

DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YENİ İMİDAZOL BAZLI MONOMERLERİN
SENTEZLERİ VE UYGULAMALARI



Murat YILDIZ

Eylül, 2022
İZMİR

YENİ İMİDAZOL BAZLI MONOMERLERİN SENTEZLERİ VE UYGULAMALARI

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Doktora Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Doktora Programı

Murat YILDIZ

Eylül, 2022

İZMİR

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MURAT YILDIZ, tarafından **PROF. DR. SERAP ALP** yönetiminde hazırlanan “**YENİ İMİDAZOL BAZLI MONOMERLERİN SENTEZLERİ VE UYGULAMALARI**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Serap ALP

Yönetici

Prof. Dr. Yoldaş SEKİ

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof. Dr. Hakan AKAT

Tez İzleme Komitesi Üyesi

Prof.Dr. Tamer KARAYILDIRIM

Jüri Üyesi

Prof.Dr. Derya GÜLCEMAL

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Okan FISTIKOĞLU,

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TESEKKÜRLER

Danışmanım olarak tez konusunu belirleyen, desteğini esirgemeyen değerli hocam, Prof. Dr. Serap ALP'e teşekkür ederim.

Tez izlemelerimde süresince beni yönlendiren ve her türlü bilgilerini benimle paylaşan değerli hocalarım Prof. Dr. Stephen Thomas ASTLEY, Prof. Dr. Yoldaş SEKİ ve Prof. Dr. Hakan AKAT'a teşekkür ederim. Üniversite hayatım boyunca yanımda olan her aşamada yanımda destek olan kıymetli hocam Doç. Dr. Derya TOPKAYA TAŞKIRAN ve analizlerimde her türlü desteği benden esirgemeyen değerli hocam Doç Dr. Aylin ALTINIŞIK TAĞAÇ'a teşekkür ederim.

Dokuz Eylül Üniversitesi Kimya Bölümü Organik Kimya Laboratuvarı'ndaki arkadaşlarıma desteklerinden dolayı teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi manevi her türlü desteğini vermekten çekinmeyen, bugünlere gelmemde en önemli katkıları sunan sevgili ablam Serpil SEVER'e ve bu süreçte beni yalnız bırakmayan aileme ve canım eşim Ceren YILDIZ'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Murat YILDIZ

YENİ İMİDAZOL BAZLI MONOMERLERİN SENTEZLERİ VE UYGULAMALARI

ÖZ

Bu çalışmada imidazol grubu içeren yeni monomerler sentezlenmiş ve elde edilen monomerlerin çeşitli uygulamalarda kullanılabilirliğinin ortaya koyulması amacıyla çeşitli uygulama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İmidazol halkasının C² karbonuna bağlı bulunan asidik hidrojen yerine hidroksimetil grubu takılarak molekülün hem kararlılığının artırılması hem de eterik ve esterik yapıdaki türevlendirmelerin bu konumdan gerçekleştirilmesi ile genel imidazol halkasının aktifliğinin artırılması hedeflenmiştir.

Başlangıç olarak belirlenen imidazol türevleri 2-hidroksimetil-1-metilimidazol (2-HM-1-MIm) ve 2-hidroksimetil-1-vinilimidazol (2-HM-1-VIm) bileşikler sentezlenmiştir. Azot ve oksijen üzerinden gerçekleştirilen eterleşme, esterleşme tepkimeleri ile türevlendirmeler yapılmış, kuaternizasyon tepkimeleri ile polimerleştirme uygulamaları için allilik ve akrilik gruplar kullanılmıştır. Ayrıca polikondenzasyon monomeri olarak planlanan diol yapıları sentezlenmiştir. Sentezlenen monomerlerin yapıları FT-IR, ¹H NMR ve ¹³C NMR yöntemleri ile aydınlatılmış, termal davranışları TGA yöntemleri ile belirlenmiştir.

Elde edilen bazı monomerlerin iletkenlik, tekstil, polimerleşme uygulamaları çalışılmıştır. Fotopolimerizasyon, kopolimerizasyon, radikalik polimerizasyon ve polikondenzasyon yöntemleri ile üretilen polimerlerin yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: İmidazol, İyonik Sıvı, Poliiyonik Sıvı, Monomer, Polimer

SYNTHESIS AND APPLICATION OF NEW IMIDAZOLE BASED MONOMERS

ABSTRACT

In this study, new monomers containing imidazole group were synthesized and various application studies were carried out in order to demonstrate the usability of the obtained monomers in various applications. It is aimed to increase the stability of the molecule by replacing the acidic hydrogen attached to the C² carbon of the imidazole ring, by replacing the acidic hydrogen group, and to increase the activity of the general imidazole ring by performing derivatizations in etheric and esteric structures from this position.

Initially compound determined imidazole derivatives 2-hydroxymethyl-1-methylimidazole (2-HM-1-MIm) and 2-hydroxymethyl-1-vinylimidazole (2-HM-1-VIm) compounds were synthesized. Derivatizations were made by etherification and esterification reactions carried out over nitrogen and oxygen, and allylic and acrylic groups were used for polymerization applications with quaternization reactions. In addition, diol structures planned as polycondensation monomers were synthesized. The structures of the synthesized monomers were elucidated by FT-IR, ¹H NMR and ¹³C NMR methods, and their thermal behavior was determined by TGA methods.

Conductivity, textile and polymerization applications of some monomers obtained were studied. Structural characterizations of polymers produced by photopolymerization, copolymerization, radical polymerization and polycondensation methods were carried out.

Keywords: Imidazole, Ionic Liquid, Polyionic Liquid, Monomer, Polymer

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU	ii
TESEKKÜRLER.....	iii
ÖZ.....	iv
ABSTRACT.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	x
TABLolar LİSTESİ	xv

BÖLÜM BİR-GİRİŞ 1

1.1 İmidazol ve Türevleri	5
1.1.1 2-Substitüe İmidazoller	7
1.1.2 4(5)- Substitüe İmidazoller.....	9
1.1.3 N-Substitüe İmidazoller	10
1.1.4 N,N'-Disubstitüe İmidazoller.....	11
1.2 İyonik Sıvılar	11
1.2.1 İyonik Sıvı Genel Sentez Yöntemleri.....	14
1.2.2 İyonik Sıvıların Özellikleri.....	15
1.2.2.1 Termal Özellikleri.....	15
1.2.2.2 Kimyasal Kararlılık	18
1.2.2.3 Fiziksel Özellikleri	20
1.2.3 Uygulamaları	22
1.2.3.1 Çözücü Olarak Kullanımı.....	23
1.2.3.2 Ayırma Uygulamaları	25
1.2.3.3 Polimer Uygulamaları	26
1.3 Poliiyonik Sıvılar	27
1.3.1 İyonik Sıvı ile Poliiyonik Sıvı Farkları	29
1.3.2 Poliiyonik Sıvı Özellikleri.....	30
1.3.2.1 Camsı Geçiş Sıcaklığı.....	30
1.3.2.2 İyonik İletkenlik	31
1.3.2.3 Poliiyonik Sıvıların Çözünürlükleri.....	33

1.3.2.4 Termal Kararlılık	34
1.3.2.5 Kimyasal ve Elektrokimyasal Kararlılık	35
1.3.3 Poliyonik Sıvı Sentezi	35
1.3.3.1 Monomer Sentezi	35
1.3.3.2 Polimer Sentezi.....	36
1.3.4 PIL Uygulama Alanları	39
1.3.4.1 Elektrokimyasal cihazlar	39
1.3.4.2 Yakıt Hücreleri	40
1.3.4.3 Kimyasal Sensör.....	42
BÖLÜM İKİ-MATERYAL METOT	43
2.1 Monomer Sentezleri	44
2.1.1 2-Hidroksimetil-1-metilimidazol Sentezi (2-HM-1-MIm).....	44
2.1.2 2-Hidroksimetil-1-vinilimidazol Sentezi (2-HM-1-VIm)	45
2.1.3 3-Allil-2-hidroksimetil-1-metilimidazolyum klorür Sentezi ([AHMMIm][Cl])	46
2.1.4 3-Allil-2-hidroksimetil-1-metilimidazolyum tetrafloroborat Sentezi ([AHMMIm][BF ₄])	47
2.1.5 3-Allil-2-hidroksimetil-1-vinilimidazolyum klorür Sentezi ([AHMVIm][Cl]).....	48
2.1.6 3-Bütil-2-hidroksimetil-1-vinilimidazolyum bromür Sentezi ([BHMVIm][Br]).....	49
2.1.7 2-Alliloksimetil-1-metilimidazol Sentezi (2-AOM-1-MIm).....	50
2.1.8 2-Alliloksimetil-1-vinilimidazol (2-AOM-1-VIm) Sentezi	51
2.1.9 (1-metil-1H-imidazol-2-il)metil metakrilat Sentezi (1-MIm-2-MMA)....	52
2.1.10 (1-vinil-1H-imidazol-2-il)metil metakrilat Sentezi (1-VIm-2-MMA)53	
2.1.11 3-Hidroksietil-2-hidroksimetil-1-metilimidazolyum Klorür Sentezi ([HEHMMIm][Cl]).....	54
2.1.12 3-Hidroksietil-2-hidroksimetil-1-metilimidazolyum Tetrafloroborat Sentezi ([HEHMMIm][BF ₄]).....	55

2.1.13 3-Hidroksietil-2-hidroksimetil-1-vinilimidazolyum klorür Sentezi ([HEHMMVIm][Cl])	56
2.2 Uygulamalar	57
2.2.1 Polimer Uygulamaları	57
2.2.1.1 p[AHMMVIm][Cl] Sentezi	57
2.2.1.2 p([2-AOM-1-MIm]-co-[MMA]) Sentezi	58
2.2.1.3 2,2'-((Maleoilbis(oksi))bis(metilen))(3-(2-hidroksietil)-1- metilimidazolyum Klorür Sentezi ([MA])([HEHMMIm][Cl] ₂) Sentezi ..	59
2.2.1.4 p([HEHMMVIm][Cl]) Sentezi	59
2.2.2 İletkenlik Uygulamaları.....	60
2.2.3 Tekstil Uygulamaları.....	60
BÖLÜM ÜÇ-SONUÇLAR	61
3.1 Sentezlenen Monomerlerin Yapısal Analizleri.....	61
3.1.1 2-HM-1-MIm Yapısal Analizi.....	61
3.1.2 2-HM-1-VIm Yapısal Analizi	63
3.1.3 [AHMMIm][Cl] Yapısal Analizi.....	65
3.1.4 [AHMMIm][BF ₄] Yapısal Analizi	67
3.1.5 [AHMMVIm][Cl] Yapısal Analizi	69
3.1.6 [BHMVIm][Br] Yapısal Analizi	71
3.1.7 2-AOM-1-MIm Yapısal Analizi.....	73
3.1.8 2-AOM-1-VIm Yapısal Analizi	75
3.1.9 1-MIm-2-MMA Yapısal Analizi	77
3.1.10 1-VIm-2-MMA Yapısal Analizi.....	79
3.1.11 [HEHMMIm][Cl] Yapısal Analizi	81
3.1.12 [HEHMMIm][BF ₄] Yapısal Analizi	83
3.1.13 [HEHMMVIm][Cl] Yapısal Analizi	85
3.2 Polimer Uygulamaları.....	87
3.2.1 p([AHMMVIm][Cl]) Yapısal Analizi.....	87
3.2.2 p([2-AOM-1-MIm]-co-MMA) Yapısal Analizi	89
3.2.3 ([MA])([HEHMMIm][Cl] ₂) Analizi	94

3.2.4 p([HEHMMVIm][Cl]) Yapısal Analizi	96
3.3 İletkenlik Uygulamaları.....	98
3.3.1 [AHMMIm][Cl] İletkenlik Ölçümleri	98
3.3.2 [HEHMMIm][Cl] İletkenlik Ölçümleri.....	99
3.4 Tekstil Uygulamaları	101
BÖLÜM DÖRT-TARTIŞMA	102
KAYNAKLAR.....	110



ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 Mühendislik malzemelerinin tarihsel gelişimi	1
Şekil 1.2 Bazı yaygın kullanılan monomerler ve homopolimerleri	3
Şekil 1.3 İmidazol yapısı	5
Şekil 1.4 Debus imidazol sentezi	5
Şekil 1.5 İmidazolun rezonans yapıları	6
Şekil 1.6 İmidazolun tautomerik dengesi	7
Şekil 1.7 İyonik sıvılarda karbon oluşumu	8
Şekil 1.8 4-substitüe İmidazol Biyomolekülleri.....	9
Şekil 1.9 N-alkil imidazol sentezi	10
Şekil 1.10 N-vinil imidazol sentez yöntemleri.....	10
Şekil 1.11 Yaygın kullanılan iyonik sıvı katyon ve anyonları	11
Şekil 1.12 İmidazolyum iyonik sıvılarının genel sentez yöntemi	14
Şekil 1.13 [AMIM][Cl] bozunma mekanizması.....	18
Şekil 1.14 Kimyasal kararsızlığı etkileyen durumlar	19
Şekil 1.15 Selülozun iyonik sıvı içerisinde çözünme mekanizması.....	24
Şekil 1.16 İyonik sıvı/monomer/PIL ilişkisi	27
Şekil 1.17 PIL örnekleri	28
Şekil 1.18 PIL'ların su içerisinde çözünme mekanizması	34
Şekil 1.19 Anyon değişimi ile iyonik sıvı monomer sentezi.....	36
Şekil 1.20 İyonik sıvı monomer eldesi.....	36
Şekil 1.21 Polimer zincirine iyonik sıvı öncülünün eklenmesi	39
Şekil 1.22 PIL öncüllerinin kuaternizasyonu	39
Şekil 2.1 Genel sentez planı	43
Şekil 2.2 2-HM-1-MIm tepkimesi.....	44
Şekil 2.3 2-HM-1-VIm tepkimesi	45
Şekil 2.4 [AHMMIm][Cl] tepkimesi.....	46
Şekil 2.5 [AHMMIm][BF ₄] tepkimesi.....	47
Şekil 2.6 [AHMVIm][Cl] tepkimesi	48
Şekil 2.7 [BHMVIm][Br] tepkimesi	49
Şekil 2.8 2-AOM-1-MIm tepkimesi.....	50

Şekil 2.9 2-AOM-1-VIm tepkimesi.....	51
Şekil 2.10 2-MIm-1-MMA tepkimesi	52
Şekil 2.11 2-MIm-1-MMA tepkimesi	53
Şekil 2.12 [HEHMMIm][Cl] tepkimesi	54
Şekil 2.13 [HEHMMIm][BF ₄] tepkimesi	55
Şekil 2.14 [HEHMMIm][Cl] tepkimesi	56
Şekil 2.15 p[AHMMIm][Cl] tepkimesi.....	57
Şekil 2.16 p([2-AOM-1-MIm]-co-[MMA]) tepkimesi.....	58
Şekil 2.17 [HEHMMIm][Cl]-Maleik Anhidrit Polyester tepkimesi	59
Şekil 2.18 [HEHMMIm][Cl] tepkimesi	59
Şekil 3.1 2-HM-1-MIm'ün yapısı ve fiziksel özellikleri.....	61
Şekil 3.2 2-HM-1-MIm'ün FT-IR Spektrumu	61
Şekil 3.3 2-HM-1-MIm'ün ¹ H NMR spektrumu.....	62
Şekil 3.4 2-HM-1-MIm'ün ¹³ C NMR spektrumu.....	62
Şekil 3.5 2-HM-1-VIm'ün yapısı ve fiziksel özellikleri	63
Şekil 3.6 2-HM-1-VIm'ün FT-IR Spektrumu	63
Şekil 3.7 2-HM-1-VIm'ün ¹ H NMR spektrumu	64
Şekil 3.8 2-HM-1-VIm'ün ¹³ C NMR spektrumu	64
Şekil 3.9 [AHMMIm][Cl]'ün yapısı ve fiziksel özellikleri.....	65
Şekil 3.10 [AHMMIm][Cl]'ün TGA termogramı	65
Şekil 3.11 [AHMMIm][Cl]'ün FT-IR Spektrumu	65
Şekil 3.12 [AHMMIm][Cl]'ün ¹ H NMR spektrumu.....	66
Şekil 3.13 [AHMMIm][Cl]'ün ¹³ C NMR spektrumu.....	66
Şekil 3.14 [AHMMIm][BF ₄]'ın yapısı ve fiziksel özellikleri	67
Şekil 3.15 [AHMMIm][BF ₄]'ın TGA termogramı	67
Şekil 3.16 [AHMMIm][BF ₄]'ın FT-IR Spektrumu	67
Şekil 3.17 [AHMMIm][BF ₄]'ın ¹ H NMR spektrumu.....	68
Şekil 3.18 [AHMMIm][BF ₄]'ın ¹³ C NMR spektrumu	68
Şekil 3.19 [AHMMIm][Cl]'ün yapısı ve fiziksel özellikleri	69
Şekil 3.20 [AHMMIm][Cl]'ün TGA termogramı.....	69
Şekil 3.21 [AHMMIm][Cl]'ün FT-IR Spektrumu	69
Şekil 3.22 [AHMMIm][Cl]'ün ¹ H NMR spektrumu	70

Şekil 3.23 [AHMVI _m][Cl]'ün ¹³ C NMR spektrumu	70
Şekil 3.24 [BHMMI _m][Br]'ün yapısı ve fiziksel özellikleri.....	71
Şekil 3.25 [BHMVI _m][Br]'ün TGA termogramı	71
Şekil 3.26 [BHMVI _m][Br]'ün FT-IR Spektrumu	71
Şekil 3.27 [BHMVI _m][Br]'ün ¹ H NMR spektrumu	72
Şekil 3.28 [BHMVI _m][Br]'ün ¹³ C NMR spektrumu	72
Şekil 3.29 2-AOM-1-MI _m 'ün yapısı ve fiziksel özellikleri.....	73
Şekil 3.30 2-AOM-1-MI _m 'ün TGA termogramı	73
Şekil 3.31 2-AOM-1-MI _m 'ün FT-IR Spektrumu.....	73
Şekil 3.32 2-AOM-1-MI _m 'ün ¹ H NMR spektrumu.....	74
Şekil 3.33 2-AOM-1-MI _m 'ün ¹³ C NMR spektrumu.....	74
Şekil 3.34 2-AOM-1-VI _m 'ün yapısı ve fiziksel özellikleri	75
Şekil 3.35 2-AOM-1-MI _m 'ün TGA termogramı	75
Şekil 3.36 2-AOM-1-VI _m 'ün FT-IR Spektrumu	75
Şekil 3.37 2-AOM-1-VI _m 'ün ¹ H NMR spektrumu.....	76
Şekil 3.38 2-AOM-1-VI _m 'ün ¹³ C NMR spektrumu.....	76
Şekil 3.39 1-MI _m -2-MMA'ın yapısı ve fiziksel özellikleri	77
Şekil 3.40 1-MI _m -2-MMA'ın TGA termogramı	77
Şekil 3.41 1-MI _m -2-MMA'ın FT-IR spektrumu	77
Şekil 3.42 1-MI _m -2-MMA'ın ¹ H NMR spektrumu	78
Şekil 3.43 1-MI _m -2-MMA'ın ¹³ C NMR spektrumu	78
Şekil 3.44 1-VI _m -2-MMA'ın yapısı ve fiziksel özellikleri.....	79
Şekil 3.45 1-VI _m -2-MMA'ın TGA termogramı	79
Şekil 3.46 1-VI _m -2-MMA'ın FT-IR spektrumu	79
Şekil 3.47 1-VI _m -2-MMA'ın ¹ H NMR spektrumu.....	80
Şekil 3.48 1-VI _m -2-MMA'ın ¹³ C NMR spektrumu	80
Şekil 3.49 [HEHMMI _m][Cl]'ün yapısı ve fiziksel özellikleri	81
Şekil 3.50 [HEHMMI _m][Cl]'ün TGA termogramı.....	81
Şekil 3.51 [HEHMMI _m][Cl]'ün FT-IR Spektrumu	81
Şekil 3.52 [HEHMMI _m][Cl]'ün ¹ H NMR spektrumu	82
Şekil 3.53 [HEHMMI _m][Cl]'ün ¹³ C NMR spektrumu	82
Şekil 3.54 [HEHMMI _m][BF ₄]'ın yapısı ve fiziksel özellikleri	83

Şekil 3.55 [HEHMMIm][BF ₄]'ın TGA Termogramı	83
Şekil 3.56 [HEHMMIm][BF ₄]'ın FT-IR Spektrumu.....	83
Şekil 3.57 [HEHMMIm][BF ₄]'ın ¹ H NMR	84
Şekil 3.58 [HEHMMIm][BF ₄]'ın ¹³ C NMR.....	84
Şekil 3.59 [HEHMMIm][Cl]'ün yapısı ve fiziksel özellikleri	85
Şekil 3.60 [HEHMMIm][Cl]'ün TGA Termogramı	85
Şekil 3.61 [HEHMMIm][Cl]'ün FT-IR Spektrumu.....	85
Şekil 3.62 [HEHMMIm][Cl]'ün ¹ H NMR Spektrumu	86
Şekil 3.63 [HEHMMIm][Cl]'ün ¹³ C NMR Spektrumu	86
Şekil 3.64 p[AHMMIm][Cl]'ün yapısı	87
Şekil 3.65 p[AHMMIm][Cl]'ün FT-IR spektrumu	87
Şekil 3.66 p[AHMMIm][Cl]'ün ¹ H NMR spektrumu	88
Şekil 3.67 p[AHMMIm][Cl]'ün ¹³ C NMR spektrumu	88
Şekil 3.68 p[MMA]'ın yapısı	89
Şekil 3.69 p[(2-AOM-1-MIm-co-MMA)]'ın yapısı	89
Şekil 3.70 p[MMA]'ın FT-IR spektrumu.....	90
Şekil 3.71 p[(2-AOM-1-MIm-co-MMA)]'ın FT-IR spektrumu.....	90
Şekil 3.72 PMMA ve p[(2-AOM-1-MIm-co-MMA)]'ın ¹ H NMR spektrumları ...	91
Şekil 3.73 PMMA ve p[(2-AOM-1-MIm-co-MMA)]'ın ¹ H NMR genişletilmiş spektrumları	91
Şekil 3.74 PMMA ve p[(2-AOM-1-MIm-co-MMA)]'ın TG analizleri	92
Şekil 3.75 PMMA ve p[(2-AOM-1-MIm-co-MMA)]'ın SEM görüntüleri: a)PMMA; b)2:1 c)1:1 d)1:2	92
Şekil 3.76 ([MA])([HEHMMIm][Cl] ₂) yapısı.....	94
Şekil 3.77 ([MA])([HEHMMIm][Cl] ₂)'ın FT-IR spektrumu	94
Şekil 3.78 ([MA])([HEHMMIm][Cl] ₂)'ın ¹ H NMR spektrumu.....	95
Şekil 3.79 ([MA])([HEHMMIm][Cl] ₂)'ın ¹³ C NMR spektrumu.....	95
Şekil 3.80 p[HEHMMIm][Cl]'ün yapısı.....	96
Şekil 3.81 p[HEHMMIm][Cl]'ün FT-IR spektrumu	96
Şekil 3.82 p[HEHMMIm][Cl]'ün ¹ H NMR spektrumu	97
Şekil 3.83 [AHMMIm][Cl]/su derişime bağılı iletkenlik grafiğı	98
Şekil 3.84 [AHMMIm][Cl]/su molar iletkenlik grafiğı.....	98

Şekil 3.85 [HEHMMIm][Cl]/su derişime bağı iletkenlik grafiğı.....	99
Şekil 3.86 [HEHMMIm][Cl]/su molar iletkenlik grafiğı	99
Şekil 3.87 [HEHMMIm][Cl]/su derişime bağı yoğunluk grafiğı.....	100
Şekil 3.88 İşlenmiş pamuk ve işlenmemiş pamuk örneklerinin TG analizi	101



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

Tablo 3.1 p[MMA] ve kopolimerlerin Elemental analizi.....	93
Tablo 3.2 p[MMA] ve kopolimerlerin GPC analizleri.....	93
Tablo 3.3 Pamuk ve işlenmiş kumaşların direnç değerleri	101

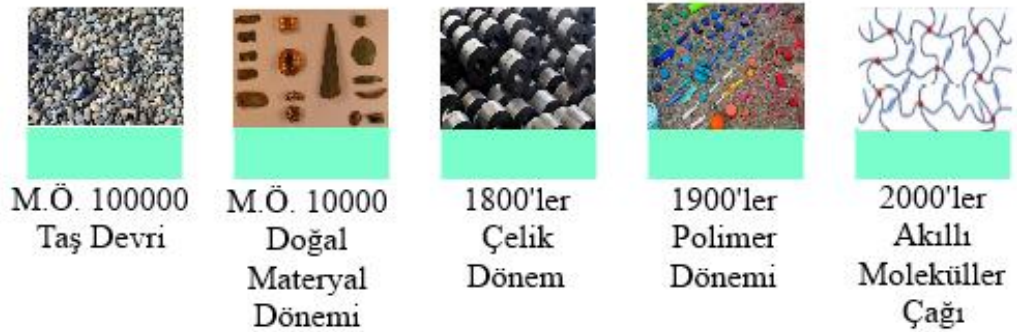


BÖLÜM BİR

GİRİŞ

Doğal organik polimer yapılar, yaşamın başından beri yeryüzündeki en önemli madde gruplarından biri olmuştur. İlk sentetik polimer 1900'lerin başında Leo Baekeland tarafından in vitro ortamda sentezlenen fenol-formaldehit reçinesidir (Baekeland, 1909). Günümüzde poliamit, polyester ve radikalik başlangıçlarla sentezlenen sayısız polimerler, ambalaj, elektronik, tıbbi cihazlar, tekstil, otomotiv ve inşaat gibi vb. alanlarda, modern günlük yaşamda kullanılan hayati malzemelerdir.

Akademik alanda gerçekleştirilen çalışmalar polimerlerin geliştirilmesini sağlamıştır. Herman Staudinger makro moleküllerin fizikokimyasal özellikleri üzerinde yaptığı çalışmalarla 1953 yılında polimer alanına ilk Nobel Ödülü'nü kazandırmıştır (Staudinger, 1953). Karl Ziegler ve Giulio Natta polimer sentezi için geliştirdikleri katalizör ile polimer endüstrisinde büyük önem taşımaktadır (Natta, 1965; Ziegler, 1965). Paul Flory makro moleküllerin ve polimerlerin çözeltiler içerisindeki davranışlarını ortaya koymuştur (Flory, 1975). Alan Heeger ve Alan MacDiarmid sentetik metal adını verdikleri iletken organik polimerleri dördüncü nesil polimerik materyaller olarak ifade etmektedirler (Heeger, 2001; MacDiarmid, 2001). Nobel ödülü alan bu çalışmaların her biri polimer bilimi için birer yapıtaş niteliğindedir.

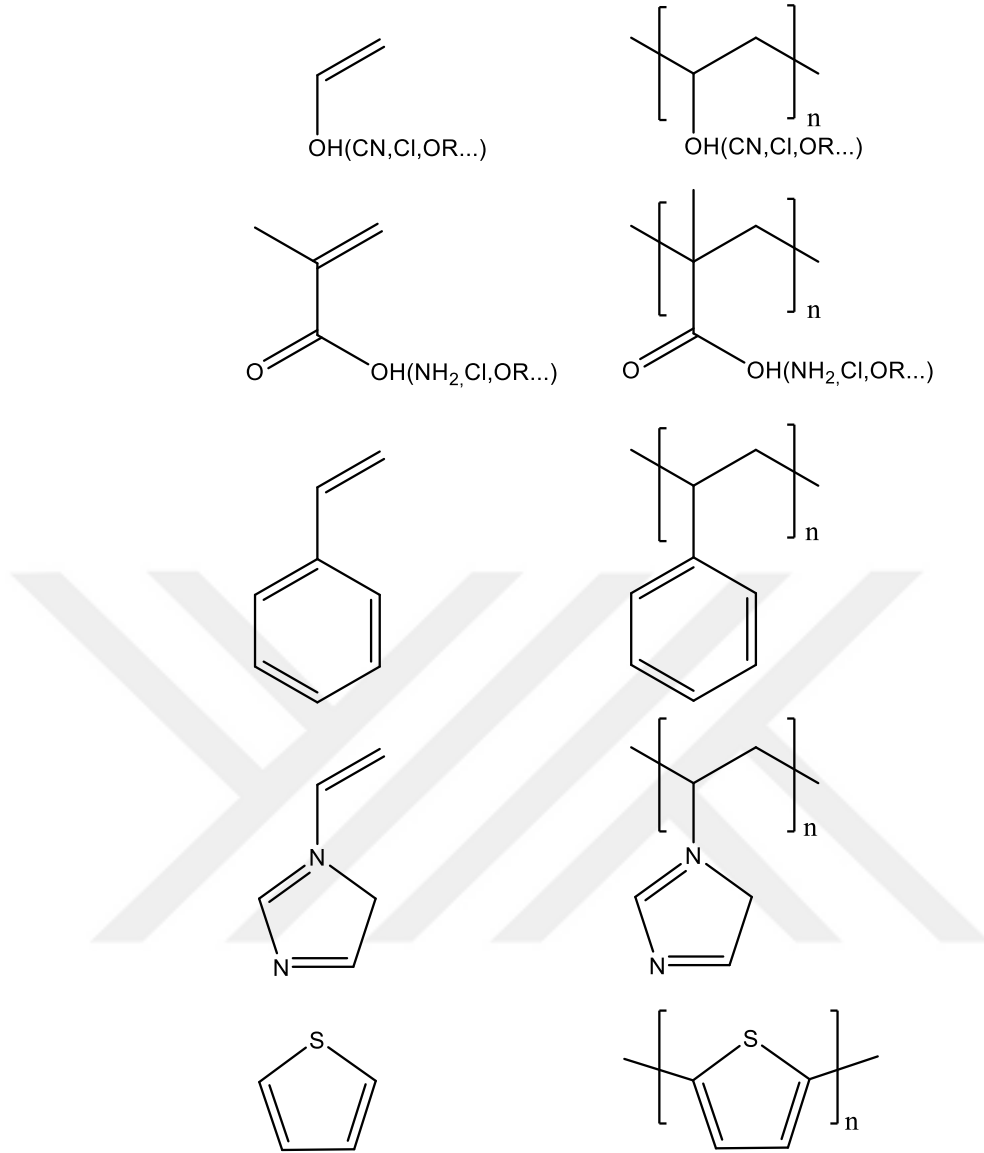


Şekil 1.1 Mühendislik malzemelerinin tarihsel gelişimi

Polimerler üretildiği ilk zamanlarında kimyasallara, neme, korozyona karşı gösterdiği direnç gibi daha basit görevler için sentezlenmiştir. Ancak günümüz organik polimer çalışmaları, tek veya çoklu uyaranlara cevap veren akıllı polimerler üzerine yoğunlaşmış durumdadır. Bu uyaranlar nem (Park, Jeon, ve Ha, 2022), sıcaklık (Meiswinkel ve Ritter, 2014), pH (Huang vd., 2020), elektrik (Zhang, Xie, ve Hao, Ekim 2017), iyonik kuvvet (Shang ve Theato, 2018)..vb. gibi çeşitli faktörler olabilirler. İlaç kapsülasyonu (Calzoni, Cesaretti, Polchi, Di Michele, Tancini, ve Emiliani, 2019), kimyasal biyolojik ayırmalar (Wang vd., 2019), kimyasal sensör uygulamaları (Shang ve Theato, 2018), enerji depolama (MacFarlane vd., 2016), elektrokimyasal piller (Esser, 2019), bilgi depolama (Darbost vd., 2009), kaplamalar (Yin vd., 2021) vb. çeşitli alanlarda kullanılmak üzere her geçen gün geliştirilmektedir. Polimerlerin kullanım alanlarının genişletilmesi ve geliştirilmesi amacıyla pek çok monomer ve monomer karışımları kullanılmaktadır. Böylece amaca uygun kimyasal ve fiziksel özelliklere sahip (Hu ve Xu, 2021; Wang, Wu, ve Cui., 2020) polimerik malzemeler üretilmektedir.

Monomerler çeşitli polimerizasyon işlemleri ardından birbirleriyle tepkimeleri sonucu homopolimer oluşturabildikleri gibi farklı monomerlerle de tepkimeye girerek çeşitli kopolimerlerin üretimini gerçekleştirebilirler. Oluşturulan polimerler farklı polimerlerle çapraz bağlayıcılar aracılığıyla blok kopolimerlerine dönüştürülebilirler (Rao, Nam, ve Kim., 2014; Robert ve Friebe, 2016). Bu durum polimerlerin özelliklerini artırarak kullanım alanlarını genişletmektedir.

Polimerler için sahip oldukları yan gruplar önemlidir. Bu yan gruplar ve fonksiyonel gruplar polimerin özelliklerini ve hangi uyaranlara cevap vereceğini belirler. Yeni oluşturulan polimerler, genellikle monomerlerinin özelliklerini taşımakla birlikte polimerin mimarisi gereği yeni özellikler de kazanabilmektedir (Qian, Texter, ve Yan., 2017). Yaygın olarak kullanılan bazı monomerler ve homopolimerleri Şekil 1.2’de gösterilmektedir.



Şekil 1.2 Bazı yaygın kullanılan monomerler ve homopolimerleri

Günümüz polimer araştırmalarında akıllı polimerler olarak nitelendirilen hedefe yönelik organik polimerik yapıların sentezleri üzerinde çalışılmaktadır (Gillies, 2020). Geleneksel monomerler bu alanda yetersiz kalmaktadır. Heteroaromatik gruplar içeren monomerler akıllı polimerler için yeni kullanım alanları açmaktadır. Araştırma çalışmaları yeni jenerasyon polimerleri olarak endüstriyel proseslerde kullanılabilecek heteroaromatik monomer sentezleri üzerinde yoğunlaşmıştır (Brighenti, Li, ve Vernerey, 2020).

Son yıllarda tiyofen, pirol, imidazol gibi önemli özelliklere sahip heteroaromatik monomerler farklı amaçlarla sentezlenerek yeni akıllı polimerler üretilmektedir. Akıllı polimer uygulamalarında bu bileşiklerin elektronik ve konjuge yapıları (Huang ve Yu, 2021; Sun, Lv, Liu, Gu, ve Wang, 2018), metallere olan ilgileri (Wang vd., 2020), kimyasal ve termal kararlılıkları (Esser, 2019), biyoaktiviteleri (Soylemez, Kaya, Udum ve Toppare, 2019) gibi özelliklerinden yararlanılmaktadır.

Heteroaromatik gruplar içerisinde yer alan imidazol, yeşil kimyanın önemli araştırma konularından olan iyonik sıvıların en yaygın kullanılan katyon öncüllerindendir. Düşük erime noktasına sahip ve genellikle oda sıcaklığında sıvı olan iyonik sıvıların buhar basıncının ihmal edilebilir olması nedeniyle pek çok proseslerde geleneksel çözücülerin yerini almaktadır. Gerek organik gerekse inorganik yapıları çözebilmeleri ve kararlı yapıları gibi özellikleri, atmosfere salınımı yüksek olan ve olumsuz etkileşimleriyle çevreyi tehdit eden geleneksel çözücülerin bertarafına çözüm olarak gösterilmektedir (Show, Thangalazhy-Gopakumar ve Foo, 2020)

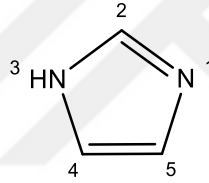
İyonik sıvıların önemli özellikleri polimer araştırmacıların da dikkatini çekmiştir. İyonik sıvı birimlerinin bulunduğu polimerler (PIL) iyonik sıvıların birçok özelliğini taşıdığı gibi polimerik doğasının getirdiği birçok avantaja da sahiptir (Yuan, Mecerreyes, ve Antonietti, 2013). Günümüzde malzeme (Green, Grubjesic, Lee, ve Firestone, 2009), kataliz (Ratti, 2014), ayırma (Yuan vd., 2013) ve elektrokimya (Döring, Birnbaum, ve Kuckling, 2013) alanlarında polimerleşmiş iyonik sıvıların kullanıma ilgi duyulmakta ve yeşil kimya uygulamalarında büyük önem arz etmektedir. Bu nedenle iyonik sıvı monomerleri üzerine yapılan çalışmalar her geçen gün artmaktadır (Hirai, Watanabe, ve Ono 2021).

Bu amaç doğrultusunda bu tezde yeni imidazol bazlı monomerlerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada öncelikle imidazol halkasının kararlılığını düşürücü etken olarak rol oynayan 2-konumundaki protonun yerine hidroksimetil grubu bağlanan N-metil ve N-vinylimidazol hazırlanmış ve bu yapılar üzerinde türevlendirmeler gerçekleştirilmiştir. Böylece imidazolun kendi özelliklerinin yanı

sıra eklenen fonksiyonel gruplarla birlikte polifonksiyonel özellikler oluşturulmaya çalışılmış ve bazı monomerlerin polimer uygulamaları üzerinde durulmuştur.

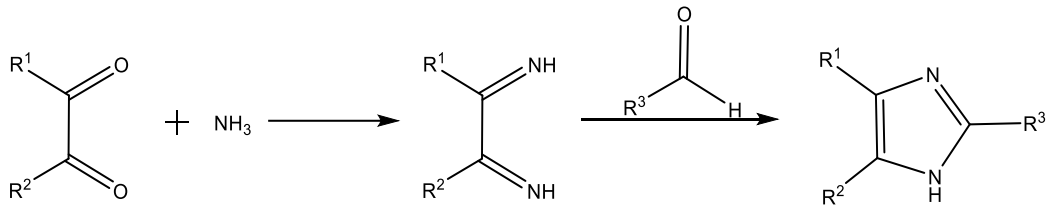
1.1 İmidazol ve Türevleri

İmidazoller, oksazol ve tiyazoller gibi önemli 1,3-azol sınıflarından biridir. İmidazol yapısı biyolojik aktivitesi ve farklı endüstriyel uygulamaları nedeniyle birçok bilim adamının dikkatini çekmiştir. İmidazol (Şekil 1.3) ilk olarak 1840'larda keşfedilse de 1858'de Heinrich Debus in vitro ortamda sentezini gerçekleştirmiştir (Debus, 1858). Oda koşullarında renksiz veya soluk sarı renkte katı olarak bulunmaktadır. 88,9 °C erime noktasına ve 267,8 °C kaynama noktasına sahiptir. 7,8 D dipol momente sahip olan bileşiğin polar yapısından dolayı sudaki çözünürlüğü yüksektir (Congiu, Cocco, ve Onnis, 2008).



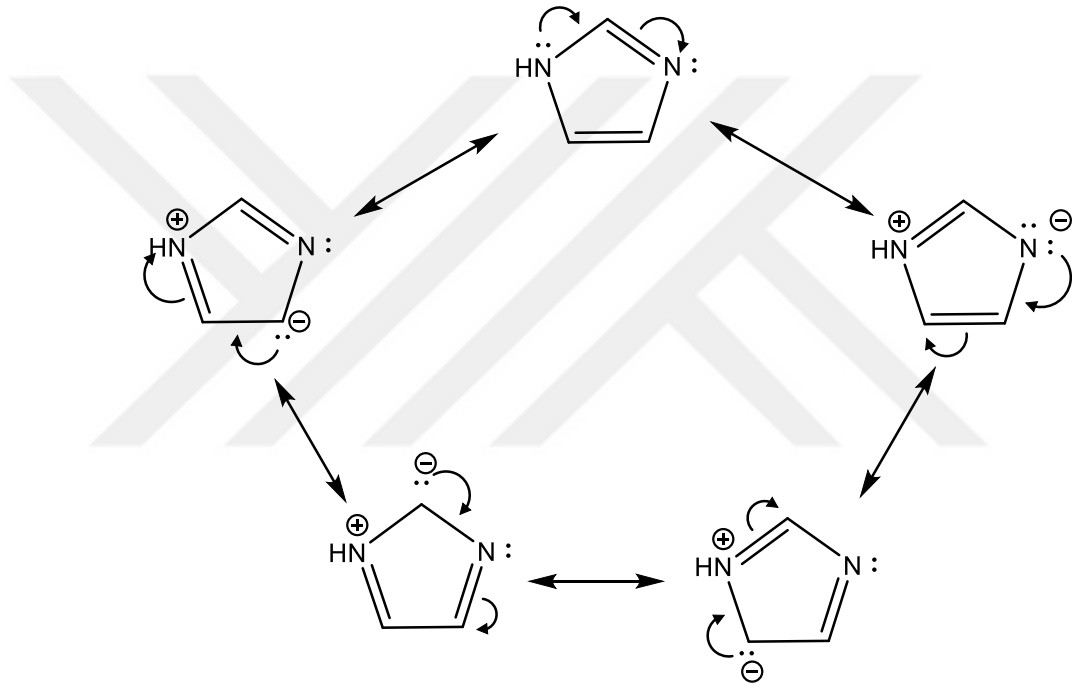
Şekil 1.3 İmidazol yapısı

İmidazol için kullanılan en yaygın sentez metodu Debus imidazol sentezidir. 1,2-karbonil bileşiği önce amonyakla imin oluşturur. Ardından ortama eklenen aldehitle halkalaşma gerçekleşir (Debus, 1858). Günümüzde farklı sentezleri olsa da hala en çok kullanılan imidazol sentezlerinden biridir (Bredereck Gompper, ve Hayer, 1959; Eissenstat ve Weaver, 1993).



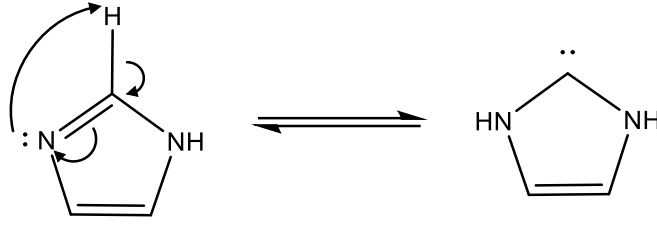
Şekil 1.4 Debus imidazol sentezi

İmidazol halkasında bulunan sp^3 hibritleşmiş azotun üzerindeki elektron çifti konjugasyona katılırken sp^2 hibrit azotu üzerindeki elektron çifti delokalize olmayan (Hückel elektron çifti) haldedir. Bu durum imidazolun iki farklı pK_a değerine sahip olmasına neden olmaktadır. Delokalize elektron çiftine sahip azot $pK_a=7$ değerindeyken Hückel elektron çifti barındıran $pK_a=14,9$ 'a değerindedir (Finar 1956). Ayrıca iki elektronegatif azot arasındaki karbonun üzerindeki hidrojen asidik özellik göstermektedir. İmidazol bu amfoterik yapısı gereği nükleofilik ve elektrofilik saldırılara duyarlıdır. Bu durum imidazolun türevlendirilmesini kolaylaştırmaktadır.



Şekil 1.5 İmidazolun rezonans yapıları

İmidazoller histidin, histamin gibi önemli biyolojik bileşiklerde aktif grup olarak bulunmaktadır. İmidazol halkası ilaç üretiminde önemli bir gruptur. Antifungal (Bartlett, Queener, Shaw, Richardson, ve Smith, 1994), antiinflamatuvar (Silva vd., 2013), antikanser (Ali, Lone, ve Aboul-Enein, 2017), analjezik (Uçucu, Karaburun, ve Işıkdag, 2001) ve antimikrobiyal (Vijesh, Isloor, Telkar, Arulmoli, ve Fun, 2013) aktivite göstermektedir. Antidiyabetik ve antihipertansif özellik göstermesinden dolayı 2-imidazol bileşikleri ilaç endüstrisinin vazgeçilmezlerindendir.



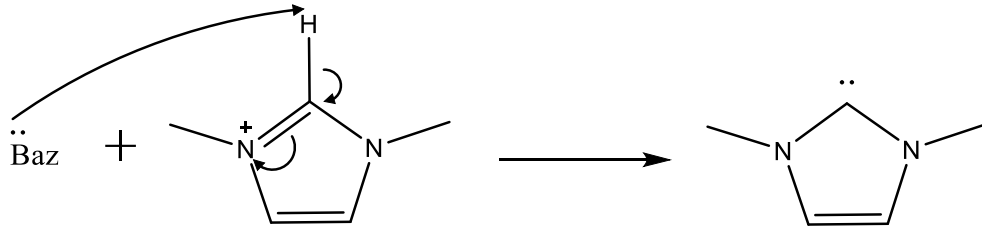
Şekil 1.6 İmidazolun tautomerik dengesi

Günümüz önemli araştırma konuları arasında yer alan iyonik sıvıların en çok kullanılan katyonlarından biri de imidazolyum katyonudur (Welton, 1999). İmidazolyum içerisindeki pozitif yük her iki azot üzerine rezonans ile dolaşmakta ve katyonun kararlılığını arttırmaktadır. Ayrıca azotların farklı gruplara sahip olması molekülün asimetrik karakterini arttırmakta ve daha düşük sıcaklıklarda sıvı olarak bulunmasına neden olmaktadır. Buhar basıncı ihmal edilen bu sıvı elektrolitler hem organik hem de inorganik bileşikler çözme kabiliyetine sahiptir. Bu özellikleri de iyonik sıvılara son derece geniş kullanım alanı sağlamaktadır.

İmidazol halkası, rezonans ve tautomerik yapılar sahip olmasının da etkisiyle her konumundan türevlendirilebilmektedir. İmidazol iskeletinin özellikleri ve geniş kullanım yelpazesi düşünüldüğünde farklı imidazol türevlerinin sentezi önem taşımaktadır.

1.1.1 2-Substitüe İmidazoller

İmidazol grubunda iki azot arasında kalan karbona bağlı hidrojen asidik özellik göstermekte ve hidrojen bağı yapma kabiliyeti İmidazol içeren iyonik sıvıların çözücü olarak kullanılma aralığını genişletmektedir. Bunun yanı sıra özellikle iyonik sıvı yapısı içerisinde yüksek ısıya çıkılması durumunda anyon veya çözünen bu asidik hidrojen koparak karben oluşumuna neden olmaktadır. Ayrıca elektrokimyasal pencere değerini düşürerek enerji depolama uygulamalarının kısıtlanmasına sebep olur (Seki vd., 2006). Bu sebeple son yıllarda iyonik sıvıların kimyasal kararlılığını arttırmaya yönelik olarak İmidazollerin C² konumuna fonksiyonel bir grup takmaya yönelik çalışmalar artmıştır.



Şekil 1.7 İyonik sıvılarda karben oluşumu

Debus imidazol sentezinde kullanılan aldehit, imidazolun 2-konumundaki grubu belirlemektedir (Debus, 1858). İmidazol halkası oluşturulduktan sonra bu halka üzerinde yapılan türevlendirmeler azot atomları ve C² atomu üzerinden gerçekleştirilir. C² karbonunun direk alkillenmesi, azot hidrojeninin alkil grubuyla yer değiştirmesinden sonra genellikle lityum içeren kuvvetli bazlarla C² hidrojeni kopartılarak oluşturulur. Ortama eklenen elektrofilik özellikte bir grup ile 2-alkil-N-alkilimidazol sentezi gerçekleştirilir (Hlasta, 2001).

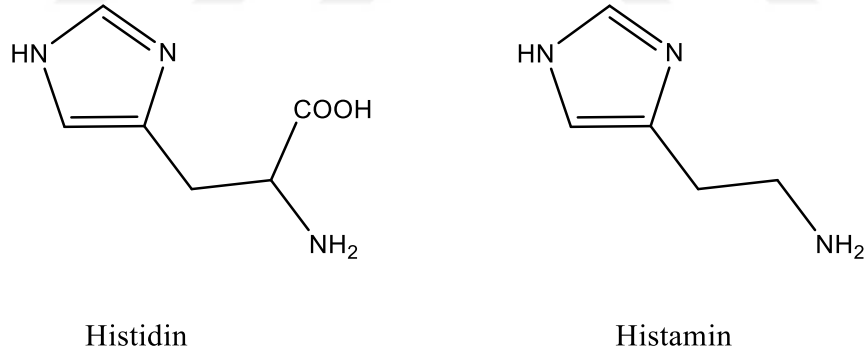
Önemli 2-substitüe imidazol türevlerinden biri de 2-hidroksimetil-N-alkilimidazol molekülleridir. N-alkilimidazolun p-formaldehit ile tepkimesinden oluşan (Jones, 1949) bu yapı eterleşme (Meiswinkel ve Ritter, 2014), esterleşme (Zhang vd., 2016), yer değiştirme (Gamez vd., 2001; Gerber, Mayer, ve Tshentu, 2005) ve yükseltgenme (Iversen ve Lund, 1966) tepkimeleri verebilmektedir. Böylelikle farklı gruplara sahip 2-substitüeimidazoller sentezlemek mümkündür.

2-substitüeimidazoller, 2-konumunda hidrojen bulunan imidazollere göre termal ve kimyasal olarak daha karardır. Seki ve ark. 1-etil-3-metilimidazol (EMIM) TFSI ile 2,3-dimetil-1-propilimidazol (DMPIM) TFSI moleküllerinin indirgenme potansiyelini karşılaştırdığında DMPIM TFSI molekülünün daha karard olduğunu ortaya koymuşlardır (Seki vd., 2006). Kleyi ve ark. imidazollerin 2-konumunun türevlendirilmesinin pK_a değerini düşürdüğünü ve antibakteriyel özelliklerini arttırdığını belirtmişlerdir (Kleyi vd., 2015). Jin ve ark. 2-substitüe iyonik sıvıların 2-konumunda hidrojen bulunan iyonik sıvılara göre termal olarak daha karard olduklarını saptamışlardır (Jin vd., 2013).

İmidazolün tautomerik yapısı gereği 2-konumunda karben bulunan N-heterosiklik yapıları (NHCs) oluşturabilmektedir. Bu kararsız ara bileşikler kuvvetli nükleofillerdir (Kaloğlu, Özdemir, ve Özdemir, 2022) ve rodyum (Köcher ve Herrmann, 1997), paladyum (Kaloğlu vd., 2022), bakır (Arduengo III, Dias, Calabrese, ve Davidson, 1993), gümüş (Arduengo III vd., 1993) gibi çeşitli metallerle kompleks oluşturarak organometalik kimyanın önemli ligandlarını oluşturabilirler.

1.1.2 4(5)- Substitüe İmidazoller

İmidazol iskeletinin 2-konumundaki karbona bağlı hidrojen yapının asitliğini, 1 ve 3-konumundaki azotlar ise bazikliğini sağlamaktadır. Bu bölgeler, imidazolün moleküller arası hidrojen bağından sorumlu reaktif bölgelerdir. İmidazolün 4 ve 5 konumları ise en az aktif bölgesini oluşturmaktadır. İmidazolün amfoterik yapısı korunmak istendiğinde genellikle C⁴ ve C⁵ karbonlarından türevlendirmeler yapılabilir. Bu konumlara bağlı gruplar, Debus imidazol sentezinde dikarboksilat üzerindeki gruplardır (Debus, 1858).



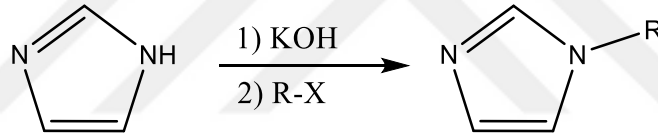
Şekil 1.8 4-substitüe imidazol biyomolekülleri

4-Substitüe imidazol biyomoleküllerinden olan Histidin bazik esansiyel aminoasitlerden biridir. Amfoterik yapıları ve iki farklı hibritleşmiş azot atomu bulundurmalarından dolayı enzimlerin katalitik bölgelerinde görev almaktadırlar (Ingle, 2011). Proteinlerin aktif bölgelerinde metallerle metal-ligand bağları yapabildikleri gibi (Ntountoumi vd., 2019) proton taşıma özelliğine de sahiptirler. Önemli bir nörotransmitter olan histamin, histidinin dekarboksilasyonu ile oluşur (Andersen, Elberling, J. ve Arendt-Nielsen, 2014).

İmidazollerdeki karben oluşumunun genellikle C² karbonunda olduğu bir önceki başlıkta bahsedilmişti. Ancak son yıllardaki çalışmalar imidazolun C⁴ veya C⁵ karbonlarından da anormal karben oluşturduğu ispatlanmıştır (Crabtree, 2013). Bu anormal karbenlerin ligand olarak iridyum (Song, Wang, Li, ve Li., 2008), paladyum (Kim ve Lee, 2016), galyum (Uzelac, Kennedy, Hernán-Gómez, Fuentes, ve Hevia, 2016), rutenyum (Bitzer, Pöthig, Jandl, Kühn, ve Baratta, 2015) ve altın (Flores-Jarillo vd., 2018) gibi değerli metaller kullanıldığında kompleks oluşturdukları saptanmıştır.

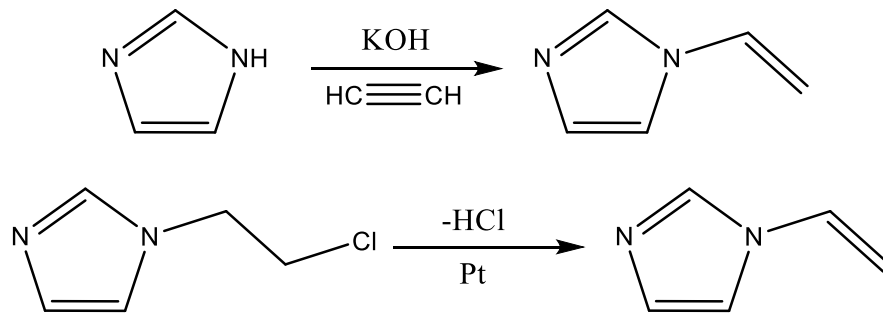
1.1.3 N-Substitüe İmidazoller

En yaygın rastlanılan imidazol türevleridir. Debus imidazol sentezinde amonyak haricinde N-alkil amin kullanılarak sentezlendiği (Debus, 1858) gibi imidazolun sp³ hibrit azotundan bir baz yardımıyla hidrojenin koparılmasının ardından ortama bir alkil halojenür eklenilerek sentezlenebilmektedir (Gridnev ve Mihaltseva, 1994).



Şekil 1.9 N-alkil imidazol sentezi

İmidazol içeren polimerlerin önem kazandığı günümüzde en sık başvuru monomerlerden biri de 1-vinylimidazoldur. Bu molekülün sentezinde sıklıkla başvuru iki yöntem vardır. Bu yöntemlerin ilki imidazolun bazik ortamda asetilen gazı ile tepkimesidir (Reppe, 1956). Diğeri ise N-(2-kloroetil)imidazol bileğinden platin katalizörlüğünde HCl çıkarılmasıdır (Bogdal ve Jaskot, 2000).



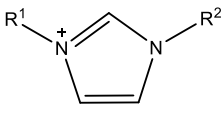
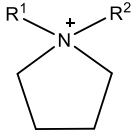
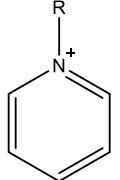
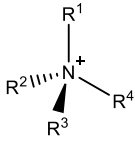
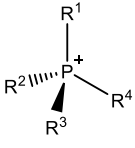
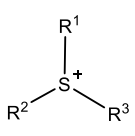
Şekil 1.10 N-vinil imidazol sentez yöntemleri

1.1.4 *N,N'*-Disubstitüe İmidazoller

Kullanım alanı en geniş imidazol türevleridir. Katyonik yapıda bulunan *N,N'*-dialkilimidazolyum tuzları oda sıcaklığında genellikle sıvı olarak bulunur ya da erime noktaları düşük katılardır. Bu katyonların çeşitli anyonlarla oluşturdukları tuzlar iyonik sıvı olarak bilinmektedirler. Bir sonraki bölümde detaylı olarak anlatılacaktır.

1.2 İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar; 100 °C sıcaklığın altında erime sıcaklığına sahip organik tuzlar olarak tanımlanır. Yüksek termal ve kimyasal kararlılığa (Meine, Benedito, ve Rinaldi, 2010) sahip bu yapıların buhar basınçlarının çok düşük olması ve yüksek çözebilme kabiliyetleri nedeniyle, klasik organik çözücülere alternatif “yeşil çözücüler” olarak literatürdeki yerini almıştır (Singh, 2019). Böylece doğaya salınımları çok fazla olan ve olumsuz emisyonlarla çevreyi tehdit eden organik çözücülerin yerini alabilecek iyonik sıvılar gezegenimizi tehdit edici unsurların önüne geçebilecek adım olarak önemleri gitgide artmaktadır.

