

KLASİK ÇÖZÜCÜLERE BİR ALTERNATİF; İYONİK SIVILAR

Hakan KOLANCILAR*

*Trakya Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

Alınış: 27 Nisan 2010

Kabul Ediliş: 07 Aralık 2010

Özet: Organik reaksiyonlar genelde çözücü ortamında yapılır. Son yıllarda yeni bir çözücü sınıfı bulundu ve bunlar iyonik sıvı olarak adlandırılır. Bu çözücüler çoğunlukla oda sıcaklığında sıvıdırlar ve iyonik türlerden oluşurlar. Düşük buhar basınçları, mükemmel kimyasal ve termal kararlılıkları, potansiyel geri kazanımları ve tekrar kullanımları gibi dikkat çekici özelliklere sahiptirler. İyonik sıvılar geniş olarak araştırılmaktadır ve organik sentez, enzimatik kataliz, ayırma işlemleri vb. gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu derleme iyonik sıvılar hakkında genel bir bilgi vermektedir.

Anahtar Kelimeler: İyonik sıvılar, erimiş tuzlar, kloroaluminatlar(III), 1-etil-3-metilimidazolium klorür.

A Alternative to Conventional Solvents; Ionic Liquids

Abstract: Organic reactions have usually been carried out in solvent medium. Recently, a new class of solvent has emerged and they are called ionic liquids. These solvents are often liquid at room temperature and consist of ionic species. They possess attractive properties such as negligible vapor pressure, excellent chemical and thermal stability, potential recoverability and recyclability. Ionic liquids are being intensively investigated and applications such as organic synthesis, enzymatic catalysis, separation processes, etc. were found. This review gives an overview about the ionic liquids.

Keywords: Ionic liquids, molten salts, chloroaluminates(III), 1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride.

Giriş

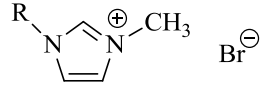
Kimyasal reaksiyonlar genellikle homojen bir ortam içinde yapılır, bunun içinde çözücü kullanılır. Bu sayede reaksiyona girecek maddeler çok rahat birbirleriyle çarpışma olanağı bulabilirler. Aynı zamanda çözücü ortamında çalışmak, istenilen bir sıcaklığa kolayca ulaşılabilmeyi de sağlar. Her sıvı çözücü adaydır fakat çözücülerden istenen özelliklerden dolayı (maddeler ile reaksiyon vermemesi, zehirli olmaması ve ucuz olması gibi) sınırlı sayıda çözücü kullanılır. Bu çözücülerde o kadar masum değildirler. Büyük miktarlarda kullanılmalarından ve uçucu olmalarından dolayı zehirli maddeler listesinde üst sıralarda yer alırlar. Günümüzde teknolojinin hızlı gelişmesi çok büyük çevre kirliliklerine yol açmıştır. Hem endüstri hem de akademik çevreler, çevreyi daha az kirleten yöntemleri bulmaya yönelmişlerdir. Bir yöntemde kullanılan hammadde, katalizör, çözücü ve oluşan yan ürünler hep çevre kirleticisidir. Bunların yerine çevreye daha az zarar veren daha çevre dostu ürünlerle değiştirmek, Yeşil Kimya'nın konusu olmuştur. Olaya çözücü bazında bakıldığında, tonlarca çözücünün bir işlemde kullanıldığını görebilmekteyiz. Çözücülerin işlemlerde kullanılırken o ortamda bulunan kişilerin çözücü buharlarını solması kaçınılmazdır. Çözücülerin uçucu olmalarının yanında zehirli olmaları onların kullanılmalarının ne kadar sakıncalı olduğunu göstermektedir (Zhao ve ark. 2007).

Pillerde elektrolit olarak kullanımı araştırılan ve daha sonra kimyasal reaksiyonlarda çözücü ortamı olarak denemeye başlanan erime noktası 100 °C veya bu derecenin altında sıvı olan tuzlar bulunmuştur. Bu tuzların, yağ, protein, plastik gibi çok çeşitli maddeleri çözmelerinin yanında polar organik ve aromatik çözücülerin çözdüğü birçok metal katalizörlerini de çözmeleri, onların birçok reaksiyonda kullanılmasını kaçınılmaz kılmıştır. Çok düşük buhar basınçlarına sahip olmaları onların çözücü olarak kullanımını da arttırmıştır (Marsh ve ark. 2002).

Tamamen iyonlardan meydana gelen bileşikler iyonik sıvı olarak adlandırılır. NaCl (e.n.: 801 °C), KCl (e.n.: 770 °C), MgCl₂ (e.n.: 714 °C) gibi yüksek sıcaklıklarda eriyerek sıvı oluşturan tuzlarda, 100 °C'nin altında eriyerek sıvı oluşturan hatta oda sıcaklığında bile sıvı olan tuzlarda iyonik sıvı tanımına uymaktadır. Aralarında böyle büyük sıcaklık farkı olan iki grubu aynı isim altında toplamak ne kadar doğrudur. Bu iki grup arasındaki esas farkın

sadece sıcaklık olmadığı, aynı zamanda erime noktası 500 °C üzerinde olan tuzların viskoz ve korozif, oda sıcaklığında sıvı olan tuzların, - 96 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda akıcı, antikorozyon ve düşük viskoziteye sahip olduğu da bilinmektedir (Seddon 1997). Aralarında büyük farklar olmasından dolayı bu iki grubu aynı isimle anmak bazı hatalara neden olabilir. Bugün genelde iyonik sıvı terimi, 100 °C'nin altında eriyen tuzlar için kullanılmaktadır. Tuzun erime noktası oda sıcaklığın altında ise bu tuzlar oda sıcaklığında iyonik sıvı olarak adlandırılır (Welton 1999).

İyonik sıvılar, göreceli olarak büyük organik katyonların, organik veya inorganik anyonlar ile zayıfça birbirlerine bağlanmalarından meydana gelen tuzlardır. Bu tuzları oluşturan organik katyonlar, genelde 1-alkil-3-alkilimidazoliyum veya 1-alkilpiridinyum, anyonlar ise hekzaflorofosfat (PF_6^-), tetrafloroborat (BF_4^-), kloroaluminat (AlCl_4^-), klorür (Cl^-), bromür (Br^-) gibi anorganik veya bis(triflorometilsülfonil)imid (Tf_2N^-), asetat (CH_3COO^-), trifloroasetat (CF_3COO^-) gibi organik anyonlardır (Berthod ve ark. 2008).



1-Alkil-3-metilimidazoliyum bromür

Araştırmacılar sıvı olan tuzları tarif etmek için değişik isimler kullanmışlardır. Bunlara örnek verecek olursak; kaynaşmış tuzlar, oda sıcaklığında iyonik sıvılar, susuz iyonik sıvılar, dizayn edilebilir çözücüler, erimiş tuzlar, sıvı organik tuzlar (Welton, 1999), oda sıcaklığında erimiş tuzlar, düşük sıcaklıkta erimiş tuzlar ve iyonik sıvılardır (Wilkes, 2002).

