

İYONİK SIVILARLA FOTOORGANİK REAKSİYONLAR

**Dokuz Eylül Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Serap SEYHAN

Aralık, 2003

İZMİR

Yüksek Lisans Tezi Sınav Sonuç Formu

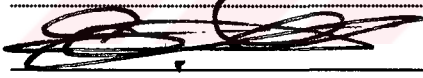
SERAP SEYHAN, tarafından Doç.Dr. SERAP ALP yönetiminde hazırlanan “İYONİK SIVILARLA FOTOORGANİK REAKSİYONLAR” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Serap ALP



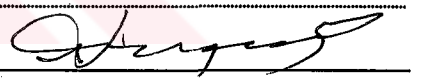
Yönetici

Prof. Dr. Süddük İÇLİ

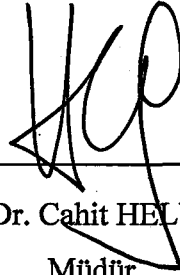


Jüri Üyesi

Prof. Dr. Mustafa TOPRAK



Jüri Üyesi



Prof. Dr. Cahit HELVACI

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezimin hazırlanmasında yoğun emeği geçen, bana bilimsel çalışma şevkini kazandıran, karşılaştığım sorunları aşmamda sınırsız destek olan ve rehberlik yapan değerli hocam Doç.Dr. Serap ALP 'e şükranlarımı sunuyorum.

Çalışmalarım süresince yardımını hiç esirgememiş olan Yrd.Doç.Dr. Kadriye ERTEKİN'e yardımlarından dolayı teşekkür ederim.

İyonik sıvıların ilk sentezlerinin gerçekleştirilmesinde Ege Üniversitesi Güneş Enerjisi Kimya Laboratuvarının kullanılmasına izin veren ve çalışmayı destekleyen sayın hocam Prof. Dr. Sıddık İÇLİ'ye teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tüm yaşamım boyunca maddi ve manevi olarak sürekli yanımda olan aileme sonsuz minnetimle beraber saygılarımı sunarım.

Bu tezi incelemek için değerli zamanlarını ayıran jüri üyesi hocalarımaya ayrıca teşekkür ederim.

Serap SEYHAN

ÖZET

Bu çalışmada bir dizi reaksiyon sonucu iyonik sıvı türevlerinden imidazolyum ve pirrolidinyum tuzlarının organik sentezleri gerçekleştirilmiş, sentezlenen iyonik sıvıların fotokimyasal proseslerde çözücü olarak kullanılabilirliğine ve organik çözücülere göre avantaj ve dezavantajlarının araştırılmasına ilişkin çalışmalar yapılmıştır.

İmidazolyum halkası içeren iyonik sıvı olarak sentezlenen türevler 1-metil-3-bütülimidazolyum iyodür, 1-metil-3-butülimidazolyum bromür, 1-metil-3-bütülimidazolyum tetrafloroborat, 1-metil-3-bütülimidazolyum bis trifloro sülfonoimid, tetraetilenglikol bis-(3-metilimidazolyum) diiyodür ve pirrolidinyum tuzu olarak sentezlenen türevler ise N-metil-N-bütülpirrolidinyum iyodür, N-metil-N-butülpirrolidinyum bromür ve N-metil-N-bütülpirrolidinyum tetrafloroborat'dır. Sentezlenen çıkış maddeleri ve iyonik sıvıların değişik tekniklerle saflaştırmaları yapılmış IR, UV-VIS ve proton NMR spektroskopi teknikleri ile yapıları aydınlatılmıştır. Söz konusu iyonik sıvıların termal davranışları ise TGA (termal gravimetrik analiz) ve DSC (differential scanning calorimetry) yöntemleri belirlenmiştir.

Sentezlenen iyonik sıvıların fotokimyasal proseslerde kullanılabilirliğine ilişkin çalışmada, özellikle sol-gel matrikse immobilize edilmiş fotosensitizör boyaların fotoaktiviteleri iyonik sıvılar içerisinde incelenmiş ve bazı fotoreaksiyonların iyonik sıvıların oluşturulan heterojen faz içerisindeki reaksiyonları gerçekleştirilmiştir.

Anahtar sözcükler : İyonik sıvı, Floresans emisyon, Sol-gel, Floresans sönmüleme

ABSTRACT

In this study, the imidazolium and pyrrolidinium salts known as ionic liquid were synthesized. Ionic liquids were used as solvent in the photochemical processes and the studies were carried out on the advantages and disadvantages of ionic liquids compared to organic solvents.

Synthesized ionic liquids: 1-methyl-3-butylimidazolium iodide, 1-methyl-3-butylimidazolium bromide, 1-methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate, 1-methyl-3-butylimidazolium bis trifluoro sulfonamide, tetraethylene glycol bis-(3-methylimidazolium) diiodide, N-methyl-N-butylpyrrolidinium iodide, N-methyl-N-butylpyrrolidinium bromide and N-methyl-N-butylpyrrolidinium tetrafluoroborate. Molecular structure of synthesized ionic liquids was analyzed in IR, UV-VIS and proton NMR spectra and thermal properties of these salts were investigated by using TGA (thermal gravimetric analysis), DSC (differential scanning calorimetry) data.

In study which the ionic liquids were used as solvent in photochemical processes, especially; the photochemical properties of immobilized photosensitizer dyes in sol-gel matrix in ionic liquids were investigated and the reactions in the heterogeneous phase which some photoreactions were occurred by ionic liquids were carried out.

Keywords: Ionic liquid, Fluorescence emission, sol-gel, Fluorescence quenching

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İçindekiler.....	VII
Tablo listesi	X
Şekil listesi.....	XI

Bölüm 1 GİRİŞ

	Sayfa
1. İyonik Sıvılara Giriş.....	1
1.1 İyonik Sıvıların Yapısı.....	1
1.2 İyonik Sıvıların Önemi.....	2
1.3 İyonik Sıvıların Yararları.....	2
1.4 İyonik Sıvıların Genel Sentez Yöntemleri.....	5
1.5 İyonik Sıvıların Çözücü olarak Uygulamaları.....	6
1.6 İyonik Sıvı-Polimer Jel Elektrolitler.....	8
1.7 İyonik Sıvıların Termal Özellikleri.....	12

Bölüm 2
FOTOKİMYASAL REAKSİYONLAR

	Sayfa
2. Fotokimyasal Reaksiyonlara Giriş	14
2.1 İyonik Sıvılarla Fotokimyasal Reaksiyonlar.....	14

Bölüm 3
MATERYAL VE YÖNTEM

	Sayfa
3.1 Sentezleri Gerçekleştirilen İyonik Sıvılar	23
3.1.1 1-metil-3-bütilimidazolyum iyodür	24
3.1.1.1 n-bütil iyodür sentezi.....	24
3.1.1.2 1-metil-3-bütilimidazolyum iyodür sentezi.....	24
3.1.2 1-metil-3-bütilimidazolyum bromür.....	25
3.1.2.1 n-bütil bromür sentezi.....	25
3.1.2.2 1-metil-3-bütilimidazolyum bromür sentezi.....	25
3.1.3 1-metil-3-bütilimidazolyum tetrafloroborat	26
3.1.3.1 n-bütil bromür sentezi.....	26
3.1.3.2 1-metil-3-bütilimidazolyum tetrafloroborat sentezi.....	26
3.1.4 1-metil-3-bütilimidazolyum bis-trifloro sülfonoimid.....	27
3.1.4.1 1-metil-3-bütilimidazolyum bis-trifloro sülfonoimid.....	27
sentezi	
3.1.5 Tetraetilenglikol bis-(3-metil-imidazolyum) diiyodür.....	28
3.1.5.1 Bis [2-(2-iyodoetoksi)etil]eter sentezi.....	28
3.1.5.2 Tetraetilenglikol bis-(3-metil-imidazolyum) diiyodür.....	29
sentezi	
3.1.6 N-metil-N-bütilpirrolidinyum iyodür.....	30

3.1.6.1 n-bütül iyodür sentezi.....	30
3.1.6.2 N-metil-N-bütülpirrolidinyum iyodür sentezi.....	31
3.1.7 N-metil-N-bütülpirrolidinyum bromür.....	31
3.1.7.1 n-bütül bromür sentezi.....	31
3.1.7.2 N-metil-N-bütülpirrolidinyum bromür sentezi.....	31
3.1.8 N-metil-N-bütülpirrolidinyum tetrafloroborat.....	32
3.1.8.1 n-bütül bromür sentezi.....	32
3.1.8.2 N-metil-N-bütülpirrolidinyum tetrafloroborat sentezi....	32
3.2 İyonik Sıvıların İçerisinde Gerçekleştirilen Prosesler	33
3.2.1 Sol-gel Matriks ve İnce Film Hazırlama Tekniği.....	33
3.2.2 Farklı iyonik sıvılar içerisinde sol-gerl matrikse immobilize... edilmiş DPO'nun perklorik asit ve tetrabutil amonyum hidroksi ile floresans sönümlenme çalışmaları	34
3.2.3 α -Terpinenin Fotooksidasyon Çalışması.....	35

Bölüm 4

SONUÇLAR

4. Sonuçlar.....	Sayfa 36
------------------	-------------

Bölüm 5

TARTIŞMA

5. Tartışma.....	Sayfa 68
Kaynaklar.....	72

TABLO LİSTESİ

	Sayfa
Table 1.1 Bazı Tuzların Erime Noktaları.....	3
Table 1.2 İmidazolyum Tuzlarının Erime Noktaları	3
Table 1.3 İmidazolyum Dimer Tuzlarının Erime Noktası	10
Table 2.1 Farklı sönmüleyicilerle elde edilen 2,4,6-trifeniltiyopirilyum.....	17
iyonunun (TPTP ⁺) sönmüleme sabitleri	
Table 2.2 Alternant PAH'ların üç farklı çözücüdeki Stern-Volmer sabitleri.....	18
Table 2.3 298 K'de ³ BP* ve N arasındaki reaksiyonda elde edilen	19
K _q sabitleri ve aktivasyon enerjileri	
Table 2.4 23.5°C'de ³ BP* ve N arasındaki reaksiyonda elde edilen.....	21
K _H ve K _T sabitleri ve aktivasyon enerjileri	
Table 4.1.1 1-metil-3-bütülimidazolyum iyodürün proton NMR spektrum	54
verileri.	
Table 4.1.2 1-metil-3-bütülimidazolyum iyodürün infrared spektrum verileri.....	54
Table 4.1.3 1-metil-3-bütülimidazolyum bromürün proton NMR spektrum.....	55
verileri	
Table 4.1.4 1-metil-3-bütülimidazolyum bromürün infrared spektrum verileri.....	55
Table 4.1.5 1-metil-3-bütülimidazolyum tetrafloroboratanın proton NMR.....	56
spektrum verileri	
Table 4.1.6 1-metil-3-bütülimidazolyum tetrafloroboratanın IR spektrum verileri..	56
Table 4.1.7 N-metil-N-bütülpirrolidinyum iyodürün IR spektrum verileri.....	57
Table 4.1.8 N-metil-N-bütülpirrolidinyum bromürün IR spektrum verileri.....	57
Table 4.1.9 İmidazolyum Tuzlarının Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları.....	58
Table 4.1.10 Pirrolidinyum Tuzlarının Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları....	58
Tablo 4.2.1 Sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun.....	59
iyonik sıvılar içerisindeki UV-VIS spektroskopisi verileri	
Tablo 4.2.2 DPO'nun iyonik sıvılar içerisinde elde edilen floresans k _q sabitleri ..	67

ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 1.1 İyonik sıvıyı oluşturan başlıca katyon ve anyonlar	1
Şekil 1.2 1-alkil-3-metilimidazolyum BF ₄ 'ın erime noktasına alkil zincir uzunluğunun etkisi	4
Şekil 1.3 1-alkil-3-metilimidazolyum PF ₆ 'ın erime noktasına alkil zincir..... uzunluğunun etkisi	4
Şekil 1.4 İyonik sıvıların genel sentez yöntemleri.....	5
Şekil 1.5 Dienlerin hidrodimerizasyonları.....	6
Şekil 1.6 1,1,2,6-tetrametil-3-izopropilindan ve naftalenin (EMIM)-AlCl ₃ içerisinde açılma reaksiyonu	7
Şekil 1.7 İyonik sıvı içerisinde aril halojenürlerin heck reaksiyonu.....	7
Şekil 1.8 Molten tuz matrikslerin yapısı.....	10
Şekil 2.1 Jablonski diyagramı.....	14
Şekil 2.2 Ksanton ve naftalen arasındaki enerji transfer reaksiyonu.....	15
Şekil 2.3 Ksanton ve difenilmetan arasındaki hidrojen transfer reaksiyonu.....	16
Şekil 2.4 Artan Co ⁺² derişimlerinde bmim PF ₆ 'daki 2,4,6-trifenilpirilyum..... iyonunun (TPTP ⁺) floresans spektrumu	16
Şekil 2.5 Polisiklik aromatik hidrokarbonların sınıflandırılması	17
Şekil 2.6 Alternat PAH'ın asetonitril, bmim PF ₆ ve gliserol içerisinde floresans spektrumları	18
Şekil 2.7 Benzofenon molekülünün uyarılması ve radikal oluşumu.....	20
Şekil 2.8 [Ru(bpy) ₃] ⁺² molekülü ve (MV ⁺²) molekülü arasında..... elektron transferi	21
Şekil 4.1.1 1-metil-3-bütülimidazolyum iyodürün proton NMR spektrumu.....	37
Şekil 4.1.2 1-metil-3-bütülimidazolyum iyodürün infrared spektrumu.....	38
Şekil 4.1.3 1-metil-3-bütülimidazolyum iyodürün TGA grafiği.....	39

Şekil 4.1.4	1-metil-3-bütülimidazolyum bromürün proton NMR spektrumu...	40
Şekil 4.1.5	1-metil-3-bütülimidazolyum bromürün infrared spektrumu.....	41
Şekil 4.1.6	1-metil-3-bütülimidazolyum bromürün TGA grafiği	42
Şekil 4.1.7	1-metil-3-bütülimidazolyum tetrafloroboratin IR spektrumu.....	43
Şekil 4.1.8	Tetraetilenglikol bis-(3-metilimidazolyum) diiyodürün infrared... spektrumu	44
Şekil 4.1.9	N-metil-N-bütülpirrolidinyum iyodürün infrared spektrumu.....	45
Şekil 4.1.10	N-metil-N-bütülpirrolidinyum iyodürün TGA grafiği.....	46
Şekil 4.1.11	N-metil-N-bütülpirrolidinyum iyodürün DSC grafiği.....	47
Şekil 4.1.12	N-metil-N-bütülpirrolidinyum bromürün infrared spektrumu.....	48
Şekil 4.1.13	N-metil-N-bütülpirrolidinyum bromürün TGA grafiği.....	49
Şekil 4.1.14	N-metil-N-bütülpirrolidinyum bromürün DSC grafiği.....	50
Şekil 4.1.15	N-metil-N-bütülpirrolidinyum tetrafloroboratin IR spektrumu....	51
Şekil 4.1.16	N-metil-N-bütülpirrolidinyum tetrafloroboratin TGA grafiği	52
Şekil 4.1.17	N-metil-N-bütülpirrolidinyum tetrafloroboratin DSC grafiği.....	53
Şekil 4.2.1	Sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun iyonik sıvılar içerisindeki UV absorpsiyon spektrumu	59
Şekil 4.2.2	DPO'nun tetraetilenglikol bis-(3-metilimidazolyum) diiyodür ... içerisindeki UV absorpsiyon spektrumu	60
Şekil 4.2.3	Sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun iyonik..... sıvılar içerisindeki emisyon spektrumu	61
Şekil 4.2.4	DPO'nun tetraetilenglikol bis-(3-metilimidazolyum) diiyodür içerisindeki emisyon spektrumu	61
Şekil 4.2.5	1-metil-3-bütülimidazolyum iyodür içerisinde DPO' nun..... perklorik asit ile sönmelenmesi	62
Şekil 4.2.6	1-metil-3-bütülimidazolyum iyodür içerisinde DPO'nun..... perklorik asit ile yapılan sönmelenmenin Stern Volmer eşitliği	62
Şekil 4.2.7	1-metil-3-bütülimidazolyum bromür içerisindeki DPO'nun..... perklorik asit ile sönmelenmesi	63
Şekil 4.2.8	1-metil-3-bütülimidazolyum bromür içerisinde DPO'nun..... perklorik asit ile yapılan sönmelenmenin Stern Volmer eşitliği	63

- Şekil 4.2.9 Tetraetilenglikol bis-(3-metilimidazolyum) diiyodür içerisinde64
DPO'nun perklorik asit ile sönmelenmesi
- Şekil 4.2.10 Tetraetilenglikol bis (3-metilimidazolyum) diiyodür içerisinde64
DPO'nun perklorik asit ile yapılan sönmelenin Stern Volmer eşitliği
- Şekil 4.2.11 1-metil-3-bütülimidazolyum BF₄ içerisinde sol-gel 65
immobilize edilmiş DPO'nun perklorik asit ile sönmelenmesi
- Şekil 4.2.12 1-metil-3-bütülimidazolyum BF₄ içerisinde DPO'nun.....65
perklorik asit ile yapılan sönmelenin Stern Volmer eşitliği
- Şekil 4.2.13 1-metil-3-bütülimidazolyum BF₄ içerisinde sol-gel matrikse.....66
immobilize edilmiş DPO'nun tetrabütülamonyum hidroksit
ile yapılan sönmelenmesi
- Şekil 4.2.14 1-metil-3-bütülimidazolyum BF₄ içerisinde DPO'nun.....66
tetrabütülamonyum hidroksit ile yapılan sönmelenin
Stern Volmer eşitliği
- Şekil 4.2.15 p-simenin UV-VIS absorpsiyon spektrumu.....67

Bölüm 1

GİRİŞ

1. İyonik Sıvılara Giriş

1.1. İyonik Sıvıların Yapısı

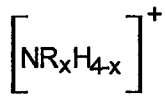
İyonik sıvılar oda koşullarında ve daha düşük sıcaklıklarda sıvı halde bulunan ve katyonik kısmı organik yapıya sahip olan tuzlardır. İyonik sıvıları hazırlamak için kullanılan en önemli katyonlar; alkilamonyum, alkilfosfonyum, N,N'-dialkilimidazolyum, N-alkilpirrolidinyum katyonlarıdır. Anyon olarak ise Cl^- , Br^- ve I^- gibi inorganik iyonlar ya da BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , CF_3SO_3^- gibi kompleks iyonlar kullanılmaktadır.

Anyonik kısım

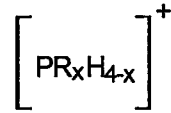
Cl^- , Br^- , I^-

BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , CF_3SO_3^-

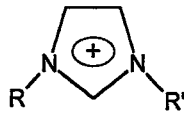
Katyonik kısım



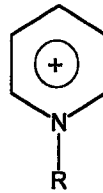
Alkilamonyum



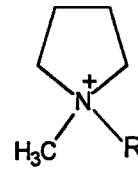
Alkilfosfonyum



N,N'-dialkilimidazolyum



N-alkilpridinyum



N-metil-N-alkil-pirrolidinyum

Şekil 1.1 İyonik sıvıyı oluşturan başlıca katyon ve anyonlar

1.2. İyonik Sıvıların önemi

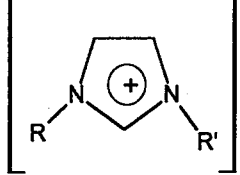
İyonik sıvıların özelliklerini ve kullanım alanlarına bağlı olarak getirdiği avantajları şöyle sıralayabiliriz:

- ❖ 300 °C 'lik bir aralıkta sıvıdırlar.
- ❖ İyi bir çözücü özelliğinde olmaları, kullanımları sırasında hem organik, hem inorganik hem de bazı polimerik maddelerin hazırlanmasında geniş bir kullanım alanı yaratır.
- ❖ Etkili bir buhar basınçları olmadığından uçucu özellikte değildirler. Bu yüzden yüksek basınçlı vakum sistemlerinde çalışmak için idealdirler.
- ❖ Düşük donma noktasına ve düşük buhar basıncına sahip olmaları oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda çalışma olanağı yaratır.
- ❖ Zayıf koordinasyon iyonları ile oluşturulduklarından yüksek polariteye sahiptirler. Bu da alternatif bir faz sisteminin oluşmasını sağlar.
- ❖ 200°C'yi aşan termal kararlılıkları, yüksek sıcaklıklarda çalışma olanağı yaratır.
- ❖ Yüksek iyonik iletkenlik göstermeleri elektrokimyasal çalışmalarda geniş uygulama alanı yaratır.
- ❖ İyonik sıvıların suya duyarlılıkları fazla olduğundan, endüstriyel uygulamalarda kullanılmaları yönünden kolaylıklar sağlar.

1.3. İyonik Sıvıların Yararları

İyonik sıvıların bu özellikleri ve avantajları özellikle endüstriyel alanda pek çok yarar sağlar. İyonik yapılarından dolayı çevresel kirlilik yaratmazlar. Alternatif faz sistemi oluşturduklarından reaksiyon ürünlerinden ayrılmaları kolaydır. Diğer organik çözücülere göre maliyetleri daha düşüktür. Etkili buhar basınçları olmadığından zehir etkisi göstermezler. Geniş sıvı hal aralığına sahip olduklarından kontrollü reaksiyon seçimliliğine sahiptirler. Örnek olarak anyonları klorür iyonları olan bazı inorganik ve organik tuzların erime noktaları Tablo 1.1'de karşılaştırılmıştır. NaCl ve KCl' ün erime noktaları 800 °C civarında olmasına rağmen imidazolyum klorür tuzlarında 100 °C'nin altına düşmektedir.

Tablo 1.1 Bazı tuzların erime noktaları

<u>Tuz</u>	<u>Erime Noktası (⁰C)</u>
NaCl	803
KCl	772
 $\left[\text{R-N}^+\text{C}_3\text{N-R}' \right] \text{Cl}^-$	R=R metil 125 R=metil, R =etil 87 R=bütül, R metil 65

Tablo 1.2’de 1-etil-3-metilimidazolyum katyonuna bağlanan farklı anyonların erime noktasına olan etkileri verilmektedir (Wilkes J.S. & Zaworotko M.J; 1992).

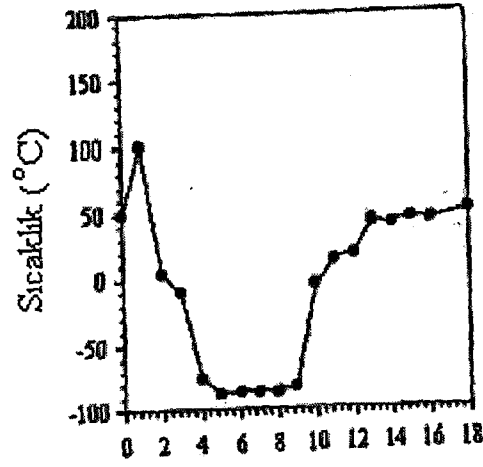
Farklı anyonlara sahip imidazolyum tuzlarında ise erime noktası -9 °C’ye kadar düşmektedir. Oda sıcaklığı civarında sıvı olmaları ve pek çok organik çözücü ile faz oluşturmaları çözücü olarak kullanılmalarını sağlamaktadır. Bu da sudan başka polar ortam sağlayan alternatif bir faz sistemi oluşturmaktadır.

Tablo 1.2 İmidazolyum Tuzlarının Erime noktaları

<u>İmidazolyum Tuzu</u>	<u>Erime noktası (⁰C)</u>
(EMIM) Cl	85
(EMIM) NO ₂	55
(EMIM) NO ₃	38
(EMIM) BF ₄	6
(EMIM) CF ₃ SO ₃	-9
(EMIM) (Tf ₂ N)	-4
(EMIM = 1-etil-3-metil-imidazolyum)	

İyonik sıvılarda katyonun asimetrik özelliğinin fazla olması örgü enerjisini azaltıcı bir etkide bulunmaktadır (Seddon K.R;1998). Bu yüzden iyonik sıvıların erime noktası diğer tuzlara göre daha düşüktür. Katyon üzerinde bulunan alkil zincirinin uzunluğu da erime noktasını etkilemektedir. Şekil1.2’de1-alkil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat’ın, şekil 1.3’de ise 1-alkil-3-metilimidazolyum

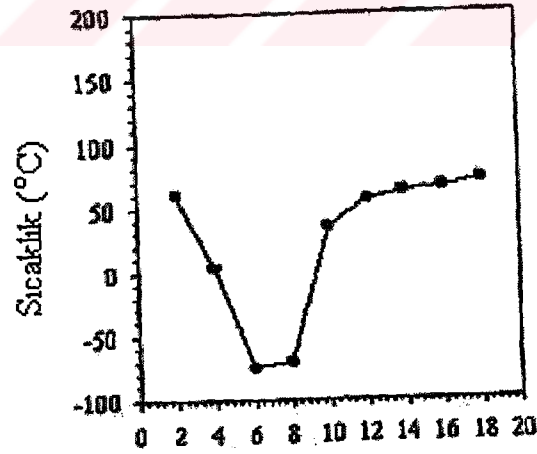
hekzaflorofosfat'ın erime noktasına alkil zincir uzunluğunun etkisi verilmektedir (Holbrey J.D & Seddon K.R;1998).



