

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİL UYGULAMALARINDA
KULLANILMAK ÜZERE BAZI FOSFAT TÜREVLERİNİN
SENTEZİ

Abdullah ÜNSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KIRŞEHİR 2017

T.C.
AHI EVRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

LİTYUM İYON PİL UYGULAMALARINDA
KULLANILMAK ÜZERE BAZI FOSFAT TÜREVLERİNİN
SENTEZİ

Abdullah ÜNSAL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN

Yrd. Doç. Dr. Betül KARATAŞ

KIRŞEHİR 2017

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne

Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan

Doç. Dr. Yunus KARATAŞ

Üye.....

Yrd. Doç. Dr. Şengül Dilem DOĞAN

Üye.....

Yrd. Doç. Dr. Betül KARATAŞ

Onay

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

.../.../2017

Prof. Dr. Levent KULA

Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Abdullah ÜNSAL

LİTYUM İYON PİL UYGULAMALARINDA KULLANILMAK ÜZERE BAZI FOSFAT TÜREVLERİNİN SENTEZİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Abdullah ÜNSAL

Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü

ŞUBAT 2017

ÖZET

Fosfatlar, biyolojik öneminin yanında çok farklı kullanım alanlarından dolayı günümüzde de bilim insanlarının ilgisini çekmektedir. Son yıllarda özellikle bu bileşikler, alev geciktirici özelliklerinden dolayı lityum-iyon pillerinde elektrolit çözücüsü veya katkısı olarak araştırılmaktadır. Çünkü ticari lityum-iyon pillerinde kullanılan eter- veya karbonat-bazlı organik çözücüler yanıcı özellik göstermektedir. Bu nedenle de son zamanlarda ilgi, bu elektrolitlerin mevcut özelliklerinin iyileştirilmelerine odaklanmıştır. Bu çalışmada, lityum-iyon pillerinde elektrolit çözücüsü, çözücü bileşeni ve/veya katkı malzemesi olarak kullanılmak üzere bazı fosfatların sentezleri gerçekleştirilmiştir. Yapısında metil, etil, metoksietil, trifloroetil gruplarına sahip fosfatlar bu amaçla sentezlenmiştir. Yapısında polimerleşebilen allil ya da propargil grubu içeren fosfatlar ise pillerde katkı olarak kullanılma potansiyeline sahiptir. Toplamda 13 fosfat bileşiği sentezlenmiş bunlardan 7 tanesi ilk defa sentezlenerek yapı tayinleri gerçekleştirilmiştir.

Bilim Kodu: Fosfat, sentez, elektrolit çözücüsü, elektrolit katkısı

Sayfa Adedi: 60

Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Betül KARATAŞ

**THE SYNTHESIS OF SOME PHOSPHATE DERIVATIVES
TO BE USED IN LITHIUM ION BATTERY APPLICATIONS
(Master of Science Thesis)**

Abdullah ÜNSAL

Ahi Evran University, Institute of Science

FEBRUARY 2017

ABSTRACT

Phosphates alongside their biological importance, they attract the attention of scientists due to their applications in different areas. In recent years, particularly these compounds, due to their flame-retardant properties investigated as electrolyte solvent or additives in lithium-ion batteries. Because in commercial lithium-ion batteries the used ether- or carbonate-based organic solvents are all flammable. Therefore, attention has recently been focused on improving the existing features of these electrolytes. In this study, the syntheses of some phosphates was performed to be used as electrolyte solvent, solvent component and/or additive in lithium-ion batteries. Phosphates having methyl, ethyl, methoxyethyl and trifluoroethyl groups were synthesized for this purpose. On the other hand, allyl or propargyl groups containing phosphates having polymerization ability were obtained to be used as additive in the battery systems. A total of 13 phosphates were obtained, 7 of which were synthesized and characterized for the first time.

Science Code: Phosphate, synthesis, electrolyte solvent, electrolyte additive

Number of Pages: 60

Thesis Advisor: Asst. Prof. Dr. Betül KARATAŞ

TEŞEKKÜR

Bu çalışmamda bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, bu çalışmayı bana vererek kendimi geliştirmeme yardımcı olan ve imkan sağlayan, fikirlerinden ve tecrübelerinden faydalandığım bu süreç zarfında bana karşı göstermiş olduğu sabrından ve hoşgörüsünden dolayı değerli danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Betül KARATAŞ’a teşekkür ederim.

Çalışma süresince bilgisinden faydalandığım Doç. Dr. Yunus KARATAŞ’a ve kimya bölümündeki diğer değerli öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Laboratuvardaki çalışmalarım esnasında benden yardımını esirgemeyen arkadaşlarım Murat Ünsal, Buket ÖZDEMİR, Burak GÜNDÜZ, Mevlüt BİLİR, Sümeyye KÖYBAŞI ve Şükrü MERAL’e teşekkür ederim.

Tez süresince sentezlenen fosfat bileşiklerinin NMR spektrumlarının alınmasında yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Kübra KILIÇ’a, Arş. Gör. Özlem SARI’ya ve Arş. Gör. Gözde EKE’ye teşekkür ederim. Ayrıca bu analizlerin yapılması için bize her türlü imkanı sağlayan Prof. Dr. Metin BALCI’ya teşekkürü bir borç bilirim.

Bugünlere gelmemde en büyük pay sahibi olan maddi ve manevi fedakarlıkları ile her zaman yanımda olan ve bana inanan değerli babam Remzi ÜNSAL, annem Habibe ÜNSAL, ağabeyim Mahmut ÜNSAL ve ablalarım Hülya ÜNSAL, Emine ÜNSAL, Arzu ÜNSAL ve Ruhan ÜNSAL’a teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezin gerçekleşmesinde maddi destek sağlayan Ahi Evran Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Koordinatörlüğü’ne (Proje no: FEF.A3.16.016) teşekkür ederim.

Abdullah ÜNSAL

İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER.....	vi
TABLoların LİSTESİ	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	x
EKLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiv
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	2
2.1. TANITIM VE TARİHİ GEÇMİŞ	2
2.1.1. Genel Bakış	2
2.2. FOSFOR BİLEŞİKLERİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ.....	4
2.2.1. Fosfor Bileşiklerinin Önemi	10
2.2.3. Fosfor Bileşiklerinin Sınıflandırılması.....	14
2.3. FOSFATLARIN LİTYUM İYON PİLLERİNDE KULLANIMI	15

2.3.1. Elektrolit Çözücüsü Olarak Fosfatlar	15
2.3.2. Elektrolit Katkısı Olarak Fosfatlar	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	20
3.1. GENEL YÖNTEM:.....	20
3.2. GENEL YÖNTEM 1 (GY 1): TRIALKİL FOSFAT SENTEZİ	21
3.2.1. Trimetil Fosfat (1a)'nın Sentezi:.....	21
3.2.2. Trietil Fosfat (1b)'nin Sentezi:.....	21
3.2.3. Tris(2,2,2-Trifloroetil) Fosfat (1c)'nin Sentezi:.....	22
3.2.4. Tris(2-Metoksietil) Fosfat (1d)'nin Sentezi:	23
3.2.5. Tri(prop-2-in-1-il) Fosfat (1e)'nin Sentezi:.....	23
3.3. GENEL YÖNTEM 2 (GY 2): ALLİL DİALKİL FOSFAT SENTEZİ	24
3.3.1. Allil bis(2-metoksietil) Fosfat (2a)'nın Sentezi:	24
3.3.2. Allil bis(2,2,2-trifloroetil) Fosfat (2b)'nin Sentezi:	25
3.4. GENEL YÖNTEM 3 (GY 3): DİALLİL ALKİL FOSFAT SENTEZİ	26
3.4.1. Diallil (2-metoksietil) Fosfat (3a)'nın Sentezi:	26
3.4.2. Diallil (2,2,2-trifloroetil) Fosfat (3b)'nin Sentezi:	27

3.5. GENEL YÖNTEM 4 (GY 4): PROPARGİL DİALKİL FOSFAT SENTEZİ	28
3.5.1. Bis(2-metoksietil) prop-2-in-1-il Fosfat (4a)'nın Sentezi:	28
3.5.2. Prop-2-in-1-il bis(2,2,2-trifloroetil) Fosfat (4b)'nin Sentezi:	28
3.6. GENEL YÖNTEM 5 (GY 5): DİPROPARGİL ALKİL FOSFAT SENTEZİ	29
3.6.1. 2-Metoksietil di(prop-2-in-1-il) fosfat (5a)'nın Sentezi:	29
3.6.2. Diprop-2-in-1-ol bis(2,2,2-trifloroetil) Fosfat (5b)'nin Sentezi: ..	30
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	31
4.1. TRİALKİL FOSFAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	32
4.2. ALLİL GRUBU İÇEREN FOSFAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ ..	33
4.3. PROPARGİL GRUBU İÇEREN FOSFAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ	36
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	39
KAYNAKLAR	43
EKLER	47
ÖZGEÇMİŞ	60

TABLÖLARIN LİSTESİ

Tablo 2.1. Günümüzde fosfor bileşiklerinin bazı uygulama alanları.	12
--	----

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. Bir fosfatın genel yapısı (a) ve fosfat grupları içeren DNA'nın yapısından bir parça (b).....	1
Şekil 2.1. Canlılar için büyük öneme sahip fosfor içeren dört madde.	4
Şekil 2.2. Polifosfazenlerin genel yapısı.	9
Şekil 2.3. Poli(dikloro fosfazen) oluşum basamakları.	10
Şekil 2.4. Dimetil metil fosfonatın yapısı.	18
Şekil 2.5. Trimetil fosfat (1a), trietil fosfat (1b) ve tris(2,2,2-trifloroetil) fosfat (1c) ve tris(2-metoksietil) fosfat (1d)'nin yapıları.	18
Şekil 2.6. Allil grupları içeren fosfatlar 2a–b ve 3a–b 'nin yapıları.	19
Şekil 4.1. Bu çalışmada sentezlenen fosfat bileşiklerinin 1–5 yapıları.....	31
Şekil 4.2. Literatürde bilinen fosfat sentez yöntemleri.	32
Şekil 4.3. Fosforil klorür ve uygun alkoller kullanılarak sentezlenen trialkil fosfat bileşikleri 1a–e 'nin genel gösterimi.	33
Şekil 4.4. Fosforil klorür, allil alkol ve diğer uygun alkoller kullanılarak sentezlenen fosfat bileşikleri 2a ve 2b 'nin genel gösterimi.	34
Şekil 4.5. Fosforil klorür, allil alkol ve diğer uygun alkoller kullanılarak sentezlenen fosfat bileşikleri 3a ve 3b 'nin genel gösterimi.	36
Şekil 4.6. Fosforil klorür, propargil alkol ve diğer uygun alkoller kullanılarak hedeflenen fosfatlar 4a ve 4b 'nin sentezi.	37

Şekil 4.7. Fosforil klorür, propargil alkol ve diğer uygun alkoller kullanılarak hedeflenen fosfatlar **5a** ve **5b**'nin sentezi. 37

Şekil 5.1. %1-%2 Trimetil fosfat (**1a**) içeren EC:DEC (1:1) çözeltileri ile oluşturulmuş coince cell pillerin referans çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pil ile karşılaştırma grafiği..... 39

Şekil 5.2. %1 ve %2 Tris(2,2,2-trifloroetil) fosfat (**1c**) içeren çözeltilerin 1 M LiPF₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile karşılaştırılması. 40

Şekil 5.3. %1 ve %2 Tris(2-metoksietil) fosfat (**1d**) içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile hazırlanan pillerin 1 M LiPF₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) referans çözeltisi ile hazırlanan pil ile karşılaştırılması. 41

EKLERİN LİSTESİ

EK 1. Fosfat 1a 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	47
EK 2. Fosfat 1a 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	47
EK 3. Fosfat 1b 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	48
EK 4. Fosfat 1b 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	48
EK 5. Fosfat 1c 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	49
EK 6. Fosfat 1c 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	49
EK 7. Fosfat 1d 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	50
EK 8. Fosfat 1d 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	50
EK 9. Fosfat 1e 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	51
EK 10. Fosfat 1e 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	51
EK 11. Fosfat 2a 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	52
EK 12. Fosfat 2a 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	52
EK 13. Fosfat 2b 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	53
EK 14. Fosfat 2b 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	53
EK 15. Fosfat 3a 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	54
EK 16. Fosfat 3a 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	54
EK 17. Fosfat 3b 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	55