İyonik sıvılar neden diğer tuzlar gibi katı değil de sıvıdır? Bunun cevabı, iyonik sıvıyı oluşturan iyonlarda aramak gerekir. Bu iyonların biri veya her ikisi göreceli olarak büyük olmasından dolayı yükün çapa oranı küçüldür. Buda düşük tabaka enerjisine, daha zayıf elektrostatik bağlanmaya ve düşük erime noktasına yol açar. Ayrıca büyük iyonlar, yüksek viskoziteye sebep olurlar ve bundan dolayı da ortamın iletkenliği düşük olur (Guerfi ve ark. 2010).

İyonik sıvıların ilk örneği, 1914 yılında sentezlenen, erime noktası 12°C olan etil amonyum nitrat [$\text{EtNH}_3^+[\text{NO}_3]^-$] bileşiğidir (Walden 1914). H.L.Chum ve arkadaşlarının (Chum ve ark. 1975) N-alkilpiridinyum klorür ve AlCl_3 bileşiğinden, J.S.Wilkes ve arkadaşlarının (Wilkes ve ark. 1982) 1,3-dialkilimidazoliyum klorür ve AlCl_3 bileşiğinden iyonik sıvı elde etmelerine kadar iyonik sıvılar pek önemsenmedi. Bu iki iyonik sıvının tatmin edici özelliklerinden dolayı bu alanda hızlı bir ilerleme kaydedildi.

İyonik sıvıların kullanım alanları kendine has fiziksel ve kimyasal özelliklerden dolayı çok fazladır. Birçok reaksiyonlar için çözücü ve katalizör yardımcısı (Jain ve ark. 2005), elektrokimya alanında batarya (Guarfi ve ark. 2010), yakıt (Di noto ve ark. 2010) ve güneş pilleri için elektrolit (Xue ve ark. 2004), enzimlerin bağlanması için destek madde (Feher ve ark. 2009), ekstraksiyon işlemleri için çözücü (Gonzales ve ark. 2010, Smcic ve ark. 2009), kaydırıcı madde (Jimenez ve Bermudez 2010), nano materyallerinin sentezi için kalıp yapıcı madde (Chunming ve ark. 2009), kromatografide değişik amaçlar için kullanım, gaz kromatografisinde duran faz bileşeni (Armstrong ve ark. 1999), likid kromatografisinde hareketli faz bileşeni (Xiaohua ve ark. 2004), kapiler elektroforezde hareket eden elektrolit (Qiana ve Li 2004) ve ayrıca surfaktant, dispers edici madde gibi daha birçok kullanım alanı bulunmaktadır (Zhao 2006).

İyonik sıvıların birçok yerde kullanılmasını sağlayan ilginç fiziksel özellikler aşağıda sıralanmıştır.

Aseton, diklorometan ve su gibi çözücüler moleküler yapıya sahipken iyonik sıvılar pozitif ve negatif yüklü iyonların zayıf bağlanmasından meydana gelirler ve oldukça polar çözücülerdir. Bundan dolayı hem inorganik hem de organik maddelerin büyük bir kısmı için iyi bir çözücüdür. Örneğin, yağ, protein, yüzey aktif madde, polisakkarit, plastik ve tuz gibi inorganik maddeleri kolayca çözebilirler (Welton 1999).

Organik çözücülerin birçoğu ile karışmazlar ve iki fazlı sistemler için susuz, polar alternatif sistemler meydana getirirler. Ayrıca hidrofobik iyonik sıvılar, su ile karışmayan polar fazlar olarak kullanılabilirler (Welton 1999).

Çok düşük buhar basınçlarına sahip olduklarından uçucu değildirler ve bu yüzden yüksek sıcaklıklarda kullanıldıklarında klasik çözücüler gibi atmosfere zehirli buharlar salmazlar. Örneğin, 1-butil-3-metilimidazoliyum hekzaflorofosfatın [bmim][PF_6] buhar basıncı 288,15 K'de 10-11 Pa bulunmuştur (Keskin 2006).

Termal kararlılıklara sahip olmalarından dolayı 300 °C'ye kadar çıkartılan reaksiyon ortamlarında bozunmadan kullanılabilirler (Keskin 2006).

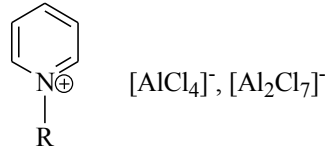
Reaksiyon bitiminde kolayca ortamdan uzaklaşır ve tekrar tekrar reaksiyonlarda kullanılabilir. Reaksiyonlarda kullanılan değerli geçiş metallerini çözebildiklerinden su veya nonpolar organik çözücüler ile reaksiyonların sonlandırılması ile iki fazlı bir sistem oluşur ve fazların ayrılması ile elde edilen iyonik sıvı ve içindeki geçiş metalleri tekrar reaksiyonlarda kullanılabilir (Earle ve Seddon 2000).

Yanıcı değildir bundan dolayı güvenli bir şekilde kullanılabilirler. Yüksek iyonik iletkenliğe sahiptirler. Kolay hazırlanırlar ve pahalı değildirler. Düşük kaynama noktalı çözücüler ile karşılaştırıldıklarında daha az zehirlidirler. İyonik karakterlerinden dolayı birçok reaksiyonun hızını arttırlar. Birçok iyonik sıvı uzun süre bozunmaksızın depolanırlar. H₂, CO, CO₂ ve O₂ gibi gazları çözmek için iyi bir ortam sunarlar. İyonik sıvı ve süper kritik CO₂ kullanılarak birçok reaksiyon gerçekleştirilir (Jain ve ark 2005, Seddon 1997).

Birçok fiziksel özelliğe sahip olan iyonik sıvıları iki temel sınıfa ayırabiliriz. Bunlardan biri, ikili iyonik sıvılardır (bir denge içeren tuzlar). Bu sınıfı oluşturan iyonik sıvılar, genelde 1,3-dialkilimidazoliyum klorür gibi bir bileşiğin AlCl₃ gibi bir Lewis asidiyle oluşturduğu karışımlardır. Bu karışım farklı iyonik türler içerir. Ayrıca bu karışımın erime noktaları ve özellikleri karışımda bulunan 1,3-dialkilimidazoliyum klorür ve AlCl₃'ün mol miktarlarına bağlıdır. Diğer sınıfı oluşturan iyonik sıvılar ise basit tuzlardır. Etil amonyum nitrat [EtNH₃][NO₃] basit tuza bir örnektir ve bir katyon ve bir anyondan oluşurlar.

İkili iyonik sıvılar (bir denge içeren tuzlar)

Halojeno ve alkilhalojenoaluminat(III) iyonik sıvılar, iyonik sıvıların gelişimine yol açan oda sıcaklığında sıvı olan ve en çok çalışılan iyonik sıvılar arasındadırlar. Fakat suya ve neme karşı hassas olmaları onların kullanımını zorlaştırmaktadır. Bu sınıf iyonik sıvıların, ilk üyesi 1-alkilpiridinyum bromürün AlCl₃ ile karıştırılmasından elde edilmiştir. Bu bileşikte $X(\text{AlCl}_3) = 0,66$ 'dır. Fakat diğer oranlarda bu karışımlar oda sıcaklığında katıdırlar. 1-etil-3-metilimidazoliyum klorürün ([emim]Cl), AlCl₃ ile olan karışımlarının sıvı olması imidazoliyum tuzlarının daha fazla çalışılmasına neden olmuştur. Kloroaluminat sistemlerine ilaveten, [emim]Br-AlBr₃ iyonik sıvılarda hazırlanmıştır. Çok sık olarak ta 1-butil-3-metilimidazoliyum ([bmim]⁺) tuzları kullanılmıştır (Welton 1999).