Katyonlar	Anyonlar
	$\text{Cl}^-/\text{AlCl}_4^-$
	$\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$
	$\text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{EtSO}_4^-$
	$\text{CF}_3\text{COO}^-, \text{CH}_3\text{COO}^-, \text{CF}_3\text{COO}^-$
	$\text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-$
	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-, (\text{CN})_2\text{N}^-,$

Şekil 1.11 Yaygın kullanılan iyonik sıvı katyon ve anyonları

İyonik sıvıların asimetrik katyonları ve büyük anyonları düzgün kristal bir yapı oluşturmalarını engellemektedir. Yapının yük yoğunluğu bu nedenle düşer ve iyonlar arası etkileşimi zayıflayarak düşük sıcaklıklarda sıvı halde bulunabilmektedirler. Asimetrik katyonik yapı oluşturmak için genellikle imidazolyum (Gonfa, Bustam, Man, ve Mutalib, 2011), piridinyum (Madaan ve Tyagi, 2008), pirolidinyum (Gardas vd., 2008), kuaterner amonyum (Lethesh, Dehaen, ve Binnemans, 2014) ve Tetraalkilfosfonyum (Fraser ve MacFarlane, 2009) katyonları kullanılmaktadır. Yaygın olarak kullanılan anyon ve katyonlar Şekil 1.11’de verilmiştir.

İlk iyonik sıvı türevi (etanolamonyum nitrat, EOAN) 1888 yılında Gabriel tarafından yüksek enerjili elektrokimyasal cihazlarda elektrolit olarak kullanmak amacıyla sentezlenmiştir (Gabriel ve Weiner, 1888). 1982’de Wilkes ve ark.’nın sentezlediği 1-alkil-3-metilimidazolyum tetrakloroalüminatlar (birinci nesil) bilinen ilk imidazolyum tuzlarıdır. Bu yapılar pil hücrelerinde kullanılmıştır ancak anyonların neme duyarlı olmalarından dolayı çok ilgi görmemişlerdir. 1992 yılında yine Wilkes ve arkadaşları neme duyarlı anyonların tetrafloroborat gibi anyonlarla yer değiştirilmesiyle hava ve neme karşı kararlı iyonik sıvılar üretilmişlerdir (ikinci nesil) (Wilkes ve Zaworotko, 1992). Böylelikle iyonik sıvıların organik tepkime ortamlarında çözücü olarak kullanımları artmıştır.

2000’li yıllarda akıllı moleküllerin uygulama alanlarının genişlemesiyle birlikte sentezlenen iyonik sıvılar amaca yönelik üretilmeye başlanmıştır (TSILs) (Davis, 2004). İyonik sıvıların anyonlarında ya da katyonlarındaki yan gruplarda değişiklikler yapılarak fiziksel özellikleri istenilen şekillerde değiştirilebilir hale gelmiştir. İyonik sıvıların fiziksel ve termal özellikleri katyon zincirindeki alkil gruplarına ve anyona bağlıdır (Kim, Shin ve Lee, 2004). Böylelikle iyonik sıvıların yapılarında geniş bir çeşitlilik yakalamak mümkündür. Bu doğrultuda iyonik sıvıların erime noktası, viskozitesi, çözünürlüğü, yoğunluğu ve iyonik sıvının hidrofobikliği istenilen şekillerde ayarlanabilir. İyonik sıvıları önemli kılan bazı özelliklerini şu şekilde sıralayabiliriz

- Yüksek sıcaklıklarda dahi buhar basıncı ihmal edilebilir değerlerdedir (örneğin [EMIM] [NTf₂]'in destilasyon hızı 300 °C'de 0,120 g/s olarak ölçülmüştür) (Earle vd., 2006)
- Geniş bir aralıkta sıvı olarak bulunmaktadır (Ngo, LeCompte, Hargens, ve McEwen, 2000).
- Ayarlanabilir özelliktedirler (Chiappe ve Pieraccini, 2005).
- Polar ve organik yapıları gereği geniş çözebilme kabiliyetlerine sahiptir (Welton, 1999).
- Termal kararlılığının yüksektir (Meine vd., 2010).

İyonik sıvıların uygulama alanı son derece geniştir. Kataliz (Bartlewicz, Dąbek, Szymańska, ve Maciejewski, 2020), elektrokimya (Lagrost, Carrie, Vaultier, ve Hapiot, 2003), elektro kataliz (Brummel vd., 2016), kimyasal ayırma (Pino, German-Hernandez, Martin-Perez, ve Anderson, 2012), katı destek (Gholami, Pourfayaz, ve Maleki, 2020), kimyasal karbondioksit yakalama (Krishnan vd., 2020), nanopartikül (Lin, Zhang, Sun, Antonietti, ve Yuan, 2020) ve polimer (Qian vd., 2017) uygulamalarında yaygın olarak kullanılmaktadır.

Yeşil kimya çalışmaları gerek laboratuvar aşamasında gerekse endüstriyel ölçekte kirliliklerin ve atıkların azaltılmasına odaklanmaktadır. Bununla birlikte iyonik sıvı kullanılarak yapılan uygulamalar verimi düşürmeden gerçekleşmelidir. Bir kimyasal, üretiminden parçalanmasına kadar tüm süreçlerde minimum çevresel etki oluşturuyorsa “yeşil” olarak kabul edilir (Vert vd., 2012). İyonik sıvılar tepkime ortamında hem çözücü hem de katalizör gibi davranarak gerekli olan reaktif miktarını düşürebilmektedir. Yüksek sıcaklıklarda dahi buharlaşmamasından dolayı hava kirliliğine olumsuz bir etki sunmaz. Ayrıca iyonik sıvıların geri kazanımı veya uzaklaştırılması kolaydır (Ameta, Pathak, Ameta, Ameta, ve Punjabi, 2015).

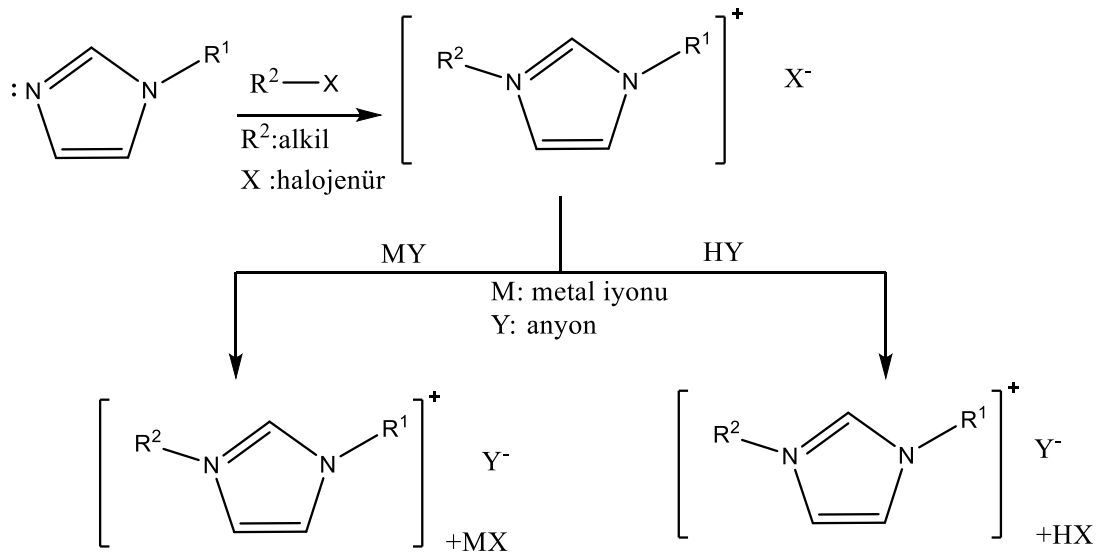
İmidazolyum katyonu iyonik sıvılar içerisinde en çok kullanılan yapılardır. İyonik sıvılar için gerekli olan asimetrik yapıyı sağlamadaki kolaylık, pozitif yükün delokalize olarak kararlı hale gelmesi, amfoterik yapısı, termal ve kimyasal olarak

kararlı olması, kolay türevlendirilebilir olması ve biyoaktif moleküller içerisinde yer alması imidazol molekülünü iyonik sıvılar için ön plana çıkarmıştır.

1.2.1 İyonik Sıvı Genel Sentez Yöntemleri

İyonik sıvı sentezleri, genellikle nötr bileşiklerin bir alkil halojenür ile toluen, aseton, asetonitril gibi organik çözücüler içerisindeki tepkimesi ile sentezlenir. Sıklıkla başvurulan yöntem alkil zincirinin yer değiştirme mekanizmasıyla katyon merkezine bağlanması ve ayrılan grubun anyon olarak yapıda yer alması şeklindedir (Ratti, 2014). Bir diğer sentez yöntemi de N-alkilimidazolun 2-konumuna karboksilat grubunun takılması ve bu grubun hidrojenlenmesidir (Smiglak vd., 2007). Elde edilen bu iyonik sıvılar öncül iyonik sıvılar kabul edilmektedir.

Öncül iyonik sıvılar kullanılarak, metatez tepkimeleri ile anyon değişimi gerçekleştirilerek hedeflenen iyonik sıvılar üretilmektedir. Anyon değişimi için başvurulan iki yöntem vardır. Değiştirilmek istenen anyonun ya tuzu ya da asidi kullanılarak halojenürün ortamdan yine tuz veya asidik bir biçimde ayrılması beklenmektedir.



Şekil 1.12 İmidazolyum iyonik sıvılarının genel sentez yöntemi

Oluşan iyonik sıvı su içerisinde çözünmeyen bir yapıda ise oluşan halojenür tuzu/asidi su ile ekstraksiyon yapılarak uzaklaştırılır. Ancak suda çözünen yapıda ise çöktürme, süzme ve kromatografik yöntemler ile saflaştırılır (Dinarès, de Miguel, Ibáñez, Mesquida, ve Alcalde, 2009).

İyonik sıvı sentezleri organik çözücüler içerisinde yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmeye de genellikle uzun süreli tepkimelerdir. Bu durum atmosfere organik çözücü salınımına neden olduğu için iyonik sıvıların yeşil çözücü olmasını zedelemektedir. Bu nedenle Çözücüsüz ortamda gerçekleştirilen yöntemlere başvurulmaktadır. Mikrodalga kullanarak gerçekleştirilen iyonik sıvı sentezlerinde daha kısa sürede yüksek verim elde edilmiştir (Dadhania, Patel, ve Raval, 2017; Martínez-Palou, 2010). Ultrases-yardımlı sentez yöntemi iyonik sıvı üretiminde kullanılan bir diğer metottur (Lévêque, Luche, Pétrier, Roux, ve Bonrath, 2002, Lévêque vd., 2006).

1.2.2 İyonik Sıvıların Özellikleri

İyonik sıvıların gerek çözücü özellikleri gerekse uygulamalara yönelik özellikleri ile ilgili çalışmalar her geçen gün artmaktadır. Termal ve kimyasal kararlılığı, yoğunluk, viskozite, iletkenlik gibi fiziksel özellikleri incelenmiştir.

1.2.2.1 Termal Özellikleri

İyonik sıvıların en önemli özelliklerinin başında termal özellikleri gelmektedir. Diğer tuz yapılarından ayıran özellikleri oda sıcaklığında sıvı olarak bulunabilen türevlerinin olmasıdır. Tuzların erime noktasını kristal örgü enerjisi belirler. İyonik sıvıların erime noktasını etkileyen belirleyen üç temel faktör, katyon/anyonun simetrisi, anyon/katyon arasındaki etkileşim gücü ve iyonların örgü enerjisidir (Abramowitz ve Yalkowsky, 1990).

İyonik sıvıların erime noktalarının düşük olmasındaki en önemli etken, katyonların hacimli asimetrik yapısının kristallenmeyi engellemesidir (Seddon, 1997). N,N'-

C_nC₁imidazolyum halojenürlerle yapılan araştırmalarda $n \leq 4$ ve simetrik imidazolyum tuzlarının kristallenebildiği belirtilmiştir. Alkil grubu uzadıkça erime noktası da düşmektedir (Zheng vd., 2011). Bununla birlikte simetrik imidazolyum tuzlarında da alkil grubunun uzunluğu ile erime noktası ters orantılıdır. Katyon hacmi arttıkça iyonlar arası etkileşim düşmektedir (Pinkert, Marsh, Pang, ve Staiger, 2009). Katyona bağlı doymamış alkenil grupları kristallenmeyi baskılayarak erime sıcaklığını düşüren bir diğer etkidir (Wu vd., 2004).

2-Substitüe imidazolyum iyonik sıvılarının erime noktası, 2-konumunda hidrojen bulunan imidazolyum iyonik sıvılarına göre daha düşüktür (Jin vd., 2013) ve bu beklenen bir durumdur. C² üzerinde proton bulunması halojenürlerle kovalent bağa yakın kuvvette hidrojen bağı yaparak imidazolyum iyonik sıvılarının erime sıcaklığını yükseltmektedir (Wang, Hu, Ma ve Ma, 2006).

İyonik sıvı anyonları erime noktasını belirlemede etkili bir faktördür. Anyon boyutu arttıkça erime noktasının düştüğü gözlemlenmiştir (Zhang, Sun, He, Lu, ve Zhang, 2006). Anyonun boyutuyla birlikte delokalizasyon içermesi de erime noktasının düşmesinde önemli bir parametredir (Izgorodina, Forsyth, ve MacFarlane, 2007).

İyonik sıvılarda moleküller arası iyon-iyon etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri etkilidir (Seddon, 1997). Bu etkileşimler iyonik sıvıların örgü enerjisini belirlemektedir. İyonik sıvılar içerisinde elektron-elektron ve çekirdek-çekirdek itme kuvvetlerinin (Born etkileşimi) yoğunluğu erime noktasını düşürmektedir (Goloviznina, Gong ve Padua, 2022).

İyonik sıvıların önemli termal özelliklerinden biri de erime ve donma noktaları arasındaki sıcaklık farkıdır (Ribeiro, 2011). Bu fark yan grup büyüdükçe ve dallandıkça artmaktadır. Anyon boyutuyla ise ters orantılı olarak düşmektedir. 1-izopopil-3-metilimidazolyum klorür iyonik sıvısında bu fark 200 °C olarak gözlenmiştir (Ngo vd., 2000).

İyonik sıvıların buhar basıncı ihmal edilse de yüksek sıcaklıklarda düşük vakumlarda destilasyonu yapılmaktadır. Ancak her iyonik sıvının destilasyonu gerçekleştirilememektedir. Anyonlar yüksek sıcaklıklarda nükleofil olarak davrandığı için molekül bozunmaktadır (Yoshizawa, Xu, ve Angell, 2003). Earle ve ark. 300 °C/0,1 mbar’da bir dizi iyonik sıvının destilasyonunu gerçekleştirmişlerdir (Earle vd., 2006). Yan zincir uzunluğu arttıkça destilasyon hızının düştüğü gözlenmiştir.

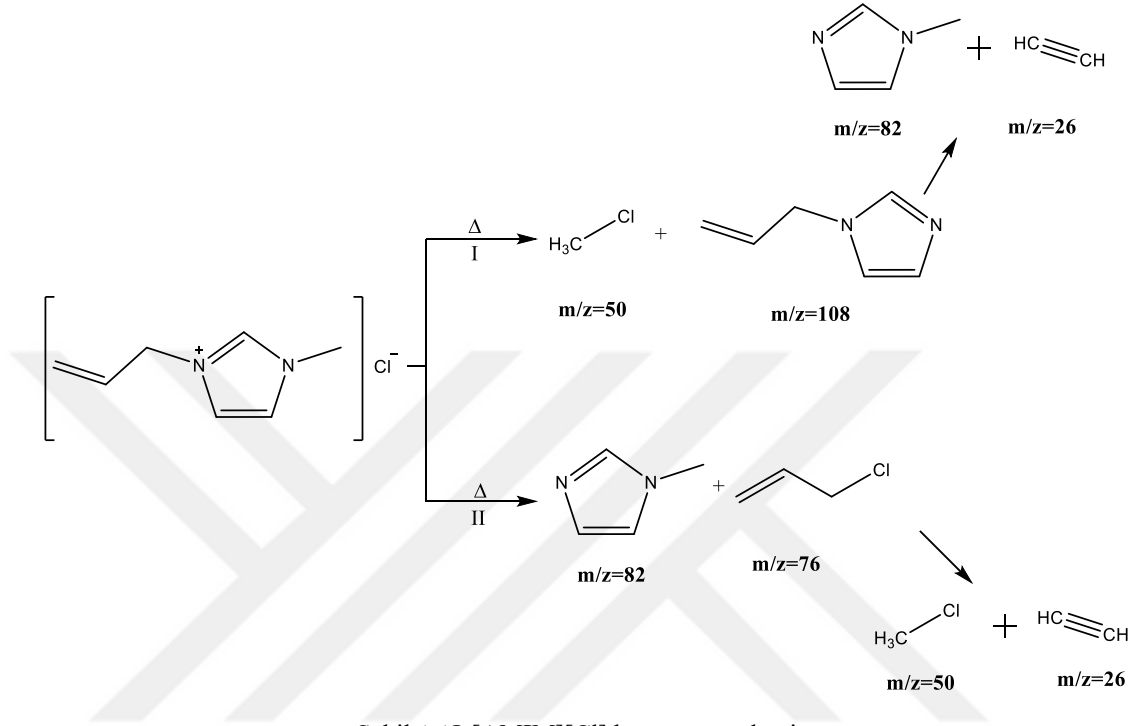
Çoğu iyonik sıvı yüksek termal kararlılığa sahiptir. Literatürdeki bozunma sıcaklıkları en düşük buhar basıncında 200-450 °C arasındadır. İyonik sıvıların termal kararlılığı ise iyonik sıvının anyon türüne, katyon türüne ve katyona bağlı gruplara bağlıdır (Cao ve Mu, 2014).

Katyona bağlı gruplar, grupların bağlanma yeri ve katyonun türü iyonik sıvının kararlılığını belirlemektedir. İmidazolyum grubuna bağlı alkil grupları birbiriyle Van der Waals kuvvetleri ile etkileşime girerken bu kuvvetin artışı iyonlar arası etkileşimi düşürmektedir. Bu nedenle zincir uzunluğu ile ters orantılı olmakla birlikte bu etki fazla değildir (Montanino, Carewska, Alessandrini, Passerini, ve Appetecchi, 2011).

Yan zincirde bulunan allil gibi doymamış gruplar anyona bakılmaksızın kararlılığı düşürmektedir. Bu durum doymamış grupların düzlemselliği ile açıklanmaktadır (Scammells, Scott, ve Singer, 2005). Hidroksil grubu içeren iyonik sıvıların kararlılığı ise tamamen anyona bağlıdır. PF_6^- ve BF_4^- anyonları bulunan hidroksilli iyonik sıvıların termal kararlılığı düşükken hidroksil içeren yan grup asetat iyonik sıvılarının termal kararlılığını yükseltmektedir (Song, Xia ve Liu, 2012). C^2-H yüksek asidik karaktere sahiptir (Awad vd., 2004). İmidazol çekirdeğinde C^2-H ile bir alkil grubunun yer değişmesi termal kararlılığını yükseltmektedir. Ayrıca C^2 -konumuna bir grubun takılmasıyla sterik engel arttırılarak bozunma gecikmektedir (Clough, Geyer, Hunt, Mertens, ve Welton, 2013).

Anyon tipi iyonik sıvının bozunmasında en etkili rolü oynamaktadır. Genel olarak nükleofil/bazik karakteri yüksek anyonlara sahip iyonik sıvıların bozunma sıcaklıkları düşüktür. Katyon türüne bakılmaksızın Tf_2N^- , PF_6^- ve BF_4^- anyonları bulunan iyonik

sıvılar en kararlı yapılar olarak karşımıza çıkarken halojenürler genellikle düşük bozunma sıcaklıklarına sahiptir (Maria Siedlecka, Czerwica, Stolte, ve Stepnowski, 2011). En düşük sıcaklıkta bozunan iyonik sıvılar asetat tuzlarıdır.



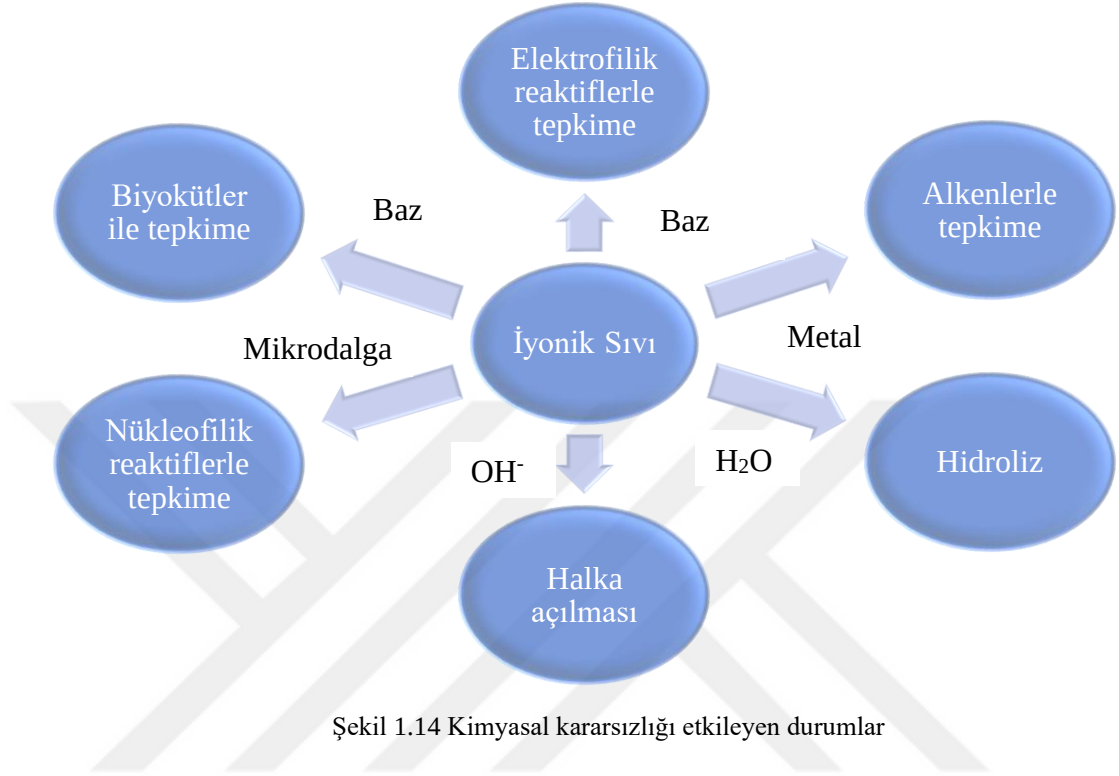
İyonik sıvıların bozunma mekanizması TGA-MS ile belirlenmiştir (Hao, Peng, Hu, Li, ve Zhai, 2010). Hao ve ark. 1-allyl-3-methylimidazolyum klorür kullanarak yaptıkları çalışmada anyon öncelikli olarak imidazole bağlı gruplardan birisini koparmaktadır. İkinci basamakta ise doymamış grup asetilen olarak ayrılmaktadır (Şekil 1.13).

1.2.2.2 Kimyasal Kararlılık

İyonik sıvılar kararlı bileşikler olarak kabul edilir. Ancak iyonik sıvıların yapısında bulunan, anyonların ve yan grupların bağlandığı konumlar iyonik sıvıların kararlılığını etkilemektedir (Wang, Qin, Mu, Xue, ve Gao, 2017).

İyonik sıvıların kimyasal kararlılığını açısından ilk sıkıntı, organometalik katalizde N-heterosiklik karben komplekslerinin oluşumudur (Xu, Chen ve Xiao, 2000). Sonraki

yıllarda yapılan çalışmalarda bu karben oluşumunun tepkimelerde sorun oluşturduğu ortaya konulmuştur (Scammells vd., 2005).



Oluşan karbenler aldehit, alkilhalojenür, CO₂ ve CS₂ ile tepkimeye girebilirler (Tommasi ve Sorrentino, 2006). Ayrıca biyokütlenin anomerik karbonlarına nükleofilik olarak da eklenebilirler (Brandt, Gräsvik, Hallett, ve Welton, 2013). Karben oluşumu ağırlıklı olarak C² karbonundan gerçekleşse de C⁴ ve C⁵ karbonları da karbene dönüşebilmektedir (Kelemen vd., 2014).

İyonik sıvılar genellikle elektronegatif atoma alkil grubunun bağlanmasıyla oluşur. Çözücü ya da katalizör olarak yüksek sıcaklıklara çıkıldığında tepkimeye girmesi beklenen nükleofil iyonik sıvı alkil gruplarına atak yaparak iyonik sıvının hidrolizine neden olmaktadır. Bu durum ilk olarak mikrodalga ile yapılan deneylerde belirlenmiştir (Glenn ve Jones, 2004). Sonraki yıllarda yapılan çalışmalar çeşitli sıcaklıklarda ortamda bulunan bazik grupların iyonik sıvıların hidrolizine neden olduğu saptanmıştır (Hugar, Kostalik IV, ve Coates, 2015; S. Kumar vd., 2008; Yang Wang, Zheng, Li, ve Zhang, 2014).

1.2.2.3 Fiziksel Özellikleri

İyonik sıvıların viskozite, yoğunluk ve iletkenlik gibi fiziksel özellikleri geleneksel çözücülere göre daha yüksektir. Ancak ayarlanabilir yapısı sayesinde dezavantaj oluşturan durumlar avantaja çevrilebilir.

İyonik sıvıların viskozitesi geleneksel organik çözücülere kıyasla çok yüksektir (Bonhôte, Dias, Papageorgiou, Kalyanasundaram, ve Grätzel, 1996). Bu durum tepkime ve ayırma süreçlerinde kütle ve ısı transfer hızının azalmasına sebep olabilmektedir (Aparicio, Atilhan, ve Karadas, 2010). Viskozite iyonik sıvının türüne bağlı olarak moleküler arası etkileşimler (dipol-dipol etkileşim, hidrojen bağı ve Van der Waals etkileşimleri) nedeniyle değişebilir. Aynı zamanda sıcaklık ve yardımcı çözücüler de viskozitenin değişiminde rol oynarlar (Pinkert, Marsh, Pang, ve Staiger, 2009).

Alkil imidazolyum iyonik sıvılarının viskoziteleri sıcaklık artışı ile azalırken katyondaki yan zincirin uzamasıyla birlikte artar (Fang vd., 2007). Ancak bu konuda istisna oluşturacak örnekler de vardır ($\eta([EMIM][Tf_2N]) < \eta([MMIM][Tf_2N])$). Yan zincirin dallanmış yapısı viskoziteyi yükseltmektedir (Jiang, Hu, Wang, ve Wang, 2019).

Erime noktasına benzer bir şekilde viskozite de iyonik sıvılar içerisindeki hidrojen bağının kuvvetinden etkilenir. Örneğin; asetat anyonlu iyonik sıvılar klorür anyonlu iyonik sıvılardan daha düşük viskoziteye sahiptir (Fendt, Padmanabhan, Blanch, ve Prausnitz., 2011). Anyonun simetrik, delokalize ve esnek yapısı iyonik sıvıların viskozitesini düşüren bir diğer etkidir (Anderson, Ding, Welton, ve Armstrong, 2002).

C² konumunun türevlendirmesi, anyon ve katyon arasındaki elektron etkileşimini zayıflatacağı için aynı molekül kütesine sahip iyonik sıvılara göre daha düşük viskozite değerine sahip olacaktır (Fang vd., 2009; Zhou, Matsumoto, ve Tatsumi, 2004).

İyonik sıvıların yoğunluğu yüksek kabul edilmektedir. Yoğunluk için en önemli parametre iyonlar ve moleküller arası etkileşimdir. Bu nedenle iyonik sıvıların yoğunluğu alkil zincirinin uzunluğu ve anyonlarına bağlıdır (Kolbeck vd., 2010).

Katyona bağlı alkil zinciri uzunluğu iyonlar arası elektronik etkileşimi azaltırken katyonlar arasındaki Van der Waals etkileşimini arttırmaktadır. Ayrıca iyonların birbirine yaklaşması sterik olarak engellenmektedir. Bu durum da iyonik sıvının yoğunluğunu düşürmektedir (Bhargava, Balasubramanian, ve Klein., 2008). Anyon boyutu ile yoğunluğunda arttığı gözlenmiştir (Martino, De La Mora, Yoshida, Saito, ve Wilkes, 2006).

İyonik sıvılar doğası gereği iletken yapılardır. Yüksek iletkenlikleri ve geniş elektrokimyasal pencereleri ile tek başına elektrokimyasal cihazlarda kullanımı olsa (Sun, Morales-Collazo, Xia, ve Brennecke, 2016) da yüksek viskozitesi ve düşük taşıma yetenekleri zayıf yönleridir (Vraneš vd., 2014). Bu nedenle çözücü sistemlerinde ya da polimer olarak kullanımı daha yaygındır (Jarosik, Krajewski, Lewandowski, ve Radzimski, 2006). İyonik sıvıların iletkenliği anyon/katyon yapısına, yükler arası etkileşimlere ve ortama bağlıdır.

Yüklerin birbirleriyle etkileşimi ve hareketliliği iletkenliği arttırırken etkileşimi engelleyen bazı faktörler de vardır. Küçük, delokalize negatif yük içeren ve esnek yapıdaki N,N-bis(triflorometan)sulfonamit anyonu ile asimetrik küçük ve delokalize pozitif yük içeren 3-etil-1-metil imidazolyum çözücüsüz ortamda yüksek iletkenlik (8,96 mS/cm) gösterebilmektedir (Liew, 2017). Rilo ve ark. alkilsülfonat anyonunun alkil zincirinin uzamasıyla birlikte iletkenliğin düştüğünü ortaya koymuşlardır (Rilo, Vila, García-Garabal, Varela, ve Cabeza, 2013). Singh ve ark. imidazolyum katyonuna bağlı alkil zincirinin uzunluğunun iletkenliği olumsuz etkilediğini göstermişlerdir (Wang, Wang, Zhang, Zhang, ve Zhao, 2007).

Geleneksel tuz yapılarında anyon ve katyonlar elektrostatik kuvvetler ile bağlanırken iyonik sıvı katyonlarının asimetrik yapısı ve pozitif yükü taşıyan azot

atomun etrafındaki sterik engeller birbirine yaklaşmasını engellemektedirler. İyonik sıvılarda hidrojen bağının artması elektrostatik kuvvetleri azaltarak iletkenliği düşürmektedir (Wang vd., 2007).

İyonik sıvıların çözücü ortamında iletkenliklerinin arttığı gözlenmiştir. Farklı iyonik sıvıların oluşturduğu ikili sistemler iletkenlikte anlamlı bir farklılık yaratmamaktadır (H. Ning vd., 2012). Jarosik ve ark. farklı çözücülerle iyonik sıvıların oluşturduğu ikili sistemlerde iletkenliğin arttığını gözlerken en yüksek artışın su içerisinde olduğunu saptamışlardır (Jarosik vd., 2006). Maruyama ve ark. [EMIM][NTf₂] ile oluşturdukları ince filmde iletkenliğin düştüğü belirtilmiştir (Maruyama vd., 2018).

Son yıllarda iyonik sıvıların davranışlarını tahmin etmek için farklı yaklaşımlar geliştirilmiştir. “Moleküler Dinamik” (MD) ve “Ab-initio Moleküler Dinamik” (AIMD) moleküler ölçekte iyonik sıvıların davranışlarını başarılı bir şekilde simüle eden yaklaşımlardır (Bedrov vd., 2019; Humbert, Zhang, ve Maginn, 2017). Ancak yüksek maliyet ve tek seferde simüle edebileceği molekül miktarının sınırlı olması “Nicel Yapı-Özellik İlişkisi” (QSPR) modellemelerini ön plana çıkarmıştır (Nordness vd., 2021). Zhao ve ark. iyonik sıvı viskozitelerini tahmin etmek için “Doğrusal Regresyon” (MLR) ve “Direk Vektör Regresyonu” (SVR) algoritmalarının performansını “Grup Destek” (GC) parametreleri kullanarak karşılaştırmış ve SVR algoritmasının iyonik sıvılara daha uygun olarak belirlemişlerdir (Zhao, Zhang, Deng, ve Zhang, 2016). Qiao ve ark. GC yöntemini kullanarak 13 saf iyonik sıvı ve bu bileşiklerin ikili karışım sistemlerinin yoğunluklarını deneysel sonuçla uyumlu olacak şekilde tahmin etmişlerdir (Qiao, Ma, Huo, Ma, ve Xia, 2010). Cho ve ark. “İletken Benzeri Tarama Modeli”ne (COSMO) göre hesaplanan parametrelere dayalı Doğrusal Serbest Enerji İlişkisi modelini geliştirmişlerdir (Cho, Stolte, ve Yun, 2018).

1.2.3 Uygulamaları

İyonik sıvılar özellikle amaca yönelik üretildikleri 2000’li yıllardan sonra en çok çalışılan bileşik sınıflarından olmuştur. Gerek çözme özellikleri gerekse diğer bileşik

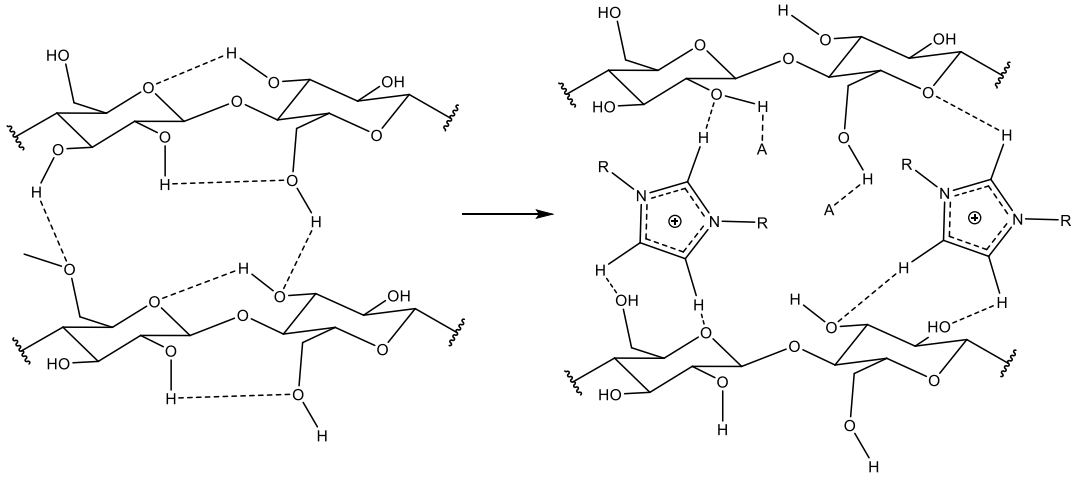
gruplarla etkileşimleri iyonik sıvılar için birçok uygulama alanı oluşmasını sağlamıştır.

1.2.3.1 Çözücü Olarak Kullanımı

İyonik sıvıların en önemli özelliklerinin başında üstün çözücü özellikleri gelmektedir. “Kimyasalların Kaydı, Değerlendirilmesi, İzni ve Kısıtlanmasına ilişkin Avrupa Yönetmeliği (REACH)” tarafından kullanımları kısıtlanan organik çözücüler (Airiagbonaye, Achugasim, O., ve Akaranta, 2020) yerine ihmal edilebilir buhar basıncı ile “yeşil çözücü” özelliği barındıran iyonik sıvıların geçmesi “Birleşmiş Milletler Sürdürülebilir Gelişim Amaçları” için önerilmektedir (Show vd., 2020).

Tuz yapısı gereği polar bileşik grubunda yer alan iyonik sıvılar gerek anyonları gerekse katyona bağlı alkil zincirleri ile organik bileşikleri çözebilme kabiliyeti kazanmaktadır. Özellikle selüloz gibi çözünme sıkıntısı yaşayan bileşikleri çözerek çözdüğü bileşiğin çeşitli tepkimelere girmelerini sağlayabilmektedir.

Selüloz, tekstilden seramiğe, inşaattan kozmetiğe kadar birçok sektör için vazgeçilmez bir dayanıklılık materyalidir. Bu önemli polimerin çözünmesi son derece tehlikeli ve zor koşullarda gerçekleştirilmektedir (Wang, Gurau, ve Rogers, 2012). Son yıllarda gerçekleştirilen çalışmalarda selülozun çözünmesi için iyonik sıvı kullanımı yaygınlaşmıştır. Sadece çözmesi için değil, selülozik biyokütle içerisinde uygun yardımcı çözücü ve çöktürücüler kullanarak lignin ve hemiselüloz gibi türlerin birbirinden ayrılmasında da başvurulmaktadır (Halder vd., 2019). Ayrıca selülozun çözünürlüğünü arttırmak için gerekli modifikasyonlarda iyonik sıvı kullanılmaktadır (Wu vd., 2004). Selüloz önemli bir destek malzemesi olduğu için film olarak kullanımı iyonik sıvılarda çözünmesi ile yaygınlaşmıştır (Liu vd., 2011; Ma, Zhou, Li, Li, ve Ou, 2011). İyonik sıvılar film oluşumunda sadece çözücü olarak değil, plastikleştirici olarak da kullanılmaktadır (W. Ning, Xingxiang, Haihui, ve Benqiao, 2009; Ramesh, Shanti, ve Morris, 2012). İyonik sıvıların tercih edilmelerindeki bir diğer neden selülozik materyalden kolay uzaklaştırılarak tekrar kullanılabilmesidir (Iguchi, Aida, Watanabe, ve Smith Jr, 2013).



Şekil 1.15 Selülozun iyonik sıvı içerisinde çözünme mekanizması

Selüloz molekülleri birbirine güçlü hidrojen bağları ile bağlanmaktadır. Bu biyomalzemeyi çözebilmek için öncelikle bu bağlar yıkılırken yeni güçlü bağlar oluşturulmaya çalışılmaktadır. İyonik sıvılar selüloz molekülüyle yeni hidrojen bağları kurarken selüloz zincirlerinin birbirine yaklaşmasını engelleyecek sterik bir engel oluşturmaktadır. Bu mekanizma Şekil 1.15’de verilmektedir (Zhang, Wang, Lu, ve Zhou, 2013). Bu mekanizmada C² hidrojeni önemli rol oynamaktadır. Ancak Baek ve ark. selüloz çözme işlemi sırasında iyonik sıvının karbone geçmesini engellemek için metiloksimetil (MOM) ve metiloksietiloksimetil (MEM) grupları takmışlardır (Baek vd., 2017). Bu işlem sonrasında elde edilen iyonik sıvıların selüloz çözünürlükleri, C² hidrojeni bulunan türevlere göre daha düşükken bağlı grupta bulunan oksijen miktarının artışı ile selüloz çözünürlüğü de artmıştır.

Selüloz çözme işlemlerinde anyon ve katyon belirleyici rol oynamaktadır. Pinkert ve ark. nın yaptıkları incelemelerde hidrojen bağı yapmayan anyonlar selülozu çözmekte zorlanırken halojenür ve asetat gibi anyonların daha etkili olduğunu göstermişlerdir (Pinkert vd., 2009). Yan zincir uzadıkça selüloz çözünmesi düşerken ideal yan zincir uzunluğunun C⁴ olduğunu göstermişlerdir. Zhang ve ark. 1-allil-3-metilimidazolyum klorür iyonik sıvısının selüloz için etkili bir çözücü olduğunu göstermişlerdir (Zhang, Wu, Zhang, ve He., 2005).

1.2.3.2 Ayırma Uygulamaları

İyonik sıvılar düşük viskoziteleri, seçici davranabilecek anyon/alkil yan gruplarla birlikte uygun bir kromatografik hareketli faz çözücüsüdür. Sadece ürün saflaştırmak için değil, ortamda istenmeyen bileşik/metalleri de ortamdan uzaklaştırabilmektedir.

İyonik sıvılar kromatografik sistemlerde genellikle düşük pH'lı mobil fazla kullanılır. Ayrılması istenen bileşiklerle elektriksel (yük-yük etkileşimi) ya da hidrofobik etkileşimler kurulmaktadır. İyonik sıvılar her iki etkileşim türünü de aynı anda etkili olarak kurabilmektedir. Bu özelliği iyonik sıvıları özellikle asetonitril ve metanol gibi çözücülerle karışım oluşturularak tersinir faz kolonda mobil faz olarak kullanımını mümkün kılmaktadır (He, Zhang, Zhao, Liu, ve Jiang, 2003).

Ayrıca CO₂, SO₂, NH₃ gibi gazları çözebilmesi gaz kromatografisi için de başarılı bir hareketli faz olmasını sağlamaktadır. İyonik sıvıları kromatografi için önemli kılan bir diğer özelliği farklı yapılarda sentezlenebilmesidir. Enantiyomerik karışımları ayırmak için kiral iyonik sıvılar sıklıkla başvurulan bir yöntemdir (Hussain, AlAjmi, Hussain, ve Ali, 2019).

Su sıkıntısının baş gösterdiği günümüzde suyun temizlenmesi hayati önem taşımaktadır. Su ile karışmayan iyonik sıvılar ağır metallerle etkileşime girerek su ile faz oluşturmaktadır. Bu şekilde bakır (de los Ríos vd., 2010), demir (de los Ríos vd., 2012), çinko (Liu, Zhu, Sun, Chen, ve Luo, 2009), arsenik (Badruddoza vd., 2013), krom (Sadeghi ve Moghaddam, 2016) gibi ağır metaller ve oksitleri (Abbott, Capper, Davies, McKenzie, Obi, 2006) sudan uzaklaştırılabilmektedir.

Benzer bir mekanizma ile su içerisindeki atık anyonik ve katyonik boya ları sudan uzaklaştırabilir (Mahajan, Singh, Kushwaha, ve Rajor, 2019). Ayrıca değerli metaller platin, paladyum, rodyum ve rutenyum iyonik sıvı ile geri kazanımı yapılabilir (Yan, Zheng, Man, Sun, ve An, 2018).

1.2.3.3 Polimer Uygulamaları

Polimerler için 20. yy'ın sanayide kullanılan en temel malzemeleri demek yanlış olmayacaktır. Bugün hemen her sektörde polimere rastlamak mümkündür. Kullanım alanı gün geçtikçe genişleyen iyonik sıvılar bu alanda da ağırlığını hissettirmeye başlamıştır. Monomer olarak polimer zincirine bağlanabildiği (Singh ve Savoy, 2020) gibi çözücü olarak polimer üretiminde de kullanılmaktadırlar.

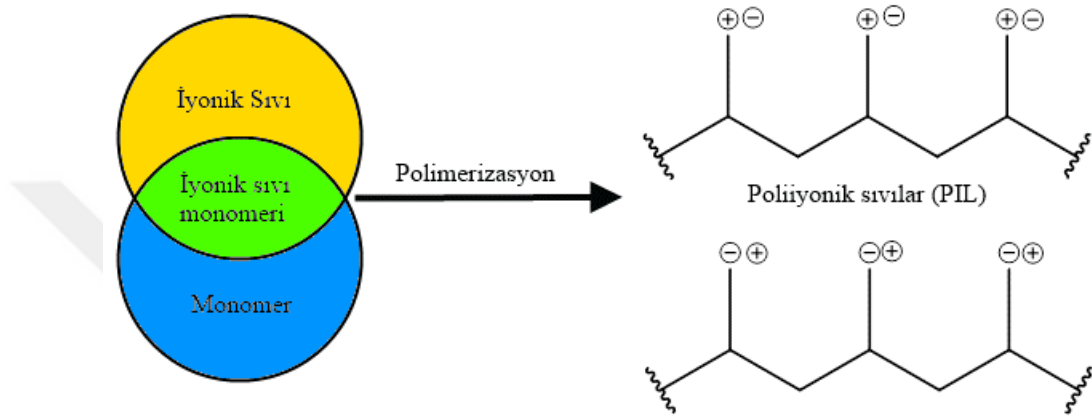
İyonik sıvı farklı türdeki polimerizasyon tepkimeleri için uygun özellikler taşımaktadır (Lu, Yan, ve Texter, 2009). İyonik sıvı kullanılan radikal polimerizasyonlarda yayılım hızı (kp)/sonlanma hızı (kt) oranı geleneksel çözücülere göre daha yüksektir (Kubisa, 2020). Bu durum iyonik sıvıları gerek serbest radikal polimerizasyonlarında (Hongwei Zhang, Hong, ve Mays, 2002) gerekse RAFT (Santha Kumar, Roy, ve Singha, 2018), ATRP (de Bon, Fantin, Isse, ve Gennaro, 2018) gibi kontrollü polimerizasyonlarda kullanımını yaygınlaştırmıştır. Ayrıca RAFT ve ATRP polimerizasyonlarında çözücü olarak kullanıldığında katalizörlerin ve yan ürünlerin daha kolay ayrıldığı belirtilmiştir (Pereira, Rezende, Mendonça, Coelho, ve Serra, 2020).

İyonik sıvılar polimerleşme reaksiyonlarında çözücü dışında roller de üstlenmektedir. Polikondenzasyon reaksiyonlarında Brønsted asidi iyonik sıvılar, polimerizasyonu hızlandırmaktadır (Song vd., 2018). Polimerleri film haline getirmek için plastikleştirici olarak kullanılabilir (Li vd., 2020). İyonojel (Marr ve Marr, 2016), hidrojel (Shen, Shamshina, Berton, Gurau, ve Rogers, 2016), sol-jel (Curat, Tisse, Agasse-Peulon, Villemin, ve Cardinael, 2020) gibi jel yapılarını işlevselleştirmektedir. Elektrokimyasal polimerizasyon tepkimelerinde proton donör olarak yer alabilmektedir (Shen ve Huang, 2018).

İyonik sıvıların polimer biliminde en çok kullanıldığı alan monomer olarak kullanımıdır. Bu tezde üretilen imidazol bazlı sentezlenen monomerlerin bir kısmı PIL hammaddesi olarak kullanılmıştır. Bir sonraki başlıkta PIL'lar detaylı anlatılacaktır.

1.3 Poliiyonik Sıvılar

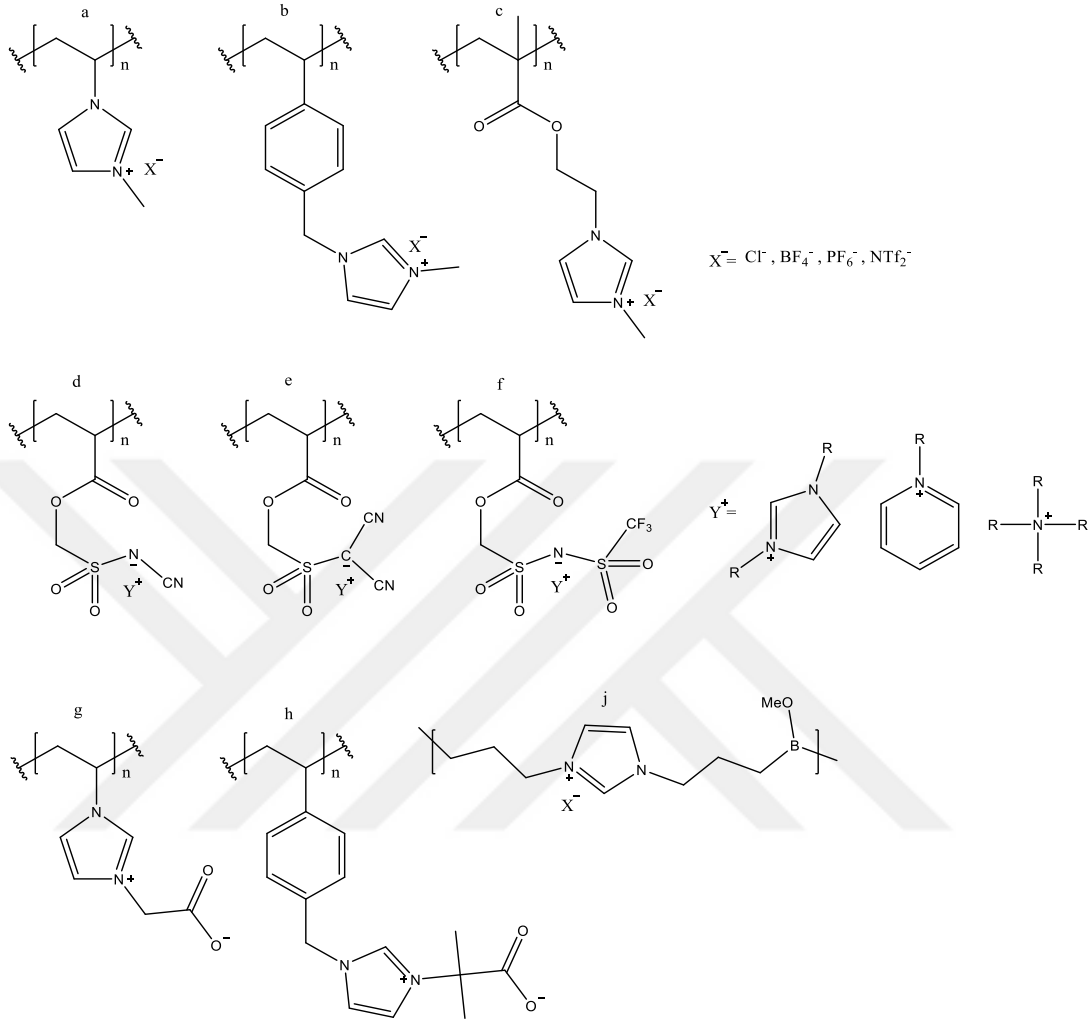
Poliiyonik sıvılar veya polimerize iyonik sıvılar; polimer zincirine bağlı iyonik sıvı grupları içeren polielektrolitlerdir (Kausar, 2017). İyonik sıvıların birçok özelliğini taşımakla birlikte polimer doğasının gereği yeni özelliklere de sahiptirler. Böylelikle polielektrolit polimerlerinin uygulama alanları da genişlemiştir.



Şekil 1.16 İyonik sıvı/monomer/PIL ilişkisi

İyonik sıvı öncülü içeren polimerlerin alkillenmesi, iyonik sıvı monomerlerinin polimerizasyonu ya da polimerizasyon sırasında iyonlaşmanın oluşması ile PIL'lar elde edilmektedir. Farklı yollardan sentez yollarının bulunması PIL için çeşitliliği, dolayısıyla uygulama alanlarını arttırmaktadır (Lu, Yan, ve Texter, 2009). Bu yapılar yakıt hücreleri için polielektrolit membranlar (Martinelli vd., 2007), boyaya duyarlı güneş pili yarı katı hal elektrolitleri (Anderson, Ding, Ellern, ve Armstrong, 2005), piller için elektrolitler (Marcilla vd., 2006), elektrokimyasal süper kapasitörler için elektrolitler (Kim vd., 2011), organik transistorler ve bellek cihazları (Choi, Xie, Gu, Frisbie, ve Lodge, 2015), modifiye karbon elektrotlar ve sensörler (Wu vd., 2018), sıcaklık duyarlı soljeller (Jiang, Liu, Lerch, Ionov, ve Agarwal., 2015), pH tetikleyicili aktüatörler (Chen, Guo, Xu, ve Yan., 2016), ışık duyarlı materyaller (Tudor, Florea, Gallagher, Burns, ve Diamond, 2016), karbondioksit duyarlı jeller (Zhang vd., 2016), katalizör ve katalizör destek materyalleri (Yao, Zhang, Jiang, Zhang, ve Zhu, 2018), seçici membranlar (Isik vd., 2016), karbondioksit adsorbanları (Cheng vd., 2015),

poliionik bazlı antibakteriyal malzemeler (Guo vd., 2015), korozyon inhibitörleri (Taghavikish vd., 2016) olarak kullanımları mevcuttur.



Şekil 1.17 PIL örnekleri

PIL’larda polimer zincirler genellikle katyon içeren yan gruplara sahiptir (Şekil 1.7 a-b-c) (Pourjavadi, Hosseini, Doulabi, Fakoorpoor ve Seidi, 2012). Bu polimerlerde en sık kullanılan anyonlar, halojenürler, PF_6^- , BF_4^- ve NTF_2^- ’dir. Ancak yan zincirde anyon içeren ve iyonik sıvı katyonu içeren PIL’lar da bazı uygulama alanlarında kullanılmaktadır (Şekil 1.7 d-e-f) (Shaplov, Vlasov, vd., 2011). Bunların yanı sıra her iki yükü de taşıyan (Şekil 1.7 g-h) (Biswas ve Mandal, 2017) ve yükü polimer zincirinde bulunan PIL’lar (Şekil 1.7 j) (Matsumi, Sugai, Miyake, ve Ohno, 2006) literatürde yer almaktadır. İyonun polimer zincirine uzaklığı PIL’ların bazı özelliklerinde belirleyici rol oynamaktadır (Yoshizawa ve Ohno, 1999). N,N’-alkilvinilimidazolyum tuzları en çok karşılaşılan imidazolyum tuzlarındandır.

1.3.1 İyonik Sıvı ile Poliiyonik Sıvı Farkları

PIL'ları hazırlamada en çok kullanılan yol iyonik sıvı monomerlerinin polimerleştirilmesidir. Bu nedenle iyonik sıvılar ve PIL'ların fiziksel özellikleri birbirine yakındır ancak aynı değildir. Genel olarak PIL'lar iyonik sıvılara göre daha geniş spektrumda fiziksel özellikler gösterirler.

İyonik sıvıların erime sıcaklıklarını düşürmek için asimetrik katyonlar ve uygun boyutlarda anyonlar kullanılmaktadır. Ancak PIL'ların ne kadar camsı geçiş sıcaklıkları düşük olsa da sıvı olmayabilirler. Birçok PIL katı halde olduğu gibi sıvı/akışkan formda PIL'lar da sentezlenmiştir (Hu, Yuan, Jia, ve Baker, 2015). PIL formda iyon hareketliliği yüksek olduğu için iyonik iletkenliği de yükselecektir.

İyonik sıvılar saf halinde kristalize tuz yapılarına göre iletkenlikleri daha yüksektir. Çünkü İyonik sıvılarda iyonların hareket yetenekleri varken aynı durumdan kristalize tuzlar için bahsedemeyiz. PIL'ların iyonlarından biri polimer zincirinde sabit halde iken karşı iyonu hareketli olduğu için iletkenlikleri kristalize tuzlara göre yüksek ve serbest iyonik sıvılara göre ise daha düşüktür. Bununla birlikte doğru iskelet, karşı iyon ve gerekli olduğu durumda komonomer seçimiyle iyonik iletkenlik yükseltilebilir (Tao, Wang, Zhao, Li, ve Ren, 2021).

Sıvı hal iyonik sıvıların işlevselliğini arttırırken diğer yandan da bir düzensizlik yaratmaktadır. Becht ve ark. küçük bir dış etken varlığında liyotropik (sıvı kristal fazı) mezoyapılar oluşturduğunu belirtmiştir (Becht, Sofos, Seifert, ve Firestone, 2011). Bu tür yapılar kırılmandır ve yüksek sıcaklığa karşı toleranssızdır. PIL'lar ise bu tür durumlara karşı iç iyon kanallarını sağlayarak yapı düzenini korurlar.

Nem hassasiyeti gerek iyonik sıvılar gerekse PIL'lar için ortak sorundur. Bu durum her iki bileşik grubu için de uygulamalarda sorunlara ve işlev kayıplarına yol açabilmektedir. Örneğin iyonik sıvıların iyonik iletkenliği ölçümlerinde su varlığı tekrarlanabilirliği kısıtlayan bir ölçüt olduğu gibi PIL'ların iletkenliğini de güçlü bir şekilde etkilemektedir (Weber, Ye, Banik, vd., 2011). Serbest iyonik sıvıların neminin

kurutulması çok zor iken PIL'lar gibi polimerik yapılar için liyofilizasyon (dondurarak kurutma) gibi yöntemler kullanılarak nemden kurtulmak nispeten daha kolaydır.

