogramı katkısız olan elektrolitin voltammogramına benzemektedir.



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 voltammogramları (FEİS 12-14)

Şekil 4.45’de görüldüğü gibi ağırlıkça %2 FEİS 17 ve 18 katkılı elektrolitler 1.45 V (Li/Li⁺) değerinde indirgenmektedir.



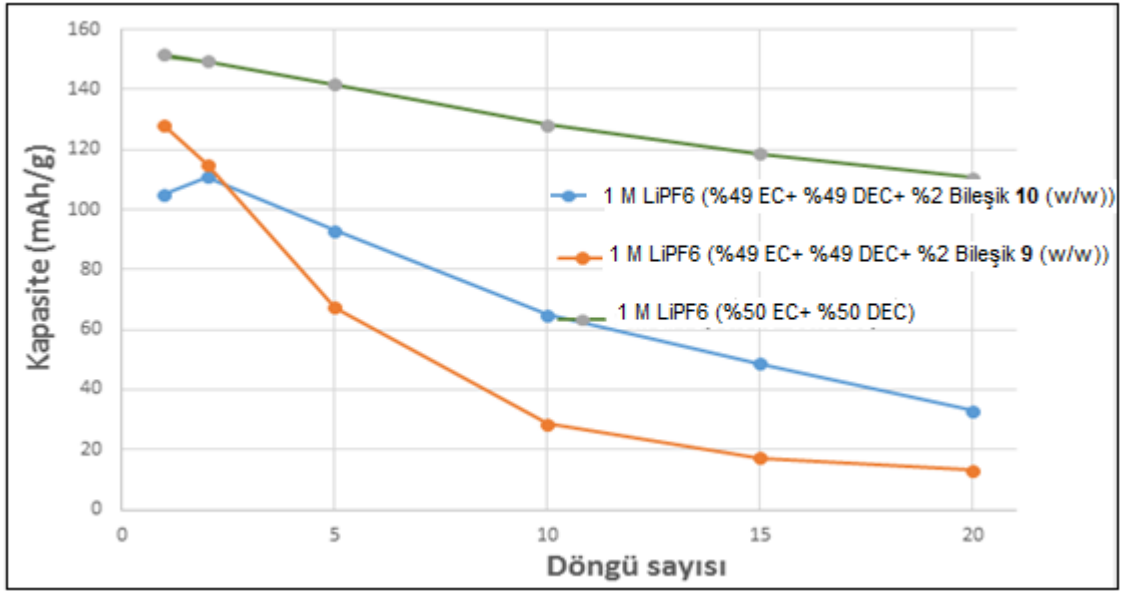
Şekil 4.45. Li/1M LiPF₆-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M LiPF₆-EC:DEC:FEİS (ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltammogramları (FEİS 17 ve 18)

4.10.2. Şarj/deşarj kapasitesi ve döngü performansının belirlenmesi

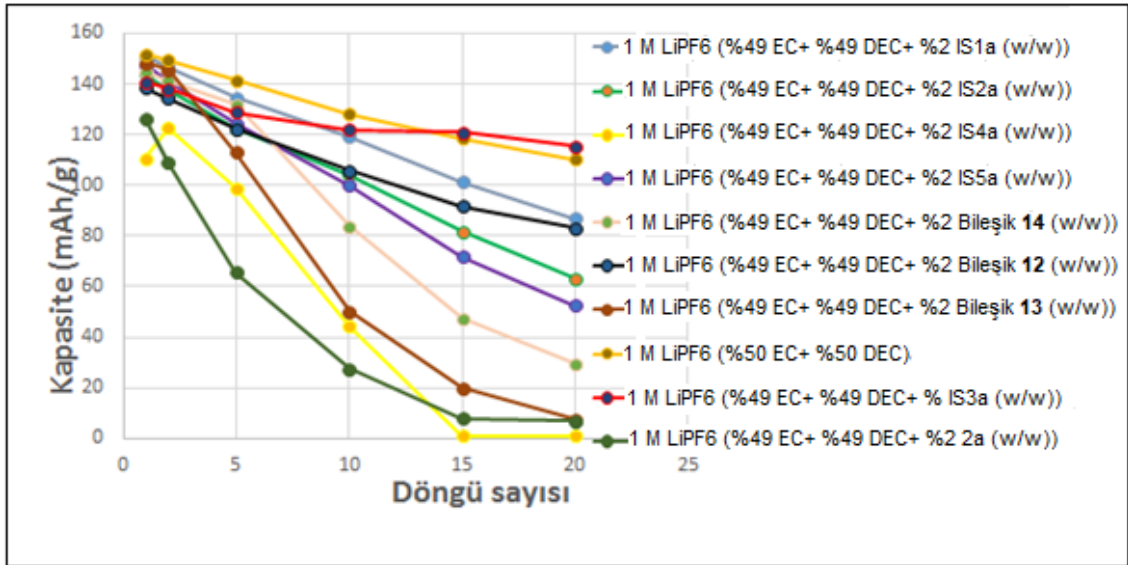
FEİS'lerin grafit/1M LiPF₆, EC-DEC (ağırlıkça 50:50)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ ticari pilinin şarj/deşarj kapasitesi ve çevrim performansına olan etkisini bulmak için ticari elektrolite ağırlıkça %2 oranında FEİS'ler eklendi (Moosbauer ve ark., 2010). Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC:FEİS (ağırlıkça 49:49:2)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ tam hücrenin şarj/deşarj kapasitesi ve çevrim performansını belirlemek amacıyla sabit akımda şarj/deşarj ölçümü gerçekleştirildi. Karşılaştırma yapabilmek için aynı ölçümler ağırlıkça %50 EC + %50 DEC karışımındaki 1M LiPF₆ ticari elektroliti ile tekrarlandı. 0.1 C (16 mAh/g katot kütlesine göre) akım yoğunluğu ve 2.8-4.2 V voltaj aralığında gerçekleştirilen ölçümler 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). Hücre kurulumu argon gaz kabininde yapıldı.

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 verilmiştir.

FEİS **17** ve **18** katkılı elektrolitlerin kullanıldığı pillerde kapasite değeri elde edilememiştir. Şekil 4.46'da görüldüğü gibi FEİS **9** ve **10** katkısı içeren elektrolitlerin kapasite kaybı katkısız elektrolitten çok daha fazladır. Bu kapasite kaybının nedeni katkılı elektrolitin asidik olması ve dolayısıyla katot aktif maddenin asidik ortamda çözünmesi (Şahan ve ark., 2008), İS'nin anyonu olan iyodürün 3.1 V civarında yükseltgenerek bozucu etki yapması ve elektrolitin kimyasal pencere anodik sınırının (3.1 V, Li/Li⁺) pilin çalışma voltajı üst sınırının (4.2 V) çok altında yer alması olabilir (Achiha ve ark., 2009).



Şekil 4.46. 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 yoğunluğunda deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi (FEİS 9 ve 10)



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 yoğunluğunda deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi (FEİS 12-14)

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında 2-dimetiletanolamin, 3-dimetiamino-1-propanol ve 4-piridin metanol metalik sodyum kullanılarak tuz haline getirildi. Bu tuzların mono(4-florobenzil)spirofosfazenler (**1** ve **2**) ile reaksiyonundan tamamen sübstitüe fosfazen türevleri (**3-6**) elde edildi. Bileşikler **3-6** metil iyodür ile muamele edilerek yapılarındaki sübstitüe gruplarda bulunan azot atomları kuaternize hale getirildi (**7-10**). İyodür anyonlarını içeren bu bileşiklerin (**7-10**) $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ ve NaBF_4 metal tuzları ile yer değiştirme reaksiyonu sonucu bileşiklerin yapısında bulunan iyodür anyonları NTf_2^- ve BF_4^- anyonlarıyla yer değiştirdi ve böylece yeni FEİS'ler (**11-18**) sentezlendi.

Elementel analiz, FTIR, ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P -NMR teknikleri kullanılarak sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatıldı. Elde edilen FEİS'lerin çok higroskopik olduğu gözlenmiştir. Suya ait pikler bileşiklerin FTIR spektrumlarında yaklaşık 3467 cm^{-1} de ortaya çıkmaktadır. İyonik yapıların oluştuğunun en önemli kanıtı olan $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ grupları IR spektrumlarında $3009\text{-}3015\text{ cm}^{-1}$ aralığında görülmektedir. Bu gruplardaki protonlara ve karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla $\delta = 3.05\text{-}3.21\text{ ppm}$ ve $\delta = 52.23\text{-}55.76\text{ ppm}$ aralığında gözlenmiştir.

FEİS'lerin termik analiz çalışmaları TG, DTG, DTA ve DSC teknikleri ile yapıldı. TG eğrilerinden çıkış maddelerinin beş basamakta, FEİS'lerin üç basamakta bozunduğu gözlemlendi. Termal veriler incelendiğinde FEİS'lerin (**7-18**) çıkış bileşiklerine (**3-6**) göre daha kararlı olduğu görüldü. NTf_2^- anyonlarını içeren FEİS'lerin (**11-14**) I^- ve BF_4^- anyonlarını içeren FEİS'lere (**7-10** ve **15-18**) göre ısı kararlılıklarının daha yüksek olduğu bulundu.

Sıvı olarak elde edilen FEİS'lerin (**11-14**) viskoziteleri koni-plak viskozimetre cihazı kullanılarak ölçüldü. FEİS'lerin akışkanlıklarına bağlı olarak ölçümler sırasında farklı spindle kullanıldı. Farklı sıcaklıklarda alınan viskozite değerlerinde, sıcaklık arttıkça viskozite değerlerinde düşüşün olduğu görüldü. Bu durum viskozite ile sıcaklık arasındaki ilişkiden doğan beklenen bir sonuçtur. Viskozitenin düşmesinin doğrudan bir sonucu olarak FEİS'lerin akışkanlıkları artmıştır.

Dielektrik ölçüm sonuçları FEİS'lerin yüksek dielektrik sabitine sahip olduklarını göstermiştir. FEİS'lerin yüksek dielektrik özellik göstermesi Angström mertebesinde EÇT ara yüzeyi oluşmasına imkan tanımış ve OFET'lerin kapasitansını artırmıştır. Böylece yüksek performanslara sahip OFET'lerin hazırlanması mümkün olmaktadır. FEİS'ler kullanılarak üretilen OFET'lerin literatür ile uyumlu olarak düşük voltajlarda ($<2V$) çalışması OFET'lerin düşük güç elektroniği uygulamalarında kullanılma potansiyellerini ortaya çıkarmıştır. OFET'lerin mobilite değerleri yaklaşık olarak $0.37 \text{ cm}^2/Vs$ ve anahtarlama hızları 10^4 gibi oldukça yüksek bir değer bulunmuştur. Sonuçlar göstermiştir ki FEİS'ler kullanılarak yüksek performanslı OFET üretimi başarılı bir şekilde gerçekleşmiştir.

Triboloji çalışmalarında FEİS'lerin sürtünme katsayılarının yüksek bir değerde başladığı ancak daha sonra sabit bir değere düştüğü görülmüştür. Zaman geçtikçe sürtünme katsayısının yükseldiği, yüzeyde bir faz dönüşümünün gerçekleştiği ve FEİS'lerin numune üzerinde korozyona neden olduğu görüldü. Bazı numunelerde sürtünme katsayısının düşük olmasına rağmen yüksek hacim kayıplarının olduğu tespit edilmiştir. Bunun aşınma mekanizması farklılığından olduğu düşünülmektedir. Aşınma profillerinde zemine zarar veren bir aşınmayı gösteren derin çiziklerin olduğu görülmüştür.

Lityum iyon pili çalışmalarında ticari elektrolite katkı maddesi olarak kullanılan FEİS 17 ve 18'in pil kapasitesinde herhangi bir etkiye neden olmadığı görülmüştür. Bununla birlikte FEİS 9 ve 10 katkılı elektrolitlerde kapasite kaybının katkısız elektrolitten çok daha fazla olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

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. *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (6), A483-A8.
- 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, 482-95.
- 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.
- Akbaş, H., Karadağ, A., Destegül, A., Çakırlar, Ç., Yerli, Y., Tekin, K. C., Malayoğlu, U. ve Kılıç, Z., 2019. Synthesis, and spectroscopic, thermal and dielectric properties of phosphazene based ionic liquids: OFET application and tribological behavior. *New Journal of Chemistry*, 43, 2098-2110.
- Allcock, H. R., 2012. Phosphorus-nitrogen compounds: cyclic, linear, and high polymeric systems, Academic press, 497 s, London.
- Allcock, H. R., 1993. Ring-Opening Polymerization in Phosphazene Chemistry, Hanser Publishers, Pennsylvania.
- Bentley, C.L., Bond, A.M., Hollenkamp, A.F., Mahon, P.J. ve Zhang, J., 2015. Electrochemical Proton Reduction and Equilibrium Acidity (p K a) in Aprotic Ionic Liquids: Protonated Amines and Sulfonamide Acids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119 (38), 21828-39.
- Berthod, A. ve Carda-Broch, S., 2004. Uses of ionic liquids in analytical chemistry. *Reactions*, 1, 6.
- Biedroń, T. ve Kubisa, P., 2005. Radical polymerization in a chiral ionic liquid: atom transfer radical polymerization of acrylates. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43 (15), 3454-9.
- Bonhote, P., Dias, A.-P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K. ve Grätzel, M., 1996. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35 (5), 1168-78.
- Brandt, K., Kruszynski, R., Bartczak, T.J. ve Porwolik-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. *Inorganica Chimica Acta*, 322 (1), 138-44.
- Breza, M., 2000. The electronic structure of planar phosphazene rings. *Polyhedron*, 19, (4), 389-97.
- Chaturvedi, D., 2011. Recent developments on task specific ionic liquids. *Current Organic Chemistry*, 15, 1236-48.
- Chauvin, Y., Musmann, L. ve Olivier, H., 1996. A novel class of versatile solvents for two-phase catalysis: hydrogenation, isomerization, and hydroformylation of alkenes catalyzed by rhodium complexes in liquid 1, 3-dialkylimidazolium salts. *Angewandte Chemie International Edition in English*, 34 (23-24), 2698-700.

- Chen, W., Xu, L., Chatterton, C. ve Xiao, J., 1999. Palladium catalysed allylation reactions in ionic liquids. *Chemical communications*, 13, 1247-8.
- Chistyakov, E.M., Filatov, S.N., Kireev, V.V., Lysenko, K.A., Buzin, M.I. ve Chuev, V.P., 2012. Synthesis and structure of hexa-p-acetamidophenoxycyclotriphosphazene. *Russian Journal of General Chemistry*, 82 (6), 1065-8.
- Çil, E., Arslan, M., Aslan, F. ve Öztürk, A.I., 2003. The synthesis and characterization of aryloxy-linear phosphazenes. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 178 (5), 1037-46.
- De Souza, R.F., Padilha, J.C., Gonçalves, R.S. ve Dupont, J., 2003. Room temperature dialkylimidazolium ionic liquid-based fuel cells. *Electrochemistry Communications*, 5 (8), 728-31.
- Destegül, A., Akbaş, H., Karadağ, A., Canımkuşbey, B., Yerli, Y., Tekin, K.C., Malayoğlu, U. ve Kılıç, Z., 2019. Synthesis and structural and thermal properties of cyclotriphosphazene-based ionic liquids: tribological behavior and OFET application. *Ionics*, 25, 3211-22.
- Dietz, M., Dzielawa, J., Jensen, M., Beitz, J. ve Borkowski, M., 2005. *Ionic Liquids IIIB: Fundamentals, Progress, Challenges and Opportunities: Transformations and Processes*. American Chemical Society: Washington, DC.
- Dowson, D., 1998. *History of Tribology*, 2nd ed, Wiley, Professional Engineering Publishing: London, UK.
- Dyson, P., Grossel, M., Williams, D. ve White, A.P., 1997. Organometallic synthesis in ambient temperature chloroaluminate (III) ionic liquids. Ligand exchange reactions of ferrocene. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 19, 3465-9.
- Elbourne, A., McDonald, S., Voichovsky, K., Endres, F., Warr, G.G. ve Atkin, R., 2015. Nanostructure of the ionic liquid-graphite stern layer. *ACS nano*, 9 (7), 7608-20.
- Elmas, G., Okumuş, A., Kılıç, Z., Çelik, S.P. ve Açık, L., 2017. The Spectroscopic and Thermal Properties, Antimicrobial Activities and DNA Interactions of 4-(Fluorobenzyl) Spiro (N/O) Cyclotriphosphazanium Salts. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A&58; Chemistry*, 4 (3), 993-1016.
- Fei, S.-T., 2010. *Inorganic-organic Electrolyte Materials For Energy Applications*. Ph. D. Diss. thesis, Pennsylvania State University, Pennsylvania.
- Freemantle, M., 2010. *An introduction to ionic liquids*. Royal Society of chemistry, 266, England.
- Fukumoto, K., Yoshizawa, M. ve Ohno, H., 2005. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (8), 2398-9.
- Gering, K.L., Harrup, M.K. ve Rollins, H.W., 2015. Ionic liquids, electrolyte solutions including the ionic liquids, and energy storage devices including the ionic liquids. Patent No: US 9.206,210 B2.
- Greaves, T.L. ve Drummond, C.J., 2008. Protic ionic liquids: properties and applications. *Chemical reviews*, 108 (1), 206-37.
- Hayes, R., Warr, G.G. ve Atkin, R., 2015. Structure and nanostructure in ionic liquids. *Chemical reviews*, 115 (13), 6357-426.
- He, H., Averick, S., Roth, E., Luebke, D., Nulwala, H. ve Matyjaszewski, K., 2014. Clickable poly (ionic liquid) s for modification of glass and silicon surfaces. *Polymer*, 55 (16), 3330-8.

- Herlogsson, L., Crispin, X., Robinson, N.D., Sandberg, M., Hagel, O.J., Gustafsson, G. ve Berggren, M., 2007. Low-voltage polymer field-effect transistors gated via a proton conductor. *Advanced Materials*, 19 (1), 97-101.
- Herzig, T., Schreiner, C., Gerhard, D., Wasserscheid, P. ve Gores, H.J., 2007. Characterisation and properties of new ionic liquids with the difluoromono [1, 2-oxalato (2-)-O, O'] borate anion', *Journal of fluorine chemistry*, 128 (6), 612-8.
- Johnson, K.E., 2007. What's an ionic liquid?. *Interface-Electrochemical Society*, 16 (1), 38-41.
- Khadilkar, B.M. ve Rebeiro, G.L., 2002. Microwave-assisted synthesis of room-temperature ionic liquid precursor in closed vessel. *Organic process research & development*, 6 (6) 826-8.
- Konar, V., Yilmaz, Ö., Öztürk, A.I.h., Kirbağ, S. ve Arslan, M., 2000. Antimicrobial and biological effects of bomphos and phomphos on bacterial and yeast cells. *Bioorganic chemistry*, 28 (4), 214-25.
- Koran, K., Özen, F., Torğut, G., Pıhtılı, G., Çil, E., Orhan Görgülü, A. ve Arslan, M., 2014. Synthesis, characterization and dielectric properties of phosphazenes containing chalcones. *Polyhedron*, 79, 213-20.
- Krishnamurthy, S.S., Sau, A.C. ve Woods, M., 1978. Advances in inorganic chemistry and radiochemistry. *Cyclophosphazenes*, 21, 41-112.
- Kubisa, P., 2005. Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43 (20), 4675-83.
- Kuzmich, D., Coupillaud, P., Men, Y., Vignolle, J., Vendramineto, G., Ambroggi, M., Taton, D. ve Yuan, J., 2014. Functional mesoporous poly (ionic liquid)-based copolymer monoliths: from synthesis to catalysis and microporous carbon production. *Polymer*, 55 (16), 3423-30.
- Larsen, A.S., Holbrey, J.D., Tham, F.S. ve Reed, C.A., 2000. Designing ionic liquids: Imidazolium melts with inert carborane anions. *Journal of the American Chemical Society*, 122 (30), 7264-72.
- Li, J., Feng, D., Liang, Y., Xia, Y. ve Liu, W., 2010. Synthesis and tribological behavior of ionic liquid substituted fluoroalkoxycyclophosphazene derivatives in steel-steel contacts. *Industrial Lubrication and Tribology*, 62 (3), 161-7.
- Liu, W., Ye, C., Gong, Q., Wang, H. ve Wang, P., 2002. Tribological performance of room-temperature ionic liquids as lubricant. *Tribology Letters*, 13 (2), 81-5.
- Luana, V., Pendas, A.M., Costales, A., Carriedo, G.A. ve García-Alonso, F.J., 2001. Topological analysis of chemical bonding in cyclophosphazenes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105 (21), 5280-91.
- Ludley, P. ve Karodia, N., 2001. Phosphonium tosylates as solvents for the Diels–Alder reaction. *Tetrahedron Letters*, 42 (10), 2011-4.
- MacFarlane, D., Meakin, P., Sun, J., Amini, N. ve Forsyth, M., 1999. Pyrrolidinium imides: a new family of molten salts and conductive plastic crystal phases. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (20), 4164-70.
- Mallakpour, S. ve Kowsari, E., 2005. Ionic liquids as novel solvents and catalysts for the direct polycondensation of N, N'-(4, 4'-oxydipthaloyl)-bis-L-phenylalanine diacid with various aromatic diamines. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43 (24), 6545-53.
- Mark, J.E., Allcock, H.R., Allcock, H.R. ve West, R., 2005. *Inorganic polymers*, Oxford University Press on Demand, 331 s, New York.

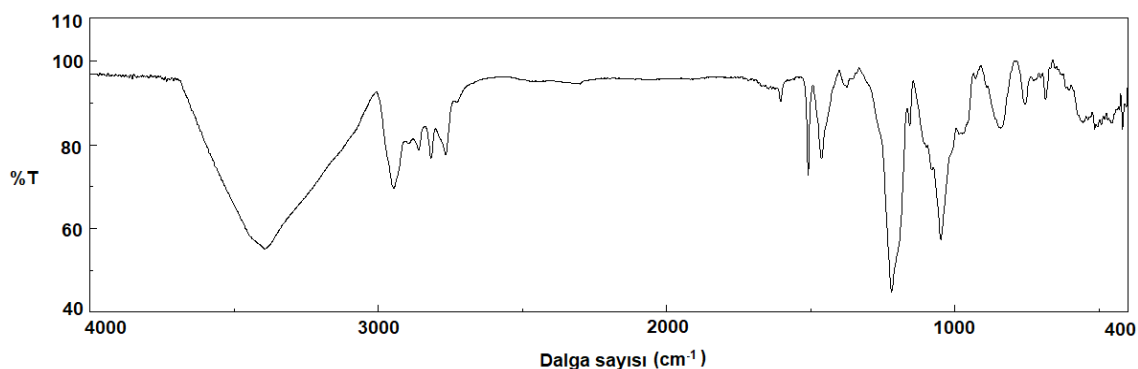
- Mecerreyes, D., 2011. Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. *Progress in Polymer Science*, 36 (12), 1629-48.
- Menne, S., Pires, J., Anouti, M. ve Balducci, A., 2013. Protic ionic liquids as electrolytes for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 31, 39-41.
- Minami, I., 2009. Ionic liquids in tribology. *Molecules*, 14 (6), 2286-305.
- 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. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (5), 1794-8.
- MSS Esperança, J., Canongia Lopes, J.N., Tariq, M., Santos, L.s.M., Magee, J.W. ve Rebelo, L.s.P.N., 2009. Volatility of aprotic ionic liquids-a review. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 55 (1), 3-12.
- Mudraboyina, B.P., Obadia, M.M., Allaoua, I., Sood, R., Serghei, A. ve Drockenmuller, E., 2014. 1, 2, 3-Triazolium-based poly (ionic liquid) s with enhanced ion conducting properties obtained through a click chemistry polyaddition strategy. *Chemistry of Materials*, 26 (4), 1720-6.
- Murugesan, S. ve Linhardt, R.J., 2005. Ionic liquids in carbohydrate chemistry-current trends and future directions. *Current Organic Synthesis*, 2 (4), 437-51.
- Nacham, O., Clark, K.D., Yu, H. ve Anderson, J.L., 2015. Synthetic strategies for tailoring the physicochemical and magnetic properties of hydrophobic magnetic ionic liquids. *Chemistry of Materials*, 27 (3), 923-31.
- Namboodiri, V.V. ve Varma, R.S., 2002. Solvent-free sonochemical preparation of ionic liquids. *Organic letters*, 4 (18), 3161-3.
- Nawała, J., Dawidziuk, B., Dziedzic, D., Gordon, D. ve Popiel, S., 2018. Applications of ionic liquids in analytical chemistry with a particular emphasis on their use in solid-phase microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 105, 18-36.
- Obermayer, D. ve Kappe, C.O., 2010. On the importance of simultaneous infrared/fiber-optic temperature monitoring in the microwave-assisted synthesis of ionic liquids. *Organic & biomolecular chemistry*, 8 (1), 114-21.
- 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), 4988-99.
- Omotowa, B.A., Phillips, B.S., Zabinski, J.S. ve Shreeve, J.n.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), 5466-71.
- 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. Patent No: US 7,951,495 B2.
- Özdemir, İ., Çetinkaya, B. ve Demir, S., 2004. Synthesis of novel 1-alkylimidazoline and 1-alkylbenzimidazole palladium (II) complexes as efficient catalysts for Heck and Suzuki reactions involving arylchlorides. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 208(1-2), 109-14.
- Özen, F., Koran, K., Aslan, F. ve Arslan, M., 2014. Hekza-(2-Formil-5-Metoksifenoksi) Siklotrifosfazen'in Schiff Bazı Türevlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu. *Avrupa Bilim ve Teknoloji Dergisi*, 1 (3), 69-75.