N-Alkilpiridinyum kloroaluminat

Reaksiyonda kullanılan AlCl₃'ün mol oranlarının değişmesine göre iyonik sıvıların özellikleri de değişmektedir. Bu yüzden iyonik sıvılar isimlendirirken sonuna AlCl₃'ün mol oranları parantez içinde gösterilir. Örneğin; [emim]Cl-AlCl₃ (X= 0,67) dediğimiz zaman burada iyonik sıvı elde edilirken kullanılan AlCl₃'ün mol oranının 0,67 olduğu anlaşılır. Buna göre $X(\text{AlCl}_3) < 0,5$ oranına sahip bir iyonik sıvının karışımında [Al₂Cl₇]⁻ iyonlarına karşın Cl⁻ iyonlarının aşırısı bulunur ve bunlar bazik olarak, $X(\text{AlCl}_3) > 0,5$ oranına sahip bir iyonik sıvının karışımında Cl⁻ iyonlarına karşın [Al₂Cl₇]⁻ iyonlarının aşırısı bulunur ve bunlar asidik olarak, $X(\text{AlCl}_3) = 0,5$ oranına sahip bir iyonik sıvı nötral olarak isimlendirilirler (Earle ve Seddon 2000).

Asidik iyonik sıvılar güçlü Lewis asitleridir. Friedel-Crafts gibi reaksiyonlarda kullanılan AlCl₃'ün birçok çözücüde zayıf çözünmesi, bu katalizörün reaksiyonlarda kullanılmasını zorlaştırmaktadır. Bu reaksiyonlarda iyonik sıvılar kullanıldığında bu gibi problemler yaşanmamaktadır. Aslında iyonik sıvıların kendileri kerogeni (yosunlarda ve birçok odunsu maddelerde bulunan ve birçok çözücüde çözünmeyen organik madde karışımı) ve birçok polimeri çözebilen güçlü bir çözücüdür (Earle ve Seddon 2000).

Raman, ²⁷Al NMR ve Kütle spektrumları, saf iyonik sıvıda $X(\text{AlCl}_3) < 0,5$ olduğunda ortamda sadece kloroaluminat(III) türü olduğunu göstermektedir. Bu gözlemler tek bileşik olarak [katyon][AlCl₄] (katyon= [emim]⁺ veya [n-bpy]⁺ (n-bpy = 1-butilpiridinyum)) oluştuğunu teyit eder. AlCl₃, 0,5'ten büyük olduğunda [AlCl₄]⁻ ten başka [Al₂Cl₇]⁻ türlerde oluşmaya başlar. 0,66 olduğunda ise [Al₃Cl₁₀]⁻ gibi türünde oluştuğu görülmüştür. Açıkça bu, kloroaluminat(III) iyonik sıvıların kimyası, iyonik sıvının özel bileşimine bağlıdır (Welton 1999).

Halojenoaluminat(III) iyonik sıvılar gibi alkilhalojenoaluminat(III) iyonik sıvılar da sentezlenmiştir. ¹H NMR ve Raman spektrumları, kloroaluminat(III) iyonik sıvılarında görülen türlerin [bmim]Cl-EtAlCl₂ iyonik sıvılarında da mevcut olduğunu göstermiştir. Bu yüzden bazik iyonik sıvılarda Cl⁻ ve [EtAlCl₃]⁻ iyonları, ılımlı asidik iyonik sıvılarda [EtAlCl₃]⁻ ve [Et₂Al₂Cl₅]⁻, oldukça asidik ortamda [Et₃Al₃Cl₇]⁻ türlerin ve son olarak Et₂Al₂Cl₄ bileşiğinin iyonik sıvılarda önemli birleşenler olduğu belirlenmiştir (Welton 1999).

Kloroaluminat(III) iyonik sıvılar birçok reaksiyonda mükemmel katalizör ve çözücü olarak kullanılmaktadır. Bu iyonik sıvıların neme karşı aşırı duyarlı olmaları onların daima ya vakum altında veya inert bir ortamda kullanılmalarını gerektirmektedir. Bu iyonik sıvılar birçok maddeyi çözdüklerinden reaksiyonda kullanılacak aletlerin seçilmesinde dikkatli davranmak gerekir. Cama bir etkisi olmadığından güvenli bir şekilde cam kaplar kullanılabilir. Neme duyarlı olduklarından cam kapların temiz ve kuru olması gerekir (Welton 1999).

Halojenoaluminat(III) iyonik sıvıların zehirlilik etkisi az bilinir. Farelerin derileri üzerine bazik [emim]Cl-AlCl₃ iyonik sıvının etkilerini araştıran bir çalışmada önemli deri tahrişlerinin gerçekleştiğini ve ciddi durumlarda ülser de sebebiyet verdiği bulunmuştur. Toksik maddenin derinin üst tabakasından girişi AlCl₃ olarak düşünülür ve deri altındaki hücrelere de zarar verdiği gözlenir. Deri ile temas eden yerin derhal su ile yıkanması zararı azaltır. Ayrıca bu tip iyonik sıvılar su ile temas ettiklerinde toksik ve tahriş edici bir gaz olan HCl gazı ürettiği gözlenmiştir (Welton 1999).

İkili iyonik sıvıların genel hazırlanma yöntemleri:

Halojenoaluminat(III) iyonik sıvıların hazırlanması çok basittir. Piridinyum veya imidazoliyum halojenür tuzlarının gerekli olan oranlarda uygun bir alüminyum(III) halojenür ile karışmasından elde edilir. Bu iki bileşik karıştığı zaman ekzotermik bir reaksiyon meydana gelir ve karışımdaki maddeler erir. Bu ısı çok aşırıya giderse oluşan iyonik sıvı parçalanır. Bu yüzden ısı dışarıdan soğutulularak kontrol altında tutulmalıdır. Ayrıca bu reaksiyon inert bir atmosferde yapılmalıdır (Welton 1999).

