Fosfazen Esaslı Yeni İyonik Sıvılar: Sentez, Karakterizasyon ve Bazı Uygulamaları

Program Kodu: 1206

Proje No: 114Z740

Proje Yürütücüsü:
Prof. Dr. Ahmet KARADAĞ

Araştırmacı(lar):
Prof. Dr. Şaban PATAT
Prof. Dr. Yusuf YERLİ

Danışman(lar):
Prof. Dr. Zeynel KILIÇ

Bursiyer(ler):
Arş. Grv. Hüseyin AKBAŞ
Ali DESTEGÜL

NİSAN 2017
TOKAT

ÖNSÖZ

Bu projede, tamamen sübstitüe mono(4-florobenzil)-spiro fosfazen bileşikleri poliiyot tuzları vermek üzere CH_3I ile etkileştirilerek birincil iyonik sıvılar, bu iyonik sıvılar kullanılarak da $LiN(SO_2CF_3)_2$ ve $NaBF_4$ ile yer değiştirme reaksiyonu ile ikincil iyonik sıvıların elde edilmesi gerçekleştirildi. Daha sonra bu yeni 27 iyonik sıvının çeşitli tekniklerle (element, IR, 1H-, 13C-, 19P-NMR, termal, viskozite ve iletkenlik) karakterizasyonu yapılarak bunların organik alan etkili transistör (OFET), lityum-iyon pil ve tribolojik uygulamları çalışıldı.

Proje, COST CM1206 numaralı ve "*EXIL-Exchange on Ionic Liquids*" başlıklı aksiyon kapsamında TÜBİTAK (Proje No: 114Z740) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ ..... **i**
ŞEKİL LİSTESİ ..... **iv**
TABLO LİSTESİ ..... **xii**
ÖZET ..... **xiii**
ABSTRACT ..... **xiv**
1. GİRİŞ **1**
2. LİTERATÜR ÖZETİ **5**
3. GEREÇ VE YÖNTEM **15**
3.1 Materyal 15
3.2 Kullanılan Cihazlar 15
3.3 Yöntem 16
3.3.1 Tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiklerinin sentezi 16
3.3.2 Tetra(dimetilamino)etoksi, tetra(dimetilamino)propoksi ve tetrapiridilmetoksi mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiklerinin sentezi 16
3.3.3 Poli(trimetilamonyum)- ve poli(N-metoksipridinyum)fosfazen iyonik sıvılarının sentezi 17
4. BULGULAR VE TARTIŞMA **20**
4.1 İyonik Sıvılar İçin Önerilen Kapalı Formüller ve Elementel Analiz 20
4.2 Termal (Isıl) Analiz Çalışmaları 23
4.2.1 Çıkış bileşiklerinin termal analiz verileri 24
4.2.2 İyonik sıvıların termal analiz verileri 25
4.2.3 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi 28
4.3 IR Spektrumu İle İgili Yorumlar 29
4.4 NMR Spektrumu Verileri 31
4.4.1 ^{31}P NMR spektrumu ile ilgili yorumlar 31
4.4.2 ^{1}H NMR spektrumu ile ilgili yorumlar 34
4.4.3 ^{13}C NMR spektrumu ile ilgili yorumlar 37
4.4.4 Spektroskopik veriler 40
4.5 Viskozite Ölçümleri 52
4.6 İyonik Sıvıların İletkenlik, İndirgenme-Yükseltgenme Potansiyelleri ve OFET Kullanımları 54
4.6.1 Deneysel prosedür 54
4.6.2 Sonuçlar ve değerlendirme 54
4.6.2.1 Elektriksel iletkenlik 54
4.6.2.2 Dielektrik ölçümleri 58
4.6.2.3 İyonik sıvıların organik alan etkili transistör (OFET) uygulamaları 64
4.6.2.4 Transistör üretimi ve karakterizasyonu 65
4.7 İyonik Sıvıların Lityum-İyon Pillerinde Kullanımı 68
4.7.1 Deneysel prosedür 68
4.7.1.1 Elektrokimyasal kararlılık penceresinin belirlenmesi 69
4.7.1.2 Şarj/deşarj kapasitesi ve döngü performansının belirlenmesi 69
4.7.2 Sonuçlar ve değerlendirme 70
4.7.2.1 Elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık penceresinin anodik sınırının belirlenmesi 70
4.7.2.2 Elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık penceresinin katodik sınırının belirlenmesi 73
4.7.2.3 Şarj/deşarj kapasitesi ve döngü performansının belirlenmesi 75
4.8 İyonik Sıvıların Tribolojide Kullanımı 78
4.8.1 Deneysel prosedür 79
4.8.2 Sonuçlar ve değerlendirme 80
4.8.2.1 Sürtünme katsayısı (COF) ve aşınma izi 82

Sayfa

5. SONUÇ **86**
6. KAYNAKLAR **88**
7. EKLER **93**
7.1 TG Eğrileri 93
7.2 DTG Eğrileri 97
7.3 DSC Eğrileri 101
7.4 IR Spektrumları 105
7.5 ^{31}P-NMR Spektrumları 116
7.6 ^{1}H-NMR Spektrumları 132
7.7 ^{13}C-NMR Spektrumları 145
7.8 Şarj/Deşarj Eğrileri 158
7.9 İyonik Sıvıların Aşınma Testinde Sürtünme Katsayısının Değişimi 167
7.10 İyonik Sıvıların Aşınma İzi Profilleri 179
7.11 HBF_4 Kullanılarak Elde Edilen İyonik Sıvılar 192
7.11.1 IS1c iyonik sıvısı için spektroskopik veriler 192
7.11.2 IR spektrumları 195
7.11.3 Termal analiz eğrileri 198

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Çıkış maddelerinin (**1a-3a, 1b-3b, 1c-3c**) eldesi 2
Şekil 1.2. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların (**IS1-IS9**) eldesi 3
Şekil 1.3. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların (**IS1a-IS9a**) eldesi 3
Şekil 1.4. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların (**IS1b-IS9b**) eldesi 4
Şekil 2.1. Yaygın olarak kullanılan iyonik sıvı sistemleri 5
Şekil 2.2. Kısmen ve tamamen sübstitüe mono(4-florobenzil)spiro-fosfazenler 7
Şekil 2.3.Tetrakis (3-triflorometilfenoksi)-bis(4-flurofenoksi)-siklotrifosfazen (X-1P) bileşiği 9
Şekil 2.4. Fosfazenyum iyodür tuzlarının sentezi 9
Şekil 2.5. Polikuaterner iyonik sıvılarının sentezi 10
Şekil 2.6. Amit ve tetrafloroborat esaslı fosfazen iyonik sıvılarının sentezi 11
Şekil 2.7. Amino fonksiyonel fosfazen iyonik sıvılarının sentezi 11
Şekil 2.8. Fosfazen iyonik sıvılarının sentezi 12
Şekil 2.9.Tamamen sübstitüe mono(4-florobenzil)spirosiklotrifosfazenlerin salisilik asit tuzları. 13
Şekil 2.10. Gentisik, dekanoik ve borik asit ile elde edilen fosfazen esaslı protik iyonik sıvılar 13
Şekil 3.1**.** Diimin ve diamin bileşiklerinin sentezi 16
Şekil 3.2. Tetrakloro mono-4-florobenzil spirosiklotrifosfazenlerin sentezi 16
Şekil 3.3. Aminalkol tuzlarının sentezi 17
Şekil 3.4. Tetra(dimetilamino)etoksi, tetra(dimetilamino)propoksi ve tetrapiridilmetoksi mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiklerinin sentezi 17
Şekil 3.5. Tetrakis(trimetilamonyum) ve tetrakis(N-metilpiridinyum) fosfazen poli(iyodo) iyonik sıvılarının sentezi 18
Şekil 3.6. Tetrakis(trimetilamonyum) ve tetrakis(N-metilpiridinyum) fosfazen poli[bis(triflorometansülfonil)amid] iyonik sıvılarının sentezi 18
Şekil 3.7. Tetrakis(trimetilamonyum) ve tetrakis(N-metilpiridinyum) fosfazen poli(tetrafloroborat) iyonik sıvılarının sentezi 19
Şekil 4.1. Bileşik **1a**, **IS1**, **IS1a** ve **IS1b**'nin TG eğrileri 27
Şekil 4.2. Bileşik **1a**, **IS1**, **IS1a** ve **IS1b**'nin DTG eğrileri 28
Şekil 4.3. Bileşik **1a**, **IS1**, **IS1a** ve **IS1b**'nin DSC eğrileri 29
Şekil 4.4. Bileşik **1a**'nın IR spektrumu 30
Şekil 4.5. Bileşik **IS1**'in IR spektrumu. 30
Şekil 4.6. Bileşik **IS1a**'nın IR spektrumu. 30
Şekil 4.7. Bileşik **IS1b**'nin IR spektrumu. 30
Şekil 4.8. Bileşik **1a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu. 32
Şekil 4.9. Bileşik **IS1**'in ^{31}P-NMR spektrumu. 33
Şekil 4.10**.** Bileşik **IS1a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu. 33
Şekil 4.11. Bileşik **IS1b**'nin ^{31}P-NMR spektrumu. 34
Şekil 4.12. Bileşik **1a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu. 35
Şekil 4.13. Bileşik **IS1**'in ^{1}H-NMR spektrumu. 35
Şekil 4.14. Bileşik **IS1a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu. 36
Şekil 4.15. Bileşik **IS1b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 36
Şekil 4.16. Bileşik **1a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu. 38
Şekil 4.17. Bileşik **IS1**'in ^{13}C-NMR spektrumu. 38
Şekil 4.18. Bileşik **IS1a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu. 39
Şekil 4.19. Bileşik **IS1b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 39
Şekil 4.20. Brookfield DV2T RVCP model viskozite ölçüm cihazı 53
Şekil 4.21. Anyonu NTf_2^- olan fosfazen esaslı iyonik sıvılar. 53
Şekil 4.22. **IS1**, **IS2** ve **IS3** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi 55
Şekil 4.23**.** **IS1a**, **IS2a** ve **IS3a** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi 55
Şekil 4.24**.** **IS1b**, **IS2b** ve **IS3b** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi 56

Sayfa

Şekil 4.25. **IS4**, **IS5** ve **IS6** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi 56
Şekil 4.26. **IS4a**, **IS5a** ve **IS6a** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi 56
Şekil 4.27. **IS4b**, **IS5b** ve **IS6b** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi....57
Şekil 4.28. **IS7**, **IS8** ve **IS9** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi 57
Şekil 4.29. **IS7a**, **IS8a** ve **IS9a** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi 57
Şekil 4.30. **IS7b**, **IS8b** ve **IS9b** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi....58
Şekil 4.31. **IS1**, **IS2** ve **IS3** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi. Sürekli çizgiler fit çizgisidir.....61
Şekil 4.32. **IS1a**, **IS2a** ve **IS3a** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....61
Şekil 4.33. **IS1b**, **IS2b** ve **IS3b** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....62
Şekil 4.34. **IS4**, **IS5** ve **IS6** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....62
Şekil 4.35. **IS4a**, **IS5a** ve **IS6a** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....62
Şekil 4.36. **IS4b**, **IS5b** ve **IS6b** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....63
Şekil 4.37. **IS7**, **IS8** ve **IS9** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....63
Şekil 4.38. **IS7a**, **IS8a** ve **IS9a** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....63
Şekil 4.39. **IS7b**, **IS8b** ve **IS9b** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi.....64
Şekil 4.40. EÇT FET'in şematik gösterimi. V: Elektrik Potansiyel farkı. K: Katyon, A: Anyon.....64
Şekil 4.41. İndiyum Kalay Oksit (ITO) kaplı cam.....66
Şekil 4.42. OFET'in şematik gösterimi.....66
Şekil 4.43. **IS1a** için a) OFET çıkış I-V karekteristik eğrileri, b) Transfer karekteristik eğrisi.66
Şekil 4.44. **IS4a** için a) OFET çıkış I-V karekteristik eğrileri, b) Transfer karekteristik eğrisi.67
Şekil 4.45. **IS5a** için a) OFET çıkış I-V karekteristik eğrileri, b) Transfer karekteristik eğrisi.67
Şekil 4.46. **IS7a** için a) OFET çıkış I-V karekteristik eğrileri, b) Transfer karekteristik eğrisi.67
Şekil 4.47. **IS8a** için a) OFET çıkış I-V karekteristik eğrileri, b) Transfer karekteristik eğrisi.68
Şekil 4.48. Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamoğramı. Burada **IS=IS2, IS3, IS6** ve **IS9**.....70
Şekil 4.49. Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamoğramı. Burada **IS=1a, IS1a, IS2a, IS3a, IS4a, IS5a, IS6a, IS8** ve **IS9a** 71
Şekil 4.50. Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamoğramı. Burada **IS=IS3b** ve **IS6b** 72
Şekil 4.51. Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamogramı. Burada **IS=1c, IS1c, IS2c, IS3c, Is4c, Is5c, Is7c** ve **IS8c**.....72
Şekil 4.52. Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları. Burada **IS=IS2, IS3, IS6** ve **IS9**.....73
Şekil 4.53. Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları. Burada **IS=1a, IS1a, IS2a, IS3a, IS4a, IS5a, IS6a, IS8a** ve **IS9a**.....74

Sayfa

Şekil 4.54. Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları. Burada **IS=IS1b, IS6b** ve **IS9b** 74
Şekil 4.55. Li**/**1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları. Burada **IS=1c, IS1c, IS2c, IS4c, IS5c, IS7c** ve **IS8c**..... 75
Şekil 4.56. Grafit**/**1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ve Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi. Burada **IS=IS6** ve **IS9**. 76
Şekil 4.57. Grafit**/**1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ve Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi. Burada **IS=2a, IS1a, IS2a, IS3a, IS4a, IS5a, IS6a, IS8a** ve **IS9a** 77
Şekil 4.58. Grafit**/**1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ve Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi. Burada **IS=1c, IS1c, IS2c, IS3c, IS4c, IS5c, IS7c** ve **IS8c**..... 77
Şekil 4.59. Sürtünme ve aşınma test cihazı..... 80
Şekil 4.60. Şematik stribeck eğrisi..... 81
Şekil 4.61. Bileşik **IS2a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi..... 83
Şekil 4.62. Bileşik **IS9a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi..... 83
Şekil 4.63. Bileşik **IS2a** 'nın aşınma izi profili..... 84
Şekil 4.64. Bileşik **IS9a** 'nın aşınma izi profili..... 85
Şekil 7.1. Bileşik **2a**, **IS2**, **IS2a** ve **IS2b**' nin TG eğrileri 93
Şekil 7.2. Bileşik **3a**, **IS3**, **IS3a** ve **IS3b**' nin TG eğrileri 93
Şekil 7.3. Bileşik **1b**, **IS4**, **IS4a** ve **IS4b**' nin TG eğrileri 94
Şekil 7.4. Bileşik **2b**, **IS5**, **IS5a** ve **IS5b**' nin TG eğrileri 94
Şekil 7.5. Bileşik **3b**, **IS6**, **IS6a** ve **IS6b**' nin TG eğrileri 95
Şekil 7.6. Bileşik **1c**, **IS7**, **IS7a** ve **IS7b**' nin TG eğrileri 95
Şekil 7.7. Bileşik **2c**, **IS8**, **IS8a** ve **IS8b**' nin TG eğrileri 96
Şekil 7.8. Bileşik **3c**, **IS9**, **IS9a** ve **IS9b**' nin TG eğrileri 96
Şekil 7.9. Bileşik **2a**, **IS2**, **IS2a** ve **IS2b**' nin DTG eğrileri..... 97
Şekil 7.10. Bileşik **3a**, **IS3**, **IS3a** ve **IS3b**' nin DTG eğrileri..... 97
Şekil 7.11. Bileşik **1b**, **IS4**, **IS4a** ve **IS4b**' nin DTG eğrileri..... 98
Şekil 7.12. Bileşik **2b**, **IS5**, **IS5a** ve **IS5b**' nin DTG eğrileri..... 98
Şekil 7.13. Bileşik **3b**, **IS6**, **IS6a** ve **IS6b**' nin DTG eğrileri..... 99
Şekil 7.14. Bileşik **1c**, **IS7**, **IS7a** ve **IS7b**' nin DTG eğrileri..... 99
Şekil 7.15. Bileşik **2c**, **IS8**, **IS8a** ve **IS8b**' nin DTG eğrileri..... 100
Şekil 7.16. Bileşik **3c**, **IS9**, **IS9a** ve **IS9b**' nin DTG eğrileri..... 100
Şekil 7.17. Bileşik **2a**, **IS2**, **IS2a** ve **IS2b**' nin DSC eğrileri..... 101
Şekil 7.18. Bileşik **3a**, **IS3**, **IS3a** ve **IS3b**' nin DSC eğrileri..... 101
Şekil 7.19. Bileşik **1b**, **IS4**, **IS4a** ve **IS4b**' nin DSC eğrileri..... 102
Şekil 7.20. Bileşik **2b**, **IS5**, **IS5a** ve **IS5b**' nin DSC eğrileri..... 102
Şekil 7.21. Bileşik **3b**, **IS6**, **IS6a** ve **IS6b**' nin DSC eğrileri..... 103
Şekil 7.22. Bileşik **1c**, **IS7**, **IS7a** ve **IS7b**' nin DSC eğrileri..... 103
Şekil 7.23. Bileşik **2c**, **IS8**, **IS8a** ve **IS8b**' nin DSC eğrileri..... 104
Şekil 7.24. Bileşik **3c**, **IS9**, **IS9a** ve **IS9b**' nin DSC eğrileri..... 105
Şekil 7.25. Bileşik **2a**'nın IR spektrumu 105

Sayfa

Şekil 7.26. Bileşik **3a**'nın IR spektrumu 105
Şekil 7.27. Bileşik **1b** nin IR spektrumu 105
Şekil 7.28. Bileşik **2b**'nin IR spektrumu 106
Şekil 7.29. Bileşik **3b**'nin IR spektrumu 106
Şekil 7.30. Bileşik **1c**'nin IR spektrumu 106
Şekil 7.31. Bileşik **2c**'nin IR spektrumu 107
Şekil 7.32. Bileşik **3c**'nin IR spektrumu 107
Şekil 7.33. Bileşik **IS2**'nin IR spektrumu 107
Şekil 7.34. Bileşik **IS3** ün IR spektrumu 108
Şekil 7.35. Bileşik **IS4**'ün IR spektrumu 108
Şekil 7.36. Bileşik **IS5**'in IR spektrumu 108
Şekil 7.37. Bileşik **IS6**'nın IR spektrumu 109
Şekil 7.38. Bileşik **IS7**'nin IR spektrumu 109
Şekil 7.39. Bileşik **IS8**'in IR spektrumu 109
Şekil 7.40. Bileşik **IS9**'un IR spektrumu 110
Şekil 7.41. Bileşik **IS2a**'nın IR spektrumu 110
Şekil 7.42. Bileşik **IS3a**'nın IR spektrumu. 110
Şekil 7.43. Bileşik **IS4a**'nın IR spektrumu 111
Şekil 7.44. Bileşik **IS5a**'nın IR spektrumu 111
Şekil 7.45. Bileşik **IS6a**'nın IR spektrumu 111
Şekil 7.46. Bileşik **IS7a**'nın IR spektrumu. 112
Şekil 7.47. Bileşik **IS8a**'nın IR spektrumu. 112
Şekil 7.48. Bileşik **IS9a**'nın IR spektrumu. 112
Şekil 7.49. Bileşik **IS2b**'nin IR spektrumu. 113
Şekil 7.50. Bileşik **IS3b**'nin IR spektrumu. 113
Şekil 7.51. Bileşik **IS4b**'nin IR spektrumu. 113
Şekil 7.52. Bileşik **IS5b**'nin IR spektrumu. 114
Şekil 7.53. Bileşik **IS6b**'nin IR spektrumu. 114
Şekil 7.54. Bileşik **IS7b**'nin IR spektrumu. 114
Şekil 7.55. Bileşik **IS8b**'nin IR spektrumu. 115
Şekil 7.56. Bileşik **IS9b**'nin IR spektrumu. 115
Şekil 7.57. Bileşik **2a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu. 116
Şekil 7.58. Bileşik **3a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu. 116
Şekil 7.59. Bileşik **1b**'nin ^{31}P-NMR spektrumu. 117
Şekil 7.60. Bileşik **2b**'nin ^{31}P-NMR spektrumu. 117
Şekil 7.61. Bileşik **3b**'nin ^{31}P-NMR spektrumu. 118
Şekil 7.62. Bileşik **1c**'nıın ^{31}P-NMR spektrumu. 118
Şekil 7.63. Bileşik **2c**'nin ^{31}P-NMR spektrumu 119
Şekil 7.64. Bileşik **3c**'nin ^{31}P-NMR spektrumu 119
Şekil 7.65. Bileşik **IS2**'nin ^{31}P-NMR spektrumu. 120
Şekil 7.66. Bileşik **IS3**'ün ^{31}P-NMR spektrumu. 120
Şekil 7.67. Bileşik **IS4**'ün ^{31}P-NMR spektrumu. 121
Şekil 7.68. Bileşik **IS5**'in ^{31}P-NMR spektrumu. 121
Şekil 7.69. Bileşik **IS6**'nın ^{31}P-NMR spektrumu. 122
Şekil 7.70. Bileşik **IS7**'nin ^{31}P-NMR spektrumu. 122
Şekil 7.71. Bileşik **IS8**'in ^{31}P-NMR spektrumu. 123
Şekil 7.72. Bileşik **IS9**'un ^{31}P-NMR spektrumu. 123
Şekil 7.73. Bileşik **IS2a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu. 124
Şekil 7.74. Bileşik **IS3a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu. 124
Şekil 7.75. Bileşik **IS4a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu. 125
Şekil 7.76. Bileşik **IS5a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu. 125
Şekil 7.77. Bileşik **IS6a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu. 126

Sayfa
Şekil 7.78. Bileşik **IS7a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu.....126
Şekil 7.79. Bileşik **IS8a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu 127
Şekil 7.80. Bileşik **IS9a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu.....127
Şekil 7.81. Bileşik **IS2b**'nin ^{31}P-NMR spektrumu.....128
Şekil 7.82. Bileşik **IS3b**'nin ^{31}P-NMR spektrumu.....128
Şekil 7.83. Bileşik **IS4b**'nin ^{31}P-NMR spektrumu.....129
Şekil 7.84. Bileşik **IS5b**'niın ^{31}P-NMR spektrumu.....129
Şekil 7.85. Bileşik **IS6b**'nin ^{31}P-NMR spektrumu.....130
Şekil 7.86. Bileşik **IS7b**'nin ^{31}P-NMR spektrumu 130
Şekil 7.87. Bileşik **IS8b**'nin ^{31}P-NMR spektrumu.....131
Şekil 7.88. Bileşik **IS9b**'nin ^{31}P-NMR spektrumu.....131
Şekil 7.89. Bileşik **2a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu. 132
Şekil 7.90. Bileşik **3a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu. 132
Şekil 7.91. Bileşik **1b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 133
Şekil 7.92. Bileşik **2b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 133
Şekil 7.93. Bileşik **3b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 134
Şekil 7.94. Bileşik **1c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 134
Şekil 7.95. Bileşik **2c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 135
Şekil 7.96. Bileşik **3c**'nin ^{1}H-NMR spektrumu. 135
Şekil 7.97. Bileşik **IS2**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.....136
Şekil 7.98. Bileşik **IS3**'ün ^{1}H-NMR spektrumu.....136
Şekil 7.99. Bileşik **IS4**'ün ^{1}H-NMR spektrumu.....137
Şekil 7.100. Bileşik **IS5**'in ^{1}H-NMR spektrumu.....137
Şekil 7.101. Bileşik **IS6**'nın ^{1}H-NMR spektrumu. 138
Şekil 7.102. Bileşik **IS7**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.....138
Şekil 7.103. Bileşik **IS8**'in ^{1}H-NMR spektrumu.....139
Şekil 7.104. Bileşik **IS9**'un ^{1}H-NMR spektrumu. 139
Şekil 7.105. Bileşik **IS2a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu.....140
Şekil 7.106. Bileşik **IS4a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu.....140
Şekil 7.107. Bileşik **IS5a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu.....141
Şekil 7.108. Bileşik **IS7a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu.....141
Şekil 7.109. Bileşik **IS8a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu.....142
Şekil 7.110. Bileşik **IS2b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.....142
Şekil 7.111. Bileşik **IS4b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.....143
Şekil 7.112. Bileşik **IS5b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.....143
Şekil 7.113. Bileşik **IS7b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.....144
Şekil 7.114. Bileşik **IS8b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu.....144
Şekil 7.115. Bileşik **2a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu.....145
Şekil 7.116. Bileşik **3a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu.....145
Şekil 7.117. Bileşik **1b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.....146
Şekil 7.118. Bileşik **2b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.....146
Şekil 7.119. Bileşik **3b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.....147
Şekil 7.120. Bileşik **1c**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.....147
Şekil 7.121. Bileşik **2c**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.....148
Şekil 7.122. Bileşik **3c**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.....148
Şekil 7.123. Bileşik **IS2**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.....149
Şekil 7.124. Bileşik **IS3**'ün ^{13}C-NMR spektrumu 149
Şekil 7.125. Bileşik **IS4**'ün ^{13}C-NMR spektrumu 150
Şekil 7.126. Bileşik **IS5**'in ^{13}C-NMR spektrumu.....150
Şekil 7.127. Bileşik **IS6**'nın ^{13}C-NMR spektrumu. 151
Şekil 7.128. Bileşik **IS7**'nin ^{13}C-NMR spektrumu.....151
Şekil 7.129. Bileşik **IS8**'in ^{13}C-NMR spektrumu.....152

Sayfa

Şekil 7.130. Bileşik **IS9**'un ^{13}C-NMR spektrumu. 152
Şekil 7.131. Bileşik **IS2a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu. 153
Şekil 7.132. Bileşik **IS4a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu. 153
Şekil 7.133. Bileşik **IS5a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu. 154
Şekil 7.134. Bileşik **IS7a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu 154
Şekil 7.135. Bileşik **IS8a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu. 155
Şekil 7.136. Bileşik **IS2b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 155
Şekil 7.137. Bileşik **IS4b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 156
Şekil 7.138. Bileşik **IS5b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 156
Şekil 7.139. Bileşik **IS7b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 157
Şekil 7.140. Bileşik **IS8b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu. 157
Şekil 7.141. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 158
Şekil 7.142. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:2a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 158
Şekil 7.143. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:1c (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 159
Şekil 7.144. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS6 (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 159
Şekil 7.145. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS9 (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi. 160
Şekil 7.146. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS1a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 160
Şekil 7.147. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS2a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 161
Şekil 7.148. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS3a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi. 161
Şekil 7.149. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS4a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 162
Şekil 7.150. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS5a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi. 162
Şekil 7.151. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS6a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 163
Şekil 7.152. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS8a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 163
Şekil 7.153. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS9a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 164

Sayfa

Şekil 7.154. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS1c (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 164
Şekil 7.155. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS2c (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi. 165
Şekil 7.156. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS3c (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 165
Şekil 7.157. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS4c (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 166
Şekil 7.158. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS5c (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi 166
Şekil 7.159. Bileşik **IS1**'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 167
Şekil 7.160. Bileşik **IS2**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 167
Şekil 7.161. Bileşik **IS3**'ün aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 168
Şekil 7.162. Bileşik **IS4**'ün aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 168
Şekil 7.163. Bileşik **IS5**'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 169
Şekil 7.164. Bileşik **IS6**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 169
Şekil 7.165. Bileşik **IS7**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 170
Şekil 7.166. Bileşik **IS8**'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 170
Şekil 7.167. Bileşik **IS9**'un aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 171
Şekil 7.168. Bileşik **IS1a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 171
Şekil 7.169. Bileşik **IS3a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 172
Şekil 7.170. Bileşik **IS4a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 172
Şekil 7.171. Bileşik **IS5a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 173
Şekil 7.172. Bileşik **IS6a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 173
Şekil 7.173. Bileşik **IS7a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 174
Şekil 7.174. Bileşik **IS8a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 174
Şekil 7.175. Bileşik **IS1b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 175
Şekil 7.176. Bileşik **IS2b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 175
Şekil 7.177. Bileşik **IS3b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 176
Şekil 7.178. Bileşik **IS4b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 176
Şekil 7.179. Bileşik **IS5b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 177
Şekil 7.180. Bileşik **IS6b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 177
Şekil 7.181. Bileşik **IS7b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 178
Şekil 7.182. Bileşik **IS8b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 178
Şekil 7.183. Bileşik **IS9b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi 179
Şekil 7.184. Bileşik **IS1**'in aşınma izi profili 179
Şekil 7.185. Bileşik **IS2**'nin aşınma izi profili 180
Şekil 7.186. Bileşik **IS3**'ün aşınma izi profili 180
Şekil 7.187. Bileşik **IS4**'ün aşınma izi profili 181
Şekil 7.188. Bileşik **IS5**'in aşınma izi profili 181
Şekil 7.189. Bileşik **IS6**'nın aşınma izi profili 182
Şekil 7.190. Bileşik **IS7**'nin aşınma izi profili 182
Şekil 7.191. Bileşik **IS8**'in aşınma izi profili 183
Şekil 7.192. Bileşik **IS9**'un aşınma izi profili 183
Şekil 7.193. Bileşik **IS1a**'nın aşınma izi profili 184
Şekil 7.194. Bileşik **IS3a**'nın aşınma izi profili 184
Şekil 7.195. Bileşik **IS4a**'nın aşınma izi profili 185

Sayfa

Şekil 7.196. Bileşik **IS5a**'nın aşınma izi profili 185
Şekil 7.197. Bileşik **IS6a**'nın aşınma izi profili 186
Şekil 7.198. Bileşik **IS7a**'nın aşınma izi profili 186
Şekil 7.199. Bileşik **IS8a**'nın aşınma izi profili 187
Şekil 7.200. Bileşik **IS1b**'nin aşınma izi profili 187
Şekil 7.201. Bileşik **IS2b**'nin aşınma izi profili 188
Şekil 7.202. Bileşik **IS3b**'nin aşınma izi profili 188
Şekil 7.203. Bileşik **IS4b**'nin aşınma izi profili 189
Şekil 7.204. Bileşik **IS5b**'nin aşınma izi profili 189
Şekil 7.205. Bileşik **IS6b**'nin aşınma izi profili 190
Şekil 7.206. Bileşik **IS7b**'nin aşınma izi profili 190
Şekil 7.207. Bileşik **IS8b**'nin aşınma izi profili. 191
Şekil 7.208. Bileşik **IS9b**'nin aşınma izi profili 191
Şekil 7.209. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların (**IS1c-IS9c**) eldesi 192
Şekil 7.210. Bileşik **IS1c**'nin IR spektrumu 193
Şekil 7.211. Bileşik **IS1c**'nin ^{31}P NMR spektrumu 193
Şekil 7.212. Bileşik **IS1c**'nin ^{1}H NMR spektrumu 194
Şekil 7.213. Bileşik **IS1c**'nin ^{13}C NMR spektrumu 194
Şekil 7.214. Bileşik **IS2c**'nin IR spektrumu 195
Şekil 7.215. Bileşik **IS3c**'nin IR spektrumu 195
Şekil 7.216. Bileşik **IS4c**'nin IR spektrumu 195
Şekil 7.217. Bileşik **IS5c**'nin IR spektrumu 196
Şekil 7.218. Bileşik **IS6c**'nin IR spektrumu 196
Şekil 7.219. Bileşik **IS7c**'nin IR spektrumu 196
Şekil 7.220. Bileşik **IS8c**'nin IR spektrumu 197
Şekil 7.221. Bileşik **IS9c**'nin IR spektrumu 197
Şekil 7.222. Bileşik **IS1c**, **IS2c** ve **IS3c**' nin TG eğrileri 198
Şekil 7.223. Bileşik **IS4c**, **IS5c** ve **IS6c**' nin TG eğrileri 198
Şekil 7.224. Bileşik **IS7c**, **IS8c** ve **IS9c**' nin TG eğrileri 199
Şekil 7.225. Bileşik **IS1c**, **IS2c** ve **IS3c**' nin DTG eğrileri 199
Şekil 7.226. Bileşik **IS4c**, **IS5c** ve **IS6c**' nin DTG eğrileri 200
Şekil 7.227. Bileşik **IS7c**, **IS8c** ve **IS9c**' nin DTG eğrileri 200
Şekil 7.228. Bileşik **IS1c**, **IS2c** ve **IS3c**' nin DSC eğrileri 201
Şekil 7.229. Bileşik **IS4c**, **IS5c** ve **IS6c**' nin DSC eğrileri 201
Şekil 7.230. Bileşik **IS7c**, **IS8c** ve **IS9c**' nin DSC eğrileri 202

TABLO LİSTESİ

Sayfa

Tablo 4.1. Kuaternize yapıların ve bunlardan elde edilen iyonik sıvıların kapalı formülleri ve oda şartlarındaki halleri. 21
Tablo 4.2. İyonik sıvıların element analiz sonuçları. 22
Tablo 4.3. Çıkış bileşiklerinin termal analiz verileri 24
Tablo 4.4. İyonik sıvıların termal analiz verileri. 25
Tablo 4.5. Tamamen sübstitüe yapılardaki δPN(spiro) ve δPO_2 gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri. 31
Tablo 4.6. İyonik sıvılardaki δPN(spiro) ve δPO_2 gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri. 31
Tablo 4.7. İyonik sıvıların viskozite değerleri 54
Tablo 4.8. Deneysel verilerin Cole-Cole denklemi ve $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$ ifadesine fit edilmesinden elde edilen dielektrik parametreleri 60
Tablo 4.9. %2 ISna serisi (n=1,2,3,4,5,6,8 ve 9) iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitlerin yükseltgenme başlangıç voltaj değerleri 71
Tablo 4.10. İyonik sıvıların yüzey gerilimleri 81
Tablo 4.11. İyonik sıvıların sürtünme katsayıları ve aşınma izleri 82
Tablo 7.1. Kuaternize yapıların ve bunlardan elde edilen iyonik sıvıların kapalı formülleri ve oda şartlarındaki halleri 192
Tablo 7.2. Bileşik **IS1c**'nin termal analiz verileri 193

.

ÖZET

Katyonik kısmı organik yapılı maddeler olan iyonik sıvılar (İS), çoğu zaman oda şartlarında sıvı olan ve genelde 100 °C'nin altında bir erime noktasına sahip erimiş tuzlardır. İyonik sıvıların kimyasal reaksiyon ve uygulamalarda birçok organik ve anorganik bileşiği çözebilmesi, katalizör olması, yüksek polaritesi, düşük buhar basıncı, yüksek sıcaklıklara dayanıklı olması, defalarca kullanılabilmesi, tepkime ortamından kolayca uzaklaştırılması, geride artık bırakmaması ve iletken katkı maddeleri olarak kullanılabilmesi gibi faydalı yönleri bulunmaktadır. Bu özellikler, iyonik sıvıları diğer klasik çözücülere göre üstün kılmakta ve çevre açısından tercih edilmelerine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı iyonik sıvılar, "yeşil kimya materyalleri" olarak da adlandırılır.

Fosfazenler, bir fosforun kovalent olarak bir azota bir çift bağ ile ve diğer atom ya da radikallere tekli bağlarla bağlanarak oluşturduğu kimyasal bileşiklerin bir sınıfıdır. Ardışık olarak bağlanmış NPX_2 birimlerinden meydana gelen halkalı fosfazenler anorganik bileşiklerin önemli bir sınıfını oluşturur. Hekzaklorosiklotrifosfazenin, $N_3P_3Cl_6$, çeşitli nükleofillerle reaksiyonundan halka dışı P-N, P-O, P-S veya P-C bağları içeren pek çok trimerik fosfazen türevleri sentezlenmiş ve halka fosforuna bağlı sübstitüentlerin bu türevlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine önemli ölçüde etki yaptığı görülmüştür. Son oniki yıldan bu zamana kadar fazla olmasa da halkalı fosfazen türevleri arasına fosfazen esaslı iyonik sıvılar da dahil edilmiştir.

Bu projede, öncelikle trimerin diaminler ile reaksiyonundan tetrakloro mono(4-florobenzil)-spiro fosfazenler, ardından bu türevlerin aminoalkoller ile reaksiyonundan yeni (dimetilamino)etoksi, (dimetilamino)propoksi ve pridilmetoksi zincirlerini içeren tamamen sübstitüe mono(4-florobenzil)-spiro fosfazen bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bileşikler poliiyot tuzları vermek üzere CH_3I ile etkileştirilerek sübstitüe azot kuaternize hale getirildi. Sonra, $LiN(SO_2CF_3)_2$ ve $NaBF_4$ ile yer değiştirme reaksiyonu ile yeni fosfazen temelli iyonik sıvılar elde edildi.

Elde edilen fosfazen esaslı iyonik sıvıların yapıları elementel analiz, FTIR, ^{1}H-, ^{13}C- ve ^{31}P-NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Isıl özellikleri Termik Analiz (TA), sıvı iletkenlikleri ve iletkenlik-viskozite ilişkileri seyreltik çözelti vizkometrisi teknikleri ile gerçekleştirildi. Ayrıca, *İS*'lerin oda sıcaklığında reel dielektrik (ε')-Frekans (ω), sanal dielektrik (ε'')-Frekans (ω) ve İletkenlik (σ_{AC})-Frekans (ω) ilişkileri de Hp 4194A empedans analizörü ile incelendi.

Diğer taraftan, bu yeni iyonik sıvıların sürtünmeyi ve aşınmayı azaltacak malzemeler olarak tribolojik özellikleri, lityum iyon pillerinde elektrolit çözücüler, organik alan etkili transistörlerde (OFET) elektrolit ve ikinci bir geçit tabaka olarak kullanımları araştırıldı.

ABSTRACT

Ionic liquids (ILs), which are substances with organic structure in the cationic part are molten salts having a melting point below 100 °C in general that are usually liquid at room conditions.There are various applications like solving many organic and inorganic compounds, catalyst, high polarity, low vapor pressure, high temperature resistivity, reusability, easy recovery from reaction media, no residue, and additive for conductivity in chemical reactions and applications. These properties make ionic liquids superior with respect to other solvents and lead them to be preferred instead of others in case of environmental aspects. Due to these properties they are called as "*green chemistry*".

Phosphazenes are a class of chemical compounds in which a phosphorus atom is covalently linked to a nitrogen atom by a double bond and to three other atoms or radicals by single bonds. Cyclic phosphazenes occurring from NPX_2 units connected consecutively are an important class of inorganic compounds. A great number of trimeric phosphazene derivatives containing exocyclic P-N, P-O, P-S or P-C bonds are synthesized from various nucleophile reactions of hexachlorocyclotriphosphazene, $N_3P_3Cl_6$,and the physical and chemical properties of these derivatives were found be greatly dependent to the substituents bound to ring phosphorous. Up to this time last twelve years, if not more, the phosphazene-based ionic liquids have been also included among cyclic phosphazene derivatives.

In this project, firstly, tetrachloromono(4-fluorobenzyl)-spiro phosphazenes were synthesized from the reaction with diamines of trimmers and afterwards, the new fully substituted mono (4-fluorobenzyl)-spiro phosphazene compounds containing (dimethylamino)ethoxy, (dimethylamino)propoxy and pyridylmethoxy chains were synthesized from the reaction with amino-alcohols of these derivatives. The substituted nitrogens were quaternized to yield the polyiodine salts by reaction with CH_3I of the synthesized compounds and new phosphazene-based ILs were obtained by reaction with $LiN(SO_2CF_3)_2$ and $NaBF_4$ of the polyiodine salts.

The structures of the resulting phosphazene-based ionic liquids were illuminated using elemental analysis, FTIR, ^{1}H-, ^{13}C- and ^{31}P-NMR techniques. Thermal properties, oxidation reduction potentials, and liquid conductivity-viscosity relationships of these ILs were performed using thermal analysis (TA) and dilute solution viscosimetry techniques, respectively. Besides, real dielectric (ε')-frequency (ω), imaginary dielectric (ε'')-frequency (ω) and conductivity (σ_{AC})-frequency (ω) relationships of ILs were searched using Hp 4194A impedance analyzer.

On the other hand, the tribological properties as friction and wear-reducing materials, electrolyte solvents in lithium-ion batteries and their usage as a second gate layer as the electrolyte in organic field-effect transistors (OFET) of the new ILs were investigated.

1. GİRİŞ

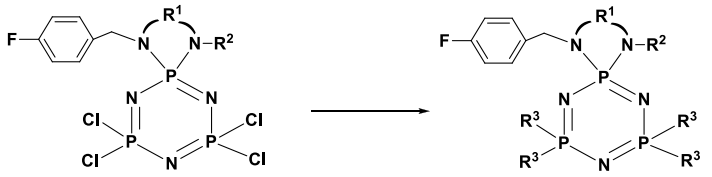
Fosfazenler, fosfor ve azot atomlarının $(P=N)_n$ bağları ile bağlanıp tekrarlanmasıyla meydana gelen düz zincirli veya halkalı inorganik bileşiklerdir. Hekzaklorosiklotrifosfazen ($N_3P_3Cl_6$, trimer) ve oktaklorosiklotetrafosfazen ($N_4P_4Cl_8$, tetramer) en çok çalışılan fosfazen türevleridir. 1890-Yıllarında fosfazen bileşikleri ile ilgili çalışmalara başlanmış olup, 1960 yılından itibaren kristal yapıları ve reaksiyon mekanizmaları geniş olarak çalışılmıştır (Allcock, 1972). Günümüzde de bu çalışmalara devam edilmektedir. Trimerde, fosfor-azot iskeleti çok kararlıdır ve sübstitüsyon reaksiyonları kolay gerçekleşmektedir (Rao vd., 2009). Ayrıca, siklofosfazenler organometalik ve koordinasyon kimyasında ligandlar olarak da kullanılmaktadır.

İyonik sıvılar geleneksel yüksek sıcaklıkta eriyen tuzlardan geliştirilen 100 ^{o}C'nin altında erime noktasına sahip tuzlar olarak tanımlanır (Wilkes, 2002). Genellikle organik katyonlar ve inorganik anyonlardan oluşan özel sıvılardır (Liaw vd., 2012). 1888-Yılında ilk iyonik sıvı olan etanolamonyum nitrat tuzu (erime noktası 52–55 °C) keşfedilmiştir (Gabriel ve Weiner, 1888). Ancak, 1914 yılında Walden tarafından keşfedilen etilamonyum nitrat tuzu (erime noktası 12,5 °C) tam olarak oda sıcaklığı iyonik sıvısı özelliğine sahiptir (Walden, 1914). Yeni iyonik sıvı türevlerinin oluşturulması ve literatüre kazandırılması üzerine olan çalışmalar günümüzde de devam etmektedir. İyonik sıvılar çok düşük buhar basıncı, termal kararlılık ve geniş sıvı sıcaklık aralığı gibi özelliklere sahip olduklarından dolayı uçucu organik çözücülerin yerini alan yeşil çözücüler (Marciniak, 2010; Kubisa, 2009), katalizörler (Olivier-Bourbigou vd., 2010), piller için elektrolit maddeler (Seki ve ark., 2007) ve nanokompozitler (Awad vd. 2004) olarak kullanılmaktadır. İyonik sıvılar geleneksel organik çözücülerle karşılaştırıldığında sadece çok düşük buhar basınca sahip olmaları değil aynı zamanda termal bozunmaları yüksek sıcaklıklarda meydana gelir.

Fosfazen esaslı iyonik sıvılar, fosfor atomuna bağlı yan grup azot atomu veya iskelet azot atomunun kuaternize hale getirilmesi ile elde edilmektedir. Fosfazen halkasında fosfor atomuna doğrudan bağlı yan grup azot atomlarının korunmuş veya etkisizleştirilmiş doğasından dolayı azot atomunda kuaternizasyon göstermemektedir (Allcock vd., 1986). Fosfazen esaslı iyonik sıvılar lityum-iyon pillerde elektrolitler (Gering vd., 2011) ve tribolojide yağlayıcı maddeler olarak (Omotowa vd., 2004) kullanılmaktadır. Genellikle iskelet azot atomunun kuartenize hale getirilmesiyle oluşan iyonik sıvılar protik fosfazen esaslı iyonik sıvılar olarak adlandırılmaktadır. 1970-Yıllarında anyon olarak metal halojenürler kullanılarak fosfazenyum tuzları elde edilmiştir (Trotter ve Whitlow, 1970). Siklofosfazen bazlarının HCl, HF, $HClO_4$ ve CH_3COOH gibi asitlerle kararlı tuz oluşturma kabiliyetleri yıllardır bilinmektedir

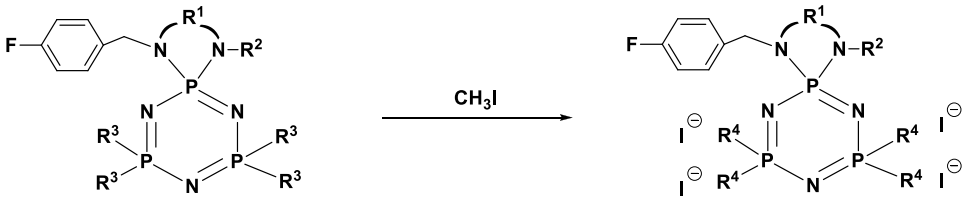
(Allcock, 1972). Ancak, fosfazen ve büyük organik asitlerin reaksiyonundan elde edilen tuzlar grubumuz tarafından ilk defa sentezlenmiştir (Akbaş vd., 2016).

Bu projede, 4-florobenzaldehit ile alifatik diaminlerin (N-metiletilendiamin, N-etiletilendiamin, N-metil-1,3-propandiamin) reaksiyonundan Schiff bazları, Schiff bazlarının $NaBH_4$ ile indirgenmesinden de mono-4-florobenzildiaminler elde edilmiştir. Daha sonra diaminler ile trimer arasındaki reaksiyonlardan mono-4-florobenzil spiro-fosfazen türevleri sentezlenmiştir. Tetrakloro 4-florobenzilfosfazen türevlerinin çeşitli gruplarla (2-dimetilaminoetanol, 3-dimetilamino-1-propanol ve 4-piridinmetanol) olan tepkimelerinden tamamen sübstitüe bileşikler (**1a-3a, 1b-3b, 1c-3c**) elde edilmiştir (Şekil 1.1). Tamamen sübstitüe trimerik fosfazen türevleri poliiyot tuzları vermek üzere metil iyodür ile muamele edilerek sübstitüe azotlar kuaternize hale getirilmiştir (**IS1-IS9**) (Şekil 1.2). Sübstitüe azotların kuaternize hale getirilmesiyle oluşan trimerik fosfazen iyonik sıvıların, $LiN(SO_2CF_3)_2$ (**IS1a-IS9a**) ve $NaBF_4$ (**IS1b-IS9b**) ile yer değiştirme reaksiyonu ile yeni fosfazen esaslı iyonik sıvılar sentezlenmiştir (Şekil 1.3 ve Şekil 1.4). Sentezlenen tüm trimerik fosfazen türevleri ve bu türevlerden elde edilen iyonik sıvılar orjinal olup, elde edilen bileşiklerin çözeltideki yapıları ^{1}H-, ^{13}C-, ^{31}P-NMR tekniklerinden yararlanılarak aydınlatılmıştır. Ayrıca, yapısal karakterizasyonda element analizi ve IR teknikleri kullanılırken, ısıl özellikleri TG (DTG), DTA ve DSC gibi termal teknikler ile belirlenmiş olup, viskozite ölçümleri ise koni-plak viskozimetre kullanılarak gerçekleştirilmiştir.



Bileşik	R^1	R^2	R^3
1a	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_2N(CH_3)_2$
2a	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_3N(CH_3)_2$
3a	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)(C_6H_5N)$
1b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_2N(CH_3)_2$
2b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_3N(CH_3)_2$
3b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)(C_6H_5N)$
1c	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_2N(CH_3)_2$
2c	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_3N(CH_3)_2$
3c	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)(C_6H_5N)$

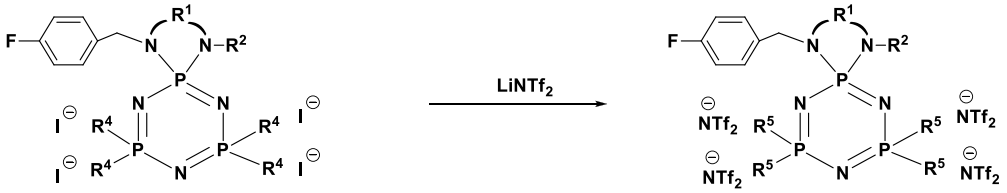
Şekil 1.1. Çıkış maddelerinin (**1a-3a, 1b-3b, 1c-3c**) eldesi



Bileşik	R^1	R^2	R^3
1a	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_2N(CH_3)_2$
2a	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_3N(CH_3)_2$
3a	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)(C_5H_4N)$
1b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_2N(CH_3)_2$
2b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_3N(CH_3)_2$
3b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)(C_5H_4N)$
1c	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_2N(CH_3)_2$
2c	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_3N(CH_3)_2$
3c	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)(C_5H_4N)$

Bileşik	R^1	R^2	R^4
IS1	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS2	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS3	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$
IS4	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS5	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS6	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$
IS7	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS8	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS9	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$

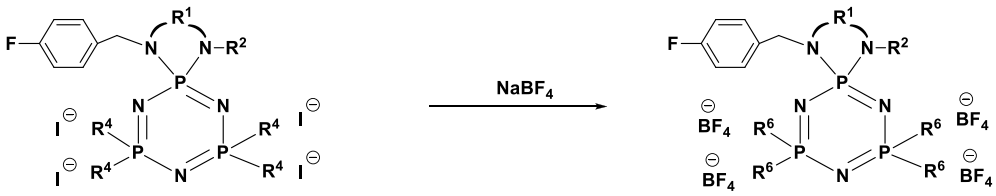
Şekil 1.2. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların (**IS1-IS9**) eldesi



Bileşik	R^1	R^2	R^4
IS1	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS2	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS3	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$
IS4	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS5	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS6	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$
IS7	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS8	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS9	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$

Bileşik	R^1	R^2	R^5
IS1a	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS2a	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS3a	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$
IS4a	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS5a	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS6a	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$
IS7a	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS8a	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS9a	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$

Şekil 1.3. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların (**IS1a-IS9a**) eldesi



Bileşik	R^1	R^2	R^4
IS1	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS2	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS3	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$
IS4	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS5	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS6	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$
IS7	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS8	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS9	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$

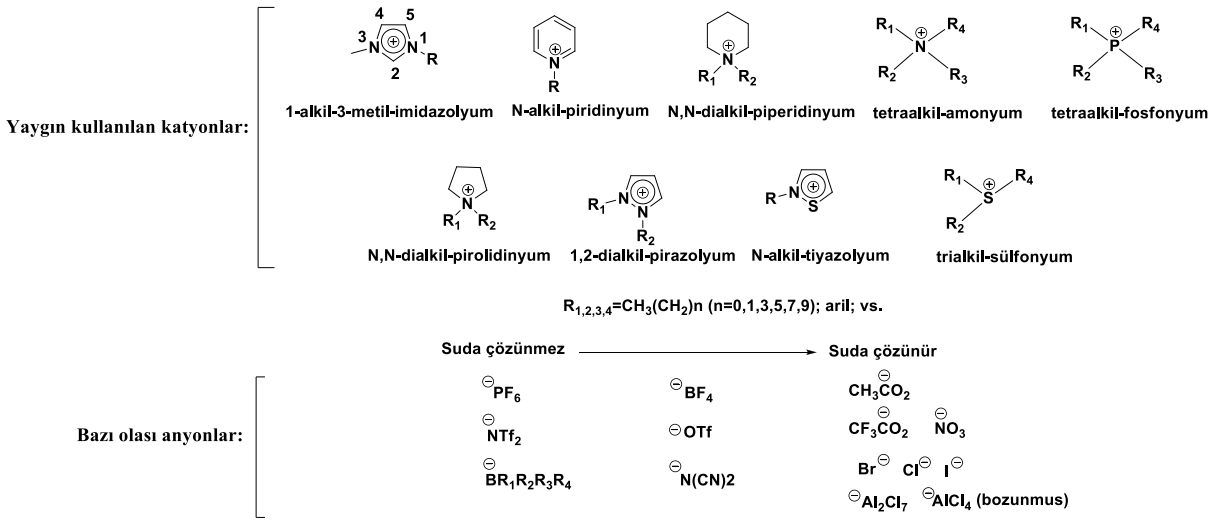
Bileşik	R^1	R^2	R^6
IS1b	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS2b	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS3b	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$
IS4b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS5b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS6b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$
IS7b	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS8b	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}(CH_3)_3$
IS9b	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)[C_5H_4\overset{\oplus}{N}(CH_3)]$

Şekil 1.4. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların (**IS1b-IS9b**) eldesi

2. LİTERATÜR ÖZETİ

İyonik sıvılar *(İS)* oda sıcaklığında sıvı halde bulunan, erime noktaları genellikle 100 ^{o}C' nin altında olan ve iyonlar içeren tuzlardır (Zhao vd., 2002). *İS*'ler sözcüğü, düşük sıcaklıkta erimiş tuzlar, yüksek sıcaklıkta erimiş tuzlar, iyonik akışkanlar, sıvı organik tuzlar gibi tanımların hepsini kapsar. Genel olarak iyonik sıvılar suyun kaynama noktası göz önüne alındığında "*düşük sıcaklıkta iyonik sıvılar*" ve "*yüksek sıcaklıkta iyonik sıvılar*" olmak üzere ikiye ayrılabilir. *İS*'ler sadece iyonlar içerdiklerinden, deneysel olarak incelendiklerinde % 99,99 iyonlardan oluştukları gözlenmiştir (Anonim). Yüksek polaritesi, düşük gaz basıncı, yanıcı olmaması, yüksek iletkenlikleri, birçok organik-anorganik ve metal-organik bileşikleri çözebilmeleri, reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılmaları, geride artık bırakmamaları *İS*'leri diğer klasik çözücülere karşı üstün kılmakta ve çevre açısından tercih edilmelerine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı *İS*'ler "yeşil çözücüler" olarak adlandırılırlar (Welton, 1999; Herzig vd., 2007).

Şimdiye kadar rapor edilen *İS*'ler hemen hemen 1 ve 3 sübstitüe imidazolinler, alkil piridinyumlar ve trialkil aminler gibi organik aminlerin tuzlarıyla sınırlı kalmıştır (Watanabe vd., 1995; Fuller vd., 1997; Noda ve Watanabe, 2000; Forsyth vd., 2000). Benzer bir şekilde, zıt yüklü iyonlar olarak da çoğunlukla BF_4^-, PF_6^- ve SbF_6^- gibi zayıf nükleofilik anorganik anyonlar kullanılmıştır. Bununla birlikte NO_3^-, ClO_4^-, CF_3COO^-, $CF_3SO_3^-$ ya da CH_3COO^- gibi anorganik anyonların da kullanıldıkları bilinmektedir (MacFarlane vd., 2000; Zhao ve Malhotra, 2002). Yaygın olarak kullanılan iyonik sıvı sistemleri Şekil 2.1'de verilmiştir.



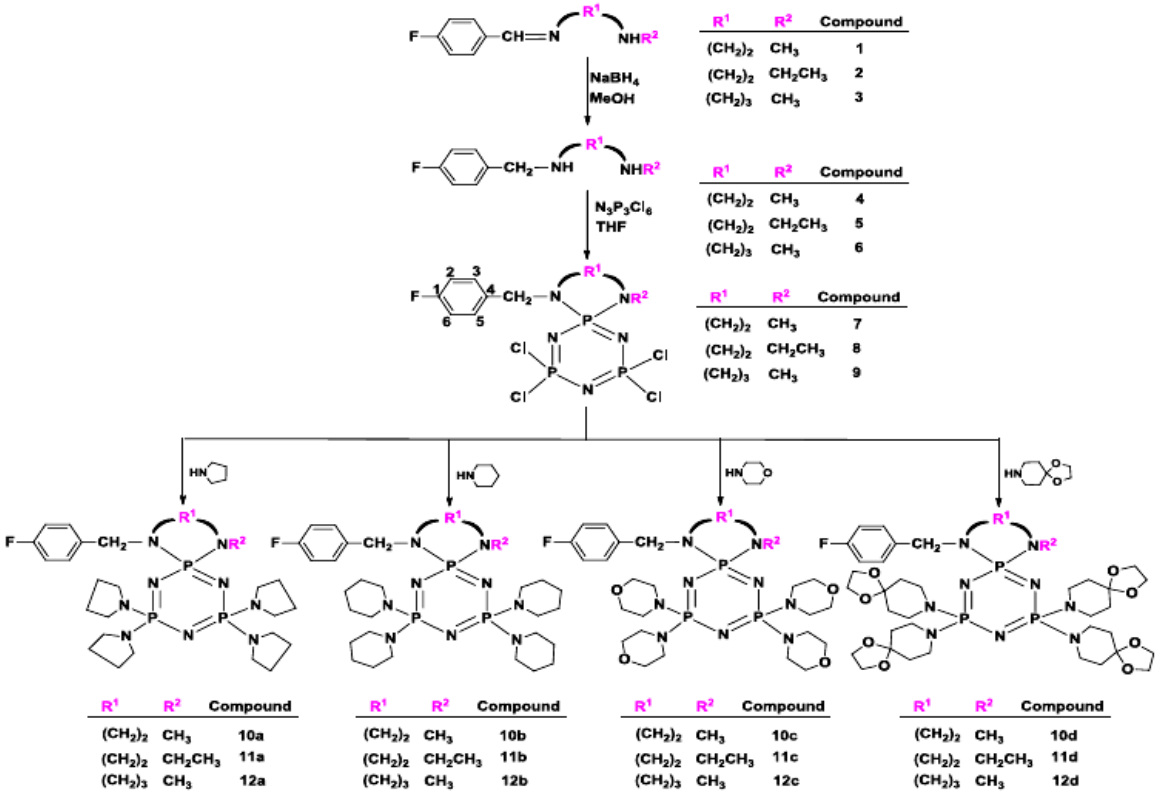
Şekil 2.1. Yaygın olarak kullanılan iyonik sıvı sistemleri

Günümüzde *İS*'ler ile ilgili birçok uygulama alanı vardır. Biyolojide; biokütlenin izlenmesinde, kimyada; metal elde etmede, elektrokimyada; pillerde, güneş panellerinde, yakıt pillerinde, elektro optikte, fizikte; ısı transferinde, maddenin difüzyon viskozitesi gibi fiziksel özelliklerinin bulunmasında ve ayrıca kuru temizlemede, günlük ev işlerinde de iyonik sıvı sistemler kullanılmaktadır (De Souza vd., 2003). *İS*'ler yüksek iletkenlikleri, uçucu olmaması, yanıcı olmaması, reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılması, defalarca kullanılması gibi mükemmel özellikleri nedeniyle bir çok bilim alanında yardımcı elektrolitler ve organik çözücüler olarak kullanılmaktadır (Singh ve Sekhon, 2005; Ogihara vd., 2004). Bununla birlikte kataliz reaksiyonlarında, ayırma ortamı ve elektrokimyasal aygıt elemanları olarak da kullanılmaktadır (Karadağ ve Destegül, 2013). Yüksek polaritelerinden dolayı, *İS*'ler organo-çözülebilir ve su-çözülebilir belirteçler arasındaki reaksiyonlar için çok uygun çözücüler olarak düşünülmektedir (Bicak, 2004). *İS*'ler kimyasal endüstride zehirli klorinat çözücülerinin yerini almaktadır (Marcilla, 2006). Bunun yanı sıra umut verici bir kulanım alanı da elektrokimyadır (Ohno, 2005). Gelişmiş elektrolitler, polimer kimyası (Kubisa, 2005; Biedro ve Kubisa, 2005; Percec ve Grigoras, 2005; Mallakpour ve Kowsari, 2005), enerji depolama aygıtlar (bataryalar, yakıt hücreleri, güneş hücreleri) ve biyokatalizörler gibi kullanım alanları da vardır (Park ve Kazlauskas, 2003). *İS*'lerin spesifik çözücü özelliklerinden dolayı bazı uygulamalarda avantajlı olabilirler. Örneğin *İS* içinde çözünen bazı enzimler organik çözücülerde çözündüklerinden daha karalıdırlar (Freemantle, 2001; Kaar vd., 2003). *İS*'ler çeşitli inorganik ve organometalik katalizörler için çözücü olabilir. Bu nedenle çok uygun reaksiyon sistemleri keşfedilebilir; katalizör iyonik sıvı içinde çözünebilir, substratlar oluşan çözelti içinde ortaya çıkabilir ve reaksiyonun oluşması için gerekli olan zaman geçtikten sonra ürünler buharlaştırma ile kolayca izole edilebilir, *İS* içinde bırakılan katalizör çözeltisi bir sonraki reaksiyonlar için kullanılabilir (Kubisa, 2004). Son yıllarda *İS*'ler çeşitli polimerleştirme yöntemlerinde polimerizasyon ortamı olarak kullanılmaktadır (Ignat'ev vd., 2005). *İS* içinde yapılan polimerizasyonlar için *kp/kt* oranının genellikle arttığı gözlenmiştir. Polimer biliminde *İS*'lerin uygulanması geleneksel polimerizasyon ortamı ile sınırlı değildir. *İS*'ler aynı zamanda elektrokimyasal polimerizasyonlar için yeni elektrolitler olarak, gözenekli polimerler için kalıp olarak ve polimerik karışımların bileşenleri olarak da araştırılmaktadırlar. (Herzig vd., 2007).

Fosfazenler, fosfor-azot bağları içeren, küçük mol kütleli oligomerlerden büyük mol kütleli polimerlere kadar değişen, düz zincirli, halkalı veya polimerik yapıda olabilen inorganik halkalı bir sistemdir. Halkalı yapıda olan trimer, $(NPCl_2)_3$, ilk olarak 1834 yılında Liebig ve Wöhler tarafından bulunmuş ve daha sonra, Stokes, 1895-1898 yılları arasında yaptığı çalışmalarda, $(NPCl_2)_n$ yapısındaki halkalı bileşiklerden n=4, 5, 6 ve 7 olan bileşikleri sentezlemiştir. Esas olarak fosfazen kimyası 1960-yılından sonra ayrıntılı olarak incelenmeye başlanmıştır (Allcock, 1972). Farklı gruplar ile olan nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları ve

halka açılma polimerizasyonu ile poli(organofosfazenler)in sentezi en çok çalışılan konulardır. 1965 yılında ilk polifosfazen sentezlenmiştir. Allcock ve grubunun 1964-1965 yıllarında hekzaklorosiklofosfazenin halka açılma polimerizasyon (ROP) yöntemi ile poli(organofosfazen)leri sentezlemesi ve daha sonra fosfazen bileşiklerindeki klor atomlarının uygun gruplar ile yer değiştirme reaksiyonlarının başarılı bir şekilde sonuçlanması, fosfazenlere bilimde ve teknolojide önemli bir yer sağlamıştır (Jaeger ve Gleria, 1998). Halkalı fosfazen bileşiklerinin sübstitüsyon reaksiyonları ile P-N, P-O, P-S, P-C ve P-M bağlarının bulunduğu farklı bileşikler sentezlenmiştir. Trimerin, diaminler (Asmafiliz vd., 2007, 2008; Özgüç vd., 2005), dioller (Coles vd., 2009; Bhuvan Kumar vd., 2008), aminoalkoller (Beşli vd., 2007; Coles vd., 2004)ve aminopodandlar (Bilge vd., 2006) gibi nükleofillerle olan reaksiyonları ile *spiro*-, *ansa*-, *bino*-, *spiro-ansa-spiro* ve/veya *spiro-bino-spiro* vb. fosfazen bileşikleri elde edilmiştir. Uzun zincirli poliaminler ve polioller gibi nükleofil merkezleri birbirlerinden uzak olan gruplar ile hekzaklorosiklotrifosfazenin etkileştirilmesi sonucunda da farklı bazı yapılar da gözlenmiştir (Allen, 1994).

Grubumuz tarafından yapılan bir çalışmada, $N_3P_3Cl_6$ ve iki dişli ligandlar olan N-alkil (Et veya Me) ile olan reaksiyonları sonucunda tetrakloro mono(4-florobenzil)spiro-fosfazenler elde edilmiştir (Akbaş vd., 2013). Ayrıca dört klor atomunun tek dişli ligantlarla yer değiştirme reaksiyonları sonucunda kısmen ve tamamen sübstitüe ürünler sentezlenmiştir. Reaksiyon şeması Şekil 2.2'de verilmiştir.



Şekil 2.2. Kısmen ve tamamen sübstitüe mono(4-florobenzil)spiro-fosfazenler

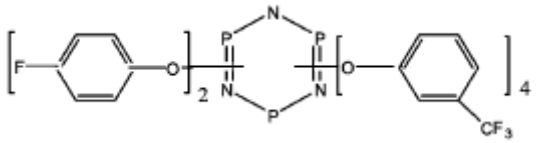
Fosfazenlerin değişik gruplar ile sübstitüsyon reaksiyonları verebilmeleri ve bağlanan gruplara göre bileşiklerin çok farklı özellikler kazanabilmesi, fosfazenlerin kullanım alanlarının genişlemesine yol açmıştır. Örneğin bazı aziridin sübstitüe fosfazenlerin DNA'yı parçalayarak kanser hücrelerinin büyümesini engellediği (Brandt vd., 2001), bazı amin sübstitüe fosfazenlerin antikarsinojen (Laberre vd.,1979) ve antibakteriyel (Konar vd., 2000) özelliklere sahip olduğu, HIV virüsüne karşı aktiflik gösterdiği ve düşük toksiditeye sahip olmalarından dolayı kemoterapik uygulamalarda avantajlar sağladığı (Beak vd., 2000) görülmüştür. Bunların dışında fosfazenler, yüksek performanslı elastomerler (Allcock vd., 1996), yanmaz fiberler, filmler, membranlar (Singh vd., 2006), biyolojik uyumlu materyaller (sentetik kemik, kontakt lensler, cerrahi dikiş iplikleri, diş dolgu maddeleri, ilaç salınımı için matriksler, enzim immobilizasyonu (Greish vd., 2005), lityum pilleri ve enerji depolama alanlarında katı elektrolit olarak kullanılır. Ayrıca, yarı iletkenler, sıvı kristal materyaller, inorganik hidrolik sıvılar ve yağlar, non-lineer optik ve yüksek kırılma indisine sahip camların üretiminde de yararlanılmıştır.

Literatürde sentezi gerçekleştirilen fosfazen temelli iyonik sıvıların sınırlı olduğu, uygulamalarına yönelik çalışmaların da daha çok tribolojik özelliklerinin belirlenmesi üzerine olduğu bilinmektedir (Zhu vd., 2004; Liu vd., 2002, 2005). Alkoksi- ve ariloksisiklofosfazenler yüksek sıcaklık yağlayıcılar veya katkı maddeleri olarak kullanılması için yoğun bir şekilde sentezlenmiştir (Yang vd., 1995, Keller ve Saba, 1996). Alkoksi-sübstitüe siklofosfazenler (bu projede sentezleri planlanan türevler) halkanın fosfor atomuna OR gruplarının bağlı olduğu türevlerdir (Allcock, 1972) ve klorosiklofosfazenlerin alkollerin sodyum veya potasyum tuzu ile olan reaksiyonlarından elde edilmektedir.

Nader ve çalışma arkadaşları, tetrakis (3-triflorometilfenoksi)-bis(4-flurofenoksi)-siklotrifosfazen (X-1P) sentezlemiştir ve bu bileşik iyi bir düşük ısı, oksidatif kararlılık ve kayganlık özelliği göstermiştir (Nader vd., 1992) (Şekil 2.3).

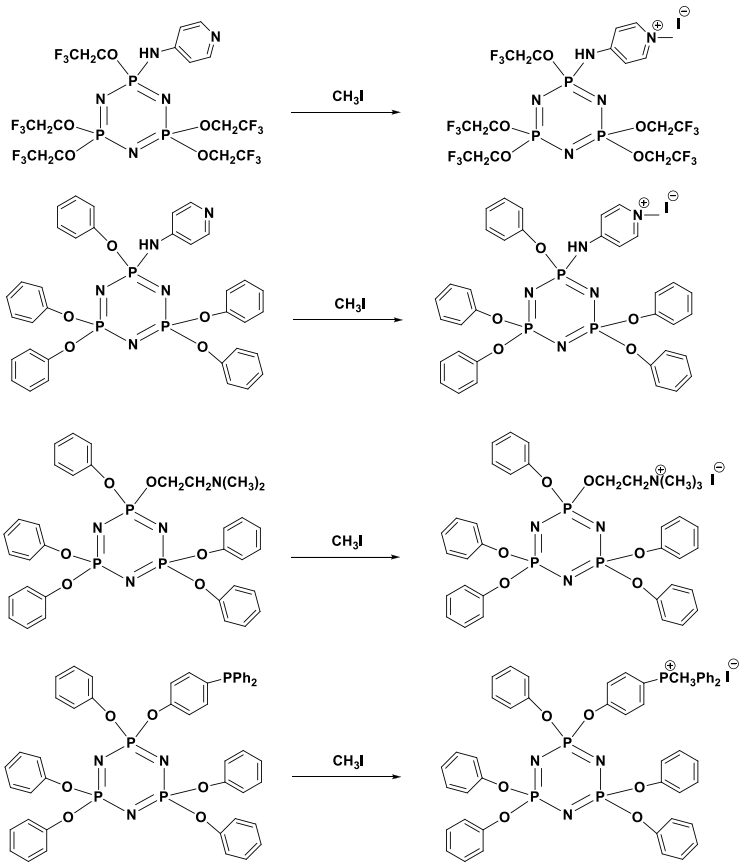
Ayrıca, siklofosfazen türevleri düşük polaritelerinden dolayı aşırı düşük basınç kapasitesine ve bu yüzden substratlara karşı düşük yüzeye tutuculuk (adsorptivite) özelliğine sahiptir. Yüzeye tutuculuğunu geliştirmek amacıyla, polar bileşikler bağlanmış olabilir. İyonik sıvılar, güçlü polar bileşiklerin bir sınıfıdır ve gelecek vadeden kaydırıcı özellikler sergiler. Dolayısıyla siklofosfazen substitüe iyonik sıvı türevleri, yüzeye tutuculuk ve tribolojik özellikleri geliştirmek için sentezlenebilir.

Jinlong Li ve çalışma arkadaşları çelik-çelik sürtünmelerinde floroalkoksisiklofosfazen türevli iyonik sıvıların sentezini ve tribolojik özelliklerini çalışmıştır. Siklofosfazen sübstitüe imidazolyum iyonik sıvılarının bir serisi elde edilmiş ve oda sıcaklığında tribolojik özellikleri incelenmiştir. Bir karşılaştırma olarak, fosfazen (X-1P) bileşiğinin tribolojik özellikleri de aynı koşullar altında incelenmiştir (Li vd., 2010).



Şekil 2.3. Tetrakis (3-triflorometilfenoksi)-bis(4-flurofenoksi)-siklotrifosfazen (X-1P) bileşiği

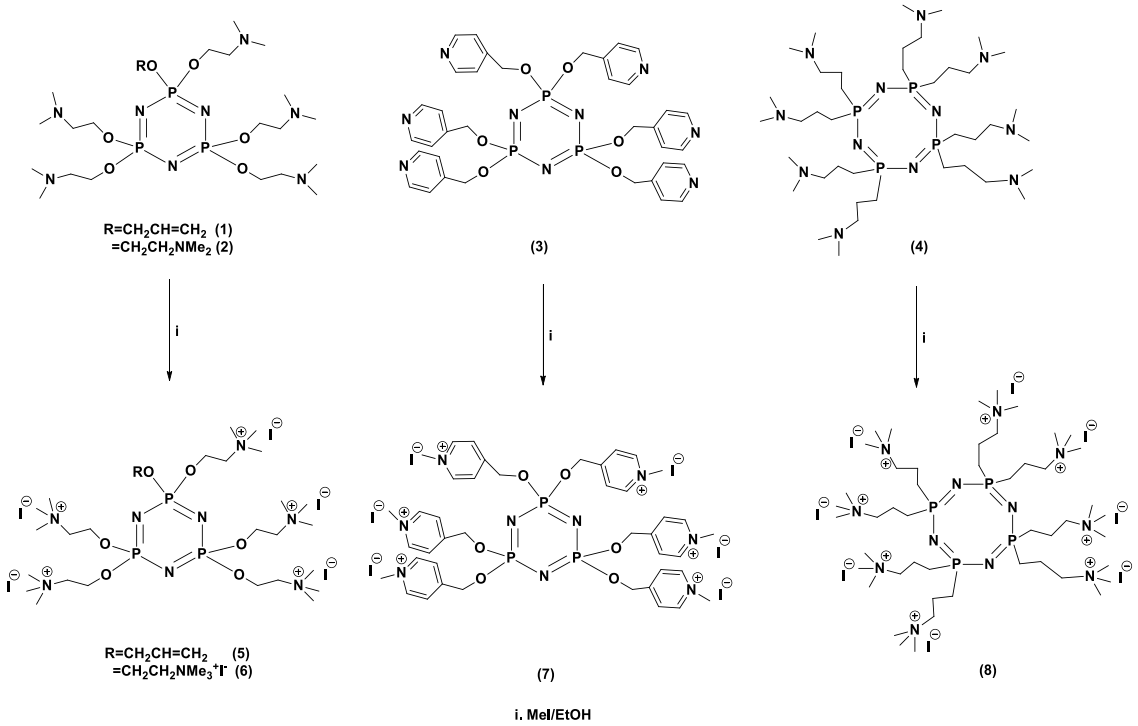
Allcock vd. (1986)'da amino, fosfino veya organohalojeno yan gruplarından oluşan küçük moleküllü siklotrifosfazenleri sentezlemiş ve bu fosfazen türevlerini metil iyodür muamele ederek yapıda bulunan uygun azot atomlarını kuaternize hale getirmişlerdir (Şekil 2.4).



Şekil 2.4. Fosfazenyum iyodür tuzlarının sentezi

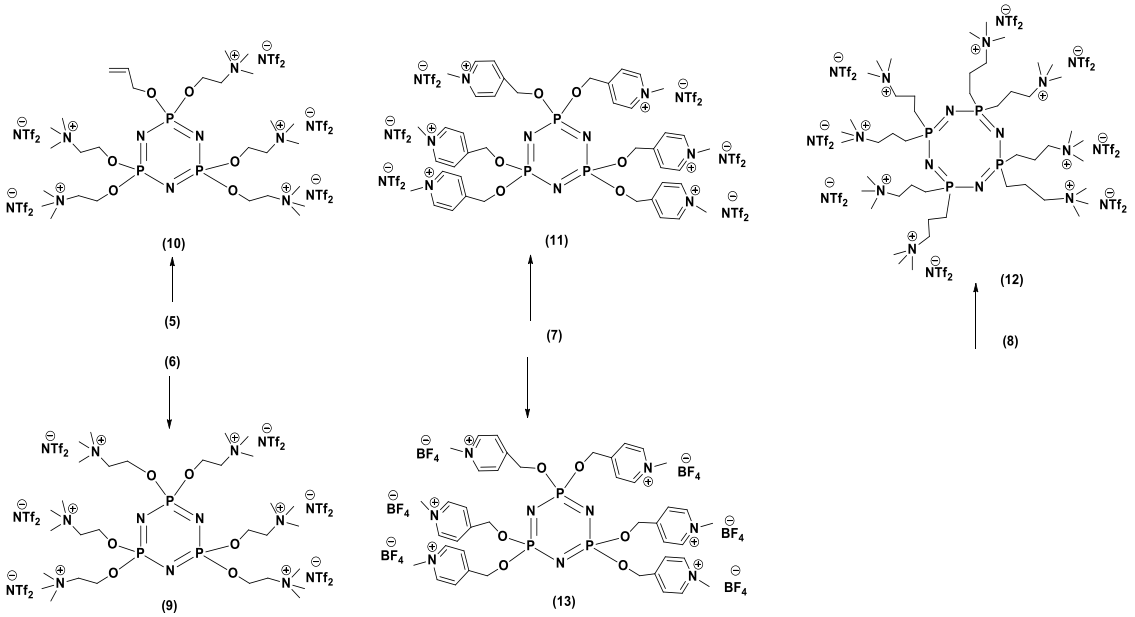
Omotowa vd. (2004)'de fosfazen temelli iyonik sıvılar elde edilmiş ve bu çalışmada fosfazen temelli poli(trimetilamonyum) ve poli(N-metilpridinyum) iyonik sıvıların sentezleri, karakterizasyonları ve fiziksel, termal ve tribolojik özellikleri belirlenmiştir (Omotowa vd., 2004). Tris(trimetilamonyum)- ve tris(imidazolyum)triamit tuzları, amit tuzlarından, $emim^{+}NTf_2^{-}$, daha viskoz olması, viskoz polikuaterner iyonik sıvılarının sentezi bu amaç için ilgi olmuştur ve takiben fosfazen temelli bileşikler bu çalışmada hazırlanmıştır. Fosfazen halkaları ile (dimetilamino)etoksi (**1,2**), pridilmetoksi (**3**) ve (dimetilamino)propoksi (**4**) zincirleri sentezlenmiştir. **1, 2** ve **4** bileşikleri renksiz viskoz sıvılardır (d_{25}=1.67 gcm^{-3};

η_{25}=0.76-1.56 $mPas^{-1}$) ve akma sıcaklıkları yaklaşık 15^{o}C' dir. Sentezlenen trimerik fosfazen bileşiklerinin poliiyot tuzları vermek üzere metil iyodür ile muamelesi ile sübstitüe azotlar kuaternize olmuştur (Şekil 2.5). Katı polikuaterner tuzlar, **5-8**, 130-194 ^{o}C'de eriyen ve suda çözülebilen iyonik sıvılardır. Aynı zamanda asetonitril ve etil asetat gibi çok polar çözücülerde de çözünmektedir.



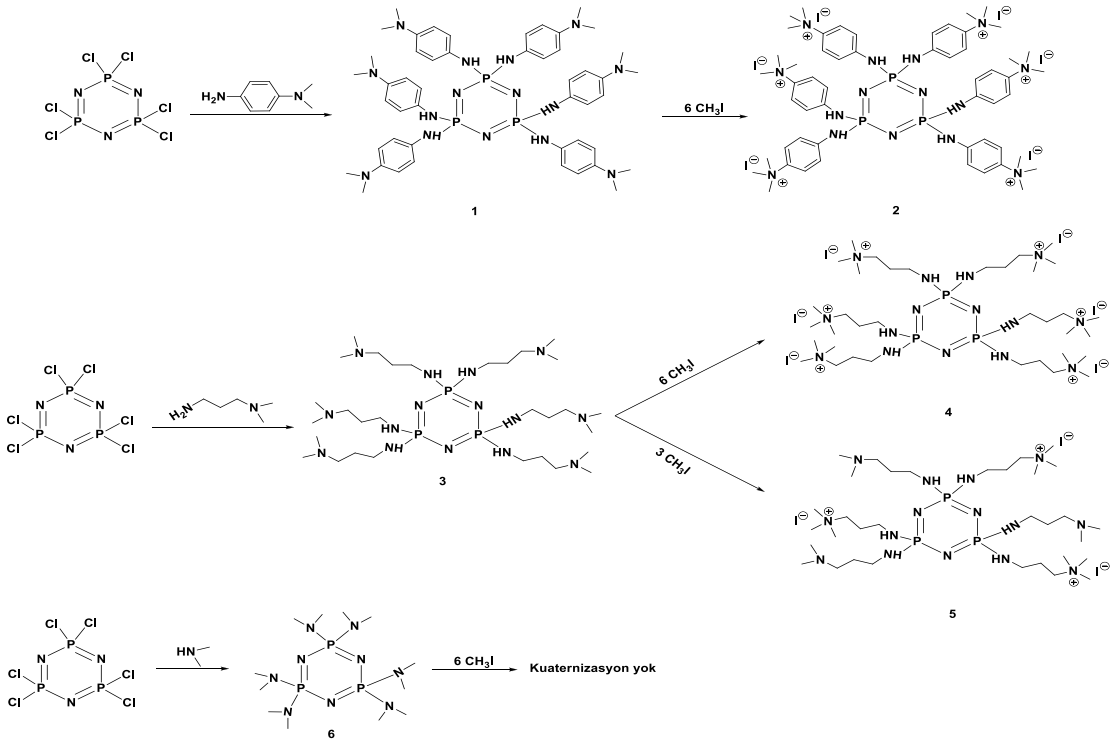
Şekil 2.5. Polikuaterner iyonik sıvılarının sentezi

$LiN(SO_2CF_3)_2$ veya $NaBF_4$ ile yer değiştirme reaaksiyonu ile sırasıyla **9-13** iyonik sıvılar sentezlenmiştir (Şekil 2.6). Amit tuzları, **9-12**, sıcaklıkları 55-100 ^{o}C olan viskoz sıvılardır ve tetrafloroborat tuzu, **13**, erime noktası 168^{o}C olan bir katıdır. İyonik sıvılar, **9-12**, 25^{o}C'de ortalama yoğunlukları 1.73 gcm^{-3} ve viskoziteleri (25^{o}C) yaklaşık 68.3 ve 139.2 $mPas^{-1}$ aralığındadır. **13** suda çözünürken, **9-12** suda çözünmemektedir. **9-12** diklormetan ve kloroform gibi polar çözücülerde orta derecede çözünmektedir.



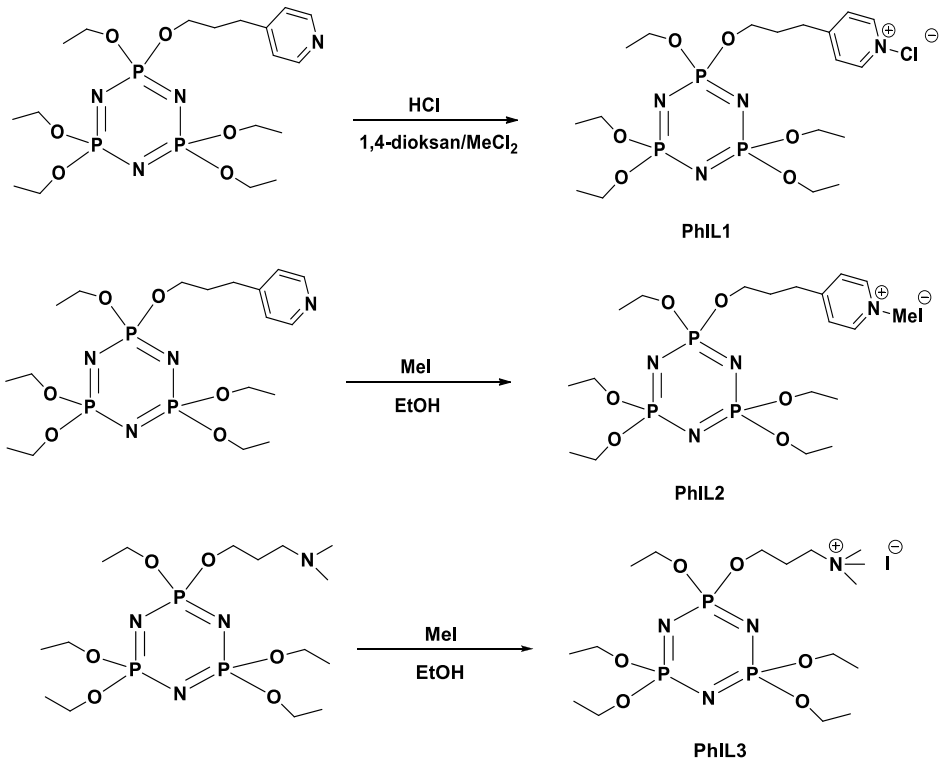
Şekil 2.6. Amit ve tetrafloroborat esaslı fosfazen iyonik sıvılarının sentezi

Veldboer vd. (2008)' de uç tersiyer amino fonksiyonel aromatik (**1**) ve alifatik (**3,6**) sübstitüentlerden oluşan siklotrifosfazenleri sentezlemişlerdir ve akabinde metil iyodür ile muamele ederek azot atomlarını kuaternize hale getirmişlerdir. Fosfazen halkasında fosfor atomlarına direkt olarak bağlı azot atomlarının bazlığı azaltmasından dolayı bileşik **6** kuaternize olmamıştır (Şekil 2.7).



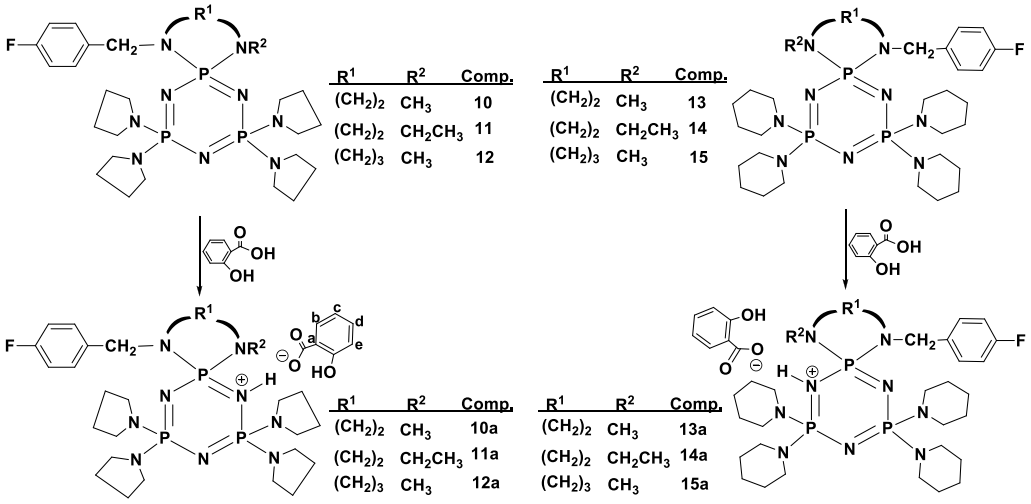
Şekil 2.7. Amino fonksiyonel fosfazen iyonik sıvılarının sentezi

Gering vd. (2011)' de iyonik sıvılar, iyonik sıvıları içeren elektrolit çözeltiler ve iyonik sıvıları içeren enerji depolama aygıtlarını araştırmışlardır. Bu amaçla trimerik fosfazen esaslı iyonik sıvılar sentezlemişlerdir (Şekil 2.8).



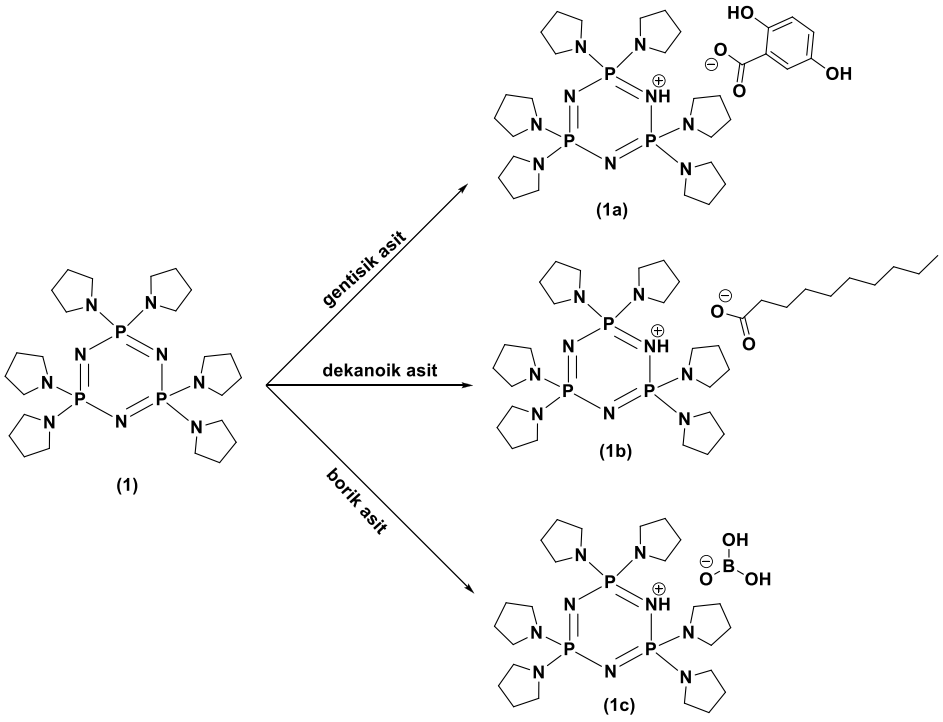
Şekil 2.8. Fosfazen iyonik sıvılarının sentezi

Akbaş vd. (2016)'da fosfazen ve büyük organik asitlerin reaksiyonundan elde edilen protik iyonik sıvıları ilk defa sentezlemişlerdir. Tamamen sübstitüe mono(4-florobenzil)spirosiklotrifosfazenlerin salisilik asit tuzlarını hazırlamışlardır. Siklotrifosfazenlerin aksine, sentezlenen siklotrifosfazen tuzlarının antimikrobiyal ve antikanser ajanlar olarak araştırılması ilk olarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu tuzlar suda ve polar organik çözücülerde çözünmektedir.



Şekil 2.9. Tamamen sübstitüe mono(4-florobenzil)spirosiklotrifosfazenlerin salisilik asit tuzları

Yine Akbaş vd. (2017)'de tamamen pirolidin sübstitüe siklotrifosfazen esaslı yeni protik iyonik sıvıları sentezleyerek litertüre kazandırmışlardır.



Şekil 2.10. Gentisik, dekanoik ve borik asit ile elde edilen fosfazen esaslı protik iyonik sıvılar

Literatür bilgileri ışığında, mono(4-florobenzil)spiro-fosfazen türevlerinin sadece grubumuz tarafından sentezlendiği ve çeşitli özelliklerinin araştırıldığı açıktır. Ayrıca, literatürde alkoksi-sübstitüe mono(4-florobenzil)spiro-fosfazen bileşikleri ile ilgili hiçbir çalışmanın bulunmadığı da ortadadır. Sunulan projede, elde edilen fosfazen temelli iyonik sıvılar bu sahada sentezlenmiş ilk örneklerdir. Bu nedenle, ilgili çalışmanın başta fosfazen esaslı iyonik

sıvıların çeşitliliğinin artması olmak üzere, trimerik fosfazenler özelinde fosfor-azot ve dolayısıyla anorganik kimyaya önemli katkılar sağlayacağı tahmin edilmektedir. Bununla birlikte, projeye konu olan bu iyonik sıvıların çeşitli uygulamalarının yapılmış olması ve yukarıda bahsi geçen birçok kullanım ve uygulama alanlarına yönelik çeşitli bilim insanlarınca bazı çalışmaların yapılması durumunda, bu araştırmanın bilim dünyasına oldukça önemli katkılar sağlayacağı düşünülmektedir.

3. GEREÇ VE YÖNTEM

3.1. Materyal

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

3.2. Kullanılan Cihazlar

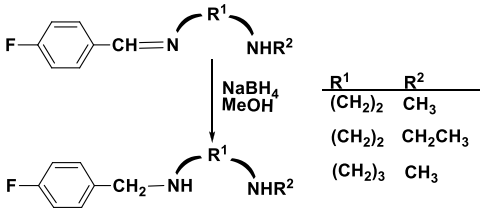
Sentezlenen bileşiklerin tanımlanmasında kullanılan cihazlar aşağıda verilmiştir:

- Infrared (IR) Spektroskopisi: IR spektrumları KBr tabletleri (pellet) üzerinden Jasco FT/IR 340 FTIR spektrometresi ile 4000-400 cm^{-1} aralığında kaydedilmiştir (Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı).
- Elementel Analiz: Element analiz sonuçları CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı ile kaydedilmiştir (İnönü Üniversitesi, Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Merkezi, Element Analiz Laboratuvarı)
- Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Analizi: ^{1}H- (600 MHz, $SiMe_4$ iç standart) ve ^{13}C-NMR (151 MHz, $SiMe_4$ iç standart), ^{31}P-NMR (243 MHz, %85 H_3PO_4 dış standart) spektrumları Agilent marka 600 MHz'lik frekansta, 14.1 Tesla alan gücüne sahip Premium Compact NMR cihazı ile kaydedilmiştir (Çankırı Karatekin Üniversitesi, Fen Fakültesi Araştırma Laboratuvarı Binası, NMR).
- Termik Analiz: TG, DTG ve DTA eğrileri Perkin-Elmer Diamond TG/DTA model termik analiz cihazıyla, seramik kroze içerisinde, 5-10 mg örnek kullanılarak, 10 ^{o}C/dak ısıtma hızında ve azot atmosferinde eş zamanlı olarak kaydedilmiştir (Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı).
- Viskozite Ölçümü: Viskozite değerleri Brookfield DV2T RVCP model viskozite ölçüm cihazı ile CPA-40Z ve CPA-52Z tip spindle ve 0.5 ml örnek kullanılarak belirlenmiştir (Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Anorganik Kimya Araştırma Laboratuvarı).

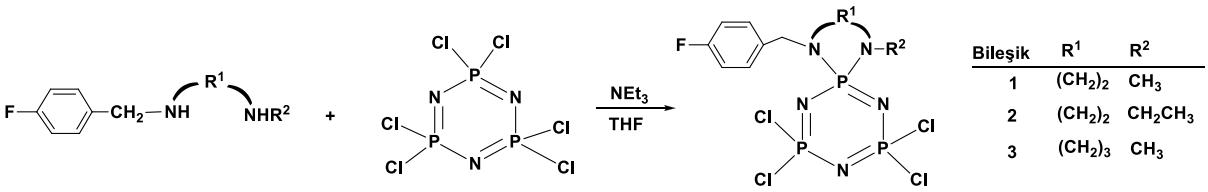
3.3. Yöntem

3.3.1. Tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiklerinin sentezi

4-florobenzaldehit ile alifatik diaminlerin (M-metiletilendiamin, N-etiletilendiamin, N-metil-1,3-propandiamin) metanol ortamındaki kondenzasyon reaksiyonları sonucunda Schiff bazları, bu Schiff bazlarının $NaBH_4$ ile indirgenmesinden ise diaminler elde edilmiştir (Şekil 3.1). Sentezlenen diaminler ile trimerin (1:1) kuru THF ortamında, trietilamin varlığındaki reaksiyonları sonucunda tetrakloro mono-4-florobenzil spirosiklotrifosfazenler (**1-2**) elde edilmiştir (Akbaş vd., 2013) (Şekil 3.2).



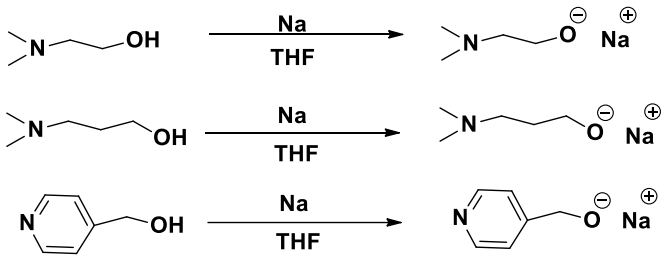
Şekil 3.1. Diimin ve diamin bileşiklerinin sentezi



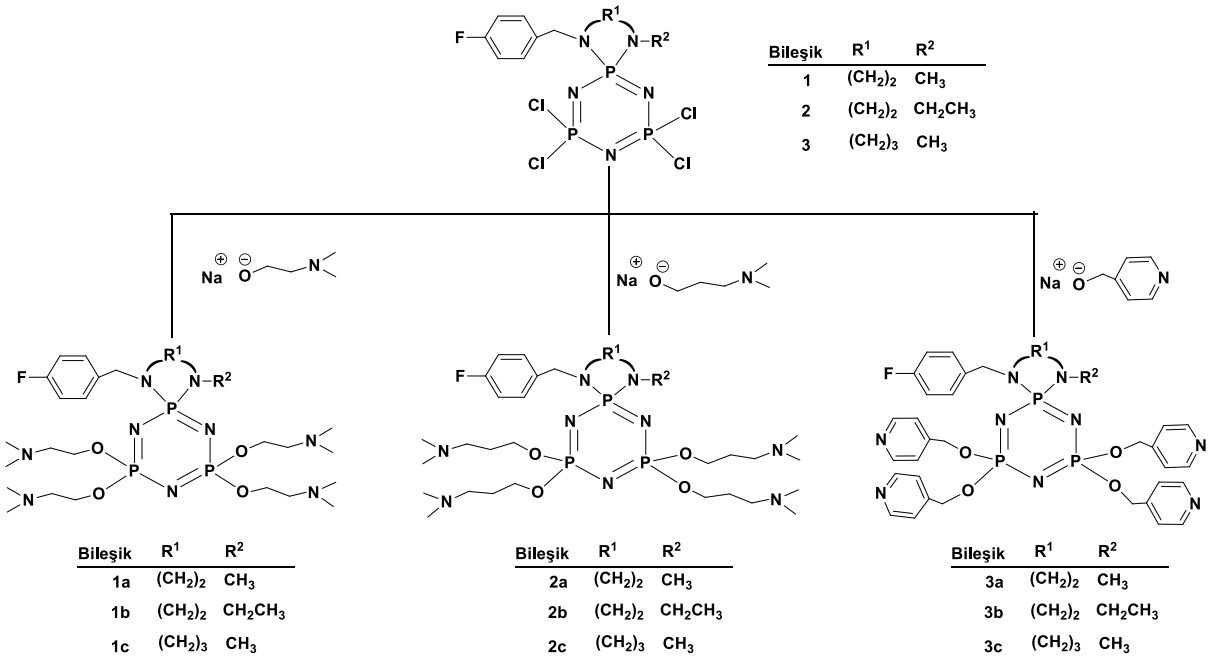
Şekil 3.2. Tetrakloro mono-4-florobenzil spirosiklotrifosfazenlerin sentezi

3.3.2. Tetra(dimetilamino)etoksi, tetra(dimetilamino)propoksi ve tetrapiridilmetoksi mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiklerinin sentezi

2-dimetilaminoetanol, 3-dimetilamino-1-propanol ve 4-piridinmetanol'ün buz banyosu kullanılarak THF ortamında Na metali ile etkileştirilmesinden amin alkol tuzları elde edilmiştir (Şekil 3.3). Elde edilen bu amin alkol tuzlarının tetrakloro mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşikleri ile oda sıcaklığındaki reaksiyonları sonucunda tetra(dimetilamino)etoksi (**1a-1c**), tetra(dimetilamino)propoksi (**2a-2c**) ve tetrapiridilmetoksi (**3a-3c**) mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen türevleri sentezlenmiştir (Şekil 3.4).



Şekil 3.3. Aminalkol tuzlarının sentezi



Bileşik	R^1	R^2
1	$(CH_2)_2$	CH_3
2	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
3	$(CH_2)_3$	CH_3

Bileşik	R^1	R^2
1a	$(CH_2)_2$	CH_3
1b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
1c	$(CH_2)_3$	CH_3

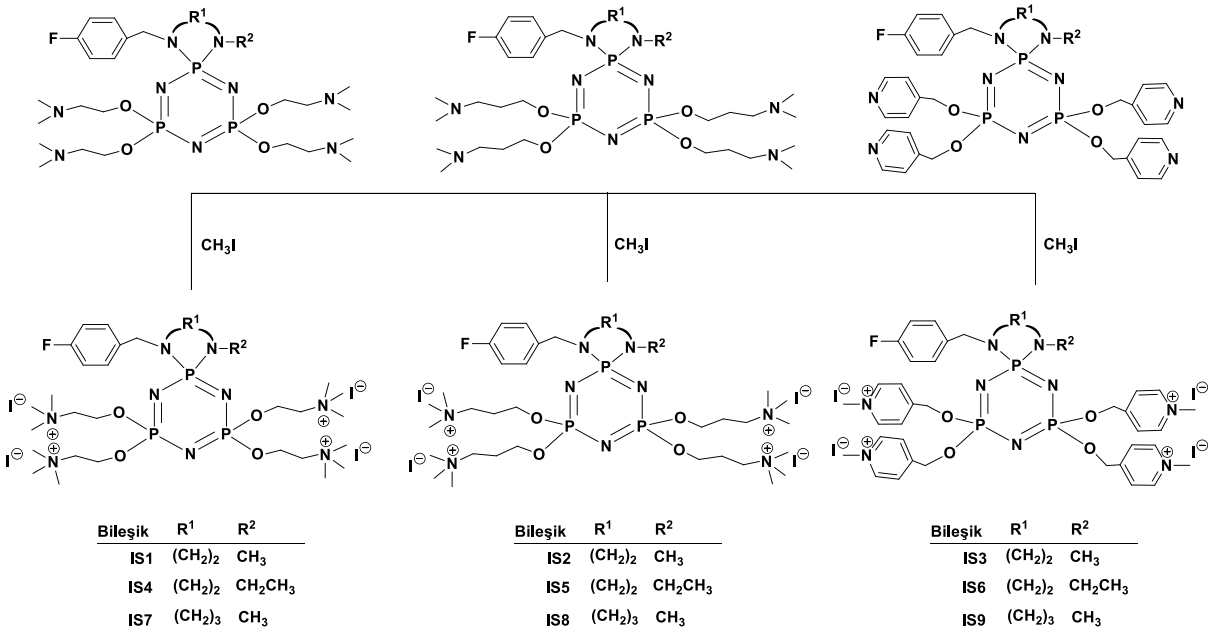
Bileşik	R^1	R^2
2a	$(CH_2)_2$	CH_3
2b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
2c	$(CH_2)_3$	CH_3

Bileşik	R^1	R^2
3a	$(CH_2)_2$	CH_3
3b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
3c	$(CH_2)_3$	CH_3

Şekil 3.4. Tetra(dimetilamino)etoksi, tetra(dimetilamino)propoksi ve tetrapiridilmetoksi mono-4-florobenzilsiklotrifosfazen bileşiklerinin sentezi

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

(Dimetilamino)etoksi, (dimetilamino)propoksi ve piridilmetoksi zincirlerinden oluşan siklotrifosfazen türevleri poliiyot tuzları (**IS1-IS9**) vermek üzere THF ortamında metil iyodür ile muamele edilerek sübstitüe azotlar kuaternize hale getirilmiştir (Şekil 3.5)



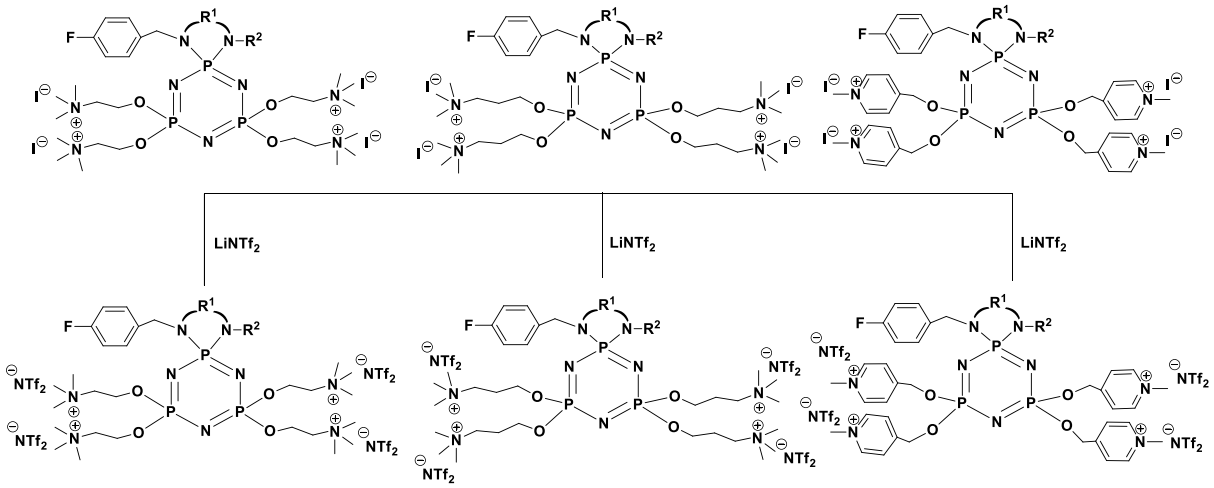
Bileşik	R^1	R^2
IS1	$(CH_2)_2$	CH_3
IS4	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
IS7	$(CH_2)_3$	CH_3

Bileşik	R^1	R^2
IS2	$(CH_2)_2$	CH_3
IS5	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
IS8	$(CH_2)_3$	CH_3

Bileşik	R^1	R^2
IS3	$(CH_2)_2$	CH_3
IS6	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
IS9	$(CH_2)_3$	CH_3

Şekil 3.5. Tetrakis(trimetilamonyum) ve tetrakis(N-metilpiridinyum) fosfazen poli(iyodo) iyonik sıvılarının sentezi

Sübstitüe azotların kuaternize hale getirilmesiyle oluşan trimerik fosfazen iyonik sıvılarının THF ortamında $LiN(SO_2CF_3)_2$ ve $NaBF_4$ ile yer değiştirme reaksiyonu ile yeni iyonik sıvılar sentezlenmiştir (Şekil 3.6 ve Şekil 3.7).

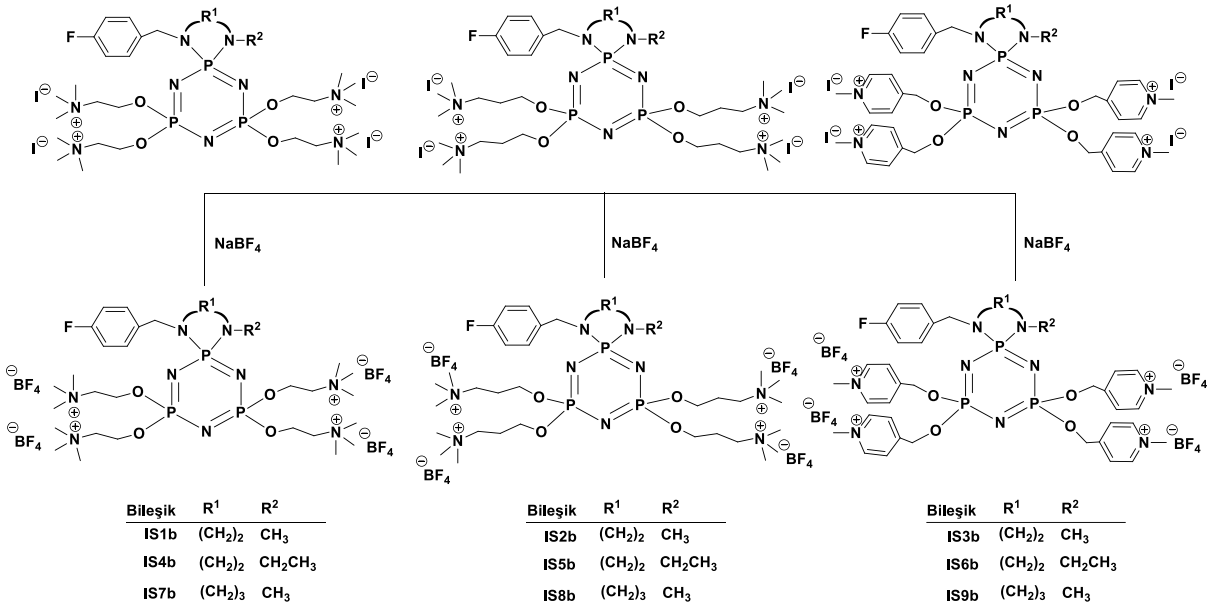


Bileşik	R^1	R^2
IS1a	$(CH_2)_2$	CH_3
IS4a	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
IS7a	$(CH_2)_3$	CH_3

Bileşik	R^1	R^2
IS2a	$(CH_2)_2$	CH_3
IS5a	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
IS8a	$(CH_2)_3$	CH_3

Bileşik	R^1	R^2
IS3a	$(CH_2)_2$	CH_3
IS6a	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
IS9a	$(CH_2)_3$	CH_3

Şekil 3.6. Tetrakis(trimetilamonyum) ve tetrakis(N-metilpiridinyum) fosfazen poli[bis(trifloro metansülfonil)amid] iyonik sıvılarının sentezi



Bileşik	R^1	R^2
IS1b	$(CH_2)_2$	CH_3
IS4b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
IS7b	$(CH_2)_3$	CH_3

Bileşik	R^1	R^2
IS2b	$(CH_2)_2$	CH_3
IS5b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
IS8b	$(CH_2)_3$	CH_3

Bileşik	R^1	R^2
IS3b	$(CH_2)_2$	CH_3
IS6b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
IS9b	$(CH_2)_3$	CH_3

Şekil 3.7. Tetrakis(trimetilamonyum) ve tetrakis(N-metilpiridinyum) fosfazen poli(tetrafloro borat) iyonik sıvılarının sentezi

2. Ara rapor döneminde $NaBF_4$ kullanılarak BF_4^- esaslı iyonik sıvıların reaksiyon ortamından saf olarak elde edilememesi; bu iyonik sıvıların oda şartlarında katımsı olması ve reaksiyon sonucu oluşan NaI'ın reaksiyon ortamından tamamen uzaklaştırılamamasına bağlanmıştı. Bu problemi aşmak için $NaBF_4$ yerine HBF_4 kullanılarak bor içerikli bu iyonik sıvıların yeniden sentez ve karakterizasyonu taahhüt edilmişti. Ancak, 2. ararapor sonrası laboratuvar çalışmalarımızda BF_4^- esaslı iyonik sıvıların bol aseton ile yıkanarak ortamdan NaI'ün uzaklaştırılması sağlanarak saf olarak elde edildikleri karakterizasyon işlemlerinden teyit edilmiştir. Bu çalışmalar yapılırken, sübstitüe azotların kuaternize hale getirilmesiyle oluşan trimerik fosfazen iyonik sıvılarının THF ortamında HBF_4 ile yer değiştirme reaksiyonu ile BF_4^- esaslı yeni 9 iyonik sıvı daha sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu iyonik sıvılarla ilgili veriler Ek 7.11'de rapor edilirken, uygulama alanları ile ilgili yapılan çalışmalar bu metin içerisinde sunulmuştur.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

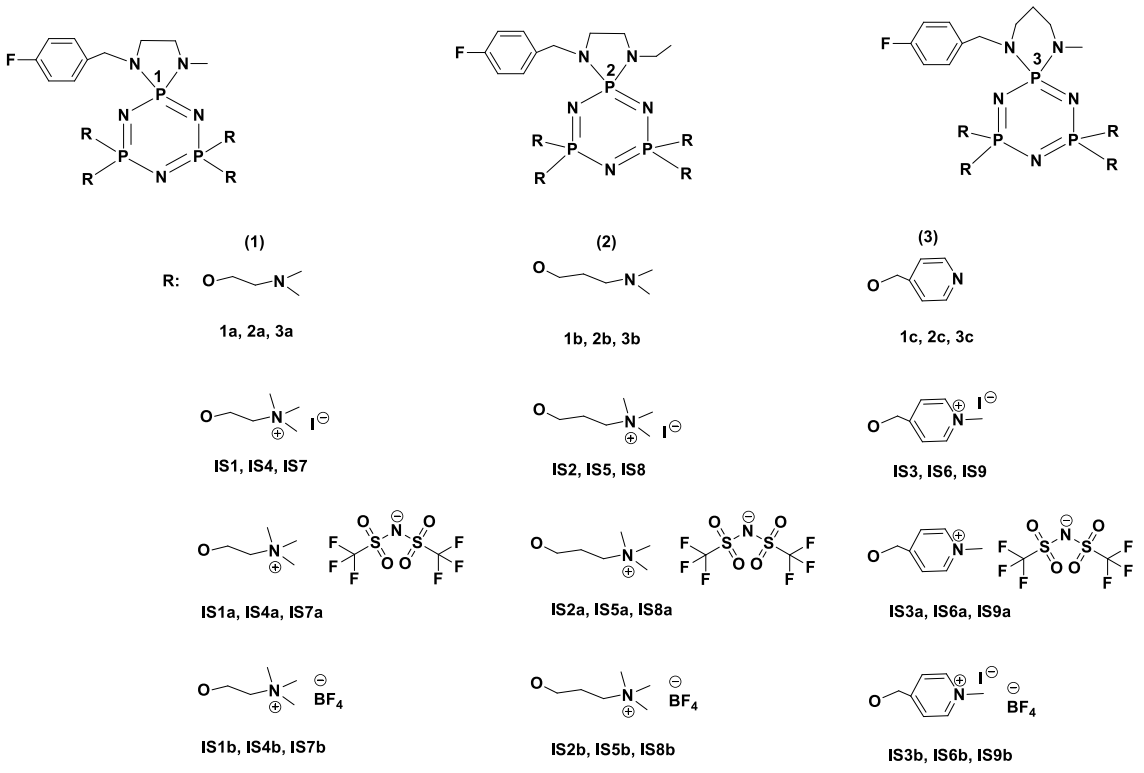
4.1. İyonik Sıvılar İçin Önerilen Kapalı Formüller ve Elementel Analiz

İyonik sıvılar katyon ve anyon içeren yapılardır. Bu tür yapılara [Katyonik Bileşen]$^{n+}$[Anyonik Bileşen]$^{m-}$ gibi bir kapalı formül önerilebilir. Bu maksatla, yeni iyonik sıvılara belli bir usule göre bir kapalı formül önerildi. Fosfor uçları dikkate alınarak (Şema 4.1) katyonik bileşen aşağıdaki gibi oluşturuldu.

- Trimer esas alındı.
- Trimerdeki fosforlar, üzerlerindeki bağlı gruplara göre numaralandırıldı.
- Trimerdeki spiro halkanın bağlı olduğu fosfor, bazın farklılığına göre P_1, P_2 ve P_3 olarak numaralandırıldı.
- Trimerdeki diğer iki fosfor ise, bağlı R (amino alkol) grubunun farklılığına göre $P_{1\,1}$, $P_{2\,2}$ ve $P_{3\,3}$ olarak numaralandı.

Diğer taraftan, anyonik bileşenler; sübstitüe azotları kuaternize hale getirmede kullanılan CH_3I, $NaBF_4$ ve $LiN(SO_2CF_3)_2$ ($Li[NTf_2]$) den elde edilen $[I]^-$, $[NTf_2]^-$ ve $[BF_4]^-$ anyonlarıdır. Tablo 4.1'de kuaternize hale getirilmiş yapıların ve bunlardan elde edilen iyonik sıvıların kapalı formülleri verilmiştir.

Şema 4.1. Trimerdeki fosfor gruplarının numaralandırılması



Tablo 4.1. Kuaternize yapıların ve bunlardan elde edilen iyonik sıvıların kapalı formülleri ve oda şartlarındaki halleri

Kodu	Kapalı Formülü	Hal*	Kodu	Kapalı Formülü	Hal*	Kodu	Kapalı Formülü	Hal*
1a	$[P_12P_{1\ 1}3N]$	S	**1b**	$[P_22P_{1\ 1}3N]$	S	**1c**	$[P_32P_{1\ 1}3N]$	S
2a	$[P_12P_{2\ 2}3N]$	S	**2b**	$[P_22P_{2\ 2}3N]$	S	**2c**	$[P_32P_{2\ 2}3N]$	S
3a	$[P_12P_{3\ 3}3N]$	S	**3b**	$[P_22P_{3\ 3}3N]$	S	**3c**	$[P_32P_{3\ 3}3N]$	S
IS1	$[P_12P_{1\ 1}3N][I]_4$	Y	**IS4**	$[P_22P_{1\ 1}3N][I]_4$	Y	**IS7**	$[P_32P_{1\ 1}3N][I]_4$	Y
IS2	$[P_12P_{2\ 2}3N][I]_4$	Y	**IS5**	$[P_22P_{2\ 2}3N][I]_4$	Y	**IS8**	$[P_32P_{2\ 2}3N][I]_4$	Y
IS3	$[P_12P_{3\ 3}3N][I]_4$	Y	**IS6**	$[P_22P_{3\ 3}3N][I]_4$	Y	**IS9**	$[P_32P_{3\ 3}3N][I]_4$	Y
IS1a	$[P_12P_{1\ 1}3N][NTf_2]_4$	S	**IS4a**	$[P_22P_{1\ 1}3N][NTf_2]_4$	S	**IS7a**	$[P_32P_{1\ 1}3N][NTf_2]_4$	S
IS2a	$[P_12P_{2\ 2}3N][NTf_2]_4$	S	**IS5a**	$[P_22P_{2\ 2}3N][NTf_2]_4$	S	**IS8a**	$[P_32P_{2\ 2}3N][NTf_2]_4$	S
IS3a	$[P_12P_{3\ 3}3N][NTf_2]_4$	S	**IS6a**	$[P_22P_{3\ 3}3N][NTf_2]_4$	S	**IS9a**	$[P_32P_{3\ 3}3N][NTf_2]_4$	S
IS1b	$[P_12P_{1\ 1}3N][BF_4]_4$	Y	**IS4b**	$[P_22P_{1\ 1}3N][BF_4]_4$	Y	**IS7b**	$[P_32P_{1\ 1}3N][BF_4]_4$	Y
IS2b	$[P_12P_{2\ 2}3N][BF_4]_4$	Y	**IS5b**	$[P_22P_{2\ 2}3N][BF_4]_4$	Y	**IS8b**	$[P_32P_{2\ 2}3N][BF_4]_4$	Y
IS3b	$[P_12P_{3\ 3}3N][BF_4]_4$	Y	**IS6b**	$[P_22P_{3\ 3}3N][BF_4]_4$	Y	**IS9b**	$[P_32P_{3\ 3}3N][BF_4]_4$	Y

Tablo 4.1'den de görüldüğü üzere, fosfazen esaslı iyonik sıvılar oda şartlarında genellikle yağımsı, NTf_2^- içeren iyonik sıvılar ise sıvı haldedirler.

IS1-IS9 ve **IS1b-IS9b** bileşikleri katı olarak elde edilirken, ortam havasına maruz kaldığında yağımsı hale gelmektedir. Vakumlu desikatörde kurutularak su uzaklaştırılmaya çalışılmış, ancak iyonik sıvıların normal şartlarda eski hallerine dönüşümü çabuk olduğundan bunu sürdürmek kolay olamamıştır. Bu durum bu iyonik sıvıların infrared spektrumları ve termal analiz eğrilerinden çok rahat fark edilmektedir. Bileşiklerin IR spektrumlarında ~3400 cm^{-1} civarında su bandı gözlenmektedir. Literatürdeki iyonik sıvılarda da benzer durum gözlenmiştir (Omotowa vd., 2004; Allcock vd., 1986; Çiftçi vd., 2015).

İyonik sıvıların element analizleri hizmet alımı ile LECO CHNS 932 marka cihazı kullanılarak oda şartlarında gerçekleştirildi. Tablo 4.2'de teorik ve deneysel analiz sonuçları verilmiştir. Bu iyonik sıvıların oldukça higroskopik oldukları dikkate alınır ve IR, NMR ve termik analiz verileri ile literatür bilgisi de göz önünde bulundurularak içerdikleri su veya çözücü oranları eklendiğinde teorik ve deneysel element analiz değerlerinin beklendiği gibi uyumlu olduğu ortaya çıkmaktadır.