EK 18. Fosfat 3b 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	55
EK 19. Fosfat 4a 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	56
EK 20. Fosfat 4a 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	56
EK 21. Fosfat 4b 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	57
EK 22. Fosfat 4b 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	57
EK 23. Fosfat 5a 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	58
EK 24. Fosfat 5a 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	58
EK 25. Fosfat 5b 'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu	59
EK 26. Fosfat 5b 'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu	59

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

Açıklama

°C	Santigrat derece
g	Gram
Hz	Hertz
mL	Mililitre
M	Molar
ppm	Milyonda parça

Kısaltmalar

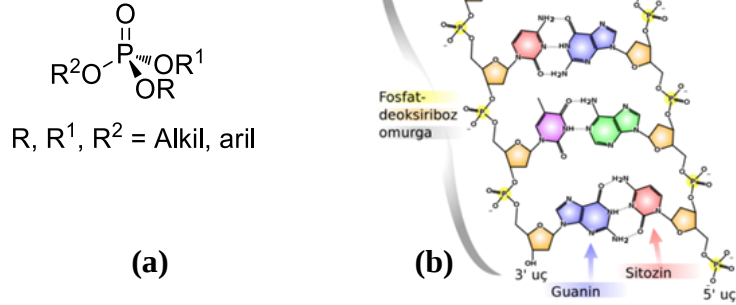
Açıklama

CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
DEC	Dietilenkarbonat
EC	Etilenkarbonat
EC:DEC	Eşit hacimli etilenkarbonat dietilenkarbonat karışımı
FEC	Floro etilen karbonat
GY	Genel yöntem
IR	Kızılötesi spektroskopisi
LiPF ₆	Lityum hekzafloro fosfat

NEt ₃	Trietilamin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
POCl ₃	Fosforil klorür
TEP	Trietil fosfat
TFEF	Tris(2,2,2-trifloroetil) fosfat
TFEP:EC:DEC	Eşit hacimli tris(2,2,2-trifloroetil) fosfat etilen karbonat dietilenkarbonat karışımı
TMEP	Tris(2-metoksietil) fosfat
TMEP:EC:DEC	Eşit hacimli tris(2-metoksietil) fosfat etilen karbonat dietilkarbonat karışımı
TMP	Trimetil fosfat
TMP:EC:DEC	Eşit hacimli trimetil fosfat etilen karbonat dietilenkarbonat karışımı

1. GİRİŞ

Organofosfatlar olarak da bilinen fosfatlar ya da fosfat esterler, fosforik asit esterlerinin genel adıdır [Şekil 1.1 (a)]. Önemli biyokimyasalların çoğu DNA ve RNA gibi ve hatta yaşam için gerekli birçok kofaktörler de dahil yapısında fosfatlar içerir [Şekil 1.1 (b)]. Ne zaman hücrelerde bir organik bileşik sentezlense, ilk basamak çoğu zaman o molekülün fosfat esterine dönüştürülmesidir.¹



Şekil 1.1. Bir fosfatın genel yapısı (a) ve fosfat grupları içeren DNA'nın yapısından bir parça (b).

Biyolojik öneminin yanında, fosfatların oldukça fazla uygulama alanı vardır. Fosfatlar, plastikleştirici, alev geciktirici, böcek öldürücü (insektisit) ve bitki öldürücü (herbisit) olarak kullanılmalarının yanı sıra sinir gazlarında, fosfor içeren polimerlerin sentezinde, çözücü olarak ağır metal katyonlarının ekstraksiyonunda da kullanılmaktadır.¹ Ayrıca son yıllarda, özellikle lityum-iyon pillerinde çözücü, çözücü bileşeni veya katkı olarak kullanılmaları da büyük ilgi çekmektedir.²

Bu çalışmanın amacı, yapısında metil, metoksietil, trifloroetil, allil ve propargil grupları içeren bazı fosfatların sentezini ve temel yapı tayinlerini gerçekleştirmektir. Elde edilen bu fosfat bileşiklerini de yapılarındaki gruplara bağlı olarak Doç. Dr. Yunus KARATAŞ'ın çalışma grubunda lityum-iyon pillerinde elektrolit çözücüsü, çözücü bileşeni veya elektrolit içinde katkı maddesi olarak çalışılmaktadır.

2. KAYNAK ARAşTIRMASI

Fosfor, her yerde bulunan bir element olup günümüzde fosfor kimyası büyük öneme sahiptir. Bu elementin içimizde ve çevremizde birçok farklı bileşikleri bulunmaktadır. Bunların bazıları, yaşam biçiminin düzenlenmesi, sürdürölmesi ve yenilenmesi için gereklidir, ancak diğeri hayati yok edecek derecede etkilidir. Fosfor bileşikleri endüstrinin bir bölümünde öncü rol oynamakla birlikte birçokunda ise yardımcı rol oynamaktadır.

21. yüzyıl fosfor kimyası muhteşem bir gelişme göstermesiyle kimyanın önemli bir dalı haline gelmiştir. Fosfor kimyası, biyokimya ve malzemeler kimyası olarak iki geniş bölüme ayrılmaktadır. Fosfor, biyokimyada benzersiz ve merkezi bir role sahipken, bu elementin malzeme bilimine olan katkısı hala nispeten sınırlıdır. Ancak, bu alandaki önemli bulgular ve uygulamalar son zamanlarda sürekli olarak keşfedilmektedir.

2.1. TANITIM VE TARİHİ GEÇMİş

2.1.1. Genel Bakış

Fosfor kimyası günümüzde kimyanın önemli bir dalı haline gelmiştir. Birçok durumda fosfor, karbon pozisyonuyla yarışmaktadır. Fosfor nadir bir element olarak sınıflandırılmamıştır ve özellikle bol miktarda bulunur. Bununla birlikte, yaygın biçimde var olması, yaşamın her biçimi ve çevremizin korunması için önemlidir.

Fosfor, sembolü P, atom numarası 15, atom ağırlığı 30.974, periyodik tablonun VA Grubuna ait olan metalik olmayan bir p-blok elementidir. Bu grubun elementleri, azot, fosfor, arsenik, antimon ve bizmut, bazen pnikojen veya pniktojen olarak bilinirler. Fosfor ve azot kimyası, pniktojenler içinde en geniş ve en önemli yere sahiptir. Bu elementler doğada yaygın olarak bulunur ve arsenik, antimon ve bizmutun aksine, çevredeki temel rolleri ve yaşam süreçleri iyi belirlenmiş elementlerdir.

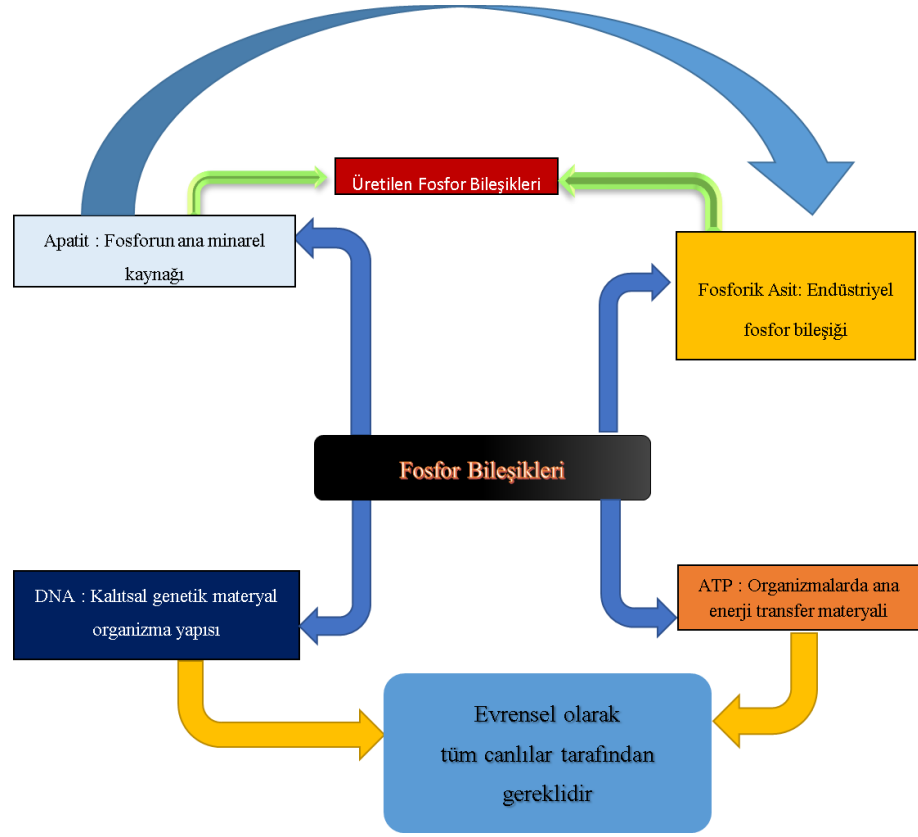
Fosfor kimyası genellikle azottan ziyade arsenik kimyasına çok daha yakındır. Aslında azot kimyası gruptaki diğer elementlerinkinden biraz farklıdır. Fosfor ve arsenik oldukça sık benzer bileşikler oluştururken azot ve fosfor ise nadiren benzer bileşikler meydana getirirler.

Fosfor kimyası, E'nin neredeyse herhangi bir element olabileceği ve bağın genellikle (kusursuz olmasa da) kovalent olduğu bir P–E bağı içeren herhangi bir bileşiği içerir. Yapıların hemen hepsi P–O bağlarına sahip ve birinci en önemli grubu oluşturan *oksifosfor bileşiklerinin* hakimiyeti altındadır. Bu yapıların çoğu genelde *fosfatlar* olarak bilinir. Hemen hemen doğal olarak oluşan fosfor bileşikleri, P–O bağları içerirler ve biyokimyasal önem taşıyan çoğunlukla *organik fosfat esterler* fosfor–oksijen–karbon (P–O–C) ve bazen de fosfor–oksijen–fosfor (P–O–P) bağlarına sahiptirler.

Biyofosfor bileşikleri yaşam süreçleriyle ilgilidir. Az miktardaki inorganik fosfatların dışında kalanların hemen hemen hepsi *organik fosfat esterleridir*.

Fosfor–karbon bağlarına sahip organofosfor bileşikleri ikinci en önemli grubu oluşturur ve fosfor–azot bağları içeren azafosfor bileşikleri ise muhtemelen üçüncüdür. Metal–fosfor bağlarına sahip metalofosfor bileşikleri s, d ve f-blok elementleri ve birkaç p-blok metali içeren dördüncü bir grubu oluşturmaktadır. Bu grupta metalik, iyonik veya kovalent bağlanma örnekleri bulunmaktadır.

Yeryüzünde en çok ve en yaygın olarak bulunan fosfor bileşiği mineral fosfatlar ve apatitlerdir ancak fosforik asit, fosfor bazlı en önemli endüstriyel maddedir. Bununla birlikte, deoksiribonükleik asit (DNA) olarak bilinen organik fosfat esterleri, tüm yaşam formlarında bulunur; biyokimya ve genetiğin merkezinde yer alır. DNA, en çok çalışılan fosfor bileşiği olup insan ırkının sağ kalması ve gelişimi söz konusu olduğundan muhtemelen canlılar için en önemli fosfor bileşiğidir. Modern biyokimya, iki fosfat esterleri (DNA) ve adenzin trifosfat (ATP) olarak bilinen evrensel ve yaşamsal enerji transfer bileşiği tarafından gereklidir. Canlılar dünyasında birinci derecede önemi olan dört fosfor içeren madde vardır (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Canlılar için büyük öneme sahip fosfor içeren dört madde.