- Pagnotti, V.S., 2011. The Use of Substituted Phosphazenes as an Approach to the Synthesis of Phosphazene Dendrimers. Ph. D. Diss. thesis, Chemistry, University of the Sciences in Philadelphia.
- Pakiari, A.H., Siahrostami, S. ve Ziegler, T., 2010. An insight into microscopic properties of aprotic ionic liquids: A DFT study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 955 (1-3), 47-52.
- Park, S. ve Kazlauskas, R.J., 2003. Biocatalysis in ionic liquids—advantages beyond green technology. *Current opinion in Biotechnology*, 14 (4), 432-7.
- Percec, V. ve Grigoras, C., 2005. Catalytic effect of ionic liquids in the Cu₂O/2, 2'-bipyridine catalyzed living radical polymerization of methyl methacrylate initiated with arenesulfonyl chlorides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43 (22), 5609-19.
- Radai, Z., Kiss, N.Z. ve Keglevich, G., 2018. An overview of the applications of ionic liquids as catalysts and additives in organic chemical reactions. *Current Organic Chemistry*, 22 (6), 533-56.
- Richterová, V., Alberti, M., Příhoda, J., Kubáček, P., Taraba, J. ve Žák, Z., 2009. New results in the ammonolysis of hexafluoro-cyclo-triphosphazene: Crystal structure of P₃N₃F₅-NH-P₃N₃F₄NH₂. *Polyhedron*, 28 (14), 3078-86.
- Robinson, J. ve Osteryoung, R., 1979. An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-n-butylpyridinium chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 101 (2), 323-7.
- Shaplov, A.S., Lozinskaya, E.I. ve Vygodskii, Y.S., 2010. Polymer ionic liquids: synthesis, design and application in electrochemistry as ion conducting materials. *Electrochemical properties and applications of ionic liquids*, 203-98.
- Shaw, R.A., Fitzsimmons, B.W. ve Smith, B.C., 1961. The Phosphazenes (Phosphonitrilic Compounds). *Chemical reviews*, 62 (3), 247-81.
- Shiddiky, M.J. ve Torriero, A.A., 2011. Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems. *Biosensors and Bioelectronics*, 26 (5), 1775-87.
- Silva, D.O., Luza, L., Gual, A., Baptista, D.L., Bernardi, F., Zapata, M.J., 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 (15), 9085-92.
- Silva, S.M., Suarez, P.A., de Souza, R.F. ve Dupont, J., 1998. Selective linear dimerization of 1, 3-butadiene by palladium compounds immobilized into 1-n-butyl-3-methyl imidazolium ionic liquids. *Polymer Bulletin*, 40 (4-5), 401-5.
- Stark, A. ve Seddon, K.R., 2007. Ionic liquids. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 26, 836-920.
- Suárez Suárez, S., Presa Soto, D., Carriedo, G.A., Presa Soto, A. ve Staubitz, A., 2012. Experimental and Theoretical Study of the Living Polymerization of N-Silylphosphoranimines. Synthesis of New Block Copolyphosphazenes. *Organometallics*, 31 (7), 2571-81.
- Sun, P. ve Armstrong, D.W., 2010. Ionic liquids in analytical chemistry. *Analytica Chimica Acta*, 661 (1), 1-16.
- Şahan, H., Göktepe, H., Patat, Ş. ve Ülgen, A., 2008. The effect of LBO coating method on electrochemical performance of LiMn₂O₄ cathode material. *Solid State Ionics*, 178 (35-36), 1837-42.

- Theodoridis, G., 2000. Nitrogen protecting groups: recent developments and new applications. *Tetrahedron*, 16 (56), 2339-58.
- Thomas, V.C.a.K.R.J., 1993. Coordination and organometallic chemistry of cyclophosphazenes and polyphosphazenes. *Applied organometallic chemistry*, 7, 1-31.
- Torriero, A.A. ve Bond, A.M., 2008. Critical evaluation of electrochemistry in ionic liquids. *Electroanalytical chemistry research trends*, 1-63.
- Uygun, M., 2007a. İyonik sıvıların yapısal özellikleri ve endüstrideki bazı uygulamaları. Yüksek lisans tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Uygun, M., 2007b. İyonik Sıvıların Yapısal Özellikleri Ve Endüstrideki Bazı Uygulamaları. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi.
- Veldboer, K., Karatas, Y., Vielhaber, T., Karst, U. ve Wiemhöfer, H.D., 2008. Cyclic Phosphazenes for the Surface Modification of Lanthanide Phosphate-based Nanoparticles. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 634 (2-13), 2175-80.
- Verma, P., Maire, P. ve Novák, P., 2010. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55 (22), 6332-41.
- Verma, R.K., 2008. Silicones and Phosphazenes.
- Vetter, J., Novák, P., Wagner, M.R., Veit, C., Möller, K.-C., Besenhard, J., Winter, M., Wohlfahrt-Mehrens, M., Vogler, C. ve Hammouche, A., 2005. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 147 (1-2), 269-81.
- Welton, T., 1999. Room-temperature ionic liquids. *Solvents for synthesis and catalysis*. *Chemical reviews*, 99 (8), 2071-84.
- Wilkes, J.S., 2002. A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4 (2), 73-80.
- 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. *Inorganic Chemistry*, 21 (3), 1263-4.
- Xiang, Z., Lu, Y., Zou, Y., Gong, X. ve Luo, G., 2008. Preparation of microcapsules containing ionic liquids with a new solvent extraction system. *Reactive and Functional Polymers*, 68 (8), 1260-5.
- Xiao, L., Su, D., Yue, C. ve Wu, W., 2014. Protic ionic liquids: A highly efficient catalyst for synthesis of cyclic carbonate from carbon dioxide and epoxides. *Journal of CO2 Utilization*, 6, 1-6.
- Yue, C., Fang, D., Liu, L. ve Yi, T.-F., 2011. Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions. *Journal of Molecular Liquids*, 63 (3), 99-121.
- Zhang, S.S., 2006. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 162 (2), 1379-94.
- Zhao, L., Hu, Y.S., Li, H., Wang, Z. ve Chen, L., 2011. Porous Li₄Ti₅O₁₂ Coated with N-Doped Carbon from Ionic Liquids for Li-Ion Batteries. *Advanced Materials*, 23 (11), 1385-8.

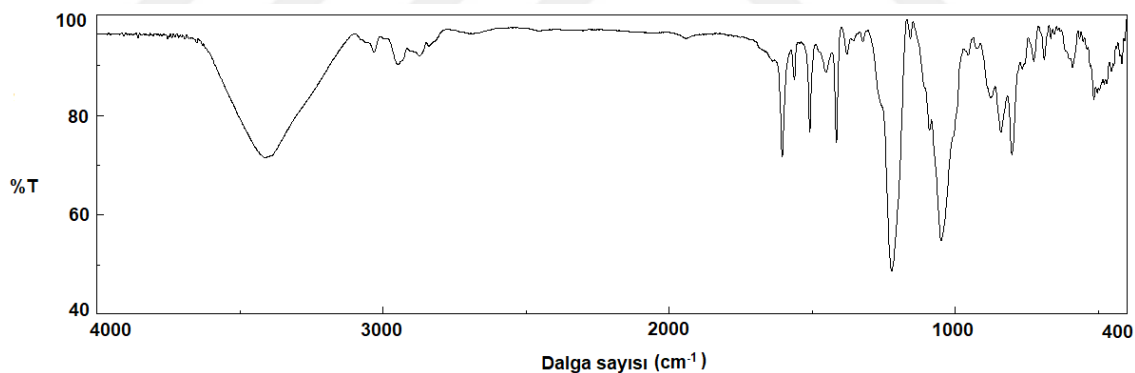
7. EKLER

7.1. IR Spektrumları



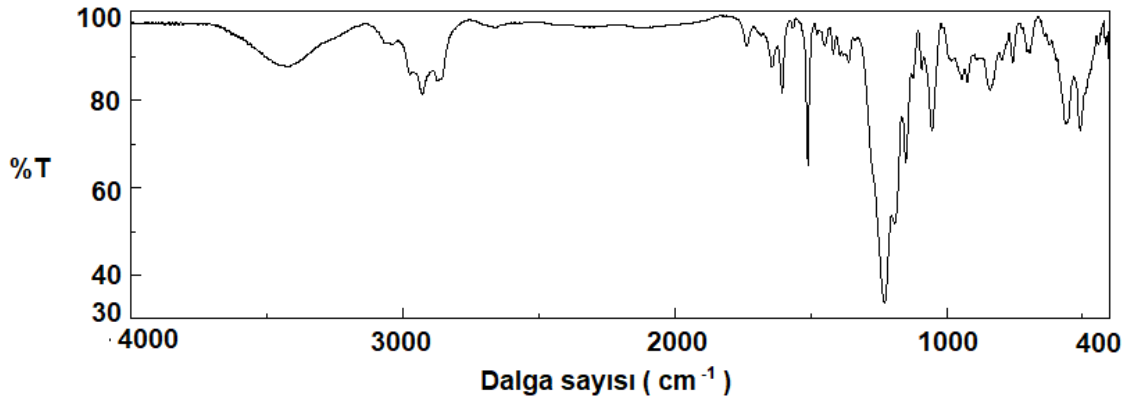
Şekil 7.1.1. Bileşik 4'ün IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3393 (-OH); 3066, 3039 (C-H arom.); 2946, 2817 (C-H alif.); 1604, 1508 (C=C arom.) 1220, 1157 (P=N); 1049 (C-F); 973 (P-O-C)



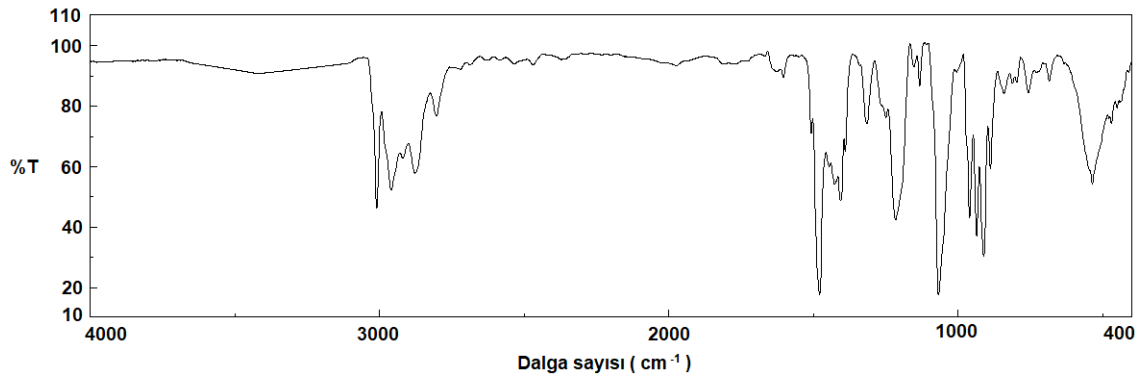
Şekil 7.1.2. Bileşik 5'in IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3413 (-OH); 3066, 3031 (C-H arom.); 2949, 2871 (C-H alif.); 1638 (C=N); 1604, 1509 (C=C arom.) 1223, 1157 (P=N); 1049 (C-F); 956 (P-O-C)



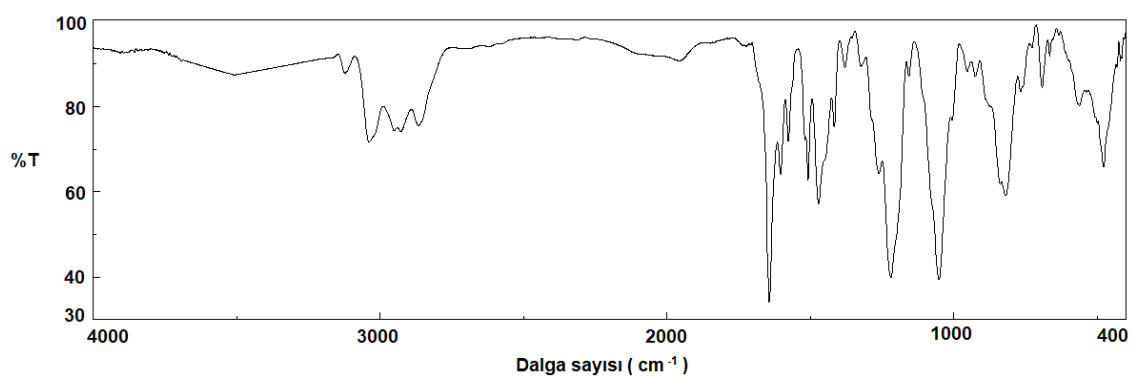
Şekil 7.1.3. Bileşik **6**'nın IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3422 (-OH); 3063, 3039 (C-H arom.); 2972, 2872 (C-H alif.); 1642 (C=N); 1604, 1509 (C=C arom.) 1227, 1149 (P=N); 1053 (C-F); 980 (P-O-C).



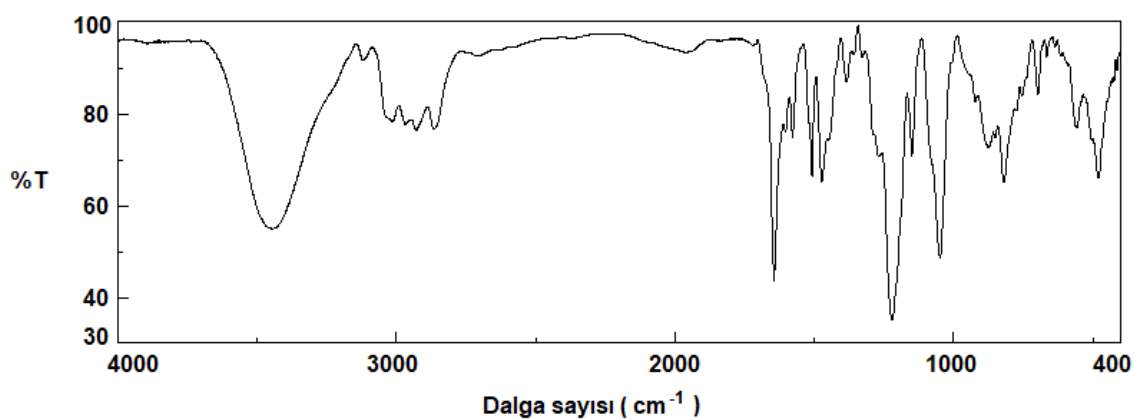
Şekil 7.1.4. Bileşik **8**'in IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3419 (-OH); 3069, 3045 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2960, 2876 (C-H alif.); 1603, 1508 (C=C arom.) 1220, 1133 (P=N); 1068 (C-F); 960 (P-O-C)



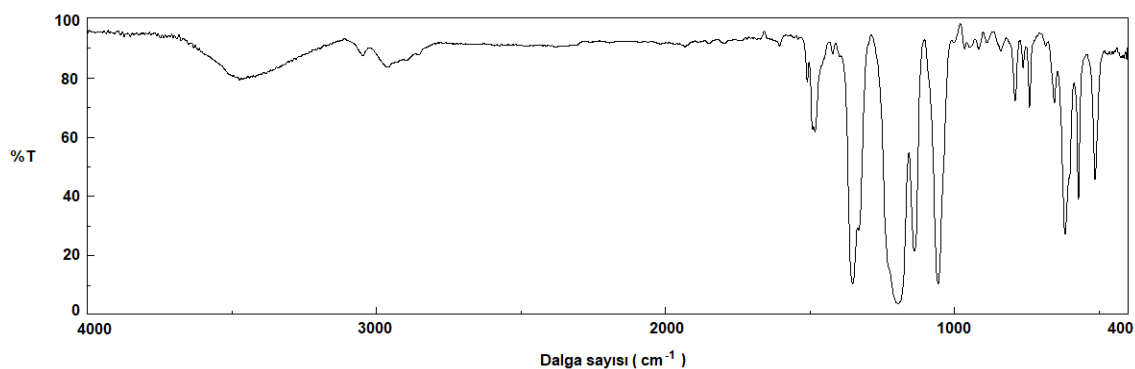
Şekil 7.1.5. Bileşik **9**'un IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3508 (-OH); 3066, 3031 (C-H arom.); 3015 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2952, 2864 (C-H alif.); 1644 (C=N); 1603, 1508 (C=C arom.); 1215, 1158 (P=N); 1049 (C-F); 951 (P-O-C).



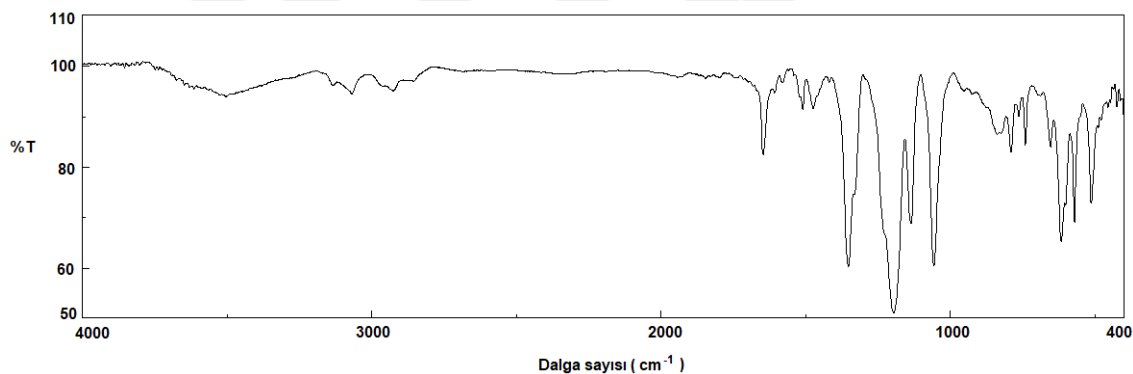
Şekil 7.1.6. Bileşik **10**'un IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3445 (-OH); 3066, 3036 (C-H arom.); 3015 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2969, 2866 (C-H alif.); 1577, 1508 (C=C arom.) 1221, 1149 (P=N); 1048 (C-F); 923 (P-O-C).



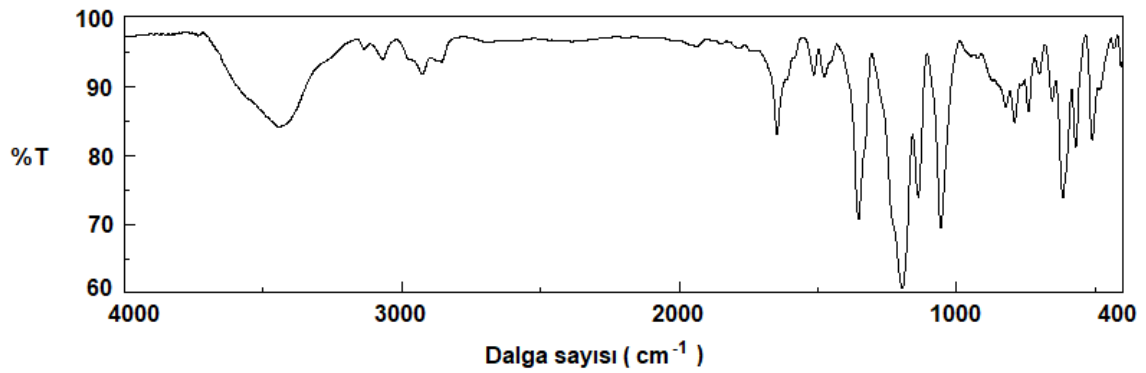
Şekil 7.1.7. Bileşik **12**'nin IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3473 (-OH); 3047 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2962, 2898 (C-H alif.); 1605, 1509 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1196, 1139 (P=N); 1057 (C-F); 965 (P-O-C)



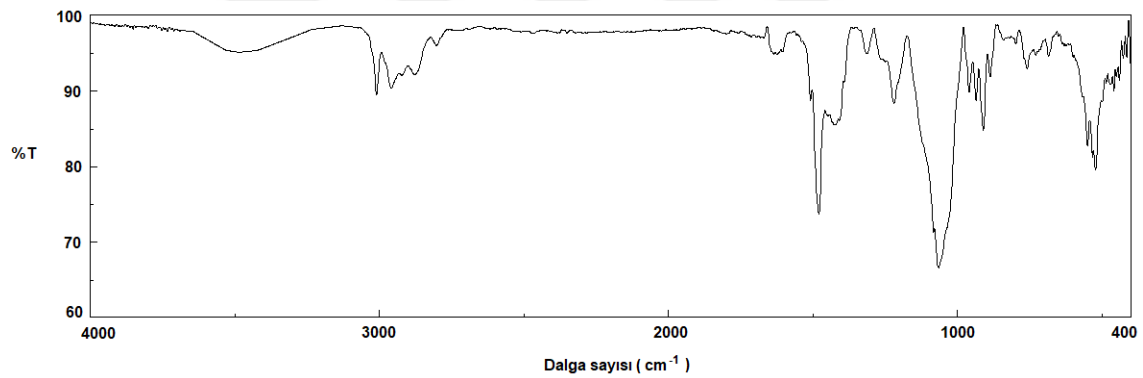
Şekil 7.1.8. Bileşik **13**'ün IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3504 (-OH); 3068 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2959, 2880 (C-H alif.); 1609, 1509 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1196, 1136 (P=N); 1057 (C-F); 956 (P-O-C)



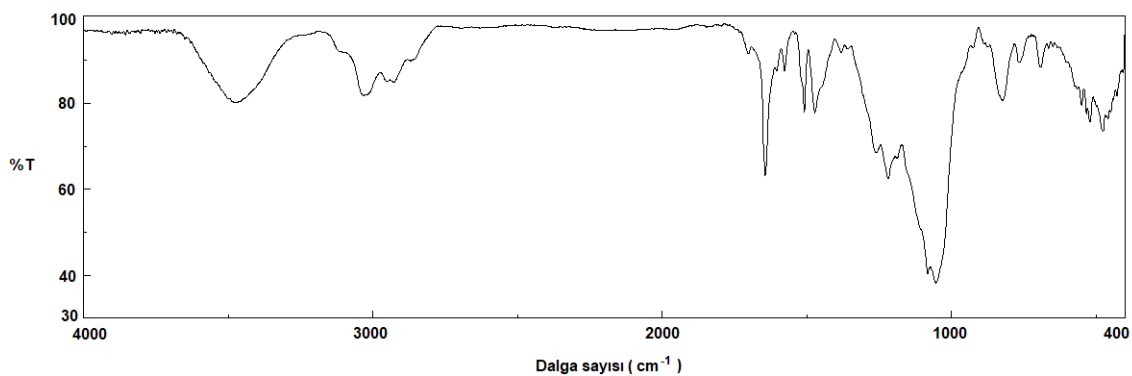
Şekil 7.1.9. Bileşik **14**'ün IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3437 (-OH); 3069 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2975, 2877 (C-H alif.); 1609, 1510 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1197, 1137 (P=N); 1057 (C-F); 950 (P-O-C)



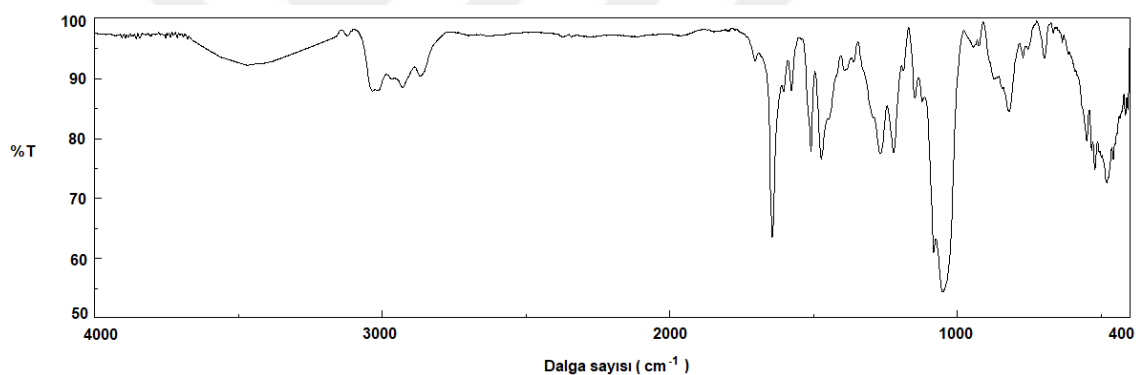
Şekil 7.1.10. Bileşik **16**'nın IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): ν 3485 (-OH); 3072 (C-H arom.); 3009 ($\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$); 2958, 2877 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.); 1219, 1124 (P=N); 1083 (C-F); 1066 (B-F); 960 (P-O-C)