Tablo 4.2. İyonik sıvıların element analiz sonuçları

İyonik sıvı	Mol kütlesi (g/mol)	Element Analizi (Teorik)			
		%C	%H	%N	%S
$C_{30}H_{66}FI_4N_9O_{4.5}P_3$ **(IS1)** $[P_12P_{1\ 1}3N][I]_4.1/2H_2O$	1244.44	28.25 (28.95)	5.79 (5.35)	9.55 (10.13)	
$C_{34}H_{75}FI_4N_9O_5P_3$ **(IS2)** $[P_12P_{2\ 2}3N][I]_4.H_2O$	1309.55	29.86 (31.18)	6.73 (5.77)	7.95 (9.63)	
$C_{42}H_{57}FI_4N_9O_5P_3$ **(IS3)** $[P_12P_{3\ 3}3N][I]_4.2C_4H_8O.5/2H_2O$	1504.64	37.26 (36.72)	4.42 (4.69)	10.33 (8.38)	
$C_{31}H_{81}FI_4N_9O_{11}P_3$ **(IS4)** $[P_22P_{1\ 1}3N][I]_4.7H_2O$	1375.57	27.06 (27.07)	6.20 (5.94)	7.72 (9.16)	
$C_{35}H_{85}FI_4N_9O_9P_3$ **(IS5)** $[P_22P_{2\ 2}3N][I]_4.5H_2O$	1395.64	30.66 (30.12)	6.32 (6.14)	7.89 (9.03)	
$C_{49}H_{74}FI_4N_9O_8P_3$ **(IS6)** $[P_22P_{3\ 3}3N][I]_4.5/2C_4H_8O.3/2H_2O$	1536.70	38.91 (38.30)	5.09 (4.85)	9.15 (8.33)	
$C_{31}H_{73}FI_4N_9O_7P_3$ **(IS7)** $[P_32P_{1\ 1}3N][I]_4.3H_2O$	1303.51	29.32 (28.56)	6.29 (5.64)	8.76 (9.67)	
$C_{35}H_{77}FI_4N_9O_5P_3$ **(IS8)** $[P_32P_{2\ 2}3N][I]_4.H_2O$	1323.58	30.23 (31.76)	6.57 (5.86)	7.62 (9.52)	
$C_{45}H_{66}FI_4N_9O_7P_3$ **(IS9)** $[P_32P_{3\ 3}3N][I]_4.3/2C_4H_8O.3/2H_2O$	1464.59	37.28 (36.90)	4.73 (4.54)	8.99 (8.61)	
$C_{38}H_{69}F_{25}N_{13}O_{22}P_3S_8$ **(IS1a)** $[P_12P_{1\ 1}3N][NTf_2]_4.2H_2O$	1884.43	23.97 (24.22)	3.87 (3.69)	8.55 (9.66)	14.71 (13.61)
$C_{42}H_{76}F_{25}N_{13}O_{21.5}P_3S_8$ **(IS2a)** $[P_12P_{2\ 2}3N][NTf_2]_4.3/2H_2O$	1931.53	25.18 (26.12)	4.34 (3.97)	8.11 (9.43)	14.78 (13.28)
$C_{53.5}H_{67}F_{25}N_{13}O_{24}P_3S_8$ **(IS3a)** $[P_12P_{33}3N][NTf_2]_4.5/2C_3H_6O.3/2H_2O$	2100.58	31.78 (30.59)	3.48 (3.21)	8.91 (8.67)	12.17 (12.21)
$C_{39}H_{73}F_{25}N_{13}O_{23}P_3S_8$ **(IS4a)** $[P_22P_{1\ 1}3N][NTf_2]_4.3H_2O$	1916.47	23.50 (24.44)	3.87 (3.84)	8.58 (9.50)	15.09 (13.39)
$C_{43}H_{82}F_{25}N_{13}O_{23.5}P_3S_8$ **(IS5a)** $[P_22P_{2\ 2}3N][NTf_2]_4.7/2H_2O$	1981.59	26.58 (26.06)	4.01 (4.17)	8.71 (9.19)	14.16 (12.95)
$C_{56}H_{72}F_{25}N_{13}O_{24.5}P_3S_8$ **(IS6a)** $[P_22P_{3\ 3}3N][NTf_2]_4.3C_3H_6O.3/2H_2O$	2143.64	32.32 (31.38)	3.15 (3.39)	9.59 (8.49)	11.69 (11.97)
$C_{39.5}H_{70}F_{25}N_{13}O_{21.5}P_3S_8$ **(IS7a)** $[P_32P_{1\ 1}3N][NTf_2]_4.1/2C_3H_6O.H_2O$	1895.45	25.52 (25.03)	3.64 (3.72)	9.46 (9.61)	13.63 (13.53)
$C_{43}H_{81}F_{25}N_{13}O_{23}P_3S_8$ **(IS8a)** $[P_32P_{2\ 2}3N][NTf_2]_4.3H_2O$	1972.58	26.19 (26.18)	4.04 (4.14)	8.21 (9.23)	14.27 (13.00)
$C_{53}H_{64}F_{25}N_{13}O_{22.5}P_3S_8$ **(IS9a)** $[P_32P_{3\ 3}3N][NTf_2]_4.2C_3H_6O.2H_2O$	2067.55	31.94 (30.79)	2.90 (3.12)	8.81 (8.81)	12.63 (12.41)
$C_{30}H_{68}B_4F_{17}N_9O_{5.5}P_3$ **(IS1b)** $[P_12P_{1\ 1}3N][BF_4]_4.3/2H_2O$	1102.06	32.09 (32.70)	5.47 (6.22)	10.93 (11.44)	
$C_{34}H_{74}B_4F_{17}N_9O_{4.5}P_3$ **(IS2b)** $[P_12P_{2\ 2}3N][BF_4]_4.1/2H_2OI$	1140.15	35.01 (35.82)	5.90 (6.54)	11.36 (11.06)	
$C_{38}H_{53}B_4F_{17}N_9O_6P_3$ **(IS3b)** $[P_12P_{3\ 3}3N][BF_4]_4.2H_2O$	1191.02	38.00 (38.32)	3.77 (4.49)	10.56 (10.58)	
$C_{31}H_{69}B_4F_{17}N_9O_5P_3$ **(IS4b)** $[P_22P_{1\ 1}3N][BF_4]_4.H_2O$	1107.08	33.72 (33.63)	5.90 (6.28)	11.23 (11.39)	
$C_{35}H_{77}B_4F_{17}N_9O_5P_3$ **(IS5b)** $[P_22P_{2\ 2}3N][BF_4]_4.H_2O$	1163.18	36.50 (36.14)	5.73 (6.67)	10.24 (10.84)	
$C_{39}H_{55}B_4F_{17}N_9O_6P_3$ **(IS6b)** $[P_22P_{3\ 3}3N][BF_4]_4.2H_2O$	1205.05	39.60 (38.87)	4.24 (4.60)	11.87 (10.46)	
$C_{31}H_{72}B_4F_{17}N_9O_{6.5}P_3$ **(IS7b)** $[P_32P_{1\ 1}3N][BF_4]_4.5/2H_2O$	1134.10	33.07 (32.83)	6.17 (6.40)	10.89 (11.12)	
$C_{35}H_{78}B_4F_{17}N_9O_{5.5}P_3$ **(IS8b)** $[P_22P_{2\ 2}3N][BF_4]_4.3/2H_2O$	1116.08	32.84 (33.36)	6.11 (6.32)	10.57 (11.29)	
$C_{39}H_{59}B_4F_{17}N_9O_8P_3$ **(IS9b)** $[P_32P_{3\ 3}3N][BF_4]_4.4H_2O$	1241.08	37.02 (37.74)	4.44 (4.79)	9.24 (10.16)	

Tablo 4.2'de **IS2**, **IS3**, **IS4**, **IS5**, **IS8, IS1a**, **IS2a**, **IS1b**, **IS2b**, **IS5b, IS7b**, **IS8b**'nin teorik ve deneysel %N değerlerinin **IS1a**, **IS2a**, **IS4a**, **IS5a** ve **IS8a**'da da %S değerlerinin uyumlu olmadığı görülmektedir. Element analizlerde genellikle bulunan N değerinin hesaplanan azot değerinden farklılık gösterdiği sık karşılaşılan bir durumdur. Analiz sonuçlarında C ve H değerlerinde uyumluluk söz konusu ise N değerlerindeki uyumsuzluk analiz hatalarına atfedilebilir. Analiz hatalarının esasını ise yakma sonucu açığa çıkan parçalanma ürünlerinin değişkenliğine bağlamak mümkün olsa gerektir. Literatüre kazandırılan fosfazen esaslı iyonik sıvıların element analiz verilerine bakıldığında %N ve %S değerlerinin verilmediği sadece %C ve %H değerlerinin verildiği görülür (Omotowa vd. 2004). Diğer taraftan, BF_4^- anyonu içeren iyonik sıvıların yağımsı olmaları ve reaksiyon sonucu oluşan NaI'ün reaksiyon ortamından uzaklaştırılmasını güçleştirmektedir. Ancak, NaI'ün 25 °C'de 100 g asetonda çözünürlüğünün 50.44 g (Burgers, 1978) olması, bu iyonik sıvıların bol asetonla yıkanarak reaksiyon ortamından NaI'ün uzaklaştırmasını mümkün kılabilmiştir.

4.2. Termal (Isıl) Analiz Çalışmaları

Isıl analiz, daha önce belirlenmiş bir program dâhilinde numune ısıtılıyor ya da soğutuluyorken numune ve referans maddede meydana gelen fiziksel değişimlerin (fiziksel ve kimyasal) zamanın veya sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedildiği tekniklerin genel adıdır. Çeşitli ısıl analiz teknikleri bilinmesine rağmen, en çok; zamanın ya da sıcaklığın bir fonksiyonu olarak herhangi bir numunede kütle kaybının kaydedildiği termogravimetri (TG), numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkının ölçüldüğü diferansiyel termik analiz (DTA) ile numune ve referans madde arasındaki enerji farkının ölçüldüğü diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) teknikleri kullanılmaktadır.

İyonik sıvıların ısıl analizleri, araştırma laboratuvarımızda bulunan Perkin-Elmer Diamond model TG/DTA analizörü ile inert azot atmosferi altında dakikada 10 ^oC ısıtma hızında seramik kroze kullanılarak 35-1150 ^oC sıcaklık aralığında gerçekleştirildi.

Kuaternize yapıların ve bunlardan elde edilen iyonik sıvıların termogravimetrik analiz (TGA) sonuçları baz grubu dikkate alınarak kendi aralarında karşılaştırıldı. TGA sonuçları irdelenirken, numune ve referans arasındaki ağırlık kaybı hızının belirlendiği teknik olan TG nin türevi DTG eğrilerinden de yararlanıldı. DTG tekniği ile ardarda gerçekleşen termal ayrışma basamakları daha kolay ayırdedilebildiği gibi her bir basamağın kütle kaybı daha kolay ve daha doğru hesaplanabilmektedir.

İyonik sıvıların TGA değerlendirilmeleri TG ve DTG eğrileri ile birlikte aşağıda özetlenmiştir. Üç basamaklı bozunmanın gözlemlendiği iyonik sıvılarda, ilk bozunma basamağında su ve/veya çözücünün uzaklaştığı görülmektedir. Şekil 4.1 incelenirse iyonik sıvılar **IS1**, **IS1a** ve **IS1b**'niın elde edildiği çıkış bileşiği **1a**'nın termik kararlılığının düşük olduğu görülür. Yani

iyonik sıvılar yüksek termik kararlılığa sahiptirler. *spiro*- konumunda bulunan aynı diamin grubuna sahip iyonik sıvıların termik kararlılıkları karşılaştırıldığında **IS1a**'nın en büyük, daha sonra **IS1** ve **IS1b** olarak termik kararlılığın azaldığı görülür (Tablo 4.4). Tablo 4.4 incelenecek olursa, genel bir eğilim olarak spiro- konumunda bulunan aynı diamin grubuna sahip NTf_2^- grubu içeren iyonik sıvıların termal kararlılıklarının en büyük, ondan sonra I^- anyonu içeren iyonik sıvıların geldiği ve BF_4^- iyonu içeren iyonik sıvıların ise bu iki grup iyonik sıvılara göre daha az ısıl kararlılığa sahip olduğu görülmektedir.

Halkalı aminoalkol grupları içeren iyonik sıvıların yaklaşık 35-300 ^oC aralığına ait TG eğrilerinin diğer iyonik sıvılardan farklı olduğu görülmektedir (Ek 7.1). Element analiz sonuçları da gösterdi ki bu iyonik sıvılar bünyelerinde hem su hem de çözücü içermektedirler. Diğer iyonik sıvılarda gözlenmeyen bu durum, bu iyonik sıvıların örgü boşluklarına sahip oldukları, dolayısıyla içerme bileşikler olacağı yönünde yorumlandı. Literatürde bu tür iyonik sıvıların varlığı bilinmektedir (Rebelo vd., 2007; Lachwa vd., 2006; Holbrey vd., 2003). Sonuç olarak, diğer iyonik sıvılarda mevcut olan sular adsorbe nem olarak düşünülürken, bu iyonik sıvılarda bulunan su ya da çözücüler hapsolan konuk yapılar olarak kabul edilmiştir. Bu iyonik sıvılardaki su ve/veya çözücüler ortalama 250 ^oC'ye kadar uzaklaşmaktadır. Daha sonra da iyonik sıvıların bozunması başlamaktadır. spiro- konumunda bulunan aynı diamin grubuna sahip iyonik sıvıların bozunma sıcaklıklarına göre ısıl kararlılıkları **IS3a**, **IS3** ve **IS3b** sırasına göre azalmaktadır (Tablo 4.4).

Diğer taraftan, **IS3, IS6, IS9, IS3a, IS6a, IS9a**'da çözücü varlığı ^{13}C- ve ^1H-NMR spektrumları ile termal analiz eğrilerinden doğrulanmaktadır. ^{13}C-NMR spektrumları incelendiğinde **IS3**, **IS6** ve **IS9** için yaklaşık 25 ve 67 ppm'de THF pikleri gözlenirken, **IS3a, IS6a** ve **IS9a** için yaklaşık 31 ve 207 ppm'de aseton pikleri gözlenmektedir.

4.2.1. Çıkış bileşiklerinin termal analiz verileri

Tablo 4.3. Çıkış bileşiklerinin termal analiz verileri

Bileşik	Basamak	Sıcaklık Aralığı (^oC)	DTG_{maks} (^oC)	Kütle Kaybı %		Ayrılan grup
				Deneysel	Teorik	
1a	1	42-169	124	8.67	8.63	$3.5H_2O$
$C_{26}H_{60}FN_9O_{7.5}P_3$	2	169-297	229	38.73		
730.73 $gmol^{-1}$	3	297-347	327	8.34		
	4	347-412	377	10.35	91.37	
	5	412-615	486	15.28		
	6	615-1150	715	13.88		
2a	1	35-151	105	12.09	18.30	$9H_2O$
$C_{30}H_{79}FN_9O_{13}P_3$	2	151-204	180	6.64		
885.92 $gmol^{-1}$	3	204-265	249	19.17		
	4	265-327	288	19.66		
	5	327-371	343	10.29	81.70	
	6	371-641	471	17.42		
	7	641-1150	730	12.53		

3a $C_{38}H_{60}FN_9O_{12.5}P_3$ 954.86 gmol^{-1}	1 2 3 4 5 6	35-131 131-178 178-276 276-403 403-559 559-1150	97 157 228 330 431 904	14.14 7.53 23.87 20.37 4.44 24.88	21.70 78.30	15/2H_2O+C_4H_8O
1b $C_{27}H_{67}FN_9O_{10}P_3$ 789.79 gmol^{-1}	1 2 3 4 5 6	35-178 178-247 247-344 344-425 425-615 615-1150	105 222 267 368 505 706	13.71 23.95 24.33 8.24 13.97 11.77	13.69 86.31	6H_2O
2b $C_{31}H_{125}FN_9O_{35}P_3$ 1296.28 gmol^{-1}	1 2 3 4 5 6	35-121 121-212 212-304 304-425 425-529 529-1150	81 181 270 374 457 826	32.78 10.36 26.86 7.44 5.88 2.79	43.08 56.92	31H_2O
3b $C_{39}H_{63}FN_9O_{13}P_3$ 977.89 gmol^{-1}	1 2 3 4 5 6	35-184 184-284 284-419 419-468 468-538 538-1150	88 253 307 436 496 874	21.91 19.59 19.35 2.01 1.75 30.09	22.11 77.89	8H_2O+C_4H_8O
1c $C_{27}H_{82}FN_9O_{17.5}P_3$ 924.91 gmol^{-1}	1 2 3 4 5	35-183 183-296 296-473 473-546 546-1150	128 235 375 512 837	26.35 29.33 17.49 1.42 21.49	26.30 73.70	27/2H_2O
2c $C_{31}H_{110}FN_9O_{27.5}P_3$ 1161.17 gmol^{-1}	1 2 3 4 5 6 7	35-145 145-229 229-354 354-459 459-537 537-833 833-1150	80 196 276 449 477 711 911	36.45 15.02 20.29 6.85 5.77 6.64 4.29	36.46 63.54	47/2H_2O
3c $C_{39}H_{69}FN_9O_{16}P_3$ 1031.94 gmol^{-1}	1 2 3 4 5	35-185 185-267 267-356 356-465 465-1150	84 245 285 372 914	26.26 14.97 18.92 9.23 27.15	26.19 73.81	11H_2O+C_4H_8O

Çıkış bileşiklerine ait TG ve DTG eğrileri Ek 7.1 ve 7.2' de verilmiştir.

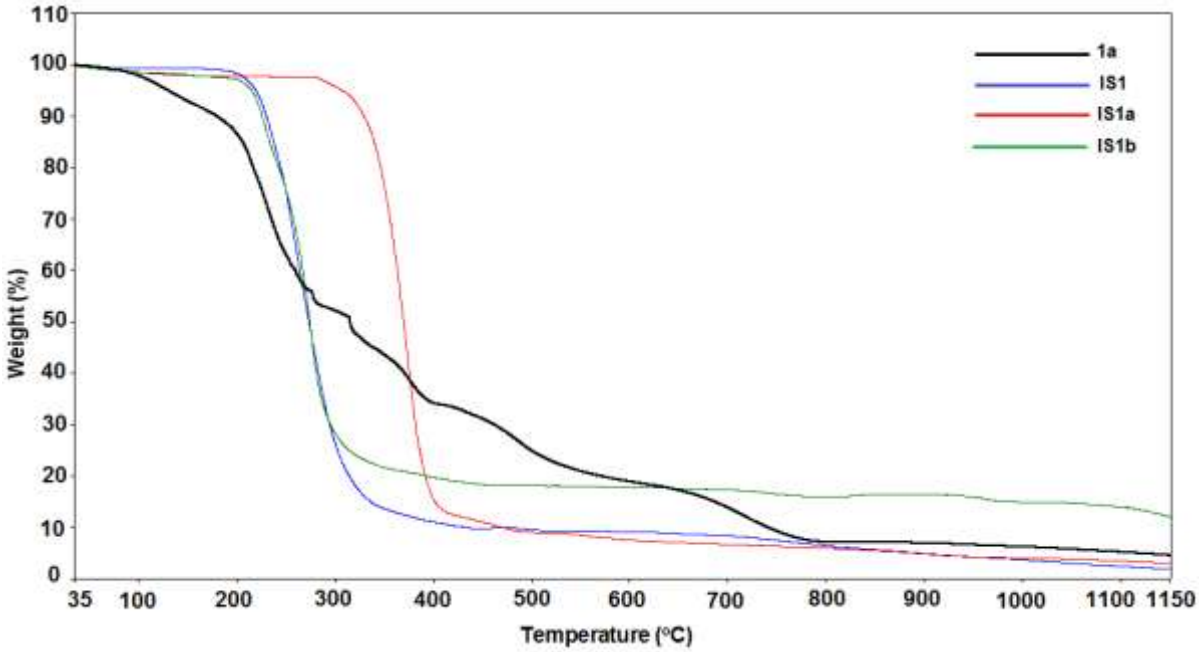
4.2.2. İyonik sıvıların termal analiz verileri

Tablo 4.4. İyonik sıvıların termal analiz verileri

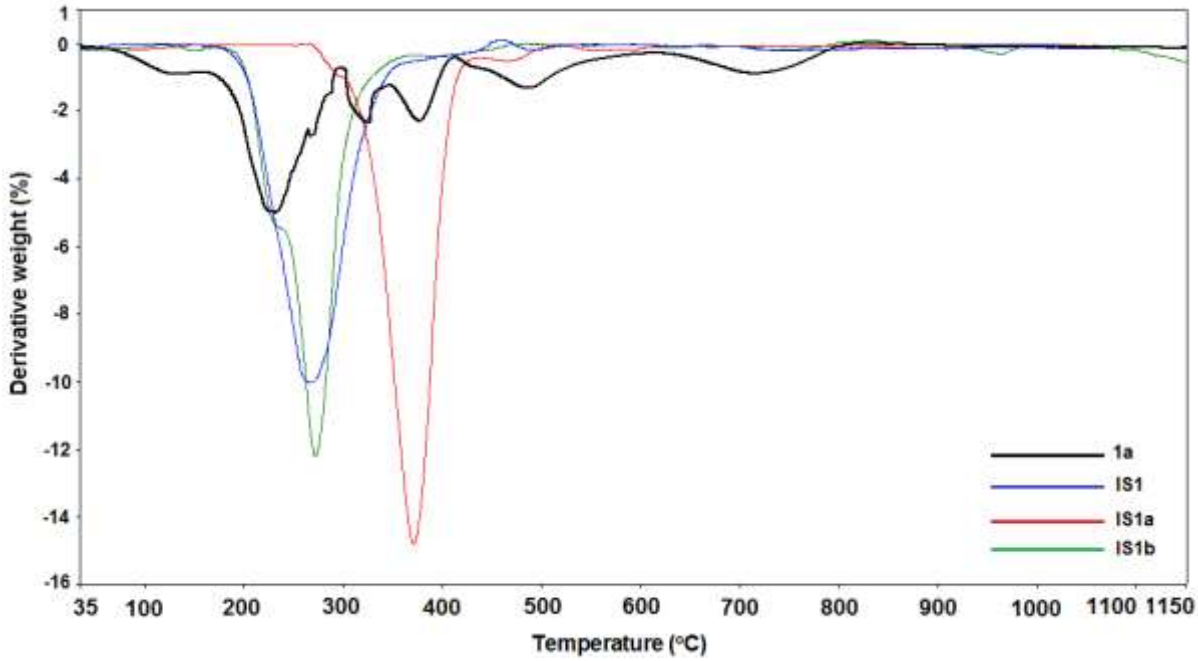
İyonik sıvı	Basamak	Sıcaklık Aralığı (^oC)	DTG_{maks} (^oC)	Kütle Kaybı %		Ayrılan grup
				Deneysel	Teorik	
IS1 $C_{30}H_{66}FI_4N_9O_{4.5}P_3$ 1244.44 gmol^{-1}	1 2 3	35-180 180-364 364-1150	115 267 751	0.78 86.26 10.82	0.72 99.28	1/2 H_2O
IS2 $C_{34}H_{75}FI_4N_9O_5P_3$ 1309.55 gmol^{-1}	1 2 3	137-196 196-343 343-1150	160 261 677	1.33 89.96 4.99	1.38 98.62	H_2O

IS3 $C_{42}H_{57}FI_4N_9O_5P_3$ 1504.64 gmol^{-1}	1 2 3	35-254 254-385 385-1150	158 272 902	12.73 50.21 31.52	12.58 87.42	$2C_4H_8O+5/2H_2O$
IS4 $C_{31}H_{81}FI_4N_9O_{11}P_3$ 1375.57 gmol^{-1}	1 2 3	54-236 236-398 398-1150	128 279 655	9.60 80.10 2.87	9.17 90.83	$7H_2O$
IS5 $C_{35}H_{85}FI_4N_9O_9P_3$ 1395.64 gmol^{-1}	1 2 3	35-236 236-362 1150	161 291 823	6.07 76.59 6.24	6.45 93.55	$5H_2O$
IS6 $C_{49}H_{74}FI_4N_9O_9P_3$ 1536.70 gmol^{-1}	1 2 3	35-256 256-424 424-1150	147 278 893	13.67 54.69 15.58	13.49 86.51	$5/2C_4H_8O+3/2H_2O$
IS7 $C_{31}H_{73}FI_4N_9O_7P_3$ 1303.51 gmol^{-1}	1 2 3	35-160 160-279 333-1150	127 279 708	4.54 67.87 11.24	4.15 95.85	$3H_2O$
IS8 $C_{35}H_{77}FI_4N_9O_5P_3$ 1323.58 gmol^{-1}	1 2 3	35-199 199-331 331-1150	148 295 816	1.42 87.22 6.02	1.36 98.64	H_2O
IS9 $C_{45}H_{66}FI_4N_9O_7P_3$ 1464.59 gmol^{-1}	1 2 3	35-228 228-418 418-1150	119 298 733	9.21 62.58 14.73	9.23 90.77	$3/2C_4H_8O+3/2H_2O$
IS1a $C_{38}H_{69}F_{25}N_{13}O_{22}P_3S_8$ 1884.43 gmol^{-1}	1 2 3	35-194 194-433 433-1150	112 375 887	1.95 85.92 8.83	1.91 98.09	$2H_2O$
IS2a $C_{42}H_{76}F_{25}N_{13}O_{21.5}P_3S_8$ 1884.43 gmol^{-1}	1 2 3	35-242 242-445 445-1150	141 393 822	1.36 90.08 6.69	1.40 98.60	$3/2H_2O$
IS3a $C_{53.5}H_{67}F_{25}N_{13}O_{24}P_3S_8$ 1884.43 gmol^{-1}	1 2 3	35-287 287-514 514-1150	152 428 848	8.28 73.75 10.21	8.20 91.80	$5/2C_3H_6O+3/2H_2O$
IS4a $C_{39}H_{73}F_{25}N_{13}O_{23}P_3S_8$ 1916.47 gmol^{-1}	1 2 3	35-292 292-454 454-1150	188 371 875	2.89 87.78 6.20	2.82 97.18	$3H_2O$
IS5a $C_{43}H_{82}F_{25}N_{13}O_{23.5}P_3S_8$ 1981.59 gmol^{-1}	1 2 3	35-183 183-443 443-1150	155 364 826	3.25 85.39 4.06	3.18 96.82	$7/2H_2O$
IS6a $C_{56}H_{72}F_{25}N_{13}O_{24.5}P_3S_8$ 2143.64 gmol^{-1}	1 2 3	35-329 329-509 509-1150	171 437 862	9.57 69.38 19.30	9.39 90.61	$3C_3H_6O+3/2H_2O$
IS7a $C_{39.5}H_{70}F_{25}N_{13}O_{21.5}P_3S_8$ 1895.45 gmol^{-1}	1 2 3	35-270 270-457 457-1150	163 392 778	2.53 83.37 4.05	2.48 97.52	$1/2C_3H_6O+H_2O$
IS8a $C_{43}H_{81}F_{25}N_{13}O_{23}P_3S_8$ 1972.58 gmol^{-1}	1 2 3	35-204 204-448 448-1150	160 352 820	2.73 89.12 1.77	2.74 97.26	$3H_2O$
IS9a $C_{53}H_{64}F_{25}N_{13}O_{22.5}P_3S_8$ 2067.55 gmol^{-1}	1 2 3	35-279 279-510 510-1150	229 431 952	6.10 74.89 17.52	6.05 93.95	$2C_3H_6O+1/2H_2O$
IS1b $C_{30}H_{68}B_4F_{17}IN_9NaO_{5.5}P_3$ 1251.95 gmol^{-1}	1 2 3	35-168 168-367 367-1150	156 275 743	2.21 76.68 8.99	2.16 97.84	$3/2H_2O$
IS2b $C_{34}H_{74}B_4F_{17}I_{1.5}N_9Na_{1.5}O_{4.5}P_3$ 1367.99 gmol^{-1}	1 2 3	35-173 173-352 352-1150	137 264 686	0.79 93.59 6.19	0.66 99.34	$1/2H_2O$
IS3b $C_{38}H_{53}B_4F_{17}I_{0.5}N_9Na_{0.5}O_6P_3$ 1265.97 gmol^{-1}	1 2 3	35-152 152-379 379-1150	72 311 982	2.89 54.66 20.85	2.85 97.15	$2H_2O$

IS4b $C_{31}H_{69}B_4F_{17}I_2N_9Na_2O_5P_3$ 1406.86 gmol^{-1}	1 2 3	35-109 109-371 371-1150	48 270 804	1.31 79.47 5.47	1.28 98.72	H_2O
IS5b $C_{35}H_{77}B_4F_{17}I_2N_9Na_2O_5P_3$ 1462.97 gmol^{-1}	1 2 3	35-158 158-359 359-1150	136 289 819	1.25 83.92 4.85	1.23 98.77	H_2O
IS6b $C_{39}H_{55}B_4F_{17}N_9O_6P_3$ 1205.05 gmol^{-1}	1 2 3	35-155 155-398 398-1150	68 334 879	2.97 52.17 28.43	2.99 97.01	2 H_2O
IS7b $C_{31}H_{72}B_4F_{17}I_{0.5}N_9Na_{0.5}O_{6.5}P_3$ 1209.05 gmol^{-1}	1 2 3	35-213 213-399 399-1150	150 284 744	3.72 53.98 21.82	3.73 96.27	5/2H_2O
IS8b $C_{35}H_{78}B_4F_{17}I_{1.5}N_9Na_{1.5}O_{5.5}P_3$ 1397.03 gmol^{-1}	1 2 3	35-189 189-332 332-1150	153 281 775	1.93 85.78 4.46	1.93 98.07	3/2H_2O
IS9b $C_{39}H_{59}B_4F_{17}N_9O_8P_3$ 1241.08 gmol^{-1}	1 2 3	35-193 193-413 413-1150	178 312 806	5.83 58.20 19.37	5.81	4 H_2O



Şekil 4.1. Bileşik **1a**, **IS1**, **IS1a** ve **IS1b**'nin TG eğrileri



Şekil 4.2. Bileşik **1a**, **IS1**, **IS1a** ve **IS1b**'nin DTG eğrileri

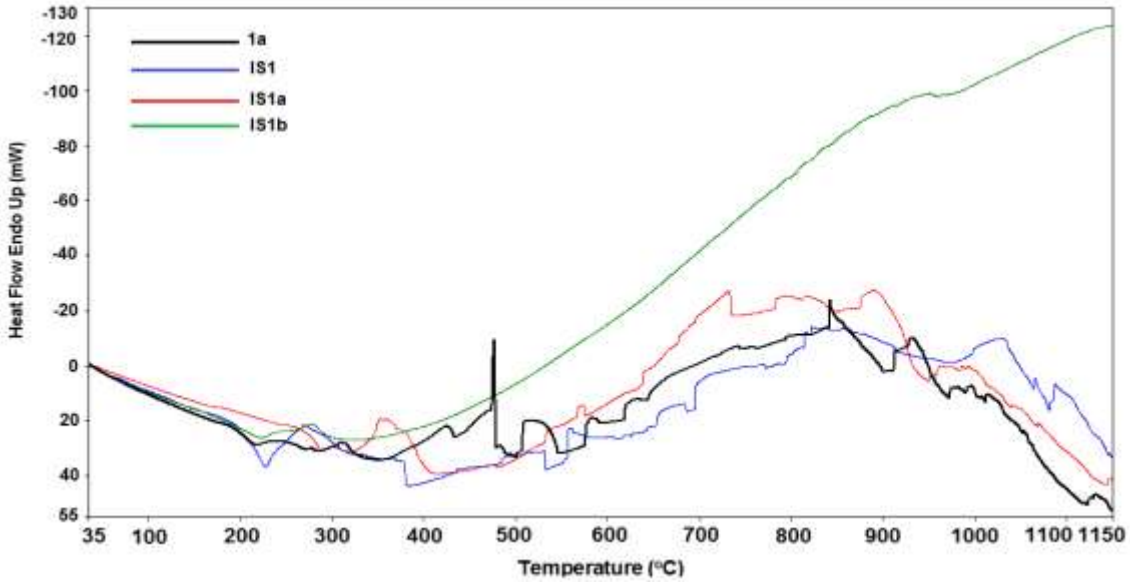
Diğer iyonik sıvılara ait TG ve DTG eğrileri Ek 7.1 ve 7.2' de verilmiştir.

4.2.3. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizi

Çok yaygın bir kullanım alanına sahip olan DSC, malzeme hakkında daha kapsamlı bilgi edinmek amacıyla kullanılan bir tekniktir. Bu teknikte, DTA'da olduğu gibi numune ve referans madde arasında sıcaklık farkı oluşmasına izin verilmez. DSC numune ile referans sıcaklığının aynı kalması için uygulanan enerjiyi ölçer. DSC eğrileri, sıcaklık veya zamana karşı numune ve referans arasındaki enerji farkı şeklinde kaydedilerek elde edilmektedir. DSC analizi erime, donma, faz geçişi ve kristal dönüşümü gibi tersinir fiziksel olayların varlığında başvurulan termik analiz tekniğidir. Bu maksatla kapalı kroze kullanılarak madde oda sıcaklığından ya da daha düşük sıcaklıklardan belli sıcaklığa kadar ısıtılır, daha sonra tekrar soğuma işlemi yapılarak başlangıç sıcaklığına dönülür. Örneğin bir madde erime noktasına sahipse; sıcaklık artışı ile erimeye ait bir endotermik pik gözlemlenirken, aynı maddenin soğutulması ile erimenin karşılığı donmaya ait bir ekzotermik eğrisi ele geçer.

DSC çalışmalarına başlamadan önce, TG/DTA analizöründen elde edilen DTA sinyalleri eş zamanlı DSC sinyallerine dönüştürülerek iyonik sıvıların ilk bozunma basamağından önce erime ya da başka bir fiziksel olayın olup olmamasına bakıldı. Şekil 4.3'de dörtlü gruplar halinde çıkış maddesi (**1a**) ve iyonik sıvıların (**IS1**, **IS1a** ve **IS1b**) DTA sinyallerinin dönüşümü ile elde edilen DSC eğrileri verilmiştir. Eğriler incelenirse, fosfazen esaslı iyonik sıvılarda; ya erimenin ardından hemen bozunmanın olduğu, ya da erime olmadan direkt bozunmaya başladığı anlaşılmaktadır. Bu sonuç, yeni iyonik sıvılarda ısıtma-soğutmaya dayalı

dönüşümlü olayların incelenmesinin pek mümkün olamayacağını göstermektedir. Dolayısıyla, iyonik sıvıların DSC analizleri yapılan çalışmalarla yeterli görülmüştür.

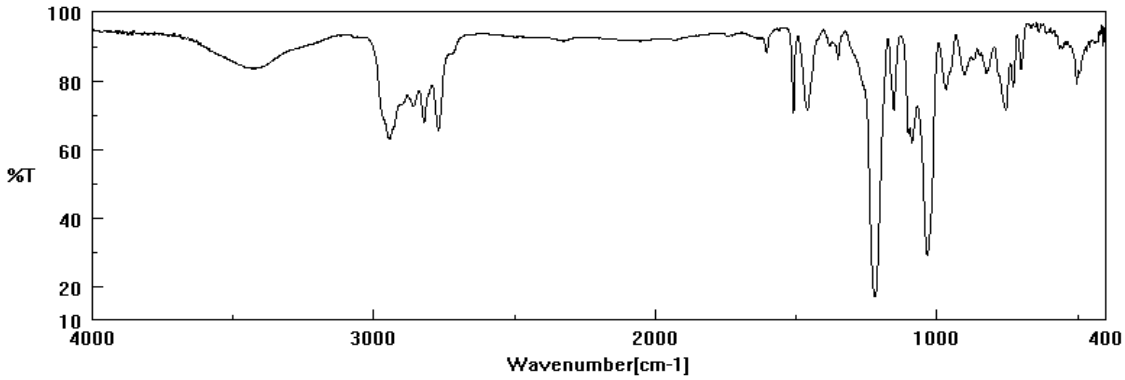


Şekil 4.3. Bileşik **1a**, **IS1**, **IS1a** ve **IS1b**'nin DSC eğrileri

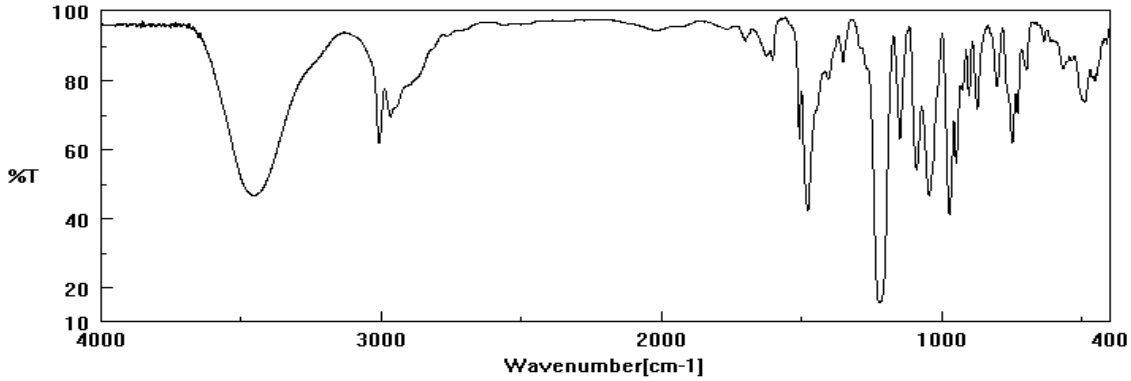
Diğer çıkış maddeleri ve iyonik sıvılara ait DSC eğrileri Ek 7.3' de verilmiştir.

4.3. IR Spektrumu İle İgili Yorumlar

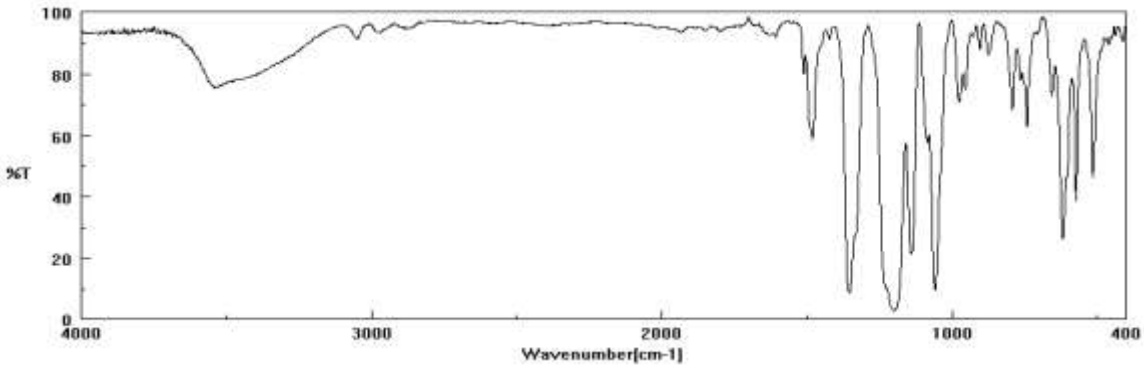
Bu bileşiklere ait önemli titreşim frekansları Bölüm 4.4.4'de verilmiştir. Sentezlenen bileşikler nem çekici özelliğe sahip olmaları dolayısıyla ~3400 cm^{-1}' de –OH gerilme titreşimleri ile karşılaşılmıştır. Ayrıca, spektrumda ~3450 cm^{-1} ve ~1640 cm^{-1}'de gözlenen piklerin işlem sırasında diskin nem kapmasından ileri geldiği de unutulmamalıdır (Erdik, 2007). IR spektrum şekillerine bakıldığında, 3072-3033 cm^{-1} ve 3045-3026 cm^{-1} aralıklarında aromatik C-H asimetrik ve simetrik gerilme, 2975-2927 cm^{-1} ve 2898-2853 cm^{-1} aralıklarında ise alifatik C-H gerilme titreşim frekansları görülmektedir. İyonik sıvıların IR spektrumlarında 1228-1195 cm^{-1} ve 1189-1124 cm^{-1} aralığında $\nu_{P=N}$ gerilme ve 975-923 cm^{-1} aralığında da P-O-C gerilme titreşim frekanslarının varlığı; beklenen yapılara ait önemli ve belirleyici pikler olarak görülebilir. $-N(CH_3)_3^+$ gruplarına ait pikler 3015-3006 cm^{-1} aralığında ortaya çıkmıştır. **IS1a-IS9a** bileşiklerinde bulunan NTf_2^- anyonuna ait S=O pikleri yaklaşık 1353 cm^{-1}' de gözlenmiştir. **IS1b-IS9b** bileşiklerinde bulunan BF_4^- anyonuna ait B-F pikleri ise 1066-1035 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.



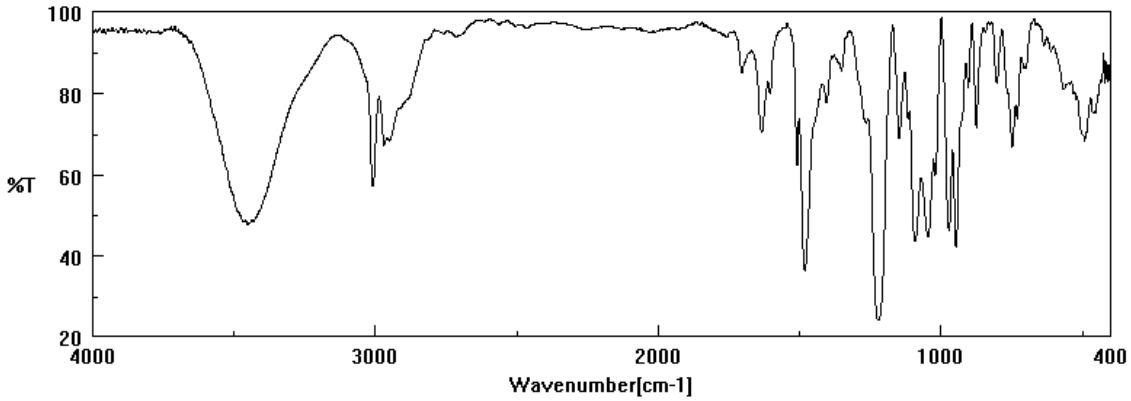
Şekil 4.4. Bileşik **1a**'nın IR spektrumu



Şekil 4.5. Bileşik **IS1**'in IR spektrumu



Şekil 4.6. Bileşik **IS1a**'nın IR spektrumu



Şekil 4.7. Bileşik **IS1b**'nin IR spektrumu

Diğer çıkış bileşikleri (**1a-3a, 1b-3b, 1c-3c**) ve iyonik sıvılara (**IS1-IS9, IS1a-IS9a, IS1b-IS9b**) ait IR spektrumları Ek 7.4'de verilmiştir.

4.4. NMR Spektrumu Verileri

4.4.1. ^{31}P NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

Çıkış bileşikleri (**1a-3a, 1b-3b, 1c-3c**) ve bunlardan elde edilen iyonik sıvılara (**IS1-IS9, IS1a-IS9a, IS1b-IS9b**) ait δPN(spiro) ve δPO_2 gruplarına ait kayma ve bunlar arasındaki eşleşme enerji değerleri Tablo 4.5 ve 4.6'da, ^{31}P-NMR spektrumları da Ek 7.5'de verilmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin ^{31}P-NMR spektrumlarında beklendiği gibi $P(OR)_2$ fosforuna ait bir ikili ve $P(NR)_2$ fosforuna ait bir üçlü pik gözlenmiştir. Genellikle aynı grupların bağlı olduğu fosfor atomları eşdeğerdir ve aynı kimyasal kayma değerinde sinyaller vermektedir. Bütün bileşiklerin spin sistemi AX_2 olarak gözlenmiştir. Ayrıca, $P(OR)_2$ ve $P(NR)_2$ fosforları arasındaki eşleşme sabitleri çıkış maddeleri için ortalama $^2J_{PP}$=61.0 Hz iken, iyonik sıvılar için ortalama $^2J_{PP}$=57.8 Hz'dir.

Tablo 4.5. Tamamen sübstitüe yapılardaki δPN(spiro) ve δPO_2 gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri

Bileşik	δPN(spiro) (P_A)	δPO_2 (P_X)	$^2J_{PP}$ (Hz)
1a	28.02	19.31	62.7
1b	28.01	19.21	62.3
1c	27.79	20.13	63.5
2a	27.34	19.25	63.2
2b	27.30	19.15	62.1
2c	26.90	19.95	63.2
3a	24.38	18.50	57.2
3b	24.39	18.52	56.7
3c	23.70	19.28	58.1

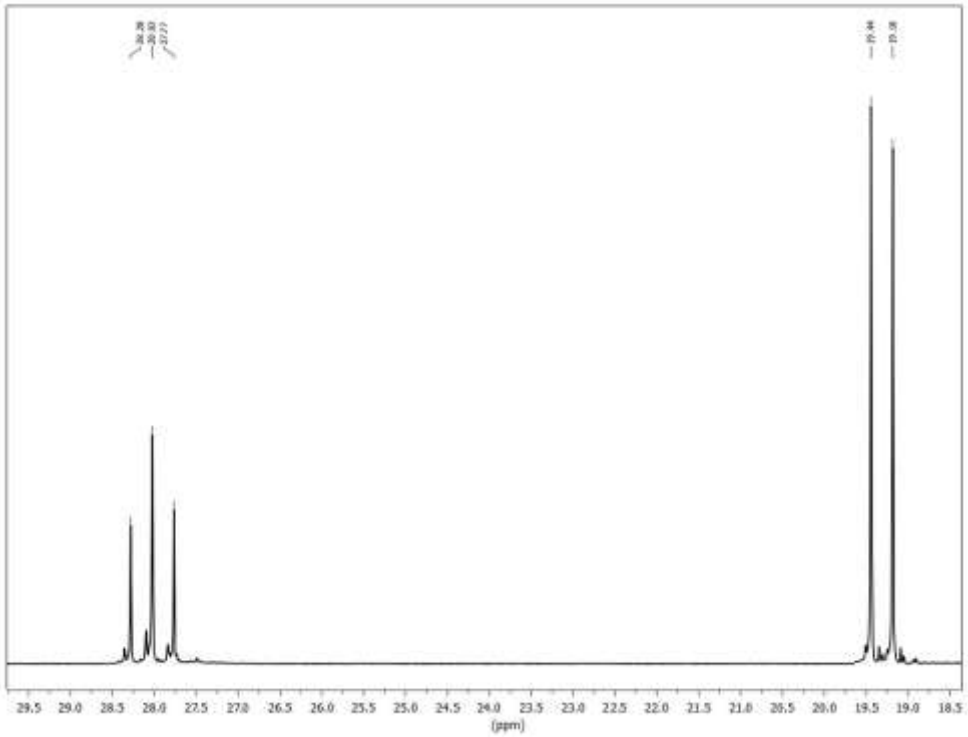
Kimyasal kayma (δ): ppm, J değeri: Hz

Tablo 4.6. İyonik sıvılardaki δPN(spiro) ve δPO_2 gruplarının kayma ve eşleşme enerji değerleri

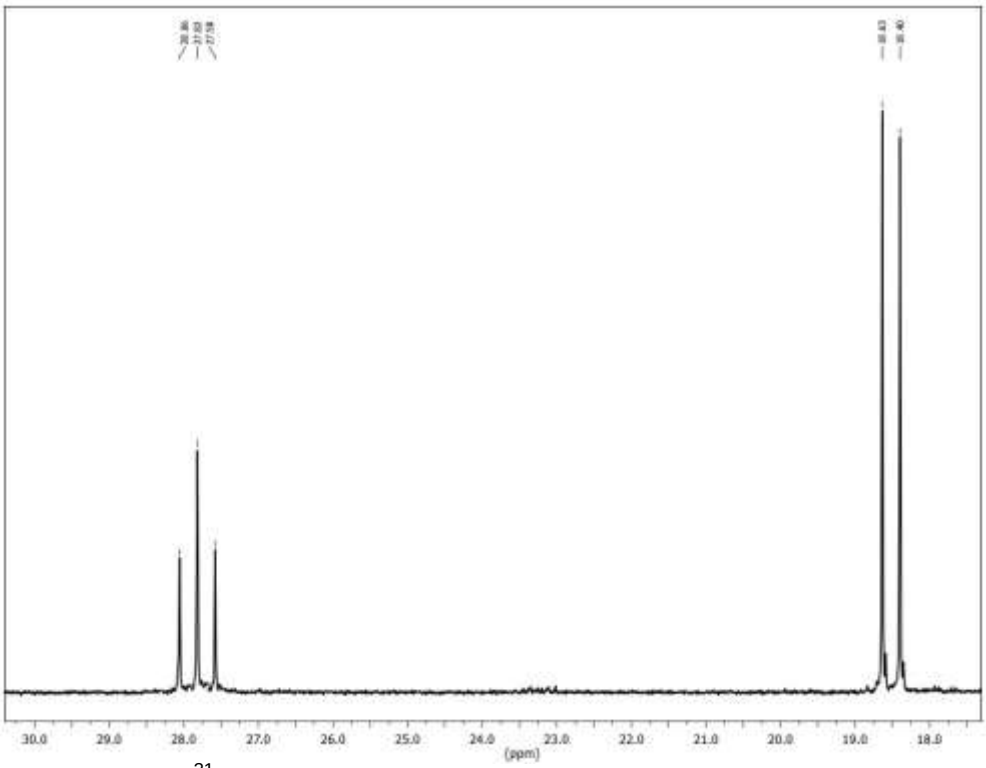
İyonik Sıvı	δ $P(NR)_2$ (spiro) (P_A)	$\delta P(OR)_2$ (P_X)	$^2J_{PP}$ (Hz)
IS1	27.82	18.52	57.5
IS2	28.00	19.28	56.7
IS3	27.69	19.56	58.3
IS4	26.56	18.56	57.8
IS5	26.67	18.71	56.7
IS6	26.50	19.54	57.9

IS7	22.09	18.02	53.5
IS8	22.96	18.17	51.4
IS9	22.21	19.09	54.0
IS1a	27.64	19.50	63.4
IS2a	28.10	19.69	63.2
IS3a	27.70	20.64	64.1
IS4a	26.46	19.44	62.7
IS5a	26.80	19.33	61.9
IS6a	26.59	20.58	63.9
IS7a	24.08	18.16	57.6
IS8a	24.45	18.56	57.4
IS9a	24.06	19.52	57.9
IS1b	27.86	18.48	57.9
IS2b	28.00	19.28	56.7
IS3b	27.91	18.49	58.1
IS4b	26.58	18.51	57.8
IS5b	26.73	18.72	56.2
IS6b	26.47	19.49	58.3
IS7b	22.19	18.00	54.1
IS8b	22.88	18.15	51.7
IS9b	22.26	19.08	53.9

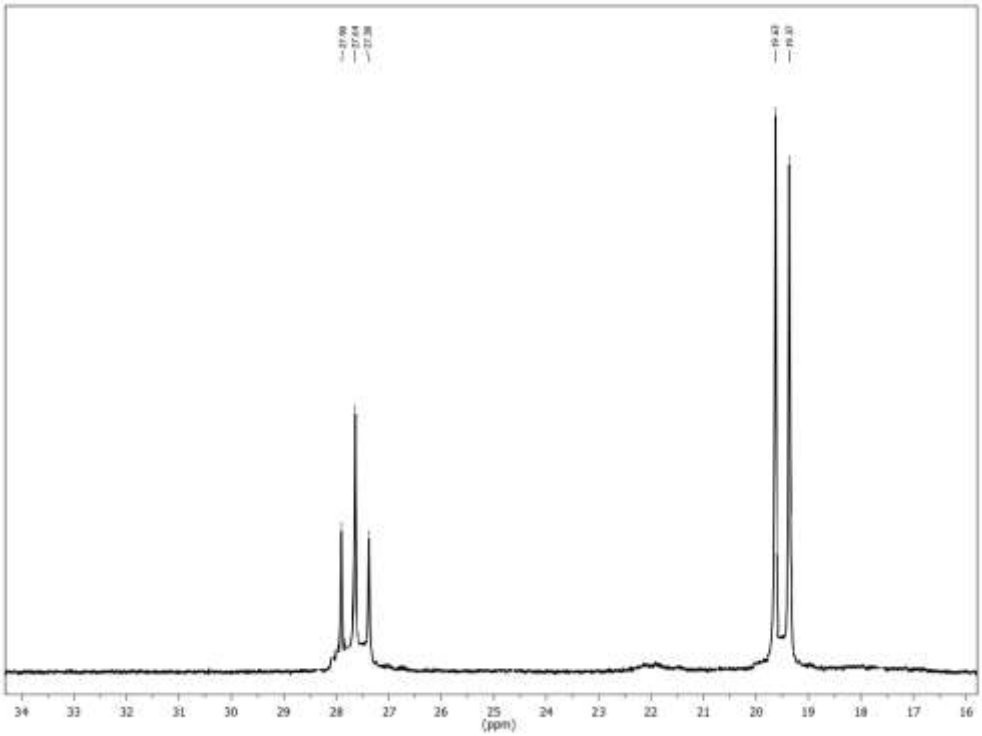
Kimyasal kayma (δ): ppm, J değeri: Hz



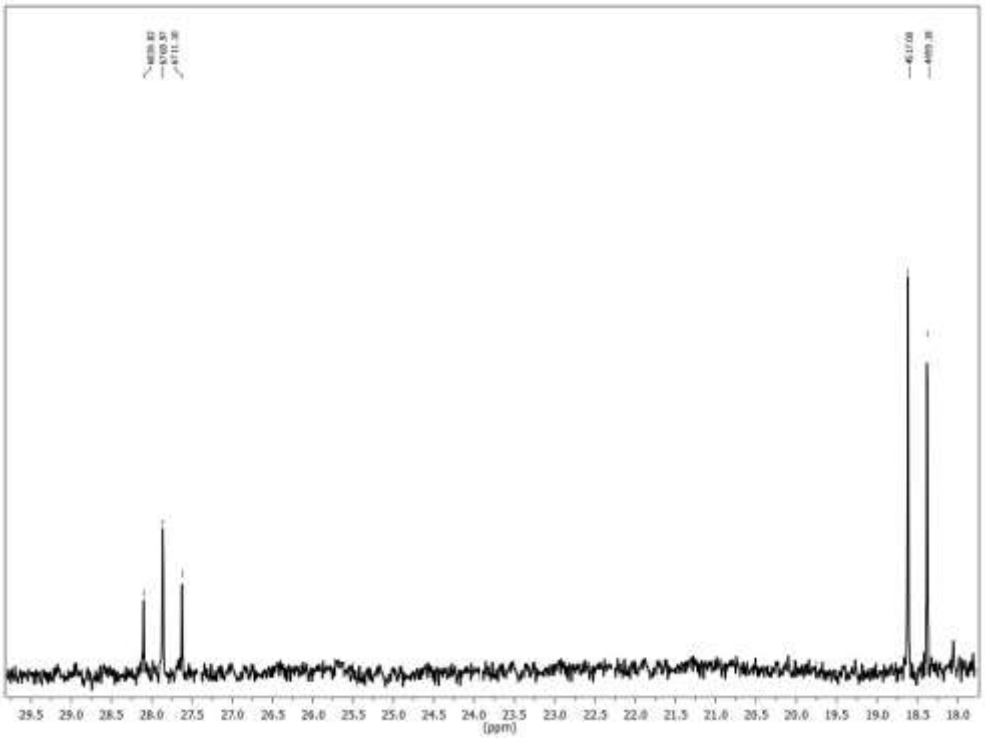
Şekil 4.8. Bileşik **1a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu



Şekil 4.9. Bileşik **IS1**'in ^{31}P-NMR spektrumu



Şekil 4.10. Bileşik **IS1a**'nın ^{31}P-NMR spektrumu



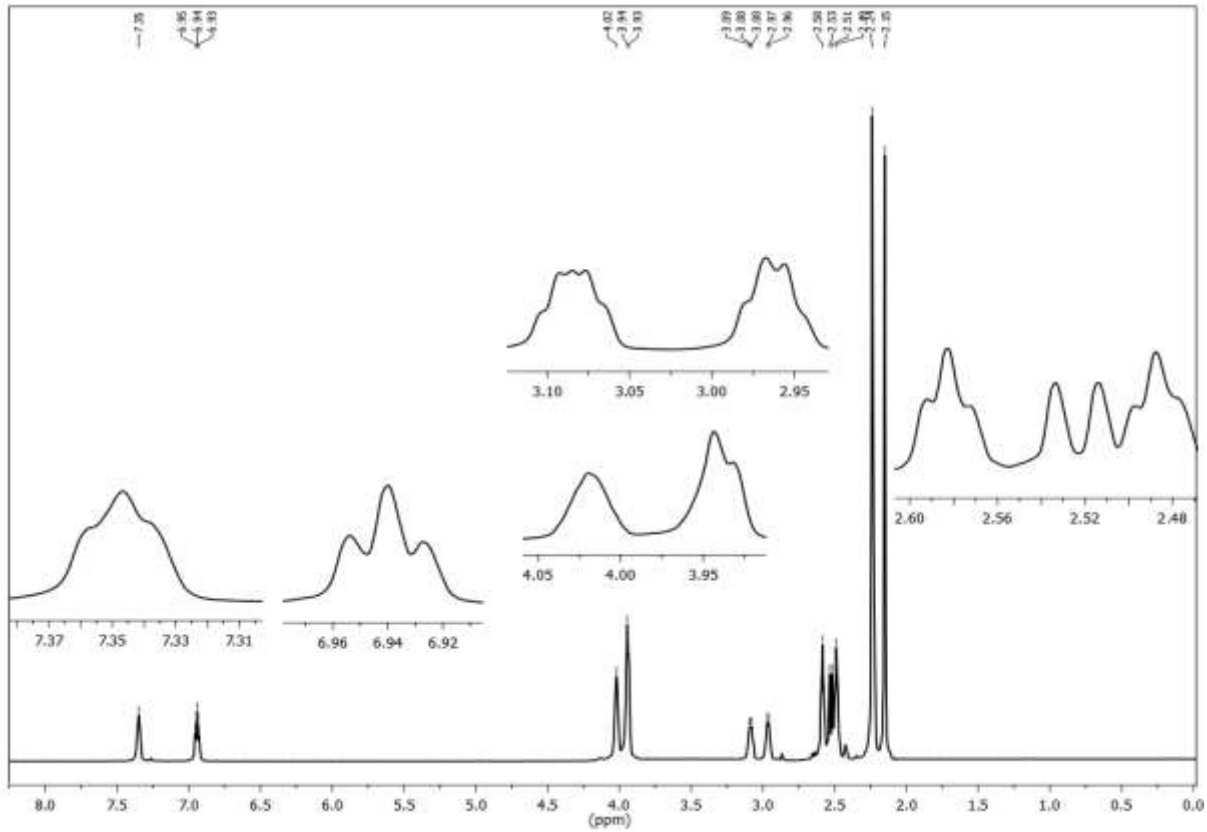
Şekil 4.11. Bileşik **IS1b**'nin ^{31}P-NMR spektrumu

4.4.2. ^{1}H NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

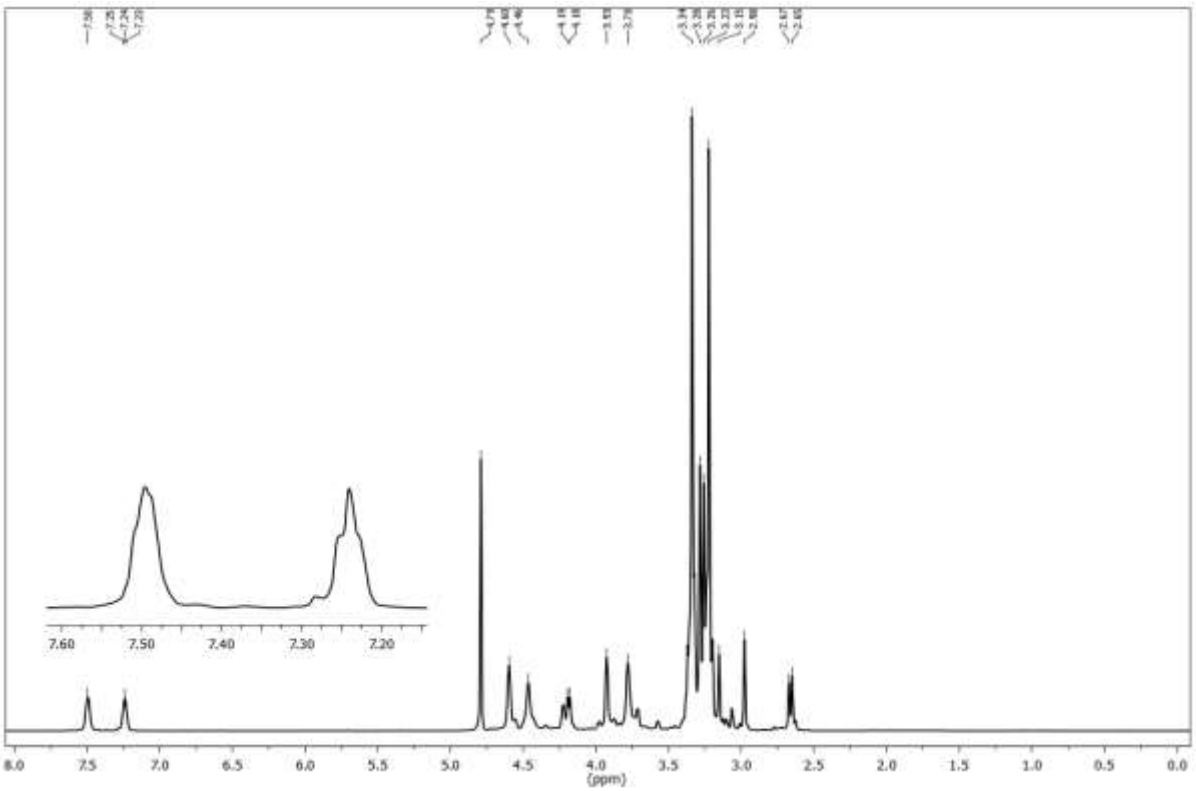
Çıkış maddelerinin ve iyonik sıvıların ^{1}H-NMR spektrumları sırası ile Ek 7.6'da ve kimyasal kayma değerleri Bölüm 4.4.4'de verilmiştir. Çıkış maddelerinin ^{1}H-NMR spektrumları $CDCl_3$, **IS1-IS9** iyonik sıvılarının D_2O, **IS1a-IS9a** iyonik sıvılarının DMSO ve **IS1b-IS9b** iyonik sıvılarının ise D_2O ve DMSO içerisinde alınmıştır.

Çıkış bileşiklerinde (**1a-3a, 1b-3b, 1c-3c**) $\delta H_{3,5}$ ve $\delta H_{2,6}$ değerleri sırası ile 6.84-6.95 ve 7.00-7.36 ppm aralığındadır. $^{3}J_{HH}$ ve $^{3}J_{PH}$ eşleşme sabitlerinin ortalama değerleri ise ~8.5 ve 5.6 Hz değerleri arasında bulunmuştur.

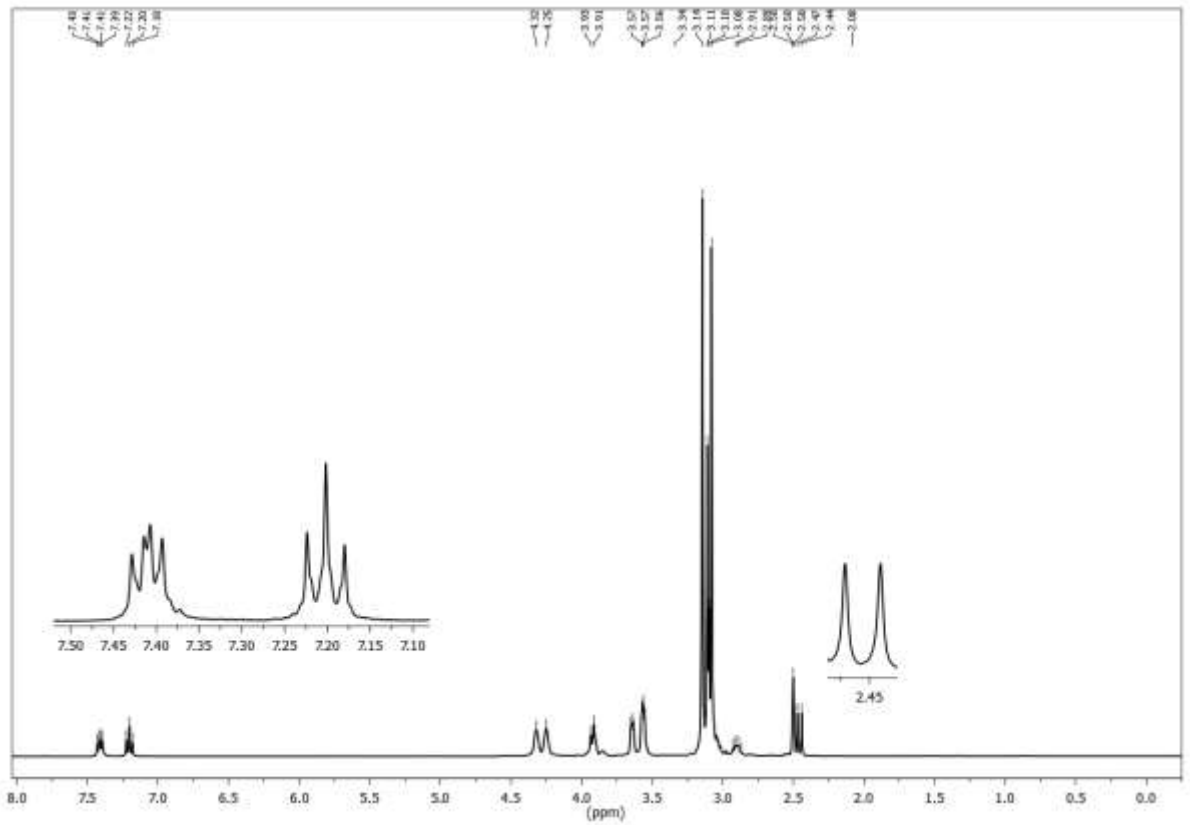
Çıkış maddelerinde bulunan (**1a, 2a, 1b, 2b, 1c, 2c**) -N(C***H*****$_3$**)$_2$ protonları δ=2.14-2.20 ppm aralığında, iyonik sıvılarda bulunan (**IS1, IS2, IS4, IS5, IS7, IS8, IS1a, IS2a, IS4a, IS5a, IS7a, IS8a, IS1b, IS2b, IS4b, IS5b, IS7b, IS8b,**) -$^{+}$N(C***H*****$_3$**)$_3$ protonları ise δ=3.05-3.29 ppm aralığında gözlenmiştir. **IS3a, IS6a, IS9a, IS3b, IS6b, IS9b** iyonik sıvılarında bulunan –ArN(C***H*****$_3$**) protonları δ=4.26-4.32 ppm aralığında ortaya çıkmıştır.



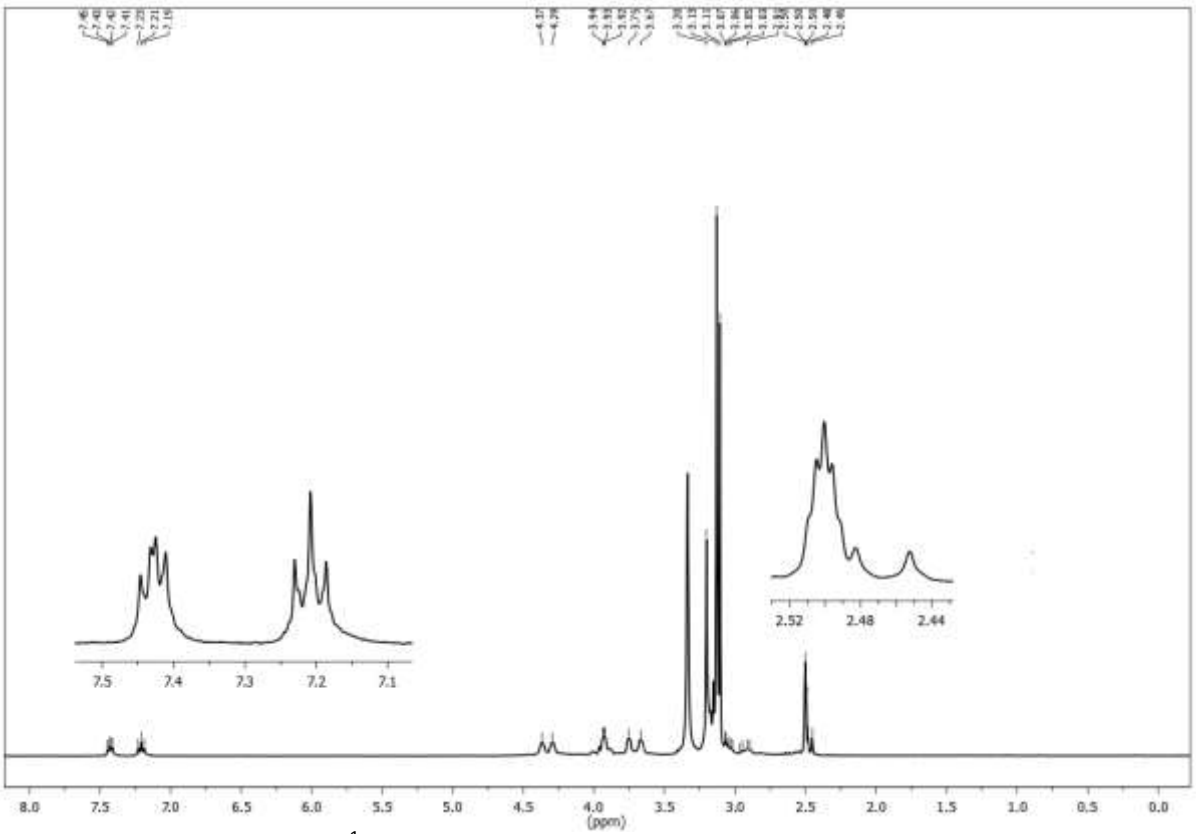
Şekil 4.12. Bileşik **1a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.13. Bileşik **IS1**'in ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.14. Bileşik **IS1a**'nın ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.15. Bileşik **IS1b**'nin ^{1}H-NMR spektrumu

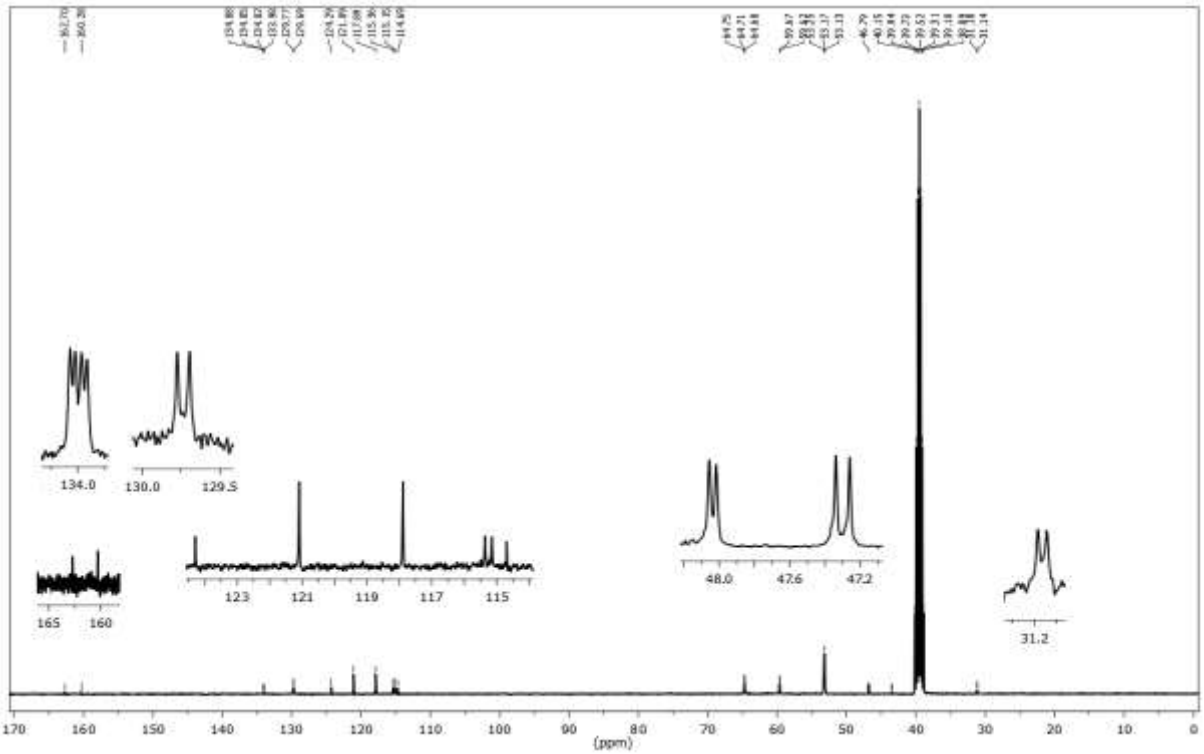
4.4.3. ^{13}C NMR spektrumu ile ilgili yorumlar

Çıkış maddelerinin ve iyonik sıvıların ^{13}C NMR spektrumları sırası ile Ek 7.7'de ve kimyasal kayma değerleri Bölüm 4.4.4'de verilmiştir. Çıkış maddelerinin ^{13}C-NMR spektrumları $CDCl_3$, **IS1-IS9** iyonik sıvılarının D_2O, **IS1a-IS9a** iyonik sıvılarının DMSO ve **IS1b-IS9b** iyonik sıvılarının ise D_2O ve DMSO içerisinde alınmıştır.

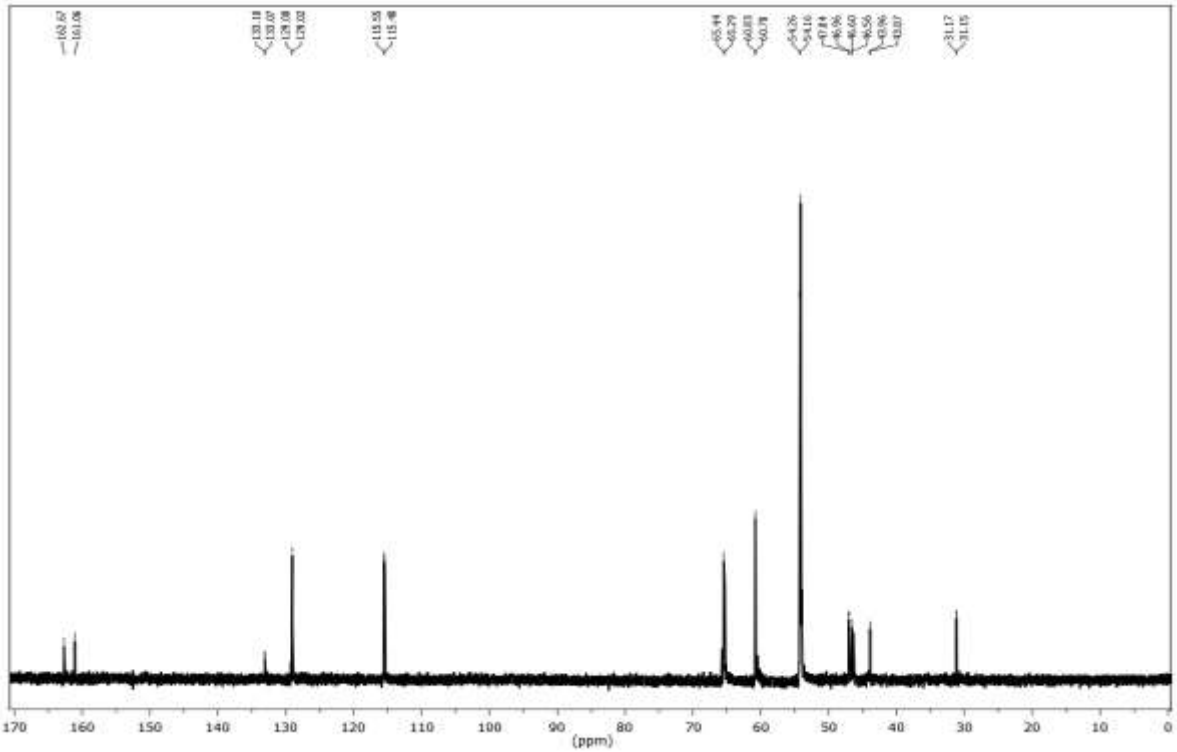
Sentezlenen tüm bileşiklerde aromatik karbonlar (***C*$_1$, *C*$_{2,6}$, *C*$_{3,5}$, *C*$_4$**) δ=115-163 ppm aralığında gözlenmiştir. Sübstitüe aril karbonunun kimyasal kayma değeri, substituentin elektronegatifliğine bağlıdır. F atomundan dolayı, ortalama 162 ppm de görülen ***C*$_1$** karbonunun şiddetinin düşük olduğu görülmektedir. Aynı şekilde ortalama 134 ppm de görülen ***C*$_4$** karbonun da bağlı olduğu gruptan dolayı şiddeti düşük gözlenmiştir.

Spiro halkalı fosfazenlerde (**9-17**) aromatik karbon atomları ve fosfor atomları arasında beklenen eşleşmeler ***C*$_4$** karbonu için gözlendi ve bu eşleşme ($^3J_{PC}$ 5.2-9.5) dörtlü pik olarak karşımıza çıkmaktadır. Ancak diğer aromatik karbonlar (***C*$_{2,6}$, *C*$_{3,5}$, *C*$_4$**) ile fosfor atomu arasında herhangi bir eşleşme gözlenmedi. F atomunun aromatik karbonlar ile eşleşmesi ***C*$_{3,5}$** karbonu için $^3J_{FC}$ 7.6-8.3, ***C*$_{2,6}$** karbonu için $^2J_{FC}$ 21.1-21.8, ***C*$_1$** karbonu için $^1J_{FC}$ 242.4-245.7 Hz arasındadır. Flor atomu ile karbon atomu arasındaki uzaklık arttıkça eşleşme sabitlerinin düştüğü gözlenmiştir. Flor atomunun para konumuna substituent olarak bağlı olması her bir karbonun ayrı ayrı belirlenebilmesinde etkili olmuştur.

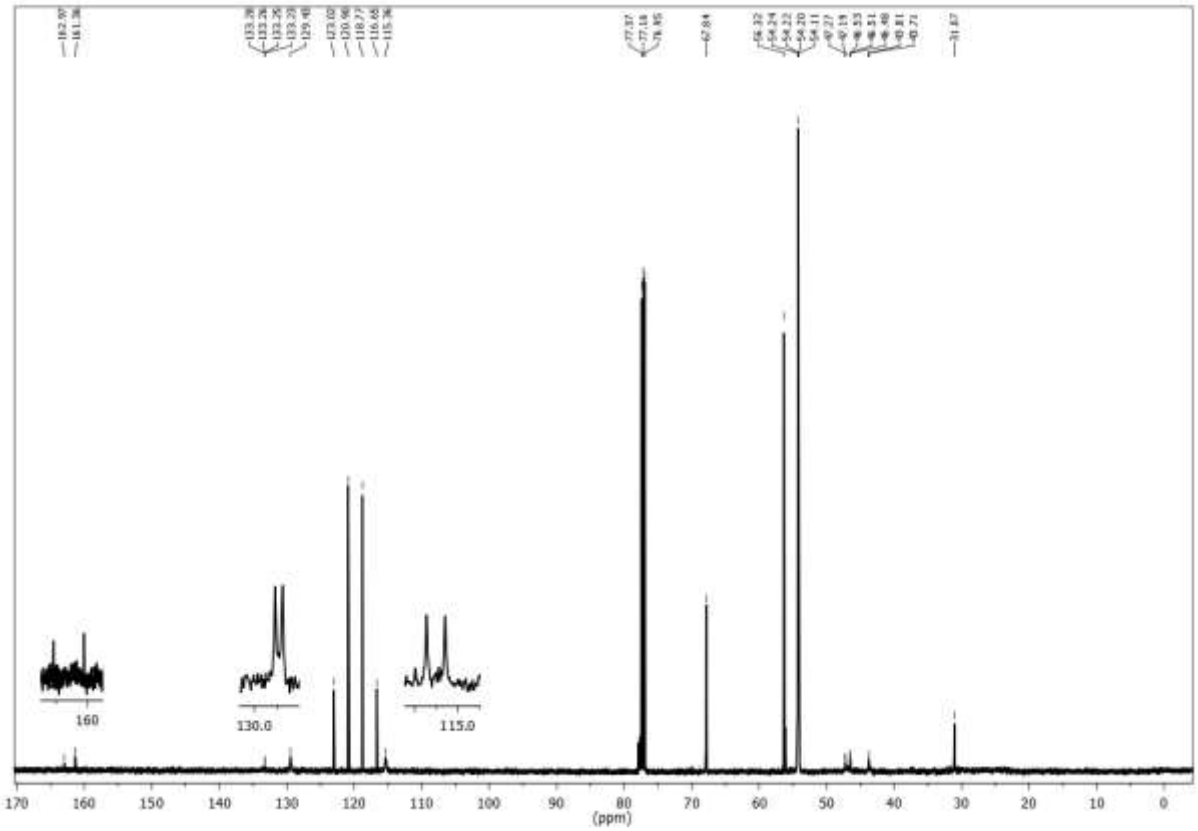
Çıkış maddelerinde bulunan (**1a, 2a, 1b, 2b, 1c, 2c**) -N(***C***H$_3$)$_2$ karbon atomları δ=45.29-45.89 ppm aralığında, iyonik sıvılarda bulunan (**IS1, IS2, IS4, IS5, IS7, IS8, IS1a, IS2a, IS4a, IS5a, IS7a, IS8a, IS1b, IS2b, IS4b, IS5b, IS7b, IS8b,**) -$^+$N(***C***H$_3$)$_3$ karbon atomları ise δ=52.23-55.76 ppm aralığında gözlenmiştir. **IS3a, IS6a, IS9a, IS3b, IS6b, IS9b** iyonik sıvılarında bulunan –ArN(***C***H$_3$) karbon atomları ise ~50.57 ppm'de ortaya çıkmıştır. NTf_2^- iyonu içeren iyonik sıvılarda (**IS1a-IS9a**) bu anyona ait N(SO$_2$***C***F$_3$)$_2^-$ karbon atomları δ=119.49-119.84 ppm aralığında ve $^1J_{FC}$ 320.6-321.9 Hz arasındadır.



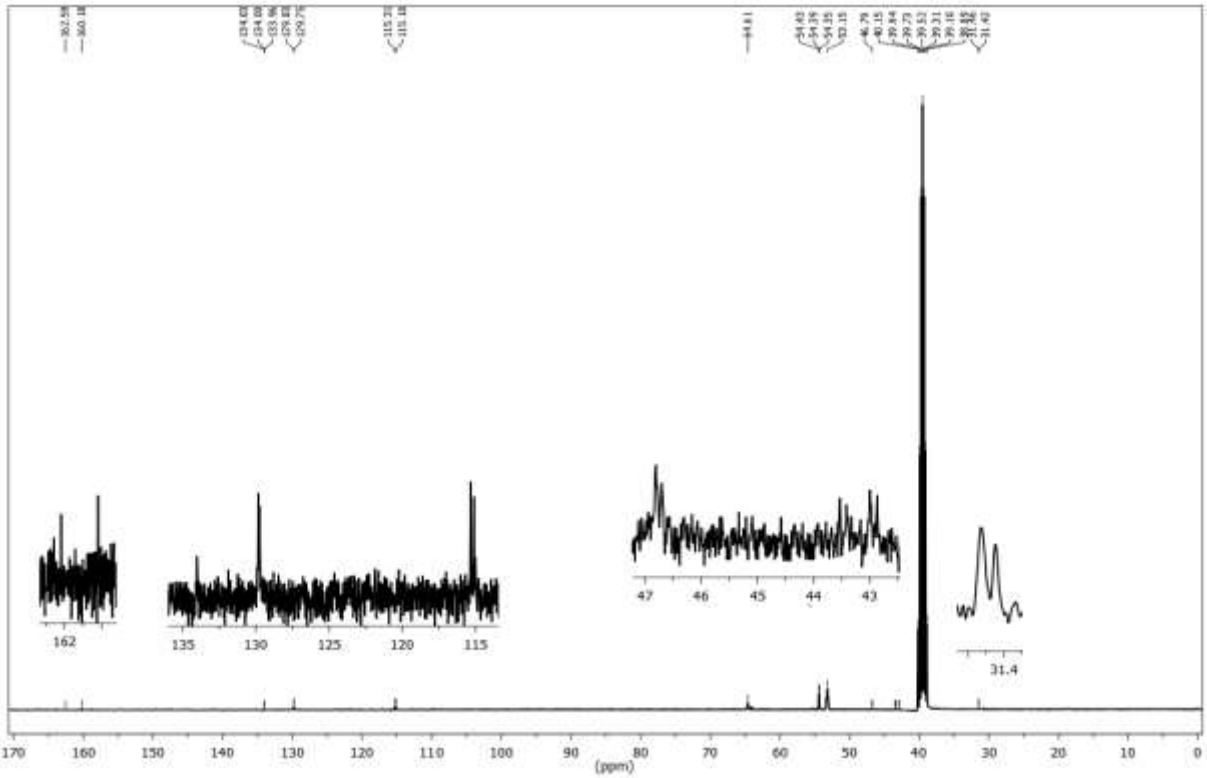
Şekil 4.16. Bileşik **1a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 4.17. Bileşik **IS1**'in ^{13}C-NMR spektrumu

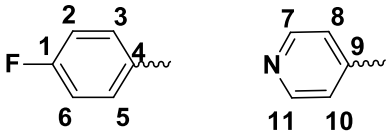


Şekil 4.18. Bileşik **IS1a**'nın ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 4.19. Bileşik **IS1b**'nin ^{13}C-NMR spektrumu

4.4.4. Spektroskopik veriler



Bileşik 1a:

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

NMR δ_H (600 MHz, $CDCl_3$, ppm): 6.94 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.0 Hz, $\boldsymbol{H_2}$ ve $\boldsymbol{H_6}$), 7.35 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 6.0 Hz, $\boldsymbol{H_3}$ ve $\boldsymbol{H_5}$), 4.02 (d, 2H, ArC$\boldsymbol{H_2}$N), 3.08 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$), 2.97 (m, 2H, C$\boldsymbol{H_2}$NR), 2.52 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 12.0 Hz NC$\boldsymbol{H_3}$), 3.94 (d, 8H, POC$\boldsymbol{H_2}$), 2.58 (t, 8H, $POCH_2C\boldsymbol{H_2}$), 2.20 (m, 24H, $N(C\boldsymbol{H_3})_2$).

NMR δ_C (150 MHz, $CDCl_3$, ppm): 162.14 ($^1J_{FC}$= 244.9 Hz, $\boldsymbol{C_1}$), 115.21 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, $\boldsymbol{C_2}$ ve $\boldsymbol{C_6}$), 129.61 ($^3J_{FC}$= 7.9 Hz, $\boldsymbol{C_3}$ ve $\boldsymbol{C_5}$), 134.01 ($^3J_{PC}$= 6.4 Hz, $\boldsymbol{C_4}$), 48.04 ($^2J_{PC}$= 6.0 Hz, Ar$\boldsymbol{C}H_2$N), 47.30 ($^2J_{PC}$= 11.9 Hz, N$\boldsymbol{C}H_2$), 44.12 ($^2J_{PC}$= 13.2 Hz, $\boldsymbol{C}H_2$NR), 31.59 ($^2J_{PC}$= 4.0 Hz, N$\boldsymbol{C}H_3$), 63.90 (PO$\boldsymbol{C}H_2$), 58.95 ($POCH_2\boldsymbol{C}H_2$), 45.89 ($N(\boldsymbol{C}H_3)_2$).

Bileşik 2a:

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

NMR δ_H (600 MHz, $CDCl_3$, ppm): 6.94 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.0 Hz, $\boldsymbol{H_2}$ ve $\boldsymbol{H_6}$), 7.35 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 6.8 Hz, $\boldsymbol{H_3}$ ve $\boldsymbol{H_5}$), 3.95 (d, 2H, ArC$\boldsymbol{H_2}$N), 3.08 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$), 2.97 (m, 2H, C$\boldsymbol{H_2}$NR), 2.51 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 12.0 Hz NC$\boldsymbol{H_3}$), 3.73 (m, 8H, POC$\boldsymbol{H_2}$), 1.64 (m, 8H, $POCH_2C\boldsymbol{H_2}$), 2.47 (m, 8H, $POCH_2CH_2C\boldsymbol{H_2}$), 2.19 (m, 24H, $N(C\boldsymbol{H_3})_2$).

NMR δ_C (150 MHz, $CDCl_3$, ppm): 162.10 ($^1J_{FC}$= 245.2 Hz, $\boldsymbol{C_1}$), 115.19 ($^2J_{FC}$= 21.6 Hz, $\boldsymbol{C_2}$ ve $\boldsymbol{C_6}$), 129.60 ($^3J_{FC}$= 7.8 Hz, $\boldsymbol{C_3}$ ve $\boldsymbol{C_5}$), 134.10 ($^3J_{PC}$= 6.6 Hz, $\boldsymbol{C_4}$), 48.05 ($^2J_{PC}$= 5.9 Hz, Ar$\boldsymbol{C}H_2$N), 47.29 ($^2J_{PC}$= 12.2 Hz, N$\boldsymbol{C}H_2$), 44.22 ($^2J_{PC}$= 12.5 Hz, $\boldsymbol{C}H_2$NR), 31.55 ($^2J_{PC}$= 5.1 Hz, NCH_3), 64.40 (PO$\boldsymbol{C}H_2$), 28.21 ($POCH_2\boldsymbol{C}H_2$), 59.94 ($POCH_2CH_2\boldsymbol{C}H_2$), 45.51 ($N(\boldsymbol{C}H_3)_2$).

Bileşik 3a:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3407 (-OH); 3066, 3032 (C-H arom.); 2926, 2868 (C-H alif.); 1638 (C=N); 1604, 1509 (C=C arom.) 1223, 1151 (P=N); 1034 (C-F); 967 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, $CDCl_3$, ppm): 6.93 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.6 Hz, $\boldsymbol{H_2}$ ve $\boldsymbol{H_6}$), 7.17 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 6.6 Hz, $\boldsymbol{H_3}$ ve $\boldsymbol{H_5}$), 3.83 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 8.7 Hz, ArC$\boldsymbol{H_2}$N), 3.15 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$), 3.06 (m, 2H, C$\boldsymbol{H_2}$NR), 2.48 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 12.0 Hz NC$\boldsymbol{H_3}$), 4.94 (m, 8H, POC$\boldsymbol{H_2}$), 8.50 (dd, 8H, $\boldsymbol{H_7}$ ve $\boldsymbol{H_{11}}$), 7.14 (dd, 8H, $\boldsymbol{H_8}$ ve $\boldsymbol{H_{10}}$). THF: 1.82;3.71

NMR δ_C (150 MHz, $CDCl_3$, ppm): 162.20 ($^1J_{FC}$= 245.6 Hz, $\boldsymbol{C_1}$), 115.47 ($^2J_{FC}$= 21.2 Hz, $\boldsymbol{C_2}$ ve $\boldsymbol{C_6}$), 129.08 ($^3J_{FC}$= 7.8 Hz, $\boldsymbol{C_3}$ ve $\boldsymbol{C_5}$), 133.38 ($^3J_{PC}$= 6.5 Hz, $\boldsymbol{C_4}$), 47.72 ($^2J_{PC}$= 6.3 Hz,

Ar***C***H_2N), 47.33 ($^2J_{PC}$= 12.1 Hz, N***C***H_2), 44.43 ($^2J_{PC}$= 13.4 Hz**,** ***C***H_2NR), 30.41 (N***C***H_3), 65.74 ($^2J_{PC}$= 12.9 Hz PO***C***H_2), 145.56 (***C***$_7$ ve ***C***$_{11}$), 121.09 (***C***$_8$ ve ***C***$_{10}$), 149.99 (***C***$_9$). THF:68.03;25.68

Bileşik 1b:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3441 (-OH); 3066, 3042 (C-H arom.); 2926, 2822 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.) 1222, 1151 (P=N); 1040 (C-F); 961 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, $CDCl_3$, ppm): 6.94 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.1 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.34 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 6.0 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 4.01 (d, 2H, ArC***H***$_2$N), 3.09 (m, 2H, NC***H***$_2$), 2.96 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.90 (m, 2H, NCH_2C***H***$_3$), 1.14 (t, 3H, $^3J_{HH}$= 6.8 Hz NCH_2C***H***$_3$), 3.93 (m, 8H, POC***H₂***), 2.41 (m, 8H, $POCH_2C$***H₂***), 2.18 (m, 24H, N(C***H***$_3)_2$).

NMR δ_C (150 MHz, $CDCl_3$, ppm,): 162.12 ($^1J_{FC}$= 244.9 Hz, ***C***$_1$), 115.19 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.64 ($^3J_{FC}$= 8.0 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.05 ($^3J_{PC}$= 6.7 Hz**,** ***C***$_4$), 47.99 ($^2J_{PC}$= 5.9 Hz, Ar***C***H_2N), 44.16 ($^2J_{PC}$= 13.4 Hz, N***C***H_2), 43.97 ($^2J_{PC}$= 12.3 Hz**,** ***C***H_2NR), 39.47 ($^2J_{PC}$=4.5 Hz, N***C***H_2CH_3), 13.98 ($^3J_{PC}$=5.7 Hz, NCH_2***C***H_3), 60.92 (PO***C***H_2), 58.77 ($POCH_2$***C***H_2), 45.29 (N(***C***$H_3)_2$).

Bileşik 2b:

FTIR (KBr, cm-1): 3413 (-OH); 3066, 3039 (C-H arom.); 2951, 2817 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.) 1219, 1153 (P=N); 1047 (C-F); 974 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, $CDCl_3$, ppm): 6.95 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.3 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.36 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 6.9 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.93 (d, 2H, ArC***H***$_2$N), 3.10 (m, 2H, NC***H***$_2$), 2.98 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.90 (m, 2H, NCH_2C***H***$_3$), 1.16 (t, 3H, $^3J_{HH}$= 6.8 Hz NCH_2C***H***$_3$), 3.88 (m, 8H, POC***H₂***), 1.76 (m, 8H, $POCH_2C$***H₂***), 2.34 (m, 8H, $POCH_2CH_2C$***H₂***), 2.14 (m, 24H, N(C***H***$_3)_2$).

NMR δ_C (150 MHz, $CDCl_3$, ppm): 162.14 ($^1J_{FC}$= 244.7 Hz, ***C***$_1$), 115.21 ($^2J_{FC}$= 21.2 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.64 ($^3J_{FC}$= 8.0 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.20 ($^3J_{PC}$= 7.0 Hz**,** ***C***$_4$), 48.06 ($^2J_{PC}$= 5.9 Hz, Ar***C***H_2N), 44.28 ($^2J_{PC}$= 13.3 Hz, N***C***H_2), 44.09 ($^2J_{PC}$= 12.3 Hz**,** ***C***H_2NR), 39.54 ($^2J_{PC}$=4.4 Hz, N***C***H_2CH_3), 14.00 ($^3J_{PC}$=5.6 Hz, NCH_2***C***H_3), 64.19 (PO***C***H_2), 30.41 ($POCH_2$***C***H_2), 56.30 ($POCH_2CH_2$***C***H_2), 45.47 (N(***C***$H_3)_2$).

Bileşik 3b:

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

NMR δ_H (600 MHz, $CDCl_3$, ppm): 6.84 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.6 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.00 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 6.6 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.76 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 4.9 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.04 (m, 2H, NC***H***$_2$), 2.96 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.76 (m, 2H, NCH_2C***H***$_3$), 1.15 (t, 3H, , $^3J_{HH}$= 6.0 Hz NCH_2C***H***$_3$), 4.87 (m, 8H, POC***H₂***), 8.34 (dd, 8H, ***H***$_7$ ve ***H***$_{11}$), 7.19 (dd, 8H, ***H***$_8$ ve ***H***$_{10}$). THF: 1.73;3.53

NMR δ_C (150 MHz, $CDCl_3$, ppm): 161.89 ($^1J_{FC}$= 243.7 Hz, ***C***$_1$), 115.23 ($^2J_{FC}$= 21.4 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 128.88 ($^3J_{FC}$= 7.6 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 132.96 ($^3J_{PC}$= 5.2 Hz, ***C***$_4$), 47.44 ($^2J_{PC}$= 6.7 Hz, Ar***C***H_2N), 44.27 ($^2J_{PC}$= 12.5 Hz, N***C***H_2), 43.87 ($^2J_{PC}$= 13.4 Hz**,** ***C***H_2NR), 39.24 ($^2J_{PC}$=3.7 Hz,

N***C***H_2CH_3), 13.71 ($^3J_{PC}$=5.4 Hz, NCH$_2$***C***H_3), 62.42 (PO***C***H_2), 149.02 (***C***$_7$ ve ***C***$_{11}$), 121.13 (***C***$_8$ ve ***C***$_{10}$), 151.69 (***C***$_9$). THF:67.78;25.44

Bileşik 1c:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3437 (-OH); 3066, 3039 (C-H arom.); 2945, 2821 (C-H alif.); 1604, 1508 (C=C arom.) 1219, 1157 (P=N); 1037 (C-F); 966 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, $CDCl_3$, ppm): 6.94 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 7.9 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.31 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 7.2 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.92 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 7.9 Hz ArC***H***$_2$N), 3.03 (m, 2H, NC***H***$_2$), 1.73 (m, 2H, NCH$_2$C***H***$_2$), 2.93 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.65 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 11.3 Hz NC***H***$_3$), 3.95 (m, 8H, POC***H$_2$***), 2.58 (m, 8H, POCH$_2$C***H$_2$***), 2.19 (m, 24H, N(C***H***$_3$)$_2$).

NMR δ_C (150 MHz, $CDCl_3$, ppm): 162.10 ($^1J_{FC}$= 244.6 Hz, ***C***$_1$), 115.11 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.69 ($^3J_{FC}$= 7.9 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.49 ($^3J_{PC}$= 7.5 Hz***,*** ***C***$_4$), 50.69 (Ar***C***H_2N), 49.67 (N***C***H_2), 25.01 (NCH$_2$***C***H_2), 45.77 (***C***H_2NR), 35.71 (N***C***H_3), 63.87 ($^2J_{PC}$= 5.7 Hz PO***C***H_2), 59.02 (POCH$_2$***C***H_2), 45.89 (N(***C***H_3)$_2$).

Bileşik 2c:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3446 (-OH); 3066, 3039 (C-H arom.); 2946, 2817 (C-H alif.); 1604, 1508 (C=C arom.) 1220, 1157 (P=N); 1049 (C-F); 973 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, $CDCl_3$, ppm): 6.93 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.2 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.30 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 6.8 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.92 (d, 2H, ArC***H***$_2$N), 3.02 (m, 2H, NC***H***$_2$), 2.91 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 1.73 (m, 2H, NCH$_2$C***H***$_2$), 2.52 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 13.4 Hz NC***H***$_3$), 3.56 (m, 8H, POC***H$_2$***), 1.81 (m, 8H, POCH$_2$C***H$_2$***), 2.42 (m, 8H, POCH$_2$CH$_2$C***H$_2$***), 2.18 (m, 24H, N(C***H***$_3$)$_2$).

NMR δ_C (150 MHz, $CDCl_3$, ppm): 162.10 ($^1J_{FC}$= 244.9 Hz, ***C***$_1$), 115.10 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.69 ($^3J_{FC}$= 7.9 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.45 ($^3J_{PC}$= 6.3 Hz***,*** ***C***$_4$), 50.53 (Ar***C***H_2N), 49.66 (N***C***H_2), 25.02 (NCH$_2$***C***H_2), 45.80 (***C***H_2NR), 35.69 (N***C***H_3), 60.95 (PO***C***H_2), 29.75 (POCH$_2$***C***H_2), 58.78 (POCH$_2$CH$_2$***C***H_2), 45.30 (N(***C***H_3)$_2$).

Bileşik 3c:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3438 (-OH); 3066, 3031 (C-H arom.); 2949, 2871 (C-H alif.); 1638 (C=N); 1604, 1509 (C=C arom.) 1223, 1157 (P=N); 1049 (C-F); 956 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, $CDCl_3$, ppm): 6.91 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 7.7 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.14 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 7.2 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 4.89 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 7.7 Hz ArC***H***$_2$N), 3.07 (m, 2H, NC***H***$_2$), 1.79 (m, 2H, NCH$_2$C***H***$_2$), 2.95 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.52 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 13.4 Hz NC***H***$_3$), 4.94 (m, 8H, POC***H$_2$***), 8.49 (dd, 8H, ***H***$_7$ ve ***H***$_{11}$), 7.14 (dd, 8H, ***H***$_8$ ve ***H***$_{10}$). THF: 1.82;3.71

NMR δ_C (150 MHz, $CDCl_3$, ppm): 162.19 ($^1J_{FC}$= 245.7 Hz, ***C***$_1$), 115.38 ($^2J_{FC}$= 21.4 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.18 ($^3J_{FC}$= 7.9 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 133.72 ($^3J_{PC}$= 5.9 Hz***,*** ***C***$_4$), 50.61 (Ar***C***H_2N), 49.60 (N***C***H_2), 24.82 (NCH$_2$***C***H_2), 46.28 (***C***H_2NR), 35.57 (N***C***H_3), 65.73 ($^2J_{PC}$= 12.4 Hz PO***C***H_2), 145.63 (***C***$_7$ ve ***C***$_{11}$), 121.10 (***C***$_8$ ve ***C***$_{10}$), 149.99 (***C***$_9$). THF:68.03;25.69

İyonik Sıvılar:

Bileşik IS1:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3453 (-OH); 3066, 3039 (C-H arom.); 3007 ($N(CH_3)_3^+$); 2967, 2862 (C-H alif.); 1604, 1508 (C=C arom.) 1224, 1149 (P=N); 1045 (C-F); 973 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, D_2O, ppm): 7.24 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 6.9 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.50 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 6.9 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 4.19 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 9.4 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.15 (m, 2H, NC***H***$_2$), 2.98 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.66 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 12.4 Hz NC***H***$_3$), 4.53 (m, 8H, POC***H***$_2$), 3.86 (m, 8H, $POCH_2C$***H***$_2$), 3.28 (m, 36H, $(NC\boldsymbol{H}_3)_3^+$).

NMR δ_C (150 MHz, D_2O, ppm): 161.87 ($^1J_{FC}$= 243.0 Hz, ***C***$_1$), 115.48 ($^2J_{FC}$= 21.6 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.05 ($^3J_{FC}$= 8.2 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 133.09 ($^3J_{PC}$= 5.2 Hz, ***C***$_4$),46.58 ($^2J_{PC}$= 5.8 Hz, Ar***C***H_2N), 47.00 ($^2J_{PC}$= 12.0 Hz, N***C***H_2), 43.92 ($^2J_{PC}$= 13.7 Hz, ***C***H_2NR), 31.16 ($^2J_{PC}$= 3.5 Hz, N***C***H_3), 60.81 (PO***C***H_2), 66.37 ($POCH_2$***C***H_2), 54.21 ($N(\boldsymbol{C}H_3)_3^+$).

Bileşik IS2:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3397 (-OH); 3069, 3045 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2958, 2886 (C-H alif.); 1605, 1509 (C=C arom.) 1217, 1150 (P=N); 1038 (C-F); 942 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, D_2O, ppm): 7.27 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 7.3 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.53 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 7.3 Hz, $^4J_{FH}$= 4.9 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 4.15 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 9.5 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.13 (m, 2H, NC***H***$_2$), 3.09 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.65 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 9.7 Hz NC***H***$_3$), 3.50 (m, 8H, POC***H***$_2$), 2.10 (m, 8H, $POCH_2C$***H***$_2$), 3.38 (m, 8H, $POCH_2CH_2C$***H***$_2$), 3.21 (m, 36H, $(NC\boldsymbol{H}_3)_3^+$).).

NMR δ_C (150 MHz, D_2O, ppm,): 161.79 ($^1J_{FC}$= 242.8 Hz, ***C***$_1$), 115.46 ($^2J_{FC}$= 21.1 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.41 ($^3J_{FC}$= 8.1 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 133.77 ($^3J_{PC}$= 5.9 Hz, ***C***$_4$), 46.45 ($^2J_{PC}$= 4.2 Hz, Ar***C***H_2N), 47.04 ($^2J_{PC}$= 11.2 Hz, N***C***H_2), 44.29 ($^2J_{PC}$= 12.8 Hz, ***C***H_2NR), 31.34 ($^2J_{PC}$= 3.6 Hz, NCH_3), 58.18 (PO***C***H_2), 25.36 ($POCH_2$***C***H_2), 64.17 ($POCH_2CH_2$***C***H_2), 53.10 ($N(\boldsymbol{C}H_3)_3^+$).

Bileşik IS3:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3435 (-OH); 3066, 3032 (C-H arom.); 3016 ($N(CH_3)_3^+$); 2930, 2862 (C-H alif.); 1644 (C=N); 1605, 1508 (C=C arom.); 1221, 1149 (P=N); 1043 (C-F); 921 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, D_2O, ppm): 7.01 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 6.0 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.29 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 6.0 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 4.09 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 10.8 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.15 (m, 2H, NC***H***$_2$), 2.98 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.63 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 12.4 Hz NC***H***$_3$), 4.37 (m, 8H, POC***H***$_2$), 8.82 (dd, 8H, ***H***$_7$ ve ***H***$_{11}$), 8.06 (dd, 8H, ***H***$_8$ ve ***H***$_{10}$), 4.43 (m, 36H, $(NC\boldsymbol{H}_3)^+$). THF:3.79;1.92

NMR δ_C (150 MHz, D_2O, ppm,): 163.09 ($^1J_{FC}$= 245.6 Hz, ***C***$_1$), 115.19 ($^2J_{FC}$= 21.1 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 128.69 ($^3J_{FC}$= 7.9 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 133.29 ($^3J_{PC}$= 6.5 Hz, ***C***$_4$), 46.36 ($^2J_{PC}$= 4.5 Hz, Ar***C***H_2N), 48.02 ($^2J_{PC}$= 10.5 Hz, N***C***H_2), 44.31 ($^2J_{PC}$= 13.6 Hz, ***C***H_2NR), 30.88 ($^2J_{PC}$= 3.5 Hz, N***C***H_3), 65.50 ($^2J_{PC}$= 12.1 Hz PO***C***H_2), 128.70 (***C***$_7$ ve ***C***$_{11}$), 124.72 (***C***$_8$ ve ***C***$_{10}$), 145.09 (***C***$_9$); 55.72 ($N(\boldsymbol{C}H_3)^+$). THF: 67.83;25.01

Bileşik IS4:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3334 (-OH); 3051, 3026 (C-H arom.); 3006 ($N(CH_3)_3^+$); 2950, 2882 (C-H alif.); 1603, 1508 (C=C arom.) 1225, 1146 (P=N); 1054 (C-F); 956 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, D_2O, ppm): 7.28 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.6 Hz, $\boldsymbol{H}_2$ ve $\boldsymbol{H}_6$), 7.54 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 7.5 Hz, $^4J_{FH}$= 5.8 Hz, $\boldsymbol{H}_3$ ve $\boldsymbol{H}_5$), 4.21 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 9.2 Hz, ArC$\boldsymbol{H}_2$N), 3.17 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H}_2$), 2.81(m, 2H, C$\boldsymbol{H}_2$NR), 3.06 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H}_2$$CH_3$), 1.30 (t, 3H, $^3J_{HH}$= 7.1 Hz $NCH_2C\boldsymbol{H}_3$), 4.15(m, 8H, POC$\boldsymbol{H}_2$), 3.61 (m, 8H, $POCH_2C\boldsymbol{H}_2$), 3.29 (m, 36H, $(NC\boldsymbol{H}_3)_3^+$).

NMR δ_C (150 MHz, D_2O, ppm): 161.89 ($^1J_{FC}$= 242.9 Hz, $\boldsymbol{C}_1$), 115.53 ($^2J_{FC}$= 21.4 Hz, $\boldsymbol{C}_2$ ve $\boldsymbol{C}_6$), 129.22 ($^3J_{FC}$= 8.3 Hz, $\boldsymbol{C}_3$ ve $\boldsymbol{C}_5$), 133.20 ($^3J_{PC}$= 6.0 Hz, $\boldsymbol{C}_4$), 46.59 ($^2J_{PC}$= 6.2 Hz, Ar$\boldsymbol{C}H_2$N), 44.02 ($^2J_{PC}$= 14.3 Hz, N$\boldsymbol{C}H_2$), 43.61 ($^2J_{PC}$= 12.8 Hz, $\boldsymbol{C}H_2$NR), 39.12 ($^2J_{PC}$=4.2 Hz, N$\boldsymbol{C}H_2CH_3$), 13.62 ($^3J_{PC}$=5.6 Hz, $NCH_2\boldsymbol{C}H_3$), 55.70 (PO$\boldsymbol{C}H_2$), 67.49 ($POCH_2\boldsymbol{C}H_2$), 54.09 ($N(\boldsymbol{C}H_3)_3^+$).

Bileşik IS5:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3464 (-OH); 3066, 3039 (C-H arom.); 3007 ($N(CH_3)_3^+$); 2965, 2871 (C-H alif.); 1605, 1508 (C=C arom.) 1216, 1149 (P=N); 1044 (C-F); 995 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, D_2O, ppm): 7.25 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.6 Hz, $\boldsymbol{H}_2$ ve $\boldsymbol{H}_6$), 7.52 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 7.5 Hz, $^4J_{FH}$= 5.8 Hz, $\boldsymbol{H}_3$ ve $\boldsymbol{H}_5$), 4.12 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 9.2 Hz, ArC$\boldsymbol{H}_2$N), 3.10 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H}_2$), 2.98 (m, 2H, C$\boldsymbol{H}_2$NR), 3.07 (m, 2H, $NCH_2C\boldsymbol{H}_3$), 1.25 (t, 3H, $^3J_{HH}$= 6.0 Hz $NCH_2C\boldsymbol{H}_3$), 4.13 (m, 8H, POC$\boldsymbol{H}_2$), 3.52 (m, 8H, $POCH_2C\boldsymbol{H}_2$), 3.25 (m, 36H, $(NC\boldsymbol{H}_3)_3^+$).

NMR δ_C (150 MHz, D_2O, ppm,): 161.80 ($^1J_{FC}$= 243.7 Hz, $\boldsymbol{C}_1$), 115.42 ($^2J_{FC}$= 21.4 Hz, $\boldsymbol{C}_2$ ve $\boldsymbol{C}_6$), 129.35 ($^3J_{FC}$= 8.1 Hz, $\boldsymbol{C}_3$ ve $\boldsymbol{C}_5$), 133.77 ($^3J_{PC}$= 6.3 Hz, $\boldsymbol{C}_4$), 46.83 ($^2J_{PC}$= 6.2 Hz, Ar$\boldsymbol{C}H_2$N), 44.27 ($^2J_{PC}$= 13.6 Hz, N$\boldsymbol{C}H_2$), 43.73 ($^2J_{PC}$= 12.5 Hz, $\boldsymbol{C}H_2$NR), 39.13 ($^2J_{PC}$= 4.0 Hz, N$\boldsymbol{C}H_2CH_3$), 13.51 ($^3J_{PC}$= 5.5 Hz, $NCH_2\boldsymbol{C}H_3$), 55.74 (PO$\boldsymbol{C}H_2$), 23.73 ($POCH_2\boldsymbol{C}H_2$), 63.51 ($POCH_2CH_2\boldsymbol{C}H_2$), 53.27 ($N(\boldsymbol{C}H_3)_3^+$).

Bileşik IS6:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3445 (-OH); 3066, 3036 (C-H arom.); 3015 ($N(CH_3)_3^+$); 2969, 2866 (C-H alif.); 1577, 1508 (C=C arom.) 1221, 1149 (P=N); 1048 (C-F); 923 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, D_2O, ppm): 7.04 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.6 Hz, $\boldsymbol{H}_2$ ve $\boldsymbol{H}_6$), 7.29 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.6 Hz, $^4J_{FH}$= 5.8 Hz, $\boldsymbol{H}_3$ ve $\boldsymbol{H}_5$), 4.15 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 8.0 Hz, ArC$\boldsymbol{H}_2$N), 3.19 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H}_2$), 2.70 (m, 2H, C$\boldsymbol{H}_2$NR), 3.14 (m, 2H, $NCH_2C\boldsymbol{H}_3$), 1.16 (t, 3H, $^3J_{HH}$= 7.0 Hz $NCH_2C\boldsymbol{H}_3$), 4.36 (m, 8H, POC$\boldsymbol{H}_2$), 8.74 (dd, 8H, $\boldsymbol{H}_7$ ve $\boldsymbol{H}_{11}$), 8.10 (dd, 8H, $\boldsymbol{H}_8$ ve $\boldsymbol{H}_{10}$), 4.46 (M 36H, $(NC\boldsymbol{H}_3)^+$). THF:3.81;1.94

NMR δ_C (150 MHz, D_2O, ppm): 161.89 ($^1J_{FC}$= 242.9 Hz, $\boldsymbol{C}_1$), 115.24 ($^2J_{FC}$= 21.4 Hz, $\boldsymbol{C}_2$ ve $\boldsymbol{C}_6$), 129.72 ($^3J_{FC}$= 8.3 Hz, $\boldsymbol{C}_3$ ve $\boldsymbol{C}_5$), 132.06 ($^3J_{PC}$= 6.0 Hz, $\boldsymbol{C}_4$), 47.77 ($^2J_{PC}$= 6.2 Hz, Ar$\boldsymbol{C}H_2$N), 44.25 ($^2J_{PC}$= 14.3 Hz, N$\boldsymbol{C}H_2$), 43.25 ($^2J_{PC}$= 12.8 Hz, $\boldsymbol{C}H_2$NR), 38.56 ($^2J_{PC}$=4.2 Hz,

N***C***H_2CH_3), 13.19 ($^3J_{PC}$=5.6 Hz, NCH$_2$***C***H_3), 61.59 (PO***C***H_2), 128.41 (***C***$_7$ ve ***C***$_{11}$), 124.90 (***C***$_8$ ve ***C***$_{10}$), 145.04 (***C***$_9$); 51.32 (N(***C***$H_3)^+$). THF: 67.86;25.04

Bileşik IS7:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3450 (-OH); 3066, 3039 (C-H arom.); 3007 ($N(CH_3)_3^+$); 2971, 2876 (C-H alif.); 1605, 1508 (C=C arom.); 1213, 1157 (P=N); 1049 (C-F); 971 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, D_2O, ppm): 7.25 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 6.0 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.56 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 6.0 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.99 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 7.2 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.13 (m, 2H, NC***H***$_2$), 1.93 (m, 2H, NCH$_2$C***H***$_2$), 3.07 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.78 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 12.1 Hz NC***H***$_3$), 4.55 (m, 8H, POC***H₂***), 3.86 (m, 8H, POCH$_2$C***H₂***), 3.21 (m, 36H, (N(C***H***$_3)_3^+$).

NMR δ_C (150 MHz, D_2O, ppm): 161.96 ($^1J_{FC}$= 243.3 Hz, ***C***$_1$), 115.52 ($^2J_{FC}$= 21.7 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.35 ($^3J_{FC}$= 8.1 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 133.22 ($^3J_{PC}$= 5.8 Hz, ***C***$_4$), 50.11 (Ar***C***H_2N), 48.93 (N***C***H_2), 24.57 (NCH$_2$***C***H_2), 46.40(***C***H_2NR), 35.34 (N***C***H_3), 60.83 (PO***C***H_2), 65.50 (POCH$_2$***C***H_2), 55.76 (N(***C***$H_3)_3^+$).

Bileşik IS8:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3387 (-OH); 3069, 3045 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2960, 2876 (C-H alif.); 1603, 1508 (C=C arom.) 1220, 1133 (P=N); 1068 (C-F); 960 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, D_2O, ppm): 7.27 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.5 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.57 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.6 Hz, $^4J_{FH}$= 6.0 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 4.08 (d, 2H, ArC***H***$_2$N), 3.11 (m, 2H, NC***H***$_2$), 1.48 (m, 2H, NCH$_2$C***H***$_2$), 3.06 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.78 (s, 3H, NC***H***$_3$), 3.76 (m, 8H, POC***H₂***), 3.49 (m, 8H, POCH$_2$C***H₂***), 2.10 (m, 8H, POCH$_2$CH$_2$C***H₂***), 3.20 (m, 36H, (N(C***H***$_3)_3^+$).

NMR δ_C (150 MHz, DMSO, ppm): 161.89 ($^1J_{FC}$= 244.3 Hz, ***C***$_1$), 115.48 ($^2J_{FC}$=21.8 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.70 ($^3J_{FC}$= 8.2 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 133.94 ($^3J_{PC}$= 5.6 Hz, ***C***$_4$), 50.18 (Ar***C***H_2N), 46.18 (N***C***H_2), 23.82 (NCH$_2$***C***H_2), 46.06 (***C***H_2NR), 38.83 (N***C***H_3), 58.17 ($^2J_{PC}$= 3.9 Hz, PO***C***H_2), 25.34 (POCH$_2$***C***H_2), 64.17 ($^4J_{PC}$= 3.3 Hz, POCH$_2$CH$_2$***C***H_2), 53.07 (N(***C***$H_3)_3^+$).

Bileşik IS9:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3434 (-OH); 3066, 3031 (C-H arom.); 3015 ($N(CH_3)_3^+$); 2952, 2864 (C-H alif.); 1644 (C=N); 1603, 1508 (C=C arom.); 1215, 1158 (P=N); 1049 (C-F); 951 (P-O-C).

NMR δ_H (600 MHz, D_2O, ppm): 7.07 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.6 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.31 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.6 Hz, $^4J_{FH}$= 5.8 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.99 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 9.8 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.20 (m, 2H, NC***H***$_2$), 3.15 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 1.49 (m, 2H, NCH$_2$C***H***$_2$), 2.71 (m, 3H, NC***H***$_3$), 4.38 (m, 8H, POC***H₂***), 8.76 (dd, 8H, ***H***$_7$ ve ***H***$_{11}$), 8.09 (dd, 8H, ***H***$_8$ ve ***H***$_{10}$), 4.43 (m, 36H, (N(C***H***$_3)^+$). THF:3.82;1.87

NMR δ_C (150 MHz, D_2O, ppm): 161.96 ($^1J_{FC}$= 243.3 Hz, ***C***$_1$), 115.19 ($^2J_{FC}$= 21.7 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.74 ($^3J_{FC}$= 8.1 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 132.08 ($^3J_{PC}$= 5.8 Hz, ***C***$_4$), 49.86 (Ar***C***H_2N), 47.36 (N***C***H_2), 25.54 (NCH$_2$***C***H_2), 46.48 (***C***H_2NR), 34.10 (N***C***H_3), 61.61 (PO***C***H_2), 128.43 (***C***$_7$ ve ***C***$_{11}$), 124.51 (***C***$_8$ ve ***C***$_{10}$), 144.99 (***C***$_9$); 51.35 (N(***C***$H_3)^+$). THF: 67.88;25.06

Bileşik IS1a:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3566 (-OH); 3051 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2973, 2886 (C-H alif.); 1609, 1509 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1198, 1139 (P=N); 1058 (C-F); 975 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.8 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.41 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.5 Hz, $^4J_{FH}$= 5.7 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.92 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 8.4 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.10 (m, 2H, NC***H***$_2$), 2.90 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.46 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 12.1 Hz NC***H***$_3$), 4.29 (m, 8H, POC***H***$_2$), 3.60 (m, 8H, $POCH_2C$***H***$_2$), 3.11 (m, 36H, $(NC$***H***$_3)_3^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.49 ($^1J_{FC}$= 243.3 Hz, ***C***$_1$), 115.26 ($^2J_{FC}$= 21.4 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.73 ($^3J_{FC}$= 8.0 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.04 ($^3J_{PC}$= 6.5 Hz, ***C***$_4$), 119.49 ($^1J_{FC}$= 321.9 Hz, NTf_2^- =***C***$F_3(SO_2)_2N^-$), 46.95 ($^2J_{PC}$= 6.1 Hz, Ar***C***H_2N), 46.73 ($^2J_{PC}$= 11.7 Hz, N***C***H_2), 43.46 ($^2J_{PC}$= 11.6 Hz, ***C***H_2NR), 31.16 ($^2J_{PC}$= 4.0 Hz, N***C***H_3), 59.65 (PO***C***H_2), 64.71 ($POCH_2$***C***H_2), 53.17 ($N($***C***$H_3)_3^+$).

Bileşik IS2a:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3550 (-OH); 3048 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2973, 2888 (C-H alif.); 1609, 1508 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1199, 1140 (P=N); 1058 (C-F); 964 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.19 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.9 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.43 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.1 Hz, $^4J_{FH}$= 5.6 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.89 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 8.4 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.09 (m, 2H, NC***H***$_2$), 3.04 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.44 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 11.9 Hz NC***H***$_3$), 3.90 (m, 8H, POC***H***$_2$), 2.01 (m, 8H, $POCH_2C$***H***$_2$), 3.43 (m, 8H, $POCH_2CH_2C$***H***$_2$), 3.05 (m, 36H, $(NC$***H***$_3)_3^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.44 ($^1J_{FC}$= 244.9 Hz, ***C***$_1$), 115.18 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.67 ($^3J_{FC}$= 7.9 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.43 ($^3J_{PC}$= 6.4 Hz, ***C***$_4$), 119.51 ($^1J_{FC}$= 321.9 Hz, NTf_2^- = ***C***$F_3(SO_2)_2N^-$), 47.08 ($^2J_{PC}$= 6.5 Hz, Ar***C***H_2N), 46.82 ($^2J_{PC}$= 11.3 Hz, N***C***H_2), 43.49 ($^2J_{PC}$= 12.9 Hz, ***C***H_2NR), 31.38 ($^2J_{PC}$= 3.4 Hz, NCH_3), 57.67 (PO***C***H_2), 25.68 ($POCH_2$***C***H_2), 63.72 ($POCH_2CH_2$***C***H_2), 52.23 ($N($***C***$H_3)_3^+$).

Bileşik IS3a:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3468 (-OH); 3068 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2966, 2883 (C-H alif.); 1609, 1511 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1195, 1137 (P=N); 1057 (C-F); 967 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.8 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.41 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.5 Hz, $^4J_{FH}$= 5.7 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.92 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 8.4 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.10 (m, 2H, NC***H***$_2$), 2.90 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.46 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 12.1 Hz NC***H***$_3$), 4.26 (m, 8H, POC***H***$_2$), 8.82 (dd, 8H, ***H***$_7$ ve ***H***$_{11}$), 8.06 (dd, 8H, ***H***$_8$ ve ***H***$_{10}$), 4.30 (m, 36H, $(NC$***H***$_3)^+$). Aseton:2.08

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.49 ($^1J_{FC}$= 243.3 Hz, ***C***$_1$), 115.26 ($^2J_{FC}$= 21.4 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.73 ($^3J_{FC}$= 8.0 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.04 ($^3J_{PC}$= 6.5 Hz, ***C***$_4$), 119.49 ($^1J_{FC}$= 321.9 Hz, NTf_2^- =***C***$F_3(SO_2)_2N^-$), 48.02 ($^2J_{PC}$= 10.5 Hz, N***C***H_2), 44.31 ($^2J_{PC}$= 13.6 Hz, ***C***H_2NR), 30.88 ($^2J_{PC}$= 3.5 Hz, N***C***H_3), 61.19 (PO***C***H_2), 128.70 (***C***$_7$ ve ***C***$_{11}$), 124.72 (***C***$_8$ ve ***C***$_{10}$), 145.09 (***C***$_9$); 50.57 ($N($***C***$H_3)^+$). Aseton: 206.59;30.71

Bileşik IS4a:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3442 (-OH); 3051 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2972, 2856 (C-H alif.); 1606, 1510 (C=C arom.); 1354 (SO_2); 1200, 1140 (P=N); 1058 (C-F); 975 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.8 Hz, $\boldsymbol{H_2}$ ve $\boldsymbol{H_6}$), 7.41 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.5 Hz, $^4J_{FH}$= 5.7 Hz, $\boldsymbol{H_3}$ ve $\boldsymbol{H_5}$), 3.90 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 7.9 Hz, ArC$\boldsymbol{H_2}$N), 3.11 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$), 2.80 (m, 2H, C$\boldsymbol{H_2}$NR), 3.08 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$$CH_3$), 1.10 (t, 3H, $^3J_{HH}$= 7.1 Hz $NCH_2C\boldsymbol{H_3}$), 4.28 (m, 8H, POC$\boldsymbol{H_2}$), 3.60 (m, 8H, $POCH_2C\boldsymbol{H_2}$), 3.09 (m, 36H, $(NC\boldsymbol{H_3})_3^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.50 ($^1J_{FC}$= 243.1 Hz, $\boldsymbol{C_1}$), 115.27 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, $\boldsymbol{C_2}$ ve $\boldsymbol{C_6}$), 129.77 ($^3J_{FC}$= 8.1 Hz, $\boldsymbol{C_3}$ ve $\boldsymbol{C_5}$), 134.03 ($^3J_{PC}$= 6.8 Hz, $\boldsymbol{C_4}$), 119.49 ($^1J_{FC}$= 321.9 Hz, NTf_2^- = $\boldsymbol{C}F_3(SO_2)_2N^-$), 46.71 ($^2J_{PC}$= 6.0 Hz, Ar$\boldsymbol{C}H_2$N), 43.47 ($^2J_{PC}$= 14.2 Hz, N$\boldsymbol{C}H_2$), 43.19 ($^2J_{PC}$= 12.0 Hz, $\boldsymbol{C}H_2$NR), 38.60 ($^2J_{PC}$=4.7 Hz, N$\boldsymbol{C}H_2CH_3$), 13.62 ($^3J_{PC}$=5.7 Hz, $NCH_2\boldsymbol{C}H_3$), 59.64 (PO$\boldsymbol{C}H_2$), 64.73 ($POCH_2\boldsymbol{C}H_2$), 53.18 ($N(\boldsymbol{C}H_3)_3^+$).