2.2. FOSFOR BİLEŞİKLERİNİN TARİHSEL GELİŞİMİ

Fosfor, ilk defa 1669 yılında Hamburg’da Hennig Brand tarafından idrarın damıtılmasıyla elde edilmiştir.³ Bu madde karanlıkta parlamış ve havaya maruz kaldığında ise alev almıştır. Sonradan bu madde *ışık taşıyan* anlamına gelen *fosfor* olarak adlandırılmıştır. Aslında ilk Arap kimyacılar elementi çok daha erken keşfetmiş olabilirler, ancak 'fosfor' terimi, elementten yoksun olan çeşitli ışık taşıyan malzemelere sıklıkla uygulanmıştır. Örneğin, '*Bologna fosforu*' parlak bir baryum sülfür (BaS) ve '*Baldwin'in fosforu*' ise parlak bir kalsiyum nitrattır ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$). Birçok modern fosforesans malzeme fosfor elementi içermez. Antik çağlardan beri bilinen mikrokozmetik tuz sodyum amonyum hidrojen fosfat ($\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$), muhtemelen hazırlanan ilk fosfor bileşiklerinden biridir.

Elemental beyaz fosforun keşfedilmesinin hemen ardından yanma ürünü olan fosfor pentoksit (P_4O_{10}) karakterize edilmiştir ve 1694'te R. Boyle fosforik asidi

(H_3PO_4) suda çözerek hazırlamıştır.⁴ Fosfor, bitkilerde B. Albino tarafından 1688'de, 1719 yılında da J. T. Hensing tarafından insan beyni dokusunda bulunmuştur.⁵

1770'lerde fosfor, C. W. Scheele tarafından hayvan kemiklerinin ve dişlerinin temel maddesi olarak kabul edilmiştir. 1779 yılında, ilk fosfor içeren mineral piromorfit ($Pb_5(PO_4)_3Cl$) J. G. Gahn tarafından bulunmuştur.⁶

19. yüzyılın ilk yarısında, özellikle Liebig ve Lawes tarafından bitki beslenmesinde önemli ilerlemeler kaydedilerek Lawes⁷ ve Gilbert'in⁸ çalışmaları ile nihayet fosfatların varlığının önemi tespit edilmiştir. 1842'de İngiliz Lawes ve Murray, sülfürik asit ve kemiklerin gübre üretiminde patentlerini almışlardır.⁹ Bu zaman zarfında birkaç basit inorganik fosfor bileşiği de karakterize edilmiştir. Bunların arasında 1783 yılında Gengembre¹⁰ tarafından fosfin (PR_3 , R = alkil, aril) ve 1808'de Gay Lussac ve Thenard¹¹ tarafından fosfor triklorür (PCl_3) vardır. Ortofosfatların, polifosfatların ve 1833'te Graham¹² tarafından metafosfatların tarihsel sınıflandırması başlatılmıştır.

1843 yılında Berzelius¹³ tarafından fosforpentasülfid (P_2S_5 veya dimeri P_4S_{10}) keşfedilmiş ve 1848 yılında Von Schrotter tarafından fosforun kırmızı allotrobu hazırlanmıştır.¹⁴

1831'de ilk başarılı fosfor içeren kibritler Sauria tarafından icat edilmiştir ve 1838 yılında İngiltere ve Fransa'da elementin kibrit yapımında kullanımına başlanmıştır.¹⁵ Kırmızı fosfor içeren güvenlik arayışları, 1898'de Seven ve Cohen tarafından tanıtılmıştır.¹ Kendiliğinden tutuşan kalsiyum fosfür (Ca_3P_2) içeren deniz fişekleri Holmes ve Player tarafından 1876'da patentlenmiştir.¹⁶

18. ve 19. yüzyıllarda, genellikle beyaz elemental fosfor yanlış yollarla tıbbi tedavilere dahil edilmiştir. Dahası, endüstriyel kullanımları ise işçiler arasında çok sayıda ölüme yol açmıştır.

Fosforun keşfedilmesinden sonra yaklaşık yüz yıl boyunca elementin tek kaynağı idrar olmasına rağmen, on sekizinci yüzyılın sonuna doğru fosfor kaynağı

olarak idrarın yerini kemikler almıştır. Kemiklerin sınırlı bir kaynak oluşu kısa zamanda kanıtlanmış, neyse ki önemli fosfat mineral kaynakları hızla bulunmuştur. Avrupa’da yaklaşık 1850’de ‘ıslak işlem’ fosforik asit kullanılabilir hale geldiğinde bu cevherlerden fosfor bileşiklerinin ciddi ticari üretimine olanak verilmiştir. 1888’de Readman’ın elektrikli fırın buluşuyla elementin doğrudan fosfat cevherlerinden sürekli olarak üretilmesi büyük bir gelişmedir. 1890’da İngiltere’nin Oldbury şehrinde ilk endüstriyel elektrikli fırın kullanıma girmiştir ve bunun ardından, ABD’de de benzer üretim yapılmıştır.¹⁷

Belirlenen ilk organik fosfor bileşiği büyük olasılıkla 1811’de Vauquelin tarafından beyin yağından izole edilen lesitindir. 1850 yılında lesitin Gobley tarafından fosfor içeren lipit olarak karakterize edilmiştir. 1868’de doğal olarak oluşan başka bir organik fosfor bileşiği nüklein, Miescher tarafından cerrahi bandajlardan elde edilen sivilcelerden izole edilmiştir. O dönemde, önemi her ne kadar fark edilemese de, bu fosfor bileşiklerinin canlı dokularla ilişkilendirilmesinde önemli bir adım olmuştur.

Bir organik fosfor bileşiğinin en erken laboratuvar sentezi Lassaigne tarafından rapor edilmiştir.¹⁸ Lassaigne, 1820’de alkollerle fosforik asit ile tepkimeye sokarak ham alkil fosfatlar elde etmiştir [Şekil 1.1 (a)]. Bunu, 1845’te Thenard tarafından fosfin türevlerinin sentezi izlemiştir ve ardından yüzyılın sonuna kadar fosfor ve karbon içeren oldukça fazla sayıda yeni bileşik üretilmiştir.¹⁹ Bu alandaki en dikkat çekici öncüler, şu anda genel olarak *organo fosfor* kimyasının kurucuları olarak görülen Michaelis (1847–1916) ve Arbusov’dur (1877–1968).²⁰

20. yüzyıl biyolojisinde ve biyokimyasında göze çarpan en önemli gelişmeler hem fosfor hem de karbon içeren bileşiklerle bağlantılıydı. 1929’da ilk kez Fiske ve Subbarow²¹ tarafından keşfedilen ve Todd²² ve arkadaşları tarafından 20 yıl sonra sentezlenen fosfat, evrensel enerji transfer bileşiği olan adenosin trifosfat (ATP)’dir. 1932’de Embden ve Mayerhof tarafından yapılan glikoliz işleminin ve 1937’de Krebs’in glikoz oksidasyon sürecinin aydınlatılmasının ardından, yüksek enerjili fosfat bağları kavramı Lipmann tarafından 1941’de tanıtılmıştır.²³ Bu zamana kadar

fosfor bileşiklerinin sayısız biyokimyasal reaksiyonlara katılımı ciddi bir şekilde kanıtlanmıştır.

Birinci Dünya Savaşında hidrojen dolu hava gemilerini vurmak için ateş yıldırım mermilerinde ve ayrıca sis perdesi üretmek için elemental fosfor kullanılmıştır. İkinci Dünya Savaşı'nın başlarında Schrader (Almanya) ve Saunders (İngiltere), bazı fosfat esterlerin toksik özelliklerini bağımsız olarak araştırmışlardır. Bu, gelecek on yılda bu bileşiklerin hem böcek öldürücü olarak hem de sinir gazlarında kullanılması amacıyla geliştirilmelerine neden olmuştur.^{9a} II. Dünya Savaşı sırasında, elemental fosfor, mermilerde, fosfor bombalarında ve diğer askeri mühimmatlarda önemli bulunarak kullanılmıştır.

1940'a gelindiğinde, nükleik asitler olarak bilinen oldukça polimerleşmiş fosfat esterlerin ve Miescher'in nükleininin temel bileşenleri olarak tanınan tüm yaşam hücrelerinin normal bileşenleri olduğu açıkça ortaya çıkmıştır.²² 1944 yılında, Avery'nin deneyleri, nükleik asitlerin genetik bilginin taşıyıcıları olduklarını açıkça ortaya koymuştur. Dahası, bu bileşiklerin kalıtsal süreçlerde uzun süredir işlevleri için tanınan kromozomların temel unsurları oldukları anlaşılmıştır.²⁴

1953'te Crick, Watson ve Wilkins'in nükleik asitlerin (DNA ve RNA) moleküler yapısını aydınlatması muhtemelen 20. yüzyıl biyolojisinin en önemli başarısıdır.²⁵ Bunu 1966'da genetik kodun Nirenberg, Ochoa ve Khorana tarafından aydınlatılması izlemiştir.²⁶

Başka bir büyük başarı, 1973'te DNA 'klonlama' tekniklerinin bulunuşu olmuştur. Berg, Boyer, Cohen ve arkadaşlarının çalışmaları, genetik mühendisliğinin muazzam imkanlarını ortaya çıkarmışlardır.²⁷

Artık, fosfor bileşiklerinin canlı süreçlerde hayati bir rol oynadığı ve yalnızca kalıtsal süreçler için değil, aynı zamanda tüm bitki ve hayvanlarda büyüme, gelişme ve bakım için vazgeçilmez olduğu kabul edilmektedir. Fosfor bileşikleri, toprak, kemik ve dişlerde, kan ve tüm hücrel organizmalarda bulunmaktadır. Fotosentez, metabolizma, sinir fonksiyonu ve kas hareketi gibi enerji aktarım süreçleri, hepsi

fosfor bileşiklerini içerir. Geri döndürülebilir fosforilasyon, enzimlerin ve biyokimyasal süreçlerde yer alan diğer proteinlerin etkisini düzenlemek için doğada kullanılan en evrensel mekanizmadır. Fosfor bileşikleri, azot tesbiti ve azotun bitkiler tarafından özümsemesini sağlayan doğal azot döngüsünün çalışması için gereklidir. Fosfor artık diğer herhangi bir mineral elementten daha fazla biyokimyasal fonksiyonlara sahip olduğu bilinmesiyle birlikte gittikçe genişleyen bir katılımla araştırılmaya devam edilmiştir.

Kararlı çoklu bağlara sahip *organofosfor* bileşiklerinin ilk kez Gier,²⁸ Burg ve Mahler²⁴ tarafından 1961'de sentezlenmesi *organofosfor* kimyasının gelişmesinde önemli bir rol oynamıştır. *Organofosfor* kimyası son otuz yılda özellikle daha da büyümüş ve günümüzde fosfor-karbon bağlarına dayanan ve fosfor atomu ile ilgili birçok bağ şekli içeren büyük bir kimya dalı haline gelmiştir. Bunun büyük bir kısmı keşfedilmemiş ve önemli bir ticari tercih olmamasına rağmen ilerleme, fosfor kimyasının diğer herhangi bir dalından daha büyük bir gelişmeyle hızla devam etmektedir. Karbon fosfor kimyasının gelecekteki önemi küçümsememelidir.

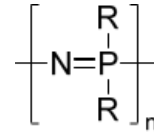
Azafosfor bileşikleri, on dokuzuncu yüzyılda Liebig^{13,18,28} ve daha sonra Stokes²⁹ tarafından incelenmiş ve imido polifosfatlar ve çoklu bağlanmış polifosfazenler karakterize edilmiştir. O zamandan beri *azafosfor* kimyası belirgin bir şekilde büyümüş fosfor ve azotun izostrüktürel anyonlar oluşturabileceği bulunmuştur.

1981'de, bir fosfor-fosfor çift bağı (P=P) içeren ilk kararlı bileşik Yoshifuji tarafından hazırlanmıştır.³⁰ Ardından gelen yıllarda fosforun, karbon ve azottan başka birçok elementle de çoklu bağlar oluşturabileceğinin farkına varılmasıyla hemen hemen tüm fosfor kimyası dallarında hızlı bir gelişme yaşanmıştır.