1-alkil-metil-imidazolyum tetrafloroborat

Alkil zincir uzunluğu

Şekil 1.2 1-alkil-3-metylimidazolyum tetrafloroborat'ın erime noktasına alkil zincir uzunluğunun etkisi



1-alkil-metil-imidazolyum hegzafloforofosfat

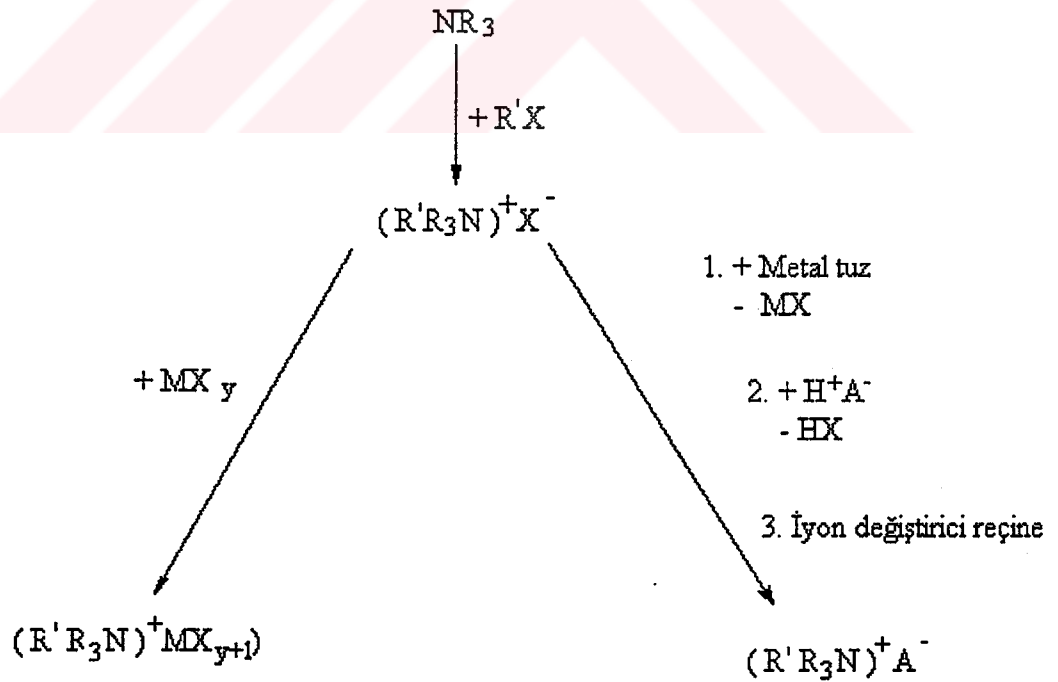
Alkil zincir uzunluğu

Şekil 1.3 1-alkil-3-metylimidazolyum hegzafloforofosfat'ın erime noktasına alkil zincir uzunluğunun etkisi

İyonik sıvıların yoğunluğu da sıvıyı oluşturan anyon ve katyona bağlıdır. Örneğin 1-etil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat'ın yoğunluğu 1.54 g/cm^3 iken 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat'ın yoğunluğu 1.37 g/cm^3 dür (Fuller J. et al; 1994).

1.4. İyonik Sıvıların Genel Sentez yöntemleri

İyonik sıvılar, alkil halojenürlerin tersiyer amin türevleriyle geri soğutucu altında ısıtılmasıyla elde edilen tetraalkil amonyum halojenür tuzlarıdır. İyonik sıvının fiziksel özelliklerini değiştirmek amacıyla; yani asidik, bazik ya da nötral özellik kazandırmak amacıyla, elde edilen tuzun anyonu, bir metal tuzu, bir Bronsted asidi, bir iyon değiştirici reçine veya bir Lewis asidi ile muamele edilerek istenen özellikteki tuz oluşturulur. İyonik sıvıların hazırlanışında izlenen prosedürler şekil 1.4'de şema halinde verilmiştir.



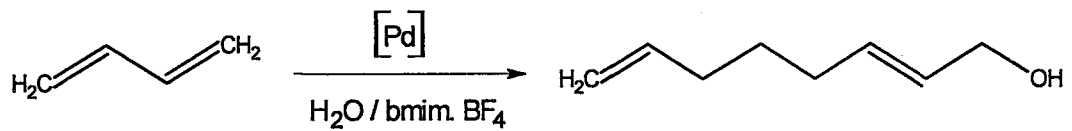
Şekil 1.4 İyonik sıvıların genel sentez yöntemleri

1.5 İyonik Sıvıların Çözücü Olarak Uygulamaları

Son yıllarda literatürde ‘green solvents for the future = geleceğin doğa dostu çözücüler’ olarak geçen iyonik sıvılar endüstriyel uygulamalarda maliyet ve çevresel yararlar açısından pek çok avantajlar sağlamaktadır. İyonik sıvılar, petrokimyasal ve farmasotik organik ürünlerin endüstriyel üretimlerinde çözücü ortam olarak kullanılan kolay buharlaşıcı organik çözücüler yerine, alternatif çözücü sistemleri olarak kullanılmaktadır. İyonik sıvıların çözücü olarak kullanıldığı uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz.

- Katalizli reaksiyonlar
- Sentez reaksiyonları
- Elektrokimyasal reaksiyonlar
- Ayırma işlemleri

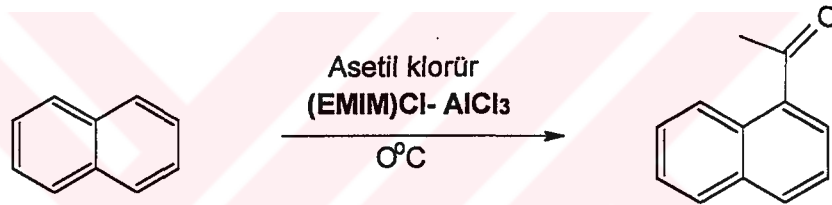
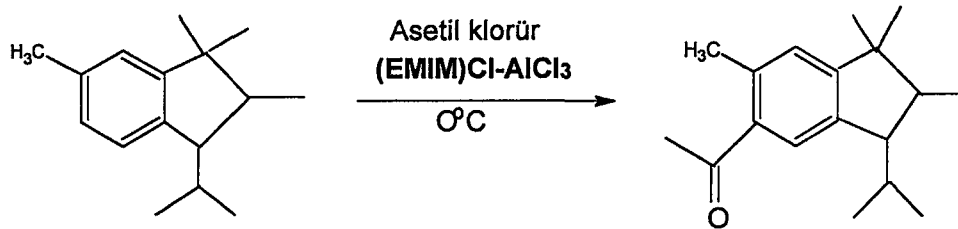
Özellikle tetrafloroborat anyonu içeren iyonik sıvılar ticari önemi olan reaksiyonlarda ‘green solvent’ olarak kullanılmaktadır. Örneğin 1-bütül-3-metilpirrolidinyum tetrafloroborat (bmim BF₄), dienlerin sulu ortamdaki dimerizasyon reaksiyonlarında çözücü olarak kullanılmakta ve organik çözücülere göre reaksiyon verimini önemli ölçüde arttırmaktadır. (Silva S. M. et al;1998).



Şekil 1.5 Dienlerin hidrodimerizasyonları

İyonik sıvılar aynı zamanda ‘designer’ çözücü olarak da adlandırılmaktadır. İyonik sıvı yapılarındaki anyon veya katyonun değişimi ile tuzun erime noktası, vizkositesi, yoğunluğu gibi pek çok özelliği değişmekte, tamamen farklı özellikte yeni bir iyonik sıvı elde edilmektedir. Örneğin 1-alkil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat su içerisinde çözünürken, 1-alkil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat su ile faz oluşturmaktadır. İyonik sıvıların bu özelliği reaksiyon ürünlerinin ayrılmasında önemli yararlar sağlamaktadır.

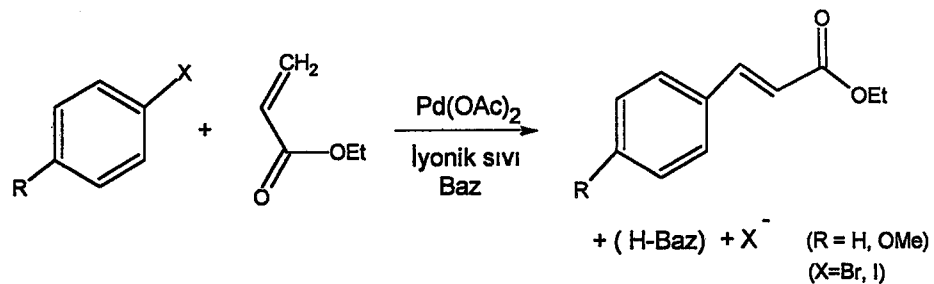
İyonik sıvılar, basit anyon ve katyondan oluşanlar ve AlCl_3 gibi Lewis asitleri ile karışım halinde bulunanlar olmak üzere iki sınıfa ayrılabilir (Earle M.J. & Seddon K.R; 2000). AlCl_3 gibi güçlü bir Lewis asidi ile hazırlanan iyonik sıvıların reaksiyon verimini arttırdıkları saptanmıştır. Özellikle ticari önemi olan organik bileşikler böyle iyonik sıvılar içerisinde sentezlenmeleri tercih edilmektedir (Adams C. J et al; 1998).



Şekil 1.6 1,1,2,6-tetrametil-3-izopropilindan ve naftalen'in (EMIM)- AlCl_3 içerisindeki açılme reaksiyonu

Yukarıdaki reaksiyonlar AlCl_3 içeren iyonik sıvılar içerisinde yapıldığında hem daha yüksek oranda reaksiyon verimi elde edilmiş, hem de reaksiyon sonunda daha az atık oluşmuştur.

Geçiş metal katalizörleri ve özellikle palladyum kompleksleri, iyonik sıvı içerisinde oldukça iyi çözünmektedir (Hermann W.A. & Bohn V. P; 1999).



Şekil 1.7 İyonik sıvı içerisinde aril halojenürlerin Heck reaksiyonu

Heck reaksiyonunda olduğu gibi, çözünürlük sorunu olan geçiş metal katalizli reaksiyonlarda oluşan ürünler, ekstraksiyon yoluyla iyonik sıvıdan kolaylıkla ayrılmaktadırlar.

İyonik sıvıların çözücü olarak kullanılmalarına ilişkin yukarıda söz edilen avantajlarını şöyle özetleyebiliriz.

- Daha yüksek verim elde edilmesi
- Daha az atık oluşturması
- Daha düşük sıcaklıklarda çalışılması
- Tekrarlanabilirliğinin iyi olması
- Daha az maliyet gerektirmesi

1.6 İyonik Sıvı-Polimer Jel Elektrolitler

İyonik sıvılar uzun yıllardan beri bilinmektedir. Bu anlamda, literatürde yer aldıklarından pek çoğu yeni sentezlenen bileşikler değildir. Örneğin 12 °C'de erime noktasına sahip [EtNH₃][NO₃] ilk kez 1914'de tanımlanmıştır. Ancak sentetik kimyada uygun çözücü olarak kullanılmaları ve pek çok uygulamada yararlarının anlaşılması son yıllara dayanır. Literatürde geçen birkaç yılda iyonik sıvılarla ilgili çalışmalar önemli ölçüde artmıştır. Bu alanda ilk önemli ve geniş kapsamlı çalışmaya 1999 yılında Thomas Welton'un Review olarak yayınladığı makalede rastlanmaktadır (Welton T; 1999).

Son yıllarda özellikle hidrofilik ve hidrofobik gruplar içeren iyonik sıvılarla hazırlanan iyonik sıvı-jel elektrolitleri ve özellikleri tanımlanmıştır. İyonik sıvı-polimer jeller, yüksek iyonik iletkenlik, yüksek termal kararlılık, düşük buhar basıncı gibi pek çok özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı elektrolitik pil ve güneş pillerinde elektrolit ortam olarak geniş uygulama alanlarına sahiptirler.

Elektrolitik ortam olarak kullanılmalarına ilişkin literatürde poli-hekzafloropropilen kopolimer matriksin içerisinde, hidrofilik yapıya sahip olan 1-

etil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat (EMIMBF₄) ve hidrofobik olan 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat (BMIPF₆) ile iyonik sıvı-polimer jel hazırlanmıştır (Fuller J.et.al; 1998). Bu çalışmada iyonik sıvılarla hazırlanan jel elektrolitlerin oda koşullarında ve 100°C 'de ki iyonik iletkenlik değişimi saptanmış ve değişik elektrokimyasal pillerle birleştirilmiştir.

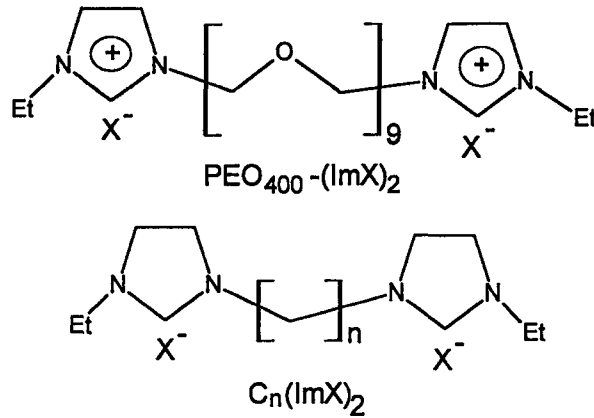
Diğer bir çalışmada, perfloroanyon içeren iyonik sıvılar lityum ve lityum-alüminyum anyon sistemini içeren bataryalarda ve fotovoltaik araçlarda (Papageorgiou N. et al;1996) elektrolit olarak kullanılmaktadır.

AlCl₃ içeren iyonik sıvılar çözücü olarak kullanılmalarına rağmen perfloroanyon içeren sistemler, hem çözücü olarak hem de bataryalarda elektrolit olarak kullanılmaktadırlar.

Literatürde N,N'-dialkilimidazolyum tuzundan oluşan molten tuzlarında anyonun, halojen yerine BF₄⁻, AsF₆⁻, BF₆⁻ gibi kompleks anyonlarla oluşturduğu iyonik sıvılara sıkça rastlanmaktadır. Buna örnek olarak 'Molten tuzları' şeklinde adlandırılan α - ω -diimidazolyum tuzları (C_n(ImX)₂ sentezlenmiştir (Ito K. et al; 1999).

Literatürde verilen çalışmada, N-N'-dialkilimidazolyum tuzlarından 1-etil-3-bütülimidazolyum tuzunun, düşük vizkositesi ve yüksek iyonik iletkenliği vurgulanmaktadır (Ohno H. et.al;1998).

Ayrıca α - ω -diimidazolyum poli(etilen oksit) (PEO) tuzlarının yüksek iyonik iletkenliğe sahip oldukları ve lityum tuzlarının ilavesiyle bunların camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) artmasına karşın iyonik iletkenliklerinin azaldığı belirtilmiştir. Camsı geçiş sıcaklıklarının artmasının nedeni, lityum iyonu ve eter oksijenleri arasındaki iyon-dipol etkileşiminin bir sonucu olarak vurgulanmıştır.



Şekil 1.8. Molten tuz matrikslerin yapısı; X=Br⁻ ve TFS (triflorometilsülfonimid)

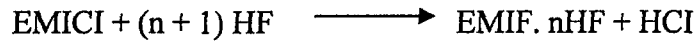
Tablo 1.3 İmidazolyum dimer tuzlarının erime noktası (°C)

Alkilen sayısı (n)	C _n (ImBr) ₂	C _n (ImTFSI) ₂
2	227.7	87.2
3	183.8	56.4
4	133.6	51.7
6	177.0	-

Molten tuzlarını oluşturan imidazolyum katyonları düşük erime noktasına ve düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip oldukları için yüksek iyonik iletkenlik gösterirler. Yapılan çalışmalarda yüksek iyonik iletkenliğe sahip polimer filmler (Ohno H. & Ito K; 1998) oluşturmak için molten tuzları polimerleştirilmiş ve polimerizasyondan sonra iletkenliklerinin daha da arttığı saptanmıştır (Ohno Hiroyuki; 2001).

1-etil-3-metilimidazolyum klorür (EMICI) düşük sıcaklıktaki molten tuzları için katyonik kaynak olarak kullanılmaktadır. Yine son yıllarda çeşitli düşük sıcaklıkta iyonik sıvılar, etil metil imidazolyum (EMI) katyonunun inorganik florür anyonları ile birleşimi sonucu hazırlanmış ve bunların elektrokimyasal davranışları incelenmiştir (Hagiwara R. et al;1999).

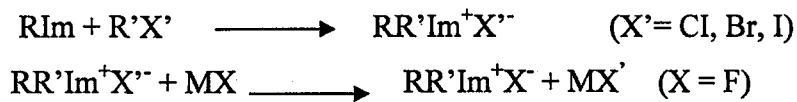
1-etil-3-metilimidazolyum klorür'ün (EMICI) hidrojen florür (HF) ile reaksiyonu sonucu buharlaşmayan sarı renkli bir sıvı oluşturdu ve bu sıvının havaya karşı kararlı olduğu, iletkenliğinin 298 K'de 12 Sm^{-1} olduğu saptanmıştır.



1-etil-3-metilimidazolyum klorür ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Cl}$) düşük sıcaklıktaki molten tuzları için katyonik kaynak olarak kullanılmaktadır. EMICI'nin AlCl_3 ile oluşturduğu sistem organik reaksiyonlarda, bataryalarda geniş uygulama alanına sahip olduğu için bu katyonun organik ve inorganik florür anyonları ile birleşimi hazırlanmış ve elektrokimyasal davranışları incelenmiştir. Oda sıcaklığındaki bir iyonik sıvı ya da bir molten tuzu herhangi bir nötral molekül içermeksizin sadece iyonik türleri içeren bir madde olarak tanımlanır ve çoğu 298 K'den daha düşük bir erime noktasına sahiptir. Bu tuzlar, uygun organik çözücü içerisinde N alkil- imidazol'ün (RIm) alkil halojenürlerle, ($\text{R}'\text{X}$) reaksiyonu sonucu elde edilirler (Bonhote P.et al;1996).



Florür anyonunu içeren iyonik sıvıların sentezi iki basamaklıdır. İlk adımda alkil imidazolyum'un florür dışındaki halojenürleri sentezlenir. Daha sonra metatez tepkimesiyle anyonlar değiştirilir.



2000 yılında Rika Hagiwara ve grubu alkil imidazolyum katyonlu ve florür anyonlu iyonik sıvıların fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemiştir (Hagiwara R & Ito Y; 2000). Bu çalışmada 1- etil- 3- metil- imidazolyum hekzaflorofosfatın 296 K 'de kristal yapısı incelenmiştir. Bu bileşik 331 –333 K 'de erime noktasına sahip olmasına rağmen, oda sıcaklığından daha düşük sıcaklıklarda yapısal özelliklerinden bazıları bileşiğin fiziksel ve kimyasal özelliklerini açıklamaya yardımcı olmuştur. Florür anyonlu iyonik sıvıların yoğunlukları 291-303 K'de $1,1\text{-}1,6 \text{ g/cm}^3$ aralığında

ölçülmüştür. Vizkositelerinin van der waals etkileşimlerinin artmasıyla ve hidrojen bağlarının oluşumuyla arttığı gözlenmiştir. Bu sıvıların yoğunluğu, vizkositesi, iyon büyüklüğü bunların iletkenliklerini etkilediği ve iletkenliklerinin normal sıcaklıklarda 10^{-1} Sm^{-1} civarında olduğu saptanmıştır. Ayrıca yine bu çalışmada metal yüzey üzerinde metal ve florür anyonlu iyonik sıvının reaksiyonuyla katı elektrolit ara yüzeyinin oluşumu bu iyonik sıvılara kinetik kararlılık sağladığı saptanmıştır.

Son yıllarda 1-etil-3-metilimidazolyum iyodürün toluen ve n-heptan içerisindeki sıvı-sıvı dengeleri incelenmiştir. Literatürde verilen çalışmada 1-etil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ve suyun katı-sıvı ve sıvı-sıvı dengesi ve 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ve suyun sıvı-sıvı dengesi incelenmiş ve 1-etil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfatın sudaki çözünürlüğünün 308 K'de 5 Wt %'den 323 K'de 8 Wt'e yükseldiği gözlenmiştir (Hill Wong D. et al; 2002).

1.7 İyonik Sıvıların Termal Özellikleri

Pek çok iyonik sıvı termal bozunma sıcaklıkları civarında minimum buhar basıncına sahiptir. İnorganik anyonlarla termal bozunma sıcaklıkları endotermik, organik anyonlarla oluşturulan iyonik sıvılarda ise ekzotermiktir. Halojenür iyonları, iyonik tuzların termal kararlılığını azaltıcı yönde etki yapmaktadır. İmidazolyum katyonları, termal olarak tetraalkil amonyum katyonundan daha karardır. Literatürde verilen çalışmada bir seri iyonik sıvıların DSC (differential scanning calorimetry) ve TGA (termal gravimetrik analiz) ile termal özellikleri incelenmiştir (Ngo H.L. et al; 2000). Yapılan TGA çalışması sonucunda 1,3-dialkil imidazolyum halojenürlerinin bozunma sıcaklıklarının 220-260°C arasında olduğu bulunmuştur (Chan B.K.M. et al; 1997).

DSC verileri argon atmosferi altında alüminyum kap içerisinde, TGA verileri ise Al_2O_3 alüminyum'dan yapılmış kap içinde alınmıştır. DSC verilerine göre donma noktaları ekzotermik, erime noktaları ise endotermiktir. Kalorimetrik veriler, örnekleri ısıtmak ve soğutmak suretiyle elde edilmiştir ve örneklerin donma

noktalarının, erime noktalarından önemli ölçüde düşük olduğu gözlenmiştir. İmidazolyum katyonlu iyonik sıvıların çoğunun $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu bulunmuştur (McEwen A.B. et al; 1999).

Sonuç olarak iyonik sıvıların termal bozunmaları özellikle katyonun yapısına bağlı olduğu ve imidazolyum grubunun süstitüentlerinin artmasıyla, termal kararlılıklarının arttığı gözlenmiştir. İmidazolyum katyonlarının anyon kararlılıklarının ise $\text{PF}_6 \geq \text{BF}_4 > \text{AsF}_6 \geq \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ sırasıyla arttığı ve inorganik anyonlu tuzların tersine, organik anyonlu tuzların ekzotermik bir bozunmaya sahip olduğu saptanmıştır.