Bileşik IS5a:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3553 (-OH); 3048 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2974, 2853 (C-H alif.); 1605, 1509 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1198, 1140 (P=N); 1057 (C-F); 967 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.8 Hz, $\boldsymbol{H_2}$ ve $\boldsymbol{H_6}$), 7.43 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.3 Hz, $^4J_{FH}$= 5.6 Hz, $\boldsymbol{H_3}$ ve $\boldsymbol{H_5}$), 3.88 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 8.9 Hz, ArC$\boldsymbol{H_2}$N), 3.06 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$), 2.90 (m, 2H, C$\boldsymbol{H_2}$NR), 3.01 (m, 2H, $NCH_2C\boldsymbol{H_3}$), 1.11 (t, 3H, $^3J_{HH}$= 7.1 Hz $NCH_2C\boldsymbol{H_3}$), 3.90 (m, 8H, POC$\boldsymbol{H_2}$), 2.00 (m, 8H, $POCH_2C\boldsymbol{H_2}$), 3.37 (m, 8H, $POCH_2CH_2C\boldsymbol{H_2}$), 3.09 (m, 36H, $(NC\boldsymbol{H_3})_3^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.45 ($^1J_{FC}$= 242.4 Hz, $\boldsymbol{C_1}$), 115.20 ($^2J_{FC}$= 21.2 Hz, $\boldsymbol{C_2}$ ve $\boldsymbol{C_6}$), 129.70 ($^3J_{FC}$= 7.9 Hz, $\boldsymbol{C_3}$ ve $\boldsymbol{C_5}$), 132.62 ($^3J_{PC}$= 6.4 Hz, $\boldsymbol{C_4}$), 119.50 ($^1J_{FC}$= 321.9 Hz, NTf_2^- =$\boldsymbol{C}F_3(SO_2)_2N^-$), 47.04 ($^2J_{PC}$= 6.5 Hz, Ar$\boldsymbol{C}H_2$N), 43.75 ($^2J_{PC}$= 13.0 Hz, N$\boldsymbol{C}H_2$), 43.50 ($^2J_{PC}$= 12.0 Hz, $\boldsymbol{C}H_2$NR), 38.71 ($^2J_{PC}$=5.2 Hz, N$\boldsymbol{C}H_2CH_3$), 13.64 ($^3J_{PC}$=5.5 Hz, $NCH_2\boldsymbol{C}H_3$), 57.69 (PO$\boldsymbol{C}H_2$), 25.67 ($POCH_2\boldsymbol{C}H_2$), 63.70 ($POCH_2CH_2\boldsymbol{C}H_2$), 52.37 ($N(\boldsymbol{C}H_3)_3^+$).

Bileşik IS6a:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3437 (-OH); 3069 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2975, 2877 (C-H alif.); 1609, 1510 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1197, 1137 (P=N); 1057 (C-F); 950 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.8 Hz, $\boldsymbol{H_2}$ ve $\boldsymbol{H_6}$), 7.41 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.5 Hz, $^4J_{FH}$= 5.7 Hz, $\boldsymbol{H_3}$ ve $\boldsymbol{H_5}$), 3.90 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 7.9 Hz, ArC$\boldsymbol{H_2}$N), 3.11 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$), 2.80 (m, 2H, C$\boldsymbol{H_2}$NR), 3.08 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$$CH_3$), 1.10 (t, 3H, $^3J_{HH}$= 7.1 Hz $NCH_2C\boldsymbol{H_3}$), 4.26 (m, 8H, POC$\boldsymbol{H_2}$), 8.82 (dd, 8H, $\boldsymbol{H_7}$ ve $\boldsymbol{H_{11}}$), 8.06 (dd, 8H, $\boldsymbol{H_8}$ ve $\boldsymbol{H_{10}}$), 4.30 (m, 36H, $(NC\boldsymbol{H_3})^+$). Aseton:2.08

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.50 ($^1J_{FC}$= 243.1 Hz, $\boldsymbol{C_1}$), 115.27 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, $\boldsymbol{C_2}$ ve $\boldsymbol{C_6}$), 129.77 ($^3J_{FC}$= 8.1 Hz, $\boldsymbol{C_3}$ ve $\boldsymbol{C_5}$), 134.03 ($^3J_{PC}$= 6.8 Hz, $\boldsymbol{C_4}$), 119.49 ($^1J_{FC}$= 321.9 Hz, NTf_2^- = $\boldsymbol{C}F_3(SO_2)_2N^-$), 46.71 ($^2J_{PC}$= 6.0 Hz, Ar$\boldsymbol{C}H_2$N), 43.47 ($^2J_{PC}$= 14.2 Hz, N$\boldsymbol{C}H_2$), 43.19 ($^2J_{PC}$=

12.0 Hz, ***C***H_2NR), 38.60 ($^2J_{PC}$=4.7 Hz, N***C***H_2CH_3), 13.62 ($^3J_{PC}$=5.7 Hz, NCH_2***C***H_3), 61.17 (PO***C***H_2), 128.70 (***C***$_7$ ve ***C***$_{11}$), 124.72 (***C***$_8$ ve ***C***$_{10}$), 145.09 (***C***$_9$); 50.57 (N(***C***$H_3)^+$). Aseton: 206.59;30.69

Bileşik IS7a:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3567 (-OH); 3049 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2959, 2856 (C-H alif.); 1606, 1510 (C=C arom.); 1354 (SO_2); 1199, 1137 (P=N); 1057 (C-F); 973 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.20 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.8 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.38 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.5 Hz, $^4J_{FH}$= 5.7 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.87 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 8.0 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.11 (m, 2H, NC***H***$_2$), 1.68 (m, 2H, NCH_2C***H***$_2$), 2.90 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.47 (s, 3H, NC***H***$_3$), 4.29 (m, 8H, POC***H***$_2$), 3.60 (m, 8H, $POCH_2$C***H***$_2$), 3.10 (m, 36H, (N(C***H***$_3)_3^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.49 ($^1J_{FC}$= 242.9 Hz, ***C***$_1$), 115.24 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.74 ($^3J_{FC}$= 8.1 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.40 ($^3J_{PC}$= 9.5 Hz, ***C***$_4$), 119.50 ($^1J_{FC}$= 321.8 Hz, NTf_2^- ***C***$F_3(SO_2)_2N^-$), 49.76 (Ar***C***H_2N), 48.80 (N***C***H_2), 23.59 (NCH_2***C***H_2), 45.84 (***C***H_2NR), 35.25 (N***C***H_3), 59.66 (PO***C***H_2), 64.73 ($POCH_2$***C***H_2), 53.21 (N(***C***$H_3)_3^+$).

Bileşik IS8a:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3546 (-OH); 3047 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2962, 2898 (C-H alif.); 1605, 1509 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1196, 1139 (P=N); 1057 (C-F); 965 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.18 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.5 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.44 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.6 Hz, $^4J_{FH}$= 5.9 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.90 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 6.9 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.06 (m, 2H, NC***H***$_2$), 1.19 (m, 2H, NCH_2C***H***$_2$), 2.99 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.47 (s, 3H, Hz NC***H***$_3$), 3.48 (m, 8H, POC***H***$_2$), 1.83 (m, 8H, $POCH_2$C***H***$_2$), 3.35 (m, 8H, $POCH_2CH_2$C***H***$_2$), 3.05 (m, 36H, (N(C***H***$_3)_3^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.54 ($^1J_{FC}$= 243.0 Hz, ***C***$_1$), 115.22 ($^2J_{FC}$=21.6 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.89 ($^3J_{FC}$= 7.9 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.85 ($^3J_{PC}$= 5.6 Hz, ***C***$_4$), 119.53 ($^1J_{FC}$= 321.8 Hz, NTf_2^- =***C***$F_3(SO_2)_2N^-$), 49.81 (Ar***C***H_2N), 48.86 (N***C***H_2), 22.87 (NCH_2***C***H_2), 45.85 (***C***H_2NR), 34.79 (N***C***H_3), 57.68 (PO***C***H_2), 25.70 ($POCH_2$***C***H_2), 63.74 ($POCH_2CH_2$***C***H_2), 52.24 (N(***C***$H_3)_3^+$).

Bileşik IS9a:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3523 (-OH); 3068 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2959, 2880 (C-H alif.); 1609, 1509 (C=C arom.); 1353 (SO_2); 1196, 1136 (P=N); 1057 (C-F); 956 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.20 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.8 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.38 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.5 Hz, $^4J_{FH}$= 5.7 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.87 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 8.0 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.11 (m, 2H, NC***H***$_2$), 1.68 (m, 2H, NCH_2C***H***$_2$), 2.90 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.47 (s, 3H, NC***H***$_3$), 4.26 (m, 8H, POC***H***$_2$), 8.82 (dd, 8H, ***H***$_7$ ve ***H***$_{11}$), 8.06 (dd, 8H, ***H***$_8$ ve ***H***$_{10}$), 4.30 (m, 36H, (N(C***H***$_3)^+$). Aseton:2.08

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.49 ($^1J_{FC}$= 242.9 Hz, ***C***$_1$), 115.24 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.74 ($^3J_{FC}$= 8.1 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.40 ($^3J_{PC}$= 9.5 Hz, ***C***$_4$), 119.50 ($^1J_{FC}$= 321.8 Hz, NTf_2^- ***C***$F_3(SO_2)_2N^-$), 49.76 (Ar***C***H_2N), 48.80 (N***C***H_2), 23.59 (NCH_2***C***H_2), 45.84 (***C***H_2NR), 35.25

(N***C***H_3), 61.18 (PO***C***H_2), 128.70 (***C***$_7$ ve ***C***$_{11}$), 124.72 (***C***$_8$ ve ***C***$_{10}$), 145.09 (***C***$_9$); 50.57 (N(***C***$H_3)^+$). Aseton: 206.59;30.69

Bileşik IS1b:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3452 (-OH); 3051 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2969, 2880 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.); 1222, 1148 (P=N); 1092 (C-F); 1045 (B-F); 972 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.8 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.43 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.5 Hz, $^4J_{FH}$= 5.7 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.93 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 6.9 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.03 (m, 2H, NC***H***$_2$), 2.91 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.47 (d, 3H, J_{PH}= 12.1 Hz NC***H***$_3$), 4.33 (m, 8H, POC***H***$_2$), 3.71 (m, 8H, $POCH_2C$***H***$_2$), 3.13 (m, 36H, $(NC$***H***$_3)_3^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.39 ($^1J_{FC}$= 242.8 Hz, ***C***$_1$), 115.21 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.79 ($^3J_{FC}$= 8.2 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.00 ($^3J_{PC}$= 7.5 Hz, ***C***$_4$), 46.74 ($^2J_{PC}$= 10.6 Hz, Ar***C***H_2N), 43.45 ($^2J_{PC}$= 11.9 Hz, N***C***H_2), 42.91 ($^2J_{PC}$= 12.8 Hz, ***C***H_2NR), 31.44 ($^2J_{PC}$= 4.0 Hz, N***C***H_3), 54.39 (PO***C***H_2), 64.61 ($POCH_2$***C***H_2), 53.15 (N(***C***$H_3)_3^+$).

Bileşik IS2b:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3384 (-OH); 3054 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2961, 2875 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.); 1228, 1177 (P=N); 1086 (C-F); 1049 (B-F); 972 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.22 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.8 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.45 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.4 Hz, $^4J_{FH}$= 5.7 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.93 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 9.4 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.09 (m, 2H, NC***H***$_2$), 2.89 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.46 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 11.9 Hz NC***H***$_3$), 3.48 (m, 8H, POC***H***$_2$), 1.83 (m, 8H, $POCH_2C$***H***$_2$), 3.36 (m, 8H, $POCH_2CH_2C$***H***$_2$), 3.06 (m, 36H, $(NC$***H***$_3)_3^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.44 ($^1J_{FC}$= 244.9 Hz, ***C***$_1$), 115.18 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.67 ($^3J_{FC}$= 7.9 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.43 ($^3J_{PC}$= 6.4 Hz, ***C***$_4$), 119.51 ($^1J_{FC}$= 321.9 Hz, NTf_2^- =***C***$F_3SO_2)_2N^-$), 47.08 ($^2J_{PC}$= 6.5 Hz, Ar***C***H_2N), 46.82 ($^2J_{PC}$= 11.3 Hz, N***C***H_2), 43.49 ($^2J_{PC}$= 12.9 Hz, ***C***H_2NR), 31.38 ($^2J_{PC}$= 3.4 Hz, NCH_3), 57.64 (PO***C***H_2), 25.66 ($POCH_2$***C***H_2), 63.62 ($POCH_2CH_2$***C***H_2), 52.21 (N(***C***$H_3)_3^+$).

Bileşik IS3b:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3449 (-OH); 3043 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2927, 2862 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.); 1221, 1189 (P=N); 1084 (C-F); 1035 (B-F); 948 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.21 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.8 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.43 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.5 Hz, $^4J_{FH}$= 5.7 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.93 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 6.9 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.03 (m, 2H, NC***H***$_2$), 2.91 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.47 (d, 3H, J_{PH}= 12.1 Hz NC***H***$_3$), 4.27 (m, 8H, POC***H***$_2$), 8.82 (dd, 8H, ***H***$_7$ ve ***H***$_{11}$), 8.06 (dd, 8H, ***H***$_8$ ve ***H***$_{10}$), 4.32 (m, 36H, $(NC$***H***$_3)^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.49 ($^1J_{FC}$= 243.3 Hz, ***C***$_1$), 115.26 ($^2J_{FC}$= 21.4 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.73 ($^3J_{FC}$= 8.0 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.04 ($^3J_{PC}$= 6.5 Hz, ***C***$_4$), 48.02 ($^2J_{PC}$= 10.5 Hz, N***C***H_2), 44.31 ($^2J_{PC}$= 13.6 Hz, ***C***H_2NR), 30.88 ($^2J_{PC}$= 3.5 Hz, N***C***H_3), 61.19 (PO***C***H_2), 128.70 (***C***$_7$ ve ***C***$_{11}$), 124.72 (***C***$_8$ ve ***C***$_{10}$), 145.09 (***C***$_9$); 50.57 (N(***C***$H_3)^+$).

Bileşik IS4b:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3448 (-OH); 3040 (C-H arom.); 3008 ($N(CH_3)_3^+$); 2968, 2873 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.); 1226, 1148 (P=N); 1085 (C-F); 1049 (B-F); 971 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.20 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.7 Hz, $\boldsymbol{H_2}$ ve $\boldsymbol{H_6}$), 7.43 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 7.8 Hz, $^4J_{FH}$= 5.8 Hz, $\boldsymbol{H_3}$ ve $\boldsymbol{H_5}$), 3.93 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 7.8 Hz, ArC$\boldsymbol{H_2}$N), 3.06 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$), 2.81 (m, 2H, C$\boldsymbol{H_2}$NR), 2.91 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$$CH_3$), 1.11 (t, 3H, $^3J_{HH}$= 7.1 Hz $NCH_2C\boldsymbol{H_3}$), 4.32 (m, 8H, POC$\boldsymbol{H_2}$), 3.71 (m, 8H, $POCH_2C\boldsymbol{H_2}$), 3.16 (m, 36H, $(NC\boldsymbol{H_3})_3^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.39 ($^1J_{FC}$= 243.2 Hz, $\boldsymbol{C_1}$), 115.21 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, $\boldsymbol{C_2}$ ve $\boldsymbol{C_6}$), 129.83 ($^3J_{FC}$= 8.1 Hz, $\boldsymbol{C_3}$ ve $\boldsymbol{C_5}$), 134.08 ($^3J_{PC}$= 6.5 Hz, $\boldsymbol{C_4}$), 46.72 ($^2J_{PC}$= 8.2 Hz, Ar$\boldsymbol{C}$$H_2$N), 43.45 ($^2J_{PC}$= 14.1 Hz, N$\boldsymbol{C}$$H_2$), 43.19 ($^2J_{PC}$= 12.1 Hz, $\boldsymbol{C}$$H_2$NR), 38.71 ($^2J_{PC}$=4.3 Hz, N$\boldsymbol{C}$$H_2CH_3$), 13.71 ($^3J_{PC}$=5.8 Hz, $NCH_2\boldsymbol{C}H_3$), 59.74 (PO$\boldsymbol{C}$$H_2$), 64.57 ($POCH_2\boldsymbol{C}H_2$), 53.27 ($N(\boldsymbol{C}H_3)_3^+$).

Bileşik IS5b:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3391 (-OH); 3040 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2960, 2873 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.); 1221, 1148 (P=N); 1080 (C-F); 1051 (B-F); 960 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.22 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.7 Hz, $\boldsymbol{H_2}$ ve $\boldsymbol{H_6}$), 7.45 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.4 Hz, $^4J_{FH}$= 5.6 Hz, $\boldsymbol{H_3}$ ve $\boldsymbol{H_5}$), 3.90 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 9.2 Hz, ArC$\boldsymbol{H_2}$N), 3.08 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$), 2.90 (m, 2H, C$\boldsymbol{H_2}$NR), 3.01 (m, 2H, $NCH_2C\boldsymbol{H_3}$), 1.12 (t, 3H, $^3J_{HH}$= 7.1 Hz $NCH_2C\boldsymbol{H_3}$), 3.95 (m, 8H, POC$\boldsymbol{H_2}$), 1.83 (m, 8H, $POCH_2C\boldsymbol{H_2}$), 3.48 (m, 8H, $POCH_2CH_2C\boldsymbol{H_2}$), 3.06 (m, 36H, $(NC\boldsymbol{H_3})_3^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.45 ($^1J_{FC}$= 242.4 Hz, $\boldsymbol{C_1}$), 115.20 ($^2J_{FC}$= 21.2 Hz, $\boldsymbol{C_2}$ ve $\boldsymbol{C_6}$), 129.70 ($^3J_{FC}$= 7.9 Hz, $\boldsymbol{C_3}$ ve $\boldsymbol{C_5}$), 132.62 ($^3J_{PC}$= 6.4 Hz, $\boldsymbol{C_4}$), 119.50 ($^1J_{FC}$= 321.9 Hz, NTf_2^- =$\boldsymbol{C}F_3SO_2)_2N^-$), 47.04 ($^2J_{PC}$= 6.5 Hz, Ar$\boldsymbol{C}$$H_2$N), 43.75 ($^2J_{PC}$= 13.0 Hz, N$\boldsymbol{C}$$H_2$), 43.50 ($^2J_{PC}$= 12.0 Hz, $\boldsymbol{C}$$H_2$NR), 38.71 ($^2J_{PC}$=5.2 Hz, N$\boldsymbol{C}$$H_2CH_3$), 13.64 ($^3J_{PC}$=5.5 Hz, $NCH_2\boldsymbol{C}H_3$), 57.66 (PO$\boldsymbol{C}$$H_2$), 25.66 ($POCH_2\boldsymbol{C}H_2$), 63.64 ($POCH_2CH_2\boldsymbol{C}H_2$), 52.23 ($N(\boldsymbol{C}H_3)_3^+$).

Bileşik IS6b:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3437 (-OH); 3033 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2972, 2871 (C-H alif.); 1605, 1509 (C=C arom.); 1222, 1186 (P=N); 1083 (C-F); 1051 (B-F); 945 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.20 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.7 Hz, $\boldsymbol{H_2}$ ve $\boldsymbol{H_6}$), 7.43 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 7.8 Hz, $^4J_{FH}$= 5.8 Hz, $\boldsymbol{H_3}$ ve $\boldsymbol{H_5}$), 3.93 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 7.8 Hz, ArC$\boldsymbol{H_2}$N), 3.06 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$), 2.81 (m, 2H, C$\boldsymbol{H_2}$NR), 2.91 (m, 2H, NC$\boldsymbol{H_2}$$CH_3$), 1.11 (t, 3H, $^3J_{HH}$= 7.1 Hz $NCH_2C\boldsymbol{H_3}$), 4.27 (m, 8H, POC$\boldsymbol{H_2}$), 8.82 (dd, 8H, $\boldsymbol{H_7}$ ve $\boldsymbol{H_{11}}$), 8.06 (dd, 8H, $\boldsymbol{H_8}$ ve $\boldsymbol{H_{10}}$), 4.32 (m, 36H, $(NC\boldsymbol{H_3})^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.50 ($^1J_{FC}$= 243.1 Hz, $\boldsymbol{C_1}$), 115.27 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, $\boldsymbol{C_2}$ ve $\boldsymbol{C_6}$), 129.77 ($^3J_{FC}$= 8.1 Hz, $\boldsymbol{C_3}$ ve $\boldsymbol{C_5}$), 134.03 ($^3J_{PC}$= 6.8 Hz, $\boldsymbol{C_4}$), 46.71 ($^2J_{PC}$= 6.0 Hz, Ar$\boldsymbol{C}$$H_2$N), 43.47 ($^2J_{PC}$= 14.2 Hz, N$\boldsymbol{C}$$H_2$), 43.19 ($^2J_{PC}$= 12.0 Hz, $\boldsymbol{C}$$H_2$NR), 38.60 ($^2J_{PC}$=4.7 Hz,

N***C***H_2CH_3), 13.62 ($^3J_{PC}$=5.7 Hz, NCH_2***C***H_3), 61.17 (PO***C***H_2), 128.70 (***C***$_7$ ve ***C***$_{11}$), 124.72 (***C***$_8$ ve ***C***$_{10}$), 145.09 (***C***$_9$); 50.57 (N(***C***$H_3)^+$).

Bileşik IS7b:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3437 (-OH); 3045 (C-H arom.); 3010 ($N(CH_3)_3^+$); 2971, 2880 (C-H alif.); 1604, 1508 (C=C arom.); 1223, 1186 (P=N); 1084 (C-F); 1050 (B-F); 973 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.20 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.7 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.40 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 7.8 Hz, $^4J_{FH}$= 5.7 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.90 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 8.3 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.11 (m, 2H, NC***H***$_2$), 1.68 (m, 2H, NCH_2C***H***$_2$), 2.91 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.46 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 3.5 Hz NC***H***$_3$), 4.29 (m, 8H, POC***H***$_2$), 3.67 (m, 8H, $POCH_2$C***H***$_2$), 3.16 (m, 36H, (N(C***H***$_3)_3^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.49 ($^1J_{FC}$= 242.9 Hz, ***C***$_1$), 115.24 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.74 ($^3J_{FC}$= 8.1 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.40 ($^3J_{PC}$= 9.5 Hz, ***C***$_4$), 49.76 (Ar***C***H_2N), 48.80 (N***C***H_2), 23.59 (NCH_2***C***H_2), 45.84 (***C***H_2NR), 35.25 (N***C***H_3), 59.70 (PO***C***H_2), 64.61 ($POCH_2$***C***H_2), 53.21 (N(***C***$H_3)_3^+$).

Bileşik IS8b:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3389 (-OH); 3072 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2958, 2877 (C-H alif.); 1604, 1509 (C=C arom.); 1219, 1124 (P=N); 1083 (C-F); 1066 (B-F); 960 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.20 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 9.0 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.40 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.3 Hz, $^4J_{FH}$= 5.9 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.93 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 7.4 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.11 (m, 2H, NC***H***$_2$), 1.67 (m, 2H, NCH_2C***H***$_2$), 2.87 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.46 (s, 3H, NC***H***$_3$), 4.78 (m, 8H, POC***H***$_2$), 1.83 (m, 8H, $POCH_2$C***H***$_2$), 3.48 (m, 8H, $POCH_2CH_2$C***H***$_2$), 3.06(m, 36H, (N(C***H***$_3)_3^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.54 ($^1J_{FC}$= 243.0 Hz, ***C***$_1$), 115.22 ($^2J_{FC}$=21.6 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.89 ($^3J_{FC}$= 7.9 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.85 ($^3J_{PC}$= 5.6 Hz, ***C***$_4$), 49.81 (Ar***C***H_2N), 48.86 (N***C***H_2), 22.87 (NCH_2***C***H_2), 45.85 (***C***H_2NR), 34.79 (N***C***H_3), 57.65 (PO***C***H_2), 25.66 ($POCH_2$***C***H_2), 63.64 ($POCH_2CH_2$***C***H_2), 52.23 (N(***C***$H_3)_3^+$)

Bileşik IS9b:

FTIR (KBr, cm^{-1}): 3443 (-OH); 3033 (C-H arom.); 3009 ($N(CH_3)_3^+$); 2951, 2871 (C-H alif.); 1605, 1508 (C=C arom.); 1219, 1189 (P=N); 1083 (C-F); 1053 (B-F); 961 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.20 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.7 Hz, ***H***$_2$ ve ***H***$_6$), 7.40 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 7.8 Hz, $^4J_{FH}$= 5.7 Hz, ***H***$_3$ ve ***H***$_5$), 3.90 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 8.3 Hz, ArC***H***$_2$N), 3.11 (m, 2H, NC***H***$_2$), 1.68 (m, 2H, NCH_2C***H***$_2$), 2.91 (m, 2H, C***H***$_2$NR), 2.46 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 3.5 Hz NC***H***$_3$), 4.27 (m, 8H, POC***H***$_2$), 8.82 (dd, 8H, ***H***$_7$ ve ***H***$_{11}$), 8.06 (dd, 8H, ***H***$_8$ ve ***H***$_{10}$), 4.32 (m, 36H, (N(C***H***$_3)^+$).

NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.49 ($^1J_{FC}$= 242.9 Hz, ***C***$_1$), 115.24 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.74 ($^3J_{FC}$= 8.1 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 134.40 ($^3J_{PC}$= 9.5 Hz, ***C***$_4$), 49.76 (Ar***C***H_2N), 48.80 (N***C***H_2), 23.59 (NCH_2***C***H_2), 45.84 (***C***H_2NR), 35.25 (N***C***H_3), 61.18 (PO***C***H_2), 128.70 (***C***$_7$ ve ***C***$_{11}$), 124.72 (***C***$_8$ ve ***C***$_{10}$), 145.09 (***C***$_9$); 50.57 (N(***C***$H_3)^+$).

4.5. Viskozite Ölçümleri

Bir akışkanın (sıvı veya gaz) viskozitesi, o akışkan üzerine uygulanan kaydırma kuvvetinin karşılaştığı sürtünme direncinin bir ölçüsüdür. Viskozitenin birimi cgs sisteminde poise (P)'dır. Bunun yüzde biri olan centipoise (cP) daha çok kullanılmaktadır. Uluslar arası birim sistemi SI da ise Pascalsaniye (Pa.s)'dir. Daha çok miliPascalsaniye (mPa.s) tercih edilmektedir.

Viskozite ile akışkanlık arasındaki ilişki, viskozite katsayısı azaldıkça viskozite artar, akışkanlık azalır; viskozite katsayısı arttıkça viskozite azalır, akışkanlık artar. Viskozitenin sıcaklıkla olan ilişkisi ise, sıvıların viskozitesi sıcaklıkla azalır. Aynı sıcaklıkta yüksek viskoziteli sıvılar düşük viskoziteli sıvılardan daha yavaş akar.

Viskozite ölçümlerinde kullanılan test metotları:

- Cam Viskozimetre = Kinematik Viskozite (mm^2/s)
- Bilyalı Viskozimetre = Dinamatik Viskozite (mPas)
- Dönen Viskozimetre = Dinamatik Viskozite (mPas)

Viskozimetreler, akışkanların reolojik davranışlarının incelenmesinde kullanılırlar. Kayma hızı ve kayma gerilimi arasındaki ilişkiyi kantitatif olarak saptayabilen cihazlardır. Newton sistemler için hem tek nokta (single point), hem de çok nokta (multipoint) viskozimetreleri, Newton akış göstermeyen sıvılar için çok nokta viskozimetreleri kullanılır.

Viskometreler iki temel prensibe göre ölçüm yaparlar:

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

Newton sistemler için kullanılan viskozimetreler:

- Kapiler viskozimetreler (Ostwald viskozimetresi)
- Düşen bilya viskozimetreleri (Haake viskozimetresi)

Newton olmayan akış gösteren sistemler için kullanılan viskozimetreler:

- Konsentrik (ortak merkezli) silindir viskozimetreler
- Koni-plak viskozimetreler
- Dönen mil viskozimetreler

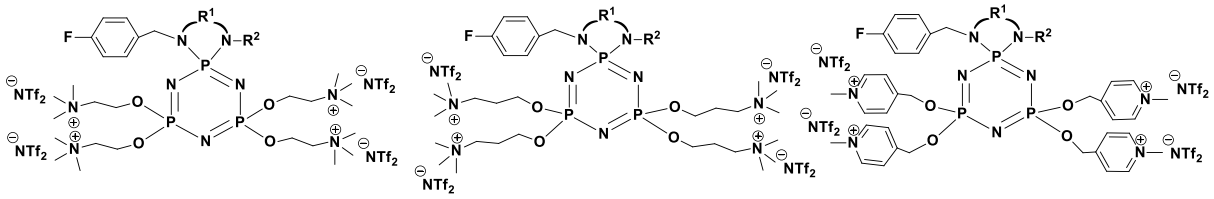
Sentezlenen iyonik sıvıların viskozitesinin ölçülmesinde koni-plak viskozimetre kullanıldı. Bu viskozimetre altta sabit bir plak, üstte belli açıda dönen bir koni ve bu ikisinin arasındaki çok küçük boşluktan oluşur (Şekil 4.20). Koni değişik hızlarda döndürüldükçe, dönen koni ile sabit plak arasındaki boşlukta bulunan örnek kaymaya uğrar. Değişik kayma hızlarına karşı koni üzerinde oluşan kayma gerilimi ve bazı tiplerinde viskozite ekranda okunabilir. En önemli avantajı 0.1-0.2 mL örnek hacmi ile çalışılabilmesidir.

Viskozite değerleri Brookfield DV2T RVCP model viskozite ölçüm cihazı ile CP-52 tip spindle ve 0.5 ml örnek kullanılarak belirlenmiştir.



Şekil 4.20. Brookfield DV2T RVCP model viskozite ölçüm cihazı

Sıvı halde elde edilen anyonu NTf_2^- olan fosfazen esaslı iyonik sıvılar Şekil 4.21'de verilmiştir ve sentezlenen bu iyonik sıvılara ait viskozite değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir.



Bileşik	R^1	R^2
IS1a	$(CH_2)_2$	CH_3
IS4a	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
IS7a	$(CH_2)_3$	CH_3

Bileşik	R^1	R^2
IS2a	$(CH_2)_2$	CH_3
IS5a	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
IS8a	$(CH_2)_3$	CH_3

Bileşik	R^1	R^2
IS3a	$(CH_2)_2$	CH_3
IS6a	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3
IS9a	$(CH_2)_3$	CH_3

Şekil 4.21. Anyonu NTf_2^- olan fosfazen esaslı iyonik sıvılar

IS3a, **IS6a**, **IS7a** ve **IS9a** hariç oda sıcaklığında (ölçümün yapıldığı anda cihazın algıladığı sıcaklık) vizkosite ölçümleri yapılan iyonik sıvıların vizkosite değerleri Tablo 4.7'de görülmektedir. Bu üç iyonik sıvı oda şartlarında oldukça vizkoz olduğu için su banyosu ile ölçüm kabininde sıvıların akışkanlığı sağlanarak vizkosite değerleri belirlenebilmiştir. Genel olarak, NTf_2^- iyonik sıvıların akışkanlık değerleri oda şartlarındaki halleri ile uyumlu sonuçlar verirken, akışkanlık değerlerinin büyük oranda sübstitüe gruplarla doğrudan ilişkili olduğu görülmektedir. Başka bir ifade ile sübstitiüe grublar ve bunlara bağlı farklılık gösterebilecek moleküllerarası kuvvetlerin büyüklüğü; iyonik sıvıların akışkanlık halleri üzerinde oldukça önemli olduğu rahatlıkla söylenebilir.

Tablo 4.7. İyonik sıvıların viskozite değerleri

İyonik sıvı	Viskozite (cP)	Sıcaklık (°C)	Hız (RPM)	Dönme momenti (%)	Spindle
IS1a	5388	20.0	10	54.3	CP-52
IS2a	1545	25.2	33	51.4	CP-52
IS3a	83190	41.2	0.65	54.5	CP-52
IS4a	31700	32.9	2	63.9	CP-52
IS5a	1002	25.3	50	50.5	CP-52
IS6a	167400	30.9	0.30	50.6	CP-52
IS7a	17100	50.4	3	51.7	CP-52
IS8a	2632	21.2	19	50.4	CP-52
IS9a	10100	24.5	5	50.9	CP-52

4.6. İyonik Sıvıların İletkenlik, İndirgenme-Yükseltgenme Potansiyelleri ve OFET Kullanımları

Bu kısımda sentezlenen iyonik sıvıların dielektrik, iletkenlik ve OFET ölçümleri verilmiştir.

4.6.1. Deneysel prosedür

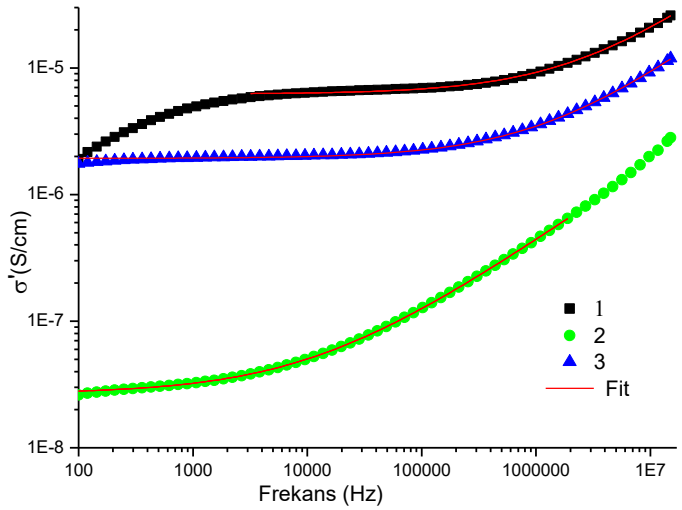
Sentezlenen iyonik sıvıların dielektrik ölçümleri, paralel plakalı kapasitör tekniği kullanılarak, Hewlett-Packard 4194A Impedance/Gain-Phase Analyzer ile yapıldı. Ölçümler oda sıcaklığında ve 100-15 MHz frekans aralığında alındı.

4.6.2. Sonuçlar ve değerlendirme

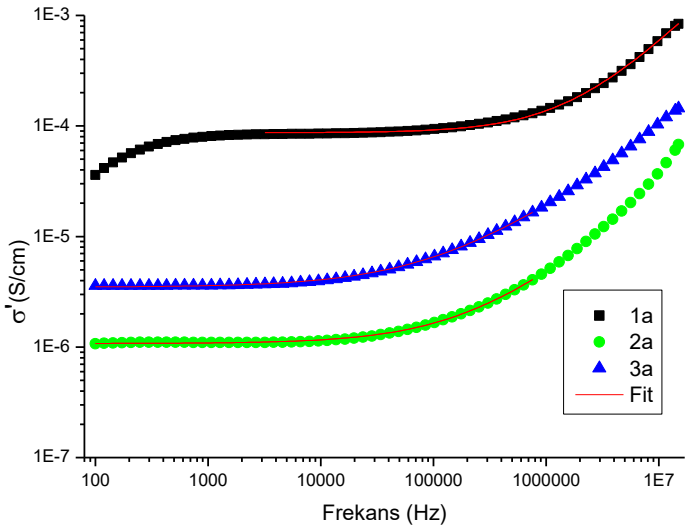
4.6.2.1. Elektriksel iletkenlik

Bütün numunelerin frekansa göre elektriksel iletkenlik değişimleri aşağıdaki şekillerde verilmiştir. Bu iyonik sıvıların *ac* (alternatif akım) iletkenliği düşük frekans bölgesinde frekanstan bağımsız bir bölge ve yüksek frekans bölgesinde de bir dağılım göstermektedir. Bu davranış, $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$, denklemiyle verilen evrensel kuvvet yasasına uymaktadır. Burada σ_0 *dc* (doğru akım) iletkenliğidir, düşük frekans bölgesinde frekanstan bağımsız kısma karşılık gelir. $A\omega^n$ terimi *ac* bağlılığı içerir ve bütün dağılım olayını karakterize eder. A, hopping (iyonların bir yerden bir yere atlama veya yerdeğiştirme şeklinde hareketi) frekansı ile alakalı bir çarpan ve *n* ise 0 ile 1 arasında iyon-çevre arası etkileşim şiddetini ölçen ve Debye tipi davranıştan sapmayı karakterize eden bir parametredir. Ayrıca bu parametre sıcaklık gibi etkilere bağlı olarak maddeden maddeye çok farklı olarak değişebilir. Elektrot polarizasyonu dışındaki bölgede, frekansa göre *ac* iletkenlik verileri evrensel kuvvet yasasına fit edilerek A, σ_0 ve *n* değerleri bulundu ve Tablo 4.8'de verildi. Grafiklerden de görüldüğü

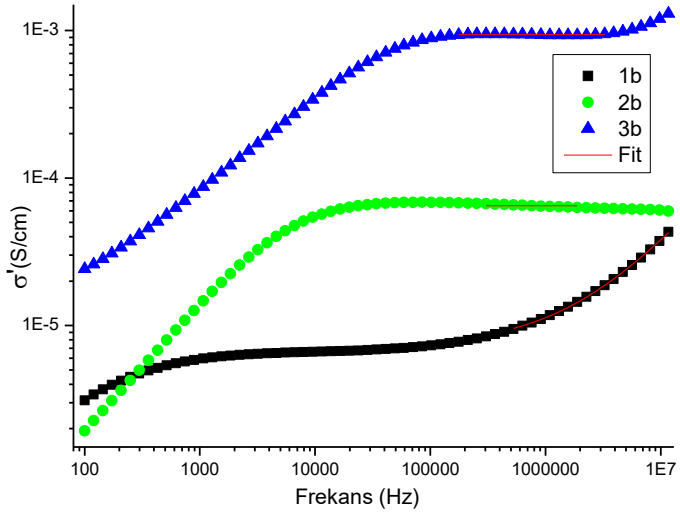
gibi düşük frekans bölgesinde σ_{dc} den sapma (düşük frekans bölgesinde frekansa göre değişmeyen düz kısım) elektrot polarizasyon etkisinden kaynaklanmaktadır. Yüksek frekans bölgesinin eğim değeri *A* (Tablo 4.8), iyon iletkenliğinin kaynaklarından birinin iyonların uzun mesafeli sürüklenmesinin olduğunu gösterir. Tablo 4.8'den görüldüğü gibi, *n* değerinin 0.5 ve 1 arasında olması iyonik iletkenliğin uzun mesafeli yollar ve difüzyon sınırlı tortulu yolların (hopping yaparak) karışımında gerçekleştiğini gösterir. Bütün numuneler benzer iletkenlik davranışları göstermiştir.



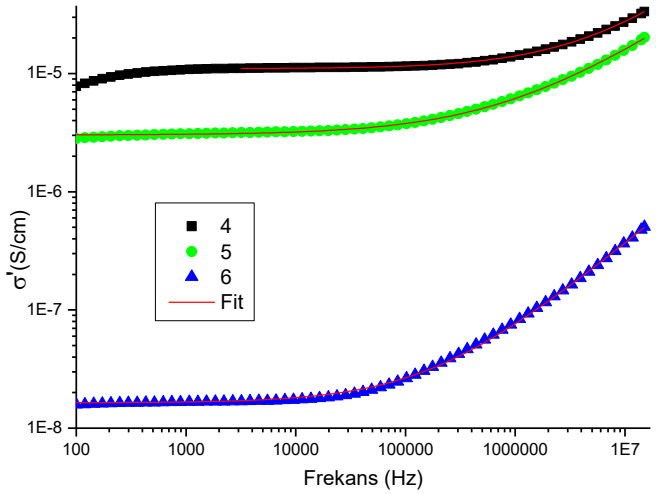
Şekil 4.22. **IS1**, **IS2** ve **IS3** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi



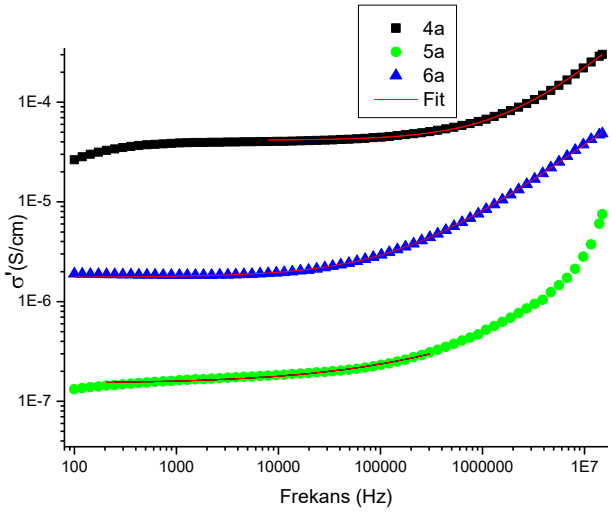
Şekil 4.23. **IS1a**, **IS2a** ve **IS3a** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi



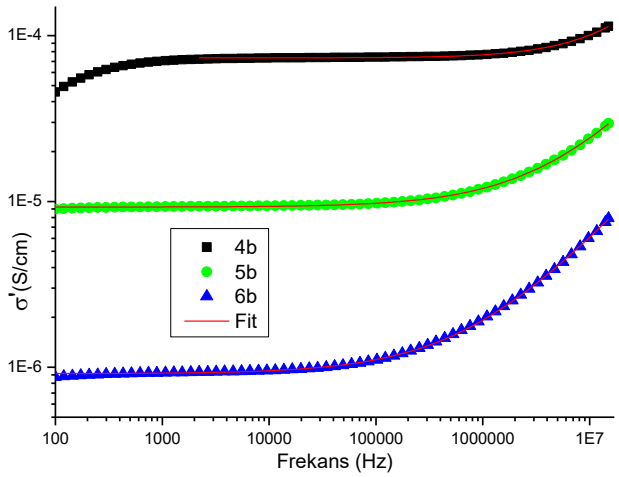
Şekil 4.24. **IS1b**, **IS2b** ve **IS3b** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi



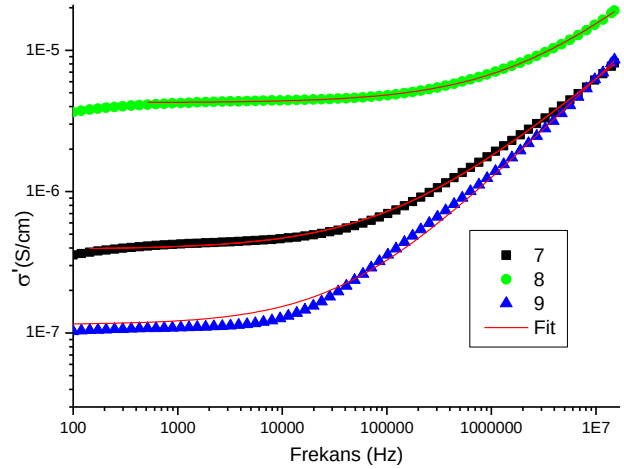
Şekil 4.25. **IS4**, **IS5** ve **IS6** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi



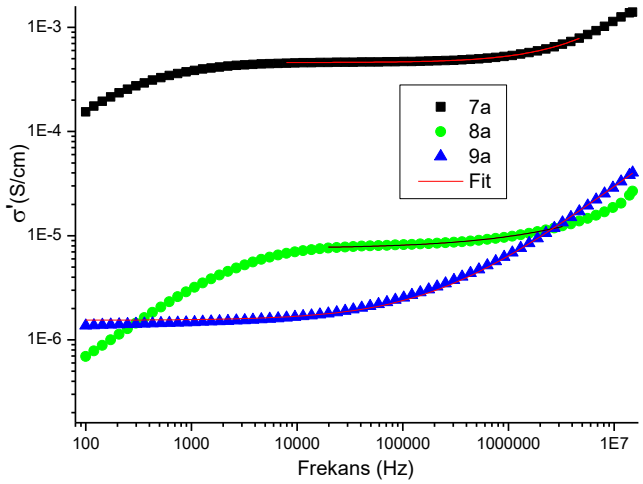
Şekil 4.26. **IS4a**, **IS5a** ve **IS6a** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi



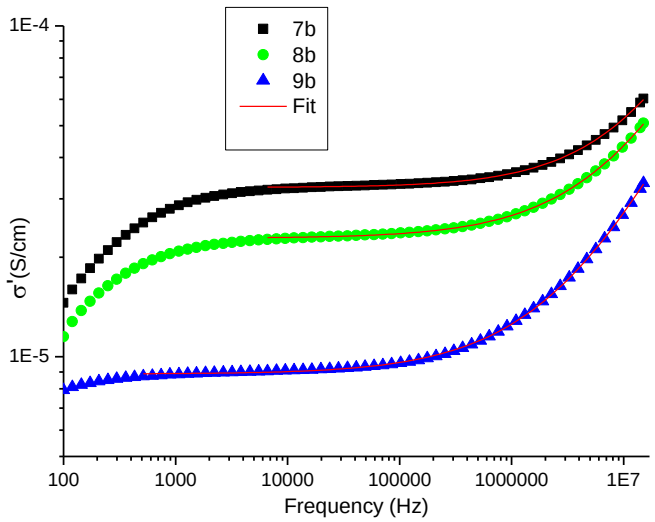
Şekil 4.27. **IS4b**, **IS5b** ve **IS6b** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.28. **IS7**, **IS8** ve **IS9** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.29. **IS7a**, **IS8a** ve **IS9a** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.30. **IS7b**, **IS8b** ve **IS9b** kodlu iyonik sıvıların iletkenliğinin frekansa göre değişimi

4.6.2.2. Dielektrik ölçümleri

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

Bir maddenin kompleks dielektrik geçirgenliği $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ ifadesi ile verilir. Burada ε' dielektrik geçirgenliğin reel kısmıdır ve bir maddenin yük depolama yeteneğini karakterize eder. ε'' ise dielektrik geçirgenliğin imajiner kısmıdır ve maddede ısıya bağlı kaybın ölçüsüdür. Dielektrik geçirgenlik, $\varepsilon = \varepsilon_0\varepsilon_r$ ifadesi ile boyutsuz bağıl kompleks geçirgenliğe bağlıdır. Burada $\varepsilon_0 = 8.85\text{x}10^{-12}$ F/m değerinde boşluğun geçirgenliğidir. ε_r ise bağıl geçirgenliktir, genellikle dielektrik sabiti olarak isimlendirilir. Boşluğun bağıl dielektrik sabiti, ε_r, 1'e eşittir. Dolayısıyla diğer bütün dielektrik maddeler 1'den daha büyük dielektrik sabitine sahiptirler. Dielektrik bozulmasının yanı sıra, çoğu kapasitörler, alternatif akım uygulandığında, enerjilerinin bir kısmını kaybederler. Diğer değişle dielektrik maddeler mükemmel değildir.

Bağıl dielektrik geçirgenlik, iletken paralel plakalı bir kapasitör aracılıyla ölçülebilir. Eğer plakalar arası bir boşluk ise kapasitörün kapasitansı C_0'dır. Kapasitör plakaları arasına bir

dielektrik madde yerleştirildiğinde, kapasitans *C* değerine yükselecektir. Plakalar arasındaki kapasitansın değeri aşağıdaki denklemle verilir.

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

Burada A plakaların yüzey alanı, d ise plakalar arası mesafe veya dielektrik maddenin kalınlığıdır. Bu denklemde aynı kapasitör için boşluğun geçirgenliğini ε_0 ve dielektrik maddeninkini de ε olarak alınırsa bağıl dielektrik geçirgenlik,

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

olur.

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

Elektronik polarizasyon; bir elektrik alan uygulandığında, pozitif atomik çekirdeğini çevreleyen negatif elektron bulutunun ağırlık merkezinin kaymasından kaynaklanır. Farklı tip atomlardan oluşan moleküllerde elektron bulutları daha kuvvetli bağlanan atoma doğru yerdeğiştirir.

Atomik polarizasyon; atomları çevreleyen yük bulutlarının kaymasından ziyade atomların bağıl hareketinden dolayı oluşur. Yani elektrik alanın etkisi ile moleküldeki atom gruplarının ya da atomların yer değiştirmesidir.

İyonik polarizasyon; iyonik örgüde, pozitif iyonlar uygulanan alan yönünde, negatif iyonlar ise zıt yönde yerdeğiştirirler. Bu da tüm madde için bileşke bir dipol moment oluşturur.

Yönelim polarizasyonu veya moleküler polarizasyon; maddeyi oluşturan moleküllerin pozitif ve negatif yük merkezlerinin çakışmamasından dolayı sürekli bir dipol moment oluşur. Elektriksel alan sürekli dipol momentleri yönlendirme eğilimi gösterir. Bu polarizasyon durulmalı tip bir mekanizme sahiptir.

Ayrıca bu polarizasyon mekanizmlerine ilaveten, maddede makroskopik kopukluklardan kaynaklı arayüz etkilerinin varlığı, elektrotlarda bloklama ve yük taşıyıcıların tuzaklanmasıyla oluşan iletken bölgeler de dielektrik ölçümlerine katkı getirebilir.

Yeni sentezlenen iyonik sıvıların dielektrik ölçümleri 100-15 MHz frekans aralığında yapıldı. Reel dielektrik sabitlerinin frekans değişimleri ve reel *ac* iletkenlik değişimleri aşağıdaki grafiklerde verildi.

Şekil 4.31, **IS1**, **IS2** ve **IS3** iyonik sıvılarının, reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimini göstermektedir. Görüldüğü gibi **IS1** iyonik sıvısının reel dielektrik sabitleri **IS2** ve **IS3**'e göre daha büyüktür. Dolayısıyla polarizasyon bu numunede daha fazladır. Her üç numunenin frekans değişim eğilimleri yaklaşık olarak benzerdir. **IS1** için ε_r', yaklaşık olarak 30 kHz'e

kadar kuvvetli bir şekilde azalmakta sonrasında bu azalma yavaşlamaktadır. Frekanstaki artış ile ε_r' deki bu azalma elektriksel durulma sürecine atfedilebilir. Fakat aynı zamanda iyonik sıvı olması sebebiyle elektrotlarda elektriksel çift tabaka oluştuğundan kuvvetli bir elektrot polarizasyonu da vardır. Düşük frekanslarda bu elektrot polarizasyonu ile diğer durulma süreçleri üst üste binmektedir. 30 kHz den sonraki durulma süreci düşük frekanstaki elektrot polarizasyonun etkisiyle grafikte zayıf gözükmektedir. Yüksek frekanslarda moleküller artık uygulanan elektrik alanı takip edemediğinden yavaş hareket etmeye başlıyor. Dolayısıyla enerji tüketimi azalıyor ve yüksek frekanslarda ε_r' deki azalma yavaşlıyor.

Bütün numuneler için elektrot polarizasyonunun dışında kalan frekans bölgesinin reel dielektrik sabitleri aşağıda verilen ve daha çok simetrik dağılımlı polarizasyon süreçlerine uyan Cole-Cole denklemi ile fit edildi. Bu frekans bölgesinde dielektrik sabitine iyonik ve yönelim polarizasyonundan katkı gelebilir. Bütün iyonik sıvılar için bu fitten elde edilen dielektrik parametreleri Tablo 4.8'de verilmiştir.

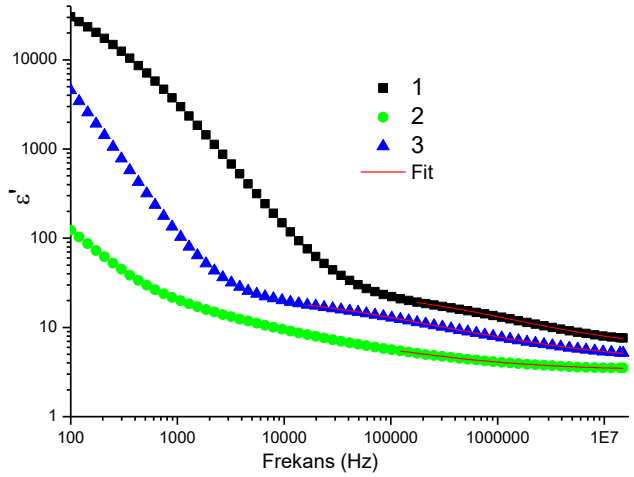
$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha}\sin(\frac{1}{2}\alpha\pi)}{1 + 2(\omega\tau)^{1-\alpha}\sin(\frac{1}{2}\alpha\pi) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}}$$

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

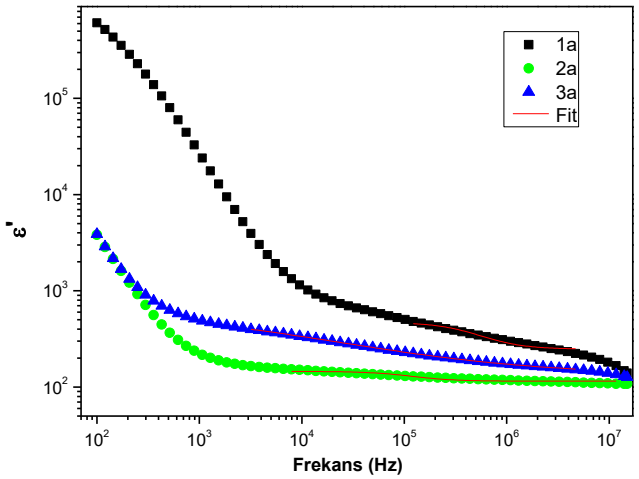
Tablo 4.8. Deneysel verilerin Cole-Cole denklemi ve $\sigma(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n$ ifadesine fit edilmesinden elde edilen dielektrik parametreleri

İyonik Sıvı	ε_s	ε_∞	τ (s)	α	σ_0 (S/cm)	A	n
IS1	26.5±0.7	5.44±0.17	3.6E-7±3.2E-8	0.46±0.02	6.2E-6±3.2E-8	6.0E-11±6.3E-12	0.69±0.005
IS2	8.7±0.7	3.29±0.02	2.5E-6±8.8E-7	0.45±0.02	2.7E-8±1.6E-10	2.4E-11±3.4E-13	0.62±8.7E-4
IS3	26.0±0.3	3.84±0.04	3.3E-6±1.5E-7	0.55±0.004	1.9E-6±8.7E-9	3.4E-11±2.4E-12	0.68±0.004
IS1a	469±10	248±6	3.4E-7±3.3E-8	0	8.7E-5±9.7E-7	8E-12±1.1E-12	1±0.007
IS2a	145±1	115±1	1.4E-6±1.7E-7	0	1.1E-6±3.3E-9	9.8E-12±8.3E-13	0.82±0.005
IS3a	619±9	131±1	3.2E-5±2.5E-6	0.59±0.005	3.5E-6±1.4E-8	2.1E-10±1.3E-11	0.72±0.004
IS1b	101±1	80±0.8	1.9E-7±2.5E-8	0	7.2E-6±1.8E-7	4.0E-12±9E-13	0.88±0.01
IS2b	57±6	14±0.1	6.5E-7±7.4E-8	0	3.2E-5±5.5E-6	3.2E-5±5.5E-6	0
IS3b	205±6	156±1	6.3E-8±9E-9	0	4.7E-4±0	4.7E-4	0
IS4	31.3±0.6	5.3±0.2	4.5E-7±2.7E-8	0.50±0.01	1.1E-5±2.5E-8	3.5E-11±2.6E-12	0.72±0.004
IS5	49.8±0.4	5.8±0.1	2.6E-6±7.3E-8	0.46±0.003	3.0E-6±1.9E-8	1.9E-10±1.5E-11	0.61±0.004
IS6	1.3±0.01	0.45±0.01	2.0E-6±1.2E-7	0.52±0.01	1.6E-8±3.2E-10	3.6E-13±2.2E-14	0.77±0.003
IS4a	222±5	122±3	3.4E-7±3.2E-8	0	4.2E-5±3.0E-7	1.7E-11±1.7E-12	090±0.005

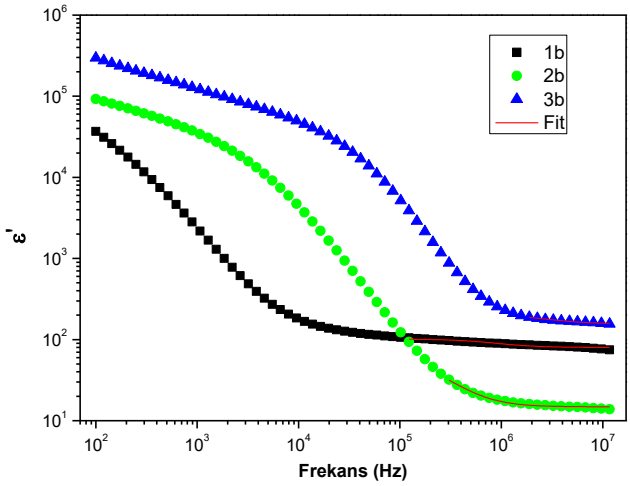
IS5a	21±0.7	11±0.1	1.9E-5±2E-6	0	1.5E-7±2.3E-9	1.3E-10±5.3E-11	0.48±0.02
IS6a	234±4	32±0.4	3.8E-5±3.2E-6	0.62±0.004	1.8E-6± 4.6E-8	5.8E-11±4.8E-12	0.74±0.004
IS4b	153±2	104±2	2.2E-7±2.5E-8	0	7.3E-5±8.0E-8	1.7E-12±3.5E-13	0.92±0.01
IS5b	36.9±0.8	5.5±0.2	1.2E-6±1.1E-7	0.57±0.01	9.2E-6±1.2E-8	2.6E-11±1.4E-12	0.73±0.003
IS6b	18.2±0.3	4.3±0.02	2.4E-6±1.4E-7	0.51±0.005	9.1E-7±4.0E-9	1.5E-11±7.3E-13	0.70±0.002
IS7	28.8±0.6	3.3±0.1	5.4E-6±4.2E-7	0.51±0.01	3.9E-7±6.6E-9	8.1E-11±4.6E-12	0.62±0.003
IS8	37.5±0.8	4.7±0.1	2.2E-6±1.7E-7	0.49±0.008	4.2E-6±1.7E-8	1.1E-10±7.9E-12	0.64±0.004
IS9	31.3±0.6	7.8±0.1	5.7E-6±4.4E-7	0.48±0.01	1.1E-7±7.5E-9	1.2E-11±9.5E-13	0.73±0.004
IS7a	535±8	293±8	1E-7±9E-9	0	4.6E-4±5.3E-7	1.79E-11±2.5E-12	0.97±0.008
IS8a	34.1±0.7	23.5±0.2	5.2E-7±5.8E-8	0	7.5E-6±4.4E-8	1.6E-10±5E-11	0.6±0.02
IS9a	172±6	25±0.7	3.6E-5±5.8E-6	0.6±0.01	1.5E-6±2.6E-8	3.2E-11±2E-12	0.76±0.003
IS7b	31.2±2	4.5±0.3	3.6E-7±6.4E-8	0.55±0.02	3.2E-5±4.8E-8	1.7E-11±2.1E-12	0.77±0.01
IS8b	34.6±1	6.7±0.2	3.6E-7±4.6E-8	0.46±0.01	2.3E-5±2.9E-8	4.8E-11±3.2E-12	0.72±0.01
IS9b	41.8±0.5	6.1±0.1	8.7E-7±4.1E-8	0.51±0.01	8.9E-6±1.4E-8	6.6E-11±2.9E-12	0.69±0.01



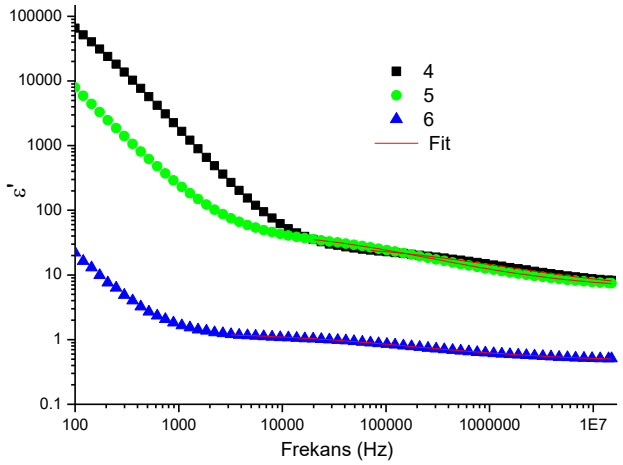
Şekil 4.31. **IS1**, **IS2** ve **IS3** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi. Sürekli çizgiler fit çizgisidir



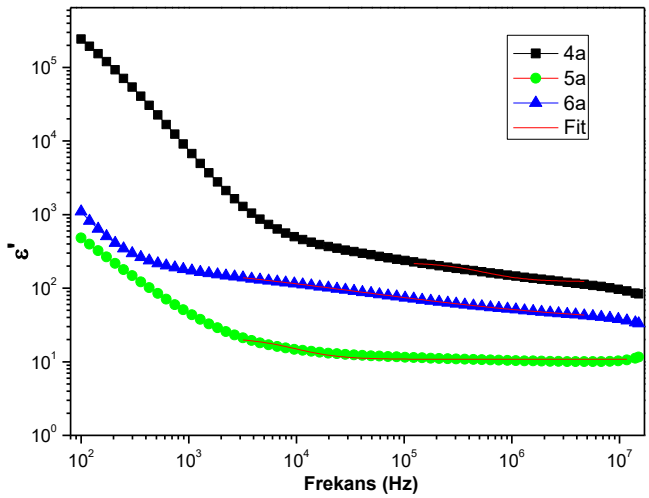
Şekil 4.32. **IS1a**, **IS2a** ve **IS3a** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



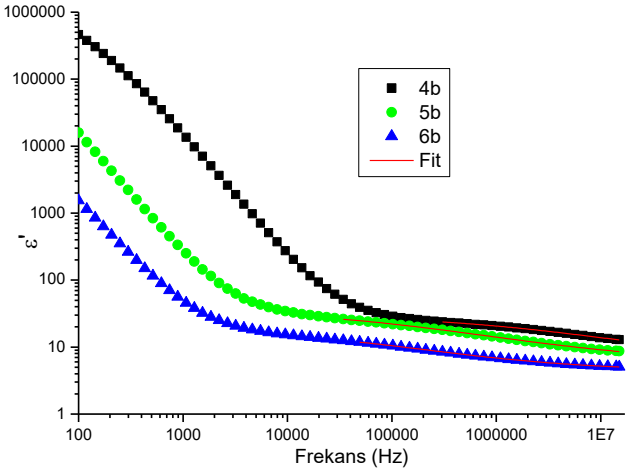
Şekil 4.33. **IS1b**, **IS2b** ve **IS3b** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



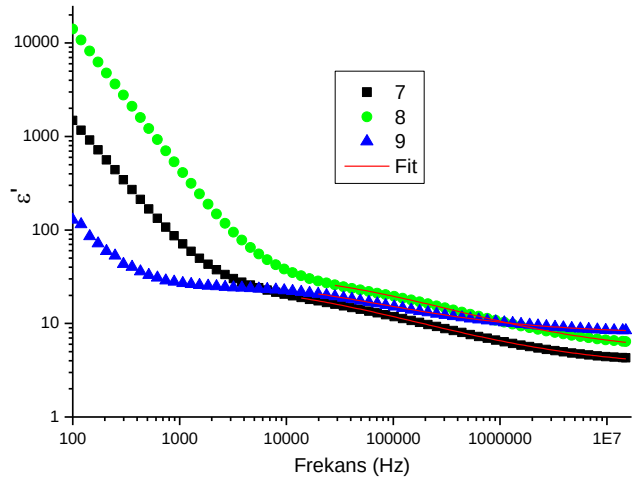
Şekil 4.34. **IS4**, **IS5** ve **IS6** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



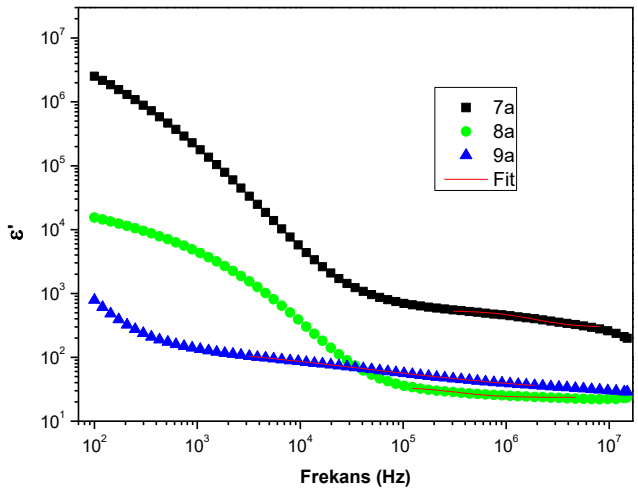
Şekil 4.35. **IS4a**, **IS5a** ve **IS6a** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



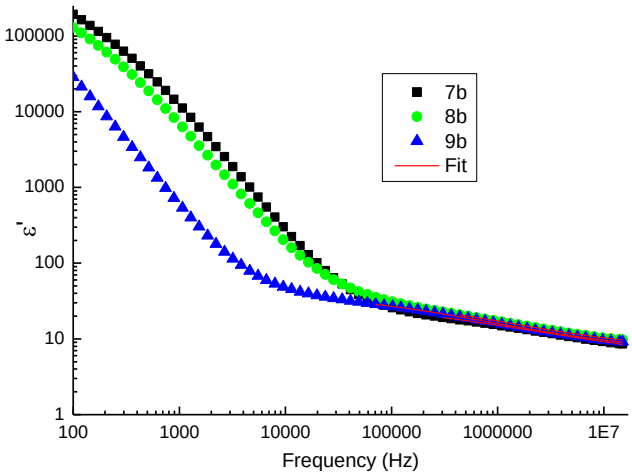
Şekil 4.36. **IS4b**, **IS5b** ve **IS6b** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.37. **IS7**, **IS8** ve **IS9** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



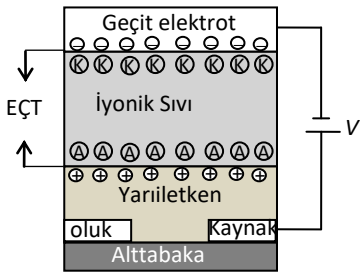
Şekil 4.38. **IS7a**, **IS8a** ve **IS9a** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi



Şekil 4.39. **IS7b**, **IS8b** ve **IS9b** kodlu iyonik sıvıların reel dielektrik sabitinin frekansa göre değişimi

4.6.2.3. İyonik sıvıların organik alan etkili transistör (OFET) uygulamaları

Organik alan etkili transistörler (OFET) kapasitif etkiyle çalışırlar. Yukarıda verilen formülden de anlaşılacağı üzere, OFET'lerde kapasitansı arttırmak için ya gate (geçit) tabakanın (transistör akımının voltajla kontrol edildiği tabaka) kalınlığını küçültmek gerekir, ya da dielektrik sabiti yüksek malzemeler kullanmak gerekir. Malzemenin kalınlığını düşürdüğümüzde yüksek voltajlarda istenmeyen sızıntı akımı da artacaktır. Bu da fazladan güç tüketimi demektir. Dolayısıyla kalınlığı ayarlayabileceğimiz yüksek dielektrik sabitli malzemeleri kullanmak daha avantajlı oluyor. Bu bakımdan yüksek dielektrik değerlerine sahip olabilen iyonik sıvılar cazip hale geliyor. Bu projeyle yeni sentezlenen iyonik sıvılar için oldukça yüksek dielektrik değerler bulunmuştur. Ayrıca düşük frekanslarda çok yüksek dielektrik değerlerini mümkün kılan elektrik çift tabaka oluşumu da grafiklerden açıkça görülmektedir. Elektrik çift tabaka (EÇT) oluşumu aşağıda verilen şekille açıklanmaya çalışılmıştır.



Şekil 4.40. EÇT OFET'in şematik gösterimi. V: Elektrik Potansiyel farkı. K: Katyon, A: Anyon

Elektrik çift tabakaların kalınlığı Angström mertebesindedir. Metal elektrot ile elektrolit arasındaki elektrik potansiyel farkı yüklü bir arayüzün oluşumunu netice verir. Metal elektrotta elektronik yükler metalin en dış yüzeyine yerleşir ve bir süre sonra bu yükler elektrolit tarafında bu arayüze yakın biriken zıt yüklü iyonlarla dengelenir. Pozitif ve negatif yüklerden oluşan bu iki paralel tabakalı yapı elektrik çift tabaka (EÇT) diye isimlendirilir. Bu iki tabaka arasında çözücü molekülleri vardır.

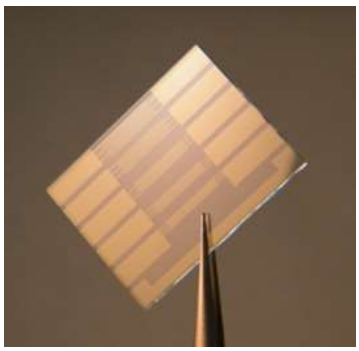
İyonik sıvıların yüksek dielektrik sabitleri ve Angström mertebesinde oluşan elektrik çift tabaka arayüzleri, OFET'lerde yüksek kapasitans değerlerini netice vermektedirler. Bu da OFET'lerde, düşük anahtarlama voltajı, yüksek hız ve yüksek yük taşıyıcı yoğunluğu gibi yüksek performans değerleri sağlıyor.

Tablo 4.8'e baktığımızda, iyonik sıvıların durulma zamanları da çok uzun değildir. Durulma zamanı elektrik alanda uyarılan elektrik dipol momentlerinin tekrar eski hallerine dönmeleri için geçen zamandır. Durulma zamanlarının kısa olması da yüksek frekanslarda anahtarlama yapabileceği anlamına gelir. Bu projede yeni sentezlenen iyonik sıvılar için Tablo 4.8'de verilen durulma zamanları değerlerine bakıldığında 10 MHz den daha yüksek değerlerde anahtarlama imkânı oluşmaktadır. Yani bu iyonik sıvılara dayalı OFET, elektrokromik gibi cihazlarda hızlı anahtarlama yapılabilecektir. Dolayısıyla, iyonik sıvıların sahip oldukları yüksek dielektrik sabitleri ve kısa durulma zamanları sebebiyle Organik Alan Etkili Transistörlerde (OFET) geçit (gate) tabakası olarak kullanılması oldukça avantajlıdır.

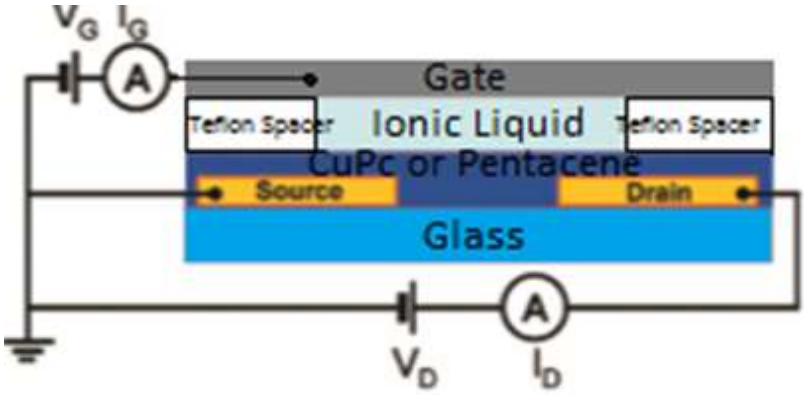
4.6.2.4. Transistör üretimi ve karakterizasyonu

Proje kapsamında sentezlenen beş farklı iyonik sıvıyla organik alan etkili transistör (OFET) üretimi gerçekleştirilmiş ve literatüre uyumlu sonuçlar alınmıştır. Bu OFET'ler, beklendiği gibi, iyonik sıvıların yüksek dielektrik etkisiyle, literatürle de uyumlu olarak, düşük voltajlarda çalışmaktadır. Gate voltajı arttıkça transistörlerin doyuma gitmesi açıkça görülebilmektedir. Transfer karakteristiğinde ise oluşan histeresis iyonik sıvılarla yapılan diğer çalışmalarla uyumludur. Sonuç olarak bu grafiklerden elde edilen mobilite değeri yaklaşık 0,37 cm^2/Vs dir. Bu değer OFET'ler için oldukça yüksek bir değerdir ve benzer çalışmalarla uyumludur. Ayrıca 10^4 gibi oldukça yüksek anahtarlama hızına sahip oldukları belirlendi. İyonik sıvı tabanlı Organik Alan Etkili Transistör (OFET) çalışması alt kontak-üst kapı elektrot dizaynı kullanılarak yapıldı. İndiyum Kalay Oksit (ITO) kaplı camlar source/drain elektrot olarak seçildi (Şekil 4.41). Gate yalıtkanı olarak iyonik sıvılar kullanıldı. Aktif katman olarak ise CuPc tercih edildi. Bu projeyle üretilen OFET'lerin (Şekil 4.42), I-V analizi Keitley 4200 SCS kullanılarak oda sıcaklığında yapılmıştır ve OFET'lerin I-V grafikleri Şekil 4.43-4.47'de verilmiştir. Grafiklerden açıkça görüldüğü gibi, iyonik sıvı gate yalıtkanı kullanılarak üretilmiş OFET'lerin, oldukça düşük voltajlarda (<2V) çalıştığı belirlenmiştir. Bilindiği üzere OFET'lerin

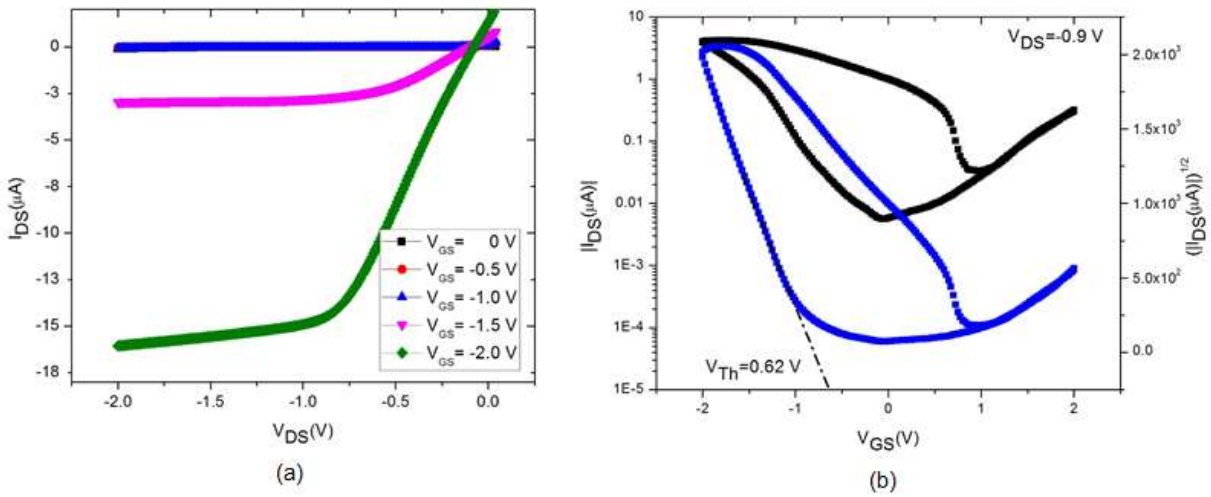
çalışma voltajının düşürülmesi, düşük güç elektroniği uygulamalarına entegrasyonu açısından büyük önem taşımaktadır. Dolayısıyla hedeflendiği gibi, bu projede üretilen iyonik sıvıların kullanılmasıyla, düşük voltaj ve düşük güç gerektiren elektronik uygulamalar için, çözelti prosesli OFET üretimi başarıyla gerçekleştirilmiş olmaktadır. Bu çalışmalardan elde edilen özgün veriler ve sonuçlar makale olarak hazırlanmakta olup, uluslararası impact faktörü yüksek dergilerde ayrıntılı bir şekilde literatüre sunulacaktır.



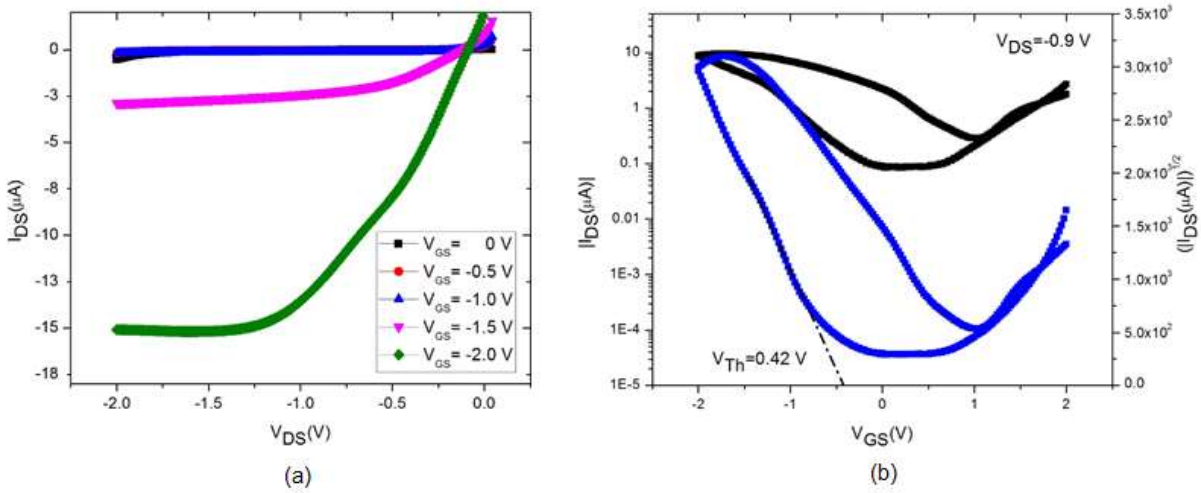
Şekil 4.41. İndiyum Kalay Oksit (ITO) kaplı cam



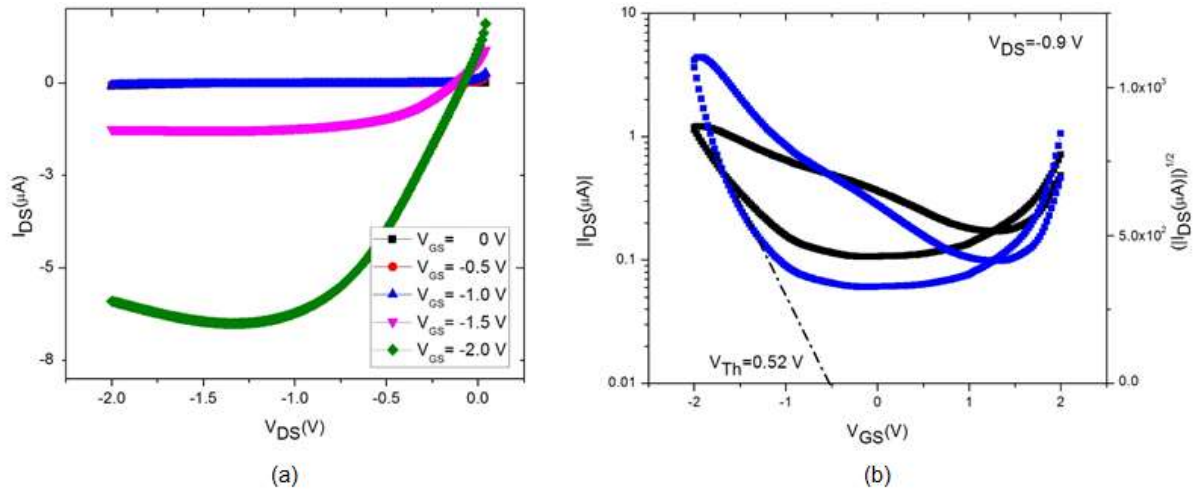
Şekil 4.42. OFET'in şematik gösterimi



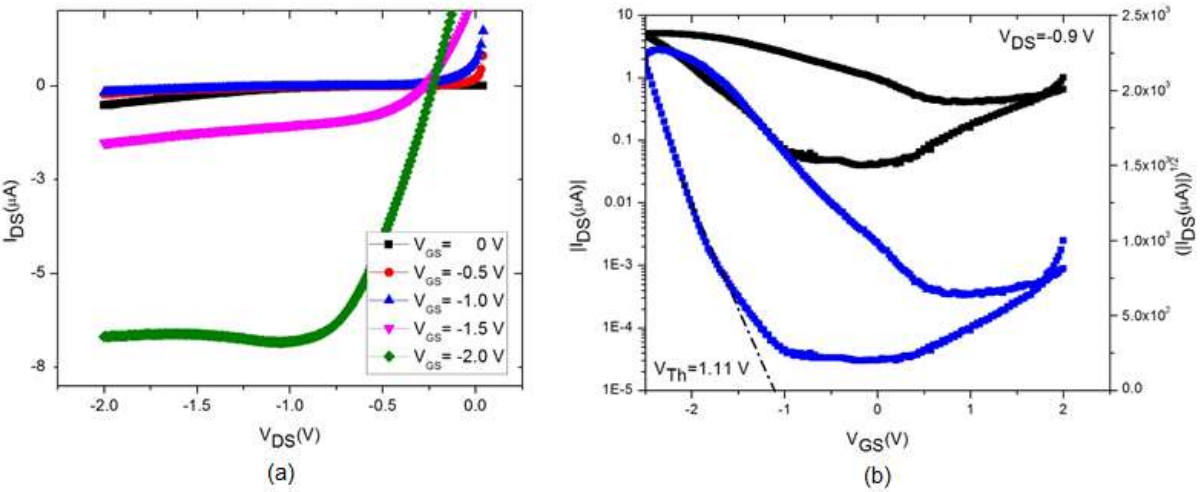
Şekil 4.43. **IS1a** için a) OFET çıkış I-V karekteristik eğrileri, b) Transfer karekteristik eğrisi



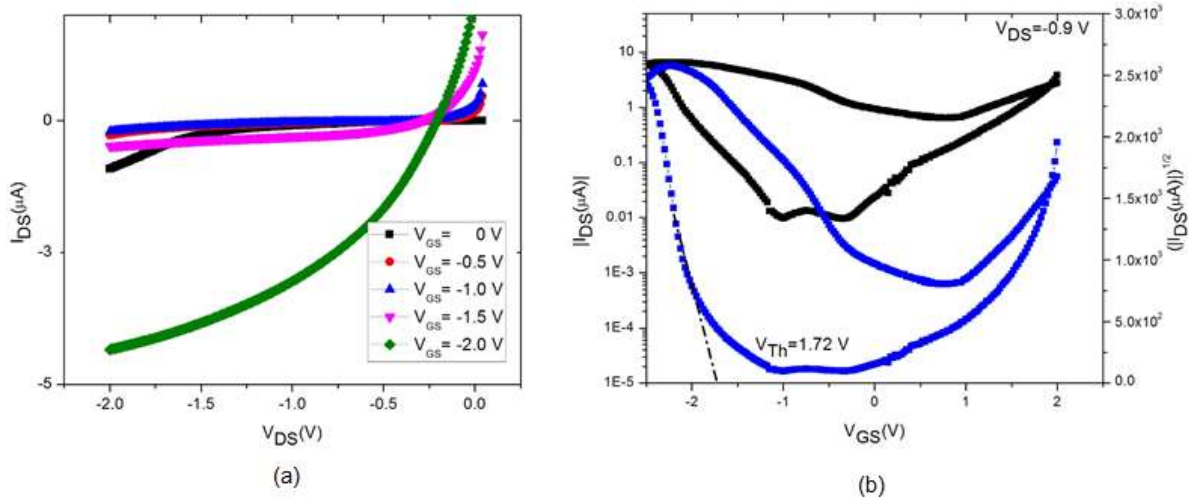
Şekil 4.44. **IS4a** için a) OFET çıkış I-V karekteristik eğrileri, b) Transfer karekteristik eğrisi



Şekil 4.45. **IS5a** için a) OFET çıkış I-V karekteristik eğrileri, b) Transfer karekteristik eğrisi



Şekil 4.46. **IS7a** için a) OFET çıkış I-V karekteristik eğrileri, b) Transfer karekteristik eğrisi



Şekil 4.47. **IS8a** için a) OFET çıkış I-V karekteristik eğrileri, b) Transfer karekteristik eğrisi

4.7. İyonik Sıvıların Lityum-İyon Pillerinde Kullanımı

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

Bu çalışmada sentezlenen fosfazen esaslı iyonik sıvıların elektrolit katkı maddesi olarak lityum iyon pil kapasitesi ve performansına olan etkisi araştırıldı.

4.7.1. Deneysel prosedür

Bu çalışmada sentezlenen iyonik sıvılar, yapılan denemelerde ticari lityum iyon pillerde kullanılan $LiPF_6$ tuzunu yeterli oranda çözmediği için ticari elektrolitlerde (1M $LiPF_6$, Etilen karbonat (EC):Dietil karbomnat (DEC) karışımı) çözüneneler ağırlıkça %2 oranında elektrolit katkı maddesi olarak kullanıldı. Elektrolitlerin pH değerleri katkısız ticari elektrolit için 6.5-7.0,

ISn (n=2,3,6 ve 9) serisi iyonik sıvı katkılı elektrolit için 5, ISna (n=1,2,3,4,5,6,8 ve 9), ISnb (n=6 ve 9) ve ISnc (n=1,2,3,4,5,7 ve 8) serisi iyonik sıvı katkılı elektrolit için 4.0-4.5 civarında ölçülmüştür (Şahan vd., 2008).

4.7.1.1. Elektrokimyasal kararlılık penceresinin belirlenmesi

Bu çalışmada sentezlenen iyonik sıvıların (IS) ticari elektrolitin [1M $LiPF_6$, ağırlıkça %50 etilen karbonat (EC)+%50 dietil karbonat (DEC)] elektrokimyasal kararlılık penceresine olan etkisini bulmak için ağırlıkça %2 oranında elektrolite eklendi (Achiha vd., 2009). Ağırlıkça %49 EC+%49 DEC+%2 IS karışımında hazırlanan 1M $LiPF_6$ elektrolitlerinin elektrokimyasal kararlılık penceresi üç elektrotlu hücre kullanarak 1 mV s^{-1} tarama hızında doğrusal taramalı voltametre (LSV) ve dönüşümlü voltametre (CV) ile ölçüldü. Aynı ölçüm karşılaştırma için ağırlıkça %50 EC+%50 DEC karışımındaki 1M $LiPF_6$ ticari elektroliti ile tekrarlandı. Anodik kararlılık penceresi doğrusal taramalı voltametre (LSV) ve katodik kararlılık penceresi dönüşümlü voltametre ile ölçümü ile tespit edildi. Çalışma elektrotu olarak anodik elektrokimyasal kararlılık sınırı için platin (Pt) ve katodik elektrokimyasal kararlılık sınırı için grafit kullanıldı. Karşıt ve referans elektrot olarak lityum diskler kullanıldı. Ölçümler, AMETEK Princeton Applied Research marka VersaSTAT MC model çok kanallı galvanostat/potansiyostat cihazı ile gerçekleştirildi. Grafit elektrodu hazırlamak için ağırlıkça %90 grafit ve %10 polivinilidenflorür (PVDF)'den oluşan 12 mg karışım agat havanda öğütüldükten sonra üzerine N-metil-2-pirrolidon (NMP) eklenerek süspansiyon haline getirildi. Elde edilen süspansiyon bakır folyo üzerine sıvanıp çözücüyü (NMP) uzaklaştırmak için vakumlu etüvde bir gece 120^{o}C'de bekledikten sonra 11 mm çapında disk şeklinde kesilerek 2 ton basınç altında baskılandı. Hazırlanan disk, içinde bulunabilecek nem ve havayı uzaklaştırmak amacıyla dinamik vakumda 120^{o}C'de 4 saat bekletildikten sonra hava ile temas ettirmeden argon kabinine (glove box) alındı. Hücre kurulumu argon gaz kabininde gerçekleştirildi.

4.7.1.2. Şarj/deşarj kapasitesi ve döngü performansının belirlenmesi

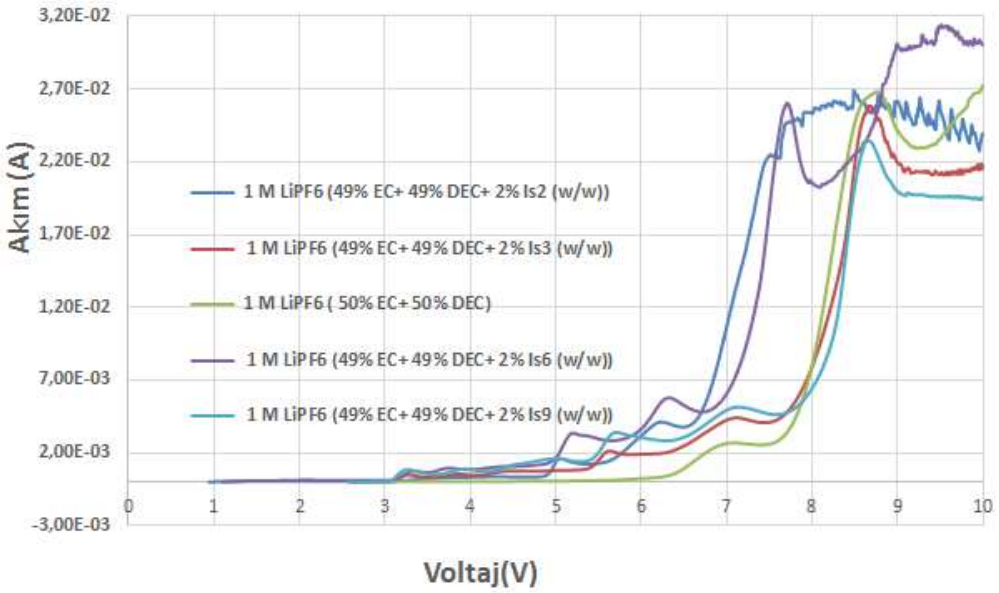
Sentezlenen iyonik sıvıların grafit/1M$LiPF_6$, EC-DEC (ağırlıkça 50:50)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ticari pilinin şarj/deşarj kapasitesi ve çevrim performansına olan etkisini bulmak için ticari ağırlıkça %2 oranında elektrolite eklendi (Moosbauer vd., 2010; Subburaj vd., 2014). Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ tam hücresinin şarj/deşarj kapasitesi ve çevrim performansının belirlenmesi için sabit akımda şarj/deşarj ölçümü yapıldı. Aynı ölçüm karşılaştırma için ağırlıkça %50 EC+%50 DEC karışımındaki 1M$LiPF_6$ ticari elektroliti ile tekrarlandı. Ölçümler 0.1C (16 mAh/g katot kütlesine göre) akım

yoğunluğu ve 2.8-4.2 V voltaj aralığında 20 defa tekrarlandı. Ölçümlerde rulo şeklindeki Litarion marka grafit anot ve $LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ katottan kesilen 11 mm çapındaki diskler kullanıldı (katot miktarı 13.2 mg'dır). Hazırlanan disk, içinde bulunabilecek nem ve havayı uzaklaştırmak amacıyla dinamik vakumda 120 ^oC'de 4 saat bekletildikten sonra hava ile temas ettirmeden argon kabinine alındı. Hücre kurulumu argon gaz kabininde gerçekleştirildi.

4.7.2. Sonuçlar ve değerlendirme

4.7.2.1. Elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık penceresinin anodik sınırının belirlenmesi

Li/1M $LiPF_6$, EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M $LiPF_6$, EC:DEC:IS (ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamogramları Şekil 4.47-4.51'de görülmektedir. Şekil 4.48'de görüldüğü gibi ağırlıkça %2 IS serisi iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitlerin yükseltgenme başlangıç voltajı 3.1 V (Li/Li^+) iken katkısız elektrolitin 5.0V (Li/Li^+) civarındadır.

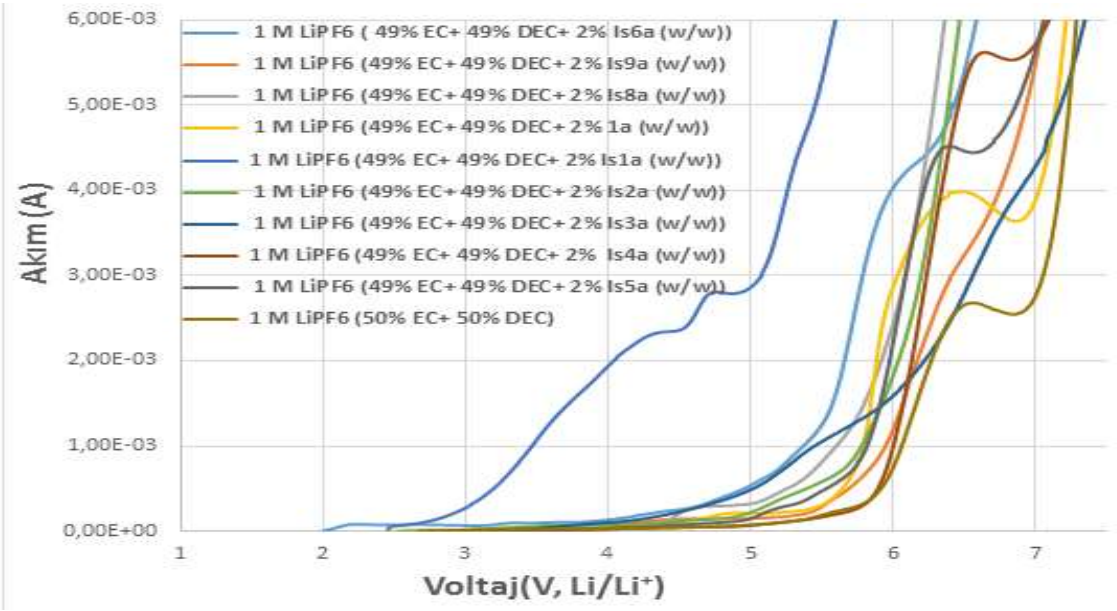


Şekil 4.48. Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamoğramı. Burada **IS=IS2, IS3, IS6** ve **IS9**

%2 ISna serisi (n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 ve 9) iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitin yükseltgenme başlangıç voltaj değerleri Şekil 4.49 ve Tablo 4.9'de verilmiştir.

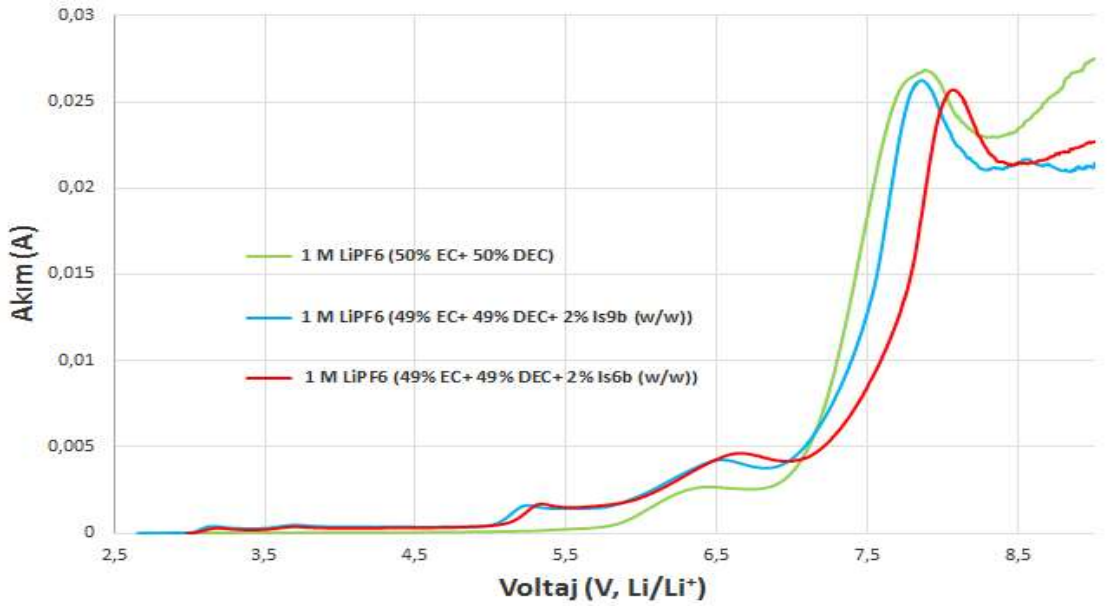
Tablo 4.9. %2 ISna serisi (n=1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 ve 9) iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitlerin yükseltgenme başlangıç voltaj değerleri

	katkısız	**1a**	**IS1a**	**IS2a**	**IS3a**	**IS4a**	**IS5a**	**IS6a**	**IS8a**	**IS9a**
Yükseltgenme başlangıç voltajı, V(Li/Li^+)	5.0	4.5	2.1	4.5	4.0	5.0	4.5	4.0	4.0	4.5



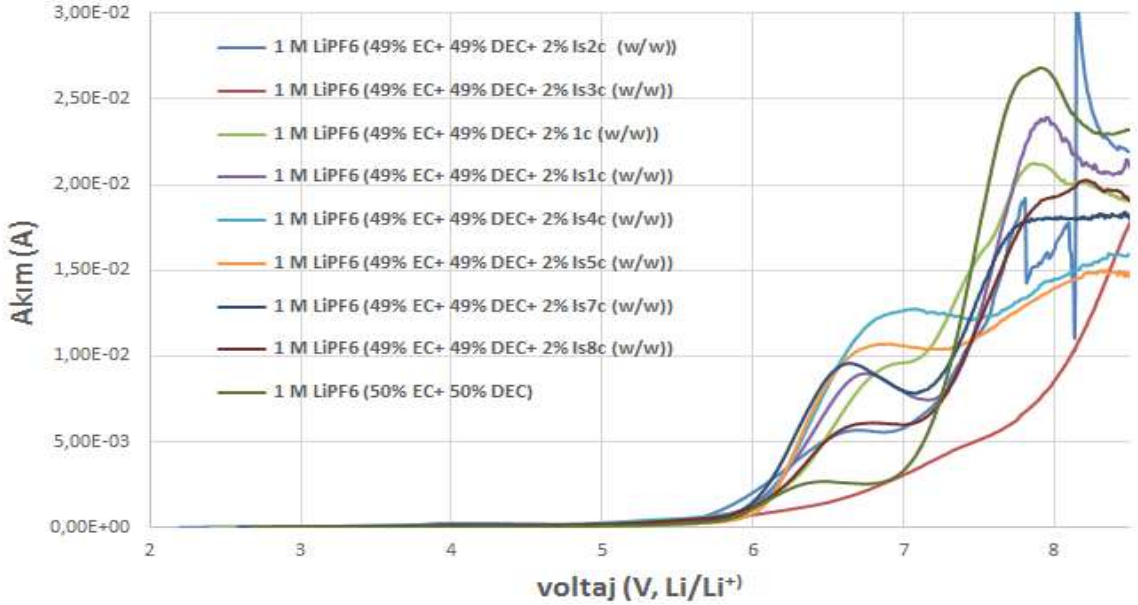
Şekil 4.49. Li**/**1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamoğramı. Burada **IS=1a, IS1a, IS2a, IS3a, IS4a, IS5a, IS6a, IS8** ve **IS9a**

Şekil 4.50'de görüldüğü gibi ağırlıkça %2 **IS6b** ve **IS9b** serisi iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitlerin yükseltgenme başlangıç voltajı 3.0 V (Li/Li^+) iken katkısız elektrolitin 5.0V (Li/Li^+) civarındadır.



Şekil 4.50. Li**/**1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamoğramı. Burada **IS=IS3b** ve **IS6b**

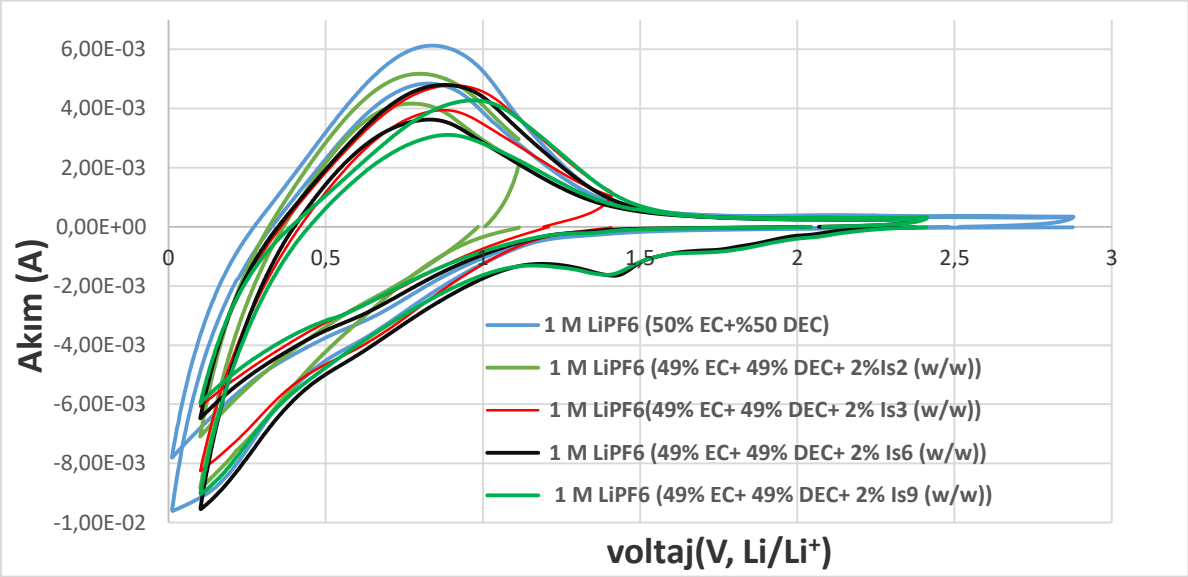
Şekil 4.51'de görüldüğü gibi katkısız elektrolit, ağırlıkça %2 ISnc (n=1,2,3,4,5,7 ve 8) serisi iyonik sıvı ve **1c** katkısı içeren elektrolitlerin yükseltgenme başlangıç voltajı 5.0 V (Li/Li^+) değeri civarındadır.



Şekil 4.51. Li**/**1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Pt ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Pt hücrelerinin doğrusal taramalı voltamogramı. Burada **IS=1c, IS1c, IS2c, IS3c, Is4c, Is5c, Is7c** ve **IS8c.**

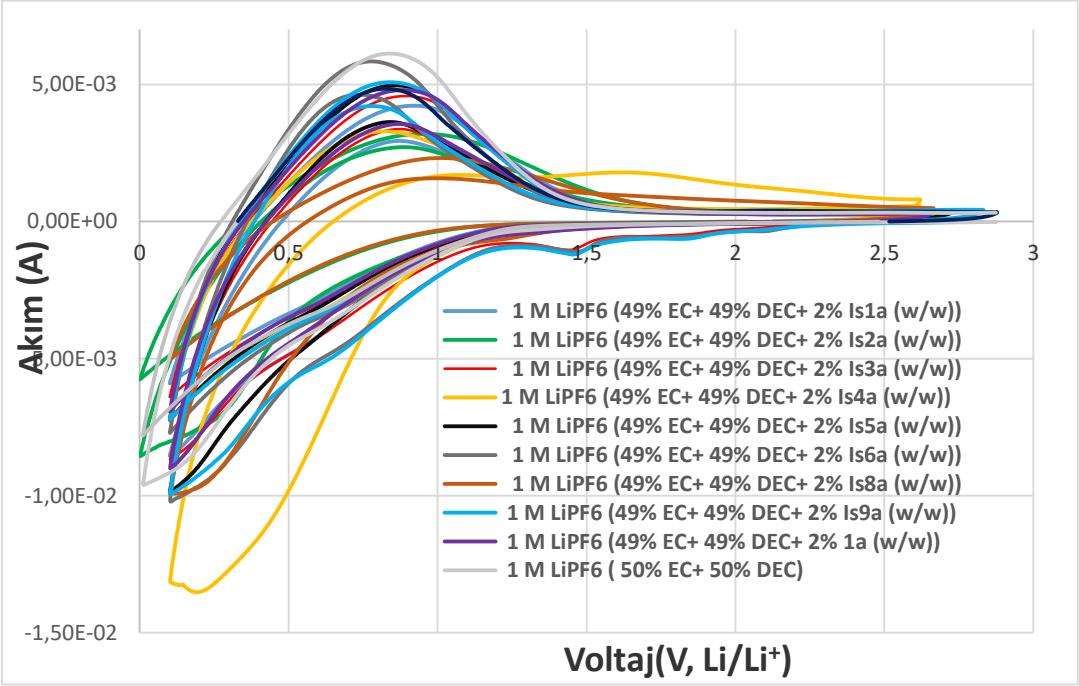
4.7.2.2. Elektrolitlerin elektrokimyasal kararlılık penceresinin katodik sınırının belirlenmesi

Li/1M $LiPF_6$, EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Garfit ve Li/1M $LiPF_6$, EC:DEC:IS (ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları Şekiller 4.52-4.55'de görülmektedir. Şekil 4.52'de görüldüğü gibi ağırlıkça %2 **IS6** ve **IS9** iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitler 1.4V (Li/Li^+) değerinde indirgenmekte; **IS2** ve **IS3** iyonik sıvısı içeren elektrolitlerin voltamoğramları katkısız olan elektrolitin voltamoğramına benzemektedir.



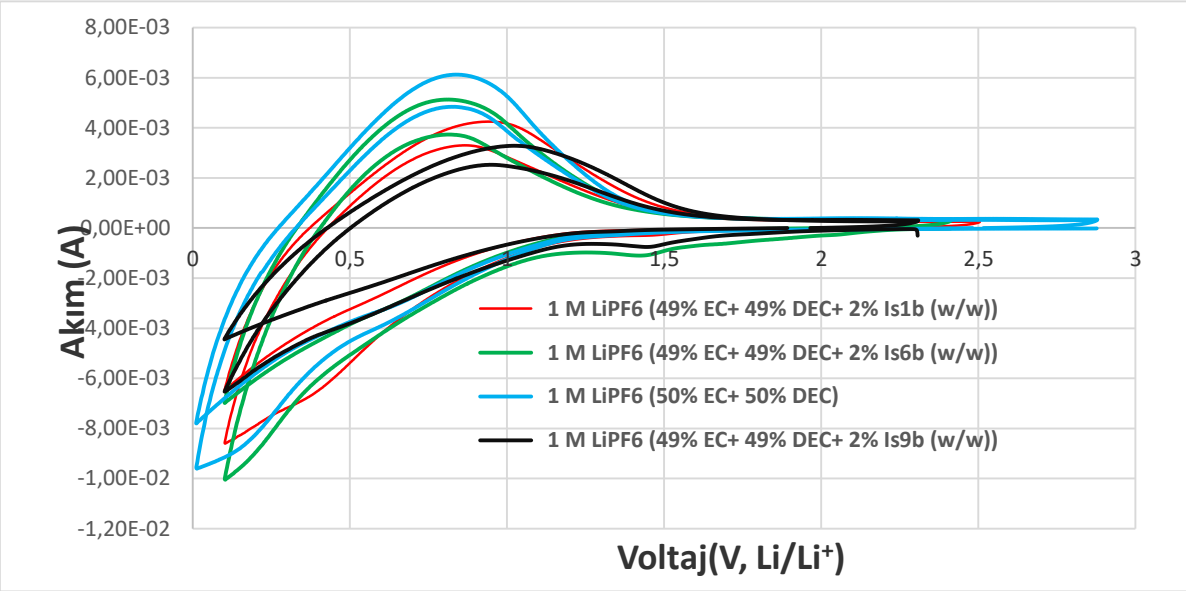
Şekil 4.52. Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları. Burada **IS=IS2, IS3, IS6** ve **IS9**

Şekil 4.53'de görüldüğü gibi ağırlıkça %2 **IS3a**, **IS6a** ve **IS9a** iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitler 1.45V (Li/Li^+) değerinde indirgenmekte; **1a**, **IS1a**, **IS2a**, **Is4a**, **IS5a** ve **IS8a** iyonik sıvısı içeren elektrolitlerin voltamoğramları katkısız olan elektrolitin voltamoğramına benzemektedir.



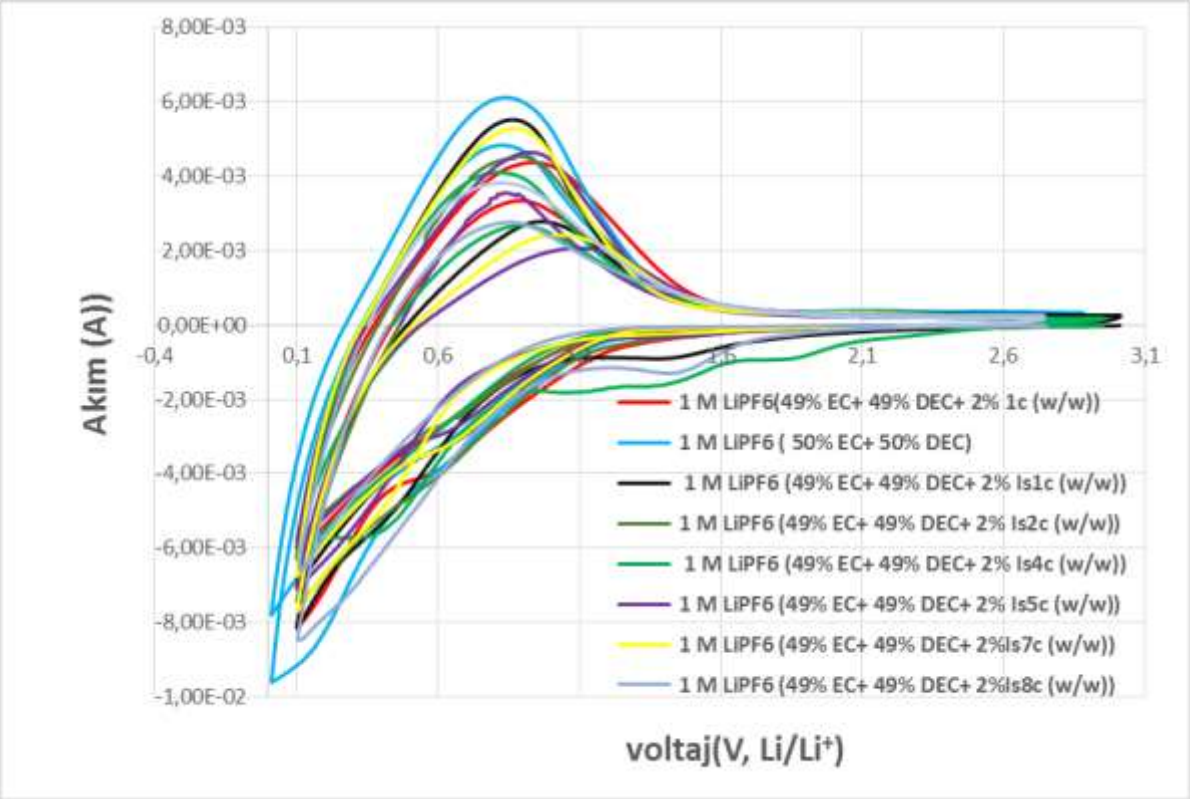
Şekil 4.53. Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları. Burada **IS=1a, IS1a, IS2a, IS3a, IS4a, IS5a, IS6a, IS8a** ve **IS9a**

Şekil 4.54'de görüldüğü gibi ağırlıkça %2 **IS6b** ve **IS9b** iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitler 1.45V (Li/Li^+) değerinde indirgenmekte; **IS1b** iyonik sıvısı içeren elektrolitlerin voltamoğramları katkısız olan elektrolitin voltamoğramına benzemektedir.



Şekil 4.54. Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları. Burada **IS=IS1b, IS6b** ve **IS9b**

Şekil 4.55'de görüldüğü gibi ağırlıkça %2 **IS1c**, **IS4c** ve **IS8c** iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitler 1.45V (Li/Li^+) değerinde indirgenmekte; **1c**, **IS2c**, **IS5c**, **IS7c** ve **IS8c** iyonik sıvısı içeren elektrolitlerin voltamoğramları katkısız olan elektrolitin voltamoğramına benzemektedir.



Şekil 4.55. Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/Grafit ve Li/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS(ağırlıkça 49:49:2)/Grafit hücrelerinin 1. ve 5. döngü dönüşümlü voltamogramları. Burada **IS=1c, IS1c, IS2c, IS4c, IS5c, IS7c** ve **IS8c.**

4.7.2.3. Şarj/deşarj kapasitesi ve döngü performansının belirlenmesi

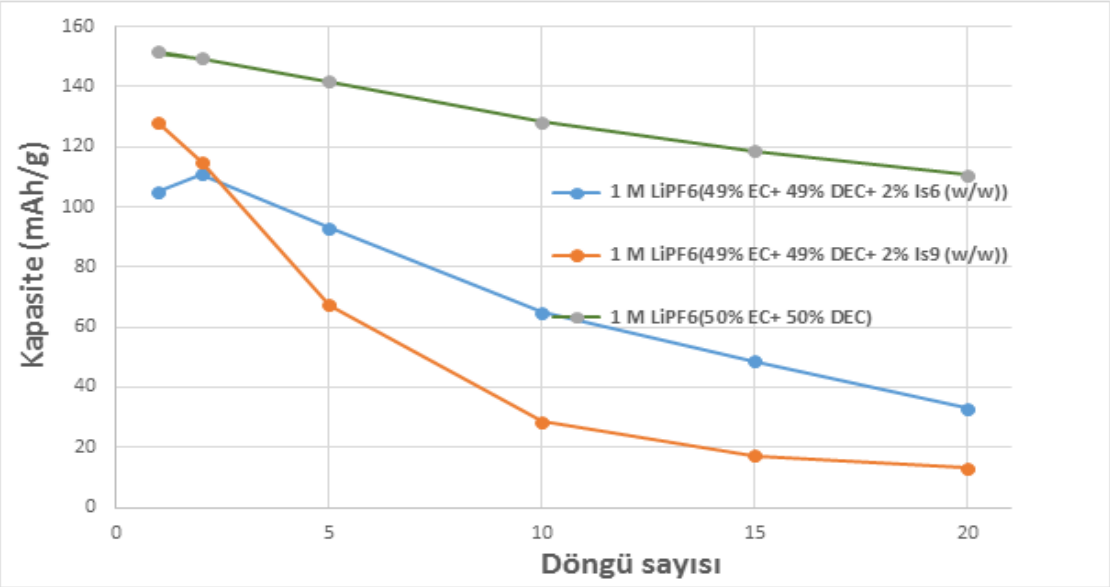
Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ve Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ tam hücrelerinin 0.1C (16 mAh/g katot kütlesine göre) akım yoğunluğu ve 2.8-4.2 V voltaj aralığında deşarj kapasitesinin çevrim sayısı ile değişimi Şekiller 4.56-4.58'de görülmektedir. **IS6b** ve **IS9b** iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitlerin kullanıldığı piller için kapasite değeri elde edilememiştir.

Şekil 4.56'da görüldüğü gibi **IS6** ve **IS9** iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitlerin kapasite kaybı katkısız elektrolitten çok daha fazladır. Kapasite kaybının nedeni:

i) Katkılı elektrolitlerin asidik olması ve katot aktif maddenin asidik ortamda çözünmesi (Şahan vd., 2008),

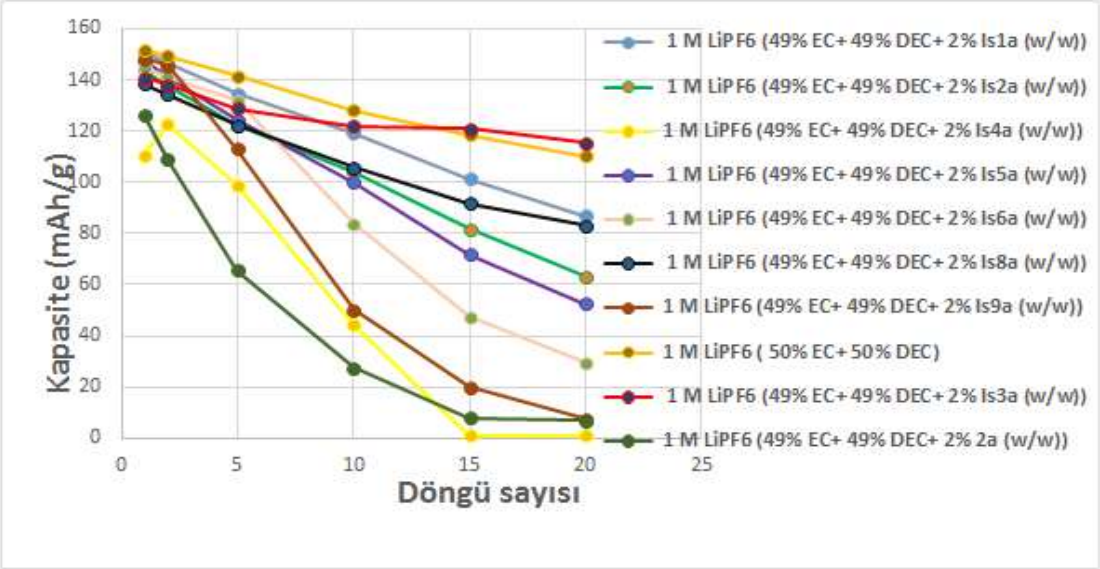
ii) İyonik sıvının anyonu olarak bulunan iyodürün 3.1V civarında yükseltgenerek bozucu etki yapması ve

iii) Elektrolitin elektrokimyasal pencere anodik sınırının (3.1V, Li/Li^+) pilin çalışma voltajı üst sınırının (4.2V) çok altında yer alması olabilir (Achiha vd., 2009).



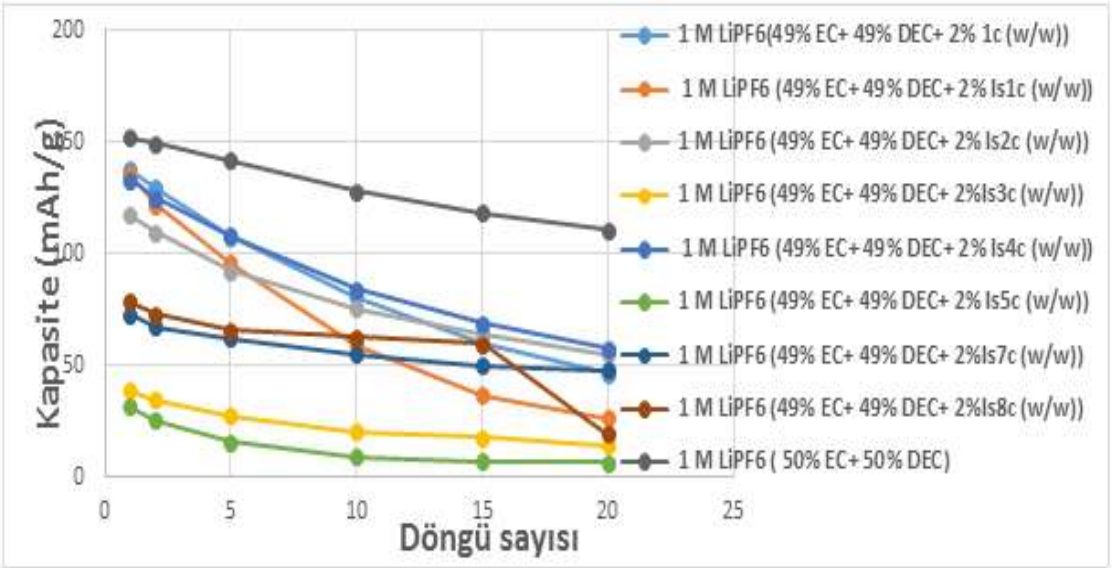
Şekil 4.56. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ve Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi. Burada **IS=IS6** ve **IS9**.

Şekil 4.57'de görüldüğü gibi **IS3a** iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitin kapasite kaybı katkısız elektrolitten düşük iken **2a**, **IS1a**, **IS2a**, **IS4a**, **IS5a**, **IS6a**, **IS8a** ve **IS9a** iyonik sıvı katkılı elektrolitlerin kapasite kaybı katkısı elektrolitten daha fazladır. Kapasite kaybının nedeni katkılı elektrolitlerin asidik olması ve katot aktif maddenin asidik ortamda çözünmesi olabilir.



Şekil 4.57. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ve Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi. Burada **IS=2a, IS1a, IS2a, IS3a, IS4a, IS5a, IS6a, IS8a** ve **IS9a**.

Şekil 4.58'de görüldüğü gibi **1c**, **IS1c**, **IS2c**, **IS3c**, **IS4c**, **IS5c**, **IS7c** ve **IS8c** iyonik sıvı katkısı içeren elektrolitlerin kapasite kaybı katkısız elektrolitten çok daha fazladır. Kapasite kaybının nedeni katkılı elektrolitlerin asidik olması ve katot aktif maddenin asidik ortamda çözünmesi olabilir.



Şekil 4.58. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ve Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi. Burada **IS=1c, IS1c, IS2c, IS3c, IS4c, IS5c, IS7c** ve **IS8c**.

Sonuç olarak, bu çalışmada sentezlenen **IS3a** iyonik sıvısının elektrolit katkı maddesi olarak kullanılması durumunda lityum iyon pilinin şarj/deşarj döngü sayısı ile kapasite kaybının azaldığı buna karşın diğer iyonik sıvıların kapasite kaybını artırdığı bulunmuştur. Kapasite kaybının muhtemel nedenleri; **i)** katkılı elektrolitlerin asidik olması ve katot aktif maddenin asidik ortamda çözünmesi, **ii)** iyonik sıvının anyonu olarak bulunan iyodürün 3.1V civarında yükseltgenerek bozucu etki yapması ve **iii)** elektrolitin elektrokimyasal pencere anodik sınırının, pilin çalışma voltajı üst sınırının (4.2V) çok altında yer alması olabilir.

4.8. İyonik Sıvıların Tribolojide Kullanımı

Triboloji sürtünme, aşınma ve yağlama konularını inceleyen bilim ve teknoloji dalıdır. Triboloji sözcüğü eski Yunan dilindeki tribo "sürtünme" ile logos "prensip veya mantık" kelimelerinden türetilmiştir. Dolayısıyla bir yorum olarak triboloji sürtünme bilimi olarak ifade edilebilir. Diğer taraftan, triboloji formal olarak ilgili nesne ve parçacıkların göreli hareketindeki etkileşim yüzeylerinin bilim ve teknolojisidir denebilir.