Özellikle Pelletier tarafından metal fosfitlerin incelenmesi on sekizinci yüzyılın sonlarına doğru başlamış olmasına rağmen, yaklaşık 1960 yılına kadar bu bileşiklerin sistematik tanımlama ve karakterizasyonunun gerçek ve sağlam bir temel üzerine oturtulamadığı görülmektedir.

1847'de Rose tarafından ilk metal-fosfin kompleksinin keşfedilmesinin hemen ardından Cahors³¹ ve Hoffmann³² metal-fosfor bağlarına sahip ilk organik kompleksleri sentezlemiş ve bu muhtemelen metalofosfor kimyasının başlangıç noktası olmuştur. 1930–1960 yılları arasında başta Chatt,³³ Mann ve Jensen³⁴ tarafından gerçekleştirilen organometalik kimyadaki öncü çalışmalara dahil edilinceye kadar birkaç kompleks yapı daha sonra sentezlenmiştir. O zamandan bu yana fosfor–metal çoklu bağlar içeren türler de dahil olmak üzere muazzam sayıda fosfor bileşiğinden metal kompleksleri hazırlanmıştır. 1981 yılında Nixon³⁵ tarafından ilk *fosfaalkin* metal kompleksinin izole edilmesinin ardından ilk *metalofosfen* (M=P bağları) 1987'de Lappert³⁶ tarafından ve 1990'da Cowley³⁷ tarafından da ilk metal-fosfat üçlü bağına (M≡P, ing. *metallophosphyne*) sahip bileşikler bildirilmiştir. Günümüzde *metalofosfor kimyası* özellikle elektronik, ilaç, kataliz ve organik sentez gibi alanlarda oldukça ilgi görmektedir.

Fosfazenler, yapılarında tekrarlayan –P=N– birimleri içeren (Şekil 2.2), her bir fosfor atomunda iki yan grubun (R) bağlı bulunduğu düşük molekül kütleli oligomerlerden yüksek molekül kütleli polimerlere kadar birçok bileşiği kapsayan düz zincirli veya halkalı bileşiklerdir.³⁸

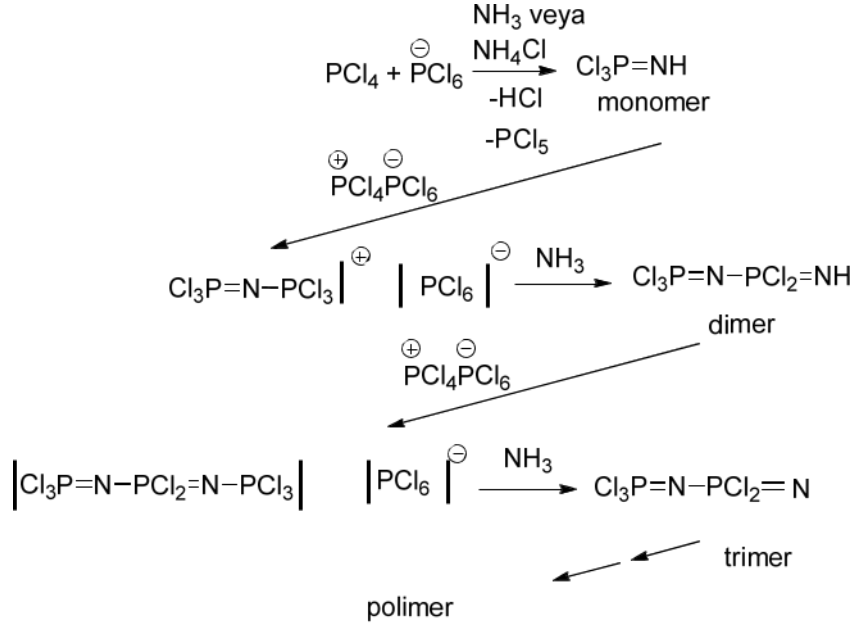


Şekil 2.2. Polifosfazenlerin genel yapısı.

Sentezlenen ilk fosfazen bileşiği, amonyumklorür ve fosforpentaklorür arasındaki reaksiyon sonucunda, 1834 yılında Liebig^{28d} ve Rose³⁹ tarafından elde edilen heksaklorosiklotrifosfazendir.

Fosforpentaklorür ile amonyak (veya amonyum klorür) arasındaki reaksiyon basamaklı bir biçimde ilerler ve hidrojen klorürün ortamdan uzaklaştırılmasıyla monomer oluşur. Doğrusal dimer, trimer, tetramer oluşarak reaksiyon ilerler (Şekil 2.3). Dimer oluşumundan sonra reaksiyonun herhangi bir

basamağında halkalı klorofosfazen vermek üzere halkalaşma reaksiyonu meydana gelebilir. Pratikte belirli bir zincir uzunluğundan sonra zincirlerin daha fazla büyümesi daha düşük bir ihtimaldir. Bu işlem nispeten daha düşük moleküler ağırlıklı poli(diklorofosfazen) eldesi için kullanılabilir. ⁴⁰



Şekil 2.3. Poli(dikloro fosfazen) oluşum basamakları.

2.2.1. Fosfor Bileşiklerinin Önemi

19. yüzyılın sonuna gelindiğinde, kibrit ve gübreler, fosfor bileşiklerinin önemli kullanım alanlarını sağlamıştır. Buna ek olarak, ilaç, seramik, diş dolgusu, kabartma tozu, peynir ve diğer gıda maddeleri gibi çeşitli alanlarda sınırlı ancak önemli uygulamalar başlatılmıştır.

Fosfor kimyasının tüm dallarının yirminci yüzyıldaki genişlemesi çok büyüktü ve üretilen fosfor bileşiklerinin çeşitlilik ve uygulama hacminde büyük bir artış ile paralellik vardı. Bununla birlikte, bu uygulamalar arasında, bazı basit inorganik fosfor bileşiği ticari olarak en önde gelmektedir. Bunlar: gübreler, deterjanlar ve metal işlemedir.

Gıda teknolojisi, deterjan, su yumuşatma, diş macunu, ısıya dayanıklı, paslanmaya karşı koruma vb. inorganik fosfatların kullanılması yaklaşık 1930'da başlamasına rağmen II. Dünya Savaşı'ndan sonraya kadar büyük bir gelişme sağlanamamıştır. Benzer şekilde böcek ilacı, plastikler, alev geçirmezlik ve yağ katkısı gibi alanlarda organik fosfor bileşiklerinin kullanımı 1945 yılından sonraya kadar nispeten önemsizdi. Daha sonra yirminci yüzyılda, fosfor bileşikleri elektriksel ve optik malzemeler, ilaçlar, katalizörler, sentetik reaktifler ve diğer pek çok uygulamada giderek daha önemli hale gelmiştir.

21. yüzyılın başlarında da hem karbon hem fosfor içeren bileşiklere olan ilgi artmaya devam etmektedir. DNA ile ilgili araştırmaların muazzam bir şekilde artarak devam etmesi, nanoteknoloji ve malzeme bilimlerindeki fosfor bileşiklerinin rolü sürekli olarak artmaktadır.

Modern biyoteknolojide de fosfor bileşikleri göze çarpmaktadır. Beslenme proteinleri, nükleik asitler, enzimler ve virüsler gibi çeşitli biyolojik varlıkların önemi 19. yüzyılda keşfedilmeye başlanmış olmasına rağmen, sonraki yüzyıla kadar fosforun temel rolünün ortaya çıkışı olmamıştır. Element, enzim sistemleri, enerji taşıyıcıları (örn. ATP), nükleik asitler ve sayısız biyosentetik süreçlerde ortaya çıkmaktadır. Nükleik asit (DNA), biyoteknolojinin en büyük ve en hızlı büyüyen dalını oluşturan genetik mühendisliği için çok önemlidir. Genetik mühendislik teknikleri sayesinde çeşitli ilaçlar, aşılar ve faydalı modifiye edilmiş bitki suşları üretilmektedir.

En dikkat çekici başarı, 1997'de Wilmut tarafından koyun 'Dolly'nin ilk kez başarılı klonlanması olmuştur.⁴¹ İnsan genomu projesi 1990'da başlatılmış ve 2001–2003 yılları arasında, tüm insan genom dizisinin ilk taslakları İngiltere⁴² ve ABD'de⁴³ eş zamanlı olarak yayınlanmış 2005'te ise ilk olarak bir maymun genom dizisi bildirilmiştir.⁴⁴

DNA günümüzde adli parmak izi tekniğinde, evrim çalışmalarında, virüs araştırmalarında ve 'gen terapisi' olarak bilinen yeni bilim dalında çok fazla yer almaktadır. Nano-mühendislik, malzeme bilimleri ve iletişim teknolojilerindeki

uygulamalar halen araştırılmaktadır. Bu tür araştırmalar, Mullis'in DNA örneklerinden çoklu kopyalar üretme teknikleriyle keşfedilmektedir.⁴⁵

Fosfor bileşiklerinin bazı mevcut kullanım alanları Tablo 2.1'de özetlenmiştir.

Tablo 2.1. Günümüzde fosfor bileşiklerinin bazı uygulama alanları.

Hayvansal gıdalar	Otoradyografi	Bakteri kültürü
Biyokimya	Yapı malzemeleri	Katalizörler
Seramik	Kimyasal sentez	Kromatografi
Kozmetikler	Kriminoloji	Dental malzemeler
Kurutucu	Deterjanlar	Elektrokaplama
Elektrik/elektronik malzemeler	Gübreler	Alev geciktiriciler
Gıda katkı maddeleri	Genetik mühendisliği	Cam teknolojisi
İyon değişimi	Lüminesans fosforlar	Kibritler
İlaçlar	Metal alaşımlar	Metal ekstraksiyonu
Metal yüzeyler	Sinir gazları	Yağ katkı maddeleri
Petrol kuyusu sondajı	Kâğıt imalatı	Pestisitler
Pigmentler	Plastikler	Refrakterler
Sis üretimi	Solvent çıkarma	Yüzey aktif maddeler
Tekstil teknolojisi	Diş macunları	Su teknolojisi

21. yüzyılda, deterjanlar, boyarmaddeler, plastikler vb. “düşük teknoloji” alanlarda birçok yararlı fosfor bileşikleri keşfedilmiştir. Nano-mühendislik, bilgisayar ve iletişim teknolojisi, genetik mühendisliği ve beyin fonksiyonu gibi yeni “yüksek teknoloji” alanlarında muhtemelen fosfor bileşiklerinin önemi büyük olacaktır. Fosfor bileşikleri, genişleyen dünya nüfusunu beslemek için hayati bir rol oynamaya devam etmektedir. Bu rolü sadece gübreler ve bitki koruma maddeleri olarak değil aynı zamanda genetiği değiştirilmiş bitkilerde ve muhtemelen çiftlik hayvanlarında da olmuştur.

Günümüzde önde gelen endüstriyel fosfor kimyasalları fosforik asittir ve tonaj bazında *inorganik oksifosfor bileşikleri* (fosfatlar) en önemli halini korumakta

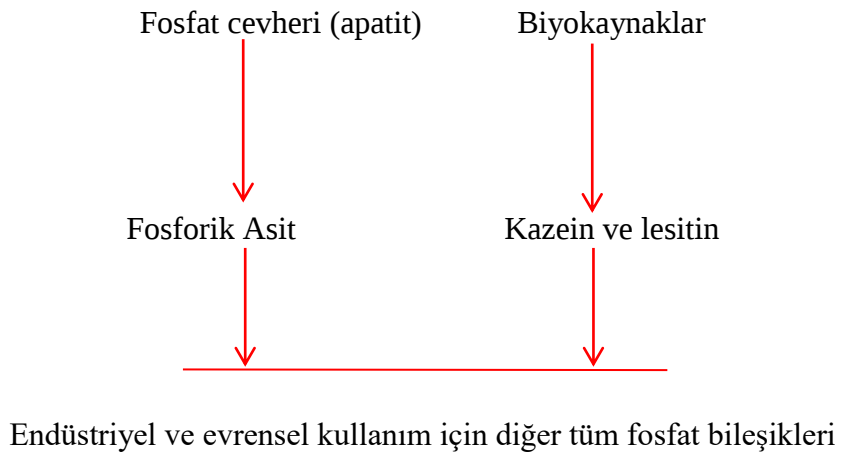
ve gübreler birinci en büyük tekli uygulamayı (%85–90) oluşturmaktadır. Sentetik deterjanlar ikinci sırada, hayvansal gıda maddeleri üçüncü sıradadır. II. Dünya Savaşı'ndan beri ticari açıdan önemli olan organik bileşikler, özellikle plastikler ve böcek öldürücüler de çok sayıda uygulamaya sahiptir. Ancak şu anda fosfat cevherlerinden üretilen fosforun yaklaşık %5'inden fazlasını kullanmaktadır.