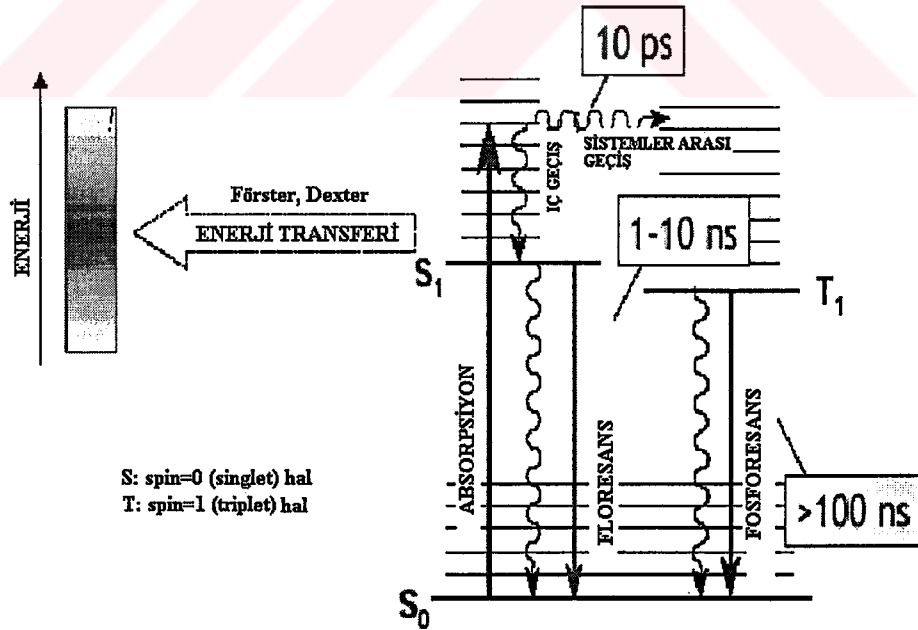
Bölüm 2

FOTOKİMYASAL PROSESLER

2. Fotokimyasal Proseslere Giriş

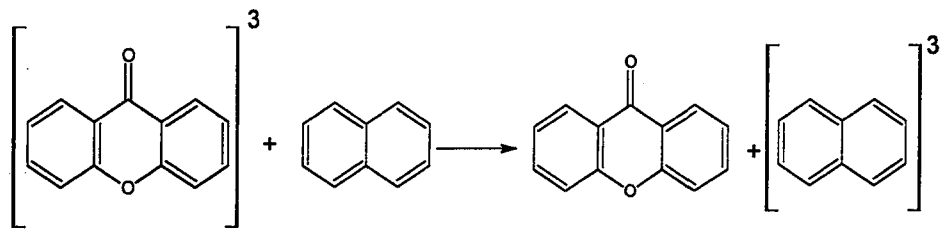
2.1 İyonik Sıvılarla Fotokimyasal Prosesler

İyonik sıvılar termal olarak gerçekleşen reaksiyonların yanı sıra fotokimyasal reaksiyonlarda da çözücü olarak kullanılmaktadır. Bir fotokimyasal reaksiyonun gerçekleşebilmesi için molekülün ışıkla uyarılması gerekmektedir. Bu olay Jablonski Diyagramı ile verilmektedir.



Şekil 2.1 Jablonski Diyagramı

Literatürlerde verilen çalışmalarda iyonik sıvılar içerisinde çeşitli fotokimyasal reaksiyonlar gerçekleştirilmiş, reaksiyonlara ait bimoleküler sönmüleme sabitleri hesaplanmış ve iyonik sıvıların fotokimyasal reaksiyonlarda da iyi bir çözücü olarak kullanılabilceği vurgulanmıştır. Örneğin 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat (BMIM PF₆) bir seri fotokimyasal reaksiyonlarda kullanılmış; bu iyonik sıvının hem enerji transferi, hem hidrojen transferi hem de elektron transferi için uygun bir çözücü olduğu belirtilmiştir (Alvaro M. et al; 2002).



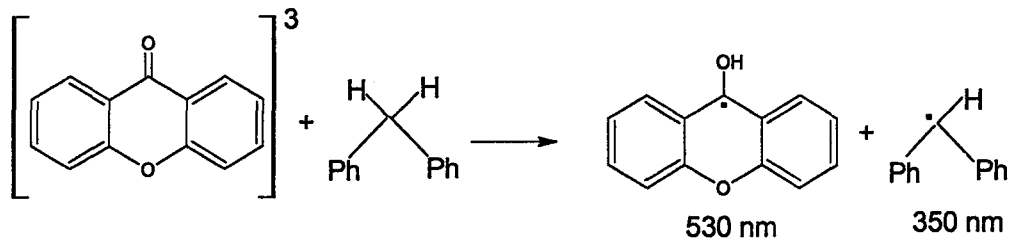
Şekil 2.2 Ksanton ve naftalen arasındaki enerji transfer reaksiyonu

Bu fotokimyasal reaksiyonda çözücü olarak 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat, donör (elektron verici) olarak ksanton (XAN) ve akseptör (elektron alıcı) olarak naftalen kullanılmıştır. Aynı reaksiyon benzen içerisinde de gerçekleştirilmiş, bu iki molekül arasındaki enerji transferinde bimoleküler sönmüleme sabitleri (k_q) şu şekilde bulunmuştur (Murov S.L;1973).

$$K_q = 1,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (\text{1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat içerisinde})$$

$$K_q = 9,5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (\text{Benzen içerisinde})$$

Daha sonra hidrojen transfer reaksiyonu incelenmiş bu reaksiyonda gene çözücü olarak 1-butül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat, donör olarak ksantone (XAN) ve akseptör olarak difenilmetan kullanılmıştır. Aynı reaksiyon karbondioklorür içerisinde de gerçekleştirilmiş, bu iki molekül arasındaki hidrojen transferinde bimoleküler sönmüleme sabitleri şu şekilde bulunmuştur.

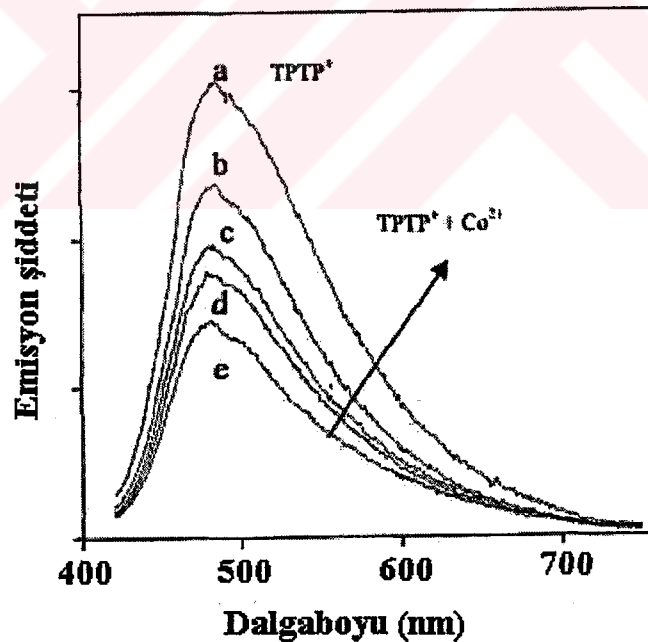


Şekil 2.3 Ksanton ve difenilmetan arasındaki hidrojen transfer reaksiyonu

$K_q = 6,8 \times 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (1-bütül-3-metilimidazolyum hegzafloforofosfat içerisinde)

$K_q = 1,1 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (karbontetraklorür içerisinde)

Bu çalışmada ayrıca fotosensitizör olarak 2,4,6-trifeniltiopyriylum (TPTP⁺) iyonu kullanılmış bu iyonun çeşitli sönmüleyicilerle emisyon şiddetleri incelenmiştir.



Şekil 2.4 Artan Co^{2+} derişimlerinde bmim- PF_6 daki 2,4,6-trifeniltiopyriylum iyonunun (TPTP⁺) floresans spektrumu

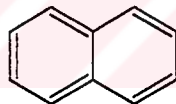
Farklı sönmüleyiciler kullanılarak aynı iyonik sıvı içerisinde aşağıda verilen sönmüleme sabitleri elde edilmiştir.

Tablo 2.1 Farklı sönümleyicilerle elde edilen 2,4,6-trifeniltiopirilyum iyonunun (TPTP⁺) sönümlenme sabitleri

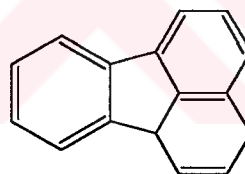
<u>Quencher</u>	<u>k_q ($M^{-1} s^{-1}$)</u>
Bifenil	$4,4 \times 10^8$
I ⁻	$3,5 \times 10^9$
Co (II)	$1,5 \times 10^{10}$

İyonik sıvılar içerisinde gerçekleşen bir başka fotokimyasal reaksiyon 1-butil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat içerisinde nitrometan ile polisiklik aromatik hidrokarbonların sönümlenme çalışmalarıdır. Bu çalışmada polisiklik aromatik hidrokarbonların emisyonlarının iyonik sıvı içerisinde asetonitril ile kıyaslandığında batokromik kayma gösterdiği saptanmıştır (Fletcher K.A. et.al 2002). Polisiklik aromatik hidrokarbonlar (PAH) alternant ve nonalternant olmak üzere iki gruba ayrılır.

Alternant PAH



Nonalternant PAH



Şekil 2.5 Polisiklik Aromatik Hidrokarbonların Sınıflandırılması

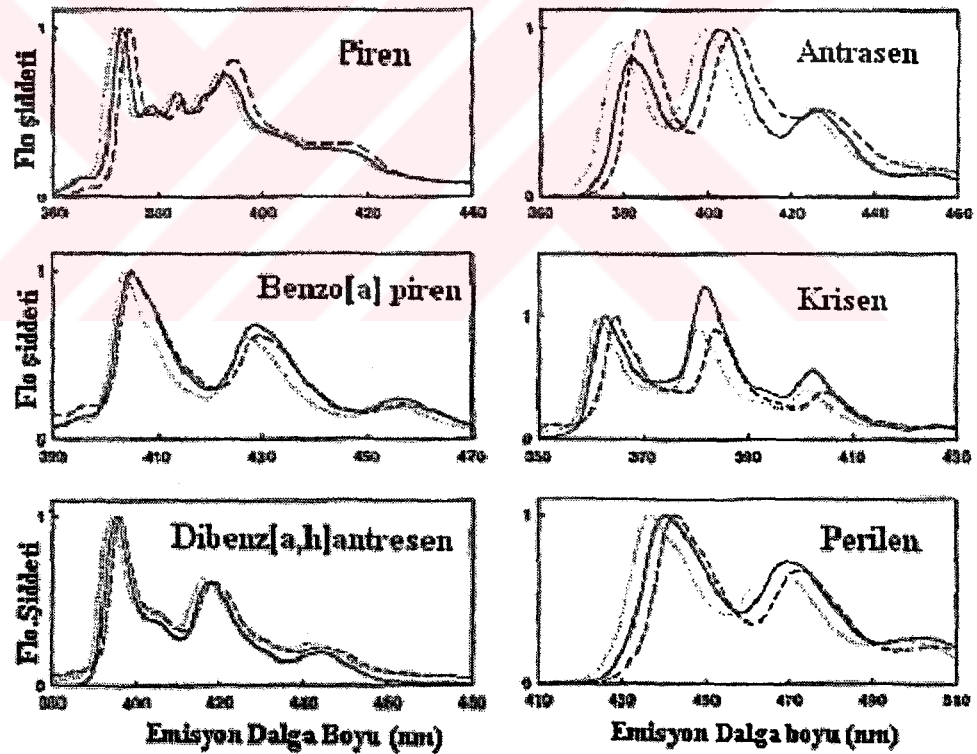
Alternant polisiklik aromatik hidrokarbonların LUMO enerji düzeyi, sönümleyici olarak kullanılan nitrometan molekülünün LUMO enerji düzeyinden daha yüksek olduğundan sönümlenme sırasında alternant polisiklik aromatik hidrokarbondan nitrometana kolaylıkla enerji transferi gerçekleşmekte bu da floresans emisyon şiddetinde bir azalmaya neden olmaktadır (Acree Jr. W.E. et.al. 1997).

Nonalternant polisiklik aromatik hidrokarbonlarda ise durum daha farklıdır. Bunların LUMO enerji düzeyi nitrometanın LUMO enerji düzeyinden daha düşük olduğundan nonalternant PAH'dan nitrometana bir enerji transferi gerçekleşmediği

için emisyon şiddetinde de bir değişme gözlenmemektedir. Alternant PAH'ın nitrometan ile sönmüleme olayı üç farklı çözücü içerisinde incelenmiş ve aşağıda verilen Stern Volmer ($K_{SV} = K_q \tau_0$) sabitleri elde edilmiştir.

Tablo 2.2 Alternat PAH'ların üç farklı çözücüdeki Stern-Volmer sabitleri

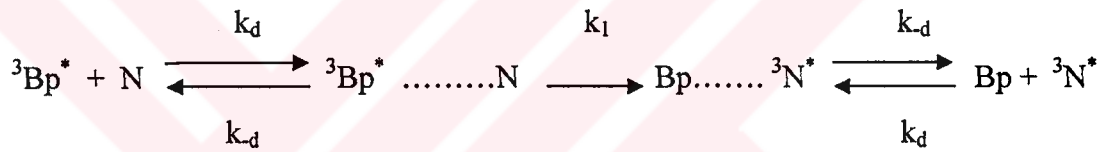
Alternant PAH	BMIM PF ₆ K _{SV} (M ⁻¹)	Asenonitril K _{SV} (M ⁻¹)	Gliserol K _{SV} (M ⁻¹)
Antresen (357 nm)	2,4	21,1	5,6
Piren (337 nm)	39,6	75,4	54,0
Benzo[α] piren (350 nm)	9,0	32,2	7,8
Perilen (403 nm)	2,2	8,5	2,9



Şekil 2.6 Alternat PAH'ın asetonitril (noktalı çizgiler), BMIM PF₆ (süreklil çizgiler) ve gliserol (kesikli çizgiler) içerisinde floresans spektrumları

Emisyon spektrumlarına bakıldığında BMIM PF₆ içerisinde çözünen altı PAH'nın emisyonlarının asetonitril içerisinde elde edilen emisyonlarına göre bir batokromik etki göstermektedir. Aynı olay gliserolde de gözlenmektedir. Çünkü gliserolün vizkositesi BMIM PF₆ 'ya yakın bir değerdedir.

Difüzyon kontrollü reaksiyonlar için bimoleküler oran sabitlerinin sıcaklığa bağımlılığı 5-70 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda iyonik sıvılar kullanılarak belirlenebilir. İyonik sıvıların elektrokimya, katalizli reaksiyonlar gibi geniş kullanım alanları olmasına rağmen bunların reaksiyon oranları ve oran sabitleri hakkında çok fazla bir bilgi yoktur. Literatürde verilen bir çalışmada iyonik sıvıların difüzyonel özelliklerini incelemek için triplet benzofenon'dan (³Bp*) naftalen'e (N) ekzotermik enerji transferi incelenmiştir (McLean A. J. et al; 2002).



Naftalen ile benzofenon arasındaki bimoleküler sönmleme sabiti $k_q = k_d k_1 / (k_{-d} + k_1)$ eşitliği ile verilmiştir. Eğer $k_1 \gg k_{-d}$ ise, $k_q = k_d$ olur ve reaksiyon difüzyon kontrollüdür.

Tablo 2.3 298 K de ³Bp* ve N arasındaki reaksiyonda elde edilen K_q sabitleri ve aktivasyon enerjileri

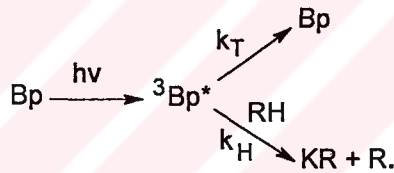
Çözücü	k _q	E _a
(omim) PF ₆	1.10x10 ⁸	48.6
(bmim) PF ₆	1.26x10 ⁸	37.7
(omim) Tf ₂ N	2.96x 10 ⁸	34.0
(bmim) Tf ₂ N	3.83x10 ⁸	23.9
Asetonitril	6.83x10 ⁹	9.8
Toluen	8.53x10 ⁹	9.0

(omim= 1-oktil-3-metilimidazolyum)

Aktivasyon enerji değerleri iyonik sıvıyı oluşturan katyondaki alkil sübstitüentlerin doğasına ve anyona bağlı olarak değişir. PF_6^- tuzlarında Tf_2N^- tuzlarına göre aktivasyon enerjisi daha yüksektir. Bu da iki anyon arasındaki yük dağılımını göstermektedir.

İyonik sıvı içerisinde benzofenon ile enerji transfer çalışmalarının yanı sıra proton transfer çalışmaları da gerçekleştirilmiştir (Muldoon M.J; et.al 2001). Benzofenon'un fotokimyası son 50 yıldır geniş olarak incelenmektedir. Benzofenon'nun triplet enerji düzeyine olan yatkınlığı fotokimyasal çalışmalarda sık olarak kullanılmasını sağlamıştır. Bu çalışmada kullanılan iyonik sıvıların katyonları şunlardır.

- 1-bütil-3-metilimidazolyum (bmim)⁺
- 1-metil-3-oktilimidazolyum (omim)⁺
- 1-bütil-2,3-dimetilimidazolyum (bmmim)⁺



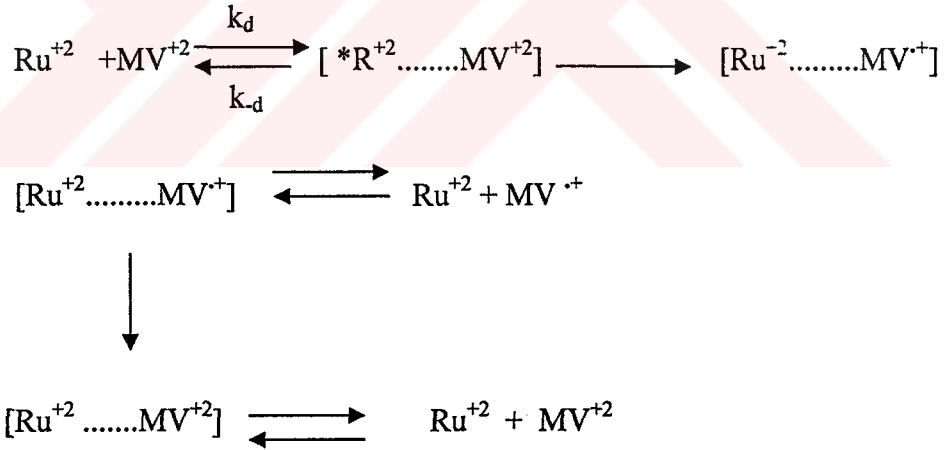
şekil 2.7 Benzofenon molekülünün uyarılması ve radikal oluşumu

Benzofenon molekülü uyarıldıktan sonra bir kısmı temel hale geri döndüğü gibi bir kısmı da proton transferi gerçekleştirerek radikal oluşmaktadır. Bu reaksiyona ait k_T ve k_H sabitlerinin değerleri Tablo 2.4'te verilmektedir.

Tablo 2.4 23.5 °C'de $^3Bp^*$ ve N arasındaki reaksiyonda elde edilen k_T , k_H sabitleri ve aktivasyon enerjileri

Çözücü	k_T	k_H	E_a
(bmim) PF ₆	1.6×10^5	2.0×10^5	25.4
(omim)PF ₆	1.4×10^5	3.4×10^5	22.2
(bmim) Tf ₂ N	1.8×10^5	1.4×10^5	21.9
Toluen	-	2.7×10^6	14.5
Siklohegzan	-	4.9×10^6	13.7

İyonik sıvı içerisinde gerçekleşen bir başka fotokimyasal reaksiyon, uyarılmış haldeki rutenyum (II) tris(bipridil) $[Ru(bpy)_{+3}]^{+2}$ molekülünden metilviolojen (MV^{+2}) molekülüne elektron transferidir (Gordon C.M. & McLean A.J. 2000). Bu reaksiyonun şematik olarak gösterimi aşağıdaki gibidir.



Şekil 2.8 $[Ru(bpy)_{+3}]^{+2}$ molekülü ve (MV^{+2}) molekülü arasında elektron transferi

Bölüm 3

MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümün ilk kısmında bir dizi reaksiyon sonucu iyonik sıvı türevlerinden imidazolyum ve pirrolidinyum tuzlarının organik sentezleri gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen türevlerin genel sentez yöntemleri ve saflaştırılmalarında kullanılan tekniklere ilişkin bilgiler verilmiştir. Elde edilen ve saflaştırılan iyonik sıvıların karakterizasyonları, spektroskopik ve termogravimetrik yöntemlerle yapılmıştır. Spektroskopik yöntemlerden elde edilen spektrumlar ve termogramlar ise sonuçlar bölümünde verilmiş, bu spektrumlardan iyonik sıvıların tanımlanmalarına ilişkin değerler ekstrakte edilerek tablolar halinde gösterilmiştir.

Bu bölümün ikinci kısmında ise sentezlenen iyonik sıvıların fotokimyasal proseslerde çözücü olarak kullanılabilirliğine ve organik çözücülere göre avantaj ve dezavantajlarının araştırılmasına ilişkin çalışmalar yapılmıştır. Özellikle sol-gel matrikse immobilize edilmiş fotosensitizör boyaların fotoaktivitelerinin iyonik sıvılar içerisinde incelenmesi ve bazı fotoreaksiyonların iyonik sıvılarla oluşturulan heterojen faz içerisindeki reaksiyonları incelenmiş, sentez yöntemi bu bölümde verilmiş, elde edilen bulgular ise sonuçlar kısmında verilmiş ve tartışılmıştır.

3.1 Sentezleri Gerçekleştirilen İyonik Sıvılar

3.1.1 1-metil-3-bütilimidazolyum iyodür

3.1.2 1-metil-3-bütilimidazolyum bromür

3.1.3 1-metil-3-bütilimidazolyum tetrafloroborat

3.1.4 1-metil-3-bütilimidazolyum bis-trifloro sülfonoimid

3.1.5 Tetraetilenglikol bis-(3-metilimidazolyum) diiyodür

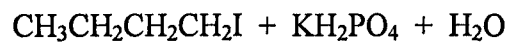
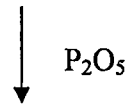
3.1.6 N-metil-N-butilpirrolidinyum iyodür

3.1.7 N-metil-N-bütilpirrolidinyum bromür

3.1.8 N-metil-N-bütilpirrolidinyum tetrafloroborat

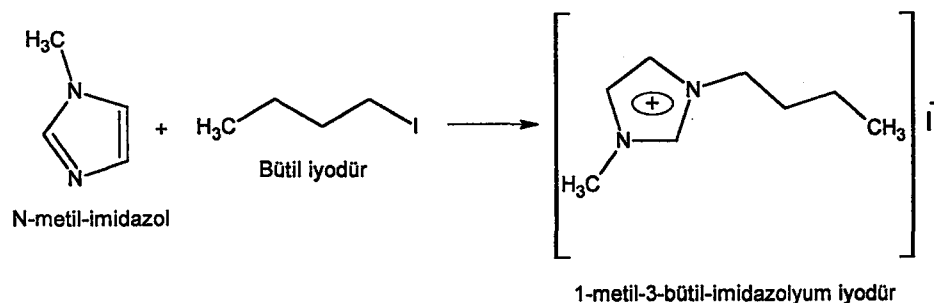
3.1.1 1-metil-3-bütilimidazolyum iyodür

3.1.1.1 n- bütil iyodür sentezi



İki boyunlu bir balona 13 g P₂O₅, 25 mL % 85'lik H₃PO₄ konup oda sıcaklığına kadar soğuttuktan sonra 18 mL n-bütanol ve 33 g KI ilave edildi. 100-120 °C 'de 2-3 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğuttuktan sonra 37,5 mL su ve 62,5 mL eter ilave edilerek ayırma hunisine aktarıldı. Eter fazı su fazından ayrılarak % 10'luk 12,5 mL Na₂S₂O₃ çözeltisi ile çalkalandı. Bu yolla serbest iyot indirgenerek su fazına alındı ve eter fazı dekolorize edilmiş oldu. Su fazından ayrılan eter fazı 50 mL doymun NaCl çözeltisiyle 2-3 kez ekstrakte edildi. Son olarak saf su ile yıkanarak eter fazı ayrıldı ve susuz MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Eter döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında reaksiyon karışımından uzaklaştırıldı. n-bütil iyodür 130°C 'de adi destilasyon tekniği ile destillenerek saflaştırıldı. Ürünün deneysel verimi hesaplandıktan sonra yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

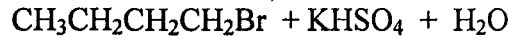
3.1.1.2 1-metil-3-bütilimidazolyum iyodür sentezi



50 ml'lik yuvarlak dipli bir balona 1,68 g (1,62mL) N-metil-imidazol, 2,28mL (3,68g) bütül iyodür ve 20 mL toluen ilave edilerek 1-2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Bu sürenin sonunda iki ayrı faz oluştu. 1-metil-3-bütilimidazolyum iyodür olan alt faz alındı. Ürünün deneysel verimi hesaplandıktan sonra yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak, termal davranışları termogravimetrik yöntemlerle saptanmıştır.