Triboloji alanındaki araştırmalar başlıca üç gruba ayrılır. Bu araştırmalarda genellikle malzemelerin sürtünme katsayısının ve aşınma oranlarının belirlenmesi, sürtünmeyi ve aşınmayı etkileyen doğal mekanizmaların bulunması (atmosfer, yük miktarı, hız, vb.), sürtünmeyi ve aşınmayı azaltacak malzemelerin veya endüstriyel yağlarının bulunması gibi konuları içerir. Bazı durumlarda sürtünmenin azaltılması değil çoğaltılması da gerekebilir. Örneğin fren ve debriyaj malzemelerinin sürtünme katsayılarının yüksek olması tercih edilir.

Sürtünme, teknik olarak birbiriyle temasta olan ve birbirine göre izafi hareket yapan ya da yapma eğiliminde olan iki cismin harekete karşı gösterdikleri direnç olarak tarif edilir. İki cisim arasındaki izafi hareketi meydana getirmek isteyen kuvvete karşı, cisimlerin temas yüzeyleri arasında hareketi engelleyen ve sürtünme kuvveti olarak tanımlanan bir karşı kuvvet oluşur. Sürtünme kinematik olarak, kayma, yuvarlanma ve kayma ve yuvarlanma şeklinde olur. Birbirlerine temas eden yüzeyler arasında izafi hareket yoksa statik sürtünmeden söz edilir. İzafi hareket iki cisim yüzeyleri arasında mevcutsa bu durumdaki sürtünmeye dinamik veya kinetik sürtünme denir. Sürtünme kuvveti sabit değildir ve sürtünme katsayısına bağlıdır ve bu katsayının değişimiyle beraber değişir. Sürtünme katsayısı statik sürtünme durumunda en büyük değerini alır. Dolayısıyla sürtünme kuvveti de izafi hareketin başlangıcından hemen önce en büyük değerini almış olur. İzafi hareket yapan cisimlerin söz konusu yüzeyleri arasına yağlayıcı bir madde konulup konulmaması açısında sürtünme, kuru sürtünme, sıvı sürtünme ve bu iki sürtünme türü arasında kalan yarı sıvı sürtünme olmak üzere üç durumda incelenir. Aşınma, birbirine temas eden ve birbirlerine göre izafi hareket yapan sürtünme halindeki cisimlerin yüzeylerinde sürtünme etkisiyle oluşan ve istenilmeyen malzeme

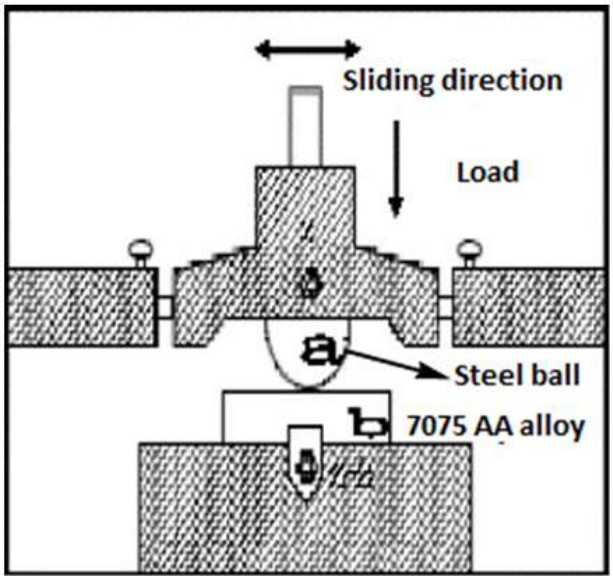
kaybıdır. Bunun sonucu olarak makine elemanları giderek aşınır ve fonksiyonlarını sıhhatli olarak yerine getiremez hale gelir. Belli başlı aşınma türleri; adhezyon aşınması (yapışma), abrazyon aşınması, yorulma (pitting)'dır. Korozyon kimyasal ve elektrokimyasal bir aşınma türüdür ve Triboloji biliminin konusu değildir.

Sürtünmeyi azaltmak, aşınmayı kısmen ya da tamamen önlemek ve sıcaklığın yükselmemesini temin etmek gayeleriyle birbirlerine temas eden makine elemanları arasında yağlayıcılar kullanılırlar. Yağlama, katılar arasındaki teması önlemeyi başarırsa, malzemedeki hareket ve gerilmelere direnç kazandıran yırtılma eylemi, yağlama işlemi sırasında veya yağlayıcı ile katı madde arasındaki sınırda gerçekleşecektir. Yağlayıcılar katı, sıvı, yarı katı (gresler) ve gaz yağlayıcılar olmak üzere dört gruba ayrılırlar. Yağlayıcı maddelerden beklenen özellikler kuru ve sıvı sürtünme hallerinde farklıdır. Sıvı sürtünme halinde yağlayıcıların viskozitesi (akışkanlık) önem kazanırken, yarı sıvı sürtünme halinde yağlayıcıların ıslatma kabiliyeti ve buna bağlı olarak kimyasal bileşimi ön plana geçer. Bu sebeple sıvı sürtünme halinde sıvı ve nadiren gaz yağlayıcılar kullanılırken, yarı sıvı sürtünme halinde katı ve katkılı sıvı yağlayıcılar kullanılmaktadır. Adhezyon, abrazyon ve korozyon aşınmalarının önlenmesinde yağlayıcıların önemi çok büyüktür.

Bu çalışmada, yeni fosfazen-esaslı iyonik sıvıların metal-metal temasında Sürtünme Katsayısı (COF) ve aşınma testleri gerçekleştirildi.

4.8.1. Deneysel prosedür

İyonik sıvıların tribolojik özellikleri, 100Cr6 çelik bilyenin (Ø6 mm) üst sabit bir örneğinden ve 7075AA alüminyum alaşımından daha düşük hareketli bir numuneden oluşan plakalı bilyalı, karşılıklı sürtünme testi konfigürasyonu altında incelendi (Şekil 4.59). Sürtünme testinden önce 7075AA alüminyum alaşımının yüzeyi aynaya benzer bir yüzey elde etmek için parlatıldı. Sürtünme testi, 0.04 m / s kayma hızı altında 10 mm'lik bir vuruş boyu ile 3 N'lik normal yükte gerçekleştirildi. Kaplanan toplam mesafe 120 m'dir. Sürtünme testinden önce beş plakalı yağlayıcı bilye plakası temas alanına sokulmuştur. Sürtünme katsayısı değerleri, 40 Hz'lik bir edinim hızında kaydedildi. Sürtünme testinden sonra, malzeme hacim kaybı, maksimum aşınma derinliğinin belirlenmesine izin veren bir Ambios Technology XP-2 yüksek çözünürlüklü yüzey profilometresi kullanılarak numune yüzeyinin aşınma izi profilinden tahmin edildi.



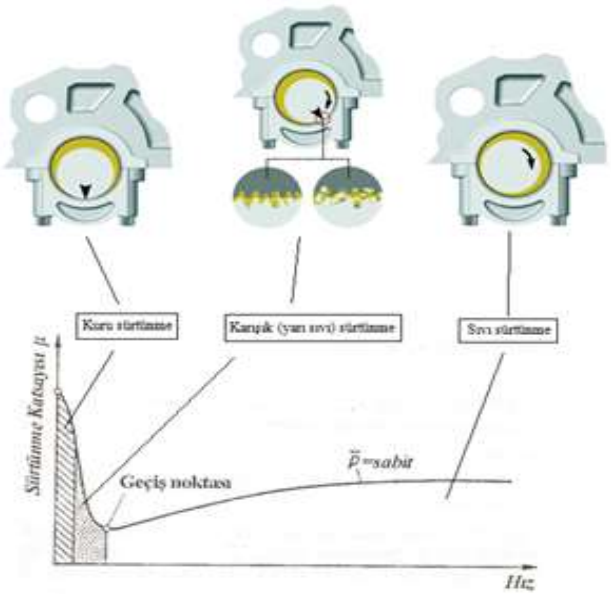
Şekil 4.59. Sürtünme ve aşınma test cihazı

4.8.2. Sonuçlar ve değerlendirme

Spesifik fiziksel ve kimyasal özelliklere sahip olan iyonik sıvılar, endüstride mevcut durumda kullanılan ve çevreye verdiği zararlar açısından da değerlendirildiğinde yeni nesil çevre dostu iyonik sıvıların özellikle tribolojik uygulamalarda kullanımları gün geçtikçe önem kazanmaktadır.

Farklı çözücüler kullanılarak hazırlanmış iyonik sıvılar ile yapılan triboloji deneylerinde elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde özellikle **IS1b-IS9b** (DMSO) ve **IS1a-IS9a** (EtAc) kodlu numunelerin sürtünme katsayılarının ve aşınma davranışlarının **IS1-IS9** (DMF), **IS1a-IS9a** (DMF), kodlu numunelerin sürtünme ve aşınma davranışlarına göre daha iyi sonuçlar verdiği görülmektedir. Ancak, bu elde edilen deney sonuçlarının ileri tetkikler ile değerlendirilmesi gerekmektedir. Örneğin, aşınma kayıplarının hesaplanması için aşınma bölgesinden alınan yüzey görünüşleri incelendiğinde bazı iyonik sıvılar için yüzey bölgesinde aşırı plastik deformasyon ve bazılarında ise ileri abrazif asınam izlerine belirlenmiştir. Bu durumda kullanılan iyonik yağların ara yüzeyde gerekli sıvı-sıvı temasını sağlayamadığı ve yer yer sıvı katı ve hatta katı-katı temasının gerçekleştiği sonucu çıkarılmaktadır.

Bu durumda hazırlanan iyonik yağlar için stribeck eğrilerini çıkarılması gereklidir. Stribeck eğrisi, hidrodinamik, karışık ve sınır yağlama da dâhil olmak üzere tüm yağlama dağılımında sürtünme değişiminin genel bir görünümünü vermektedir. Sürtünme katsayısı ile bağıl hız yağ viskozitesi ve yük değişimi kullanılarak oluşturulan bu eğri sıvı-sıvı yani hidrodinamik çalışma koşulunun hangi şartlarda oluşacağını göstermektedir. Bu çalışmada da bu tür bir deneysel optimizasyon ile elde edilen iyonik yağlar için stribeck eğrileri oluşturulması planlanmaktadır.



Şekil 4.60. Şematik stribeck eğrisi

İyonik sıvıların farklı miktarlarda 50 mL etil asetattaki çözeltilerinin yüzey gerilimi Tablo 4.10'da verilmiştir.

Tablo 4.10. İyonik sıvıların yüzey gerilimleri

İyonik Sıvı	**(g iyonik sıvı/50 ml EtAc)**		
	0.4	**0.8**	**1.6**
IS1a	23.542	23.629	23.952
IS2a	24.028	23.984	23.952
IS3a	23.786	23.777	-
IS4a	23.73	23.846	23.844
IS5a	23.728	23.846	-
IS6a	23.693	23.649	-
IS7a	23.663	23.614	23.688
IS8a	23.611	23.71	-
IS9a	23.635	23.705	23.739
15W40	31.001		

Ayrıca iyonik yağların yüzey ile olan etkileşimleri de önemli bir parametredir. Yağlama sonucunda yüzeyde nasıl bir yağ filmi tabakasının oluştuğu ve bu tabakanın kimyasal olarak yüzey ile nasıl tepkimeye girdiği oluşan filmin kimyasal kompoziyonuda detaylı bir şekilde incelenmelidir. Literatürdeki çalışmalar gözden geçildiğinde XPS (X-ray Photo Electron Spektroskopi) yöntemi kullanılarak oluşan film tabaksı kantitatif olarak belirlenmektedir. Bu çalışmada da XPS analizleri de planlanmaktadır.

4.8.2.1 Sürtünme katsayısı (COF) ve aşınma izi

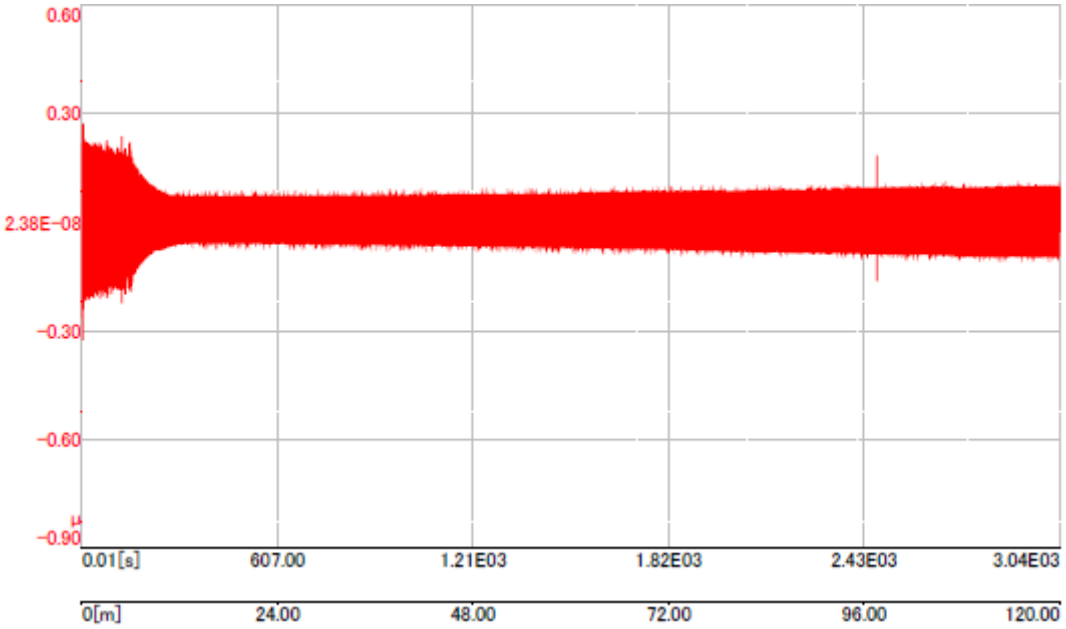
İyonik sıvılar **IS1-IS9** (DMF), **IS1a-IS9a** (DMF ve EtAc), **IS1b-IS9b** (DMSO)' nin sürtünme katsayıları (COF) karşılaştırıldığında, DMF de çözülen iyonik sıvıların sürtünme katsayısı yüksek değerlerde başlamakta ve daha sonra **IS1a** (DMF), **IS4a** (DMF) ve **IS5a** (DMF)'da olduğu gibi sabit bir değere düşmüştür. Metal-metal temasında benzer davranış gözlenir, ancak sabit durum konumuna gelme zamanı (dinamik COF) dikkate alınması gereken önemli bir parametredir. **IS1b-IS9b** (DMSO) iyonik sıvıları hemen hemen tüm örneklerde benzer davranış göstermiştir. Sürtünme katsayısı test boyunca sabit kalmıştır. Metal-metal teması sağlanmıştır. Bilye ile plaka arasında etkili bir yağlamanın olduğunu söyleyemeyiz. EtAc'da çözülen iyonik sıvılar DMF'de çözülen iyonik sıvılara benzer bir davranış gösterdi. Ama sorun şu ki zaman geçtikçe sürtünme katsayısı bir artma eğilimlimi göstermiştir. Bunun nedeni, yüzeye bir faz dönüşümünün gerçekleşmesi olabilir. Ayrıca, tüm sıvılarda numune üzerinde bir korozyon etkisi gözlemlenmiştir. Bu korozyon sürtünme katsayısı davranışında bir başka faktör olabilir. Miktar karşılaştırıldığında, düşük sürtünme katsayılı bazı numuneler yüksek hacim kaybı göstermiştir. Bu fark aşınma mekanizması farklılıkları olabilir. Numunelerin aşınma profilleri karşılaştırıldığında, aşınma profilinde derin çizikler tespit edilmiştir. Bu durum, zemine zarar veren bir aşındırıcı aşınmayı göstermektedir (Şekil 7.196; Ekler). Ayrıca bazı örneklerde şiddetli bir plastik deformasyon gözlenmiştir (Şekil 4.63). Aşınmış yüzeylerin aşınma profilleri üzerinde daha fazla araştırma yapılmalıdır.

İyonik sıvı **IS2a** ve **IS9a**' nın çelik bilyelere karşı sürtünme aşınması süresince sürtünme katsayısının değişimi Şekil 4.61-4.62'de, diğer iyonik sıvıların sürtünme katsayısının değişimi Ek 7.9'da verilmiştir. İyonik sıvı **IS2a** ve **IS9a**' nın aşınma izi profili Şekil 4.63-4.64' de verilirken, diğer iyonik sıvıların aşınma izi profilleri Ek 7.10'da verilmiştir.

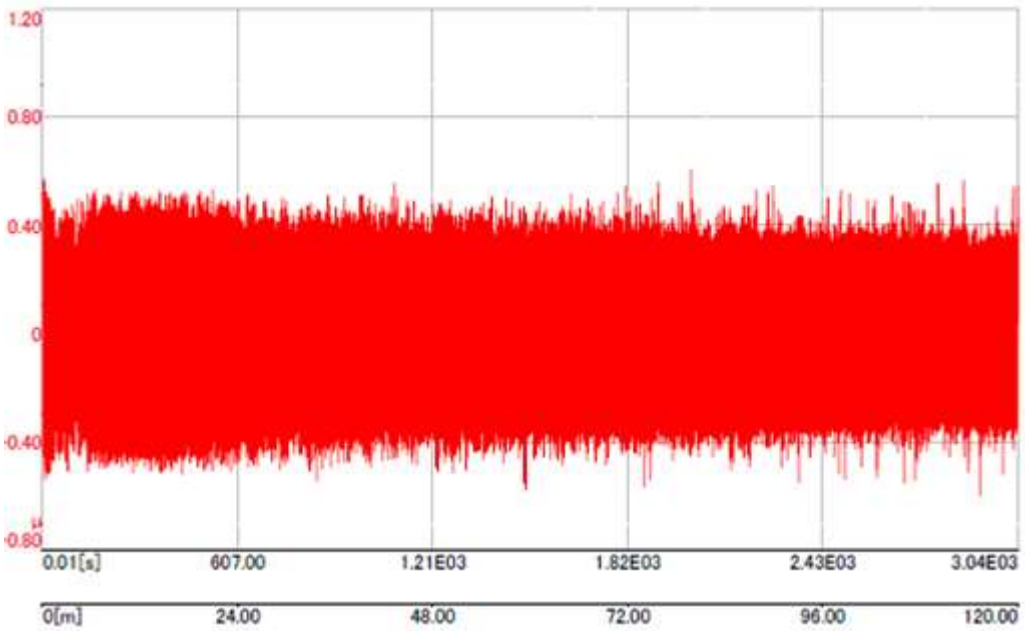
Tablo 4.11. İyonik sıvıların sürtünme katsayıları ve aşınma izleri

İyonik Sıvı	Hacimsel Kayıp				Sürtünme Katsayısı
	1	2	3	Ortalama ($1000xmm^3$)	
IS1	0.382	0.378	0.371	3.54	0.21
IS2	0.27	0.238	0.234	2.47	0.22
IS3	6.712	7.788	7.645	73.82	0.29
IS4	0.717	0.851	0.822	7.97	0.23
IS5	0.616	0.646	0.658	6.40	0.21
IS6	5.641	4.113	6.357	53.70	0.23
IS7	0.703	0.740	0.676	7.06	0.21
IS8	6.618	4.880	5.959	58.19	0.32
IS9	9.744	10.973	9.610	101.09	0.26
IS1a	0.798	0.663	0.835	7.65	0.13
IS2a	0,362	0,339	0,395	3.65	0.08
IS3a	80,692	85,454	68,727	782.91	0.58
IS4a	0.638	0.802	0.635	6.92	0.13

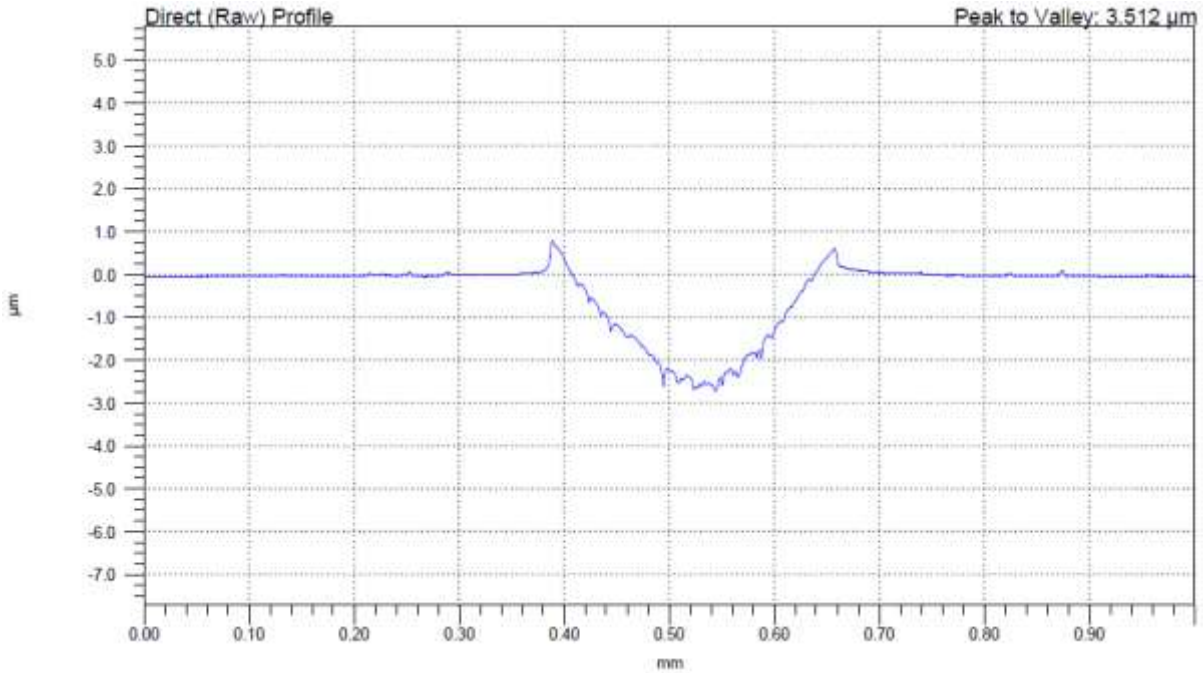
IS5a	2.037	1.727	2.020	19.28	0.07
IS6a	88,378	32,242	83,967	681.96	0.45
IS7a	0,657	0,603	0,652	6.37	0.06
IS8a	2.788	3.350	2.762	29.67	0.16
IS9a	119.225	101.371	113.935	1115.10	0.41
IS1b	12.481	9.508	10.829	109.40	0.27
IS2b	6.922	7.611	6.862	71.32	0.2
IS3b	5.139	5.200	4.624	49.87	0.23
IS4b	12.12	14.169	13.187	131.59	0.35
IS5b	5.249	4.211	9.983	44.81	0.25
IS6b	8.174	5.878	8.459	75.04	0.3
IS7b	13.026	11.279	14.807	130.37	0.28
IS8b	2.646	2.327	3.362	27.78	0.24
IS9b	7.232	8.096	6.304	72.11	0.22



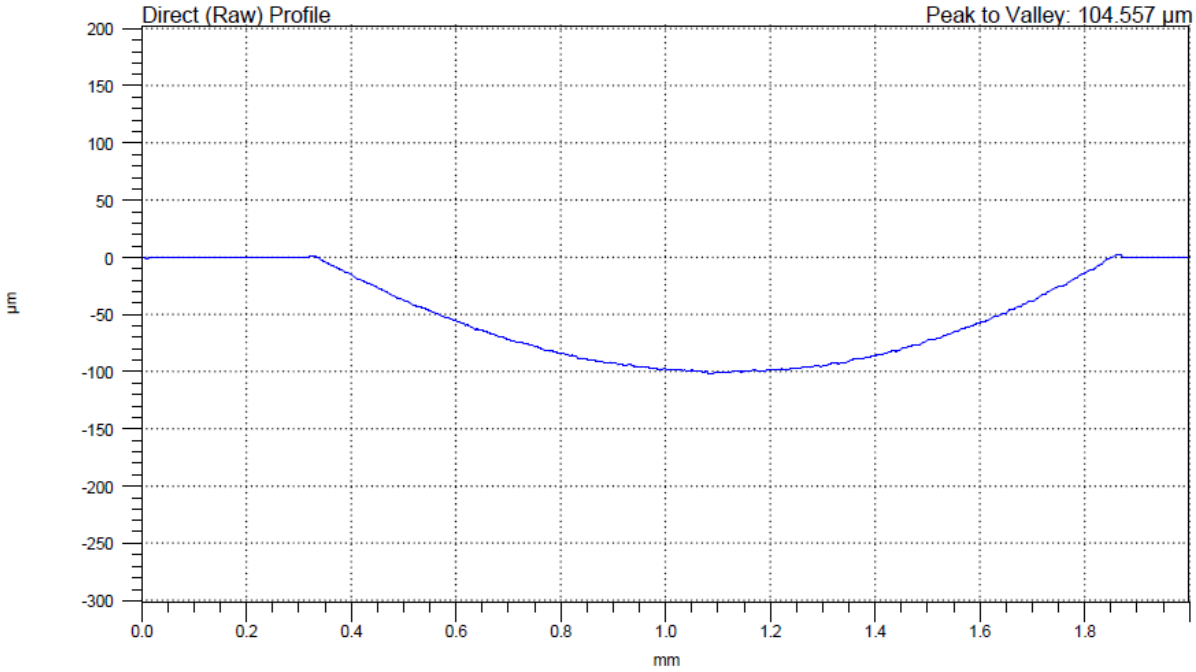
Şekil 4.61. Bileşik **IS2a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



Şekil 4.62. Bileşik **IS9a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



Şekil 4.63. Bileşik **IS2a** 'nın aşınma izi görüntüsü



Şekil 4.64. Bileşik **IS9a** ’nın aşınma izi görüntüsü

5. SONUÇ

Sonuçta, bu projede 27 yeni fosfazen-esaslı iyonik sıvı sentezlenerek element analizi, IR ve ^{1}H-, ^{13}C- ve ^{31}P-NMR teknikleri kullanılarak yapısal tanımlamaları yapıldı. Termik analiz tekniklerinden TG (DTG), DTA ve DSC kullanılarak iyonik sıvıların ısıl kararlılıkları ve sıcaklığa bağlı termal bozunma karakteristikleri ile fiziksel ve/veya kimyasal değişimleri irdelendi. Oda şartlarında sıvı ya da sıvımsı olan iyonik sıvıların (NTf_2^- içeren) vizkositeleri belirlendi. Ayrıca, bütün iyonik sıvıların frekansa bağlı *ac* (alternatif akım) iletkenlikleri ve dielektrik özellikleri tayin edildi. Diğer taraftan, yeni bu iyonik sıvıların OFET (organik alan etkili transistörler), tribolojik (sürtünme ve aşınmaya karşı yağlama-yağlayıcı özellik) ve lityum-iyon pillerde kullanımlarına yönelik çalışmalar yapıldı. Yapılan çalışmalar ışığında yeni iyonik sıvıların bu uygulamalarına yönelik sonuçları genel olarak aşağıdaki özetlendi.

a) OFET (Organic Field-Effect Transistors) Kullanımları

Fosfazen-esaslı yeni iyonik sıvıların oldukça yüksek dielektrik değerlere sahip olmaları onların OFET kullanımları için önemli ipucu vermektedir. Hatta iyonik sıvıların düşük frekanslarda da çok yüksek dielektrik değerleri bunların elektrik çift tabaka (EÇT) oluşumu için önemli bir parmetredir. İyonik sıvıların yüksek dielektrik sabitleri ve angström mertebesinde oluşan elektrik çift tabaka arayüzleri, OFET'lerde yüksek kapasitans değerlerini doğurmaktadır. Bu da OFET'lerde, düşük anahtarlama voltajı, yüksek hız ve yüksek yük taşıyıcı yoğunluğu gibi yüksek performans değerlerin elde edilmesine neden olmaktadır. Sonuçta, bu iyonik sıvıların dayalı OFET'ler oluşturmakta, yani elektrokromik özellikli cihazlarda hızlı anahtarlama yapılabilme özelliği taşımaktadırlar. Dolayısıyla, yeni fosfazen-esaslı iyonik sıvıların yüksek dielektrik sabitleri ve kısa durulma zamanları sebebiyle Organik Alan Etkili Transistörlerde (OFET) geçit (gate) tabakası olarak kullanılmalarında oldukça avantaj sağlayacaktır. Tespit edilen bilgi, bu araştırmanın en önemli çıktısı olup bu alanla ilgili ileri çalışmalar planlanma aşamasındadır.

b) Lityum-iyon pillerinde kullanımları

Bu çalışmada, yeni iyonik sıvıların lityum-iyon pillerinde alternatif elektrolitler olarak doğrudan kullanımları hedeflenmişti. Yapılan denemelerde bu iyonik sıvıların ticari lityum-iyon pillerde kullanılan $LiPF_6$ tuzunu yeteri oranda çözemediği belirlenmiş, ticari elektrolitlere [*1M $LiPF_6$, ağırlıkça %50 etilen karbonat (EC)+%50 dietil karbonat (DEC)*] ağırlıkça % 2 oranında iyonik sıvı ilave edilerek elektrolit katkı malzemesi olarak kullanımları araştırılmıştır. Yapılan çalışmalarda, $[P_12P_{33}3N][NTf_2]_4$ (**IS3a**) iyonik sıvısının elektrolit katkı maddesi olarak kullanılması durumunda; lityum-iyon pilinin şarj/deşarj döngü sayısı ile kapasite kaybının

azaldığı, buna karşın diğer iyonik sıvıların ise lityum-iyon pilinin kapasite kaybını artırdığı görülmüştür. Bu sonuç, en azından **IS3a**'nın lityum-iyon pillerinde kapasite kayıplarını önlemek için kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Son zamanlarda yapılan çalışmalarla bazı üstün özellikleri dolayısıyla lityum-iyon pillere alternatif, hatta onların yerine geçme potansiyeli olan Al esaslı pillerin yoğun bir şekilde araştırıldığı bilinmektedir. Bu iyonik sıvıların, pil oluşum sisteminin farklılığı dolayısıyla Al esaslı pillerde elektrolitler olarak kullanımlarının mutlaka denenmesi gerektiği öngörülmektedir.

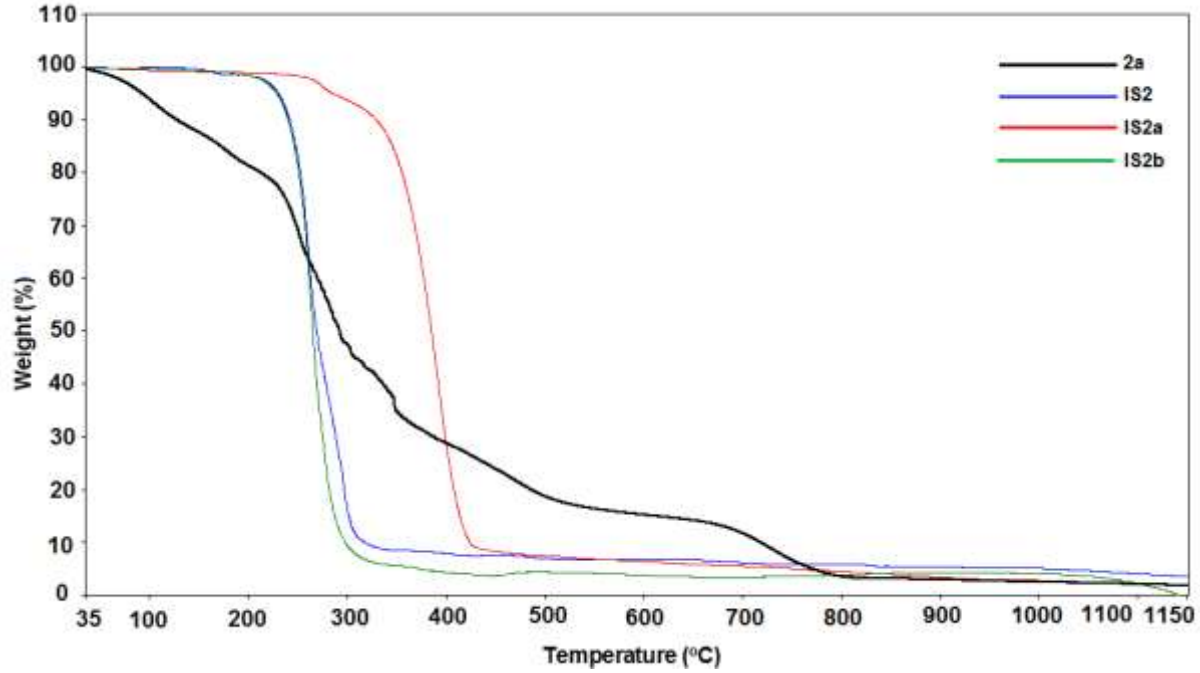
c) Tribolojik Özellikleri

Yeni fosfazen-esaslı iyonik sıvıların tribolojik özelliklerini belirlemek üzere yağlama ya da yağlayıcı kapasiteleri metal-metal temasında sürtünme katsayısı (COF) ve aşınma testleri yapılarak tayin edildi. Test sonuçları, iyonik sıvıların beklendiği gibi yağlama-yağlayıcı özelliklerinin olduğunu gösterdi. Ancak, zamanla aşınma kayıplarının yaşanmasına bağlı olarak metal-metal yüzeyinde bir sürtünmeyle aşınma izlerinin oluştuğu, dolayısıyla da, bilye ile plaka arasında etkili bir yağlamanın oluşmadığı tespit edildi. Diğer taraftan, iyonik yağların yüzey ile olan etkileşimleri önemli bir parametre olduğundan yağlama sonucunda yüzeyde nasıl bir yağ filmi tabakasının oluştuğu ve bu tabakanın kimyasal olarak yüzey ile nasıl tepkimeye girdiğinin tespiti; oluşan filmin kimyasal kompoziyonunun detaylı analizi ile mümkün olabilecektir. Literatür çalışmaları incelendiğinde, XPS (X-ray Photo Electron Spektroskopi) yöntemi kullanılarak oluşan film tabakası kantitatif olarak belirlenebilmektedir. XPS analizleri ve tüm yağlama (hidrodinamik, karışık ve sınır yağlama vb.) dağılımınlarında sürtünme değişiminin genel bir görünümünü veren stribeck eğrilerin belirlenmesi; yeni iyonik sıvıların tribolojik özelliklerinin daha net ortaya konması açısından planlanan ileri çalışmalar arasında yerini almıştır.

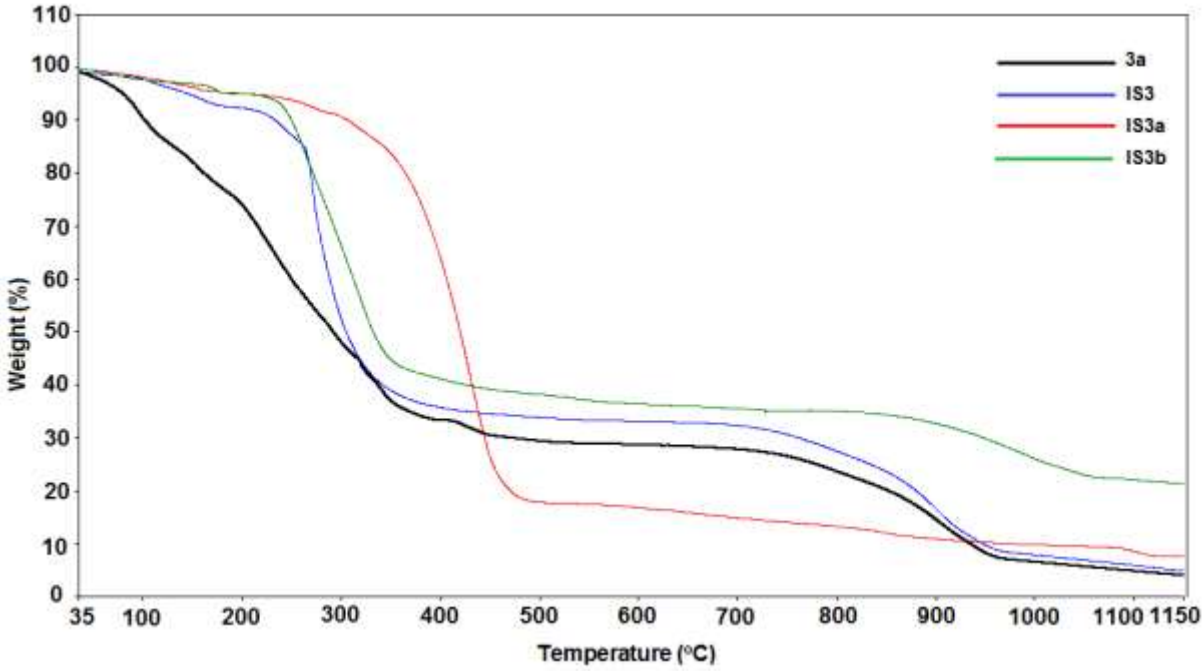
Fosfazen-esaslı yeni iyonik sıvıların bu uygulamaları yanında daha birçok farklı uygulamaları (*biokütlenin izlenmesi, metal elde etme, yakıt pilleri, elektrooptik, ısı transferi ve kuru temizleme vb.*) araştırılabilir. Daha çevreci ve daha kararlı kimyasallar grubunda olan fosfazen-esaslı iyonik sıvılar, özellikle de yanma mukavemetlerinin oldukça yüksek olması dolayısıyla askeri amaçlı tekstil ürünleri başta olmak üzere bütün tekstil, plastik ve yapı malzemelerin yanma dayanımlarını artırmak, hatta yeni yanmaz malzemelerin üretimi için de kullanılabilirler.

7. EKLER

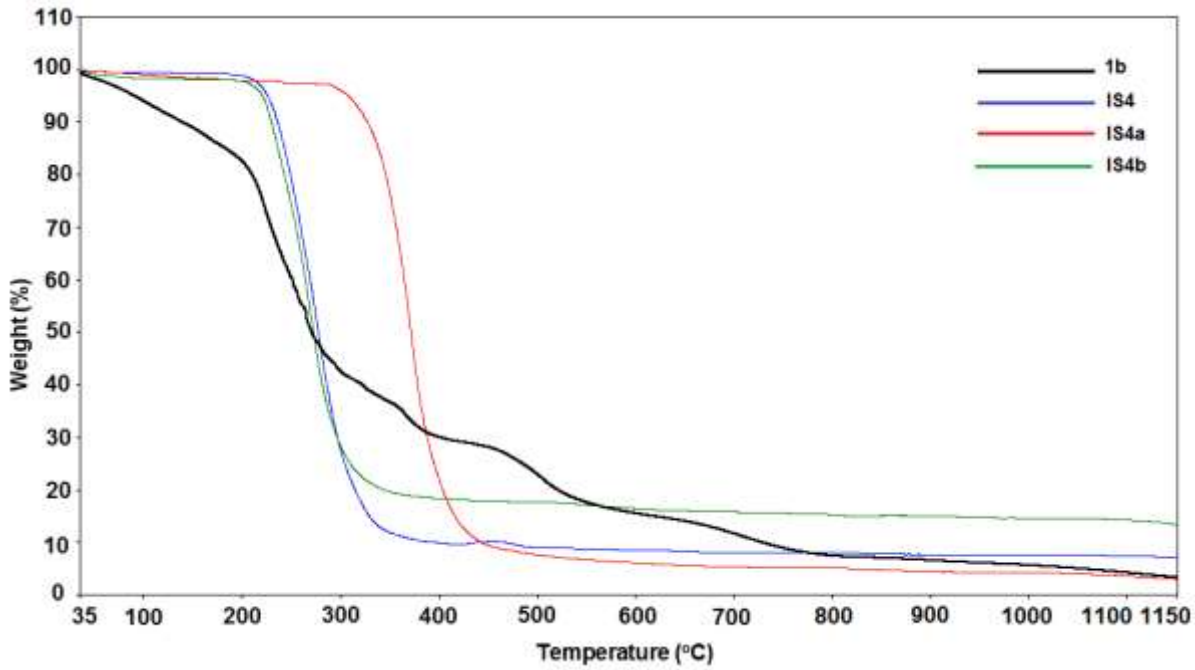
7.1 TG Eğrileri



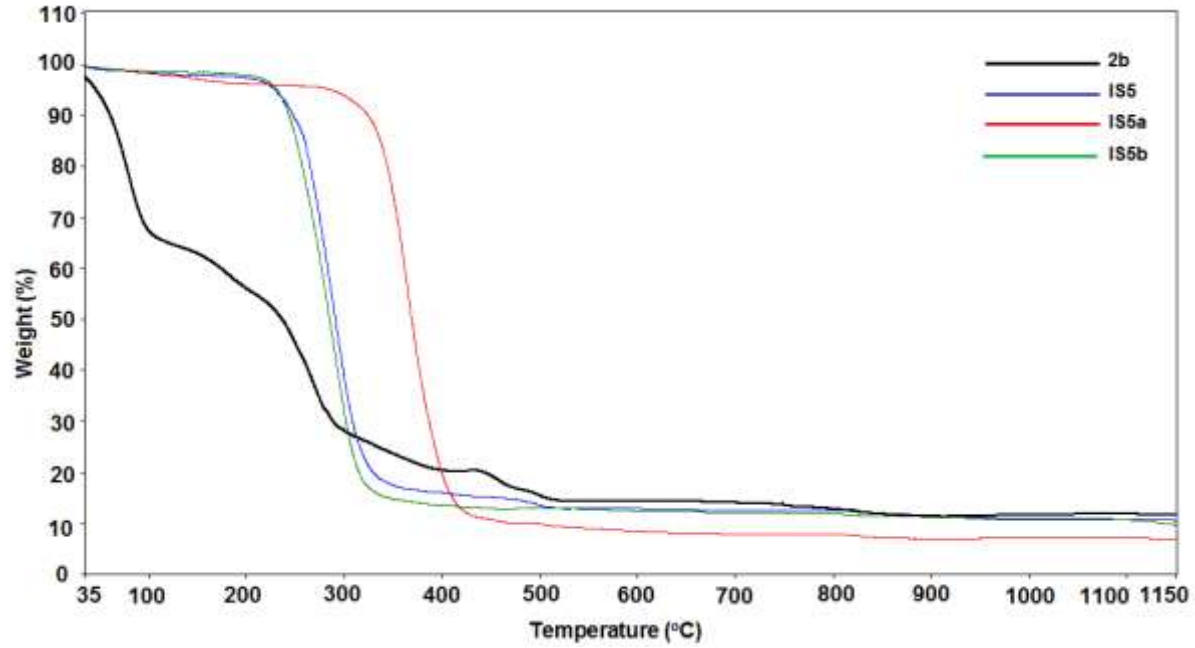
Şekil 7.1. Bileşik **2a**, **IS2**, **IS2a** ve **IS2b**' nin TG eğrileri



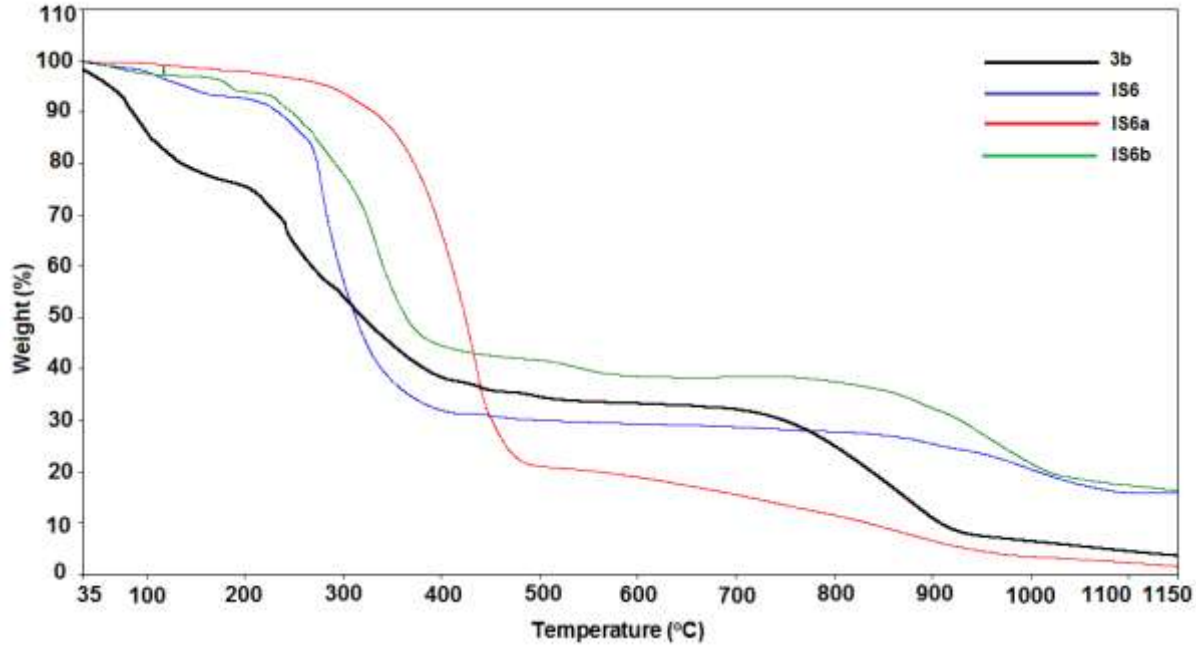
Şekil 7.2. Bileşik **3a**, **IS3**, **IS3a** ve **IS3b**' nin TG eğrileri



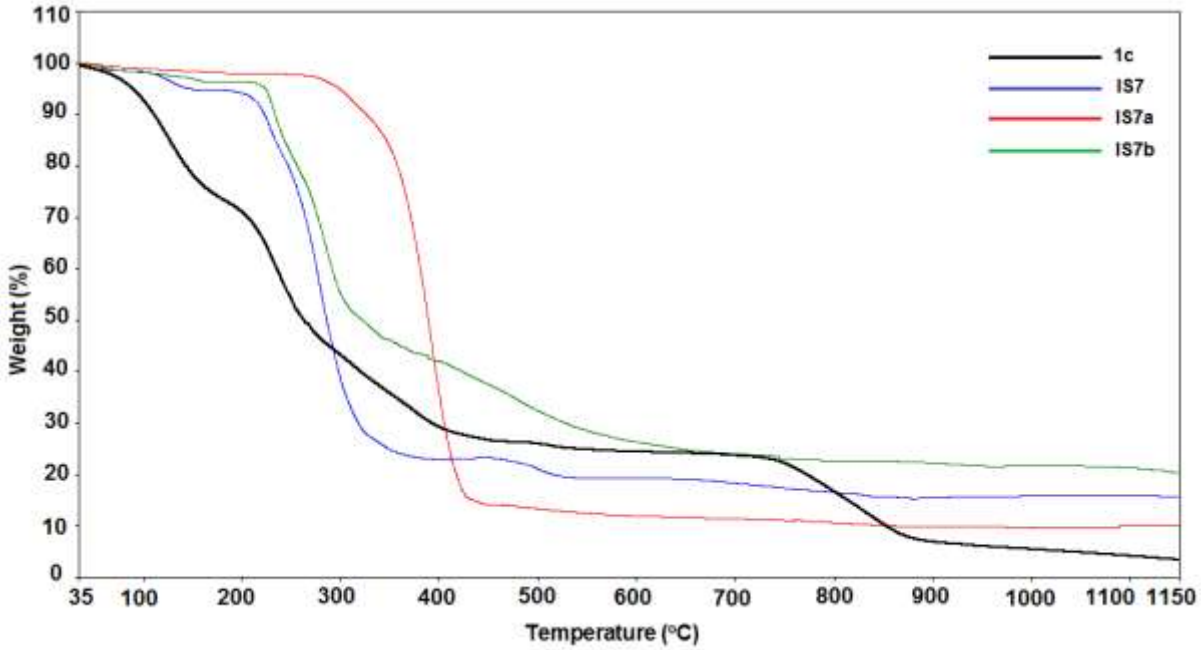
Şekil 7.3. Bileşik **1b**, **IS4**, **IS4a** ve **IS4b**' nin TG eğrileri



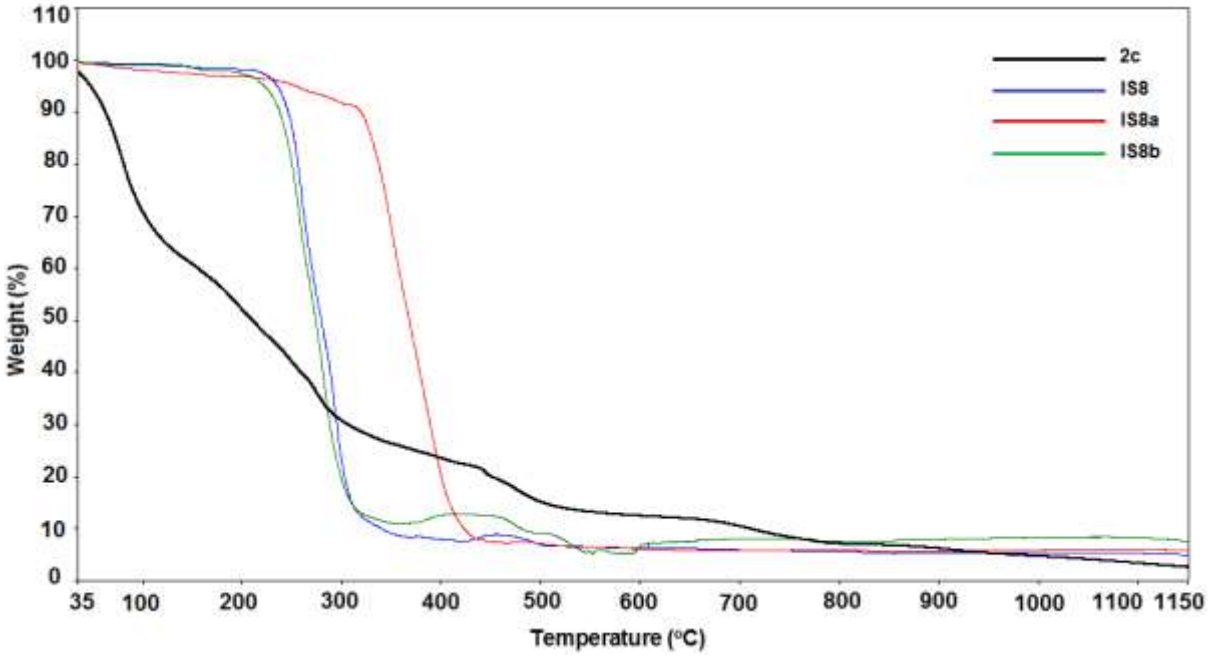
Şekil 7.4. Bileşik **2b**, **IS5**, **IS5a** ve **IS5b**' nin TG eğrileri



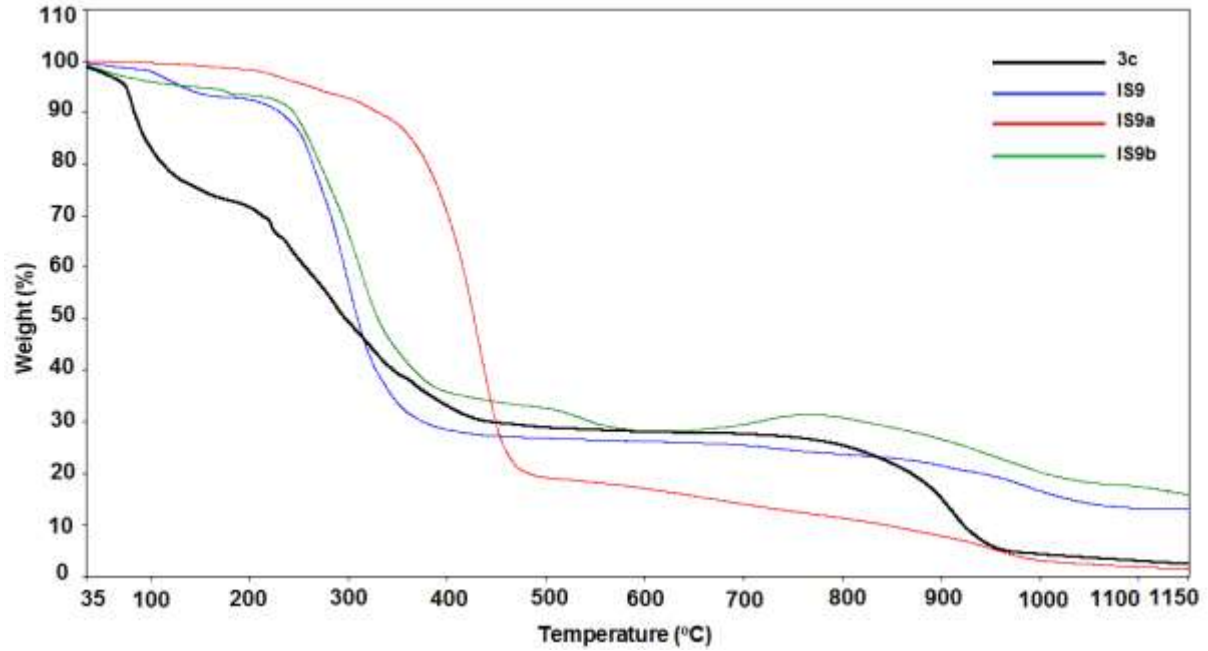
Şekil 7.5. Bileşik **3b**, **IS6**, **IS6a** ve **IS6b**' nin TG eğrileri



Şekil 7.6. Bileşik **1c**, **IS7**, **IS7a** ve **IS7b**' nin TG eğrileri

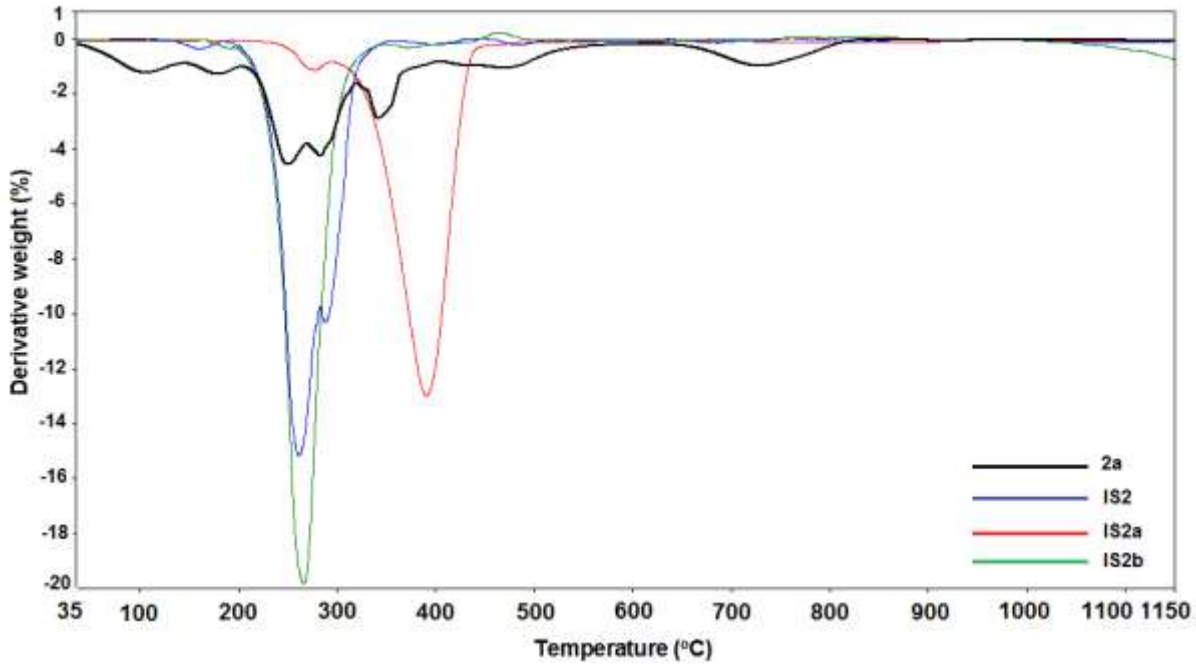


Şekil 7.7. Bileşik **2c**, **IS8**, **IS8a** ve **IS8b**' nin TG eğrileri

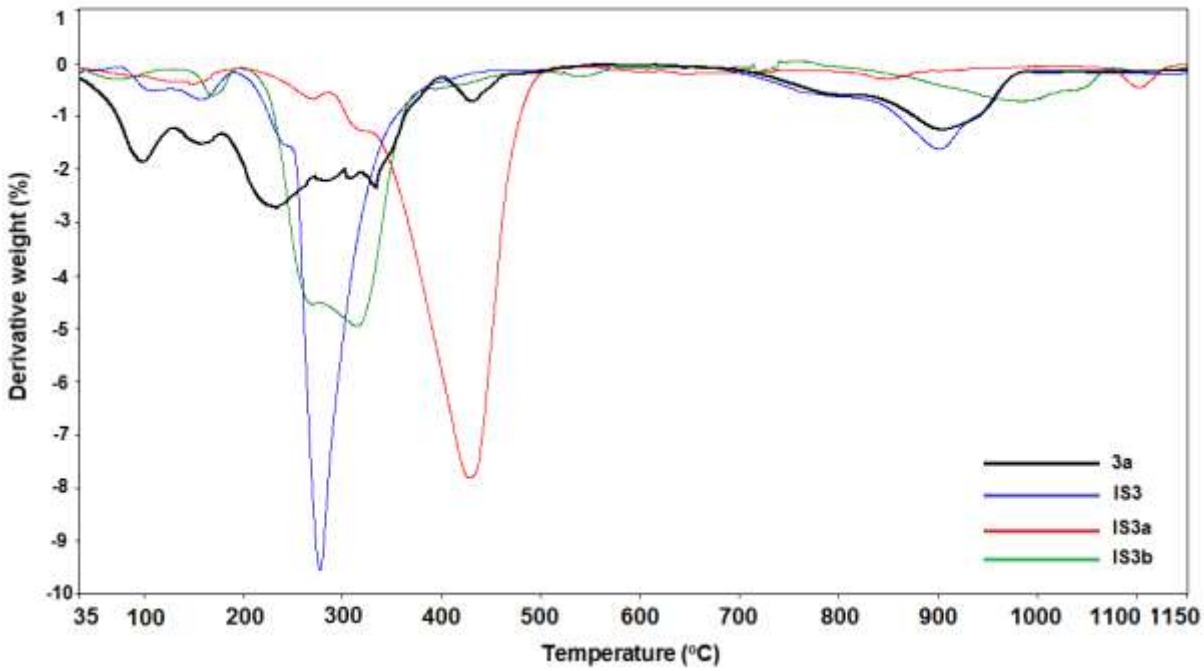


Şekil 7.8. Bileşik **3c**, **IS9**, **IS9a** ve **IS9b**' nin TG eğrileri

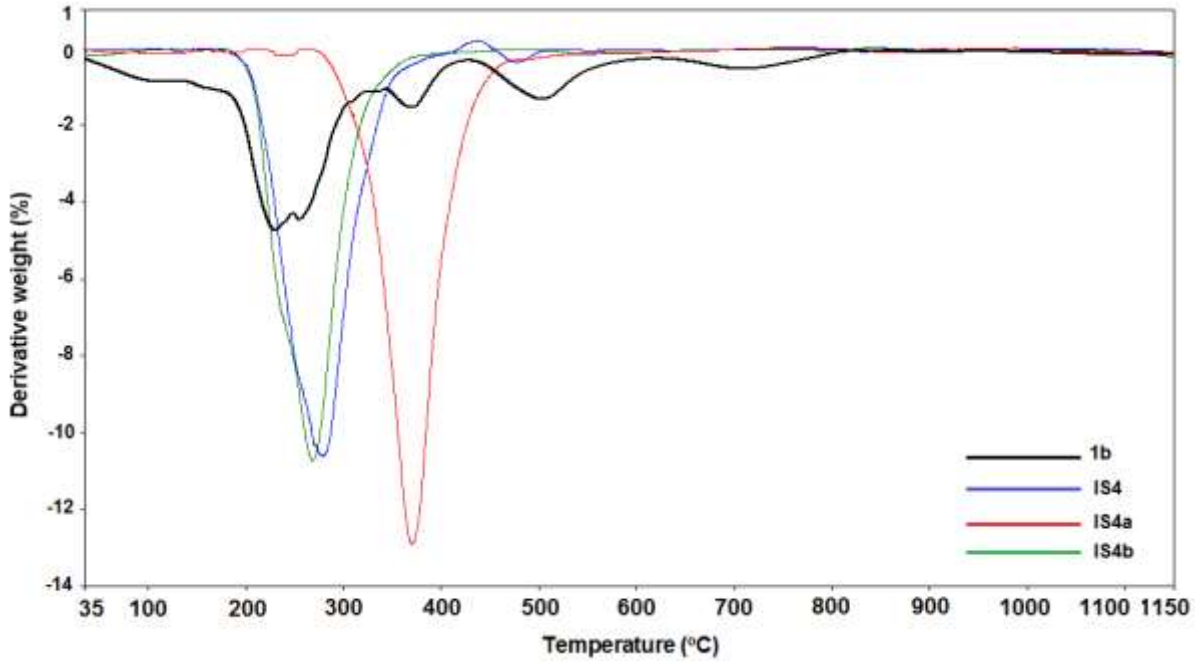
7.2 DTG Eğrileri



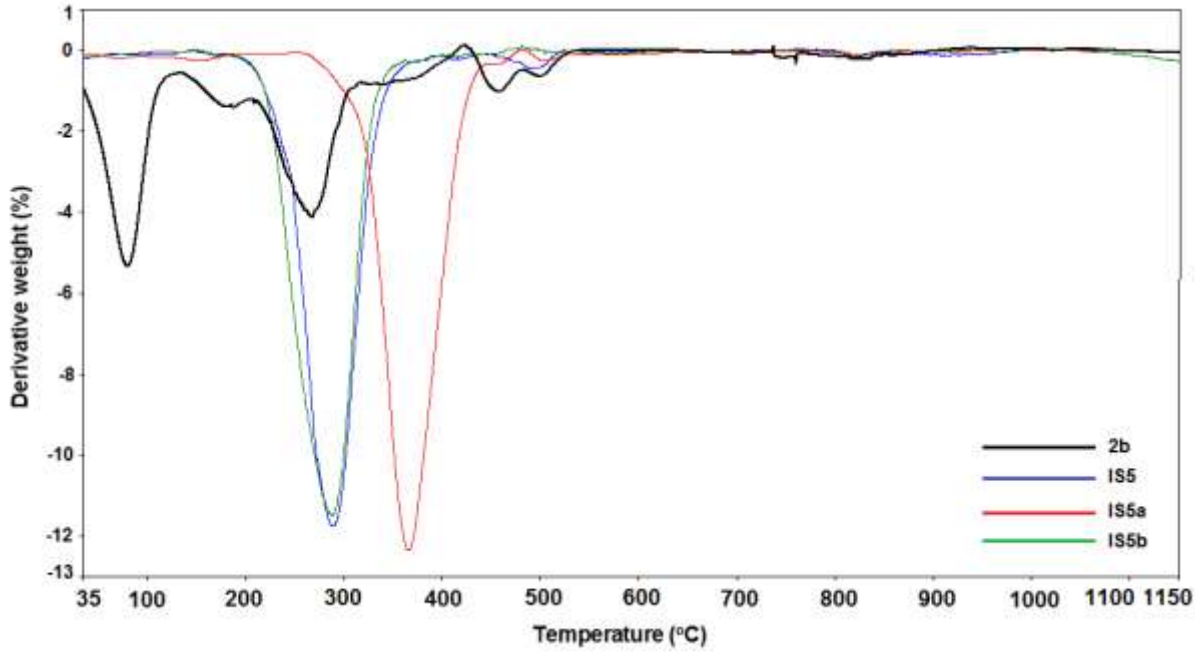
Şekil 7.9. Bileşik **2a**, **IS2**, **IS2a** ve **IS2b**' nin DTG eğrileri



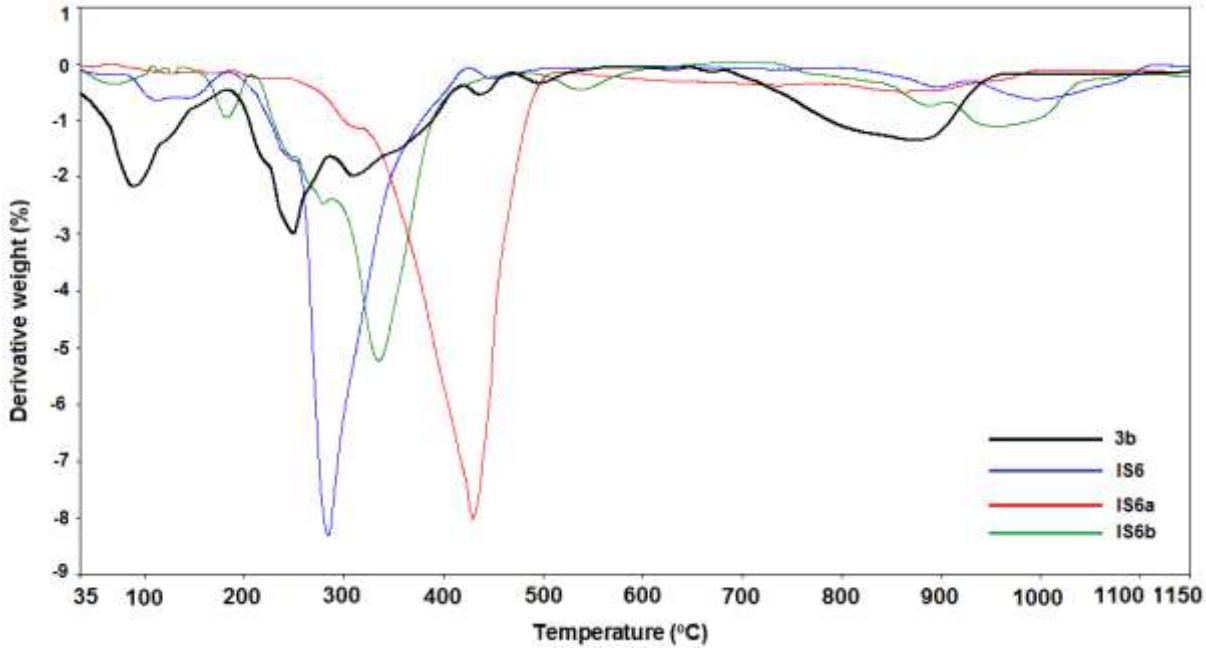
Şekil 7.10. Bileşik **3a**, **IS3**, **IS3a** ve **IS3b**' nin DTG eğrileri



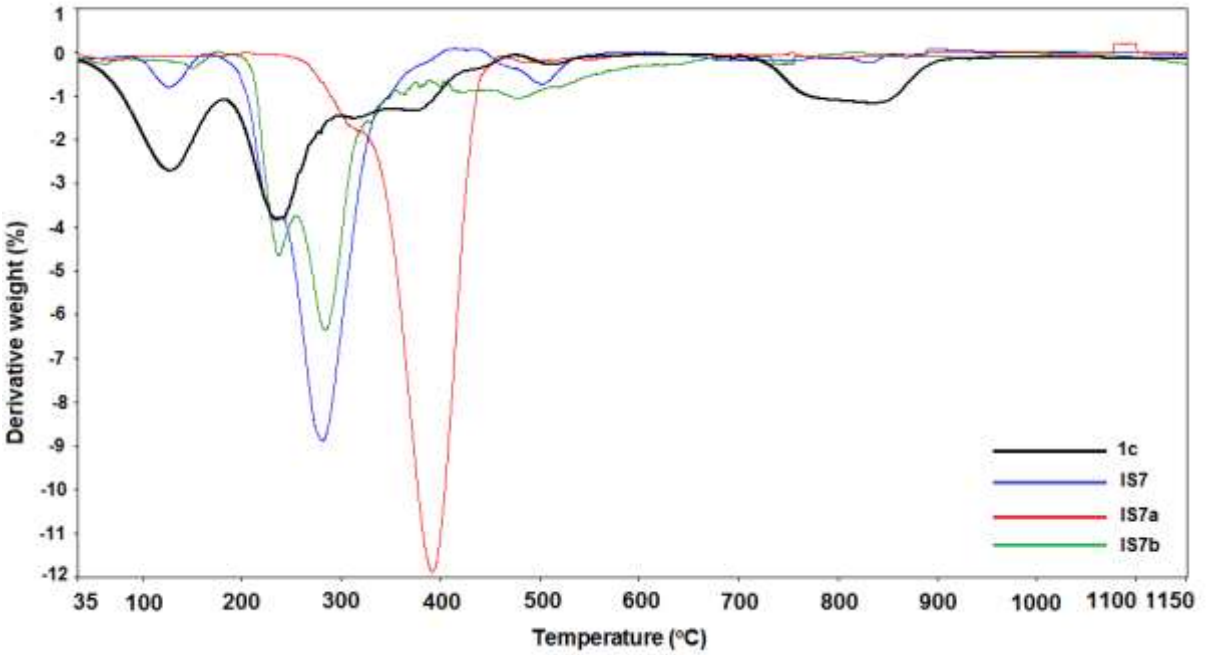
Şekil 7.11. Bileşik **1b**, **IS4**, **IS4a** ve **IS4b**' nin DTG eğrileri



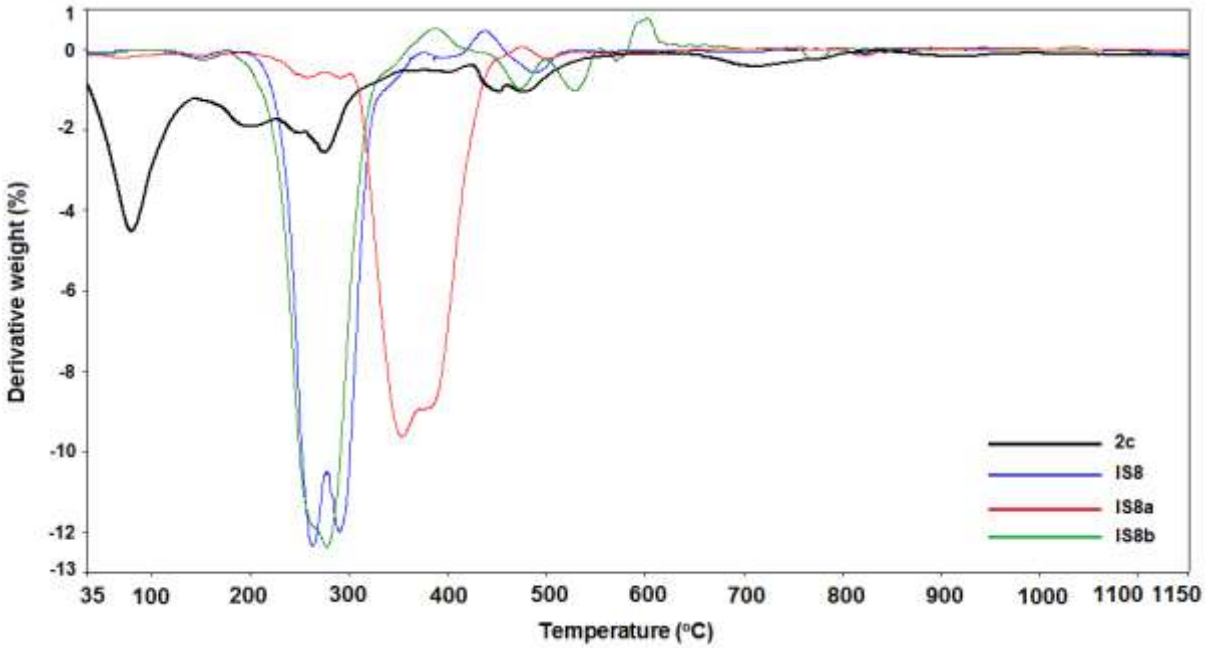
Şekil 7.12. Bileşik **2b**, **IS5**, **IS5a** ve **IS5b**' nin DTG eğrileri



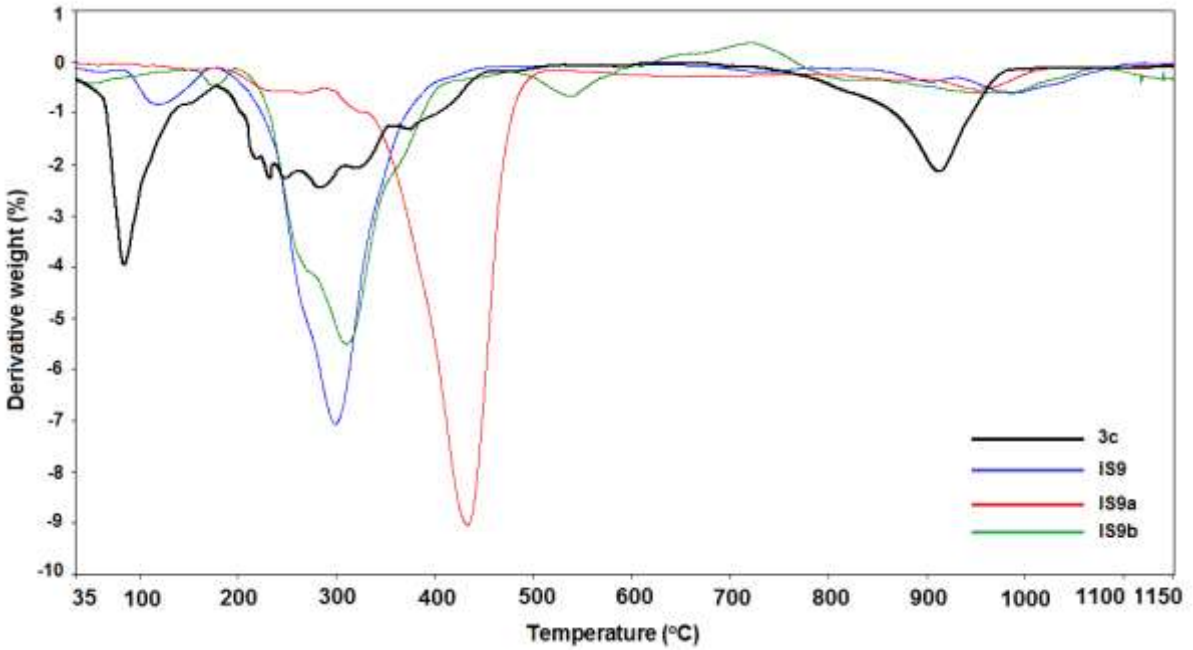
Şekil 7.13. Bileşik **3b**, **IS6**, **IS6a** ve **IS6b**' nin DTG eğrileri



Şekil 7.14. Bileşik **1c**, **IS7**, **IS7a** ve **IS7b**' nin DTG eğrileri

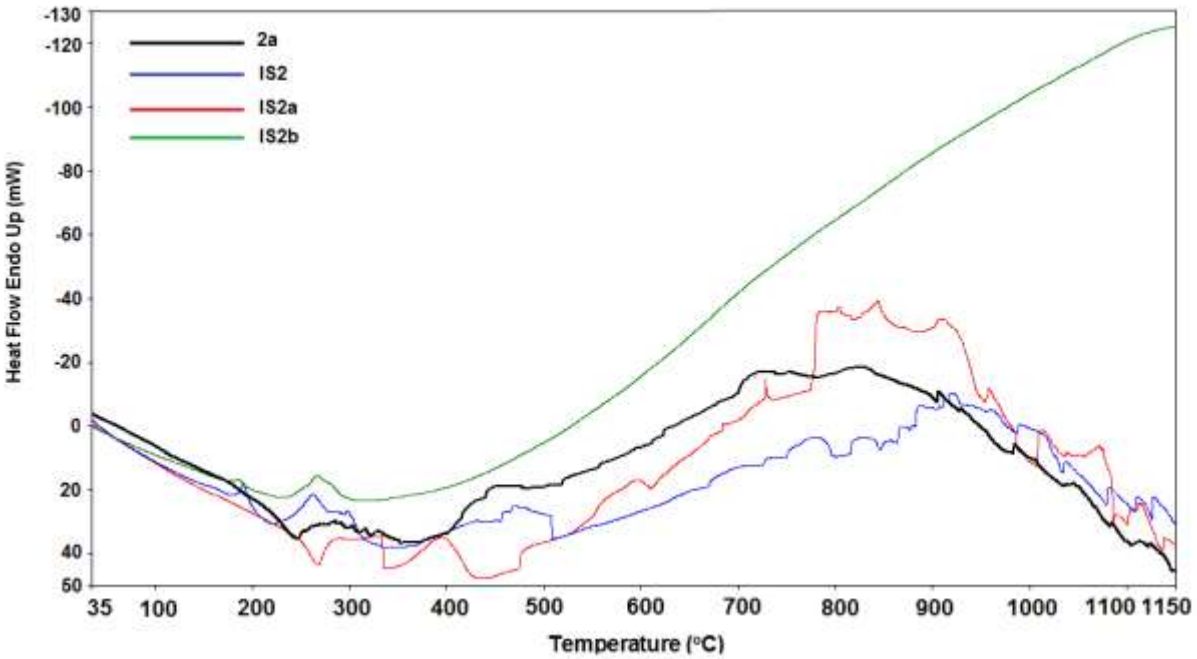


Şekil 7.15. Bileşik **2c**, **IS8**, **IS8a** ve **IS8b**' nin DTG eğrileri

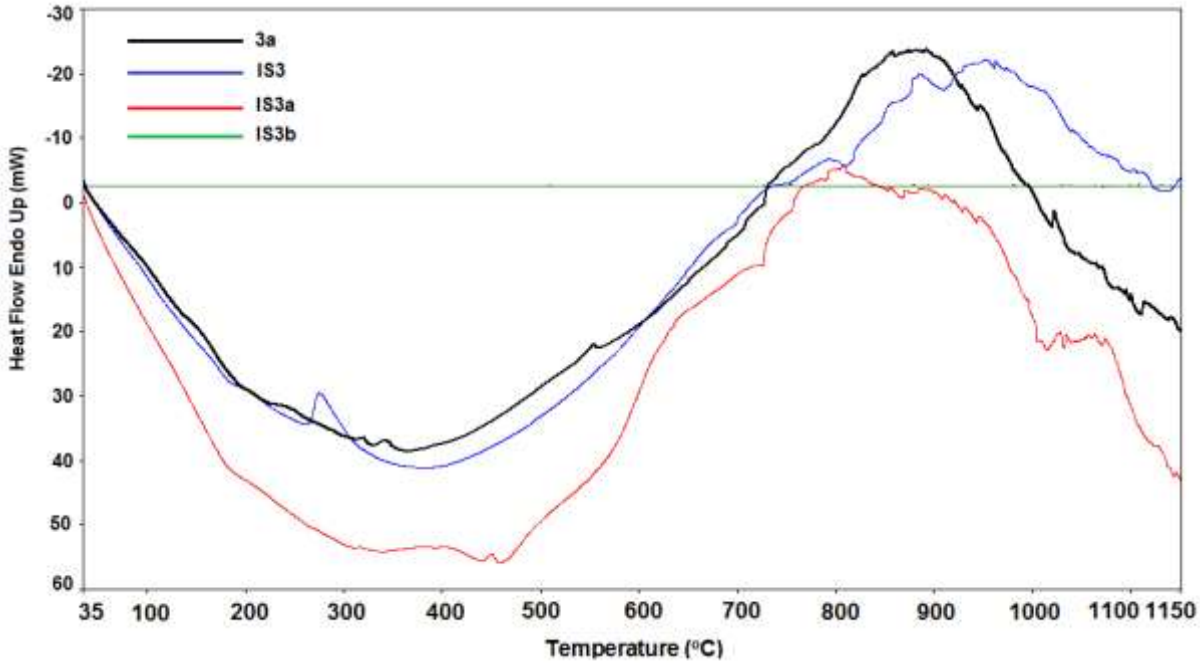


Şekil 7.16. Bileşik **3c**, **IS9**, **IS9a** ve **IS9b**' nin DTG eğrileri

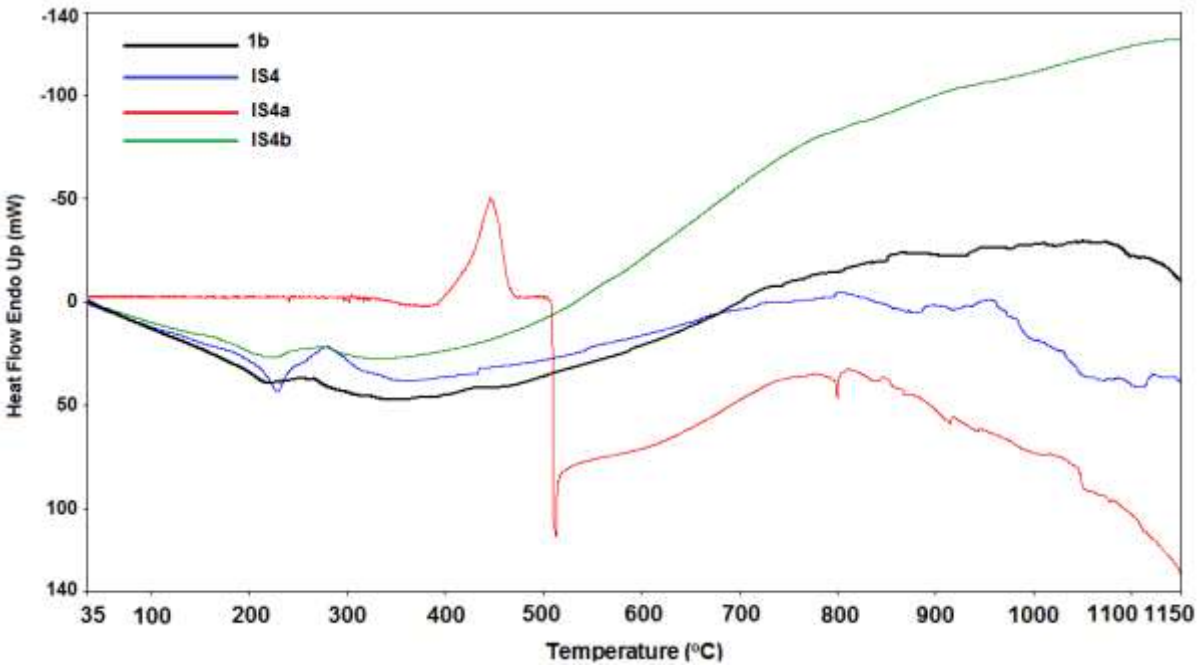
7.3 DSC Eğrileri



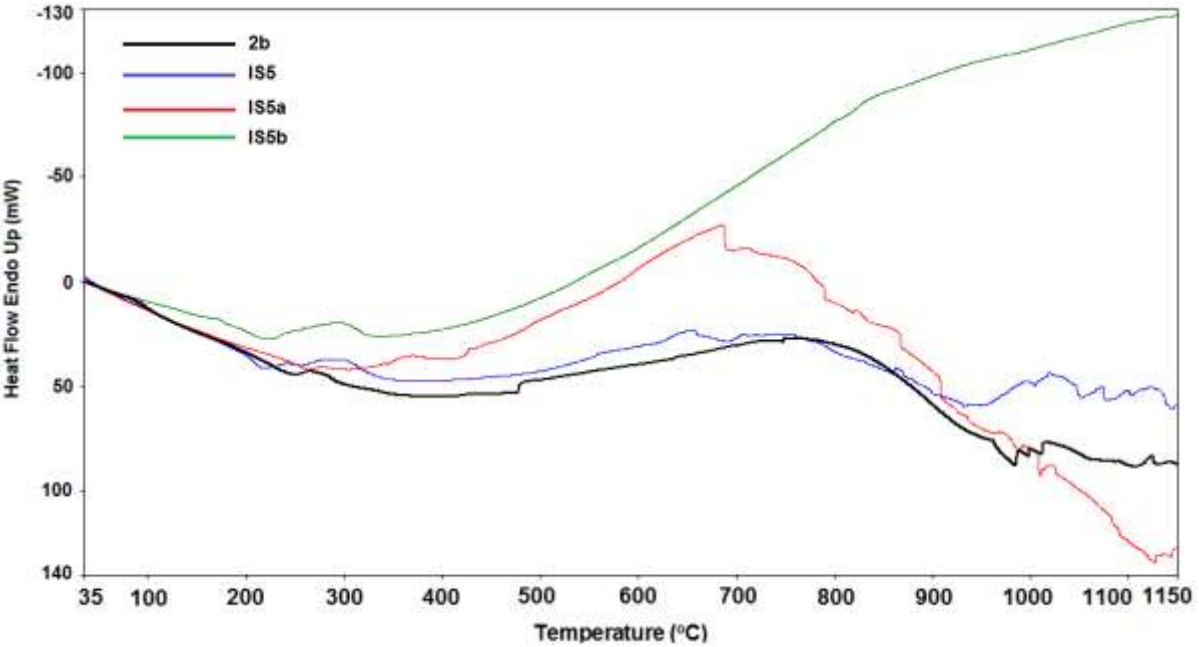
Şekil 7.17. Bileşik **2a**, **IS2**, **IS2a** ve **IS2b**' nin DSC eğrileri



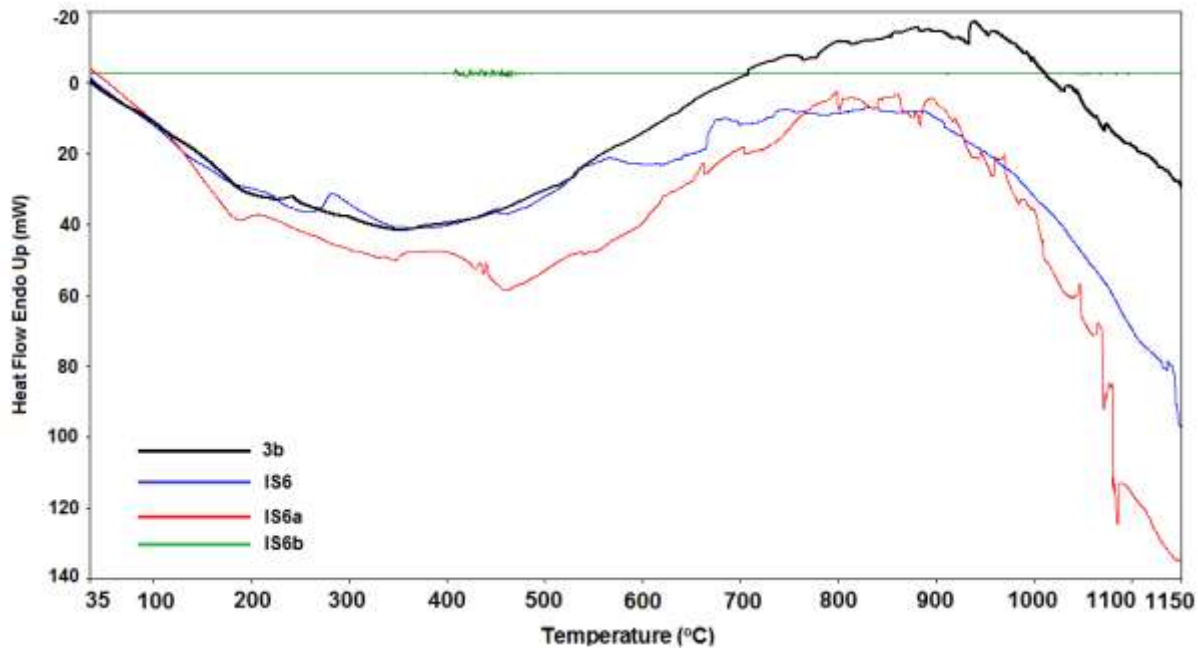
Şekil 7.18. Bileşik **3a**, **IS3**, **IS3a** ve **IS3b**' nin DSC eğrileri



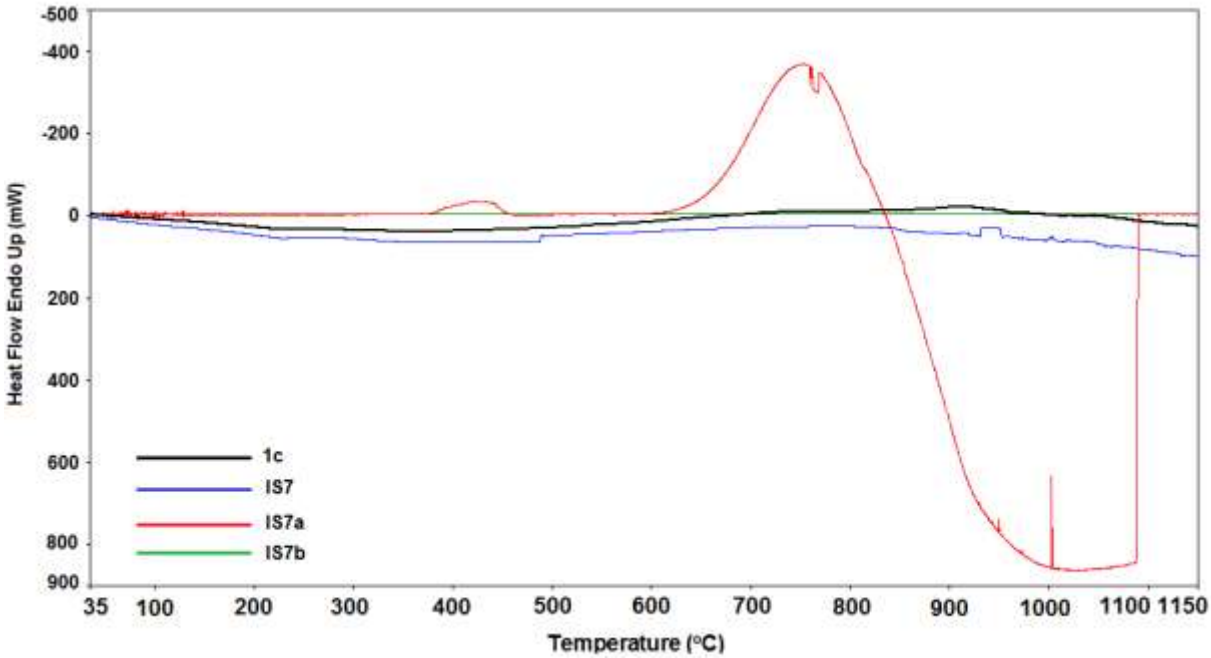
Şekil 7.19. Bileşik **1b**, **IS4**, **IS4a** ve **IS4b**' nin DSC eğrileri



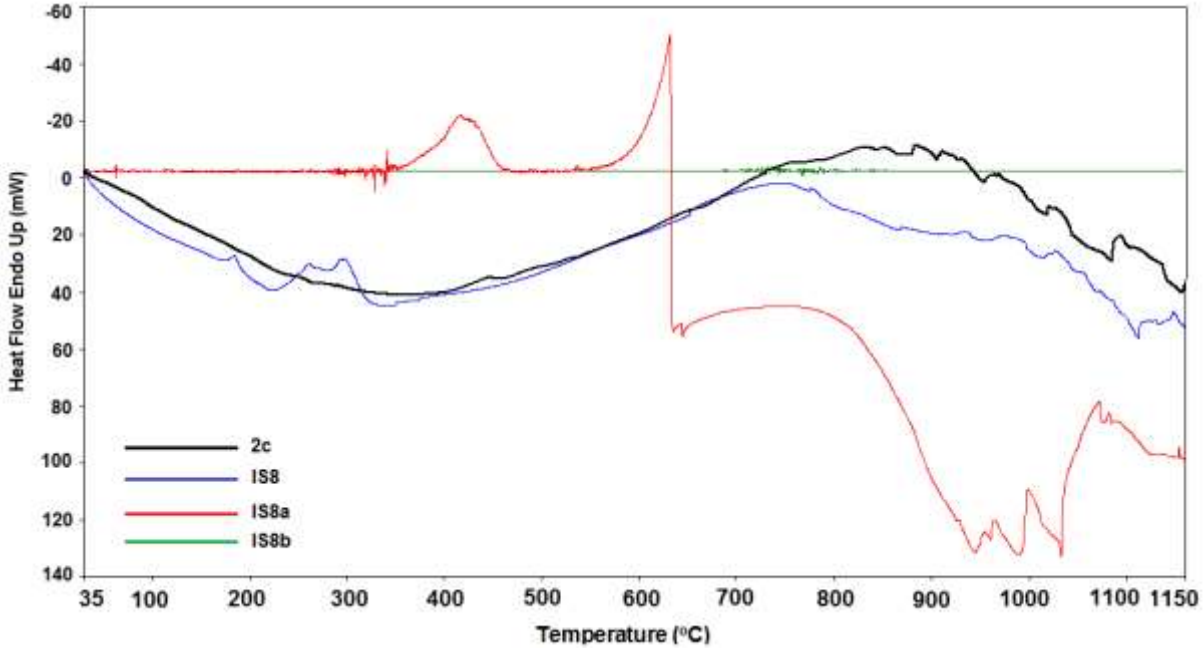
Şekil 7.20. Bileşik **2b**, **IS5**, **IS5a** ve **IS5b**' nin DSC eğrileri



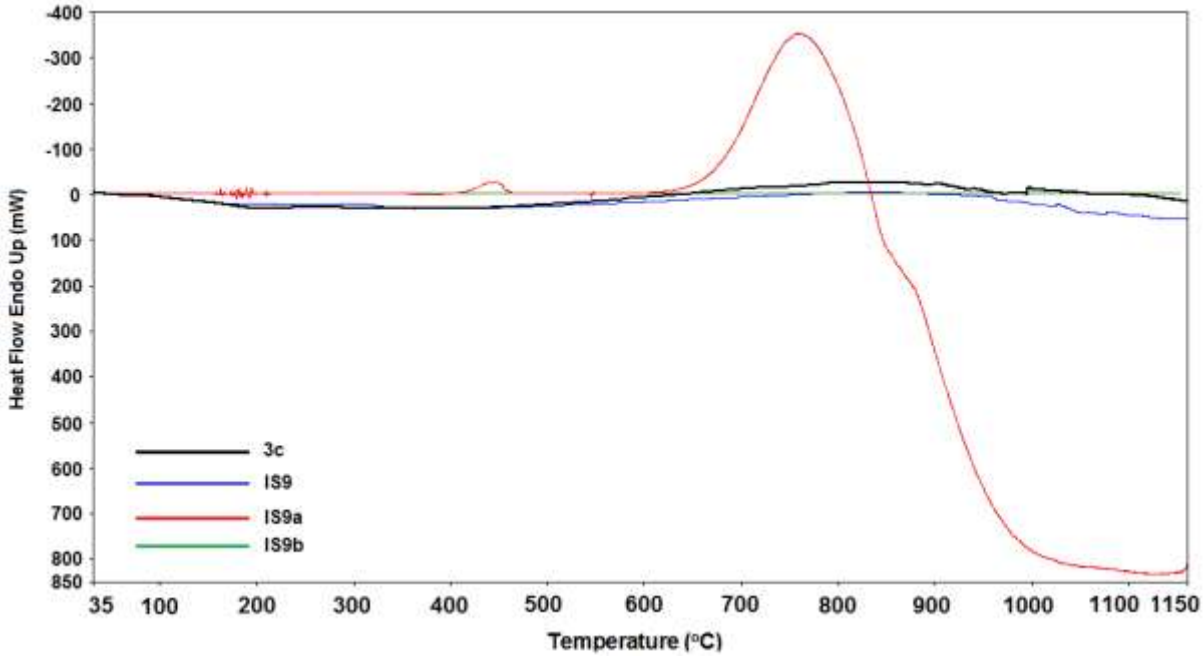
Şekil 7.21. Bileşik **3b**, **IS6**, **IS6a** ve **IS6b**' nin DSC eğrileri



Şekil 7.22. Bileşik **1c**, **IS7**, **IS7a** ve **IS7b**' nin DSC eğrileri

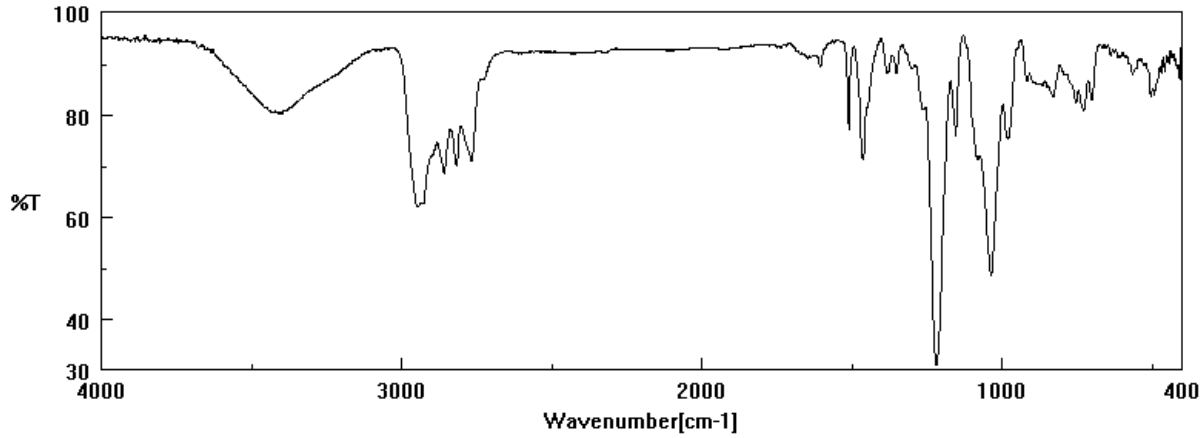


Şekil 7.23. Bileşik **2c**, **IS8**, **IS8a** ve **IS8b**' nin DSC eğrileri

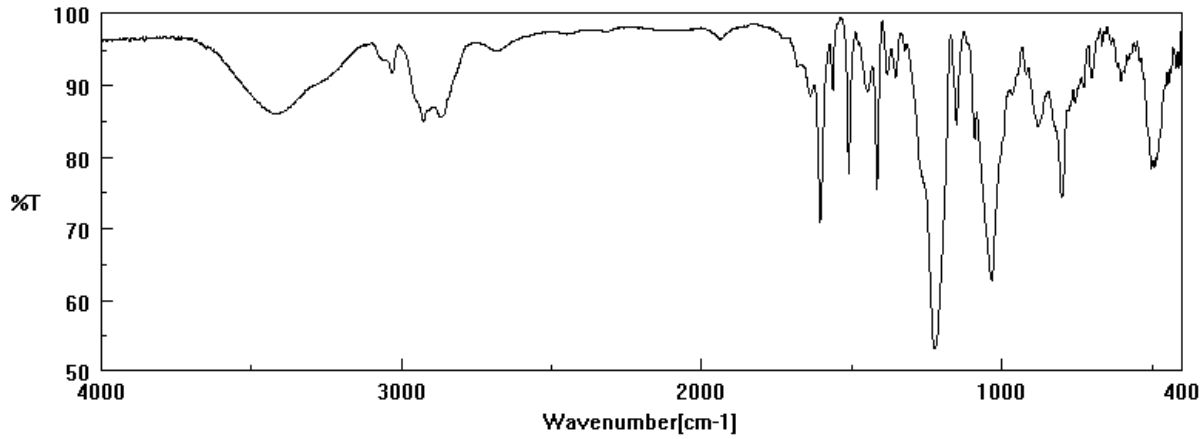


Şekil 7.24. Bileşik **3c**, **IS9**, **IS9a** ve **IS9b**' nin DSC eğrileri

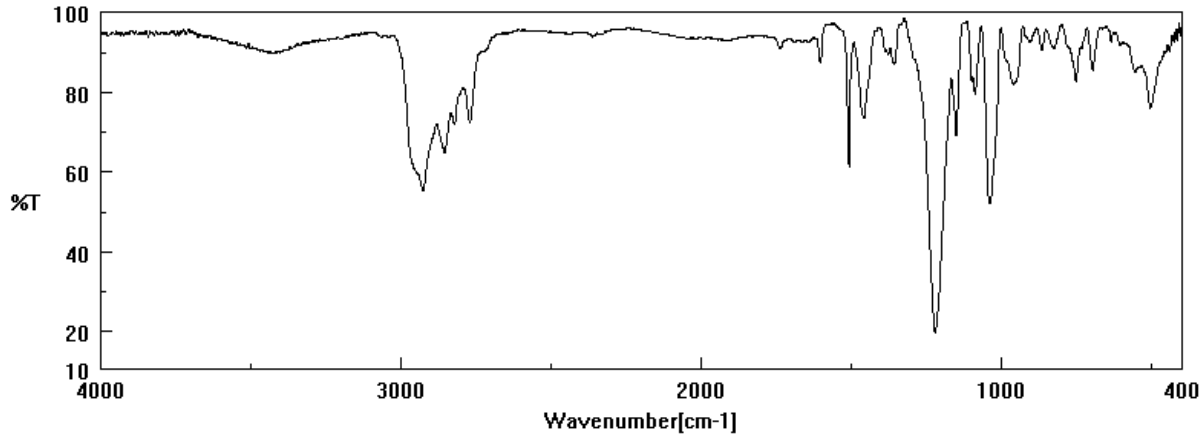
6.4 IR Spektrumları



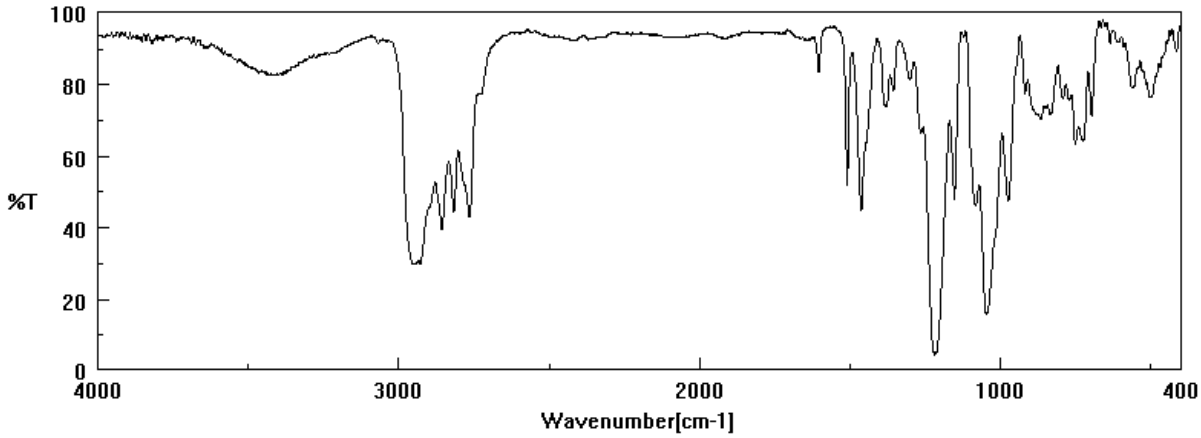
Şekil 7.25. Bileşik **2a**' nın IR spektrumu



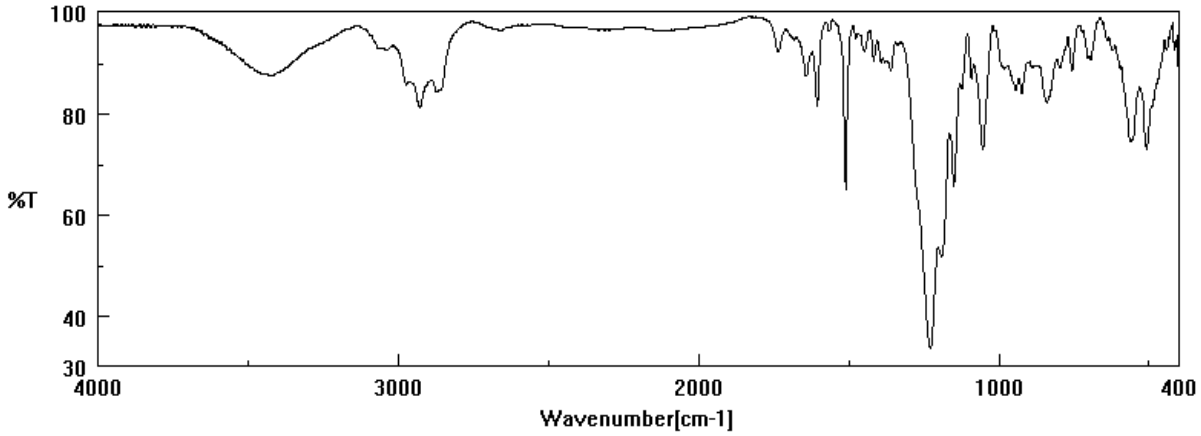
Şekil 6.26. Bileşik **3a**' nın IR spektrumu



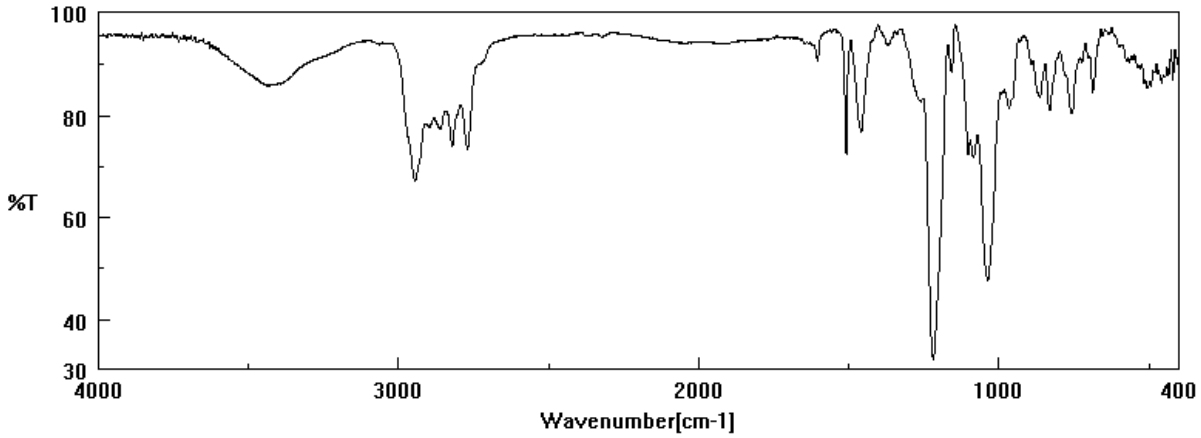
Şekil 7.27. Bileşik **1b**' nin IR spektrumu



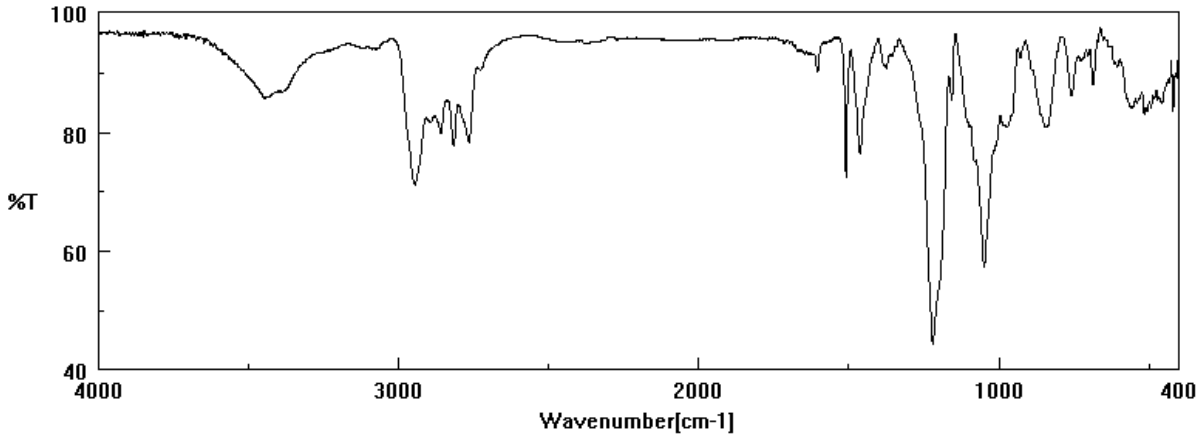
Şekil 7.28. Bileşik **2b**' nin IR spektrumu



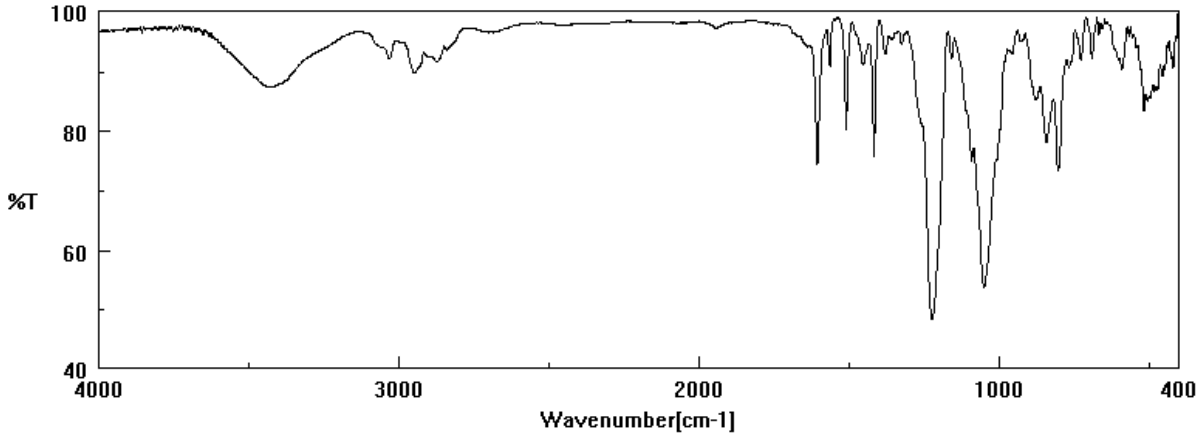
Şekil 7.29. Bileşik **3b**' nin IR spektrumu



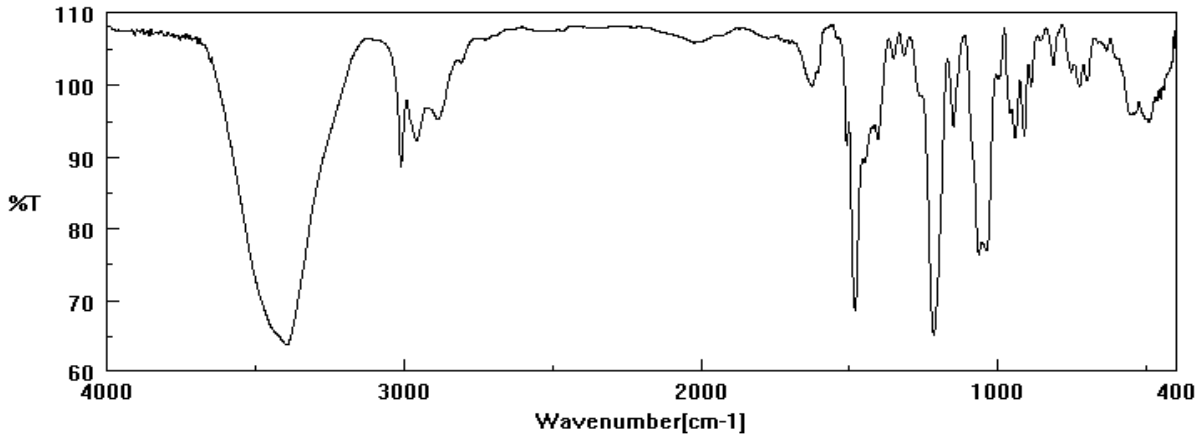
Şekil 7.30. Bileşik **1c**' nin IR spektrumu



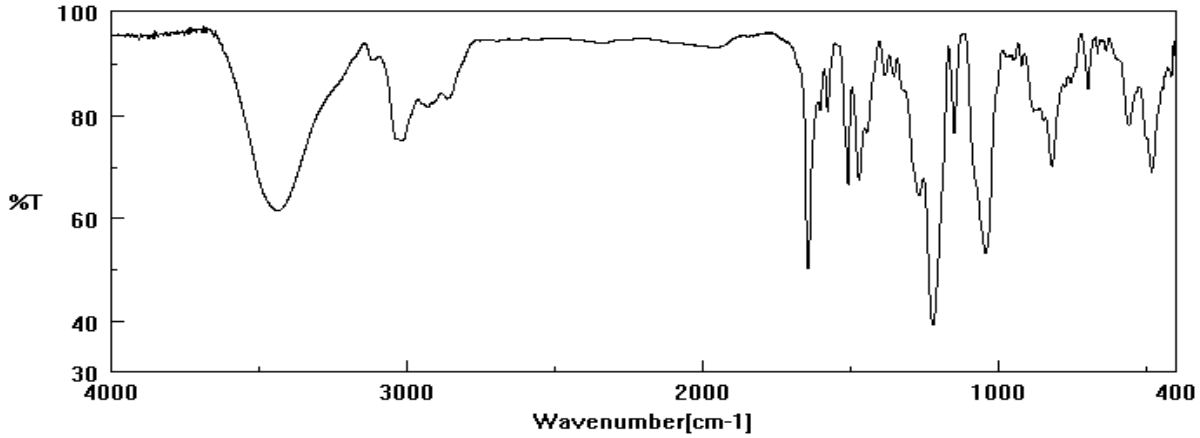
Şekil 7.31. Bileşik **2c**' nin IR spektrumu



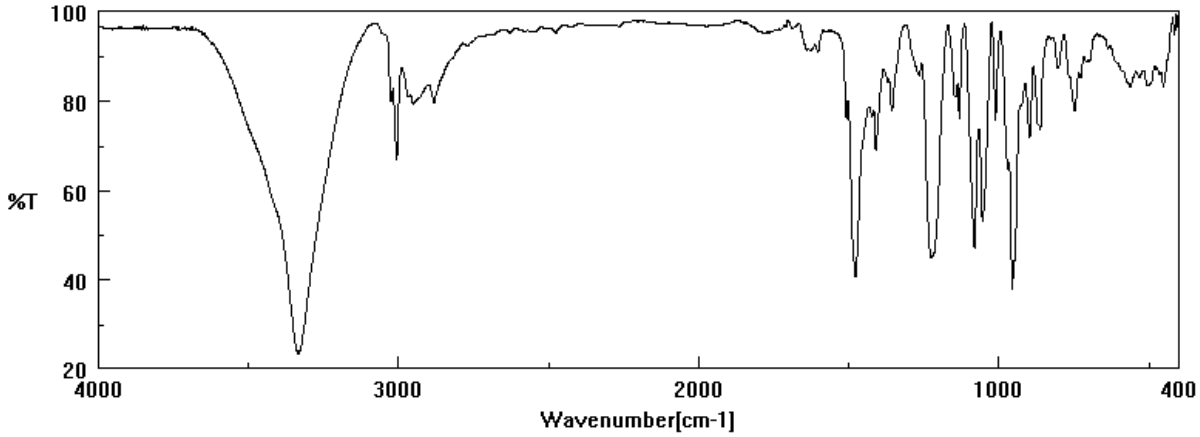
Şekil 7.32. Bileşik **3c**' nin IR spektrumu



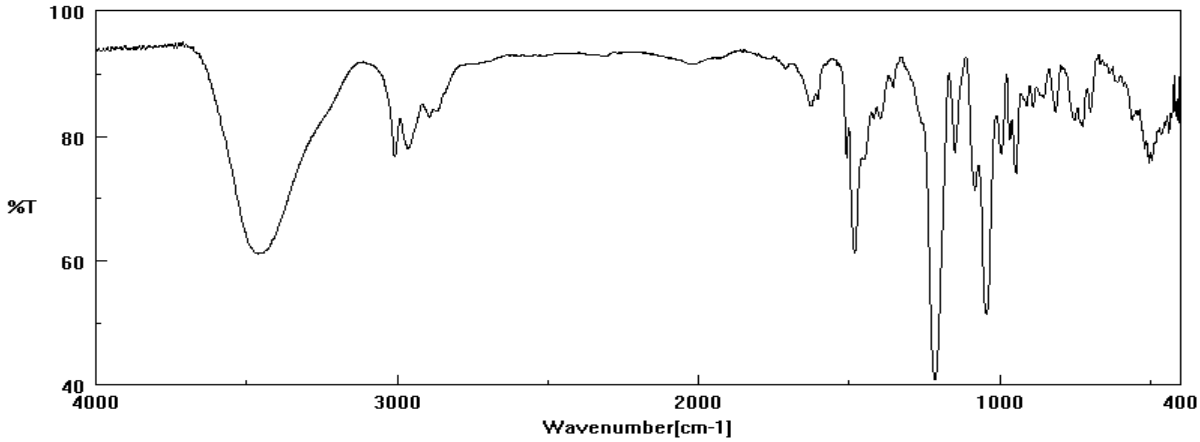
Şekil 7.33. Bileşik **IS2**' nin IR spektrumu



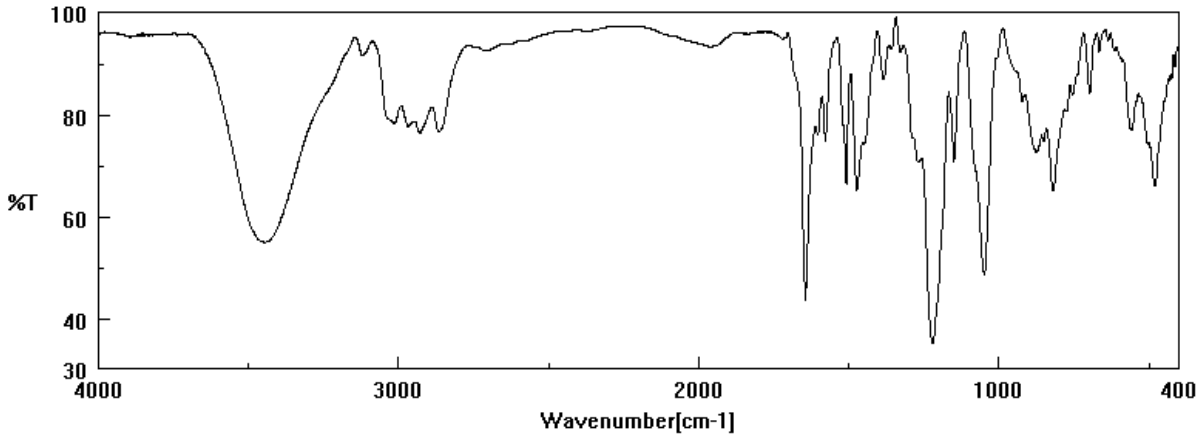
Şekil 7.34. Bileşik **IS3**' ün IR spektrumu



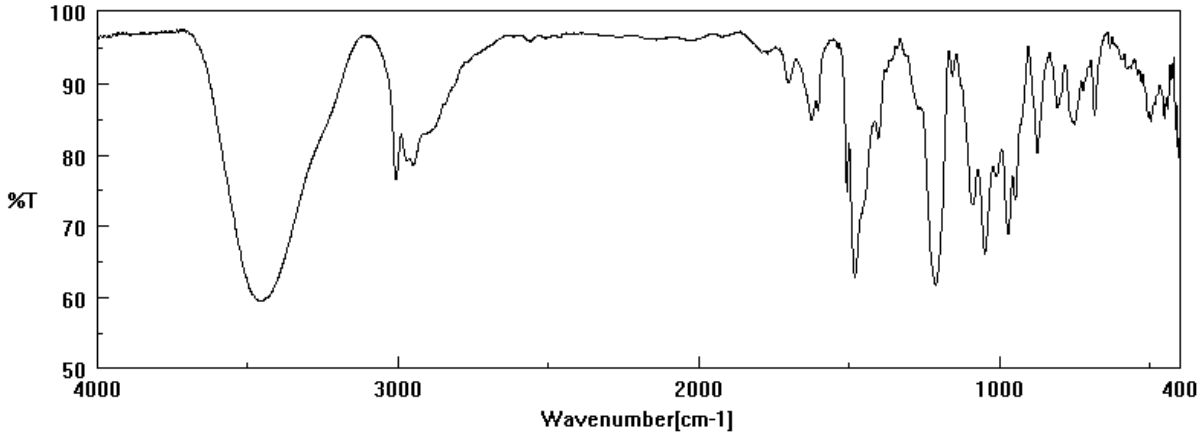
Şekil 7.35. Bileşik **IS4**' ün IR spektrumu



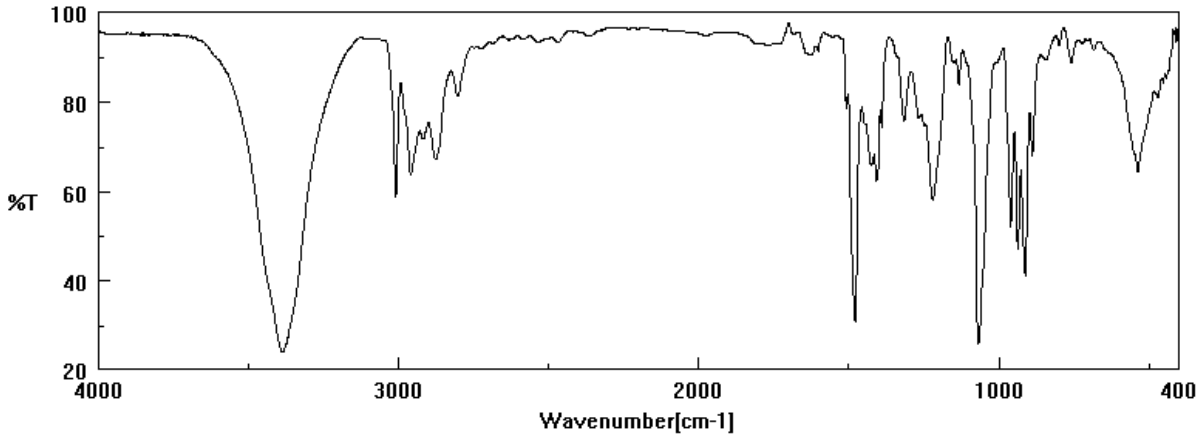
Şekil 7.36. Bileşik **IS5**' in IR spektrumu