İyonik sıvılar, anyon değişimi veya belirlenen katyonların yan zincirlerini değiştirerek çeşitli özelliklerde sentezlenebilmektedir. Bu durum iyonik sıvıların kullanım alanını son derece genişletmektedir. PIL'larda ise gerek polimer mimarisiyle (doğrusal, yıldız biçiminde, aşırı dallanmış) gerekse kopolimer/blok polimer gibi farklı monomerlerin kullanımıyla çeşitlendirmek mümkündür (O'Harra, Timmermann, Bara, ve Miller, 2021).

1.3.2 Poliiyonik Sıvı Özellikleri

PIL'lar, polielektrolit polimer sınıfı içerisinde özel bir yere sahiptir. Bunun temel sebebi camsı geçiş sıcaklığı, iyonik iletkenlik, kontrollü suda çözünmesi, termal ve kimyasal kararlılıkları gibi özelliklerinin diğer polielektrolitlere göre farklılık göstermesidir.

1.3.2.1 Camsı Geçiş Sıcaklığı

PIL'ların polimerler arasındaki en önemli özelliklerinden biri düşük camsı geçiş sıcaklıklarına sahip olmalarıdır. Bunun temel nedeni PIL'ların lineer polielektrolitlere göre daha hacimli ve daha düşük hareket kabiliyetine sahip zayıf bağlı karşı iyonlara sahip olmalarıdır. Bu zayıf elektrostatik iyon çifti etkileşimleri nedeniyle yüksek yük yoğunluğuna rağmen camsı geçiş sıcaklıkları $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar düşebilmektedir (Washiro, Yoshizawa, Nakajima, ve Ohno, 2004).

PIL'ların hem anyonik hem de katyonik kısımlarının plastikleştirici etkileri polimerin camsı geçiş sıcaklığı için önemlidir. Poli(1-bütül-3-vinilbenzilimidazolyum) (P[VBBIM]) iskeletine sahip PIL'lar üzerinde yapılan çalışmaya göre, anyonik kısmı bis(triflorometansülfonil)imid (Tf_2N^-) ve o-benzoik sülfimit olduğunda iyonik sıvının anyonik ve katyonik kısmı tüm olarak plastikleştirici gibi davranıp camsı geçiş sıcaklığını önemli ölçüde düşürür. Uygun zincir yapısı veya komonomer seçimi de

PIL'ların camsı geçiş sıcaklıklarını düşürebilir. Tang ve ark. anyonu (BF_4^-) sabit tutarak farklı zincirlerdeki camsı geçiş sıcaklıklarını belirlemişlerdir (Tang, Tang, Sun, Radosz, ve Shen, 2005). Daha esnek zincir yapısına sahip olan PIL'ların daha düşük camsı geçiş sıcaklıklarına sahip oldukları saptanmıştır. İskelete eklenen komonomer birimleri zincirin elastikliğini arttırarak camsı geçiş sıcaklığı düşmektedir. Keith ve ark. farklı miktarlarda n-heksilmetakrilat (HMA) ekleyerek rastgele kopolimerizasyonunu gerçekleştirdikleri kopolimerde HMA miktarı arttıkça camsı geçiş sıcaklığının düştüğünü belirlemişlerdir (Keith, Mogurampelly, Aldukhi, Wheatle, ve Ganesan, 2017).

1.3.2.2 İyonik İletkenlik

İyonik iletkenlik, özellikle elektrokimyasal ve elektromekanik uygulamalarda PIL'lar için çok önemli bir özelliktir. Hem anyonların hem de katyonların hareketli olduğu iyonik sıvılara göre iyonik sıvı/polimer hibritlerinde tek hareketli iyonlar bulunur. Polimerizasyon sonrasında anyon ve katyon hareketliliği kısıtlanacağı için monomer yapılarına kıyasla iletkenliği önemli ölçüde azalır. Bunun temel nedeni polimerleşme ile camsı geçiş sıcaklığının artışı ve bileşen iyonlarının zincire kovalent bağ ile bağlı oluşudur (Döbbelin vd., 2012). Sonuç olarak PIL'nın iletkenliğini camsı geçiş sıcaklığı, molekül mimarisi, iyonik sıvının yapısı ve molekül boyutu etkilemektedir.

Camsı geçiş sıcaklıkları düşük olan PIL'ların iyonik iletkenlikleri yüksektir (Green vd., 2009). Camsı geçiş sıcaklığındaki azalma ile polimerin segmental hareketi ve anyon hareketliliği arttığı için anyon değiştirme yöntemiyle camsı geçiş sıcaklığı daha da düşürülebilir. Keith ve ark. BF_4^- ile bis(triflorometansülfonil)imid (TFSI⁻) anyonlarını değiştirerek kullandıkları PIL'ların iletkenliğinde artış olduğunu saptamışlardır (Keith vd., 2017).

Küçük anyonlara sahip PIL'ların çoğu, daha hacimli anyonlara göre daha yüksek iletkenliğe sahiptirler. Bu durum negatif yükün küçük anyonlarla daha hareketli olmasından kaynaklanmaktadır. Pirolidinyum katyonu sabit tutularak farklı

polianyonlar karşılaştırıldığında iletkenliğin anyon üzerindeki yükün delokalizasyonu ve boyutu ile belirlendiği gösterilmektedir (Qian vd., 2017). Güçlü delokalizasyona sahip anyonlardan en yüksek iletkenliğe siyanosülfonilimid PIL'ları sahiptir (0,11 mS/cm) (Ohno, Yoshizawa, ve Ogihara, 2004).

İmidazolyum katyonu üzerinde bulunan substituentlerin konumu, imidazolyumun ana zincire uzaklığı ve karşı anyon türünün iyonik iletkenlik üzerine bariz etkileri vardır (Yoshizawa ve Ohno, 1999). Zincir ile iyonik sıvı arasında esneklik sağlayan yapılar bulunması durumunda iletkenlik oda sıcaklığında 0,1 mS'in üzerine çıkmaktadır. İletkenliğin bu seviyelerde kalabilmesi için imidazolyum katyonunun hareketliliği korunmalıdır.

Zincire bağlı iyonik kısmın ara gruplarla polimer zincirinden uzaklaştırma, bağlı olan iyonun hareketini arttıracak gibi mobil iyonun taşınmasını da kolaylaştıracaktır. Bununla birlikte zincire bağlı iyonlar arasındaki boşluk artacağı için iletkenliği düşüren bir etken olarak karşımıza çıkabilir. Choi ve ark. sentezledikleri polimerlerde imidazolyum ile polimer zinciri arasına metilen ($[CH_2]_n$, $n=5, 10$) ve oksietilen ($[OCH_2CH_2]_n$, $n=4, 7$) birimleri arttıkça iletkenliğinin arttığını saptamışlardır (Choi vd., 2013). İyonik kısmı polimer zincirinden uzaklaştıran gruplar elektrostatik korumayı düşürdüğü için uygulanan elektrik alana yanıt vermesi daha kolaydır.

Polimerin morfolojisi PIL'ların blok kopolimerlerinin iletkenliğini büyük ölçüde etkileyebilir. Weber ve ark. bir dizi poli(stiren-b-4-vinilbenzil-alkilimidazolyum TFSI) (alkil=metil, bütıl, heksil) diblok polimeri sentezlemişlerdir. Blok polimerdeki makroskopik bağlanma ve morfolojik kusurlar homopolimerine göre iletkenliği yaklaşık beş kat düşürmüştür (Weber, Ye, Schmitt, vd., 2011). Meek ve ark. tarafından p[metilmetakrilat-b-1-[(2-metakriloksi)etil]-3-butilimidazolyum bromür] ve p[metilmetakrilat-b-1-[(2-metakriloksi)etil]-3-butilimidazolyum hidroksit] blok polimerleri sentezlenmiştir. Polimerlerin morfolojik analizleri sonucunda, PIL blok kopolimerlerindeki toplanma özelliklerine bağlı olarak iletkenliğin arttığı saptanmıştır (Meek, Sharick, Ye, Winey, ve Elabd, 2015).

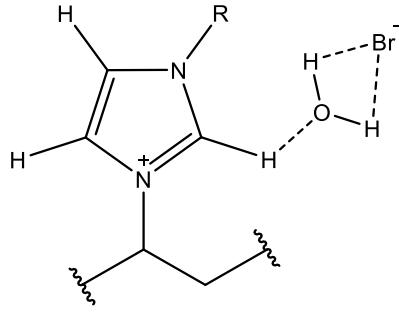
İmidazolyum PIL'larının katyonik kısmının molekül ağırlığı arttıkça iletkenliğin azaldığı tespit edilmiştir. Fan ve ark. 482-160400 Da arasında değişen ağırlıklı bir dizi PIL sentezlemiş (Fan vd., 2016) ve moleküler ağırlık arttıkça camsı geçiş sıcaklığının arttığını, iyonlaşma derecesi değeri yetmişi aştığında ise PIL'nın davranışlarının yüksüz polimerlere benzediğini ortaya koymuşlardır.

1.3.2.3 Poliyonik Sıvıların Çözünürlükleri

Polimerlerin yüksek molekül ağırlığına rağmen uygun çözücülerde çözündüğü bilinmektedir. PIL'lar anyonlarına bağlı olarak suda çözünebilirler. Apolar organik çözücülerde çözünürlükleri düşük olmakla birlikte polar çözücülerde çözünürlükleri daha yüksektir.

PIL'larda karşı iyonları değiştirerek çözünürlük özelliklerini kontrol etmek mümkündür. Örneğin PIL'lara hidrofilik yapı kazandıran halojenürleri PF_6^- ile değiştirerek hidrofobik PIL yapısı elde edilebilir (João, Tomé, Isik, Mecerreyes, ve Marrucho, 2015). Marcilla ve ark. 1-vinylimidazolyum halojenür polimerlerinin çözünürlük özelliklerini anyon değişimleri ile ayarlayarak polimerlere hidrofobik özellik kazandırmışlardır (Marcilla, Alberto Blazquez, Rodriguez, Pomposo, ve Mecerreyes, 2004). Vijayakrishna ve ark. ise PIL blok kopolimerlerin anyon tepki davranışlarını incelemişlerdir (Vijayakrishna, Mecerreyes, Gnanou, ve Taton, 2009). Bromür ile Tf_2N^- anyon değişimi sonrasında PIL'ların su içerisinde misel oluşturduklarını saptamışlardır.

PIL'ların nem tutucu özelliği vardır. Cammarata ve ark. iyonik sıvıların hidrofiliğini hidrojen bağları üzerinden açıklamaktadırlar (Cammarata, Kazarian, Salter, ve Welton, 2001). PIL'in anyonik kısmının suyun hidrojenleri ile hidrojen bağı yapması nedeniyle su moleküllerini tuttuğu, ayrıca suyun oksijeninin asidik özellik gösteren C^2 karbonuna bağlı hidrojenle hidrojen bağı yaptığı saptanmıştır.



Şekil 1.18 PIL'ların su içerisinde çözünme mekanizması

PIL'ların organik çözücüler içerisindeki çözünürlüğü anyonlarına bağlıdır. Seno ve ark. [BMIM] katyonunun karşı anyon değiştirerek çeşitli organik çözücülerdeki çözünürlüklerini incelemişlerdir. Halojenür tuzları metanol ve su gibi polar çözücülerde çözünebilirken PF_6^- tuzu sadece asetonda çözünmüştür. Organik çözücülerde çözünürlüğü en yüksek olan tuzlar ise Tf_2N^- anyonuna sahip tuzlardır. Yapılan denemelerde toluen, heksan gibi apolar çözücülerde çözünürlüğün olmadığı saptanmıştır (Seno, Kanaoka, ve Aoshima, 2008).

1.3.2.4 Termal Kararlılık

Polimerler uygulama alanı olarak genellikle yüksek sıcaklıklar gerektiren proseslerde kullanıldıklarından termal kararlılıkları son derece önemlidir. PIL'ların termal kararlılıkları $150\text{ }^\circ\text{C}$ - $400\text{ }^\circ\text{C}$ aralığında ölçülmüştür. Termogravimetrik analiz deneylerinde bozunma başlangıç sıcaklığı ($T_{\text{baş}}$) genellikle polimer zincirine bağlı gruplarla kontrol edilir.

Aromatik katyon içeren PIL'lar alifatik katyon içerenlere göre daha yüksek $T_{\text{baş}}$ değerine sahiptir. İmidazolyum bazlı PIL konjuge yapı ve sterik faktörler sebebiyle yüksek termal kararlılığa sahiptirler. Polimer zincirine bağlı iyonik yapının zincirden uzaklaşması termal kararlılığı düşürmektedir (Shaplov, Ponkratov, ve Vygodskii, 2016).

1.3.2.5 Kimyasal ve Elektrokimyasal Kararlılık

PIL'ların genel olarak kimyasal ve elektrokimyasal kararlılığının yüksek olduğu kabul edilmiştir. Bununla birlikte yapılarında bulunan anyonlar kullanıldıkları uygulamalara bağlı olarak kararlılıklarını etkilemektedir. Örneğin hidroksit içeren PIL'larda hidroksit iyonunun nükleofilik yapısından dolayı kimyasal kararsızlıkları yüksektir. İmidazolyum katyonu barındıran PIL'ların kararlılıklarını N^3 ve C^2 pozisyonlarına bağlı gruplar belirlemektedir (Ye ve Elabd, 2011).

İyonik sıvıların elektrokimyasal pencereleri 2,5-5,0 V aralığındadır. PIL'larda elektrokimyasal pencereler iyonik sıvı monomeri ile genellikle aynıdır. Pirolidonyum bazlı PIL'ların imidazolyum bazlı iyonik sıvılara kıyasla daha yüksek kararlılığa sahip olduğu bildirilmiştir (Appetecchi vd., 2010).

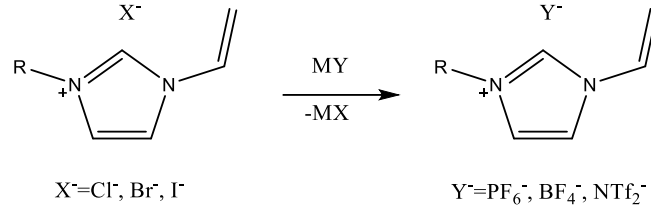
1.3.3 Poliiyonik Sıvı Sentezi

PIL'lar çeşitli yöntemlerle sentezlenebilmektedir. En sık başvurulanan yöntem iyonik monomerlerin polimerizasyonudur. Yer değiştirebilir grup içeren polimerlerin iyonik sıvı ile ya da iyonik sıvı başlangıçlarının polimerlerinin çeşitli alkil halojenürler ile kuaternizasyon tepkimeleri PIL eldesi için kullanılan bir diğer yöntemdir. Polikondenizasyon yöntemleri de PIL üretiminde kullanılmaktadır.

1.3.3.1 Monomer Sentezi

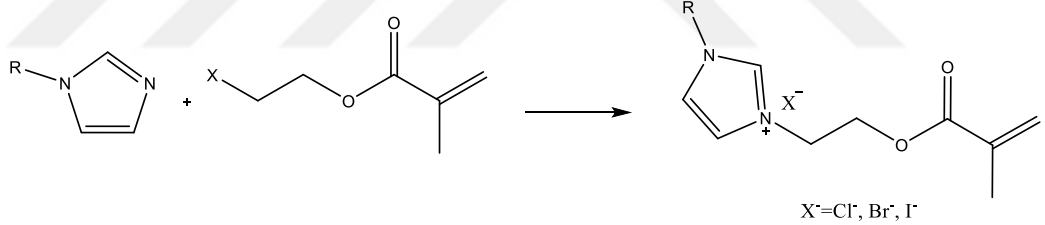
PIL'ların sentezinde kullanılacak monomerler genellikle iyonik sıvı sentezinde kullanılan yöntemlerle üretilmektedir. İyonik sıvı monomerlerinin anyonlarının ya da katyonlarının metatez yoluyla yer değiştirilmesi, iyonik sıvı öncüllerinin polimerize edilebilir anyon içeren bileşiklerle oluşturulması, sentezlenen polimerde bulunan iyonik sıvı öncüllerinin kuaternizasyon ya da protonasyonu ile hazırlanması, işlevsel iyonik sıvı ile polimerize edilebilir grupları içeren bileşikler arasındaki tepkimeler ile hazırlanması en çok kullanılan yöntemlerdir.

İyonik sıvıların anyonlarını metatez tepkimeleri ile değiştirerek iyonik sıvıya ve dolayısıyla polimerlerine yeni özellikler katılabilir. Bu yöntem sonrasında hedeflenen monomer çökebilir ya da faz oluşturabilir (Shaplov vd., 2013). Bu yolla sentezlenen monomerler hidrofobik özellik gösterir.



Şekil 1.19 Anyon değişimi ile iyonik sıvı monomer sentezi

İyonik sıvı öncüllerine polimerizasyon öncesi polimerize olabilecek reaktif gruplar takılabilir. Ancak bu yöntem diğer yöntemlere kıyasla en zor yöntem olarak öne çıkmaktadır (Shaplov vd., 2016). Bu durumun sebebi polimerize olan grubun öncüle eklenme aşamasındayken polimerleşebilmesidir.



Şekil 1.20 İyonik sıvı monomer eldesi

1.3.3.2 Polimer Sentezi

İyonik sıvı monomerlerinin sentezinde yapılarına bağlı olarak farklı yöntemler kullanılabilir. En sık rastlanılan yöntemler serbest radikal polimerizasyonu ve fotopolimerizasyondur. Ancak bu yöntemlerde oluşan kontrolsüz radikal üretimi bazı sorunları da beraberinde getirmektedir. Bu nedenle polimer oluşturmada atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP) (Tang, Tang, Ding, Radosz, ve Shen, 2005; Vijayakrishna vd., 2008), tersinir ekleme/parçalama zincir transferi radikal polimerizasyonu (RAFT) (Mori, Yahagi, ve Endo, 2009; Yang vd., 2018), siklopolimerizasyon (Hardy ve Shriver, 1985; Vygodskii, Shaplov, Lozinskaya,

Vlasov, vd., 2008) ve halka açılma metatez polimerizasyonu (ROMPs) (Han vd., 2007; Vygodskii, Shaplov, Lozinskaya, Lyssenko, vd., 2008) yöntemleri de kullanılmaktadır.

Radikal polimerizasyonda polimerin kütlesi ve verimi, çözücüye, süreye, sıcaklığa, monomer konsantrasyonuna, başlatıcı tipi ve konsantrasyonuna bağlıdır (Shaplov vd., 2013). Çözücü olarak genellikle monomeri çözebilen ancak polaritesi düşük çözücüler tercih edilir. Bunun nedeni polar çözücülerin iyonik sıvı monomerlerinin etkinliğini azaltmasıdır (Shaplov, Lozinskaya, vd., 2011). PIL oluşum polimerizasyonlarında başlatıcı olarak sıklıkla azoizobütironitril (AIBN) (Ogihara, Washiro, Nakajima, ve Ohno, 2006; Vidal, Juger, Chevrot, ve Teyssié, 2006), disikloheksil peroksikarbonat (Shaplov vd., 2009), 2,2'-azo-bis(2-metilpropionamit) dihidroksiklorür (Losada ve Wandrey, 2009), 4,4'-azo-bis(4-siyanovaleric asit (Vijayakrishna vd., 2009), 2,2'-azo-bis[2-metil-N-(2-hidroksietil)propionamit] (Favresse ve Laschewsky, 1999) kullanılmaktadır.

İyonik sıvı monomerlerinin birbirlerini elektrostatik olarak itmesi yüksek moleküler kütleli polimerlerin oluşumunu zora sokabilmektedir (Losada ve Wandrey, 2009). Monomer üzerinde yük yoğunluğu azaldıkça polimerizasyondaki etkinliği de azalır. Aynı nedenle dikatyonik monomerlerin polimerizasyonu monokatyonik monomerlere göre daha zordur (Shaplov, Lozinskaya, vd., 2011). Anyonlar polimerizasyon verimlerinde ve moleküler kütlenin artışında etkilidir. Anyon delokalizasyonu verimi yükselten bir etkidir (Cardoso, Manrique, Albores-Velasco, ve Huanosta, 1997). Ancak anyonun hacimli olması verimin düşmesine, hatta homopolimerizasyonun gerçekleşmemesine sebep olabilmektedir (Vygodskii vd., 2007). Bu zorluklar düşünüldüğünde polimerizasyon sonrası ortamda tepkimeye girmemiş monomerler, dimerler ve oligomerler oluşmaktadır (Fukushima vd., 2006).

PIL'ların çözücüsüz ortamda fotopolimerizasyonu verimi artırırken süreyi de kısaltmaktadır (Nonoguchi Nakashima, Sakashita, ve Kawai, 2008). Ortamda fotobaşlatıcı olmamasına rağmen bazı iyonik sıvılar UV ışıması altında polimerleşebilmektedir (Bara vd., 2007; Batra vd., 2007). İyonik sıvı monomerlerinin

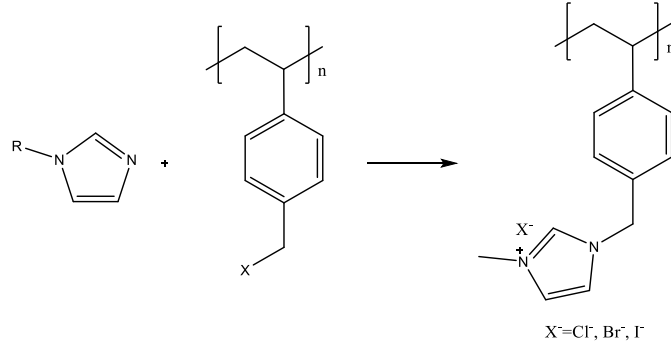
pozitif yükü ile polimer oluşturan parçası arasındaki uzaklık nano boyutlu polimerlerin kristal derecelerini (kristalinite) etkilemektedir (Shaplov vd., 2016).

Birçok metakrilat içeren iyonik sıvı yapısı herhangi bir başlatıcı, ısıtma, ısıtma olmaksızın bir çözücü içerisinde polimerleşebilir (Yasuda Rindo, ve Aoki, 1992). Aromatik iyonik sıvı öncüllerinin alkil halojenürlerle veya güçlü asitlerle kuaternizasyonu ile sentezlendiği bilinmektedir (Vygodskii, Shaplov, Lozinskaya, Vlasov, vd., 2008). 2-konumunda ayrılabilen grup olması durumunda İmidazoller de kendi kendine polimerleşebilmektedir (Hu ve Xu, 2021).

Radikalik polimerizasyonla birlikte polimer üretimi için kullanılan bir diğer yöntem de polikondenzasyondur. Bu yöntemin radikalik polimerizasyondan en önemli farkı, aktif grubun polimer zincirine yan grup olarak değil, direk olarak bağlanmasıdır (Li, Zhao, Anderson, Varanasi, ve Coleman, 2010). İyonik sıvı grubu içeren 2,5-dihalo tiyofen, 1,4-dihalobenzen, 2,5-dihalopiroller kullanılarak “Suzuki Cross Coupling” tepkimesi ile polimerler elde edilebilmektedir (Balanda, Ramey, ve Reynolds, 1999; Yasuda vd., 1992). Aynı şekilde polikondenzasyon reaksiyonlarında kullanılan diamin (Li vd., 2010), dialkol (Gao vd., 2013; Lee vd., 2011), organosilan (Orel vd., 2005), malonat ester (Buchmeiser, 2002) ve epoksit türevleri (Matsumoto ve Endo, 2013) iyonik sıvı içermesi durumunda yeni PIL yapıları oluştururlar.

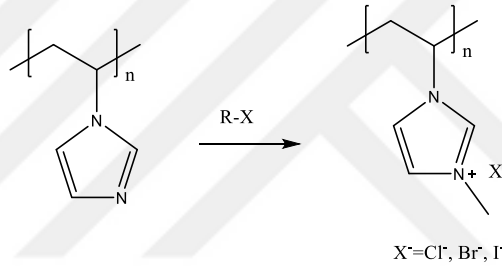
İyonlar polimer zincirinde kuaternize azot atomları içeren polielektrolitlerdir (Struzyńska-Piron vd., 2017). Bu yapılar diğer PIL’lardan farklı olarak iyonik sıvı monomerlerinden sentezlendiği gibi iyonik olmayan monomerlerin kuaternizasyonu ile gerçekleştirilmektedir.

Yer değiştiren grup içeren (halojenür, tosilat... vb.) polimer zincirleri ile iyonik sıvı öncülleri katılma tepkimesi vererek PIL yapıları oluşturabilirler. Bu yöntem oldukça yaygındır (Bara vd., 2007; Tang, Tang, Sun vd., 2005). Metakriloil klorür, 4-vinilbenzil halojenür, vinil klorür polimerleri en sık kullanılan polimer zincirleridir (Han vd., 2007).



Şekil 1.21 Polimer zincirine iyonik sıvı öncülünün eklenmesi

İyonik sıvı öncüllerinin zincire eklendiği tepkimeler gibi, bu öncüllerle üretilen polimerlerin kuaternizasyonu ile de PIL sentezi gerçekleştirilebilir. (Marcilla vd., 2005; Ohno ve Ito, 1998; Shaplov vd., 2016).



Şekil 1.22 PIL öncüllerinin kuaternizasyonu

1.3.4 PIL Uygulama Alanları

PIL'lar iyonik sıvıların ve polielektrolitlerin kullanıldığı alanların hemen hepsinde kullanımı olan bir polimer sınıfıdır. Bu durum PIL'ların kullanım alanlarını çeşitlendirmektedir.

1.3.4.1 Elektrokimyasal cihazlar

Yüksek iletkenlik, geniş elektrokimyasal, termal ve kimyasal kararlılığa sahip olduğu için PIL'lar elektrokimyasal cihazlar için yaygın olarak tercih edilen katı elektrolitlerdendir. İlk yapılan çalışmalarda yetersiz saflaştırma ya da nem tutmadan dolayı iletkenlik değerleri daha yüksek çıkarken (Hapiot ve Lagrost, 2008; Shaplov vd., 2013) son yıllarda yapılan çalışmalarda saf PIL'lar için en yüksek iletkenlik değeri

oda sıcaklığında 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 'dir(Allen vd., 2013). İyonik sıvı ya da metal tuzları ile doldurulan PIL jel ya da filmlerin iletkenliği oda sıcaklığında mS/cm seviyelerine kadar yükselebilmektedir (Vygodskii vd., 2007).

Çapraz bağlı PIL'lar (Li vd., 2007) ve iyonik iç içe geçen polimer ağları (IPN) (Shaplov vd., 2014; Vidal vd., 2006) kullanım alanlarını genişleten uygulamalardır. Bu sistemler çözünürlüğü düşük (ya da çözünmez) yapılardır ancak iyonik sıvı yüklemeleri için uygun sistemlerdir. Bu PIL'lar genellikle iki işlevli çapraz bağlayıcı ya da monomerlerle oluşturulan kopolimerlerdir (Shaplov vd., 2009). IPN'nın kullanımı yüksek iletkenliğe sebep olmasıyla birlikte nötr takviye edici doğrusal veya ağ polimerlerinin varlığından dolayı filmlerin stres/gerilme özelliklerini de geliştirir (Shaplov, Vlasov vd., 2011).

PIL'lar elektrokimyasal cihazlarda genellikle elektrot ya da polimer film olarak kullanılmaktadır. "Akıllı pencereler" olarak da adlandırılan katı hal elektrokromik cihazlarda PIL/IL karışımına dayalı ikili bileşenli elektrolit kullanılabilir (Marcilla vd., 2006). Trigueiro ve ark. süper kapasitör için üretilen grafen elektrotları PIL'lar ile modifiye ederek iyonik sıvı bazlı elektrolit ile iletken karbon arasındaki teması iyileştirmişlerdir (Trigueiro, Lavall, ve Silva, 2014). Elde ettiği süper kapasitörlerin kapasitelerini modifiye edilmemiş elektrotlu cihazlara göre %130 arttırmışlardır. Marcilla ve ark. organik ışık yayan diyot oluşturmak için PIL/alüminyum katotlar kullanmıştır (Marcilla vd., 2010).

1.3.4.2 Yakıt Hücreleri

Günümüz en büyük problemlerinin üst sıralarında enerji üretimi ve depolanma problemleri gelmektedir. İyon iletkenliği yüksek olan PIL'lar enerji depolamada ve iletiminde özellikle membran olarak kullanımı yaygınlaşmaktadır. Lityum, hidrojen ve güneş pillerinde iyonik sıvı kullanımı enerji verimini yükseltirken üretimini ekonomik hale getirdiği görülmektedir.

Lityum pillerde kullanılan iyonik polimerler lityum ile direk temas halinde olduğu için elektrokimyasal kararlılığı ve saflığı çok önemlidir. PIL'lar bu pillerin kararlılığını yükseltmektedir (Pont, Marcilla, De Meatza, Grande, ve Mecerreyes, 2009). PIL, iyonik sıvı ve lityum tuzundan oluşan iyon iletken filmler iyonik hareketi arttırmaktadır. Shaplov ve ark. tarafından tasarlanan pilde ayırıcı katı faz olarak üretilen Poli(N,N-dimetilprolidinyum NTf₂⁻)/ N,N-metilbütilprolidinyum NTf₂⁻/LiNTf₂⁻ filmi kullanılmıştır (Shaplov, Marcilla, ve Mecerreyes, 2015). Bu film Li/LiFePO₄ pillerinde yüksek kapasite gösterirken C/10 şarj/deşarj hızında 40 °C kadar düşük sıcaklıklarda çalışmıştır. Film üretiminde anyonik PIL kullanılması durumunda polimer lityum tuzu görevi göreceği için tuz kullanımına gerek kalmamaktadır (Feng, Shi vd., 2013). PIL kullanımı, günümüzde ticari olarak kullanılan polietilenoksit/lityum tuzlarına göre çalışma sıcaklığını düşürme (80 °C → 40 °C), hücre performansını hızlı düşüren kristalleşmenin olmaması ve şarj hızında ve şarj/deşarj döngüsünde daha verimli olması avantaj sağlamaktadır (Shaplov, Ponkratov, ve Vygodskii, 2016).

Hidrojen enerjisi ile ilgili çalışmalar, fosil yakıtların tükeneceği göz önüne alındığında çok daha önem kazanmaktadır. Hidrojen yakıt hücrelerinde en önemli rolü proton içeren zarlar oynamaktadır. Sıklıkla kullanılan polielektrolit NafionR zarlar yerini PIL filmlere bırakmaktadır. Bu filmler proton iletkenliği ile iyonik iletkenlik de sağlamaktadır. Yakıt hücrelerinin pahalı olmasının en temellerinden biri olan platin katalizörleri, hidroksit anyonlu PIL içeren yakıt hücrelerinde yerlerini gümüş demir gibi katalizörlere bırakmıştır. Bu durum ucuz yakıt hücrelerinin üretimini sağlamıştır (Ye ve Elabd, 2011). Ayrıca Lee ve ark. membran kullanımı dışında glikoz oksidasyonu yoluyla elektrik üreten biyoyakıt hücrelerini PIL ve altın nanoparçacıklarına dayalı kompozit elektrolitlere dayandırmıştır (Lee vd., 2012).

İyonik sıvı öncüllerinin alkil iyodürlerle yüksek verimlerde ve saflıkta tepkime vermesi nedeniyle boya duyarlı güneş pillerinde elektrolit olarak kullanımı pil verimini de arttırmıştır (Li vd., 2007). İlk çalışmalarda jel elektrolit olarak kullanılırken (Yu, Zhou, Wang, ve Liu, 2007) günümüz çalışmaları iletkenliği arttırmaya yöneliktir (Su'ait vd., 2018). Farklı anyonlara sahip iyonik sıvılar ile çeşitli

lityum tuzları ile iyonik iletkenlik arttırılmaktadır. Bis(triflorometansülfonil) gibi delokalize anyonların eklenmesi iletkenliği arttırarak hücrenin performansını da belirgin şekilde iyileştirmektedir.

1.3.4.3 Kimyasal Sensör

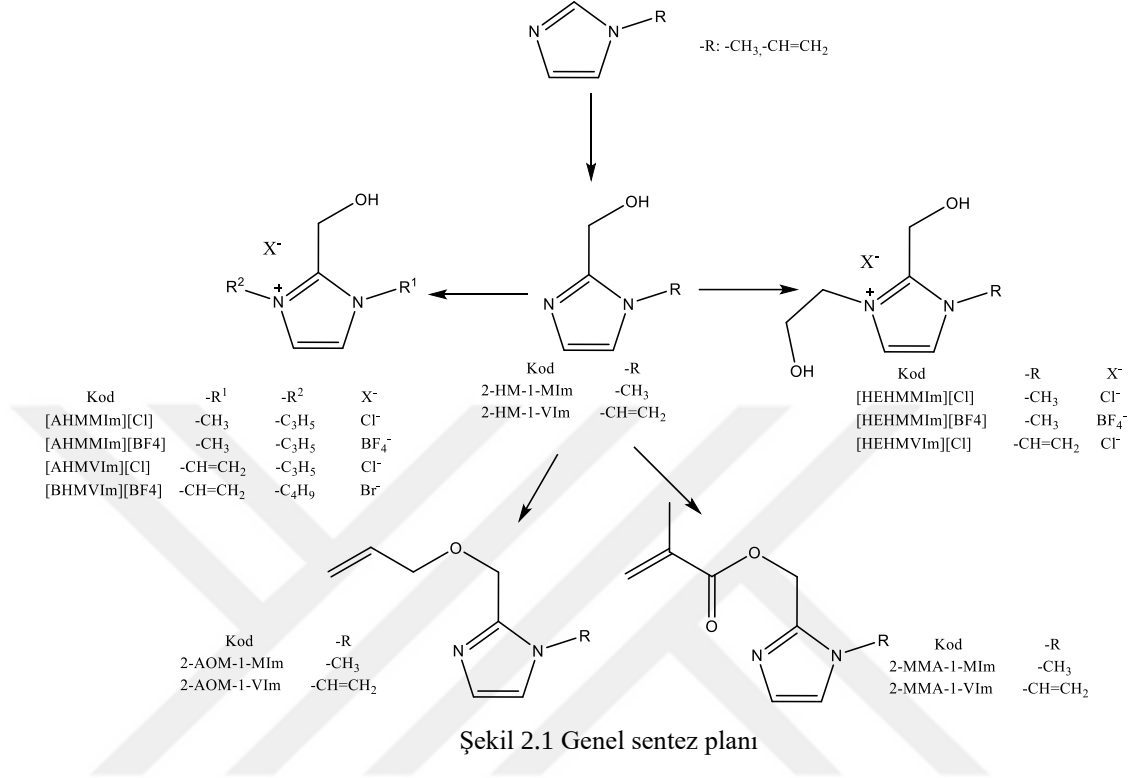
PIL'lar çeşitli metallere, gazlara ve kimyasallara afinite gösterebilmektedir. Bu yapıların katı matrikslere kolay bağlanabilmesi ve metal nanopartiküllerinin kolaylıkla sentezlenebilmesi kimyasal sensör olarak kullanımını sağlamaktadır.

Metal nanoparçacıklar çağımızın en temel teknolojik gelişmelerindendir. Bo ve ark. mezogözenekli karbon yüzeyinde p[(VEIm)(Br)] sentezledikten sonra $PtCl_6^-$ anyon değişimi yapmışlardır (Bo, Bai, Qi, ve Guo, 2011). Mikrodalgada ısıtarak elde ettikleri Pt/PIL/mezoporöz nanoparçacığı içeren elektrotlarla H_2O_2 'a karşı yüksek hassasiyet ve düşük saptanabilirlik sınırına sahip sensorlar üretmişlerdir. Feng ve ark. p([1-(4-vinilbenzil)-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ile modifiye edilmiş karbon nanotüplerle hidrokinon ve pirokatenol sensörü üretmişlerdir (Feng, Gao, vd. 2013).

İçerisine enzim yüklenen PIL tabanlı kompozitler glikoz sensörü olarak kullanılabilir. Lee ve ark. karbon nanotüp üzerinde ürettikleri Pt/PIL/karbon nanotüp kompozitlerini glikoz oksidaz enzimi ile doldurarak 10 μ mol-12 mmol aralığında çalışan glikoz biyosensörleri üretmişlerdir (Lee vd., 2012). López ve ark. ise glikoz sensörünü glikoz oksidaz enzimi varlığında, 1-vinil-3-etilimidazolyum bromür ile emülsiyon polimerizasyonunu gerçekleştirerek geliştirmişlerdir (López, Mecerreyes, López-Cabarcos, ve López-Ruiz, 2006). İyonik sıvı ve PIL'ların CO_2 yakalama kapasiteleri bu yapıları potansiyel bir sensör haline getirmektedir. Li ve ark. nanotüpleri hidrofobik p([1-(4-vinilbenzil)-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ile kaplayarak hava neminin CO_2 belirlemedeki hatasını ortadan kaldırmıştır (Li vd., 2012). Geliştirdikleri sensör %0,05 saptanabilirlik seviyesinde CO_2 miktarını nicel olarak belirleyebilmektedir. Mineo ve ark. kuvars rezonatör plakasına CO_2 adsorbe eden PIL filmini kaplamışlardır (Mineo, Livoti, Lo Schiavo, ve Cardiano, 2012). Adsorpsiyon miktarı arttıkça cihazın rezonans frekansı değişmektedir.

BÖLÜM İKİ

MATERYAL METOT



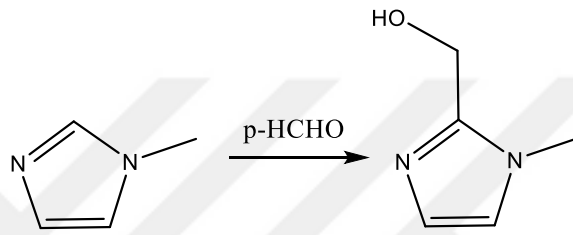
Sentez planında ticari N-metilimidazol ve N-vinylimidazol moleküllerinin 2-konumuna hidroksimetil grubu takarak başlangıç ürünleri elde edilmiştir. Bu yapıların esterleşme, eterleşme ve kuaternizasyon tepkimeleriyle amaçlanan ürünler elde edilmiştir. Polimerleşme ajanı olarak radikalik polimerizasyon için allil ve vinil grubu kullanılmıştır. Polikondenizasyon için ise diol yapısı belirlenmiştir. Elde edilen monomerlerin uygulamaları geliştirilmiştir.

Vinil grubu içeren monomerlerin serbest radikalik polimerizasyon ve fotopolimerizasyon yöntemleri ile homopolimer ve kopolimerleri üretilmiştir. Bu polimerlerin karakterizasyonu tamamlanmıştır. Sentezlenen yeni imidazol bazlı monomerlerin uygulama alanlarında kullanılmasına yönelik ön çalışmalar yapılmıştır.

2.1 Monomer Sentezleri

Monomerler, başlangıç ürünleri olarak belirlenen 2-hidroksimetil-1-metilimidazol ve 2-hidroksimetil-1-vinylimidazol türevlerinden elde edilmiştir. Öncelikle başlangıç molekülleri literatüre (Tallon, 2010) göre elde edilmiştir. Uygun konumlarından türevlendirmeler gerçekleştirilmiştir.

2.1.1 2-Hidroksimetil-1-metilimidazol Sentezi (2-HM-1-MIm)



Şekil 2.2 2-HM-1-MIm tepkimesi

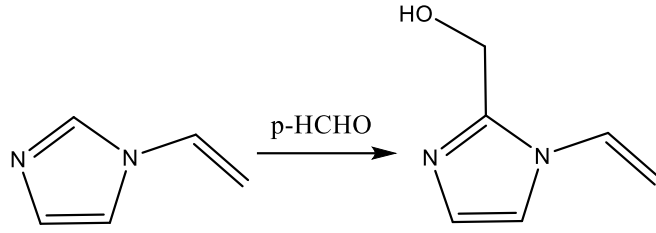
1-metilimidazol (40,00 mL, 500 mmol) ve paraformaldehit (15,00 g, 500 mmol) basınca dayanıklı kap içerisinde 50 mL tolüen çözücüsüyle birlikte 110 °C sıcaklıkta 18 saat boyunca karıştırıldı. Süre sonunda oda sıcaklığına alınan tepkime kabında çökelekler oluştu. Çökelek vakumlu süzme yöntemiyle toluenden ayrıldıktan sonra sıcak metanolden -18 °C’de kristallendirildi. Deney sonucunda 38,22 g (%68 verim) 2-hidroksimetil-1-metilimidazol elde edilmiştir.

FT-IR (KBr) : $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3400-2400, 3114, 2825, 1498, 1020.

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ (ppm), 6,84 (d, $J=1,6$ Hz, 1H), 6,79 (d, $J=1,6$ Hz, 1H), 6,55-6,07 (geniş s, 1H), 4,61 (s, 2H), 3,71 (s, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) : δ (ppm), 148,05, 126,53, 121,39, 55,51, 32,75.

2.1.2 2-Hidroksimetil-1-vinilimidazol Sentezi (2-HM-1-VIm)



Şekil 2.3 2-HM-1-VIm tepkimesi

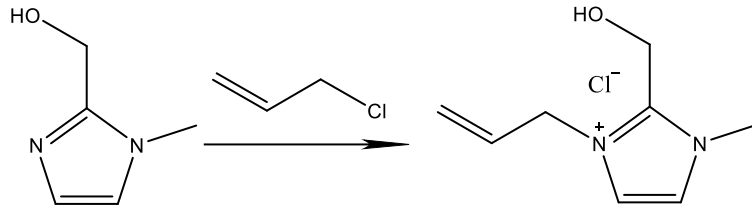
Basınca dayanıklı kap içerisinde 1-vinilimidazol (21,73 mL, 250 mmol) ve paraformaldehit (7,50 g, 250 mmol) 25 mL tolüen çözücüsüyle birlikte 110 °C sıcaklıkta 18 saat boyunca karıştırıldı. Süre sonunda oda sıcaklığına alınan tepkime kabında çökelekler oluştu. Çökelek vakumlu süzme yöntemiyle tolüenden ayrıldıktan sonra sıcak metanolden -18°C’de kristallendirildi. Deney sonucunda 17,07 g (%55 verim) 2-hidroksimetil-1-vinilimidazol elde edilmiştir.

FT-IR (ATR) : $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3400-2800, 3110, 2833, 1649, 1530, 1493, 1022.

¹H NMR (D₂O, 400 MHz) : δ (ppm), 7,28 (d, J =1,2 Hz, 1H), 6,98 (dd, J =15,6 Hz, 8,8 Hz, 1H), 6,83 (d, J =1,6 Hz, 1H), 5,26 (dd, J =15,6 Hz, 1,6 Hz, 1H), 4,90 (dd, J =8,8 Hz, 1,6 Hz, 1H), 4,53 (s, 3H).

¹³C NMR (D₂O, 100 MHz) : δ (ppm), 145,90, 128,21, 127,21, 103,98, 54,75.

2.1.3 3-Allil-2-hidroksimetil-1-metilimidazolyum klorür Sentezi ([AHMMIm][Cl])



Şekil 2.4 [AHMMIm][Cl] tepkimesi

2-HM-1-MIm (20,00 g, 178 mmol) sıcak 50 mL dioksan içerisinde çözüldükten sonra çözeltiye allilklorür (29,03 mL, 356 mmol) eklendi. Karışım 65 °C’de 72 saat boyunca karıştırıldı. Faz farkından yararlanarak çözücü uzaklaştırıldı. Alt faz sıcak dioksan ile 3 kere yıkanarak tepkimeye girmeyen başlangıç maddeleri uzaklaştırıldı. Ürün etanol yürütücü fazı ile silikajel yıkama kolonundan temizlendi. Deney sonucunda 29,07 g (%85,57 verim) [AHMMIm][Cl] elde edilmiştir.

FT-IR (ATR)

: $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3400-2400, 3144, 2810, 1495, 1445, 1017.

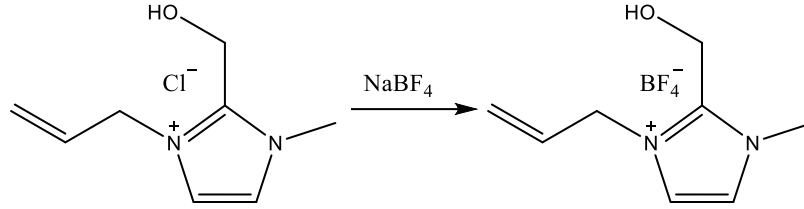
¹H NMR (D₂O, 400 MHz)

: δ (ppm), 7,36 (s, 2H), 5,90 (*J*= 16,4 Hz, 10,4 Hz, 5,6 Hz 1H), 5,28 (ddt, *J*= 10,8 Hz, 1,6 Hz, 0,8 Hz, 1H), 5,11 (ddt, *J*= 17,2 Hz, 1,6 Hz, 0,8 Hz, 1H), 4,81 (s, 1H), 4,78 (dt, *J*= 5,2 Hz, 1,6 Hz, 2H), 3,81 (s, 3H).

¹³C NMR (D₂O, 100 MHz)

: δ (ppm), 143,63, 130,63, 123,43, 121,96, 119,62, 50,52, 50,41, 30,89.

2.1.4 3-Allil-2-hidroksimetil-1-metylimidazolyum tetrafloroborat Sentezi
([AHMMIm][BF₄])



Şekil 2.5 [AHMMIm][BF₄] tepkimesi

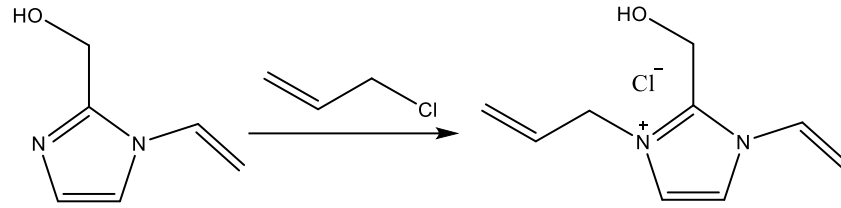
[AHMMIm][Cl] (16 mL, 100 mmol) 40 mL etanol içerisinde çözüldü. Çözeltiye sodyum tetrafloroborat (21,96 g, 200 mmol) eklenerek 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Sürenin sonunda süzme işlemi yapılarak tepkime sonunda oluşan inorganik tuzlar ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile çözücü uzaklaştırılmasının ardından ürün 4:1 DCM/etanol yürütücü fazı kullanılarak silikajelden ayrılmıştır. Saflaştırma işlemlerinin ardından 5,28 g (%22 verim) [AHMMIm][BF₄] elde edilmiştir.

FT-IR (ATR) : $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3600-2800, 3147, 2970, 1534, 1067.

¹H NMR (D₂O, 400 MHz) : δ (ppm), 7,25 (s, 2H), 5,81 (ddt, J = 16,4 Hz, 10,4 Hz, 5,6 Hz, 1H), 5,17 (ddt, J = 10,4 Hz, 1,6 Hz, 0,8 Hz, 1H), 5,01 (ddt, J = 16,4 Hz, 1,6 Hz, 0,8 Hz, 1H), 4,71 (s, 2H), 4,66 (dt, J = 5,6 Hz, 1,6 Hz, 2H), 3,71 (s, 3H).

¹³C NMR (D₂O, 100 MHz) : δ (ppm), 143,51, 130,49, 123,27, 121,81, 119,41, 50,33, 50,27, 34,69.

2.1.5 3-Allil-2-hidroksimetil-1-vinilimidazolyum klorür Sentezi ([AHMVIm][Cl])



Şekil 2.6 [AHMVIm][Cl] tepkimesi

100 mL'lik üç boyunlu balonda, 30 mL dioksan içerisine 2-HM-1-VIm (5,15 g, 41 mmol) ve allil klorür (8,85 mL, 82 mmol) eklenerek, 72 saat boyunca azot atmosferde 60 °C'de yağ banyosunda karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Deney sonunda dioksan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün 5:1 etanol/DCM çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Deney sonucunda 4,82 g (%63,07 verim) [AHMVIm][Cl] elde edilmiştir.

FT-IR (ATR) : $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3186, 3065, 2950, 1646, 1519, 1042

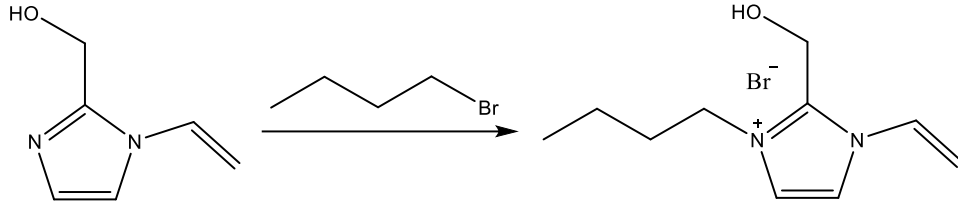
¹H NMR (D₂O, 400 MHz) : δ (ppm), 7,60 (d, J = 1,6 Hz, 1H), 7,37 (d, J = 1,2 Hz, 1H), 7,06 (dd, J = 15,6 Hz, 8,8 Hz, 1H), 5,81 (ddt, J = 17,2 Hz, 9,2 Hz, 6,0 Hz, 1H), 5,63 (dd, J = 15,6 Hz, 1,6 Hz, 1H), 5,36 (dd, J = 8,8 Hz, 1,6 Hz, 1H), 5,19 (ddt, J = 9,2 Hz, 1,6 Hz, 1,2 Hz, 1H), 5,05 (ddt, J = 17,2 Hz, 1,6 Hz, 1,6 Hz, 1H), 4,75(s, 2H), 4,72 (dt, J = 6,0 Hz, 1,2 Hz, 2H).

¹³C NMR (D₂O, 100 MHz) : δ (ppm), 142,90, 130,14, 127,09, 122,74, 119,91, 119,11, 112,41, 50,51, 50,47

2.1.6 3-Bütil-2-hidroksimetil-1-vinylimidazolyum ([BHMVIm][Br])

bromür

Sentezi



Şekil 2.7 [BHMVIm][Br] tepkimesi

100 mL'lik üç boyunlu balonda, 30 mL dioksan içerisine 2-HM-1-VIm (5,15 g, 41 mmol) ve Bütil bromür (8,85 mL, 82 mmol) eklenerek, 72 saat boyunca azot atmosferde 60 °C'de yağ banyosunda karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Deney sonunda dioksan uzaklaştırıldı. Elde edilen ürün 5:1 etanol/DCM çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisi yöntemiyle saflaştırıldı. Deney sonucunda 8,62 g (%80,49 verim) [BHMVIm][Br] elde edilmiştir.

FT-IR (ATR)

: $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3150, 3110, 2956, 2867, 1651, 1525, 1043

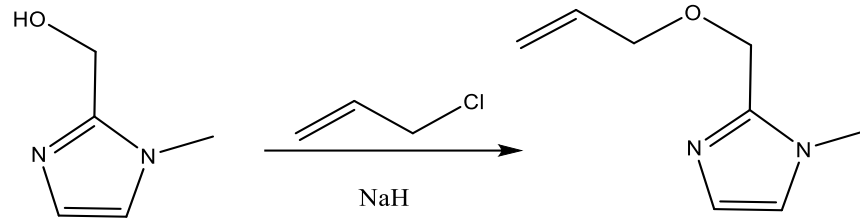
¹H NMR (D₂O, 400 MHz)

: δ (ppm), 7,65 (d, J = 2,4 Hz, 1H), 7,45 (d, J = 2,0 Hz, 1H), 7,14 (dd, J = 16,0 Hz, 8,4 Hz, 1H), 5,71 (dd, J = 12,2 Hz, 2,4 Hz, 1H), 5,41 (dd, J = 8,8 Hz, 2,4 Hz, 1H), 4,84 (s, 2H), 4,12 (t, J = 3,2 Hz, 2H), 1,70 (p, J = 3,2 Hz, 2H), 1,21 (h, J = 3,6 Hz, 2H), 0,79 (t, J = 7,2 Hz, 3H)

¹³C NMR (D₂O, 100 MHz)

: δ (ppm), 142,61, 127,15, 122,59, 119,13, 50,45, 48,37, 31,40, 18,81, 12,60.

2.1.7 2-Alliloksimetil-1-metilimidazol Sentezi (2-AOM-1-MIm)



Şekil 2.8 2-AOM-1-MIm tepkimesi

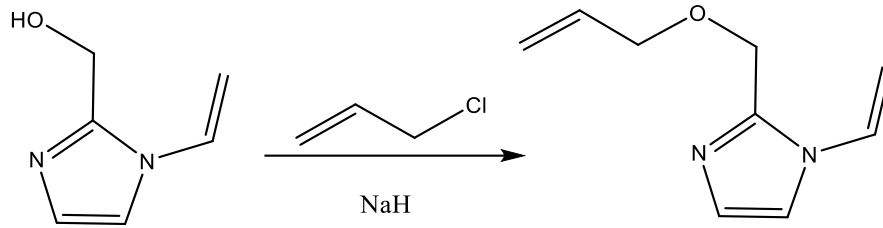
2-HM-1-MIm (2,72 g, 24 mmol) 50 mL dioksan içerisinde ısıtılarak çözüldü. NaH (1.16g, 28 mmol) karışıma kısım kısım eklendi 3 saat karıştırıldıktan sonra 0-5 °C'ye kadar soğutuldu. Bu karışıma allilklörür (1,95 mL, 24 mmol) ilave edildi. Bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmasının ardından 100 mL doymuş sodyum klorür çözeltisi eklendi. Sulu faz iki kez 20 mL DCM ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi. Ardından susuz magnezyum sülfat ile kurutuldu. Deney sonucunda 2,95 g (%80,82 verim) 2-AOM-1-MIm elde edilmiştir.

FT-IR (ATR) : $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3106, 2946, 2852, 1498, 1070.

¹H NMR (D₂O, 400 MHz) : δ (ppm), 6,81 (d, J = 1,6 Hz, 1H), 6,76 (d, J = 1,2 Hz, 1H), 5,77 (ddt, J = 17,2 Hz, 9,2 Hz, 6,0 Hz, 1H), 5,17 (ddt, J = 17,2 Hz, 1,6 Hz, 1,6 Hz, 1H), 5,08 (ddt, J = 9,2 Hz, 1,6 Hz, 1,2 Hz, 1H), 4,46 (s, 2H), 3,87 (dt, J = 6,0 Hz, 1,2 Hz, 2H), 3,57 (s, 3H).

¹³C NMR (D₂O, 100 MHz) : δ (ppm), 144,43, 133,96, 127,17, 121,95, 117,47, 77,22, 70,81, 63,79, 32,76.

2.1.8 2-Alliloksimetil-1-vinilimidazol (2-AOM-1-VIm) Sentezi



Şekil 2.9 2-AOM-1-VIm tepkimesi

2-HM-1-VIm (1,81 g, 15 mmol) 50 mL dioksan içerisinde ısıtılarak çözüldü. NaH (0,70 g, 17,01 mmol) karışıma kısım kısım eklendi ve oda sıcaklığında 3 saat karıştırıldıktan sonra 0-5 °C'ye kadar soğutuldu. Bu karışıma allilklorür (1,20 mL, 15 mmol) ilave edildi. Bir gece boyunca oda sıcaklığında karıştırılmasının ardından 100 mL doymuş sodyum klorür çözeltisi eklendi. Sulu faz iki kez 20 mL DCM ile ekstrakte edildi. Organik fazlar birleştirildi. Ardından susuz magnezyum sülfat ile kurutuldu. Deney sonucunda 1,86 g (%75,61 verim) 2-AOM-1-VIm elde edilmiştir.

FT-IR (ATR)

: $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3112, 2922, 1647, 1529, 1071.