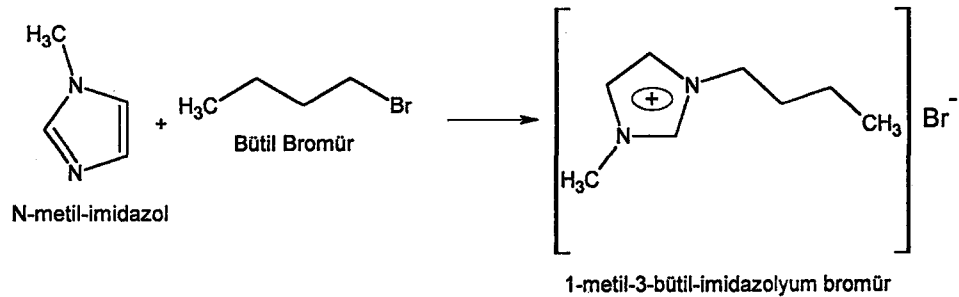
3.1.2 1-metil-3-bütilimidazolyum bromür

3.1.2.1 n- bütil bromür sentezi



100 mL'lik yuvarlak dipli bir balona 20 mL n-butil alkol konuldu ve üzerine 23 mL H_2SO_4 küçük miktarlar halinde eklendi. Asit ilavesi bittikten sonra üzerine 30 mL çeşme suyu eklendi ve kuvvetlice çalkalandı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra balona 31 g KBr konularak 1-2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Daha sonra balon 5 dakika süreyle soğuması için kendi halinde bırakıldı. Bu sürenin sonunda adi destilasyon düzeneği kuruldu ve balon tekrar ısıtılmaya başlandı. Destilat bir beherde toplanmaya başlandı. Bu işleme balondaki üst faz tamamen bitinceye kadar devam edildi. Toplanan destilat bir ayırma hunisine aktararak üzerine 20 mL saf su eklendi ve ayırma hunisi kuvvetlice çalkalandı. Alt faz olan n-bütil bromür bir behere alınarak üzerine 20 mL % 5'lik Na_2CO_3 çözeltisi konuldu, kuvvetlice çalkalandı Faz ayırımı gerçekleştirildikten sonra ham n-bütil bromüre 2-3 spatül CaCl_2 eklendi ve 5 dakika beklenerek kuruması sağlandı. Kurumuş olan organik faz bir balona alınarak 101°C de destillenerek saflaştırıldı. Ürünün spektroskopik yöntemlerle yapısı aydınlatıldı.

3.1.2.2 1-metil-3-bütilimidazolyum bromür sentezi



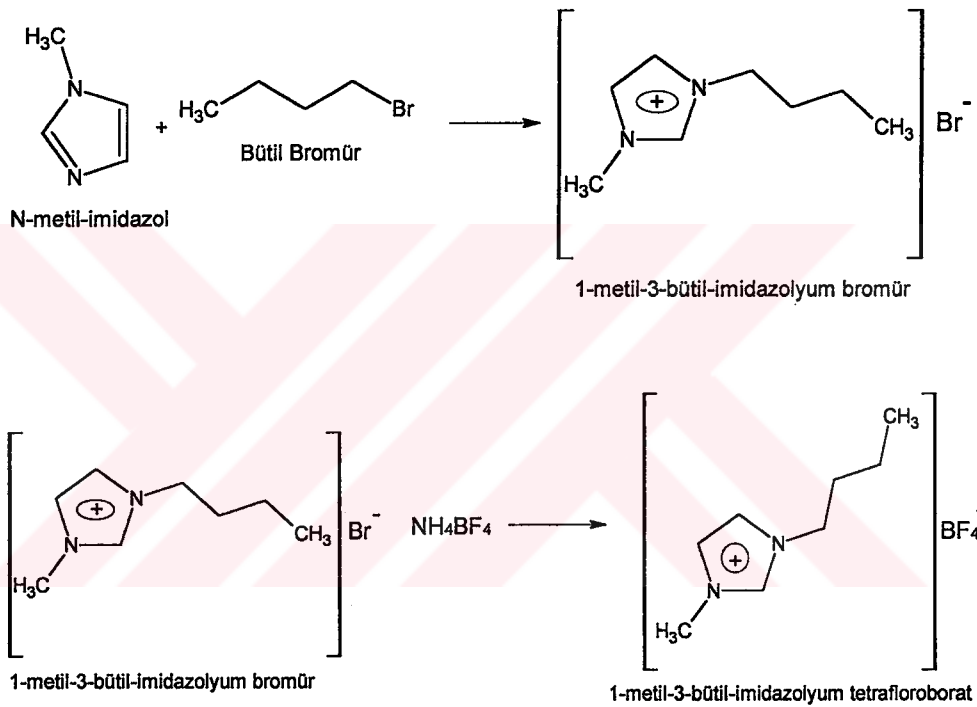
50 mL'lik yuvarlak dipli bir balona 1,68 g N-metil-imidazol, 2,8 g bütil bromür ve 20 mL toluen ilave edilerek 1-2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Bu sürenin sonunda iki faz oluştu. 1-metil-3-bütilimidazolyum bromür olan alt faz alındı. Ürünün deneysel verimi hesaplandıktan sonra yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak, termal davranışları termogravimetrik yöntemlerle saptanmıştır.

3.1.3 1-metil-3-bütül imidazolyum tetrafloroborat

3.1.3.1 n- bütül bromür sentezi

n-bütül-bromür sentezi bir önceki kısımda verilmiştir. Sentezlenen bu organik maddenin deneysel verimi hesaplanarak spektroskopik yöntemlerle yapısı aydınlatılmıştır

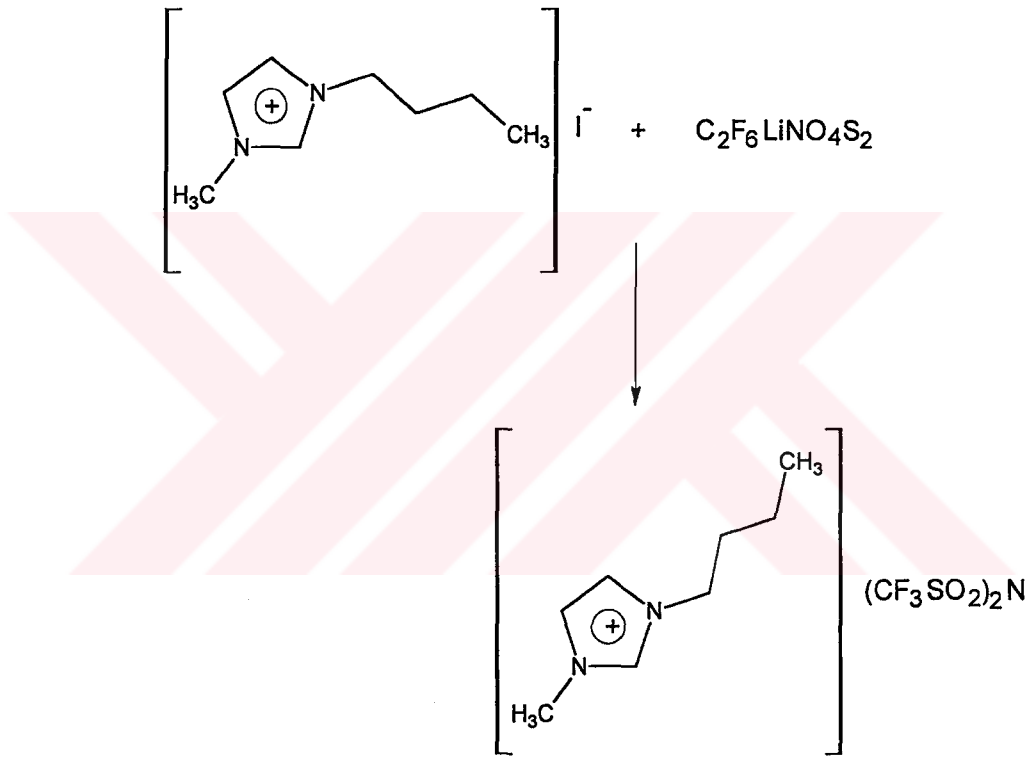
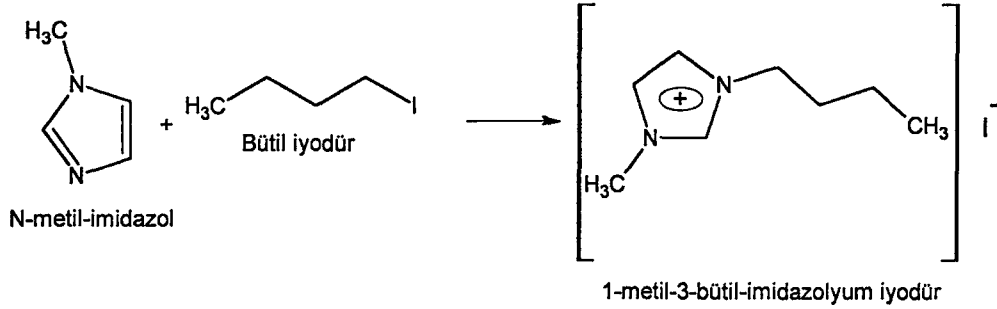
3.1.3.2 1-metil-3-butylimidazolyum tetrafloroborat sentezi



100 mL'lik yuvarlak dipli bir balondaki 50 mL aseton içerisinde 0,05 mol (13g) 1-metil-3-bütülimidazolyum bromür konularak iyice karıştırıldı. Daha sonra bu karışıma 0,05 mol amonyum tetrafloroborat ilave edildi. Balona bir magnetik karıştırıcı atılarak karışım 24 saat çalkalanmaya bırakıldı. Bu sürenin sonunda çökmüş halde bulunan amonyum bromür süzülerek alındı ve sıvı kısımda bulunan aseton döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında reaksiyon karışımından uzaklaştırıldı. Geriye kalan 1-metil-3-bütülimidazolyum tetrafloroborat saf olarak elde edildi. Ürünün yapısı deneysel verimi hesaplandıktan sonra yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak, termal davranışları termogravimetrik yöntemlerle saptanmıştır.

3.1.4 1-metil-3-bütilimidazolyum bis-trifloro sülfonoimid

3.1.4.1 1-metil-3-bütilimidazolyum bis-trifloro sülfonoimid sentezi

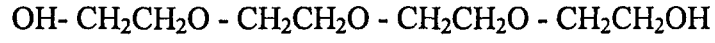


1-metil-3-bütil-imidazolyum bis-trifloro sülfonoimid

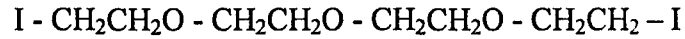
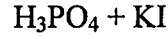
0,29 mol 1-metil-3-butylimidazolyum iyodürün diklorometan içerisindeki çözeltisine 0,32 mol C₂F₆LiNO₄S₂ tuzu eklendi ve karışım 24 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda karışım süzülerek lityum iyodür tuzu ayrıldı. Kalan çözeltiye derişik AgNO₃ çözeltisi ilave edildi. Oluşan karışım her seferinde 30 cm³ su ile iki kere yıkandı. Böylece gümüş iyodürün su fazına geçmesi sağlandı. Organik faz gümüş iyodür tuzunun tamamen uzaklaşması için tekrar 30 cm³ su ile yıkandı ve sıvı kısımda bulunan diklorometan döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında reaksiyon karışımından ayrıldı.

3.1.5 Tetraetilenglikol bis-(3-metil-imidazolyum) diiyodür

3.1.5.1 Bis[2-(2-iyodoetoksi)etil]eter Sentezi

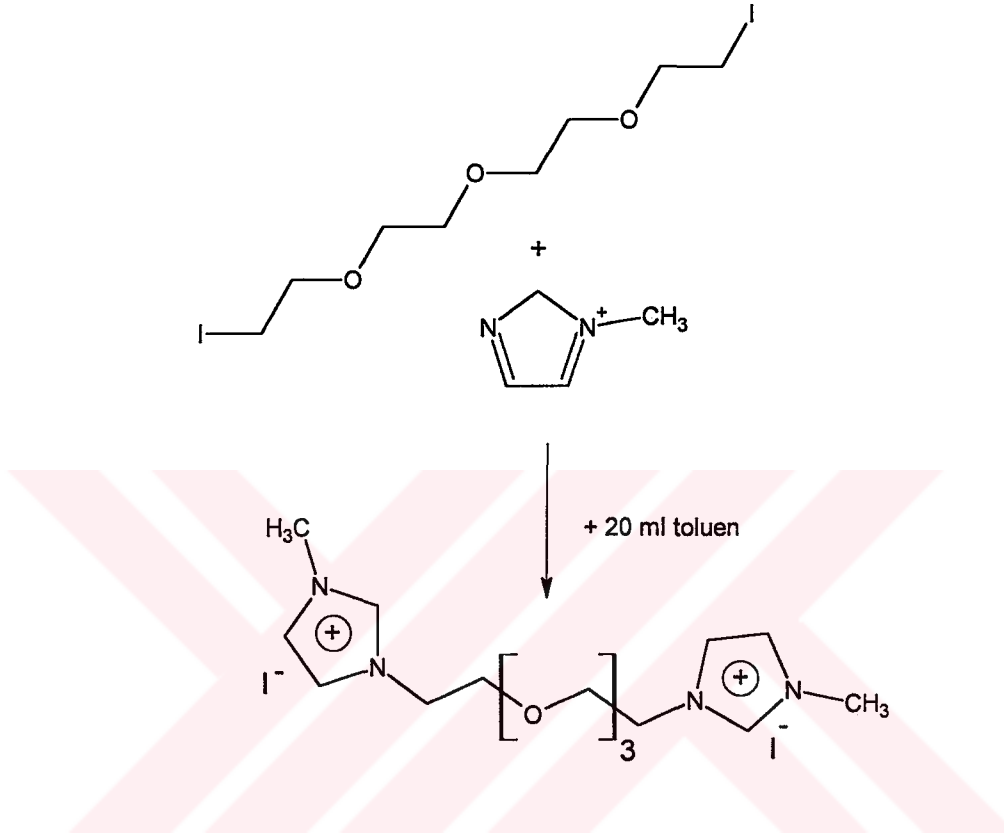


+



İki boyunlu bir balona 1,41 g P₂O₅, 2,7 mL % 85'lik fosforik asit konup oda sıcaklığına kadar soğuttuktan sonra 4,32 mL tetraetilenglikol ve 8,3 g potasyum iyodür ilave edildi. 100-120 °C'de 2-3 saat ısıtıldı. Oda sıcaklığına kadar soğuttuktan sonra 3 mL su ve 5 mL eter ilave edilerek ayırma hunisine aktarıldı. Eter fazı su fazından ayrılarak % 10'luk 2 mL Na₂S₂O₃ çözeltisi ile çalkalandı. Bu yolla serbest iyot indirgenerek su fazına alındı ve eter fazı dekolorize edilmiş oldu. Su fazından ayrılan eter fazı 4 mL doygun sodyum klorür çözeltisiyle 2-3 kez ekstrakte edildi. Son olarak saf su ile yıkanarak eter fazı ayrıldı ve susuz magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu. Eter döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında reaksiyon karışımından uzaklaştırıldı. Madde adi destilasyon tekniği ile destillenerek saflaştırıldı. Ürünün deneysel verimi hesaplandıktan sonra yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı.

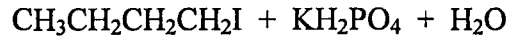
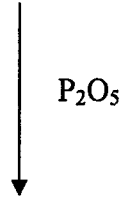
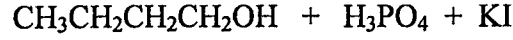
3.1.5.2 Tetraetilenglikol bis-(3-metilimidazolyum) diiyodür sentezi



50 mL'lik yuvarlak dipli bir balona 0,02 mol N-metil-imidazol, 0,01 mol tetra etilenglikol'ün 1,11 diiyodo türevi ve 40 mL toluen ilave edilerek 1-2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Bu sürenin sonunda iki faz oluştu. İyonik sıvı olan alt faz alındı. Ürünün deneysel verimi hesaplandıktan sonra yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak, termal davranışları termogravimetrik yöntemlerle saptandı.

3.1.6 N-metil-N-bütil pirrolidinyum iyodür

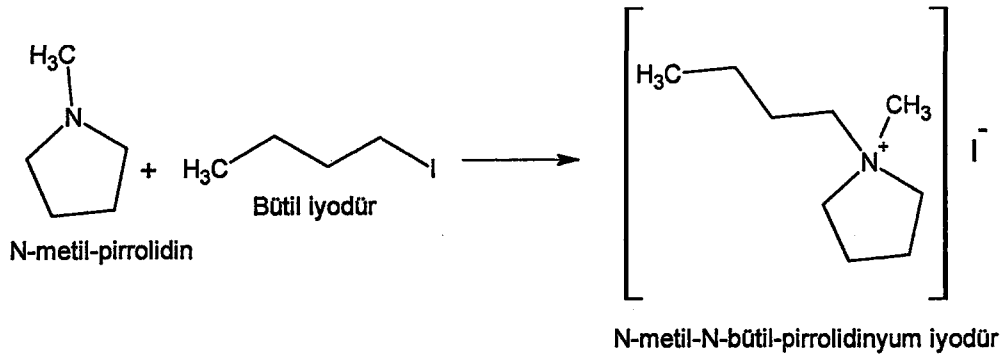
3.1.6.1 n-bütil iyodür sentezi



n-bütil iyodür sentezi bir önceki bölümde anlatılmıştır. Sentezlenen bu ürünün deneysel verimi hesaplanarak spektroskopik yöntemlerle yapısı aydınlatılmıştır.

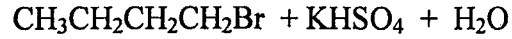
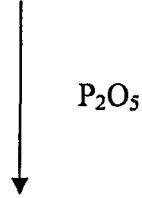
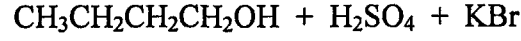
3.1.6.2 N-metil-N-bütilpirrolidinyum iyodür sentezi

Yuvarlak dipli bir balona 0,05 mol (5,32mL) N- metil-pirrolidin, 0,05 mol (9,2g) n- bütil iyodür ve 20 mL dietileter konuldu. Karışım 1-2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Daha sonra karışımdaki eter döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Bu süre içerisinde N-metil-N-bütilpirrolidinyum iyodür katı olarak elde edildi. Elde edilen ürünün deneysel verimi hesaplandıktan sonra yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak, termal davranışları termogravimetrik yöntemlerle saptandı.



3.1.7 N-metil-N-bütil pirrolidinyum bromür

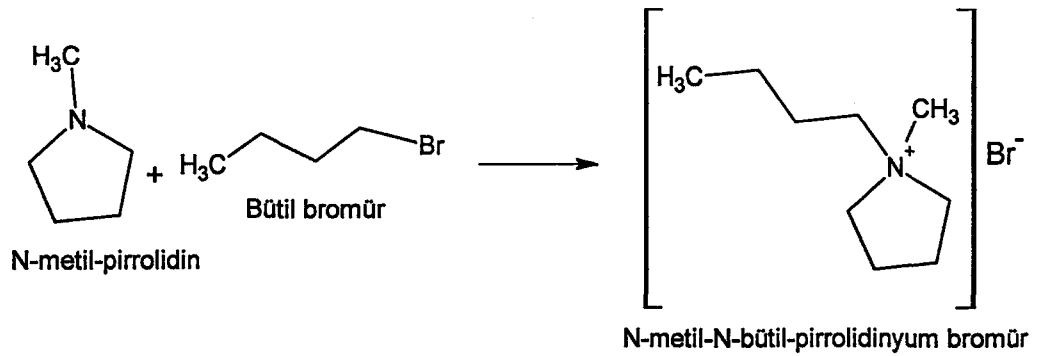
3.1.7.1 n- bütil bromür sentezi:



n-bütil bromür sentezi bir önceki bölümde anlatılmıştır. Sentezlenen bu ürünün deneysel verimi hesaplanarak spektroskopik yöntemlerle yapısı aydınlatılmıştır.

3.1.7.2 N-metil-N-bütilpirrolidinyum bromür sentezi:

Yuvarlak dipli bir balona 0,05 mol (5,32 mL) N- metil-pirrolidin, 0,05 mol (6,85 g) n- bütil bromür ve 20 mL dietileter konuldu. Karışım 1-2 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Daha sonra karışımdaki eter döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Bu süre içerisinde N-metil-N-bütilpirrolidinyum bromür katı olarak elde edildi. Elde edilen ürünün deneysel verimi hesaplandıktan sonra yapısı spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak, termal davranışları termogravimetrik yöntemlerle saptanmıştır.

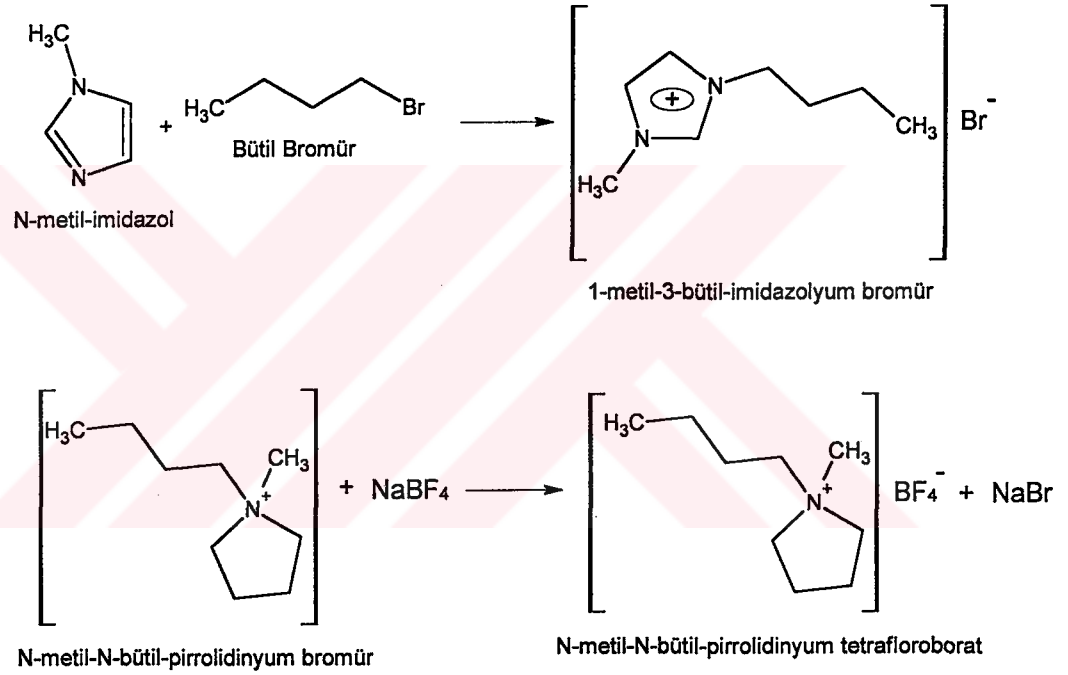


3.1.8 N-metil-N-bütilpirrolidinyum tetrafloroborat

3.1.8.1 n- bütil bromür sentezi

n-bütil-bromür sentezi bir önceki kısımda verilmiştir. Sentezlenen bu organik maddenin deneysel verimi hesaplanarak spektroskopik yöntemlerle yapısı aydınlatılmıştır

3.1.8.2 N-metil-N-bütilpirrolidinyum tetrafloroborat Sentezi:



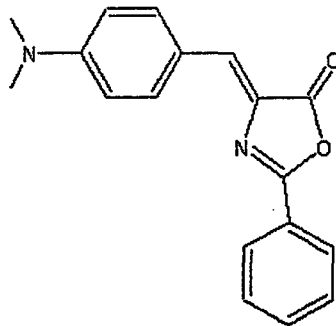
50 mL'lik yuvarlak dipli bir balonun içerisine 0,05 mol N-metil-N-bütilpirrolidinyum bromürün 20 mL ethanol içerisindeki çözeltisi konuldu. Daha sonra bu çözeltiye 0,05 mol sodyum tetrafloroborat ilave edildi. Karışım 30-40 °C'de 2-3 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Bu süre sonunda balonun dibinde çöken sodyum bromür süzülerek alındı. Karışımdaki etanol döner buharlaştırıcıda düşük basınç altında uzaklaştırıldı. Bu süre içerisinde N-metil-N-bütilpirrolidinyum tetrafloroborat katı olarak elde edildi. Elde edilen ürünün deneysel verimi hesaplandıktan sonra spektroskopik yöntemlerle aydınlatılarak, termal davranışları termogravimetrik yöntemlerle saptandı.

3.2 İyonik Sıvıların İçerisinde Gerçekleştirilen Fotoprosesler

Sentezlenen iyonik sıvıların fotokimyasal proseslerde çözücü olarak kullanılabilirliğine ve organik çözücülere göre avantaj ve dezavantajlarının araştırılmasına ilişkin ilk çalışmada sol-gel matrikse immobilize edilmiş ve protona duyar 4-(p-N,N-dimetilaminofenilmetilen)-2-fenil-5-oxazolon (DPO) boyasının susuz ortamda perklorik asit ve tetrabutylamonyum hidroksit ile floresans sönmüleme çalışmaları yapılmıştır. Sol-gel matrikse immobilize edilmek amacıyla fotosensör olarak DPO boyasının seçilmesinin nedeni, söz konusu boya ile ilgili çalışmanın sulu ortamda fluoresant pH indikatörü olarak Ertekin K. ve arkadaşları tarafından çalışılmasıdır (Ertekin K; et al; 2002). Sol-gel matriksin hazırlanması ve susuz ortam asit ve bazları ile floresans sönmüleme çalışmalarının yapılmasına ilişkin deneysel yöntem aşağıda verilmiştir.