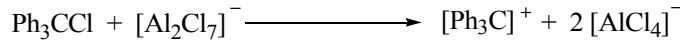
İkili iyonik sıvıların Organik Kimya Reaksiyonlarında Kullanılması

Bazı önemli reaksiyonlar;
 i- Friedel-Crafts reaksiyonu
 ii- Olefin dimerizasyonu
 iii- Parçalanma reaksiyonu
 iv- İndirgenme reaksiyonu

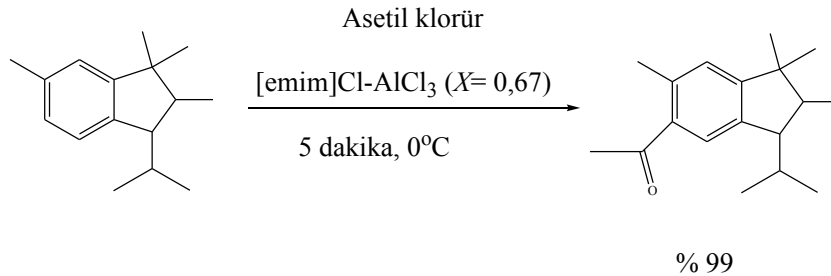
i- Friedel-Crafts reaksiyonu

Levis asidleri kullanılarak gerçekleştirilen bir reaksiyon olan Friedel-Crafts reaksiyonunda kloroaluminat(III) iyonik sıvıların kullanılmaları tesadüfi değildir. Bu reaksiyonda kullanılan AlCl₃ bileşiği neme karşı duyarlı ve birçok organik çözücüde çözünmez. Aksine kloroaluminat(III) iyonik sıvılar birçok aromatik bileşiği kendi bünyesinde çözerek bu reaksiyonda iyi bir ortam sağlar. Klasik sistemlerdeki gibi polialkilasyon, iyonik sıvıların kullanıldığı sistemlerde de oluşur. Polialkilasyon, aromatik bileşiklerin fazla miktarlarda kullanılmasıyla azaltılabilir fakat yok edilemez. Bazı iyonik sıvılar, alkilasyon ve açılasyon reaksiyonlarını meydana getirmek için yeterli katalitik aktivasyona sahip değildir (Welton 1999).

Friedel-Crafts reaksiyonları meydana getirmek için, iyonik sıvılarda bir elektrofil oluşturabilmek gereklidir. Luer ve Bartak ılımlı asidik (X(AlCl₃)= 0,52) iyonik sıvılarda bile klorotriphenilmetanın parçalanması sonucu triphenilmetil katyonunun oluştuğunu gösterdiler (Welton 1999).



Ticari olarak önemli olan birçok parfüm hammaddesi iyonik sıvılarda Friedel-Crafts açılasyon reaksiyonları ile sentezlenebilir. Traseolid (5-asetil-1,1,2,6-tetrametil-3-isopropil indan)[emim]-Cl-AlCl₃ (X=0,67) iyonik sıvısında yüksek verimle sentezlenir (Earle ve Seddon 2000).

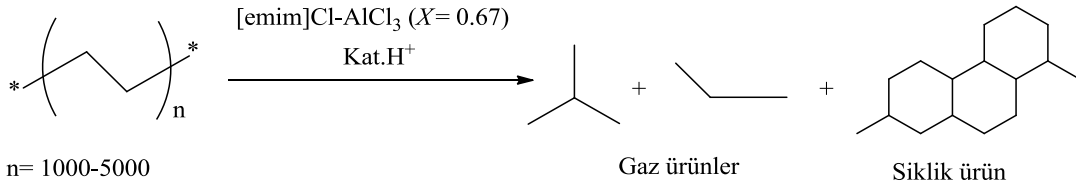


ii- Olefin Dimerizasyonu

Kloroaluminat(III) iyonik sıvılar, katalizör olarak nikel(II) kompleksleri kullanarak propenin hekzenlere dimerleşmesinde çözücü olarak kullanılmaktadır. Oluşan hekzenler iyonik sıvıdan farklı bir faz oluşturmakta ve dekantasyon ile kolayca uzaklaştırılmaktadır. Bu reaksiyonda nikel-karbon bağ içeren katalizörler aktif olarak görev yapmakta ve ürünlerin yanında sadece katyonik yan reaksiyon ürünleri bulunmaktadır. Etilalüminyum(III) diklorür esaslı iyonik sıvıların kullanılması ile bu iki problemin yok edildiği görülmüştür. Ayrıca bu iyonik sıvı, reaksiyonlarda kullanılan özellikle nikel fosfin dihalojenürler gibi potansiyel katalizörlerin bir çoğunun kullanılmasına izin vermektedir. Fosfin ligandlarını içeren katyonik π -nikel(II) kompleksleri, aromatik hidrokarbon çözeltilerinde propenin dimerizasyonu için faydalı katalizörlerdir. Fosfin ligandın doğası dimerizasyon reaksiyonunun bölgesel seçiciliğini belirler. Büyük hacimli ligandlar 2,3-dietilbutenin oluşumuna yol açarlar. Küçük hacimli ligandlar ise kontrol edilemeyen bölgesel seçicilik ile değişik oligomerler elde edilir (Welton 1999).

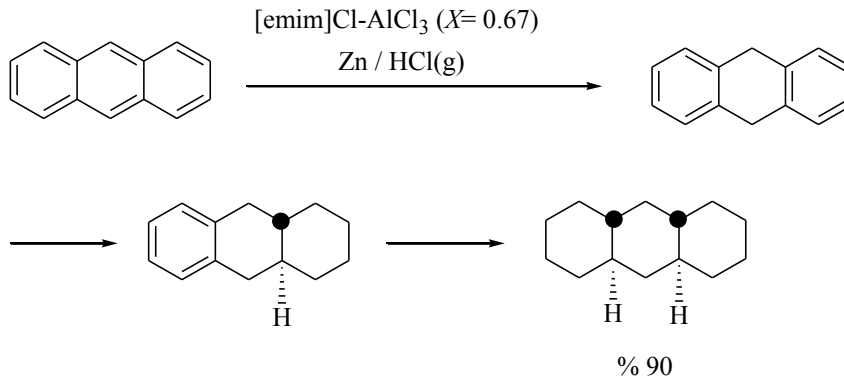
iii- Parçalanma Reaksiyonları

Parçalanma (Kraçing) reaksiyonları asidik kloroaluminat(III) iyonik sıvılarda kolayca meydana getirilir. Bu reaksiyona önemli bir örnek polietilenin parçalanmasıdır. Polietilen yüksek ısıda parçalandığında uçucu olan alkanlara (Propan, bütan, pentan) ve siklik alkanlara dönüşür. Bu reaksiyondan elde edilen ürünlerin dağılımı reaksiyon sıcaklığına bağlıdır. İyonik sıvıların kullanıldığı reaksiyonlar 90°C kadar düşük sıcaklıklarda meydana gelirken klasik katalitik reaksiyonlar 300-1000°C gibi çok yüksek sıcaklıklarda meydana gelirler (Earle ve Seddon 2000).



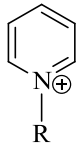
iv- İndirgenme Reaksiyonları

Polisiklik aromatik hidrokarbonlar oldukça renkli paramagnetik çözeltiler oluşturmak için kloroaluminat(III) iyonik sıvılarda çözünürler. Bir elektropozitif metal ve proton kaynağı olarak bir indirgeyici madde ilavesi ile aromatik bileşiklerin seçici hidrojenasyonu gerçekleşir. Örneğin piren ve antrasen oda sıcaklığında ve basınçta perhidropiren ve perhidroantrasene indirgenebilir ve sadece termodinamik olarak kararlı ürün elde edilir. Yüksek sıcaklık ve basınç, pahalı platin oksid katalizörleri gerektiren ve izomerik ürün karışımı veren katalitik hidrojenasyon reaksiyonları ile karşılaştırıldığında ne kadar üstün oldukları görülür. İyonik sıvılarda indirgenme reaksiyonu dikkatli izlenirse birçok ara ürün elde edilebilir ve kimyasal indirgenme reaksiyonlarının akışı belirlenebilir (Earle ve Seddon 2000).