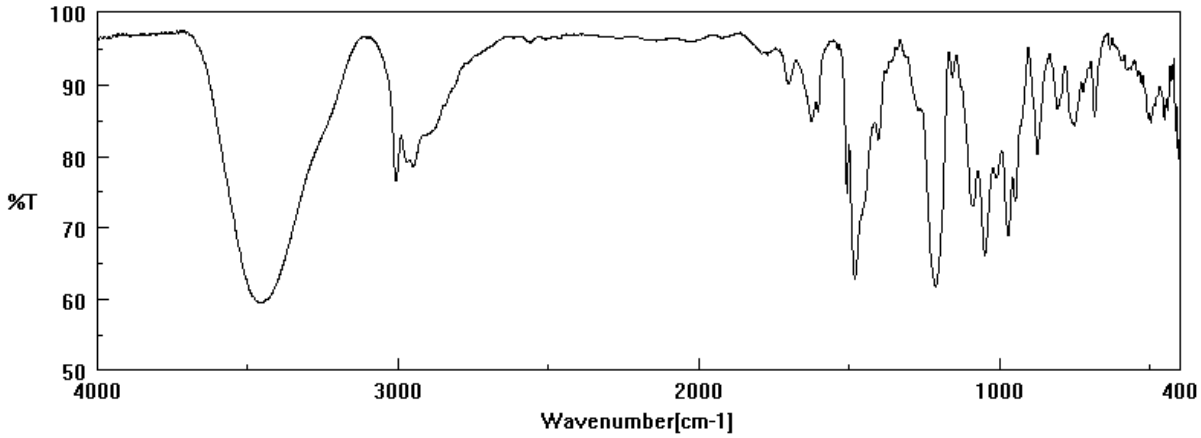
Şekil 7.37. Bileşik **IS6**' nın IR spektrumu



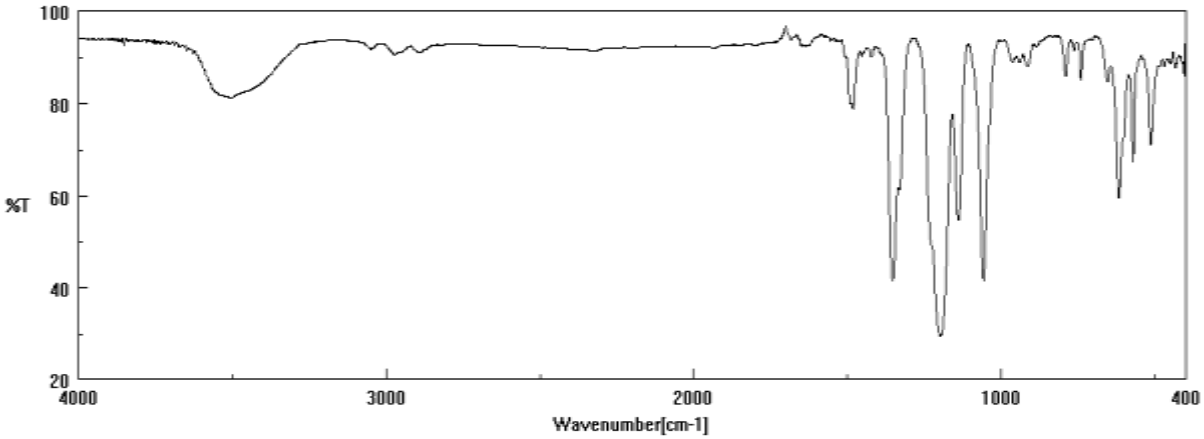
Şekil 7.38. Bileşik **IS7**' nin IR spektrumu



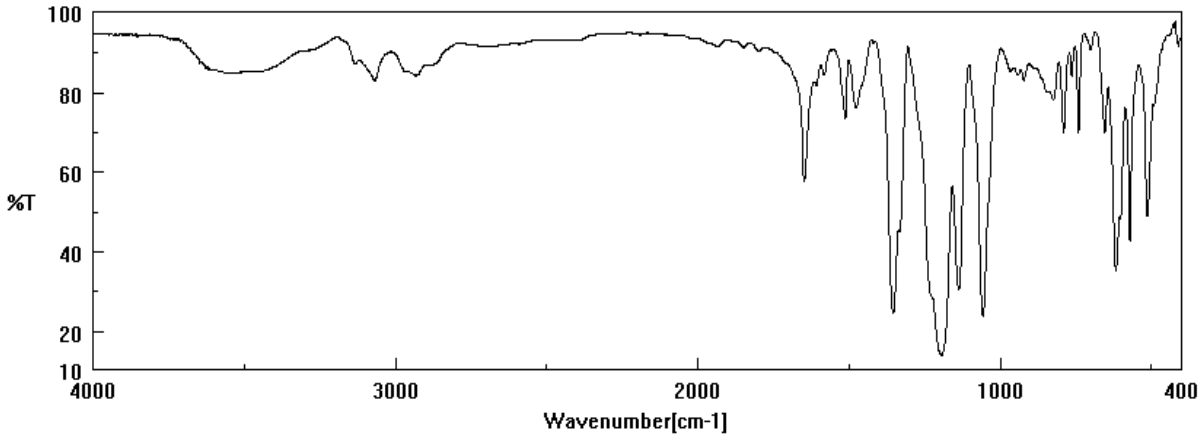
Şekil 7.39. Bileşik **IS8**' in IR spektrumu



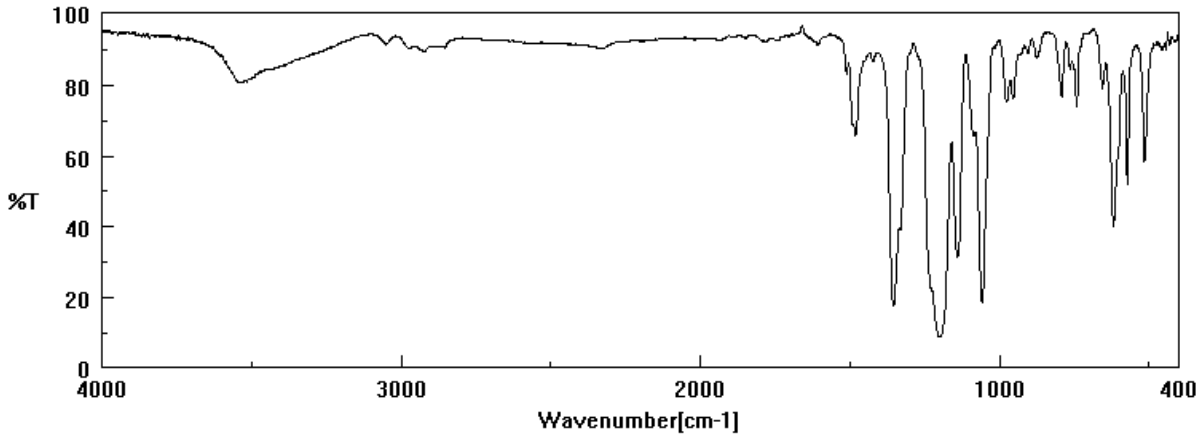
Şekil 7.40. Bileşik **IS9**' ün IR spektrumu



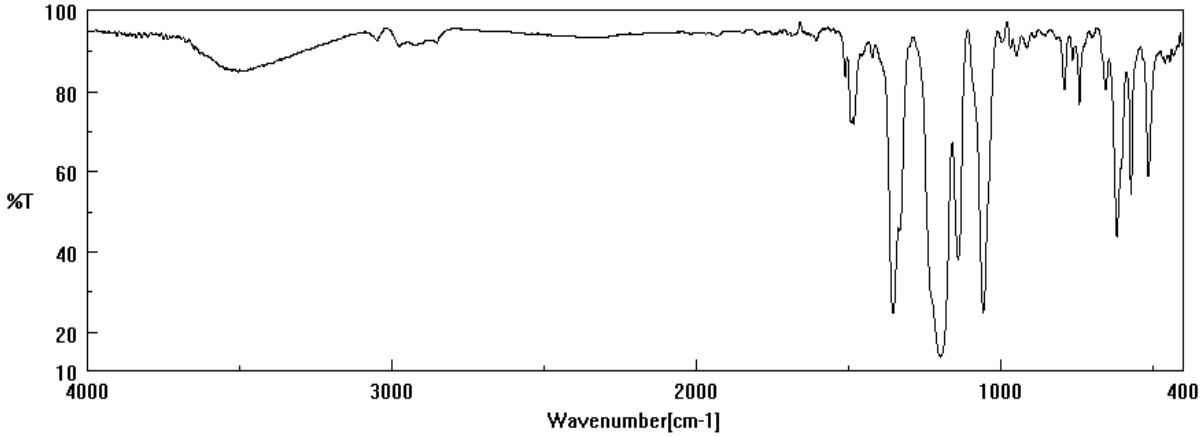
Şekil 7.41. Bileşik **IS2a**' nın IR spektrumu



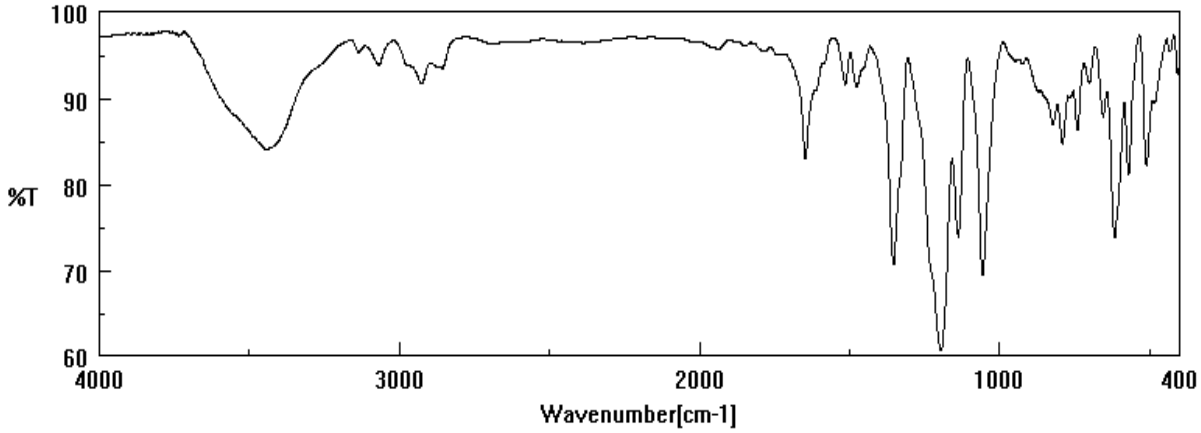
Şekil 7.42. Bileşik **IS3a**' nın IR spektrumu



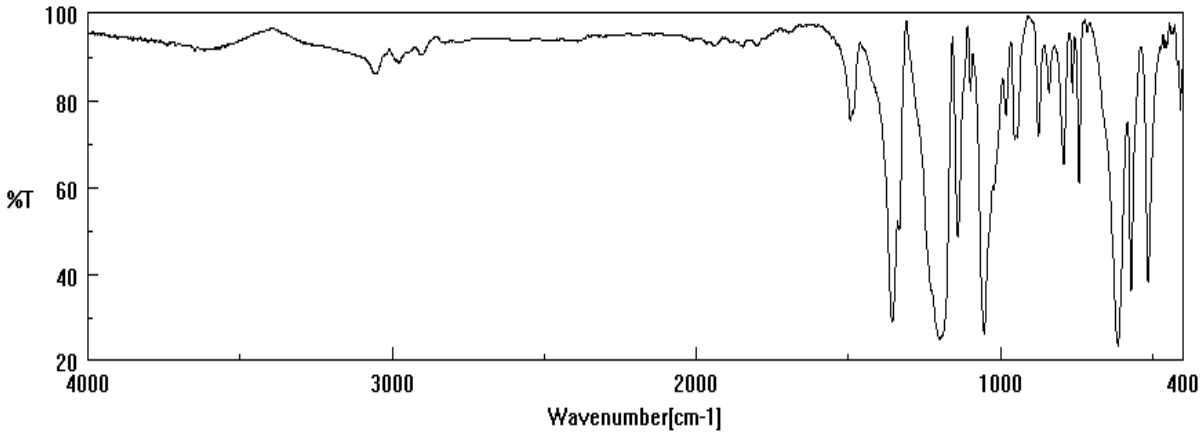
Şekil 7.43. Bileşik **IS4a**' nın IR spektrumu



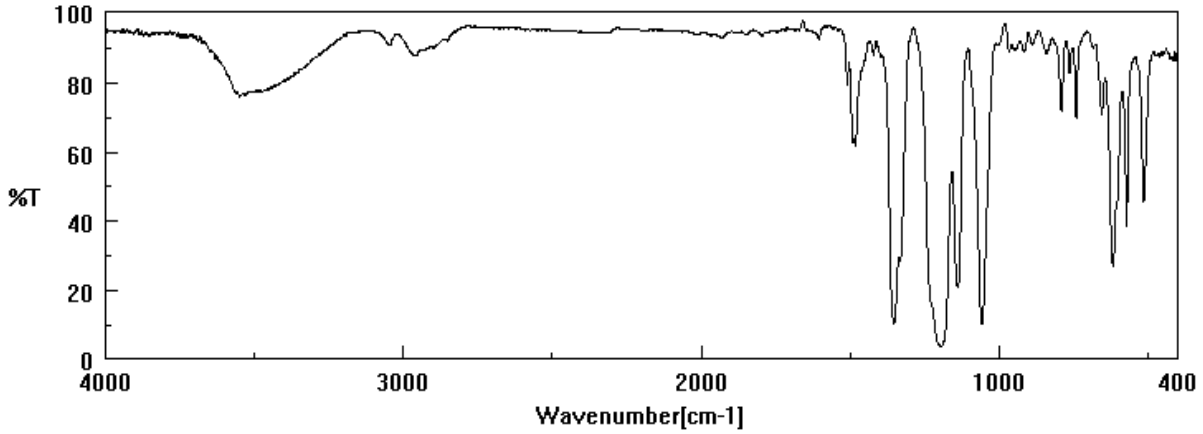
Şekil 7.44. Bileşik **IS5a**' nın IR spektrumu



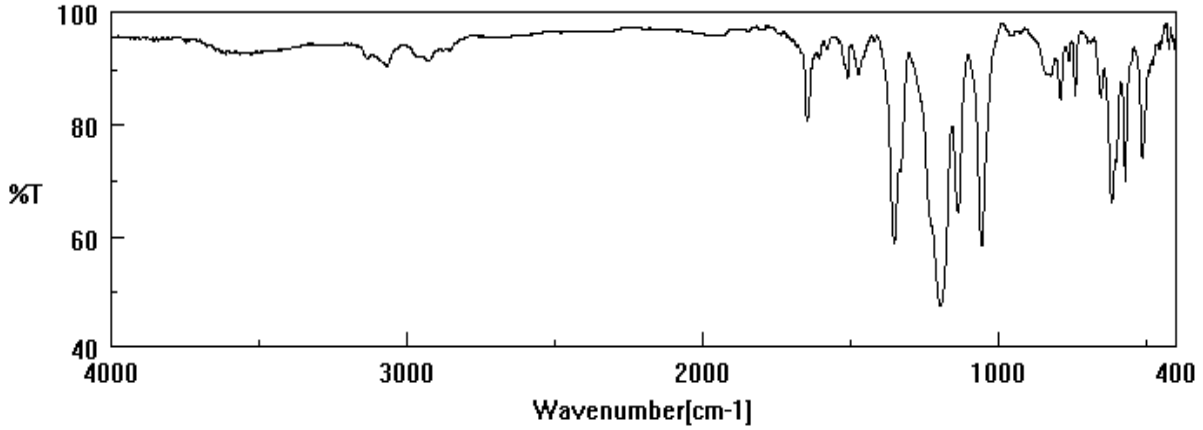
Şekil 7.45. Bileşik **IS6a**' nın IR spektrumu



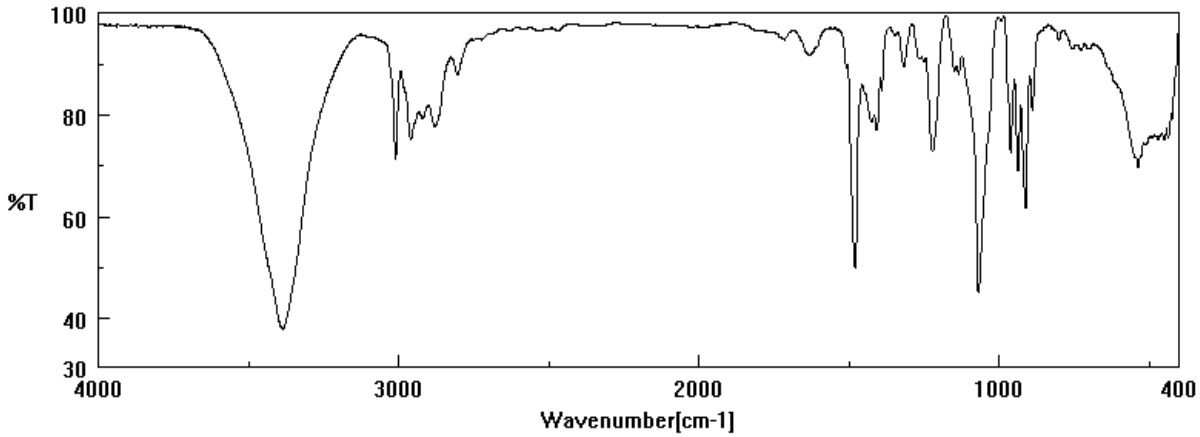
Şekil 7.46. Bileşik **IS7a**' nın IR spektrumu



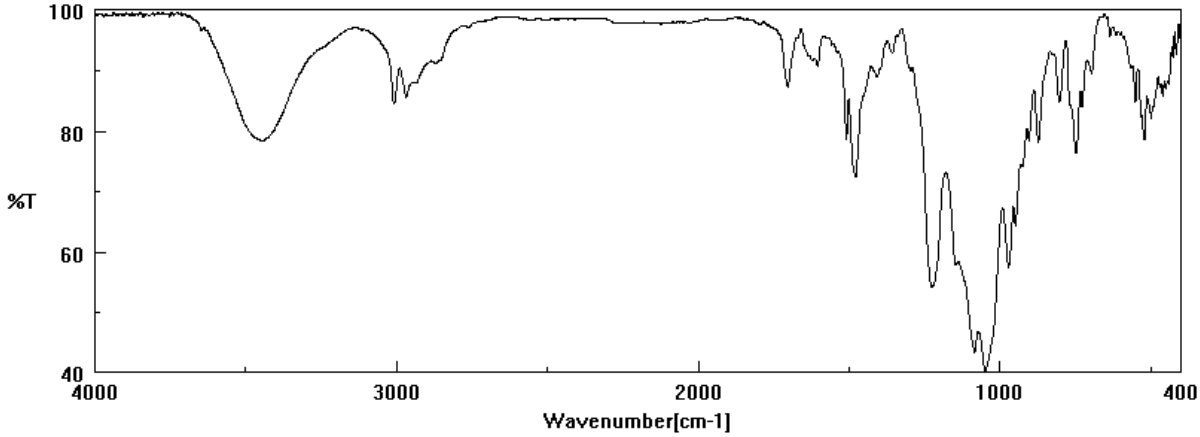
Şekil 7.47. Bileşik **IS8a**' nın IR spektrumu



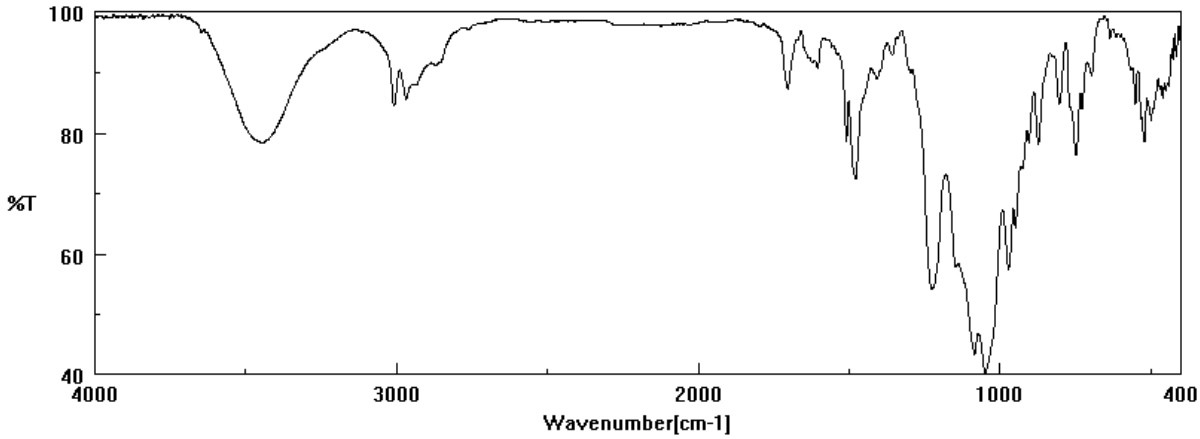
Şekil 7.48. Bileşik **IS9a**' nın IR spektrumu



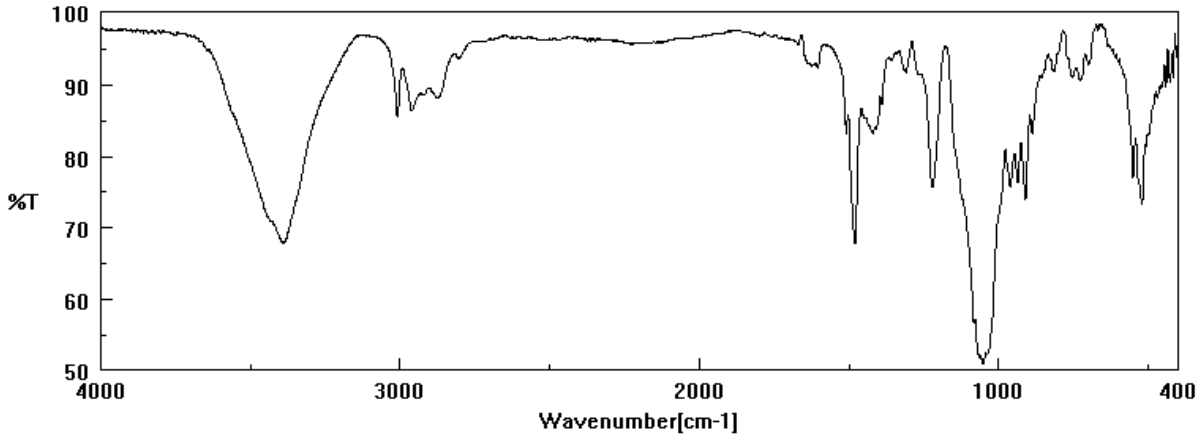
Şekil 7.49. Bileşik **IS2b**' nin IR spektrumu



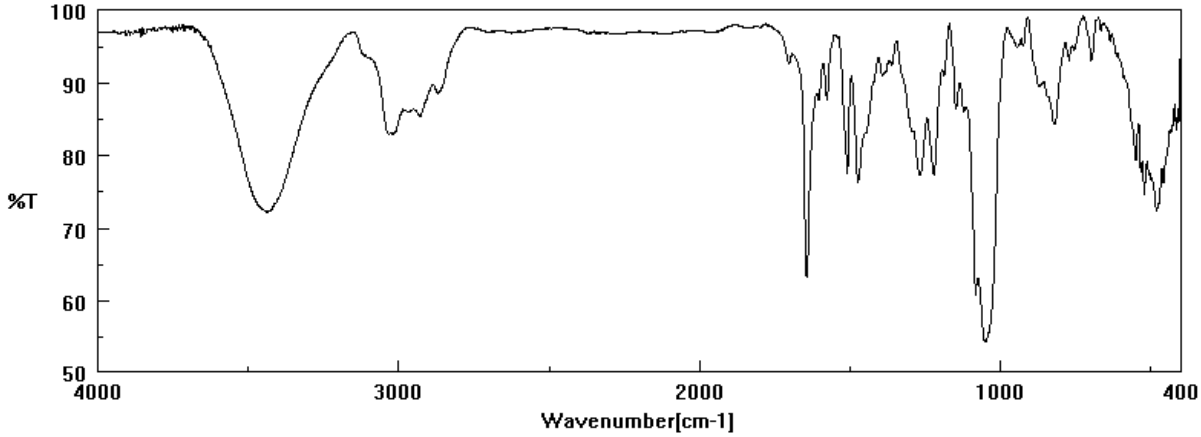
Şekil 7.50. Bileşik **IS3b**' nin IR spektrumu



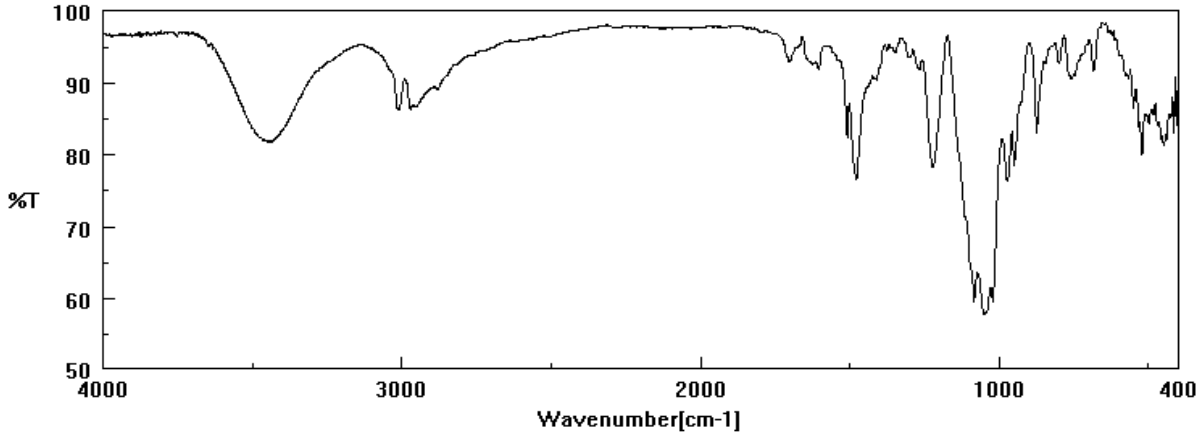
Şekil 7.51. Bileşik **IS4b**' nin IR spektrumu



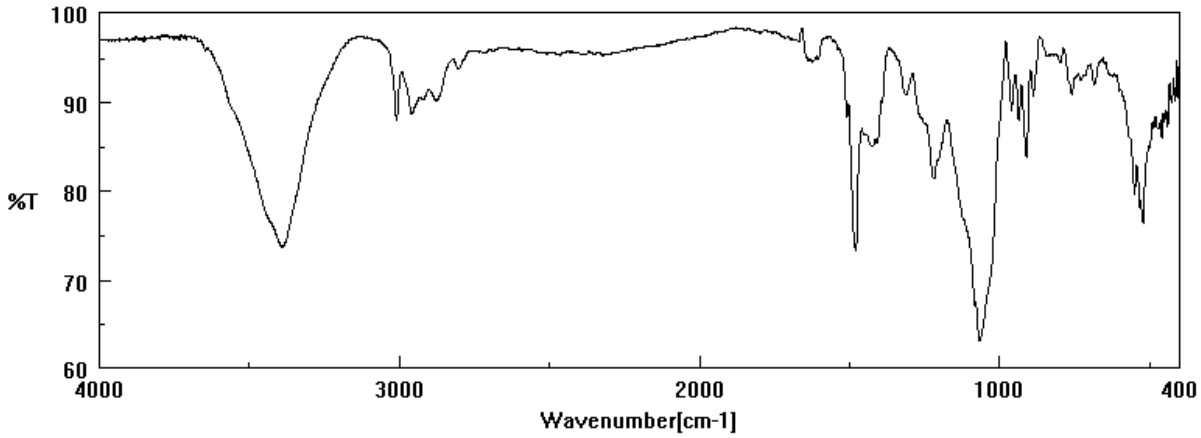
Şekil 7.52. Bileşik **IS5b**' nin IR spektrumu



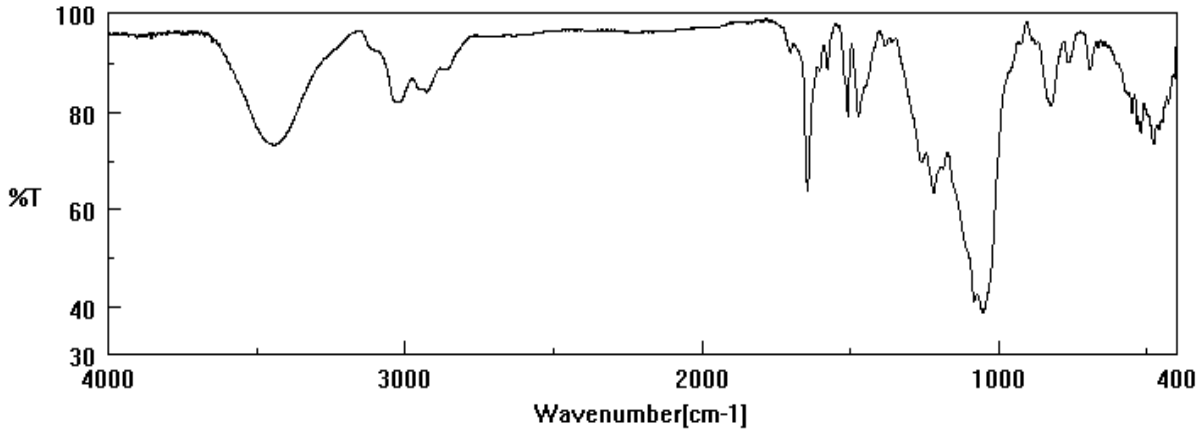
Şekil 7.53. Bileşik **IS6b**' nin IR spektrumu



Şekil 7.54. Bileşik **IS7b**' nin IR spektrumu

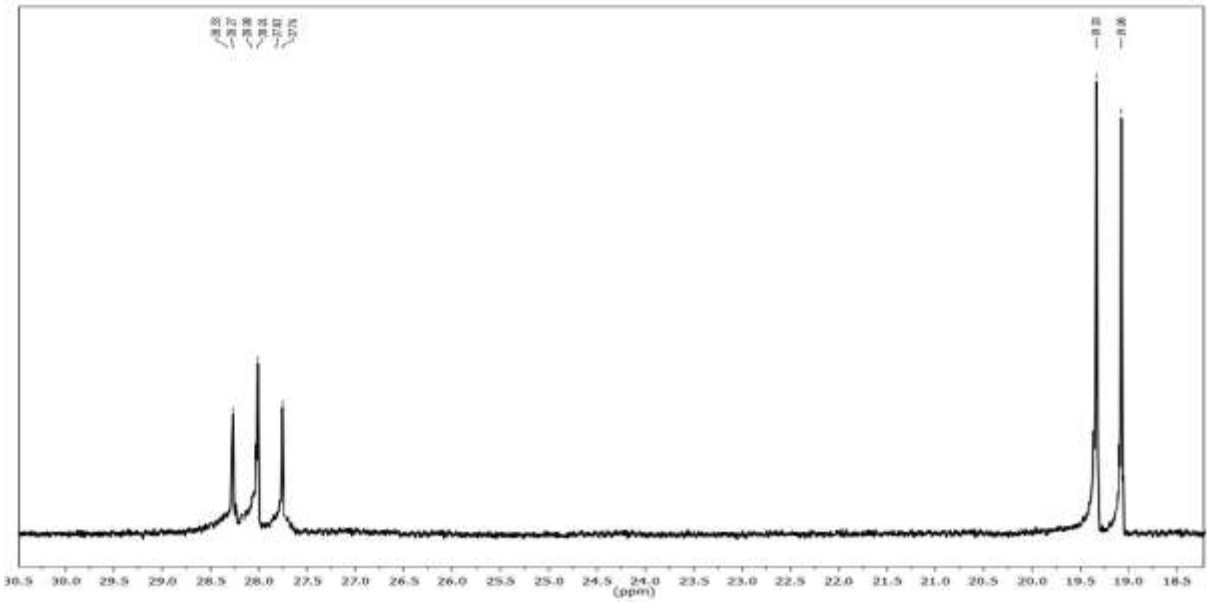


Şekil 7.55. Bileşik **IS8b**' nin IR spektrumu

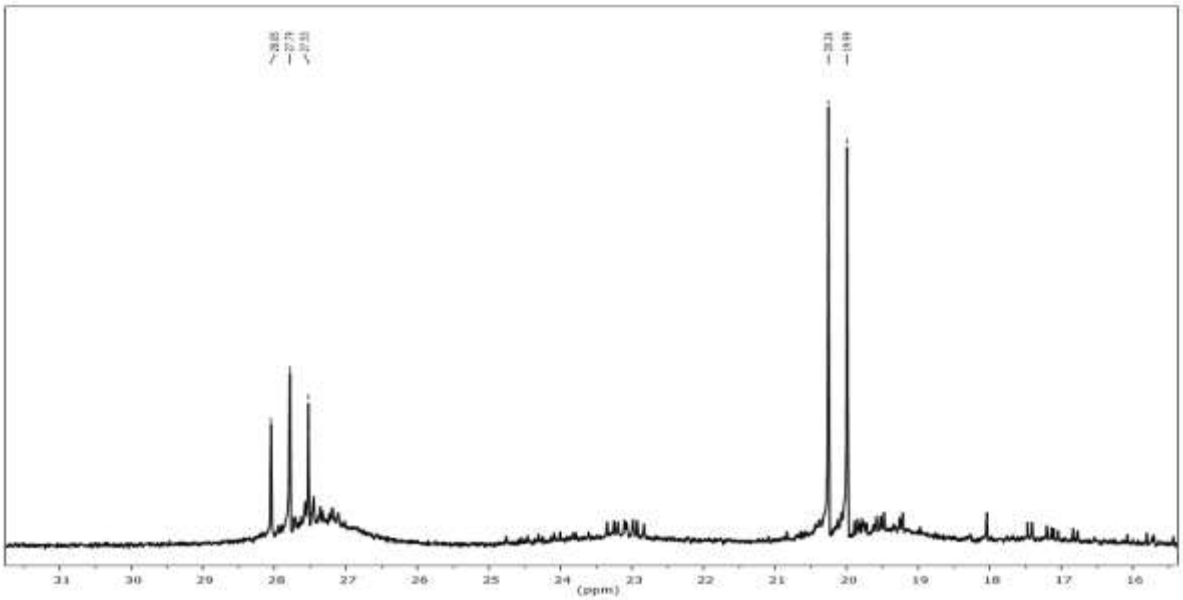


Şekil 7.56. Bileşik **IS9b**' nin IR spektrumu

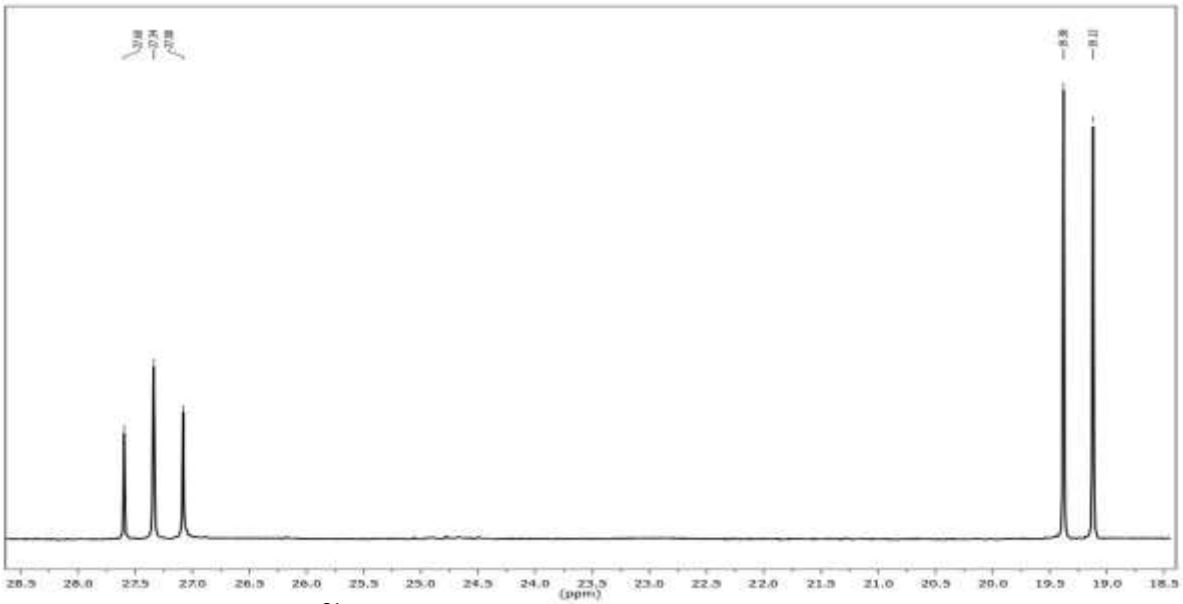
6.5 ^{31}P-NMR Spektrumları



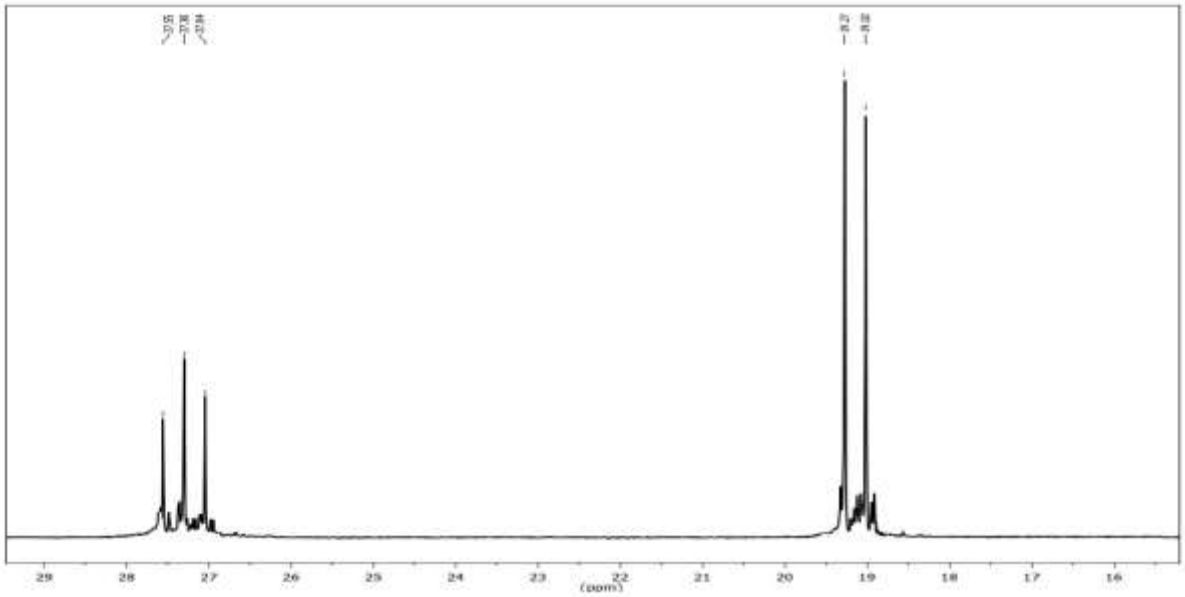
Şekil 7.57. Bileşik **2a**' nın ^{31}P-NMR spektrumu



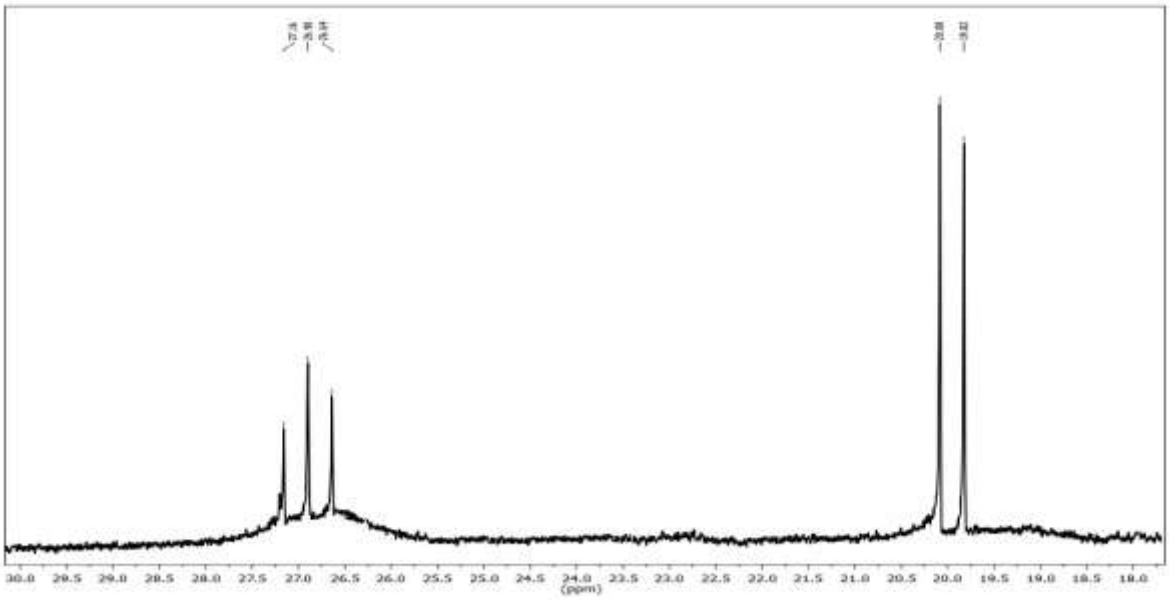
Şekil 7.58. Bileşik **3a**' nın ^{31}P-NMR spektrumu



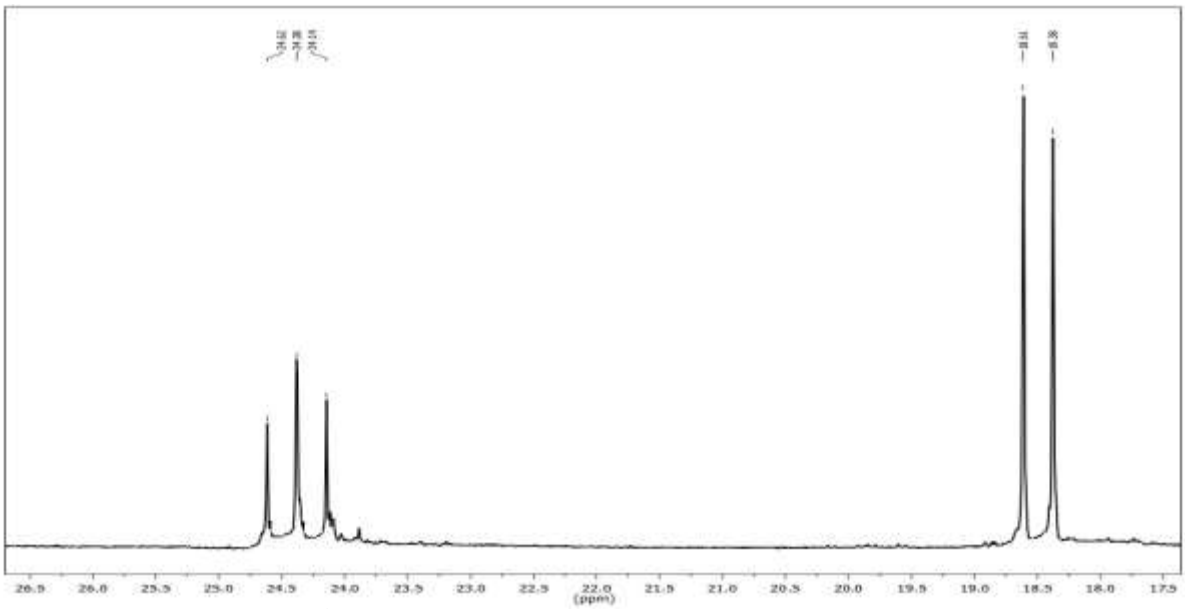
Şekil 7.59. Bileşik **1b**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



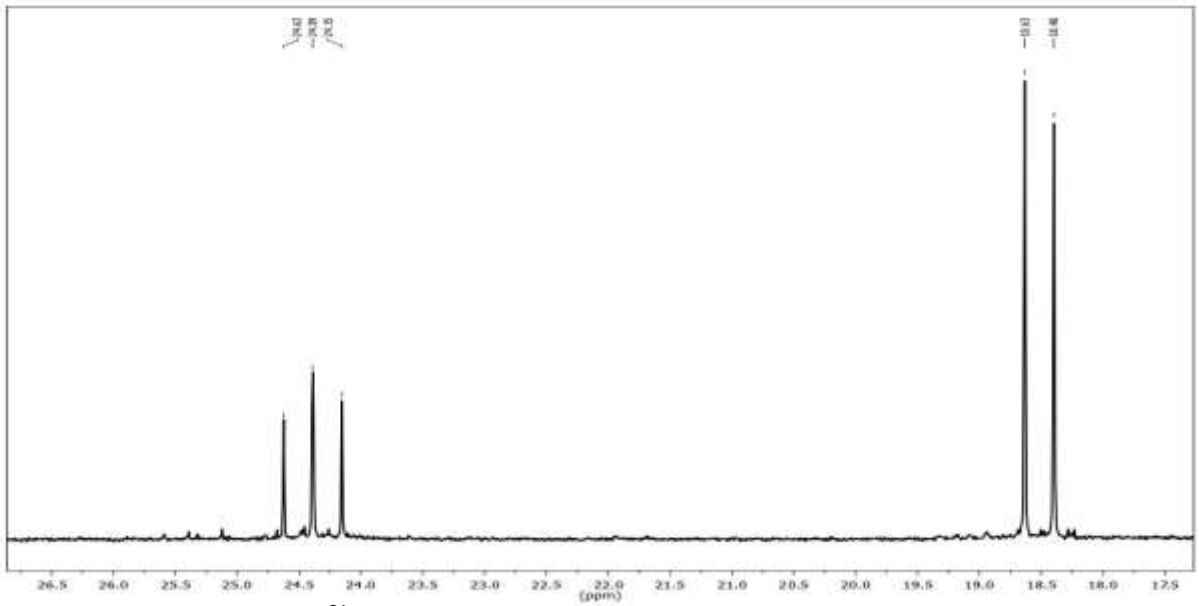
Şekil 7.60. Bileşik **2b**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



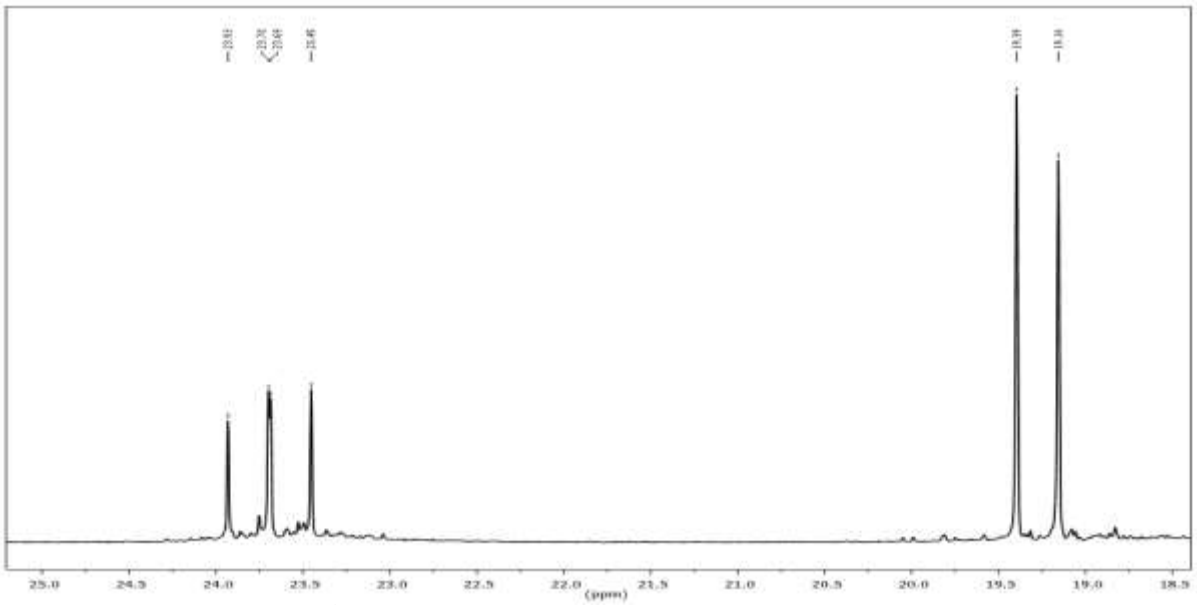
Şekil 7.61. Bileşik **3b**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



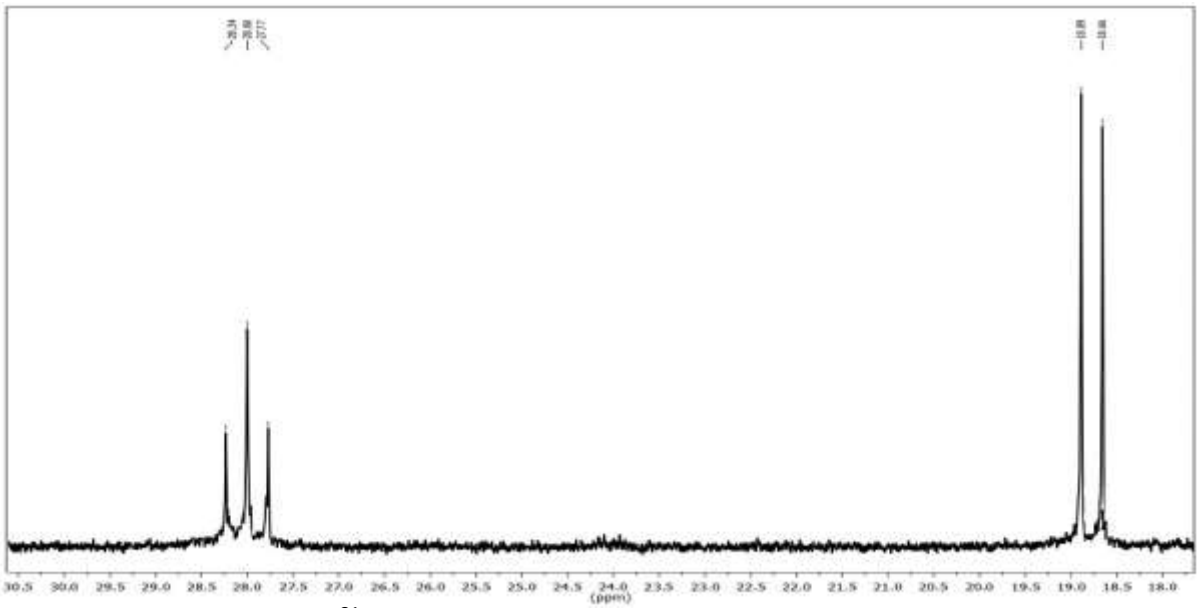
Şekil 7.62. Bileşik **1c**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



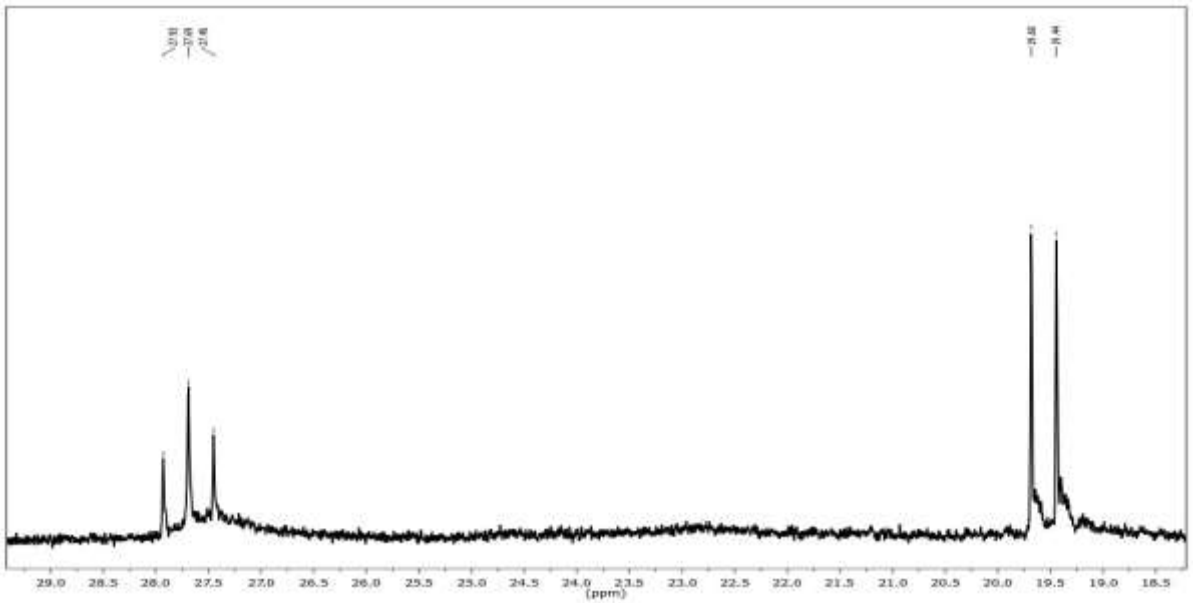
Şekil 7.63. Bileşik **2c**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



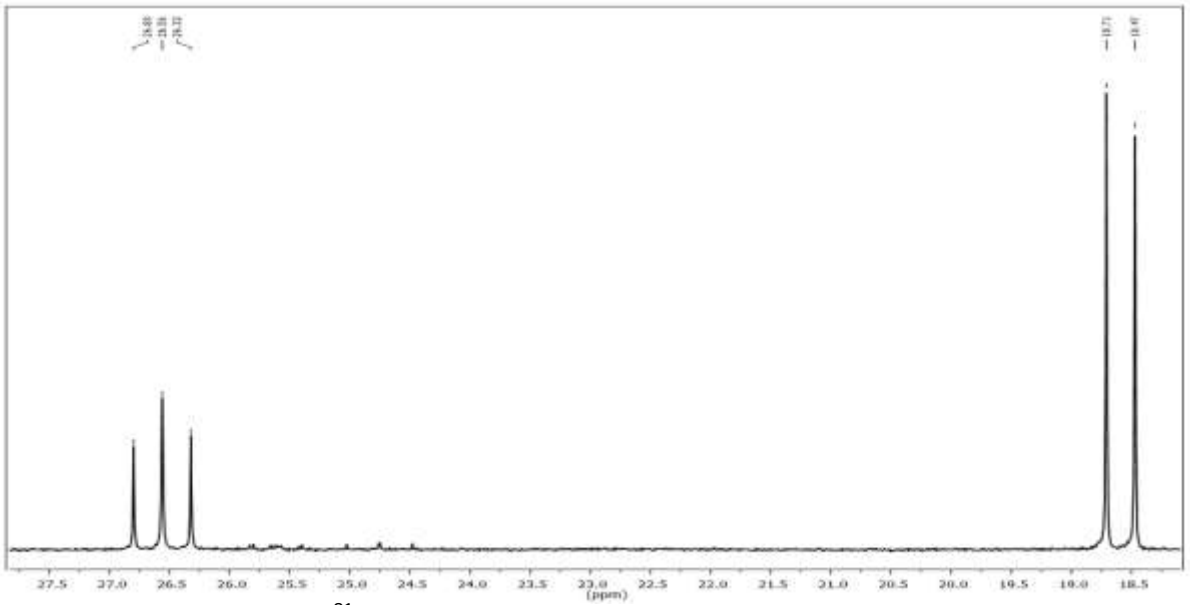
Şekil 7.64. Bileşik **3c**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



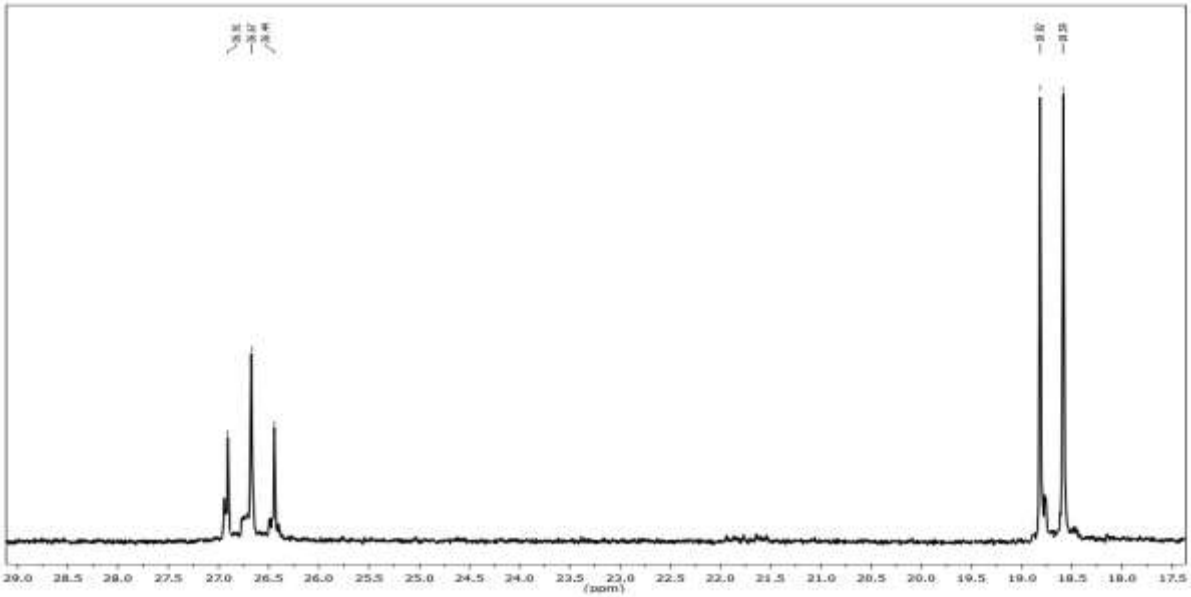
Şekil 7.65. Bileşik **IS2**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



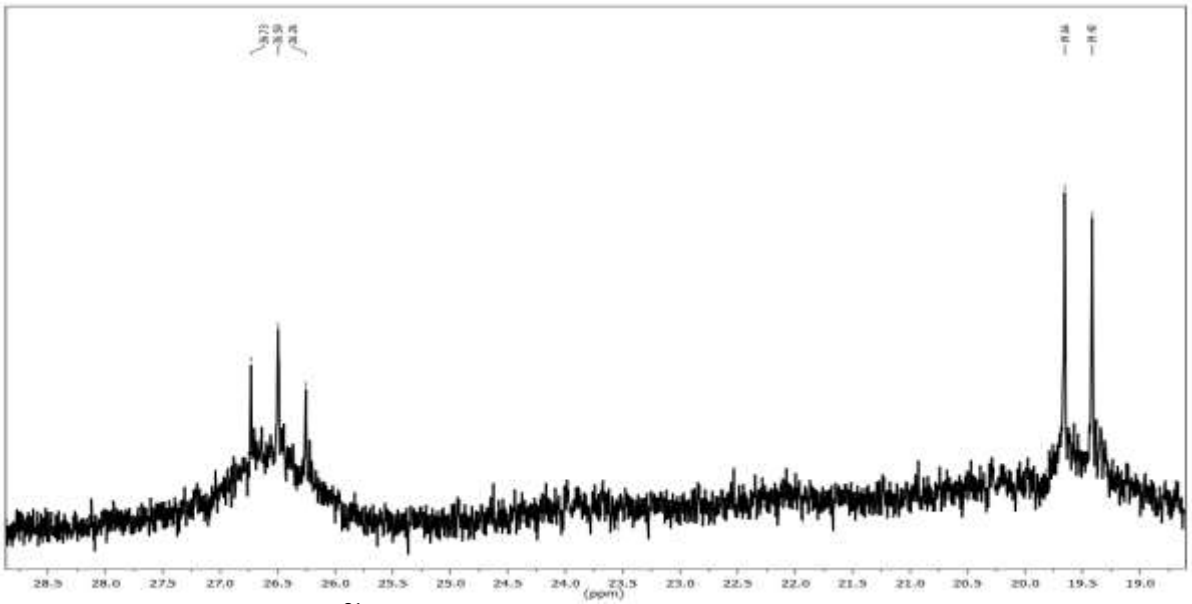
Şekil 7.66. Bileşik **IS3**' ün ^{31}P-NMR spektrumu



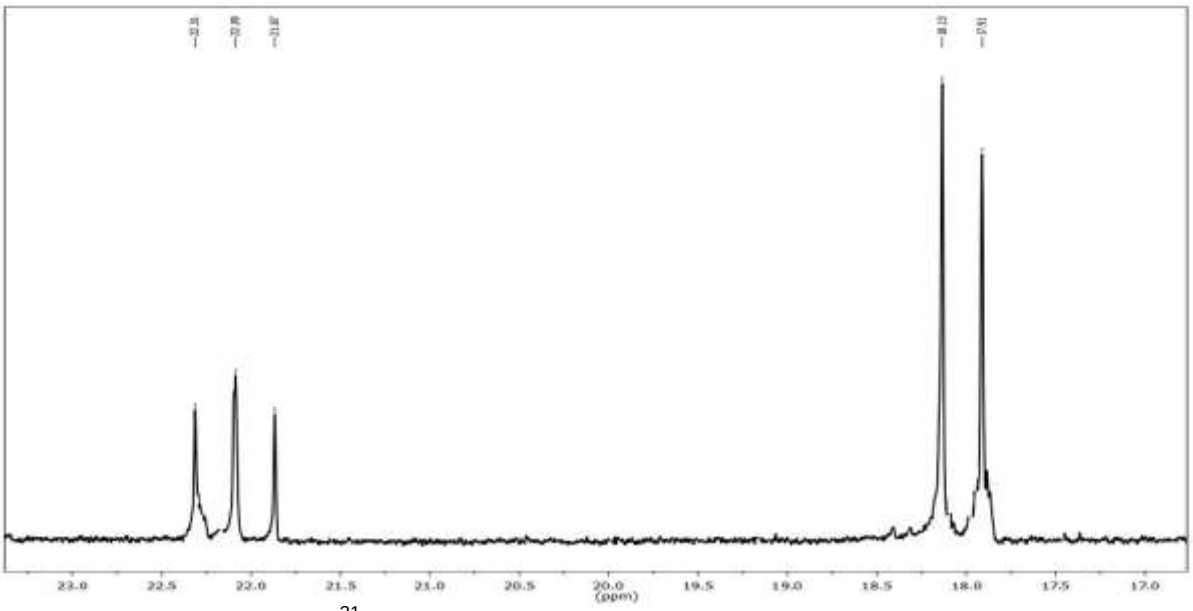
Şekil 7.67. Bileşik **IS4**' ün ^{31}P-NMR spektrumu



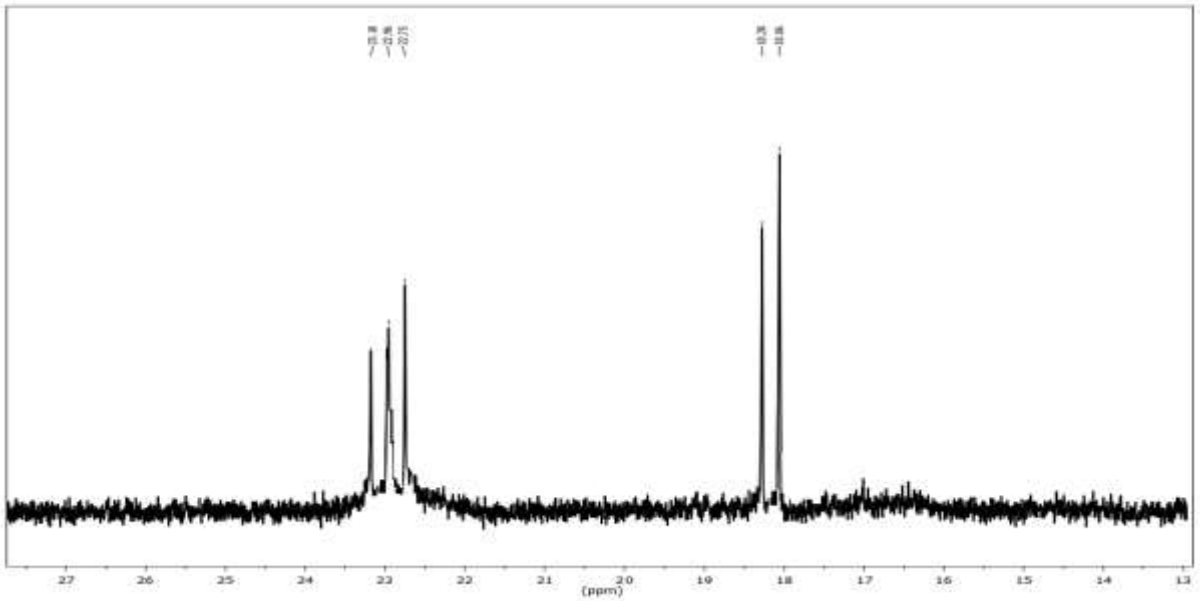
Şekil 7.68. Bileşik **IS5**' in ^{31}P-NMR spektrumu



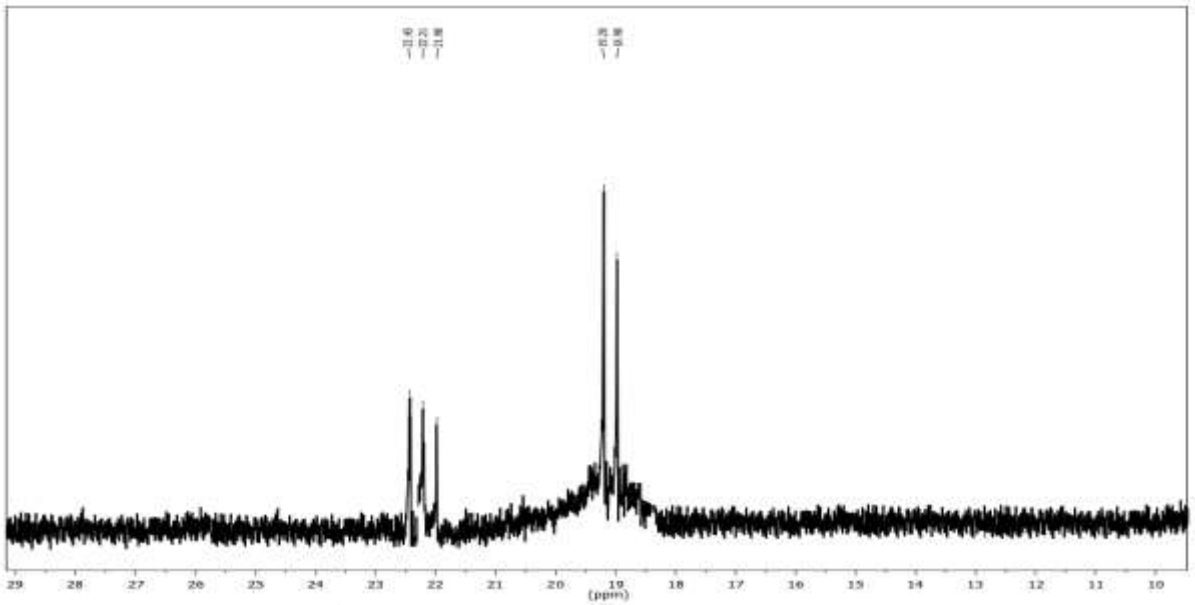
Şekil 7.69. Bileşik **IS6**' nın ^{31}P-NMR spektrumu



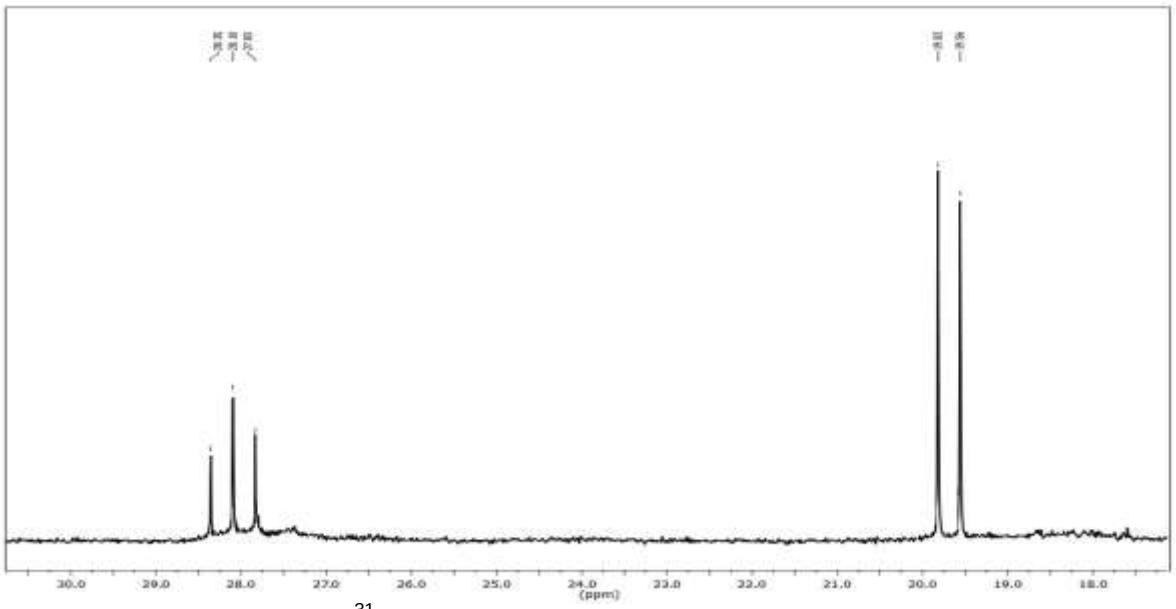
Şekil 7.70. Bileşik **IS7**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



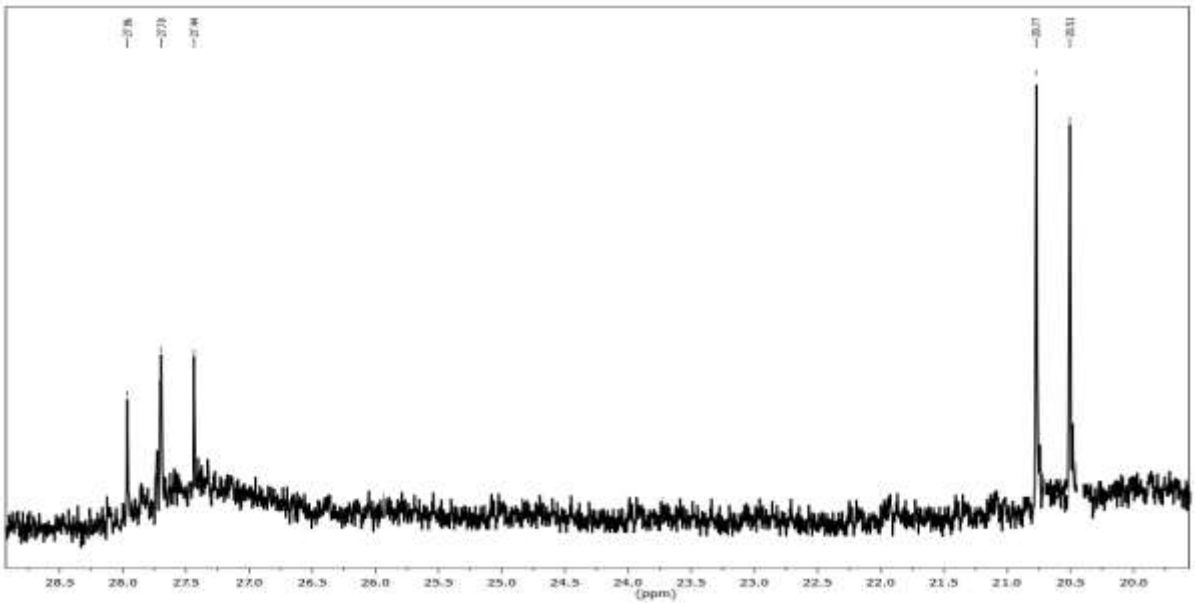
Şekil 7.71. Bileşik **IS8**' in ^{31}P-NMR spektrumu



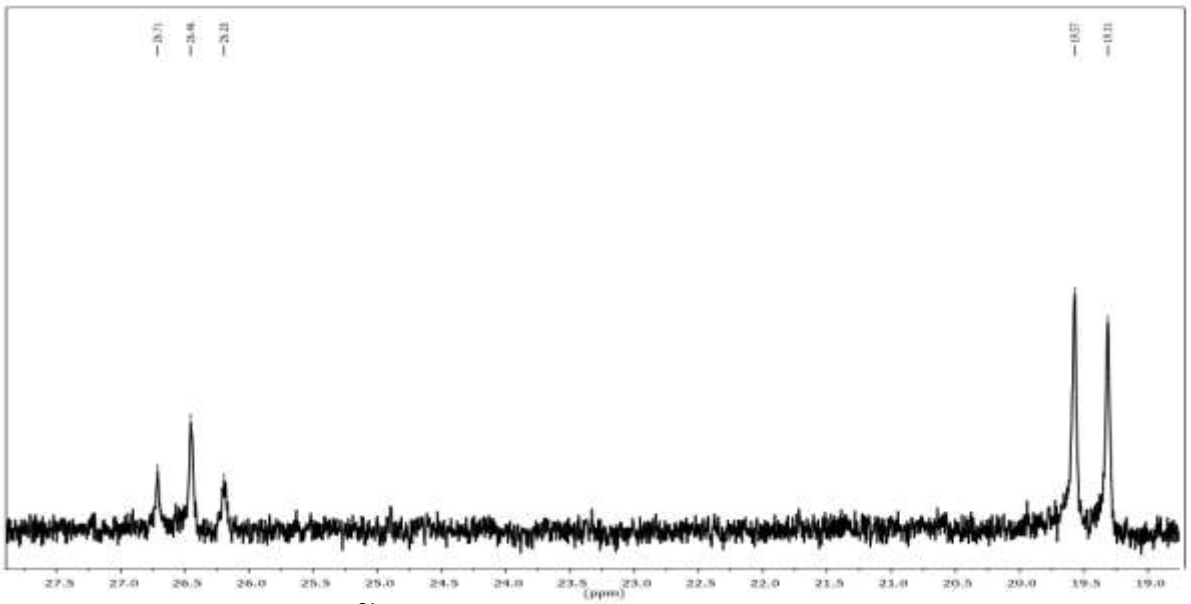
Şekil 7.72. Bileşik **IS9**' un ^{31}P-NMR spektrumu



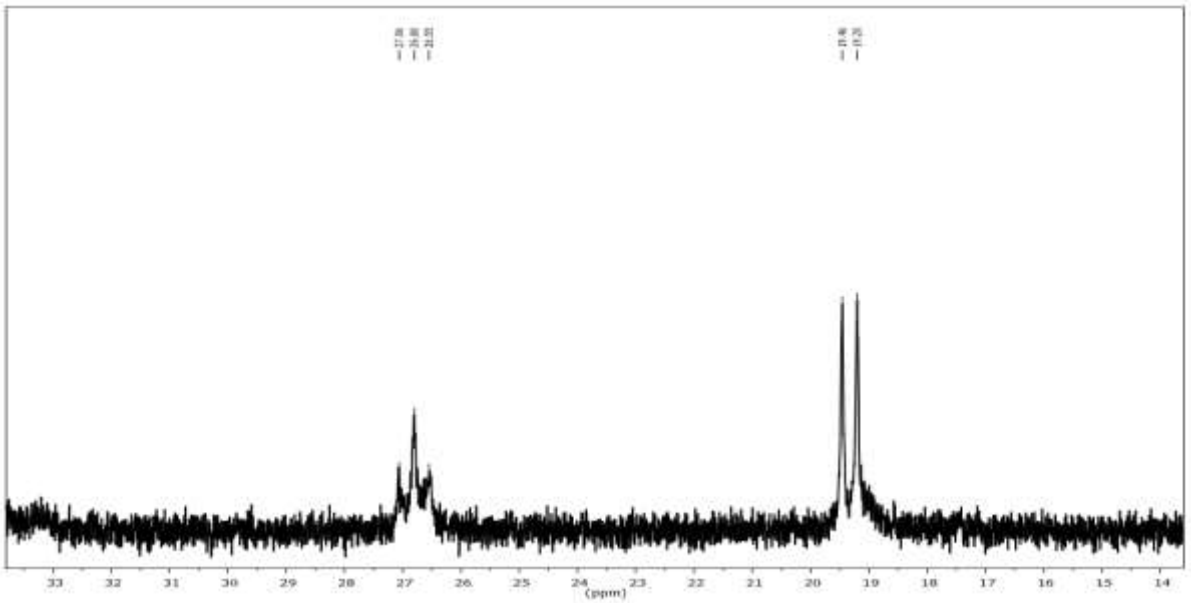
Şekil 7.73. Bileşik **IS2a**' nın ^{31}P-NMR spektrumu



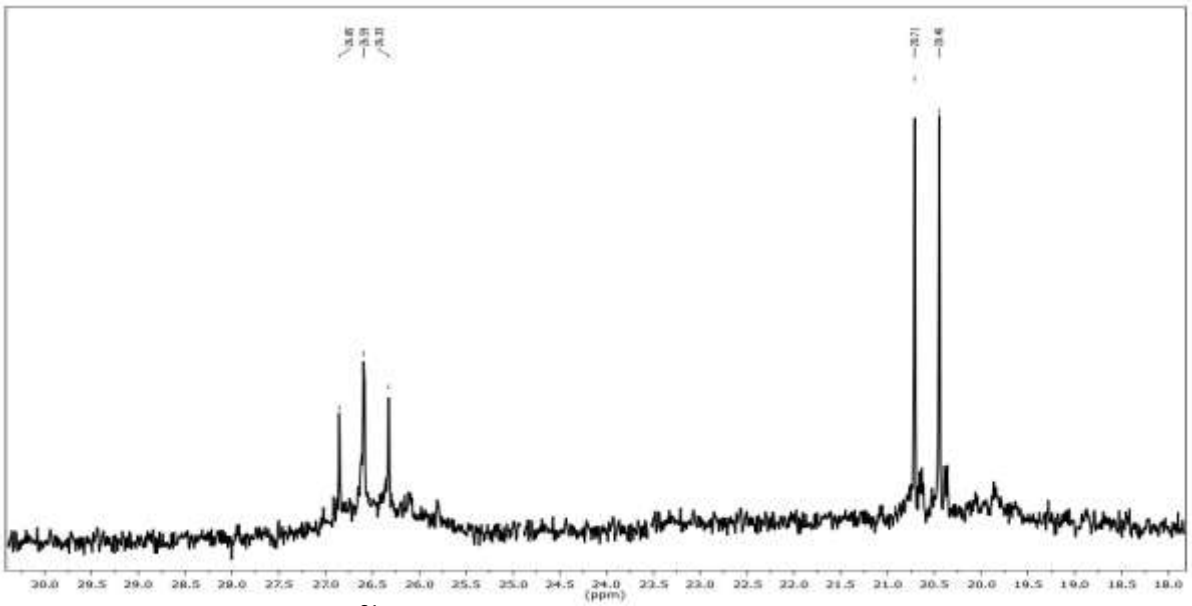
Şekil 7.74. Bileşik **IS3a**' nın ^{31}P-NMR spektrumu



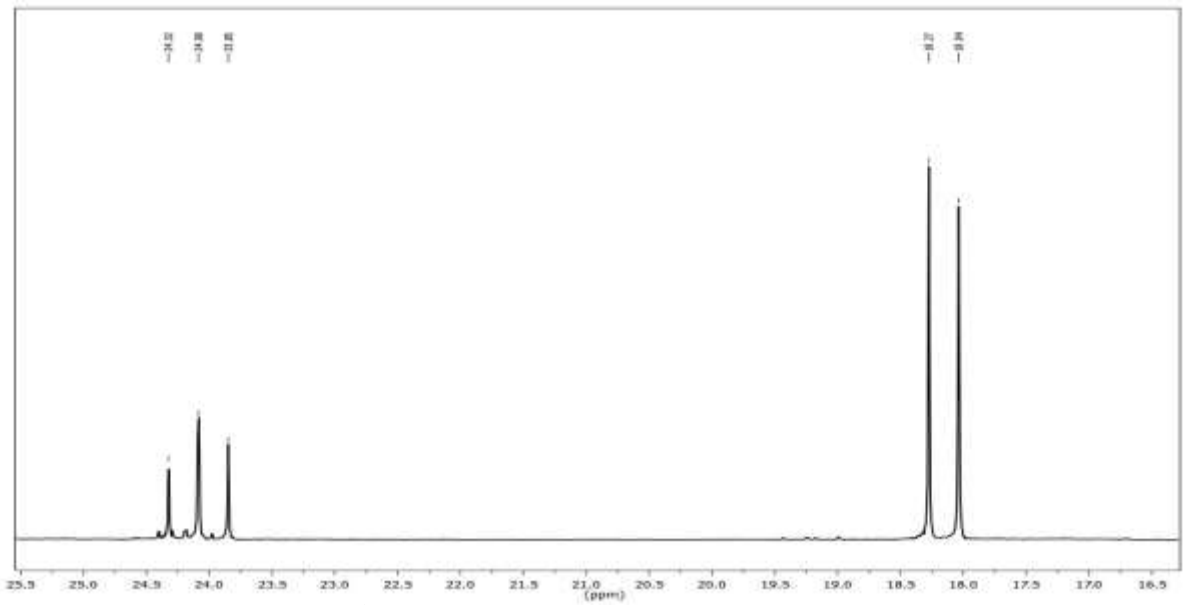
Şekil 7.75. Bileşik **IS4a**' nın ^{31}P-NMR spektrumu



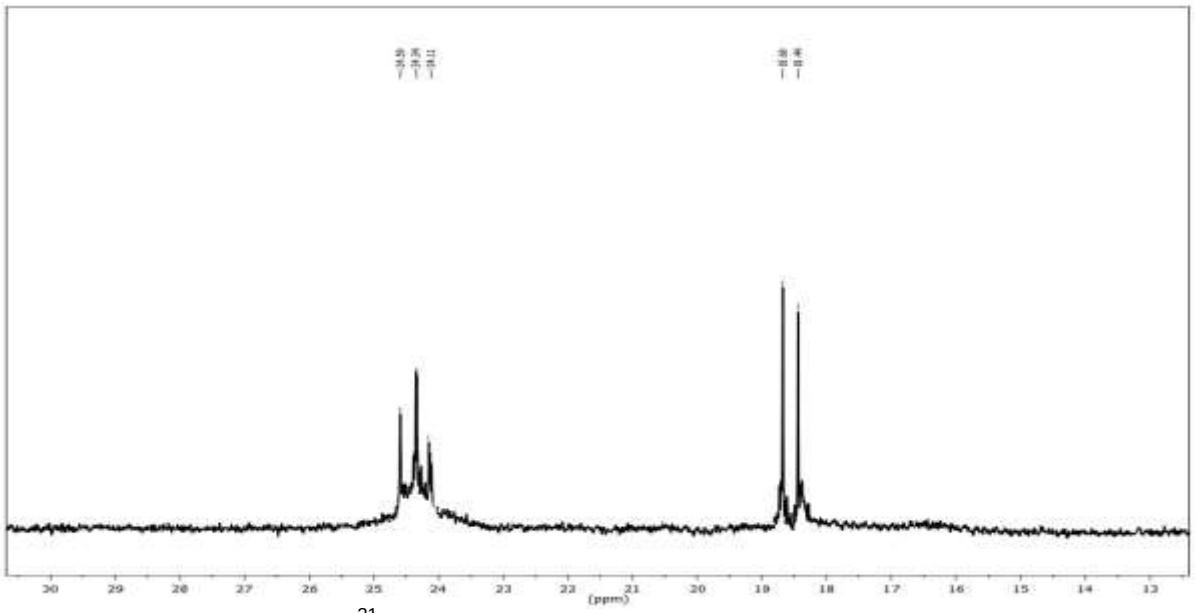
Şekil 7.76. Bileşik **IS5a**' nın ^{31}P-NMR spektrumu



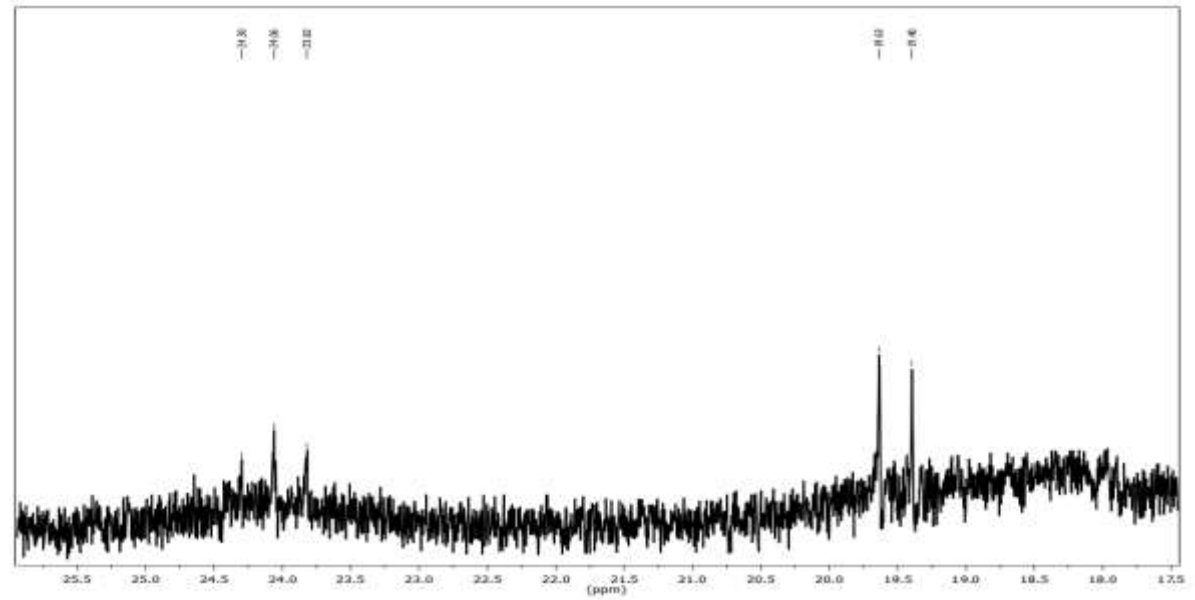
Şekil 7.77. Bileşik **IS6a**' nın ^{31}P-NMR spektrumu



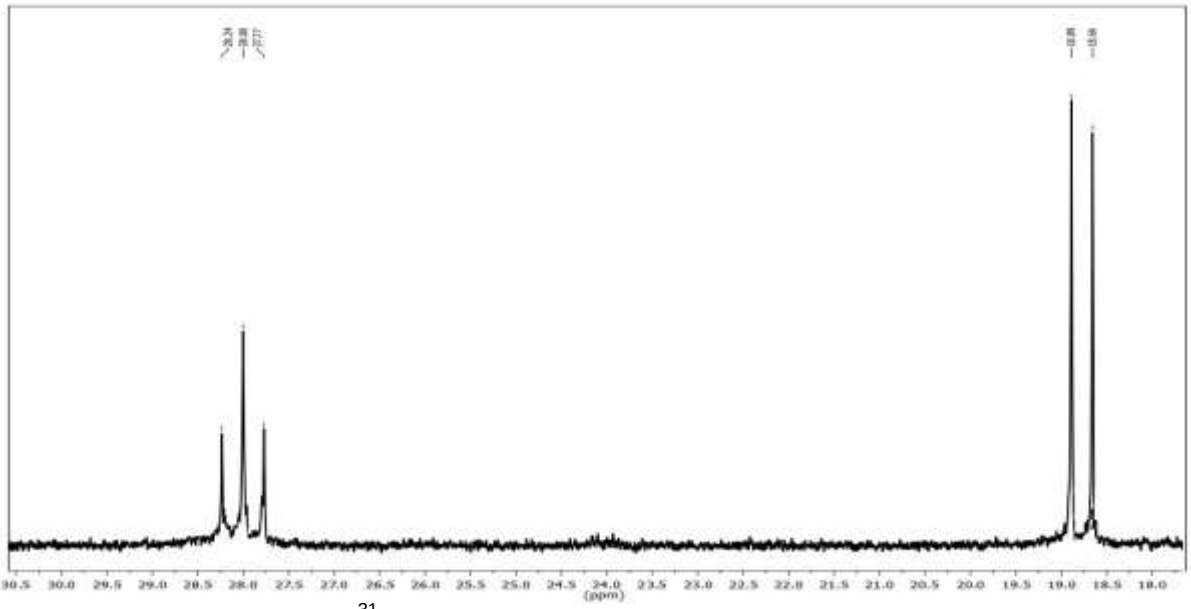
Şekil 7.78. Bileşik **IS7a**' nın ^{31}P-NMR spektrumu



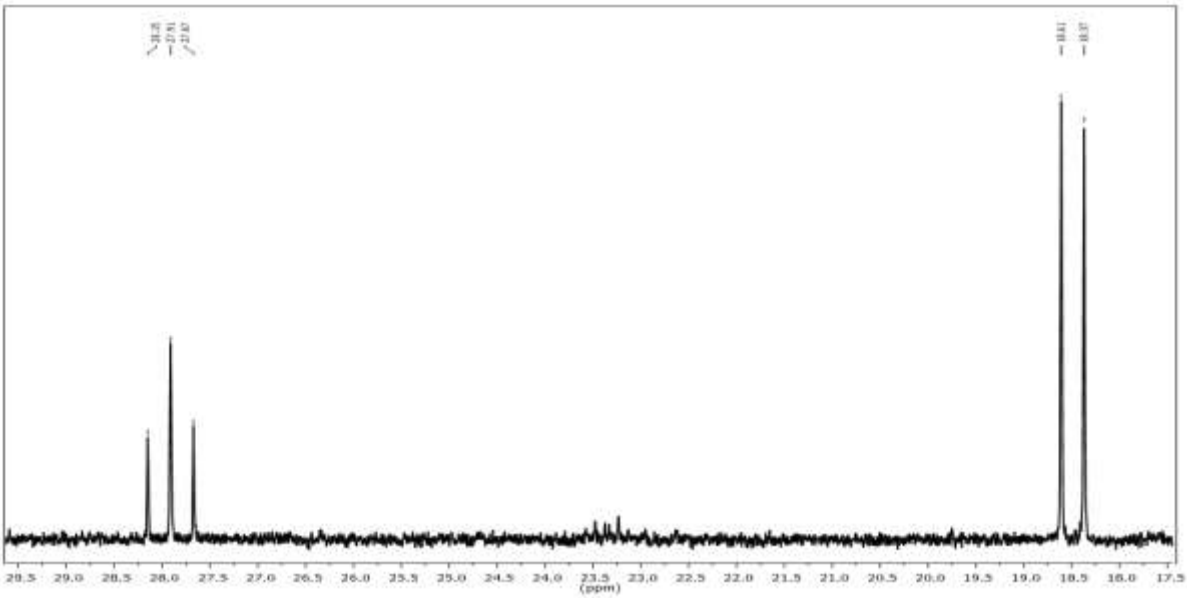
Şekil 7.79. Bileşik **IS8a**' nın ^{31}P-NMR spektrumu



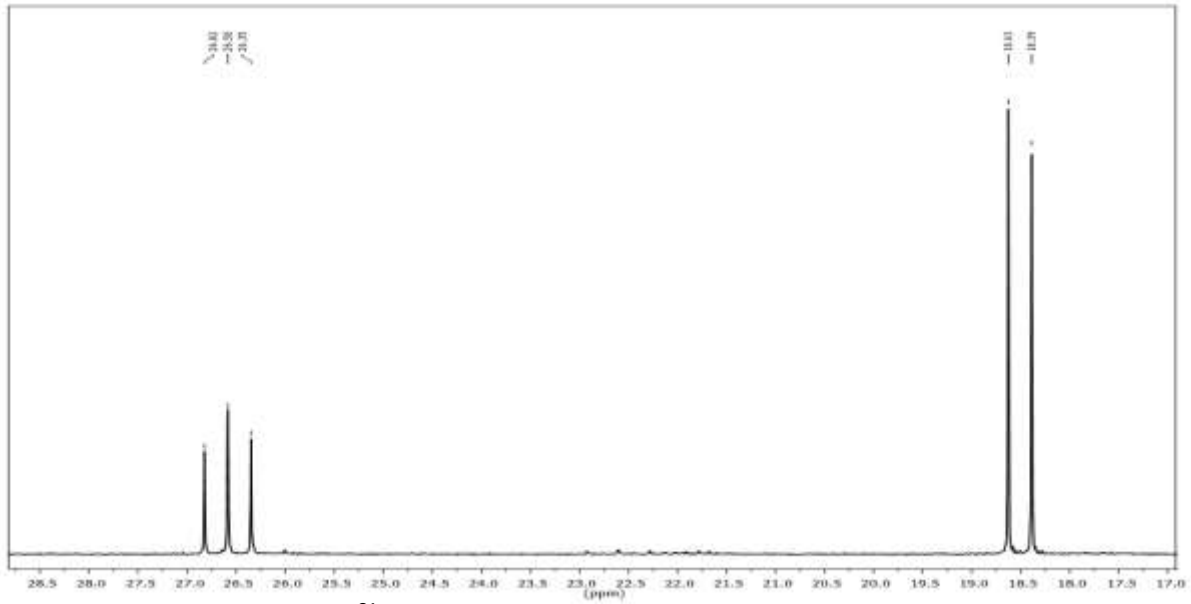
Şekil 7.80. Bileşik **IS9a**' nın ^{31}P-NMR spektrumu



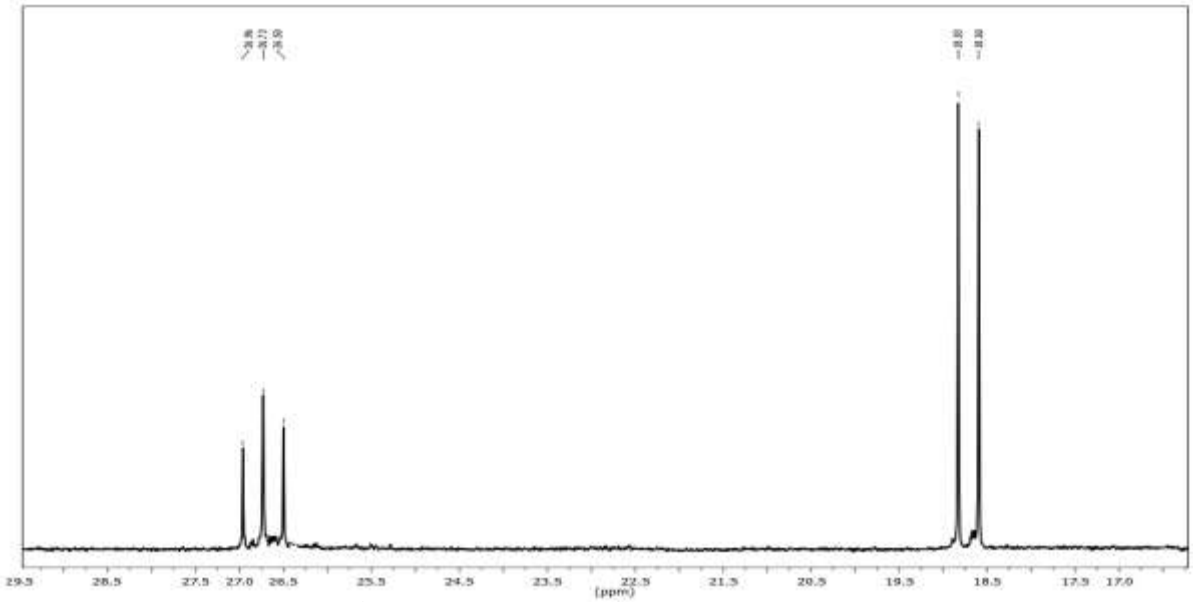
Şekil 7.81. Bileşik **IS2b**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



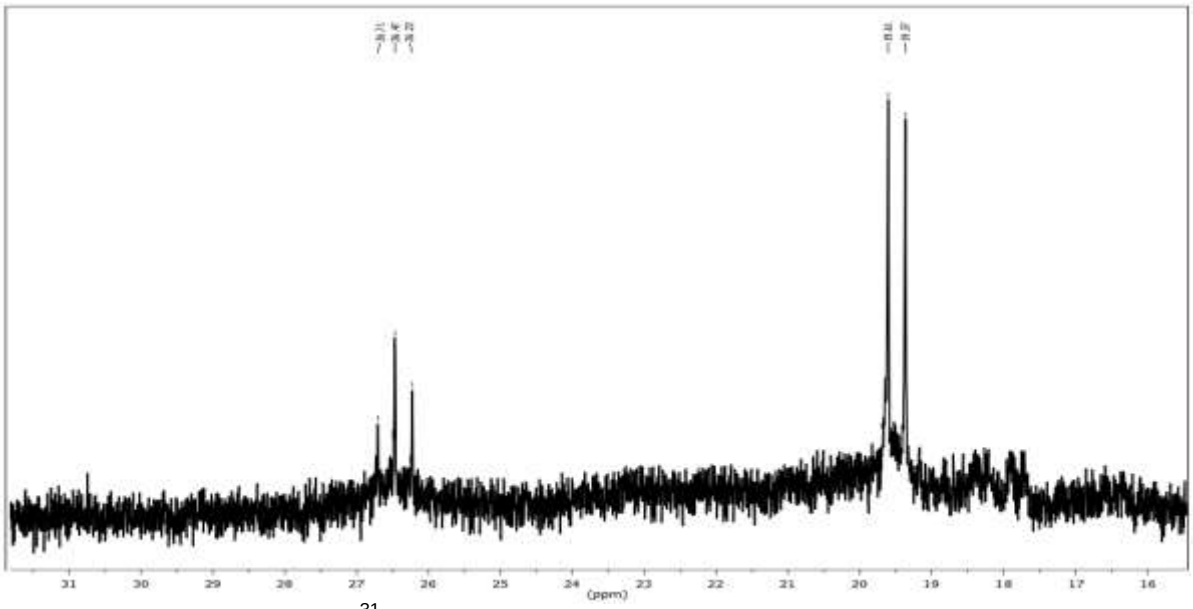
Şekil 7.82. Bileşik **IS3b**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



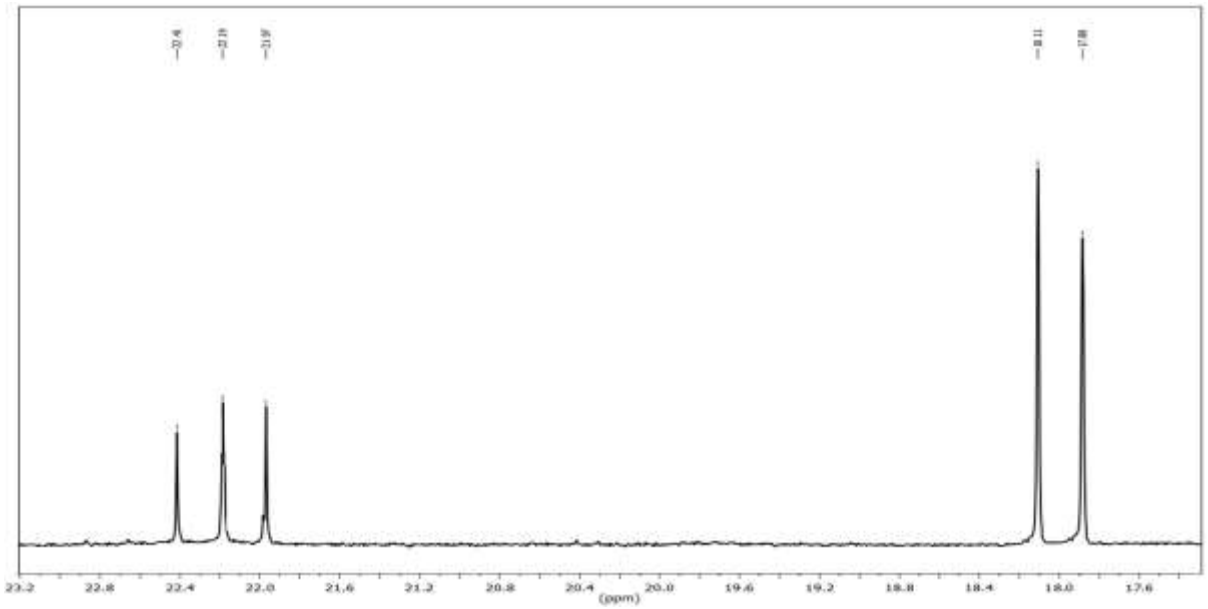
Şekil 7.83. Bileşik **IS4b**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



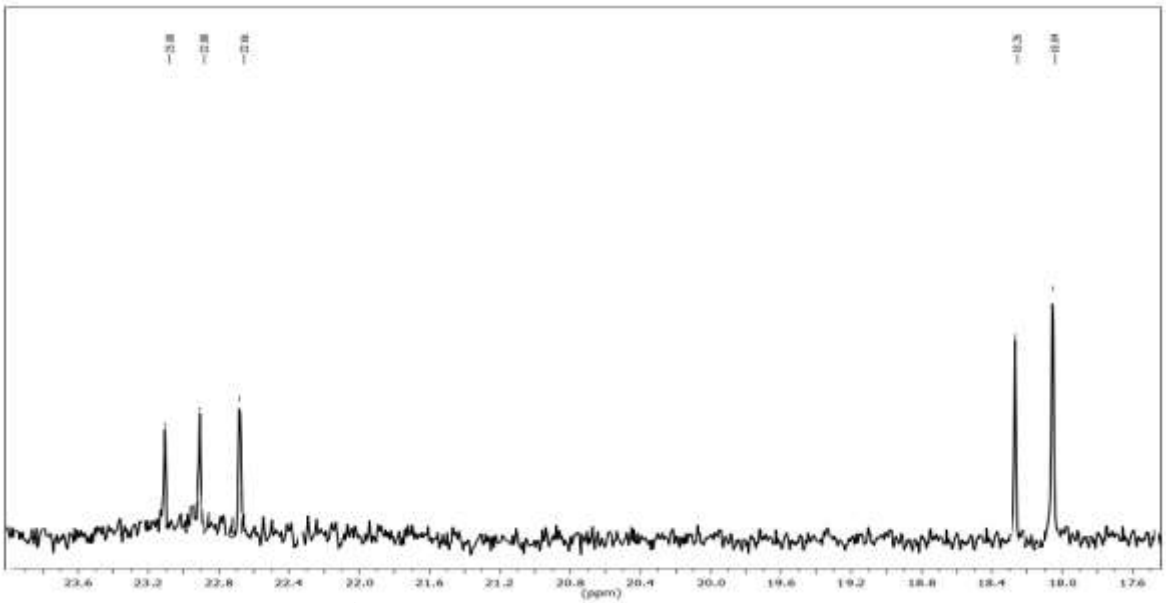
Şekil 7.84. Bileşik **IS5b**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



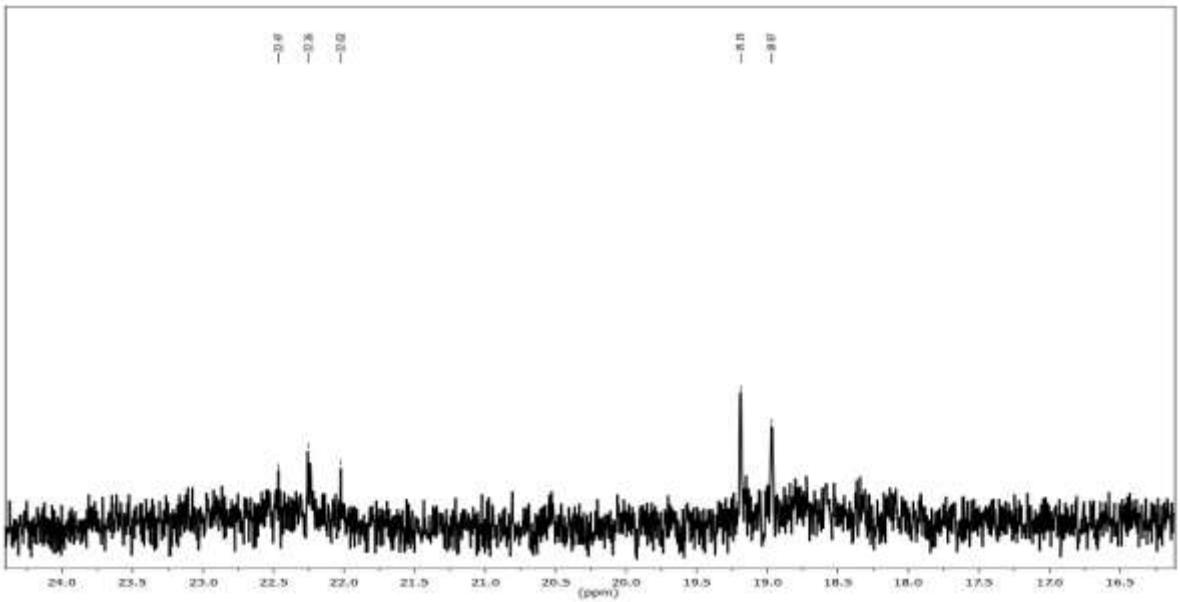
Şekil 7.85. Bileşik **IS6b**' nin ^{31}P-NMR spektrumu



Şekil 7.86. Bileşik **IS7b**' nın ^{31}P-NMR spektrumu

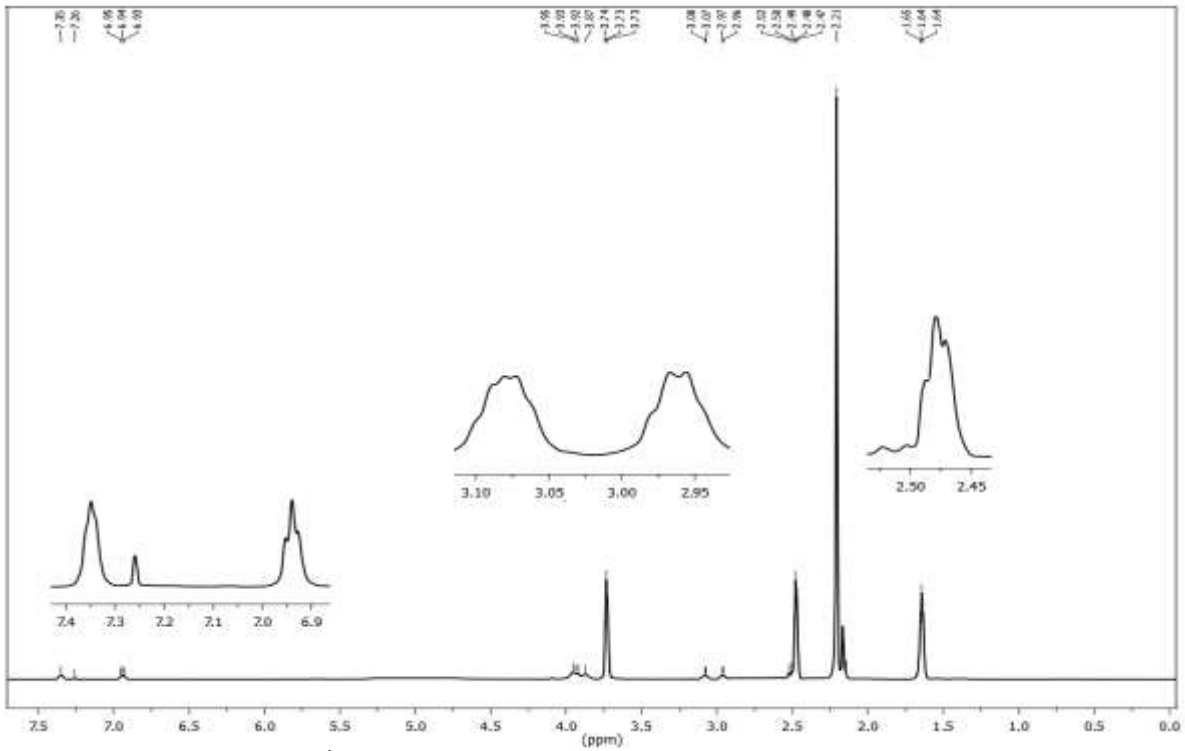


Şekil 7.87. Bileşik **IS8b**' nin ^{31}P-NMR spektrumu

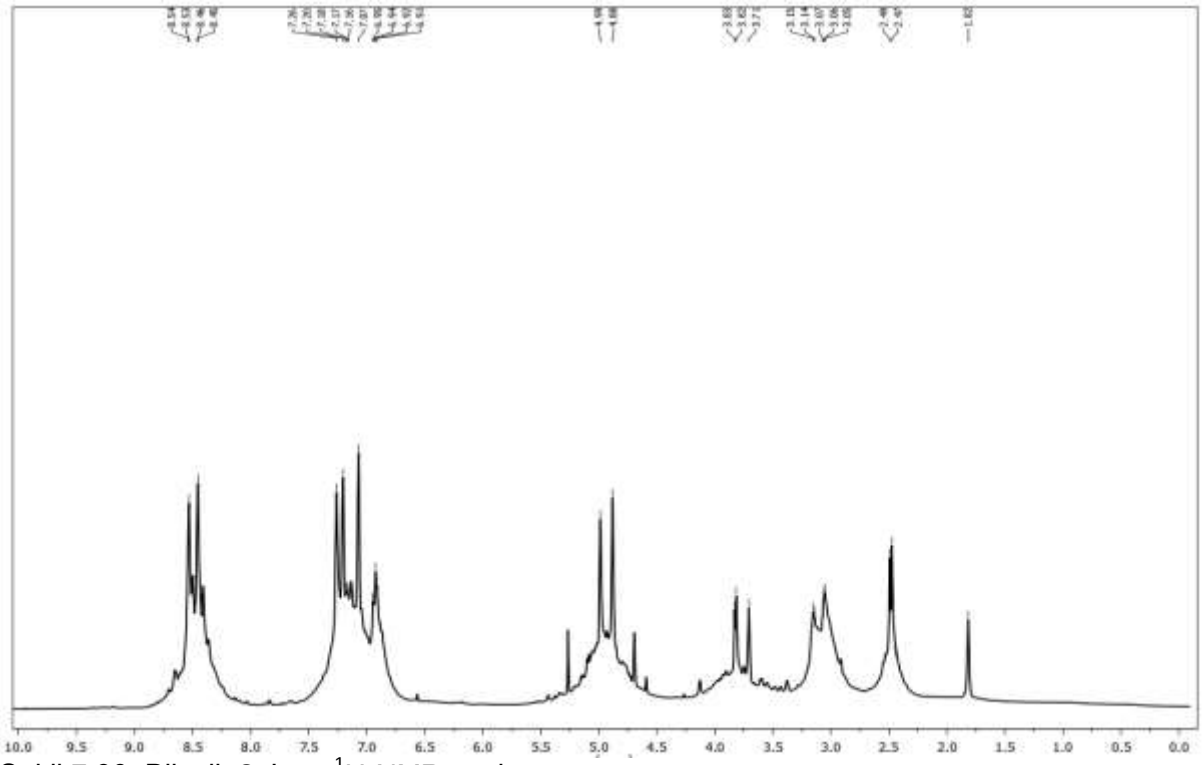


Şekil 7.88. Bileşik **IS9b**' nin ^{31}P-NMR spektrumu

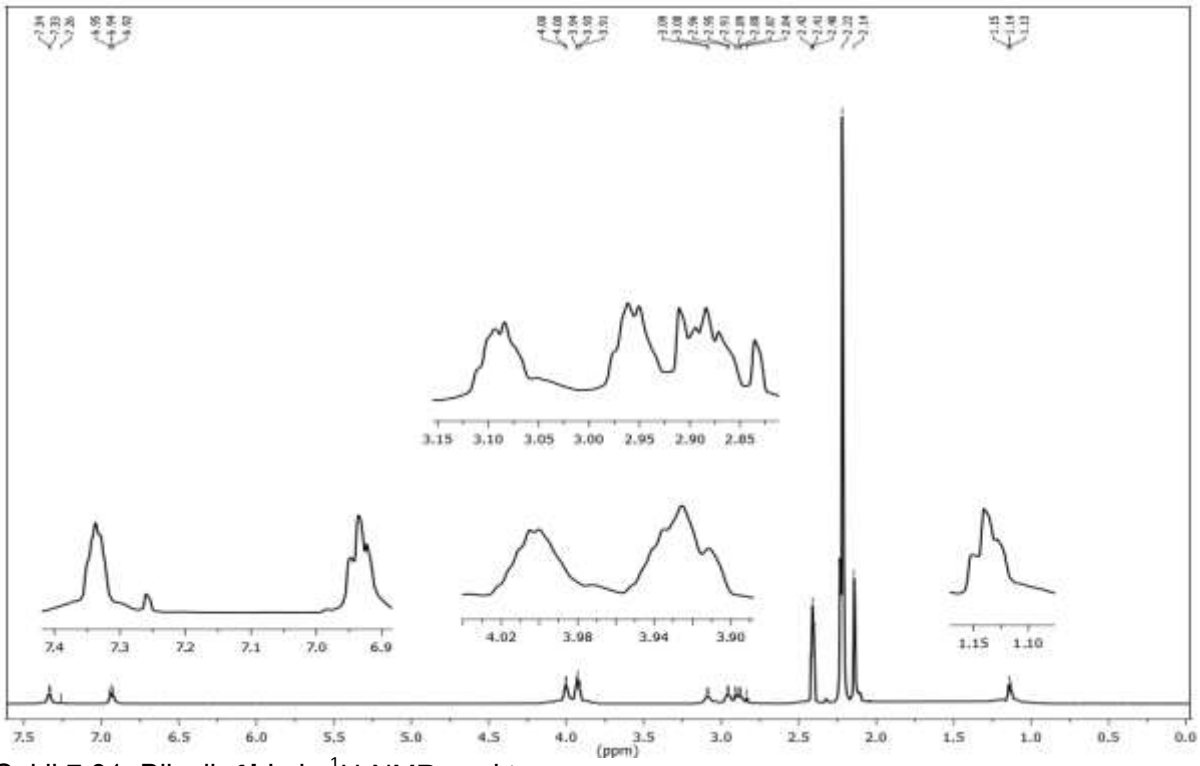
6.6 ^{1}H-NMR Spektrumları



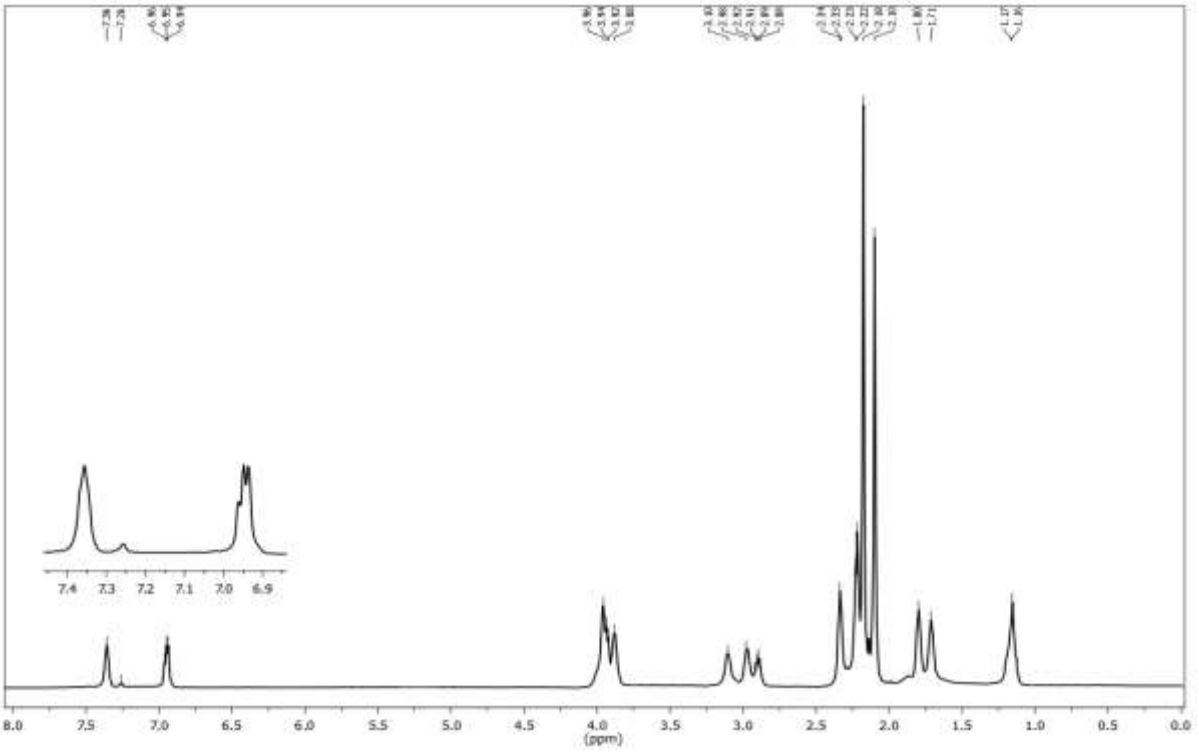
Şekil 7.89. Bileşik **2a**' nın ^{1}H-NMR spektrumu



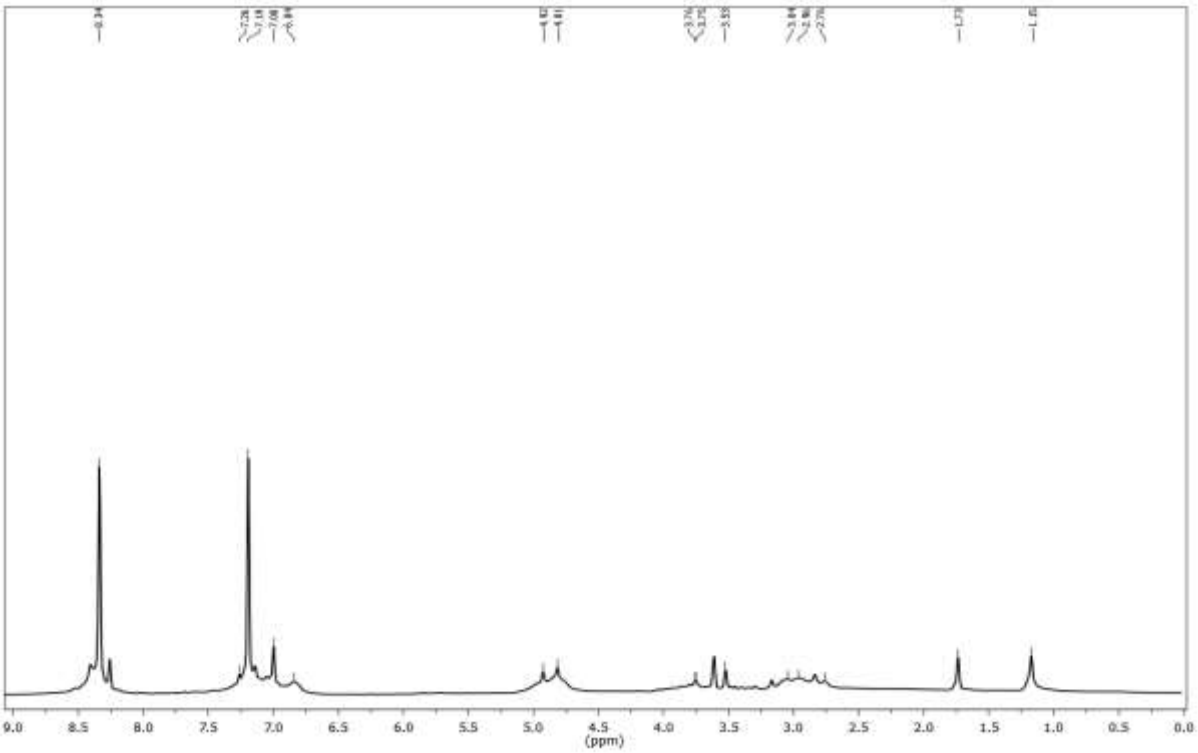
Şekil 7.90. Bileşik **3a**' nın ^{1}H-NMR spektrumu



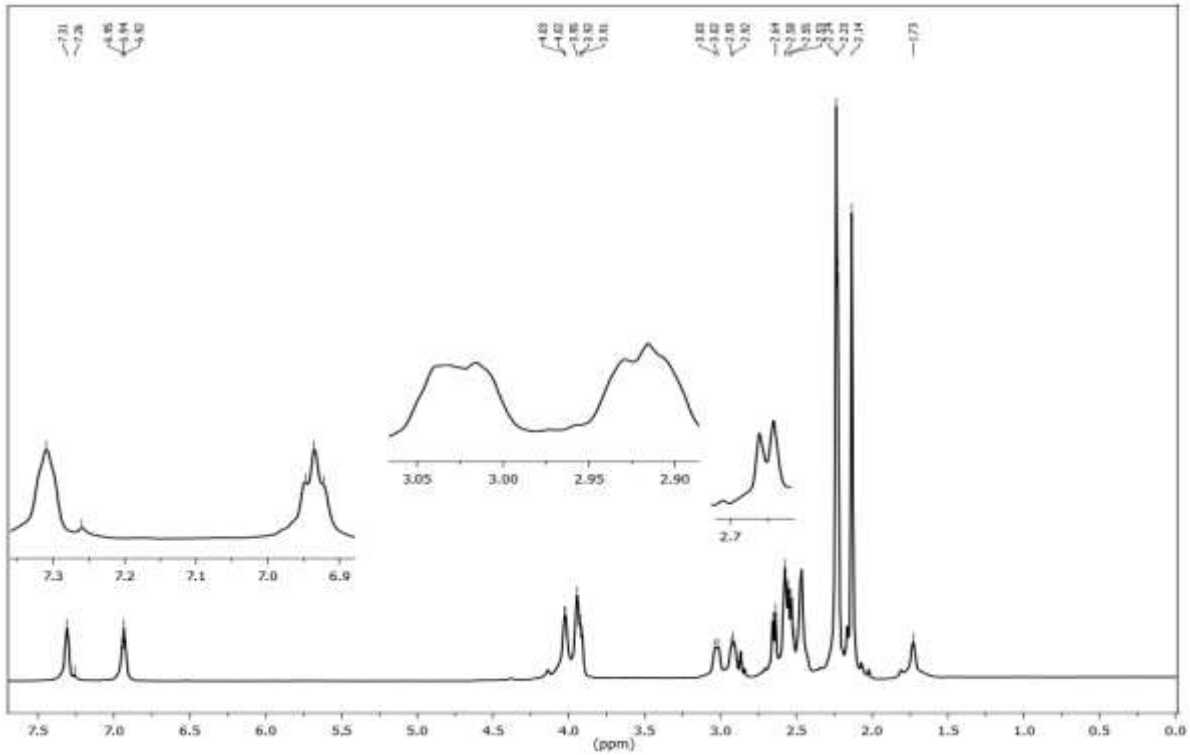
Şekil 7.91. Bileşik **1b**' nin ^{1}H-NMR spektrumu