3.2.1 Sol-gel Matriks ve İnce Film Hazırlama Tekniği

Silika-gel camı içerisine tutuklanan DPO boyasının sol-gel matriksi, 2 mM DPO'nun 1mL tetrahidrofuran içerisindeki çözeltisine 1.5 mL mutlak etanol katılarak hazırlandı ve ultrasonik banyoda yaklaşık bir dakika sonifiye edildi. Hazırlanan bu çözeltiye 1 mL tetraetoksi silan katılarak, tekrar 5 dakika daha sonifiye edildi. Elde edilen çözeltiye pH=2 olan hidroklorik asit çözeltisi ve 20 µL triton X-100 eklendi. Hazırlanan çözeltide sol oluşumu başlayınca kokteyl yoğunlaşmaya başladı. Zaman geçirmeden derişik nitrik asit ile aktive edilmiş, yıkanmış, kurutulmuş cam plakalar üzerinde ince film çekildi. Gel üzerinde çatlaklar oluşmaması için bir desikatör içerisinde çözücüler buharlaşınca kadar bekletildi. Sol-gel filminin son kalınlığı ortalama 1.5 µm civarında olduğu tahmin edildi.

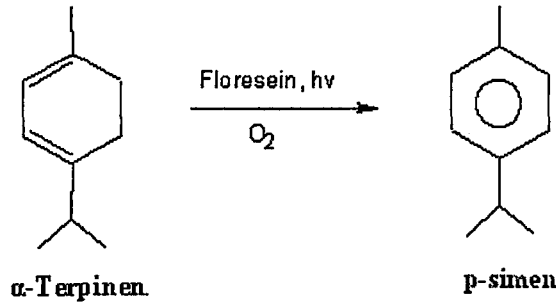


DPO

3.2.2 Farklı iyonik sıvılar içerisinde sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun perklorik asit ve tetrabütilyamonyum hidroksit ile floresans sönümlenme çalışmaları

- ❖ İyonik sıvılar içerisinde sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun sönümlenme çalışması için kullanılan perklorik asit çözeltisi 10 mL izopropil alkolde 100 µL perklorik asit çözülerek elde edildi.
- ❖ Sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun 2 mL iyonik sıvı içerisinde emisyon spektrumu alınarak emisyon şiddeti kaydedildi.
- ❖ Hazırlanan perklorik asit çözeltisinden her seferinde iyonik sıvı içerisine 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 µL ilave edilerek sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun bu asitli iyonik sıvı içerisinde tekrar emisyon şiddetleri kaydedildi.
- ❖ Bu çalışma sentezlenen tüm imidazolyum türevli iyonik sıvılar içerisinde tekrarlandı.
- ❖ Elde edilen spektrumlar Stern-Volmer eşitliği kullanılarak değerlendirildi.
- ❖ Tetrabütilyamonyum hidroksidin izopropil alkoldeki 0.05 M'lık çözeltisi hazırlandı. Bu çözeltiden her seferinde 1-metil-3-bütilymidazolyum tetrafloroborat içerisine 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 µL ilave edilerek sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun iyonik sıvı içerisinde emisyon şiddetleri kaydedildi.

3.2.3 α -Terpinenin Fotooksidasyon Çalışması



İyonik sıvılarla oluşturulan heterojen faz içerisindeki reaksiyonları incelemek için:

- ❖ Fotosensitizör olarak kullanılan birkaç mg floressein ve 2 mL α -terpinen 5 mL iyonik sıvı içerisinde oksijen varlığında 15 saat 400 watt sodyum lambası ile ışınlandı.
- ❖ Bu sürenin sonunda reaksiyon karışım hekzan ile ekstrakte edilerek reaksiyon ürününün hekzan fazına geçmesi sağlandı.
- ❖ 1.5 mL α -terpinenin 1.5 mL hekzan içerisinde çözülerek hazırlanan çözeltinin ve reaksiyon ürününün UV spektrumu alınarak çıkış maddesi olarak kullanılan α -terpinenin aromatikleşme sonucunda p-simen'e dönüşüp dönüşmediği saptandı.

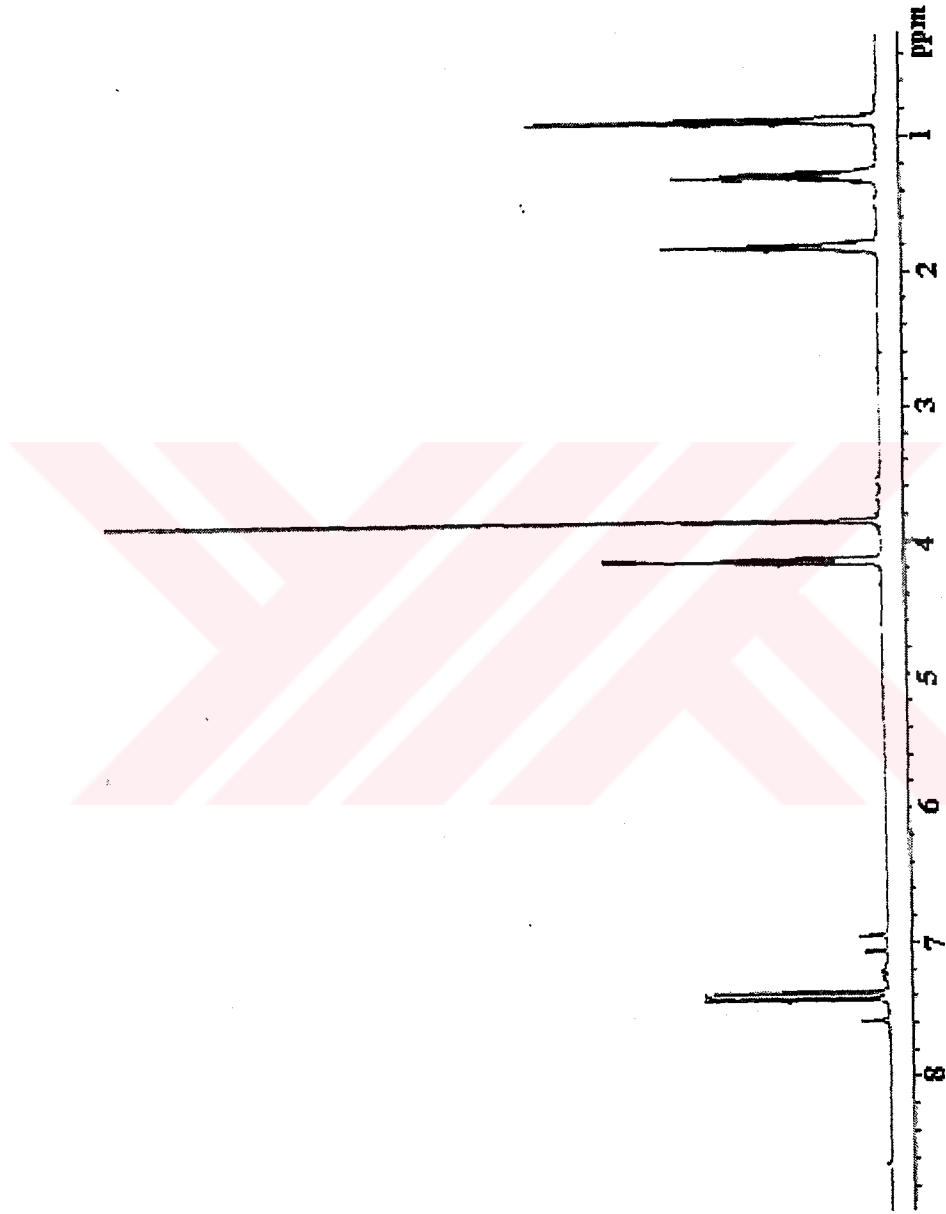
Bölüm 4

SONUÇLAR

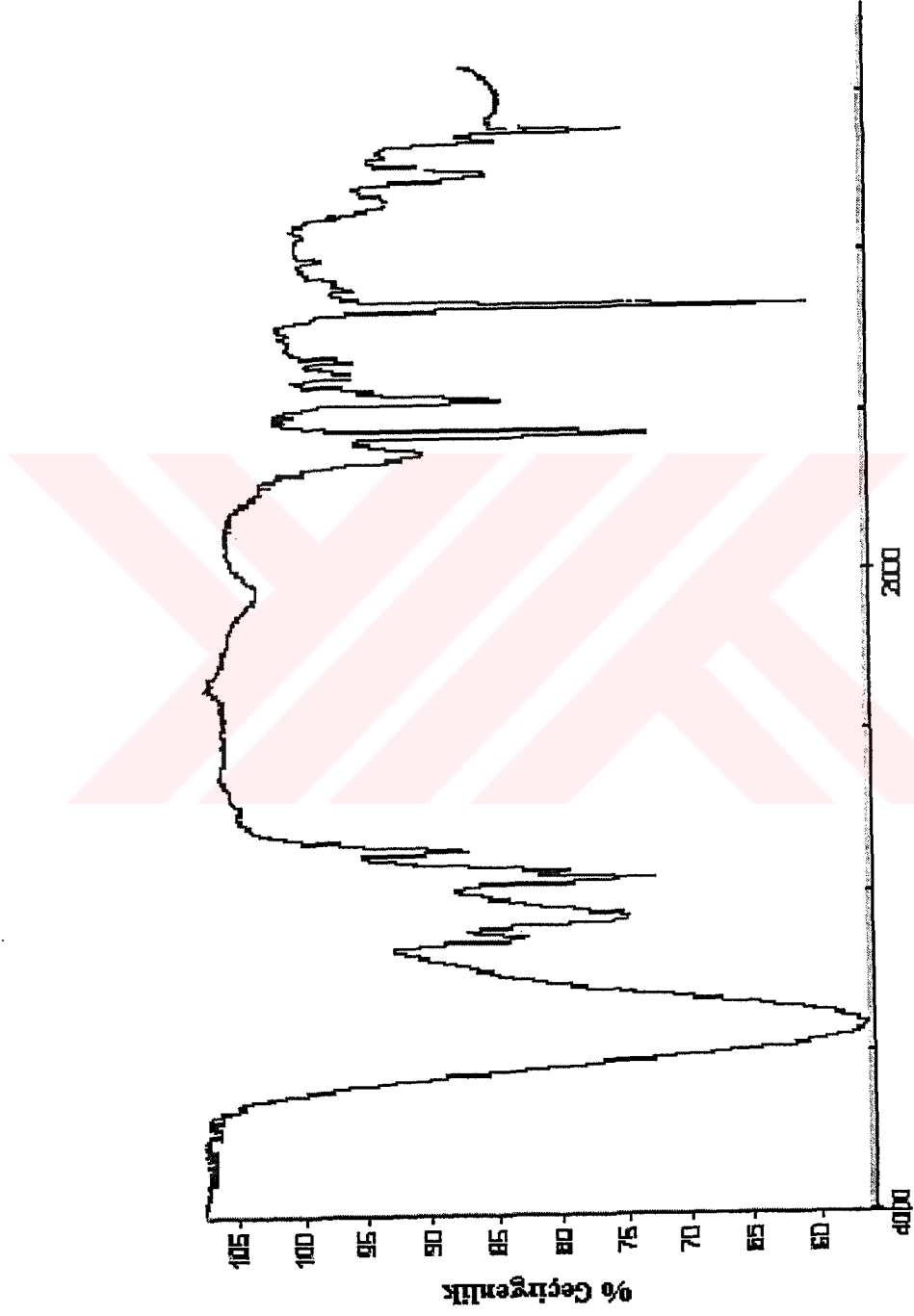
Bu bölümün ilk kısmında, materyal ve yöntem bölümünde sözü edilen yöntemlerle sentezlenen iyonik sıvıların deneysel olarak saptanan fiziksel özellikleri ve spektroskopik inceleme sonuçları verilmiştir. Sentezleri gerçekleştirilen bileşiklerin infrared (IR), termal gravimetrik analiz (TGA) ve differential scanning calorimetry (DSC) spektrum ve termogramları Aliğa-Petkim Analiz laboratuvarlarında, proton NMR spektrumları ise yurt dışında alınmıştır.

Bu çalışmada, deneysel kısımda açıkça belirtilen deney prosedürleri kullanılarak aşağıdaki tabloda yer alan iyonik sıvılar sentezlenmiş ve sentezleri gerçekleştirilen tüm bileşiklerin deneysel verileri aşağıdaki çizelgede verilmiştir.

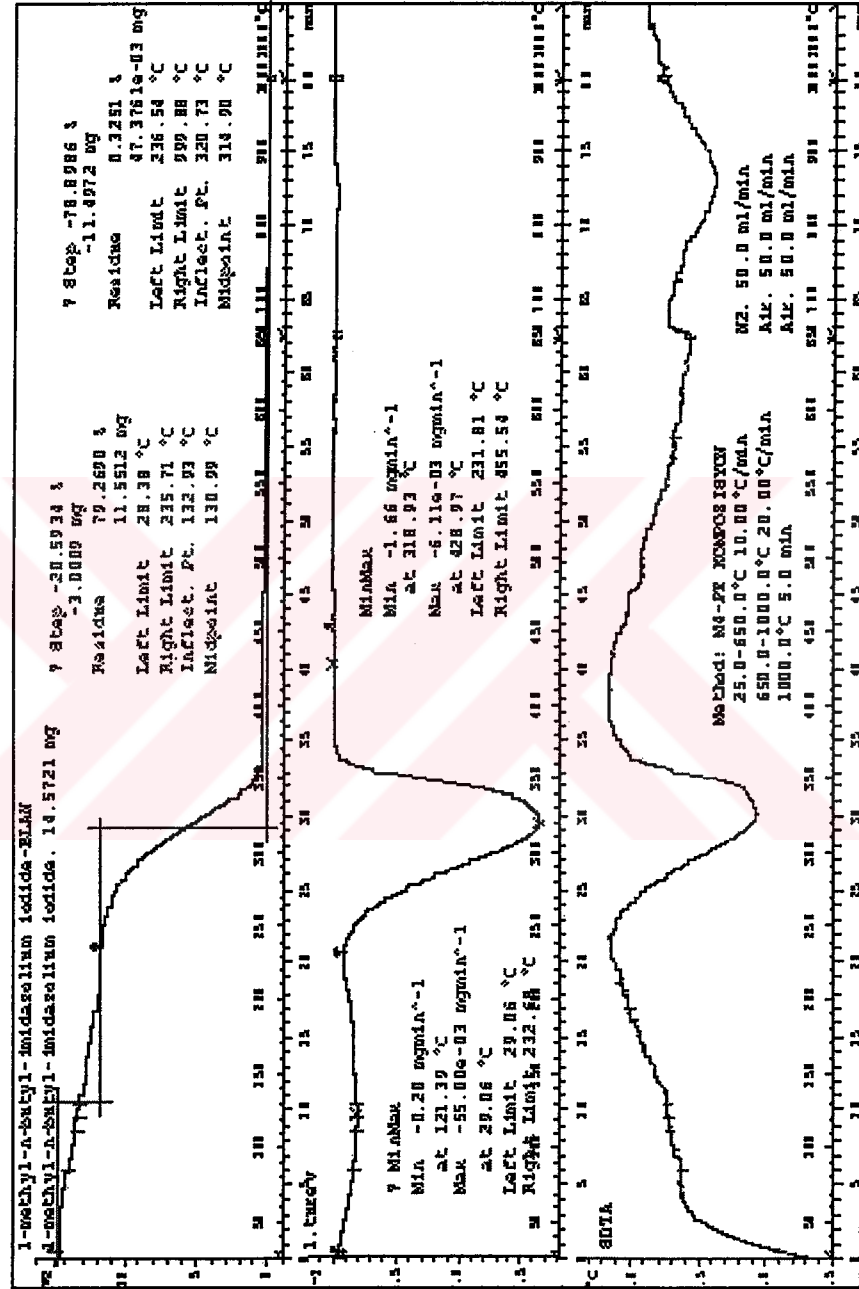
İyonik Sıvı	% Verim
1-metil-3-bütilimidazolyum iyodür	% 78
1-metil3-bütilimidazolyum bromür	% 85
1-metil-3-bütilimidazolyum tetrafloroborat	% 83
1-metil-3-bütilimidazolyum bis trifloro sülfonoimid	% 80
Tetraetilenglikol bis-(3-metilimidazolyum) diiyodür	% 75
N-metil-N-bütilpirrolidinyum iyodür	% 87
N-metil-N-bütilpirrolidinyum bromür	% 90
N-metil-N-bütilpirrolidinyum tetrafloroborat	% 80



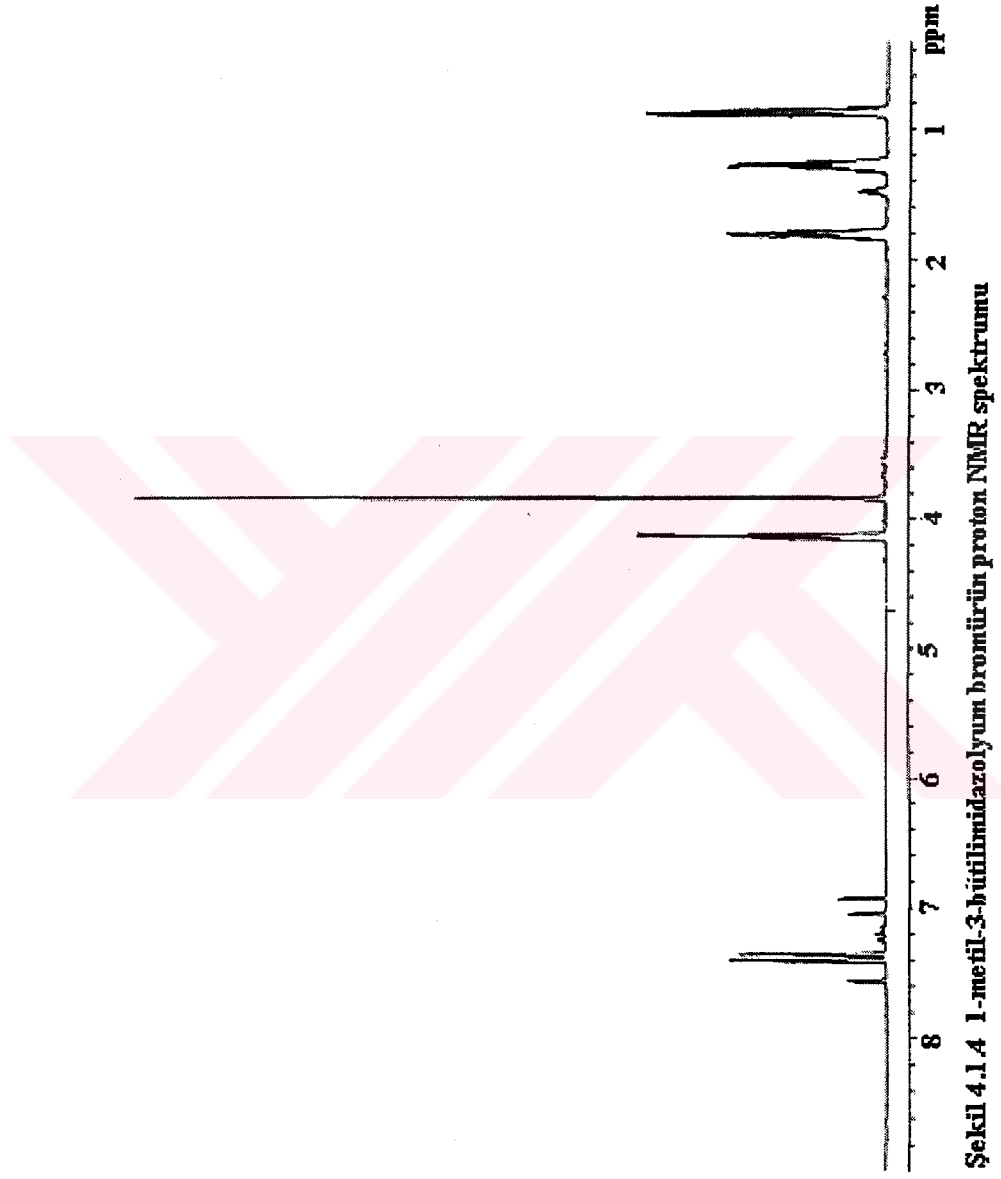
Şekil 4.1.1.1 -metil-3-butylimidazolium iyodürün proton NMR spektrumu



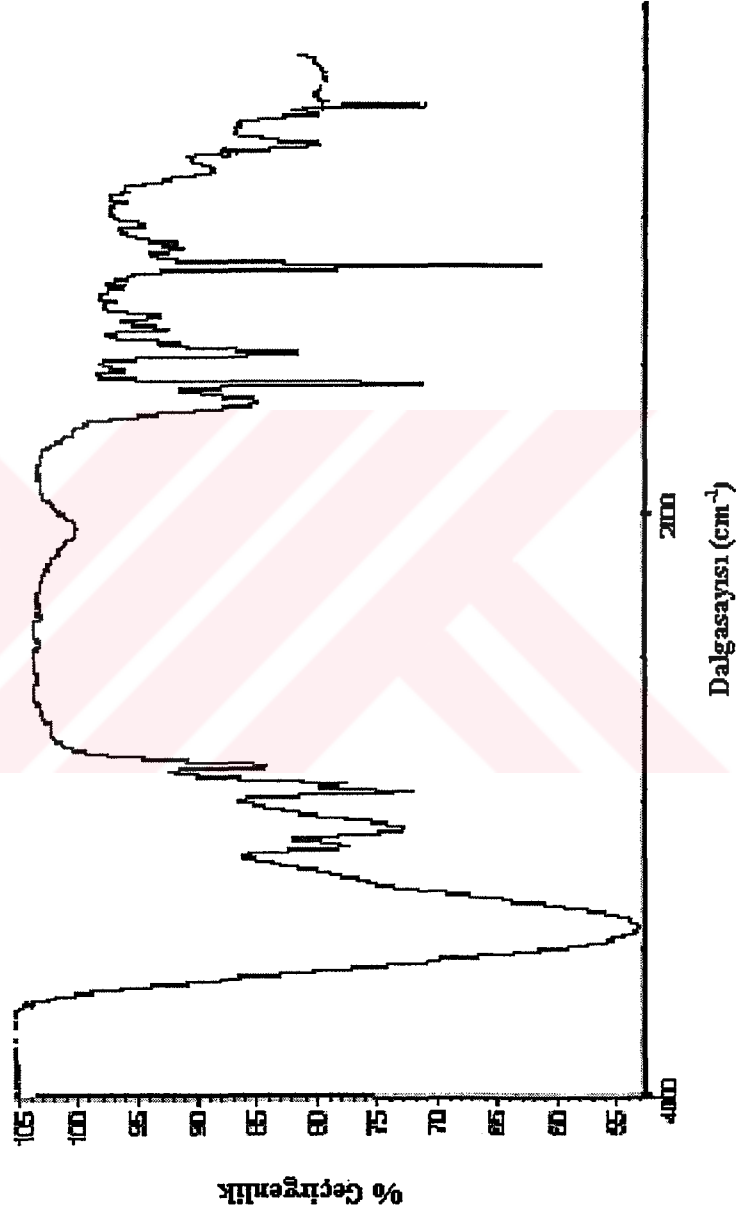
Şekil 4.1.2 1-metil-3-bütülimidazolium iyodürün infrared spektrumu