Şekil 7.1.11. Bileşik **17**'nin IR spektrumu

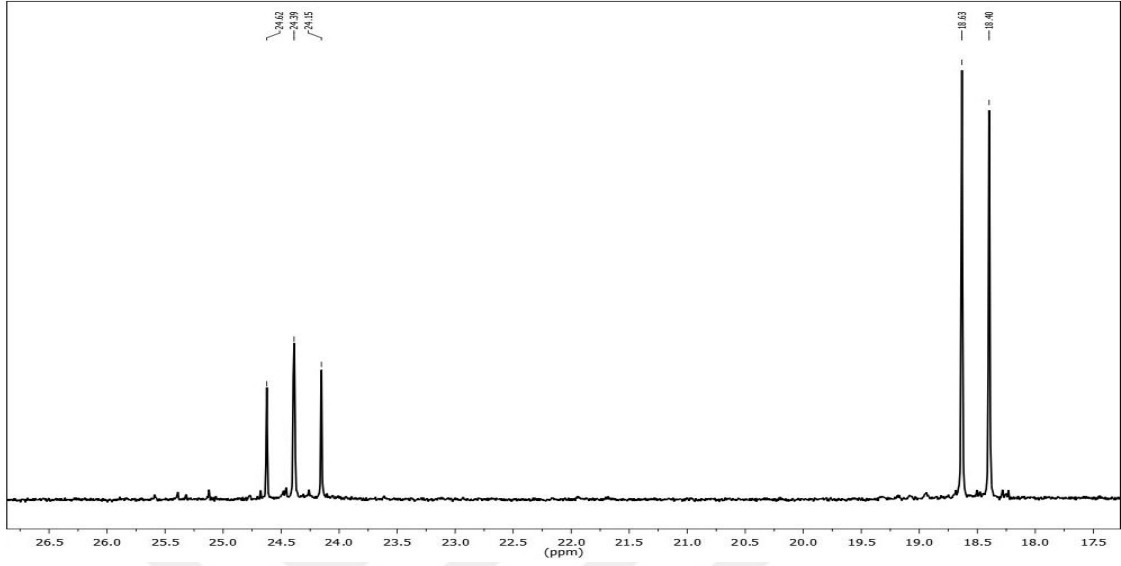
FTIR (KBr, cm^{-1}): ν 3469 (-OH); 3033 (C-H arom.); 3009 (PhNCH_3^+); 2951, 2871 (C-H alif.); 1605, 1508 (C=C arom.); 1219, 1189 (P=N); 1083 (C-F); 1053 (B-F); 961 (P-O-C)



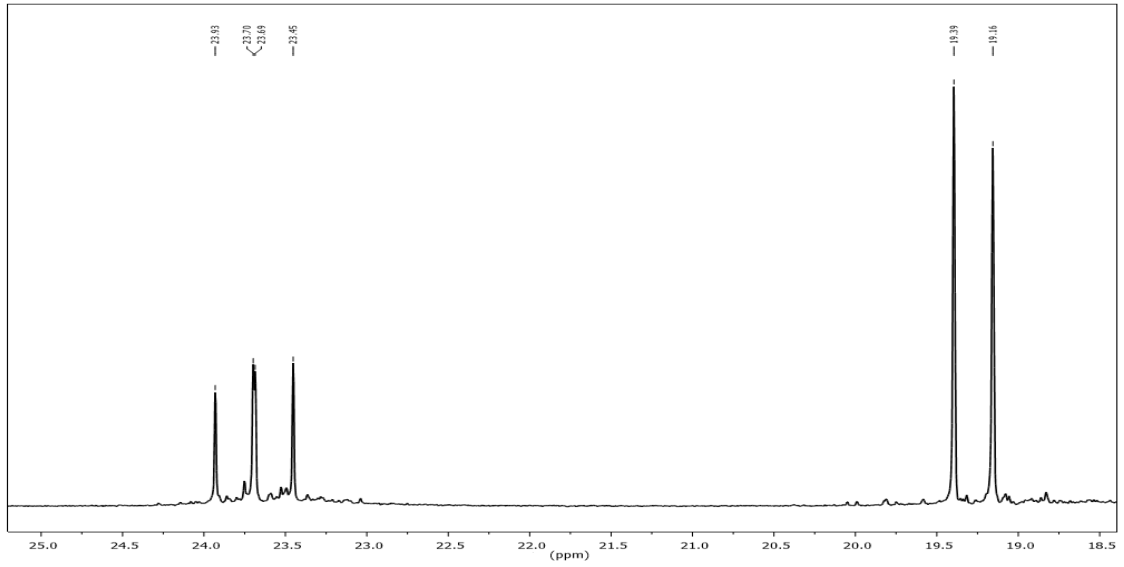
Şekil 7.1.12. Bileşik **18**'in IR spektrumu

FTIR (KBr, cm^{-1}): ν 3470 (-OH); 3033 (C-H arom.); 3009 (PhNCH_3^+); 2972, 2871 (C-H alif.); 1605, 1509 (C=C arom.); 1222, 1186 (P=N); 1083 (C-F); 1051 (B-F); 945 (P-O-C).

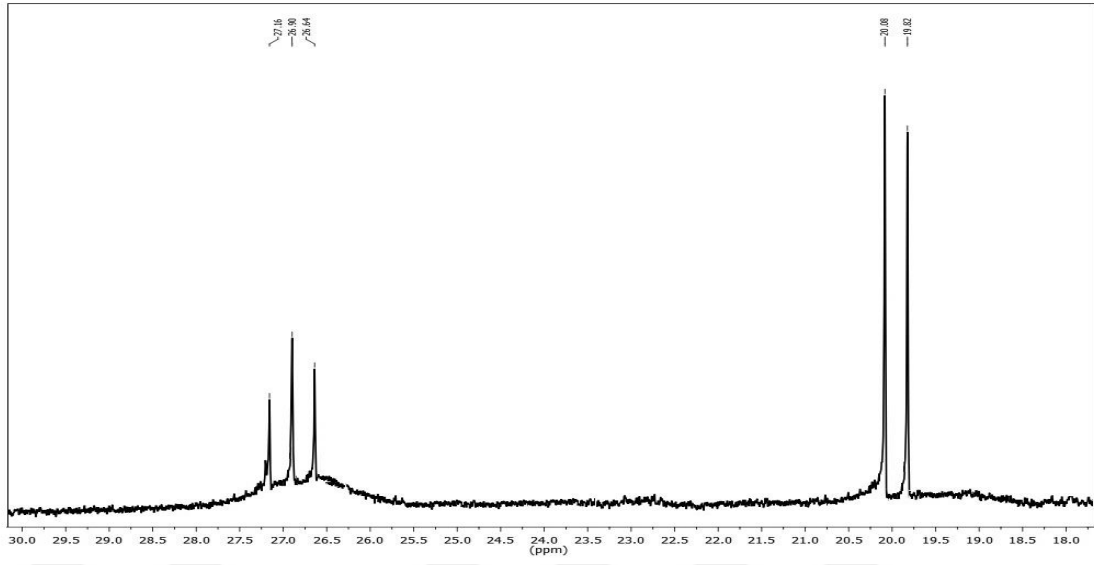
7.2. ^{31}P NMR Spektrumları



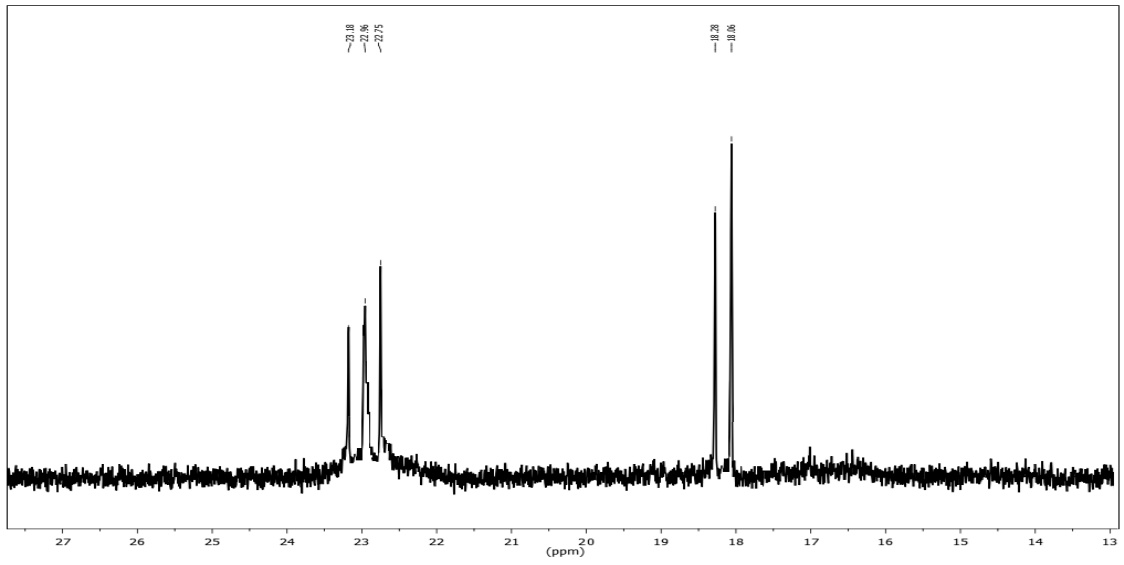
Şekil 7.2.1. Bileşik 4'ün ^{31}P NMR spektrumu



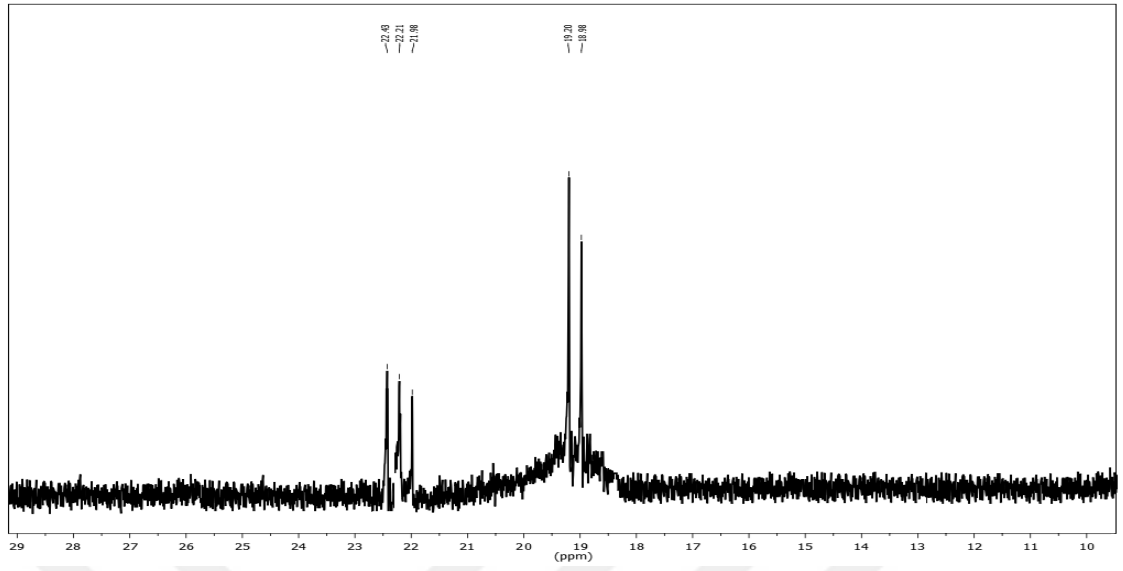
Şekil 7.2.2. Bileşik 5'in ^{31}P NMR spektrumu



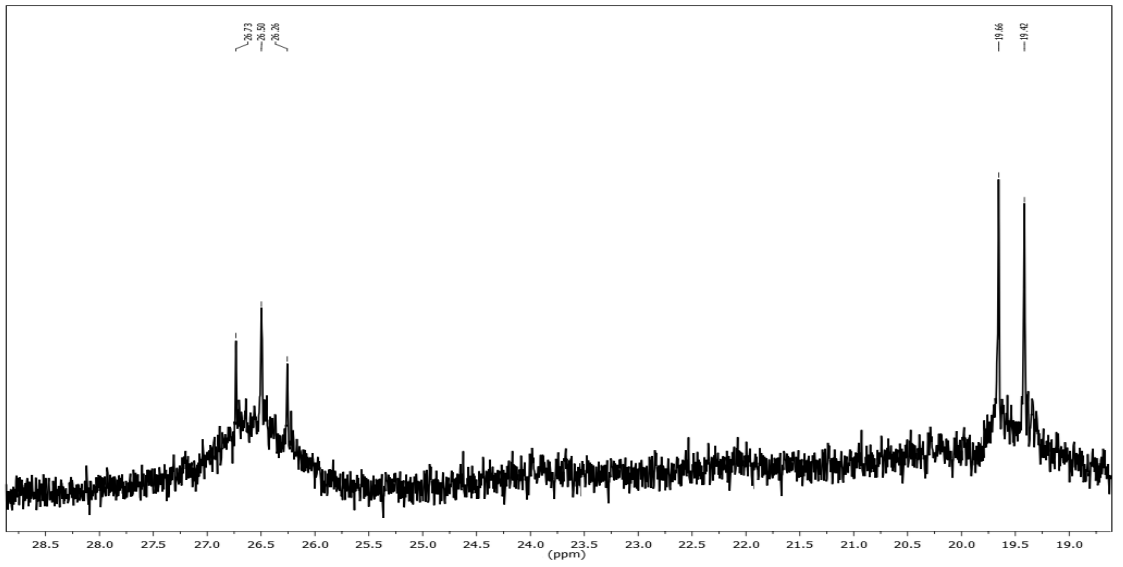
Şekil 7.2.3. Bileşik **6**'nın ^{31}P NMR spektrumu



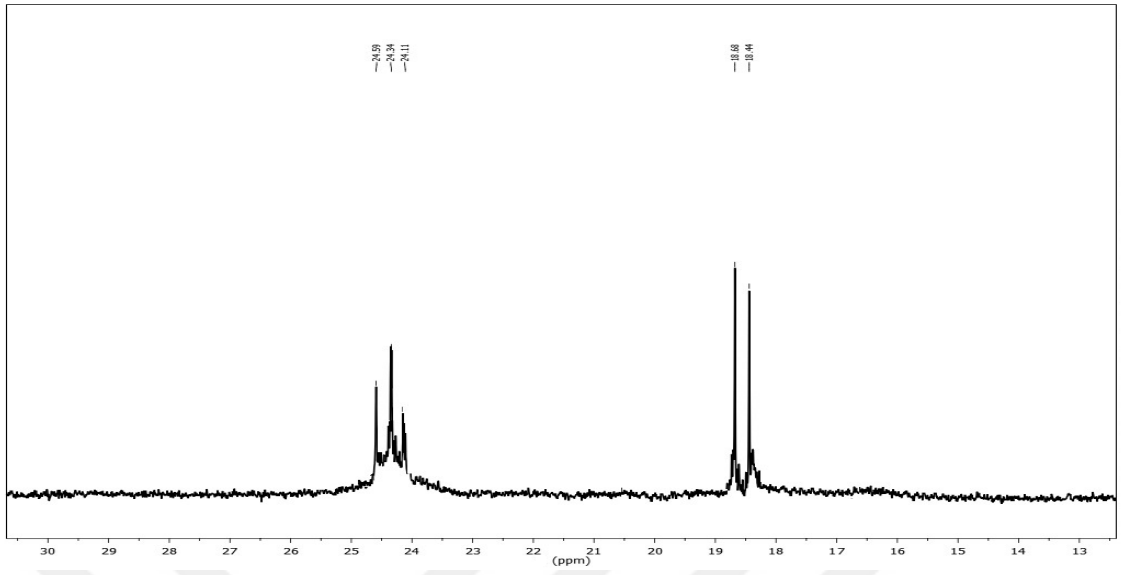
Şekil 7.2.4. Bileşik **8**'in ^{31}P NMR spektrumu



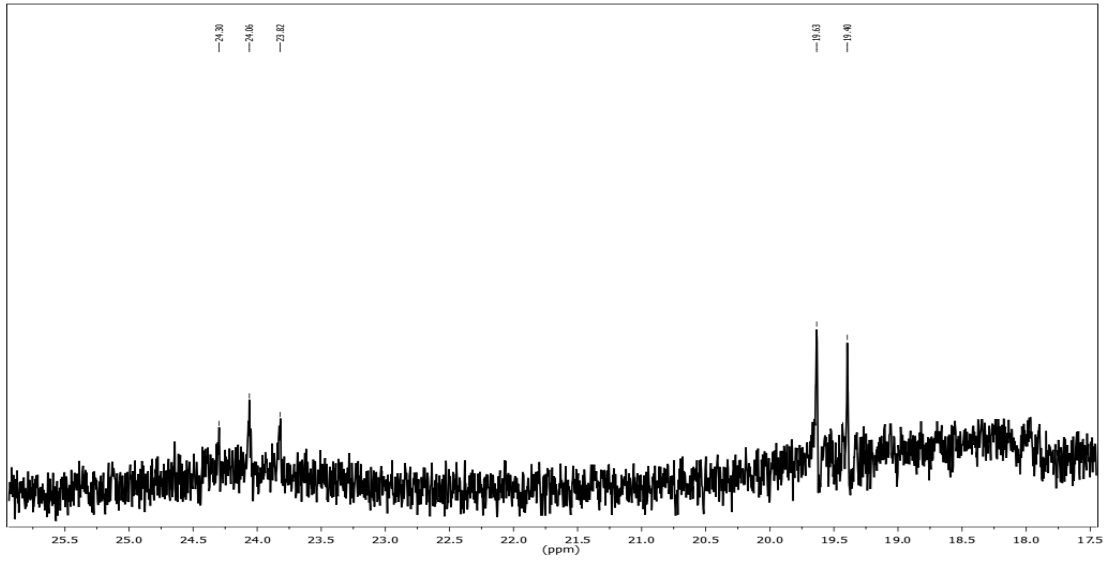
Şekil 7.2.5. Bileşik **9**'un ^{31}P NMR spektrumu



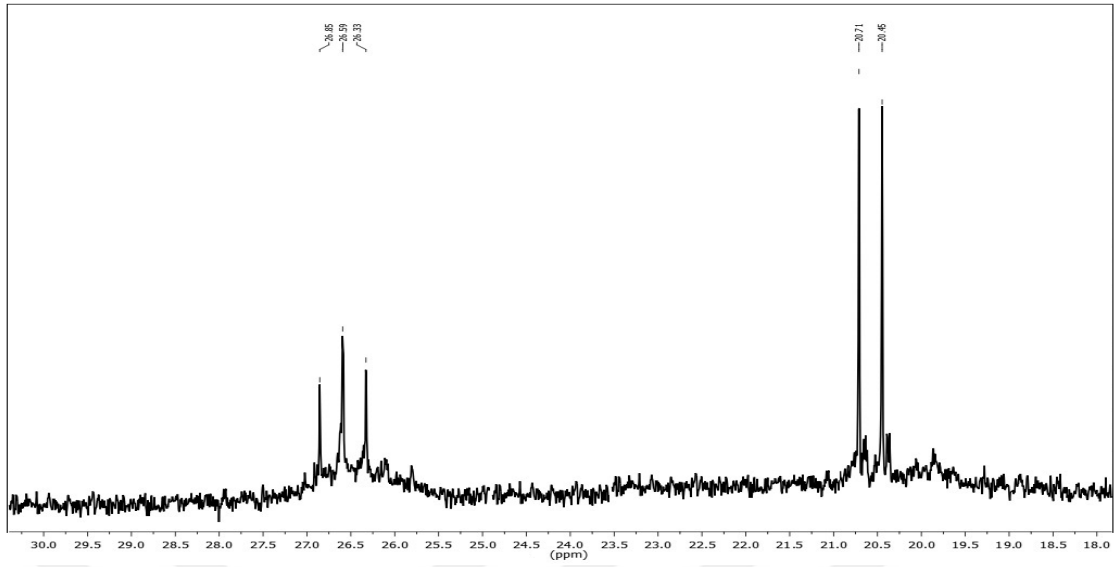
Şekil 7.2.6. Bileşik **10**'un ^{31}P NMR spektrumu



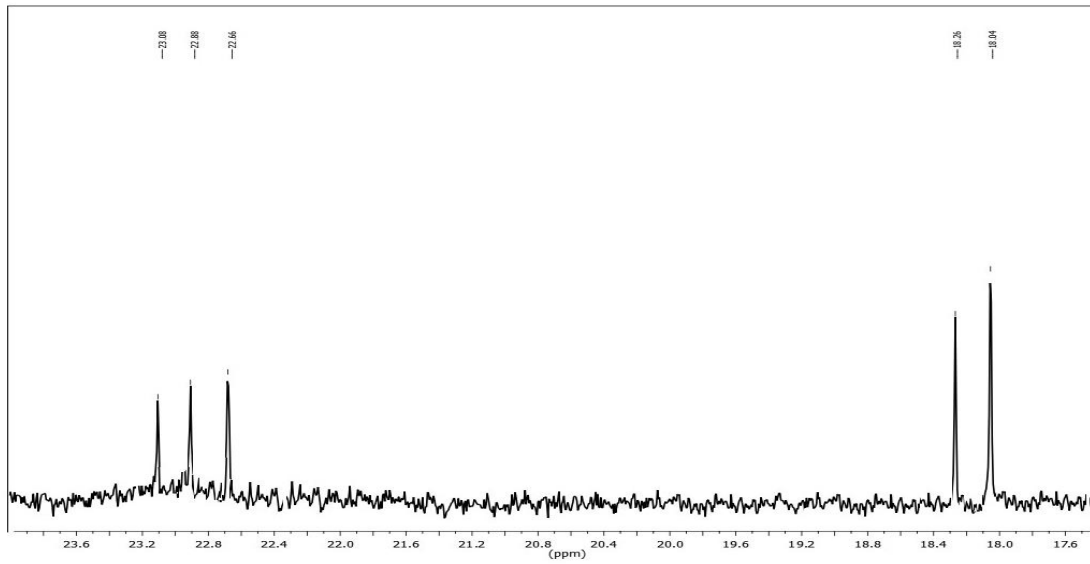
Şekil 7.2.7. Bileşik **12**'nin ^{31}P NMR spektrumu



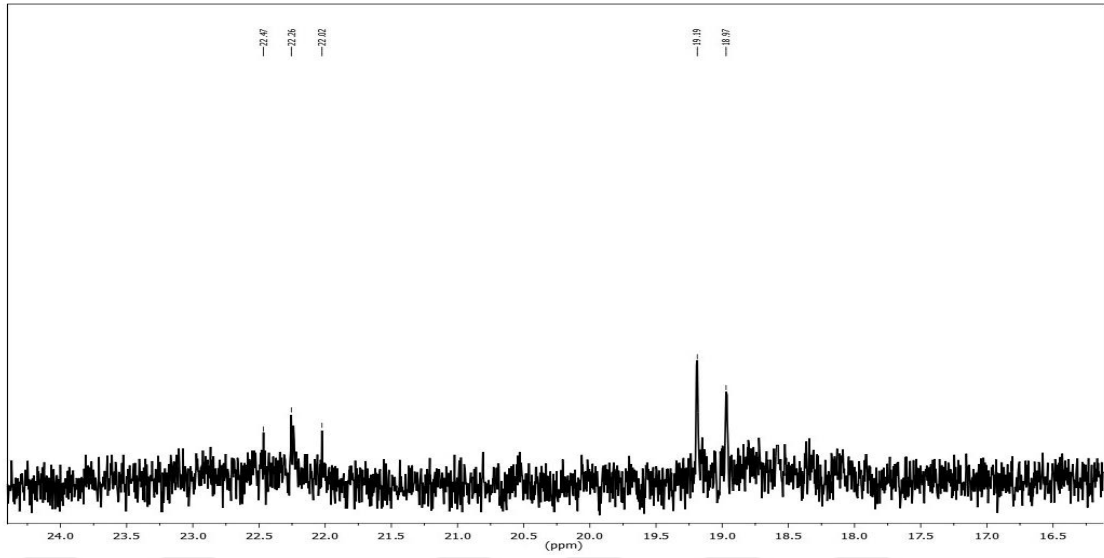
Şekil 7.2.8. Bileşik **13**'ün ^{31}P NMR spektrumu