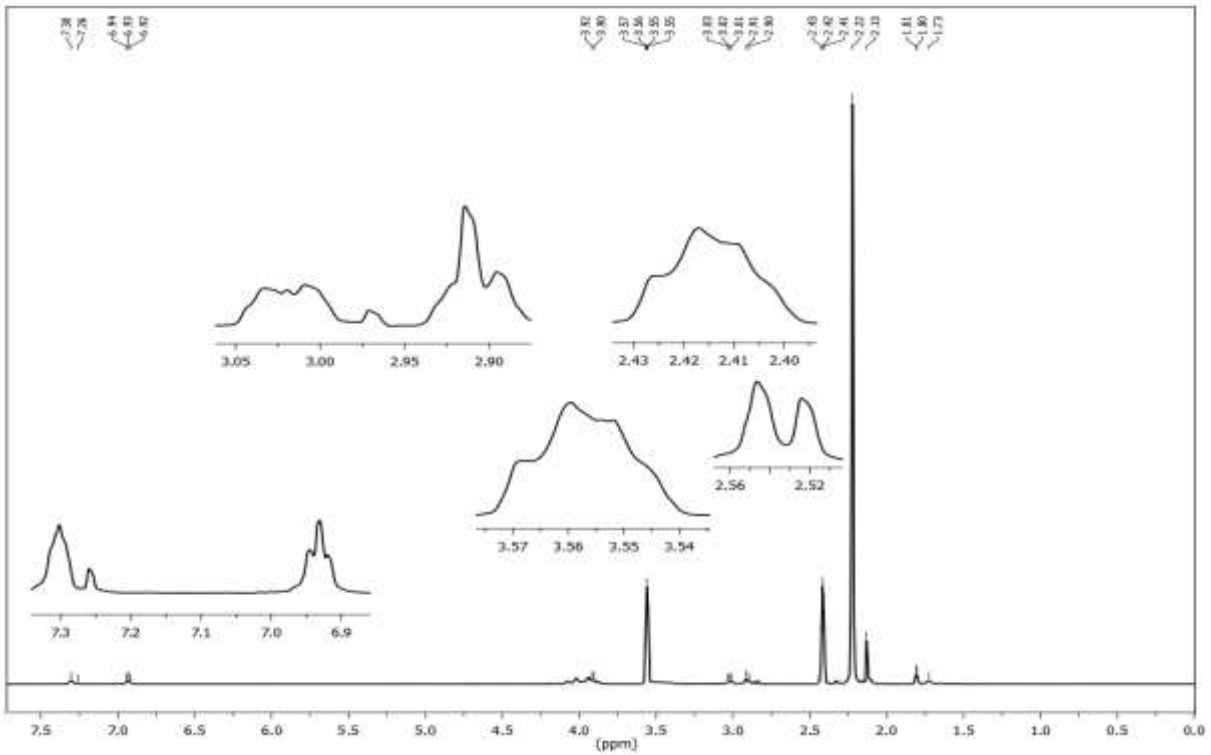
Şekil 7.92. Bileşik **2b**' nin ^{1}H-NMR spektrumu



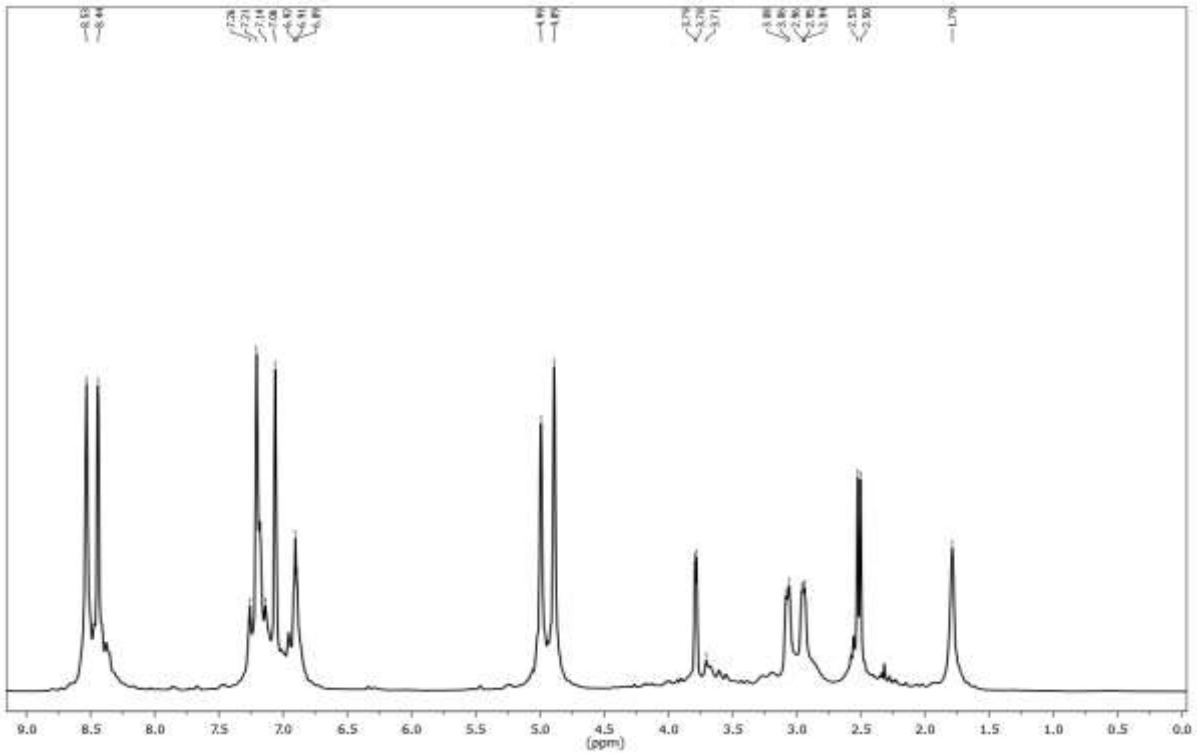
Şekil 7.93. Bileşik **3b**' nin ^{1}H-NMR spektrumu



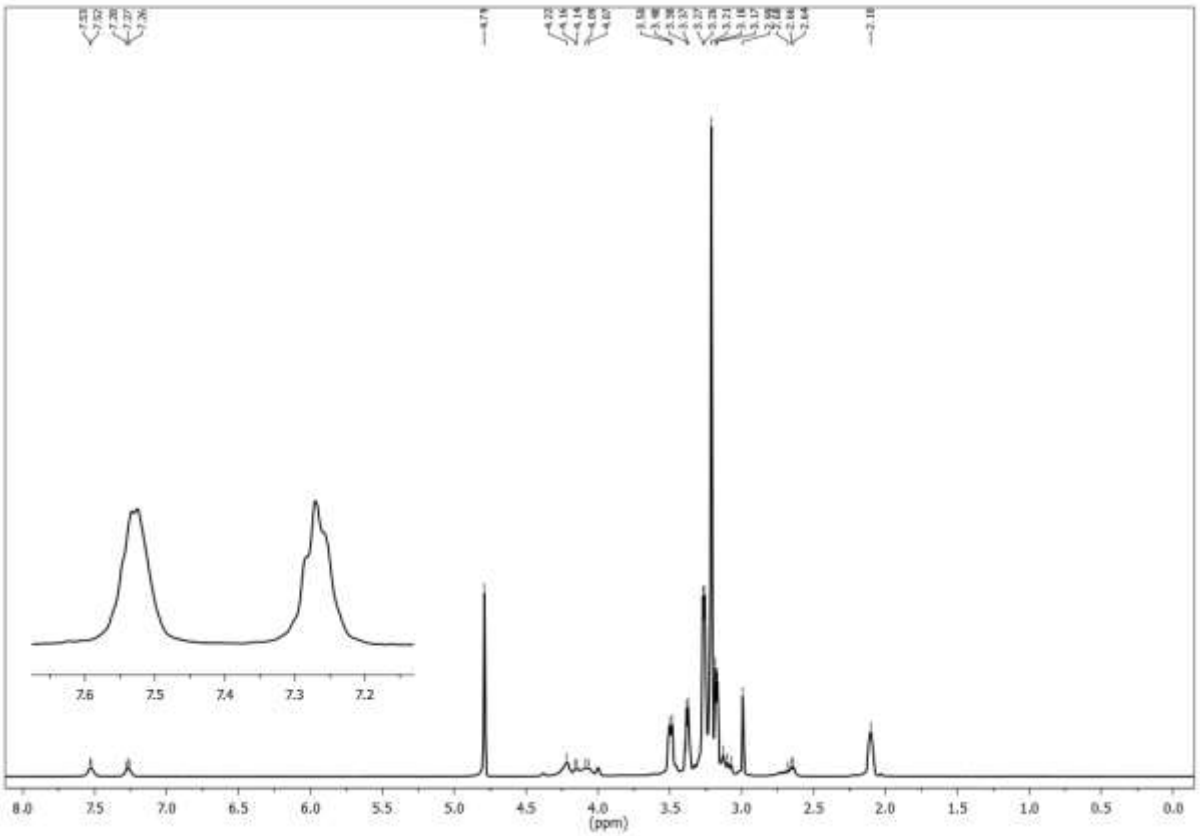
Şekil 7.94. Bileşik **1c**' nin ^{1}H-NMR spektrumu



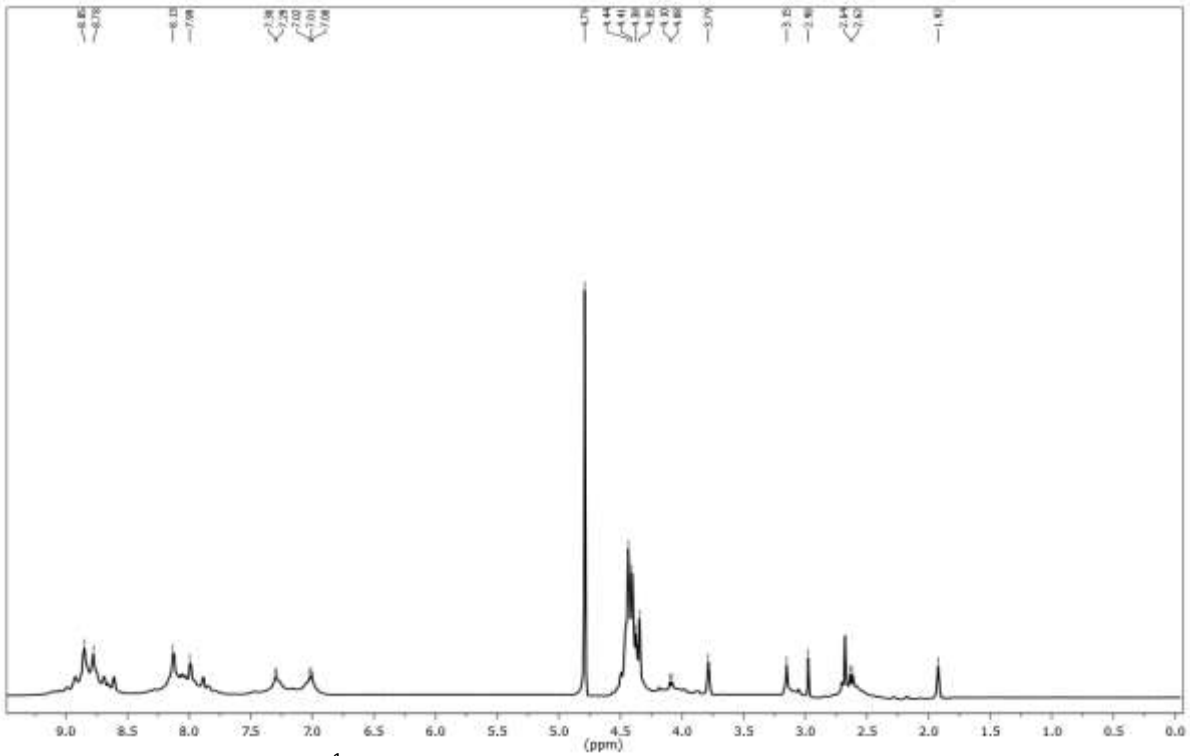
Şekil 7.95. Bileşik **2c**' nin ^{1}H-NMR spektrumu



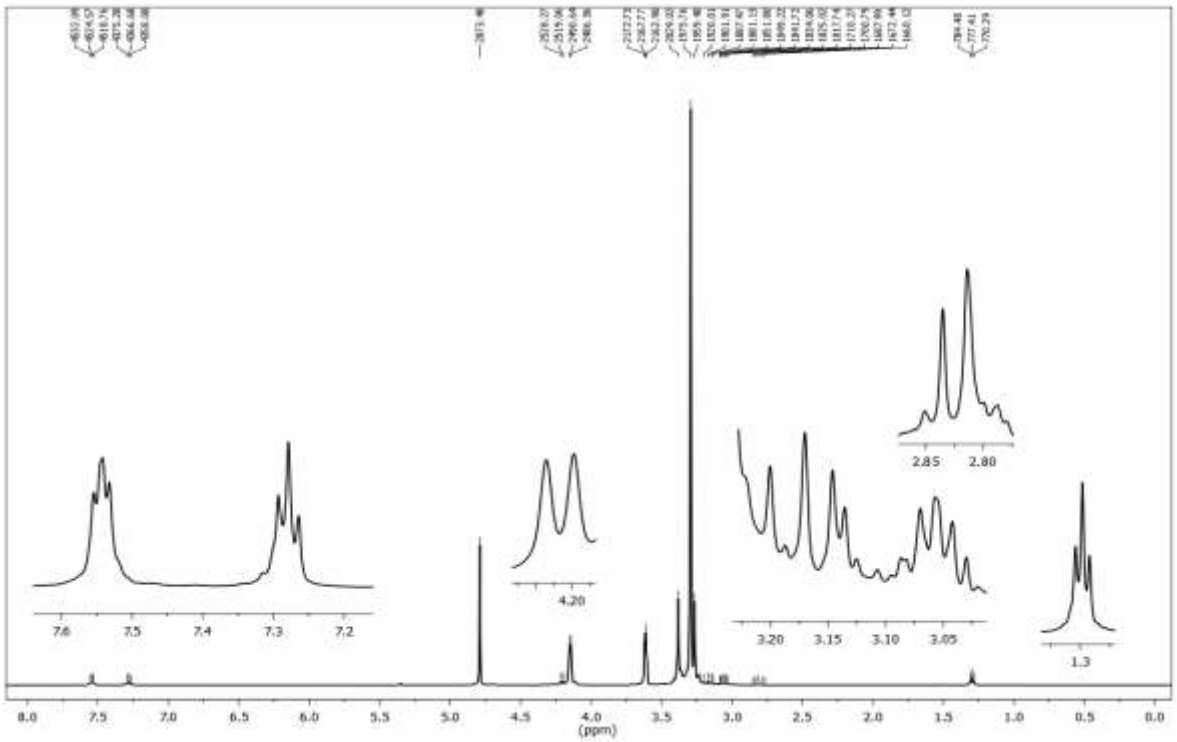
Şekil 7.96. Bileşik **3c**' nin ^{1}H-NMR spektrumu



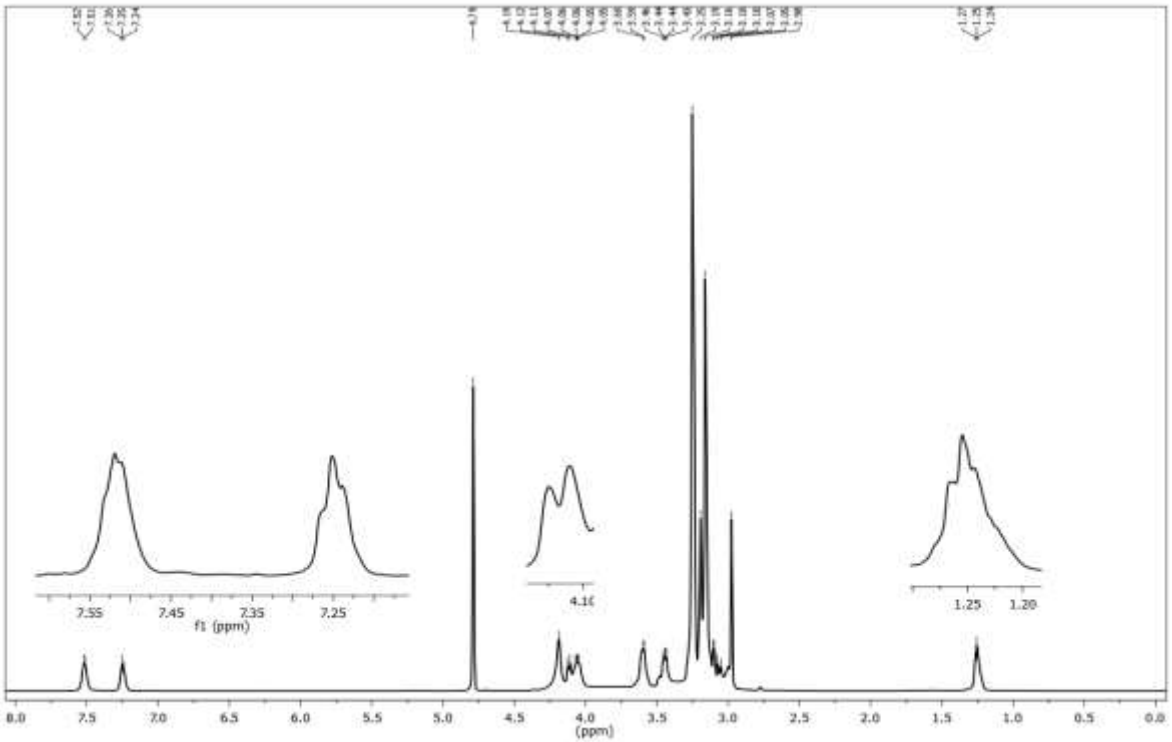
Şekil 7.97. Bileşik **IS2**' nin ^{1}H-NMR spektrumu



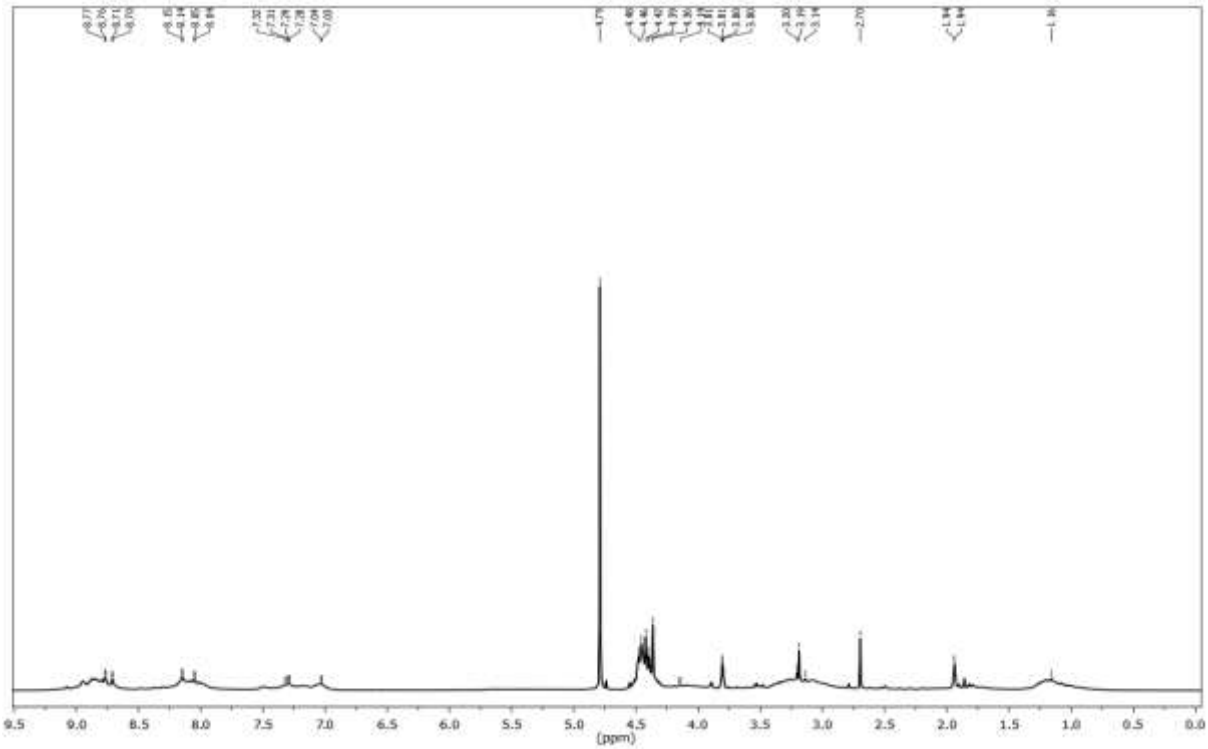
Şekil 7.98. Bileşik **IS3**' ün ^{1}H-NMR spektrumu



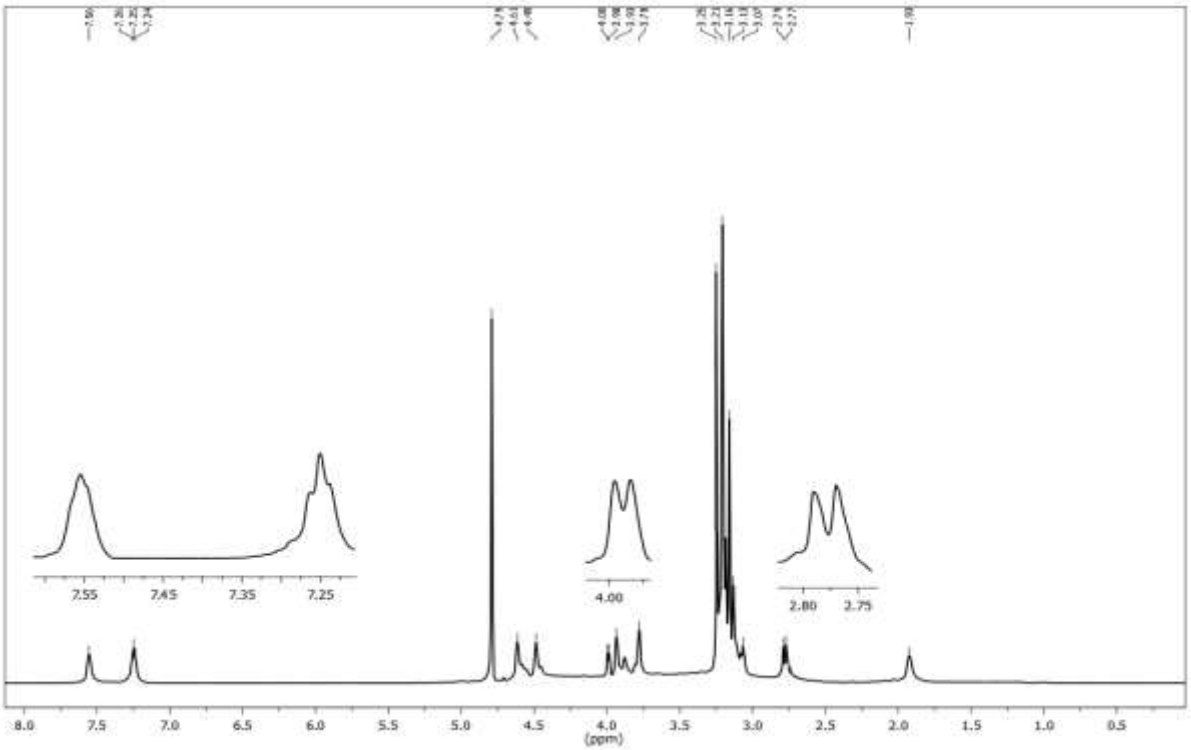
Şekil 7.99. Bileşik **IS4**' ün ^{1}H-NMR spektrumu



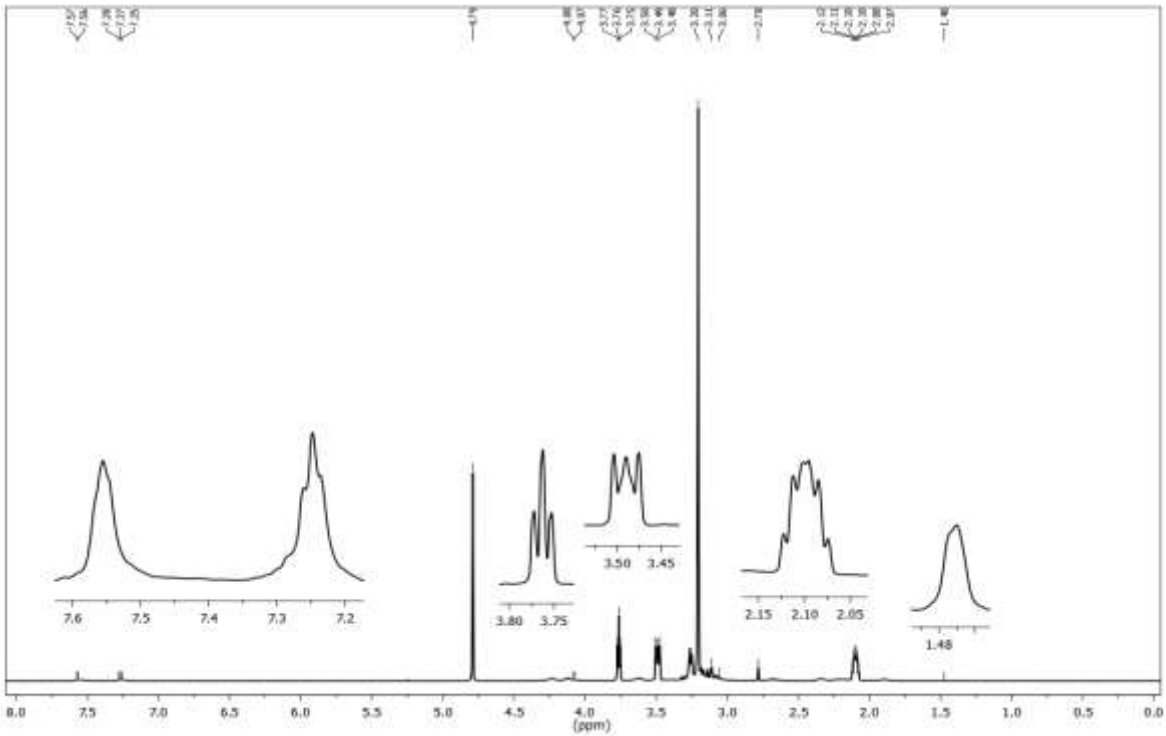
Şekil 7.100. Bileşik **IS5**' in ^{1}H-NMR spektrumu



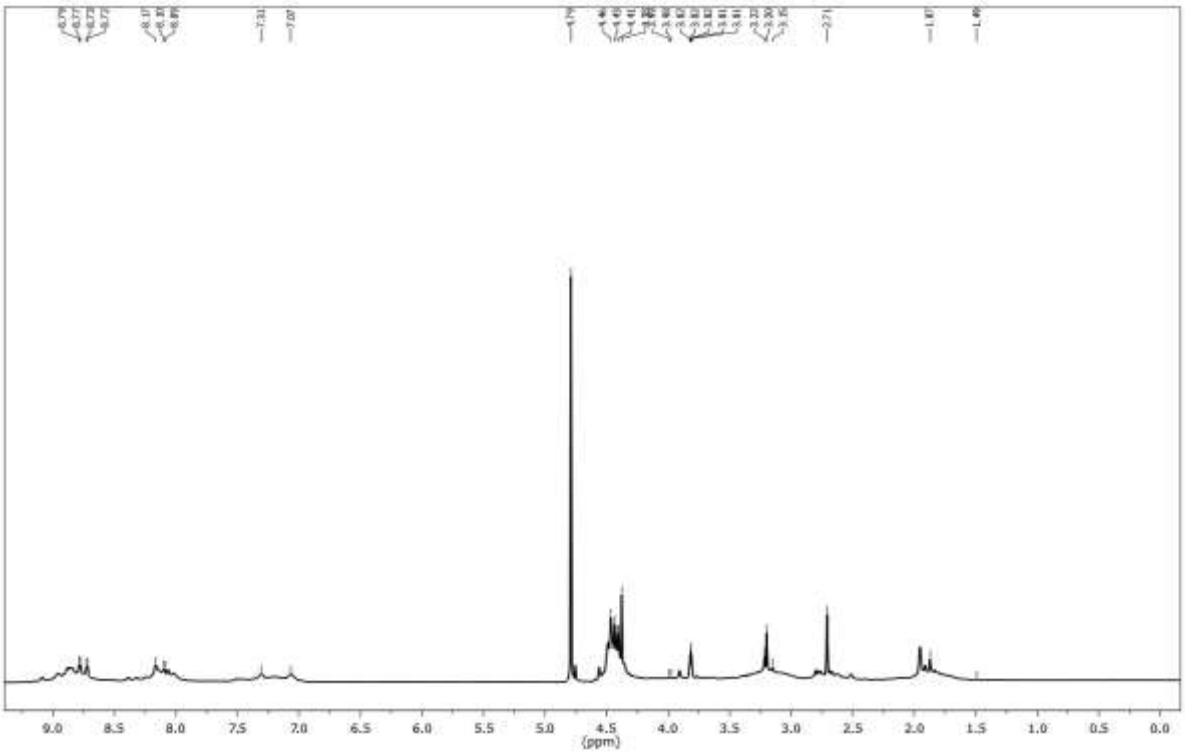
Şekil 7.101. Bileşik **IS6**' nın ^{1}H-NMR spektrumu



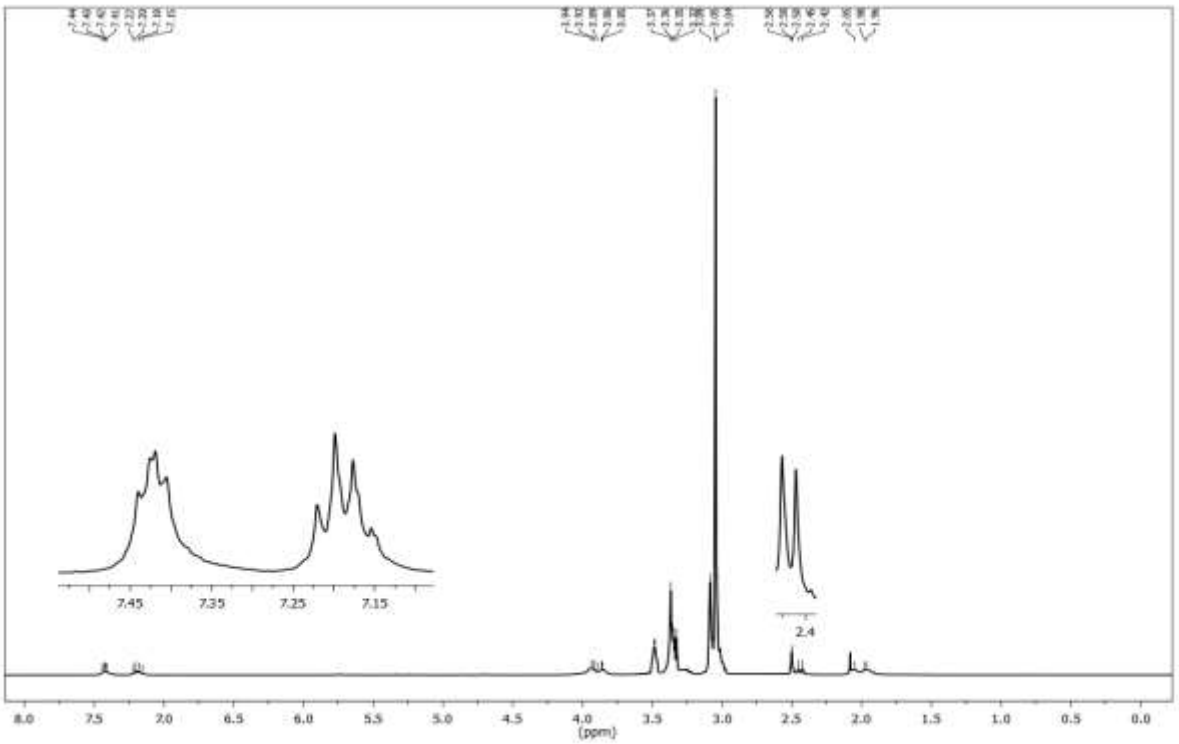
Şekil 7.102. Bileşik **IS7**' nin ^{1}H-NMR spektrumu



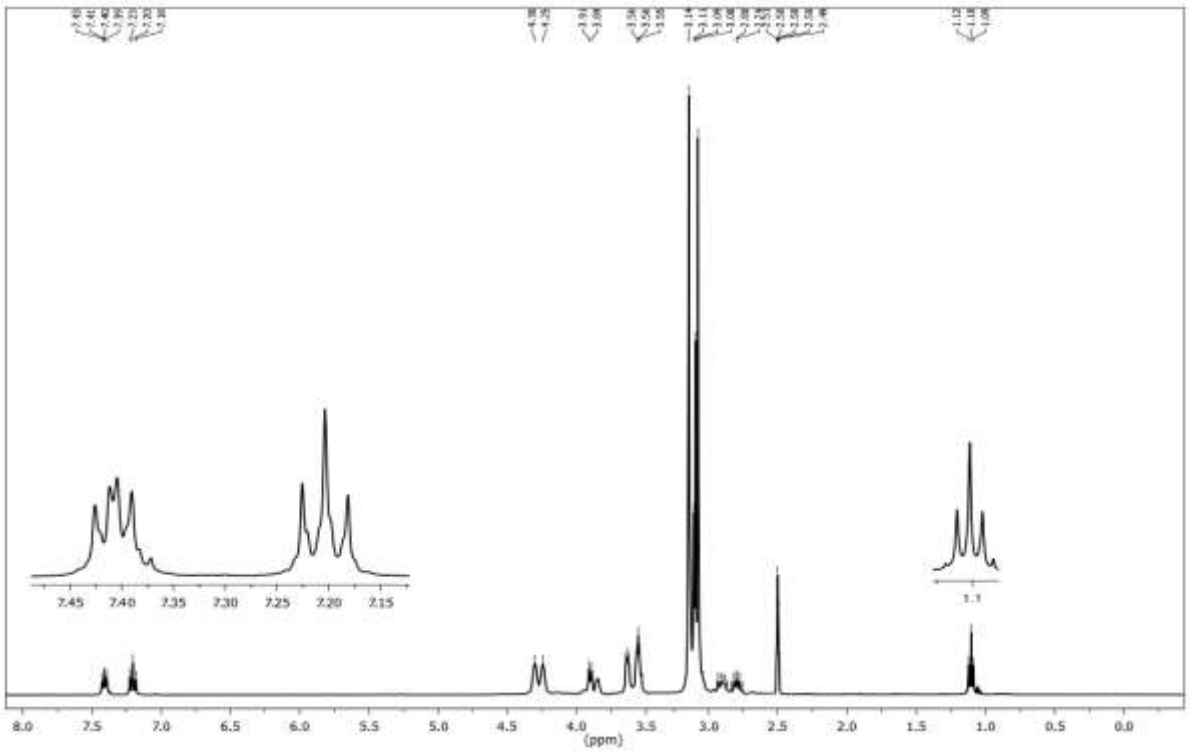
Şekil 7.103. Bileşik **IS8**' in ^{1}H-NMR spektrumu



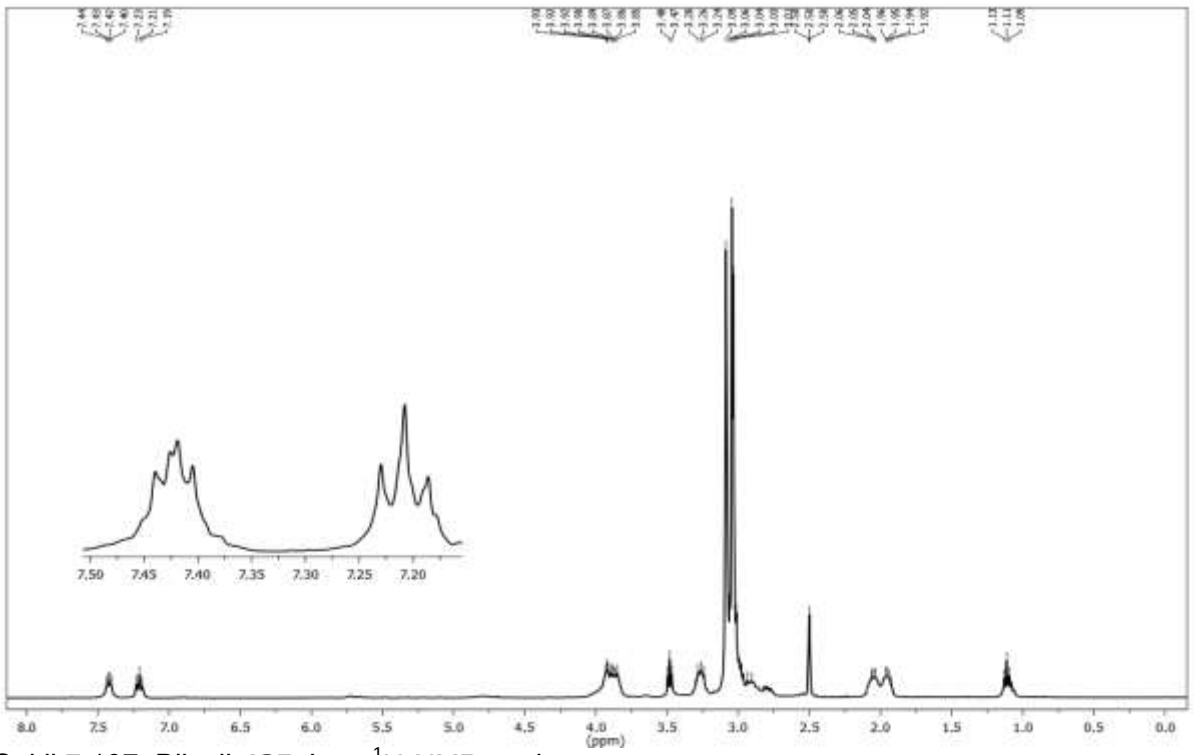
Şekil 7.104. Bileşik **IS9**' un ^{1}H-NMR spektrumu



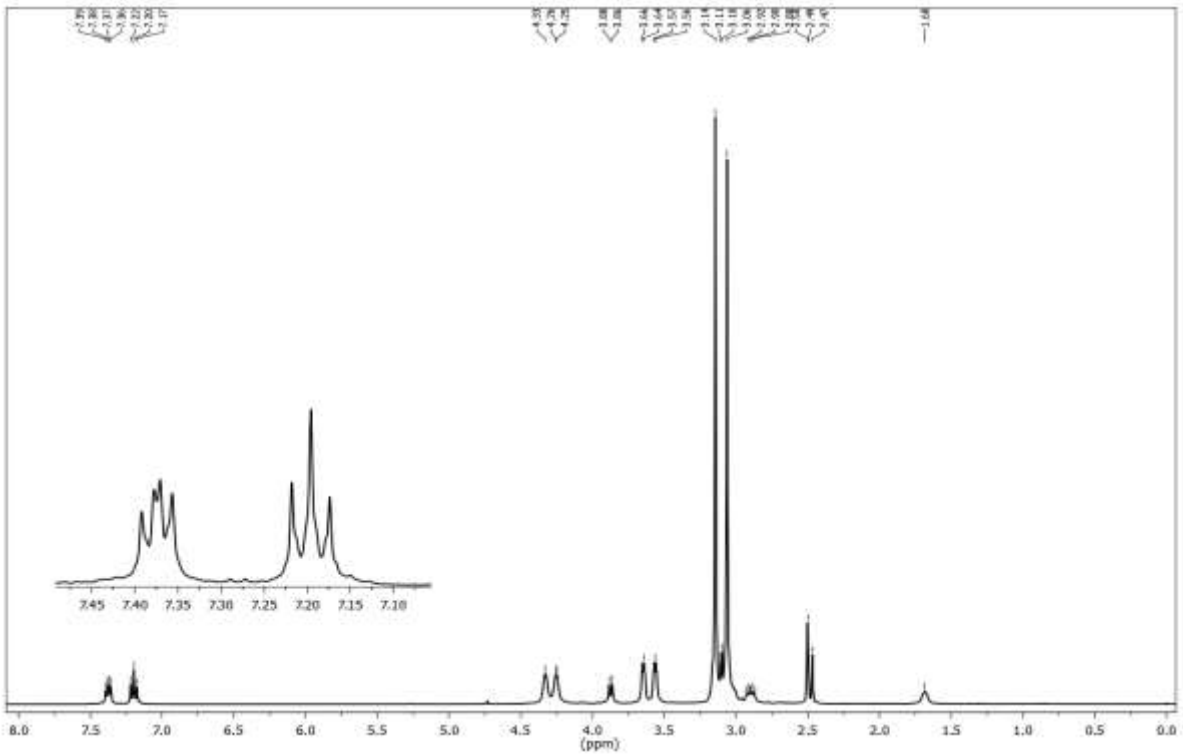
Şekil 7.105. Bileşik **IS2a**' nın ^{1}H-NMR spektrumu



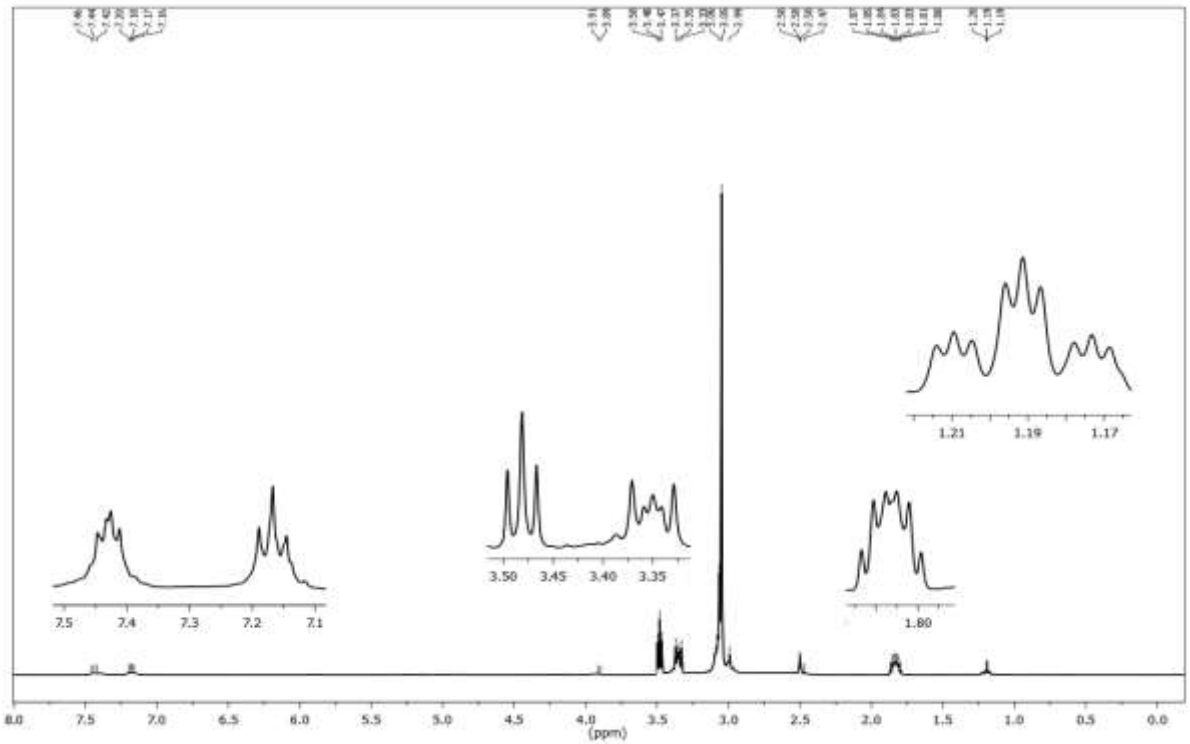
Şekil 7.106. Bileşik **IS4a**' nın ^{1}H-NMR spektrumu



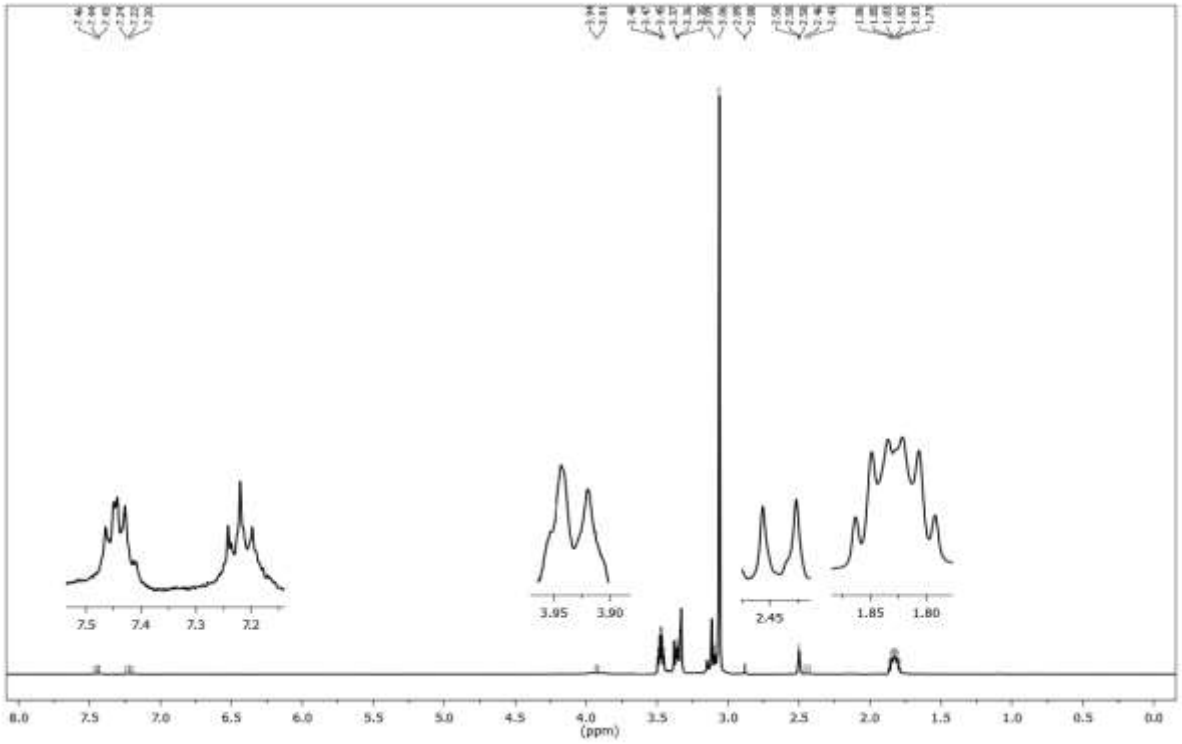
Şekil 7.107. Bileşik **IS5a**' nın ^{1}H-NMR spektrumu



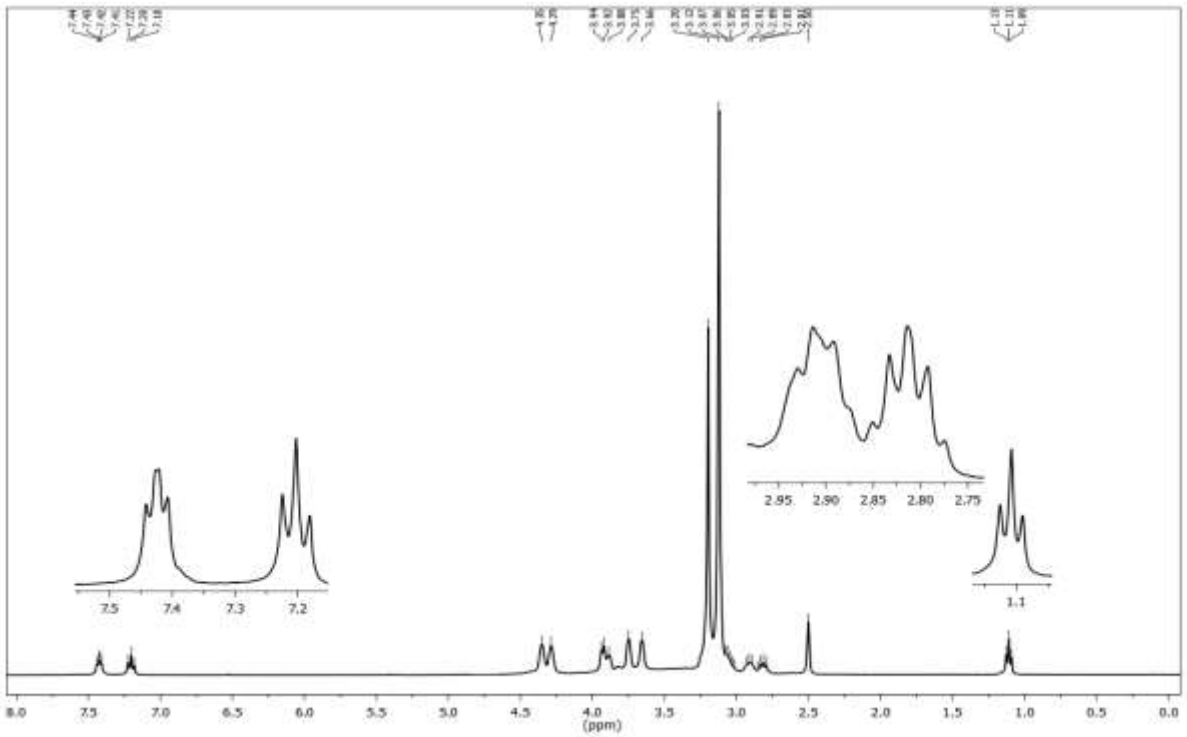
Şekil 7.108. Bileşik **IS7a**' nın ^{1}H-NMR spektrumu



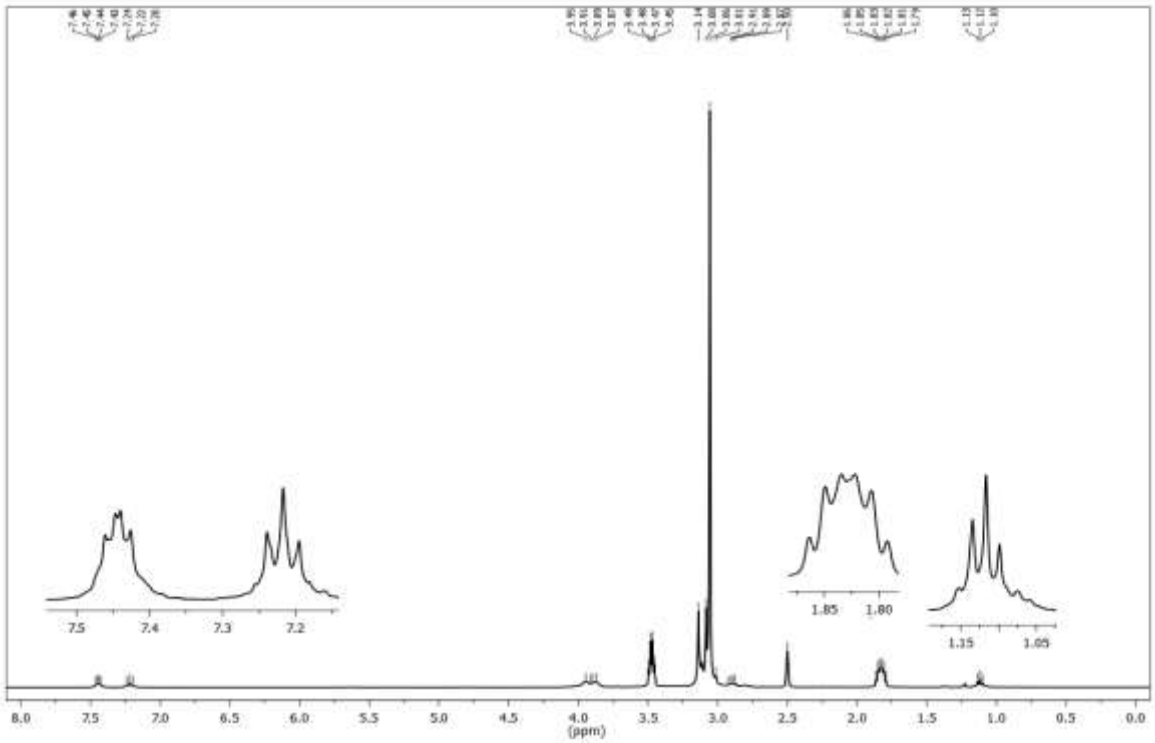
Şekil 7.109. Bileşik **IS8a**' nın ^{1}H-NMR spektrumu



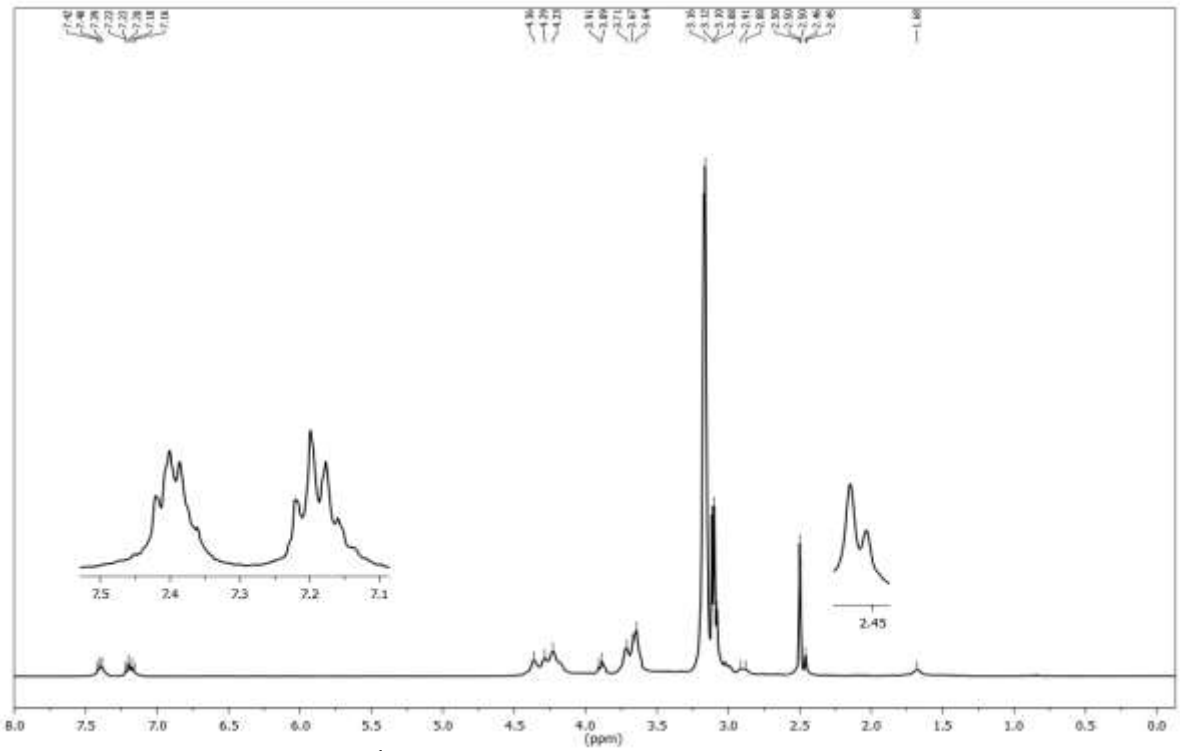
Şekil 7.110. Bileşik **IS2b**' nin ^{1}H-NMR spektrumu



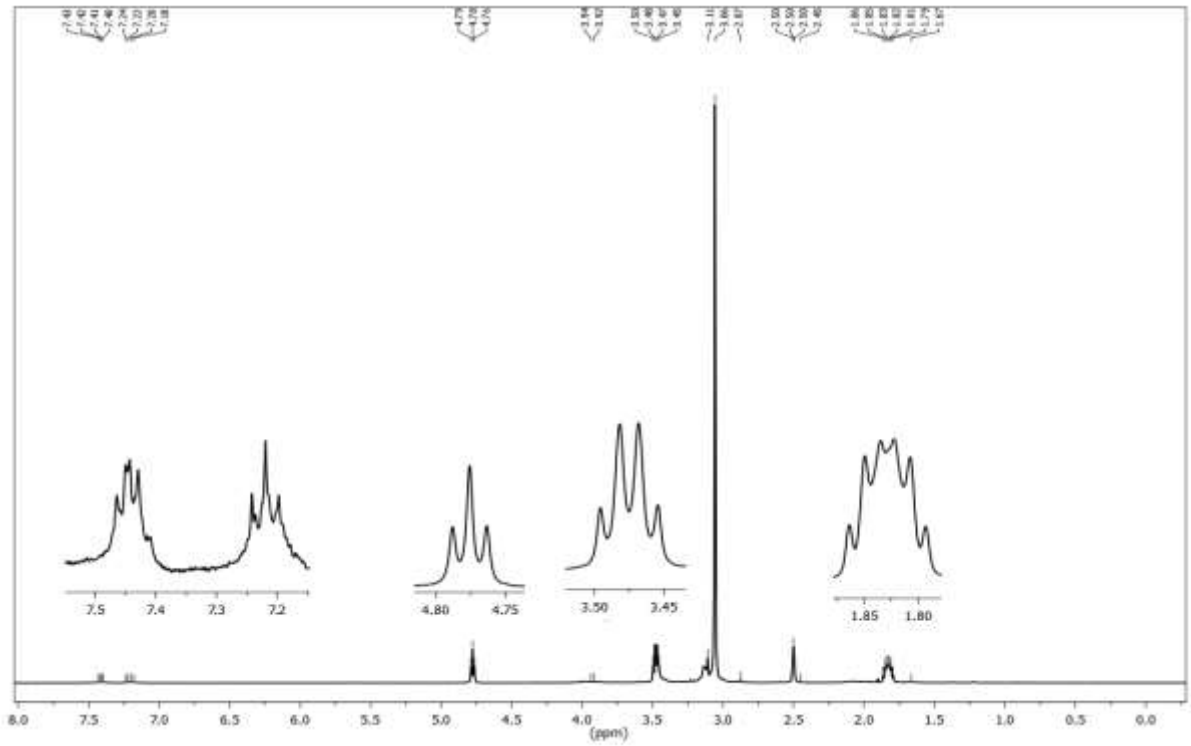
Şekil 7.111. Bileşik **IS4b**' nin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 7.112. Bileşik **IS5b**' nin ^{1}H-NMR spektrumu

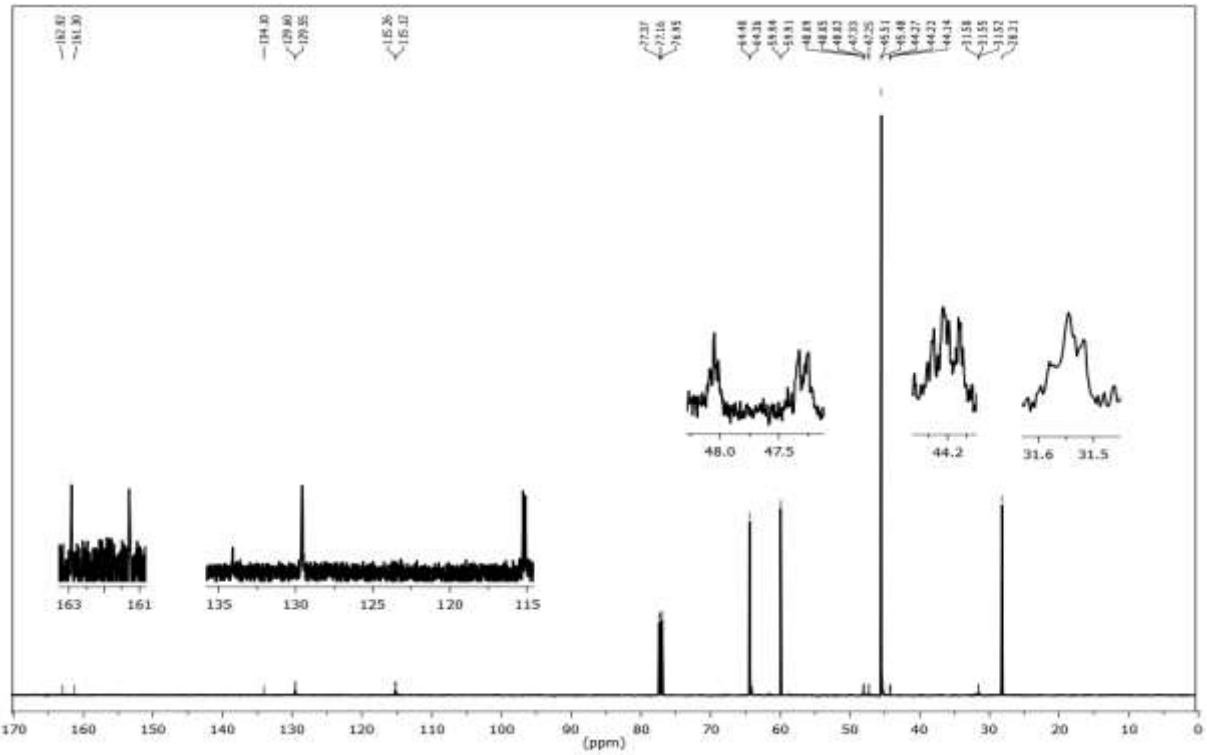


Şekil 7.113. Bileşik **IS7b**' nın ^{1}H-NMR spektrumu

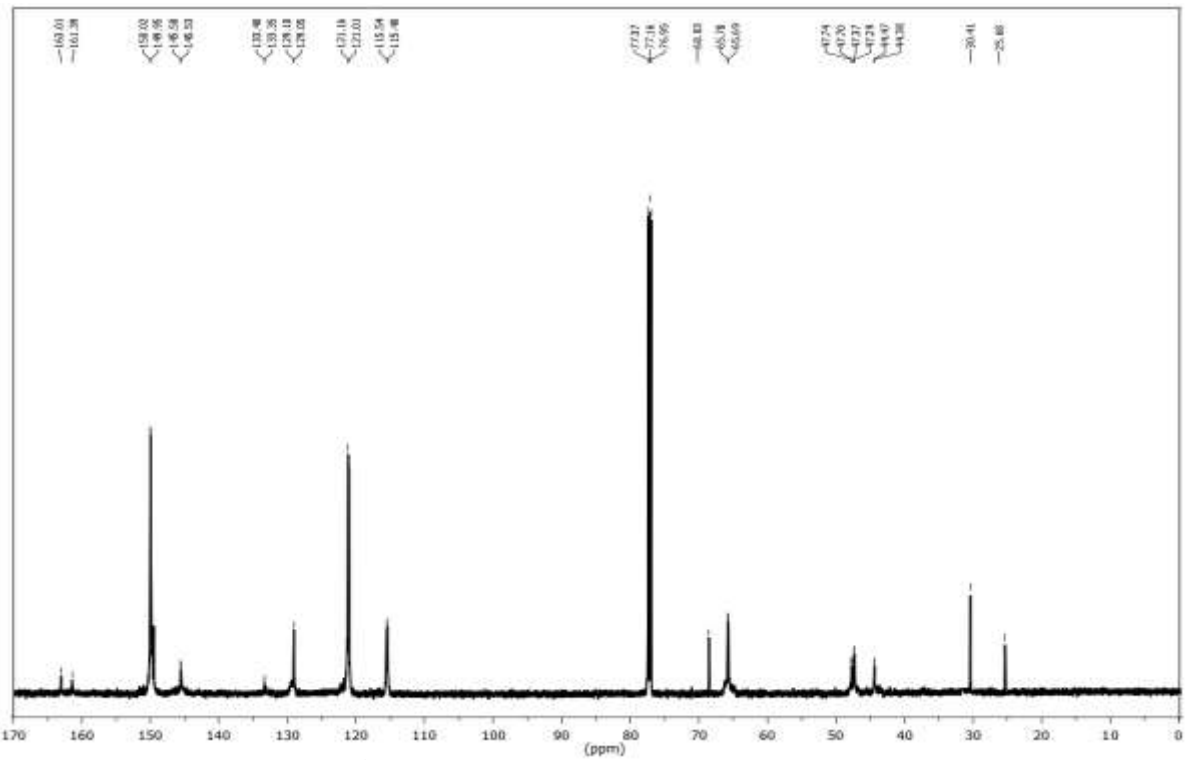


Şekil 7.114. Bileşik **IS8b**' nin ^{1}H-NMR spektrumu

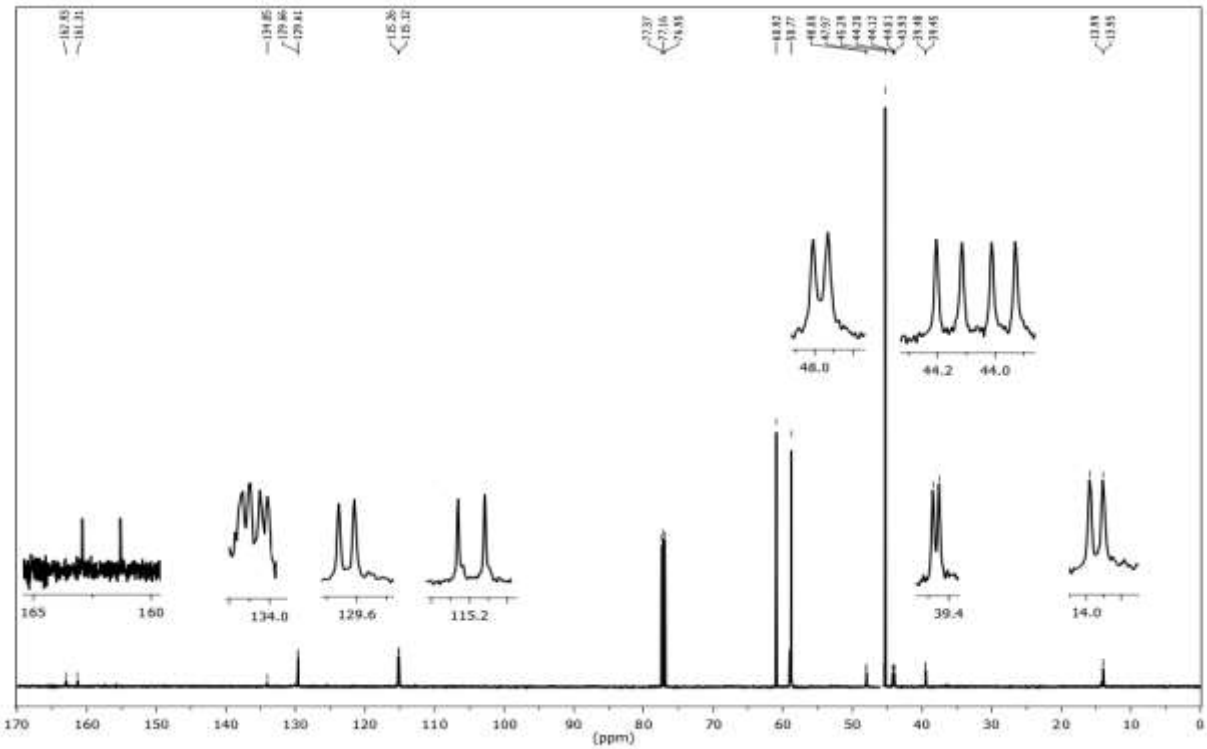
7.7 ^{13}C-NMR Spektrumları



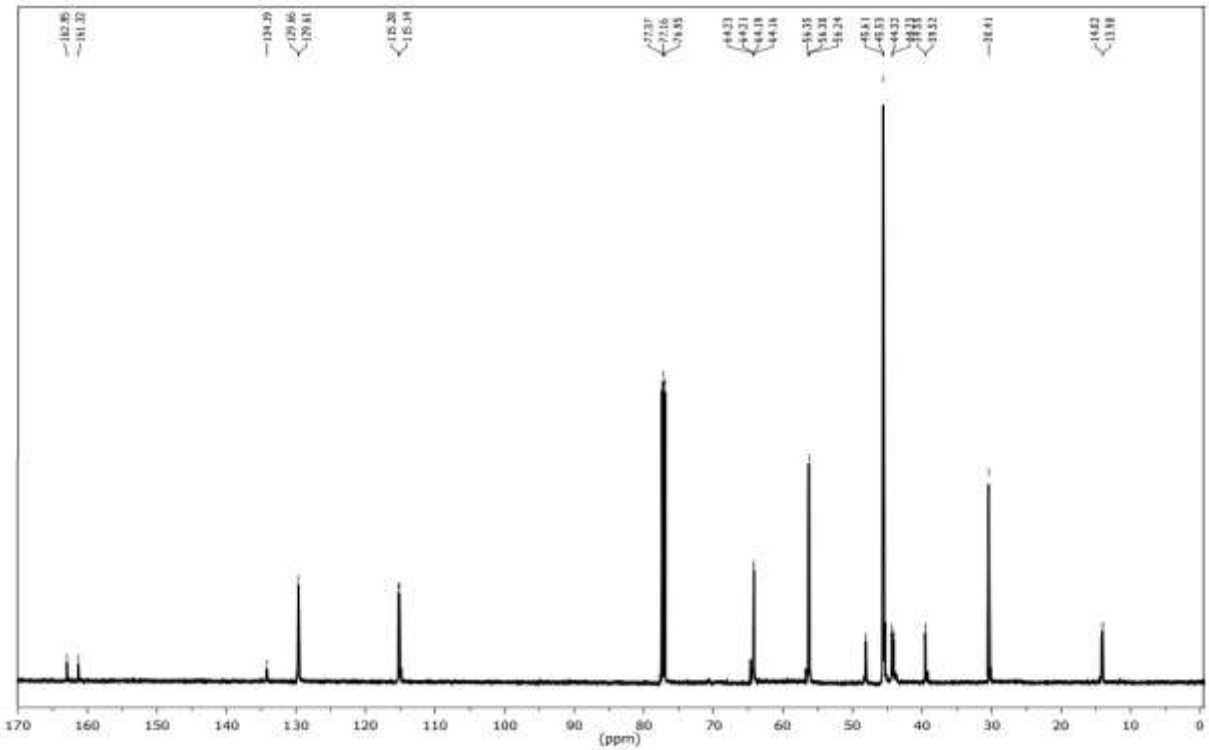
Şekil 7.115. Bileşik **2a**' nın ^{13}C-NMR spektrumu



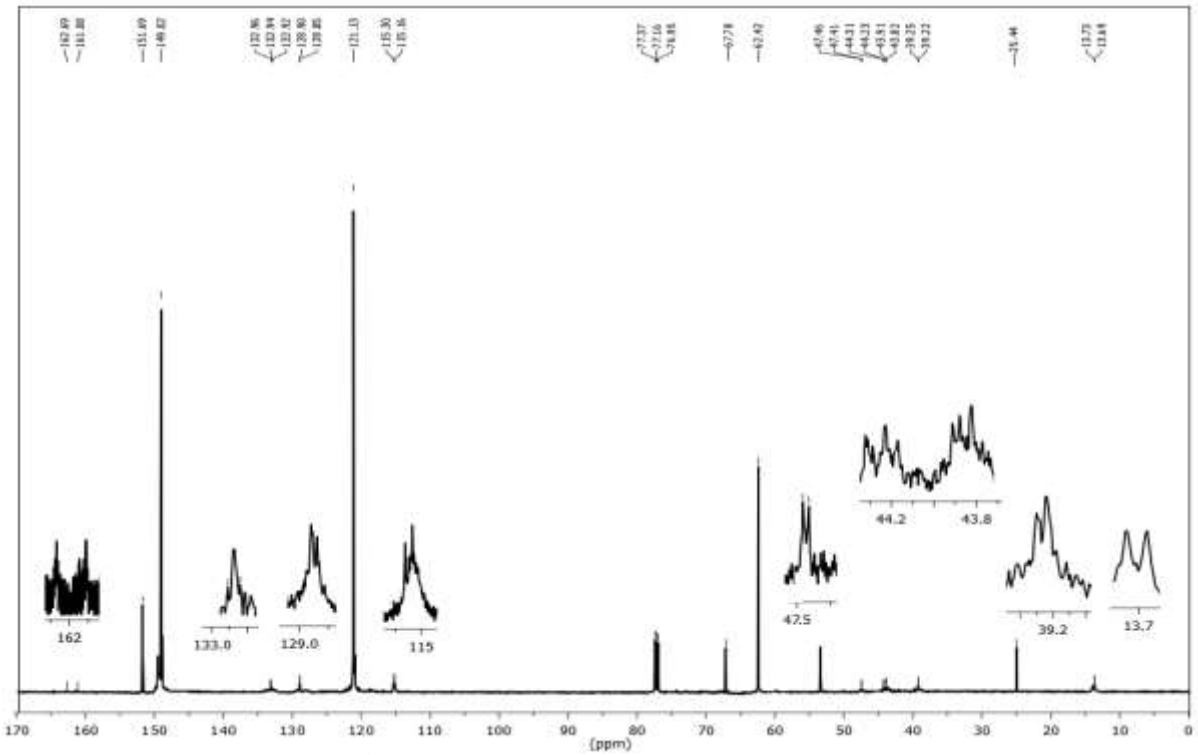
Şekil 7.116. Bileşik **3a**' nın ^{13}C-NMR spektrumu



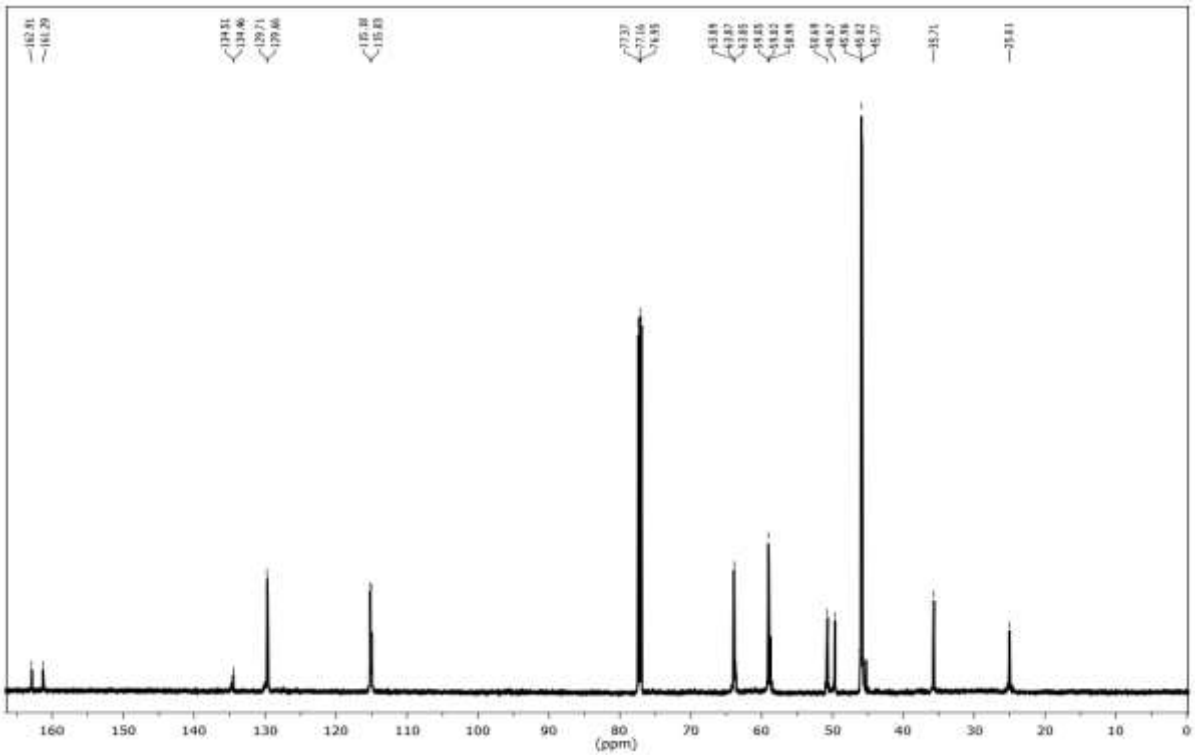
Şekil 7.117. Bileşik **1b**' nin ^{13}C-NMR spektrumu



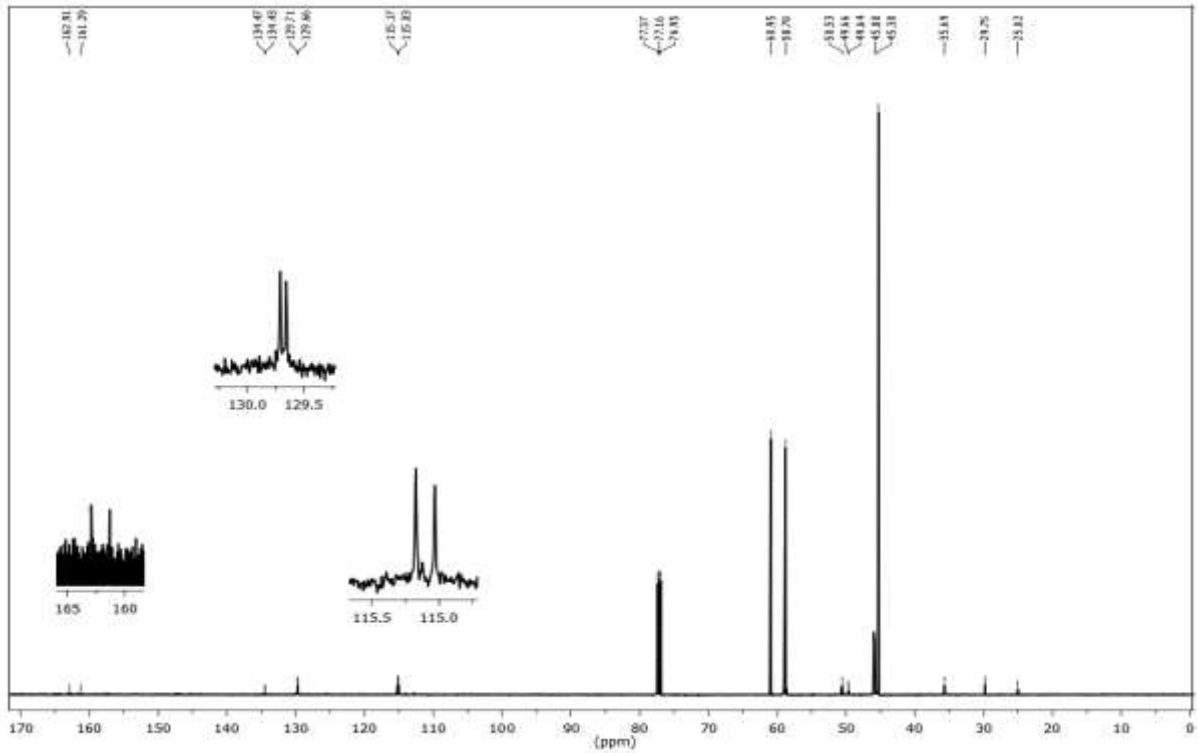
Şekil 7.118. Bileşik **2b**' nin ^{13}C-NMR spektrumu



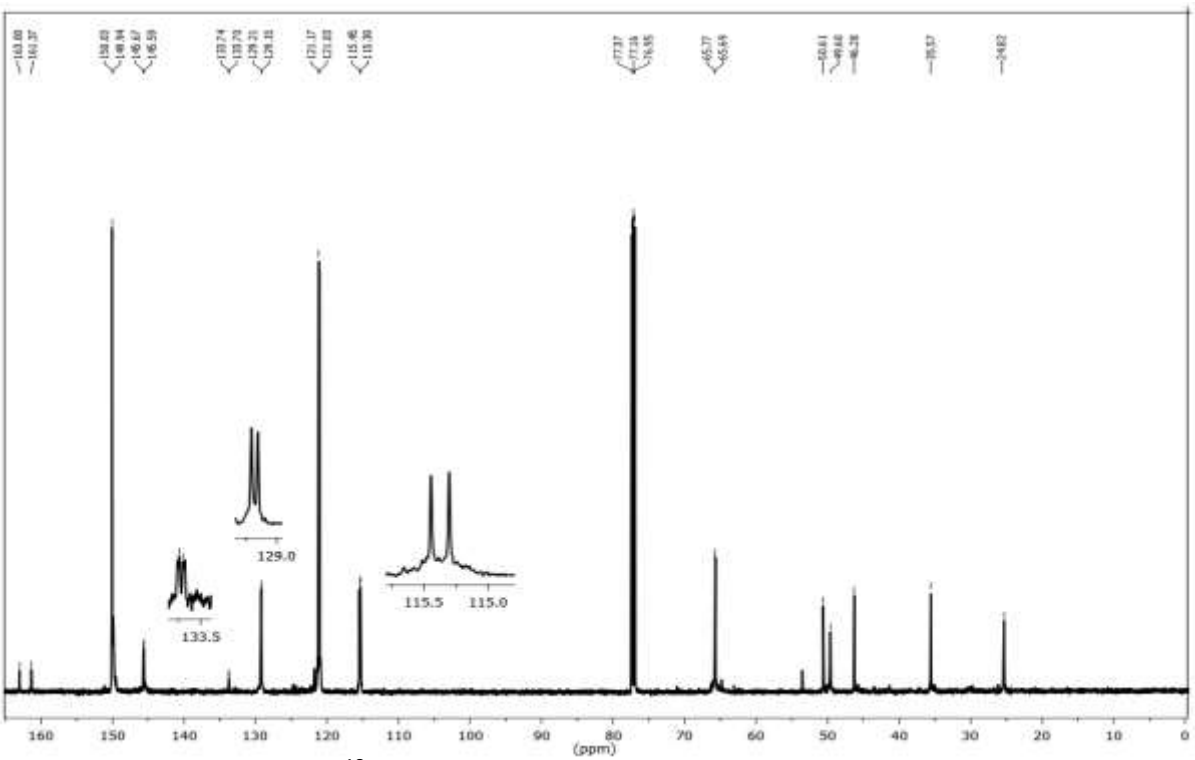
Şekil 7.119. Bileşik **3b**' nin ^{13}C-NMR spektrumu



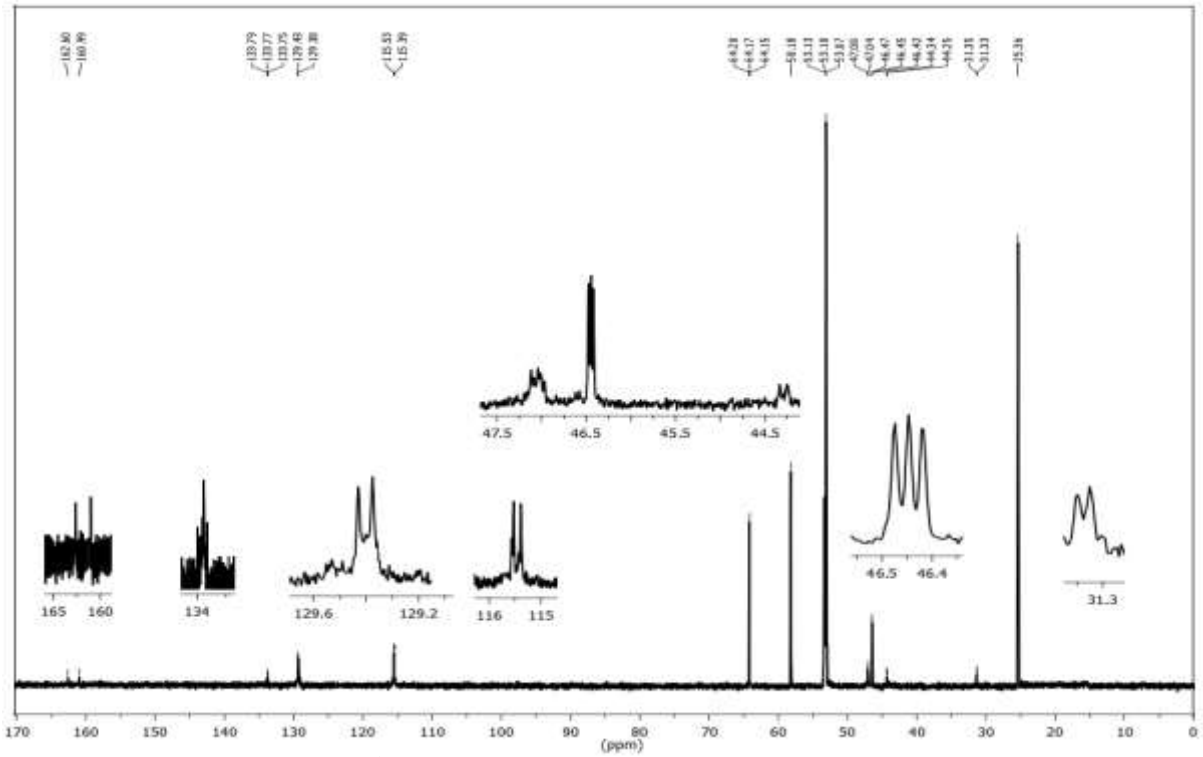
Şekil 7.120. Bileşik **1c**' nin ^{13}C-NMR spektrumu



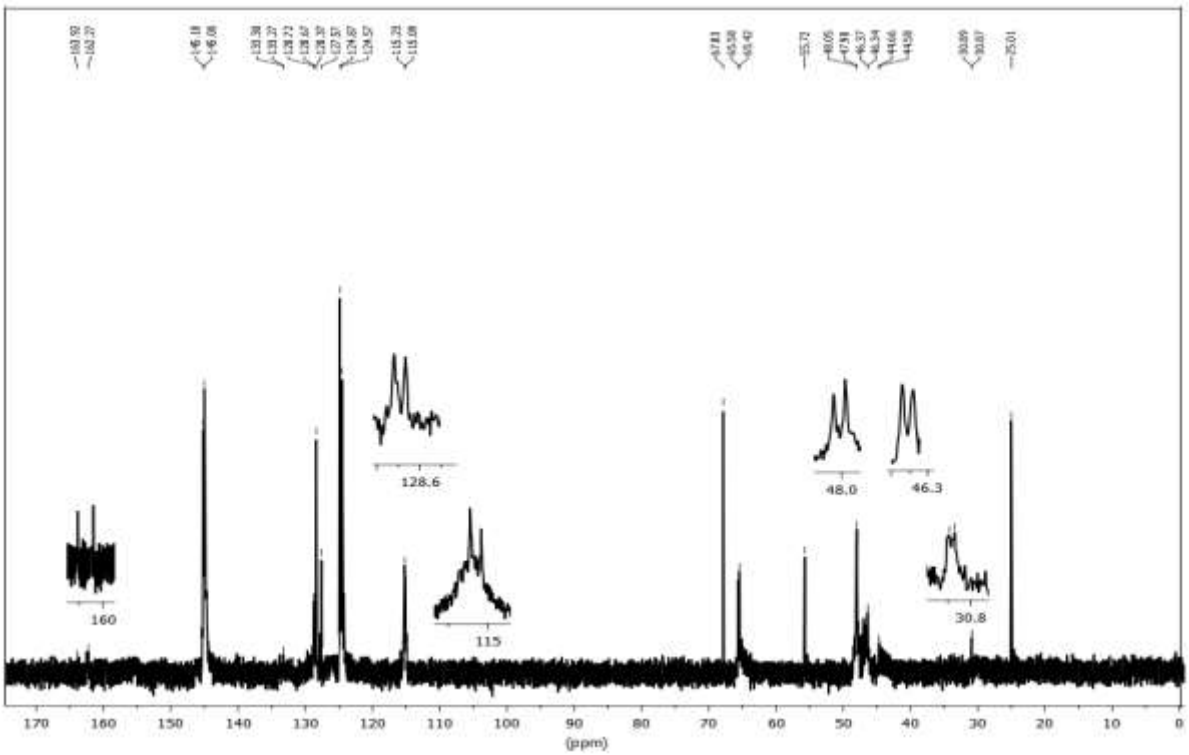
Şekil 7.121. Bileşik **2c**' nin ^{13}C-NMR spektrumu



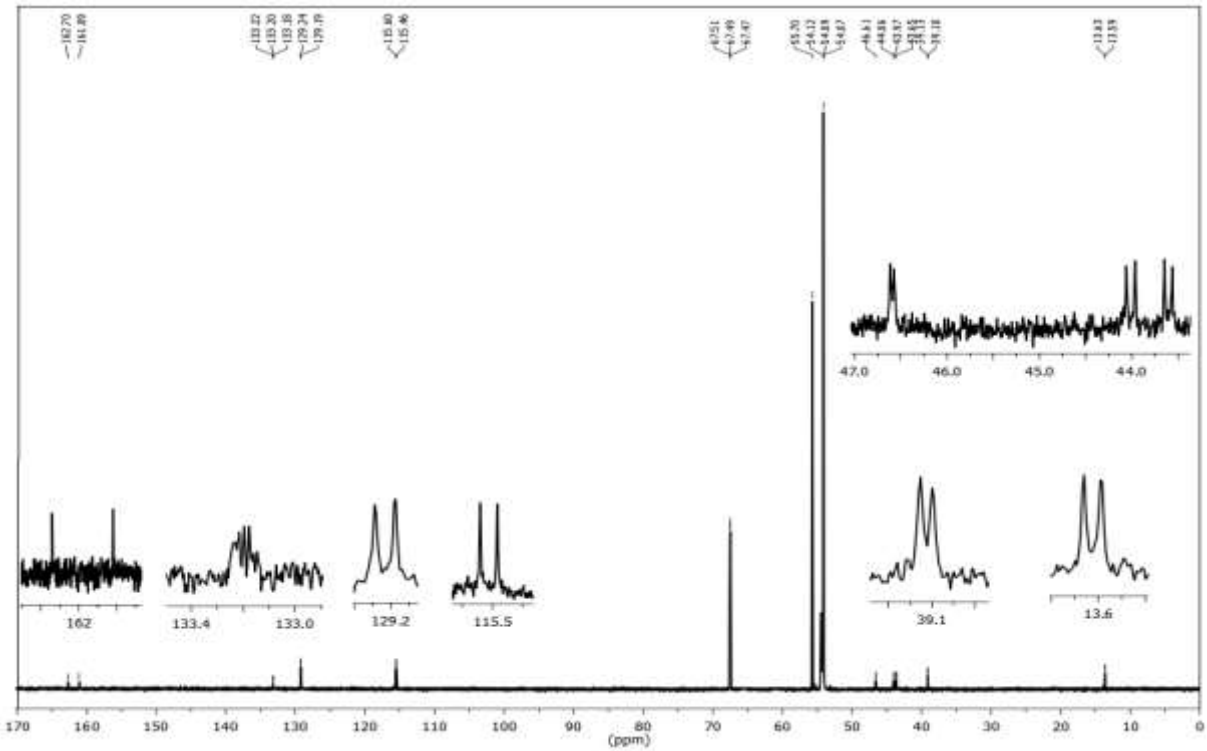
Şekil 7.122. Bileşik **3c**' nin ^{13}C-NMR spektrumu



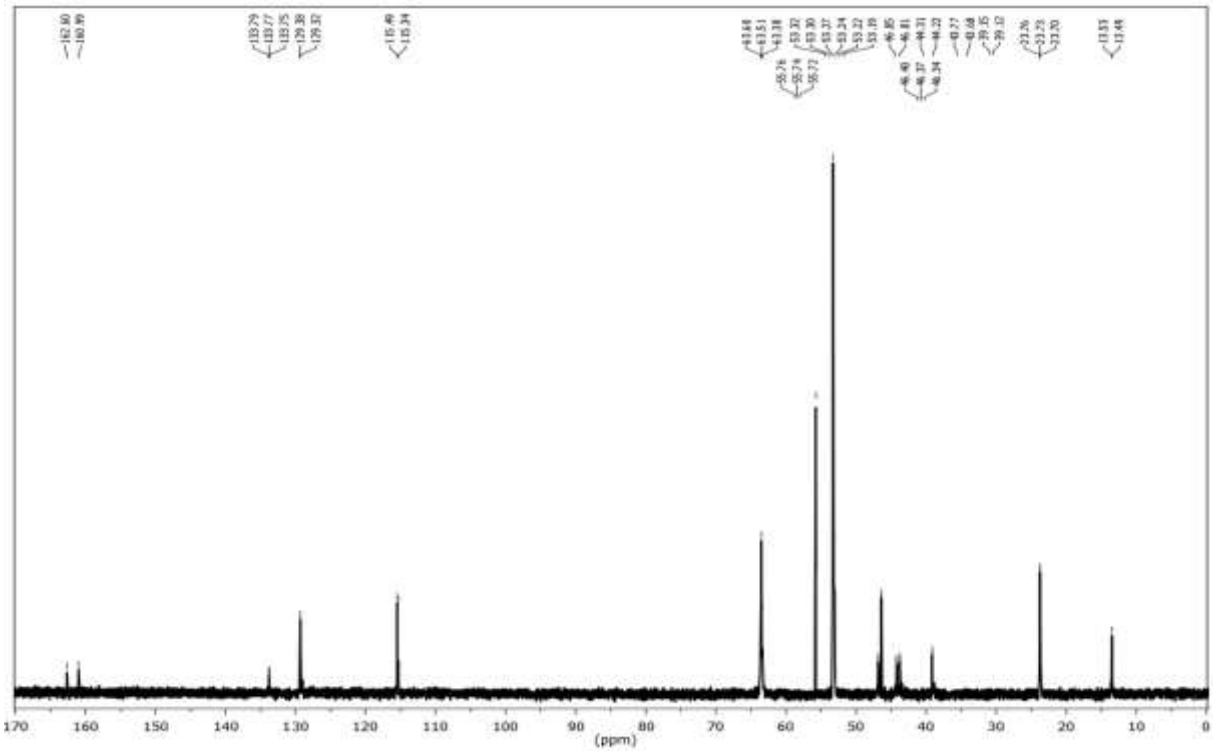
Şekil 7.123. Bileşik **IS2**' nin ^{13}C-NMR spektrumu



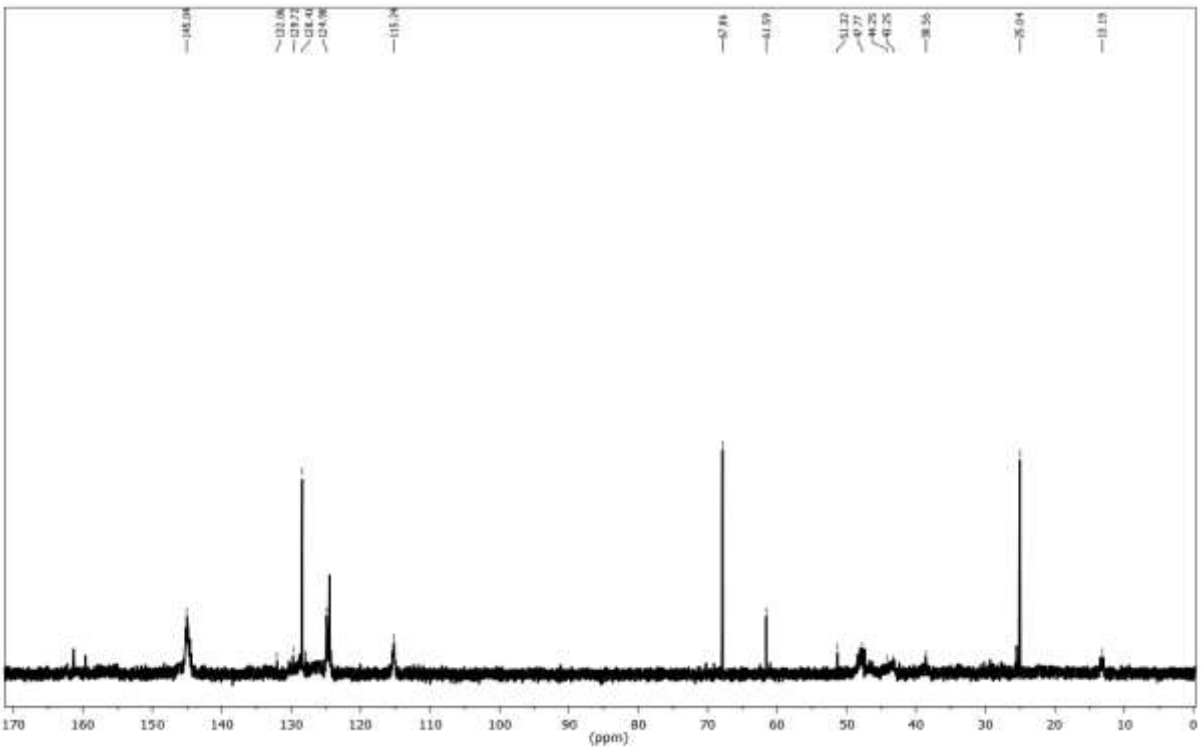
Şekil 7.124. Bileşik **IS3**' ün ^{13}C-NMR spektrumu



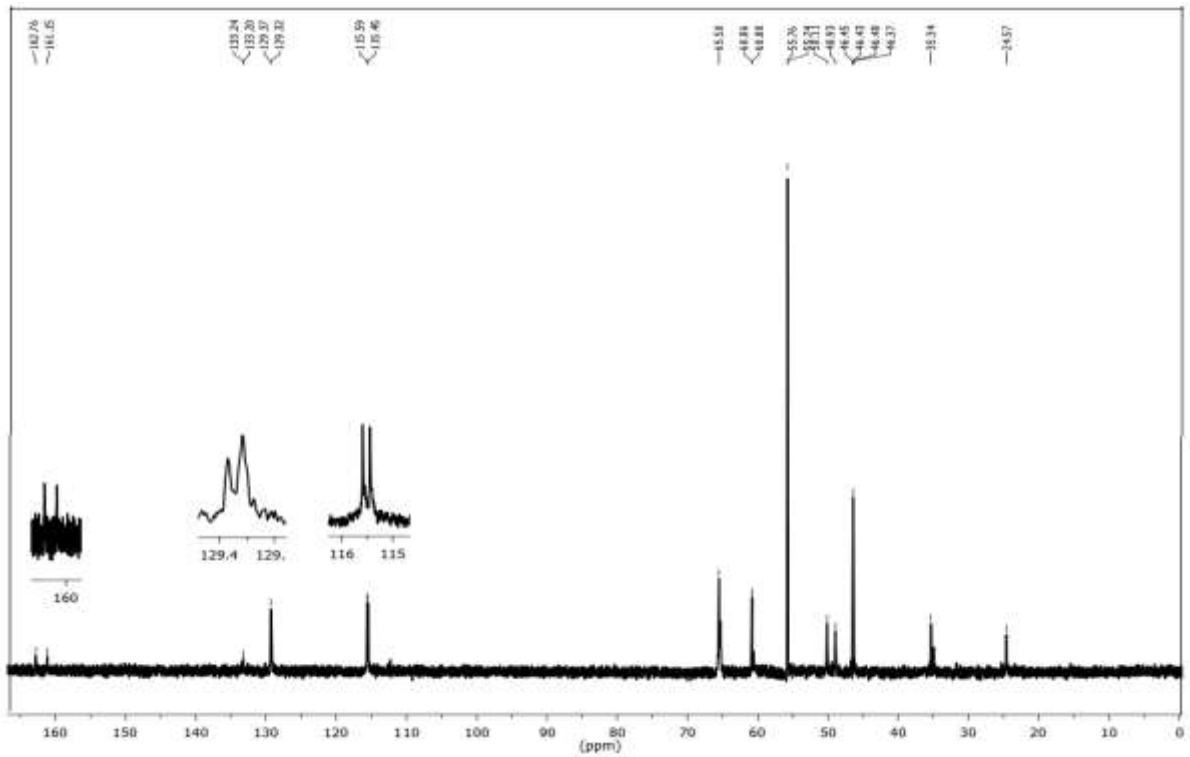
Şekil 7.125. Bileşik **IS4**' ün ^{13}C-NMR spektrumu



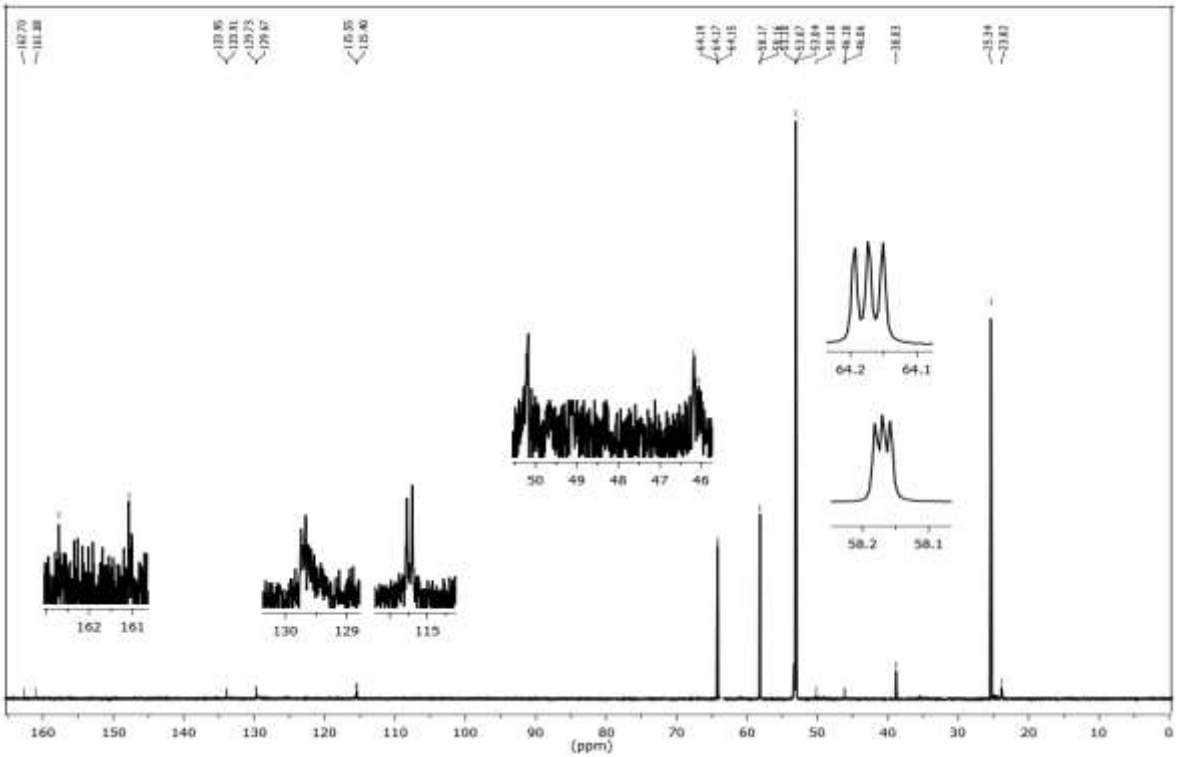
Şekil 7.126. Bileşik **IS5**' in ^{13}C-NMR spektrumu



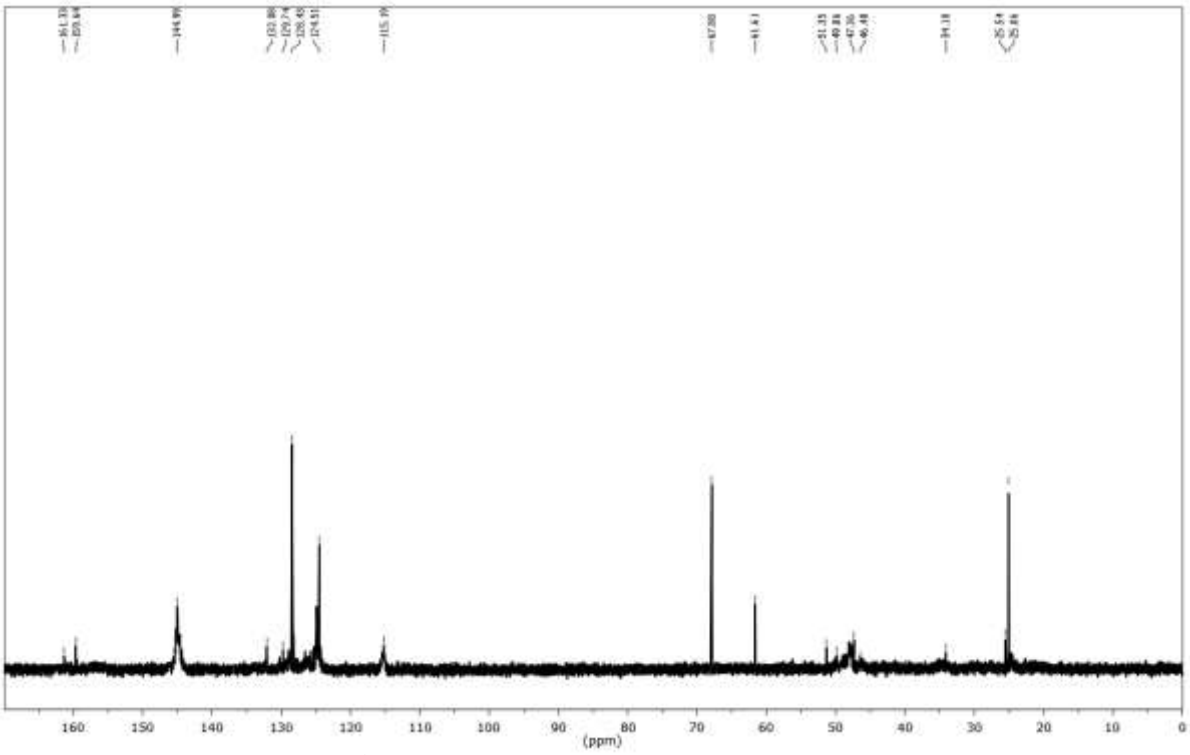
Şekil 7.127. Bileşik **IS6**' nın ^{13}C-NMR spektrumu



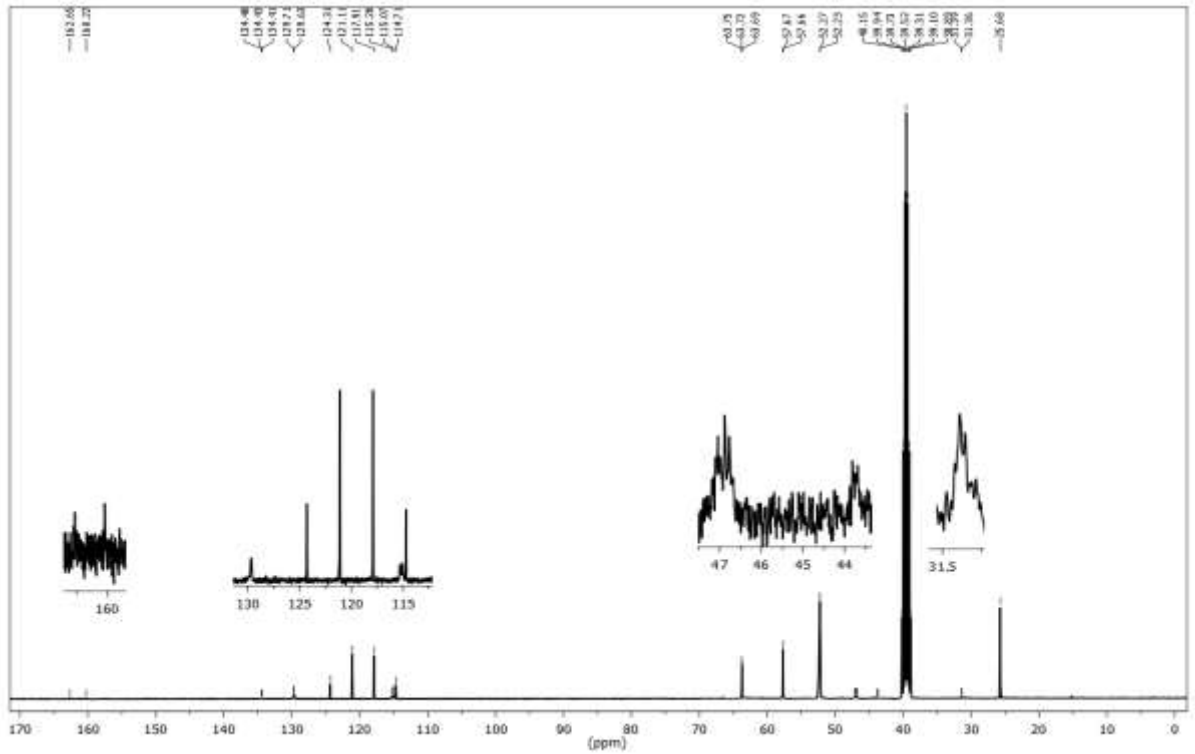
Şekil 7.128. Bileşik **IS7**' nin ^{13}C-NMR spektrumu



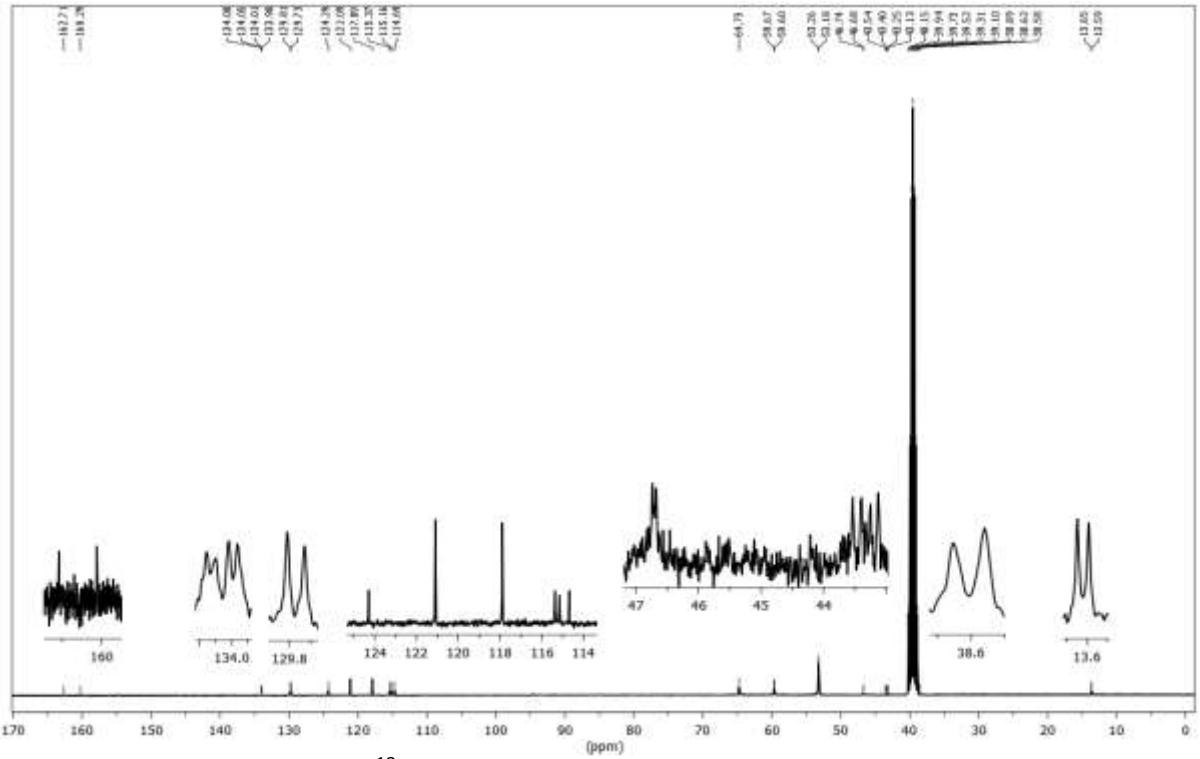
Şekil 7.129. Bileşik **IS8**' in ^{13}C-NMR spektrumu



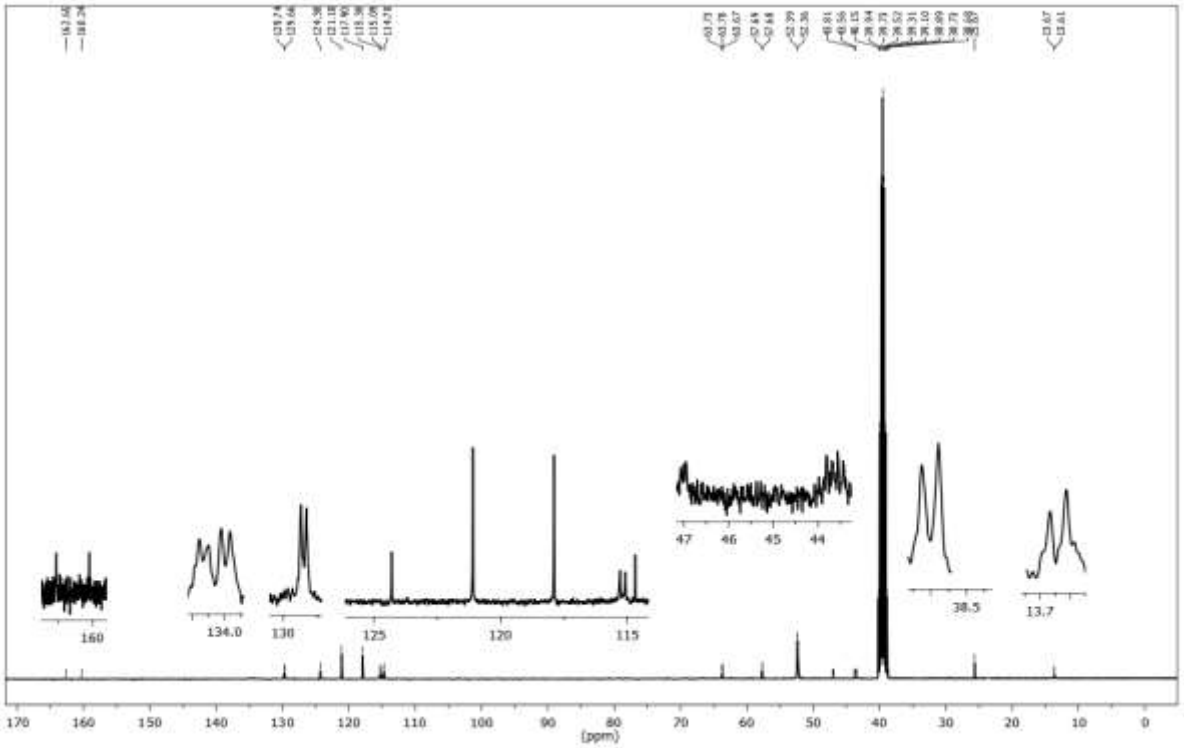
Şekil 7.130. Bileşik **IS9**' un ^{13}C-NMR spektrumu



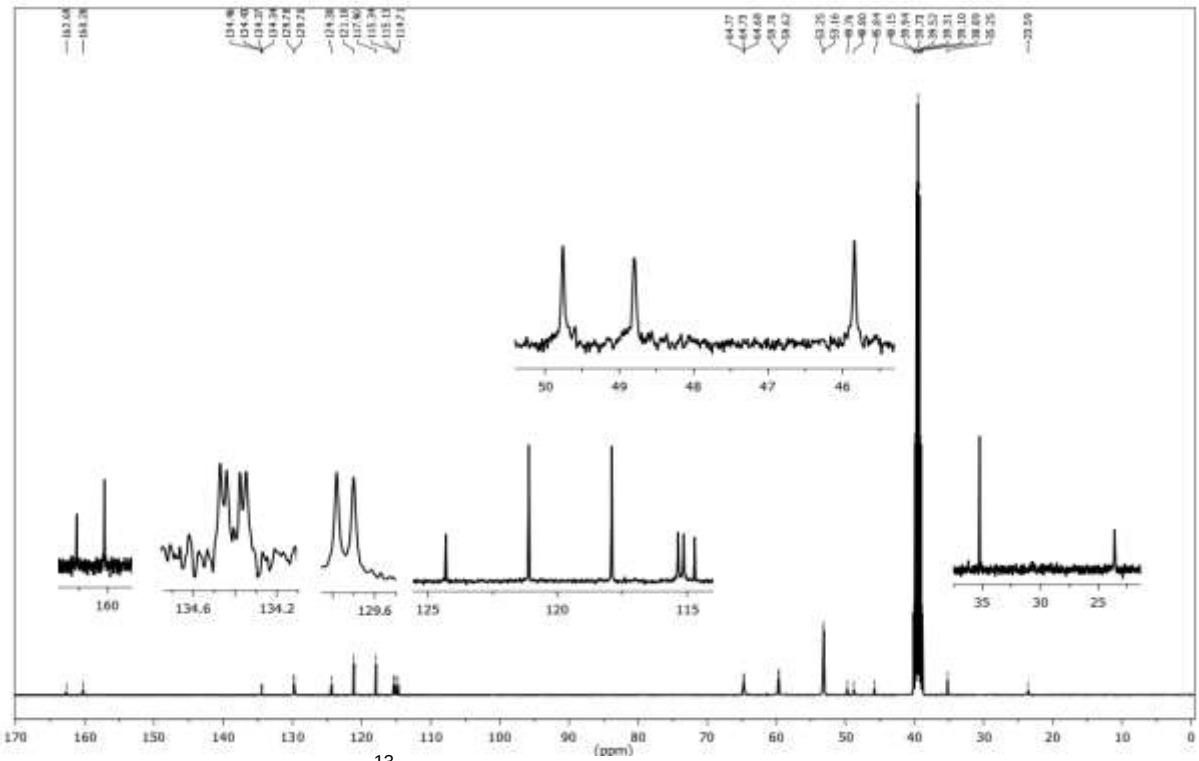
Şekil 7.131. Bileşik **IS2a**' nın ^{13}C-NMR spektrumu



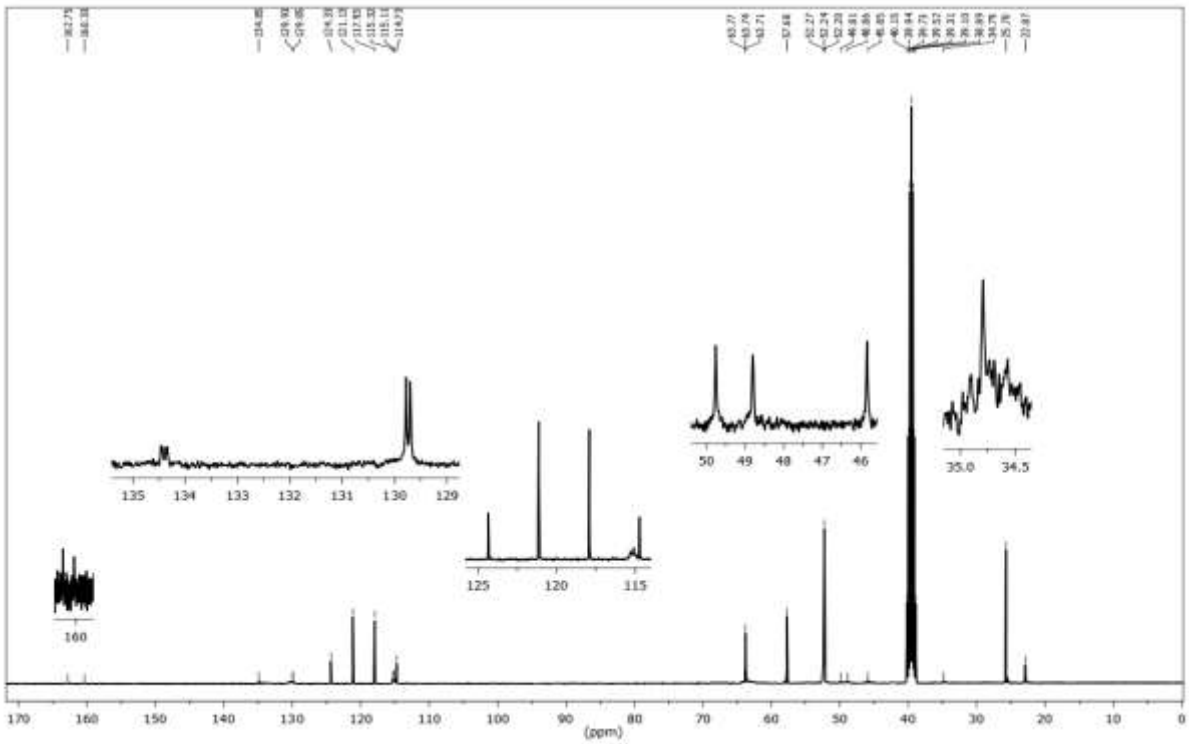
Şekil 7.132. Bileşik **IS4a**' nın ^{13}C-NMR spektrumu



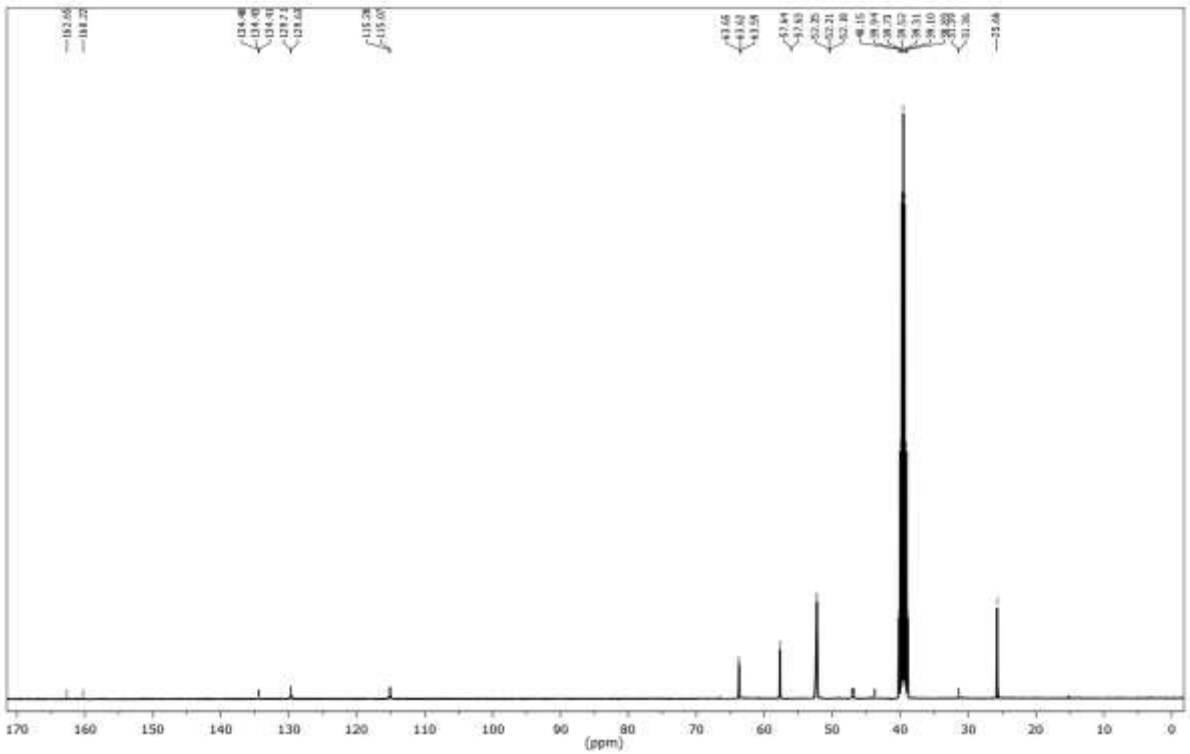
Şekil 7.133. Bileşik **IS5a**' nın ^{13}C-NMR spektrumu