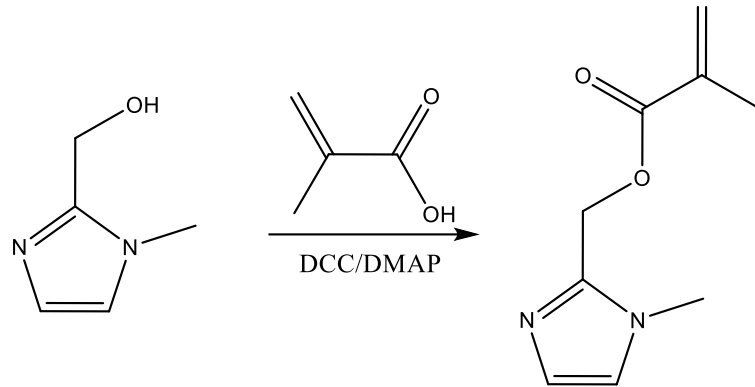
¹H NMR (D₂O, 400 MHz)

: δ (ppm), 7,21 (d, J = 1,6 Hz, 1H), 7,13 (dd, J = 15,6 Hz, 8,8 Hz, 1H), 6,97 (d, J = 1,2 Hz, 1H), 5,85 (ddt, J = 17,2 Hz, 9,2 Hz, 6,0 Hz, 1H), 5,26 (ddt, J = 17,2 Hz, 1,6 Hz, 1,6 Hz, 1H), 5,24 (dd, J = 15,6 Hz, 1,6 Hz, 1H), 5,17 (ddt, J = 9,2 Hz, 1,6 Hz, 1,2 Hz, 1H), 4,89 (dd, J = 8,8 Hz, 1,6 Hz, 1H), 4,61 (s, 2H), 3,96 (dt, J = 6,0 Hz, 1,2 Hz, 2H).

¹³C NMR (D₂O, 100 MHz)

: δ (ppm), 144,11, 133,77, 128,98, 128,47, 117,84, 116,52, 102,37, 70,99, 63,84,

2.1.9 (1-metil-1H-imidazol-2-il)metil metakrilat Sentezi (1-MIm-2-MMA)



Şekil 2.10 1-MIm-2-MMA

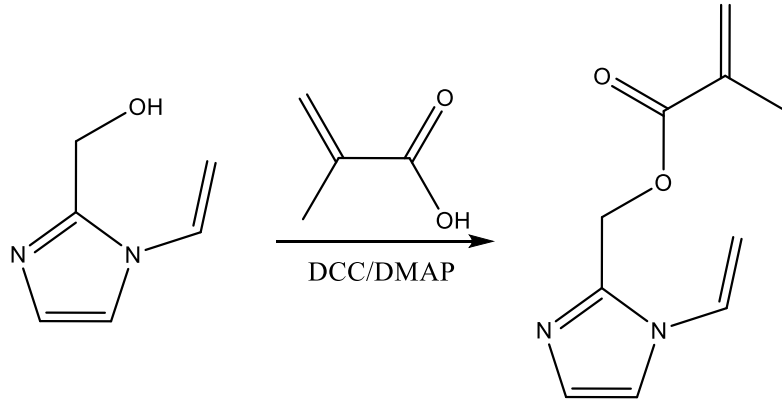
Disikloheksilkarbodiimid (DCC) (24 mmol) ve 4-(dimetilamino)piridin (DMAP) (4 mmol) 20 mL tetrahidrofuran (THF) içerisinde çözüldü. Ortama metakrilik asit (1,68 mL, 20 mmol) ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra karışıma 2-HM-1-MIm (2,24 g, 20 mmol) eklendi ve 12 saat karıştırıldıktan sonra beyaz katı halde oluşan disikloheksilüre süzülerek ayrıldı. THF çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmasının ardından karışım DCM içerisinde çözüldü ve su ile yıkama yapıldı. DCM de uzaklaştırıldıktan sonra son ürün etanol yürütücü fazıyla birlikte silikajel dolgulu yıkama kolonuyla saflaştırıldı. Deney sonucunda 0,57 g (%12 verim) 1-MIm-2-MMA elde edilmiştir.

FT-IR (ATR) : $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3111, 2955, 2930, 1718, 1636, 1499, 1159

¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ (ppm), 6,97 (s, 1H), 6,87(s, 1H), 6,10 (s, 1H), 5,56 (s, 1H), 5,21 (s, 2H), 3,66 (s, 3H), 1,90 (s, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz) : δ (ppm), 166,78, 142,48, 135,57, 128,10, 126,52, 122,30, 57,87, 32,98, 18,28.

2.1.10 (1-vinil-1H-imidazol-2-il)metil metakrilat Sentezi (1-VIm-2-MMA)



Şekil 2.11 1-VIm-2-MMA tepkimesi

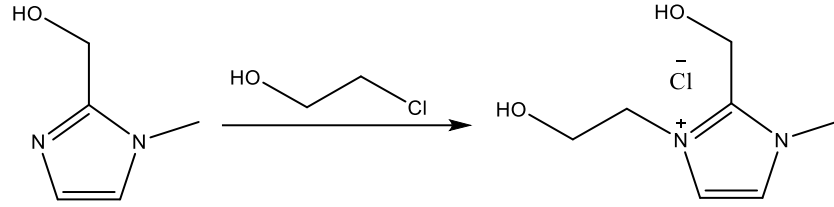
Disikloheksilkarbodiimid (DCC) (24 mmol) ve 4-(dimetilamino)piridin (DMAP) (4 mmol) 20 mL tetrahidrofuran (THF) içerisinde çözüldü. Ortama metakrilik asit (1,68 mL, 20 mmol) ilave edildi. 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra karışıma 2-HM-1-MIm (2,48 g, 20 mmol) eklendi ve 12 saat karıştırıldıktan sonra beyaz katı halde oluşan disikloheksilüre süzülerek ayrıldı. THF çözücüsü döner buharlaştırıcı ile uzaklaştırılmasının ardından karışım DCM içerisinde çözüldü ve su ile yıkama yapıldı. DCM de uzaklaştırıldıktan sonra son ürün etanol yürütücü fazıyla birlikte silikajel dolgulu yıkama kolonuyla saflaştırıldı. Deney sonucunda 0,62 g (%13 verim) 1-VIm-2-MMA elde edildi.

FT-IR (ATR) : $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3113, 2959, 1718, 1647, 1499, 1150

¹H NMR (CDCl₃, 100 MHz) : δ (ppm), 7,29 (d, $J=1,6$ Hz, 1H), 6,96 (dd, $J=15,6$ Hz, 8,8 Hz, 1H), 6,86 (d, $J=1,6$ Hz, 1H), 5,90 (s, 1H), 5,50 (s, 1H), 5,26 (dd, $J=15,6$ Hz, 1,6 Hz, 1H), 5,09 (s, 2H), 4,91 (dd, $J=8,8$ Hz, 1,6 Hz, 1H), 1,67 (s, 3H)

¹³C NMR (CDCl₃, 400 MHz) : δ (ppm), 168,47, 141,81, 135,00, 127,95, 127,43, 127,02, 118,14, 105,34, 57,16, 17,09,

2.1.11 3-Hidroksietil-2-hidroksimetil-1-metilimidazolyum Klorür Sentezi
([HEHMMIm][Cl])



Şekil 2.12 [HEHMMIm][Cl] tepkimesi

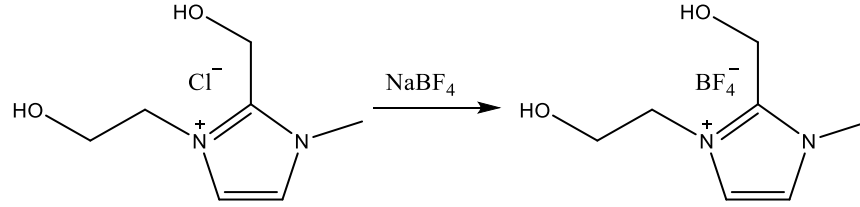
30 mL dioksan içerisine 2-HM-1-MIm (20 g, 178 mmol) ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Ardından ortama 2-kloroetanol (24 mL, 357 mmol) eklendi ve 36 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda oluşan faz farkından yararlanarak üst dioksan fazı ortamdan uzaklaştırıldı. Alt faz 3 kere sıcak dioksan ile yıkanarak tepkimeye girmeyen 2-HM-1-MIm uzaklaştırıldı. Ürün etanol yürütücü fazı ile yıkama kolonundan temizlendi. Deney sonucunda 28,42 g (%82,88 verim) [HEHMMIm][Cl] elde edildi.

FT-IR (ATR) : $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3265, 2960, 2870, 1649, 1078, 1031

¹H NMR (D₂O, 400 MHz) : δ (ppm), 7,30 (d, $J=2,4$, 1H), 7,25 (d, $J=2,4$, 1H), 4,73 (s, 2H), 4,17 (t, $J=5,2$ Hz, 2H), 3,71 (t (s), $J=5,2$, 5H).

¹³C NMR (D₂O, 100 MHz) : δ (ppm), 143,99, 123,39, 121,89, 59,80, 50,42, 50,24, 34,87.

2.1.12 3-Hidroksietil-2-hidroksimetil-1-metilimidazolyum Tetrafloroborat Sentezi ([HEHMMIm][BF₄])



Şekil 2.13 [HEHMMIm][BF₄] tepkimesi

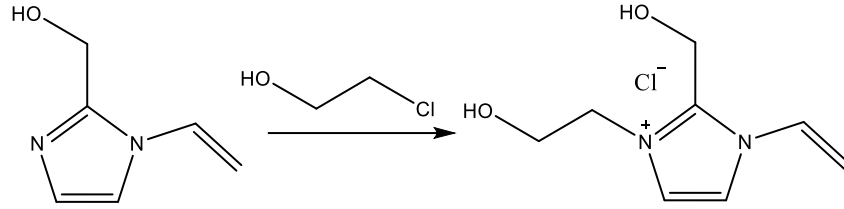
19,20 mL (100 mmol) [HEHMMIm][Cl] 20 mL etanol içerisinde çözüldü. Çözeltiye 21,94 g (200 mmol) sodyum tetrafloroborat eklenerek 3 gün oda sıcaklığında karıştırıldı. Sürenin sonunda süzme işlemi yapılarak tepkime sonunda oluşan inorganik tuzlar ayrıldı. Döner buharlaştırıcı ile çözücü uzaklaştırılmasının ardından ürün 4:1 DCM/etanol yürütücü fazı kullanılarak silikajelden ayrılmıştır. Deney sonucunda 4,68 g (%19,17 verim) [HEHMMIm][BF₄] elde edilmiştir.

FT-IR (ATR) : $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3530, 2963, 2893, 1636, 1518, 1064.

¹H NMR (D₂O, 400 MHz) : δ (ppm), 7,38 (d, $J=2,4$, 1H), 7,34 (d, $J=2,4$, 1H), 4,81 (s, 2H), 4,25 (t, $J=5,2$ Hz, 2H), 3,79 (t (s), $J=5,2$, 5H).

¹³C NMR (D₂O, 100 MHz) : δ (ppm), 144,04, 123,41, 121,99, 59,85, 50,47, 50,28, 34,84.

2.1.13 3-Hidroksietil-2-hidroksimetil-1-vinylimidazolyum klorür Sentezi
([HEHMVIm][Cl])



Şekil 2.14 [HEHMVIm][Cl] tepkimesi

30 mL dioksan içerisine 2-HM-1-VIm (10 g, 90 mmol) ısıtılarak çözünmesi sağlandı. Ardından ortama 2-kloroetanol (12 mL, 179 mmol) eklendi ve 36 saat boyunca geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Bu sürenin sonunda oluşan faz farkından yararlanarak üst dioksan fazı ortamdan uzaklaştırıldı. Alt faz 3 kere sıcak dioksan ile yıkanarak tepkimeye girmeyen 2-HM-1-VIm uzaklaştırıldı. Ürün etanol yürütücü fazı ile yıkama kolonundan temizlendi. Deney sonucunda 13,49 g (%73,24 verim) [HEHMVIm][Cl] elde edildi.

FT-IR (ATR) : $\bar{\nu}$ (cm⁻¹), 3530, 2963, 2893, 1636, 1518, 1064.

¹H NMR (D₂O, 400 MHz) : δ (ppm), 7,24 (d, $J=1,6$ Hz, 1H), 6,92 (dd, $J=15,6$ Hz, 8,8 Hz, 1H), 6,77 (d, $J=1,6$ Hz, 1H), 5,21 (dd, $J=15,6$ Hz, 1,6 Hz, 1H), 4,84 (dd, $J=8,8$ Hz, 1,6 Hz, 1H), 4,48 (s, 2H), 3,62-3,44 (çatı pik, 4H).

¹³C NMR (D₂O, 100 MHz) : δ (ppm), 144,04, 123,41, 121,99, 59,85, 50,47, 50,28, 34,84.

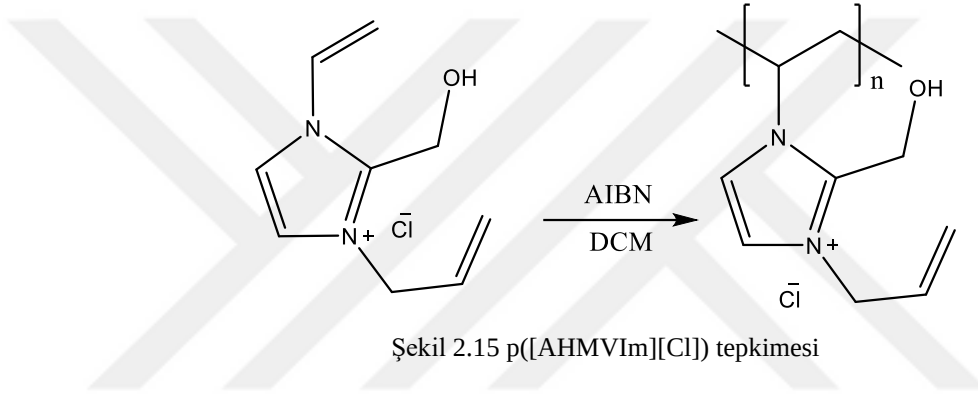
2.2 Uygulamalar

Elde edilen monomerler ile çeşitli uygulamalar gerçekleştirilmiştir.

2.2.1 Polimer Uygulamaları

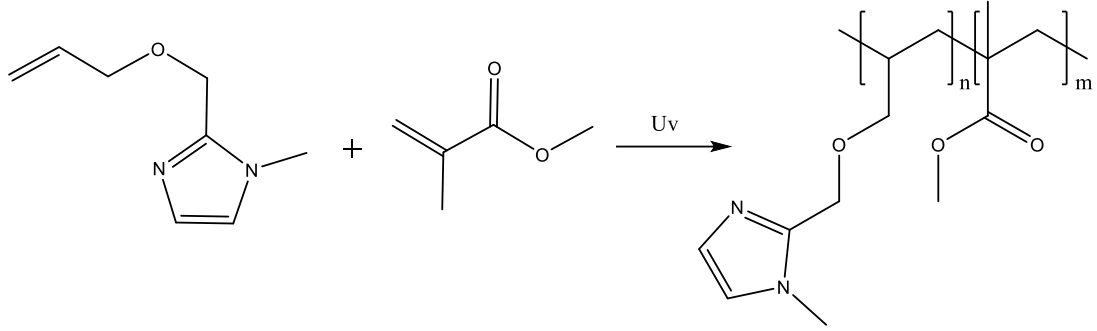
Sentezlenen bazı monomerlerin polimer uygulamaları gerçekleştirilmiştir.

2.2.1.1 *p*[AHMVIm][Cl] Sentezi



[AHMVIM][Cl] (5,62 mmol) 10 mL DCM içerisinde oda sıcaklığında azot atmosferde karıştırıldı. Çözülme işlemi tamamlandıktan sonra ortama monomer miktarının %5'ı oranında başlatıcı azoizobütironitril (AIBN) (0,31 mmol) eklendi ve 24 saat geri soğurucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Deney sonucunda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer metanolde çözüldü ve eterde tekrar çöktürüldü.

2.2.1.2 *p*([2-AOM-1-MIm]-co-[MMA]) Sentezi

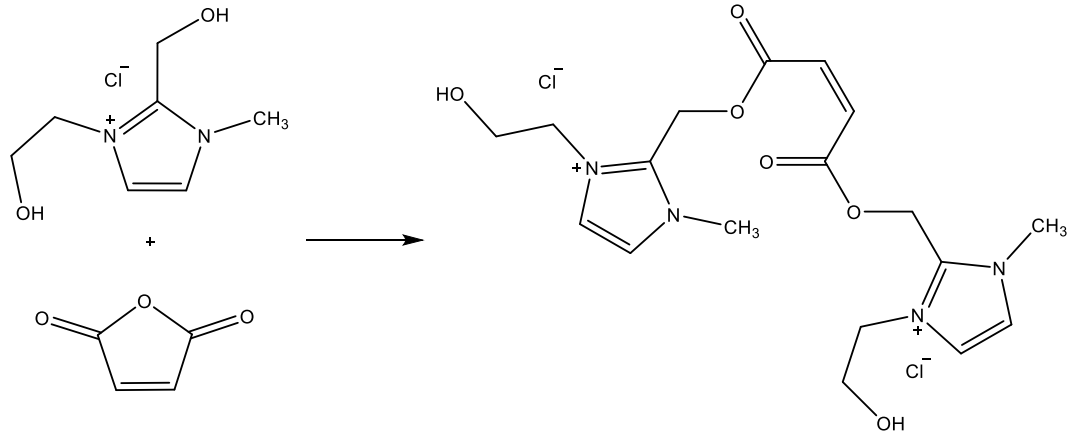


Şekil 2.16 *p*([2-AOM-1-MIm]-co-[MMA]) tepkimesi

2-Alliloksümetil-1-metil imidazol türevi ve metilmetakrilat ticari monomeri ile fotopolimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmiştir. Gerçekleştirilen kopolimer çalışmalarında 1:1, 1:2 ve 2:1 oranları kullanılmıştır.

Hesaplanan monomer miktarları, %3 oranında başlatıcı benzofenon ve %3 oranında H-dönör trietilamin ile karıştırıldı. Karışım fotoreaktör tüplerine alınmış ve tüp içerisinde argon atmosfer oluşturularak fotoreaktöre konuldu. 3 saat sonunda tüp içerisinden karışım alınarak metanol içerisinde çöktürüldü. Viskoz gözükten karışımlar THF ile çözüldükten sonra metanole aktarıldı.

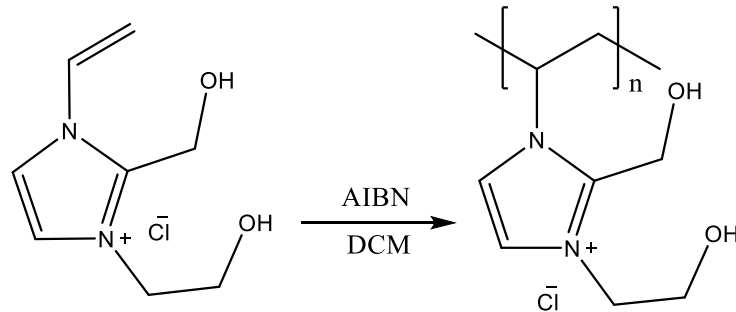
2.2.1.3 2,2'-((Maleoilbis(oksi))bis(metilen))(3-(2-hidroksietil)-1-metilimidazolyum Klorür Sentezi ([MA])([HEHMMIm][Cl]2)



Şekil 2.17 2,2'-((Maleoilbis(oksi))bis(metilen))(3-(2-hidroksietil)-1-metilimidazolyum Klorür Sentezi

[HEHMMIm][Cl] ve Maleik Anhidrit 1:1 oranda toluen içerisinde karıştırıldı. Karışım 24 saat geri soğutucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Süre sonunda çözücü uzaklaştırıldı. Etanolde çözünen ürün eter içerisinde çöktürüldü.

2.2.1.4 p([HEHMMVIm][Cl]) Sentezi



Şekil 2.18 p([HEHMMVIm][Cl]) tepkimesi

3-hidroksietil-2-hidroksimetil-1-vinylimidazolyum klorür (1,15 g, 5,62 mmol) 10 mL DCM içerisinde oda sıcaklığında azot atmosferde karıştırıldı. Çözülme işlemi tamamlandıktan sonra ortama toplam monomer miktarının %5'ı oranında başlatıcı azoizobütironitril (AIBN) (5 mg, 0,31 mmol) eklendi ve 24 saat geri soğurucu altında ısıtılarak karıştırıldı. Deney sonucunda çözücü uzaklaştırıldı. Elde edilen polimer metanolde çözüldü ve eterde tekrar çöktürüldü.

2.2.2 İletkenlik Uygulamaları

[AHMMIm][Cl] ve [HEHMMIm][Cl] monomerlerinin iletkenlik uygulamaları gerçekleştirilmiştir. Monomerler su ile seyreltilerek TetraCon 325 elektrot/İNOlAB Cond Level 1 cihazı ile ölçümler yapılmıştır.

2.2.3 Tekstil Uygulamaları

[AHMMIm][Cl], [AHMMIm][BF₄], [HEHMMIm][Cl] ve [HEHMMIm][BF₄] monomerlerinden 2,75 mL alınarak su ile 100 mL'ye tamamlanmıştır. Pamuk, poliamit ve polyester kumaşlar 20:20 cm uzunluklarında kesilerek bu çözeltide 30 dakika bekletildi. Süre sonrasında kumaşın üzerindeki fazla su sıkılarak 5 dakika 80 °C'de kurutuldu. Kurutma işleminin ardından 3 dakika 130 °C'de fiksaj işlemi uygulandı. Elde edilen kumaşların iletkenlikleri Keithley / 2636B akım/voltaj kaynağı kullanarak Lucas Labs / S302-6 öz direnç ölçüm standında gerçekleştirilmiştir.

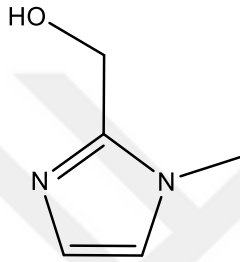
BÖLÜM ÜÇ

SONUÇLAR

Amaçlanan moleküllerin sentezleri ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR ve TGA ile karakterize edilmiştir.

2.1 Sentezlenen Monomerlerin Yapısal Analizleri

2.1.1 2-HM-1-MIm Yapısal Analizi



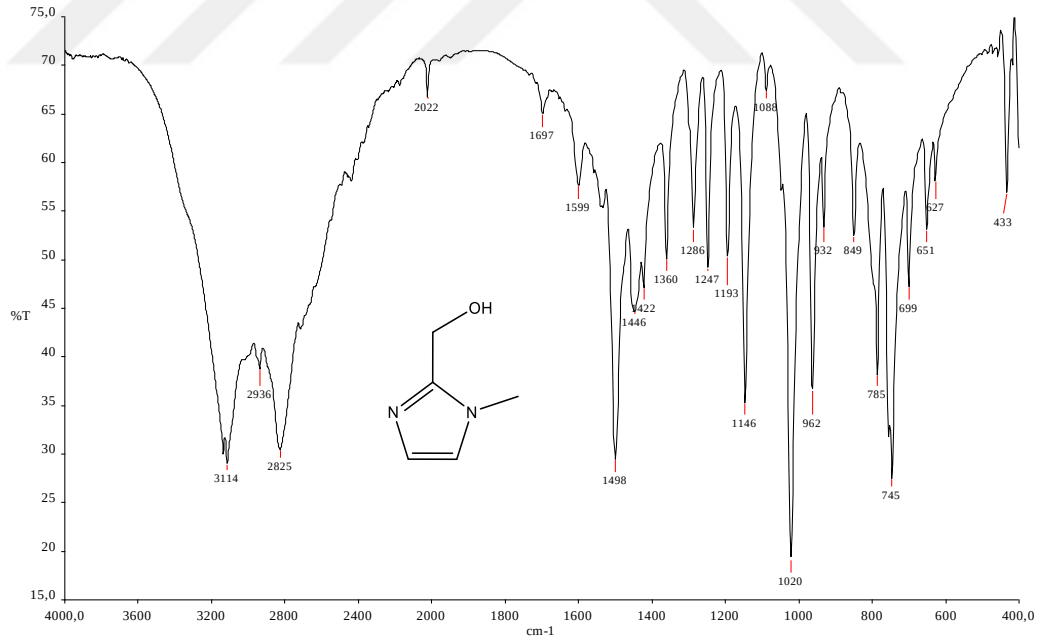
Fiziksel Durum

: Beyaz katı

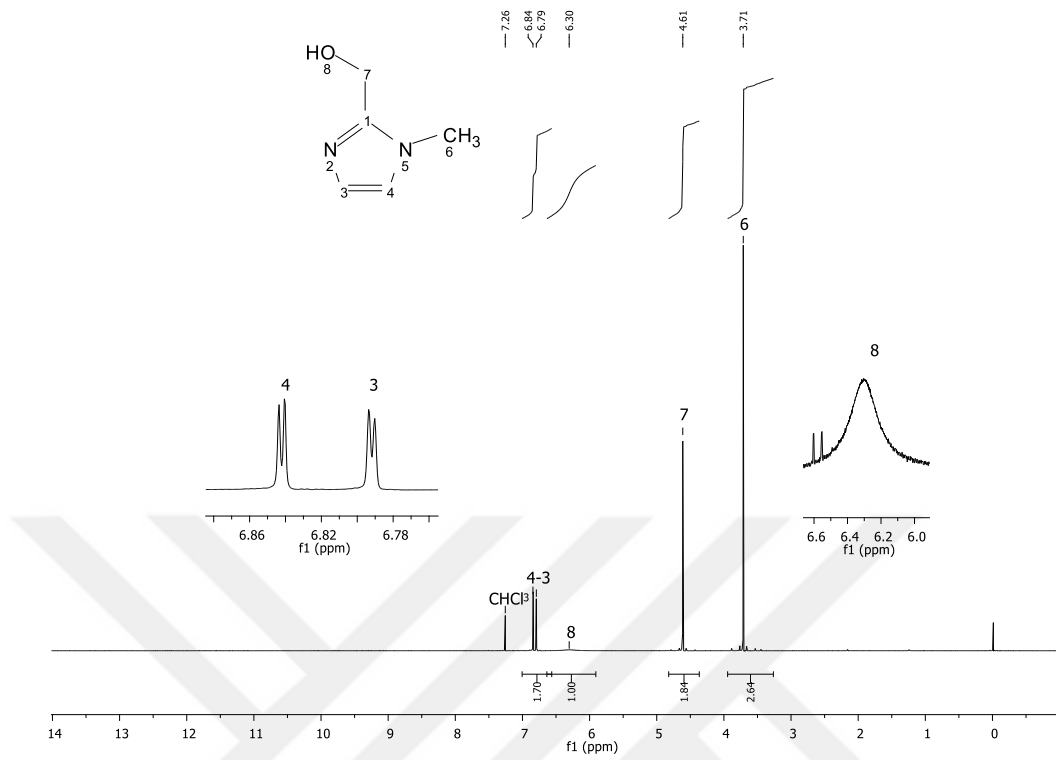
Erime Noktası

: 93 °C

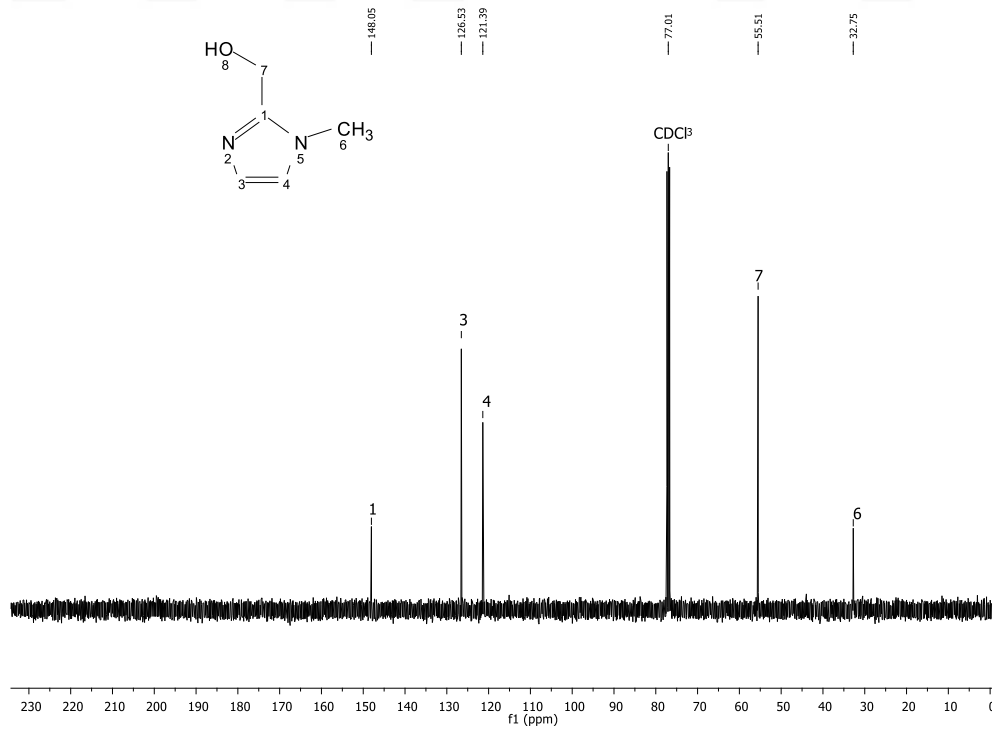
Şekil 3.1 2-HM-1-MIm'ün yapısı ve fiziksel özellikleri



Şekil 3.2 2-HM-1-MIm'ün FT-IR spektrumu

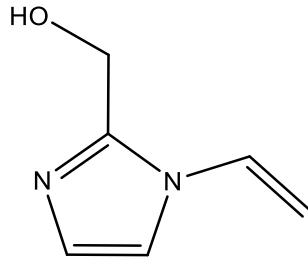


Şekil 3.3 2-HM-1-MIm'ün ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.4 2-HM-1-MIm'ün ¹³C NMR spektrumu

2.1.2 2-HM-1-MIm Yapısal Analizi



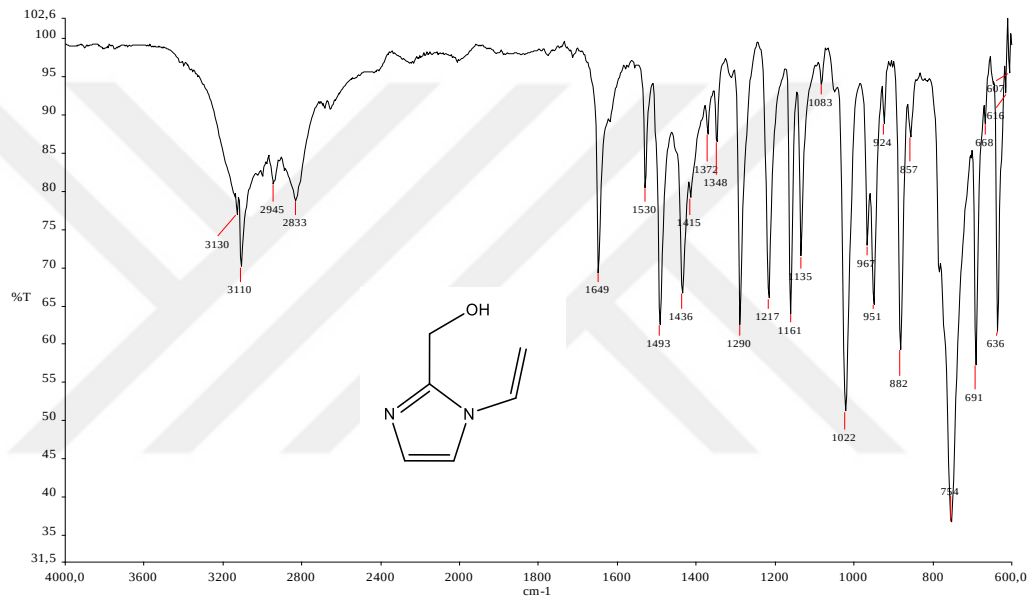
Fiziksel Durum

: Beyaz katı

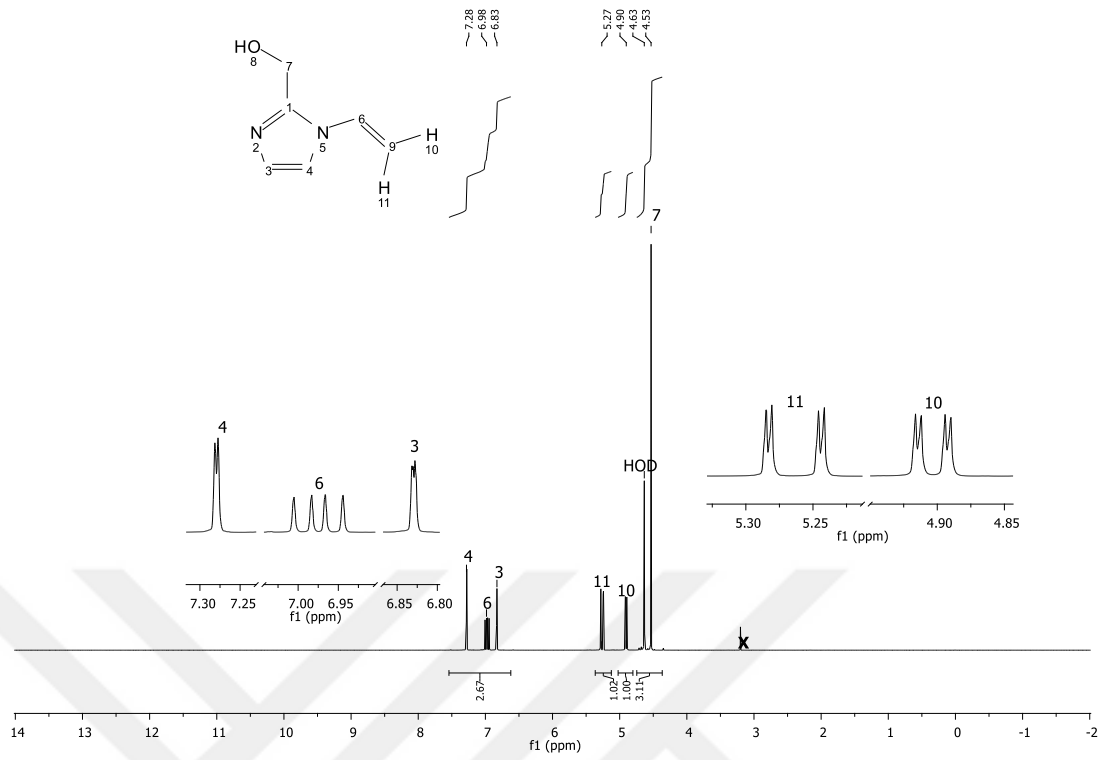
Erime Noktası

: 100,2 °C

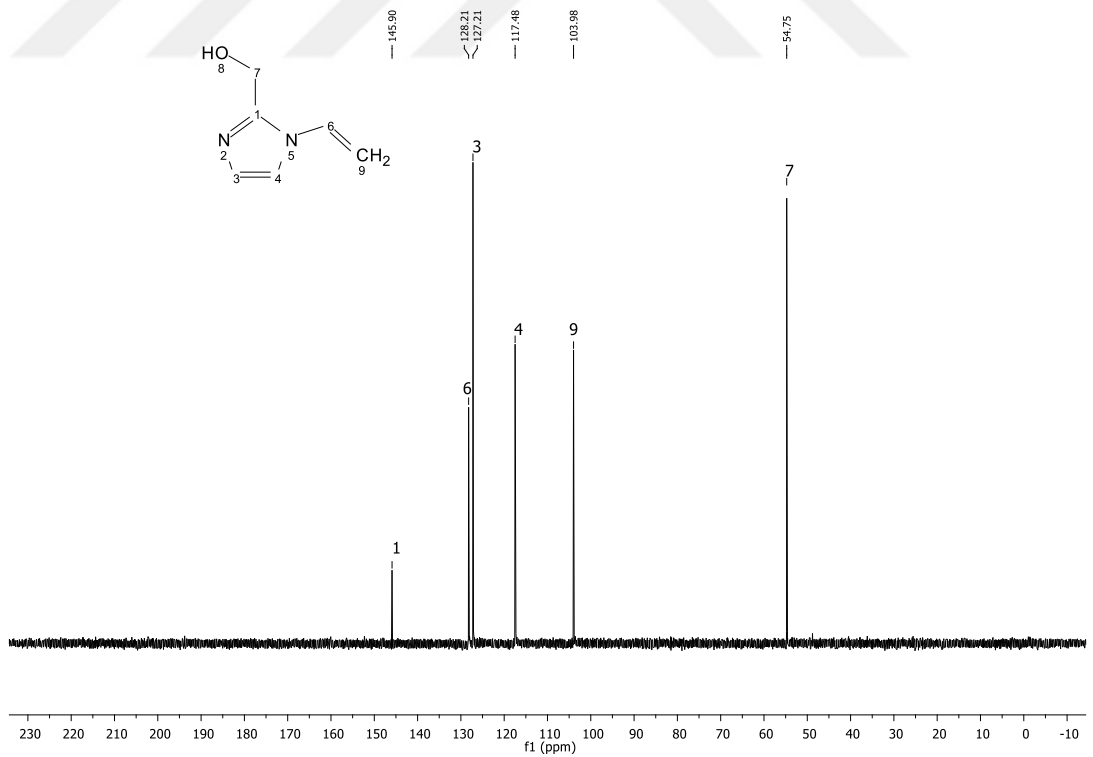
Şekil 3.5 2-HM-1-VIm'ün yapısı ve fiziksel özellikleri



Şekil 3.6 2-HM-1-VIm'ün FT-IR Spektrumu

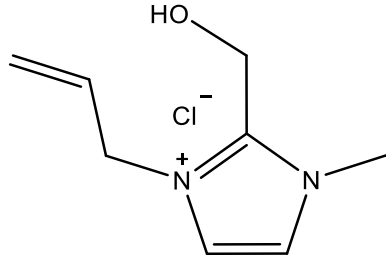


Şekil 3.7 2-HM-1-VIm'ün ^1H NMR spektrumu



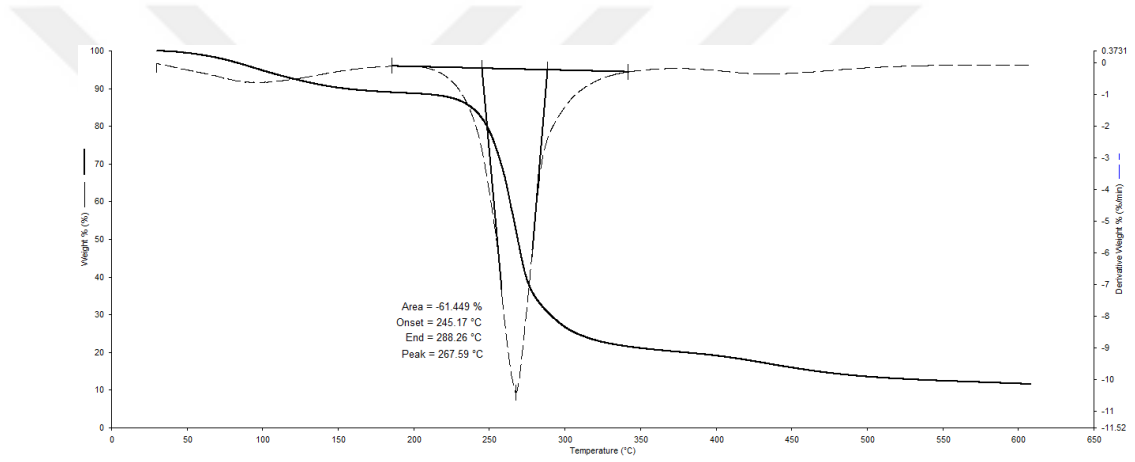
Şekil 3.8 2-HM-1-VIm'ün ^{13}C NMR spektrumu

2.1.3 [AHMMIm][Cl] Yapısal Analizi

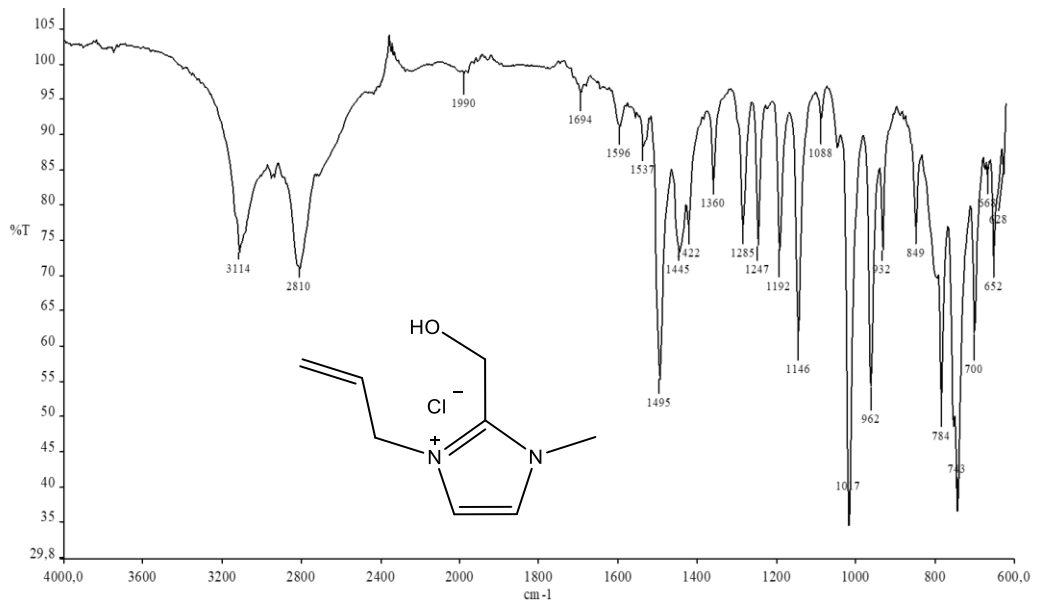


Fiziksel Durum	: Amber rengi sıvı
Yoğunluk (25 °C)	: 1,17 g/mL
Viskozite (25 °C)	: 553,43 mPa.s
TGA	
T_{baş}	: 245,09 °C
T_{max}	: 257,59 °C
T_{bit}	: 288,39 °C
ΔT	: 43,30 °C

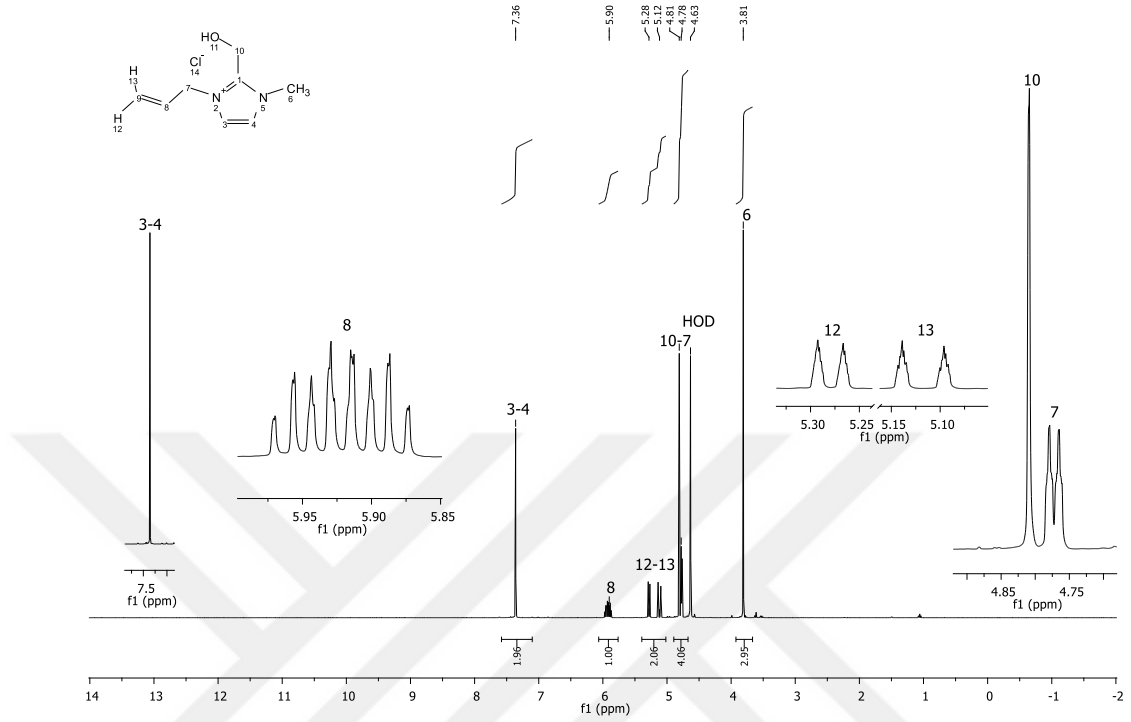
Şekil 3.9 [AHMMIm][Cl] yapısı ve fiziksel özellikleri



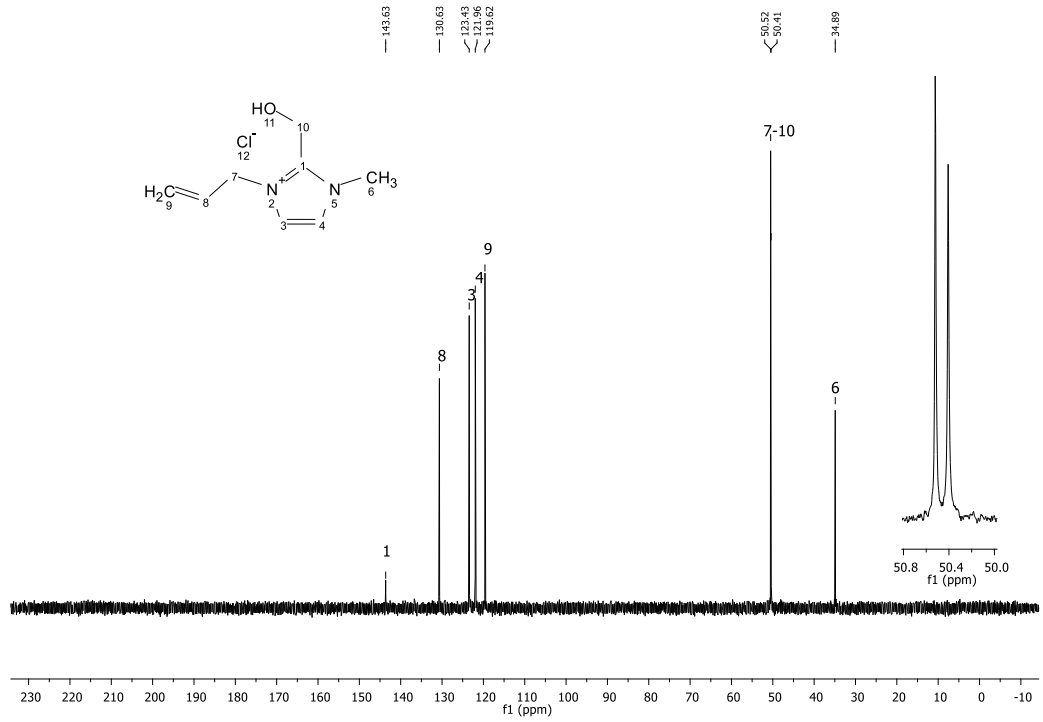
Şekil 3.10 [AHMMIm][Cl] 'ün TGA termogramı



Şekil 3.11 [AHMMIm][Cl] 'ün FT-IR spektrumu

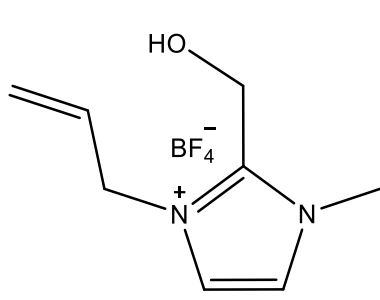


Şekil 3.12 [AHMMIm][Cl] 'ün ^1H NMR spektrumu



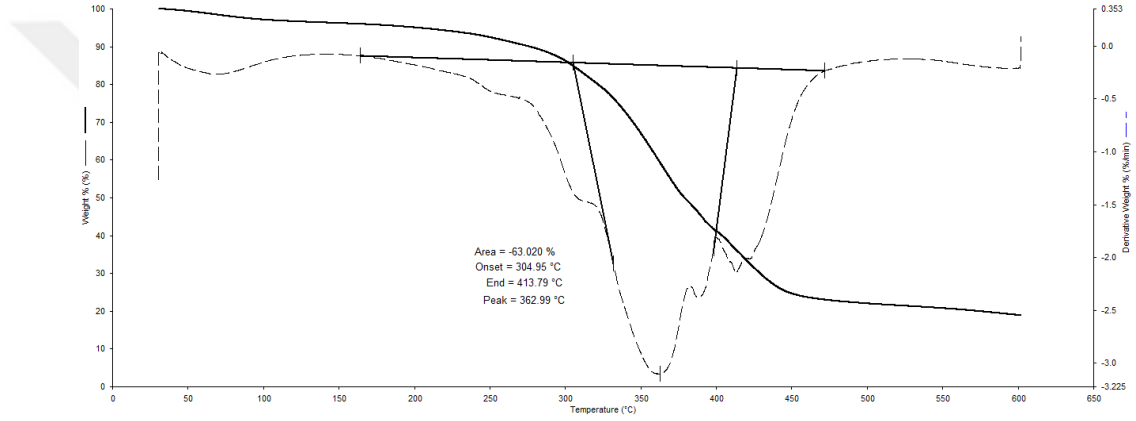
Şekil 3.13 [AHMMIm][Cl] 'ün ^{13}C NMR spektrumu

2.1.4 [AHMMIm][BF₄] Yapısal Analizi

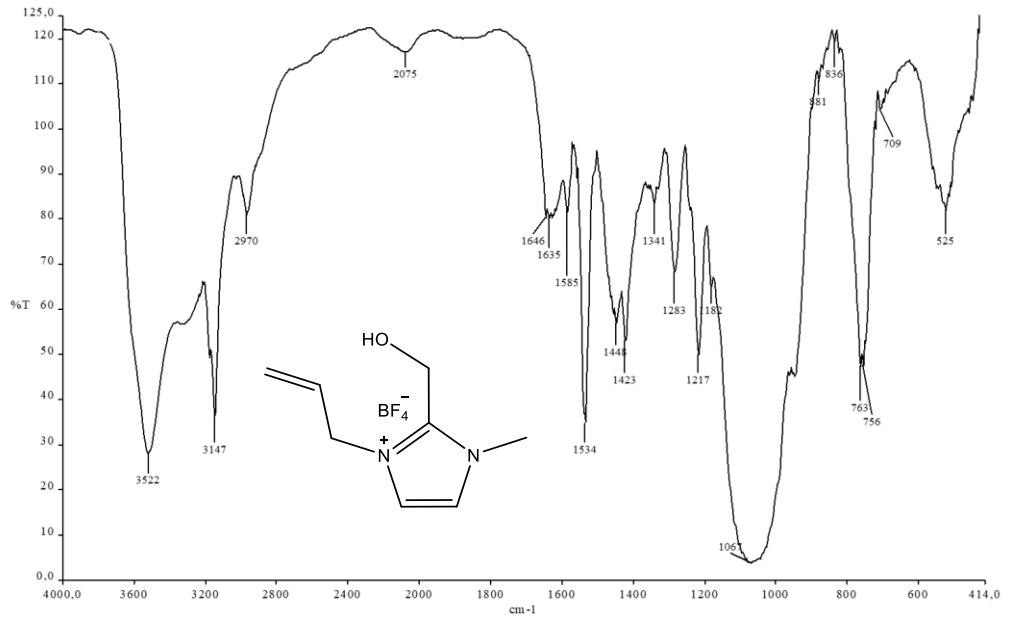


Fiziksel Durum	: Şeffaf Sıvı
Yoğunluk	: 1,24 g/mL
TGA	
T_{baş}	: 325,59 °C; 383,79 °C
T_{max}	: 358,01 °C; 390,92 °C
T_{bit}	: 379,70 °C; 398,76 °C
ΔT	: 54,11 °C, 14,97 °C

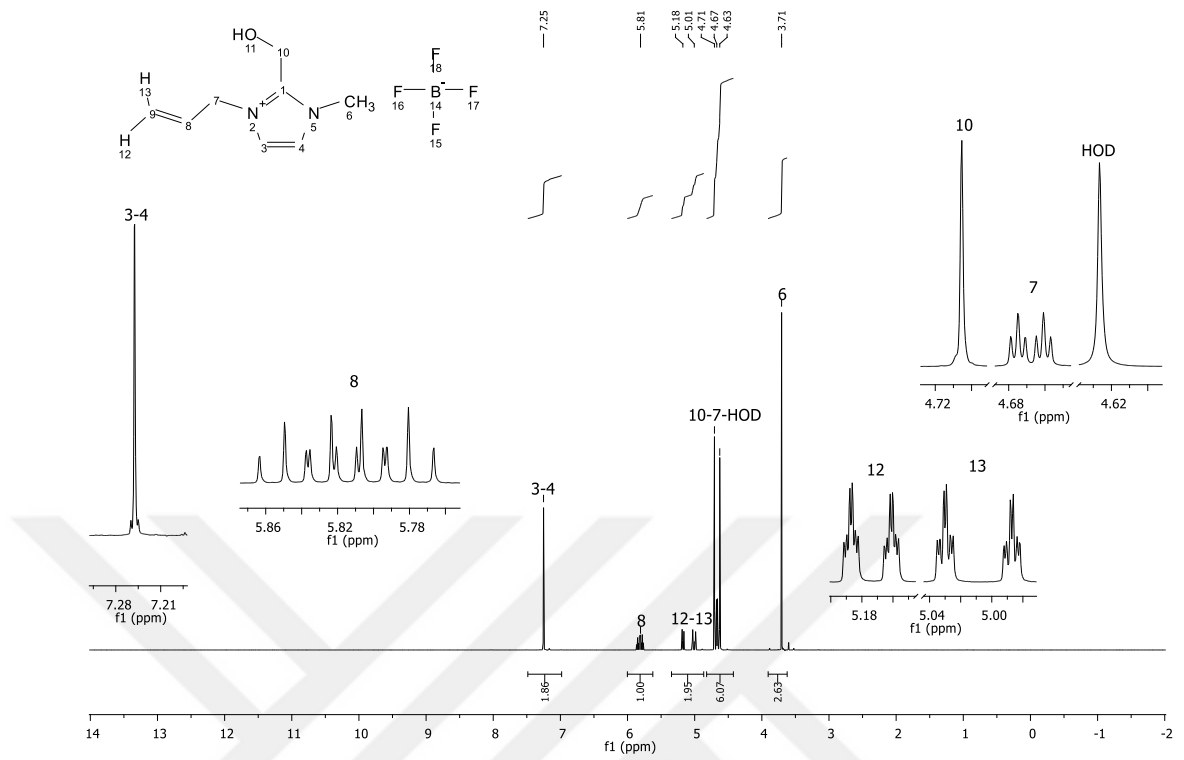
Şekil 3.14 [AHMMIm][BF₄] 'ın yapısı ve fiziksel özellikleri



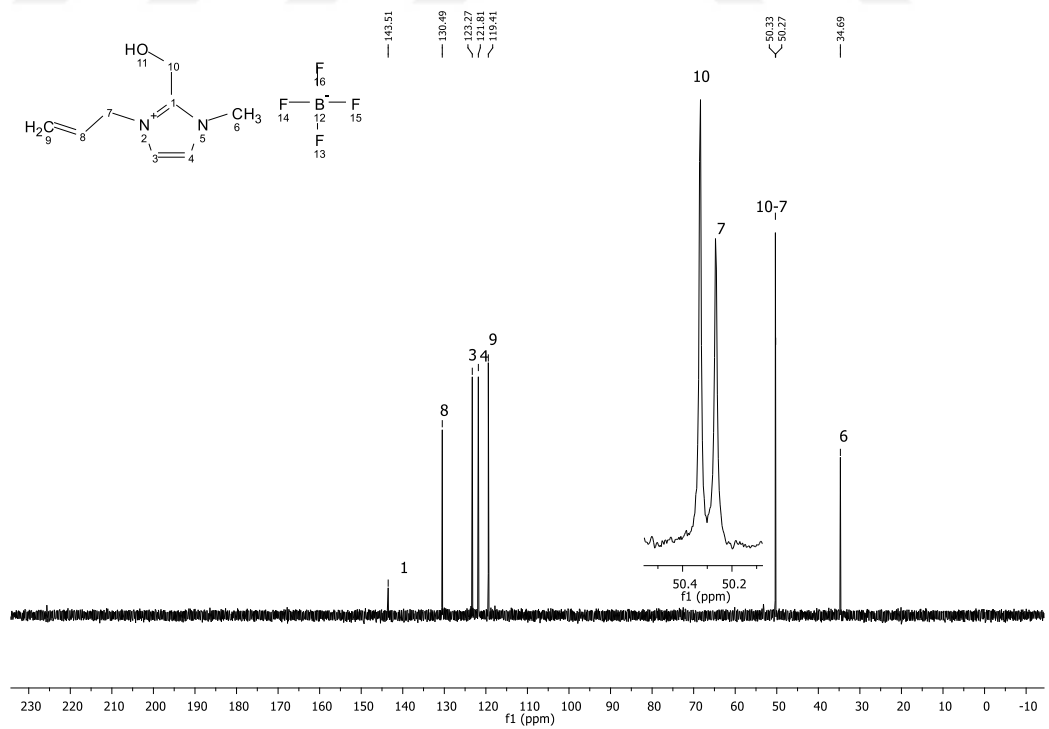
Şekil 3.15 [AHMMIm][BF₄] 'ın TGA termogramı