Fosfor ve insan hayatındaki temel rolleri genellikle aşağıdaki üç ana kategoriden birine konulabilmektedir.

1. Hayat ve temel biyolojik fonksiyonlar:

Beslenme	Gıda
Enzimler	Evrensel biyokatalizörler
ATP	Biyoproseslerde enerji aktarımı
DNA	Kalıtsal genetik fonksiyonlar ve organların yapımı ve bakımı

2. Üretilmiş Ürünler:



3. Ölüm ve İmha:

Sinir gazları	Yangın bombaları	Virüsler
Sis perdesi	İzleyici kurşunları	Zehirler

Fosfatlar, yarı iletkenlerde, ilaçlarda, katalizörlerde ve yüksek saflıkta fosfor bileşiklerinde kullanılmaktadır ancak bu kullanımlar sürekli olarak genişlemektedir.

Son yüzyıl boyunca fosfor bileşiklerinin kullanımı çok artsa da, kullanımlarının toplam verimliliği düşük kalmaktadır. Birçok imal edilen ürünün büyük kısmı (örneğin gübreler ve deterjanlar) uygulama esnasında toksik olmamasına rağmen atık olarak sonuçlanır ve genellikle çevreyle ilgili problemler ortaya çıkmaktadır.

Kadmiyum ve kurşun gibi ağır metallerin toksik toprak konsantrasyonlarının oluşmasından dolayı uzun vadeli problemler ortaya çıkmaktadır. Bu elementlerin her ikisi de gübre yapmak için kullanılan fosfat cevherlerinde bulunmaktadır.

Gıdalar, kozmetik ürünler, ilaçlar ve böcek öldürücüleri yoluyla yeni fosfor bileşiklerinin eklenmesine ilaveten neredeyse çok az bilinen araçlar da vardır. Örneğin, kimyasal emdirilmiş giysiler ve yol kenarındaki tozlar, bunların hepsi bir miktar fosfor (çok düşük derişimlerde olsa bile) içermektedirler.

2.2.3. Fosfor Bileşiklerinin Sınıflandırılması

Organik fosfor bileşiklerinin kimyası, bugüne kadar inorganik fosfor bileşikleri ticari olarak en önemli kalmasına rağmen çok hızlı bir şekilde evrimleşmiştir. Şimdi bütünün büyükçe ve hızla genişleyen bir parçasını temsil etmektedir. "*İnorganik fosfor bileşiği*" ve "*organofosfor bileşiği*" terimlerinin kullanımı geleneksel ve çok köklüdür.

Daha önce belirtildiği gibi, günümüzde fosfor bileşiklerini dört ana sınıf altında tanımlamak uygundur.

- 1) P–O bağları içeren *oksifosfor bileşikleri*
- 2) P–C bağları içeren *organofosfor bileşikleri*
- 3) P–N bağları içeren *azafosfor bileşikleri*
- 4) P–Metal bağına sahip *metalo fosfor bileşikleri*

Bu bileşikler, bolluk ve yeryüzündeki önemleri bakımından büyük oranda değişiklik göstermektedir.

Fosfor kimyasında P–O bağına sahip *oksifosfor* bileşikleri en geniş yere sahiptir. Bu bileşiklerin en önemli üç türü şöyledir:

- 1) Tetrahedral PO_4^{3-} anyonuna dayanan inorganik tuzlar olan fosfatlar, birçok çeşitte bulunurlar ve ticari olarak en önemli fosfor bileşikleridir.
- 2) P–O–C bağlarına dayanan *organofosfor* bileşikleri olan fosfat esterleri; fosfor biyokimyası neredeyse sadece tüm yaşam süreçleri için vazgeçilmez fosfat esterleri ile ilgilidir.

- 3) Yapısında $\text{P}=\text{O}$ bağına sahip fosforil bileşikleri.

2.3. FOSFATLARIN LİTYUM İYON PİLLERİNDE KULLANIMI

2.3.1. Elektrolit Çözücüsü Olarak Fosfatlar

Bütün elektrokimyasal cihazlarda kullanılan enerji hücrelerinin (elektrolitik hücre, kapasitörler, yakıt hücreleri ve piller) vazgeçilmez bir parçası olan elektrolitlerin başlıca görevi iyon halindeki yüklerin bir çift elektrot arasında transferini sağlamaktır. Elektrolit kısmı şarj veya deşarj esnasında bir pil çevriminde

en yavaş halka olduğundan, herhangi bir enerji hücresinin daha performanslı çalışabilmesi açısından elektrolitlerin ve dolayısıyla iyon iletkenliğinden sorumlu elektrolit çözücülerinin her zaman geliştirilmeye ihtiyacı vardır. Bu bağlamda lityum-iyon pillerinde kullanılacak ideal bir elektrolit çözücüsü;

- Kullanılan lityum tuzunu yeterli oranda çözmeli (yani yüksek dielektrik sabitine sahip olmalı),
- Çalışma şartlarında sıvı olmalı (düşük viskozite), böylece iyon transferi rahat gerçekleşmeli,
- Bütün pil bileşenlerine karşı inert olmalı,
- Geniş sıcaklık aralığında sıvı olmalı (yani erime noktası düşük, kaynama noktası yüksek),
- Güvenilir (tercihen yanmaz veya parlama noktası yüksek) ve ekonomik olmasının yanında toksik olmamalıdır.

Bu şartların birçoğunu sağlayacak çözücüler için yoğun çalışmalar yapılmaktadır. İdeal bir elektrolit çözücüsünün yukarıdaki temel şartların yanında, içerisindeki lityum tuzunu mümkün olduğunca fazla ve etkili (iyon çifti olarak değil ayrıştırılmış iyonlar olarak) çözmesi beklenmektedir. Bu nedenle elektrolit çözücü sistemlerinde yüksek dielektrik sabitli birçok farklı çözücü çalışılmıştır.

2.3.2. Elektrolit Katkısı Olarak Fosfatlar

Elektrolit katkısı kullanmak lityum iyon pillerinin performansını arttırmak için en ekonomik ve etkili yöntemlerden biridir. Genelde elektrolitteki bir katkının miktarı hacim veya kütle olarak %1-%5 arası kullanılmaktadır. Katkı oranı toplamda %5'ten fazla olmamasına rağmen onun varlığı elektrolitin döngü performansını ve dolayısıyla pilin ömrünü önemli ölçüde arttırmaktadır.⁴⁶

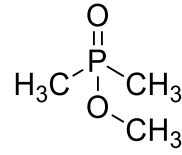
Daha iyi pil performansı sağlaması açısından katkıların aşağıdaki özellikleri göstermeleri beklenmektedir:

1. Elektrot yüzeyinde katı elektrolit arayüzeyini oluşturması,
2. Katı elektrolit arayüzeyi sayesinde tersinmez kapasite ve gaz oluşumunu düşürmesi,
3. LiPF_6 'nın organik elektrolit çözücülere karşı termal kararlılığını arttırması,
4. Katot malzemesini çözünmeye ve aşırı yüklemeye karşı koruması,
5. İyon iletkenliği, vizkozite ve ıslatma gibi elektrolitin fiziksel özelliklerini iyileştirmesi.⁴⁷

Bunun yanında daha iyi pil güvenliği için katkıların organik elektrolitlerin tutuşabilirliğini azaltması, aşırı yüklemeye karşı koruma sağlaması veya aşırı yükleme toleransını arttırması ve kötü koşullarda pilin çalışmasını durdurması gerekir. Bilindiği gibi kötü kullanım koşullarında lityum iyon pilleri yanabilir hatta patlayabilir. Bu nedenle sistemin tutuşabilirliğinin azaltılması oldukça önemlidir.

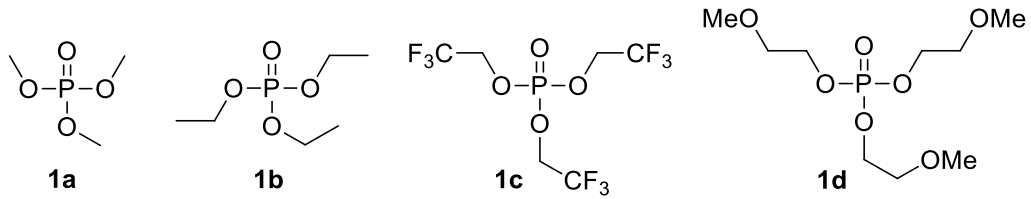
Fosfat türevlerinin lityum pillerinde kullanılması konusunda çeşitli çalışmalar mevcuttur. Genel olarak çok sayıda fosfat elektrolit katkısı olarak⁴⁶ rapor edilmiş olsa da, çözücü olarak kullanılan fosfatların sayısı oldukça azdır.⁴⁸ Bu çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

Dimetil metil fosfonat yanmaz bir çözücü olarak lityum-iyon pillerinde araştırılmış ve hem Li-LiMnO_2 pili⁴⁹ hem de Li-LiCoO_2 pili⁵⁰ içerisinde özellikleri incelenmiştir (Şekil 2.4). Klasik karbonatlı çözücü ile hazırlanmış elektrolitlere benzer özellikler sergilendiği bulunmuştur. Elde edilen sistem yanmazlık özelliği ise klasik çözücülü pil sistemlerinden üstünlüğünü oluşturmaktadır.⁴⁸



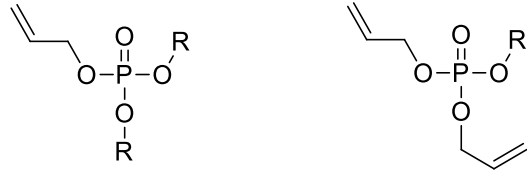
Şekil 2.4. Dimetil metil fosfonatın yapısı.

Başka bir çalışmada, Matsumoto ve grubu trimetil fosfat (TMP) (**1a**) ve trietil fosfat (TEP) (**1b**) bileşiklerini yine yanmaz bir çözücü olarak lityum-iyon pillerinde araştırmışlardır (Şekil 2.5). Fosfat **1a** kullanılarak hazırlanmış Li-LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ içerisinde katoda karşı çözücü özellikleri ve **1b** kullanılarak SiO₂ anoduna karşı çözücü özellikleri incelenmiş olup, yeterli elektrolit özellikleri sergiledikleri rapor edilmiştir.⁵⁰



Şekil 2.5. Trimetil fosfat (**1a**), trietil fosfat (**1b**) ve tris(2,2,2-trifloroetil) fosfat (**1c**) ve tris(2-metoksietil) fosfat (**1d**)’nin yapıları.

Bu çalışmanın amacı yapısında metil, metoksietil, trifloroetil, allil ve propargil grupları içeren bazı fosfatların sentez ve yapı tayinlerinin gerçekleştirilmesidir. Sentezlenen bu fosfat bileşikleri de lityum-iyon pillerinde elektrolit çözücüsü, çözücü bileşeni veya katkısı olarak Doç. Dr. Yunus KARATAŞ’ın çalışma grubunda kullanılmaktadır. Trialkil fosfatlar **1a**, **1c** ve **1d** yüksek lisans öğrencisi Burak GÜNDÜZ tarafından Li-iyon pillerinde çözücü, çözücü bileşeni ve katkı maddesi olarak çalışılmıştır (Şekil 2.5). Ayrıca üzerinde polimerleşebilen allil grupları olan fosfat türevleri **2a–b** ve **3a–b** elektrolit çözeltisi içinde katkı maddesi olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir ve yüksek lisans öğrencisi Mevlüt BİLİR tarafından çalışılmaya başlanmıştır (Şekil 2.6).