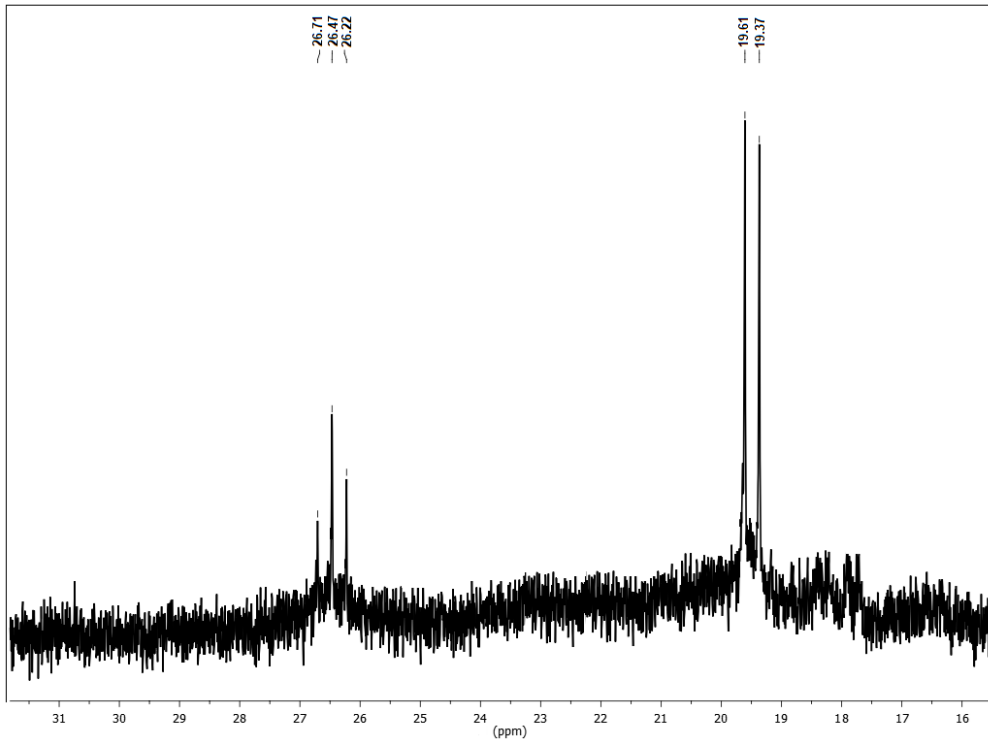
Şekil 7.2.9. Bileşik **14**'ün ^{31}P NMR spektrumu



Şekil 7.2.10. Bileşik **16**'nın ^{31}P NMR spektrumu

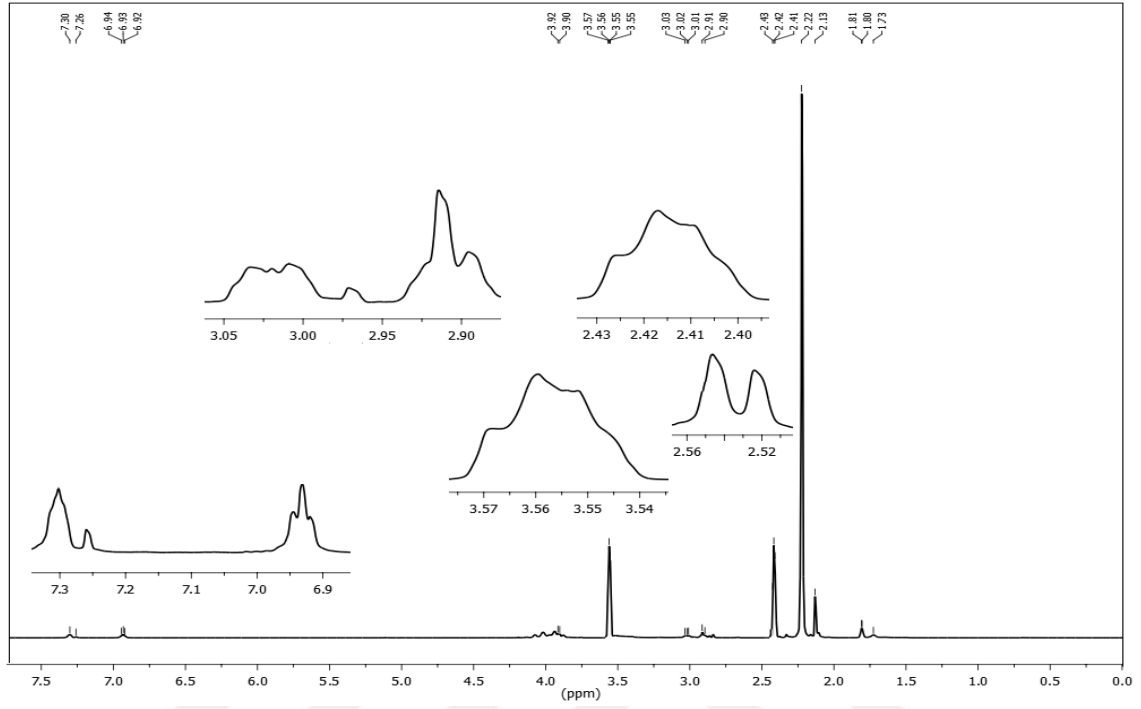


Şekil 7.2.11. Bileşik **17**'nin ^{31}P NMR spektrumu

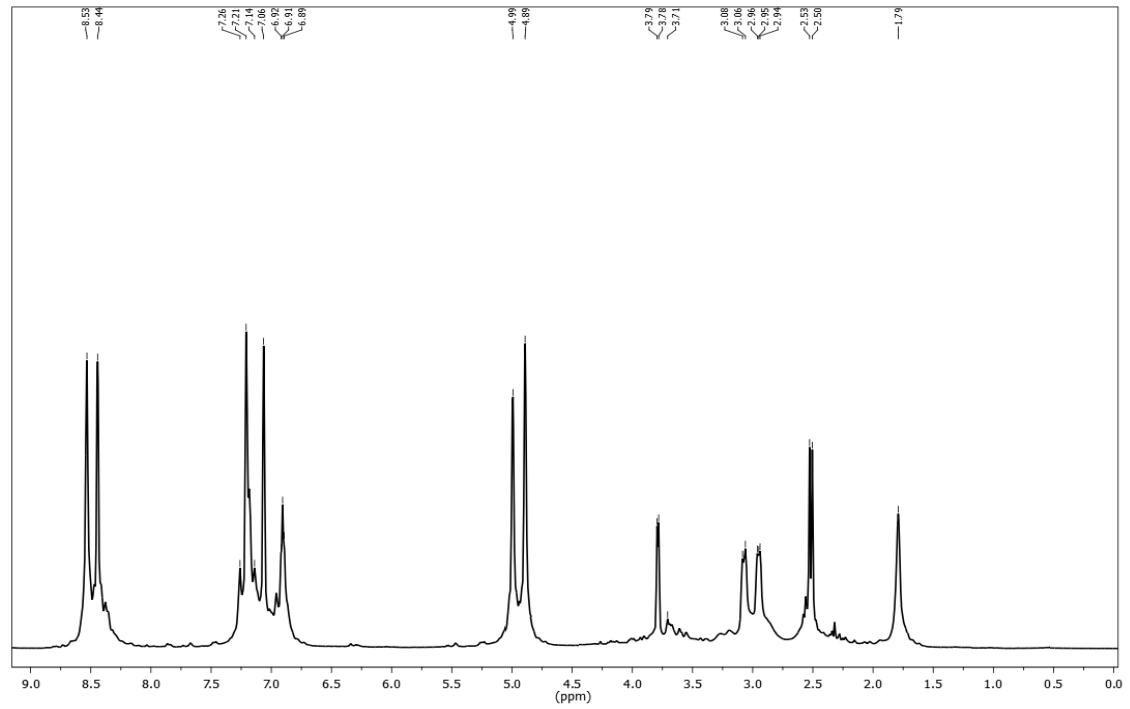


Şekil 7.2.12. Bileşik **18**'in ^{31}P NMR spektrumu

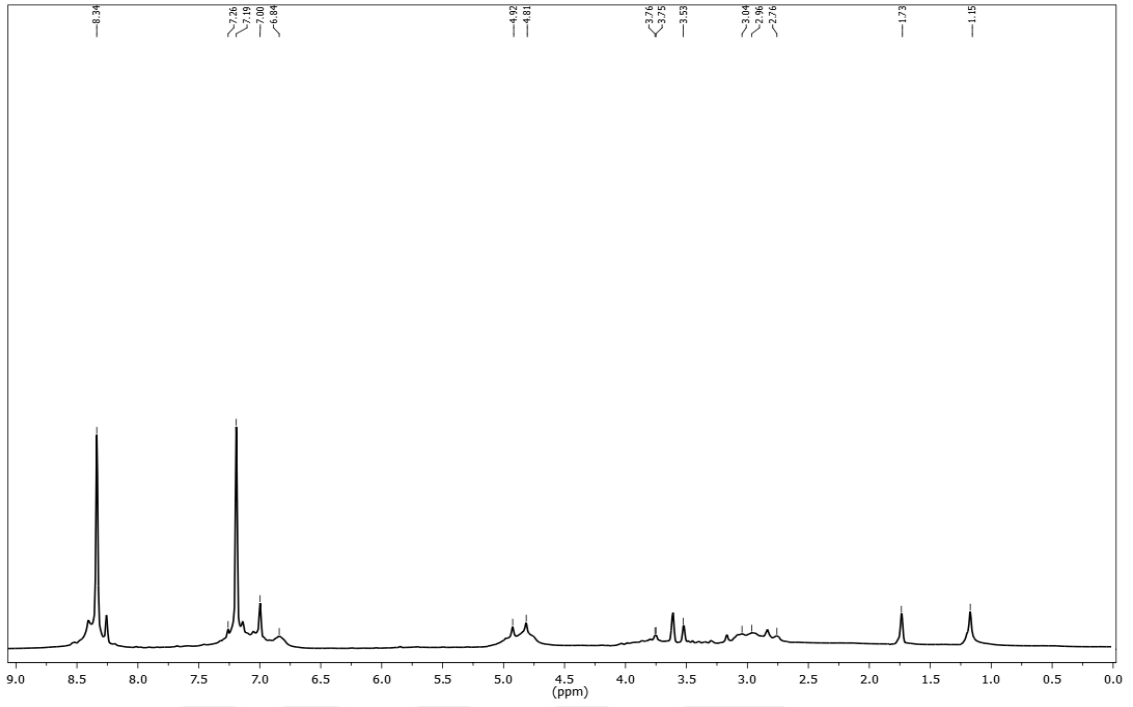
7.3. ^1H NMR Spektrumları



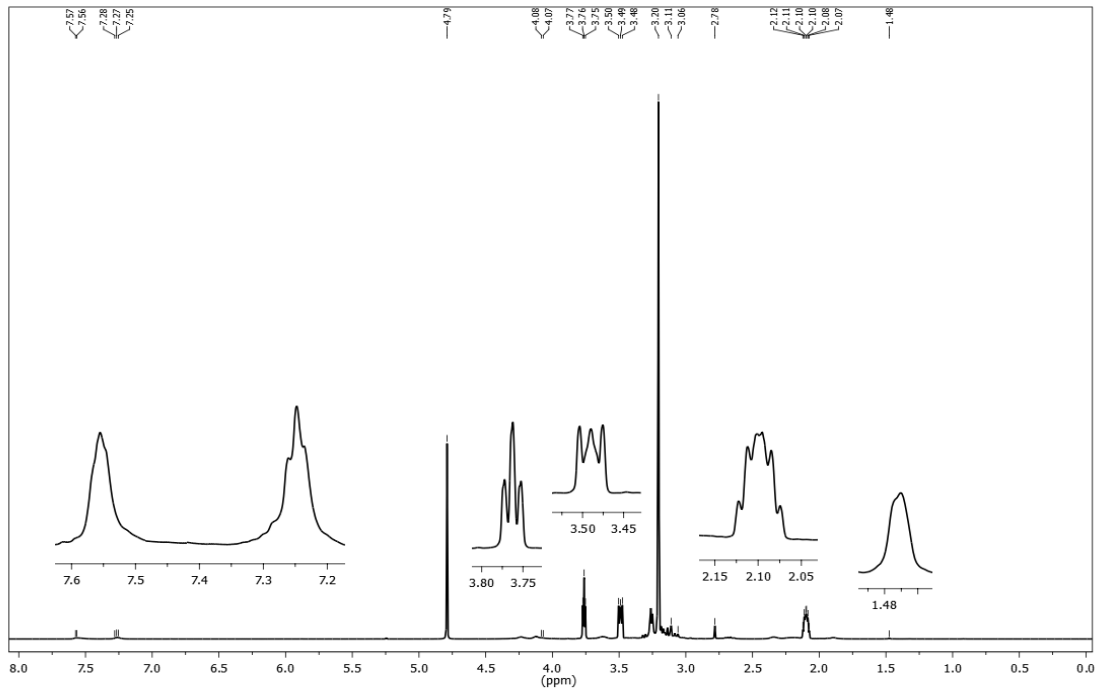
Şekil 7.3.1. Bileşik 4'ün ^1H NMR spektrumu



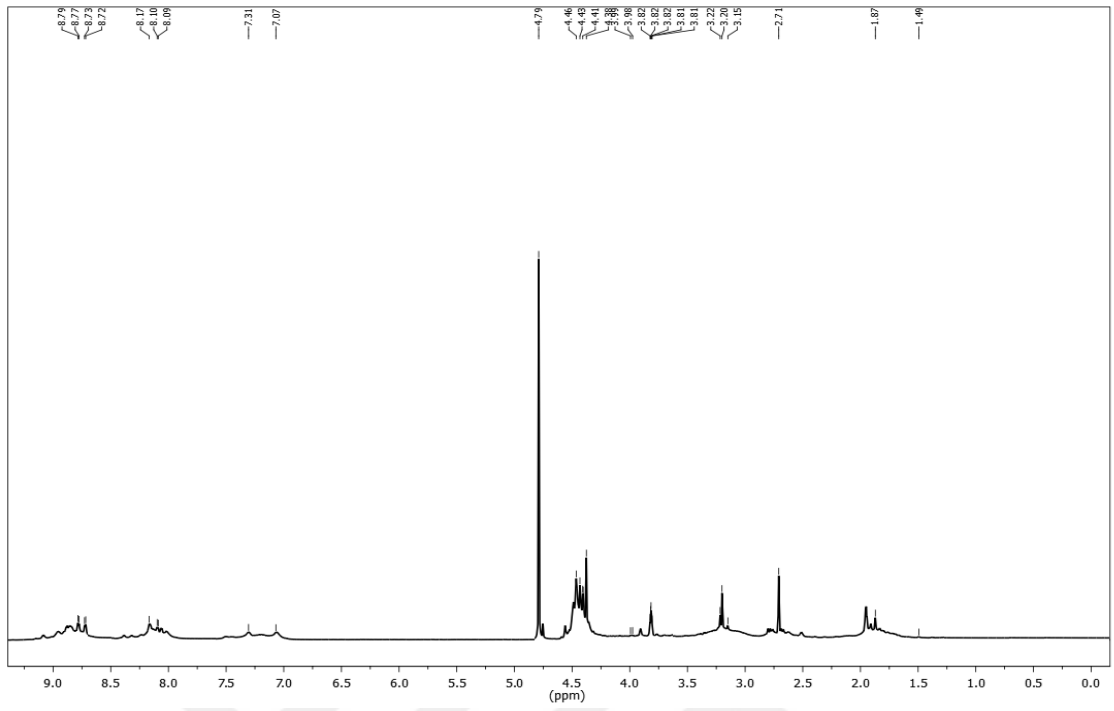
Şekil 7.3.2. Bileşik 5'in ^1H NMR spektrumu



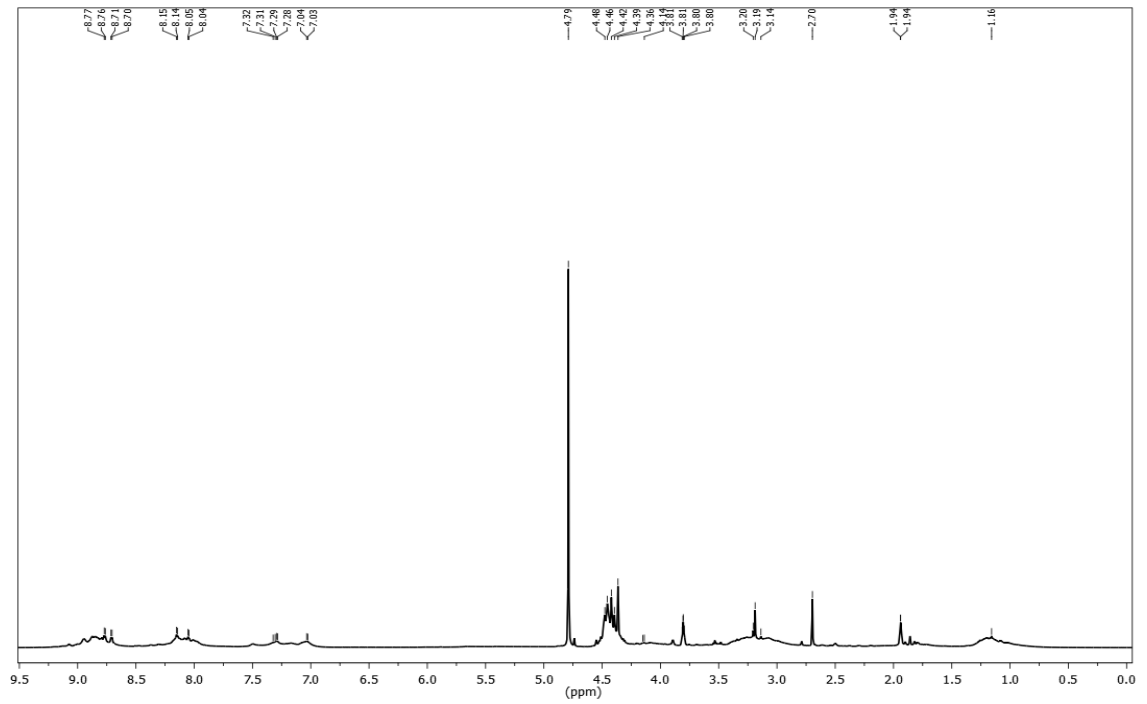
Şekil 7.3.3. Bileşik **6**'nın ^1H NMR spektrumu



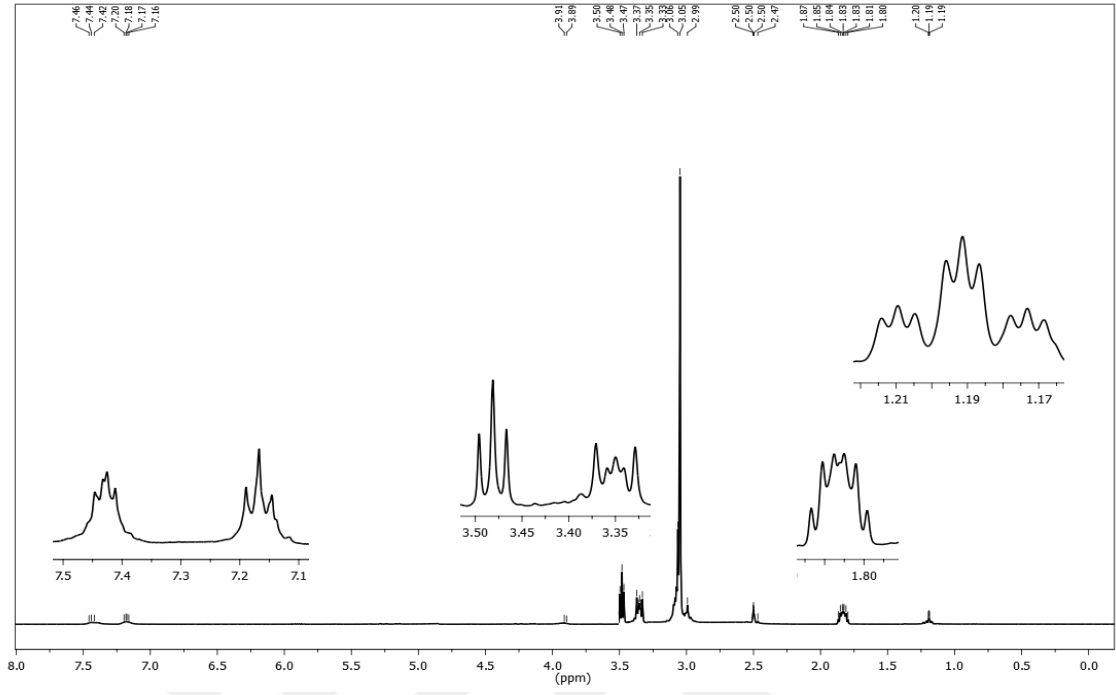
Şekil 7.3.4. Bileşik **8**'in ^1H NMR spektrumu



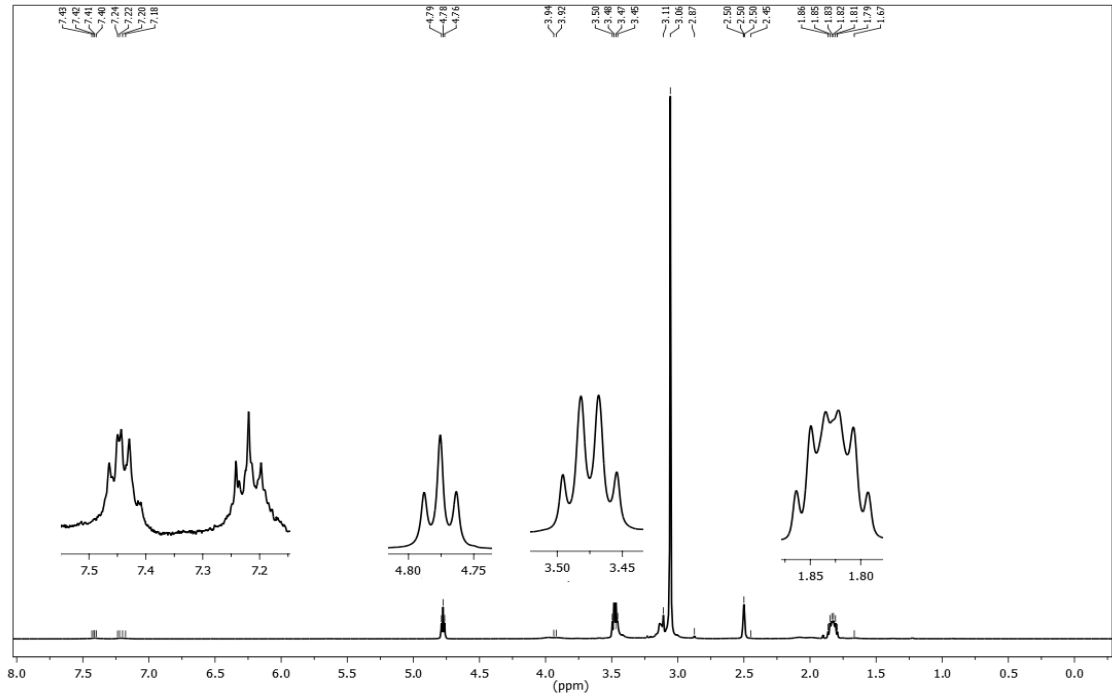
Şekil 7.3.5. Bileşik **9**'un ^1H NMR spektrumu