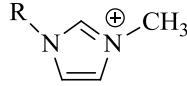


Basit tuzlar (tek anyon ve katyondan oluşan tuzlar)

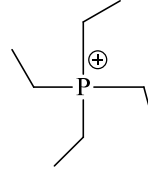
İyonik tuzların ilk örneği kabul edilen etilamonyum nitrat [EtNH₃][NO₃] basit tuzlara da örnektir. İyonik sıvıları sentezlemek için çok fazla sayıda farklı anyon ve katyon kombinasyonu vardır. En yaygın olarak kullanılan katyonlar, N-alkil-piridinyum, 1-alkil-3-metilimidazolyum, tetraalkilfosfonyum, tetraalkilamonyum'dur.



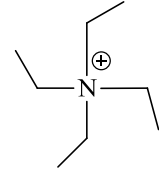
N-Alkilpiridinyum



1-Alkil-3-metilimidazolyum



Tetraalkilfosfonyum



Tetraalkilamonyum

Araştırmaların çoğu 1,3-dialkilimidazolyum katyonuna temellenmiş olup 1-etil-3-metilimidazolyum, 1-butil-3-metilimidazolyum katyonları öne çıkar. Anyon olarak en yaygın kullanılanlar poliatomik türlerdir. Örneğin; PF₆⁻, BF₄⁻, CF₃SO₃⁻ (CF₃SO₂)₂N⁻ gibi flor atomu içeren anyonlardır. Ayrıca NO₃⁻, Br⁻, Cl⁻, CH₃COO⁻ gibi flor içermeyen anyonlarda kullanılmaktadır.

Birçok iyonik sıvı özel sentetik problemlerin çözümü için geliştirilmiştir. Yani katyon veya anyonun yapısı değiştirilerek çok farklı özelliklere sahip bileşikler elde edilebilir. İyonik sıvıların bu özelliğinden dolayı bunlara "Tasarlanabilir (Dizayn edilebilir)" çözücüler de denir. Kabaca bir tahmin yapacak olursak bu şekilde milyonlarca anyon ve katyonun kombinasyonu tasarlanabilir. Erime noktası, viskozite, yoğunluk, çözünürlük, polarite, hidrofobiklik ve kimyasal ilgi gibi özellikler iyonların yapılarında yapılan basit değişiklikler ile değiştirilebilir. Örneğin, 1-alkil-3-metilimidazolyum katyonu değişik anyonlar ile iyonik sıvı oluşturmaktadır. Bu katyonun, AlCl₃ ile karıştırılması ile elde edilen iyonik sıvı aşırı suya duyarlıdır. Ayrıca, PF₆⁻ anyonuna sahip olduğunda su ile karışmazken BF₄⁻ anyonuna sahip olduğunda ise su ile karışır (Gordon ve ark. 1998). Burada anyon seçimi iyonik sıvının polarite değişimine yol açmaktadır. Anyon çapının büyümesi, negatif yükün daha büyük bir alana yayılması ve polaritenin azalması demektir (Restolho 2009). 1-alkil-3-metilimidazolyum tuzlarının viskozitesi, anyonun doğasına bağlı olarak ve dalı alkil zinciri kullanılarak azaltılır. Viskozite Cl⁻ > PF₆⁻ > BF₄⁻ > NO₃⁻ ≈ NTF₂⁻ sırasında azalır (Jain ve ark. 2005).

Katyonda yapılan değişikliklerde iyonik sıvıların özelliklerinde değişiklikler yapar. 1-alkil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat bileşiği ele alındığında 1-pozisyonundaki alkil zincirinin artması erime noktasını azaltırken, alkil zinciri üzerindeki dallanma ise artırır. Ayrıca alkil zincirinin uzunluğu dört karbondan altı veya sekiz karbona çıktığında iyonik sıvının hidrofobikliği (lipofillliği) artar ve viskozitesi artar fakat yoğunluk, suyla karışabilirlik ve yüzey gerilim düşer. Zincir uzunluğu 12 karbonu aştığı zaman ise sıvı kristalin faz oluşur (Earle ve Seddon 2000).

Genel olarak bakıldığında anyonlarından dolayı bazı iyonik sıvılar her yerde kullanılamamaktadır. Örneğin, halojen içeren iyonik sıvılar koroziftir ve bu yüzden endüstriyel kullanımlara çok uygun değildir. Hekzaflorofosfat anyonu içeren iyonik sıvılar su varlığında ve yüksek sıcaklıklarda HF vermek için bozunabilirler. Bis (triflorometilsulfonyl)imid içeren iyonik sıvılar düşük viskoziteye sahiptirler fakat korozif ve parçalanma gibi problemler içermez. Ayrıca aromatik bileşiklerin ekstraksiyonunda, seçicilik ve aromatik bileşiklerin çözücü içindeki dağılım oranları açısından genel olarak kullanılan sulfolandan daha iyidirler. Fakat bu iyonik sıvıların pahalı olmaları onların büyük miktarlarda kullanılmasını engeller. Alkil sülfat anyonu içeren iyonik sıvılar daha ucuzdur, viskoziteleri düşüktür, suyla parçalanmaya karşı dirençlidir ve diğer iyonik sıvılardan daha çevre dostudur. Fakat termal kararlılığı daha düşüktür (Garcia ve ark. 2010).

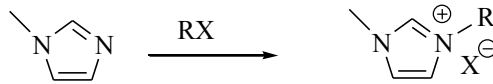
Basit iyonik sıvıların birçoğu hem havaya hem de neme karşı kararlıdır ve hatta bazıları hidrofobiktir. Bu iyonik sıvılar, halojenalüminat(III) iyonik sıvılar gibi kolayca hidroliz olmamalarına rağmen birçok amonyum ve imidazolyum tuzları hidroskopiktir ve kullanmak için kaplarının ağzı açıldığında bile nem çekerler. Bu problemin derecesi iyonik sıvının nerede kullanılacağına bağlıdır. Örneğin, katalizör olarak kullanılan iyonik sıvılar reaksiyon ortamında bulunan en küçük su miktarlarında bile deaktive olurlar. Her şeye rağmen bu iyonik sıvılar halojenalüminat(III) sistemlerinden çok daha kolay kullanılırlar ve araştırmacılar için yeni kapılar açarlar. [emim][NO₃], [EtNH₃][NO₃] ve [emim][ClO₄] gibi iyonik sıvılar son zamanlarda dikkat çeken bileşiklerdir. Organik nitratlar ve perkloratlar özellikle kuru olduklarında potansiyel patlayıcı oldukları göz önüne alındığında bunlarla çalışıldığında dikkatli olunmalıdır. Fakat şimdiye kadar bir problem bildirilmemiştir (Welton 1999).