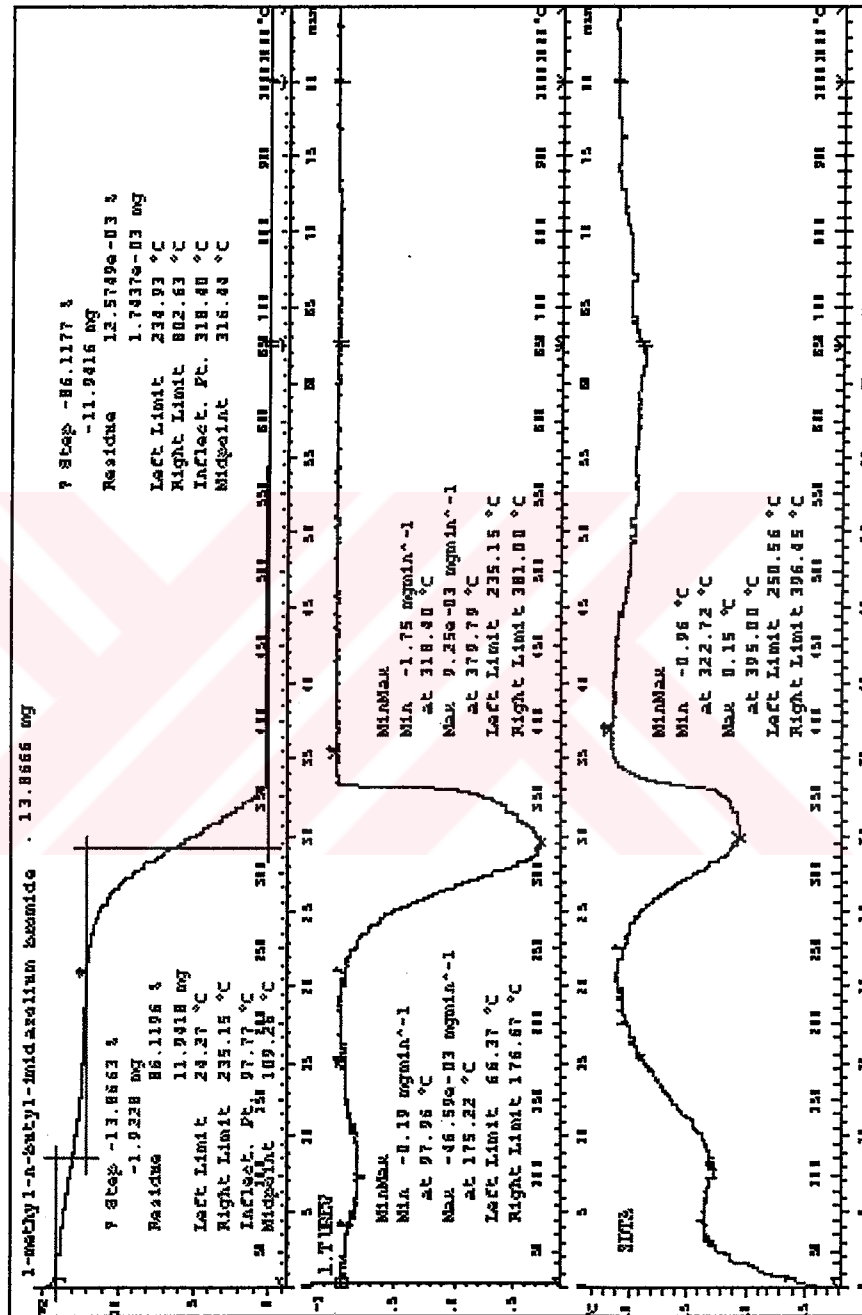
Şekil 4.1.3 1-metil-3-butimidazolium iyodürün termal gravimetrik analiz (TGA) grafiği



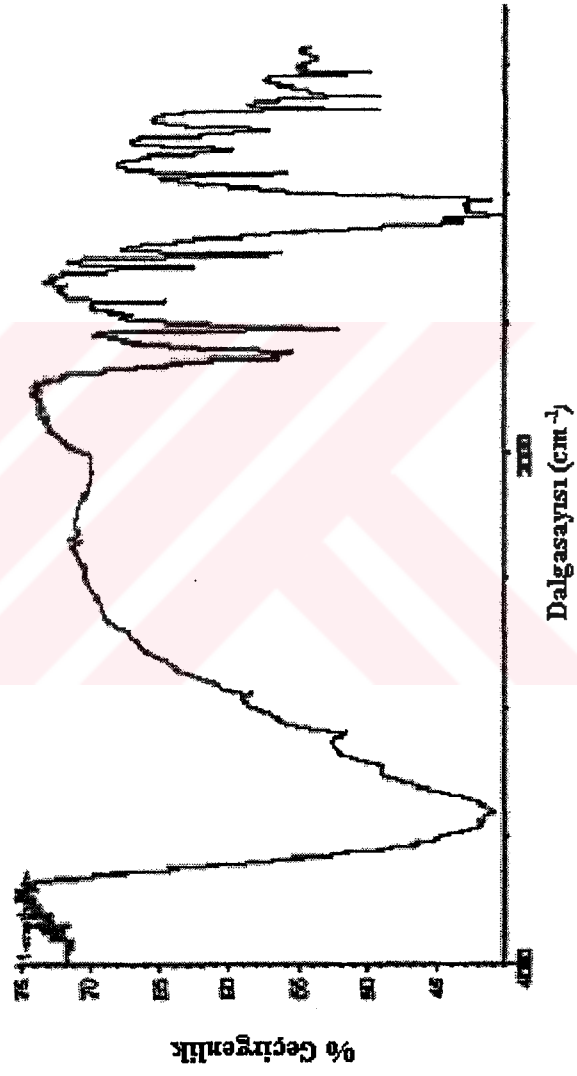
Şekil 4.1.4 1-metil-3-butylimidazolyum bromürün proton NMR spektrumu



Şekil 4.1.5 1-metil-3-bütülimidazolium bromürün infrared spektrumu



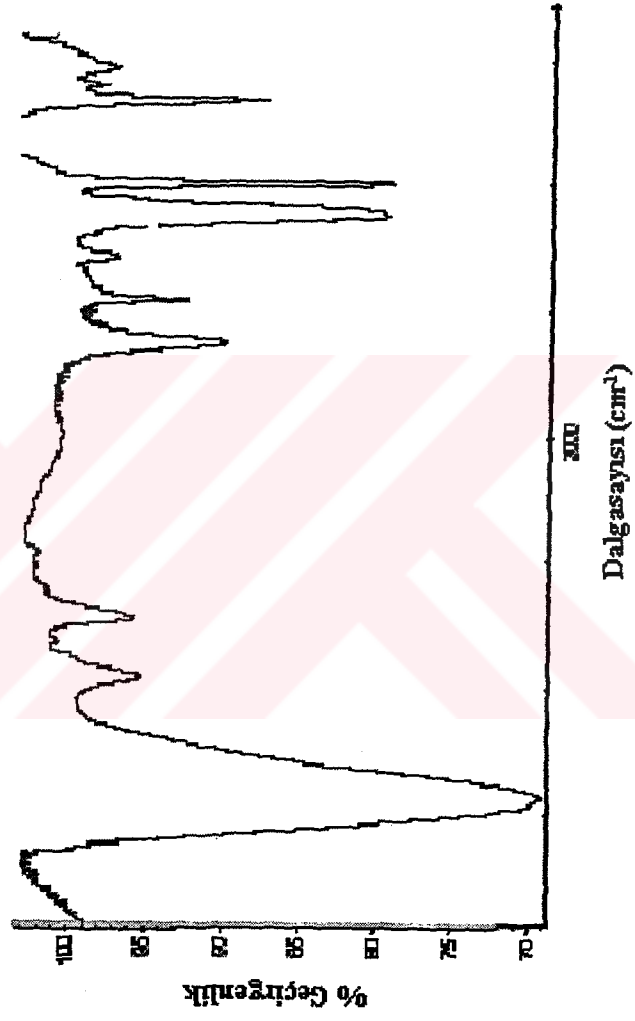
Şekil 4.1.6 1-metil-3-bütülimidazolium bromürün termal gravimetrik analiz (TGA) grafiği



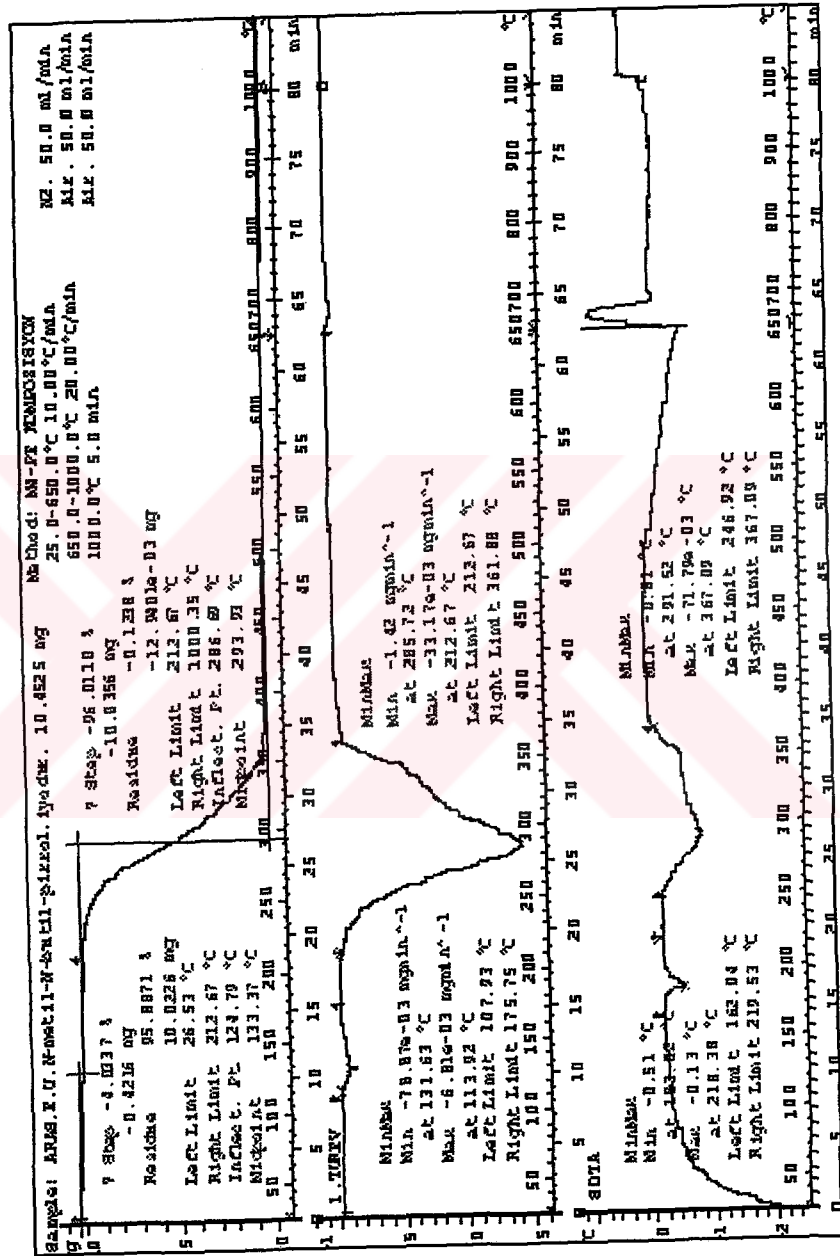
Şekil 4.1.1.7 1-metil-3-hütilimidazolium tetrafloroboratın infrared spektrumu



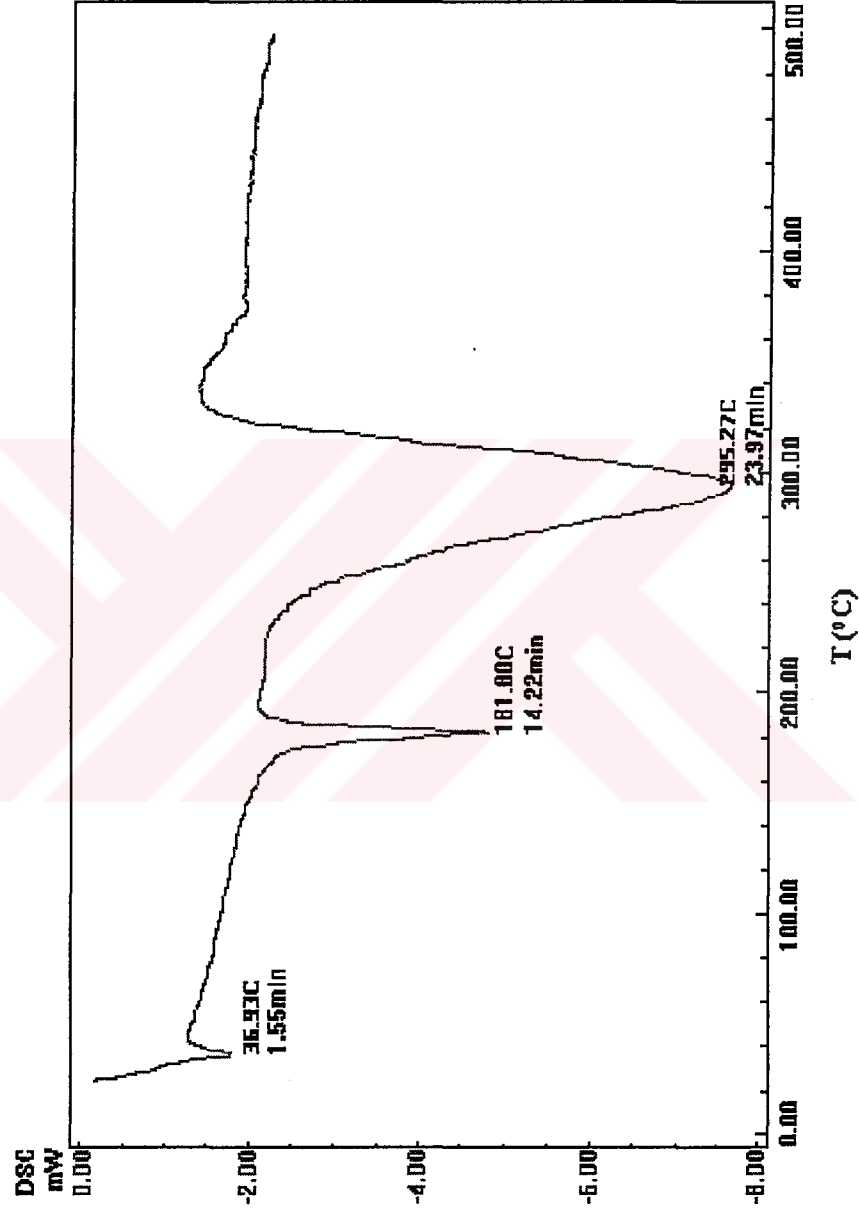
Şekil 4.1.8 Tetraetilenglikol bis-(3-metil-imidazolium) dihidrojen fosfatın infrared spektrumu



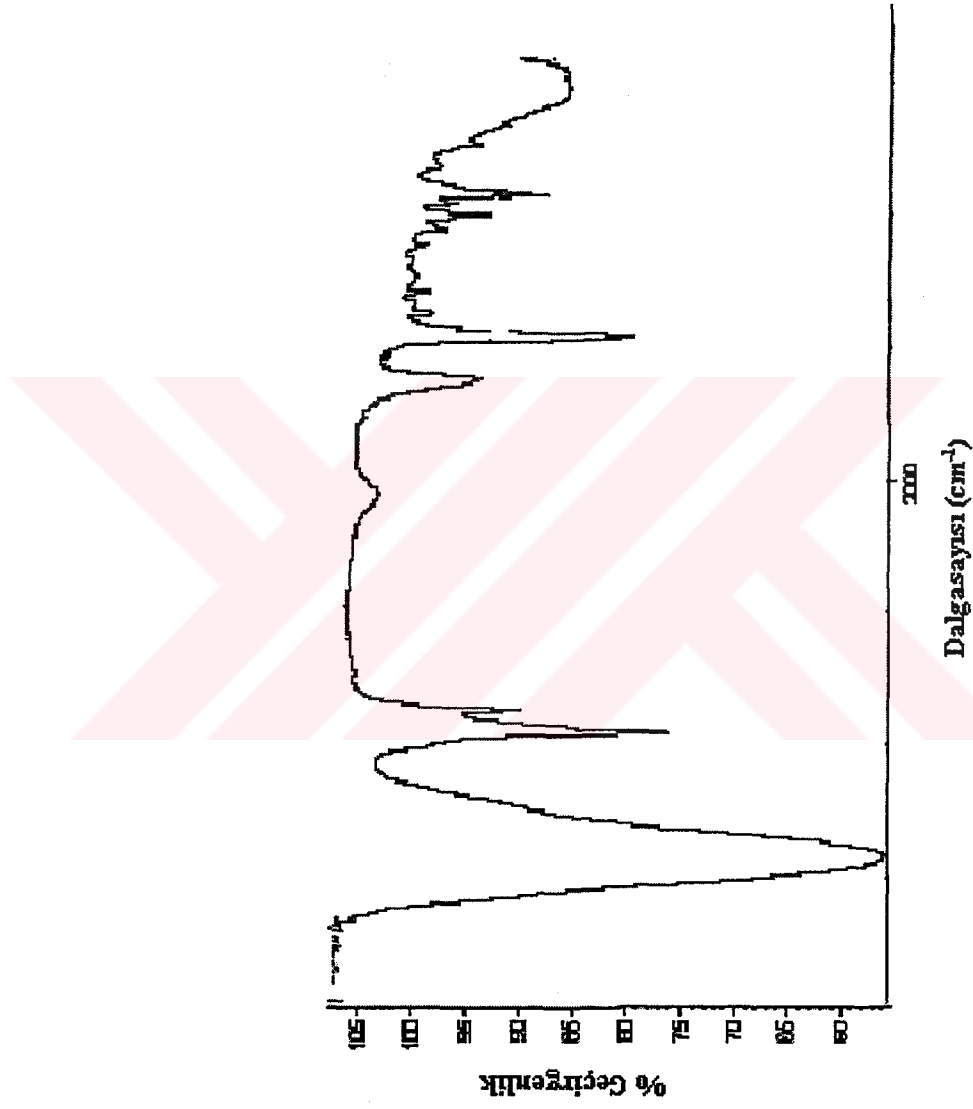
Şekil 4.1.9 N-metil-N-bütülpirrolidinyum iyodürün infrared spektrumu



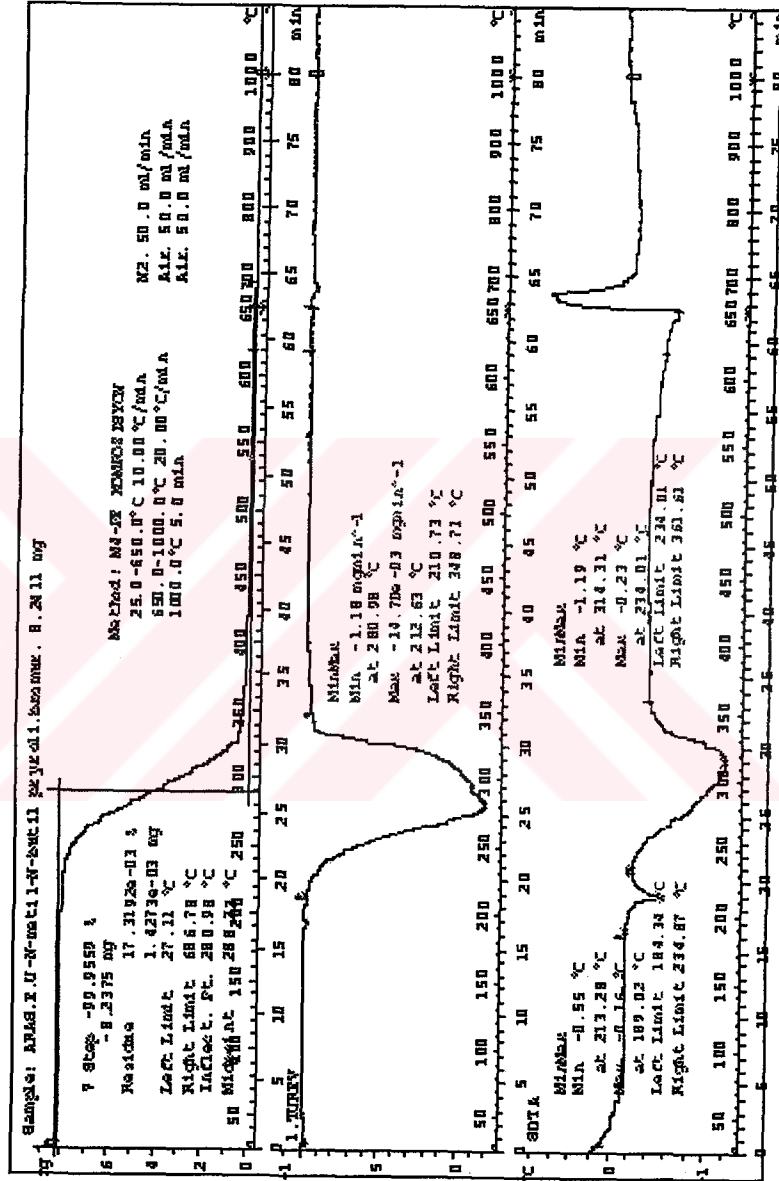
Şekil 4.1.10 N-metil-N-bütilpirrolidinyum iyodürün termal gravimetrik analiz (TGA) grafiği



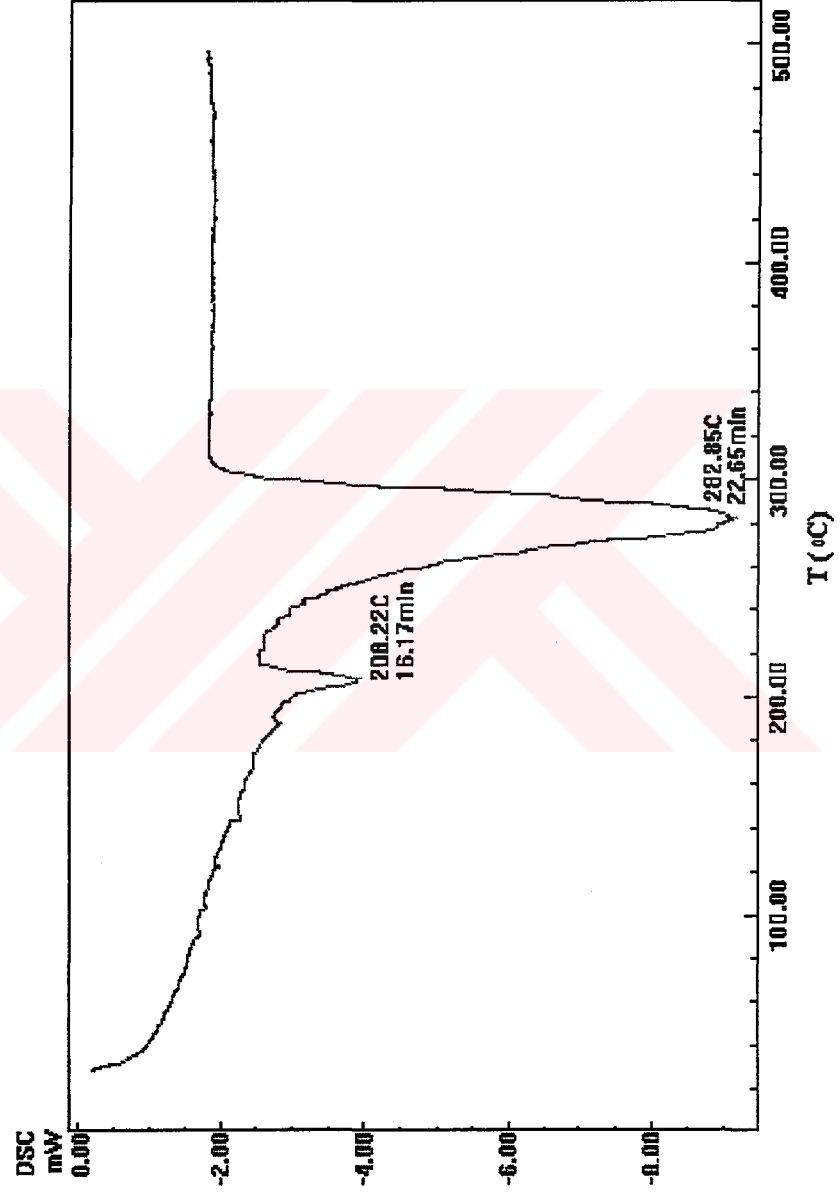
Şekil 4.1.1.1 N-metil-N-bütülpirrolidinyum iyodürün DSC grafiği