Şekil 7.3.6. Bileşik **10**'un ^1H NMR spektrumu

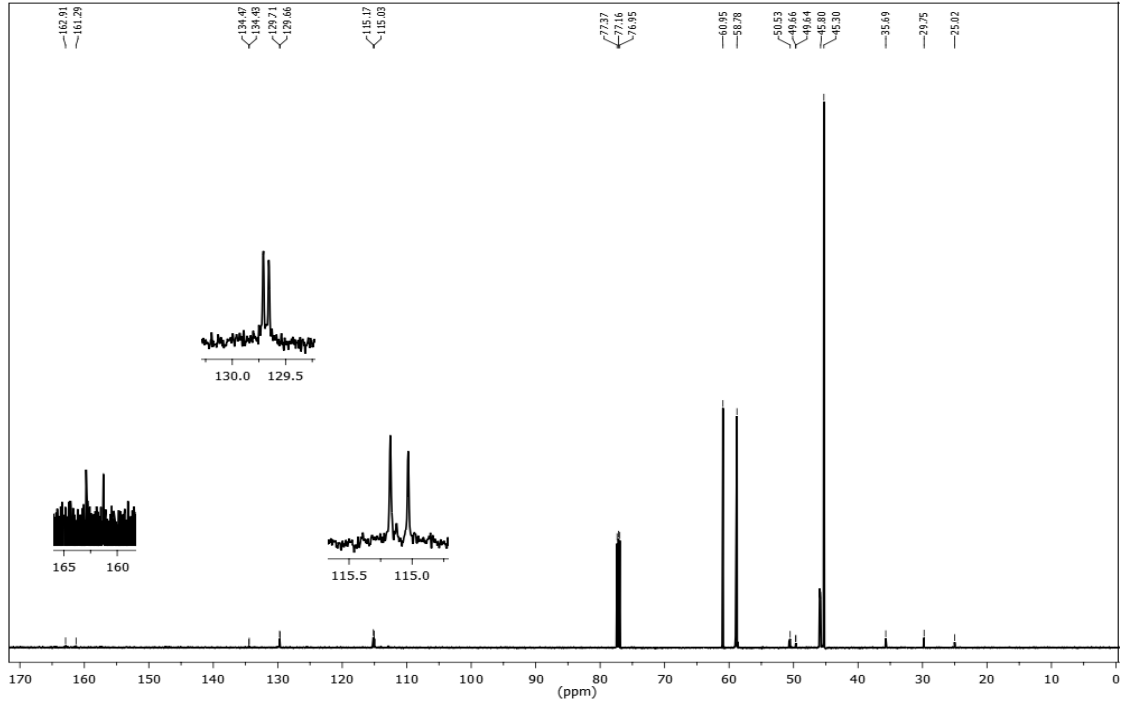


Şekil 7.3.7. Bileşik **12**'nin ^1H NMR spektrumu

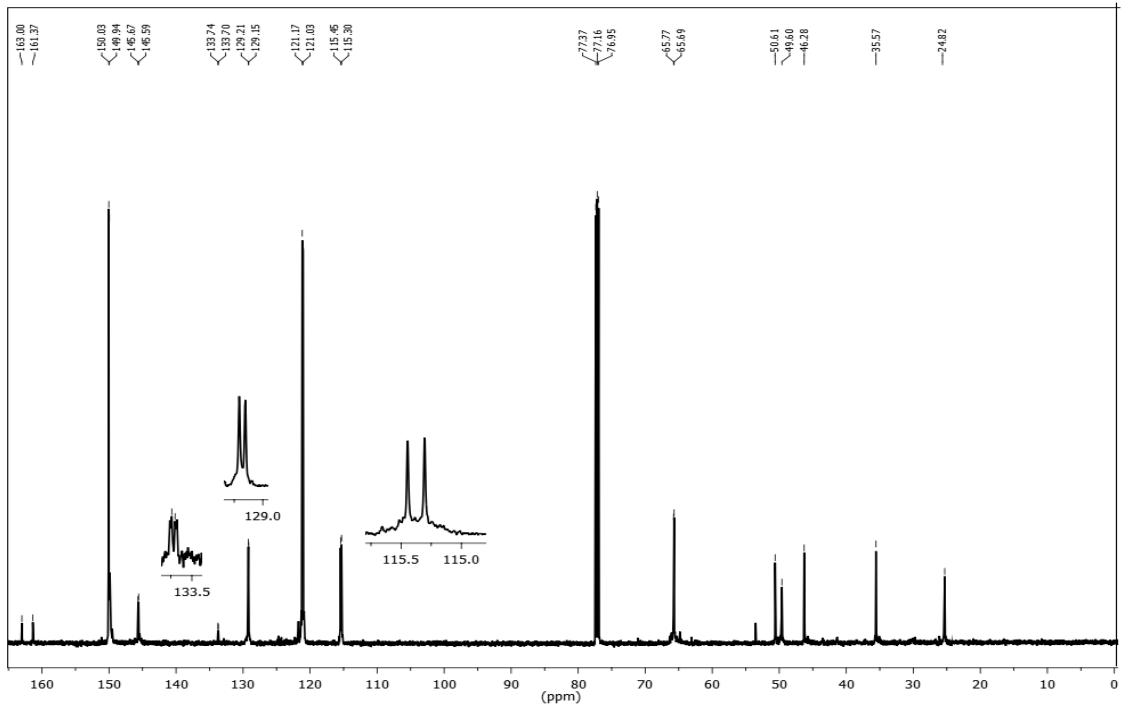


Şekil 7.3.8. Bileşik **16**'nın ^1H NMR spektrumu

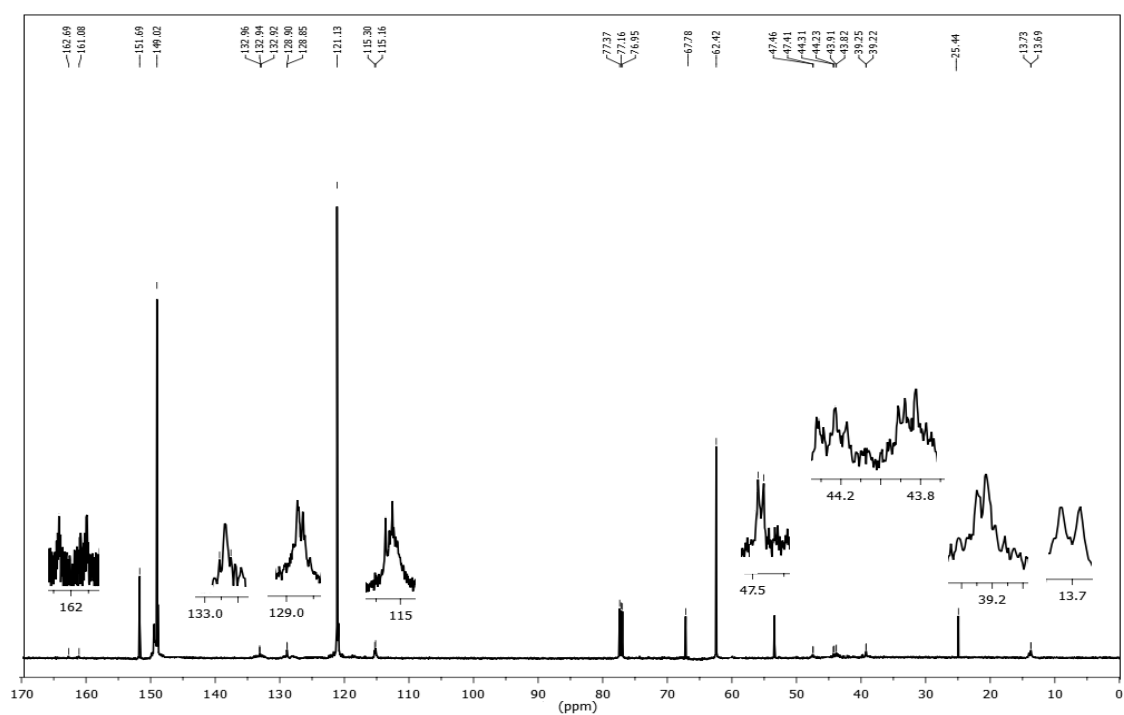
7.4. ^{13}C NMR Spektrumları



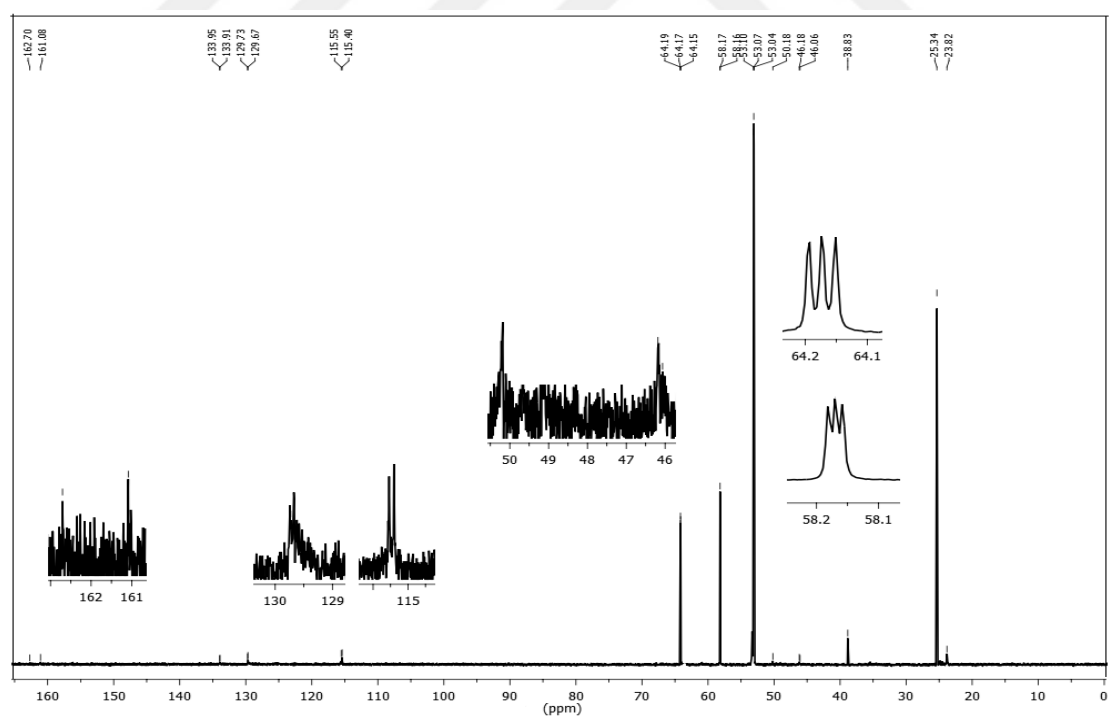
Şekil 7.4.1. Bileşik 4'ün ^{13}C NMR spektrumu



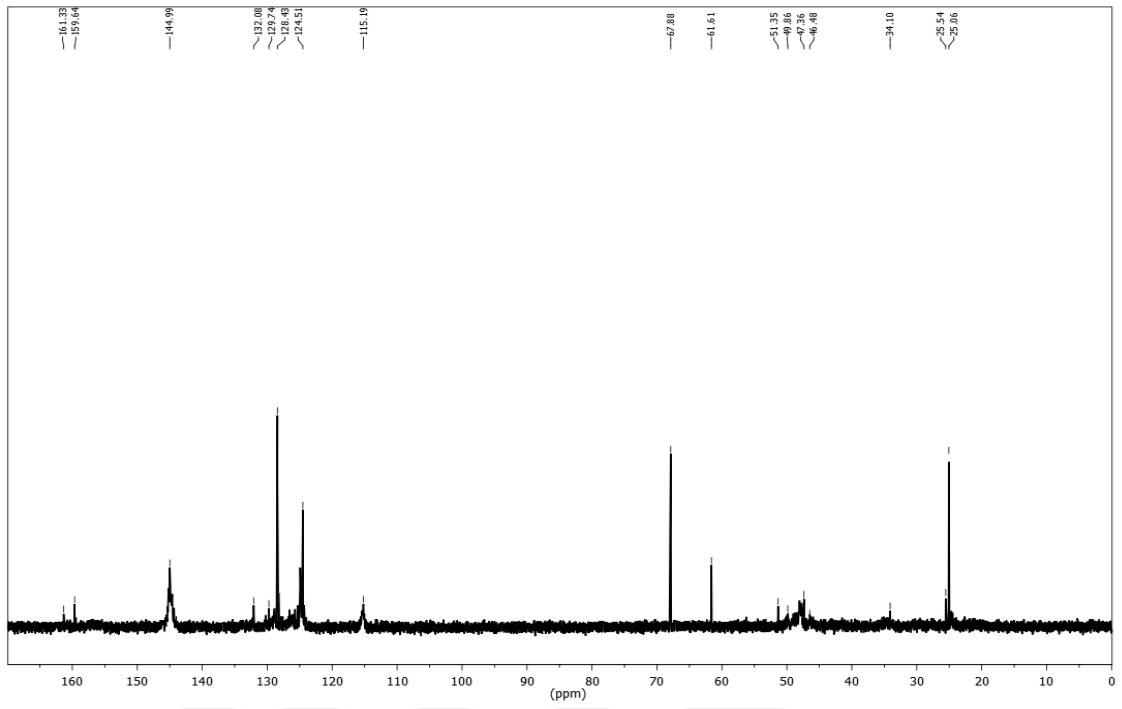
Şekil 7.4.2. Bileşik 5'in ^{13}C NMR spektrumu



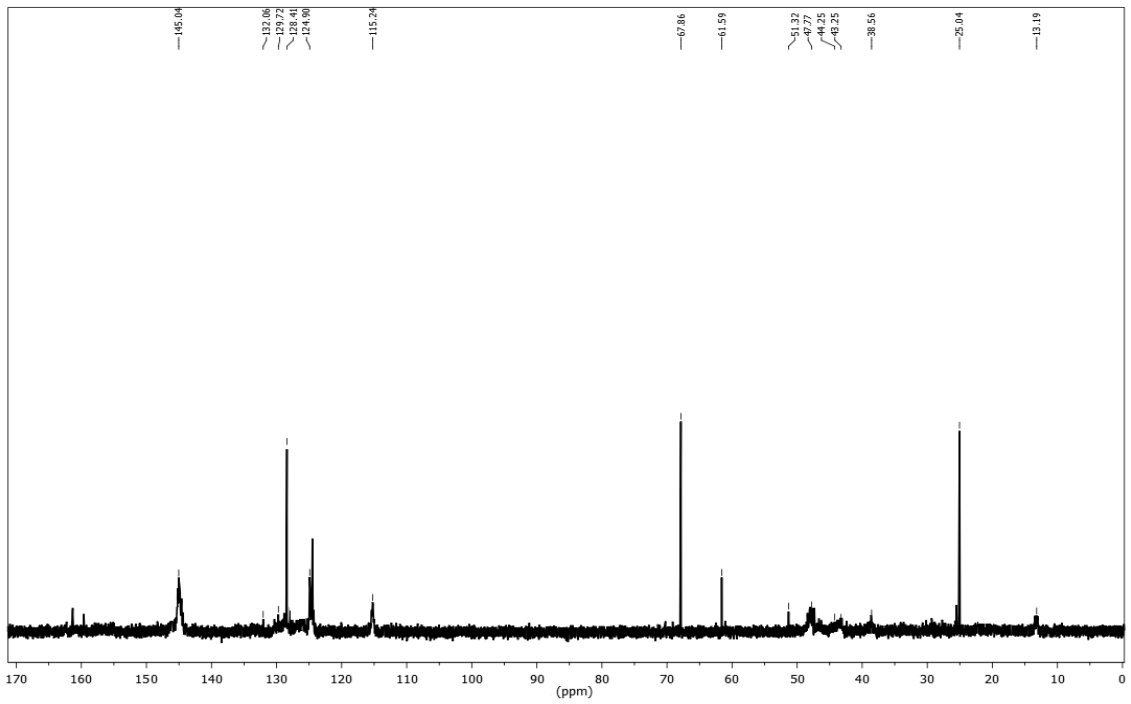
Şekil 7.4.3. Bileşik **6**'nın ^{13}C NMR spektrumu



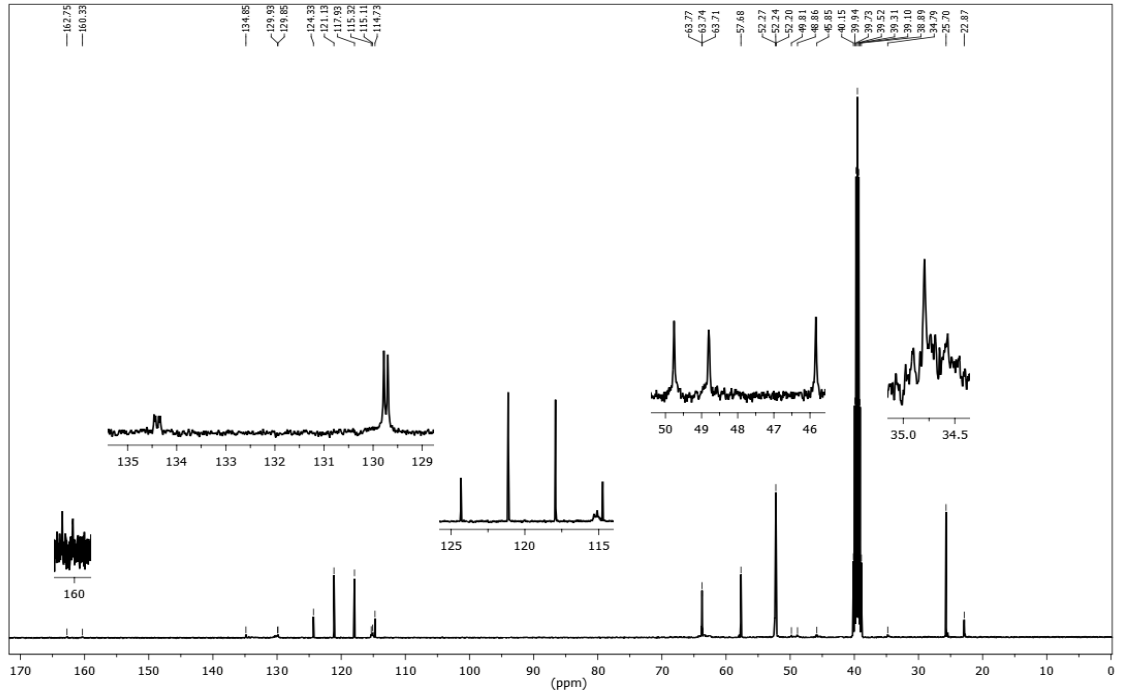
Şekil 7.4.4. Bileşik **8**'in ^{13}C NMR spektrumu



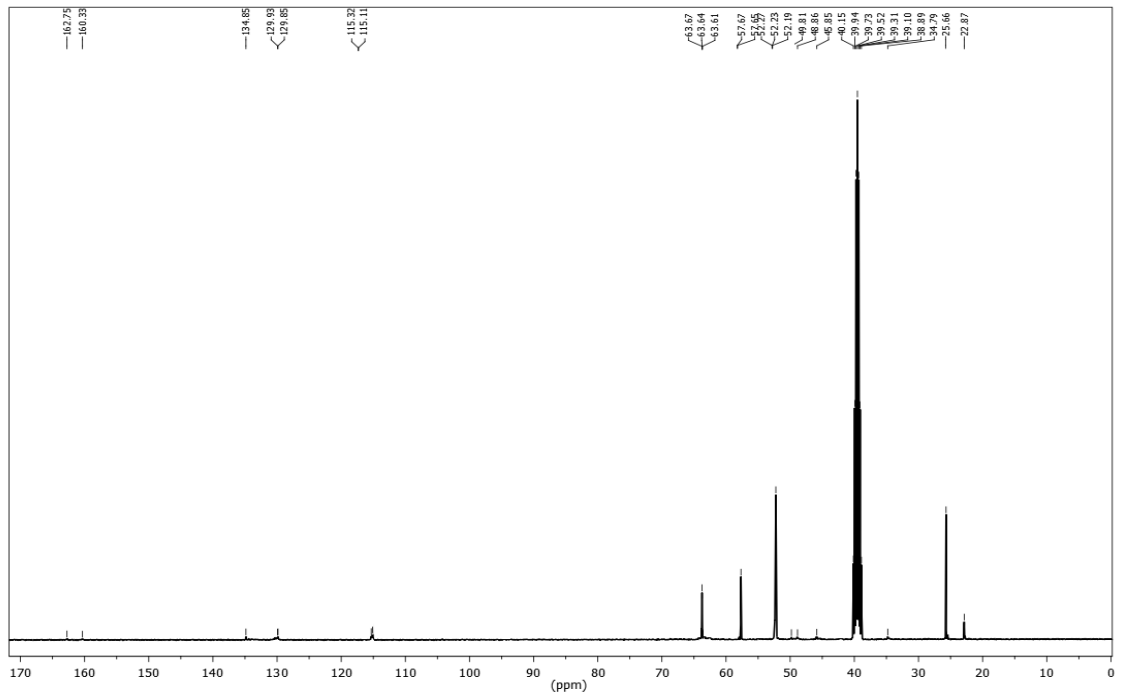
Şekil 7.4.5. Bileşik **9**'un ¹³C NMR spektrumu