Şekil 3.16 [AHMMIm][BF₄] 'ın FT-IR Spektrumu

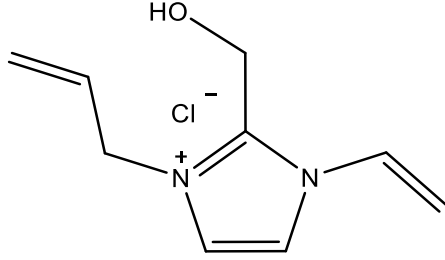


Şekil 3.17 [AHMMIm][BF₄] 'in ^1H NMR spektrumu



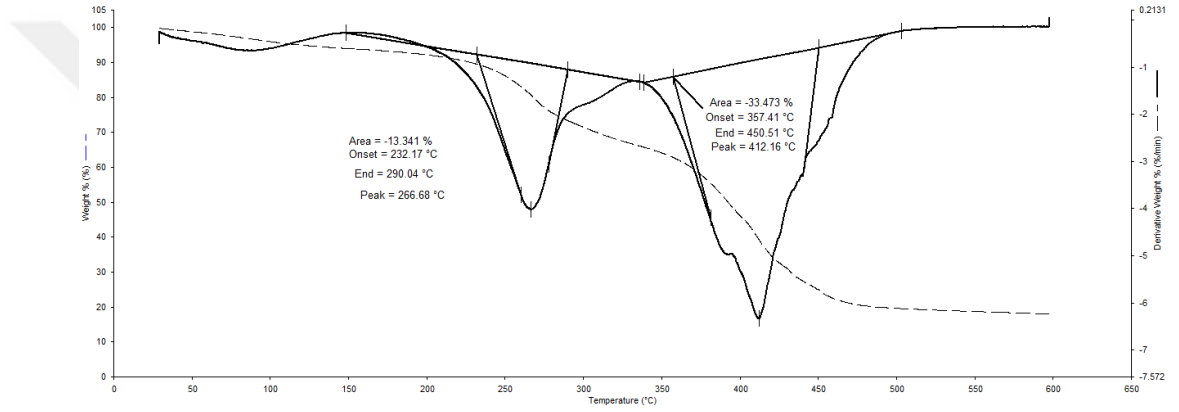
Şekil 3.18 [AHMMIm][BF₄] 'in ^{13}C NMR spektrumu

2.1.5 [AHMVI_m][Cl] Yapısal Analizi

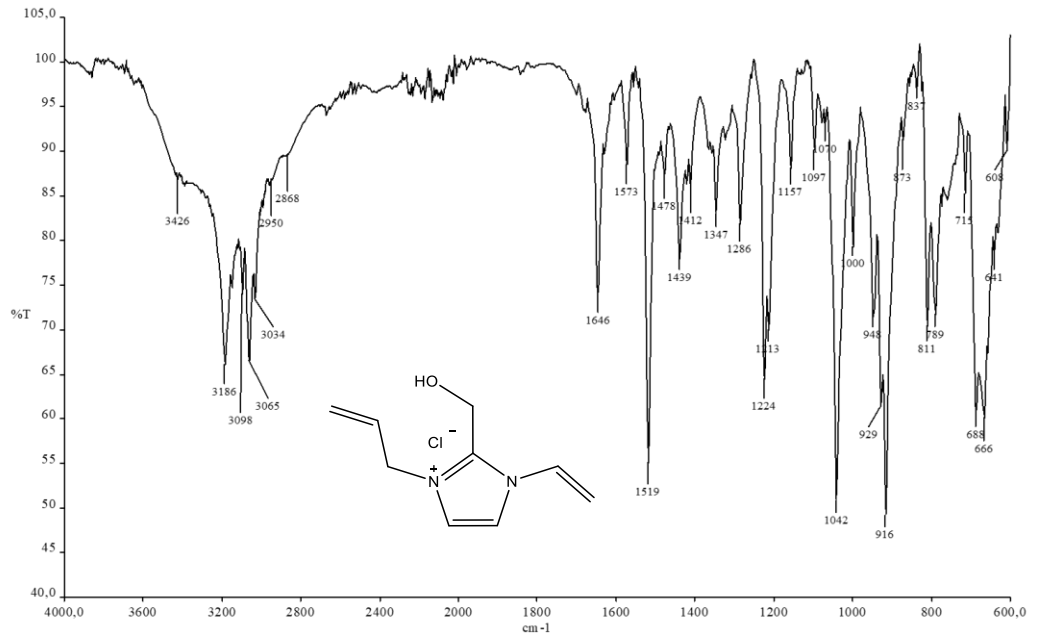


Fiziksel Durum	: Amber rengi katı
Erime Noktası	: 38,2 °C
TGA	
T_{baş}	: 232,17 °C; 357,41 °C
T_{max}	: 266,68 °C; 412,16 °C
T_{bit}	: 290,04 °C; 450,51 °C
ΔT	: 57,87 °C; 93,10 °C

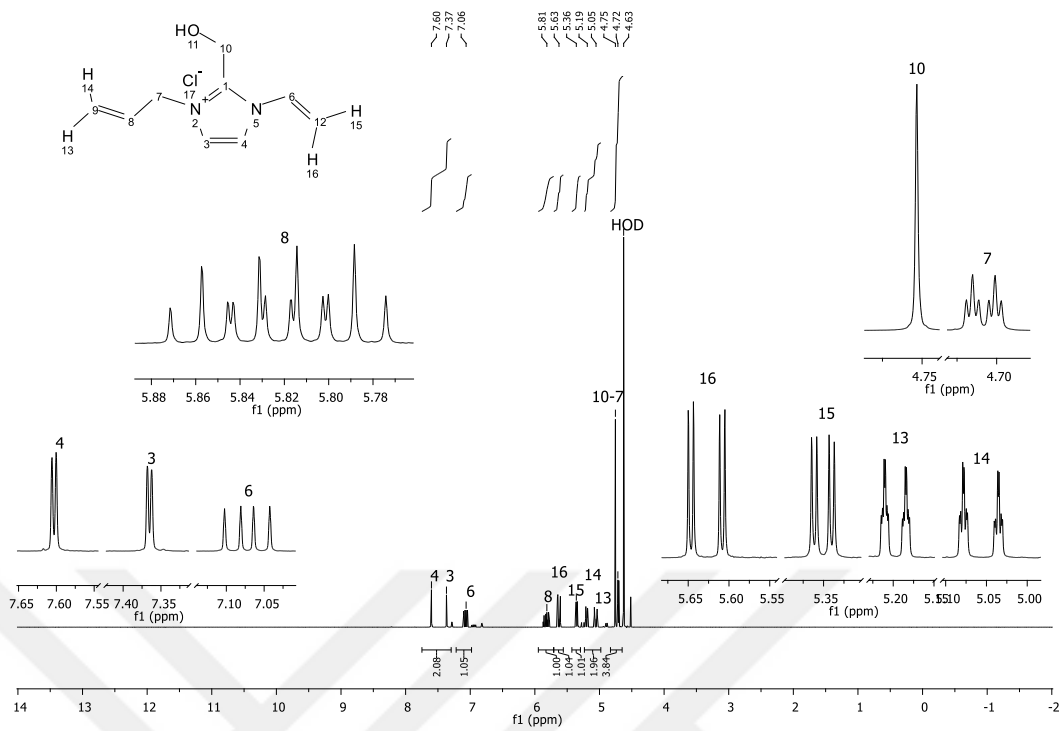
Şekil 3.19 [AHMVI_m][Cl] yapısı ve fiziksel özellikleri



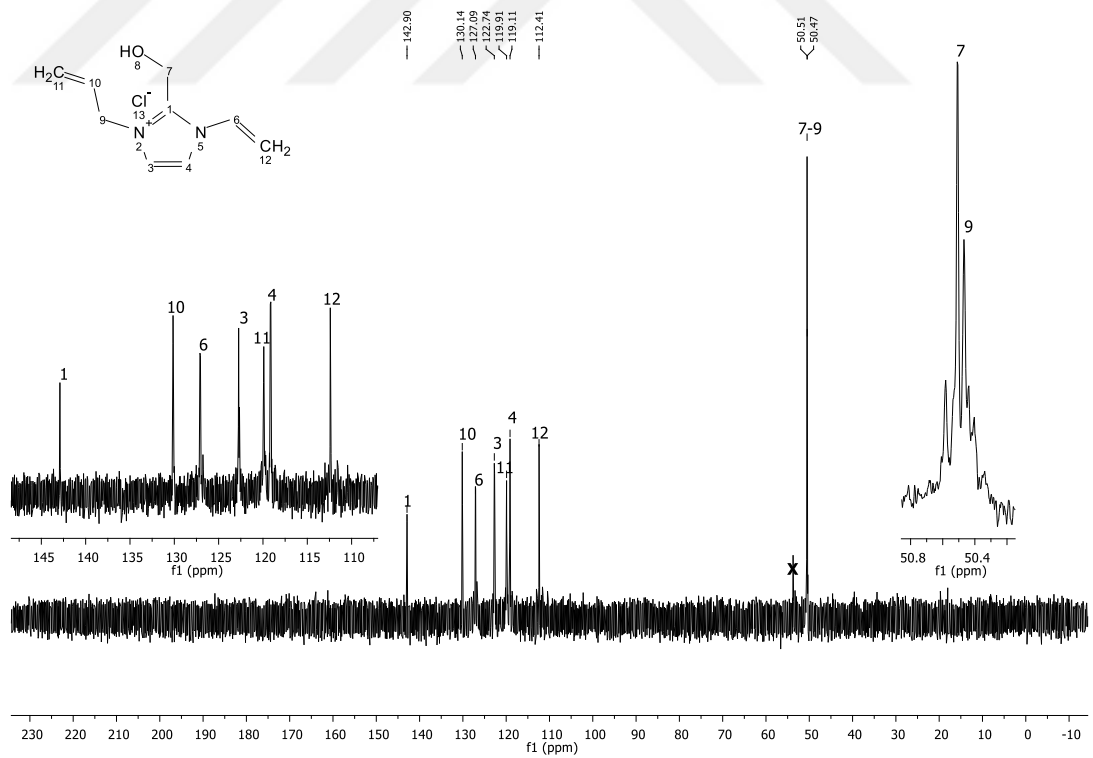
Şekil 3.20 [AHMVI_m][Cl] TGA termogramı



Şekil 3.21 [AHMVI_m][Cl]'ün FT-IR Spektrumu

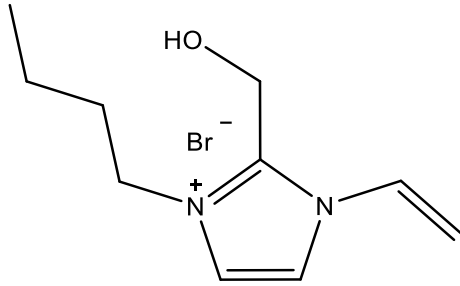


Şekil 3.22 [AHMVIm][Cl] 'ün ^1H NMR spektrumu



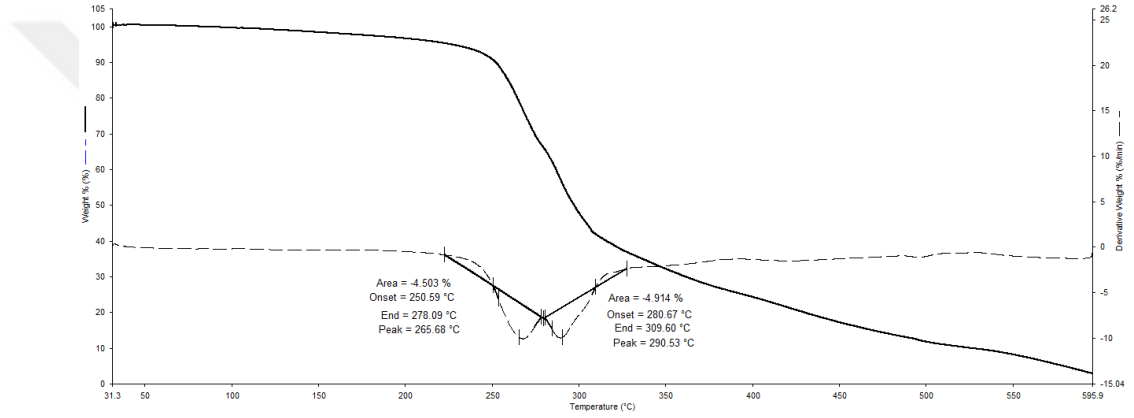
Şekil 3.23 [AHMVIm][Cl] 'ün ^{13}C NMR spektrumu

2.1.6 [BHMVIm][Br] Yapısal Analizi

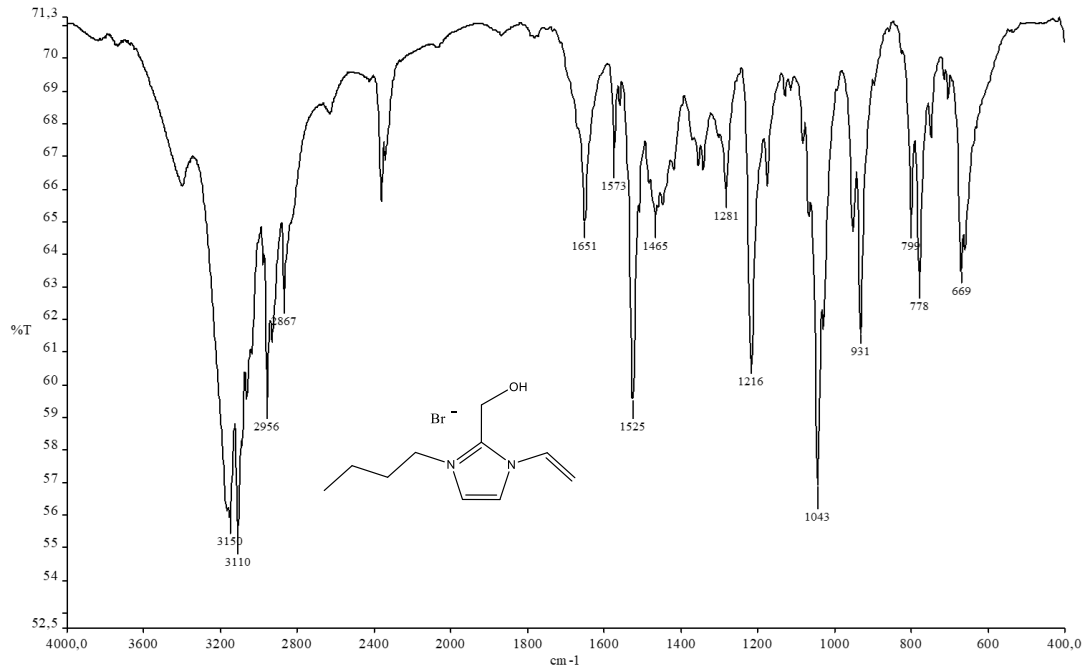


Fiziksel Durum	: Beyaz toz katı
Erime Noktası	: 106,3 °C
TGA	T_{baş} : 250,59 °C; 280,67 °C
	T_{max} : 265,68 °C; 290,53 °C
	T_{bit} : 278,09 °C; 309,60 °C
	ΔT : 27,50 °C; 28,93 °C

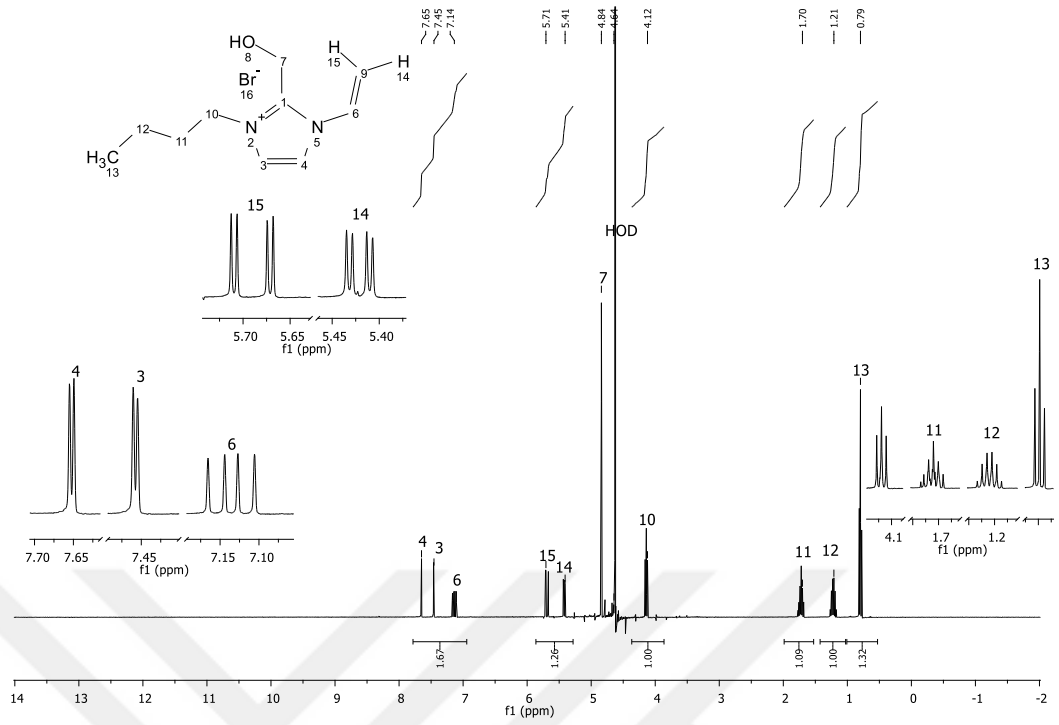
Şekil 3.24 [BHMMIm][BF₄] yapısı ve fiziksel özellikleri



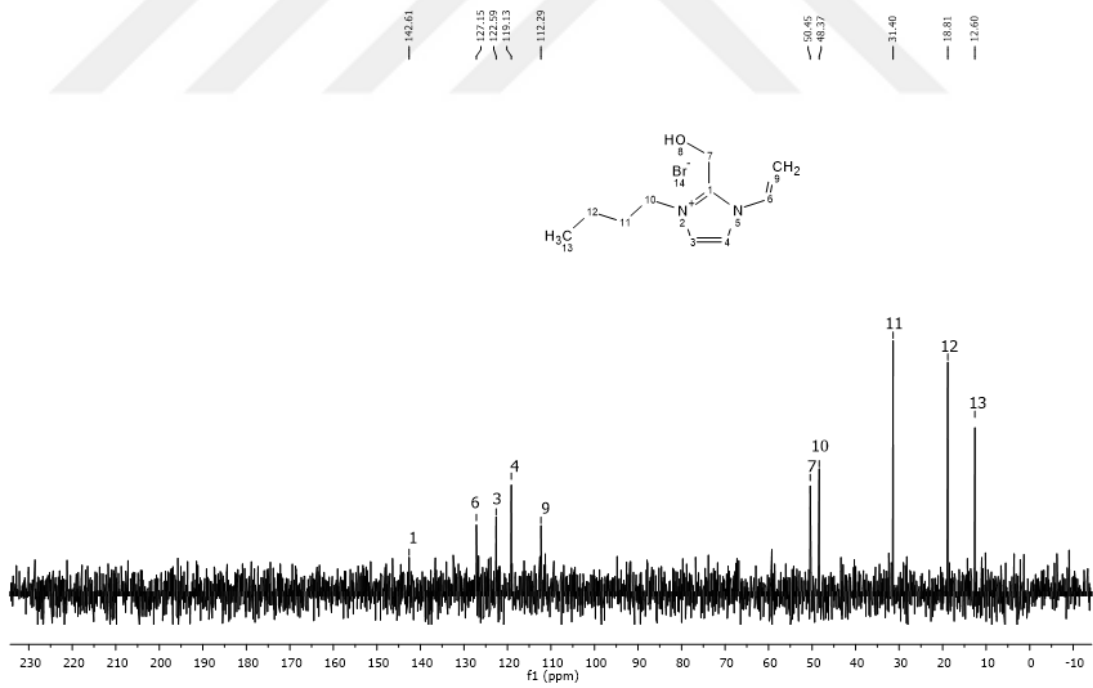
Şekil 3.25 [BHMVIm][Br] 'ün TGA termogramı



Şekil 3.26 [BHMVIm][Br] 'ün FT-IR Spektrumu

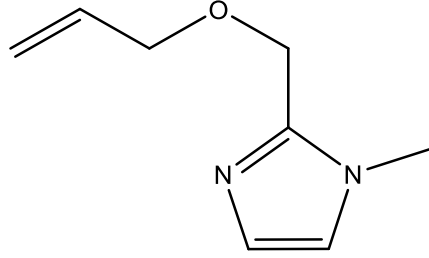


Şekil 3.27 [BHMVIm][Br] 'ün ^1H NMR spektrumu



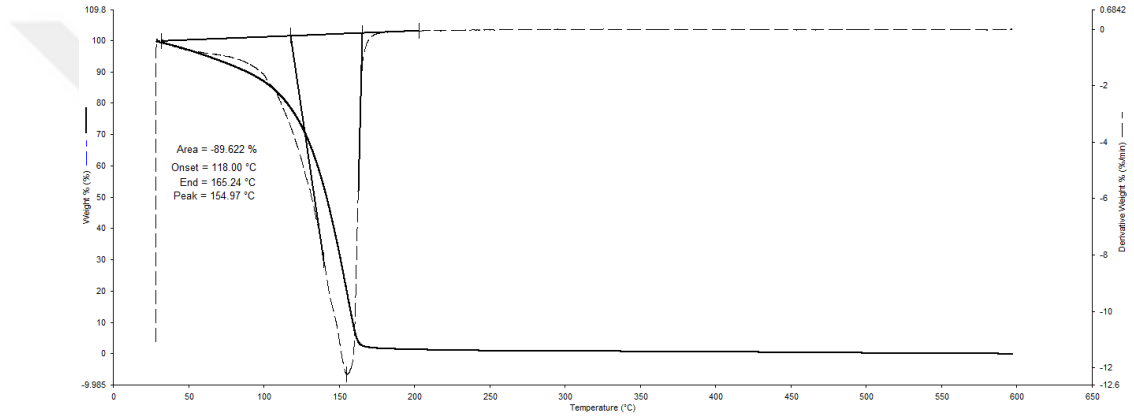
Şekil 3.28 [BHMVIm][Br] 'ün ^{13}C NMR spektrumu

2.1.7 2-AOM-1-MIm Yapısal Analizi

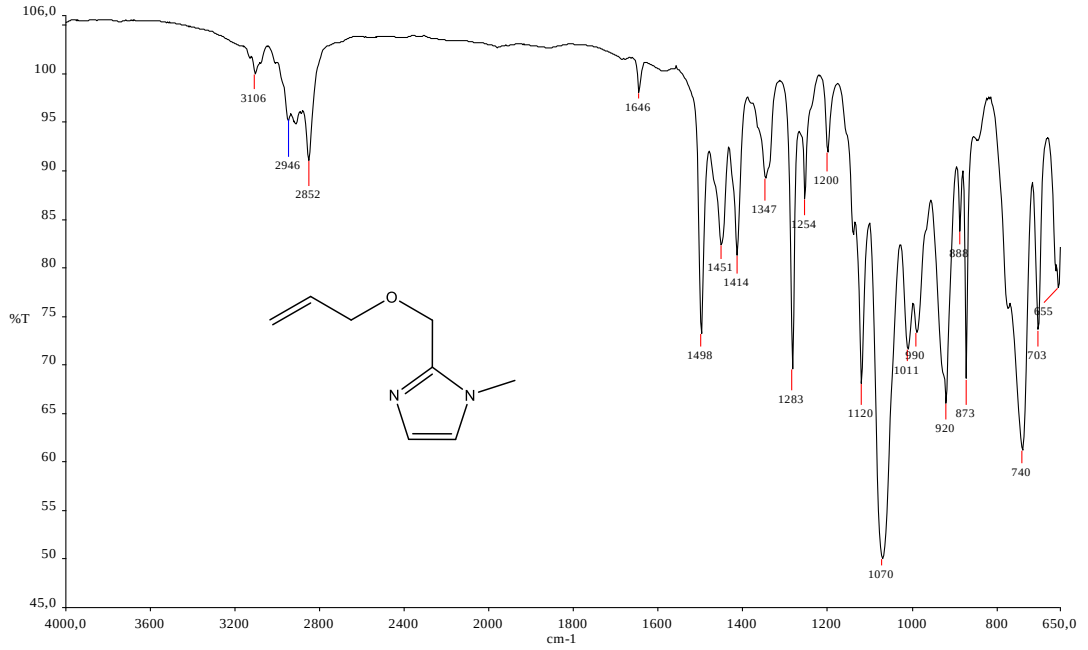


Fiziksel Durum	: Sarı sıvı
Yoğunluk	: 1,00 g/mL
TGA	T_{baş} : 120,76 °C
	T_{max} : 155,13 °C
	T_{bit} : 165,07 °C
	ΔT : 44,31 °C

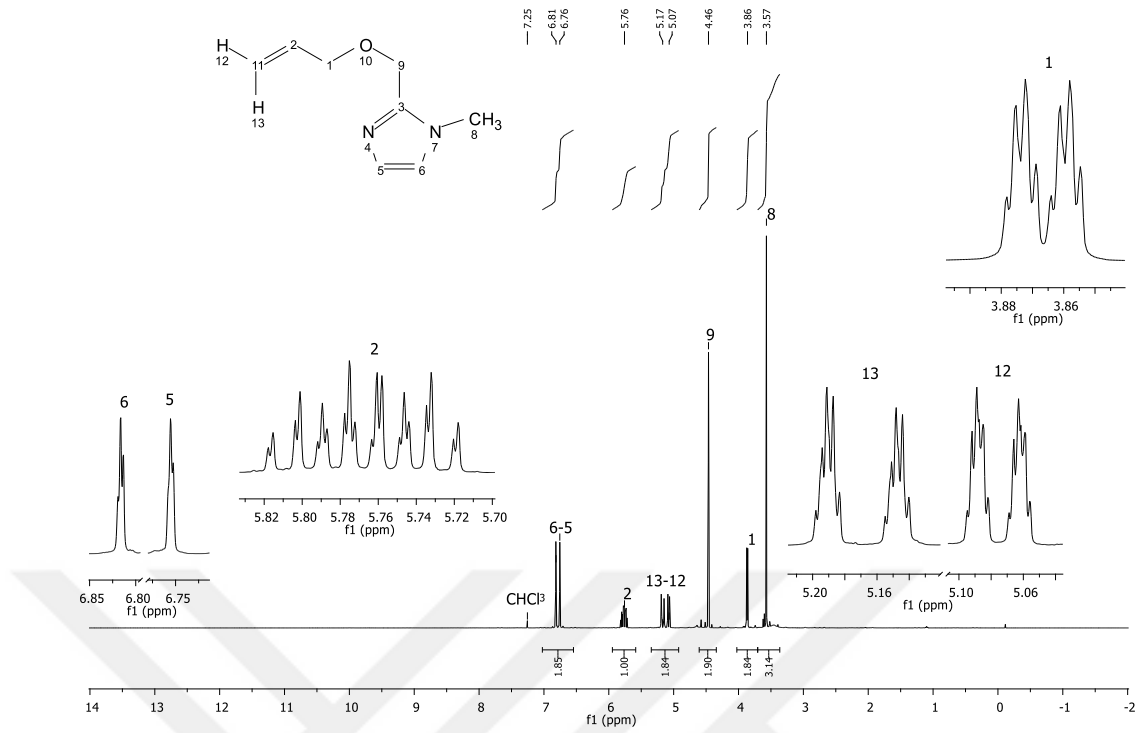
Şekil 3.29 2-AOM-1-MIm yapısı ve fiziksel özellikleri



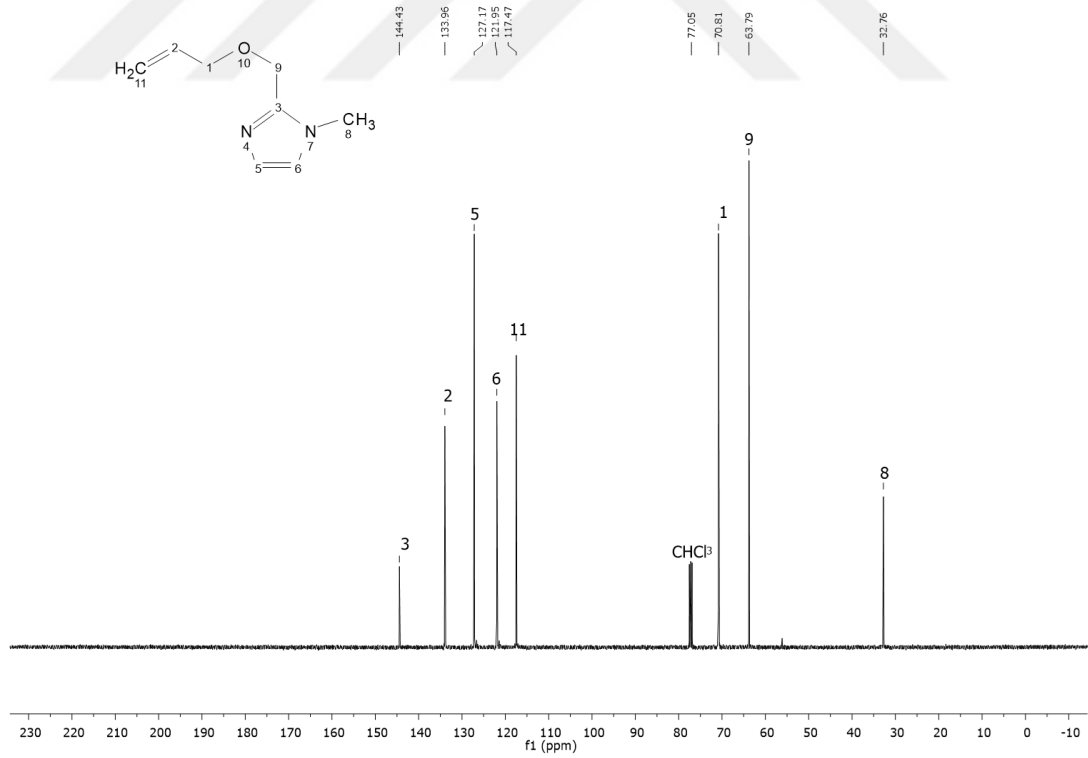
Şekil 3.30 2-AOM-1-MIm'ün TGA termogramı



Şekil 3.31 2-AOM-1-MIm'ün FT-IR Spektrumu

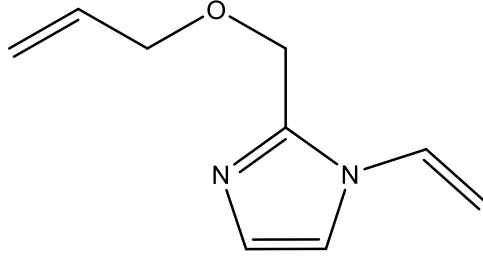


Şekil 3.32 2-AOM-1-MIm'ün ¹H NMR spektrumu



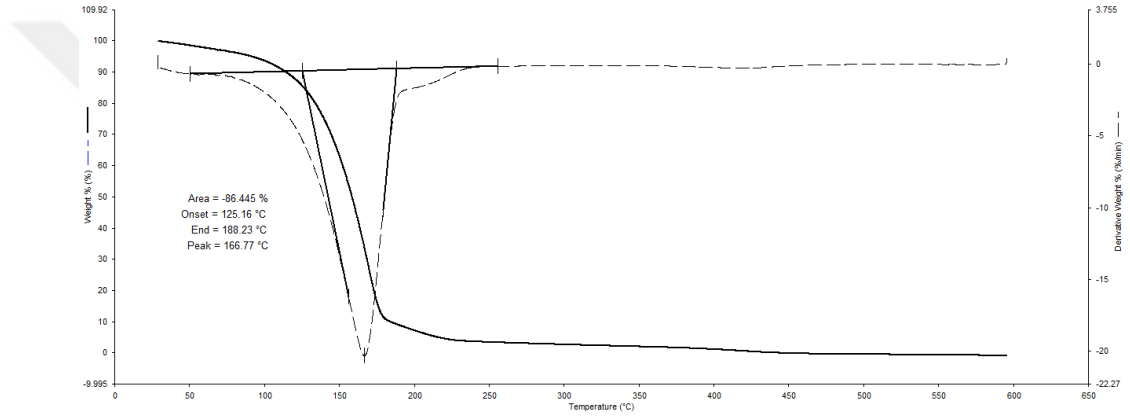
Şekil 3.33 2-AOM-1-MIm'ün ¹³C NMR spektrumu

2.1.8 2-AOM-1-VIm Yapısal Analizi

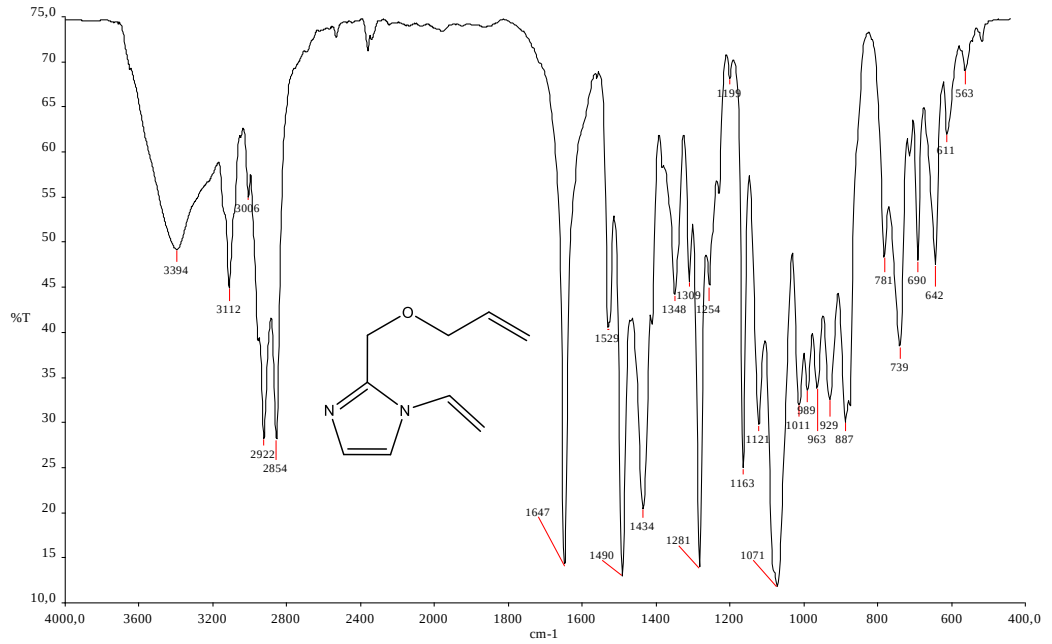


Fiziksel Durum	: Kahverengi sıvı
Yoğunluk	: 1,04 g/mL
TGA	
T_{baş}	: 125,16 °C
T_{max}	: 166,77 °C
T_{bit}	: 188,23 °C
ΔT	: 63,07 °C

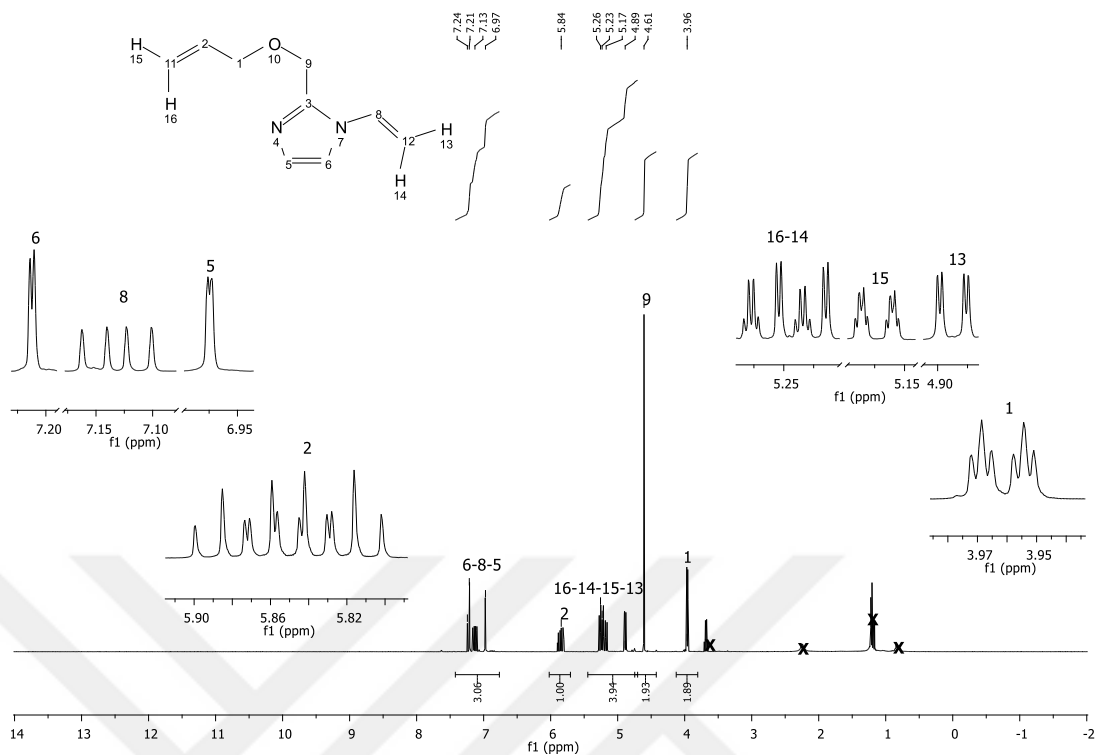
Şekil 3.34 2-AOM-1-VIm yapısı ve fiziksel özellikleri



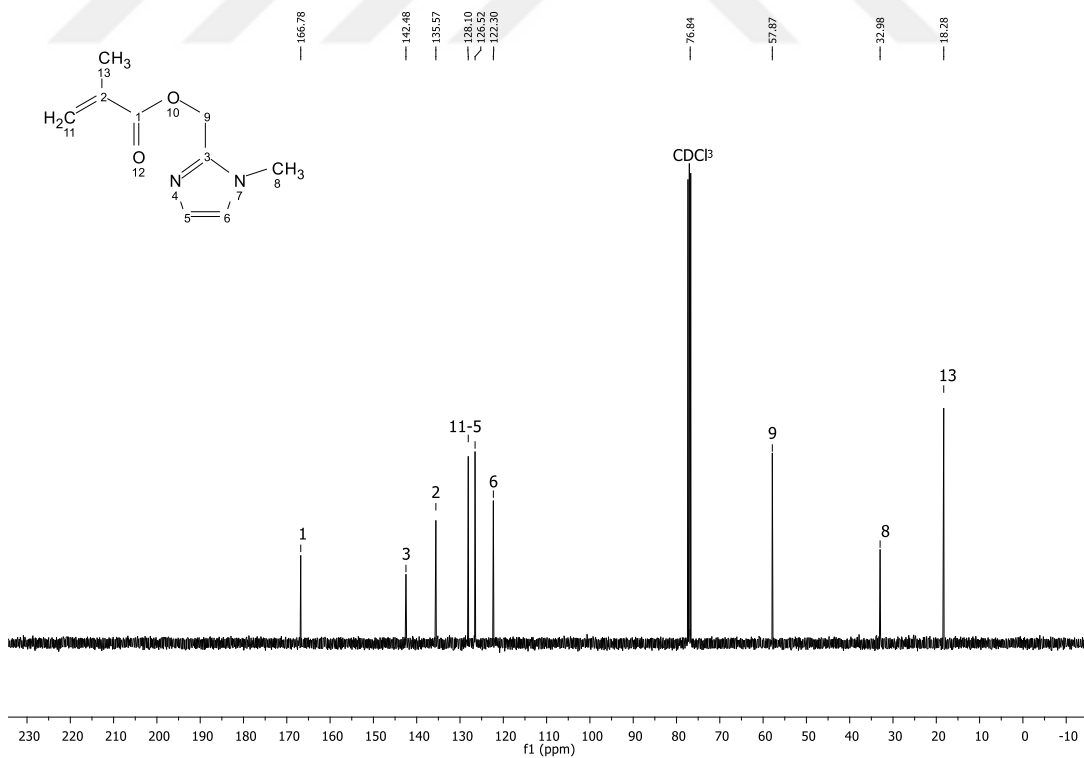
Şekil 3.35 2-AOM-1-VIm'ün TGA termogramı



Şekil 3.35 2-AOM-1-VIm'ün FT-IR Spektrumu

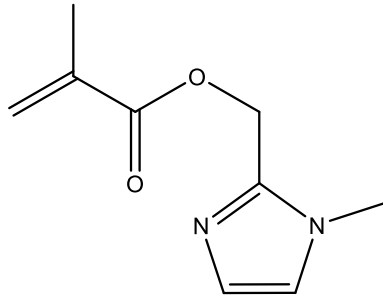


Şekil 3.36 2-AOM-1-VIm'ün ^1H NMR spektrumu



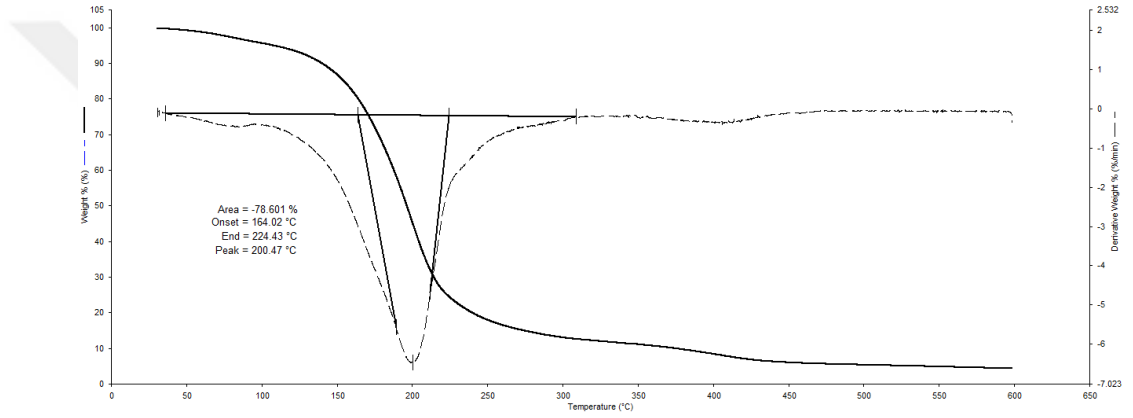
Şekil 3.37 2-AOM-1-VIm'ün ^{13}C NMR spektrumu

2.1.9 1-MIm-2-MMA Yapısal Analizi

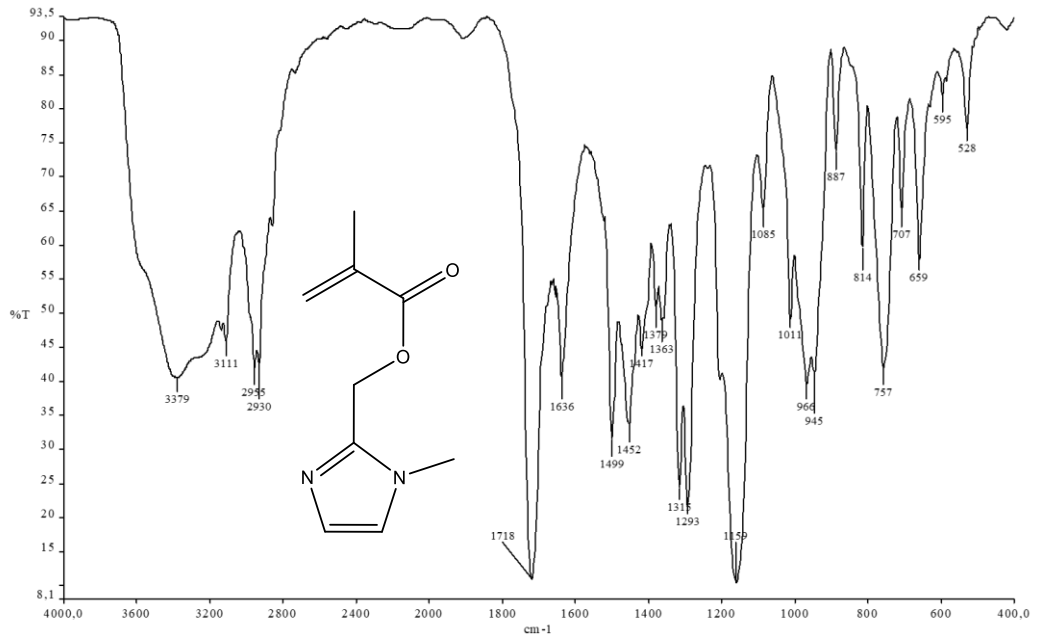


Fiziksel Durum	: Sarı sıvı
Yoğunluk	: 1,06 g/mL
TGA	
T_{baş}	: 166,16 °C
T_{max}	: 199,27 °C
T_{bit}	: 223,01 °C
ΔT	: 57,15 °C

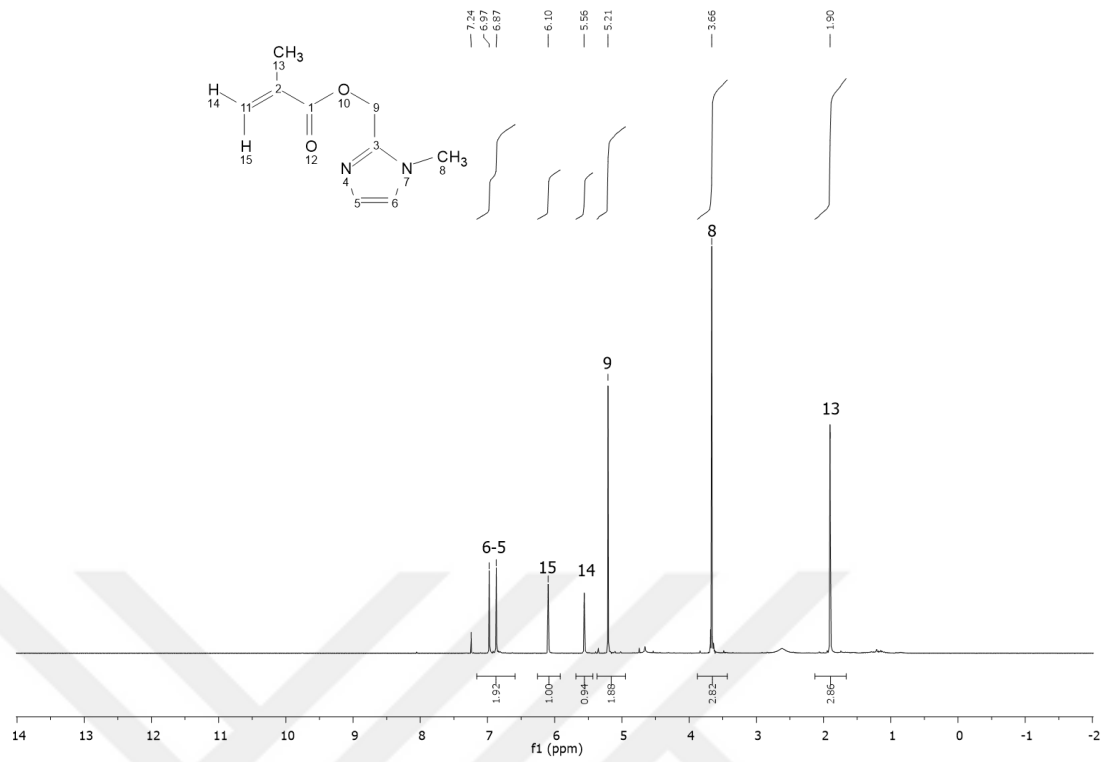
Şekil 3.39 1-MIm-2-MMA'nın yapısı ve fiziksel özellikleri



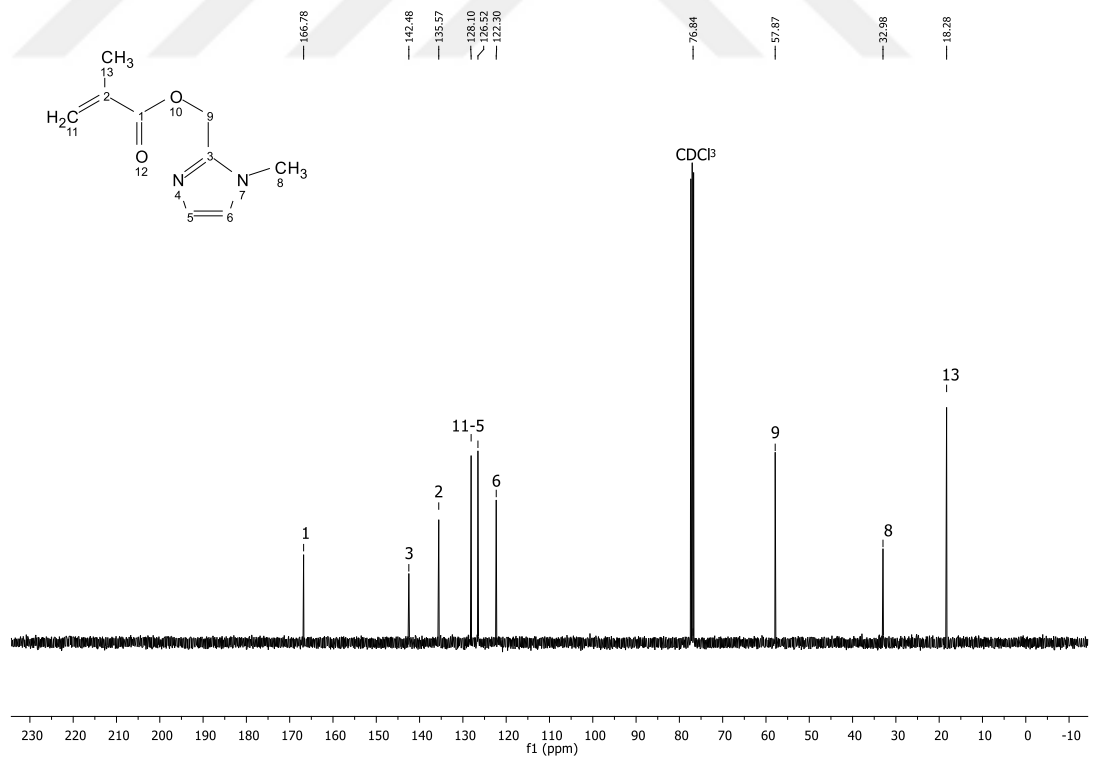
Şekil 3.40 1-MIm-2-MMA'nın TGA termogramı



Şekil 3.41 1-MIm-2-MMA'nın FT-IR spektrumu

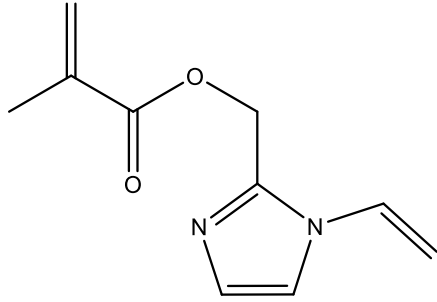


Şekil 3.42 1-MIm-2-MMA'nın ¹H NMR spektrumu



Şekil 3.43 1-MIm-2-MMA'nın ¹³C NMR spektrumu

2.1.10 1-VIm-2-MMA Yapısal Analizi



Fiziksel Durum : Kahverengi sıvı

Yoğunluk : 1,10 g/mL

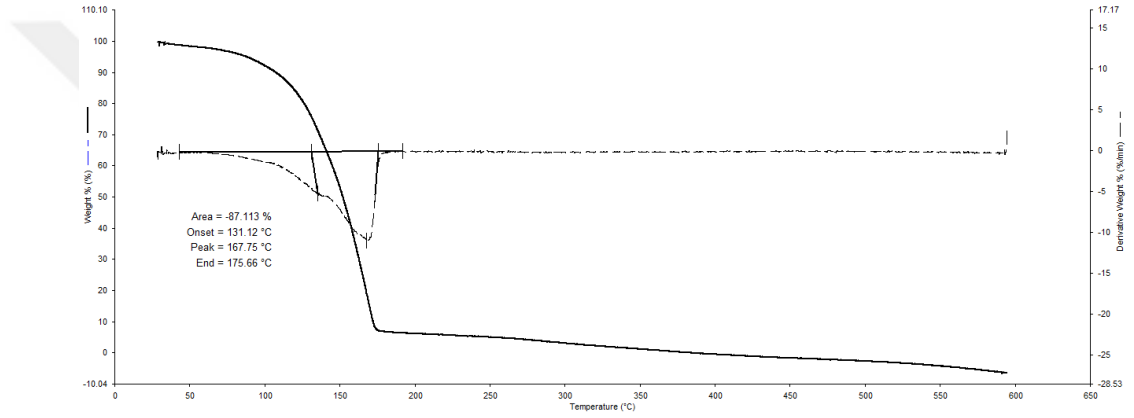
TGA **T_{baş}** : 131,98 °C

T_{max} : 167,75 °C

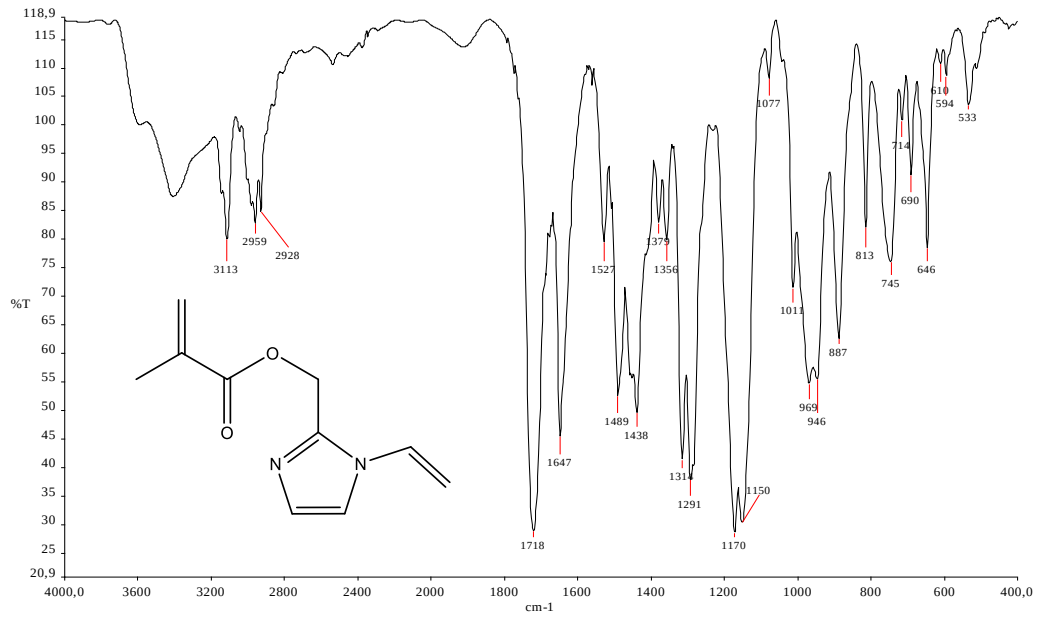
T_{bit} : 175,56 °C

ΔT : 43,58 °C

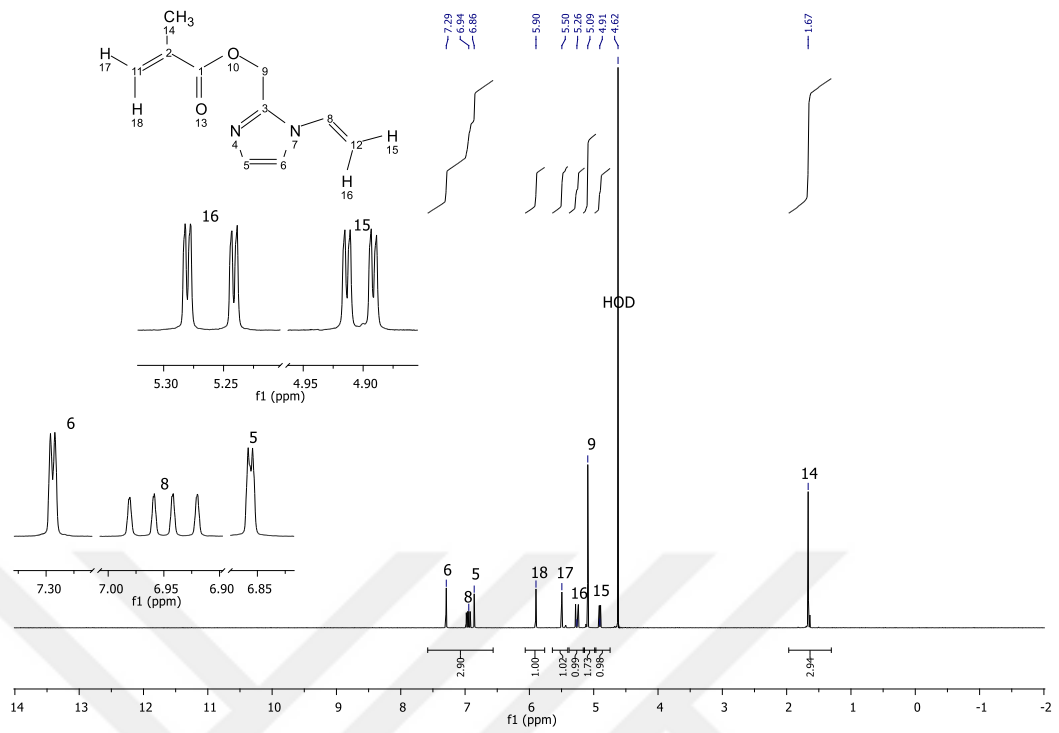
Şekil 3.44 1-VIm-2-MMA'nın yapısı ve fiziksel özellikleri