Şekil 4.1.1.2 N-metil-N-bütülpirrolidinyum bromürün infrared spektrumu



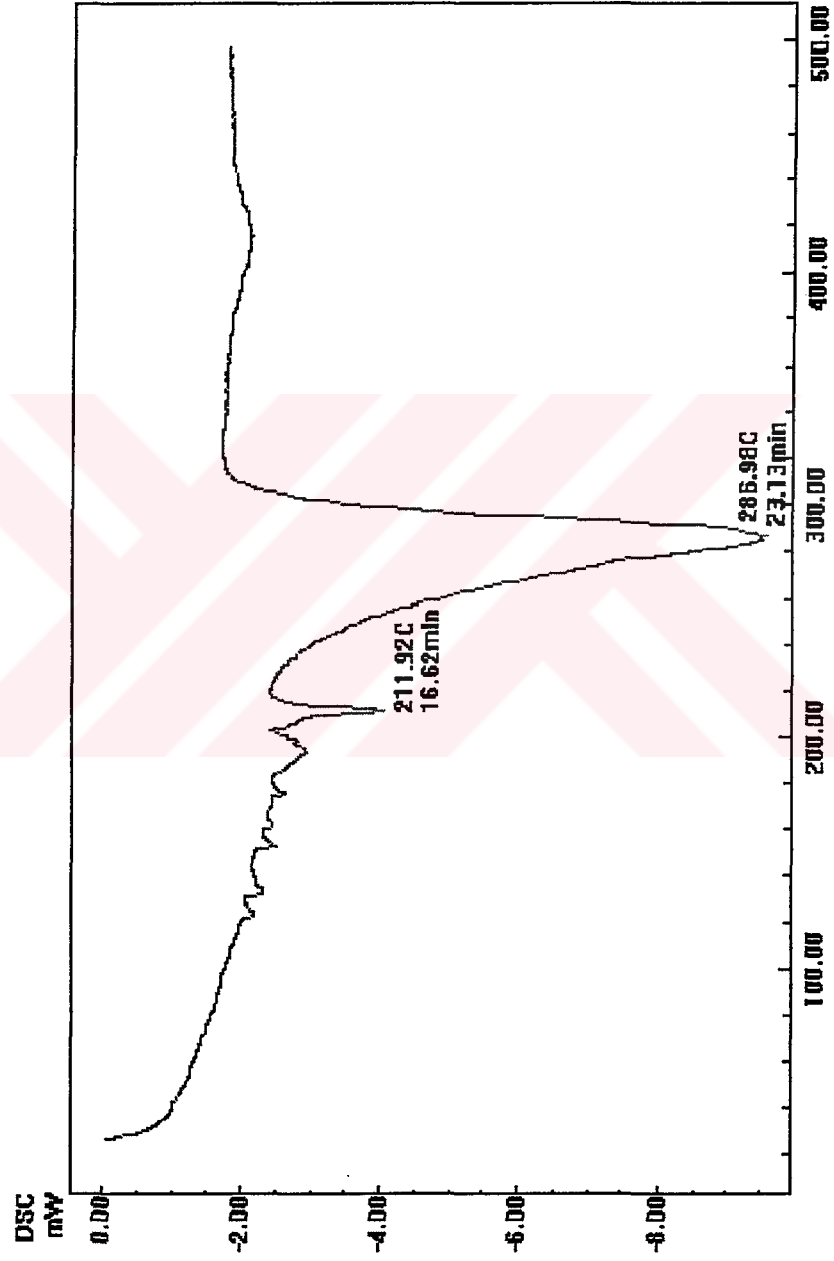
Şekil 4.1.1.13 N-metil-N-bütülpirrolidinyum bromürün termal gravimetrik analiz (TGA) grafiği



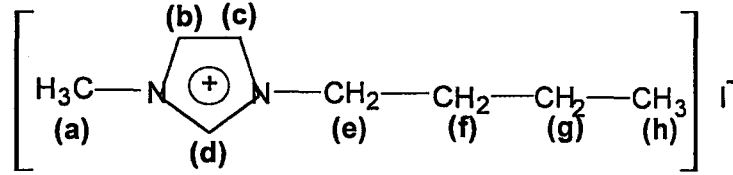
Şekil 4.1.14 N-metil-N-butilpirrolidinyum bromürün DSC grafiği



Şekil 4.1.15 N-metil-N-bütülpirrolidinyum tetraflorboratın infrared spektrumu



Şekil 4.1.17 N-metil-N-bütülpirrolidinyum tetrafloroboratin DSC grafiği



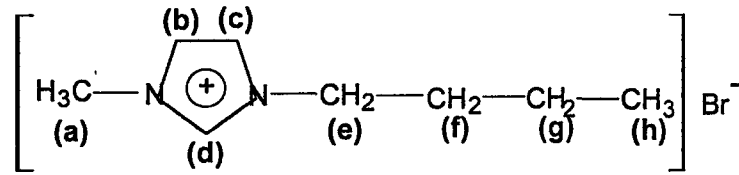
1-metil-3-bütilimidazolyum iyodür

Tablo 4.1.1 1-metil-3-bütilimidazolyum iyodürün proton NMR spektrum verileri

CH ₃ -N	(a)	$\delta = 3.82$ ppm	(3H)	singlet
=CH	(b)	$\delta = 6.93$ ppm	(1H)	dublet
=CH	(c)	$\delta = 7.05$ ppm	(1H)	dublet
=CH	(d)	$\delta = 7.56$ ppm	(1H)	singlet
-CH ₂	(e)	$\delta = 4.14$ ppm	(2H)	triplet
-CH ₂	(f)	$\delta = 1.80$ ppm	(2H)	pentet
-CH ₂	(g)	$\delta = 1.29$ ppm	(2H)	hekstet
-CH ₃	(h)	$\delta = 0.87$ ppm	(3H)	triplet

Tablo 4.1.2 1-metil-3-bütilimidazolyum iyodürün infrared spektrum verileri

(ν C-H aromatik)	3144-3081 cm ⁻¹
(ν C-H alifatik)	2960-2935 cm ⁻¹
(ν C=N aromatik)	1571 cm ⁻¹
(ν C=C aromatik)	1463 cm ⁻¹
(ν C-N alifatik)	1169 cm ⁻¹



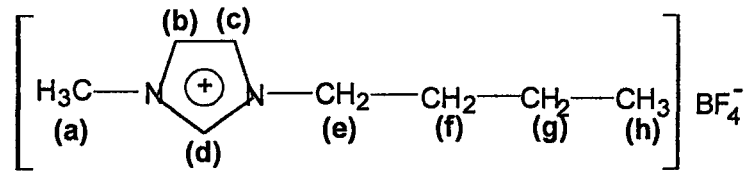
1-metil-3-bütülimidazolyum bromür

Tablo 4.1.3 1-metil-3-bütülimidazolyum bromürün proton NMR spektrum verileri

CH ₃ -N	(a)	$\delta = 3.83$ ppm	(3H)	singlet
=CH	(b)	$\delta = 6.94$ ppm	(1H)	dublet
=CH	(c)	$\delta = 7.05$ ppm	(1H)	dublet
=CH	(d)	$\delta = 7.57$ ppm	(1H)	singlet
-CH ₂	(e)	$\delta = 4.12$ ppm	(2H)	triplet
-CH ₂	(f)	$\delta = 1.80$ ppm	(2H)	pentet
-CH ₂	(g)	$\delta = 1.28$ ppm	(2H)	hektet
-CH ₃	(h)	$\delta = 0.87$ ppm	(3H)	triplet

Tablo 4.1.4 1-metil-3-bütülimidazolyum bromürün infrared spektrum verileri

(ν C-H aromatik)	3088 cm^{-1}
(ν C-H alifatik)	$2965-2875 \text{ cm}^{-1}$
(ν C=N aromatik)	1573 cm^{-1}
(C=C aromatik)	1465 cm^{-1}
(ν C-N alifatik)	1168 cm^{-1}



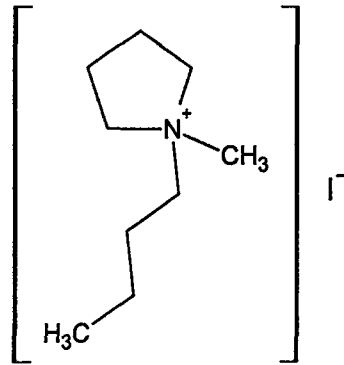
1-metil-3-bütilimidazolyum tetraflorborat

Tablo 4.1.5 1-metil-3-bütilimidazolyum tetraflorboratın proton NMR spektrum verileri

CH ₃ -N (a)	$\delta = 3.80$ ppm	(3H)	singlet
=CH (b)	$\delta = 7.18$ ppm	(1H)	dublet
=CH (c)	$\delta = 7.35$ ppm	(1H)	dublet
=CH (d)	$\delta = 8.43$ ppm	(1H)	singlet
-CH ₂ (e)	$\delta = 4.10$ ppm	(2H)	triplet
-CH ₂ (f)	$\delta = 1.80$ ppm	(2H)	pentet
-CH ₂ (g)	$\delta = 1.28$ ppm	(2H)	hekstet
-CH ₃ (h)	$\delta = 0.87$ ppm	(3H)	triplet

Tablo 4.1.6 1-metil-3-bütilimidazolyum tetraflorboratın infrared spektrum verileri

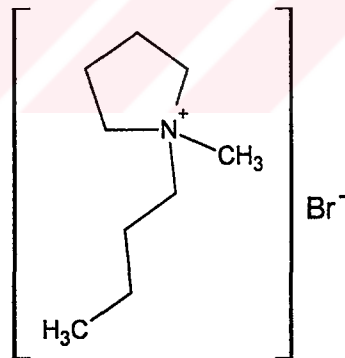
(ν C-H aromatik)	3088 cm^{-1}
(ν C-H alifatik)	$2965-2875 \text{ cm}^{-1}$
(ν C=N aromatik)	1573 cm^{-1}
(ν C=C aromatik)	1465 cm^{-1}
(ν C-N alifatik)	1168 cm^{-1}



N-metil-N-bütülpirrolidinyum iyodür

Tablo 4.1.7 N-metil-N-bütülpirrolidinyum iyodürün infrared spektrum verileri

(ν C-H aromatik)	2961-2826 cm^{-1}
(ν C-N alifatik)	1468 cm^{-1}
(ν C-Califatik)	1009 cm^{-1}



N-metil-N-bütülpirrolidinyum bromür

Tablo 4.1.8 N-metil-N-bütülpirrolidinyum bromürün infrared spektrum verileri

(ν C-H aromatik)	2963-2874 cm^{-1}
(ν C-N alifatik)	1471 cm^{-1}
(ν C-Califatik)	1007 cm^{-1}

Tablo 4.1.9 İmidazolyum Tuzlarının Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları

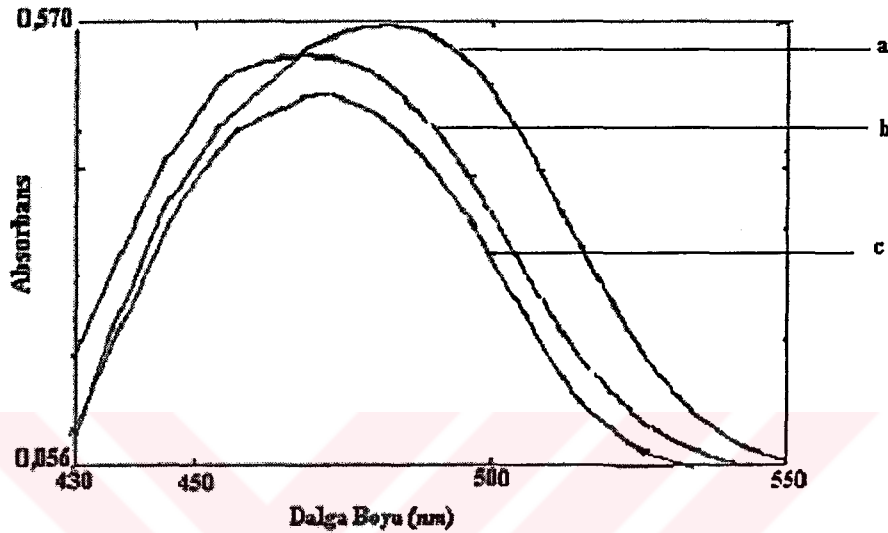
İyonik sıvı	Bozunma sıcaklığı (°C)
1-metil-3-bütilimidazolyum iyodür	318
1-metil-3-bütilimidazolyum bromür	320
1-metil-3-bütilimidazolyum tetrafloroborat	373

Tablo 4.1.10 Pirrolidinyum Tuzlarının Termal Gravimetrik Analiz Sonuçları

İyonik sıvı	Bozunma sıcaklığı (°C)
N-metil-N-bütilpirrolidinyum iyodür	300
N-metil-N-bütilpirrolidinyum bromür	320
N-metil-N-bütilpirrolidinyum tetrafloroborat	325

4.2 İyonik Sıvılar içerisinde gerçekleştirilen spektroskopik çalışmalar ve fotoprosesler

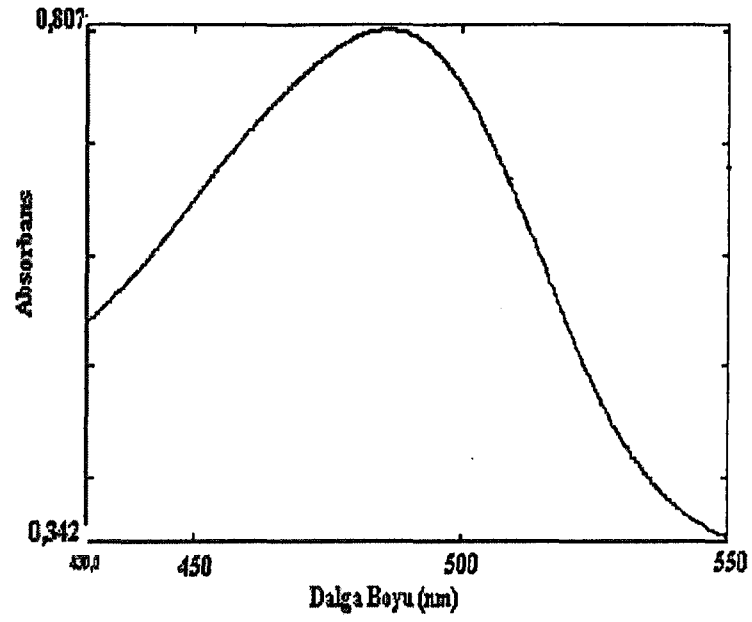
4.2.1 UV-Vis Spektroskopik Çalışmaları



Şekil 4.2.1 Sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun iyonik sıvılar içerisindeki UV absorpsiyon spektrumu (a= 1-metil-3-bütylimidazolyum iyodür b=1-metil-3-bütylimidazolyumbromür c=1-metil-3-bütylimidazolyumtetrafloroborat)

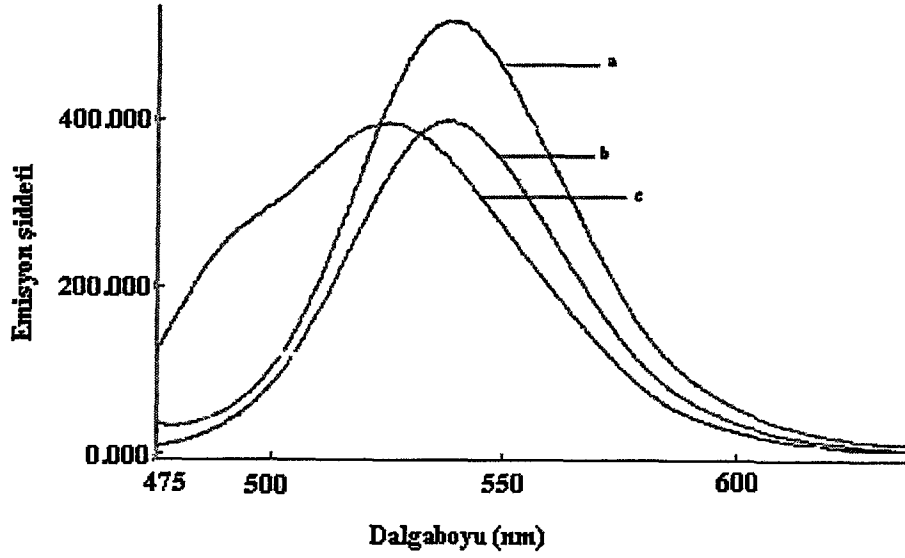
Tablo 4.2.1 Sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun iyonik sıvılar içerisindeki UV-VIS spektroskopik verileri

	λ_{\max} (nm)	Absorbans
1-metil-3-bütylimidazolyum iyodür	485	0.570
1-metil-3-bütylimidazolyum bromür	470	0.410
1-metil-3-bütylimidazolyum tetrafloroborat	465	0.550
Tetraetilenglikol bis-(3-metilimidazolyum) diiyodür	495	0.807

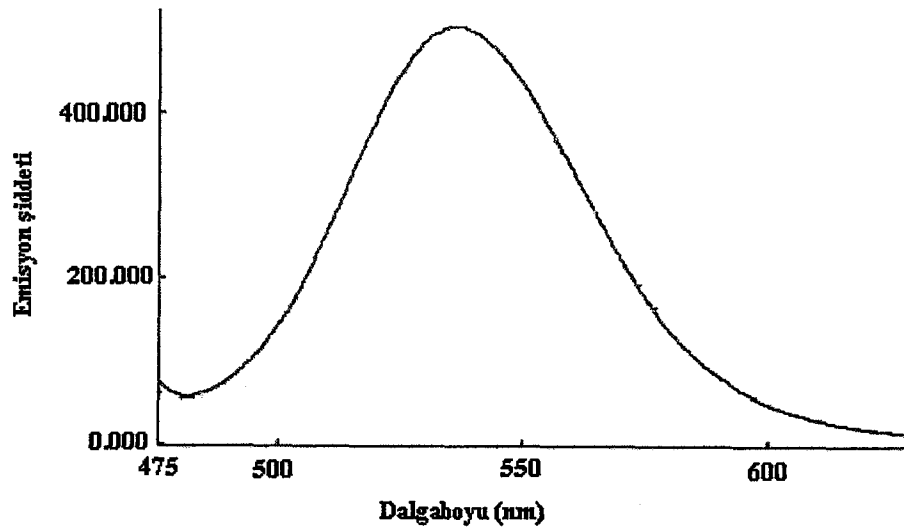


Şekil 4.2.2 Sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun tetraetilenglikol bis-(3-metil-imidazolyum) diiyodür içerisindeki UV absorpsiyon spektrumu

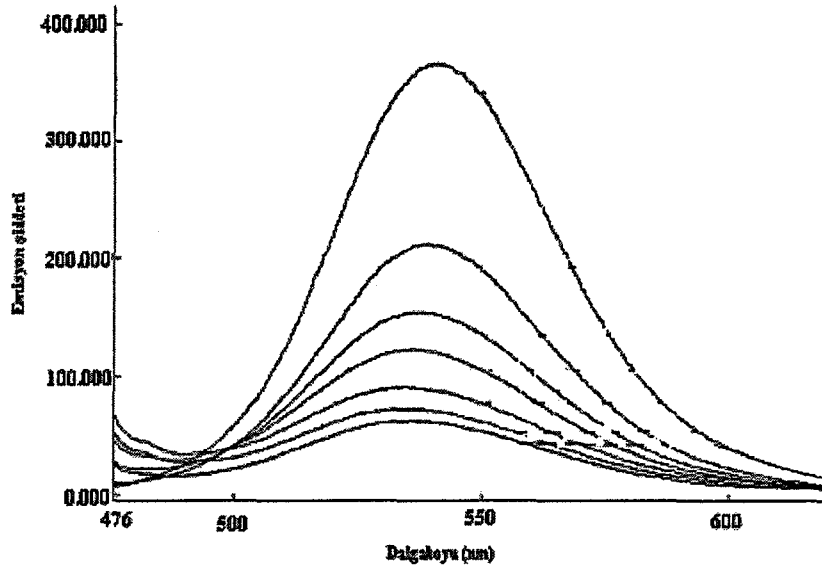
4.2.2 Emisyon Spektroskopik Çalışmaları



Şekil 4.2.3 Sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun iyonik sıvılar içerisindeki emisyon spektrumu (a= 1-metil-3-bütilimidazolyum tetrafloroborat b= 1-metil-3-bütilimidazolyum iyodür c= 1-metil-3-bütilimidazolyum bromür)

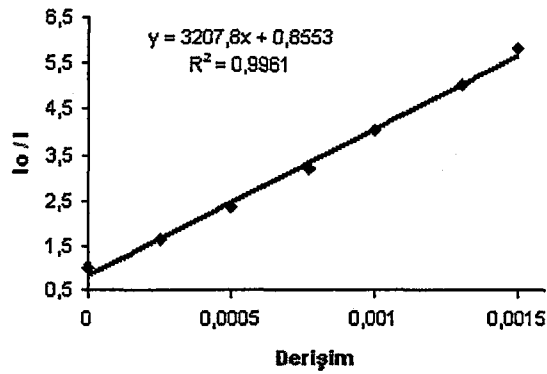


Şekil 4.2.4 Sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun tetraetilenglikol bis-(3-metil-imidazolyum) diiyodür içerisindeki emisyon spektrumu

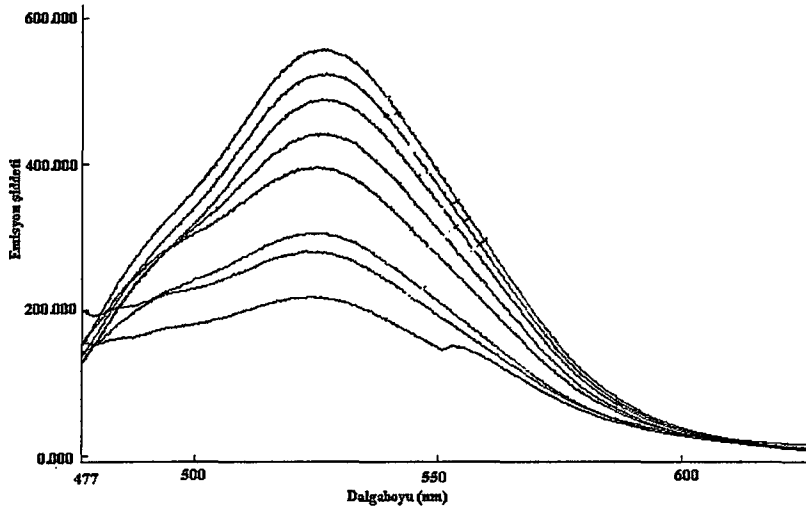


Şekil 4.2.5 1-metil-3-bütylimidazolyum iyodür içerisinde sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO' nun perklorik asit ile sönmülmesi

Derişim (M)	Emisyon şiddeti
-	$366 \cdot 10^3$
$2.5 \cdot 10^{-4}$	$210 \cdot 10^3$
$5 \cdot 10^{-4}$	$155 \cdot 10^3$
$7.7 \cdot 10^{-4}$	$115 \cdot 10^3$
$10 \cdot 10^{-4}$	$91 \cdot 10^3$
$13 \cdot 10^{-4}$	$73 \cdot 10^3$

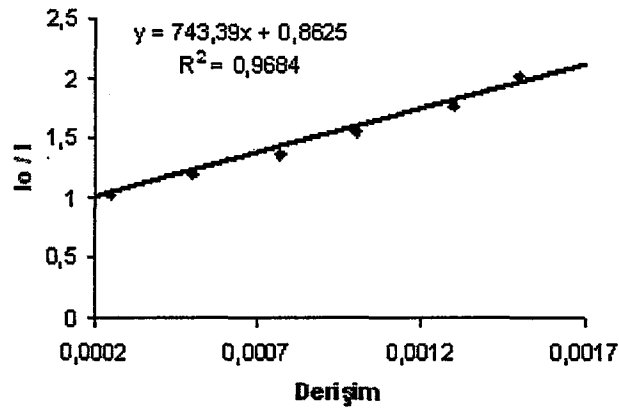


Şekil 4.2.6 1-metil-3-bütylimidazolyum iyodür içerisinde DPO'nun perklorik asit ile yapılan sönmülmenin Stern Volmer eşitliği

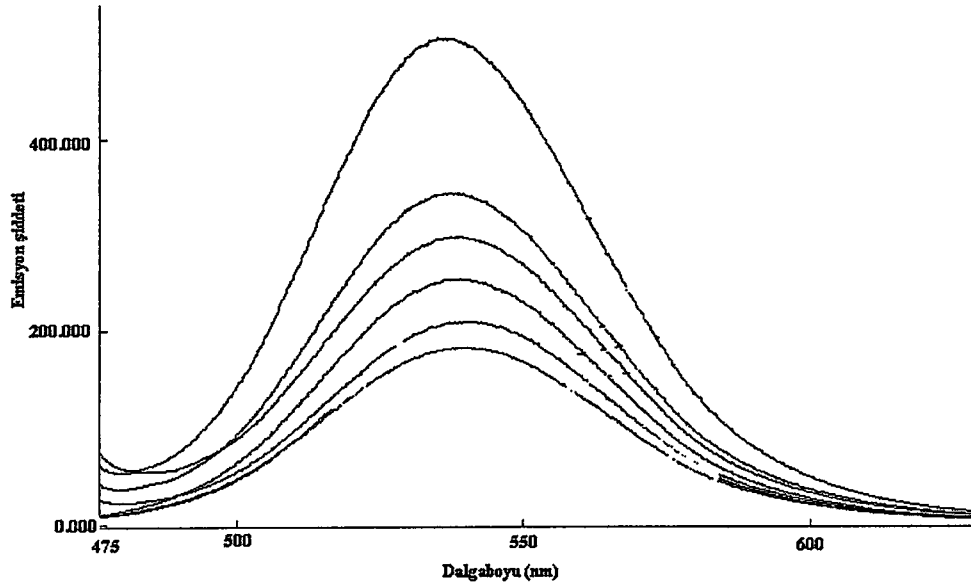


Şekil 4.2.7 1-metil-3-bütylimidazolyum bromür içerisindeki sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun perklorik asit ile sönümlenmesi