Şekil 7.4.6. Bileşik **10**'un ¹³C NMR spektrumu

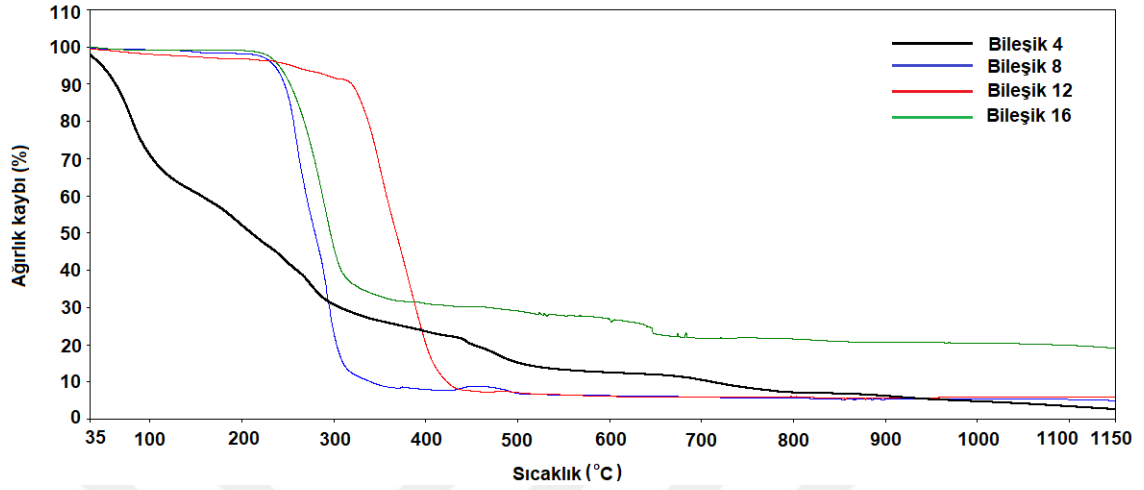


Şekil 7.4.7. Bileşik 12'nin ^{13}C NMR spektrumu

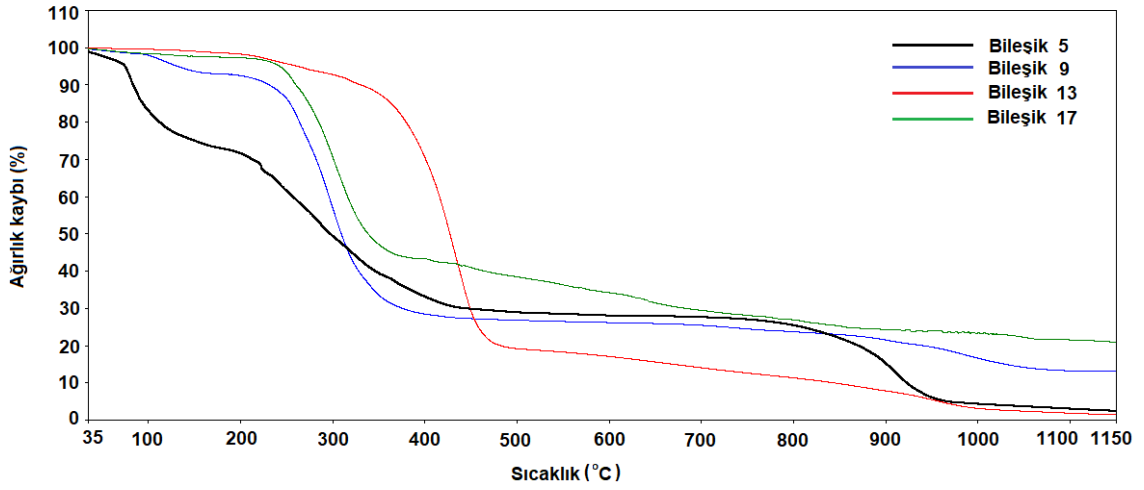


Şekil 7.4.8. Bileşik 16'nın ^{13}C NMR spektrumu

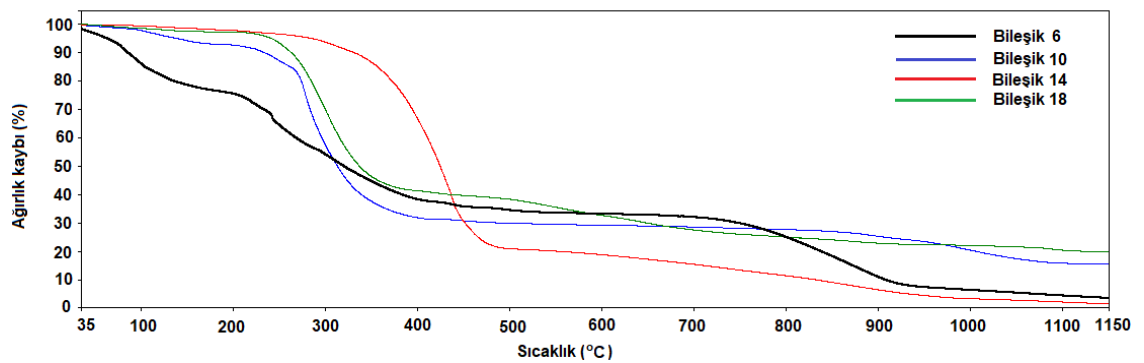
7.5. TG Eğrileri



Şekil 7.5.1. Bileşik 4, 8, 12 ve 16'nın TG eğrileri

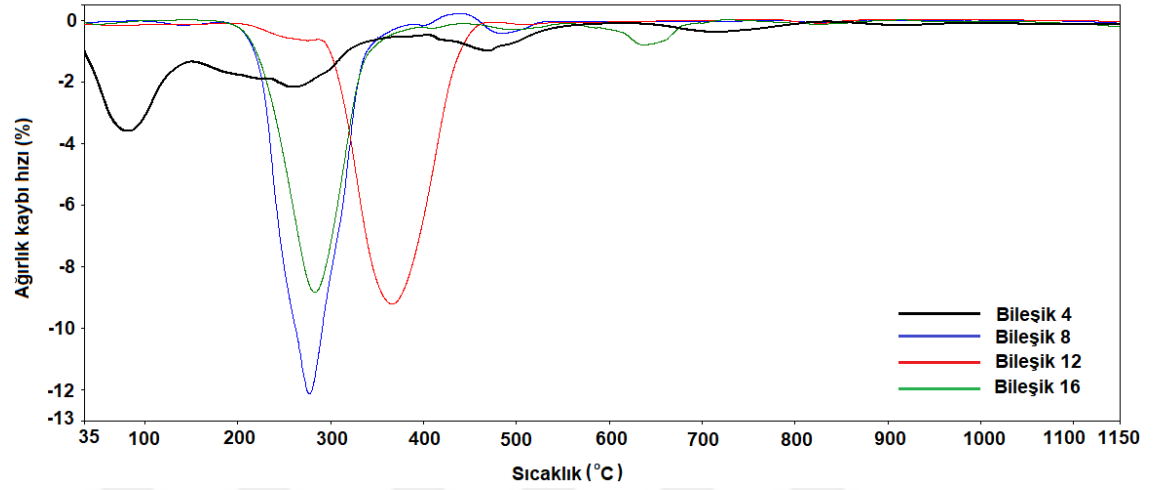


Şekil 7.5.2. Bileşik 5, 9, 13 ve 17'nin TG eğrileri

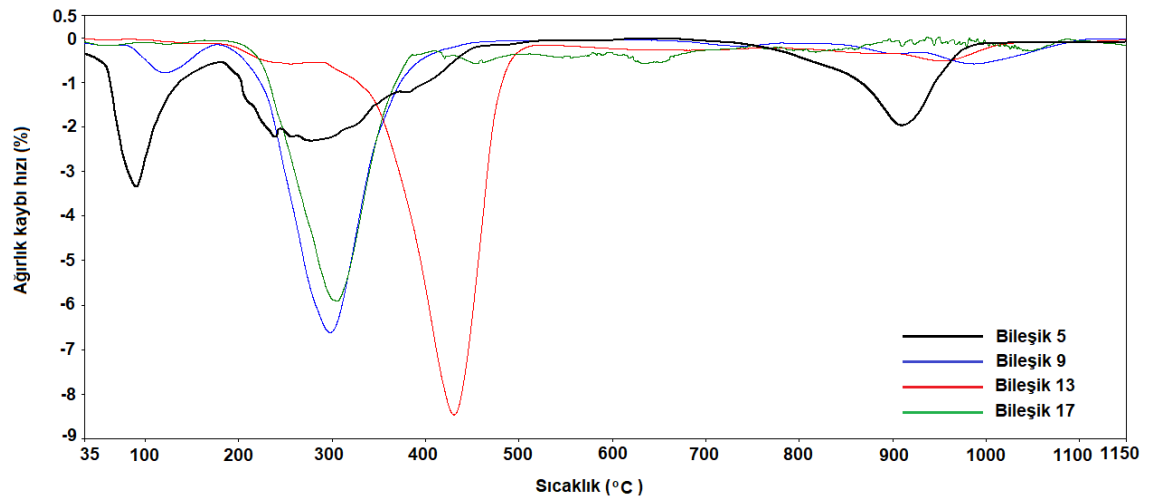


Şekil 7.5.3. Bileşik 6, 10, 14 ve 18'in TG eğrileri

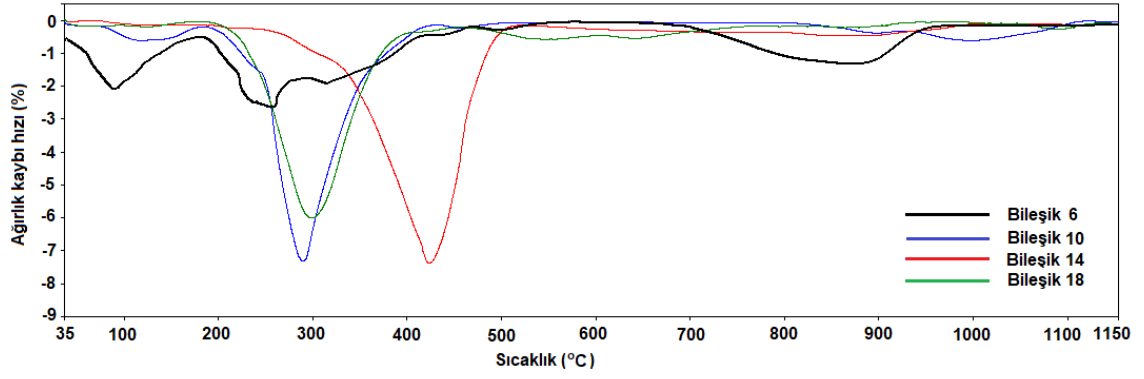
7.6. DTG Eğrileri



Şekil 7.6.1. Bileşik 4, 8, 12 ve 16'nın DTG eğrileri

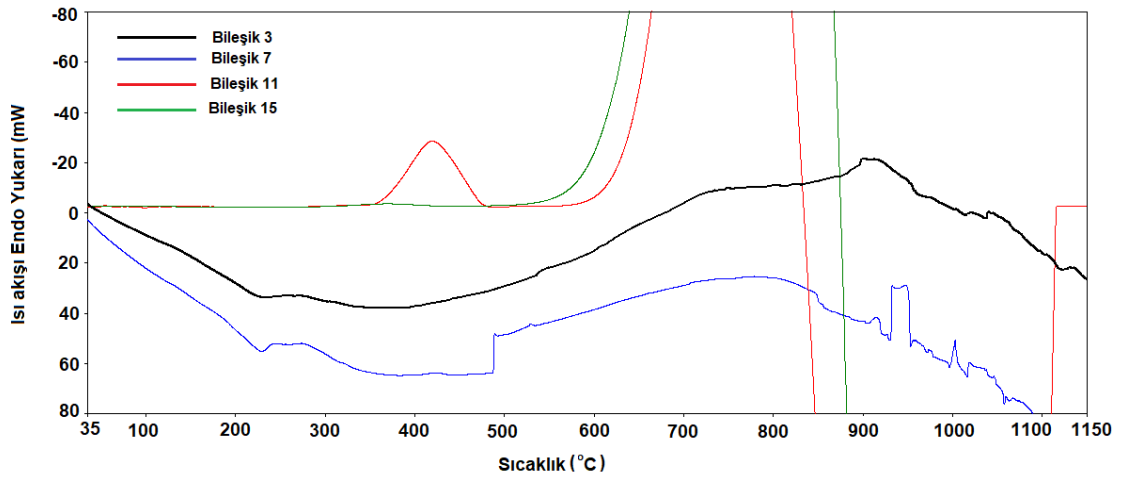


Şekil 7.6.2. Bileşik 5, 9, 13 ve 17'nin DTG eğrileri

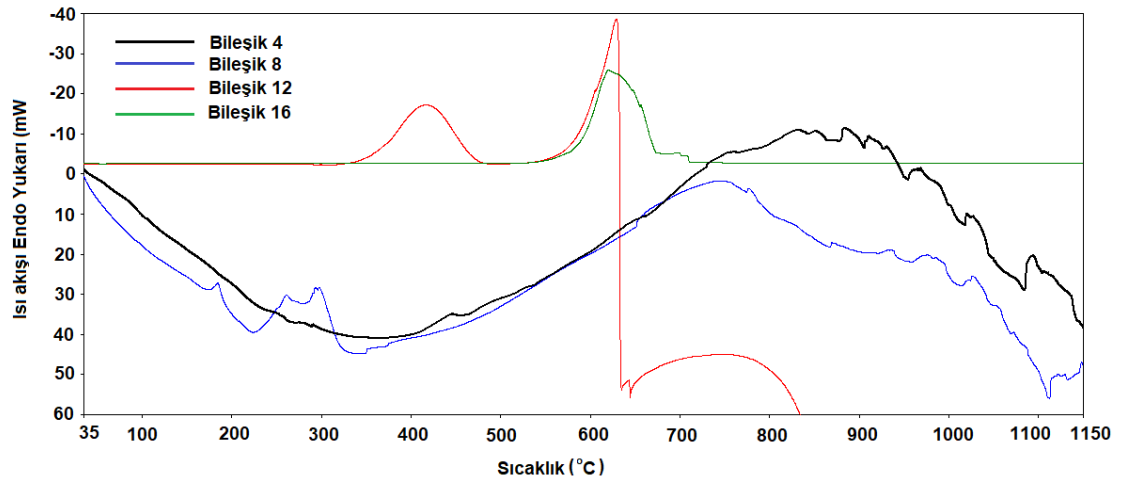


Şekil 7.6.3. Bileşik 6, 10, 14 ve 18'in DTG eğrileri

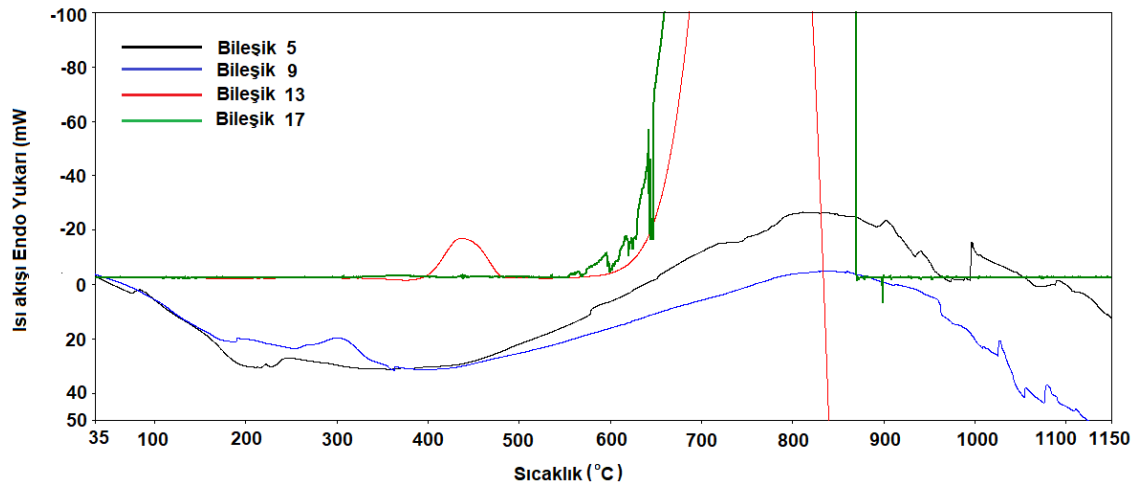
7.7. DSC Eğrileri



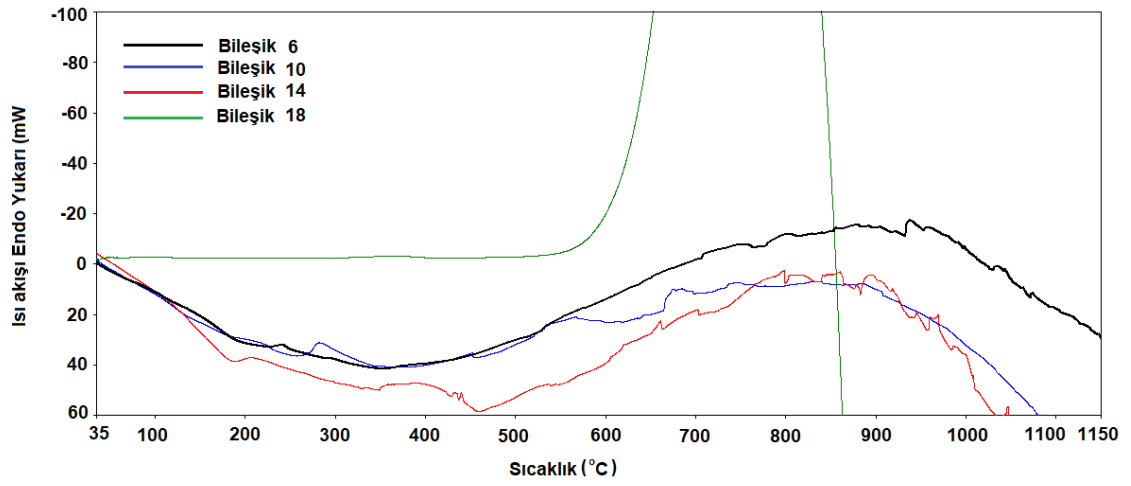
Şekil 7.7.1. Bileşik 3, 7, 11 ve 15'in DSC eğrileri



Şekil 7.7.2. Bileşik 4, 8, 12 ve 16'nın DSC eğrileri

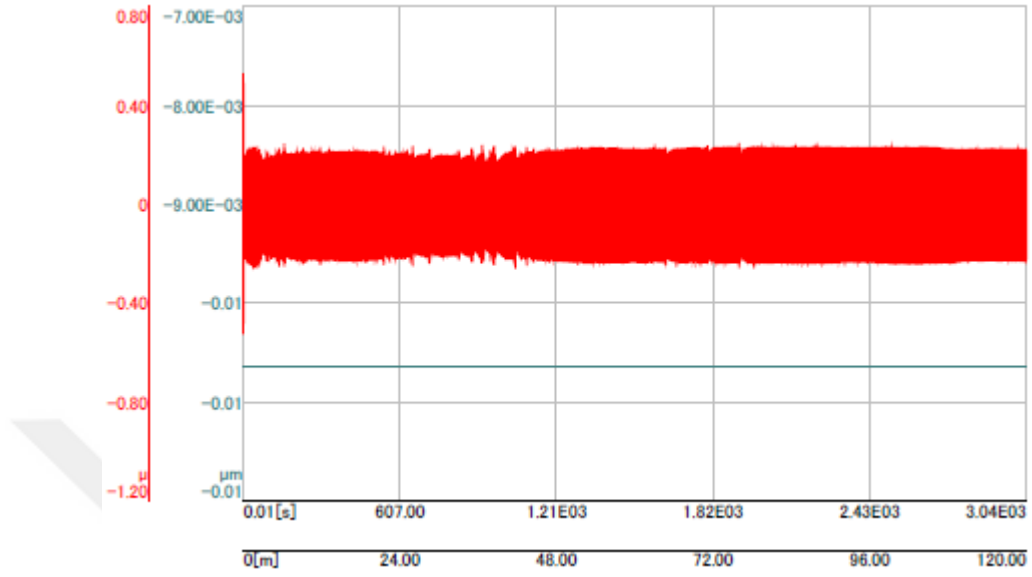


Şekil 7.7.3. Bileşik 5, 9, 13 ve 17'nin DSC eğrileri

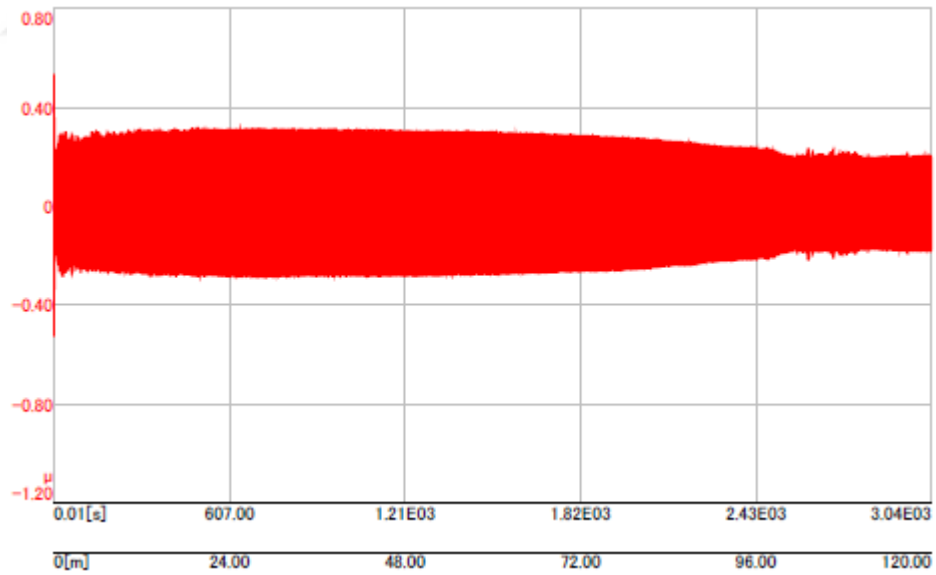


Şekil 7.7.4. Bileşik 6, 10, 14 ve 18'in DSC eğrileri

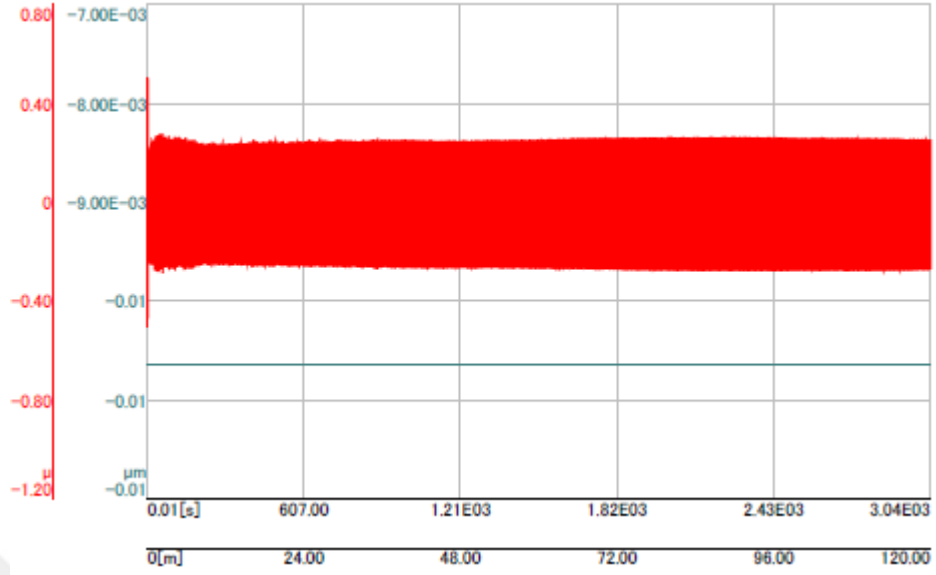
7.8. Aşınma Testinde Sürtünme Katsayısının Değişim Grafikleri



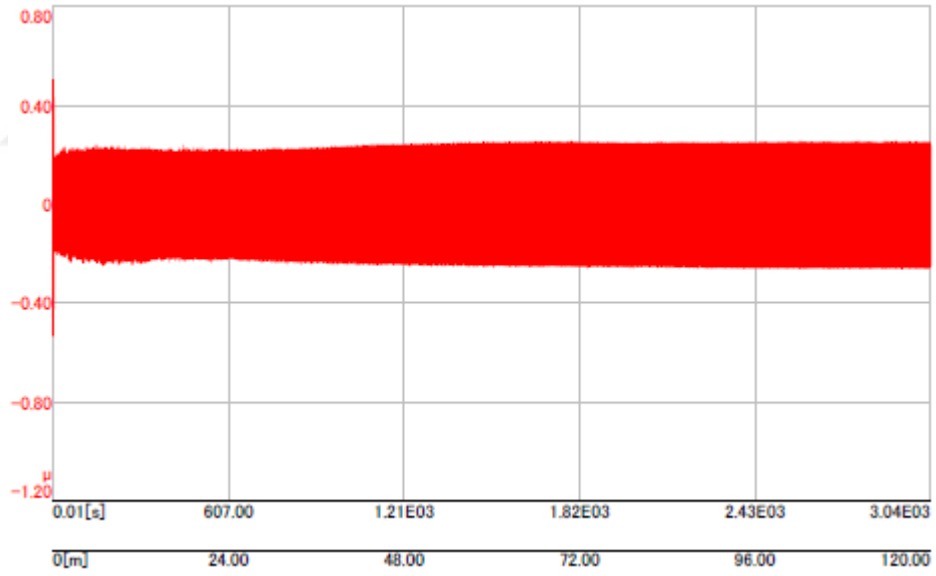
Şekil 7.8.1. Bileşik 7'nin (DMF) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



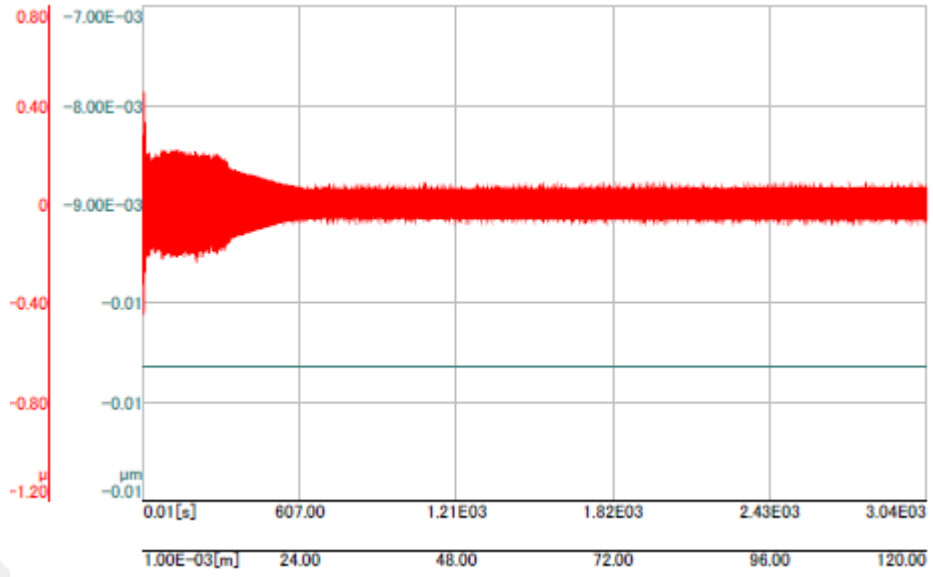
Şekil 7.8.2. Bileşik 8'in (DMF) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



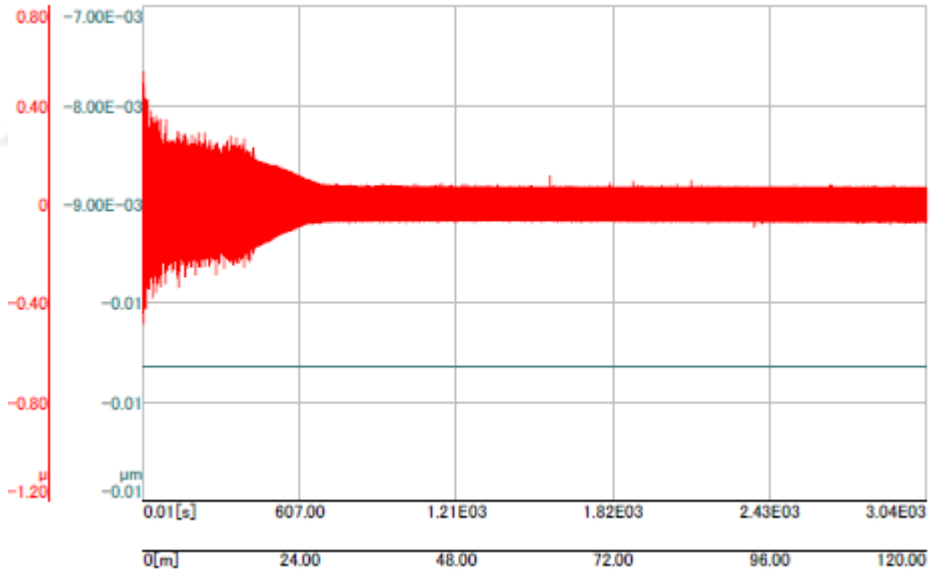
Şekil 7.8.3. Bileşik 9'un (DMF) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



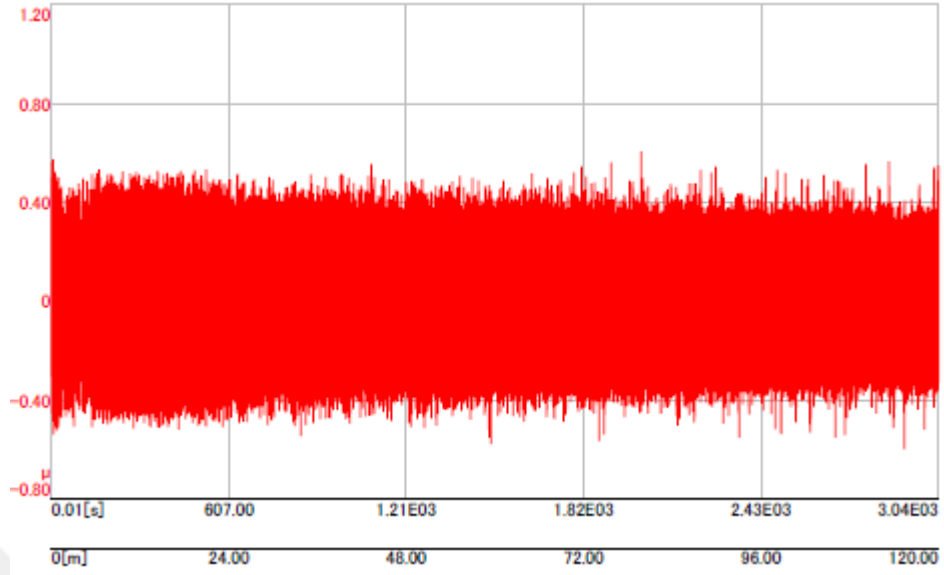
Şekil 7.8.4. Bileşik 10'un (DMF) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