2a R = CH₂CH₂OCH₃
2b R = CH₂CF₃

3a R = CH₂CH₂OCH₃
3b R = CH₂CF₃

Şekil 2.6. Allil grupları içeren fosfatlar **2a–b** ve **3a–b**’nin yapıları.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. GENEL YÖNTEM:

Tüm deneyler azot altında gerçekleştirilmiştir. Soygaz atmosferi sağlamak amacıyla deney cam düzeneği *Edwards* RV8 model vakum pompası kullanılarak *Skil* marka (1800 watt) ısı tabancası ile ısıtılıp daha sonra oda sıcaklığına soğuması beklenmiştir. Oda sıcaklığına gelmiş olan deney düzeneği azot altına alınıp tekrar vakum işlemi uygulanmış ve bu işlem üç kez tekrarlanmıştır.

Ticari olarak satın alınan kimyasallar aksi belirtilmedikçe saflaştırılmadan kullanılmıştır. Diklorometan ve trietilamin kalsiyum hidrür üzerinden kurutularak deneyden hemen önce damıtılmıştır. Deneylerde kullanılan kimyasalların marka ve saflıkları şu şekildedir: Fosforil klorür (*Merck*, %99), diklorometan (*Merck*, %99,5), trietilamin (*Merck*, $\geq$ %99) kalsiyum hidrür (*Merck*, %95), metanol (*Merck*, %99,9), etanol (*Merck*, $\geq$ %99), 2-metoksietanol (*Merck*, $\geq$ %99), propalgil alkol (*Merck*, $\geq$ %99), allil alkol (*Loba Chemie*, %99), 2,2,2-trifloroetanol (*Alfa Aesar*, $\geq$ %99). Alkoller azot içerisinde moleküler siev 4Å kullanılarak saklanmıştır. Deneyde kullanılırken ise yine azot altında şırınga ile reaksiyon balonuna transfer edilmiştir.

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları için *Bruker* Instrument Avance Series-Spectrospin DPX-400 Ultra Shield cihazı ve içinde minimum miktarda CDCl_3 ile çözülerek alınmıştır. ^1H -NMR sinyalleri için kimyasal kayma δ (ppm), yarıma [singlet (s), dublet (d), dubletin dubleti (dd), dubletin tripleti (dt), dubletin kuvarteti (dq), triplet (t), kuvartet (q), multipl (m), ve broad (br.)], yarıma sabiti J (Hz) ve integrasyon olarak verilmiştir. ^{13}C -NMR sinyalleri için de kimyasal kayma, yarıma ve yarıma sabiti belirtilmiştir. ^1H -NMR’ında $\text{CHCl}_3 = 7,26$ ppm, ^{13}C -NMR’ında $\text{CDCl}_3 \delta = 77,16$ ppm olarak referans alınmıştır.

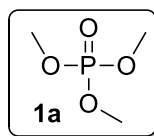
Infrared spektrumları *Thermo Scientific* Nicolet 6700 FT-IR spektrometrede ölçülüp bant genişlikleri cm^{-1} olarak rapor edilmiştir.

3.2. GENEL YÖNTEM 1 (GY 1): TRIALKİL FOSFAT SENTEZİ

Azot altında, 250 mL üç boyunlu bir balona diklorometan (65 mL) konularak buz banyosu yardımıyla 0 °C sıcaklığa soğutuldu. Sonra üzerine sırasıyla trietilamin (28,0 mL, 0,2 mol) ve alkol (0,05 mol) ilave edildi. Daha sonra aynı sıcaklıkta reaksiyon ortamına fosforil klorürün (4,7 mL, 0,05 mol) diklorometan (15 mL) çözeltisi yaklaşık 2 saat içinde damla damla eklendi. Damlatma bitince buz banyosu kaldırılarak reaksiyon gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlanınca oluşan trietilamonyum tuzu vakum filtrasyonu ile süzülerek uzaklaştırıldı. Kalan çözelti %5 HCl çözeltisi (3x25 mL) ile ekstrakt edilerek magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu. Son olarak çözücü, kontrollü bir şekilde uzaklaştırılarak oluşan fosfat yağlı vakum pompası yardımıyla vakum destilasyonu yapılarak saflaştırıldı.

3.2.1. Trimetil Fosfat (**1a**)’nın Sentezi:

GY 1 kullanılarak POCl₃ (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (28,0 mL, 0,2 mol) ve metanol (8,11 mL, 0,2 mol) reaksiyonu sonucu trimetil fosfat (**1a**) elde edilmiş ve 59–62 °C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır (3,23 g, %47, renksiz sıvı).

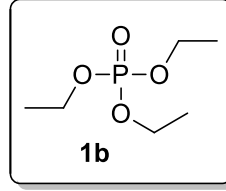


1a: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 3,64 (d, *J*_{H,P} = 11,0 Hz, 9H, CH₃) ppm (**EK 1**); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 54,4 (d, *J*_{C,P} = 5,9 Hz, CH₃) ppm (**EK 2**); IR (ATR, cm⁻¹): 2959, 2857, 1739, 1450, 1267, 1186, 840, 752.

3.2.2. Trietil Fosfat (**1b**)’nin Sentezi:

GY 1 kullanılarak POCl₃ (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (28,0 mL, 0,2 mol) ve etanol (11,6 mL, 0,2 mol) reaksiyonu sonucu trietil fosfat (**1b**) elde edilmiş ve 65–

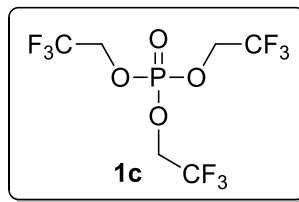
66 °C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır (7,92 g, %87, renksiz sıvı).



1b: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4,01 (tt, $J_{\text{H,P}} = 14,2$ Hz, $J_{\text{H,H}} = 7,1$ Hz, 6H, CH_2), 1,24 (dt, $J_{\text{H,H}} = 7,1$ Hz, $J_{\text{H,P}} = 0,9$ Hz, 9H, CH_3) ppm (**EK 3**); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 63,6 (d, $J_{\text{C,P}} = 5,8$ Hz, CH_2), 16,1 (d, $J_{\text{C,P}} = 6,6$ Hz, CH_3) ppm (**EK 4**); IR (ATR, cm^{-1}): 2983, 1736, 1444, 1392, 1369, 1261, 1217, 1166, 1020, 966, 797, 743, 669.

3.2.3. Tris(2,2,2-Trifloroetil) Fosfat (**1c**)'nin Sentezi:

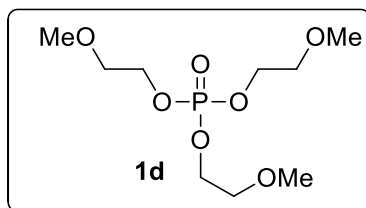
GY 1 kullanılarak POCl_3 (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (28,0 mL, 0,2 mol) ve 2,2,2-trifloroetanol (14,4 mL, 0,2 mol) reaksiyonu sonucu tris(2,2,2-trifloroetil) fosfat (**1d**) elde edilmiş ve 98–134 °C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır (15,5 g, %90, renksiz sıvı).



1c: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4,46–4,38 (m, 6H, CH_2) ppm (**EK 5**); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 122,2 (dq, $J_{\text{C,P}} = 9,5$ Hz, $J_{\text{C,F}} = 277,3$ Hz, CF_3), 64,4 (dq, $J_{\text{C,P}} = 4,5$ Hz, $J_{\text{C,F}} = 38,7$ Hz, CH_2) ppm (**EK 6**); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3) δ : –2,56 ppm; IR (ATR, cm^{-1}): 2981, 1736, 1460, 1422, 1366, 1268, 1164, 1068, 962, 891, 842, 803, 661.

3.2.4. Tris(2-Metoksietil) Fosfat (**1d**)’nin Sentezi:

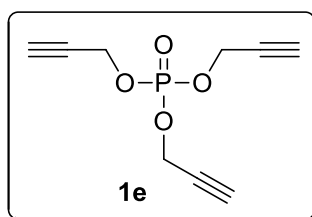
GY 1 kullanılarak POCl_3 (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (28,0 mL, 0,2 mol) ve 2-metoksietanolün (15,8 mL, 0,2 mol) reaksiyonu sonucu tris(2-metoksietil) fosfat (**1d**) elde edilmiş ve 100 °C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır (11,73 g, %86, renksiz sıvı).



1d: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4,16–4,43 (m, 6H, CH_2OP), 3,56–3,53 (m, 6H, CH_2OCH_3), 3,32 (dd, $J = 3,2$, $J = 1,8$ Hz, 9H, CH_3) ppm (**EK 7**); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 71,2 (d, $J_{\text{C,P}} = 7,0$ Hz, CH_2OCH_3), 66,5 (d, $J_{\text{C,P}} = 5,7$ Hz, CH_2OP), 58,8 (br. s, CH_3) ppm (**EK 8**); $^{31}\text{P-NMR}$ (162 MHz, CDCl_3) δ : –0,56 ppm; IR (ATR, cm^{-1}): 2872, 1735, 1725, 1460, 1420, 1350, 1333, 1227, 1184, 1089, 1055, 943, 844, 787, 761, 739, 668, 653, 616.

3.2.5. Tri(prop-2-in-1-il) Fosfat (**1e**)’nin Sentezi:

GY 1 kullanılarak POCl_3 (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (28,0 mL, 0,2 mol) ve propargil alkolün (11,8 mL, 0,2 mol) reaksiyonu sonucu tri(prop-2-in-1-il) fosfat (**1e**) elde edilmiş ve 101 °C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır (6,09 g, %57, renksiz sıvı).



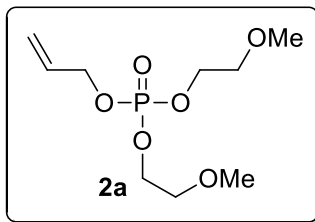
1e: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4,67 (dd, $J = 10,2, 2,4$ Hz, 6H, CH_2), 2,61 (t, $J = 2,4$ Hz, 3H, $\equiv\text{CH}$) ppm (**EK 9**); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 77,1 (d, $J_{\text{C,P}} = 7,8$ Hz, $\text{C}\equiv$), 76,6 (s, CH_2), 55,6 (d, $J_{\text{C,P}} = 4,6$ Hz, $\equiv\text{CH}$) ppm (**EK 10**); IR (ATR, cm^{-1}): 3292, 2129, 1739, 1451, 1374, 1274, 989, 946, 877, 690, 650.

3.3. GENEL YÖNTEM 2 (**GY 2**): ALLİL DİALKİL FOSFAT SENTEZİ

Azot altında, 250 mL üç boyunlu bir balona diklorometan (65 mL) konularak buz banyosu yardımıyla 0 °C sıcaklığa soğutuldu. Sonra üzerine sırasıyla trietilamin (20,8 mL, 0,15 mol) ve fosforil klorür (4,7 mL, 0,05 mol) ilave edildi. Daha sonra aynı sıcaklıkta reaksiyon ortamına alkolün (0,1 mol) diklorometan (15 mL) çözeltisi yaklaşık 2–2,5 saat içinde damla damla eklendi. Damlatma bitince buz banyosu kaldırılarak reaksiyon 4 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı tekrar 0 °C sıcaklığa soğutulularak allil alkolün (3,4 mL, 0,05 mol) diklorometan (10 mL) çözeltisi yaklaşık 1,5 saat içinde damlatıldı. Damlatma bitince buz banyosu kaldırılarak reaksiyon gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlanınca oluşan trietilamonyum tuzu vakum filtrasyonu ile süzülerek uzaklaştırıldı. Kalan çözelti %5 HCl çözeltisi (3x25 mL) ile ekstrakt edilerek magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu. Son olarak çözücü, kontrollü bir şekilde uzaklaştırılarak oluşan fosfat yağlı vakum pompası yardımıyla vakum destilasyonu yapılarak saflaştırıldı.