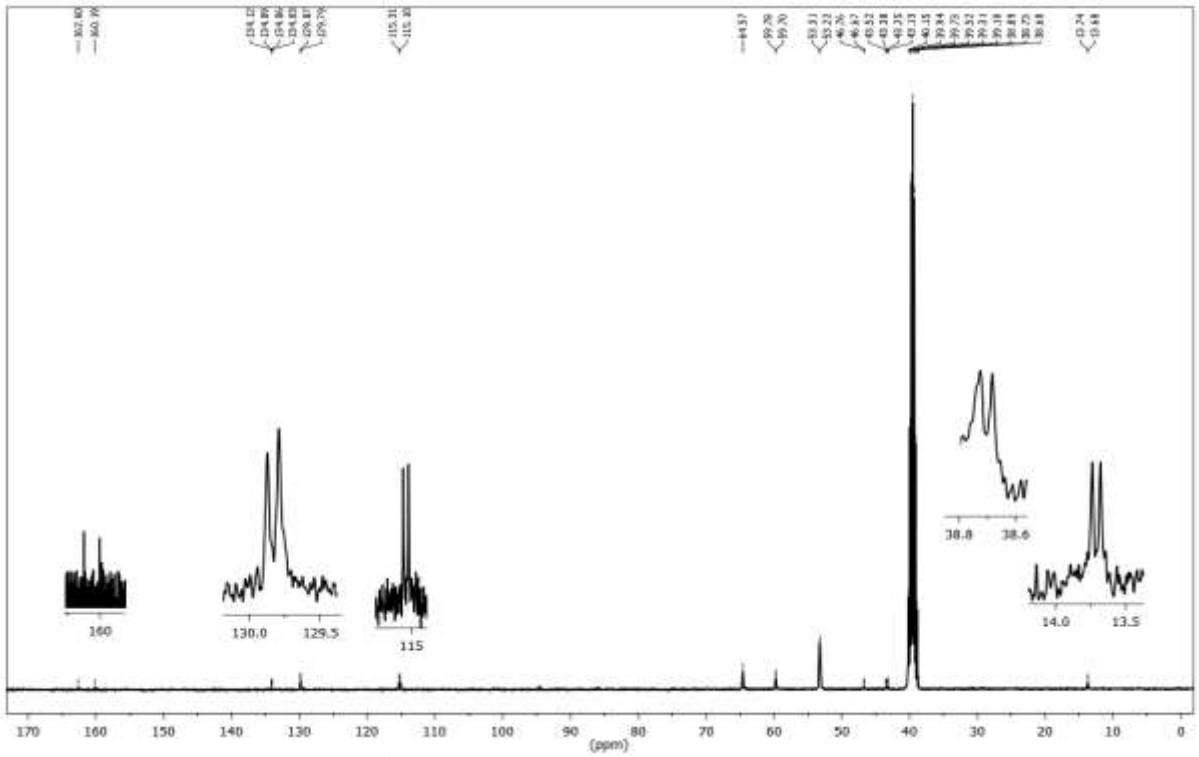
Şekil 7.134. Bileşik **IS7a**' nın ^{13}C-NMR spektrumu



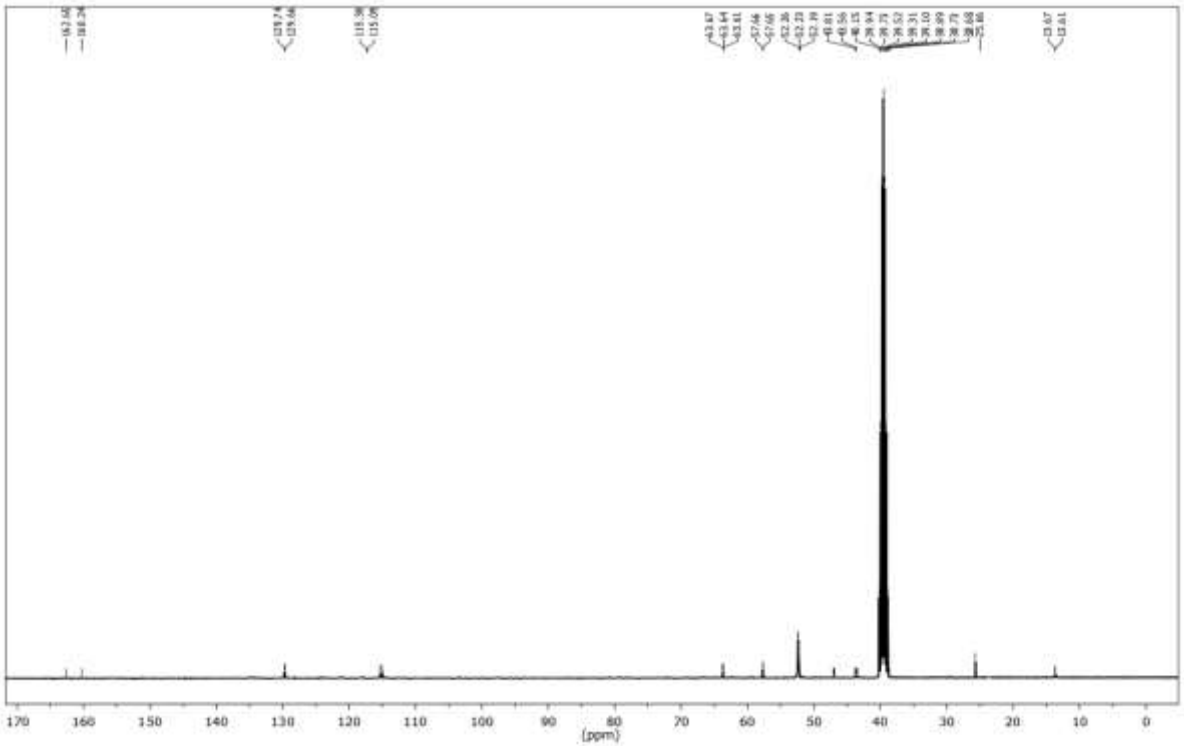
Şekil 7.135. Bileşik **IS8a**' nın ^{13}C-NMR spektrumu



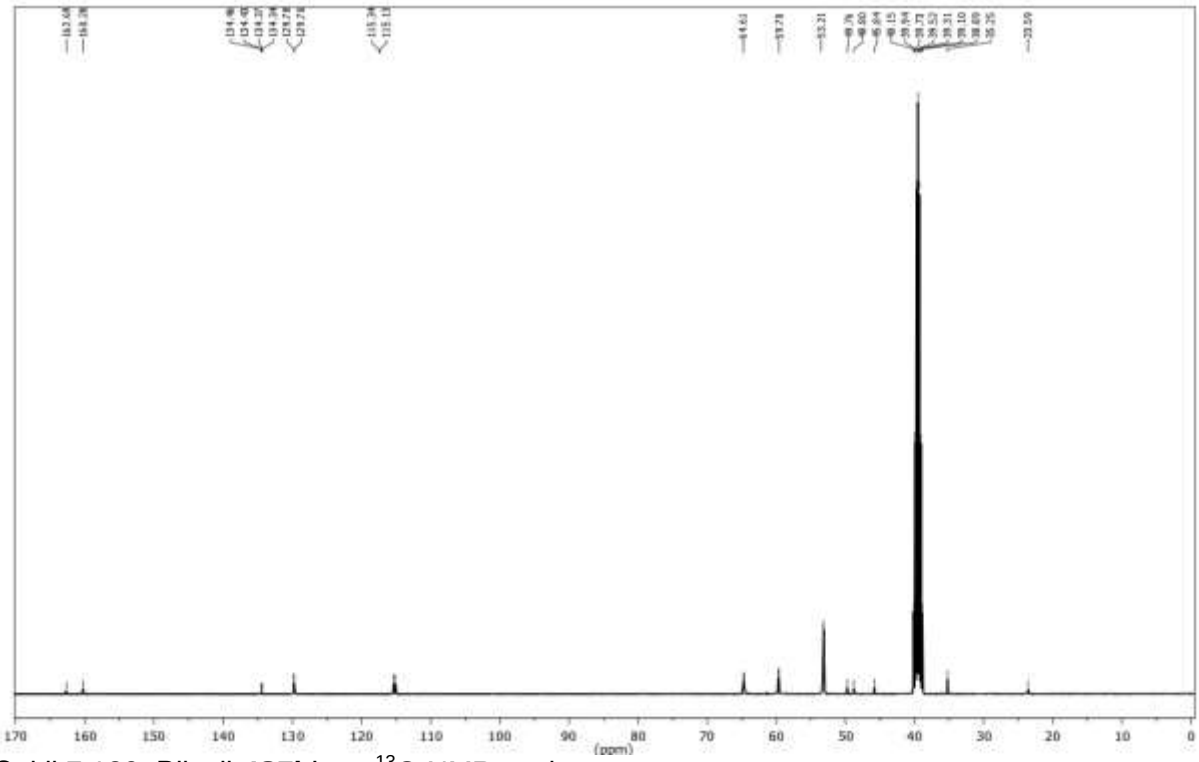
Şekil 7.136. Bileşik **IS2b**' nin ^{13}C-NMR spektrumu



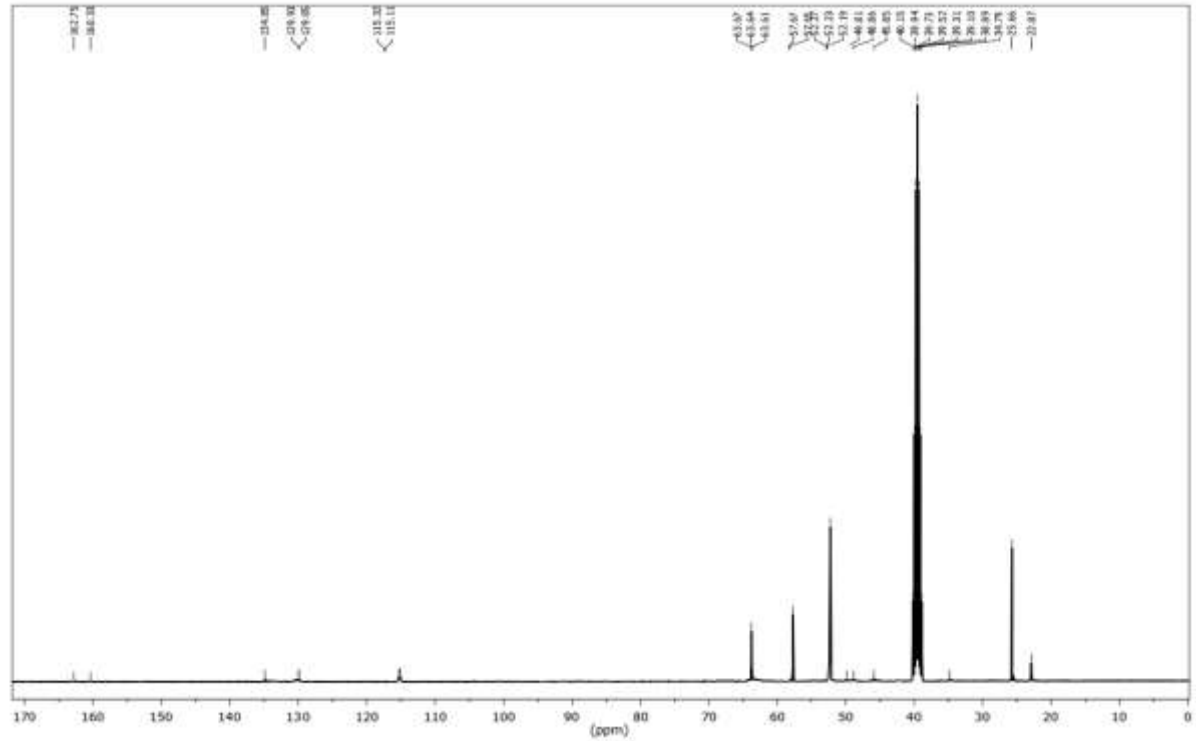
Şekil 7.137. Bileşik **IS4b**' nin ^{13}C-NMR spektrumu



Şekil 7.138. Bileşik **IS5b**' nin ^{13}C-NMR spektrumu

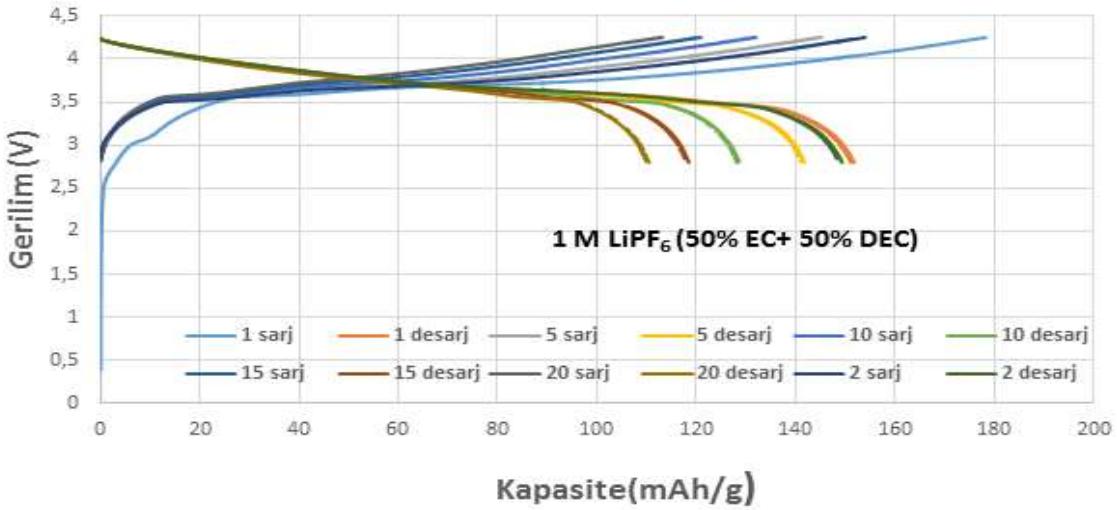


Şekil 7.139. Bileşik **IS7b**' nın ^{13}C-NMR spektrumu

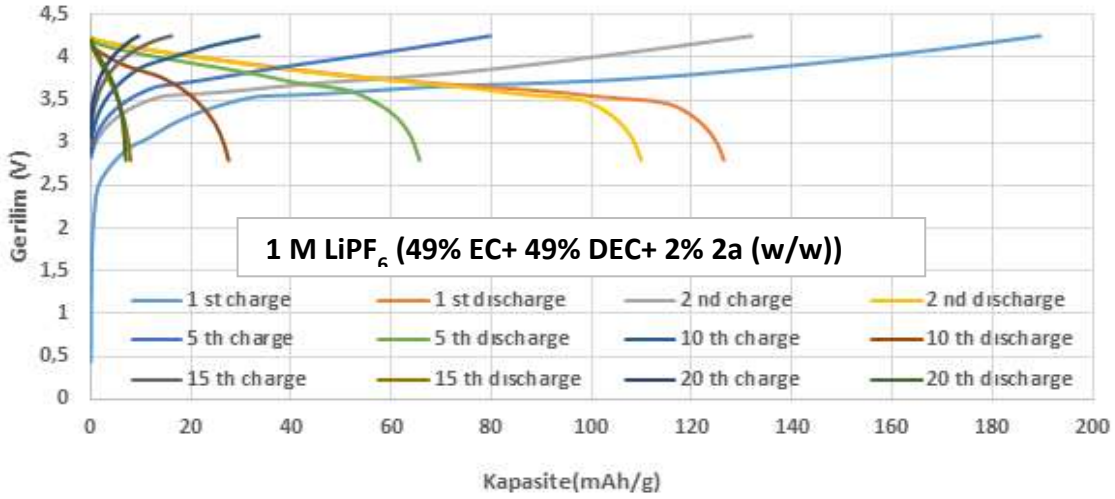


Şekil 7.140. Bileşik **IS8b**' nin ^{13}C-NMR spektrumu

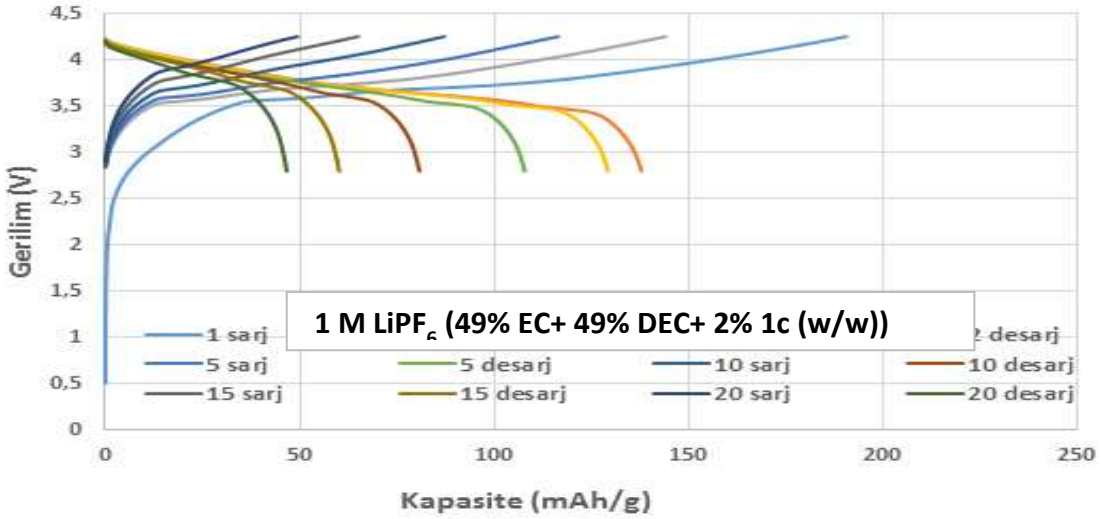
7.8 Şarj/Deşarj Eğrileri



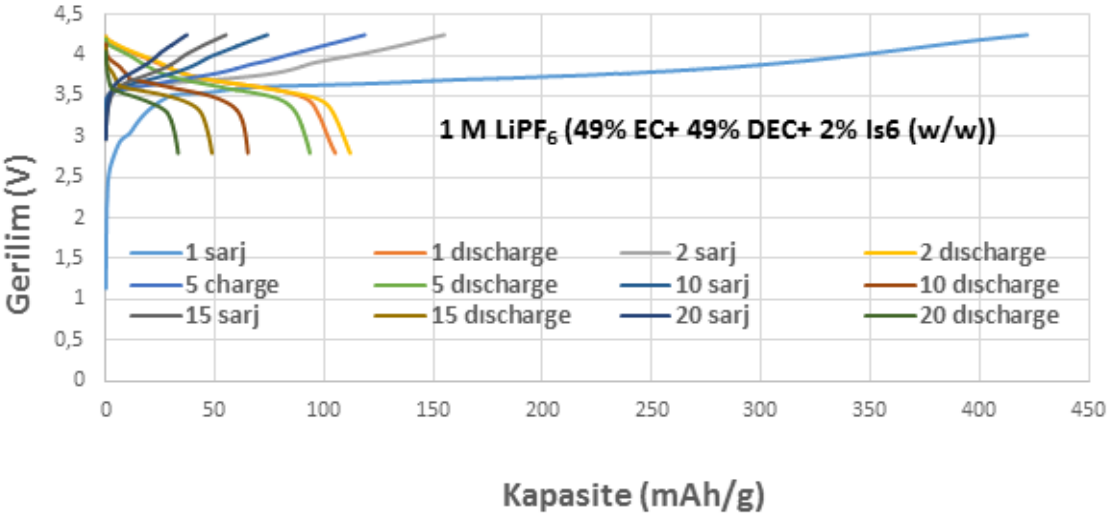
Şekil 7.141. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC (ağırlıkça 50:50)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



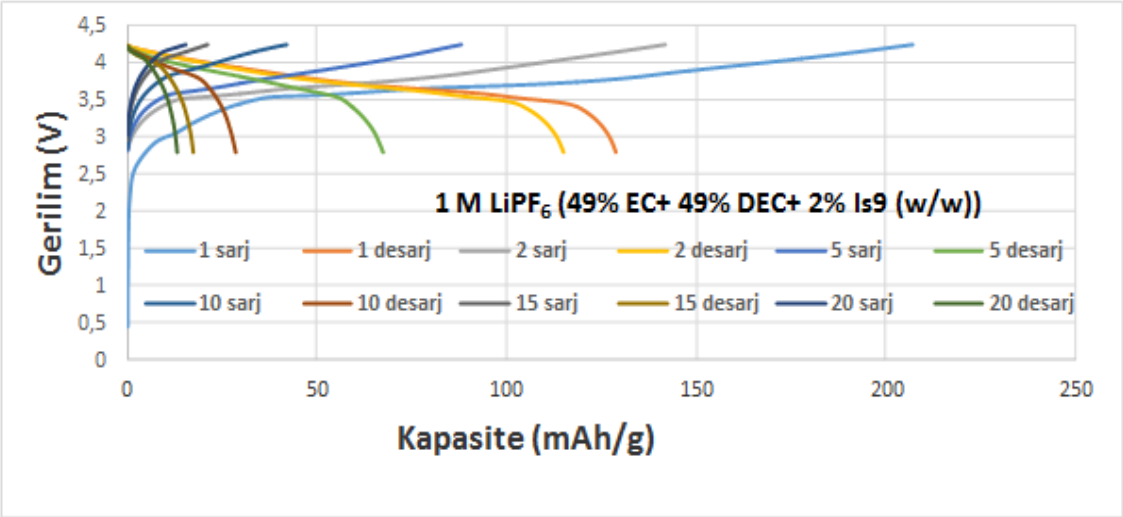
Şekil 7.142. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:2a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



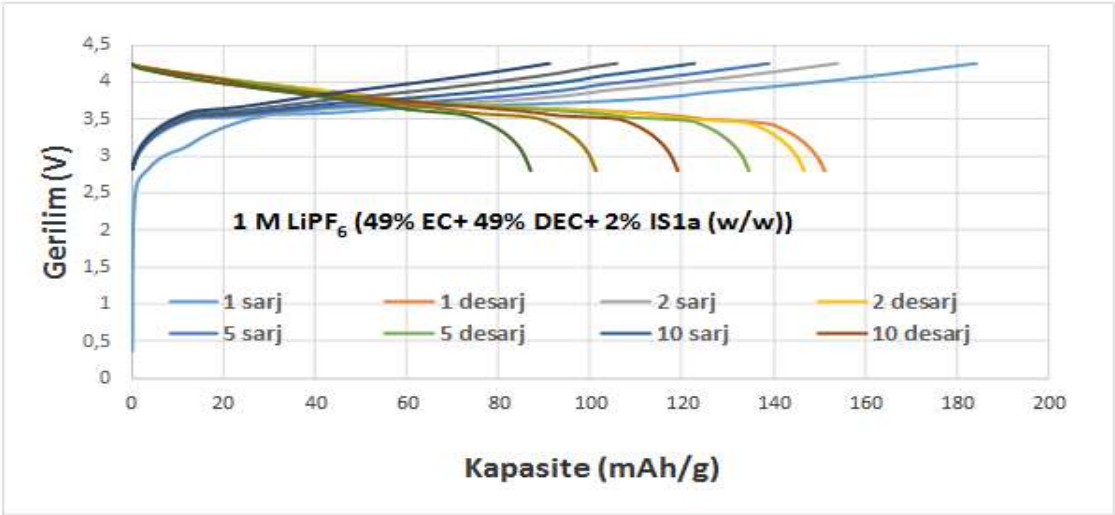
Şekil 7.143. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:1c (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



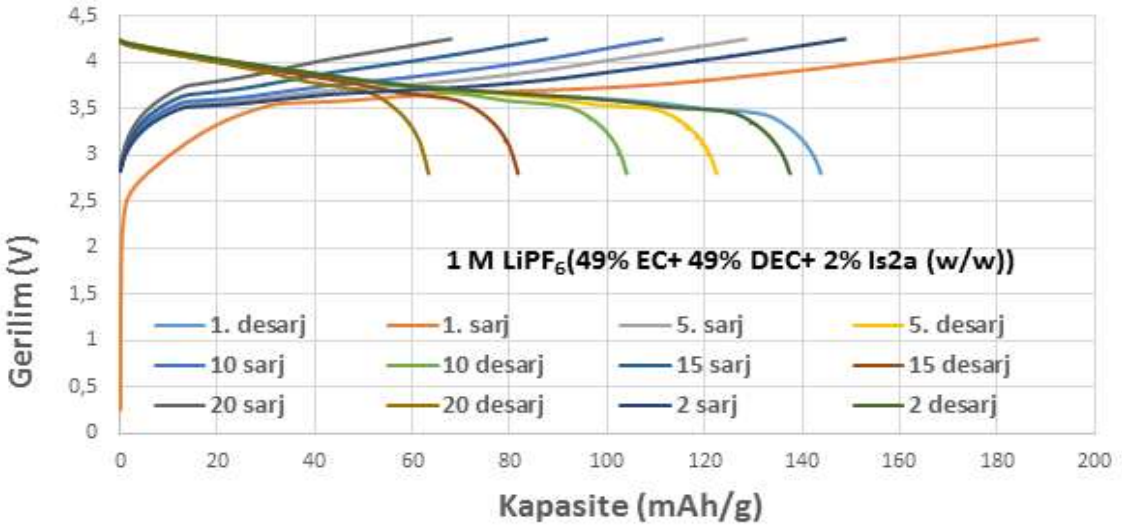
Şekil 7.144. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS6 (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



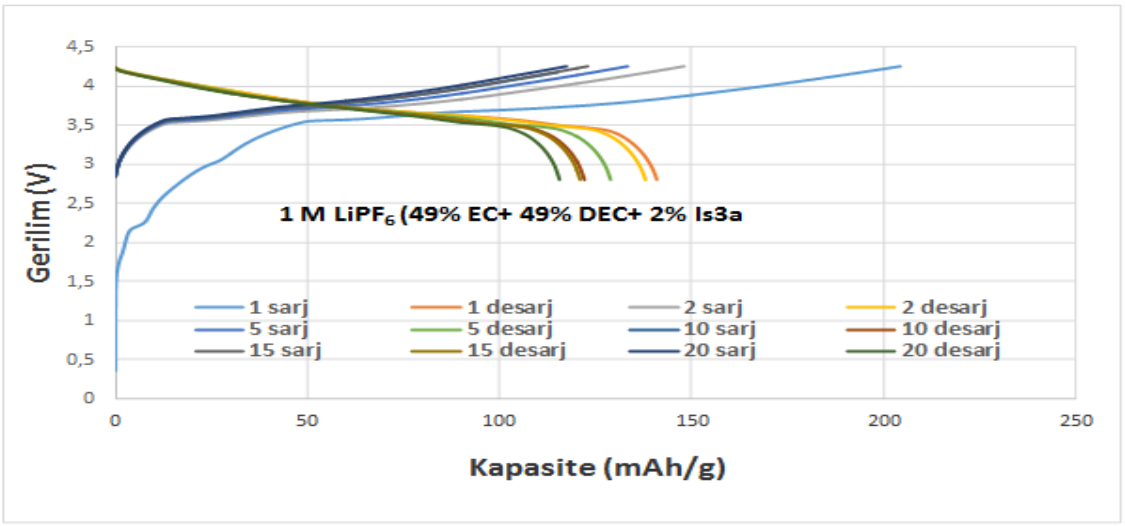
Şekil 7.145. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS9 (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



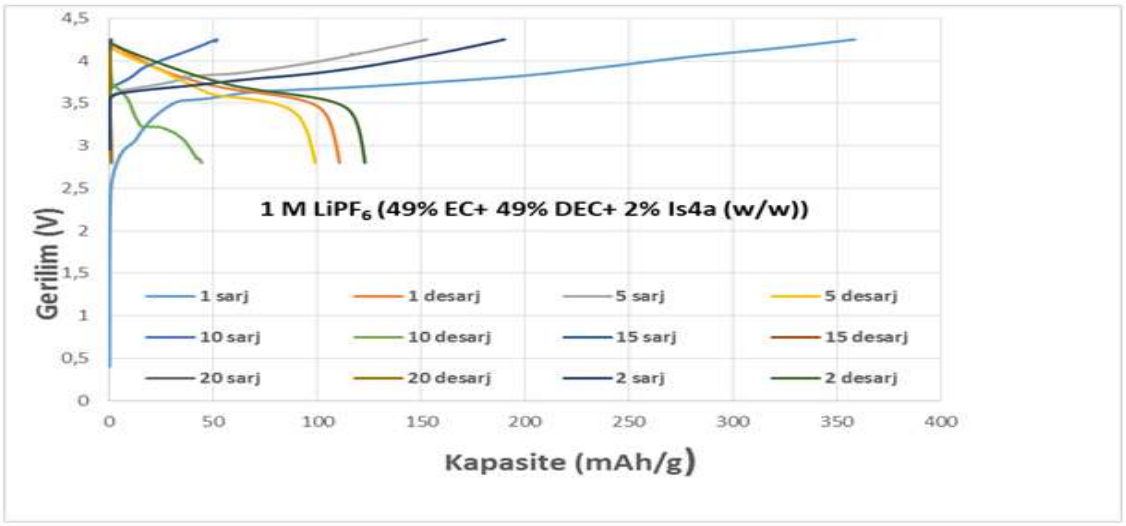
Şekil 7.146. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS1a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



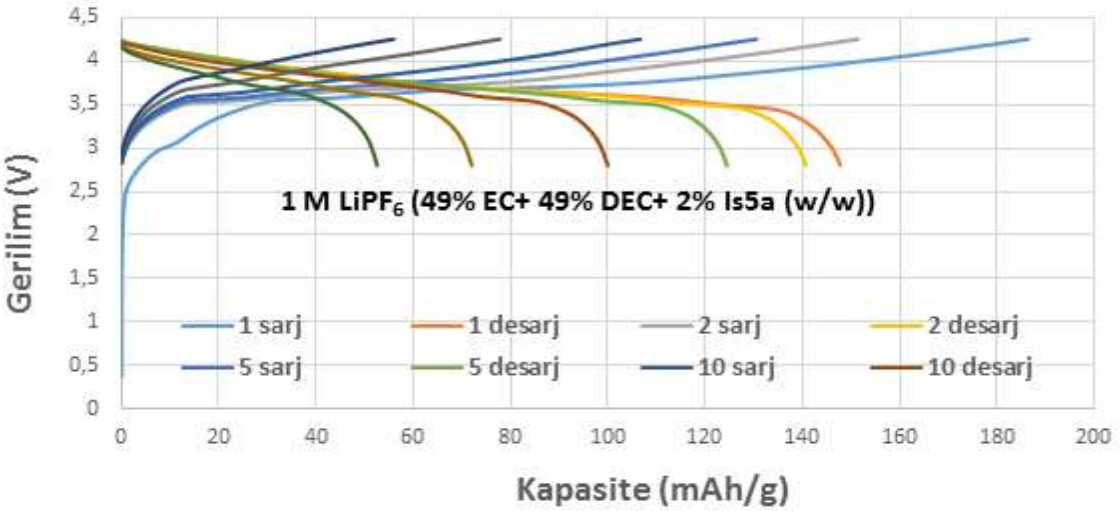
Şekil 7.147. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS2a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



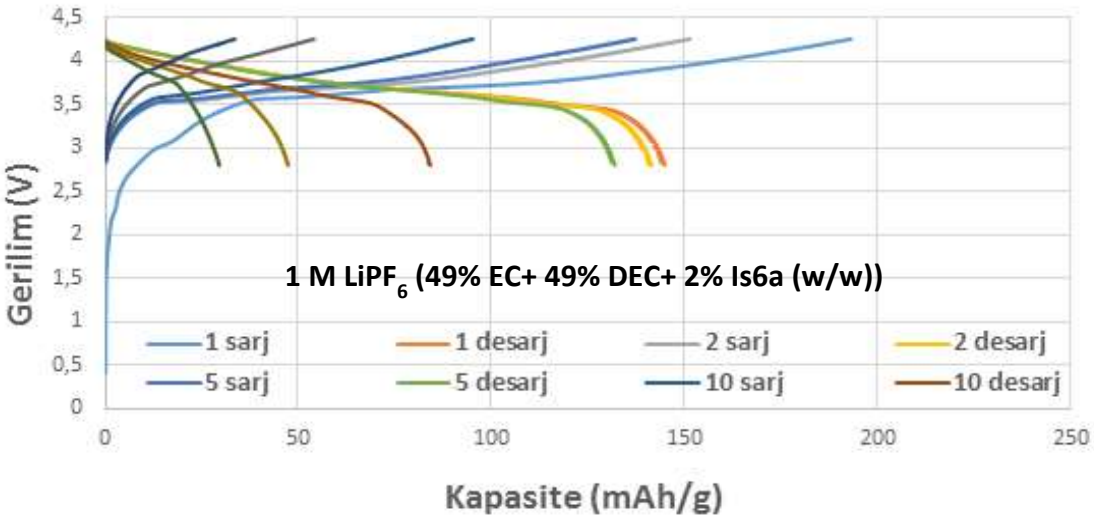
Şekil 7.148. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS3a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



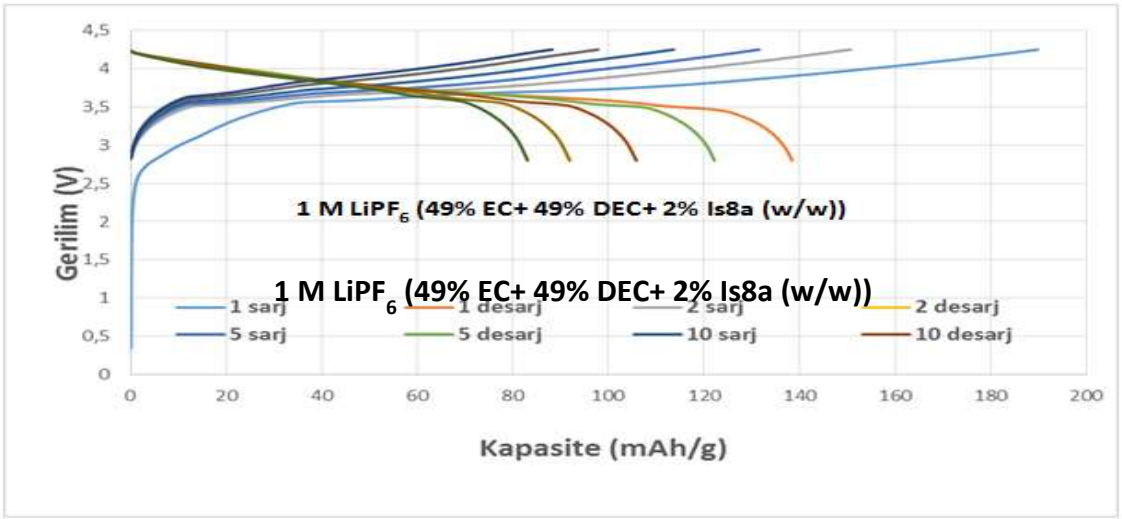
Şekil 7.149. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS4a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



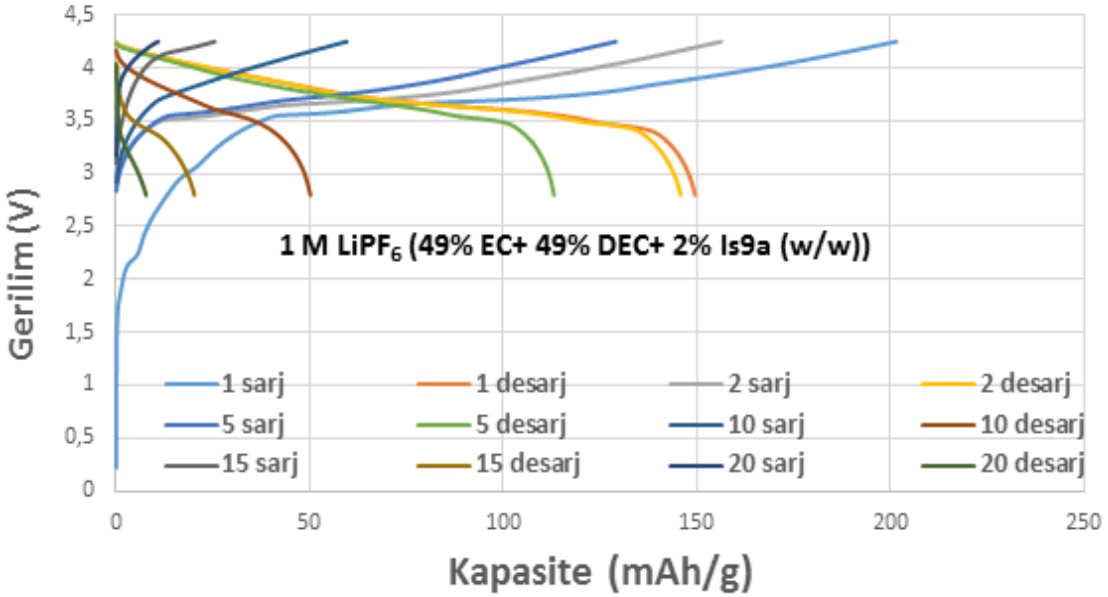
Şekil 7.150. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS5a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



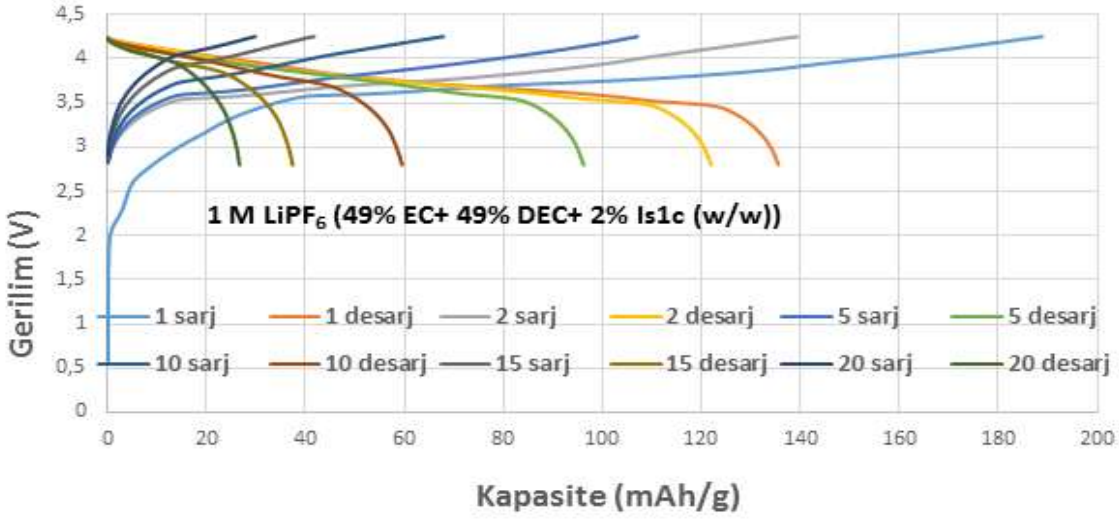
Şekil 7.151. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS6a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



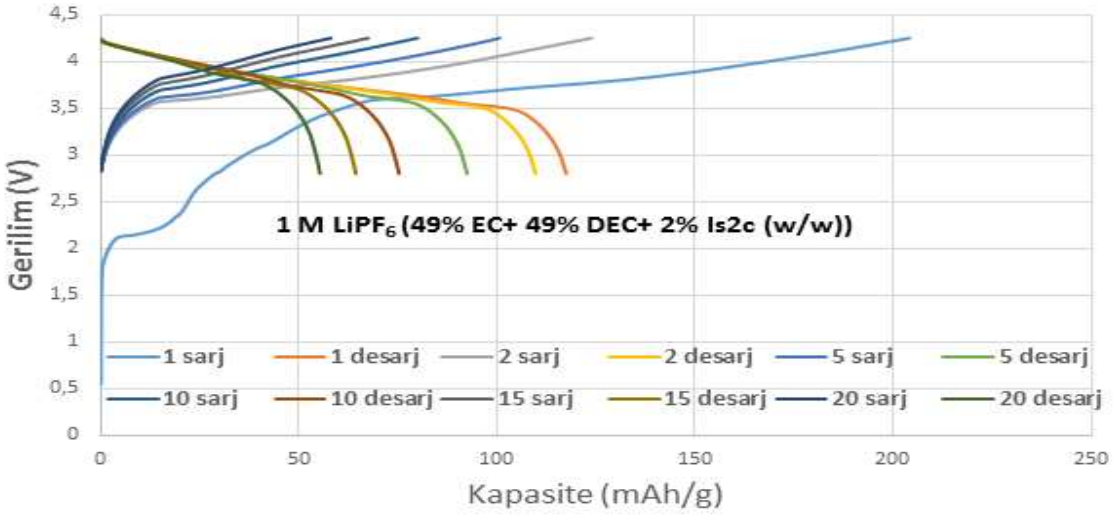
Şekil 7.152. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS8a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



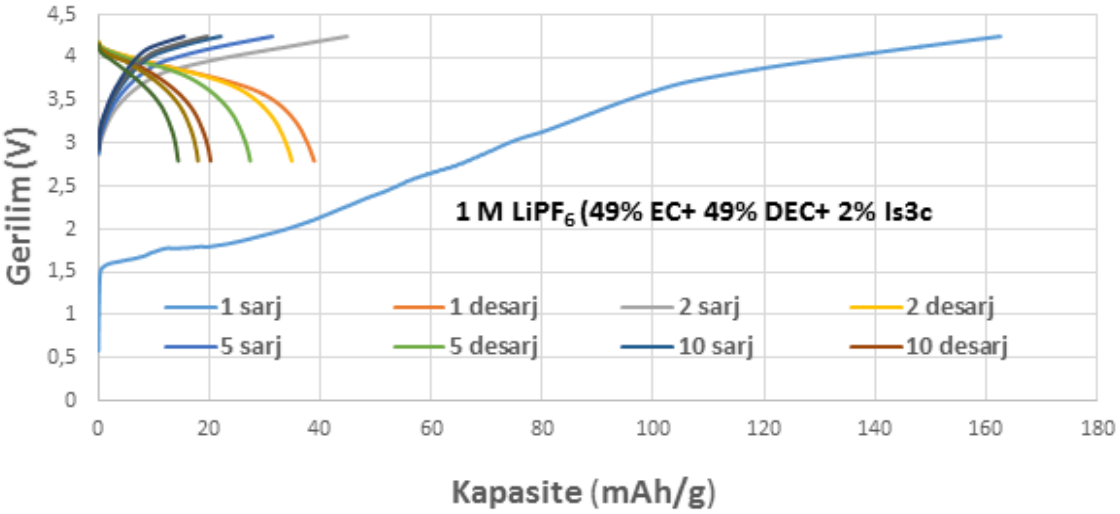
Şekil 7.153. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS9a (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



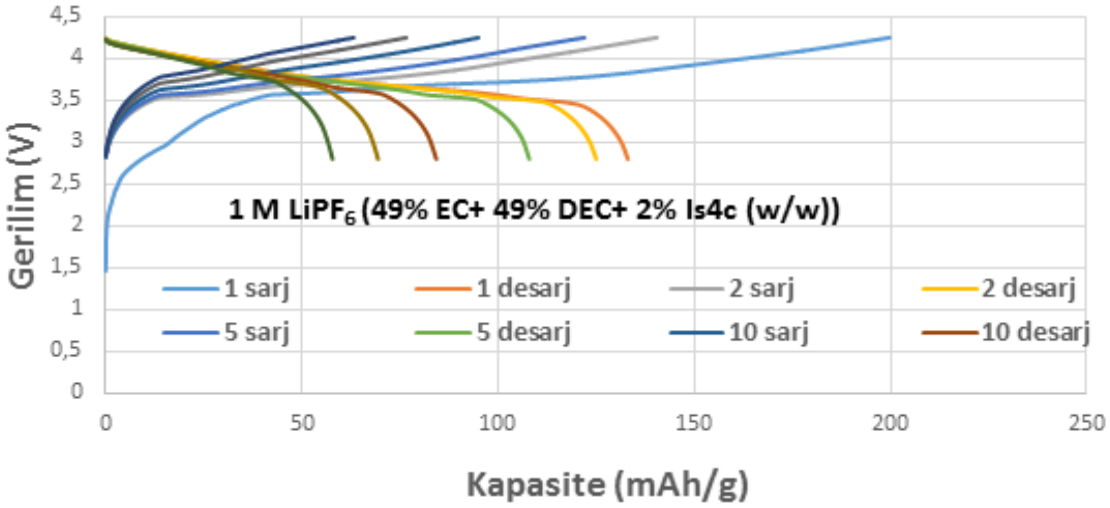
Şekil 7.154. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS1c (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



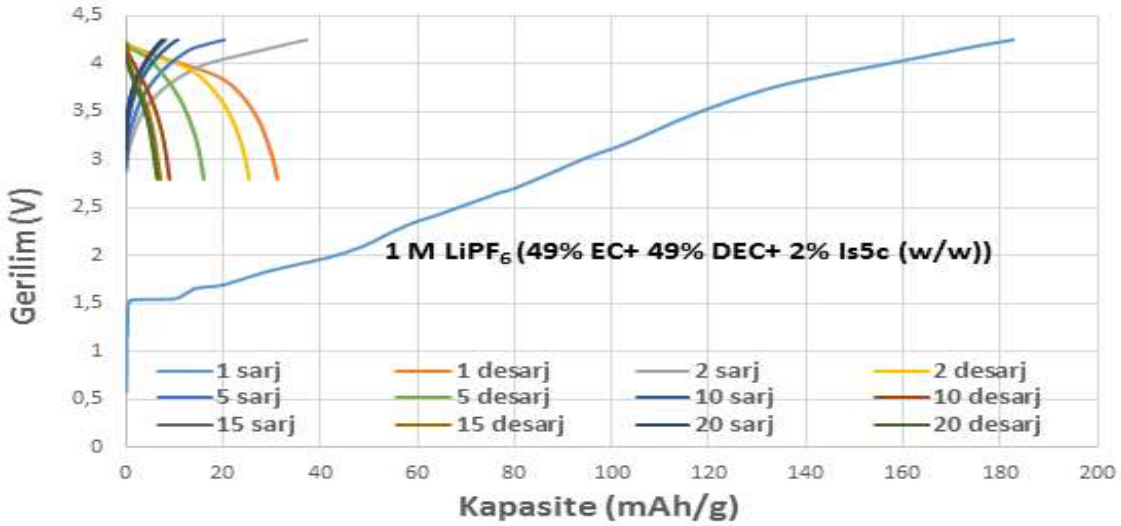
Şekil 7.155. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS2c (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi



Şekil 7.156. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS3c (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi

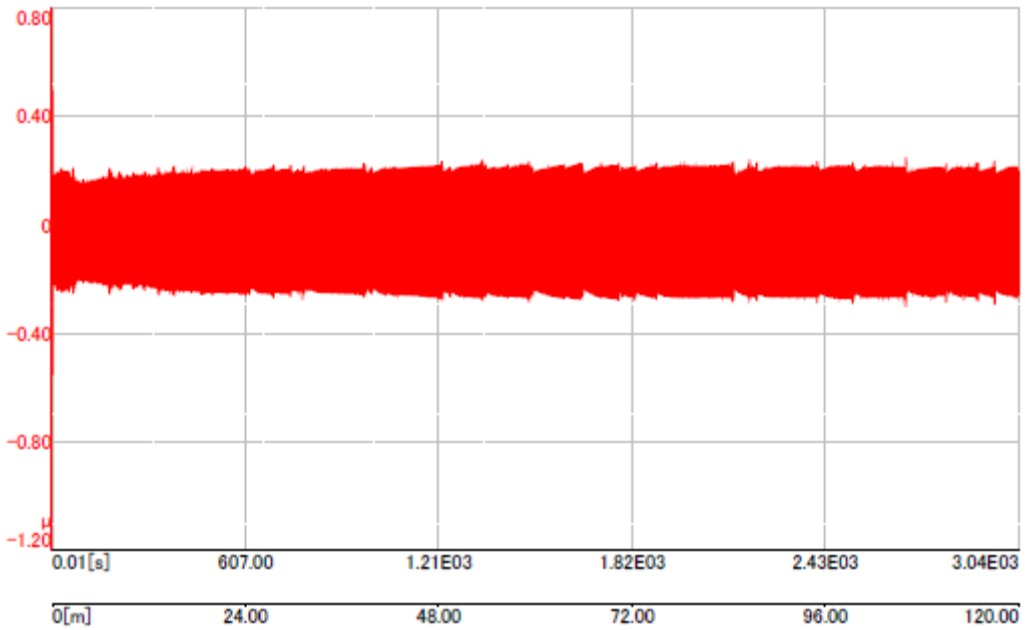


Şekil 7.157. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS4c (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi

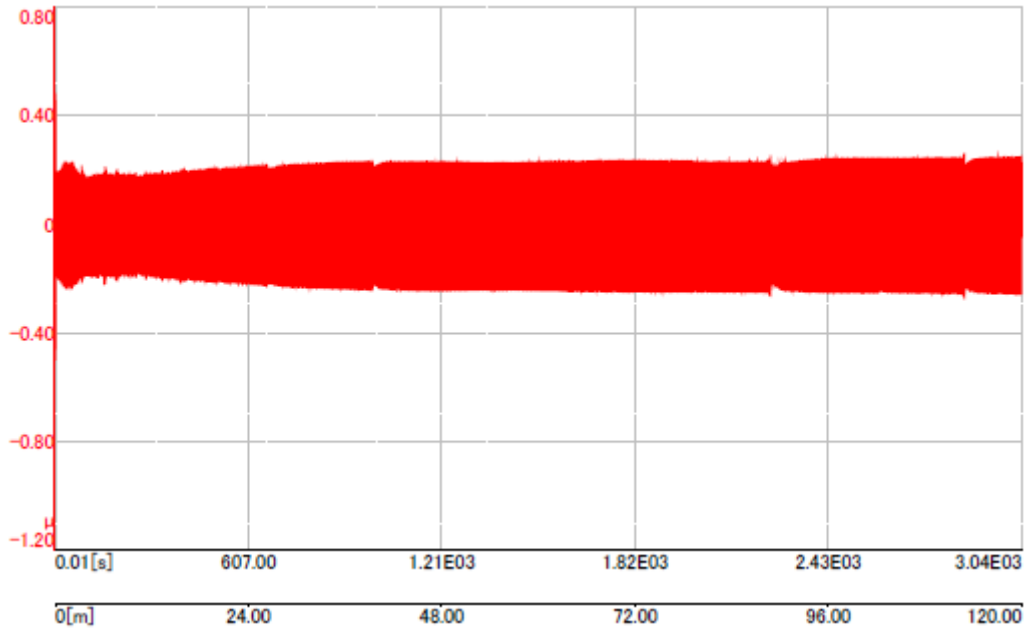


Şekil 7.158. Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC:IS5c (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2 V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda şarj/deşarj eğrisi

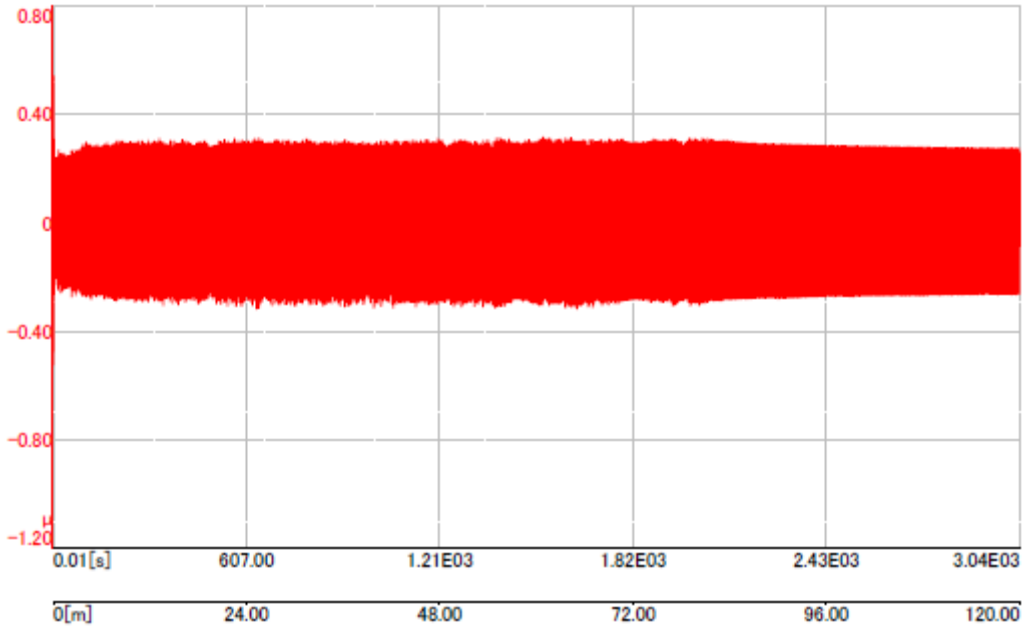
7.9. İyonik Sıvıların Aşınma Testinde Sürtünme Katsayısının Değişimi



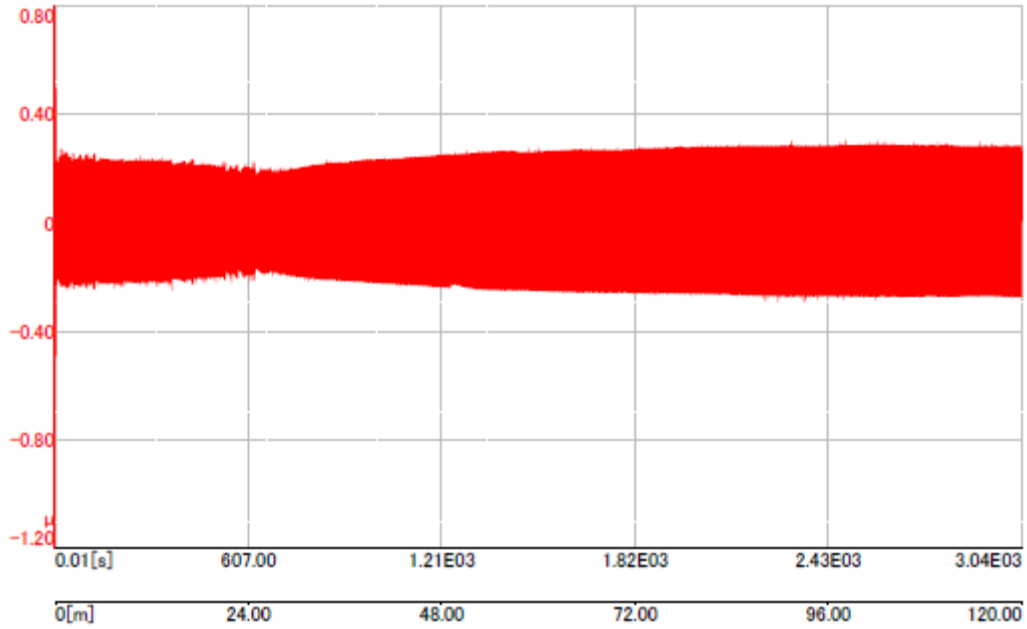
Şekil 7.159. Bileşik **IS1**'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



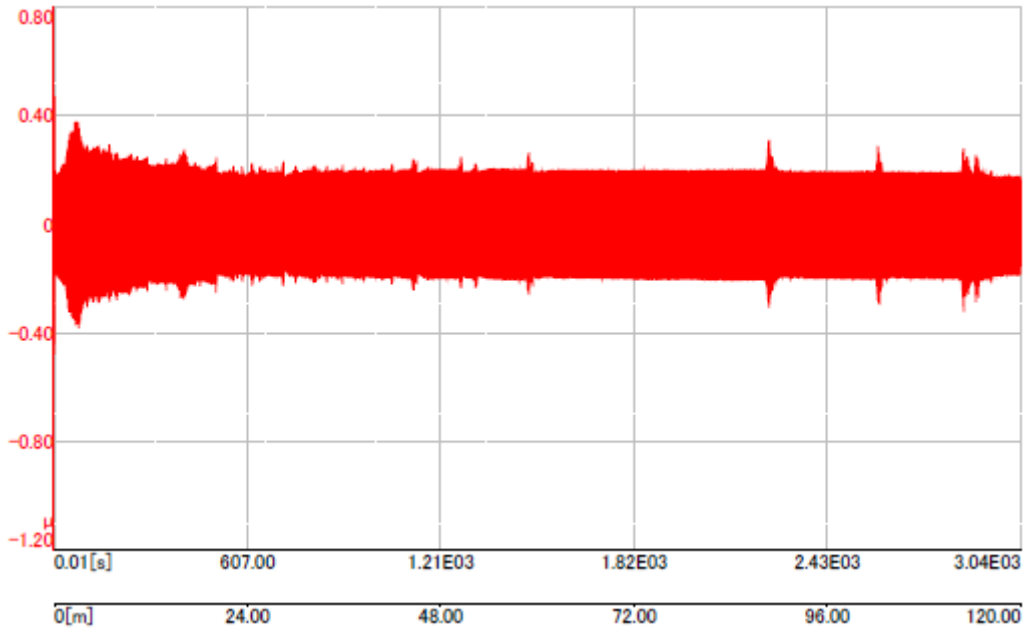
Şekil 7.160. Bileşik **IS2**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



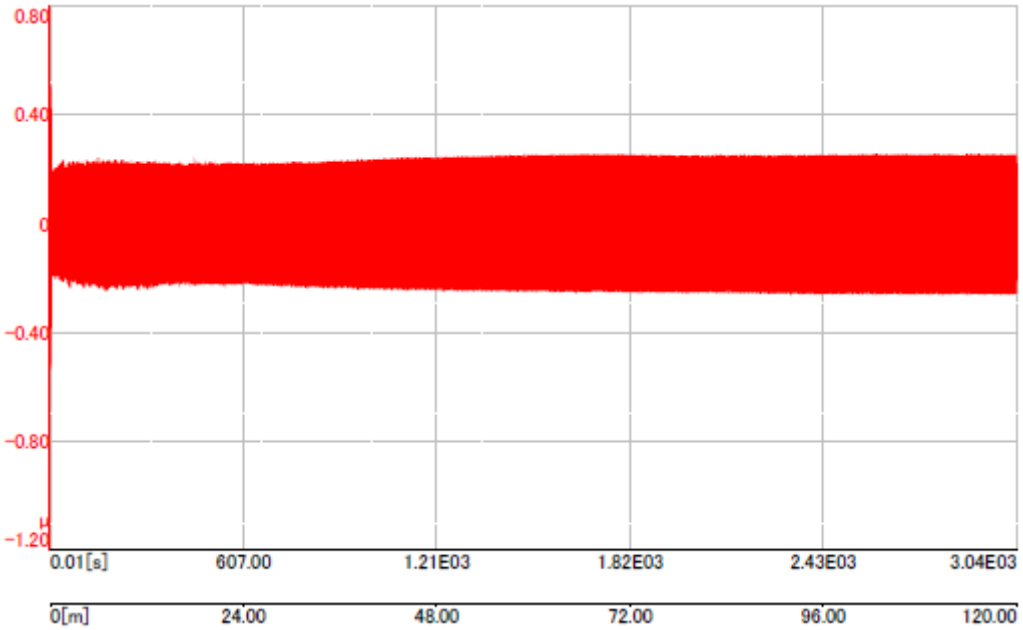
Şekil 7.161. Bileşik **IS3**'ün aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



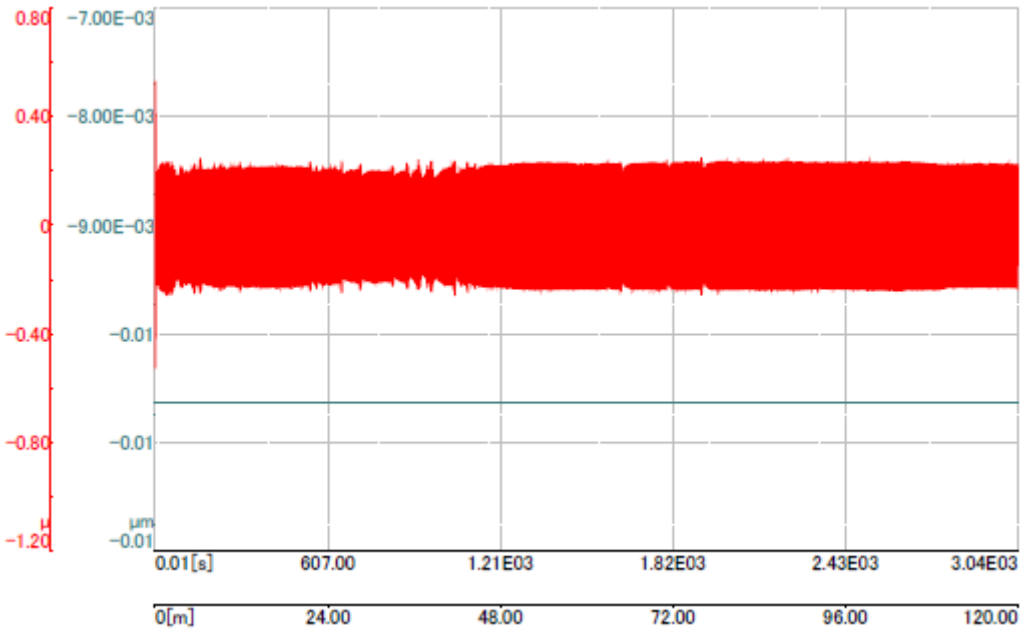
Şekil 7.162. Bileşik **IS4**'ün aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



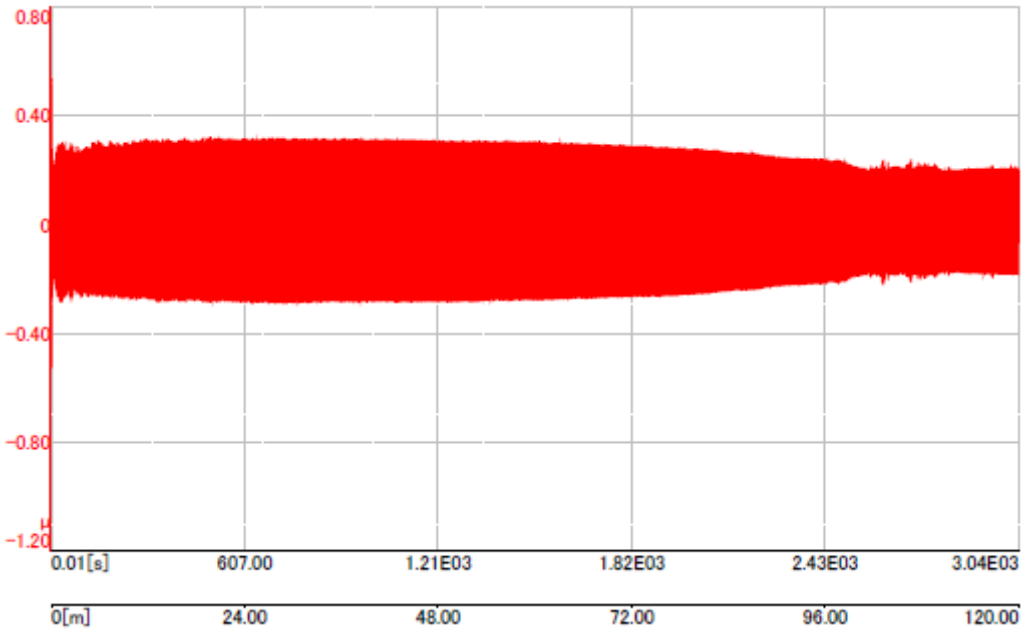
Şekil 7.163. Bileşik **IS5**'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



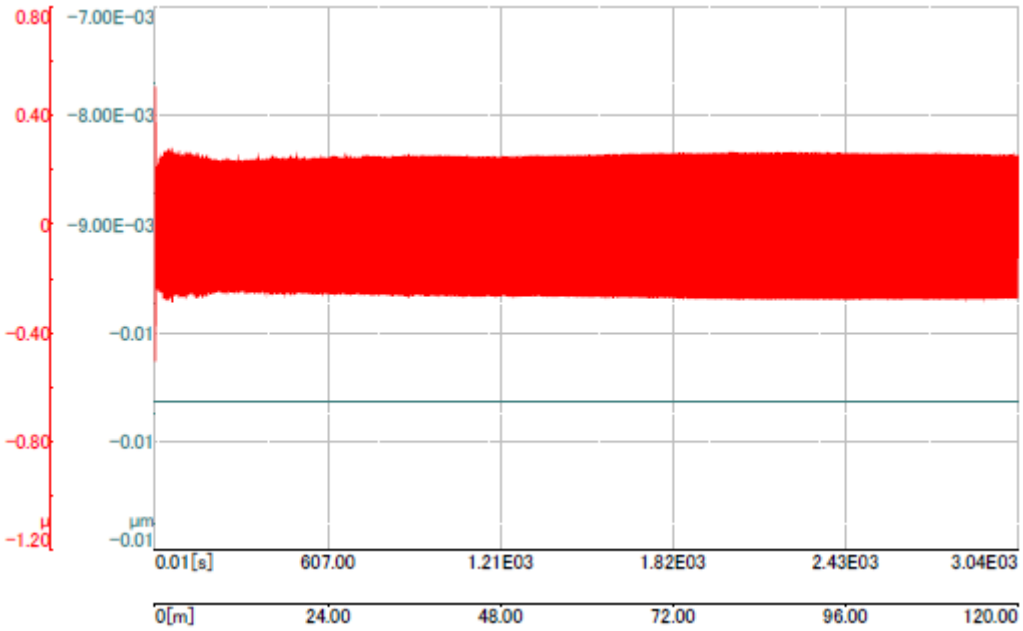
Şekil 7.164. Bileşik **IS6**' nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



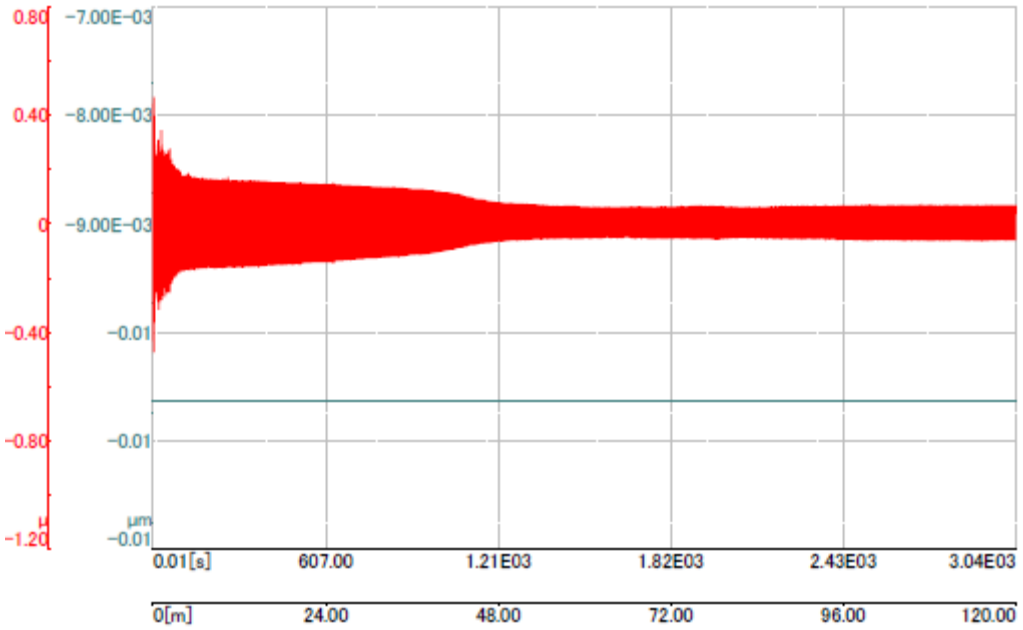
Şekil 7.165. Bileşik **IS7**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



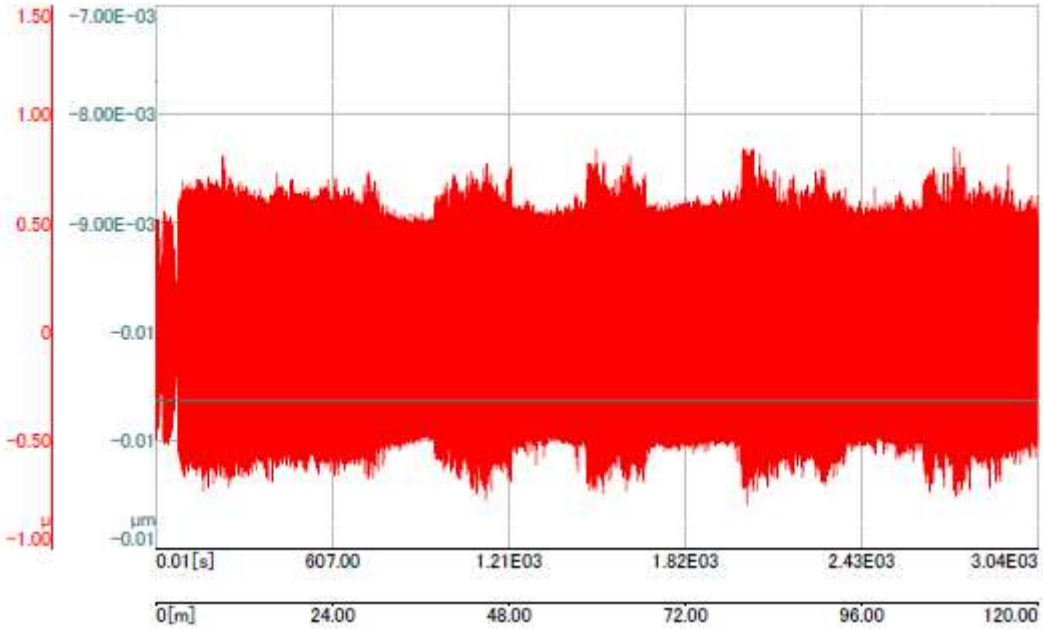
Şekil 7.166. Bileşik **IS8**'in aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



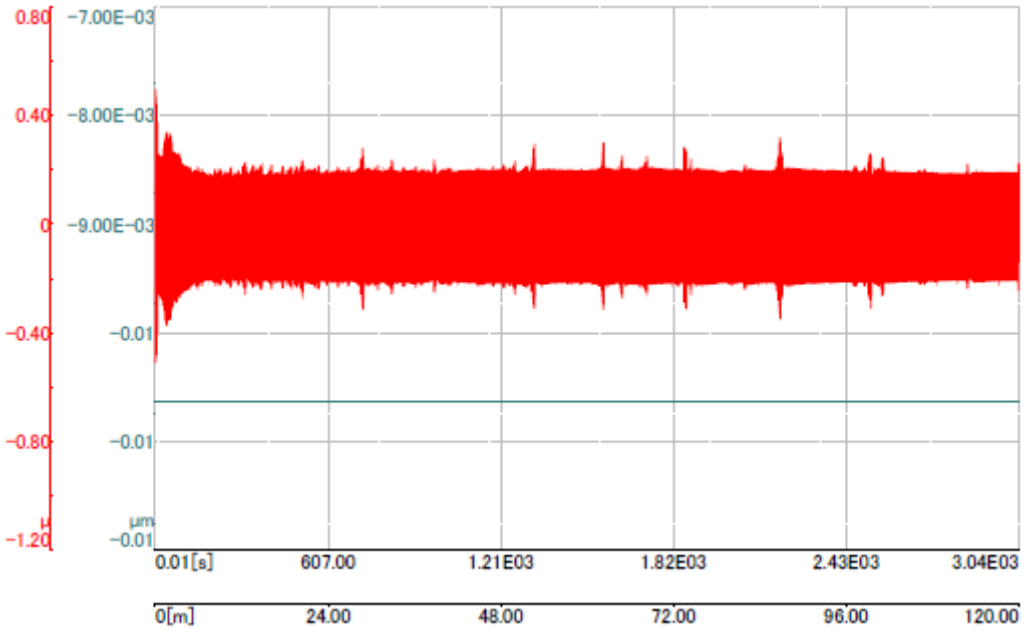
Şekil 7.167. Bileşik **IS9**'un aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



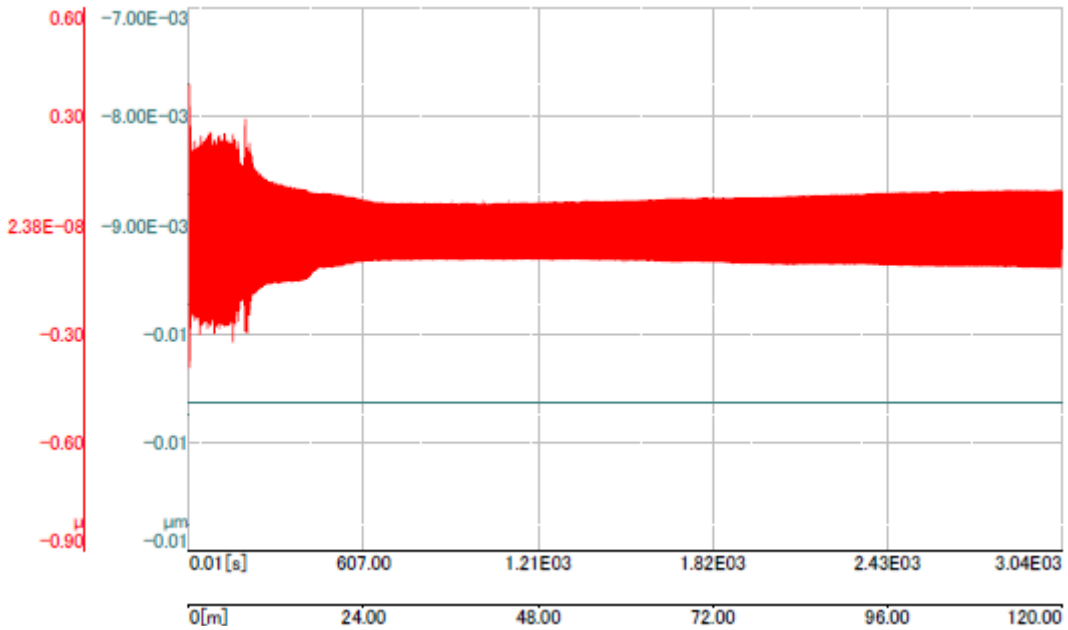
Şekil 7.168. Bileşik **IS1a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



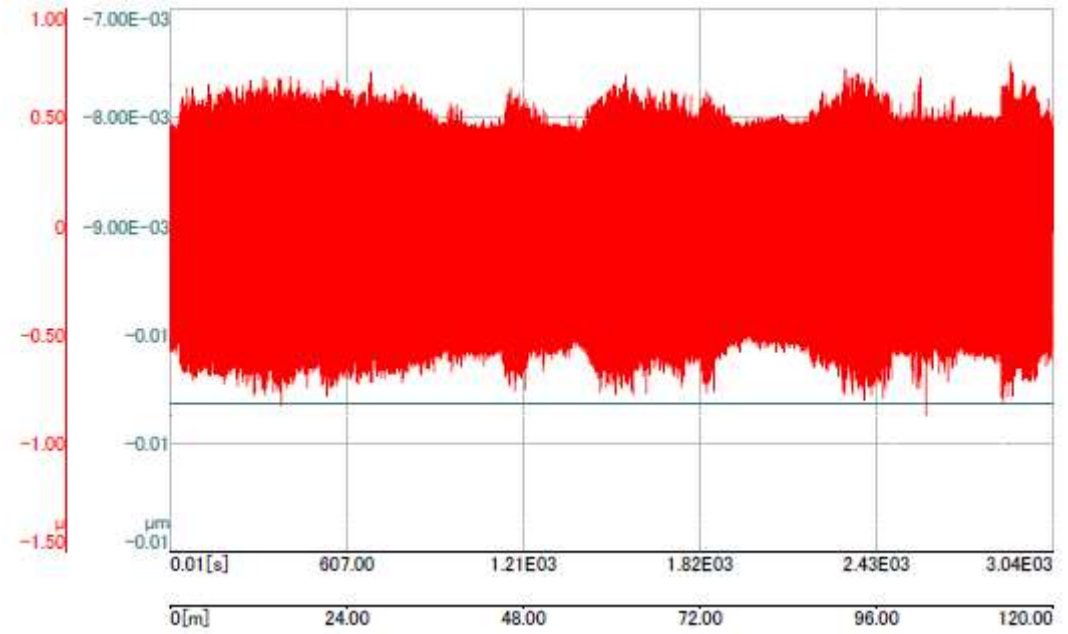
Şekil 7.169. Bileşik **IS3a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



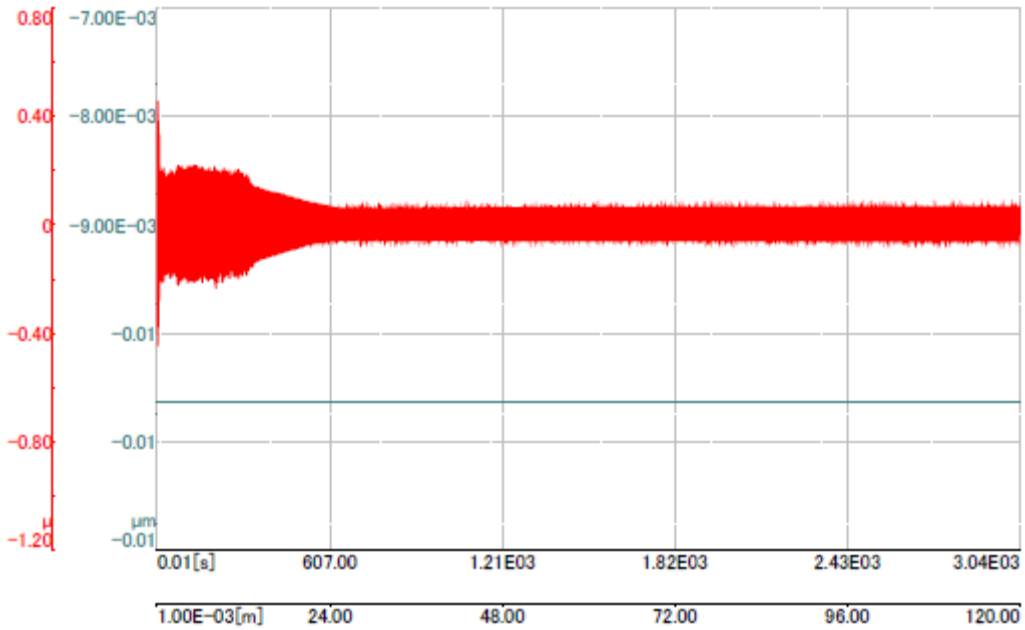
Şekil 7.170. Bileşik **IS4a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



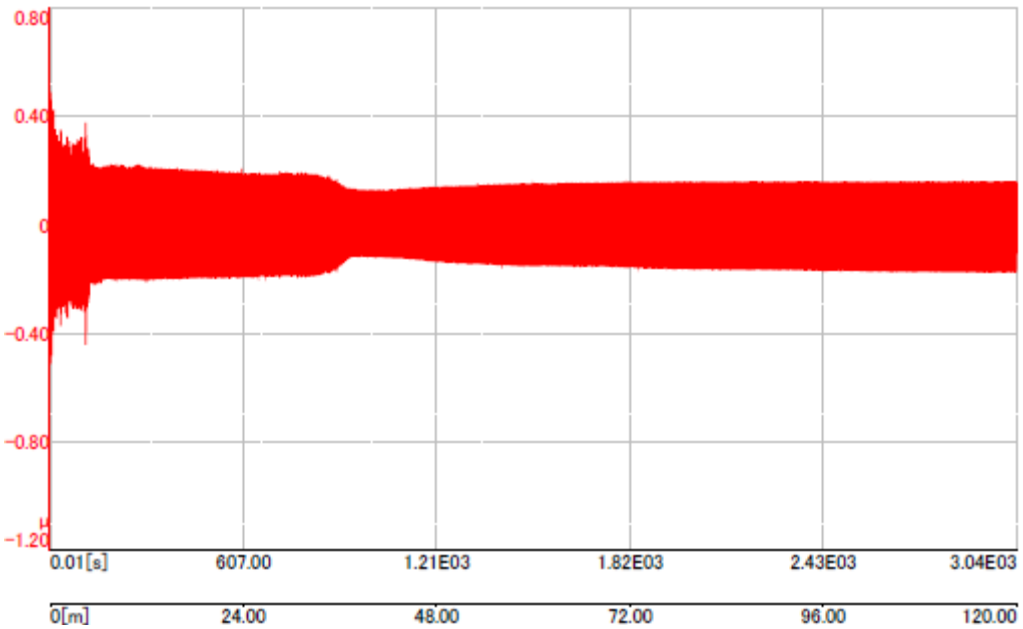
Şekil 7.171. Bileşik **IS5a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



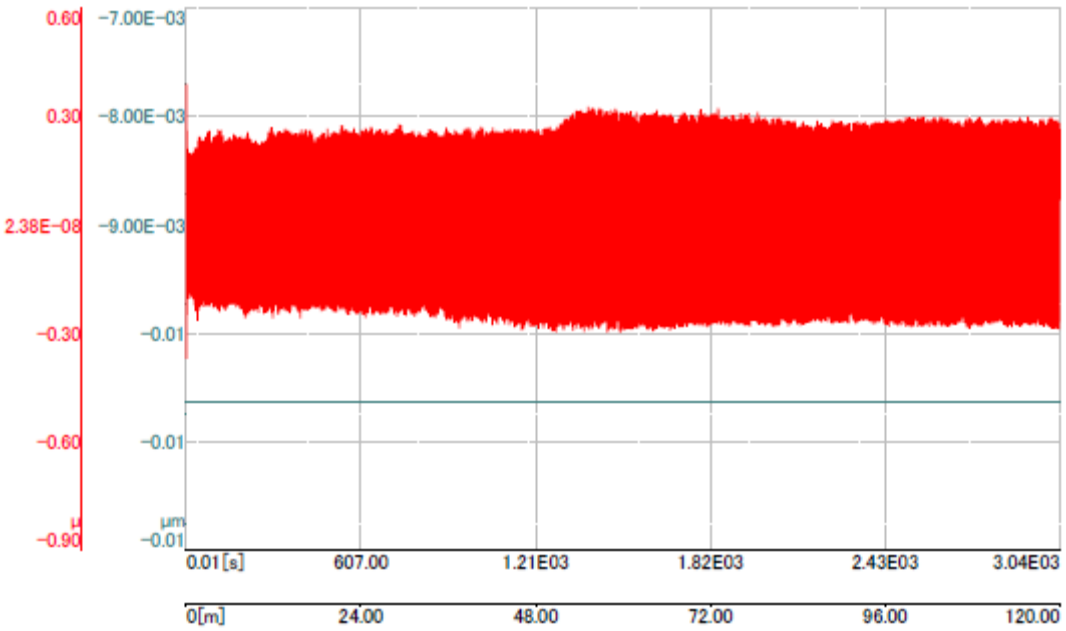
Şekil 7.172. Bileşik **IS6a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



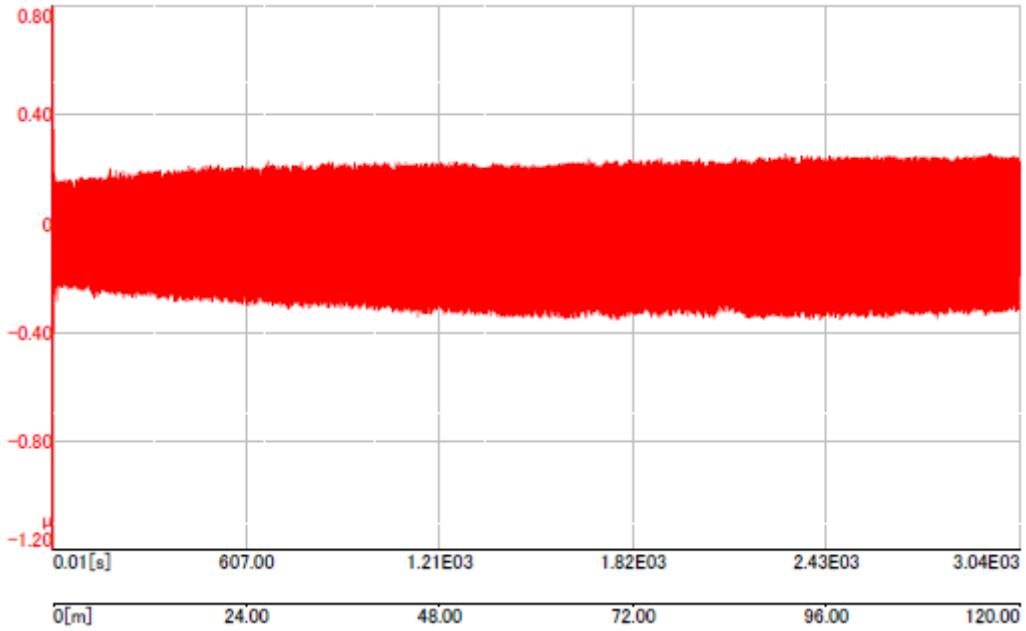
Şekil 7.173. Bileşik **IS7a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



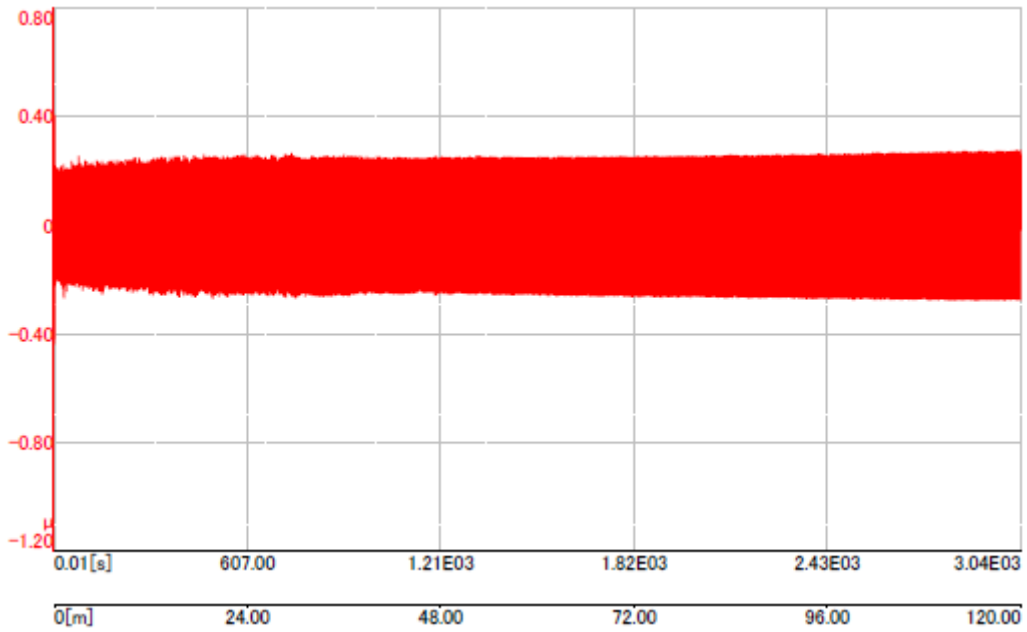
Şekil 7.174. Bileşik **IS8a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



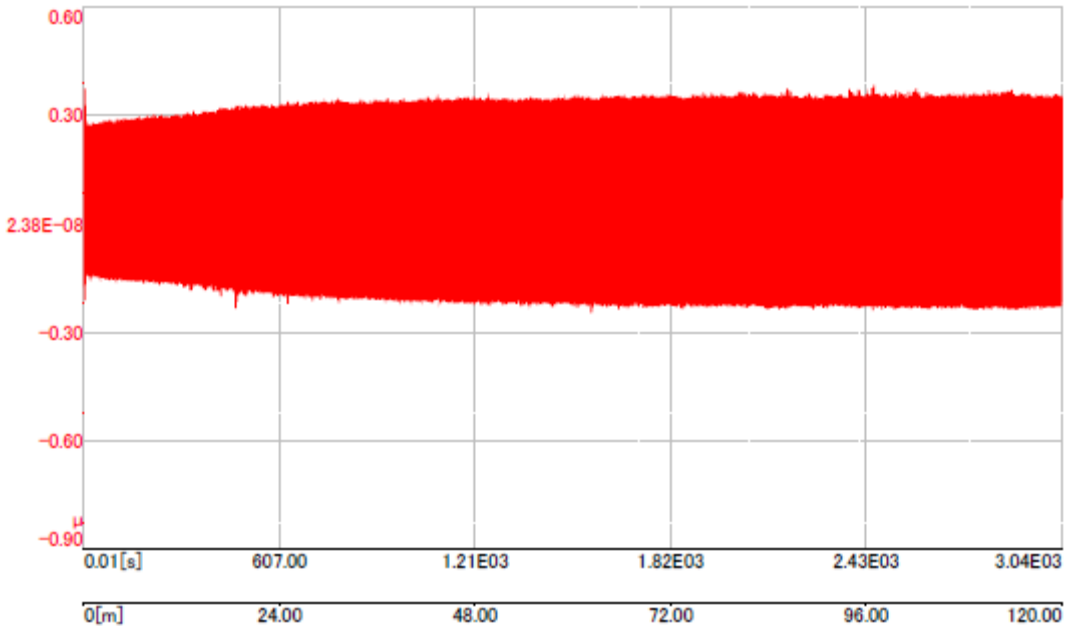
Şekil 7.175. Bileşik **IS1b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



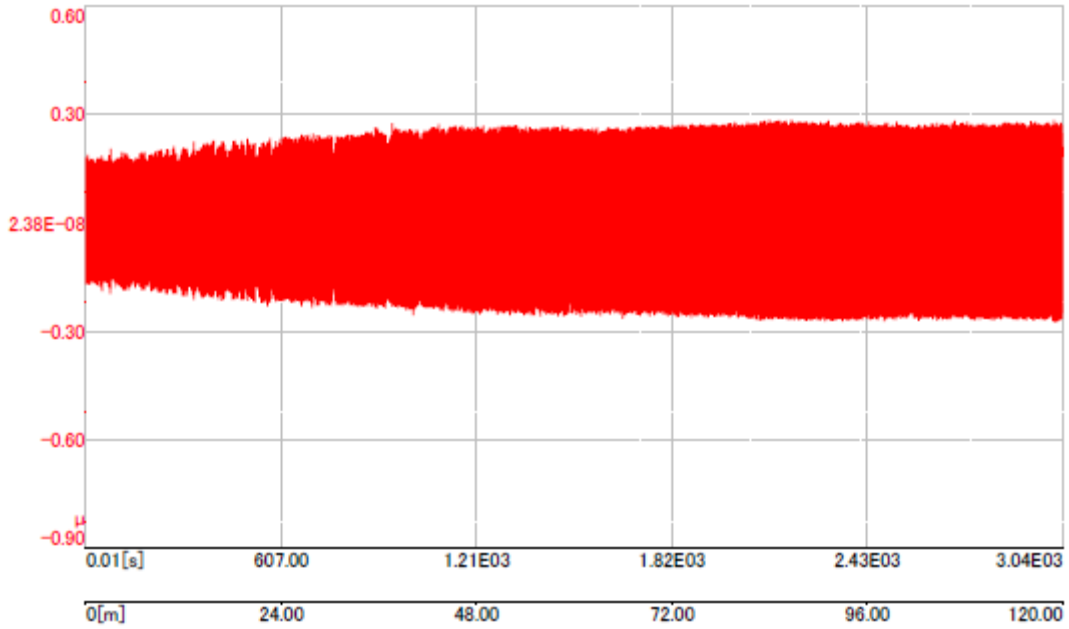
Şekil 7.176. Bileşik **IS2b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



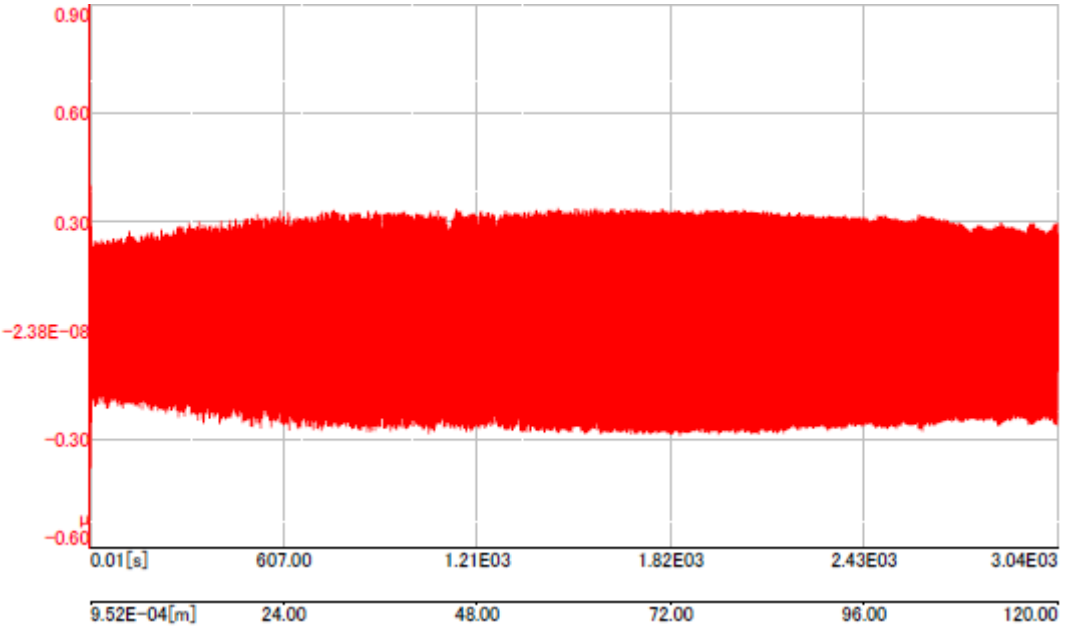
Şekil 7.177. Bileşik **IS3b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



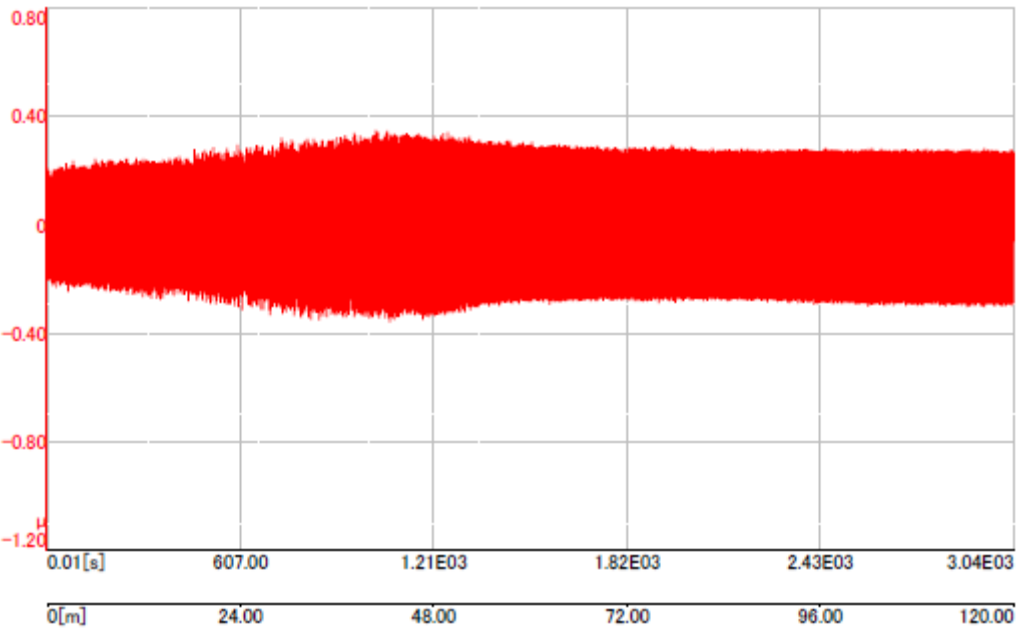
Şekil 7.178. Bileşik **IS4b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



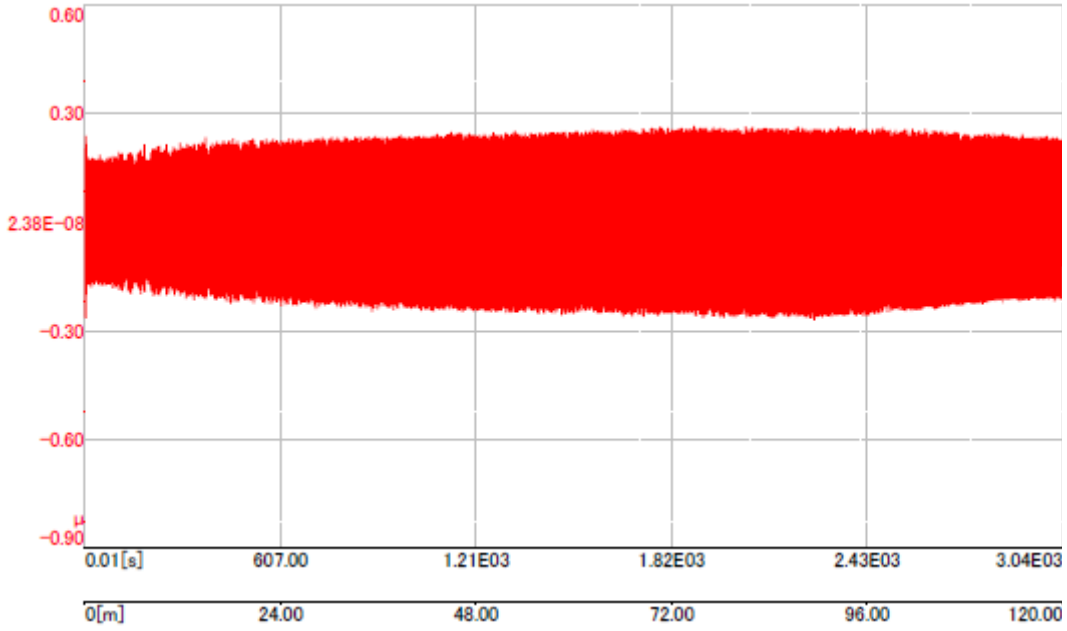
Şekil 7.179. Bileşik **IS5b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



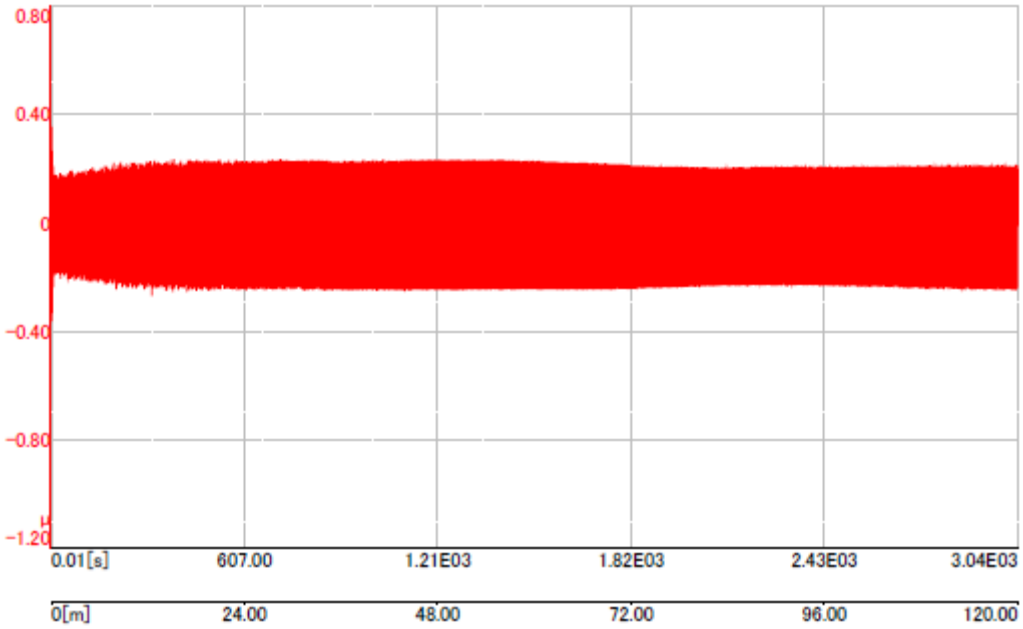
Şekil 7.180. Bileşik **IS6b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



Şekil 7.181. Bileşik **IS7b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi

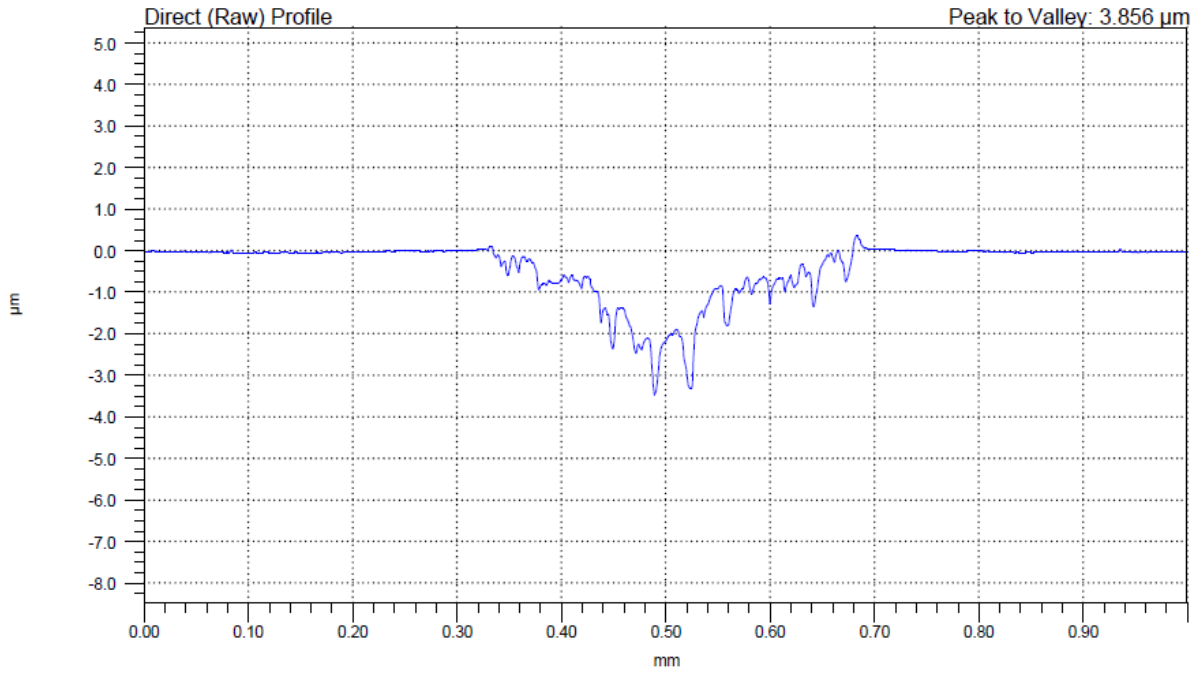


Şekil 7.182. Bileşik **IS8b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi

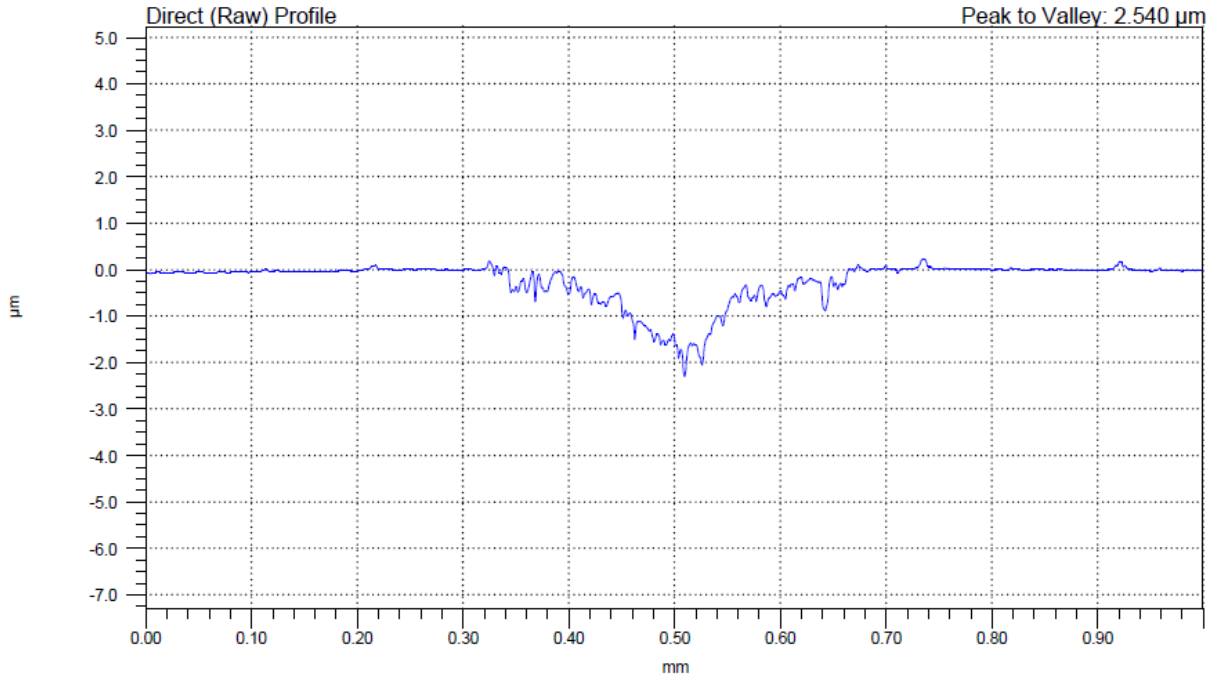


Şekil 7.183. Bileşik **IS9b**'nin aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi

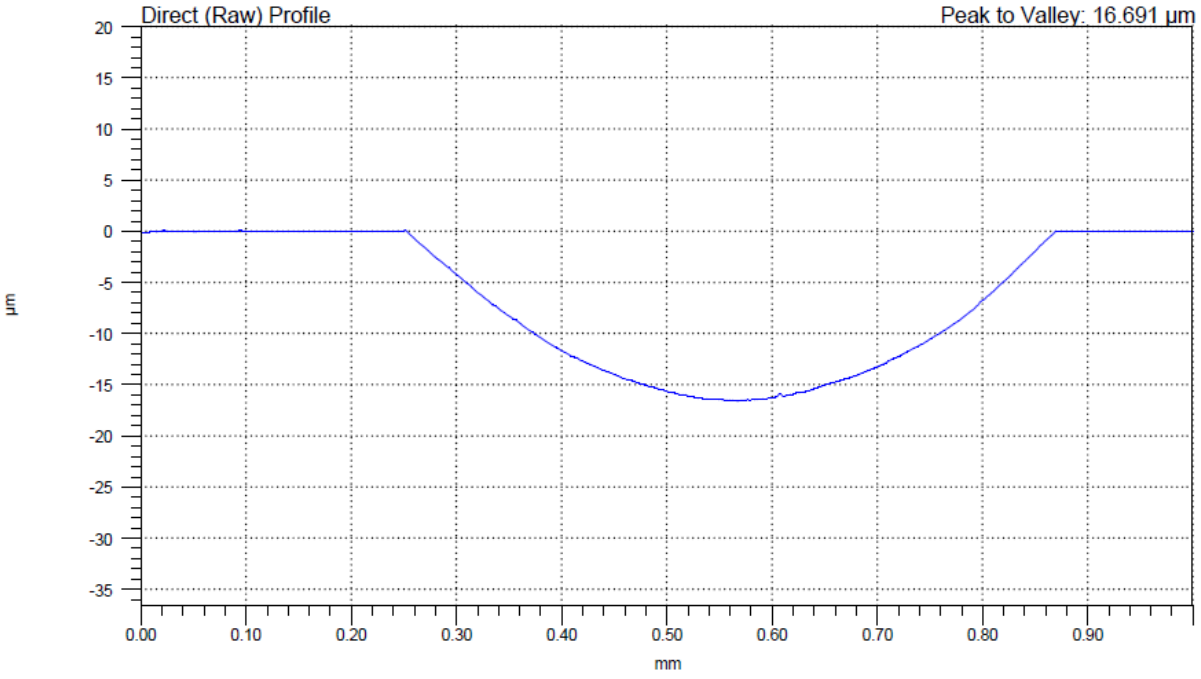
7.10. İyonik Sıvıların Aşınma İzi Profilleri



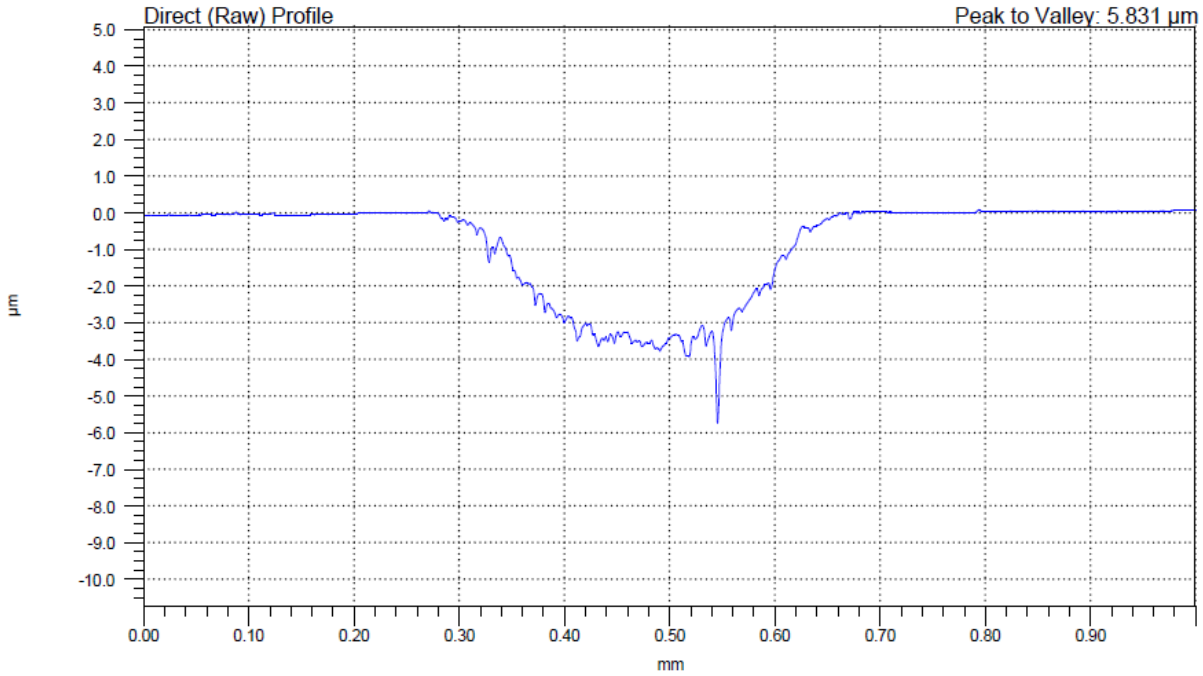
Şekil 7.184. Bileşik **IS1**'in aşınma izi profili



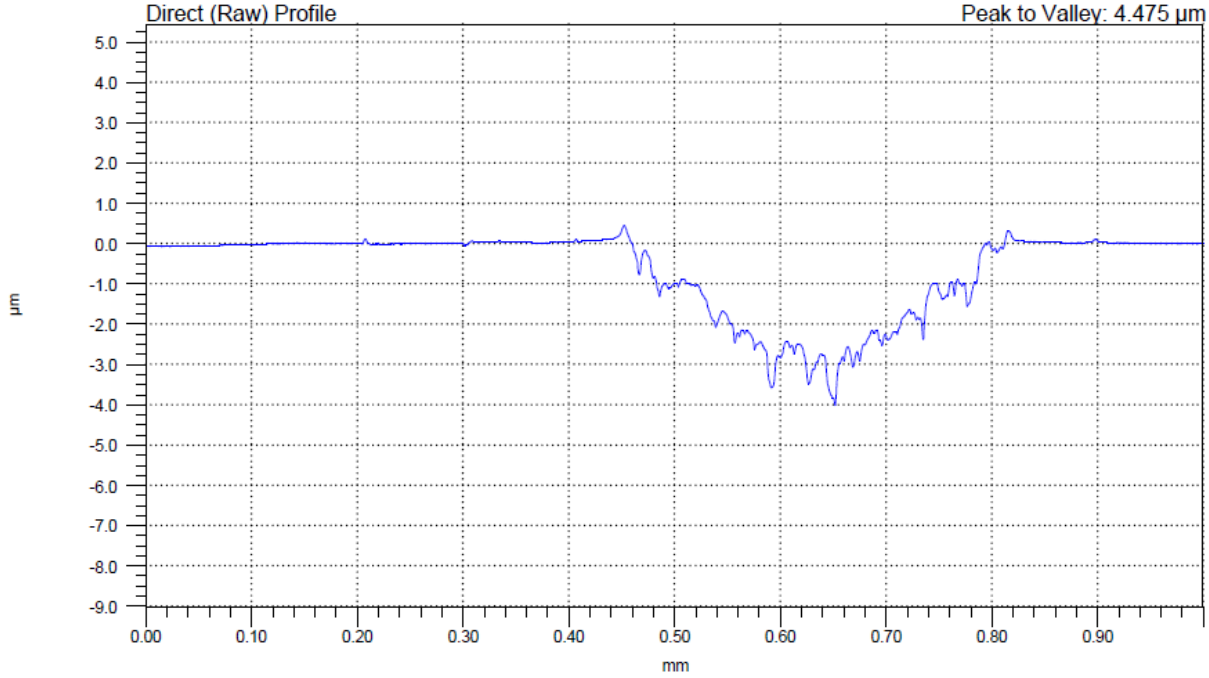
Şekil 7.185. Bileşik **IS2**'nin aşınma izi profili



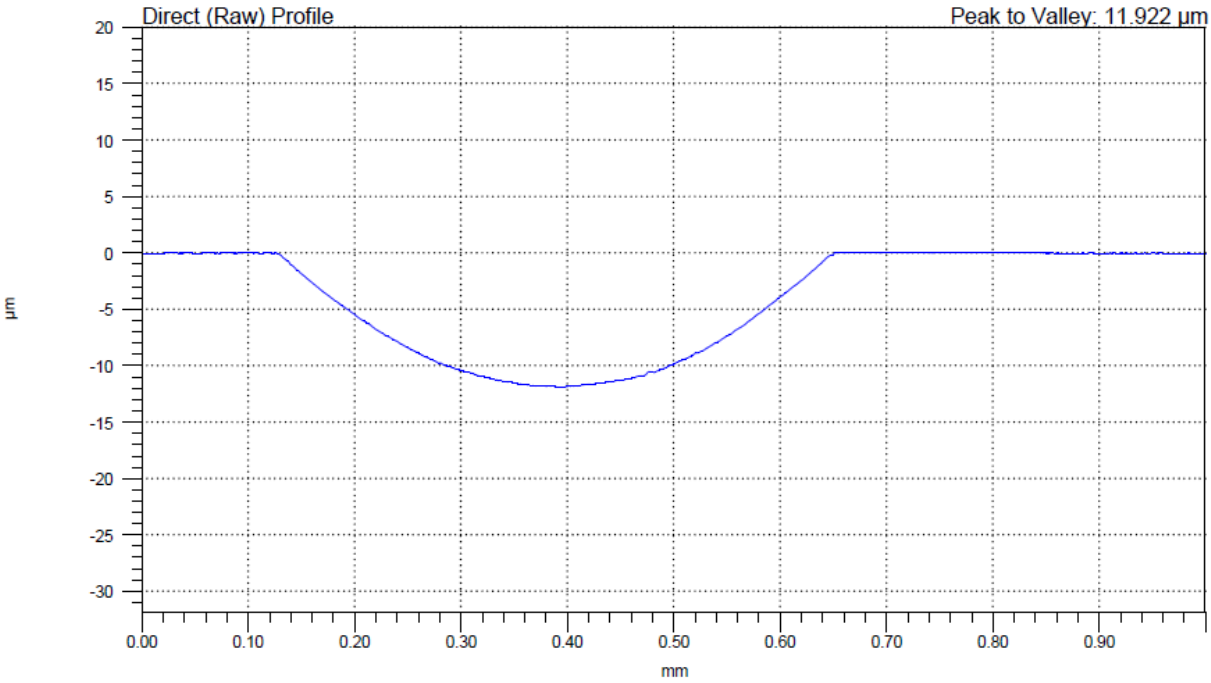
Şekil 7.186. Bileşik **IS3**'ün aşınma izi profili



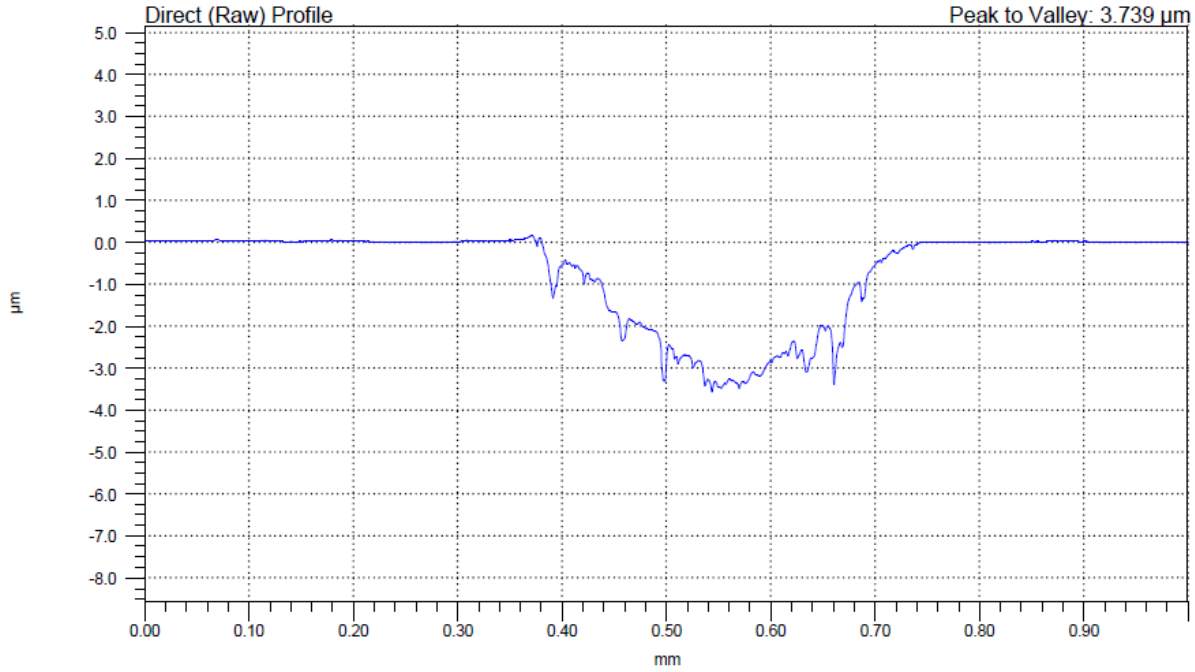
Şekil 7.187. Bileşik **IS4**'ün aşınma izi profili



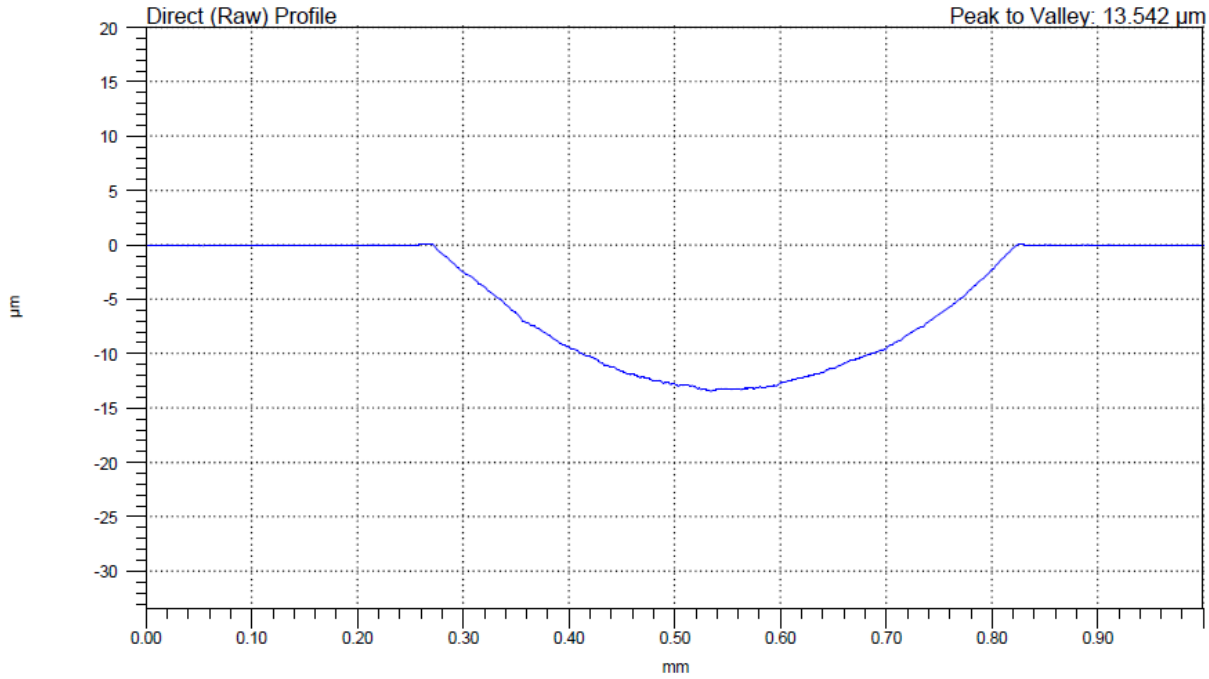
Şekil 7.188. Bileşik **IS5**'in aşınma izi profili