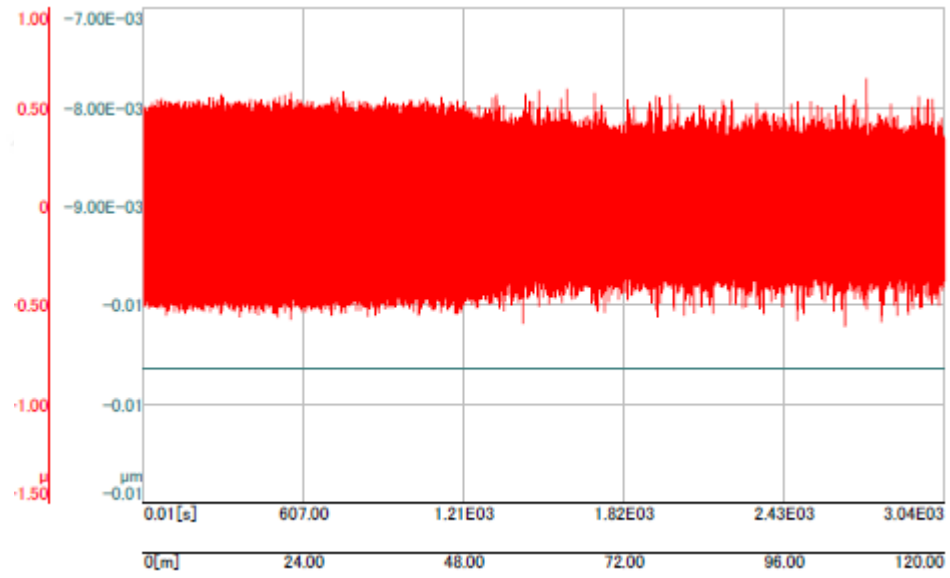
Şekil 7.8.5. Bileşik 11'in (ETAc) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



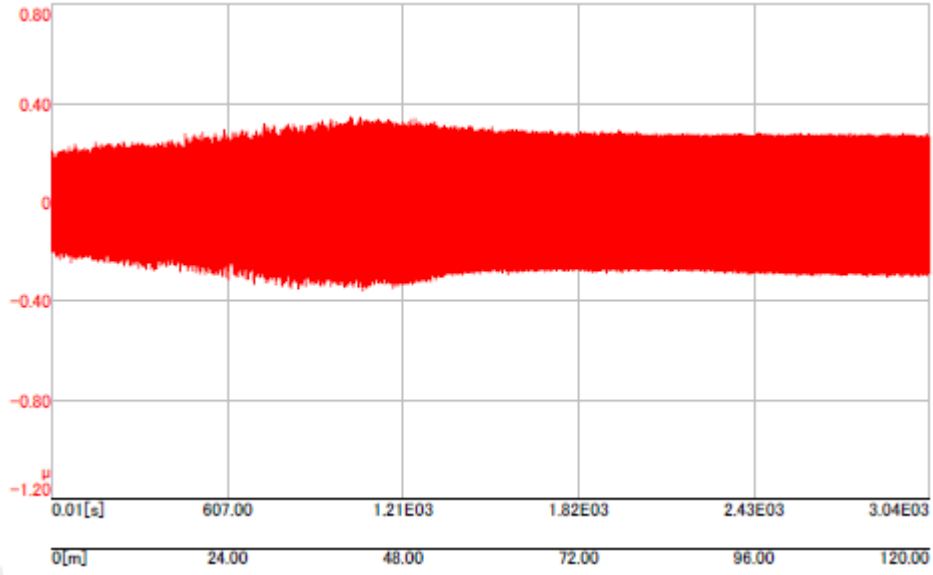
Şekil 7.8.6. Bileşik 12'nin (ETAc) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



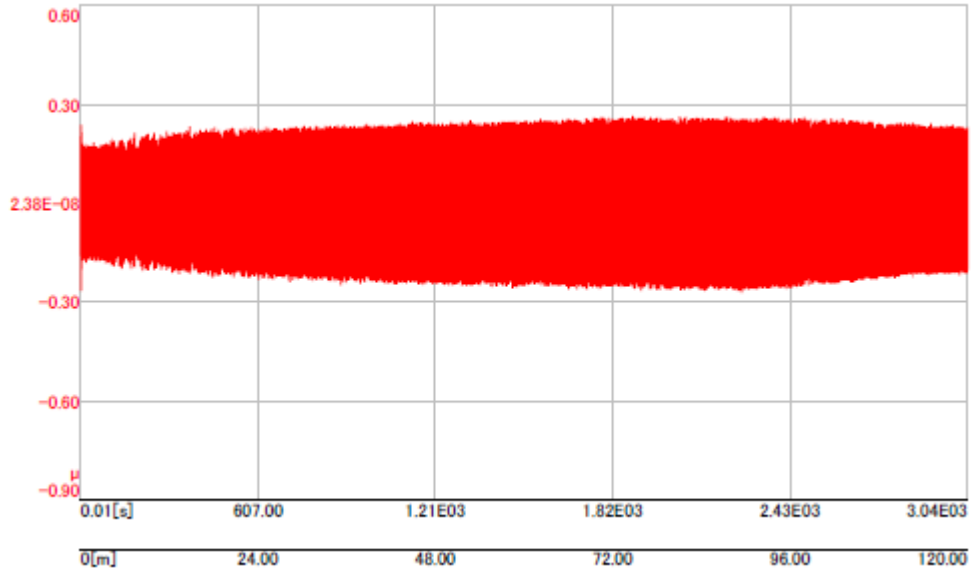
Şekil 7.8.7. Bileşik **13**'ün (DMF) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



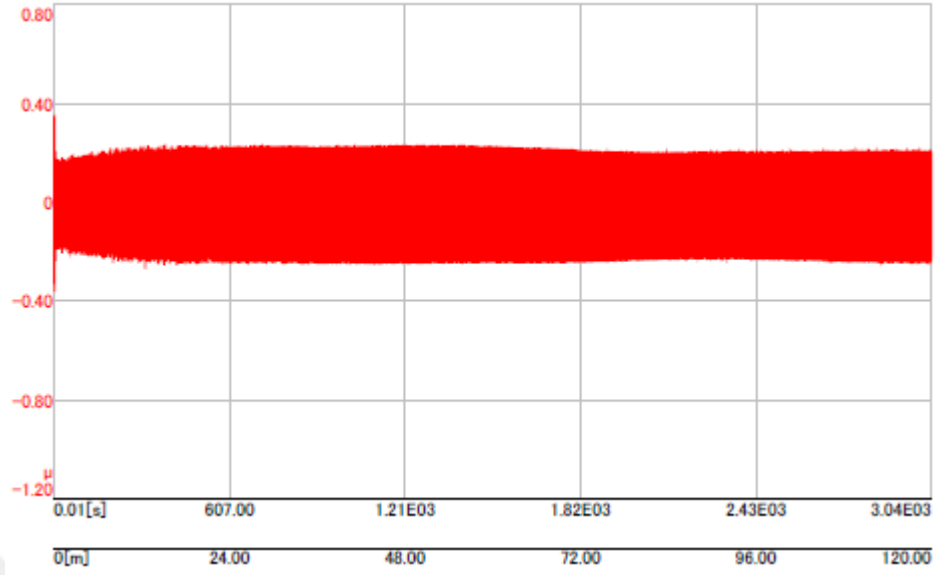
Şekil 7.8.8. Bileşik **14**'ün (DMF) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



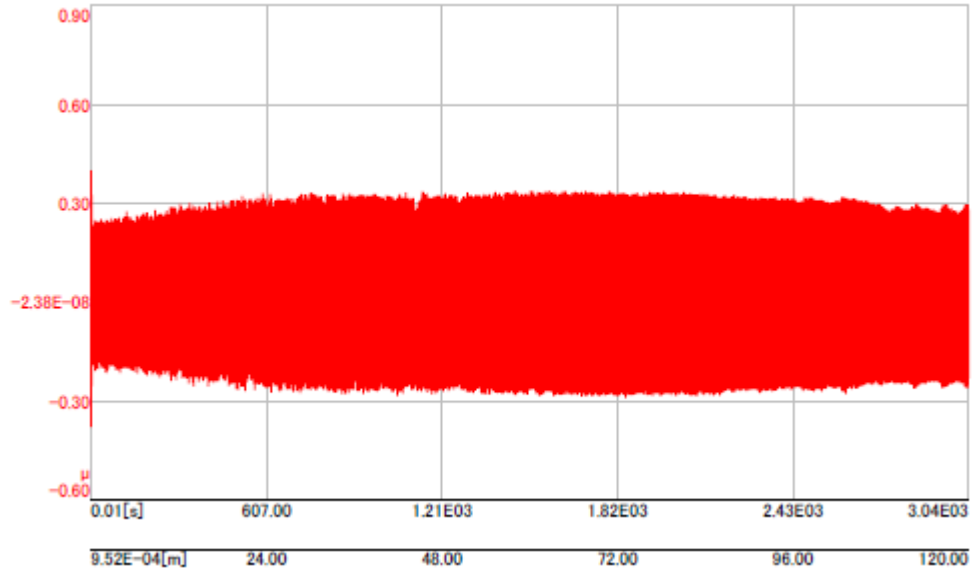
Şekil 7.8.9. Bileşik **15**'in (DMSO) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



Şekil 7.8.10. Bileşik **16**'nın (DMSO) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi

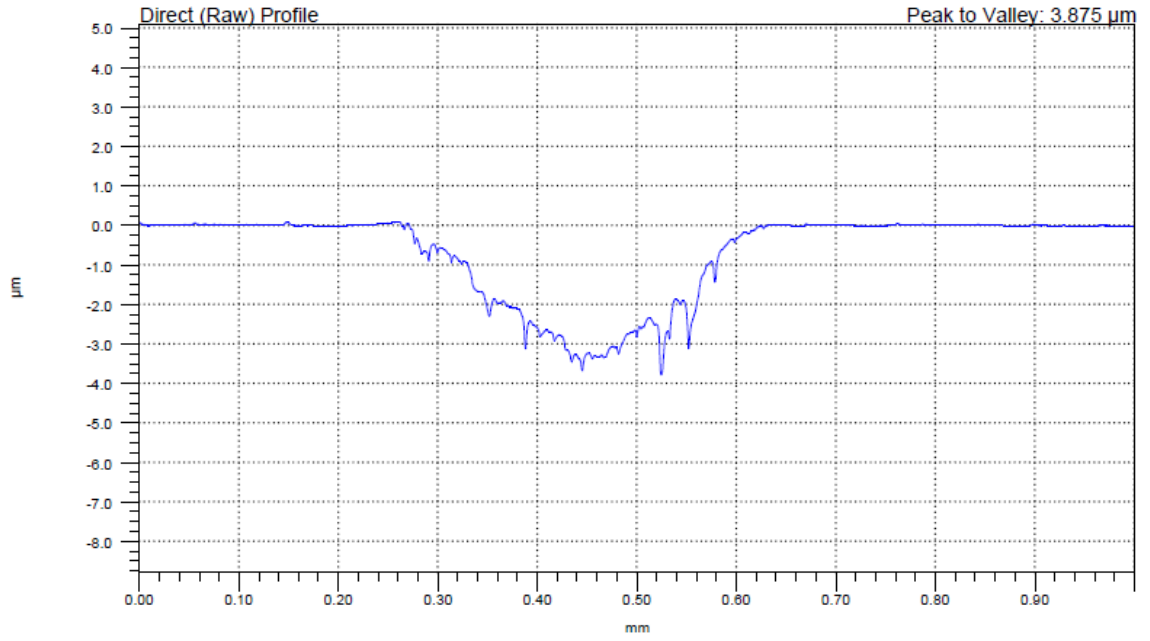


Şekil 7.8.11. Bileşik **17**'nin (DMSO) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi

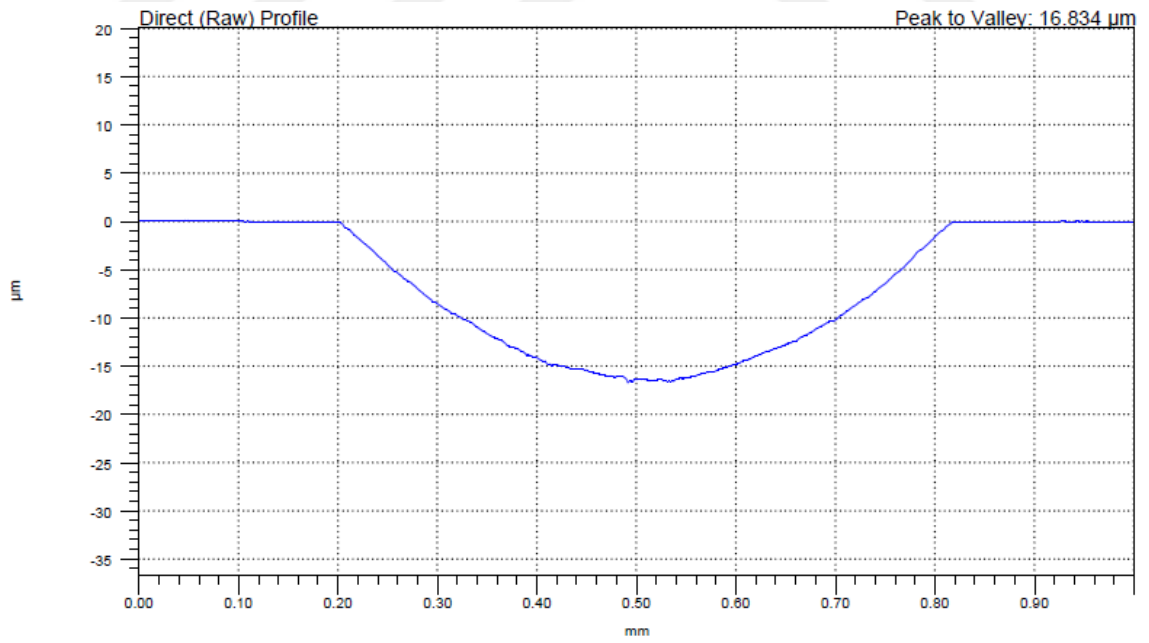


Şekil 7.8.12. Bileşik **18**'in (DMSO) aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi

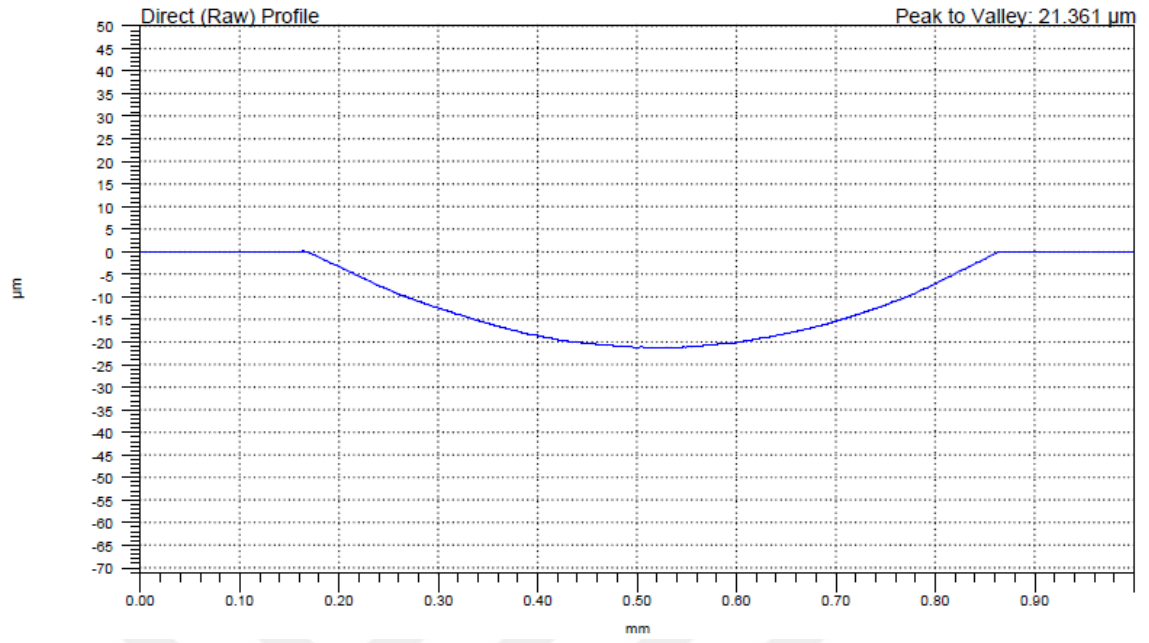
7.9. Aşınma İzi Profilleri



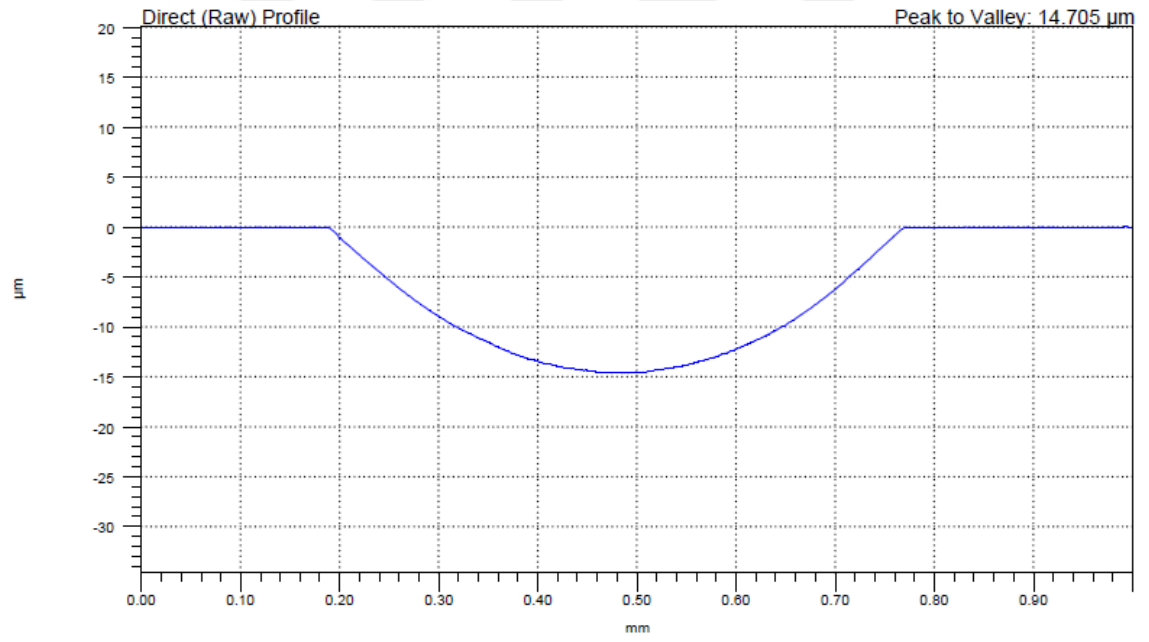
Şekil 7.9.1. Bileşik 7'nin (DMF) aşınma izi görüntüsü



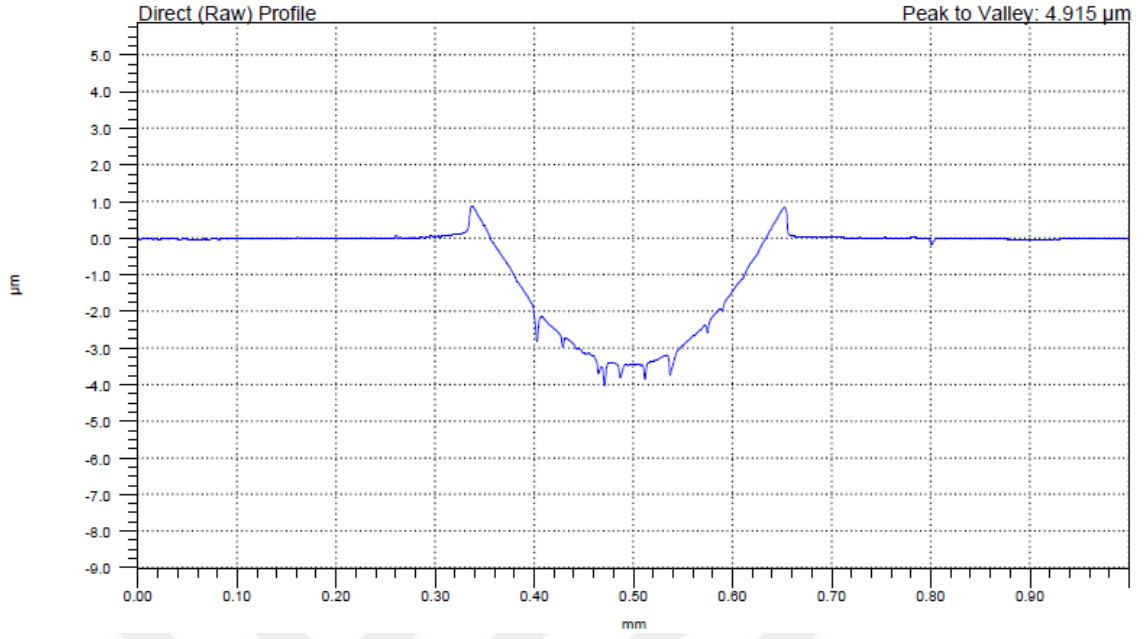
Şekil 7.9.2. Bileşik 8'in (DMF) aşınma izi görüntüsü



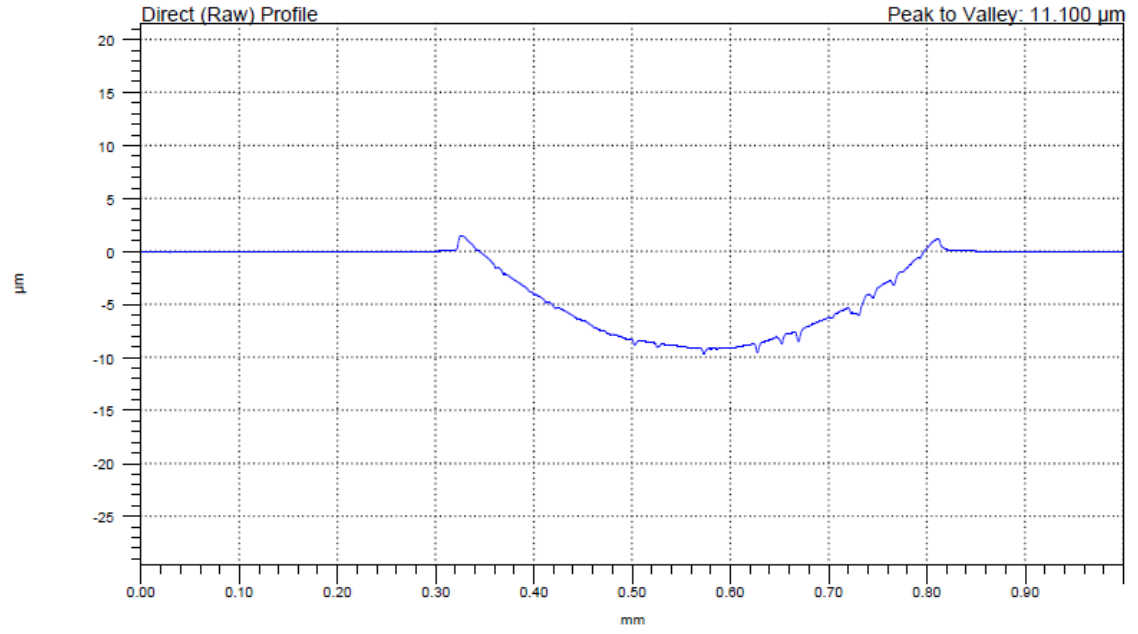
Şekil 7.9.3. Bileşik 9'un (DMF) aşınma izi görüntüsü



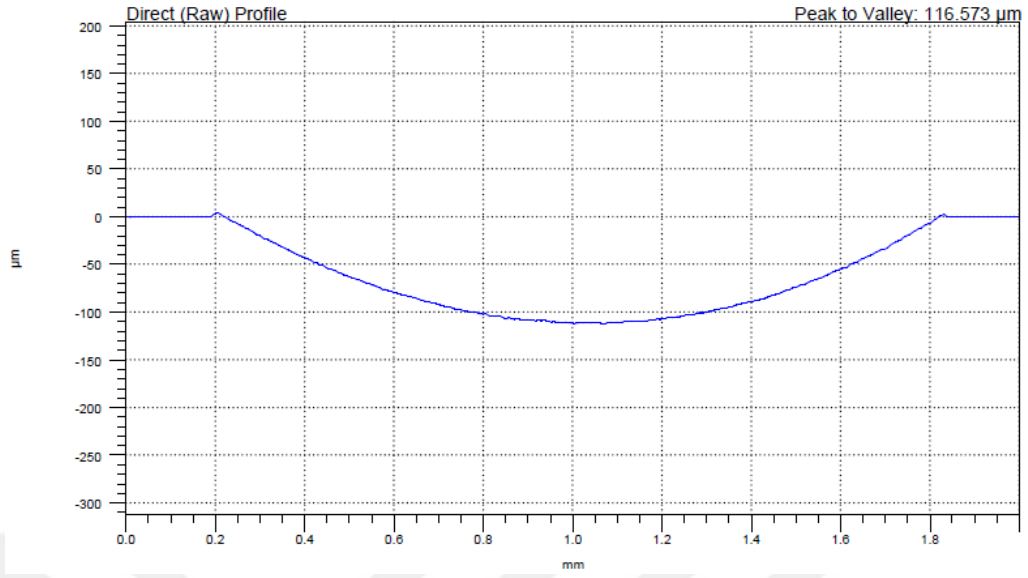
Şekil 7.9.4. Bileşik 10'un (DMF) aşınma izi görüntüsü