3.3.1. Allil bis(2-metoksietil) Fosfat (**2a**)’nın Sentezi:

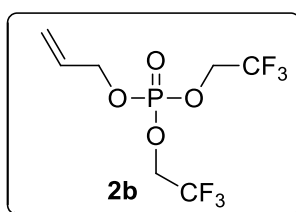
GY 2 kullanılarak POCl_3 (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (22,9 mL, 0,165 mol), 2-metoksietanol (7,9 mL, 0,1 mol) ve allil alkolün (4,4 mL, 0,065 mol) reaksiyonu sonucu allil bis(2-metoksietil) fosfat (**2a**) elde edilmiş ve 106–118 °C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır (8,17 g, %64, renksiz sıvı).



2a: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5,86 (ddt, $J = 16,6, 10,6, 5,5$ Hz, 1H, $=\text{CH}$), 5,28 (dt, $J = 16,6, 1,3$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CH}$), 5,15 (dt, $J = 10,6, 1,1$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CH}$), 4,52–4,43 (m, 2H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 4,12–4,07 (m, 4H, CH_2OP), 3,54–3,49 (m, 4H, CH_2OCH_3), 3,29 (br. d, $J = 1,0$ Hz, 6H, CH_3) ppm (**EK 11**); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 132,4 (d, $J_{\text{C,P}} = 7,2$ Hz, $=\text{CH}$), 118,0 (s, $\text{H}_2\text{C}=\text{}$), 71,2 (d, $J_{\text{C,P}} = 6,9$ Hz, CH_2OCH_3), 68,1 (d, $J_{\text{C,P}} = 5,5$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 66,5 (d, $J_{\text{C,P}} = 5,8$ Hz, CH_2OP), 58,8 (s, CH_3) ppm (**EK 12**); IR (ATR, cm^{-1}): 2881, 1794, 1736, 1460, 1420, 1350, 1332, 1228, 1182, 1054, 940, 842, 653, 668, 615.

3.3.2. Allil bis(2,2,2-trifloroetil) Fosfat (**2b**)’nin Sentezi:

GY 2 kullanılarak POCl_3 (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (20,8 mL, 0,15 mol), 2,2,2-trifloroetanol (7,2 mL, 0,1 mol) ve allil alkolün (3,4 mL, 0,05 mol) reaksiyonu sonucu allil bis(2,2,2-trifloroetil) fosfat (**2b**) elde edilmiş ve 42–47 °C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır (7,7 g, %77, renksiz sıvı).



2b: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5,97–5,87 (m, 1H, $=\text{CH}$), 5,38 (dd, $J = 17,1, 1,2$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CH}$), 5,31 (dd, $J = 10,4, 1,0$ Hz, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CH}$), 4,62–4,58 (m, 2H, CH_2), 4,40–4,32 (m, 4H, CH_2CF_3) ppm (**EK 13**); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 131,3 (d, $J_{\text{C,P}} = 6,5$ Hz, $=\text{CH}$), 12,4 (dq, $J_{\text{C,F}} = 277,4$ Hz, $J_{\text{C,P}} = 9,7$ Hz, CF_3), 119,9 (s, $\text{CH}_2=\text{}$), 69,8 (d, $J_{\text{C,P}} = 5,7$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 64,0 (dq, $J_{\text{C,F}} = 38,2$ Hz,

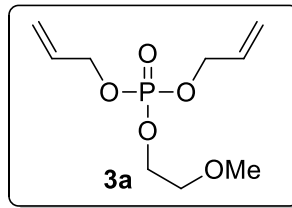
$J_{C,P} = 4,5$ Hz, CH_2CF_3) ppm (**EK 14**); IR (ATR, cm^{-1}): 2946, 1736, 1460, 1425, 1365, 1266, 1202, 1133, 1099, 985, 927, 872, 768, 669, 641.

3.4. GENEL YÖNTEM 3 (GY 3): DİALLİL ALKİL FOSFAT SENTEZİ

Azot altında, 250 mL üç boyunlu bir balona diklorometan (65 mL) konularak buz banyosu yardımıyla 0 °C sıcaklığa soğutuldu. Sonra üzerine sırasıyla trietilamin (20,8 mL, 0,15 mol) ve fosforil klorür (4,7 mL, 0,05 mol) ilave edildi. Daha sonra aynı sıcaklıkta reaksiyon ortamına alkolün (0,05 mol) diklorometan (15 mL) çözeltisi yaklaşık 2-2,5 saat içinde damla damla eklendi. Damlatma bitince buz banyosu kaldırılarak reaksiyon 4 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon karışımı tekrar 0 °C sıcaklığa soğutulurken allil alkolün (6,8 mL, 0,1 mol) diklorometan (10 mL) çözeltisi yaklaşık 1,5 saat içinde damlatıldı. Damlatma bitince buz banyosu kaldırılarak reaksiyon gece boyunca oda sıcaklığında karıştırıldı. Reaksiyon tamamlanınca oluşan trietilamonyum tuzu vakum filtrasyonu ile süzülerek uzaklaştırıldı. Kalan çözelti %5 HCl çözeltisi (3x25 mL) ile ekstrakt edilerek magnezyum sülfat üzerinden kurutuldu. Son olarak çözücü, kontrollü bir şekilde uzaklaştırılarak oluşan fosfat yağlı vakum pompası yardımıyla vakum destilasyonu yapılarak saflaştırıldı.

3.4.1. Diallil (2-metoksietil) Fosfat (**3a**)'nın Sentezi:

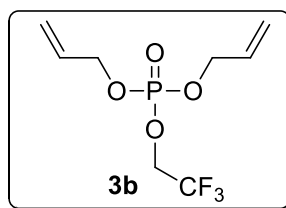
GY 3 kullanılarak $POCl_3$ (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (20,8 mL, 0,15 mol), 2-metoksietanol (3,9 mL, 0,05 mol) ve allil alkolün (6,8 mL, 0,1 mol) reaksiyonu sonucu diallil (2-metoksietil) fosfat (**3a**) elde edilmiş ve 106–114 °C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır (2,4 g, %21, renksiz sıvı).



3a: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5,87 (ddt, $J = 16,7, 10,6, 5,5$ Hz, 2H, $=\text{CH}$), 5,30 (dd, $J = 16,7, 1,3$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CH}$), 5,18 (dd, $J = 10,6, 1,1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CH}$), 4,50–4,46 (m, 4H, $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$), 4,14–4,09 (m, 2H, CH_2OP), 3,55–3,52 (m, 2H, CH_2OCH_3), 3,31 (s, 3H, CH_3) ppm (**EK 15**); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 132,3 (d, $J_{\text{C,P}} = 6,7$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 118,0 (d, $J_{\text{C,P}} = 4,5$ Hz, $\text{CH}_2=\text{CH}$), 71,1 (d, $J_{\text{C,P}} = 6,7$ Hz, CH_2OCH_3), 67,9 (d, $J_{\text{C,P}} = 4,7$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 66,4 (d, $J_{\text{C,P}} = 5,8$ Hz, CH_2OP), 58,7 (d, $J_{\text{C,P}} = 5,1$ Hz, CH_3) ppm (**EK 16**); IR (ATR, cm^{-1}): 2946, 1736, 1460, 1425, 1365, 1266, 1202, 1133, 1099, 1010, 985, 927, 872, 768, 669, 641.

3.4.2. Diallil (2,2,2-trifloroetil) Fosfat (**3b**)’nin Sentezi:

GY 3 kullanılarak POCl_3 (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (20,8 mL, 0,15 mol), 2,2,2-trifloroetanol (0,05 mol, 3,6 mL) ve allil alkolün (6,8 mL, 0,1 mol) reaksiyonu sonucu diallil (2,2,2-trifloroetil) fosfat (**3b**) elde edilmiş ve 55–60 °C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır (3,9 g, %30, renksiz sıvı).



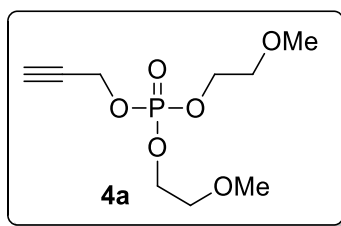
3b: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 5,94–5,84 (m, 2H, $=\text{CH}$), 5,33 (dd, $J = 17,1-1,3$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{trans}}=\text{CH}$), 5,23 (dd, $J = 10,4, 1,1$ Hz, 2H, $\text{CH}_{\text{cis}}=\text{CH}$), 4,55–4,51 (m, 4H, CH_2), 4,35–4,25 (m, 2H, CH_2CF_3) ppm (**EK 17**); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 131,9 (d, $J_{\text{C,P}} = 6,7$ Hz, $=\text{CH}$), 122,6 (dq, $J_{\text{C,F}} = 277,4$ Hz, $J_{\text{C,P}} = 10,0$ Hz, CF_3), 119,0 (s, $\text{CH}_2=$), 68,9 (d, $J_{\text{C,P}} = 5,6$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 63,6 (dq, $J_{\text{C,F}} = 37,8$ Hz, $J_{\text{C,P}} = 4,3$ Hz, CH_2CF_3) ppm (**EK 18**); IR (ATR, cm^{-1}): 2970, 1739, 1425, 1386, 1369, 1168, 1020, 990, 964, 931, 877, 659.

3.5. GENEL YÖNTEM 4 (GY 4): PROPARGİL DİALKİL FOSFAT SENTEZİ

GY 2 yönteminde allil alkol (3,4 mL, 0,05 mol) yerine propargil alkol (2,9 mL, 0,05 mol) kullanılarak ilgili fosfat bileşikleri sentezlenmiştir.

3.5.1. Bis(2-metoksietil) prop-2-in-1-il Fosfat (**4a**)’nın Sentezi:

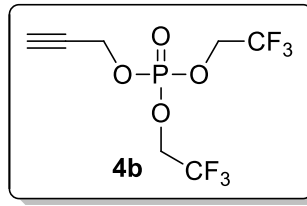
GY 4 kullanılarak POCl₃ (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (20,8 mL, 0,15 mol), propargil alkol (2,9 mL, 0,05 mol) ve 2-metoksietanolün (7,8 mL, 0,1 mol) reaksiyonu sonucu bis(2-metoksietil) prop-2-in-1-il fosfat (**4a**) elde edilerek 120-124 °C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır (7,6 g, %60, renksiz sıvı).



4a: ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 4,61 (dd, *J* = 9,7, 2,5 Hz, 2H, CH₂C≡CH), 4,15–4,11 (m, 4H, CH₂OP), 3,54–3,52 (m, 4H, CH₂OCH₃), 3,31 (s, 6H, OCH₃), 2,54 (t, *J* = 2,5 Hz, 1H, ≡CH) ppm (**EK 19**); ¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 77,5 (d, *J*_{C,P} = 8,0 Hz, C≡), 75,9 (s, ≡CH), 71,1 (d, *J*_{C,P} = 6,9 Hz, CH₂OCH₃), 66,8 (d, *J*_{C,P} = 5,8 Hz, CH₂OP), 58,8 (s, OCH₃), 55,0 (d, *J*_{C,P} = 4,6 Hz, CH₂C≡CH) ppm (**EK 20**); IR (ATR, cm⁻¹): 3220, 2970, 2945, 2888, 2823, 2124, 1739, 1454, 1371, 1216, 1132, 982, 845.

3.5.2. Prop-2-in-1-il bis(2,2,2-trifloroetil) Fosfat (**4b**)’nin Sentezi:

GY 4 kullanılarak POCl₃ (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (20,8 mL, 0,15 mol), propargil alkol (2,9 mL, 0,05 mol) ve 2,2,2-trifloroetanolün (7,2 mL, 0,1 mol) reaksiyonu sonucu prop-2-in-1-il bis(2,2,2-trifloroetil) fosfat (**4b**) elde edilmiş ve 81 °C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır (11,7 g, %78, renksiz sıvı).