Basit iyonik tuzların genel hazırlanma yöntemleri:

- Basit iyonik sıvıların hazırlanmasında iki yöntem kullanılır;
- Alkilamonyum halojenürlerin, 1. grup metalleri özellikle gümüş veya potasyum tuzları ile vermiş olduğu yerdeğiştirme reaksiyonu
 - Asit-baz nötralizasyon reaksiyonları

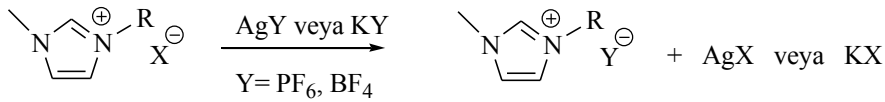
Yerdeğiştirme Reaksiyonları

Birçok alkilamonyum halojenür ticari olarak mevcuttur veya uygun alkil halojenürün tersiyer aminler ile reaksiyonundan kolayca hazırlanabilirler. Örneğin, 1-metilimidazol uygun alkil halojenürler ile dialkilimidazoliyum kationuna çevrilebilir. Uçucu olan alkil halojenürler bu reaksiyonları kapalı kaplarda gerçekleştirilmelidir. Örneğin, 1-etil-3-metilimidazoliyum klorür ([emim]Cl) sentezi bu şekildedir. Fakat alkil zincirinin uzaması bu zor reaksiyon şartlarını ortadan kaldırmaktadır. 1-butil-3-metilimidazoliyum klorür ([bmim]Cl), geri soğutucu altında ısıtılarak uygun bir kapta hazırlanmaktadır. Bu şekilde hazırlanan alkil amonyum halojenürler 1. grup metallerin özellikle gümüş veya potasyum hekzaflorofosfat veya tetrafloroborat tuzları ile yer değiştirme reaksiyonu sonucu iyonik sıvıları vermektedir. Başka bir örnek olarak, metanolde Ag[BF₄] ile [emim]I⁺ 'ün yer değiştirmesi ile [emim][BF₄] hazırlanması verilebilir. Bu tuz 12°C'lik bir erime noktasına sahiptir. Bu bileşiğin nem kararlılığı, hazırlanma kolaylığı ve birçok organik çözücü ile karışmamasından dolayı iki fazlı sistemlerde, onu aranan bir bileşik haline getirir (Welton 1999).



$$\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9, \text{C}_6\text{H}_{13} \dots$$

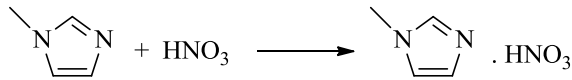
$$\text{X} = \text{Halojenürler}$$



Yer değiştirme yöntemi, ilk defa hazırlanan iyonik sıvılar için iyi bir yöntemdir. Fakat bu yöntemde elde edilen iyonik sıvılar içinde az miktarda da olsa halojenür iyonları bulunmaktadır. İyonik sıvının kullanıldığı reaksiyon ortamında bu artı kalan halojenür iyonları substrat ile reaksiyon verebilmektedir.

Asit-baz nötralizasyon reaksiyonları

Monoalkilamonyum nitrat tuzları nitrik asit ile aminin sulu çözeltilerinin nötralizasyonu ile en iyi şekilde hazırlanırlar. Suyun vakum ile uzaklaştırılması ile iyonik sıvı elde edilir. Bu yöntemde daha saf iyonik sıvı elde etmek için asetonitril veya tetrahidrofuran gibi bir organik çözücüde elde edilen iyonik sıvı çözülür daha sonra aktif kömür ile 24 saat karıştırılır, süzülür ve organik çözücünün vakumda uçurulması ile saf iyonik sıvı elde edilir (Welton 1999).



Basit Tuzların Organik Kimya Reaksiyonlarında Kullanılması

Kloro alüminat(III) iyonik sıvılar birçok reaksiyonda mükemmel katalizör ve çözücü olarak kullanılmaktadır. Fakat iyonik sıvının ürünlerden tamamen ayrılması sırasında heteroatom içeren ürünlerin ayrılma zorluğu ve nem duyarlılığı onların kullanımını sınırlamaktadır. İyonik sıvılarda kimyasal reaksiyonları geliştirmek ve işlemlerin gücünü arttırmak için suya kararlı iyonik sıvıların sentezi gitgide önem kazanmaya başlamıştır. Yapılan çalışmalar

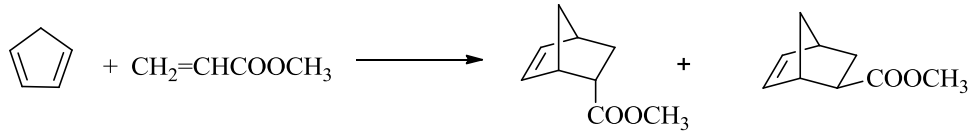
sonucunda birçok suya kararlı iyonik sıvı bulunmuştur ama bunlar, alkanlar ve toluen gibi alkilenmiş aromatik bileşikler hariç birçok organik çözücülerde kolayca çözünürler. 1-bütül-3-metil-imidazolyum, nonpolar çözücü (alkanlar) ve su ile üçlü faz sistemi oluşturan iyonik bir sıvıdır. Bu çok fazlı davranış temiz sentezler için önemli bir özelliktir. Geçiş metal katalizörlerinin iyonik sıvılarda çözünebilir olmaları, onların reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılması demektir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortama katılan su veya organik çözücü bir faz oluşturur. Çözücü fazında ürün veya yan ürünler bulunurken iyonik sıvıda katalizör bulunmaktadır. Bu işlem sayesinde hem pahalı ligantlı katalizörler veya değerli metal katalizörleri hem de iyonik sıvılar geri kazanılırlar ve başka reaksiyonlarda tekrar kullanılabilirler. Elde edilen ürünler uçucu özelliğe sahipse ekstraksiyon işlemine alternatif bir yöntem olarak destilasyon da kullanılabilir. Uçucu maddeler bu sayede iyonik sıvı ve katalizörlerden ayrılabilir. Burada iyonik sıvının buhar basıncının çok düşük olmasından faydalanılır ve iyonik sıvıda bir kayıp olmaz. Ayrıca süper kritik çözücüler ile ekstraksiyon da mevcuttur. [bmim] [BF₆] iyonik sıvısında çözülmüş halde bulunan naftalin süper kritik karbondioksit ile ekstrakte edilebilir (Earle ve Seddon 2000).

Bu tip iyonik sıvılar, kloroaluminat(III) iyonik sıvılar gibi birçok reaksiyonda kullanılmaktadır.

- i- Diels-Alder reaksiyonları
- ii- Sodyum β-naftoksidin alkilasyonu
- iii- Heck reaksiyonları
- iv- Butadien dimerleşmesi
- v- Michael katılma reaksiyonları

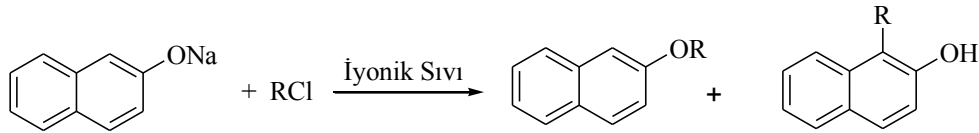
i- Diels-Alder Reaksiyonları

Diels-Alders siklokatalma reaksiyonları organik kimyada halkalı bileşikler elde etmek için çok kullanılan bir reaksiyondur. Çözücü ortamı olan suya, alternatif olması açısından son zamanlarda iyonik sıvılar reaksiyon ortamı olarak kullanılmaktadır. İlk çalışma etilamonyum nitrat [EtNH₃][NO₃] da metil vinil keton ve metil akrilat ile siklopentadienin reaksiyonudur. Reaksiyonda, endo ürün daha fazla oluştuğu ve nonpolar organik çözücülerle karıştırıldığında daha hızlı bir reaksiyon verdiği gözlenmiştir. Artan hız ve seçicilik sudaki kadar büyük olmamasına rağmen iyonik sıvılar neme duyarlı başlangıç maddeleri için avantajlara sahiptirler (Welton 1999).