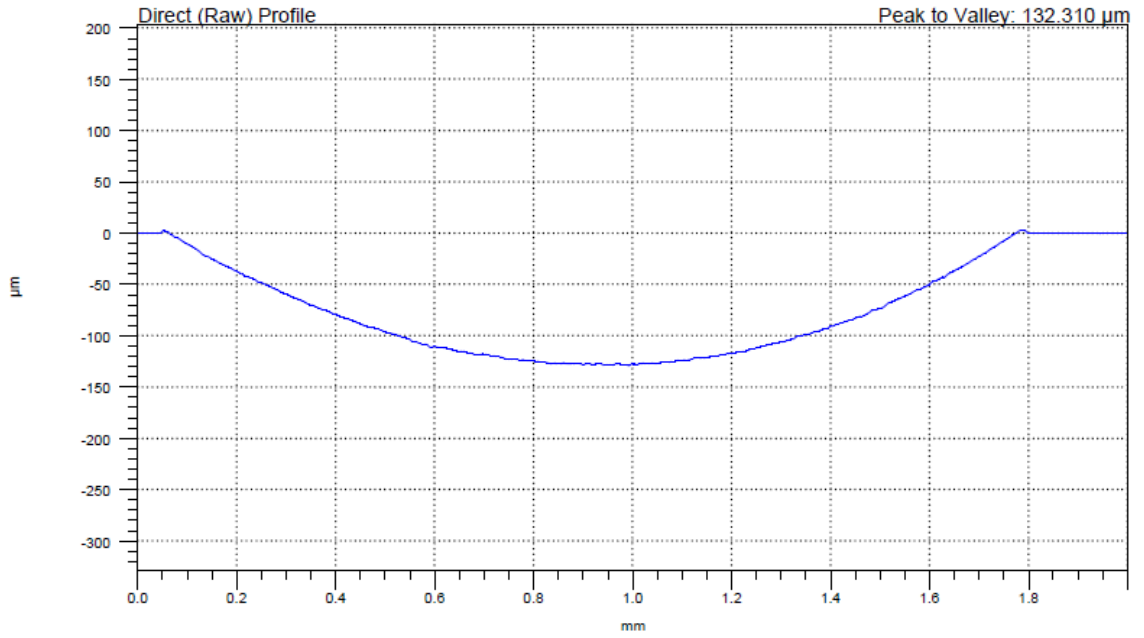
Şekil 7.9.5. Bileşik 11'in (ETAc) aşınma izi görüntüsü



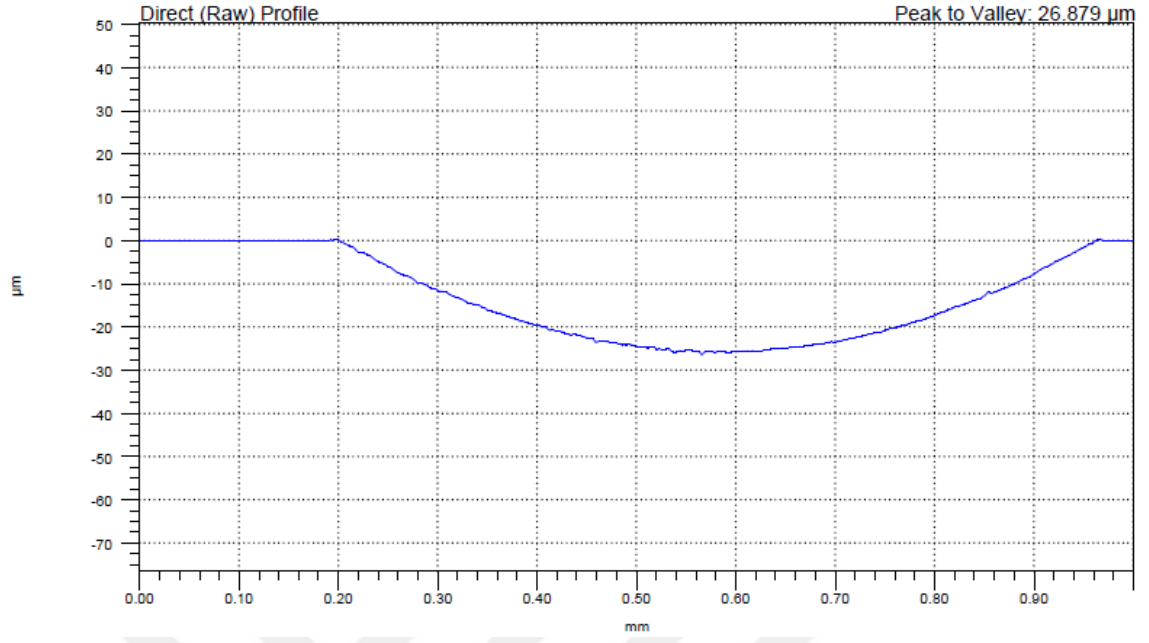
Şekil 7.9.6. Bileşik 12'nin (ETAc) aşınma izi görüntüsü



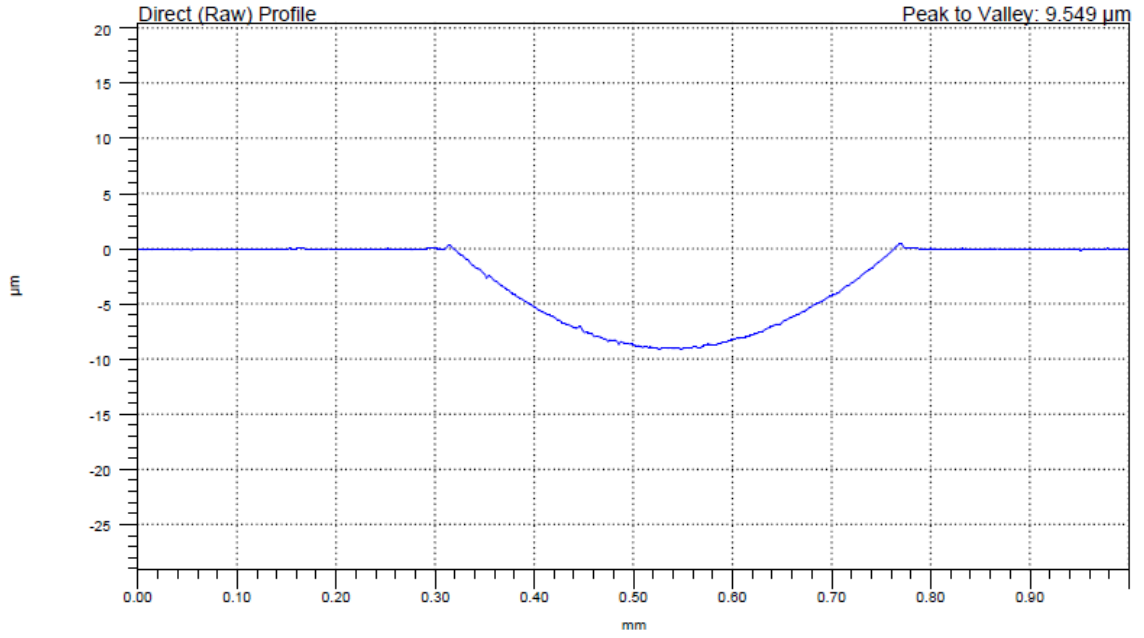
Şekil 7.9.7. Bileşik 13'ün (DMF aşınma izi görüntüsü)



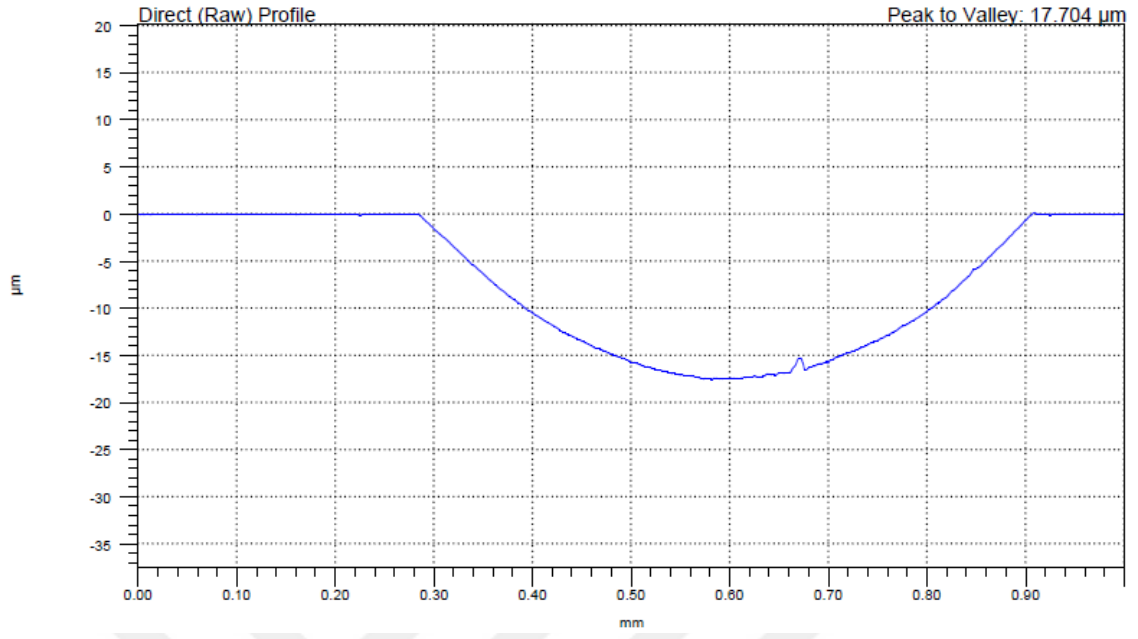
Şekil 7.9.8. Bileşik 14'ün (DMF) aşınma izi görüntüsü



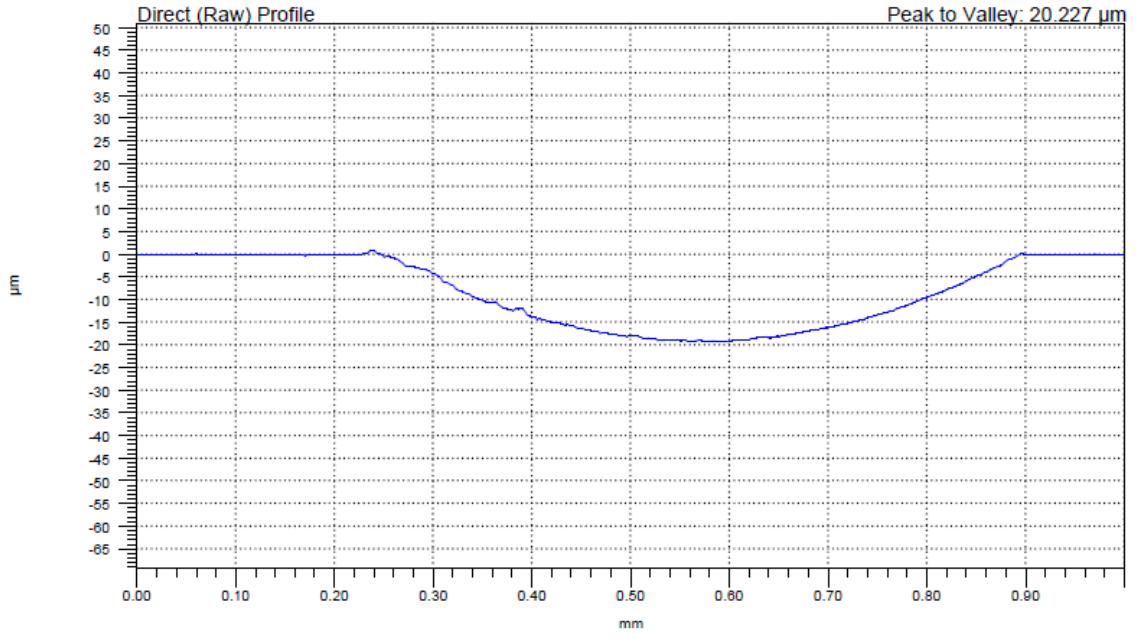
Şekil 7.9.9. Bileşik 15'in (DMSO) aşınma izi görüntüsü



Şekil 7.9.10. Bileşik 16'nın (DMSO) aşınma izi görüntüsü

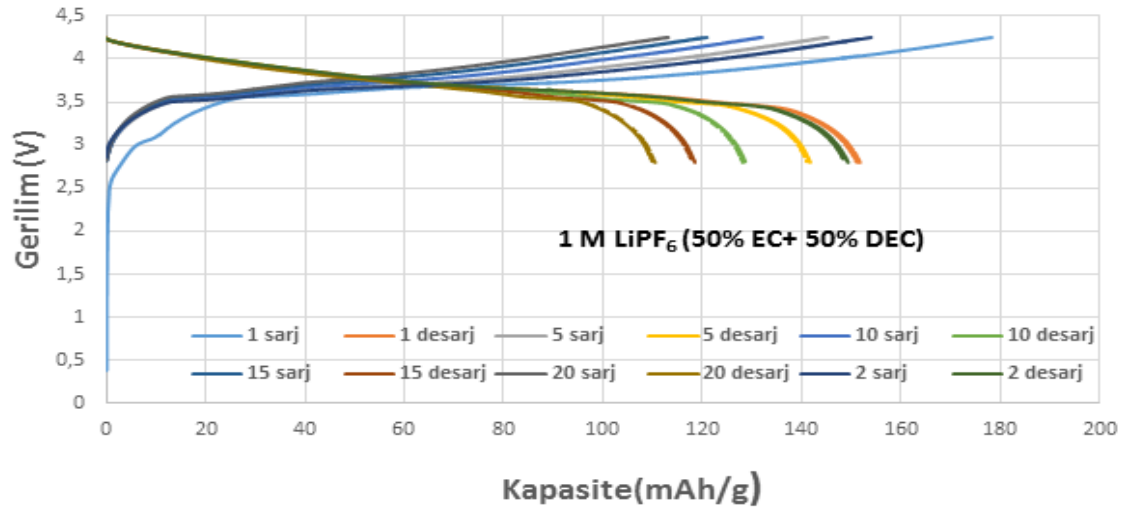


Şekil 7.9.11. Bileşik 17'nin (DMSO) aşınma izi görüntüsü

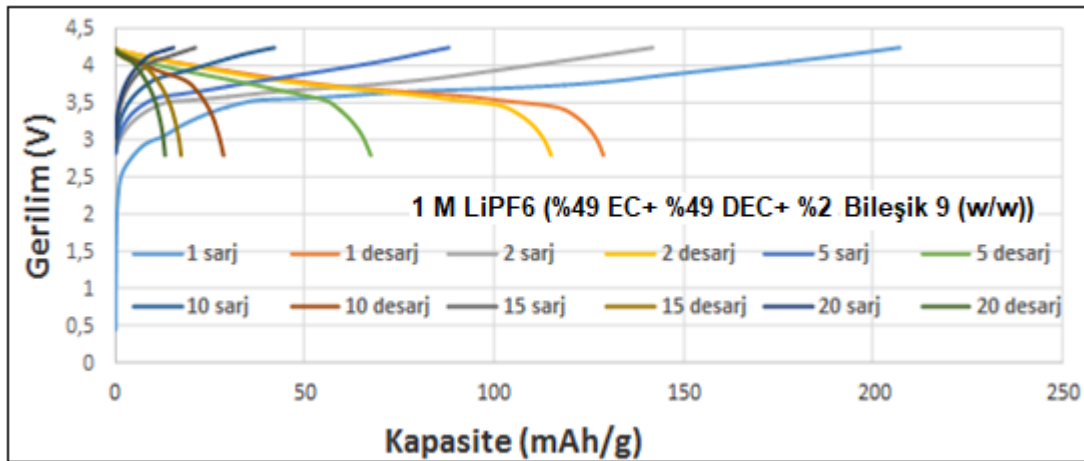


Şekil 7.9.12. Bileşik 18'in (DMSO) aşınma izi görüntüsü

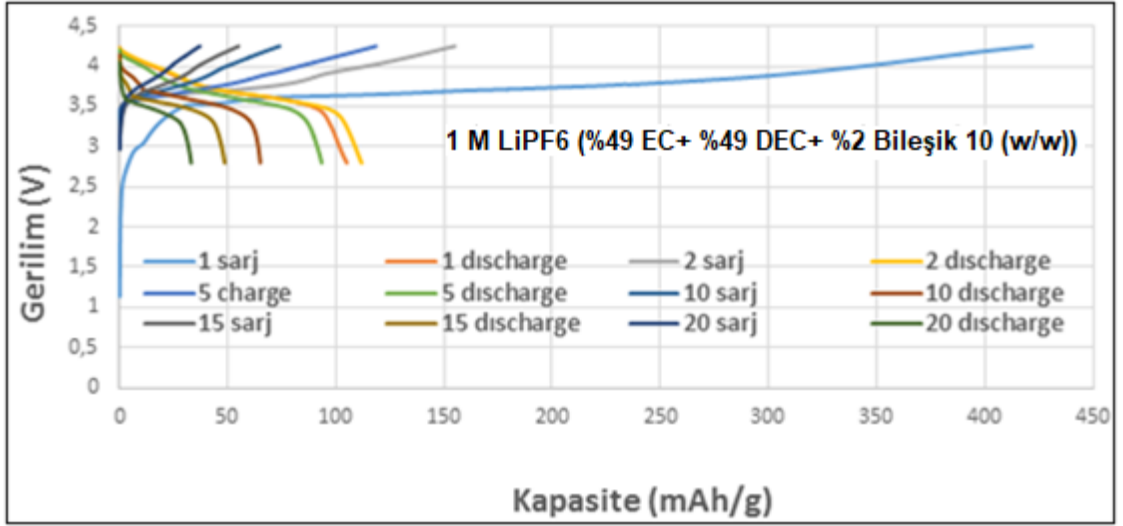
7.10. Şarj/Deşarj Eğrileri



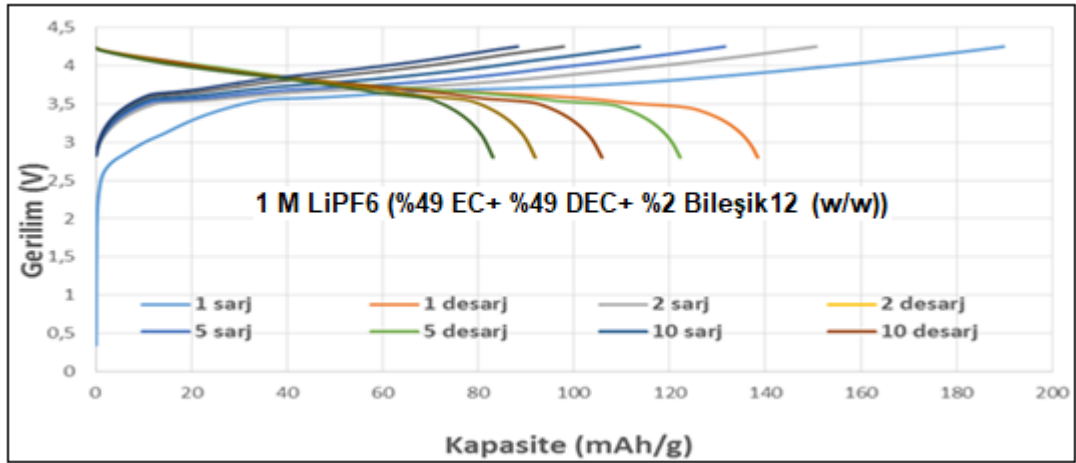
Şekil 7.10.1. Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



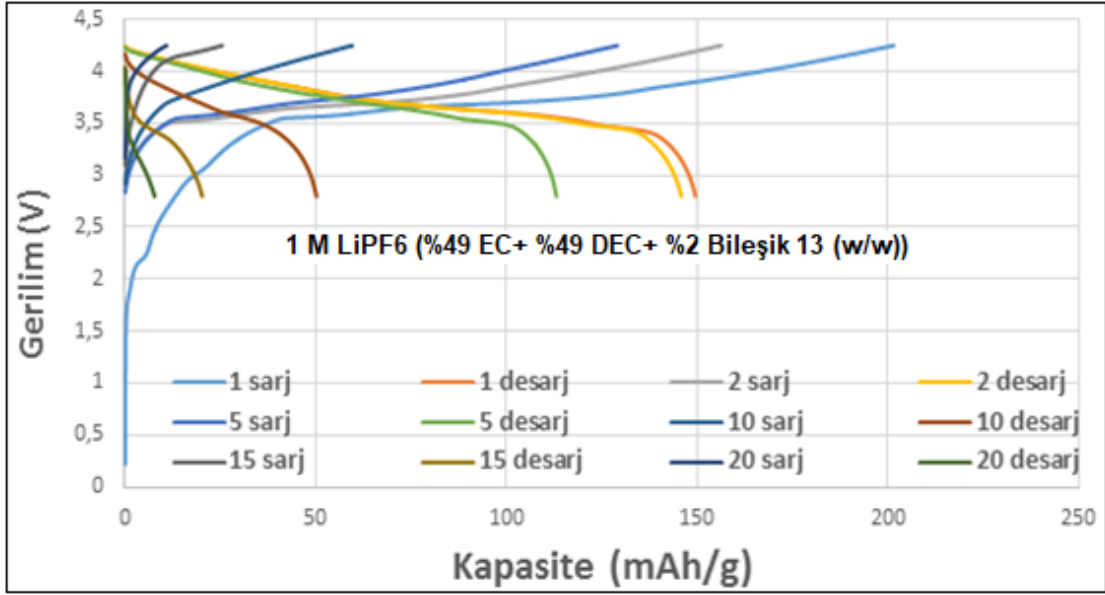
Şekil 7.10.2. Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC:Bileşik 9 (ağırlıkça 49:49:2)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



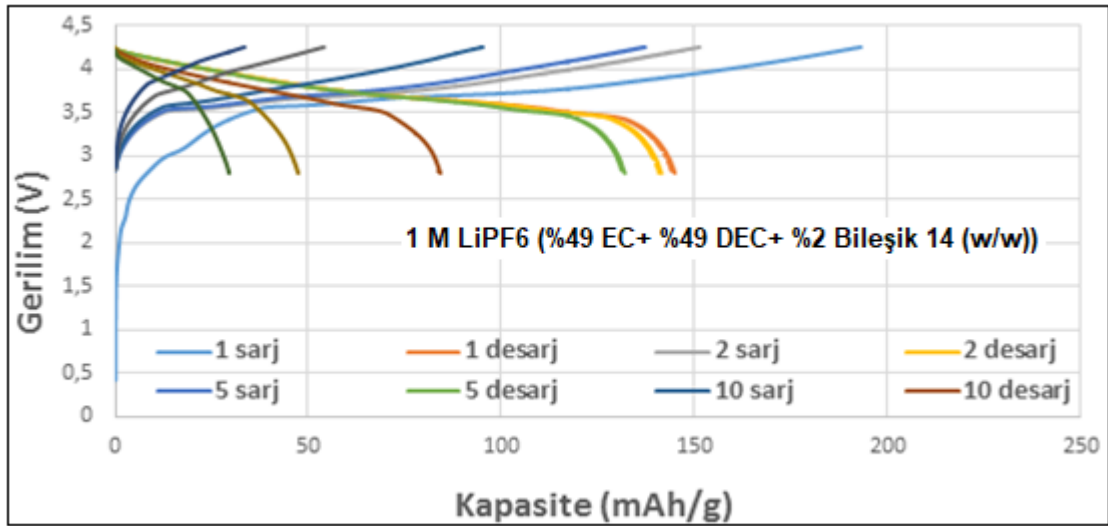
Şekil 7.10.3. Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC:Bileşik 10 (ağırlıkça 49:49:2)/LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



Şekil 7.10.4. Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC:Bileşik 12 (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 7.10.5. Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC:Bileşik 13 (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 7.10.6. Grafit/1M LiPF₆-EC:DEC:Bileşik 14 (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 : Ali DESTEGÜL

Doğum Yeri : Tokat

Doğum Tarihi : 10.06.1979

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lisans : Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
(2002)

Yüksek Lisans : Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim
Dalı (2012)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl: Eyyübiye Anadolu İmam Hatip Lisesi/
ŞANLIURFA, 2016.

Yayınları (SCI ve diğer)

Destegül, A., Akbaş, H., Karadağ, A., Canımkuşbey, B., Yerli, Y., Tekin, K.C., Malayoğlu, U. ve Kılıç, Z. 2019, 'Synthesis and structural and thermal properties of cyclotriphosphazene-based ionic liquids: tribological behavior and OFET application', *Ionics*, 25, 3211-3222.

Akbaş, H., Karadağ, A., **Destegül, A.**, Çakırlar, Ç., Yerli, Y., Tekin, K.C., Malayoğlu, U. ve Kılıç, Z. 2019. Synthesis, spectroscopic, thermal and dielectric properties of phosphazene based ionic liquids: OFET application and tribological behavior. *New Journal of Chemistry*, 43, 2098-2110.

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, 482-95.

Karadağ, A. ve **Destegül, A.** 2013, 'N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine-based ionic liquids: Synthesis, structural characterization, thermal, dielectric and catalytic properties', *Journal of Molecular Liquids*, 177, 369-75.

Proje çalışmaları

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