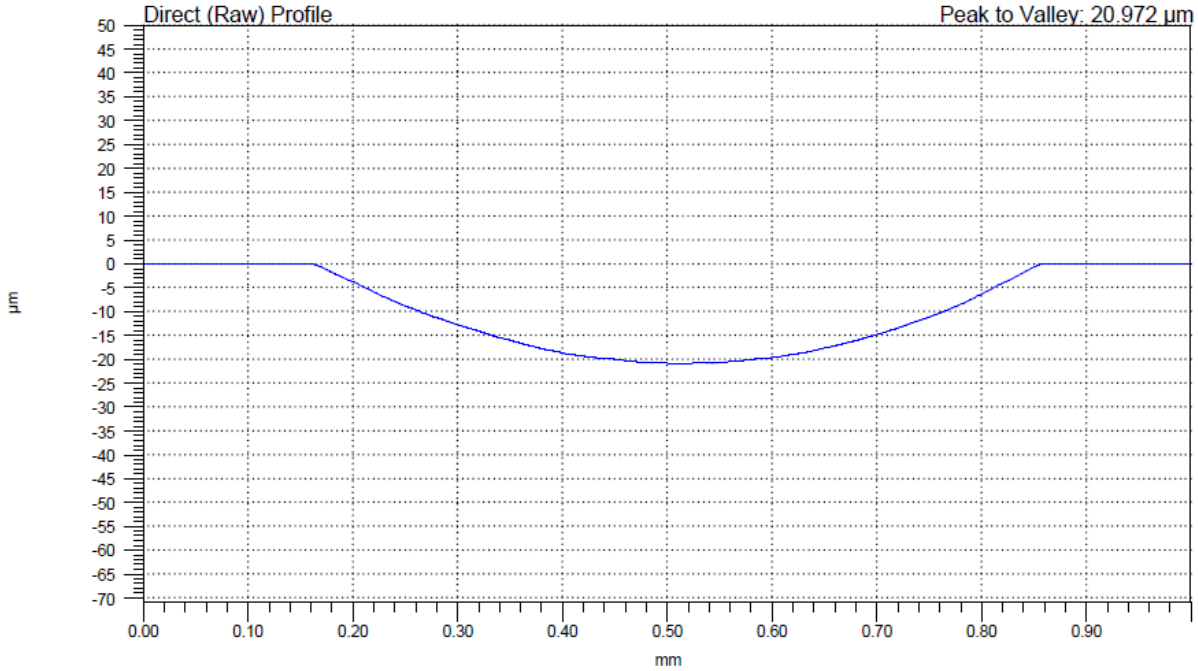
Şekil 7.189. Bileşik **IS6**'nın aşınma izi profili



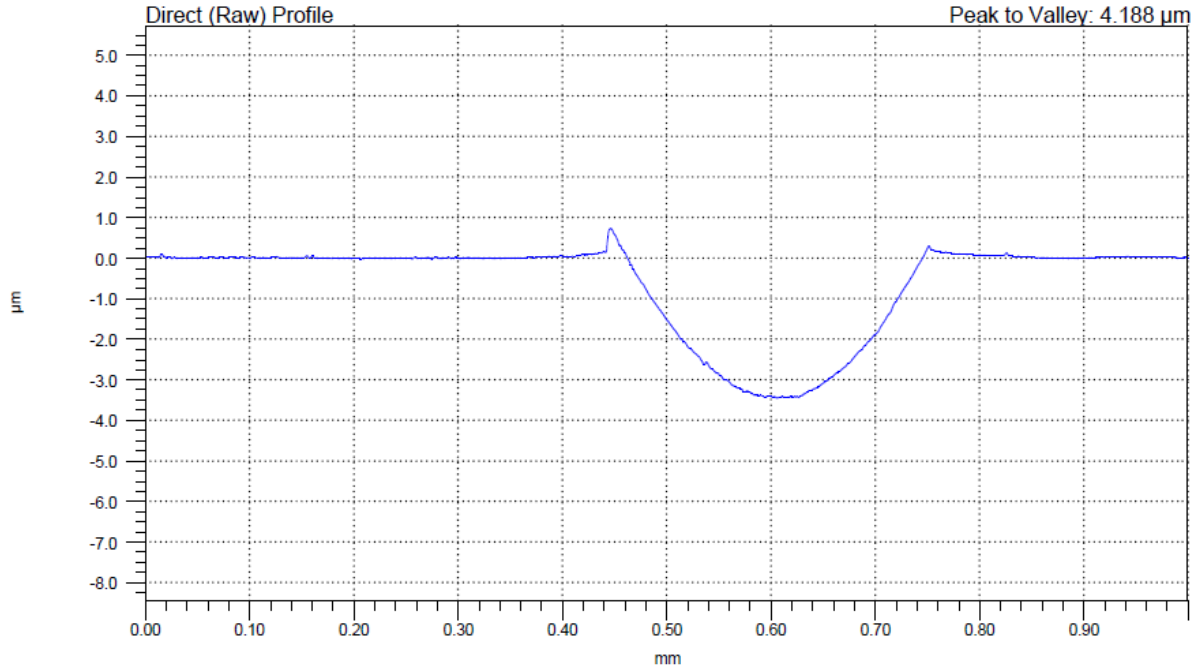
Şekil 7.190. Bileşik **IS7**'nin aşınma izi profili



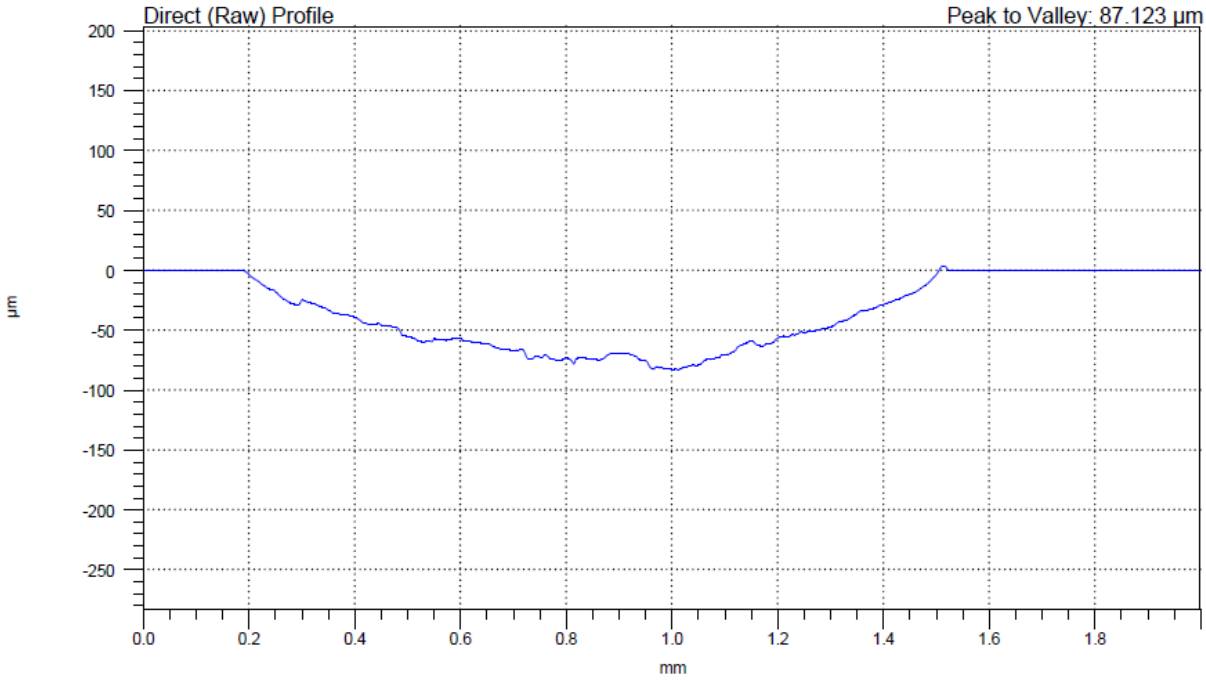
Şekil 7.191. Bileşik **IS8**'in aşınma izi profili



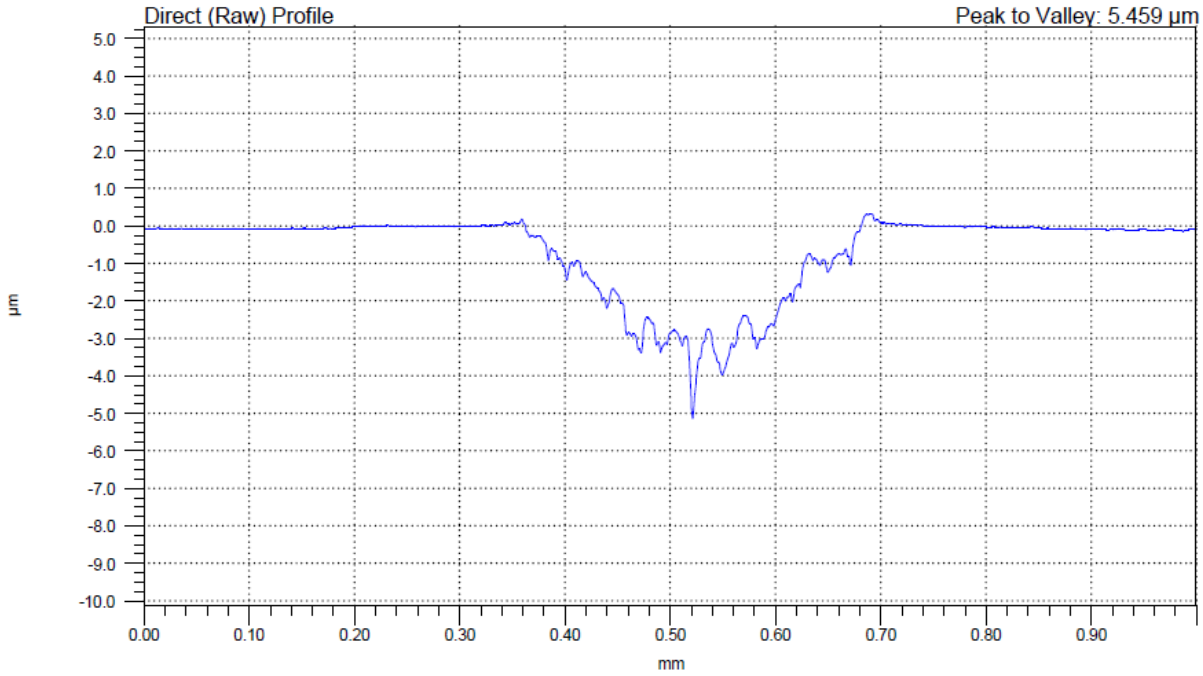
Şekil 7.192. Bileşik **IS9**'un aşınma izi profili



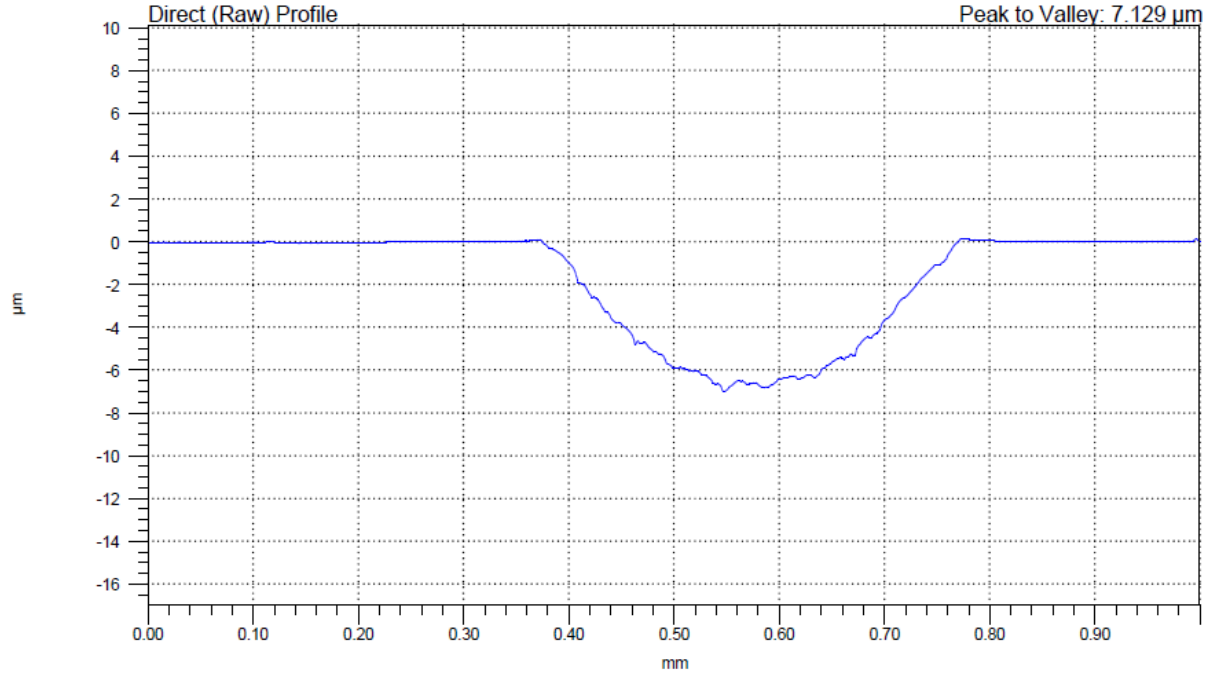
Şekil 7.193. Bileşik **IS1a**'nın aşınma izi profili



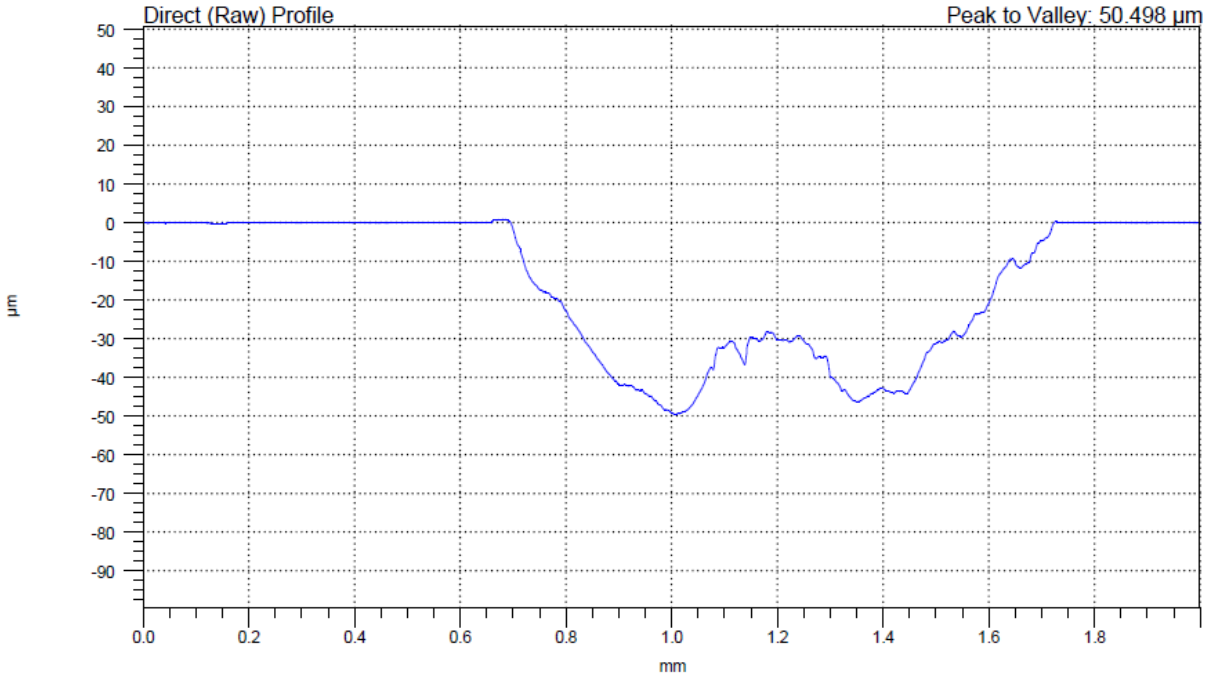
Şekil 7.194. Bileşik **IS3a**'nın aşınma izi profili



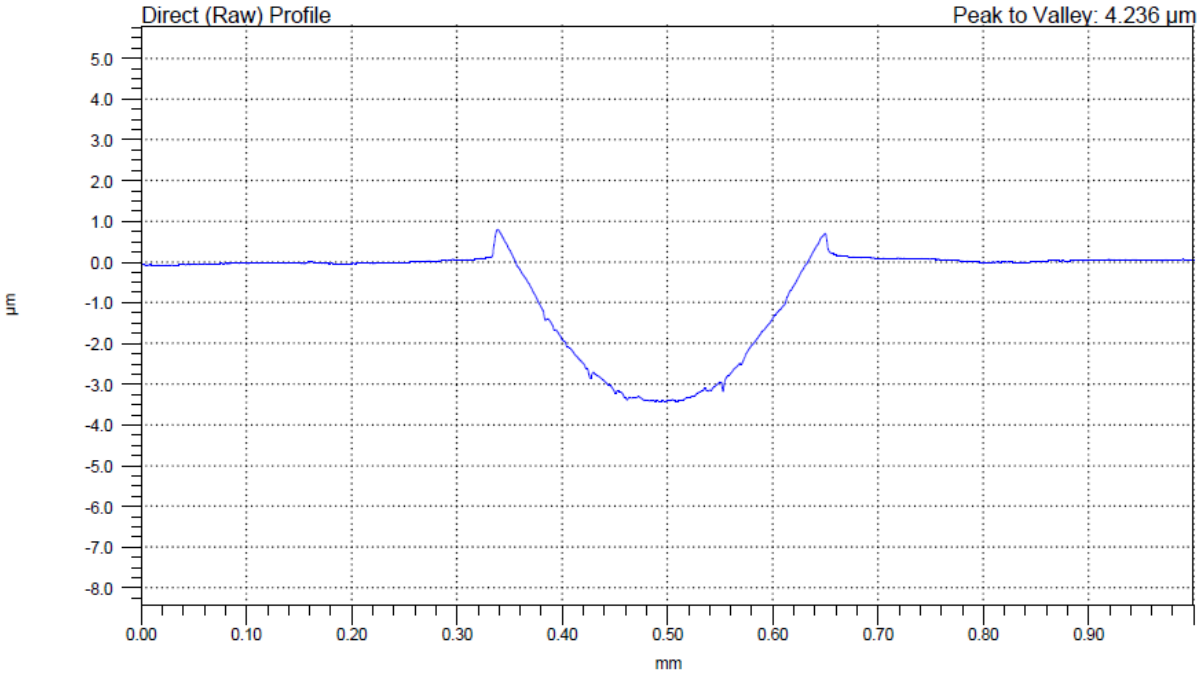
Şekil 7.195. Bileşik **IS4a**'nın aşınma izi profili



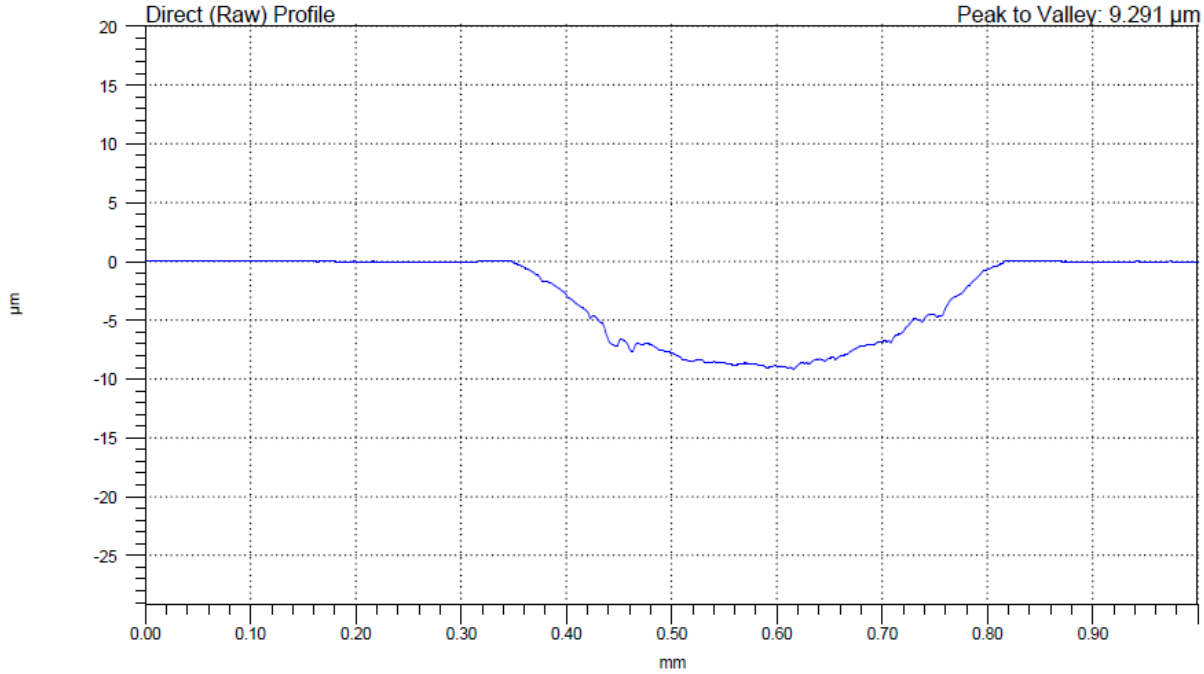
Şekil 7.196. Bileşik **IS5a**'nın aşınma izi profili



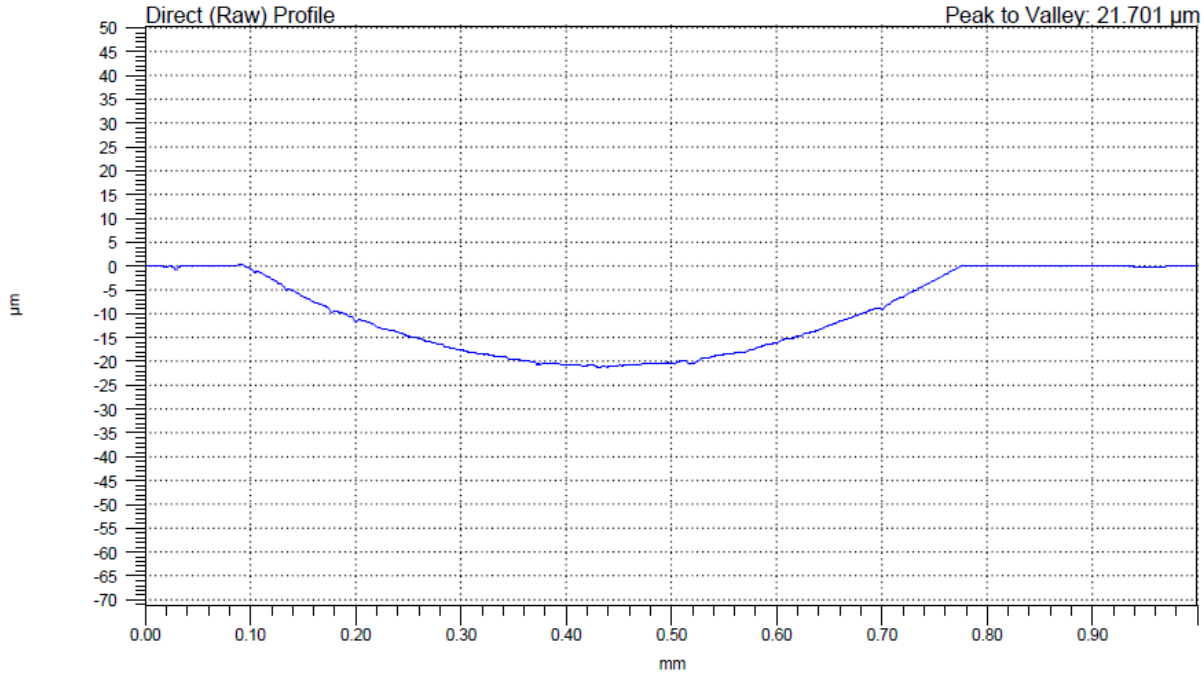
Şekil 7.197. Bileşik **IS6a**'nın aşınma izi profili



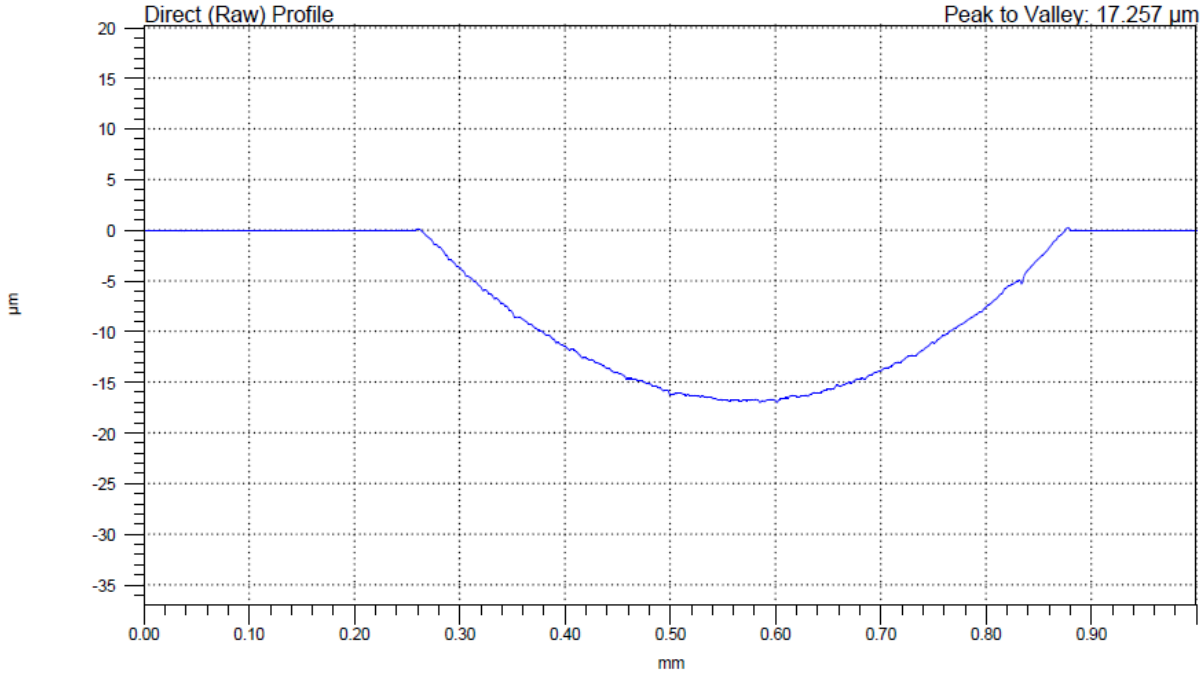
Şekil 7.198. Bileşik **IS7a**'nın aşınma izi profili



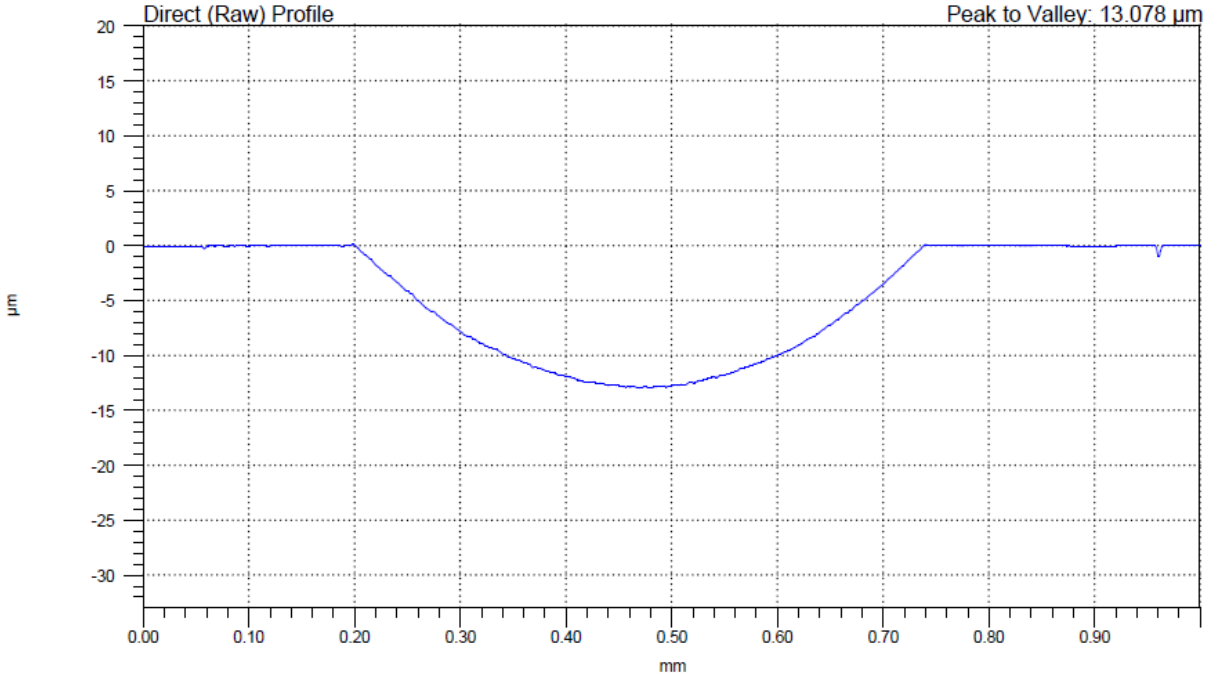
Şekil 7.199. Bileşik **IS8a**'nın aşınma izi profili



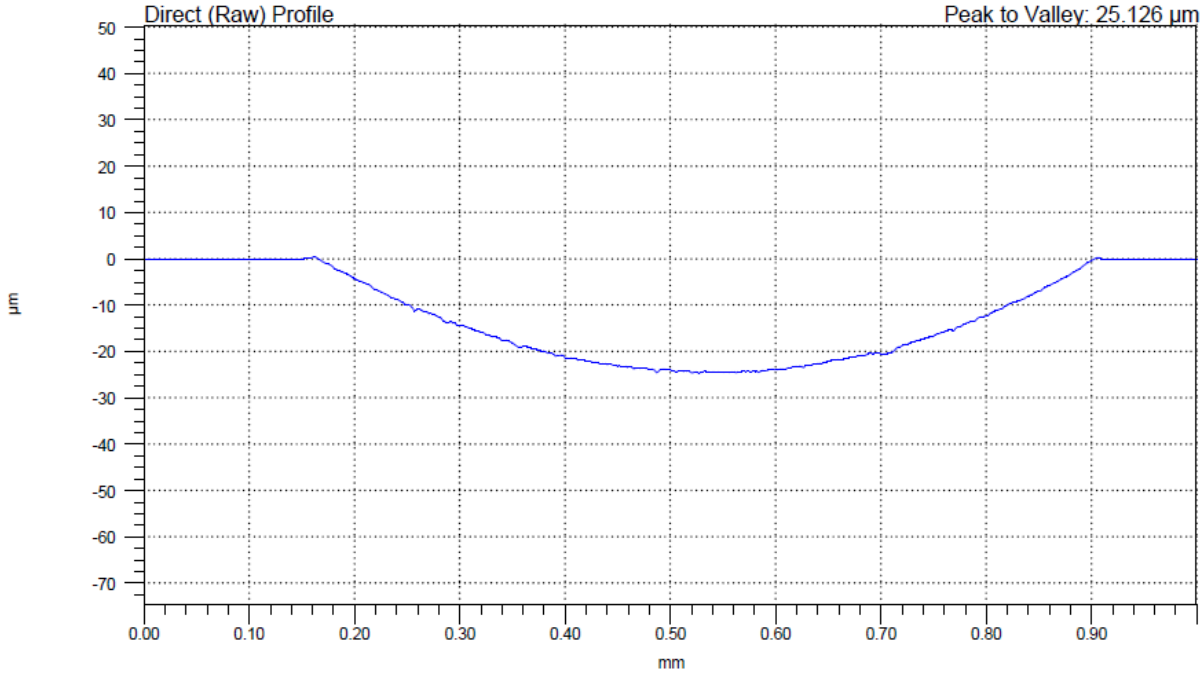
Şekil 7.200. Bileşik **IS1b**'nin aşınma izi profili



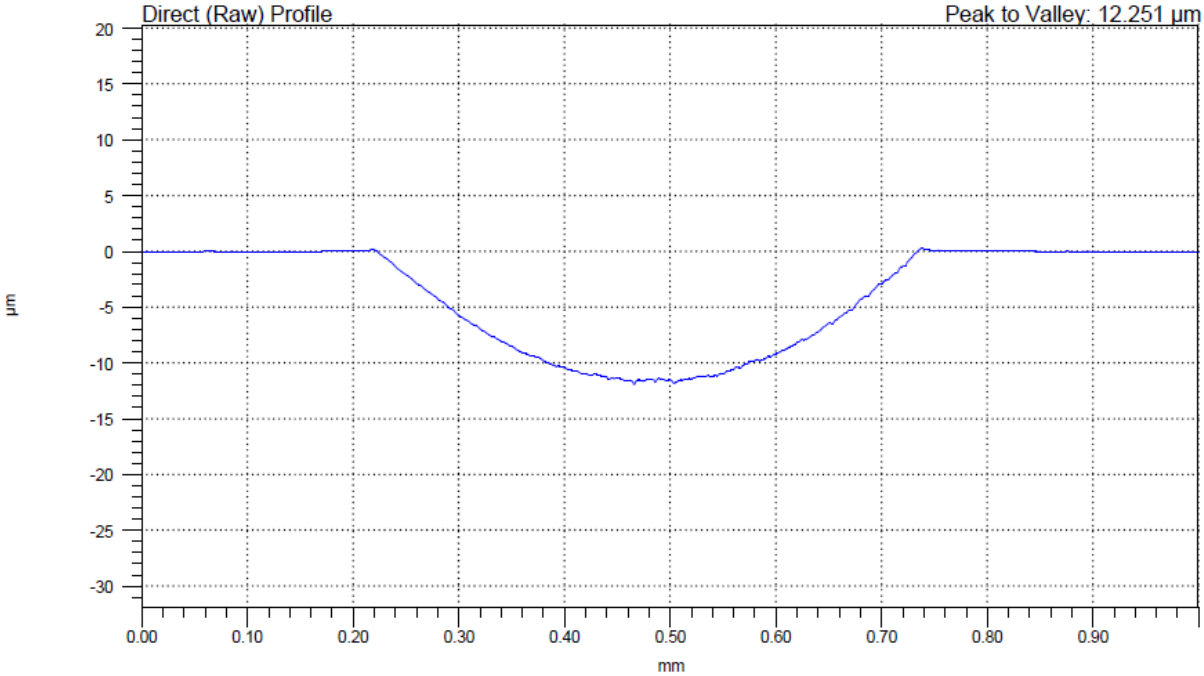
Şekil 7.201. Bileşik **IS2b**'nin aşınma izi profili



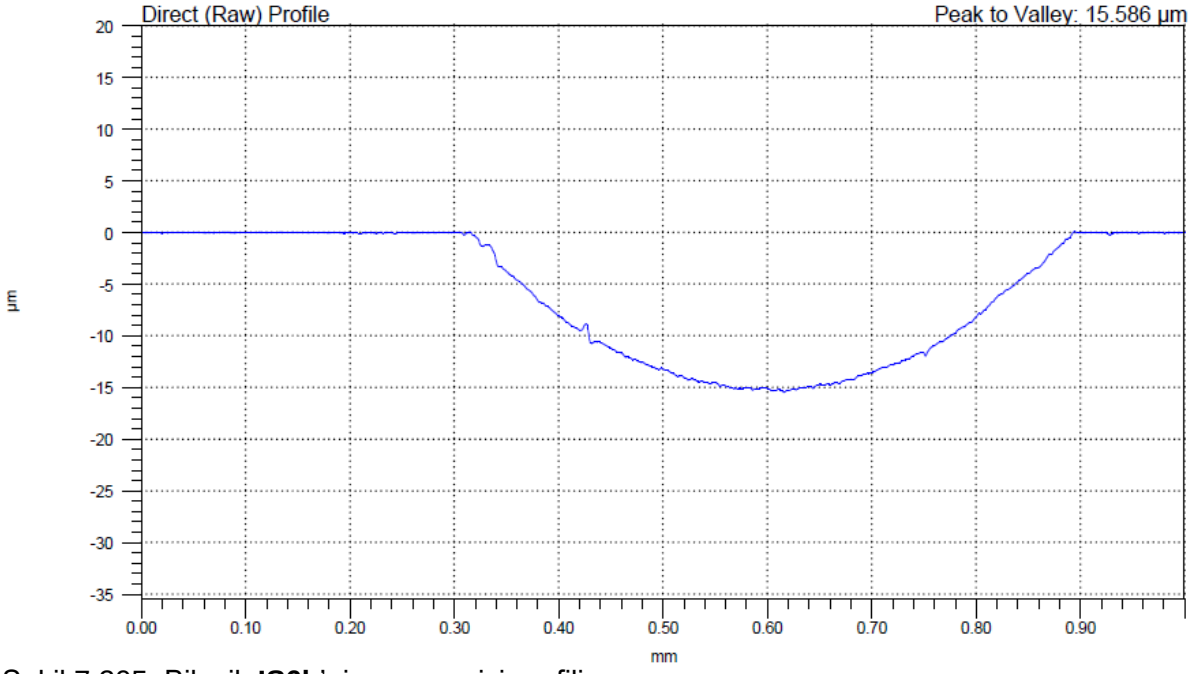
Şekil 7.202. Bileşik **IS3b**'nin aşınma izi profili



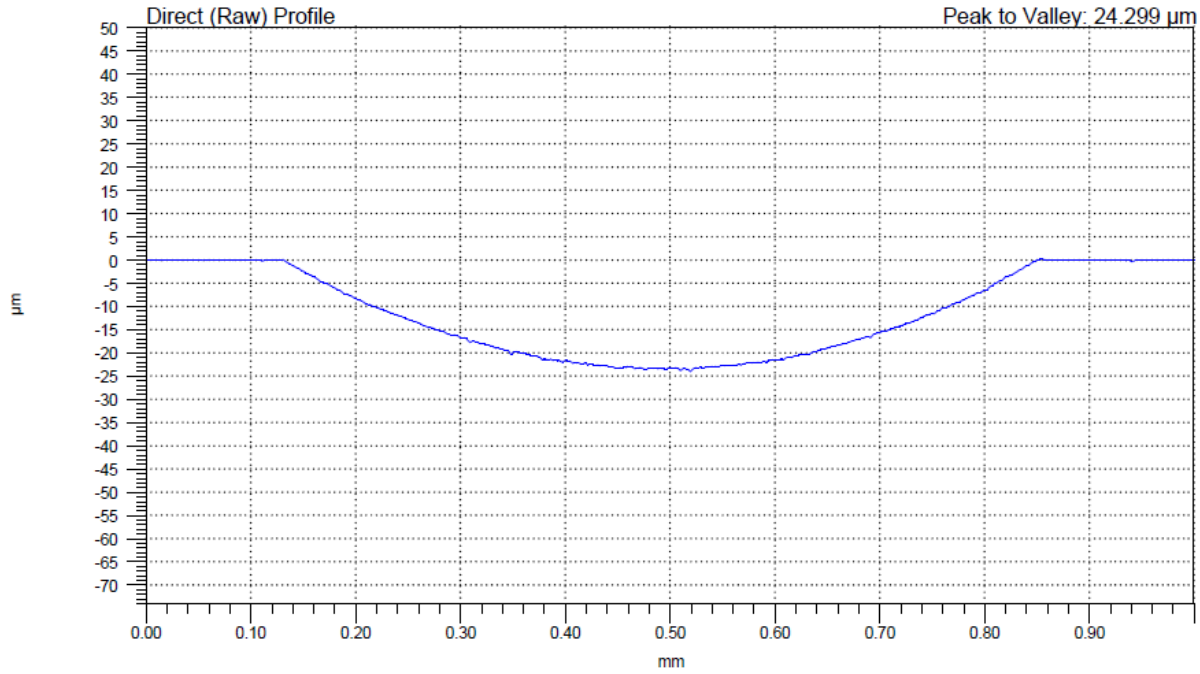
Şekil 7.203. Bileşik **IS4b**'nin aşınma izi profili



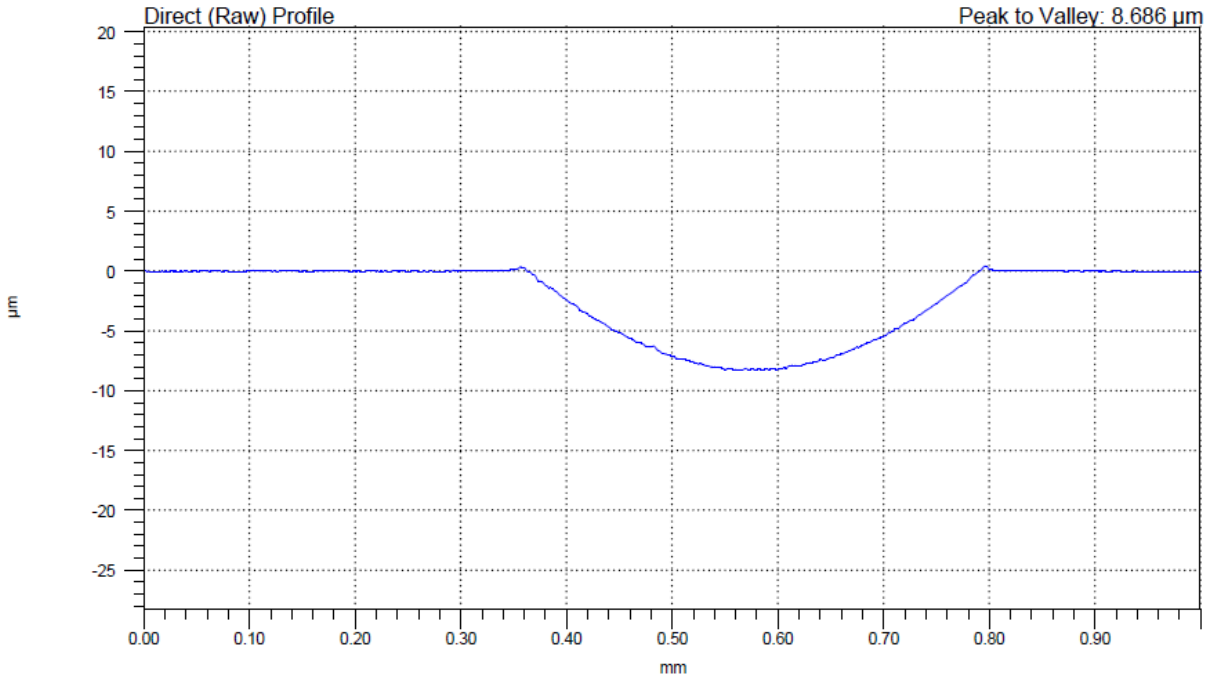
Şekil 7.204. Bileşik **IS5b**'nin aşınma izi profili



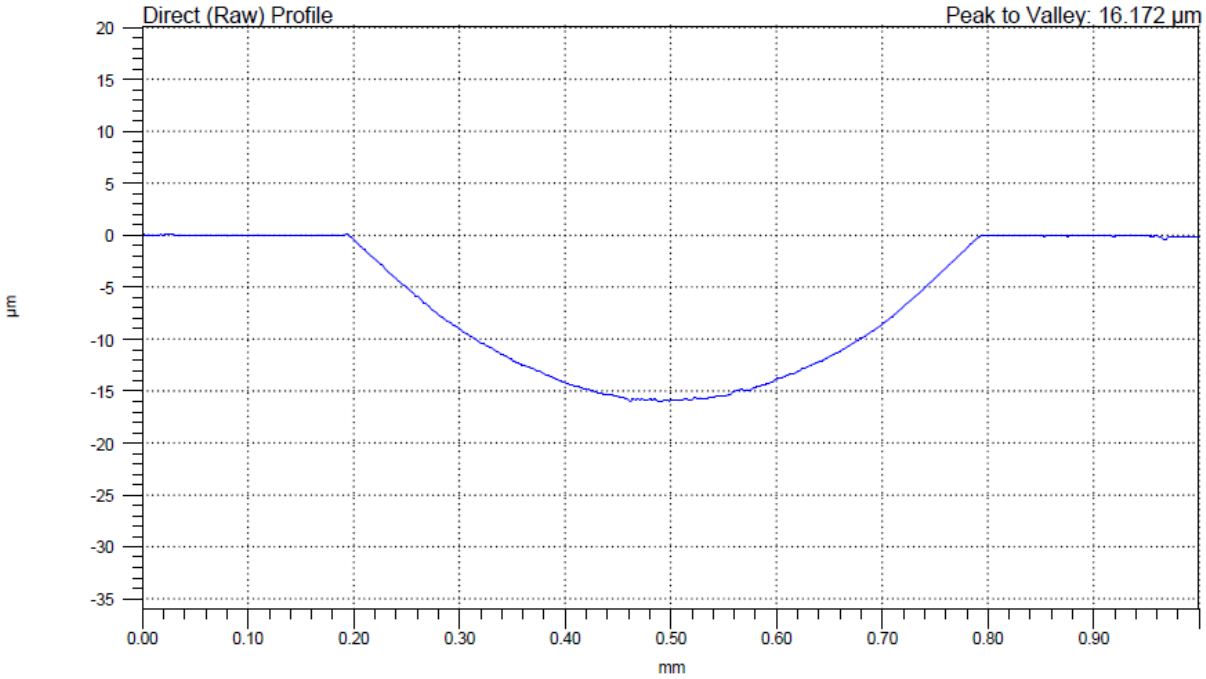
Şekil 7.205. Bileşik **IS6b**'nin aşınma izi profili



Şekil 7.206. Bileşik **IS7b**'nin aşınma izi profili

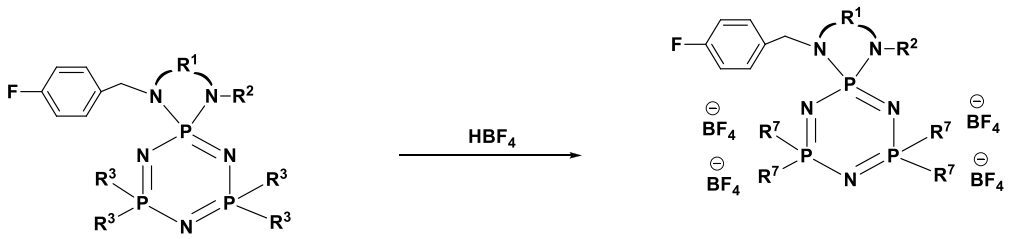


Şekil 7.207. Bileşik **IS8b**'nin aşınma izi profili



Şekil 7.208. Bileşik **IS9b**'nin aşınma izi profili

7.11. HBF_4 Kullanılarak Elde Edilen İyonik Sıvılar



Bileşik	R^1	R^2	R^3
1a	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_2N(CH_3)_2$
2a	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_3N(CH_3)_2$
3a	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)(C_5H_4N)$
1b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_2N(CH_3)_2$
2b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_3N(CH_3)_2$
3b	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)(C_5H_4N)$
1c	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_2N(CH_3)_2$
2c	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_3N(CH_3)_2$
3c	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)(C_5H_4N)$

Bileşik	R^1	R^2	R^7
IS1c	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}H(CH_3)_2$
IS2c	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}H(CH_3)_2$
IS3c	$(CH_2)_2$	CH_3	$O(CH_2)(C_5H_4\overset{\oplus}{N}H)$
IS4c	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}H(CH_3)_2$
IS5c	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}H(CH_3)_2$
IS6c	$(CH_2)_2$	CH_2CH_3	$O(CH_2)(C_5H_4\overset{\oplus}{N}H)$
IS7c	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_2\overset{\oplus}{N}H(CH_3)_2$
IS8c	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)_3\overset{\oplus}{N}H(CH_3)_2$
IS9c	$(CH_2)_3$	CH_3	$O(CH_2)(C_5H_4\overset{\oplus}{N}H)$

Şekil 7.209. Fosfazen esaslı iyonik sıvıların (**IS1c-IS9c**) eldesi

Tablo 7.1. Kuaternize yapıların ve bunlardan elde edilen iyonik sıvıların kapalı formülleri ve oda şartlarındaki halleri

Kodu	Kapalı Formülü	Hal*	Kodu	Kapalı Formülü	Hal*	Kodu	Kapalı Formülü	Hal*
IS1c	$[P_12P_{1\,1}3N][BF_4]_4$	S	**IS4c**	$[P_22P_{1\,1}3N][BF_4]_4$	S	**IS7c**	$[P_32P_{1\,1}3N][BF_4]_4$	S
IS2c	$[P_12P_{2\,2}3N][BF_4]_4$	S	**IS5c**	$[P_22P_{2\,2}3N][BF_4]_4$	S	**IS8c**	$[P_32P_{2\,2}3N][BF_4]_4$	S
IS3c	$[P_12P_{3\,3}3N][BF_4]_4$	Y	**IS6c**	$[P_22P_{3\,3}3N][BF_4]_4$	Y	**IS9c**	$[P_32P_{3\,3}3N][BF_4]_4$	Y

7.11.1. IS1c iyonik sıvısı için spektroskopik veriler

Elementel analiz: $C_{27.5}H_{70}B_4F_{17}N_9O_{9.5}P_3$ ($[P_12P_{11}3N][I]_4.1/2C_3H_6O.5H_2O$): Hesaplanan; C:29.02; H:6.20; N:11.08. Bulunan; C:29.08; H:5.84; N:10.69.

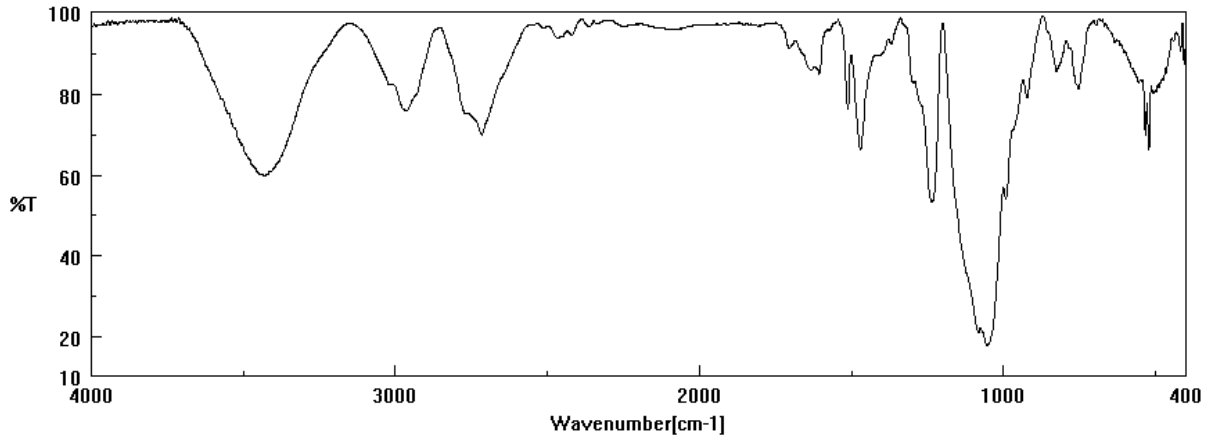
FTIR (KBr, cm^{-1}): 3430 (-OH); 3051 (C-H arom.); 3019 ($NH(CH_3)_2^+$); 2717 (NH^+); 2963, 2880 (C-H alif.); 1605, 1512 (C=C arom.); 1235 (P=N); 1083 (C-F); 1054 (B-F); 992 (P-O-C).

NMR δ_H (400 MHz, DMSO, ppm): 7.26 (dd, 2H, $^3J_{FH}$= 8.8 Hz, $\boldsymbol{H}_2$ ve $\boldsymbol{H}_6$), 7.37 (dd, 2H, $^3J_{HH}$= 8.5 Hz, $^4J_{FH}$= 5.6 Hz, $\boldsymbol{H}_3$ ve $\boldsymbol{H}_5$), 4.32 (d, 2H, $^3J_{PH}$= 6.9 Hz, Ar$\boldsymbol{CH}_2$N), 3.15 (m, 2H, N$\boldsymbol{CH}_2$), 3.01 (m, 2H, $\boldsymbol{CH}_2$NR), 2.58 (d, 3H, $^3J_{PH}$= 12.1 Hz N$\boldsymbol{CH}_3$), 4.21 (m, 8H, POC$\boldsymbol{H}_2$), 3.39 (m, 8H, $POCH_2C\boldsymbol{H}_2$), 2.83 (m, 36H, ($NH(C\boldsymbol{H}_3)_2^+$), 8.29 (m, 4H, ($N\boldsymbol{H}(CH_3)_2^+$).

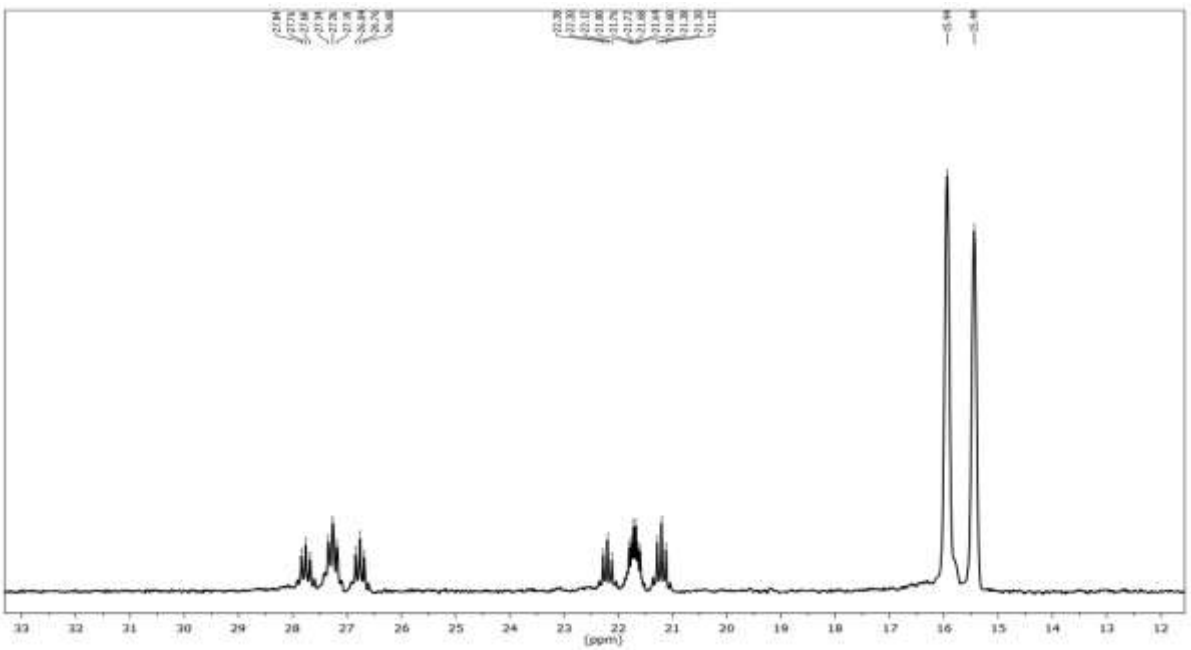
NMR δ_C (100 MHz, DMSO, ppm): 161.78 ($^1J_{FC}$= 242.8 Hz, ***C***$_1$), 115.60 ($^2J_{FC}$= 21.3 Hz, ***C***$_2$ ve ***C***$_6$), 129.90 ($^3J_{FC}$= 8.2 Hz, ***C***$_3$ ve ***C***$_5$), 133.17 ($^3J_{PC}$= 7.5 Hz, ***C***$_4$), 47.87 (Ar***C***H_2N), 45.57 (N***C***H_2), 42.57 (***C***H_2NR), 32.82 (N***C***H_3), 55.75 (PO***C***H_2), 60.82 (POCH_2***C***H_2), 42.73 (NH(***C***$H_3)_2^+$).

Tablo 7.2. Bileşik **IS1c**'nin termal analiz verileri

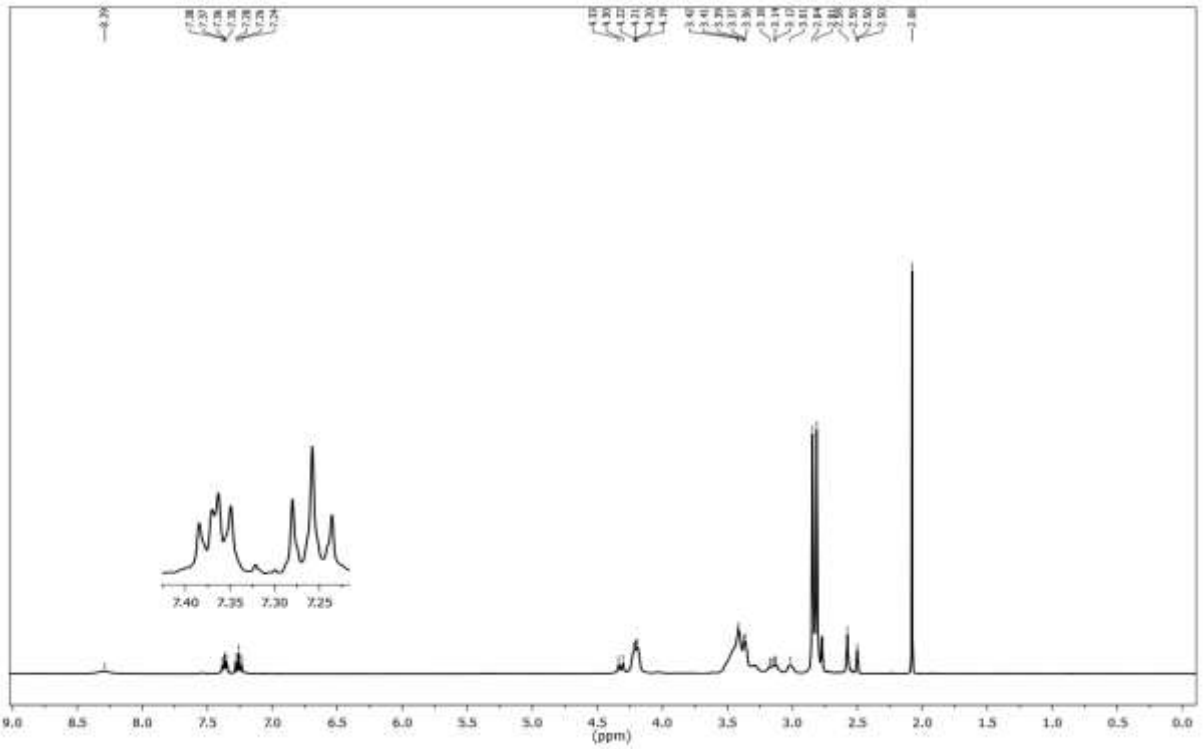
Bileşik	**Basamak**	**Sıcaklık Aralığı (°C)**	**DTG$_{maks}$ (°C)**	**Kütle Kaybı %**		**Ayrılan grup**
				Deneysel	**Teorik**	
IS1c	1	35-193	113	10.48	10.47	1/2C_3H_6O+5H_2O
$C_{27.5}H_{70}B_4F_{17}N_9O_{9.5}P_3$	2	193-361	321	72.59	89.53	
1138.04 gmol^{-1}	3	361-1150	916	11.84		



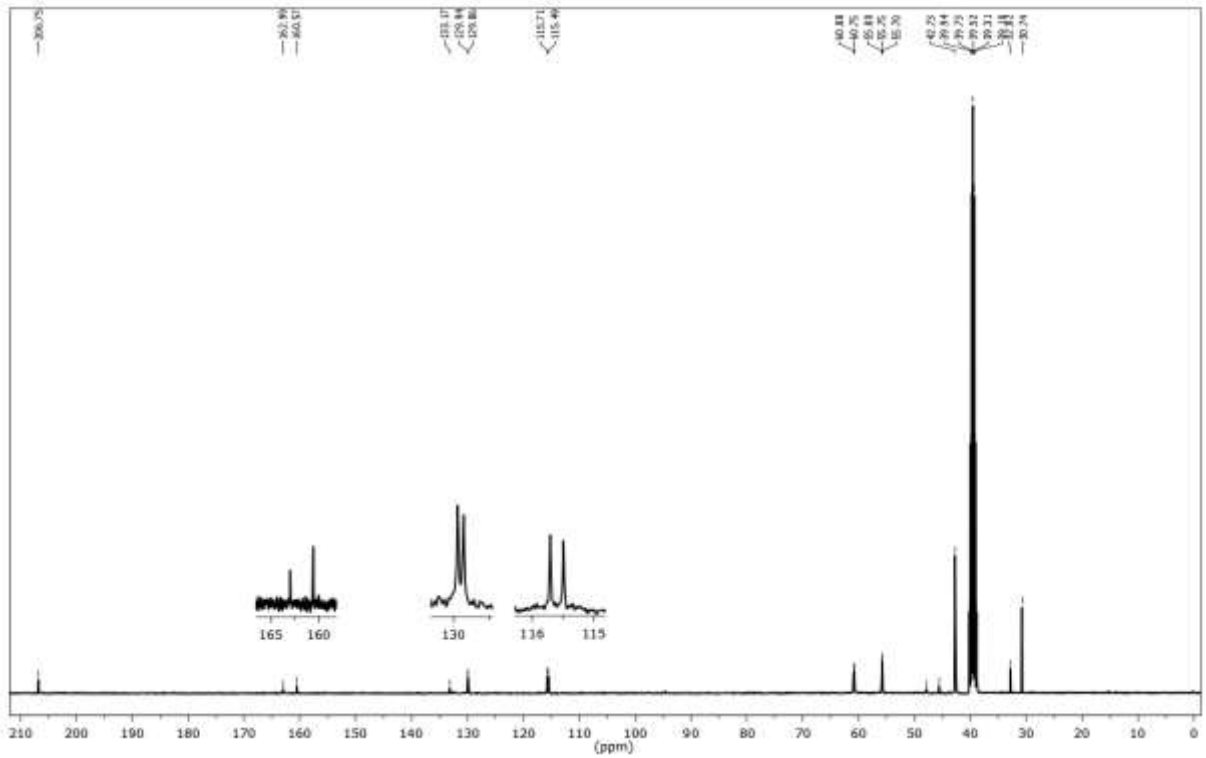
Şekil 7.210. Bileşik **IS1c**'nin IR spektrumu



Şekil 7.211. Bileşik **IS1c**'nin ^{31}P NMR spektrumu

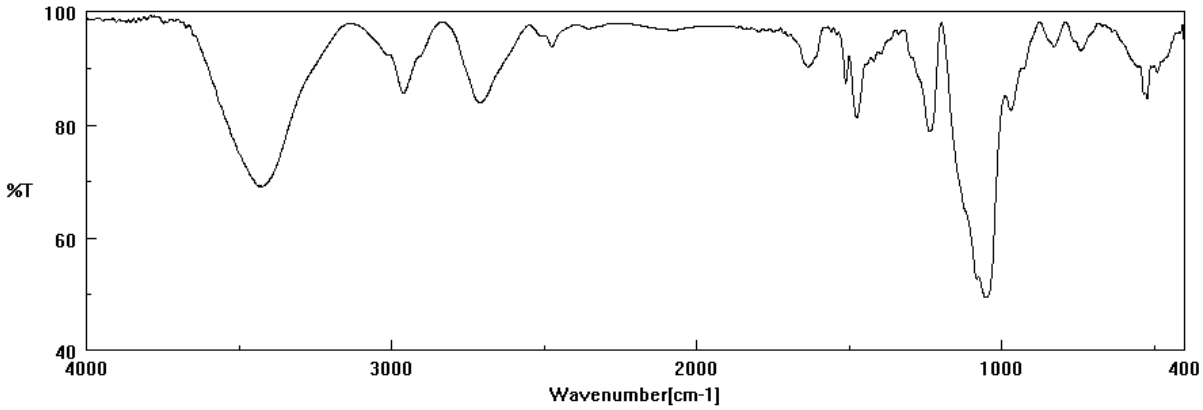


Şekil 7.212. Bileşik **IS1c**'nin ^{1}H NMR spektrumu

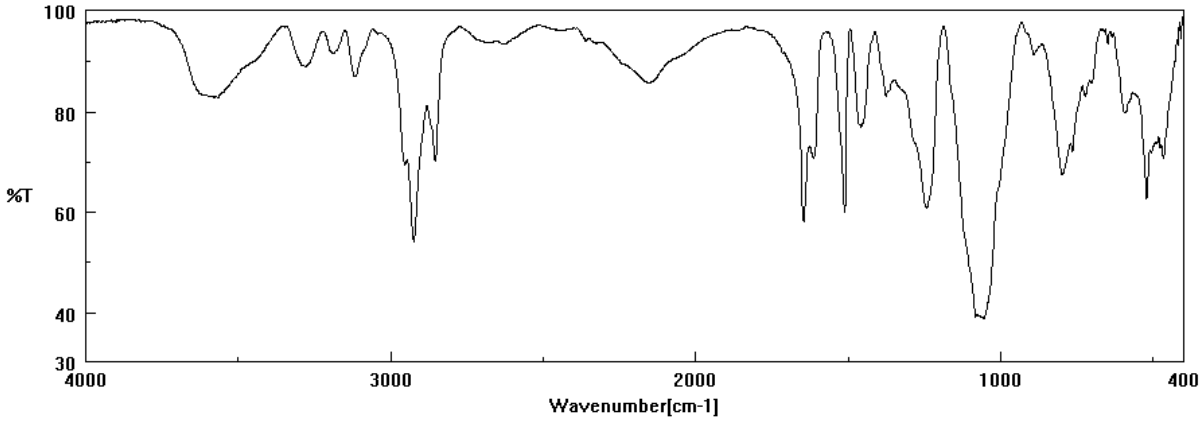


Şekil 7.213. Bileşik **IS1c**'nin ^{13}C NMR spektrumu

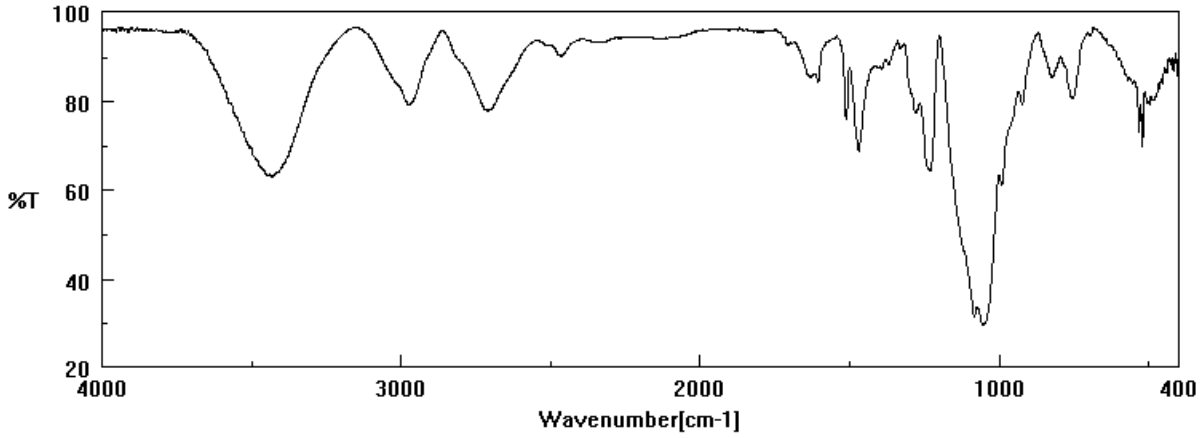
7.11.2. IR spektrumları



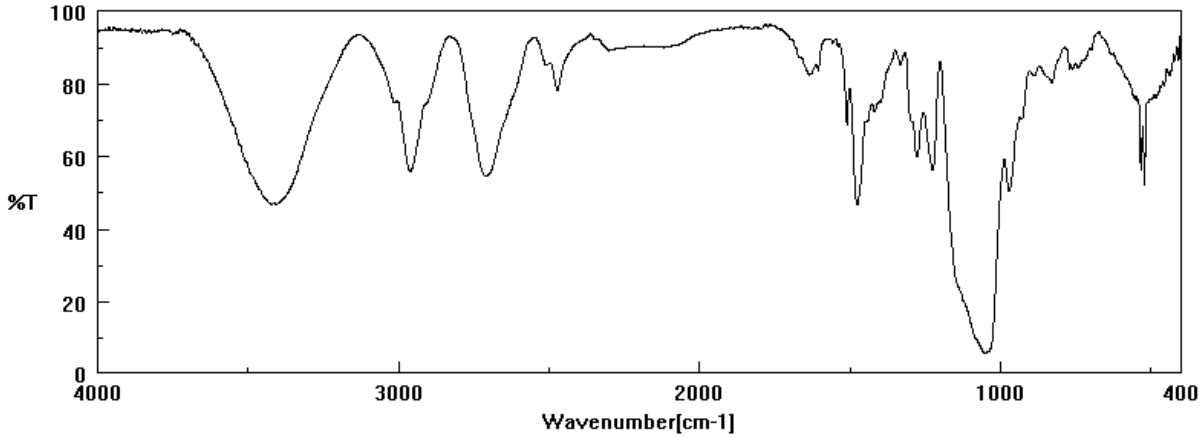
Şekil 7.214. Bileşik I**S2c**'nin IR spektrumu



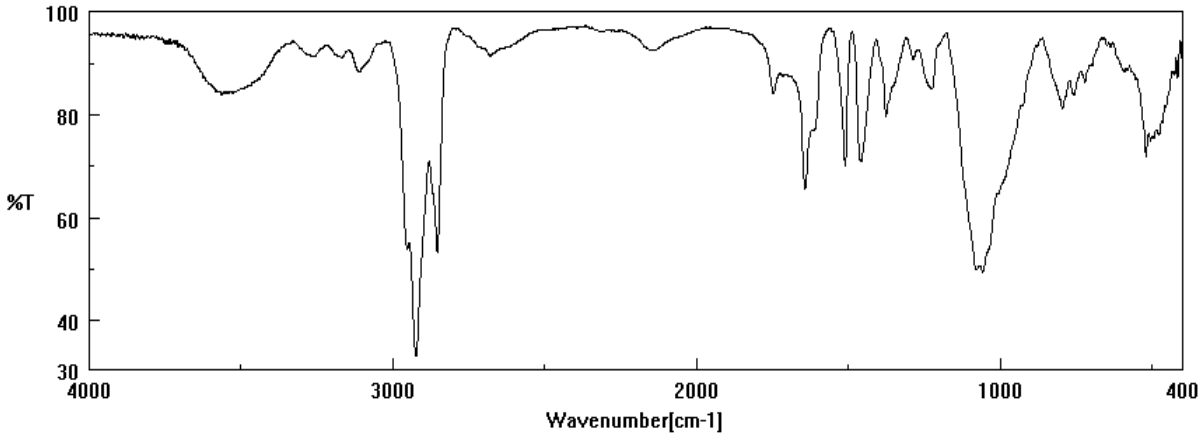
Şekil 7.215. Bileşik **IS3c**'nin IR spektrumu



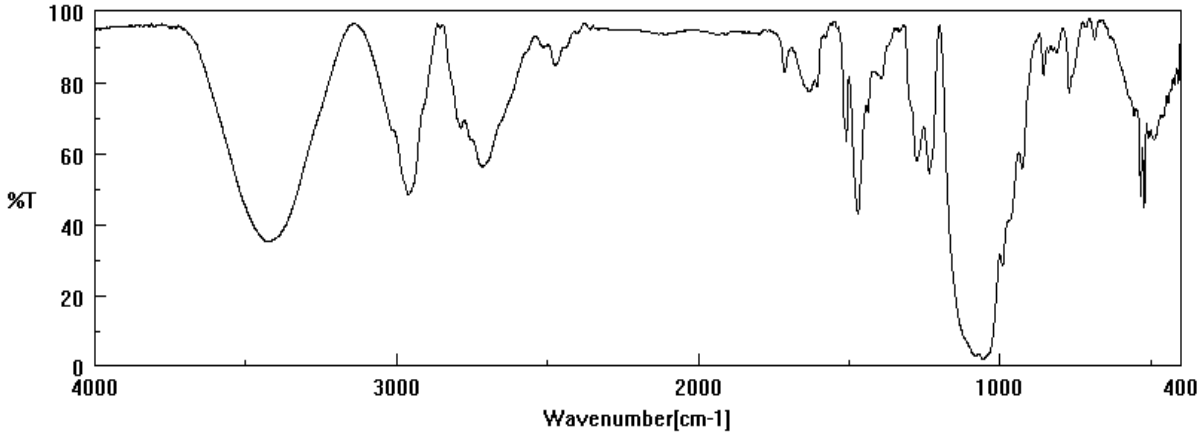
Şekil 7.216. Bileşik **IS4c**'nin IR spektrumu



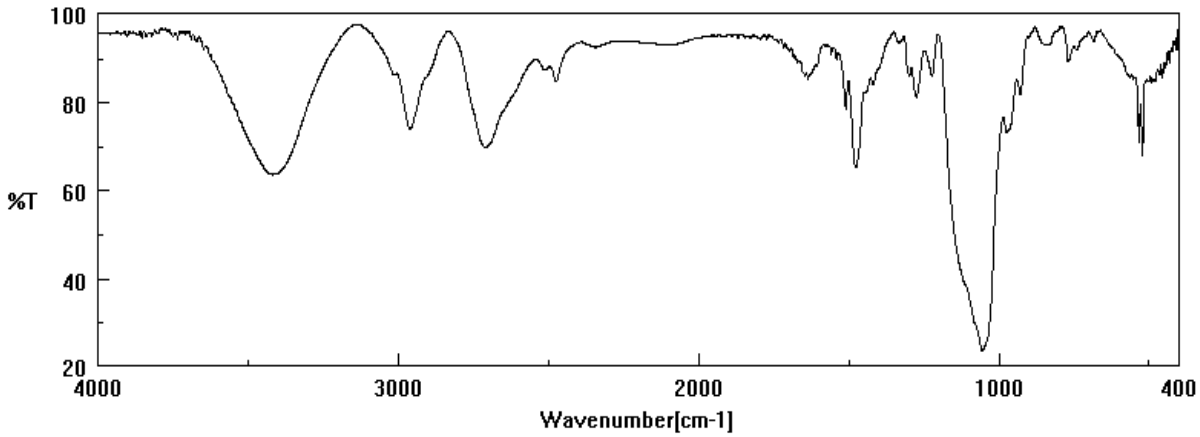
Şekil 7.217. Bileşik **IS5c**'nin IR spektrumu



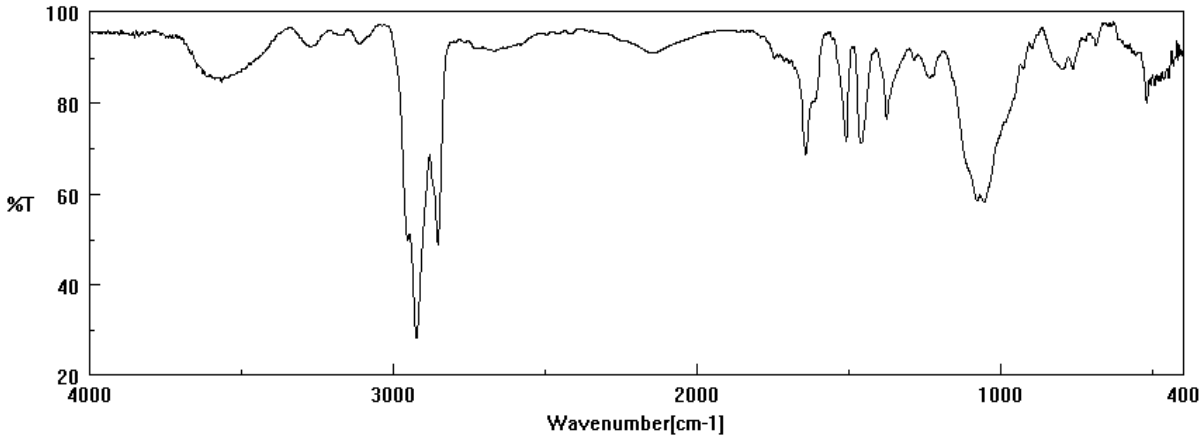
Şekil 7.218. Bileşik **IS6c**'nin IR spektrumu



Şekil 7.219. Bileşik **IS7c**'nin IR spektrumu

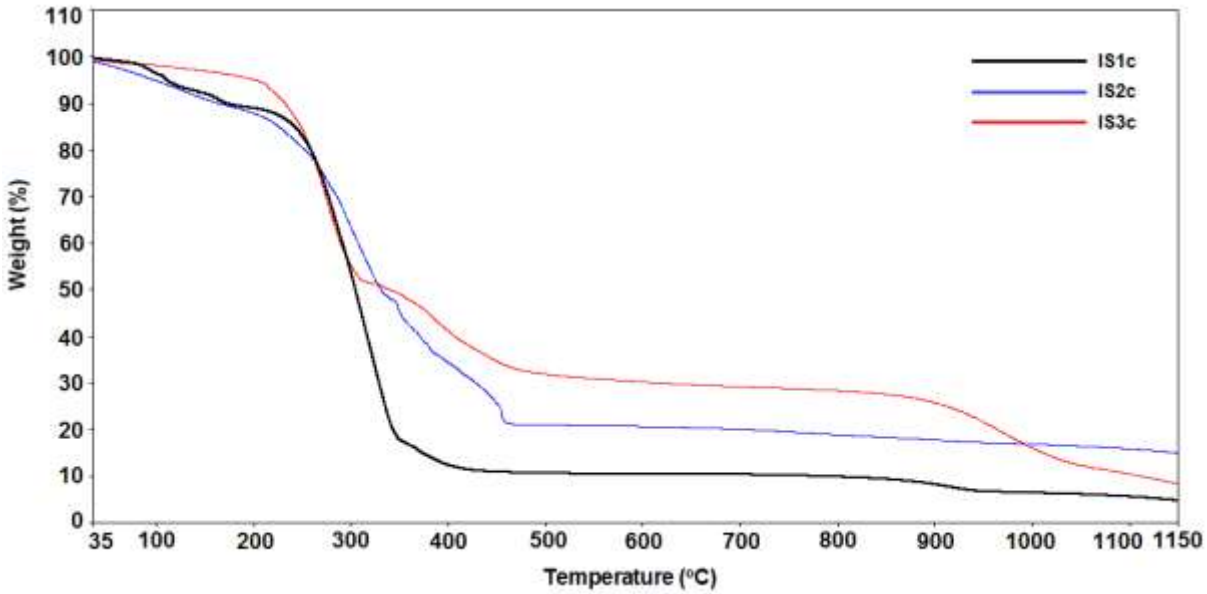


Şekil 7.220. Bileşik **IS8c**'nin IR spektrumu

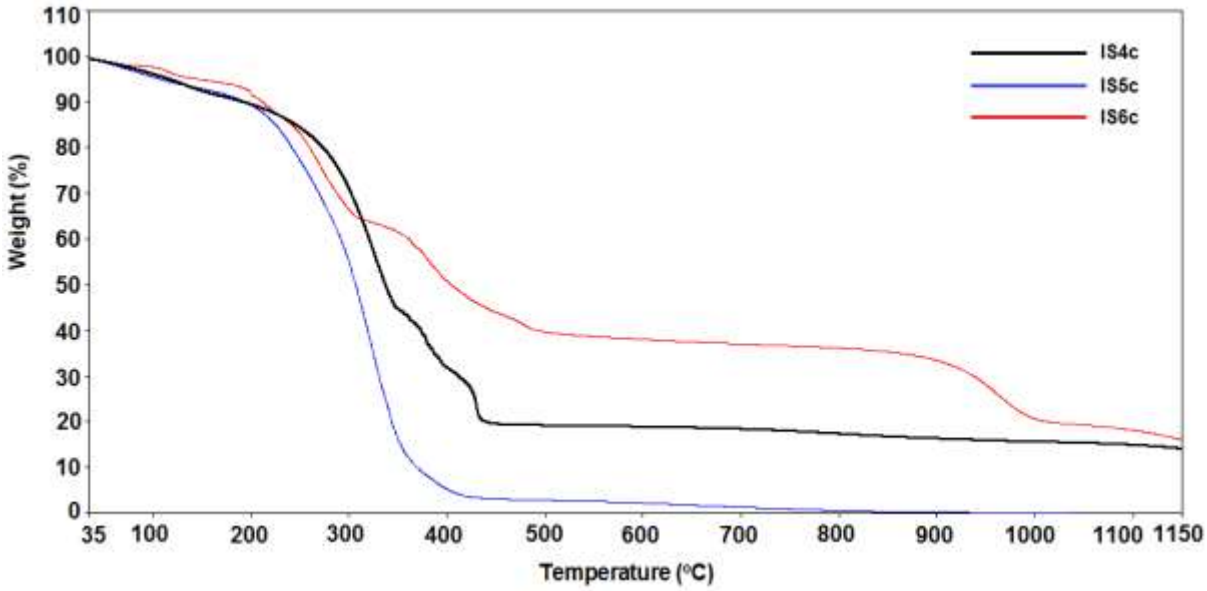


Şekil 7.221. Bileşik **IS9c**'nin IR spektrumu

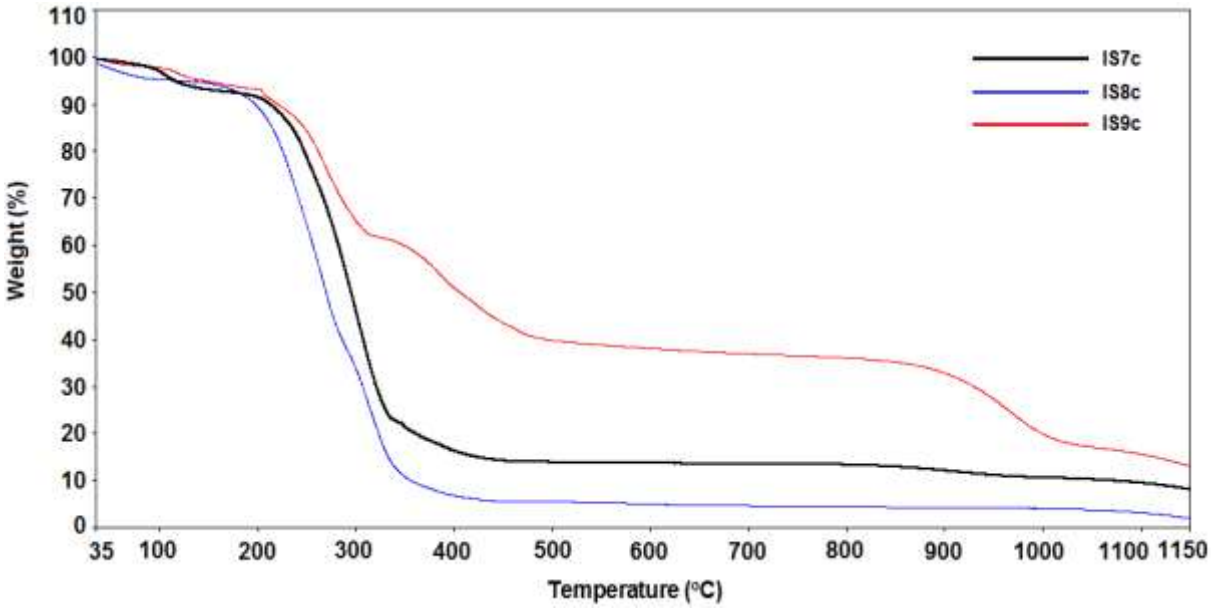
7.11.3. Termal analiz eğrileri



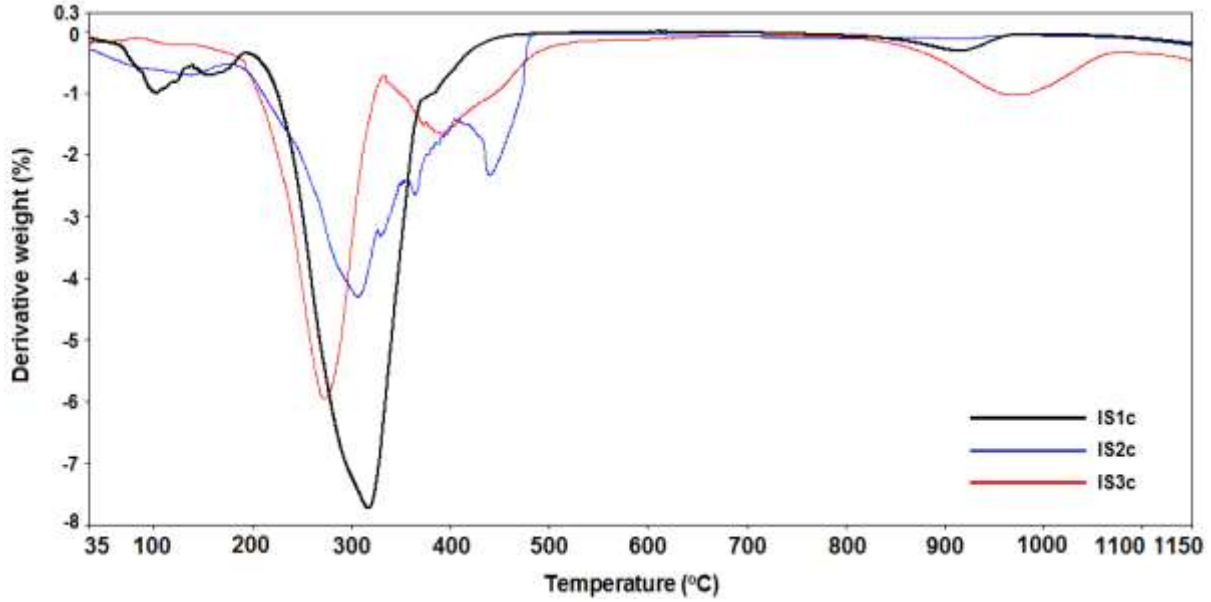
Şekil 7.222. Bileşik **IS1c**, **IS2c** ve **IS3c**' nin TG eğrileri



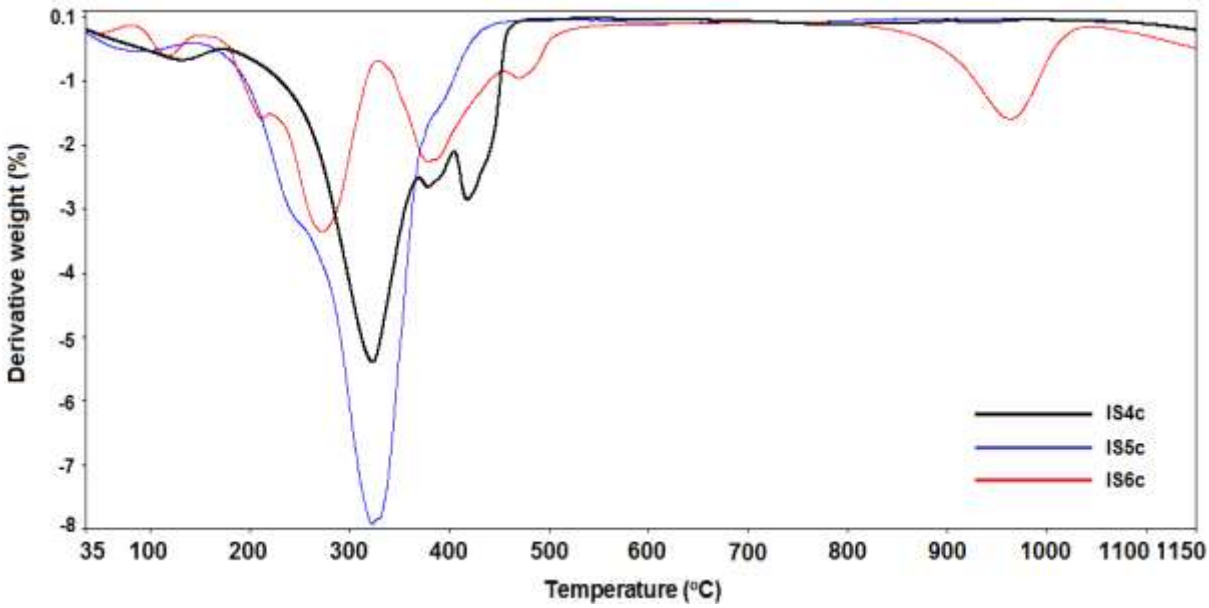
Şekil 7.223. Bileşik **IS4c**, **IS5c** ve **IS6c**' nin TG eğrileri



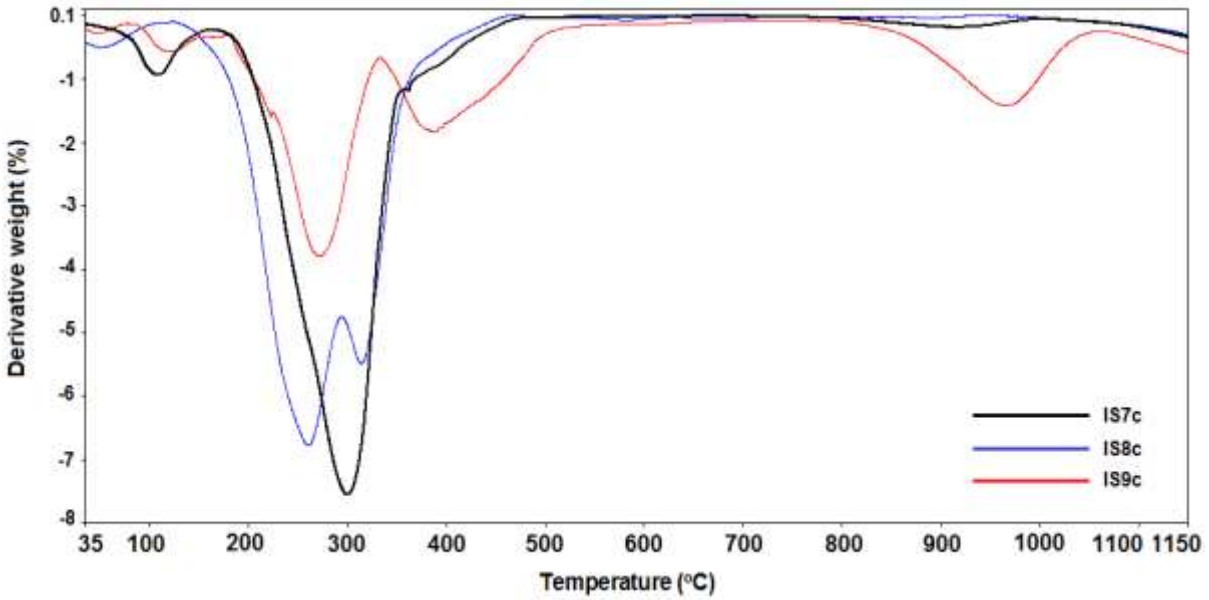
Şekil 7.224. Bileşik **IS7c**, **IS8c** ve **IS9c**' nin TG eğrileri



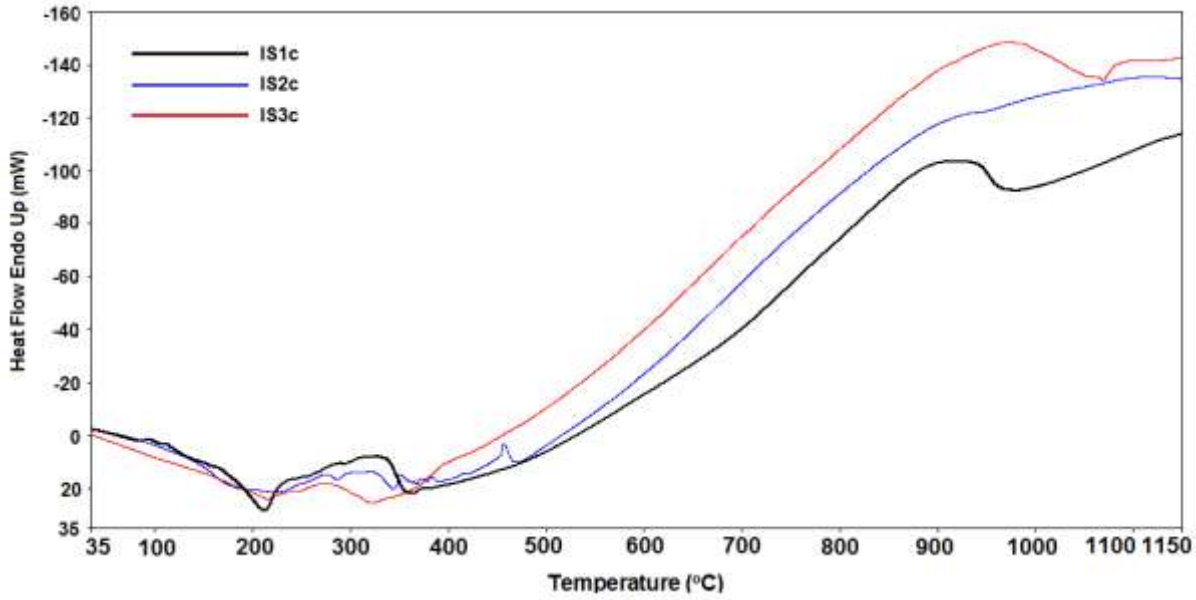
Şekil 7.225. Bileşik **IS1c**, **IS2c** ve **IS3c**' nin DTG eğrileri



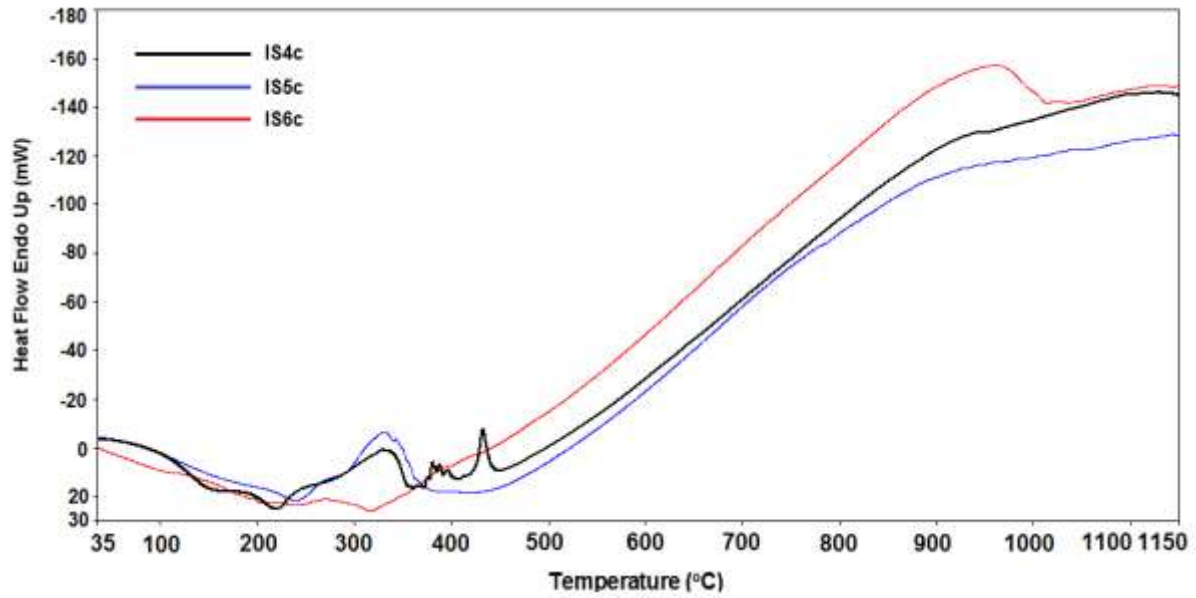
Şekil 7.226. Bileşik **IS4c**, **IS5c** ve **IS6c**' nin DTG eğrileri



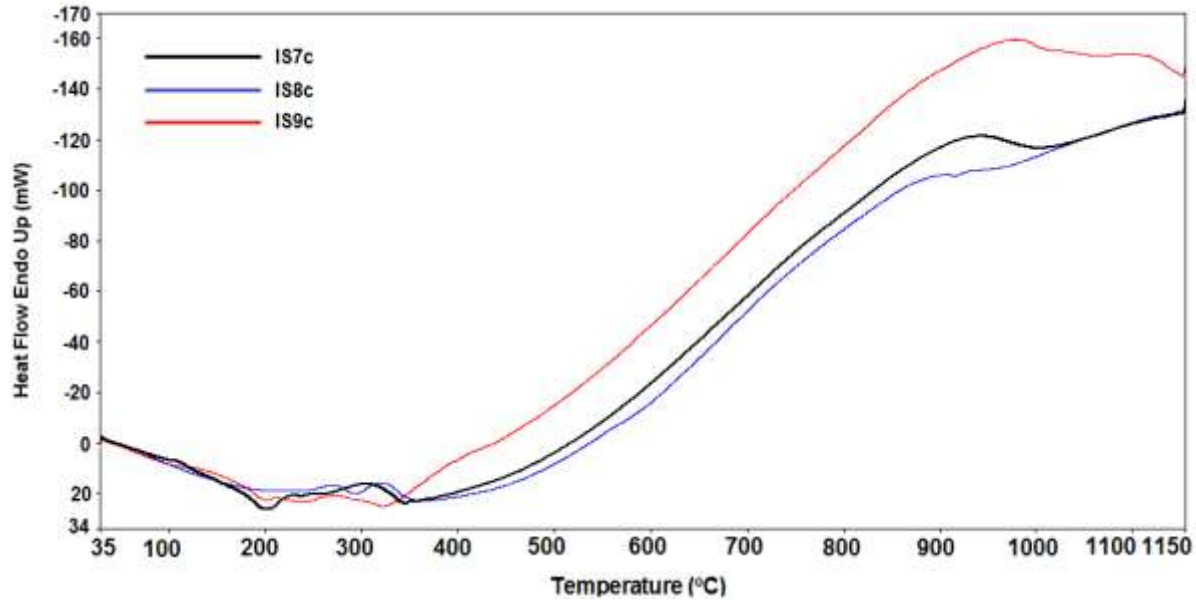
Şekil 7.227. Bileşik **IS7c**, **IS8c** ve **IS9c**' nin TG eğrileri



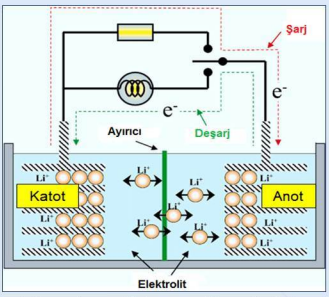
Şekil 7.228. Bileşik **IS1c**, **IS2c** ve **IS3c**' nin DSC eğrileri



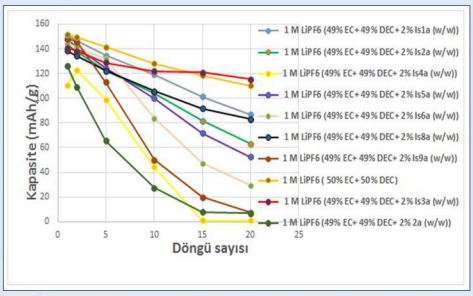
Şekil 7.229. Bileşik **IS4c**, **IS5c** ve **IS6c**' nin DSC eğrileri



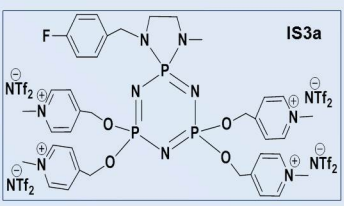
Şekil 7.230. Bileşik **IS7c**, **IS8c** ve **IS9c**' nin DSC eğrileri



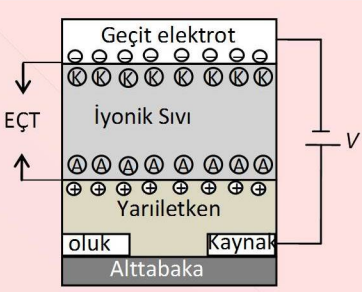
Lityum-iyon pilinin şematik gösterimi



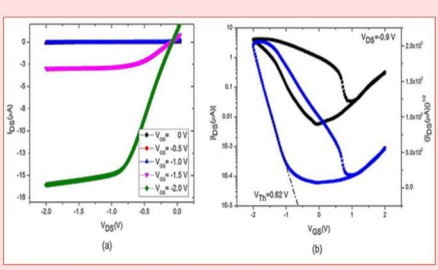
Grafit/1M $LiPF_6$-EC:DEC(ağırlıkça 50:50)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ ve Grafit/1M$LiPF_6$-EC:DEC:IS (ağırlıkça 49:49:2)/$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ pilinin 2.8-4.2V voltaj aralığında ve 0.1C (16 mAh/g) akım yoğunluğunda deşarj kapasitesinin döngü sayısı ile değişimi. Burada **IS=2a, IS1a, IS2a, IS3a, IS4a, IS5a, IS6a, IS8a** ve **IS9a**.



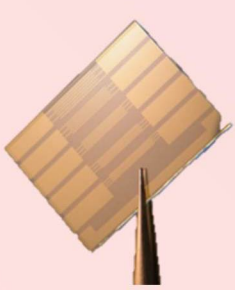
Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Lityum-İyon Pillerinde Kullanımı



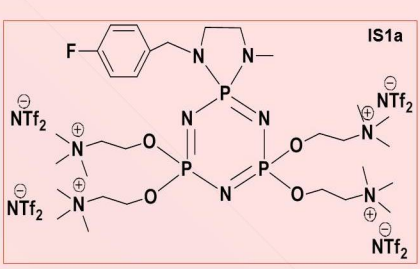
EÇT OFET'in şematik gösterimi



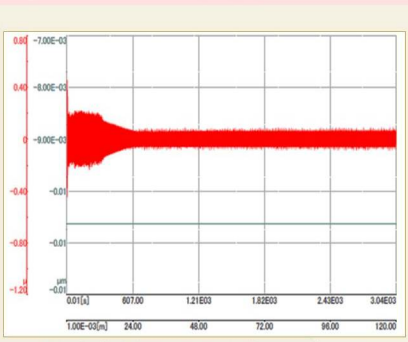
IS1a için a) OFET çıkış I-V karekteristik eğrileri, b) Transfer karekteristik eğrisi



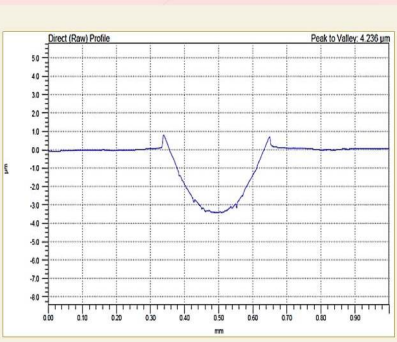
İndiyum Kalay Oksit (ITO) kaplı cam



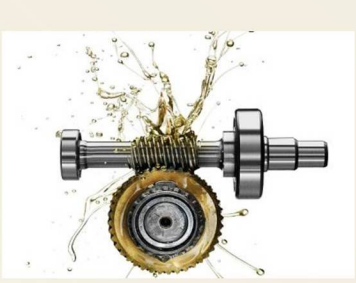
Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların OFET Uygulamaları

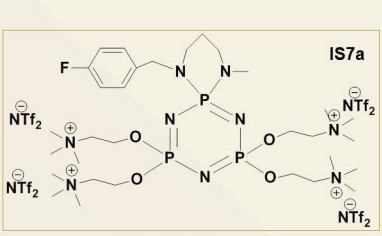


Bileşik **IS7a**'nın aşınma testinde sürtünme katsayısının değişimi



Bileşik **IS7a**'nın aşınma izi profili





Fosfazen Esaslı İyonik Sıvıların Tribolojide Kullanımı



6. KAYNAKLAR

Achiha, T., Nakajima, T., Ohzawa, Y., Koh, M., Yamauchi, A., Kagawa, M., Aoyama, H. 2009. "Electrochemical behavior of nonflammable organo-fluorine compounds for lithium ıon batteries", J. Electrochem. Soc., 156(6), A483-A488.

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

Akbaş, H., Okumuş, A., Karadağ, A., Kılıç, Z., Hökelek, T., Koç, L.Y., Açık, L., Aydın, B., Türk, M., 2016. "Phosphorus–nitrogen compounds part 32. Structural and thermal characterizations, antimicrobial and cytotoxic activities, and in vitro DNA binding of the phosphazenium salts", J. Therm. Anal. Calorim., 123, 1627-1641.

Akbaş, H., Karadağ, A., Aydın, A., Destegül, A., Kılıç, Z., 2017. "Synthesis, structural and thermal properties of the hexapyrrolidinocyclotriphosphazenes-based protic molten salts: Antiproliferative effects against HT29, HeLa, and C6 cancer cell lines", J. Mol. Liq., 230, 482–495.

Allcock, H.R., Levin, M.L., Austin, P.E., 1986. "Quaternized cyclic and high polymeric phosphazenes and their interactions with tetracyanoquinodimethane", Inorg. Chem., 25(14), 2281-2288.

Allcock, H.R., 1972. "Recent advances in phosphazene (phosphonitrilic) chemistry", Chem. Rev., 315-356.

Allcock, H.R., Napierala, M.E., Cameron, C.G., O'Connor S.J.M. 1996. "Synthesis and Characterization of Ionically Conducting Alkoxy Ether/Alkoxy Mixed-Substituent Poly(organophosphazenes) and Their Use as Solid Solvents for Ionic Conduction", Macromol., 29, 1951-1956.

Allen, C.W. 1994. "Linear, cyclic and polymeric phosphazenes", Coord. Chem. Rev., 130, 137-173.

Anonim, 2007. "İyonik Sıvı". http://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_liquid. Son erişim tarihi: 17 Şubat 2017.

Anonim, 1978. "Sodyum iyodür". https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium_iodide. Son erişim tarihi: 15 Ocak 2017.

Asmafiliz, N., İlter, E.E., Işıklan, M., Kılıç, Z., Tercan, B., Çaylak, N., Hökelek, T. and Büyükgüngör, O. 2007. "Novel phosphazene derivatives: Synthesis, anisochronism and structural investigations of mono- and ditopic spiro-crypta phosphazenes", J. Mol. Struct., 30, 172-183.

Asmafiliz, N., İlter, E.E., Kılıç, Z., Hökelek, T., Şahin, E. 2008. "Phosphorus–nitrogen compounds: Part 15. Synthesis, anisochronism and the relationship between crystallographic and spectral data of monotopic spiro-crypta phosphazenes", J. Chem. Sci., 120(4), 363-376.

Awad, W.H., Gilman, J.W., Nyden, M., R.H., Harris, Jr. , Sutto, T.E. , Callahan, J., Trulove, P.C., De Long, H. C., Fox, D.M., 2004. "Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites" Thermochim. Acta, 409(1), 3-11.

Beak, H., Cho, Y., Lee, C., Shon, Y., 2000. "Synthesis and antitumor activity of cyclotriphosphazene-(diamine) platinium(II)concugates", Anti Cancer Drugs, 11, 715 -725.

Beşli, S., Coles, S.J., Davies, D.B., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A. 2007. "A spiro to ansa rearrangement in cyclophosphazene derivatives", Dalton Trans., 2792-2801.

Bhuvan Kumar, N.N., Kumara Swamy, K.C. 2008. “Single distereomers of unsymmetrical tris-spirocyclic cyclotriphosphazenes based on 1,1’-bi-2-2-napthol-synthesis and structures”, Chirality, 20, 781-789.

Bicak, N. 2005. “A new ionic liquid: 2-hydroxy ethylammonium formate”, J. Mol. Liquids, 116, 15-18.

Biedro, T., Kubisa, P. 2005. “Radical polymerization in a chiral ionic liquid: Atom transfer radical polymerization of acrylates”, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 43, 3454-3459.

Bilge, S., Demiriz, Ş., Okumuş, A., Kılıç, Z., Tercan, B., Hökelek, T., Büyükgüngör, O. 2006. “Phosphorus-Nitrogen Compounds. Part 13. Syntheses, crystal structures, spectroscopic, stereogenic, and anisochronic properties of novel spiro-ansa-spiro-, spiro-bino-spiro-, and spiro-crypta phosphazene derivatives”, Inorg. Chem.,45, 8755-8767.

Brandt, K., Kruszynski, R., Bartzak, T. J. Czomperlik, I. P. 2001. “AIDS – related lymphoma screen results and molecular structure determination of a new crown ether bearing aziridinyl cyclophosphazene, potentially capable of ion-regulated DNA cleavage action”, Inorg. Chim. Acta, 322, 138-144.

Buqa, H., Würsig, A., Vetter, J., Spahr, M.E., Krumeich, F., Novak, P. 2006. “SEI film formation on highly crystalline graphitic materials in lithium-ion batteries”, J. Pow. Sour., 153(2), 385-390.

Coles, S.J., Davies, D.B., Eaton, R.J., Hursthouse, M.B., Kılıç, A., Shaw, R.A., Şahin, Ş., Uslu, A., Yeşilot, S. 2004. “Stereogenic properties of 1,3-disubstituted derivatives of cyclotriphosphazatriene cis (mezo) and trans (racemic) isomers”, Inorg. Chem. Commun., 7, 657-661.

Çiftçi, G.Y., Şenkuytu, E., Bulut, M., Durmuş, M., 2015. “Novel coumarin substituted water soluble cyclophosphazenes as “turn-off” type fluorescence chemosensors for detection of Fe^{3+} ions in aqueous media”, J. Fluoresc., 25, 1819–1830.

De Souza, R.F., Padilha, J.C., Conçalves, R.S., Dupont, J. 2003. “Room-temperature dialkylimidazolium ionic liqud_based fuel cells”, Electrochem. Commun., 5, 728-731.

Erdik, E., 2007. Sayfa 93. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Ankara: Gazi Kitabevi.

Freemantle, M. 2001. “New horizons for ionic liquids”, Chem. Engng. News, 79, 21–25.

Forsyth, M., Sun, J., MacFarlane, D.R. 2000. “Novel high salt content polymer electrolytes based on high Tg polymer”, Electrochim. Acta, 45, 1249-1254.

Fuller, J., Breda, A.C., Carlin, R.T. 1997. “Ionic liquid-polymer gel electrolytes”, J. Electrochem. Soc., 144, L67- L70.

Gabriel, S., Weiner, J., 1888. “Ueber einige abkömmlinge des propylamins”, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, 21(2), 2669–2679.

Gering, K.L., Harrup, M.K., Rollins, H.W., 2011. “Ionic liquids, electrolyte solutions including the ionic liquids, and energy storage devices including the ionic lıquids”, US Patent App. 13/253,707.

Greish, Y.E., Bender, J.D., Lakshmi, S., Brown, P.W., Allcock, H.R., Laurencin, C.T. 2005. “Low temperature formation of hydroxyapatite-poly(alkyl oxybenzoate)phosphazene composites for biomedical applications”, Biomaterials, 26, 1-9, (2005).

Herzig, T.,Schreiner, C., Gerhard, D., Wasserscheid, P., Gores,H.J. 2007. “Caracterisation and properties of new ionic liquids with the difluoromono [1,2-oxalato (2-)-O-O’]borate anion”, J. Fluorine. Chem., 128, 612–618.

Holbrey J. D., Reichert W. M., Nieuwenhuyzen M., Sheppard O.,Hardacre C., Rogers R. D. 2003. “Liquid clathrate formation in ionic liquid–aromatic mixtures”, Chem. Commun., 476–477.

Ignat'ev, N.V., Welz-Biermann, U., Kucheryna, A., Bissky, G., Willner, H. 2005. "New ionic liquids with tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate (FAP) anions", J. Fluorine Chem., 126, 1150–1159.

Jaeger, R., Gleria, M. 1998. "Poly(Organophosphazene)s and related compounds: Synthesis, properties and applications", Prog. Polym. Sci., 23, 179-276.

Kaar, J.L., Jesionowski, A.M., Berberich, J.A., Moulton, R., Roussell, A.J. 2003. "Impact of ionic liquid physical properties on lipase activity and stability", J. Am. Chem. Soc., 125, 4125-4131.

Karadağ, A., Destegül, A. 2013. "N-(2-hydroxyethyl)-ethylenediamine-based ionic liquids: Synthesis, structural characterization, thermal, dielectric and catalytic properties", J. Mol. Liq., 177, 369-375.

Keller, M.A., Saba, C.S., 1996. "Oxidative stability and degradation mechanism of a cyclotriphosphazene lubricant", Anal. Chem., 68, 3489-3492.

Konar, V., Yılmaz, Ö., Öztürk, A.İ., Kirbağ, S., Arslan, M. 2000. "Antimicrobial and Biological Effects of Bomphos and Phomphos and Bacterial and Yeast Cells", Bioorg. Chem., 28, 214-225.

Kubisa, P. 2004. "Application of ionic liquids as solvents for poymerization processes", Prog. Polym. Sci., 29, 3-12.

Kubisa, P. 2005. "Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers", J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 43, 4675-4683.

Kubisa, P., 2009. "Ionic liquids as solvents for polymerization processes-progress and challenges", Prog. Polym. Sci., 34(12), 1333-1347.

Laberre, J.F., Bovin, O.J., Galy, J. 1979. "The crystal structure of a new antitumor agent: 2, 2, 4, 4, 6, 6, 8, 8-octapyrolidinyl-cyclotetra(phosphazene), $N_4P_4(NC_4H_8)_8$", Acta Cryst., B35, 1182-1186.

Łachwa J., Bento I., Duarte M. T., Canongia Lopes J. N., Rebelo L. P. N. 2006. Condensed phase behaviour of ionic liquid–benzene mixtures: congruent melting of a [emim][NTf_2]·C_6H_6 inclusion crystal", Chem. Commun., 2445–2447.

Liaw, H.J., Huang, S.K., Chen, H.Y., Liu, S.N., 2012. "Reason for ionic liquids to be combustible". Proc. Eng., 45, 502-506.

Liu, W., Ye, C., Zhang, Z., Yu, L. 2002. "Relationship between molecular structures and tribological properties of phosphazene lubricants", Wear, 252, 394–400.

Liu, W., Zhu, J., Liang, Y. 2005. "Effect of bridged cyclotriphosphazenes as lubricants on the tribological properties of a steel-on-steel system", Wear, 258, 725–729.

Li, J., Feng, D., Liang, Y., Xia, Y., Liu, W. 2010. "Synthesis and tribological behavior of ionic liquid substituted fluoroalkoxycyclophosphazene derivatives in steel-steel contacts", Ind. Lubric. Tribol., 62(3), 161-167.

MacFarlane, D.R., Sun, J., Golding, J., Meakin, P., Forsyth, M. 2000. "High conductivity molten salts based on the imide ion". Electrochim. Acta, 45, 1271-1278.

Mallakpour, S., Kowsari, E. 2005. "Ionic liquids as novel solvents and catalysts for the direct polyconensation of N, N'-(4,4'-oxydiphthaloyl)-bis-L-phenylalanine diacid with various aromatic diamines", J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem., 43, 6545-6553.

Marcilla, R., Sanchez-Paniagua, M., Lopez-Ruiz, B., Lopez-Cabarcos, E., Ochoteco, E., Grande, H., Mecerreyes, D. 2006. "Synthesis and characterization of new polymeric ionic liquid microjels", J. Poly. Sci. Part A: Polym. Chem., 44, 3958-3965.

Marciniak, A., 2010. "Influence of cation and anion structure of the ionic liquid on extraction processes based on activity coefficients at infinite dilution", Fluid Phase Equilibr., 294(1-2), 213-233.

Moosbauer, D.,Zugmann, S., Amereller, M., Gores, H.J. 2010. “Effect of ionic liquids as additives on lithium electrolytes: conductivity, electrochemical stability, and aluminum corrosion”, J. Chem. Eng. Data, 55, 1794–1798.

Nader, B.S., Kar, K.K., Morgan, T.D., Pawloski, C.E. and Dilling, W.L., 1992. “Development and tribologicalproperties of new cyclophosphazene high temperature lubricants for aircraft gas turbine engines”, Tribol. Trans., 35, 37-44.

Noda, A., Watanabe, M. 2000. “Highly conductive polymer electrolytes prepared by in situ poymerization of vinyl monomers in room temperature molten salts”, Electrochim. Acta, 45, 1265-1270.

Ogihara, W., Sun,J.Z., Forsyth, M., MacFarlane, D.R., Yoshizawa, M., Ohno, H. 2004. “Ionic conductivity of polymer gels deriving from alkali metal ionic liquids and negatively charged polyelectrolytes”, Electrochim. Acta, 49, 1797-1801.

Ohno, H. 2005. “In Electrochemical Aspects of Ionic Liquids”, Wiley-interscience: New York, 157-167.

Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., Morvan, D., 2010. “Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications”, Appl. Catal. A: General, 373, 1-56.

Omotowa, B.A., Philips, B.S., Zabinski, J.S., Shreeve, J.M., 2004. “Phosphazene-based ionic liquids: synthesis, temperature-dependent viscosity, and effect as additives in water lubrication of silicon nitride ceramics”, Inorg. Chem., 43 (17), 5466–5471.

Özgüç, B., Bilge, S., Çaylak, N., Demiriz, Ş., İşler, H., Hayvalı, M., Kılıç, Z., Hökelek, T., 2005. “Phosphorus–nitrogen compounds: novel spiro-cyclophosphazenic lariat (PNP-pivot) ether derivatives. Structures of 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[3-oxa-1,5-pentanedioxybis(2-phenylamino)] cyclo-2λ5, 4λ5, 6λ5-triphosphazene and 4,4,6,6-tetrachloro-2,2-[1,2-xylylene dioxy bis(2-phenylamino)]cyclo-2λ5,4λ5,6λ5-triphosphazene Part X”, J. Mol. Struct., 748, 39-47.

Park, J-W., Ueno, K., Tachikawa, N., Dokko, K., Watanabe, M. 2013. “Ionic Liquid Electrolytes for Lithium−Sulfur Batteries”, J. Phys. Chem. C, 117, 20531−20541.

Percec, V., Grigoras, C. 2005. “Catalytic effect of ionic liquids in the Cu2O/2,2’-bipyridine catalyzed living radical polimerization of methyl methacrylate initiated with arenesulfanyl chlorides”, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., 43, 5609-5619.

Rebelo L. P. N., Canongia Lopes J. N., Esperança J. M. S. S., Guedes H. J. R., Łachwa J., Najdanovic-Visak V., Visak Z. P. 2007. “Accounting for the Unique, Doubly Dual Nature of Ionic Liquids from a Molecular Thermodynamic and Modeling Standpoint”, Acc. Chem. Res., 40(11), 1114–1121.

Rao, M.R., Gayatri, G., Kumar, A., Sastry, G.N., Ravikanth, M., 2009. “Cyclophosphazene ring as a platform for multiporphyrin assemblies”, Chem. Eur. J., 15, 3488-3496.

Seki, S., Ohno, Y., Kobayashi, Y., Miyashiro, H., Usami, A., Mita, Y., Tokuda, H., Watanabe, M., Hayamizu, K., Tsuzuki, S., Hattori, M., Terada, N., 2007. “Imidazolium-based room-temperature ionic liquid for lithium secondary batteries effects of lithium salt concentration”, J. Electrochem. Soc., 154(3), 173-177.

Singh, A., Krogman, N.R., Sethurman, S., Nair, L.S., Sturgeon, J.L., Brown, P.W., Laurencin, C.T., Allcock, H.R. 2006. “Effect of side group chemistry on the properties of biodegradable l-alanine cosubstituted polyphosphazenes”, Biomacromol., 7, 914-918.

Şahan, H., Göktepe, H., Patat, Ş., Ülgen, A. 2008. “The effect of LBO coating method on electrochemical performance of $LiMn_2O_4$ cathode material”, Sol. St. Ionics, 178 (35-36), 1837-1842.

Trotter, J., Whitlow, S.H., 1970. “Crystal structure of trichloro(octamethylcyclotetraphosphonitrilium)-copper(II), $[(NPMe_2)_4H]CuCl_3$”, J. Chem. Soc. A, 455-459.

Veldboer, K., Karataş, Y., Vielhaber, T., Karst, U., Wiemhöfer, H-D., 2008. “Cyclic phosphazenes for the surface modification of lanthanide phosphate-based nanoparticles”, Z. Anorg. Allg. Chem., 634, 2175-2180.

Watanabe, M., Yamada, S.I., Ogata, N. 1995. “Ionic conductivity of polymer elctrolytes containing room temperature molten salt based on pyridinium halide and aluminium chloride”, Electrochim. Acta, 40, 2285-2288.

Welton, T. 1999. “Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis”, Chem. Rev., 99, 2071–2083.

Wilkes, J.S., 2002. “A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents”, Green Chem., 4, 73-80.

Yang, M., Talke, F.E., Perettie, D.J., Morgan, T.A., Kar, K.K., 1995. “Cyclotriphosphazenes as potential lubricants for thin film hard discs”, Tribol. Trans., 38, 636-644.

Zhang, S.S. 2006. “A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries”, J. Pow. Sour., 162(2), 1379-1394.

Zhao, H., Malhotra, S.W. 2002. “Application of ionic liquids in organic synthesis”, Aldrichim. Acta, 35, 75–83.

Zhu, J., Liang, Y., Liu, W. 2004. “Effect of novel phosphazene-type additives on the tribological properties of Z-DOL in a steel-on-steel contact”. Tribol. Int., 37, 333–337.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. AHMET KARADAĞ
Proje No:	114Z740
Proje Başlığı:	Fosfazen Esaslı Yeni İyonik Sıvılar: Sentez, Karakterizasyon ve Bazı Uygulamaları
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	YUSUF YERLİ, ŞABAN PATAT
Danışmanlar:	ZEYNEL KILIÇ
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	GAZİOSMANPAŞA Ü. FEN-EDEBİYAT F. KİMYA B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/01/2015 - 15/04/2017
Onaylanan Bütçe:	195085.0
Harcanan Bütçe:	162579.47
Öz:	Bu projede, tamamen sübstitüe mono(4-florobenzil)-spiro fosfazen bileşikleri poliiyot tuzları vermek üzere CH3I ile etkileştirilerek birincil iyonik sıvılar, bu iyonik sıvılar kullanılarak da LiN(SO2CF3)2 ve NaBF4 ile yer değiştirme reaksiyonu ile ikincil iyonik sıvıların elde edilmesi gerçekleştirildi. Daha sonra bu yeni 27 iyonik sıvının çeşitli tekniklerle (element, IR, 1H-, 13C-, 19P-NMR, termal, viskozite ve iletkenlik) karakterizasyonu yapılarak bunların organik alan etkili transistör (OFET), lityum-iyon pil ve tribolojik uygulamları çalışıldı.
Anahtar Kelimeler:	Fosfazen-esaslı iyonik Sıvılar, Lityum iyon piller, Organik alan-etkili transistörler, Triboloji
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

TÜBİTAK