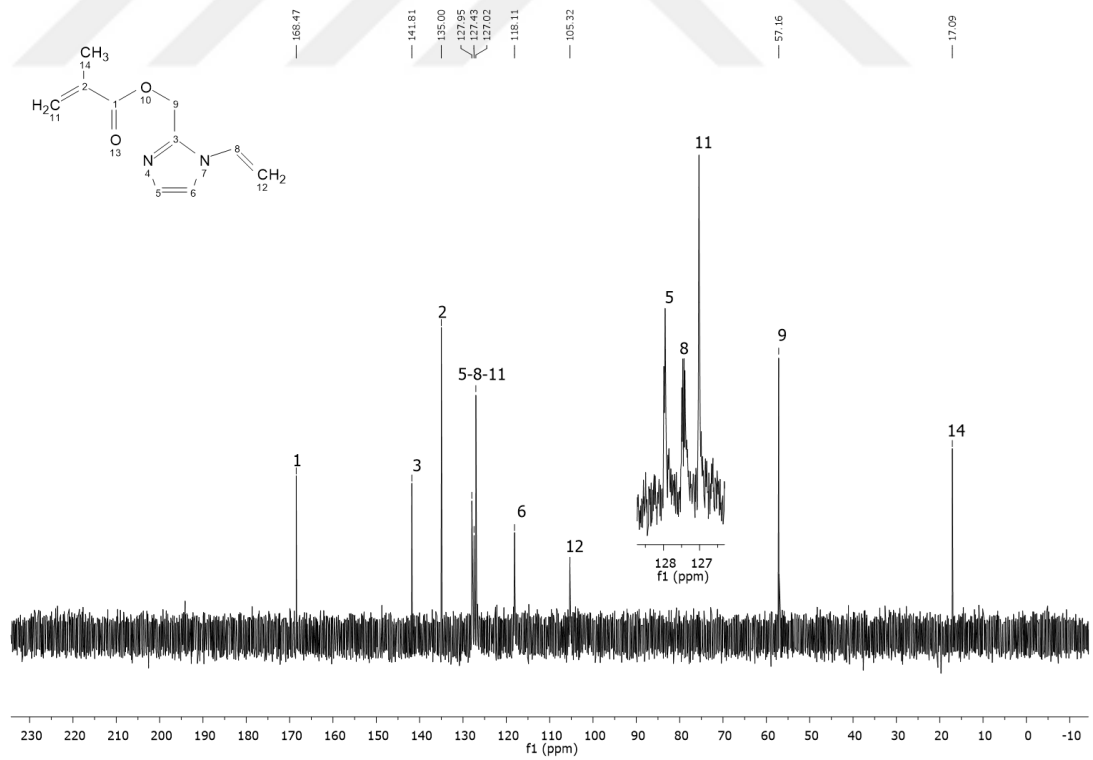
Şekil 3.45 1-VIm-2-MMA'nın TGA termogramı



Şekil 3.46 1-VIm-2-MMA'nın FT-IR spektrumu

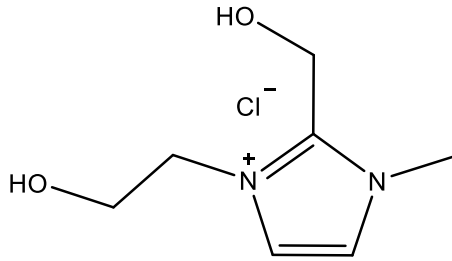


Şekil 3.47 1-VIm-2-MMA'nın ¹H NMR spektrumu



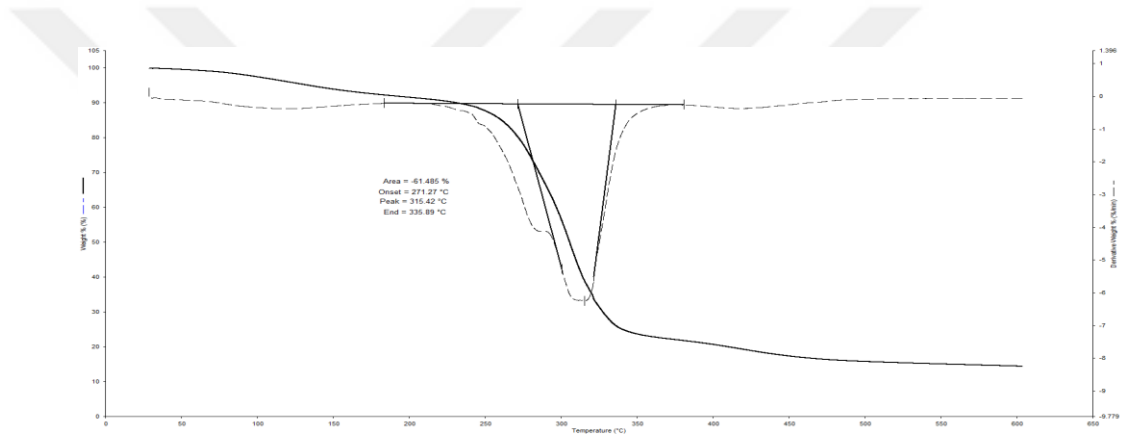
Şekil 3.48 1-VIm-2-MMA'nın ¹³C NMR spektrumu

2.1.11 [HEHMMIm][Cl] Yapısal Analizi

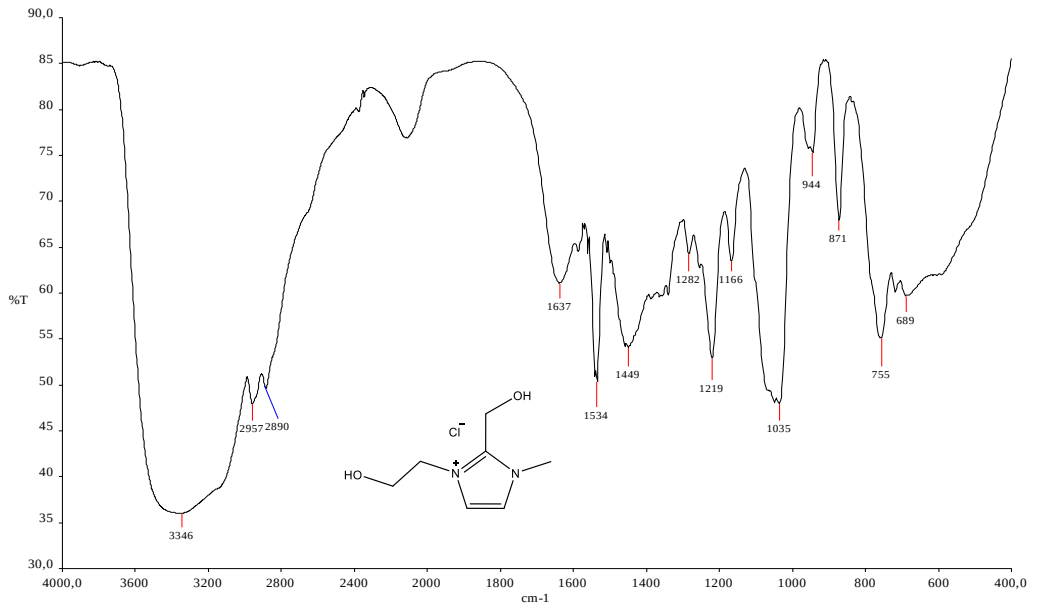


Fiziksel Durum	: Açık sarı sıvı
Yoğunluk	: 1,27 g/mL
Viskozite (25 °C)	: 23,49 mPa.s
TGA	
T_{baş}	: 273,69 °C
T_{max}	: 313,47 °C
T_{bit}	: 336,69 °C
ΔT	: 63,00 °C

Şekil 3.49 [HEHMMIm][Cl] yapısı ve fiziksel özellikleri

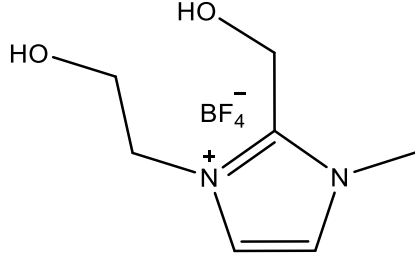


Şekil 3.50 [HEHMMIm][Cl] 'ün TGA termogramı



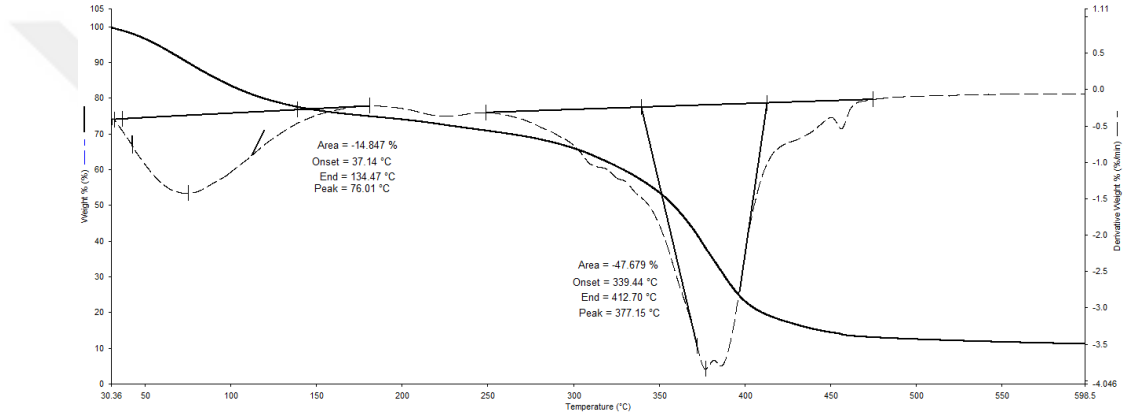
Şekil 3.51 [HEHMMIm][Cl] 'ün FT-IR Spektrumu

2.1.12 [HEHMMIm][BF₄] Yapısal Analizi

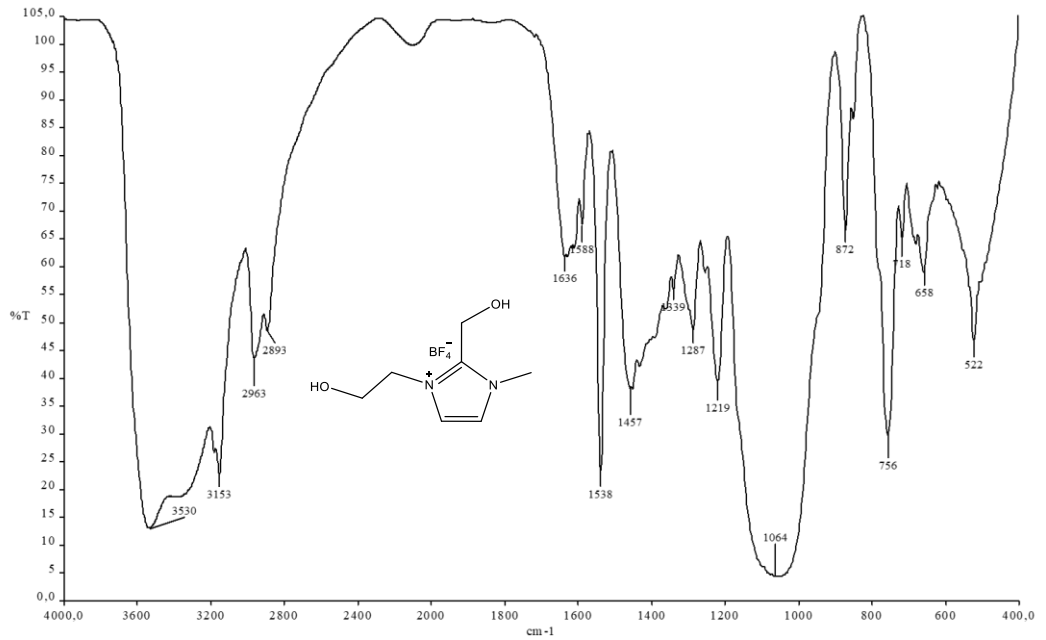


Fiziksel Durum	: Şeffaf sıvı
Yoğunluk	: 1,36 g/mL
TGA	
T_{baş}	: 288,44 °C
T_{max}	: 348,65 °C
T_{bit}	: 367,00 °C
ΔT	: 78,56 °C

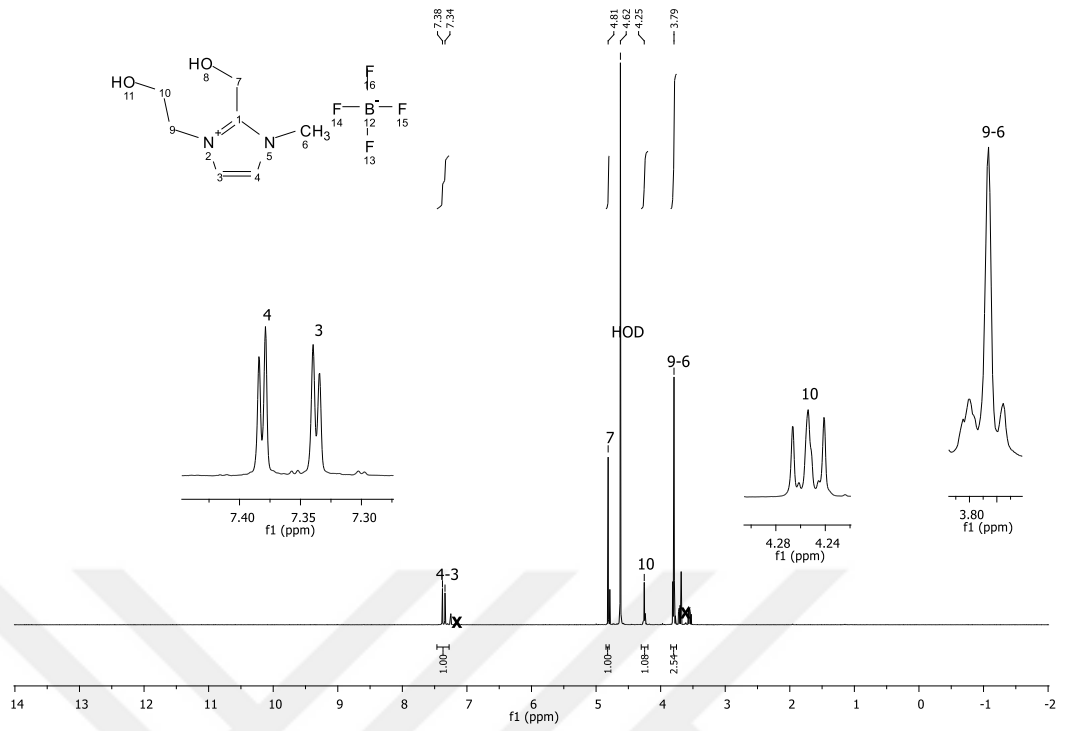
Şekil 3.54 [HEHMMIm][BF₄] 'ın yapısı ve fiziksel özellikleri



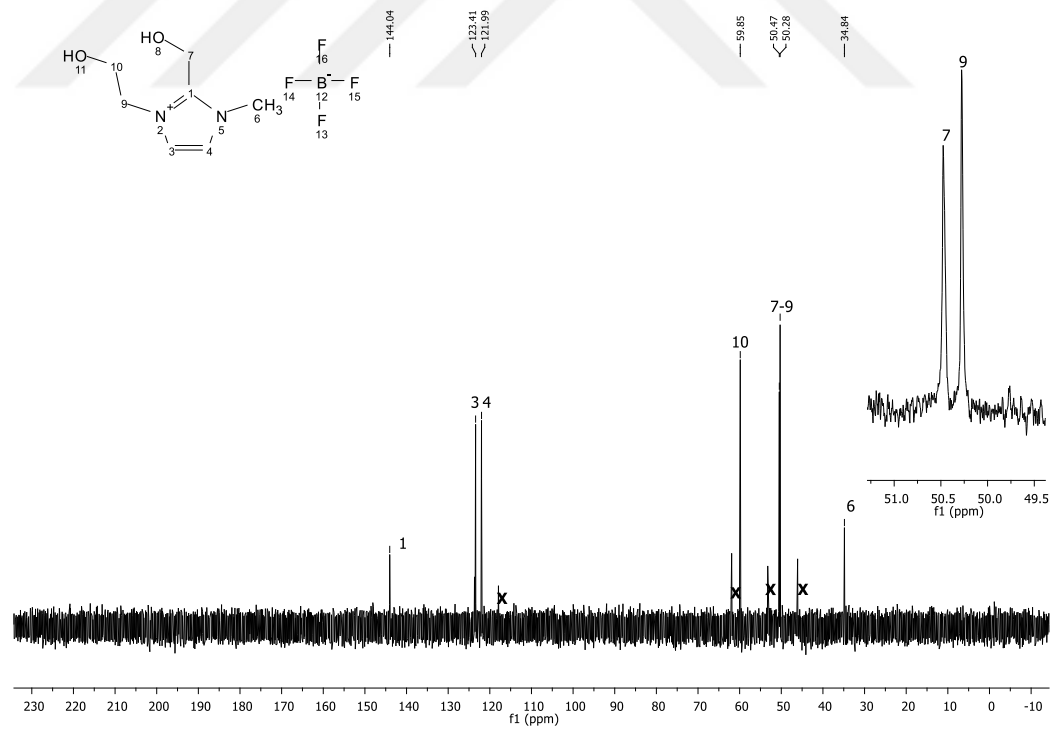
Şekil 3.55 [HEHMMIm][BF₄] 'ın TGA termogram



Şekil 3.56 [HEHMMIm][BF₄] 'ın FT-IR Spektrumu

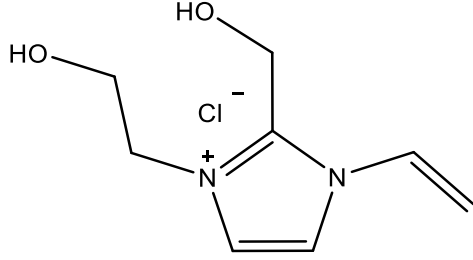


Şekil 3.57 [HEHMMIm][BF₄] 'in ^1H NMR Spektrumu



Şekil 3.58 [HEHMMIm][BF₄] 'in ^{13}C NMR Spektrumu

2.1.13 [HEHMMVIm][Cl] Yapısal Analizi



Fiziksel Durum : Açık sarı katı

Erime Noktası : 54,6 °C

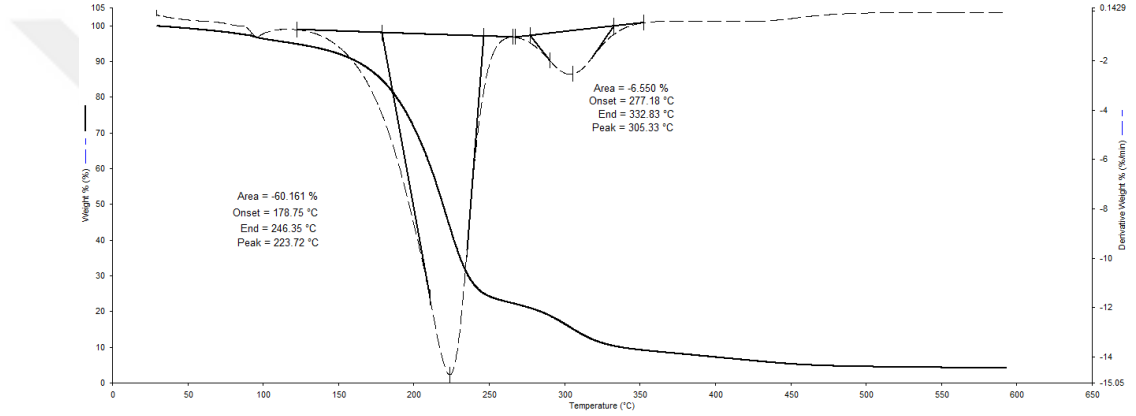
TGA **T_{baş}** : 178,75 °C

T_{max} : 223,72 °C

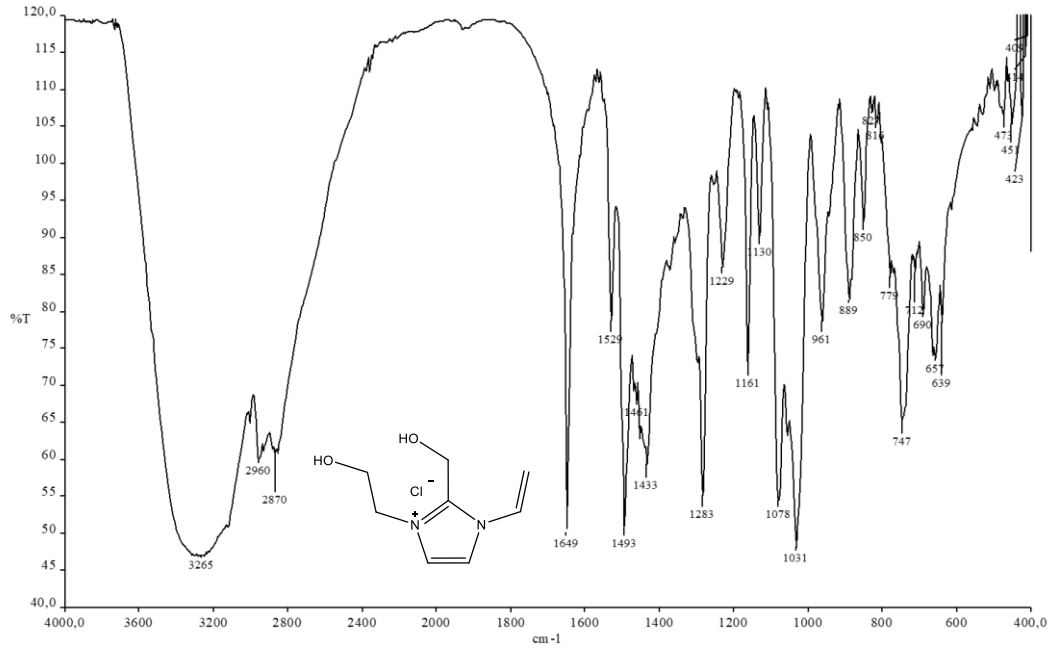
T_{bit} : 246,35 °C

ΔT : 67,60 °C

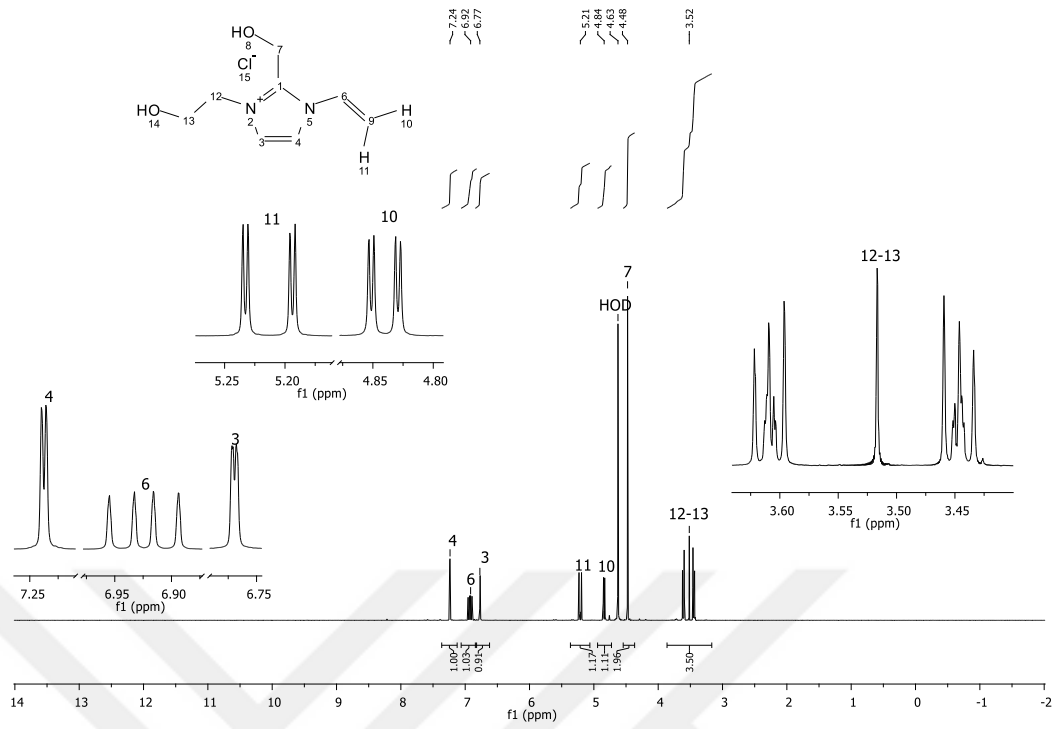
Şekil 3.59 [HEHMMVIm][Cl] yapısı ve fiziksel özellikleri



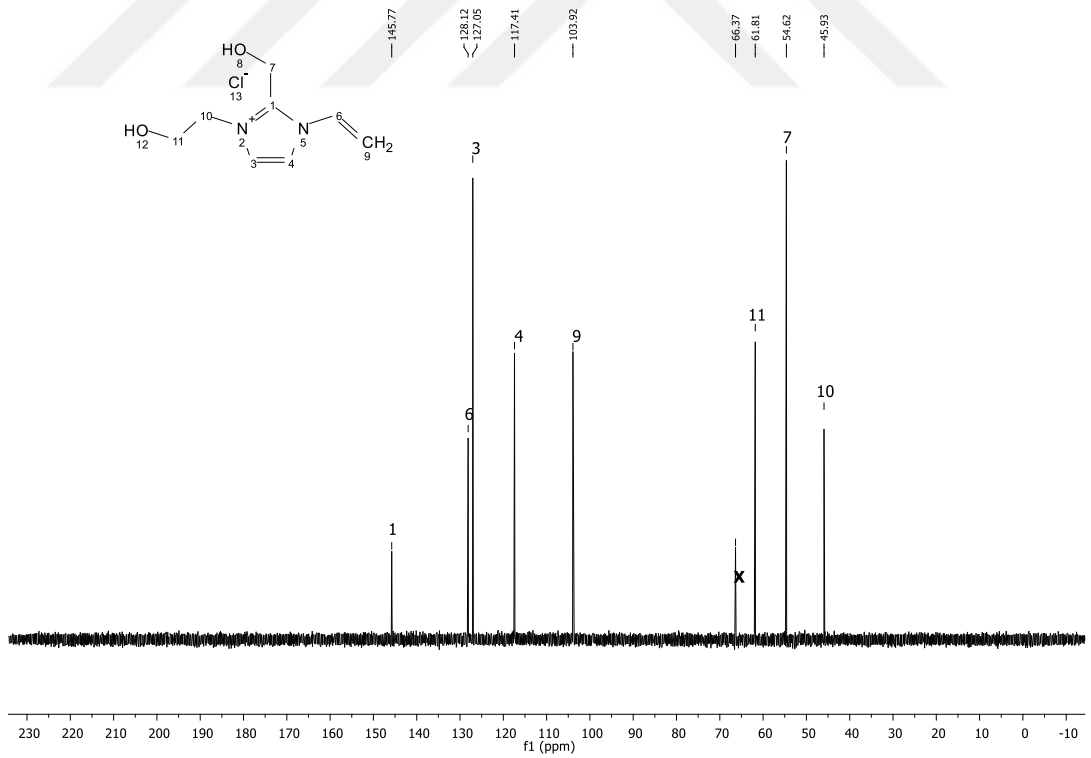
Şekil 3.63 [HEHMMVIm][Cl] 'ün TGA termogramı



Şekil 3.60 [HEHMMVIm][Cl] 'ün FT-IR Spektrumu



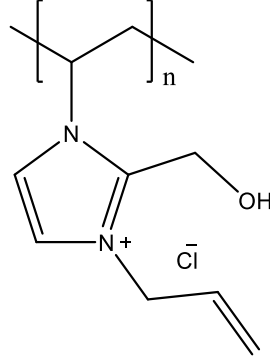
Şekil 3.61 [HEHVMVIm][Cl] 'ün ^1H NMR Spektrumu



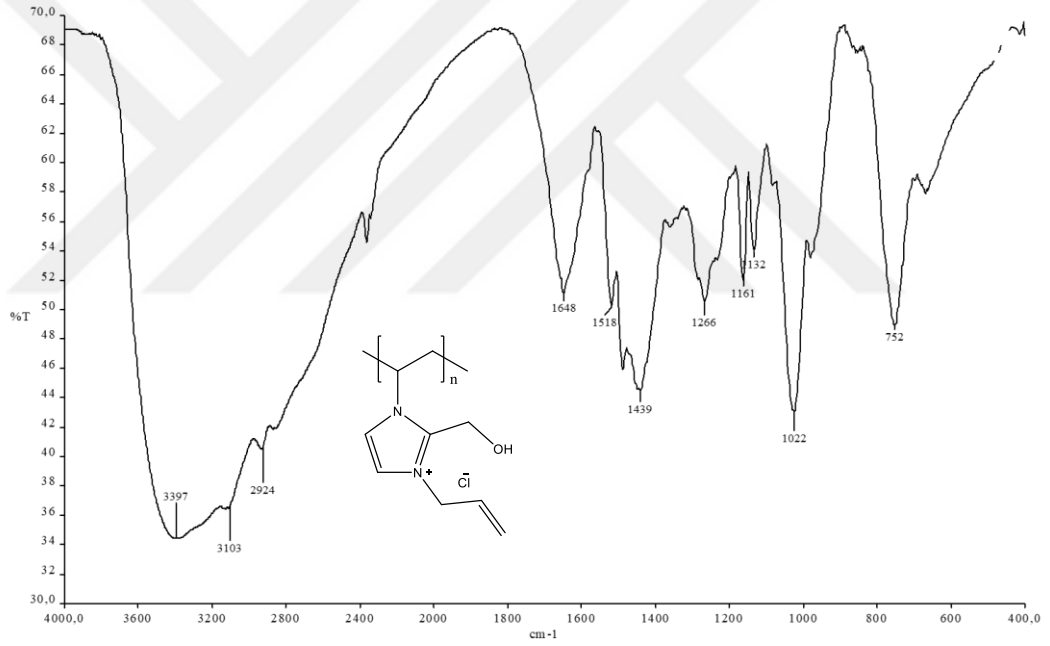
Şekil 3.62 [HEHVMVIm][Cl] 'ün ^{13}C NMR Spektrumu

2.2 Polimer Uygulamaları

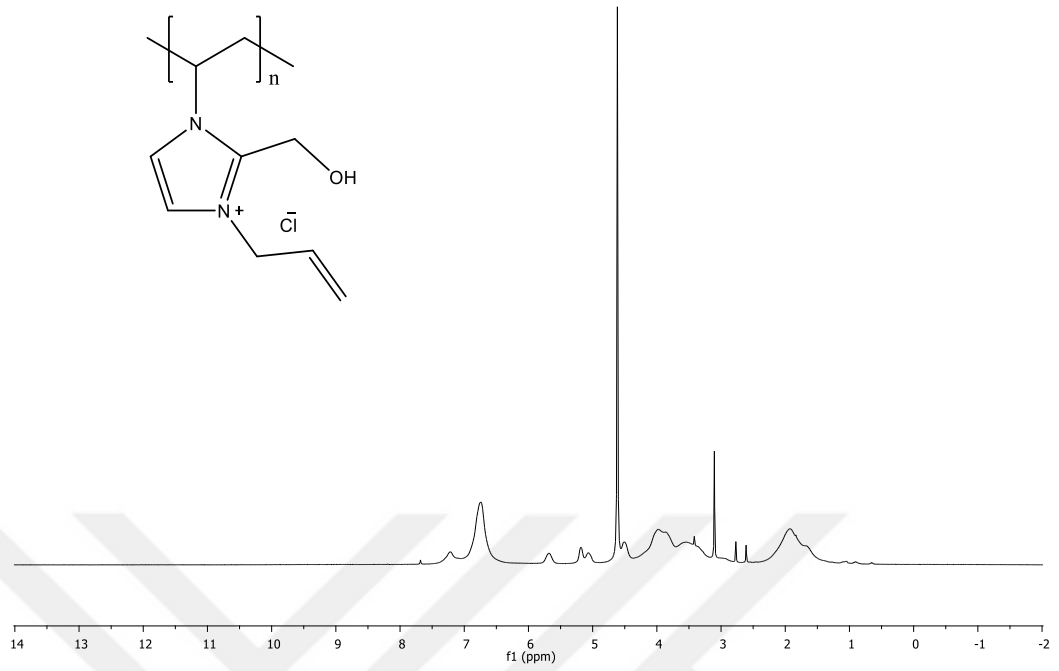
2.2.1 *p*([AHMVIm][Cl]) Yapısal Analizi



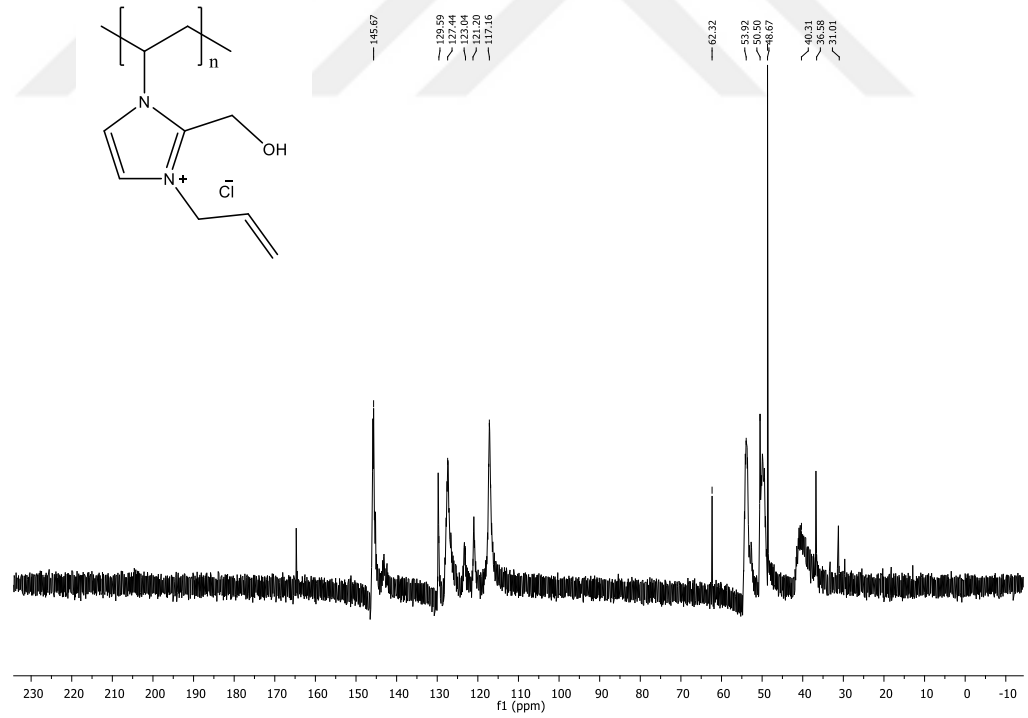
Şekil 3.646 *p*([AHMVIm][Cl]) yapısı



Şekil 3.65 *p*([AHMVIm][Cl])'ün FT-IR spektrumu

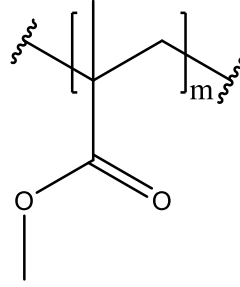


Şekil 3.66 p[AHMVIm][Cl] 'ün ¹H NMR spektrumu

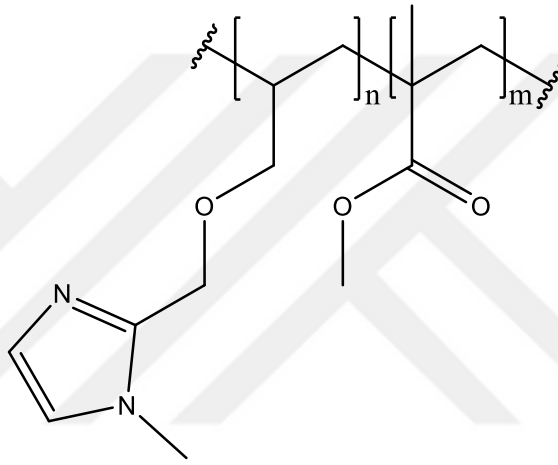


Şekil 3.67 p[AHMVIm][Cl] 'ün ¹³C NMR spektrumu

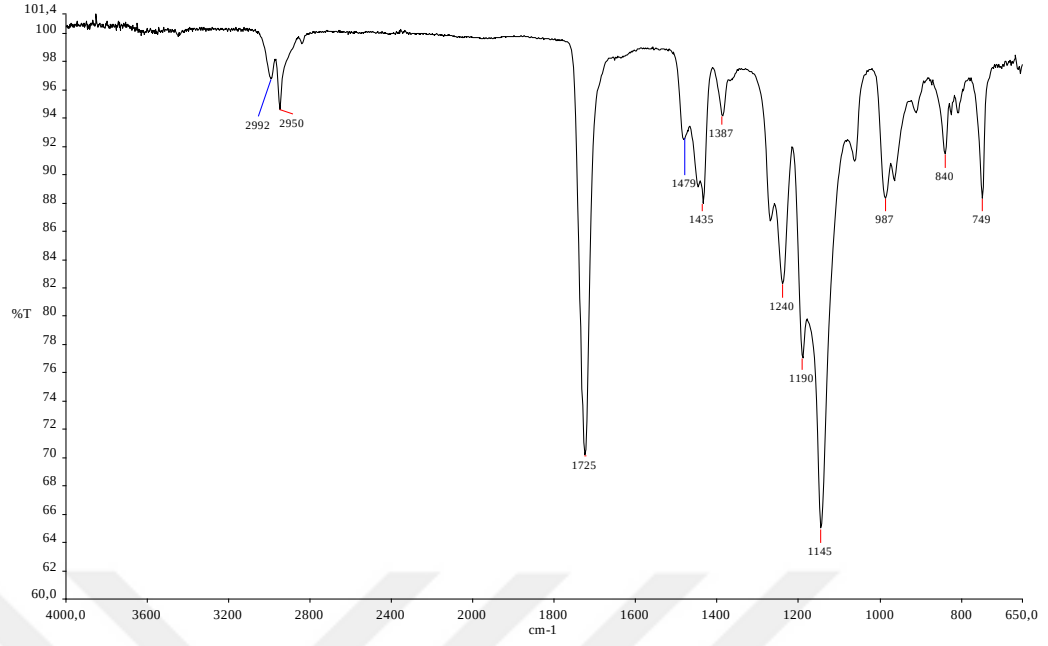
2.2.2 *p*[(2-AOM-1-MIm)-co-MMA] Yapısal Analizi



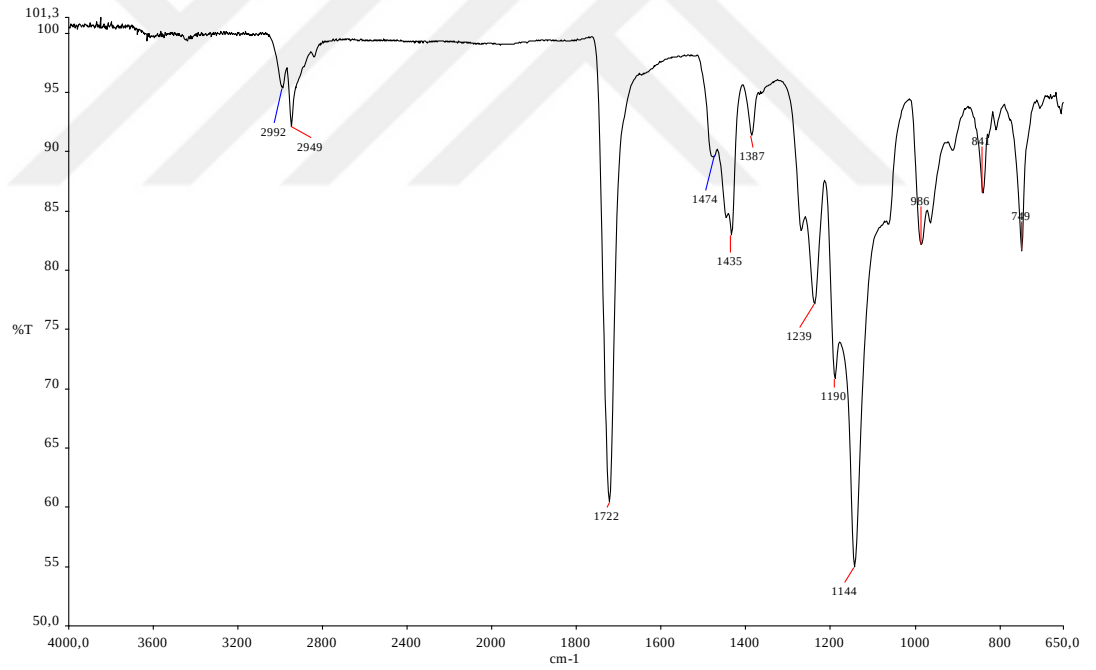
Şekil 3.68 pMMA yapısı



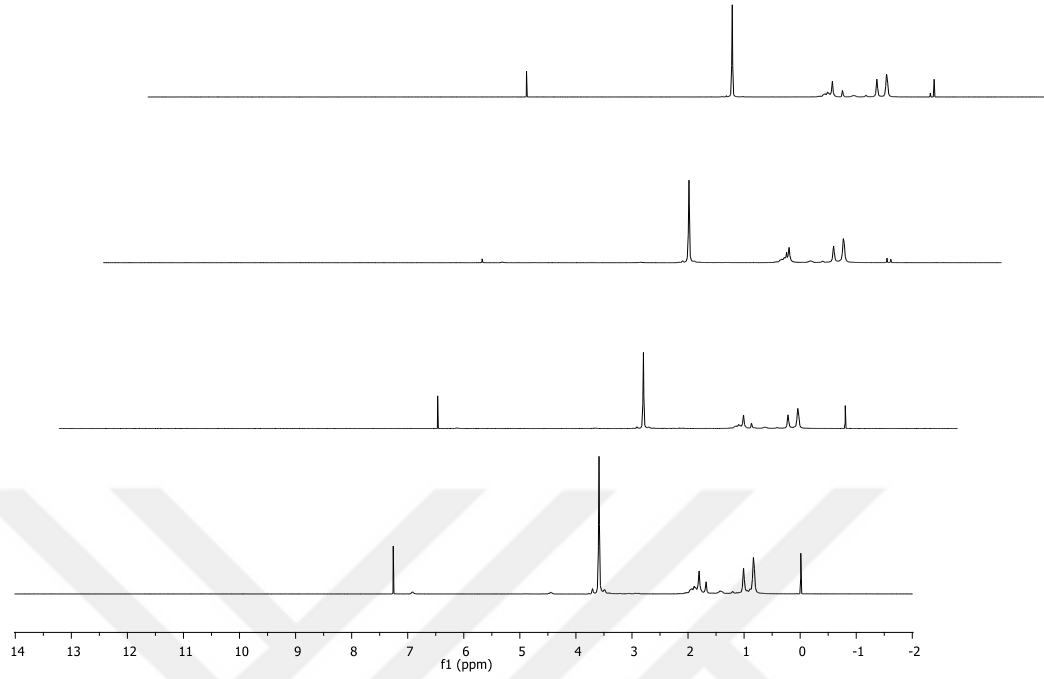
Şekil 3.69 *p*[(2-AOM-1-MIm)-co-MMA] yapısı



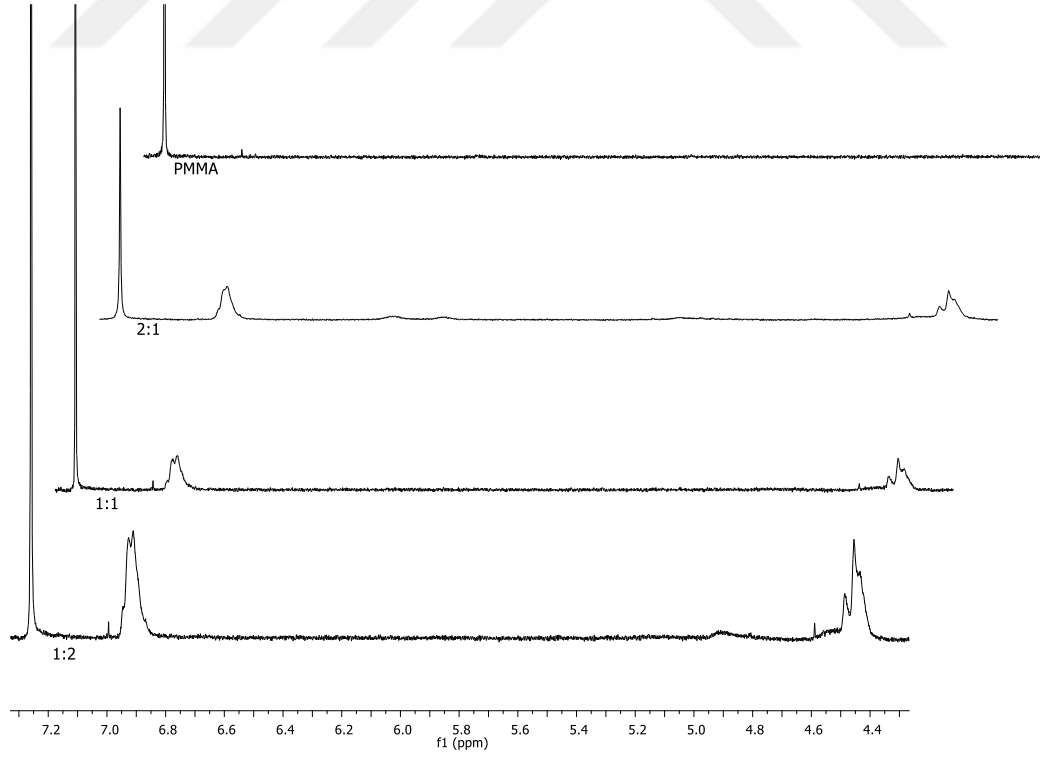
Şekil 3.70 p[MMA] 'ın FT-IR spektrumu



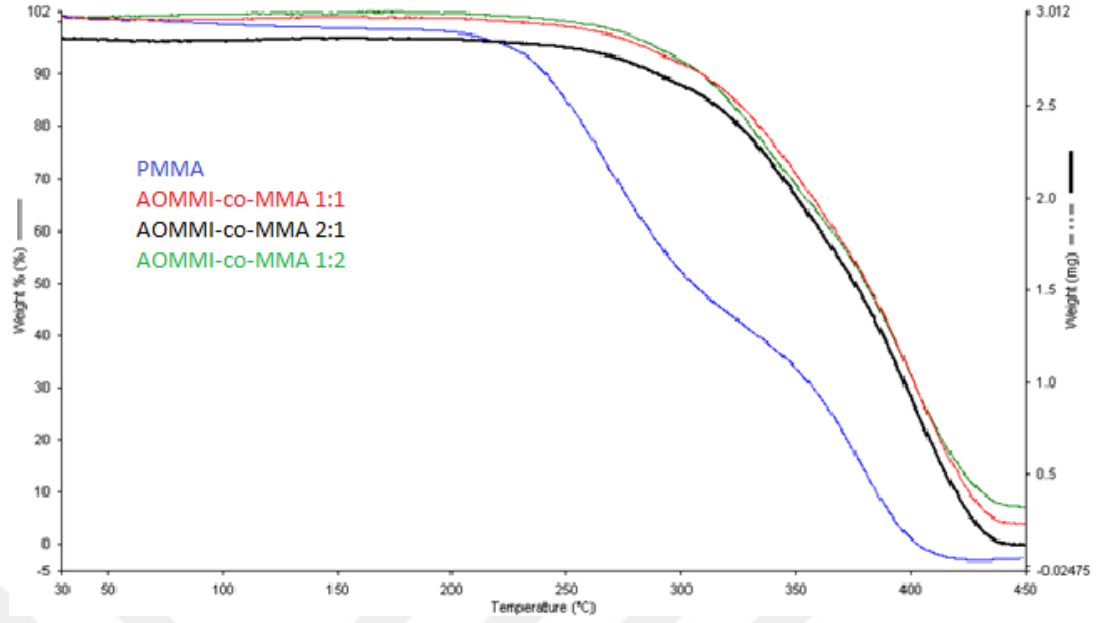
Şekil 3.71 p[(2-AOM-1-MIm-co-MMA)] 'ın FT-IR spektrumu



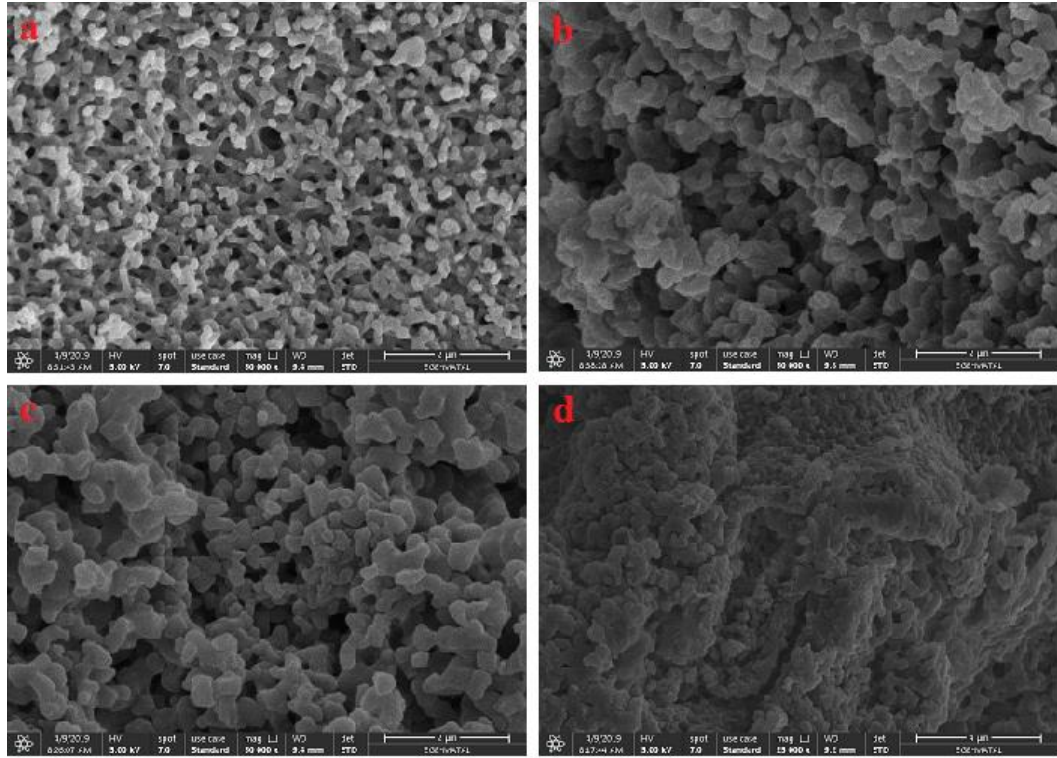
Şekil 3.72 PMMA ve p[(2-AOM-1-MIm-co-MMA)]'ın ^1H NMR spektrumları



Şekil 3.73 PMMA ve p[(2-AOM-1-MIm-co-MMA)]'ın ^1H NMR genişletilmiş spektrumları



Şekil 3.74 PMMA ve p[(2-AOM-1-MIm-co-MMA)]'in TG analizleri



Şekil 3.75 PMMA ve p[(2-AOM-1-MIm-co-MMA)]'in SEM görüntüleri: a)PMMA; b)2:1 c)1:1 d)1:2

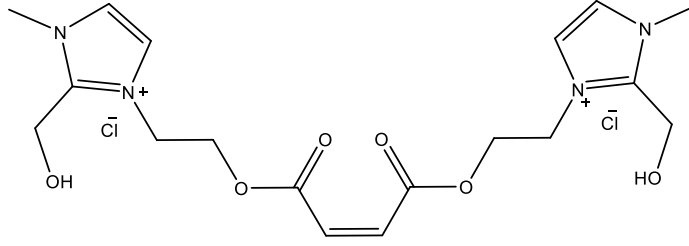
Tablo 3.1 p[MMA] ve kopolimerlerin Elemental analizi

	C	H	N	O
PMMA	60,42	7,01	0,00	32,57
02:01	59,56	8,22	0,78	31,44
01:01	60,30	7,89	0,91	30,91
01:02	59,97	7,75	1,08	31,21

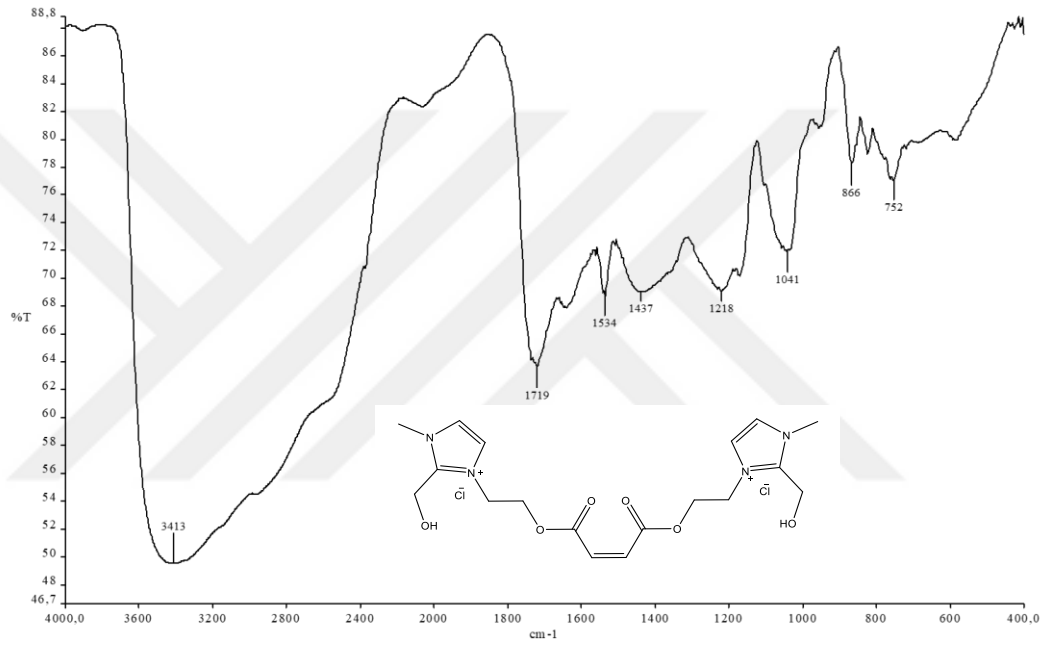
Tablo 3.2 p[MMA] ve kopolimerlerin GPC analizleri