ii- Sodyum β-naftoksidin alkilasyonu

Erimiş fosfonyum ve amonyum halojenürlerde (yaklaşık 110°C'lik sıcaklıkta eriyen) sodyum 2-naftolatın reaksiyonu, karbona karşı oksijen alkilasyonu klasik organik çözücüler ile yapılan reaksiyonlar karşılaştırılmıştır. Reaksiyonda bölgesel seçicilik, 2-naftolün karşıt iyonun doğasına ve çözücü ortamına göre değiştiği gözlenmiştir. Dipolar aprotik çözücülerde, O-alkilasyon tercih edilir. 1-Etil-3-metilimidazolyum bromür [emim]Br, tetrabutylfosfonyum bromür (Bu₄PBr), tetrabutylamonyum bromür (Bu₄NBr) ve tetrabutylfosfonyum triklorür (Bu₄PCl₃) çözücü olarak kullanıldığında O-alkilasyon ürünlerin daha fazla olması ile reaksiyonun gerçekleştiği görülmüştür. ¹H ve ³¹P NMR ile yapılan analizler iyonik sıvıların reaksiyon esnasında bir değişikliğe uğramadığı ve tekrar kullanılarak aynı neticeler elde edildiği gözlenmiştir (Welton 1999).



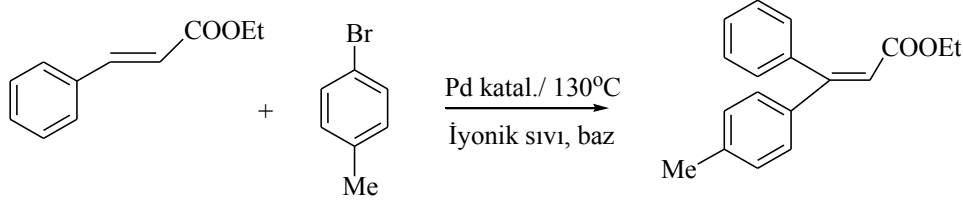
ii- Heck reaksiyonları

Heck reaksiyonları, Paladyum(0) katalizli alkenler ile aril halojenürlerin kenetlenmesini sağlayan reaksiyonlardır. PdCl₂'ün katalizör ve trietilamin veya sodyumbikarbonatın baz olarak kullanıldığı Heck reaksiyonu [bmim][PF₆] veya N-hekzilpiridinyumhekzaflorofosfat içinde yapılmıştır. Katalizörün iyonik sıvıda iyi çözünmesi nonpolar bir organik çözücü yardımı ile ürünün ortamdaki alınmasına olanak sağlar. Su ilave edilirse üç fazlı bir sistem oluşur ve reaksiyonda oluşan tuz (Et₃NHBr) sulu faza geçer. İmidazolyum iyonik sıvıları, piridinyum tuzları ile karşılaştırıldığında daha iyi katalitik aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. Burada imidazolyum iyonik sıvısının

paladyum-karbon kompleksi vermesinin önemi büyüktür. Bu kompleks, katalizör kaynağı varlığında [bmim][Br]'ün imidazoliyum katyonundan bir proton çıkarılması ile oluşmaktadır

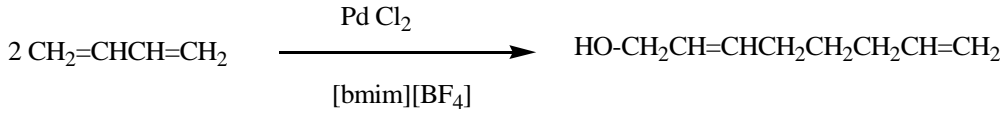
Elektron çeken gruplara sahip iyodo veya bromobenzenlerin, stiren veya akrilatlar ile vermiş oldukları Heck reaksiyonu, [bmim][Br] ve [bmim][BF₄] iyonik sıvılar içinde incelenmiş ve [bmim][Br]'ün daha etkili olduğu görülmüştür. Bu fark, imidazoliyum bromürün daha aktif karbon oluşturmasındandır.

Ligand-Paladyum sistemlerinde de iyonik sıvılar kullanılır. Yüksek erime noktalı alkil amonyum tetraflorborat, su veya toluen ile ikili faz sistemi ile iyi bir reaksiyon ortamı oluşturur. Bu metot, organik maddelerin çözünmesini, ürünlerin ayrılmasını ve reaksiyonun kolay durdurulmasını sağlar. Ayrıca reaksiyon ortamı başka bir reaksiyon için tekrar kullanılabilir (Jain ve ark. 2005).



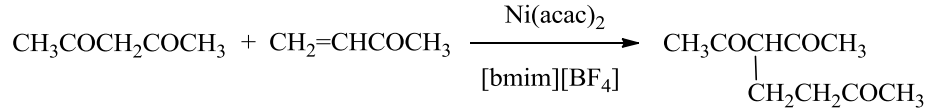
iv- Butadien dimerleşmesi

[bmim][BF₄] veya [bmim][PF₆] iyonik sıvılarda Paladyum diklorür, asetat ve asetil asetonat, butadienin hidrodimerizasyonunda kullanılmıştır. Bu reaksiyonda temel ürün okta-2,7-dien-1-ol ve yan ürün olarak 1,3,6-oktatrien elde edilmektedir. Reaksiyon karışımı, reaksiyon şartlarında (70 °C'de) homojendir fakat ürünler 5 °C nin altına soğutulduğu zaman birbirlerinden ayrılmaktadır. Elde edilen iyonik sıvı ve katalizör, tekrar reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Bu reaksiyon sisteminde, hidrodimerizasyon meydana gelmesi için gerekli olan CO₂ ilave edilmeden reaksiyon başarılı olarak gerçekleştiği görülmüştür. Bu durumda aktif katalizör, nötral transbis(metilimidazol)paladyum diklorürdür (Welton 1999).



v- Michael katılma reaksiyonları

Michael katılma reaksiyonları, en fazla kullanılan C-C bağ oluşum reaksiyonlarından biridir ve bu reaksiyonda heterojen katalizörler yanında homojen katalizörler de kullanılmaktadır. Ni(acac)₂ (acac = asetilaseton), iterbiyum tris(triflorometilsülfonat) (Yb(OTf)₃) ve FeCl₃.6H₂O gibi Lewis asitleri, bir model reaksiyon olarak başlıca asetilasetonun metil vinil ketona katılmasına odaklanarak, [bmim][BF₄] iyonik sıvı içinde metal katalizli Michael katılma reaksiyonunda kullanılmıştır. [bmim][BF₄]'de test edilen katalizörler arasında Ni(acac)₂, tekrar kullanılabilir bir katalitik sistem oluşturarak ve çok yüksek seçicilik vererek aktivite açısından seçkin olduğu gözlenmiştir. Aksine diğer iki katalitik sistem (İterbiyum ve Demir) iyonik sıvıda daha az aktif olduğu belirlenmiştir (Jain ve ark. 2005).