Derişim (M)	Emisyon şiddeti
-	555 10^3
2.5 10^{-4}	540 10^3
5 10^{-4}	465 10^3
7.7 10^{-4}	410 10^3
10 10^{-4}	360 10^3
13 10^{-4}	315 10^3
15 10^{-4}	277 10^3

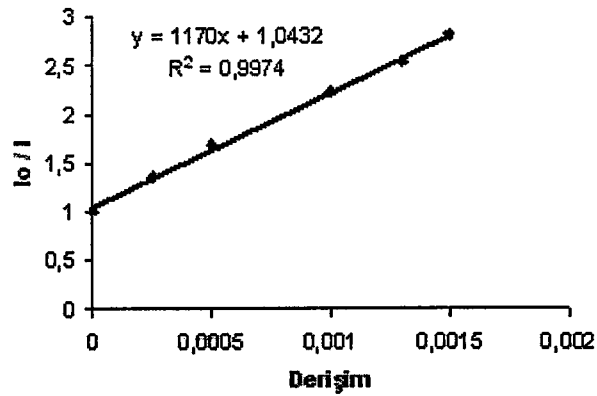


Şekil 4.2.8 1-metil-3-bütylimidazolyum bromür içerisinde DPO'nun perklorik asit ile yapılan sönümlenmenin Stern Volmer eşitliği

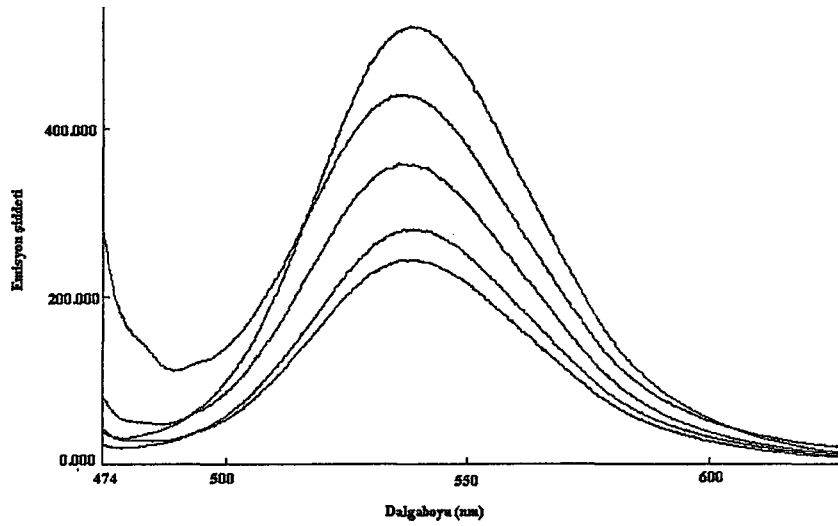


Şekil 4.2.9 Tetraetilenglikol bis-(3-metilimidazolyum) diiyodür içerisinde sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun perklorik asit ile sönümlenmesi

Derişim (M)	Emisyon şiddeti
-	505 10^3
2.5 10^{-4}	375 10^3
5 10^{-4}	300 10^3
10 10^{-4}	250 10^3
13 10^{-4}	208 10^3
15 10^{-4}	180 10^3

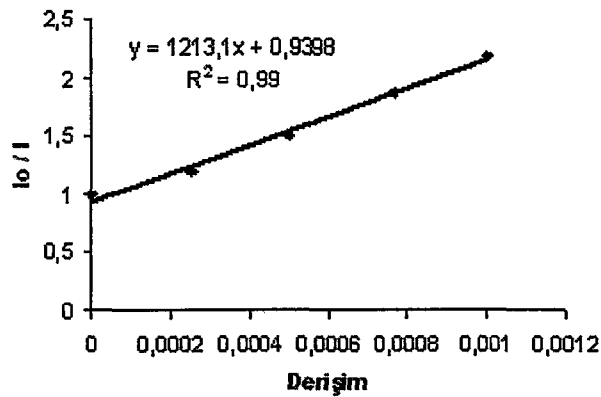


Şekil 4.2.10 Tetraetilenglikol bis (3-metilimidazolyum) diiyodür içerisinde DPO'nun perklorik asit ile yapılan sönümlenmenin Stern Volmer eşitliği

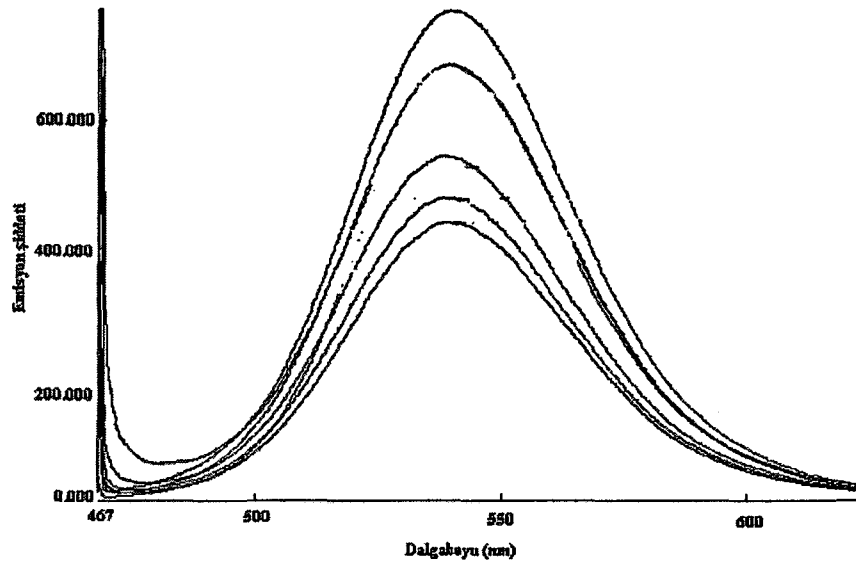


Şekil 4.2.11 1-metil-3-bütilimidazolyum tetrafloroborat içerisinde sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun perklorik asit ile sönmülmesi

Derişim (M)	Emisyon şiddeti
-	525 10^3
2.5 10^{-4}	440 10^3
5 10^{-4}	350 10^3
7.7 10^{-4}	280 10^3
10 10^{-4}	240 10^3

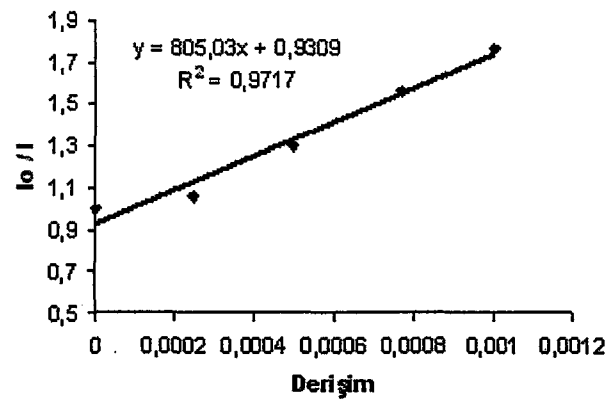


Şekil 4.2.12 1-metil-3-bütilimidazolyum tetrafloroborat içerisinde DPO'nun perklorik asit ile yapılan sönmülmenin Stern Volmer eşitliği



Şekil 4.2.13 1-metil-3-bütilimidazolyum tetrafloroborat içerisinde sol-gel matrikse immobilize edilmiş DPO'nun tetrabütilamonyum hidroksit ile yapılan sönümlenmesi

Derişim (M)	Emisyon şiddeti
-	$670 \cdot 10^3$
$2.5 \cdot 10^{-4}$	$638 \cdot 10^3$
$5 \cdot 10^{-4}$	$515 \cdot 10^3$
$7.7 \cdot 10^{-4}$	$440 \cdot 10^3$
$10 \cdot 10^{-4}$	$400 \cdot 10^3$

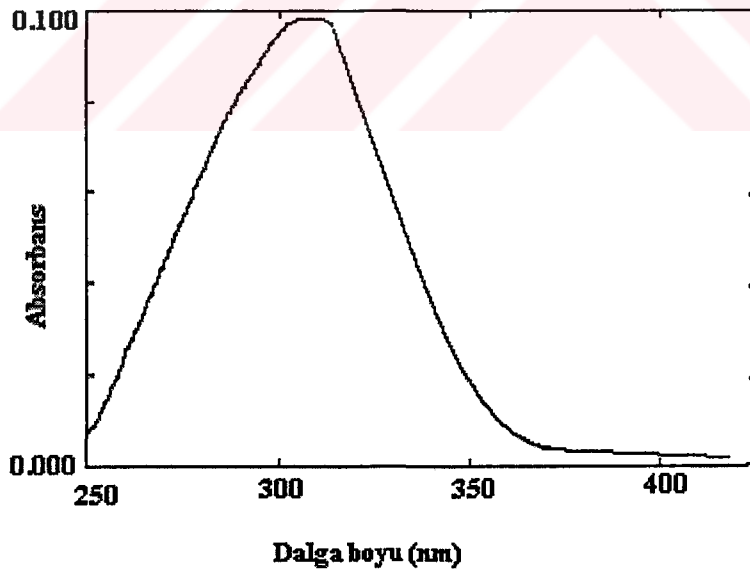


Şekil 4.2.14 1-metil-3-bütilimidazolyum tetrafloroborat içerisinde DPO'nun tetrabütilamonyum hidroksit ile yapılan sönümlenmenin Stern Volmer eşitliği

Tablo 4.2.2 DPO'nun iyonik sıvılar içerisinde elde edilen floresans sönümlenme sabitleri

İyonik sıvı	k_q (L mol ⁻¹ s ⁻¹)
1-metil-3-bütilimidazolyum iyodür	2.00×10^{12}
1-metil-3-bütilimidazolyum bromür	4.6×10^{11}
1-metil-3-bütilimidazolyum tetrafloroborat (asit katalizli)	7.58×10^{11}
1-metil-3-bütilimidazolyum tetrafloroborat (baz katalizli)	5.03×10^{11}
Tetraetilenglikol bis-(3-metilimidazolyum) diiyodür	7.3×10^{11}

4.2.3 α - Terpinenin Fotooksidasyon Çalışması



Şekil 4.2.15 p-simenin UV-VIS absorpsiyon spektrumu

Bölüm 5

TARTIŞMA

Bu çalışmanın ilk bölümünde, deneysel kısımda açıkça belirtilen deney prosedürler kullanılarak iyonik sıvılar sentezlenmiş, yine bulgular kısmında sonuçları verilen spektroskopik yöntemler kullanılarak yapıları karakterize edilmiştir. Termogravimetrik yöntemlerle de termal davranışları ortaya konmuştur.

Sentezlenen iyonik sıvılar, pek çok organik ve inorganik reaksiyonlarda, yüksek sıcaklıklara çıkılması gerektiğinde ve suya alternatif olarak polar ortama gereksinim duyulduğunda organik çözücülere göre büyük avantajlar sağlamaktadırlar.

Çalışmanın ikinci bölümünde ise, çözücü olarak iyonik sıvılar kullanılarak spektroskopik çalışmalar yapılmış ve fotoprosesler incelenmiştir. Sulu ortam yerine, susuz ortam çözücüsü olarak iyonik sıvıların kullanılması, sulu fazda yada organik çözücü içerisinde gerçekleştirilemeyen yada zorluklar yaşanan organik ve inorganik donör ve akseptörlere karşı enerji ve elektron transferlerinin gerçekleştirilmesine olanak sağlamıştır. Daha önce grubumuz tarafından yapılan fotoorganik sentez çalışmalarının organik çözücüler içerisinde yapılması kullanılan fotosensitizörlere de doğal olarak sınırlamalar getirmekteydi. Perilen diimidler gibi kuvvetli florofor olan pekçok organik fotosensitizörün organik çözücüler içerisinde çözünürlüklerinin düşük olması çalışma zorluğu yaratmaktaydı. Sulu ortamda çözünen tuz yapısı içeren fotosensitizörler ise organik faz içerisinde çözünmediklerinden fotoorganik sentezlerde fotokataliz olarak kullanılamamaktaydı. Çalışmanın bu kısmında iyonik sıvıların fotosentez ve fotoproseslerde verimliliği ve uyumluluğu ortaya konulmuştur. Tuz yapısı içeren organik fotosensitizörlerin fotodönüşümlerde ve diğer fotoproseslerde yeni bir iyonik ortam olarak kullanılabilirliği saptanmıştır.

Söz konusu amaçlar doğrultusunda yapılan ilk çalışma bölüm 4.2’de ayrıntısı ile söz edilen fotoprosesdir. Sol-gel matrikse immobilize edilmiş 4-(p-N,N-dimetilaminofenilmetilen)2-fenil-5-oxazon (DPO) boyasının iyonik sıvılar içerisindeki spektroskopik davranışları incelenmiştir. İyonik sıvılar içerisindeki DPO boyasının maksimum absorpsiyon dalga boyu değerleri sırasıyla 1-metil-3-butylimidazolyum tetrafloroborat içerisinde 465 nm, 1-metil-3-butylimidazolyum bromür içerisinde 470 nm, 1-metil-3-butylimidazolyum iyodür içerisinde 485 nm ve tetraetilenglikol bis-(3-metylimidazolyum) diiyodür içerisinde ise 495 nm olarak saptanmıştır. Bu sıraya göre iyonik sıvılar içerisinde batokromik etkinin gözlenmesi iyonik sıvıların polaritelerinin artmasıyla ilişkilidir. K.Ertekin ve arkadaşları tarafından daha önce yapılan çalışmada, immobilize edilmiş DPO boyasının sol-gel matrikste sulu ortamda çekilen UV-Vis spektrumunda, maksimum absorpsiyon yaptığı dalga boyu 492 nm olarak rapor edilmiştir. Bu sonuç, iyonik sıvılardan özellikle grubumuz tarafından ilk defa sentezlenen tetraetilenglikol bis-(3-metylimidazolyum) diiyodür içerisinde yapılacak çalışmaların sulu ortam ile aynı polariteye sahip olduğunu göstermektedir.

İyonik sıvıların emisyon spektrumları da incelenmiş ve absorpsiyon spektrumlarında gözlenen benzer çözücü etkileri maksimum emisyon dalga boylarında da saptanmıştır.

Sol-gel’e immobilize edilmiş DPO’nun iyonik sıvılar içerisinde yapılan enerji transfer çalışmaları ise, susuz ortam asit ve bazları olan perklorik asit ve tetrabutylamonyum hidroksit ile titre edilerek gerçekleştirilmiştir. Daha önce K.Ertekin ve arkadaşları tarafından sulu ortamda inorganik asitlerle yapılan sönümlenme çalışmasına göre, iyonik sıvılar içerisinde susuz ortam asidi olan perklorik asit ile titrasyonundan alınan sonuçlarda, DPO sensitizörü matriks ve çözücü uyumluluğu açısından çok daha iyi sonuçlar vermiştir. Ancak sensitizörün rejenerasyonunda geçen süre sulu ortamda 5 dakika civarında iken, iyonik sıvılarda sonifiye etmeden normal şartlarda 10 dakikayı bulmaktadır. Yine aynı çalışmada ilk döngüde rejenerasyon 10% kayıpla gerçekleşmekte ancak iyonik sıvılar içerisinde bu oran 20%’ye çıkmaktadır. Alınan bu sonuç şöyle yorumlanabilir. Sönümlenme

çalışmalarında kullanılan iyonik sıvılar imidazolyum halkası içerdiklerinden DPO ile iyonik sıvının kendisi de enerji transferi yoluyla, bir miktar bimoleküler sönmüleme gerçekleştirerek sensitizörün yanıtını etkilemektedir. Bunun da 10% civarında olduğu sanılmaktadır. Söz konusu bu kıstaslar göz önünde bulundurulduğunda sensitizör yanıtının iyonik sıvılar içerisinde tekrarlanabilirliği oldukça iyidir. İyonik sıvılarda katyon olarak kullanılan organik kısım aromatik yapı içermeyen türler ile oluşturulduğunda söz konusu bimoleküler etkileşim ortadan kalkacak ve sensitizörün cevabı da çok daha iyi olacaktır.

İyonik sıvı ortam olarak kullanılan 1-metil-3-bütylimidazolyum tuzlarının içerisinde gerçekleştirilen sönmüleme çalışmalarında Stern Volmer eşitliği kullanılarak saptanan sönmüleme hız sabitlerini $5 \times 10^{11} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1} - 2 \times 10^{12} \text{ Lmol}^{-1}\text{s}^{-1}$ aralığında olması, sönmüleme olayının difüzyon hız limitinin çok çok üzerinde olduğunu kanıtlamaktadır.

Sol-gel'e immobilize edilmiş DPO'nun iyonik sıvılar içerisinde yapılan enerji transfer çalışmaları susuz ortam bazı olan tetrabütilyamonyum hidroksit ile de titre edilerek gerçekleştirilmiş, asitli ortamda olduğu gibi sönmüleme izlenmiştir. Sulu ortamda asidik pH aralığına duyar olan DPO boyasının susuz ortam bazına yanıt vermesi şöyle açıklanabilir. İyonik sıvı içerisinde bazın derişimi arttıkça, hidroksil iyonu kuvvetli bazik özelliğe sahip olduğundan, iyonik sıvının zayıf koordinasyon anyonu ile yer değiştirmekte ve elektron akseptör olarak davranan iyonik sıvının sönmüleme gücünü arttırmaktadır.

İyonik sıvılar içerisinde gerçekleştirilen bir başka çalışma da α -terpinenin fotooksidasyon çalışmasıdır. Fotosensitizör olarak floresseinin sodyum tuzu kullanılmış ve α -terpinenin iyonik sıvılar içerisinde heterojen fazda hava geçirilerek 15 saat boyunca 400 watt'lık sodyum lambası ile ışınlamaya bırakıldı. Bu sürenin sonunda ürün hekzan ile kolayca ekstrakte edilerek ayrıldı ve oluşan p-simen UV-Vis absorpsiyon spektrumu ile kolayca gerçekleştirildi. Bu çalışma bize, fotoorganik reaksiyonların iyonik sıvılar ile heterojen fazda kolaylıkla oluşturulabileceğini ve

istenilen ürünün reaksiyon ortamından ekstraksiyon yoluyla kolaylıkla alınabileceğini göstermektedir.

Sonuç olarak iyonik sıvılar içerisinde gerçekleştirilen fotoreaksiyonlar ve fotoproseslerde özellikle tuz yapısı içeren fotosensitizör kullanımı sağlanması ile organik ve inorganik bileşenler için uyumlu çözücü ortamı olması, ayrıca, zehirsiz olması ve kolay rejenere edilerek tekrar tekrar kullanılabilmesi nedeniyle, yaptığımız çalışmalarda olduğu gibi, bundan sonra yapacağımız çalışmalarda da çevre dostu olan yeni bir çözücü sistemi olarak yer alacaktır.



KAYNAKLAR

- Adams C.J; Earle M. J; Roberts G; & Seddon K. R; (1998). Friedel-Crafts reactions in room temperature ionic liquids. Chem. Commun, 2097-2098
- Alvaro M; Ferrer B; Garcia H; & Narayana M; (2002). Screening of an ionic liquid as medium for photochemical reactions. Chemical Physics Letters, 362, 435-436
- Acree Jr. W.E; Pandey S; Tucker S.A; & Fetzer J. C; (1997). Spectroscopic properties of polycyclic aromatic compounds Part 6. The nitromethane selective quenching rule revisited in aqueous micellar zwitterionic surfactant solvent media, Polycyclic Aromatic Compounds, 12, 71
- Bonhote P; Dias A.P; Armand M; Papageorgiou N; & Gratzel M; (1996). Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. Inorg. Chem, 35, 1168
- Chan B.K.M; Chang N.H; & Grimmitt M.R; (1997). Thermal properties of imidazolium ionic liquids, Aust.J. Chem, 30, 2005
- Earle M. J; Seddon K.R; (2000). Ionic liquids. Green solvents for the future. Pure Apply Chem, 72, 1391-1398
- Ertekin K; Karapire C; Alp S; Yenigül B; İçli S; (2003) Photophysical and photochemical characteristics of an azloctone dye in sol-gel matrix; a new fluorescent pH indicator. Dyes and Pigments, 56, 125-133

- Fuller J; Carlin R.T; Delong H. C; &Haworth D; (1994). The properties of ionic liquids. Chem. Commun, 299
- Fuller J; Breda A.C; & Carlin R.T; (1998). Ionic liquid-polymer gel electrolytes from hydrophilic and hydrophobic ionic liquids. J. of Electroanalytical Chemistry, 459, 29-34
- Fletcher K. A; Pandey S; Storey I. K; Hendricks A. E; & Pandey S; (2002). Selective fluorescence quenching of polycyclic aromatic hydrocarbons by nitromethane within room temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. Analytica Chimica Acta, 453, 89-96
- Gordon C. M; McLean A. J; (2000). Photoelectron transfer from excited-state ruthenium (II) tris (bipyridyl) to methylviologen in an ionic liquid. Chem. Commun, 1395-1396
- Hagiwara R; hirashige T; Tsuda T; & Ito Y; (1999). Acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride: a new room temperature ionic liquid. Journal of Fluorine Chemistry, 99 1-3
- Hagiwara R; Ito Y; (2000). Room temperature ionic liquids of alkyimidazolium cations and fluoroanions. Journal of Fluorine Chemistry, 105, 221-227
- Herrmann W. A; Bohn V. P. W; (1999). Transition-metal catalysts in ionic liquids. J. Organomet. Chem, 572, 141-142
- Holbrey J. D; Seddon K. R; (1999). Ionic liquids. Review Clean Products and Processes 1 223-23
- Ito K; Nishina N; Ohno H; (2000). Enhanced ion conduction in imidazolium-type molten salts. Electrochimica Acta, 45,1295-1298

- McEwen A.B; Ngo H. L; Lecompte K; & Goldman J. L; (1999). Glass transition temperature of ionic liquids. J. Electrochemical Soc. 146 (5) 1687
- McLean A. J; Muldoon M. J; Gordon C. M; & Dunkin I. R; (2001). Bimolecular rate constants for diffusion in ionic liquids. Chem. Commun., 2364-2365
- Muldoon M. J; McLean A. J; Gordon C. M; & Dunkin I. R; (2001). Hydrogen abstraction from ionic liquids by benzophenone triplet excited states. Chem. Commun., 2364-23
- Murov S.L; (1973) Hanbook of Organic Photochemistry, Newyork
- Ngo H. L; Lecompte K; Hargens L, & McEwewn A. B; (2000) Thermal properties of imidazolium ionic liquids. Thermochimica acta, 357-358, 97-102
- Ohno H; Nakai Y; Ito K; (1998). Ionic Conductivity of Molten Salts Formed by Polyether/salt Hybrids. Chem Lett, 27,15
- Ohno H; Ito K; (1998). Room-Temperature Molten Salt Polymers as a Matrix for Fast Ion Conduction. Chem. Lett, 27,751
- Ohno H; (2001). Molten salt type polymer electrolytes. Electrochimica Acta, 46, 147-1411
- Papageorgiou N; athanassov Y; Armand M; bonhote P; Pettersson H; Azam A; & Gratzel M; (1996). The performance and stability of ambient temperature molten salts for solar cell applications. J. Electrochem. Soc., 143, 3099-3018
- Seddon K. R; (1998). In molten salt forum: Proceedings of 5th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, 5-6, 53-62

Silva S.M; Saurez P. A. Z; Desouza R. F; & Dupont J; (1998). Selective linear dimerization of 1,3-butadiene by palladium compounds immobilized into 1-n-butyl-3-methyl imidazolium ionic liquids. Polymer Bulletin, 40,401-405

Welton T; (1998) Room Temperature Ionic Liquids. Solvents for synthesis and Catalysis. Chem. Rev. 99, 2071-2083

Wilkes J. S; Zaworotko M. J; (1992) Effect of the Anion on melting Points of ionic liquids. Chem.Commun, 965

Wong D. S. H; Chen J. P; Chang J. M; Chou C. H; (2002). Fluid Phase Equilibria, 4954, 1-7