	Mn	Mw	Pd (Mw/Mn)
PMMA	29000	85600	2.9
02:01	13500	37900	2.8
01:01	17300	27200	1.5
01:02	16600	25000	1.5

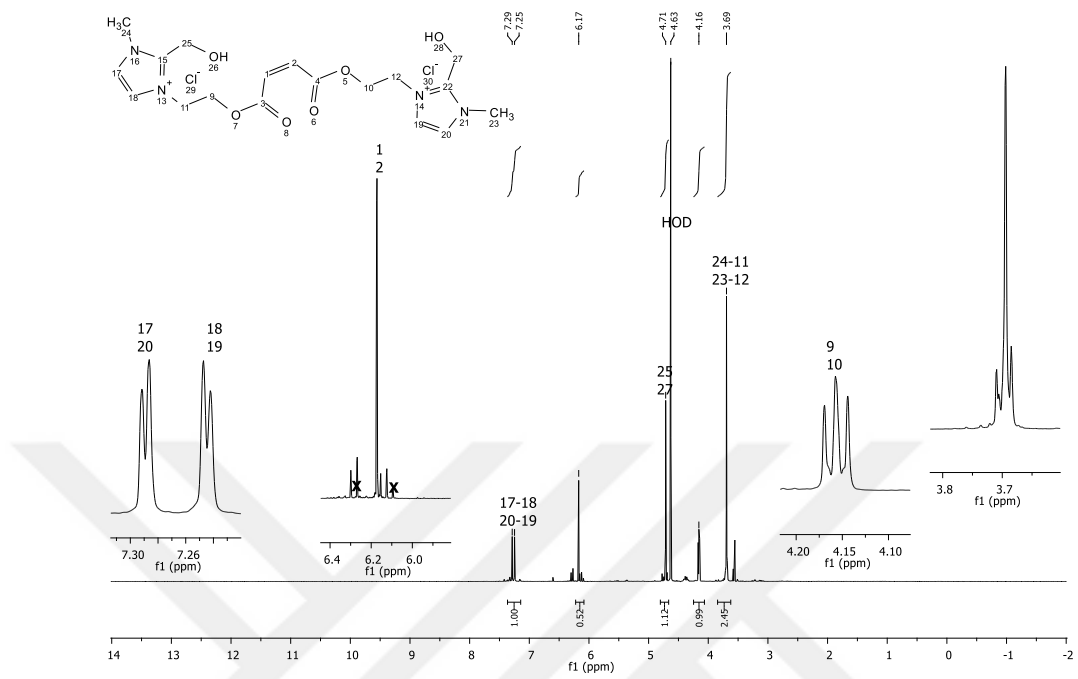
2.2.3 ([MA])([HEHMMIm][Cl]2) Yapısal Analizi



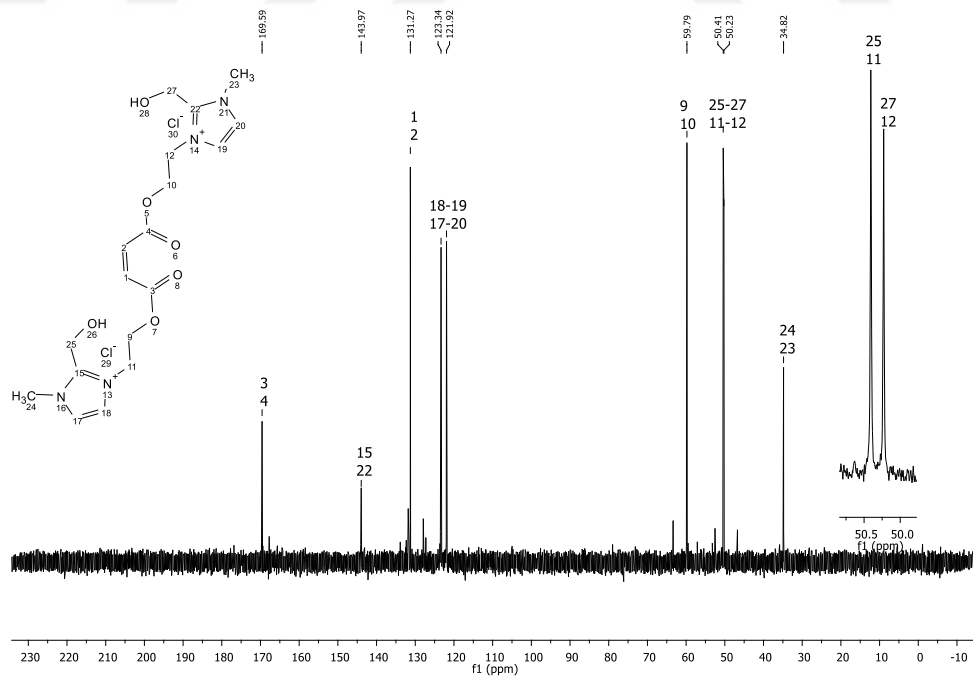
Şekil 3.76 ([MA])([HEHMMIm][Cl]2) yapısı



Şekil 3.77 ([MA])([HEHMMIm][Cl]2) FT-IR spektrumu



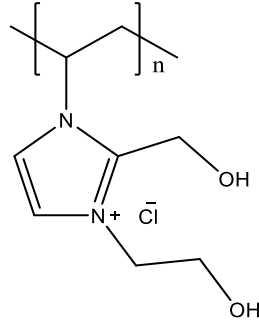
Şekil 3.78 ([MA])([HEHMMIm][Cl]₂) ^1H NMR spektrumu



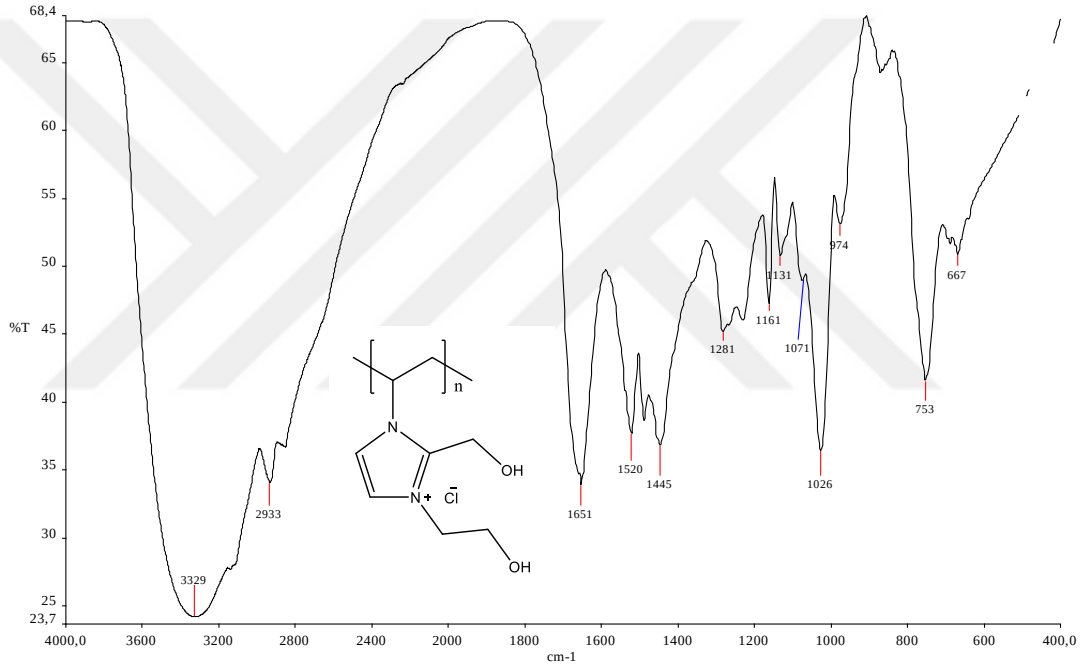
Şekil 3.79 ([MA])([HEHMMIm][Cl]₂) ^{13}C NMR spektrumu

^{13}C NMR spektrumu

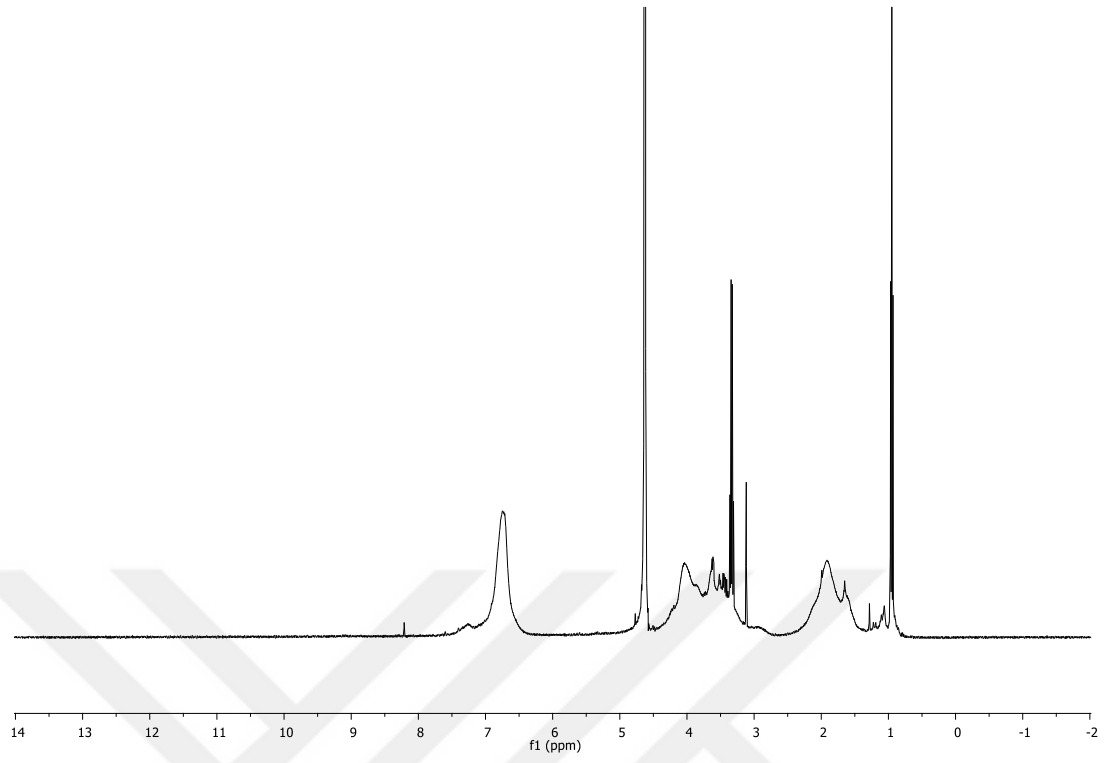
2.2.4 *p*[(HEHMVIm)[Cl]) Yapısal Analizi



Şekil 3.80 p[(HEHMVIm)[Cl] yapısı



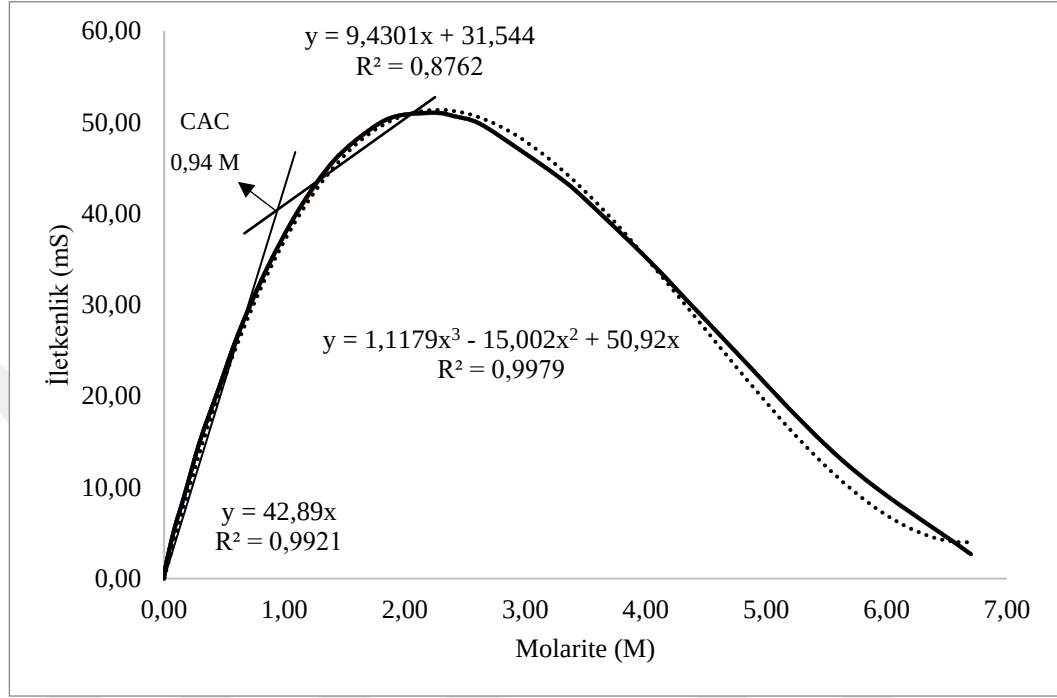
Şekil 3.81 p[(HEHMVIm)[Cl] 'ün FT-IR spektrumu



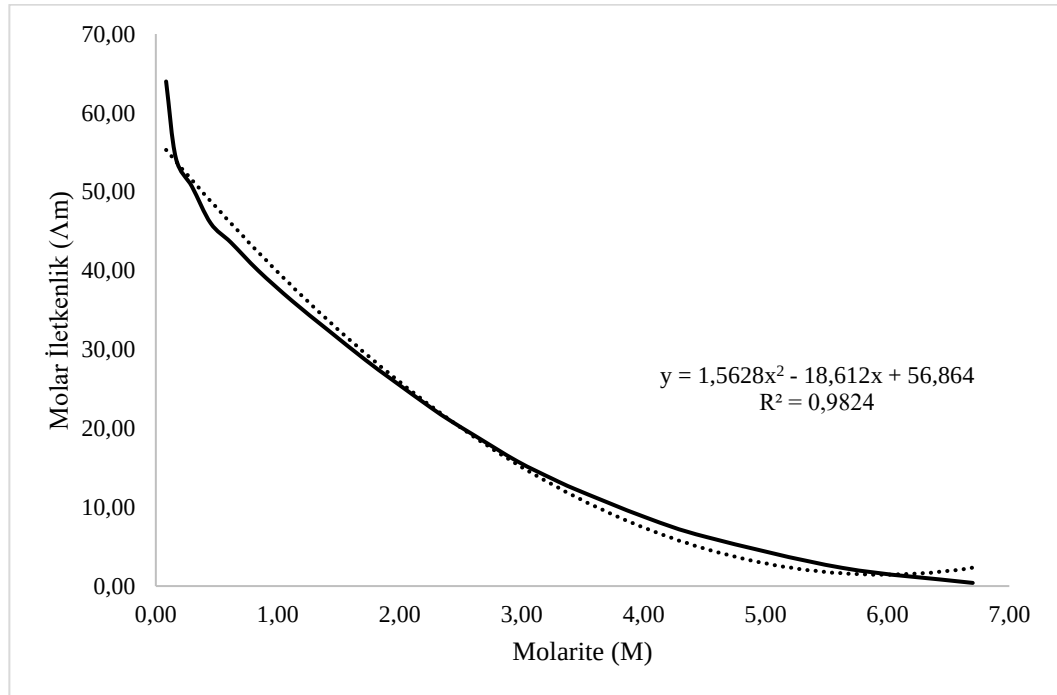
Şekil 3.82 p[HEHVMVIm][Cl] 'ün ^1H NMR spektrumu

2.3 İletkenlik Uygulamaları

2.3.1 [AHMMIm][Cl] İletkenlik Ölçümleri

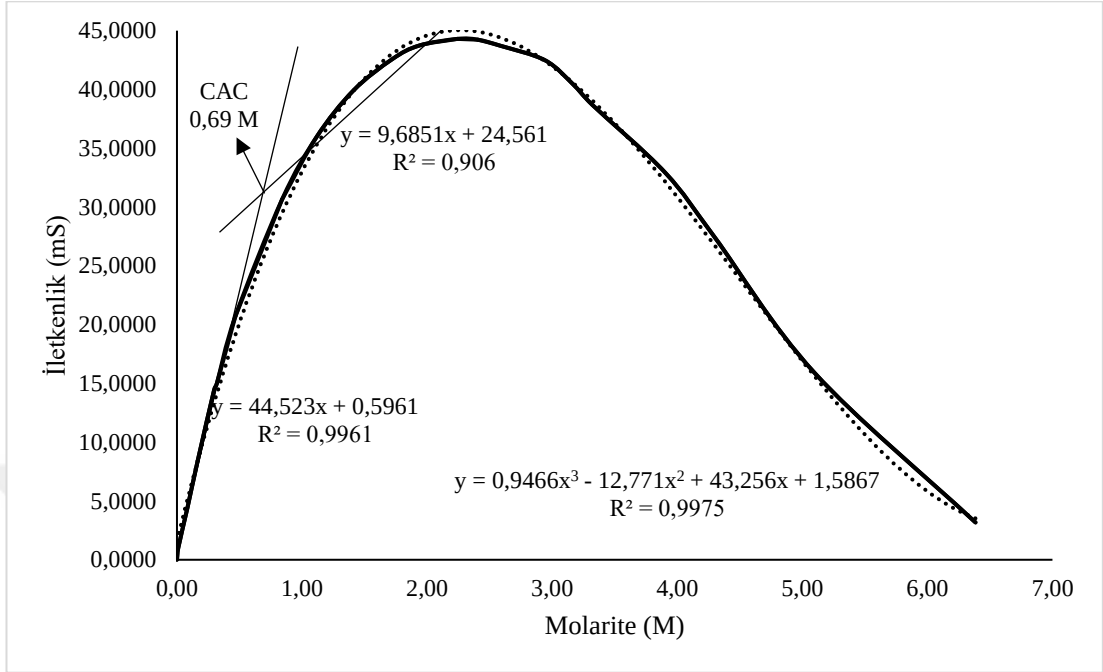


Şekil 3.83 [AHMMIm][Cl]/su derişime bağılı iletkenlik çalışması

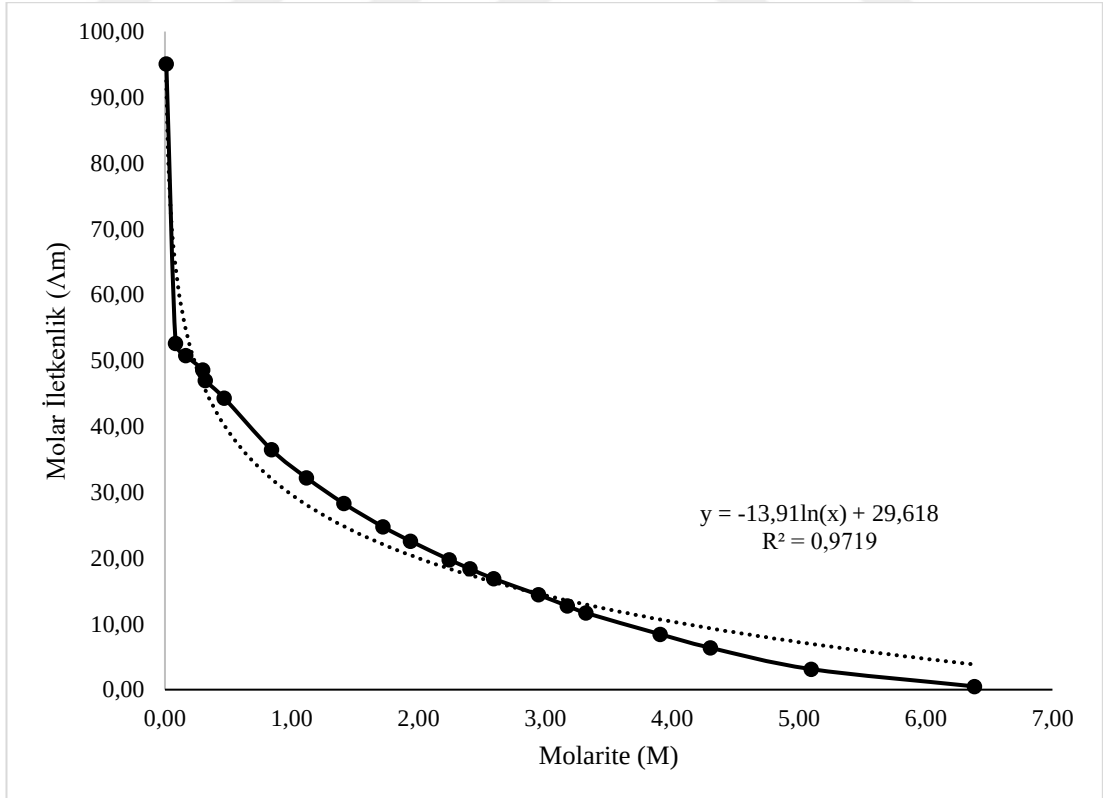


Şekil 3.84 [AHMMIm][Cl]/su molar iletkenlik grafiğı

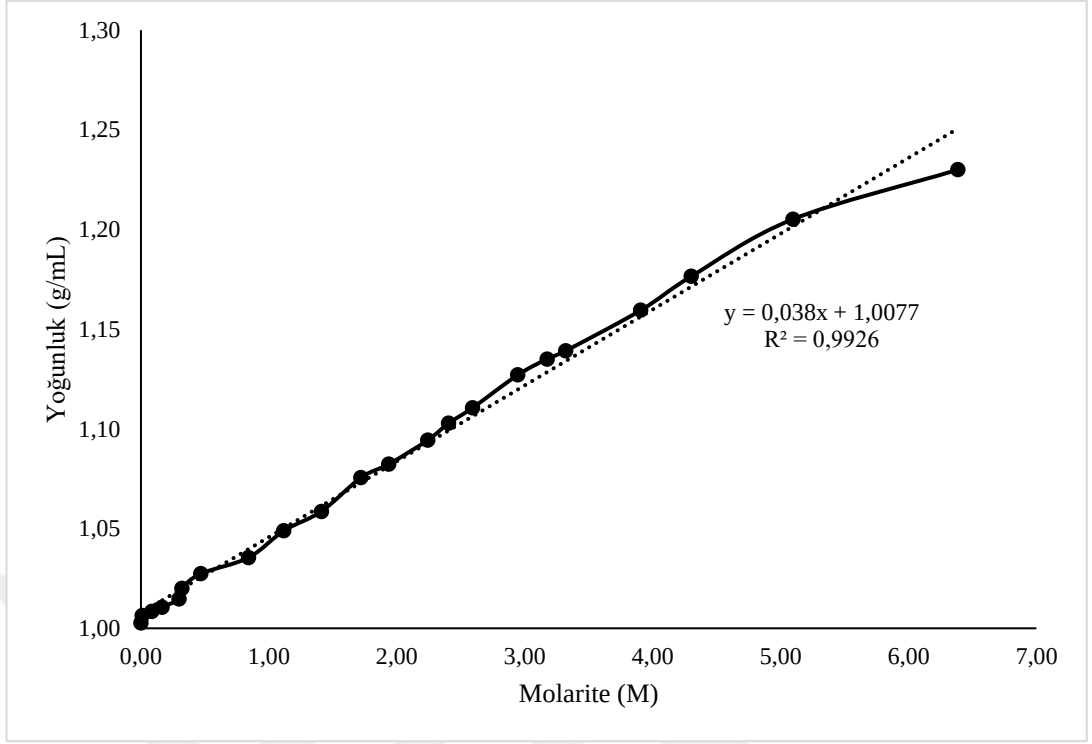
2.3.2 [HEHMMIm][Cl] İletkenlik Ölçümleri



Şekil 3.85 [HEHMMIm][Cl]/su derişime bağılı iletkenlik çalışması



Şekil 3.86 [HEHMMIm][Cl]/su molar iletkenlik grafiğı

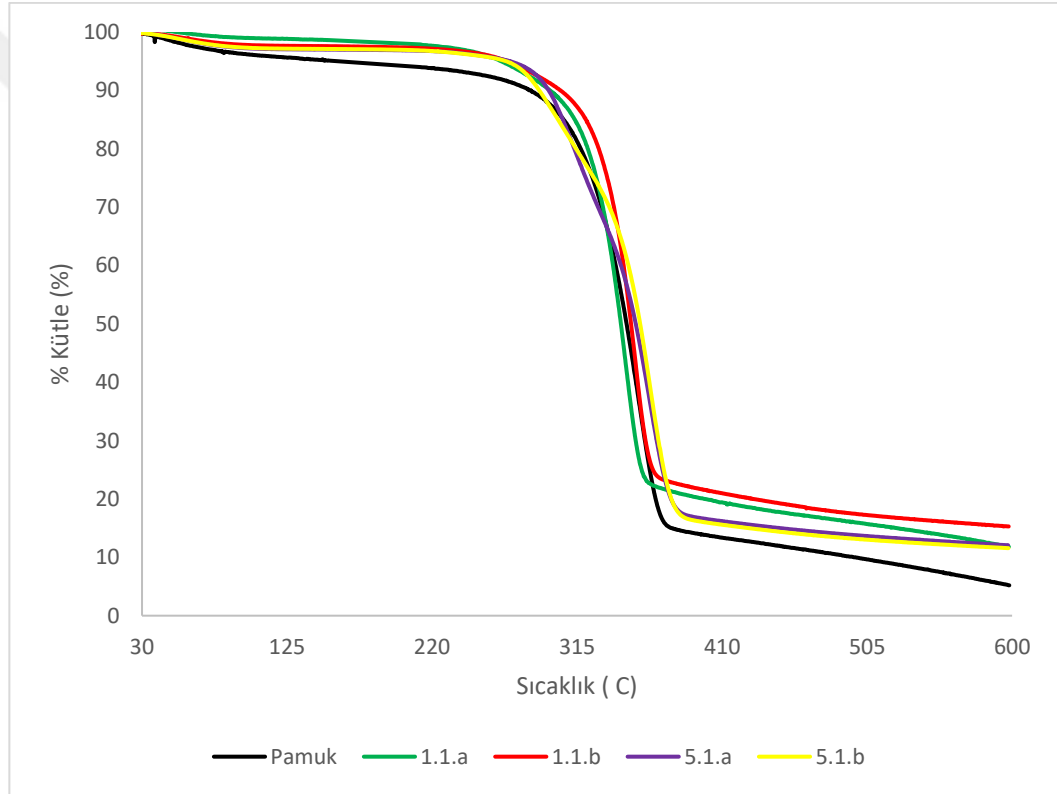


Şekil 3.87 Derişime bağılı yoğunluk çalışması

2.4 Tekstil Uygulamaları

Tablo 3.3 Pamuk ve işlenmiş kumaşların direnç değerleri

Kumaş	Yüzey Direnci (ohm/sq)
Pamuk	$12,09 \times 10^{10} \pm 6,41 \times 10^{10}$
[AHMMIm][Cl]	$6,86 \times 10^{10} \pm 3,70 \times 10^{10}$
[AHMMIm][BF4]	$9,77 \times 10^{10} \pm 1,49 \times 10^{10}$
[HEHMMIm][Cl]	$1,16 \times 10^{10} \pm 0,08 \times 10^{10}$
[HEHMMIm][BF4]	$1,51 \times 10^{10} \pm 0,14 \times 10^{10}$



Şekil 3.88 İşlenmiş pamuk ve işlenmemiş pamuk örneklerinin TG analizi

BÖLÜM 4

TARTIŞMA

Bu çalışmada reaktif özelliklerinden dolayı, geniş uygulama alanları bulunan imidazol grubu içeren monomerler sentezlenmiştir. Elde edilen ürünlerin yapısal özellikleri ve sentez yöntemine göre dört farklı grup belirlenmiştir. Bu gruplar imidazol bazlı iyonik sıvı monomerleri, eter içeren imidazol monomerleri, metakrilik asit ester imidazol monomerleri ve polikondenzasyon imidazol komonomerleridir. Radikalik polimerizasyon için vinil, allil ve akrilol grupları kullanılmıştır.

Hedeflenen ürünleri elde etmek için öncelikle imidazol türevlerinin 2-konumuna hidroksimetil grubu takılarak çıkış maddeleri sentezlenmiştir. Türevlendirmeler eklenen hidroksil grubu ve imidazolun serbest azotu üzerinden gerçekleştirilmiştir. Birinci grup monomerlerinde azot üzerinden allil ve bütül grubu eklenmiştir. Alkil halojenürlerle imidazolun kuaternizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen iyonik sıvıların anyon değişimleri gerçekleştirilmiştir. İkinci grup monomerler, hidroksil grubunun sodyum hidrür ile nükleofil hale getirilmesi ve alkil halojenürle eterleşmesi ile üretilmiştir. Üçüncü grup monomerler ise metakrilik asitin DCC varlığında hidroksil üzerinden esterleşmesi ile elde edilmiştir. Dördüncü grup olarak polikondenizasyona uyumlu diol yapıları üretilmiştir. Kuaternizasyon yöntemi ile elde edilen katyonların anyonu metatez tepkimeleri ile değiştirilmiştir.

Sentezlenen bileşiklerin fiziksel özelliklerinin ortaya konulması açısından sıvı olarak elde edilen ürünlerin yoğunlukları, iletkenlik ve viskozite değerleri de ölçülmüş, katı olarak elde edilen ürünlerin ise erime noktaları tayin edilmiştir.

Sentezleri gerçekleştirilen tüm moleküllerin yapısal karakterizasyonları spektroskopik yöntemler olan ^1H NMR, ^{13}C NMR ve FT-IR yöntemleri ile belirlenmiştir. Termogravimetrik analiz (TGA) ile yapıların termal kararlılıkları saptanmıştır.

Maddelerin fiziksel özelliklerini belirlemede moleküller arası bağlar önemlidir. İyon-iyon etkileşimleri ve hidrojen bağı sayısı arttıkça yoğunlukları artmaktadır (Krasovskiya, 2018). Eterik yapılardaki monomerlerin esterik yapılara göre yoğunlukları daha düşüktür. Her iki grupta N-metilimidazol ve N-vinilimidazol türeveri karşılaştırıldığında vinil türevlerinin yoğunluğunun daha yüksek olduğu görülmüştür.

İyonik sıvılar arasında genellikle iyon-iyon etkileşimi ve C²-H protonu ile anyon arasında kurulan H-bağı bulunmaktadır. Sentezlenen türevlerde 2-konumuna bağlı proton, hidroksimetil grubu ile yer değiştirilmiştir. Başlangıç maddesi olarak sentezlenen moleküllerde hidrojen bağı hidroksil grubu üzerinden oluşmaktadır. [AHMMIm] katyonunda bir hidroksil grubu bulunurken [HEHMMIm] katyonunda iki hidroksil grubu bulunmaktadır. Bu durum iki molekülün yoğunlukları arasında 0,1 g/mL fark oluşturmaktadır. [BF₄⁻] anyon değişimleri yapılan moleküllerde de 0,07-0,09 g/mL fark oluşmuştur. Bu durumun nedeni, [Cl⁻] tek H-bağı yaparken [BF₄⁻] dört H-bağı yapabilmesi ile ilişkilendirilebilir.

Hidroksil grubunun varlığı ve imidazol grubuna farklı grupların bağlanması viskoziteyi düşürmektedir. Viskoz iyonik sıvılardan birisi kabul edilen 3-allil-1-metilimidazolyum klorür ([AMIm][Cl]) 821,00 mPa.s viskozite değerine sahipken hidroksimetil türevi [AHMMIm][Cl] 553,43 mPa.s viskoziteye sahiptir. Allil grubu içerisinde bulunan vinil grubu bu viskozitenin artışına sebep olmaktadır. Vinil grubu içermeyen [HEHMMIm][Cl] nispeten daha düşük viskoziteye (23,49 mPa.s) sahiptir.

İletkenlik gerek iyonik sıvılarda gerekse poliiyonik sıvılarda önemli özelliklerdendir. [AHMMIm][Cl] ve [HEHMMIm][Cl] moleküllerinde iletkenlik çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar sonucunda iyonik sıvı ile su karışımları konsantre tuzlu su çözeltilerinin klasik özelliklerini göstermektedir. Saf halde iletkenlik düşük değerlerdeyken su eklenmesiyle birlikte taneciklerin hareketi sağlanmıştır. [AHMMIm][Cl], hidroksimetil içermeyen benzerine göre daha düşük iletkenlik değerlerine sahiptir (79,22 mS.cm⁻¹) (Wu, 2010). Hidroksil grubu ile su molekülleri H-bağı yaparak moleküller arası etkileşimi arttırdığı için moleküllerin

serbest hareketi kısıtlanmaktadır. Bu nedenle bu grubun varlığı iletkenliği düşürmektedir. [HEHMMIm][Cl] molekülünde hidroksil grubunun artışıyla birlikte iletkenlik değeri daha da düşmektedir.

Derişim/iletkenlik grafiği tuzların kritik kümeleşme noktasını saptamak için kullanılmaktadır. Derişim arttıkça iletkenlik doğrusal olarak artmaktadır. İletkenlik ile aynı zamanda viskozitenin de artışı bir süre sonra iletkenlik artış hızını azaltırken iletkenliğin en üst olduğu seviyeden sonra düşmeye başlamıştır. İlk artıştan elde edilen eğim ile ve artışın yavaşladığı derişimden en yüksek iletkenliğe sahip derişimine çizilen eğimin kesişim noktası “Kiritik Kümeleşme Derişimi”ni vermektedir. Hidroksil grubu fazlalığı [HEHMMIm][Cl] iyonik sıvısının kümeleşmesini arttırır. Bu nedenle de bu iyonik sıvının kritik kümeleşme noktasını düşük derişimlerde saptanmaktadır.

İyonik sıvıların erime noktalarını düşüren en önemli etmenlerin başında moleküllerin asimetrik yapıları gelmektedir ve molekülün asimetrikliği arttıkça erime noktası da düşmektedir. Ticari olarak bulunan ([AMIm][Cl]) (E.N=49-51 °C) ve 3-(2-hidroksietil)-1-metilimidazolyum klorür ([HEMIm][Cl]) (E.N=82-87 °C) oda sıcaklığında katı olarak bulunmaktadır. Elde edilen [AHMMIm][Cl] ve [HEHMMIm][Cl] moleküllerinin erime noktası ise -50 °C altında sıvı olarak bulunmaktadır.

İyonik sıvıların termal kararlılıkları imidazol türevlerine kıyasla daha yüksek olarak belirlenmiştir. Sentezlenen nötral moleküller 2-AOM-MIm, 2-AOM-VIm, 2-MMA-MIm ve 2-MMA-VIm sırayla 155,13 °C, 170,07, 199,27 °C ve 167,75 °C T_{max} değerlerine sahiptir. Vinil grubu varlığı allil eter türevinde bozunma sıcaklığını yükseltirken metakrilat ester türevinde düşürmektedir.

İyonik sıvılarda bulunan anyonun türü fonksiyonel molekülün termal kararlılığını belirleyen en önemli unsurlardandır. [BF₄⁻] içeren iyonik sıvı moleküllerinin kararlılığı daha yüksektir. Anyon değişimi [AHMMIm] katyonunun termal kararlılığın 100,42 °C yükseltirken [HEHMMIm] katyonunda 35,18 °C yükseltmiştir. [BF₄⁻] gibi hacimli

anyon grupları termal kararlılığı yükseltmektedir. [HEHMMIm][Cl]'da ise -OH gruplarının fazlalığı H-bağı sayısını arttırmıştır. Bu nedenle [AHMMIm][Cl] molekülüne göre daha yüksek termal kararlılık sağlamıştır. [AHMMIm][BF₄] ise en yüksek termal kararlılığa sahip molekül olarak karşımıza çıkmaktadır. Molekül iki basamakta bozunmaktadır. Vinil grubu içeren iyonik sıvılar da iki basamakta bozunmasına rağmen termal kararlılığın azaldığı görülmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin fonksiyonel grupları FT-IR spektroskopi yöntemi ile belirlenmiştir. Her bileşikte ortak olan imidazol halkası $|N=C-|_{ger}$ ve $|-C=C-|_{ger}$ ile tespit edilmektedir. $|-N=C-|_{ger}$ piki ortak olarak 1538-1519 cm⁻¹, $|-C=C-|_{ger}$ ile 1495-1489 aralığında gözlenmiştir. Bu piklerin varlığı imidazol grubunu göstermektedir. Vinilimidazol türevi ürünlerde vinil grubuna ait olan $|-C=C-|_{ger}$ 1651-1646 cm⁻¹ aralığında bulunmaktadır. Ayrıca her bileşikte ortak olarak $|-C-O-|_{ger}$ piki O atomuna bağlı gruplar ve halkanın gerginliği ile değişmektedir. -OH olarak bulunan bileşiklerde $|-C-O-|_{ger}$ piki 1043-1017 cm⁻¹ aralığında gözlenmektedir. Bu pik eterik yapılarda 1071 cm⁻¹, esterik yapılarda 1150-1159 cm⁻¹ olarak tespit edilmiştir.

Nötral ve iyonik sıvı olarak sentezlenen moleküllerin tamamı su içerisinde çözünebilmektedir. Nötral bileşikler -OH üzerinden türevlendirilmesine rağmen nem tutabilmektedir. Bu nedenle bu ürünlerin spektrumunda $|-O-H|_{ger}$ piki gözlenmektedir. İyonik sıvı spektrumlarında $|-O-H|_{ger}$ piki H-bağı yaptığı için geniş çıkmaktadır. Aynı şekilde BF₄⁻ tuzlarında yer alan $|-B-F|_{ger}$ piki 1064-1067 cm⁻¹ aralığında geniş pik olarak çıkmaktadır. Bu pik moleküldeki $|-C-O-|_{ger}$ pikini de kapatmaktadır.

Sentezlenen monomerlere allil, metakrilat ve hidroksietil grubu eklenmiştir. Allil grubu eklenmesi $|-C=C-|_{ger}$ piki 1448-1439 cm⁻¹ saptanmıştır. Hidroksietil grubunun eklenmesiyle birlikte hem $|-O-H|_{ger}$ piki genişlemiştir, hem de $|-C-O-|_{ger}$ piki 1071 cm⁻¹ ve 1035 cm⁻¹'te iki pik olarak gözlenmiştir. Metakrilat grubu için 1718 cm⁻¹ de karbonil gerilme titreşim piki saptanmıştır.

^1H ve ^{13}C NMR teknikleri ile sentezlenen moleküllerin açık yapıları belirlenmiştir. İmidazol halkasının C^4 ve C^5 karbonlarına bağlı protonlar nötral ve iyonik sıvı moleküllerinde farklı kimyasal kayma değerlerine sahiptir. İyonik sıvılarda halka içerisinde dolaşan pozitif yük sebebiyle bu karbonlara bağlı protonların piki düşük alana kaymıştır. $[\text{AHMMIm}][\text{Cl}]$ ve $[\text{AHMMIm}][\text{BF}_4]$ moleküllerinde iki protonun piki birleşerek singlet şekilde çıkmıştır. İmidazol halkasına vinil bağlı türevlerinde özellikle $\text{C}^5\text{-H}$ piki kimyasal kayması 7,65 ppm'e kadar yükselmiştir. Sentezlenen maddelerde ortak olarak bulunan hidroksimetil grubunun metilen pikleri 5,21-4,5 aralığında çıkmıştır.

Vinil, allil ve metakrilat grupları çift bağ üzerinden radikalik polimerizasyon ajanları olarak seçilmiştir. Vinil protonları 6,92-7,14 ppm, 5,63-5,21 ppm ve 5,41-4,90 ppm aralıklarında belirlenmiştir. Allil grubu nötral ve iyonik sıvılarda alifatik metilen grubu üzerinden farklılık göstermektedir. İyonik sıvılarda bu protonlara ait pikler 4,72-7,78 ppm aralığında saptanırken eterik halde bağlı türevlerde 3,96-3,87 ppm şeklinde belirlenmiştir. Bu protonlar çift bağın uç protonlarından da etkilenerek ikilinin üçlüsü şeklinde yarılmıştır. Benzer şekilde çift bağın uç protonları da alifatik metilen protonundan etkilenmiştir. Metakriloil grubu çift bağ protonları ise 6,10-5,90 ppm ve 5,50-5,56 ppm'de gözlemlenmiştir.

Elde edilen $[\text{AHMVIm}][\text{Cl}]$ ve $[\text{HEHVMIm}][\text{Cl}]$ iyonik sıvılarının polimer sentezleri ve yapısal karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Her iki polimer yapısının da karakterizasyonunda çözünme problemleri ile karşılaşmıştır. $p([\text{AHMVIm}][\text{Cl}])$ polimerinin ^1H NMR'i incelendiğinde allil grubu çift bağ protonların varlığını korumakla birlikte integrasyonunda azalma görülmüştür. Bu durum yapı içerisinde çapraz bağların oluştuğunu göstermektedir. Benzer olarak $p([\text{HEHVMIm}][\text{Cl}])$ polimer içerisinde oluşan kuvvetli H-bağı çözünmeyi engellemektedir. Bununla birlikte her iki polimer yapısı da liyofilize işlemine tabii tutulmasına rağmen yüksek miktarda su tutarak spektrum analizlerinde de zorluklarla karşılaşılmasına yol açmıştır.

[HEHMMIm][Cl] iyonik sıvısı ile maleik asit kullanılarak polyester oluşumu amaçlanmıştır. Ancak elde edilen ürünün ^1H NMR spektrumu incelendiğinde molekülün hidroksietil grubu üzerinden dimerleştiği saptanmıştır.

2-AOM-1-MIm monomeri MMA ile kopolimer oluşturmuştur. Sentezlenen kopolimerlerin ve PMMA homopolimerizasyonun karakterizasyonları tamamlanmıştır. Analizler sonucunda PMMA'nın oligomer/polimer karışımı oluşturduğu ve monomerlerin kinetik farklılıklarından kaynaklı olarak kopolimerin içerisine 2-AOM-1-MIm'in planlanandan daha az girişim yaptığı saptanmıştır. Tablo 3.2'de verilen elementel analiz sonuçlarına göre PMMA: 2-AOM-1-MIm 2:1, 1:1 ve 1:2 polimerlerinin monomer oranları sırasıyla 1:34,79, 1:29,37 ve 1:24,89 olarak belirlenmiştir.

Kopolimerlerin yapısal analizi FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GPC, SEM ve elementel analiz yöntemleri ile gerçekleştirilmiştir. FT-IR analizinde MMA'ya ait 1730 cm^{-1} karbonil piki kopolimerin oluştuğunu göstermektedir. ^1H NMR spektrumlar incelendiğinde PMMA ile kopolimerlerin spektrumları çakışmaktadır. Ancak kopolimerlere ait spektrumlarda aromatik bölge genişletildiğinde imidazolün $\text{C}^4\text{-H}$ ve $\text{C}^5\text{-H}$ pikleri belirlenirken allilik gruba ait çift bağ protonları saptanamamıştır. ^{13}C NMR spektrumlarında PMMA pikleri varlığını korurken imidazole ait C^1 , C^4 ve C^5 karbonları sırasıyla 144,53, 127,25 ve 122,06 ppm'de gözlenmiştir.

Kopolimerlerin molekül ağırlıkları PMMA'ya göre düşüktür. En yüksek molekül ağırlığına MMA:2-AOM-1-MIm 1:2 kopolimeri sahiptir. Polimer içerisindeki 2-AOM-1-MIm oranı arttıkça molekül ağırlığı düşmektedir. Bu sonuçlara göre sentezlenen 2-AOM-1-MIm monomerinin polimerizasyon kinetiğinin düşük olduğu veya fotopolimerizasyon yöntemi ile yeterince aktifleştirilmediği söylenebilir. Ayrıca kopolimerlerle aynı ortamda sentezlenen PMMA'nın molekül ağırlığı, radikalik polimerizasyon ile elde edilen benzerlerine göre daha düşük molekül ağırlığına sahiptir. Pd değerinin yüksek olması da polimerin içerisinde oligomerlerin de olabileceğini gösterir.

Radikalik polimerizasyon ile elde edilen PMMA termal olarak 325 °C’de tek basamakta bozunmaktadır. Fotopolimerizasyon ile sentezlenen PMMA içerisinde oligomer de bulunmasından dolayı 295 °C ve 375 °C’de iki basamakta bozunmaktadır. 2-AOM-1-MIm’in MMA ile kopolimerizasyonundan sonra, elde edilen kopolimerlerin termal davranışları PMMA’ya göre önemli değişiklikler göstermiştir. TG çalışmasından elde edilen verilere göre, PMMA’nın kalıntı kütlelerinin (çar verimi) 400-450 °C arasında yaklaşık %0 olduğu görülmektedir. Ancak aynı sıcaklık aralığında az miktarda 2-AOM-1-MIm içeren kopolimerlerin artık kütleleri yaklaşık %2-%10’dur. En yüksek değer %10 ile 1:2 kopolimerine aittir. Ayrıca sentezlenen polimerlerin termal kararlılıkları incelendiğinde, imidazol içeren kopolimerlerin PMMA’ya göre daha yüksek stabiliteye sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca önceki çalışmalarda imidazol türevi polimerlerin yüksek termal stabiliteye ve yüksek kalıntı kütle oranlarına sahip olduğu gözlenmiştir.

Sentezlenen PMMA ve kopolimerlerin SEM görüntüleri Şekil 3.68’de gösterilmiştir. Bu şekle göre farklı monomer mol oranları ile sentezlenen polimerler ve PMMA önemli morfolojik farklılıklar göstermektedir. PMMA (Şekil 3.68-a), 2-AOM-1-MIm içeren kopolimerlerle karşılaştırıldığında genel olarak uzun silindirik şekilli partiküller gösterir. Ayrıca kopolimerlerin PMMA’ya göre daha küresel partikül yapısı gösterdiği gözlemlendi. Bu morfolojik değişimin nedeni, polimer zincirleri arasında dağılmış 2-AOM-1-MIm monomeridir. SEM görüntülerinden elde edilen bir diğer önemli sonuç ise sentezlenen kopolimerlerin yüksek yüzey alanına sahip olmasıdır. Bu yüksek yüzey alanı, elde edilen kopolimerler için adsorpsiyon çalışmalarında bir avantajdır.

Pamuk kumaşların yüzey direnci Tablo 3.3’ de verilmiştir. İşlem görmemiş pamuğun direnci $12,09 \times 10^{10} \pm 6,41 \times 10^{10}$ ohm/sq olarak ölçülmüştür. İki farklı anyon ve iki farklı katyon çifti olarak tasarlanan iyonik sıvılarla kaplanan kumaşların direnci önemli ölçüde düşmüştür. [AHMMIm][Cl], [AHMMIm][BF₄], [HEHMMIm][Cl] ve [HEHMMIm][BF₄] ile kaplanan kumaşların yüzey dirençleri sırasıyla $6,86 \times 10^{10} \pm 3,70 \times 10^{10}$, $9,77 \times 10^{10} \pm 1,49 \times 10^{10}$, $1,16 \times 10^{10} \pm 0,08 \times 10^{10}$ ve $1,51 \times 10^{10} \pm 0,14 \times 10^{10}$ ohm/sq olarak belirlenmiştir. Bunun nedeni iyonik sıvıların yüksek elektriksel

iletkenlik performansıdır. Katyonlar karşılaştırıldığında [HEHMMIm] katyonlarını içeren kumaşların dirençlerinin [AHMMIm] katyonlarını içeren kumaşların dirençlerine göre daha düşük olduğu bulunmuştur. Anyonlar karşılaştırıldığında ise, $[BF_4^-]$ anyonlarına göre daha küçük çapa sahip olan $[Cl^-]$ anyonlarının hareketliliği iletkenliğin artmasına neden olmuştur.

Sonuç olarak bu doktora tez çalışması kapsamında sentezleri gerçekleştirilen imidazol bazlı monomerlerin hem nötral hem de iyonik sıvı türevlerinin, tek başına olmasa da özellikle kopolimerleri hazırlandığında yeni nesil polimerik yapılarda avantajlar sağladıkları ve amaca uygun hedef materyallerin oluşturulmasında umut vadettikleri açıktır.

KAYNAKLAR

- Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., McKenzie, K. J., Obi, S. U. vd. (2006). Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride. *Journal of Chemical ve Engineering Data*, 51(4), 1280-1282.
- Abramowitz, R. ve Yalkowsky, S. H. (1990). Melting point, boiling point, and symmetry. *Pharmaceutical research*, 7(9), 942-947.
- Airiagbonaye, F., Achugasim, O. ve Akaranta, O. (2020, Ağustos). Assessment of Health, Safety and Environment Impact of Flavonoid-Derived Demulsifiers. *SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition* içinde, OnePetro.
- Ali, I., Lone, M. N. ve Aboul-Enein, H. Y. (2017). Imidazoles as potential anticancer agents. *MedChemComm*, 8(9), 1742-1773.
- Allen Jr, M. H., Wang, S., Hemp, S. T., Chen, Y., Madsen, L. A., Winey, K. I. vd. (2013). Hydroxyalkyl-containing imidazolium homopolymers: Correlation of structure with conductivity. *Macromolecules*, 46(8), 3037-3045.
- Ameta, G., Pathak, A. K., Ameta, C., Ameta, R. ve Punjabi, P. B. (2015). Sonochemical synthesis and characterization of imidazolium based ionic liquids: A green pathway. *Journal of Molecular Liquids*, 211, 934-937.
- Andersen, H. H., Elberling, J. ve Arendt-Nielsen, L. (2015). Human surrogate models of histaminergic and non-histaminergic itch. *Acta Dermato Venereologica*, 95(7), 771-779.
- Anderson, J. L., Ding, J., Welton, T. ve Armstrong, D. W. (2002). Characterizing ionic liquids on the basis of multiple solvation interactions. *Journal of the American Chemical Society*, 124(47), 14247-14254.
- Anderson, J. L., Ding, R., Ellern, A. ve Armstrong, D. W. (2005). Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 127(2), 593-604.
- Aparicio, S., Atilhan, M. ve Karadas, F. (2010). Thermophysical properties of pure ionic liquids: review of present situation. *Industrial ve Engineering Chemistry Research*, 49(20), 9580-9595.
- Appetecchi, G. B., Kim, G. T., Montanino, M., Carewska, M., Marcilla, R., Mecerreyes, D. vd. (2010). Ternary polymer electrolytes containing

- pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids for lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 195(11), 3668-3675.
- Arduengo III, A. J., Dias, H. R., Calabrese, J. C. ve Davidson, F. (1993). Homoleptic carbene-silver (I) and carbene-copper (I) complexes. *Organometallics*, 12(9), 3405-3409.
- Awad, W. H., Gilman, J. W., Nyden, M., Harris Jr, R. H., Sutto, T. E., Callahan, J. vd. (2004). Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochimica Acta*, 409(1), 3-11.
- Badrudodoza, A. Z. M., Shawon, Z. B. Z., Rahman, M. T., Hao, K. W., Hidajat, K. ve Uddin, M. S. (2013). Ionically modified magnetic nanomaterials for arsenic and chromium removal from water. *Chemical Engineering Journal*, 225, 607-615.
- Baek, C. S., Lee, Y. J., Lee, S. J., Lee, S. G., Kim, H. C. ve Jeong, S. W. (2017). C2-Functionalized 1, 3-dialkylimidazolium ionic liquids for efficient cellulose dissolution. *Journal of Molecular Liquids*, 234, 111-116.
- Baekeland, L. H. (1909). The synthesis, constitution, and uses of Bakelite. *Industrial ve Engineering Chemistry*, 1(3), 149-161.
- Balanda, P. B., Ramey, M. B. ve Reynolds, J. R. (1999). Water-soluble and blue luminescent cationic polyelectrolytes based on poly (p-phenylene). *Macromolecules*, 32(12), 3970-3978.
- Bara, J. E., Lessmann, S., Gabriel, C. J., Hatakeyama, E. S., Noble, R. D. ve Gin, D. L. (2007). Synthesis and performance of polymerizable room-temperature ionic liquids as gas separation membranes. *Industrial ve engineering chemistry research*, 46(16), 5397-5404.
- Bartlett, M. S., Queener, S. F., Shaw, M. M., Richardson, J. D. ve Smith, J. W. (1994). *Pneumocystis carinii* is resistant to imidazole antifungal agents. *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 38(8), 1859-1861.
- Bartlewicz, O., Dąbek, I., Szymańska, A. ve Maciejewski, H. (2020). Heterogeneous catalysis with the participation of ionic liquids. *Catalysts*, 10(11), 1227.
- Batra, D., Seifert, S., Varela, L. M., Liu, A. C. ve Firestone, M. A. (2007). Solvent-Mediated Plasmon Tuning in a Gold-Nanoparticle–Poly (Ionic Liquid) Composite. *Advanced Functional Materials*, 17(8), 1279-1287.

- Becht, G. A., Sofos, M., Seifert, S. ve Firestone, M. A. (2011). Formation of a liquid-crystalline interpenetrating poly (ionic liquid) network hydrogel. *Macromolecules*, 44(6), 1421-1428.
- Bedrov, D., Piquemal, J. P., Borodin, O., MacKerell Jr, A. D., Roux, B. ve Schröder, C. (2019). Molecular dynamics simulations of ionic liquids and electrolytes using polarizable force fields. *Chemical reviews*, 119(13), 7940-7995.
- Bhargava, B. L., Balasubramanian, S. ve Klein, M. L. (2008). Modelling room temperature ionic liquids. *Chemical communications*, (29), 3339-3351.
- Biswas, Y. ve Mandal, T. K. (2017). Structural variation in homopolymers bearing zwitterionic and ionic liquid pendants for achieving tunable multi-stimuli responsiveness and hierarchical nanoaggregates. *Macromolecules*, 50(24), 9807-9820.
- Bitzer, M. J., Pöthig, A., Jandl, C., Kühn, F. E. ve Baratta, W. (2015). Ru–Ag and Ru–Au dicarbene complexes from an abnormal carbene ruthenium system. *Dalton Transactions*, 44(26), 11686-11689.
- Bo, X., Bai, J., Qi, B. ve Guo, L. (2011). Ultra-fine Pt nanoparticles supported on ionic liquid polymer-functionalized ordered mesoporous carbons for nonenzymatic hydrogen peroxide detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 28(1), 77-83.
- Bogdal, D. ve Jaskot, K. (2000). Synthesis of vinyl monomers with active azaaromatic groups. Phase-transfer catalytic approach. *Synthetic Communications*, 30(18), 3341-3352.
- de Bon, F., Fantin, M., Isse, A. A. ve Gennaro, A. (2018). Electrochemically mediated ATRP in ionic liquids: controlled polymerization of methyl acrylate in [BMIm][OTf]. *Polymer Chemistry*, 9(5), 646-655.
- Bonhote, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, K. ve Grätzel, M. (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic chemistry*, 35(5), 1168-1178.
- Brandt, A., Gräsvik, J., Hallett, J. P. ve Welton, T. (2013). Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green chemistry*, 15(3), 550-583.
- Bredereck, H., Gompfer, R. ve Hayer, D. (1959). Formamid-Reaktionen, XIII. Imidazole aus α -Diketonen. *Chemische Berichte*, 92(2), 338-343.