Tartışma

Reaksiyonları meydana getirmek için reaksiyon ortamı olarak kullandığımız aseton, metilendiklorür, tetrahidrofuran gibi klasik çözücülere alternatif olarak son yıllarda iyonik sıvılar kullanılmaktadır. İyonik sıvıların aşırı düşük buhar basınçları, yüksek polariteleri, yüksek kimyasal ve termal kararlılıkları onların yüksek sıcaklıklarda güvenli bir şekilde kullanılmasını sağlar. Reaksiyonda oluşan ürünlerin veya reaksiyonda arta kalan başlangıç maddelerinin iyonik sıvı ortamından destilasyon veya ekstraksiyon ile geri kazanımı oldukça kolaydır. Aynı zamanda iyonik sıvılarda geri kazanılmış olup tekrar reaksiyonlarda kullanılabilir ve yöntemlerin maliyetlerinin düşmesine sebep olurlar. İyonik sıvıların çok önemli diğer bir özelliği de moleküler yapısının çok kolayca dizayn edilebilir

olmasıdır. Bilindiği gibi iyonik sıvılar katyon ve anyonlardan oluşurlar. Bu katyonların (alifatik veya heterosiklik), katyonlara bağlı alkil zincirlerin (doymuş veya doymamış) ve anyonların (basit veya karışık) yapıları istenildiği gibi değiştirilerek istenilen özellikte iyonik sıvılar elde edilebilir. Bu gibi özelliklerin yayında özel cihaz ve metot gerektirmeden reaksiyon ortamlarında kullanılmaları onları klasik çözücülere karşı üstün kılmaktadır. Derlemede de anlatıldığı gibi çeşitli reaksiyonlarda kullanılmış olup reaksiyonların verimini, seçiciliğini arttırdığı, atık miktarını da azalttığı görülmüştür. Daha çeşitli iyonik sıvıların bulunması akademik ve endüstri çevrelerinin önüne yeni ufuklar açacaktır.

Kaynaklar

- ARMSTRONG DW, HE L, LIU YS. Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography. *Anal. Chem.* 71: 3873-3876, 1999.
- BERTHOD A, RUIZ-ANGEL MJ, CARDA-BROCH S. Ionic liquids in separation techniques, *Journal of Chromatography A.* 1184: 6–18, 2008.
- CHEN LQ, FUJISHIMA A. An alternative ionic liquid based electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Photochem. Photobiol. Sci.* 3: 918–919, 2004
- CHUM HL, KOCH VR, MILLER LL, OSTERYOUNG RA. An electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. *J. Am. Chem. Soc.* 97: 3264-3267, 1975.
- CHUNMING C, JINGWEN R, QIUNAN Y. Preparation of mesoporous titania particles using ionic liquid dissolving starch as templates. *Rare Metals.* 28(5): 434-438, 2009.
- DI NOTO V, NEGRO E, SANCHEZ JH, IOJOIU C. Structure-relaxation interplay of a new nanostructured membrane based on tetraethylammonium trifluoromethanesulfonate ionic liquid and neutralized nafion 117 for high- temperature fuel cells. *J. Am. Chem. Soc.* 132(7): 2183-2195, 2010.
- EARLE MJ, SEDDON KR. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.* 72(7): 1391–1398, 2000.
- FEHER E, MAJOR B, BELAFI-BAKO K, GUBICZA L. Semi-continuous enzymatic production and membrane assisted separation of isoamyl acetate in alcohol ionic liquid biphasic system. *Desalination.* 241: 8-13, 2009.
- GARCIA J, TORRECILLA JS, FERNANDEZ A, OLIET M, RODRIGUEZ F. (Liquid + liquid) equilibria in the binary systems (aliphatic, or aromatic hydrocarbons + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, or 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquids). *J. Chem. Thermodynamics.* 42: 144–150, 2010.
- GONZALEZ EJ, CALVAR N, GOMEZ E, DOMINGUEZ A. Separation of benzene from alkanes using 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate ionic liquid at several temperatures and atmospheric pressure: Effect of the size of the aliphatic hydrocarbons. *J. Chem. Thermodynamics.* 42: 104–109, 2010.
- GORDON CM, HOLBREY JD, KENNEDY AR, SEDDON KR. Ionic liquid crystals: Hexafluorophosphate salts. *J. Mater. Chem.* 8: 2627–2636, 1998.
- GUERFI A, DONTIGNY M, CHAREST P, PETITCLERC M, LAGACÉ M, VIJH A, ZAGHIB K. Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. *J. Power Sources.* 195: 845–852, 2010.
- JAIN N, KUMAR A, CHAUHAN S, CHAUHAN SMS. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron.* 61: 1015–1060, 2005.
- JIMENEZ AE, BERMUDEZ MD. Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact. Part 2: Friction, wear and surface interactions at high temperature. *Tribology Let.* 37(2): 431-443, 2010.
- KESKİN S. Cleaning of contaminated soils using ionic liquids and supercritical carbon dioxide. *Yüksek Lisans tezi*, Boğaziçi University, 2006.
- MARSH KN, DEEV A, WU AC-T, TRAN E, KLAMT A. Room temperature ionic liquids as replacements for conventional solvents. *Korean J. Chem. Eng.* 19(3): 357-362, 2002.
- QINA W, LI SFY. Determination of ammonium and metal ions by capillary electrophoresis–potential gradient detection using ionic liquid as background electrolyte and covalent coating reagent. *J. Chromatogr. A.* 1048: 253–256, 2004.
- RESTOLHO J, MATA JL, SARAMAGO B. On the interfacial behavior of ionic liquids: Surface tensions and contact angles. *J. Colloid Interface Sci.* 340: 82–86, 2009.
- SEDDON, KR. Ionic Liquids for Clean Technology. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 68: 351-356, 1997.
- SMCİK M, KOGELNIG D, STOJANOVIC A, KORNER W, KRACHLER R, WALLNER G. Uranium extraction from aqueous solutions by ionic liquids. *Applied Radiation and Isotopes.* 67: 2146–2149, 2009.

- WALDEN P. *Bull.Acad.Imper.Sci.(St.Peterburg)*. 1800, 1914.
- WELTON T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.* 99: 2071-2083, 1999.
- WILKES JS, LEVISKY JA, WILSON RA, HUSSEY CL. *Inorg.Chem.* 21: 1236-1264, 1982.
- WILKES, J.S. A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents, *Green Chemistry*. 4: 73–80, 2002.
- XIAOHUA X, LIANG Z, XIA L, SHENGXIANG J. Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography analysis of amines and the interaction mechanism of ionic liquids. *Anal. Chim. Acta.* 519: 207–211, 2004.
- XUE BF, WANG HX, HU YS, LI H, WANG ZX, MENG QB, HUANG XJ, SATO O, CHEN LQ. FUJISHIMA A. An alternative ionic liquid based electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Photochem. Photobiol. Sci.*3: 918–919, 2004.
- ZHAO D, LIAO Y, ZHANG Z. Toxicity of Ionic Liquids. *Clean.* 35(1): 42–48, 2007.
- ZHAO H. Innovative applications of ionic liquids as “Green” engineering liquids. *Chem. Eng. Comm.* 193: 1660–1677, 2006.