- Brighenti, R., Li, Y. ve Vernerey, F. J. (2020). Smart polymers for advanced applications: a mechanical perspective review. *Frontiers in Materials*, 7, 196.
- Brummel, O., Faisal, F., Bauer, T., Pohako-Esko, K., Wasserscheid, P. ve Libuda, J. (2016). Ionic Liquid-Modified Electrocatalysts: The Interaction of [C1C2Im][OTf] with Pt (1 1 1) and its Influence on Methanol Oxidation Studied by Electrochemical IR Spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 188, 825-836.
- Buchmeiser, M. R. (2002). Transition metal-based polymer chemistry: a critical micro-review. *Designed monomers and polymers*, 5(4), 363-383.
- Calzoni, E., Cesaretti, A., Polchi, A., Di Michele, A., Tancini, B. ve Emiliani, C. (2019). Biocompatible polymer nanoparticles for drug delivery applications in cancer and neurodegenerative disorder therapies. *Journal of functional biomaterials*, 10(1), 4.
- Cammarata, L., Kazarian, S. G., Salter, P. A. ve Welton, T. (2001). Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(23), 5192-5200.
- Cao, Y. ve Mu, T. (2014). Comprehensive investigation on the thermal stability of 66 ionic liquids by thermogravimetric analysis. *Industrial ve engineering chemistry research*, 53(20), 8651-8664.
- Cardoso, J., Manrique, R., Albores-Velasco, M. ve Huanosta, A. (1997). Synthesis, characterization, and thermal and dielectric properties of three different methacrylate polymers with zwitterionic pendant groups. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 35(3), 479-488.
- Chen, F., Guo, J., Xu, D. ve Yan, F. (2016). Thermo-and pH-responsive poly (ionic liquid) membranes. *Polymer Chemistry*, 7(6), 1330-1336.
- Cheng, H., Wang, P., Luo, J., Fransaer, J., de Vos, D. E. ve Luo, Z. H. (2015). Poly (ionic liquid)-based nanocomposites and their performance in CO₂ capture. *Industrial ve Engineering Chemistry Research*, 54(12), 3107-3115.
- Chiappe, C. ve Pieraccini, D. (2005). Ionic liquids: solvent properties and organic reactivity. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 18(4), 275-297.
- Cho, C. W., Stolte, S. ve Yun, Y. S. (2018). Validation and updating of QSAR models for partitioning coefficients of ionic liquids in octanol-water and development of a new LFER model. *Science of The Total Environment*, 633, 920-928.

- Choi, J. H., Xie, W., Gu, Y., Frisbie, C. D. ve Lodge, T. P. (2015). Single ion conducting, polymerized ionic liquid triblock copolymer films: High capacitance electrolyte gates for n-type transistors. *ACS Applied Materials ve Interfaces*, 7(13), 7294-7302.
- Choi, U. H., Mittal, A., Price Jr, T. L., Gibson, H. W., Runt, J. ve Colby, R. H. (2013). Polymerized ionic liquids with enhanced static dielectric constants. *Macromolecules*, 46(3), 1175-1186.
- Clough, M. T., Geyer, K., Hunt, P. A., Mertes, J. ve Welton, T. (2013). Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(47), 20480-20495.
- Congiu, C., Cocco, M. T. ve Onnis, V. (2008). Design, synthesis, and in vitro antitumor activity of new 1, 4-diarylimidazole-2-ones and their 2-thione analogues. *Bioorganic ve medicinal chemistry letters*, 18(3), 989-993.
- Crabtree, R. H. (2013). Abnormal, mesoionic and remote N-heterocyclic carbene complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 257(3-4), 755-766.
- Curat, A., Tisse, S., Agasse-Peulon, V., Villemain, D. ve Cardinael, P. (2020). Incorporation of Imidazolium Ionic Liquids in GC Stationary Phases via the Sol–Gel Process. *Chromatographia*, 83(3), 439-449.
- Dadhania, A. N., Patel, V. K. ve Raval, D. K. (2017). Ionic liquid promoted facile and green synthesis of 1, 8-dioxo-octahydroxanthene derivatives under microwave irradiation. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, S163-S169.
- Darbost, U., Penin, V., Jeanneau, E., Felix, C., Vocanson, F., Bucher, C. vd.(2009). A calixarene-based copper-centered redox switch as a data storage prototype. *Chemical communications*, (44), 6774-6776.
- Davis, Jr, J. H. (2004). Task-specific ionic liquids. *Chemistry letters*, 33(9), 1072-1077.
- de los Ríos, A. P., Hernandez-Fernandez, F. J., Lozano, L. J., Sanchez, S., Moreno, J. I. ve Godinez, C. (2010). Removal of metal ions from aqueous solutions by extraction with ionic liquids. *Journal of Chemical ve Engineering Data*, 55(2), 605-608.
- de los Ríos, A. P., Hernández-Fernández, F. J., Alguacil, F. J., Lozano, L. J., Ginestá, A., García-Díaz, I. vd. (2012). On the use of imidazolium and ammonium-based

- ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn (II), Cd (II), Cu (II) and Fe (III) from hydrochloride aqueous solutions. *Separation and purification technology*, 97, 150-157.
- Debus, H. (1858). Ueber die einwirkung des ammoniaks auf glyoxal. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 107(2), 199-208.
- Dinarès, I., de Miguel, C. G., Ibáñez, A., Mesquida, N. ve Alcalde, E. (2009). Imidazolium ionic liquids: A simple anion exchange protocol. *Green Chemistry*, 11(10), 1507-1510.
- Döbbelin, M., Azcune, I., Bedu, M., Ruiz de Luzuriaga, A., Genua, A., Jovanovski, V. vd (2012). Synthesis of pyrrolidinium-based poly (ionic liquid) electrolytes with poly (ethylene glycol) side chains. *Chemistry of Materials*, 24(9), 1583-1590.
- Döring, A., Birnbaum, W. ve Kuckling, D. (2013). Responsive hydrogels—structurally and dimensionally optimized smart frameworks for applications in catalysis, micro-system technology and material science. *Chemical Society Reviews*, 42(17), 7391-7420.
- Earle, M. J., Esperança, J. M., Gilea, M. A., Canongia Lopes, J. N., Rebelo, L. P., Magee, J. W. vd. (2006). The distillation and volatility of ionic liquids. *Nature*, 439(7078), 831-834.
- Eissenstat, M. A. ve Weaver III, J. D. (1993). A retro-Diels-Alder approach to oxazoles and imidazoles. *The Journal of Organic Chemistry*, 58(12), 3387-3390.
- Esser, B. (2019). Redox polymers as electrode-active materials for batteries. *Organic Materials*, 1(01), 063-070.
- Fan, F., Wang, W., Holt, A. P., Feng, H., Uhrig, D., Lu, X. vd. (2016). Effect of molecular weight on the ion transport mechanism in polymerized ionic liquids. *Macromolecules*, 49(12), 4557-4570.
- Fang, S., Yang, L., Wei, C., Peng, C., Tachibana, K. ve Kamijima, K. (2007). Low-viscosity and low-melting point asymmetric trialkylsulfonium based ionic liquids as potential electrolytes. *Electrochemistry communications*, 9(11), 2696-2702.
- Fang, S., Yang, L., Wei, C., Jiang, C., Tachibana, K. ve Kamijima, K. (2009). Ionic liquids based on guanidinium cations and TFSI anion as potential electrolytes. *Electrochimica acta*, 54(6), 1752-1756.

- Favresse, P. ve Laschewsky, A. (1999). New poly (carbobetaine) s made from zwitterionic diallylammonium monomers. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200(4), 887-895.
- Fendt, S., Padmanabhan, S., Blanch, H. W. ve Prausnitz, J. M. (2011). Viscosities of acetate or chloride-based ionic liquids and some of their mixtures with water or other common solvents. *Journal of Chemical ve Engineering Data*, 56(1), 31-34.
- Feng, S., Shi, D., Liu, F., Zheng, L., Nie, J., Feng, W. vd. (2013). Single lithium-ion conducting polymer electrolytes based on poly [(4-styrenesulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl) imide] anions. *Electrochimica Acta*, 93, 254-263.
- Feng, X., Gao, W., Zhou, S., Shi, H., Huang, H. ve Song, W. (2013). Discrimination and simultaneous determination of hydroquinone and catechol by tunable polymerization of imidazolium-based ionic liquid on multi-walled carbon nanotube surfaces. *Analytica Chimica Acta*, 805, 36-44.
- Finar, I. L. 1956. "5,2-ELBS." *Organic Chemistry: Stereochemistry and the Chemistry of Natural Products* içinde, Londra: Longman Group Ltd, 614–15.
- Flores-Jarillo, M., Salazar-Pereda, V., Ruiz-Mendoza, F. J., Alvarez-Hernández, A., Suarez-Castillo, O. R. ve Mendoza-Espinosa, D. (2018). Expedient Synthesis of Highly Functionalized Abnormal Carbenegold (I) Complexes. *Inorganic Chemistry*, 57(1), 28-31.
- Fraser, K. J. ve MacFarlane, D. R. (2009). Phosphonium-based ionic liquids: an overview. *Australian journal of chemistry*, 62(4), 309-321.
- Fukushima, T., Kosaka, A., Yamamoto, Y., Aimiya, T., Notazawa, S., Takigawa, T. vd. (2006). Dramatic effect of dispersed carbon nanotubes on the mechanical and electroconductive properties of polymers derived from ionic liquids. *small*, 2(4), 554-560.
- Gabriel, S. ve Weiner, J. (1888). Ueber einige abkömmlinge des propylamins. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 21(2), 2669-2679.
- Gamez, P., Simons, C., Aromí, G., Driessen, W. L., Challa, G. ve Reedijk, J. (2001). Small heterocyclic ligands improve the copper-catalyzed oxidative coupling of 2, 6-dimethylphenol to poly (2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene ether). *Applied Catalysis A: General*, 214(2), 187-192.

- Gao, R., Zhang, M., Wang, S. W., Moore, R. B., Colby, R. H. ve Long, T. E. (2013). Polyurethanes Containing an Imidazolium Diol-Based Ionic-Liquid Chain Extender for Incorporation of Ionic-Liquid Electrolytes. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 214(9), 1027-1036.
- Gardas, R. L., Costa, H. F., Freire, M. G., Carvalho, P. J., Marrucho, I. M., Fonseca, I. M. vd. (2008). Densities and derived thermodynamic properties of imidazolium-, pyridinium-, pyrrolidinium-, and piperidinium-based ionic liquids. *Journal of Chemical ve Engineering Data*, 53(3), 805-811.
- Gerber, T. I., Mayer, P. ve Tshentu, Z. R. (2005). Synthesis and structure of oxorhenium (V) complexes containing a terdentate imidazole ligand. A route to mixed '3+ 2' complexes. *Journal of Coordination Chemistry*, 58(11), 947-953.
- Gholami, A., Pourfayaz, F. ve Maleki, A. (2020). Recent advances of biodiesel production using ionic liquids supported on nanoporous materials as catalysts: a review. *Frontiers in Energy Research*, 8, 144.
- Gillies, E. R. (2020). Reflections on the evolution of smart polymers. *Israel Journal of Chemistry*, 60(1-2), 75-85.
- Glenn, A. G. ve Jones, P. B. (2004). Thermal stability of ionic liquid BMI (BF₄) in the presence of nucleophiles. *Tetrahedron letters*, 45(37), 6967-6969.
- Goloviznina, K., Gong, Z. ve Padua, A. A. (2022). The CL vePol polarizable force field for the simulation of ionic liquids and eutectic solvents. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 12(3), 1572.
- Gonfa, G., Bustam, M. A., Man, Z. ve Mutalib, M. A. (2011). Unique structure and solute-solvent interaction in imidazolium based ionic liquids: a review. *Asian Trans. Eng*, 1, 24-34.
- Green, O., Grubjesic, S., Lee, S. ve Firestone, M. A. (2009). The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials. *Polymer reviews*, 49(4), 339-360.
- Gridnev, A. A. ve Mihaltseva, I. M. (1994). Synthesis of 1-alkylimidazoles. *Synthetic communications*, 24(11), 1547-1555.
- Guo, J., Xu, Q., Zheng, Z., Zhou, S., Mao, H., Wang, B. vd. (2015). Intrinsically antibacterial poly (ionic liquid) membranes: The synergistic effect of anions. *ACS Macro Letters*, 4(10), 1094-1098.

- Halder, P., Kundu, S., Patel, S., Setiawan, A., Atkin, R., Parthasarthy, R. vd. (2019). Progress on the pre-treatment of lignocellulosic biomass employing ionic liquids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 105, 268-292.
- Han, H., Chen, F., Yu, J., Dang, J., Ma, Z., Zhang, Y. vd. (2007). Ring-opening metathesis polymerization of functionalized cyclooctene by a ruthenium-based catalyst in ionic liquid. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 45(17), 3986-3993.
- Hao, Y., Peng, J., Hu, S., Li, J. ve Zhai, M. (2010). Thermal decomposition of allyl-imidazolium-based ionic liquid studied by TGA-MS analysis and DFT calculations. *Thermochimica Acta*, 501(1-2), 78-83.
- Hapiot, P. ve Lagrost, C. (2008). Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids. *Chemical reviews*, 108(7), 2238-2264.
- Hardy, L. C. ve Shriver, D. F. (1985). Preparation and electrical response of solid polymer electrolytes with only one mobile species. *Journal of the American Chemical Society*, 107(13), 3823-3828.
- He, L., Zhang, W., Zhao, L., Liu, X. ve Jiang, S. (2003). Effect of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids as the eluent on the separation of ephedrine by liquid chromatography. *Journal of chromatography A*, 1007(1-2), 39-45.
- Heeger, A. J. (2001). Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *The Journal of physical chemistry B*, 105(36), 8475-8491.
- Hirai, R., Watanabe, T. ve Ono, T. (2021). Design of Clickable Ionic Liquid Monomers to Enhance Ionic Conductivity for Main-Chain 1, 2, 3-Triazolium-Based Poly (Ionic Liquid) s. *ACS omega*, 6(15), 10030-10038.
- Hlasta, D. J. (2001). Novel use of imidazolium ylides in an efficient synthesis of 2-substituted imidazoles. *Organic Letters*, 3(2), 157-159.
- Hu, H., Yuan, W., Jia, Z. ve Baker, G. L. (2015). Ionic liquid-based random copolymers: a new type of polymer electrolyte with low glass transition temperature. *RSC advances*, 5(5), 3135-3140.
- Hu, W. ve Xu, L. (2021). Investigation of eATRP for a Carboxylic-Acid-Functionalized Ionic Liquid Monomer. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 222(4), 2000348.

- Huang, J. ve Yu, G. (2021). Structural engineering in polymer semiconductors with aromatic N-heterocycles. *Chemistry of Materials*, 33(5), 1513-1539.
- Huang, S. Z., Liu, S. S., Zhang, H. J., Han, Z., Zhao, G., Dong, X. Y. vd. (2020). Dual-functional proton-conducting and pH-sensing polymer membrane benefiting from a Eu-MOF. *ACS applied materials ve interfaces*, 12(25), 28720-28726.
- Hugar, K. M., Kostalik IV, H. A. ve Coates, G. W. (2015). Imidazolium cations with exceptional alkaline stability: a systematic study of structure–stability relationships. *Journal of the American Chemical Society*, 137(27), 8730-8737.
- Humbert, M. T., Zhang, Y. ve Maginn, E. J. (2017). Assessing the reliability of computing ion pair lifetimes and self-diffusivity to predict experimental viscosity trends of ionic liquids. *Molecular Systems Design ve Engineering*, 2(3), 293-300.
- Hussain, A., AlAjmi, M. F., Hussain, I. ve Ali, I. (2019). Future of ionic liquids for chiral separations in high-performance liquid chromatography and capillary electrophoresis. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 49(4), 289-305.
- Iguchi, M., Aida, T. M., Watanabe, M. ve Smith Jr, R. L. (2013). Dissolution and recovery of cellulose from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride in presence of water. *Carbohydrate Polymers*, 92(1), 651-658.
- Ingle, R. A. (2011). Histidine biosynthesis. *The Arabidopsis Book/American Society of Plant Biologists içinde*, 9.
- Isik, M., Zulfiqar, S., Edhaim, F., Ruiperez, F., Rothenberger, A. ve Mecerreyes, D. (2016). Sustainable poly (ionic liquids) for CO₂ capture based on deep eutectic monomers. *ACS Sustainable Chemistry ve Engineering*, 4(12), 7200-7208.
- Iversen, P. E. ve Lund, H. (1966). Preparation of 2-imidazole-and 2-thiazolecarbaldehydes. *Acta Chem. Scand*, 20(10).
- Izgorodina, E. I., Forsyth, M. ve MacFarlane, D. R. (2007). Towards a better understanding of ‘delocalized charge’ in ionic liquid anions. *Australian journal of chemistry*, 60(1), 15-20.
- Jarosik, A., Krajewski, S. R., Lewandowski, A. ve Radzinski, P. (2006). Conductivity of ionic liquids in mixtures. *Journal of Molecular Liquids*, 123(1), 43-50.
- Jiang, S., Liu, F., Lerch, A., Ionov, L. ve Agarwal, S. (2015). Unusual and superfast temperature-triggered actuators. *Advanced materials*, 27(33), 4865-4870.

- Jiang, S., Hu, Y., Wang, Y. ve Wang, X. (2019). Viscosity of typical room-temperature ionic liquids: a critical review. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 48(3), 033101.
- Jin, Y., Fang, S., Zhang, Z., Zhang, J., Yang, L. ve Hirano, S. I. (2013). C-2 Functionalized trialkylimidazolium ionic liquids with alkoxymethyl group: synthesis, characterization, and properties. *Industrial ve Engineering Chemistry Research*, 52(22), 7297-7306.
- João, K. G., Tomé, L. C., Isik, M., Mecerreyes, D. ve Marrucho, I. M. (2015). Poly (ionic liquid) s as phase splitting promoters in aqueous biphasic systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 17(41), 27462-27472.
- Jones, R. G. (1949). Studies on imidazole compounds. I. A synthesis of imidazoles with functional groups in the 2-position. *Journal of the American Chemical Society*, 71(2), 383-386.
- Kaloğlu, M., Özdemir, N. ve Özdemir, İ. (2022). 4, 5-Dihydro-imidazol-2-ylidene-linked palladium complexes as catalysts for the direct C-H bond arylation of azoles. *Applied Organometallic Chemistry*, e6551.
- Kausar, A. (2017). Research progress in frontiers of poly(ionic liquid)s: A review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 56(17), 1823-1838.
- Keith, J. R., Mogurampelly, S., Aldukhi, F., Wheatle, B. K. ve Ganesan, V. (2017). Influence of molecular weight on ion-transport properties of polymeric ionic liquids. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(43), 29134-29145.
- Kelemen, Z., Péter-Szabó, B., Székely, E., Hollóczki, O., Firaha, D. S., Kirchner, B. vd. (2014). An Abnormal N-Heterocyclic Carbene–Carbon Dioxide Adduct from Imidazolium Acetate Ionic Liquids: The Importance of Basicity. *Chemistry–A European Journal*, 20(40), 13002-13008.
- Kim, K. S., Shin, B. K. ve Lee, H. (2004). Physical and electrochemical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, 1-butyl-3-methylimidazolium iodide, and 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 21(5), 1010-1014.
- Kim, T. Y., Lee, H. W., Stoller, M., Dreyer, D. R., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. ve Suh, K. S. (2011). High-performance supercapacitors based on poly (ionic liquid)-modified graphene electrodes. *ACS nano*, 5(1), 436-442.

- Kim, Y. ve Lee, E. (2016). Activation of C–F bonds in fluoroarenes by N-heterocyclic carbenes as an effective route to synthesize abnormal NHC complexes. *Chemical Communications*, 52(72), 10922-10925.
- Kleyi, P., Jacobs, V., Na, C. K., Frost, C. L., Tshentu, Z. R., ve Torto, N. (2015). Fabrication and antibacterial activity of electrospun nylon 6 nanofibers grafted with 2-substituted vinylimidazoles. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 64(6), 287-298.
- Köcher, C. ve Herrmann, W. A. (1997). Heterocyclic carbenes. One-pot synthesis of rhodium and iridium carbene complexes. *Journal of organometallic chemistry*, 532(1-2), 261-265.
- Kolbeck, C., Lehmann, J., Lovelock, K. R. J., Cremer, T., Paape, N., Wasserscheid, P. vd. (2010). Density and surface tension of ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 114(51), 17025-17036.
- Krasovskiy, V. G., Chernikova, E. A., Glukhov, L. M., Kapustin, G. I., Koroteev, A. A. ve Kustov, L. M. (2018). Synthesis and Properties of Hydroxyl-Containing Ionic Liquids. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 54(1), 143-145.
- Krishnan, A., Gopinath, K. P., Vo, D. V. N., Malolan, R., Nagarajan, V. M. ve Arun, J. (2020). Ionic liquids, deep eutectic solvents and liquid polymers as green solvents in carbon capture technologies: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 18(6), 2031-2054.
- Kubisa, P. (2020). Kinetics of radical polymerization in ionic liquids. *European Polymer Journal*, 133, 109778.
- Kumar, S., Jaller, D., Patel, B., LaLonde, J. M., DuHadaway, J. B., Malachowski, W. P. vd. (2008). Structure based development of phenylimidazole-derived inhibitors of indoleamine 2, 3-dioxygenase. *Journal of medicinal chemistry*, 51(16), 4968-4977.
- Kumar, A. R. S., Roy, M. ve Singha, N. K. (2018). Effect of ionic liquids on the RAFT polymerization of butyl methacrylate. *European Polymer Journal*, 107, 294-302.
- Lagrost, C., Carrie, D., Vaultier, M. ve Hapiot, P. (2003). Reactivities of some electrogenerated organic cation radicals in room-temperature ionic liquids: toward an alternative to volatile organic solvents?. *The Journal of Physical Chemistry A*, 107(5), 745-752.

- Lee, M., Choi, U. H., Salas-de la Cruz, D., Mittal, A., Winey, K. I., Colby, R. H. vd. (2011). Imidazolium polyesters: structure–property relationships in thermal behavior, ionic conductivity, and morphology. *Advanced Functional Materials*, 21(4), 708-717.
- Lee, S., Ringstrand, B. S., Stone, D. A. ve Firestone, M. A. (2012). Electrochemical activity of glucose oxidase on a poly (ionic liquid)–Au nanoparticle composite. *ACS applied materials ve interfaces*, 4(5), 2311-2317.
- Lethesh, K. C., Dehaen, W. ve Binnemans, K. (2014). Base stable quaternary ammonium ionic liquids. *Rsc Advances*, 4(9), 4472-4477.
- Lévêque, J. M., Luche, J. L., Pétrier, C., Roux, R. ve Bonrath, W. (2002). An improved preparation of ionic liquids by ultrasound. *Green Chemistry*, 4(4), 357-360.
- Lévêque, J. M., Desset, S., Suptil, J., Fachinger, C., Draye, M., Bonrath, W. vd. (2006). A general ultrasound-assisted access to room-temperature ionic liquids. *Ultrasonics Sonochemistry*, 13(2), 189-193.
- Li, L., Zhang, Y., Sun, Y., Sun, S., Shen, G., Zhao, P. vd. (2020). Manufacturing pure cellulose films by recycling ionic liquids as plasticizers. *Green Chemistry*, 22(12), 3835-3841.
- Li, M., Feng, S., Fang, S., Xiao, X., Li, X., Zhou, X. vd. (2007). Quasi-solid state dye-sensitized solar cells based on pyridine or imidazole containing copolymer chemically crosslinked gel electrolytes. *Chinese Science Bulletin*, 52(17), 2320-2325.
- Li, M., Feng, S., Fang, S., Xiao, X., Li, X., Zhou, X. vd. (2007). The use of poly (vinylpyridine-co-acrylonitrile) in polymer electrolytes for quasi–solid dye-sensitized solar cells. *Electrochimica acta*, 52(14), 4858-4863.
- Li, P., Zhao, Q., Anderson, J. L., Varanasi, S. ve Coleman, M. R. (2010). Synthesis of copolyimides based on room temperature ionic liquid diamines. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48(18), 4036-4046.
- Li, Y., Li, G., Wang, X., Zhu, Z., Ma, H., Zhang, T. vd. (2012). Poly (ionic liquid)-wrapped single-walled carbon nanotubes for sub-ppb detection of CO₂. *Chemical Communications*, 48(66), 8222-8224.

- Liew, C. W. (2017). Nanocomposite polymer electrolytes for electric double layer capacitors (EDLCs) application. *Nanomaterials in energy devices* içinde (110-149). CRC Press.
- Lin, H., Zhang, S., Sun, J. K., Antonietti, M. ve Yuan, J. (2020). Poly (ionic liquid) s with engineered nanopores for energy and environmental applications. *Polymer*, 202, 122640.
- Liu, Y., Zhu, L., Sun, X., Chen, J. ve Luo, F. (2009). Silica materials doped with bifunctional ionic liquid extractant for yttrium extraction. *Industrial ve engineering chemistry research*, 48(15), 7308-7313.
- Liu, Z., Wang, H., Li, Z., Lu, X., Zhang, X., Zhang, S. vd. (2011). Characterization of the regenerated cellulose films in ionic liquids and rheological properties of the solutions. *Materials Chemistry and Physics*, 128(1-2), 220-227.
- López, M. S. P., Mecerreyes, D., López-Cabarcos, E. ve López-Ruiz, B. (2006). Amperometric glucose biosensor based on polymerized ionic liquid microparticles. *Biosensors and Bioelectronics*, 21(12), 2320-2328.
- Losada, R. ve Wandrey, C. (2009). Copolymerization of a cationic double-charged monomer and electrochemical properties of the copolymers. *Macromolecules*, 42(9), 3285-3293.
- Lu, J., Yan, F. ve Texter, J. (2009). Advanced applications of ionic liquids in polymer science. *Progress in Polymer Science*, 34(5), 431-448.
- Ma, H., Zhou, B., Li, H. S., Li, Y. Q. ve Ou, S. Y. (2011). Green composite films composed of nanocrystalline cellulose and a cellulose matrix regenerated from functionalized ionic liquid solution. *Carbohydrate Polymers*, 84(1), 383-389.
- MacDiarmid, A. G. (2001). Nobel lecture:“synthetic metals”: a novel role for organic polymers. *Reviews of Modern Physics*, 73(3), 701–12.
- MacFarlane, D. R., Forsyth, M., Howlett, P. C., Kar, M., Passerini, S., Pringle, J. M. vd. (2016). Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for energy generation and storage. *Nature Reviews Materials*, 1(2), 1-15.
- Madaan, P. ve Tyagi, V. K. (2008). Quaternary pyridinium salts: a review. *Journal of Oleo Science*, 57(4), 197-215.

- Mahajan, S., Singh, N., Kushwaha, J. P. ve Rajor, A. (2019). Evaluation and mechanism of cationic/anionic dyes extraction from water by ionic liquids. *Chemical Engineering Communications*, 206(6), 697-707.
- Marcilla, R., Alberto Blazquez, J., Rodriguez, J., Pomposo, J. A. ve Mecerreyes, D. (2004). Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42(1), 208-212.
- Marcilla, R., Blazquez, J. A., Fernandez, R., Grande, H., Pomposo, J. A. ve Mecerreyes, D. (2005). Synthesis of novel polycations using the chemistry of ionic liquids. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206(2), 299-304.
- Marcilla, R., Alcaide, F., Sardon, H., Pomposo, J. A., Pozo-Gonzalo, C. ve Mecerreyes, D. (2006). Tailor-made polymer electrolytes based upon ionic liquids and their application in all-plastic electrochromic devices. *Electrochemistry communications*, 8(3), 482-488.
- Marcilla, R., Mecerreyes, D., Winroth, G., Brovelli, S., del Mar Rodriguez Yebra, M. ve Cacialli, F. (2010). Light-emitting electrochemical cells using polymeric ionic liquid/polyfluorene blends as luminescent material. *Applied physics letters*, 96(4), 15.
- Maria Siedlecka, E., Czerwicka, M., Stolte, S. ve Stepnowski, P. (2011). Stability of ionic liquids in application conditions. *Current Organic Chemistry*, 15(12), 1974-1991.
- Marr, P. C. ve Marr, A. C. (2016). Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry. *Green Chemistry*, 18(1), 105-128.
- Martinelli, A., Matic, A., Jacobsson, P., Börjesson, L., Fernicola, A., Panero, S. vd. (2007). Physical properties of proton conducting membranes based on a protic ionic liquid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(43), 12462-12467.
- Martínez-Palou, R. (2010). Microwave-assisted synthesis using ionic liquids. *Molecular diversity*, 14(1), 3-25.
- Martino, W., De La Mora, J. F., Yoshida, Y., Saito, G. ve Wilkes, J. (2006). Surface tension measurements of highly conducting ionic liquids. *Green Chemistry*, 8(4), 390-397.

- Maruyama, S., Prastiawan, I. B. H., Toyabe, K., Higuchi, Y., Koganezawa, T., Kubo, M. vd. (2018). Ionic conductivity in ionic liquid nano thin films. *ACS nano*, 12(10), 10509-10517.
- Matsumi, N., Sugai, K., Miyake, M. ve Ohno, H. (2006). Polymerized ionic liquids via hydroboration polymerization as single ion conductive polymer electrolytes. *Macromolecules*, 39(20), 6924-6927.
- Matsumoto, K. ve Endo, T. (2013). Design and synthesis of ionic-conductive epoxy-based networked polymers. *Reactive and Functional Polymers*, 73(2), 278-282.
- Meek, K. M., Sharick, S., Ye, Y., Winey, K. I. ve Elabd, Y. A. (2015). Bromide and hydroxide conductivity–morphology relationships in polymerized ionic liquid block copolymers. *Macromolecules*, 48(14), 4850-4862.
- Meine, N., Benedito, F. ve Rinaldi, R. (2010). Thermal stability of ionic liquids assessed by potentiometric titration. *Green Chemistry*, 12(10), 1711-1714.
- Meiswinkel, G. ve Ritter, H. (2014). Polymers from 1-Vinyl-2-(hydroxymethyl)imidazole in Water: Altering from UCST to LCST Behavior via O-Ethylation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 215(7), 682-687.
- Mineo, P. G., Livoti, L., Lo Schiavo, S. ve Cardiano, P. (2012). Fast and reversible CO₂ quartz crystal microbalance response of vinylimidazolium-based poly (ionic liquid)s. *Polymers for Advanced Technologies*, 23(11), 1511-1519.
- Montanino, M., Carewska, M., Alessandrini, F., Passerini, S. ve Appetecchi, G. B. (2011). The role of the cation aliphatic side chain length in piperidinium bis (trifluoromethanesulfonyl) imide ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 57, 153-159.
- Mori, H., Yahagi, M. ve Endo, T. (2009). RAFT polymerization of N-vinylimidazolium salts and synthesis of thermoresponsive ionic liquid block copolymers. *Macromolecules*, 42(21), 8082-8092.
- Natta, G. (1965). From stereospecific polymerization to asymmetric autocatalytic synthesis of macromolecules. *Rubber Chemistry and Technology*, 38(1), 37-60.
- Ngo, H. L., LeCompte, K., Hargens, L. ve McEwen, A. B. (2000). Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochimica Acta*, 357, 97-102.
- Ning, H., Hou, M., Mei, Q., Liu, Y., Yang, D. ve Han, B. (2012). The physicochemical properties of some imidazolium-based ionic liquids and their binary mixtures. *Science China Chemistry*, 55(8), 1509-1518.

- Ning, W., Xingxiang, Z., Haihui, L. ve Benqiao, H. (2009). 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride plasticized-corn starch as solid biopolymer electrolytes. *Carbohydrate Polymers*, 76(3), 482-484.
- Nonoguchi, Y., Nakashima, T., Sakashita, M. ve Kawai, T. (2008). Photopolymerization sensitized by CdTe nanocrystals in ionic liquid: highly efficient photoinduced electron transfer. *Japanese journal of applied physics*, 47(2S), 1385.
- Nordness, O., Kelkar, P., Lyu, Y., Baldea, M., Stadtherr, M. A. ve Brennecke, J. F. (2021). Predicting thermophysical properties of dialkylimidazolium ionic liquids from sigma profiles. *Journal of Molecular Liquids*, 334, 116019.
- Ntountoumi, C., Vlastaridis, P., Mossialos, D., Stathopoulos, C., Iliopoulos, I., Promponas, V. vd. (2019). Low complexity regions in the proteins of prokaryotes perform important functional roles and are highly conserved. *Nucleic Acids Research*, 47(19), 9998-10009.
- Ogihara, W., Washiro, S., Nakajima, H. ve Ohno, H. (2006). Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 51(13), 2614-2619.
- O'Harra, K. E., Timmermann, G. M., Bara, J. E. ve Miller, K. M. (2021). Designing Ionic Liquid-Derived Polymer Composites from Poly (Ionic Liquid)–Ionene Semi-interpenetrating Networks. *ACS Applied Polymer Materials*, 3(4), 1995-2004.
- Ohno, H., ve Ito, K. (1998). Room-temperature molten salt polymers as a matrix for fast ion conduction. *Chemistry letters*, 27(8), 751-752.
- Ohno, H., Yoshizawa, M. ve Ogihara, W. (2004). Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids. *Electrochimica Acta*, 50(2-3), 255-261.
- Orel, B., Vuk, A. Š., Jovanovski, V., Ješe, R., Perše, L. S., Hočevár, S. B. vd. (2005). Structural and electrical studies of a sol–gel derived nanocomposite ionic liquid based on positively charged polysilsesquioxane and iodide. *Electrochemistry communications*, 7(7), 692-696.

- Park, S. J., Jeon, J. Y. ve Ha, T. J. (2022). Wearable humidity sensors based on bar-printed poly (ionic liquid) for real-time humidity monitoring systems. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 354, 131248.
- Flory, P. J. (1975). Spatial configuration of macromolecular chains. *Science*, 188(4195), 1268-1276.
- Pereira, V. A., Rezende, T. C., Mendonça, P. V., Coelho, J. F. ve Serra, A. C. (2020). Homogeneous polymerization of hydrophobic monomers in a bio-based dl-menthol/1-tetradecanol eutectic mixture by ATRP and RAFT polymerization. *Green Chemistry*, 22(20), 6827-6835.
- Pinkert, A., Marsh, K. N., Pang, S. ve Staiger, M. P. (2009). Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chemical reviews*, 109(12), 6712-6728.
- Pino, V., German-Hernandez, M., Martin-Perez, A. ve Anderson, J. L. (2012). Ionic liquid-based surfactants in separation science. *Separation Science and Technology*, 47(2), 264-276.
- Pont, A. L., Marcilla, R., De Meatza, I., Grande, H. ve Mecerreyes, D. (2009). Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 188(2), 558-563.
- Pourjavadi, A., Hosseini, S. H., Doulabi, M., Fakoorpoor, S. M. ve Seidi, F. (2012). Multi-layer functionalized poly (ionic liquid) coated magnetic nanoparticles: Highly recoverable and magnetically separable Brønsted acid catalyst. *ACS Catalysis*, 2(6), 1259-1266.
- Qian, W., Texter, J. ve Yan, F. (2017). Frontiers in poly (ionic liquid) s: syntheses and applications. *Chemical Society Reviews*, 46(4), 1124-1159.
- Qiao, Y., Ma, Y., Huo, Y., Ma, P. ve Xia, S. (2010). A group contribution method to estimate the densities of ionic liquids. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 42(7), 852-855.
- Ramesh, S., Shanti, R. ve Morris, E. (2012). Plasticizing effect of 1-allyl-3-methylimidazolium chloride in cellulose acetate based polymer electrolytes. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), 2624-2629.
- Rao, A. H., Nam, S. ve Kim, T. H. (2014). Crosslinked poly (arylene ether sulfone) block copolymers containing pendant imidazolium groups as both crosslinkage

- sites and hydroxide conductors for highly selective and stable membranes. *International journal of hydrogen energy*, 39(11), 5919-5930.
- Ratti, R. (2014). Ionic liquids: synthesis and applications in catalysis. *Adv. Chem*, 2014(3), 1-16.
- Reppe, W. (1956). Vinylierung. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 601(1), 81-138.
- Ribeiro, M. C. (2011). Intermolecular vibrations and fast relaxations in supercooled ionic liquids. *The Journal of chemical physics*, 134(24), 244507.
- Rilo, E., Vila, J., García-Garabal, S., Varela, L. M. ve Cabeza, O. (2013). Electrical conductivity of seven binary systems containing 1-ethyl-3-methyl imidazolium alkyl sulfate ionic liquids with water or ethanol at four temperatures. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(5), 1411-1418.
- Robert, T. ve Friebel, S. (2016). Itaconic acid—a versatile building block for renewable polyesters with enhanced functionality. *Green Chemistry*, 18(10), 2922-2934.
- Sadeghi, S. ve Moghaddam, A. Z. (2016). Chromium speciation using task specific ionic liquid/aqueous phase biphasic system combined with flame atomic absorption spectrometry. *Journal of Molecular Liquids*, 221, 798-804.
- Scammells, P. J., Scott, J. L. ve Singer, R. D. (2005). Ionic liquids: the neglected issues. *Australian Journal of Chemistry*, 58(3), 155-169.
- Seddon, K. R. (1997). Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology ve Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 68(4), 351-356.
- Seki, S., Kobayashi, Y., Miyashiro, H., Ohno, Y., Usami, A., Mita, Y. vd.(2006). Lithium secondary batteries using modified-imidazolium room-temperature ionic liquid. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(21), 10228-10230.
- Seno, K. I., Kanaoka, S. ve Aoshima, S. (2008). Synthesis and LCST-type phase separation behavior in organic solvents of poly (vinyl ethers) with pendant imidazolium or pyridinium salts. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 46(17), 5724-5733.
- Shang, J. ve Theato, P. (2018). Smart composite hydrogel with pH-, ionic strength-and temperature-induced actuation. *Soft Matter*, 14(41), 8401-8407.
- Shaplov, A. S., Vlasov, P. S., Armand, M., Lozinskaya, E. I., Ponkratov, D. O., Malyshkina, I. A. vd. (2011). Design and synthesis of new anionic “polymeric

- ionic liquids” with high charge delocalization. *Polymer Chemistry*, 2(11), 2609-2618.
- Shaplov, A. S., Ponkratov, D. O., Vlasov, P. S., Lozinskaya, E. I., Komarova, L. I., Malyshkina, I. A. vd. (2013). Synthesis and properties of polymeric analogs of ionic liquids. *Polymer Science Series B*, 55(3), 122-138.
- Shaplov, A. S., Ponkratov, D. O., Vlasov, P. S., Lozinskaya, E. I., Malyshkina, I. A., Vidal, F. vd. (2014). Solid-state electrolytes based on ionic network polymers. *Polymer Science Series B*, 56(2), 164-177.
- Shaplov, A. S., Ponkratov, D. O. ve Vygodskii, Y. S. (2016). Poly (ionic liquid) s: Synthesis, properties, and application. *Polymer Science Series B*, 58(2), 73-142.
- Shaplov, A. S., Goujon, L., Vidal, F., Lozinskaya, E. I., Meyer, F., Malyshkina, I. A. vd. (2009). Ionic IPNs as novel candidates for highly conductive solid polymer electrolytes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47(17), 4245-4266.
- Shaplov, A. S., Lozinskaya, E. I., Ponkratov, D. O., Malyshkina, I. A., Vidal, F., Aubert, P. H. vd. (2011). Bis (trifluoromethylsulfonyl) amide based “polymeric ionic liquids”: Synthesis, purification and peculiarities of structure–properties relationships. *Electrochimica acta*, 57, 74-90.
- Shaplov, A. S., Marcilla, R. ve Mecerreyes, D. (2015). Recent advances in innovative polymer electrolytes based on poly (ionic liquid) s. *Electrochimica Acta*, 175, 18-34.
- Shen, L. ve Huang, X. (2018). Electrochemical polymerization of aniline in a protic ionic liquid with high proton activity. *Synthetic Metals*, 245, 18-23.
- Shen, X., Shamshina, J. L., Berton, P., Gurau, G. ve Rogers, R. D. (2016). Hydrogels based on cellulose and chitin: fabrication, properties, and applications. *Green chemistry*, 18(1), 53-75.
- Show, P. L., Thangalazhy-Gopakumar, S. ve Foo, D. C. (2020). Special Issue “Green Technologies: Bridging Conventional Practices and Industry 4.0”. *Processes*, 8(5), 552.
- Silva, V. G., Silva, R. O., Damasceno, S. R., Carvalho, N. S., Prudêncio, R. S., Aragão, K. S. vd. (2013). Anti-inflammatory and antinociceptive activity of

- epiisopiloturine, an imidazole alkaloid isolated from *Pilocarpus microphyllus*. *Journal of natural products*, 76(6), 1071-1077.
- Singh, S. K. (2019). Solubility of lignin and chitin in ionic liquids and their biomedical applications. *International journal of biological macromolecules*, 132, 265-277.
- Singh, S. K. ve Savoy, A. W. (2020). Ionic liquids synthesis and applications: An overview. *Journal of Molecular Liquids*, 297, 112038.
- Smiglak, M., Holbrey, J. D., Griffin, S. T., Reichert, W. M., Swatloski, R. P., Katritzky, A. R. vd. (2007). Ionic liquids via reaction of the zwitterionic 1, 3-dimethylimidazolium-2-carboxylate with protic acids. Overcoming synthetic limitations and establishing new halide free protocols for the formation of ILs. *Green Chemistry*, 9(1), 90-98.
- Song, G., Wang, X., Li, Y. ve Li, X. (2008). Iridium Abnormal N-Heterocyclic Carbene Hydrides via Highly Selective C–H Activation. *Organometallics*, 27(6), 1187-1192.
- Song, X., Liu, F., Wang, H., Wang, C., Yu, S. ve Liu, S. (2018). Methanolysis of microbial polyester poly (3-hydroxybutyrate) catalyzed by Brønsted-Lewis acidic ionic liquids as a new method towards sustainable development. *Polymer Degradation and Stability*, 147, 215-221.
- Song, Y., Xia, Y. ve Liu, Z. (2012). Influence of cation structure on physicochemical and antiwear properties of hydroxyl-functionalized imidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide ionic liquids. *Tribology Transactions*, 55(6), 738-746.
- Soylomez, S., Kaya, H., Udum, Y. ve Toppare, L. (2019). A thiazolothiazole containing multichromic polymer for glucose detection. *eXPRESS Polymer Letters*, 13(10).
- Staudinder, H. (1953). "Macromolecular Chemistry." *Nobel Lecturer*: 397–419.
- Strużyńska-Piron, I., Jung, M., Maljusch, A., Conradi, O., Kim, S., Jang, J. H. vd. (2017). Imidazole based ionenes, their blends with PBI-OO and applicability as membrane in a vanadium Redox flow battery. *European Polymer Journal*, 96, 383-392.
- Su'ait, M. S., Jumaah, F. N., Faizzi, H. M., Mamat, S., Ludin, N. A., Farhan, W. A. vd. (2018). Palm-based polyurethane-ionic liquid gel polymer electrolyte for

- quasi-solid state dye sensitized solar cell. *Industrial Crops and Products*, 113, 406-413.
- Sun, H., Lv, F., Liu, L., Gu, Q. ve Wang, S. (2018). Conjugated polymer materials for photothermal therapy. *Advanced Therapeutics*, 1(6), 1800057.
- Sun, L., Morales-Collazo, O., Xia, H. ve Brennecke, J. F. (2016). Effect of structure on transport properties (viscosity, ionic conductivity, and self-diffusion coefficient) of aprotic heterocyclic anion (AHA) room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in the phosphonium cation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(25), 5767-5776.
- Taghavikish, M., Subianto, S., Dutta, N. K., de Campo, L., Mata, J. P., Rehm, C. ve Choudhury, N. R. (2016). Polymeric ionic liquid nanoparticle emulsions as a corrosion inhibitor in anticorrosion coatings. *ACS omega*, 1(1), 29-40.
- Tallon, T. M. (2010). *Synthesis of imidazole schiff base ligands, their silver (I) complexes and their activities against candida albicans* (Doctoral dissertation, National University of Ireland Maynooth).
- Tang, H., Tang, J., Ding, S., Radosz, M. ve Shen, Y. (2005). Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquids. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43(7), 1432-1443.
- Tang, J., Tang, H., Sun, W., Radosz, M. ve Shen, Y. (2005). Poly (ionic liquid) s as new materials for CO₂ absorption. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43(22), 5477-5489.
- Tao, Z., Wang, C., Zhao, X., Li, J. ve Ren, Q. (2021). High conductivity and alkaline stability of anion exchange membranes containing multiple flexible side-chain piperidinium ions. *Materials Chemistry Frontiers*, 5(18), 6904-6912.
- Tommasi, I. ve Sorrentino, F. (2006). Synthesis of 1, 3-dialkylimidazolium-2-carboxylates by direct carboxylation of 1, 3-dialkylimidazolium chlorides with CO₂. *Tetrahedron letters*, 47(36), 6453-6456.
- Trigueiro, J. P. C., Lavall, R. L. ve Silva, G. G. (2014). Supercapacitors based on modified graphene electrodes with poly (ionic liquid). *Journal of Power Sources*, 256, 264-273.

- Tudor, A., Florea, L., Gallagher, S., Burns, J. ve Diamond, D. (2016). Poly(ionicliquid) semi-interpenetrating network multi-responsive hydrogels. *Sensors*, 16(2), 219.
- Uçucu, Ü., Karaburun, N. G. ve Işıkdag, İ. (2001). Synthesis and analgesic activity of some 1-benzyl-2-substituted-4, 5-diphenyl-1H-imidazole derivatives. *Il Farmaco*, 56(4), 285-290.
- Uzelac, M., Kennedy, A. R., Hernán-Gómez, A., Fuentes, M. Á. ve Hevia, E. (2016). Heavier Alkali-metal Gallates as Platforms for Accessing Functionalized Abnormal NHC Carbene-Gallium Complexes. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 642(22), 1241-1244.
- Vert, M., Doi, Y., Hellwich, K. H., Hess, M., Hodge, P., Kubisa, P. vd. (2012). Terminology for biorelated polymers and applications, *Pure and Applied Chemistry*, 84(2), 377-410.
- Vidal, F., Juger, J., Chevrot, C. ve Teyssié, D. (2006). Interpenetrating polymer networks from polymeric imidazolium-type ionic liquid and polybutadiene. *Polymer Bulletin*, 57(4), 473-480.
- Vijayakrishna, K., Jewrajka, S. K., Ruiz, A., Marcilla, R., Pomposo, J. A., Mecerreyes, D. vd. (2008). Synthesis by RAFT and ionic responsiveness of double hydrophilic block copolymers based on ionic liquid monomer units. *Macromolecules*, 41(17), 6299-6308.
- Vijayakrishna, K., Mecerreyes, D., Gnanou, Y. ve Taton, D. (2009). Polymeric vesicles and micelles obtained by self-assembly of ionic liquid-based block copolymers triggered by anion or solvent exchange. *Macromolecules*, 42(14), 5167-5174.
- Vijesh, A. M., Isloor, A. M., Telkar, S., Arulmoli, T. ve Fun, H. K. (2013). Molecular docking studies of some new imidazole derivatives for antimicrobial properties. *Arabian Journal of Chemistry*, 6(2), 197-204.
- Vraneš, M., Zec, N., Tot, A., Papović, S., Dožić, S. ve Gadžurić, S. (2014). Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl) imide+ propylene carbonate binary mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68, 98-108.

- Vygodskii, Y. S., Mel'nik, O. A., Shaplov, A. S., Lozinskaya, E. I., Malyshkina, I. A. ve Gavrilova, N. D. (2007). Synthesis and ionic conductivity of polymer ionic liquids. *Polymer Science Series A*, 49(3), 256-261.
- Vygodskii, Y. S., Shaplov, A. S., Lozinskaya, E. I., Lyssenko, K. A., Golovanov, D. G., Malyshkina, I. A. vd. (2008). Conductive polymer electrolytes derived from poly (norbornene) s with pendant ionic imidazolium moieties. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209(1), 40-51.
- Vygodskii, Y. S., Shaplov, A. S., Lozinskaya, E. I., Vlasov, P. S., Malyshkina, I. A., Gavrilova, N. D. vd. (2008). Cyclopolymerization of N, N-dipropargylamines and N,N-dipropargyl ammonium salts. *Macromolecules*, 41(6), 1919-1928.
- Wang, B., Qin, L., Mu, T., Xue, Z. ve Gao, G. (2017). Are ionic liquids chemically stable?. *Chemical reviews*, 117(10), 7113-7131.
- Wang, F., Altschuh, P., Ratke, L., Zhang, H., Selzer, M. ve Nestler, B. (2019). Progress report on phase separation in polymer solutions. *Advanced Materials*, 31(26), 1806733.
- Wang, H., Gurau, G. ve Rogers, R. D. (2012). Ionic liquid processing of cellulose. *Chemical Society Reviews*, 41(4), 1519-1537.
- Wang, J., Wang, H., Zhang, S., Zhang, H. ve Zhao, Y. (2007). Conductivities, volumes, fluorescence, and aggregation behavior of ionic liquids [C4mim][BF4] and [C n mim] Br (n= 4, 6, 8, 10, 12) in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(22), 6181-6188.
- Wang, M., Hu, W., Ma, Y. ve Ma, Y. Q. (2006). Confined crystallization of cylindrical diblock copolymers studied by dynamic Monte Carlo simulations. *The Journal of chemical physics*, 124(24), 244901.
- Wang, T., Wu, C. ve Cui, D. (2020). Highly syndioselective coordination (co) polymerization of vinyl heteroaromatic monomers using rare-earth-metal complexes. *Polymer Chemistry*, 11(48), 7650-7655.
- Washiro, S., Yoshizawa, M., Nakajima, H. ve Ohno, H. (2004). Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids. *Polymer*, 45(5), 1577-1582.

- Weber, R. L., Ye, Y., Schmitt, A. L., Banik, S. M., Elabd, Y. A. ve Mahanthappa, M. K. (2011). Effect of nanoscale morphology on the conductivity of polymerized ionic liquid block copolymers. *Macromolecules*, 44(14), 5727-5735.
- Weber, R. L., Ye, Y., Banik, S. M., Elabd, Y. A., Hickner, M. A. ve Mahanthappa, M. K. (2011). Thermal and ion transport properties of hydrophilic and hydrophobic polymerized styrenic imidazolium ionic liquids. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(18), 1287-1296.
- Welton, T. (1999). Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chemical reviews*, 99(8), 2071-2084.
- Wilkes, J. S. ve Zaworotko, M. J. (1992). Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (13), 965-967.
- Wu, J., Zhang, J., Zhang, H., He, J., Ren, Q. ve Guo, M. (2004). Homogeneous acetylation of cellulose in a new ionic liquid. *Biomacromolecules*, 5(2), 266-268.
- Wu, J., Yin, M. J., Seefeldt, K., Dani, A., Guterman, R., Yuan, J. vd. (2018). In situ μ -printed optical fiber-tip CO₂ sensor using a photocrosslinkable poly (ionic liquid). *Sensors and Actuators B: Chemical*, 259, 833-839.
- Wu, D., Wu, B., Zhang, Y. M. ve Wang, H. P. (2010). Density, viscosity, refractive index and conductivity of 1-allyl-3-methylimidazolium chloride+ water mixture. *Journal of Chemical ve Engineering Data*, 55(2), 621-624.
- Xu, L., Chen, W. ve Xiao, J. (2000). Heck reaction in ionic liquids and the in situ identification of N-heterocyclic carbene complexes of palladium. *Organometallics*, 19(6), 1123-1127.
- Yang, Y., Wang, J., Zheng, J., Li, S. ve Zhang, S. (2014). A stable anion exchange membrane based on imidazolium salt for alkaline fuel cell. *Journal of membrane science*, 467, 48-55.
- Yang, Y., Zheng, J., Man, S., Sun, X. ve An, Z. (2018). Synthesis of poly (ionic liquid)-based nano-objects with morphological transitions via RAFT polymerization-induced self-assembly in ethanol. *Polymer Chemistry*, 9(7), 824-827.
- Yao, L., Zhang, B., Jiang, H., Zhang, L. ve Zhu, X. (2018). Poly (ionic liquid): A new phase in a thermoregulated phase separated catalysis and catalyst recycling system of transition metal-mediated atp. *Polymers*, 10(4), 347.

- Yasuda, Y., Rindo, K. ve Aoki, S. (1992). Spontaneous polymerization of amphiphilic vinyl monomers, 1. Spontaneous polymerization of sodium dodecyl 2-hydroxy-3-methacryloylpropyl phosphate. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 193(11), 2875-2882.
- Ye, Y. ve Elabd, Y. A. (2011). Relative chemical stability of imidazolium-based alkaline anion exchange polymerized ionic liquids. *Macromolecules*, 44(21), 8494-8503.
- Yin, X., Liang, W., Wang, Y., Xiao, Y., Zhou, Y. ve Lang, M. (2021). A zwitterionic terpolymer based coating potentially for antibacterial and antifouling applications. *Materials Chemistry and Physics*, 261, 124102.
- Yoshizawa, M. ve Ohno, H. (1999). Molecular brush having molten salt domain for fast ion conduction. *Chemistry letters*, 28(9), 889-890.
- Yoshizawa, M., Xu, W. ve Angell, C. A. (2003). Ionic liquids by proton transfer: Vapor pressure, conductivity, and the relevance of $\Delta p K_a$ from aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 125(50), 15411-15419.
- Yu, B., Zhou, F., Wang, C. ve Liu, W. (2007). A novel gel polymer electrolyte based on poly ionic liquid 1-ethyl 3-(2-methacryloyloxy ethyl) imidazolium iodide. *European polymer journal*, 43(6), 2699-2707.
- Yuan, J., Mecerreyes, D. ve Antonietti, M. (2013). Poly (ionic liquid) s: An update. *Progress in Polymer Science*, 38(7), 1009-1036.
- Zhang, C., Xie, S. ve Hao, X. (2017, 23-26 Ekim). Electric field sensor based on evanescent field of micro-nano fiber and electro-optic polymer. *International Topical Meeting on Microwave Photonics (Mwp)*.
- Zhang, G., Wang, Y. ve Liu, G. (2016). Poly (3-imidazolyl-2-hydroxypropyl methacrylate)—a new polymer with a tunable upper critical solution temperature in water. *Polymer Chemistry*, 7(43), 6645-6654.
- Zhang, H., Wu, J., Zhang, J. ve He, J. (2005). 1-Allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: a new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose. *Macromolecules*, 38(20), 8272-8277.
- Zhang, H., Hong, K. ve Mays, J. W. (2002). Synthesis of block copolymers of styrene and methyl methacrylate by conventional free radical polymerization in room temperature ionic liquids. *Macromolecules*, 35(15), 5738-5741.

- Zhang, J., Xu, D., Guo, J., Sun, Z., Qian, W., Zhang, Y. ve Yan, F. (2016). CO₂ Responsive Imidazolium-Type Poly (Ionic Liquid) Gels. *Macromolecular Rapid Communications*, 37(14), 1194-1199.
- Zhang, S., Sun, N., He, X., Lu, X. ve Zhang, X. (2006). Physical properties of ionic liquids: database and evaluation. *Journal of physical and chemical reference data*, 35(4), 1475-1517.
- Zhang, S., Wang, J., Lu, X. ve Zhou, Q. (2013). *Structures and interactions of ionic liquids* (Vol. 151). Springer.
- Zhao, Y., Zhang, X., Deng, L. ve Zhang, S. (2016). Prediction of viscosity of imidazolium-based ionic liquids using MLR and SVM algorithms. *Computers ve Chemical Engineering*, 92, 37-42.
- Zheng, W., Mohammed, A., Hines Jr, L. G., Xiao, D., Martinez, O. J., Bartsch, R. A. vd. (2011). Effect of cation symmetry on the morphology and physicochemical properties of imidazolium ionic liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(20), 6572-6584.
- Zhou, Z. B., Matsumoto, H. ve Tatsumi, K. (2004). Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: 1-alkyl (alkyl ether)-3-methylimidazolium perfluoroalkyltrifluoroborate. *Chemistry–A European Journal*, 10(24), 6581-6591.
- Ziegler, K. (1965). Consequences and Development of an Invention. *Rubber Chemistry and Technology* 38(1): 23–36.