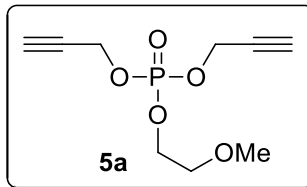
4b: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4,70 (dd, $J = 10,8, 2,4$ Hz, 4H, CH_2), 4,47–4,35 (m, 4H, CH_2CF_3), 2,67 (t, $J = 2,4$ Hz, 1H, $\equiv\text{CH}$) ppm (**EK 21**); $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) δ : 122,3 (dq, $J_{\text{C,F}} = 277,2$ Hz, $J_{\text{C,P}} = 9,9$ Hz, CF_3), 77,4 (s, $\equiv\text{CH}$), 76,3 (d, $J_{\text{C,P}} = 6,4$ Hz, $\text{C}\equiv$), 64,1 (dq, $J_{\text{C,F}} = 38,4$ Hz, $J_{\text{C,P}} = 4,5$ Hz, CH_2CF_3), 56,4 (d, $J_{\text{C,P}} = 5,1$ Hz, CH_2) ppm (**EK 22**); IR (ATR, cm^{-1}): 3015, 2070, 2947, 1455, 1365, 1269, 1228, 1204, 1166, 1036, 963, 894.

3.6. GENEL YÖNTEM 5 (**GY 5**): DİPROPARGİL ALKİL FOSFAT SENTEZİ

GY 3 yönteminde allil alkol (6,8 mL, 0,1 mol) yerine propargil alkol (5,9 mL, 0,1 mol) kullanılarak ilgili fosfat bileşikler sentezlenmiştir.

3.6.1. 2-Metoksietil di(prop-2-in-1-il) fosfat (**5a**)’nın Sentezi:

GY 5 kullanılarak POCl_3 (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (20,8 mL, 0,15 mol), propargil alkol (5,9 mL, 0,1 mol) ve 2-metoksietanolün (3,9 mL, 0,05 mol) reaksiyonu sonucu 2-metoksietil di(prop-2-in-1-il) fosfat (**5a**) elde edilmiş ve 108–110 °C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır (3,53 g, %30, renksiz sıvı).

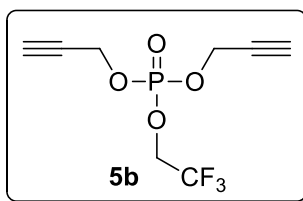


5a: $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ : 4,61 (dd, $J = 9,9, 2,5$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$), 4,16–4,2 (m, 2H, CH_2OP), 3,54–3,51 (m, 2H, CH_2OCH_3), 3,30 (s, 3H, OCH_3), 2,57

(t, $J = 2,5$ Hz, 2H, $\equiv\text{CH}$) ppm (**EK 23**); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 77,3 (d, $J_{\text{C,P}} = 8,0$ Hz, $\text{C}\equiv$), 76,3 (s, $\equiv\text{CH}$), 71,0 (d, $J_{\text{C,P}} = 6,7$ Hz, CH_2OCH_3), 67,1 (d, $J_{\text{C,P}} = 5,9$ Hz, CH_2OP), 58,8 (s, OCH_3), 55,3 (d, $J_{\text{C,P}} = 4,6$ Hz, $\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) ppm (**EK 24**); IR (ATR, cm^{-1}): 3290, 3230, 2944, 2988, 2126, 1453, 1372, 1270, 1201, 1132, 991, 875, 846.

3.6.2. Diprop-2-in-1-ol bis(2,2,2-trifloroetil) Fosfat (**5b**)’nin Sentezi:

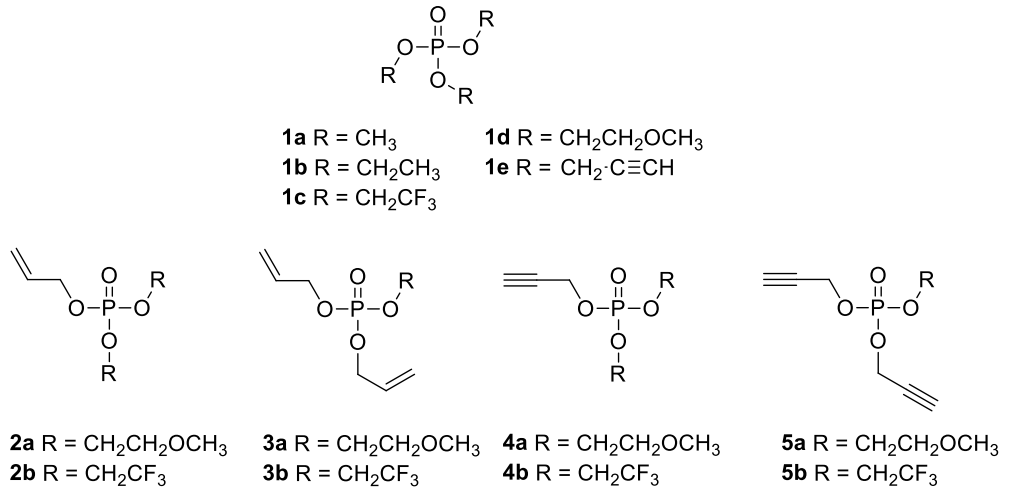
GY 5 kullanılarak POCl_3 (4,7 mL, 0,05 mol), trietilamin (20,8 mL, 0,15 mol), propargil alkol (5,9 mL, 0,1 mol) ve 2,2,2-trifloroetanolün (3,6 mL, 0,5 mol) reaksiyonu sonucu diprop-2-in-1-ol bis(2,2,2-trifloroetil) fosfat (**5b**) elde edilmiş ve 74°C sıcaklıkta vakum destilasyonu sonucu saflaştırılmıştır. (4,8 g, %38, renksiz sıvı).



5b: ^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 4,70 (dd, $J = 10,8, 2,4$ Hz, 4H, CH_2), 4,45-4,31 (m, 2H, CH_2CF_3), 2,63 (t, $J = 2,4$ Hz, 2H, $\equiv\text{CH}$) ppm (**EK 25**); ^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3) δ : 122,4 (dq, $J_{\text{C,F}} = 277,6$ Hz, $J_{\text{C,P}} = 10,6$ Hz, CF_3), 77,0 (s, $\equiv\text{CH}$), 76,7 (d, $J_{\text{C,P}} = 7,2$ Hz, $\text{C}\equiv$), 63,8 (dq, $J_{\text{C,F}} = 38,1$ Hz, $J_{\text{C,P}} = 4,4$ Hz, CH_2CF_3), 56,0 (d, $J_{\text{C,P}} = 4,9$ Hz, CH_2) ppm (**EK 26**); IR (ATR, cm^{-1}): 3300, 2130, 11738, 1455, 1169, 1107, 992, 9963, 878, 690, 657, 563.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

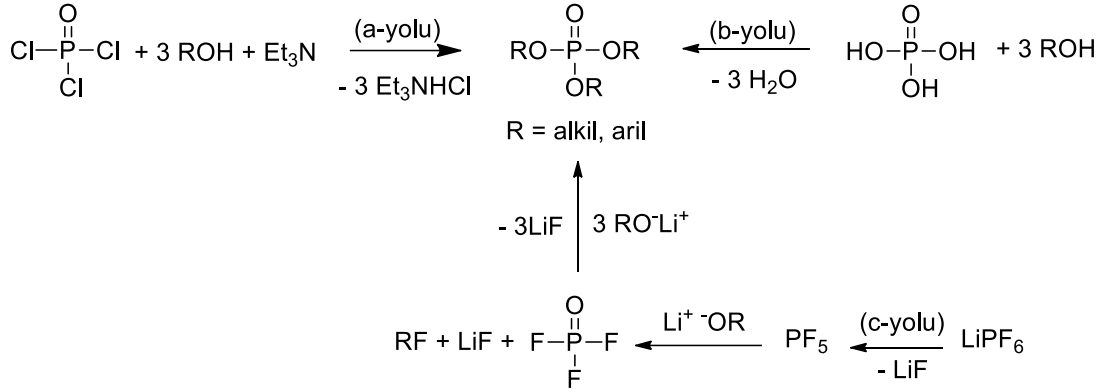
Bu çalışmanın amacı yapısında metil, metoksietil, trifloroetil, allil ve propargil grupları içeren bazı fosfat bileşiklerinin sentezlenmesi ve özellikle ilk defa sentezlenen fosfatların yapı tayinlerinin gerçekleştirilmesidir. Bu bileşiklerin sentezindeki asıl hedef fosfatların lityum-iyon pillerinde elektrolit çözücüsü, çözücü bileşeni veya katkı maddesi olarak Doç. Dr. Yunus KARATAŞ'ın çalışma grubunda kullanılmasıdır. Bu amaçla trialkil fosfatlar **1a–d** elektrolit çözücüsü, çözücü bileşeni veya katkı olarak kullanılmak üzere sentezlenmiştir (Şekil 4.1). Buna karşılık yapısında polimerleşebilen allil ve propargil gruplarına sahip fosfat bileşikleri **1e**, **2–5** ise elektrolit çözeltisi içinde katkı maddesi olarak incelenmek amacıyla sentezleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.1).¹⁸



Şekil 4.1. Bu çalışmada sentezlenen fosfat bileşiklerinin **1–5** yapıları.

Bir fosfatın ilk laboratuvar sentezi 1820'de Lassaigue tarafından gerçekleştirilmiştir.¹⁸ Sentez için bilinen birkaç farklı yöntem olsa da bunlardan en yaygını fosforil klorürün (POCl₃) alkol ile olan tepkimesidir (Şekil 4.2, a-yolu). Trietilamin eşliğinde gerçekleştirilen tepkime özellikle bilinen fosfat sentez yöntemleri içinde en yaygın olanıdır. Fosfat sentezinde diğer bir yöntem ise fosforik asit ile alkolün tepkimesidir (Şekil 4.2, b-yolu). Bu tepkime sonucu oluşan suyun uzaklaştırılması fosfat oluşumunu hızlandırır. Bir başka bilinen fosfat sentez yöntemi ise lityumhekzafloro fosfattan başlanarak yapılan sentezdir. Bu yöntemde öncelikle

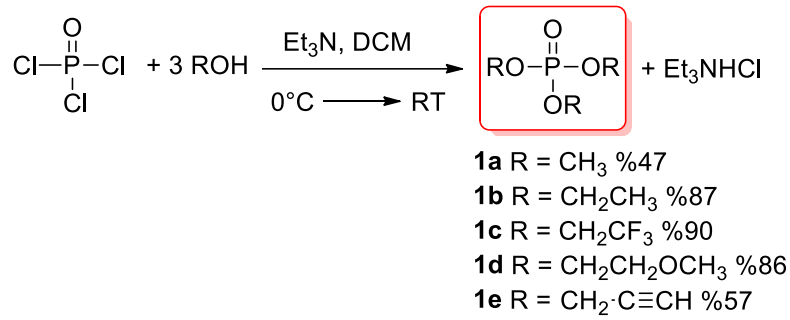
fosforil florür elde edilir. Onun da bir lityum alkoksit tuzu ile tepkimesi sonucu hedeflenen fosfat sentezlenmektedir (Şekil 4.2, c-yolu).¹



Şekil 4.2. Literatürde bilinen fosfat sentez yöntemleri.

4.1. TRIALKİL FOSFAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Genel olarak fosfat bileşiklerinin sentezinde literatürde en çok tercih edilen yöntem kullanılmıştır. Bu yöntemle fosforil klorür (POCl_3) uygun bir alkol kullanılarak tepkime gerçekleştirilmiştir. Öncelikle deney düzeneği kurularak vakum altındaki sistem ısı tabancasıyla ısıtılmıştır. Düzenek soğuduktan sonra sisteme azot verilerek soygaz atmosferi sağlanmıştır. Bu işlem 3 kez tekrar edilerek reaksiyon ortamı tepkimenin gerçekleşmesi için hazır hale getirilmiştir. Trialkil fosfat bileşikleri sentezlenirken reaksiyon balonuna uygun alkolün diklorometan çözeltisi, damlatma hunisine de fosforil klorür konularak tepkime 0°C sıcaklıkta gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen trialkil fosfatlar vakum altında destile edilerek saflaştırılmıştır. Bu yöntem kullanılarak fosfatlar **1a–e** ($\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CF}_3, \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3, \text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$) (Şekil 4.3) %47–%90 verimlerle sentezlenmiştir. Elde edilen fosfatlar ^1H - ve ^{13}C -NMR ölçümleriyle yapı tayinleri gerçekleştirilmiştir ve literatür verileriyle karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.3. Fosforil klorür ve uygun alkoller kullanılarak sentezlenen trialkil fosfat bileşikler **1a–e**’nin genel gösterimi.

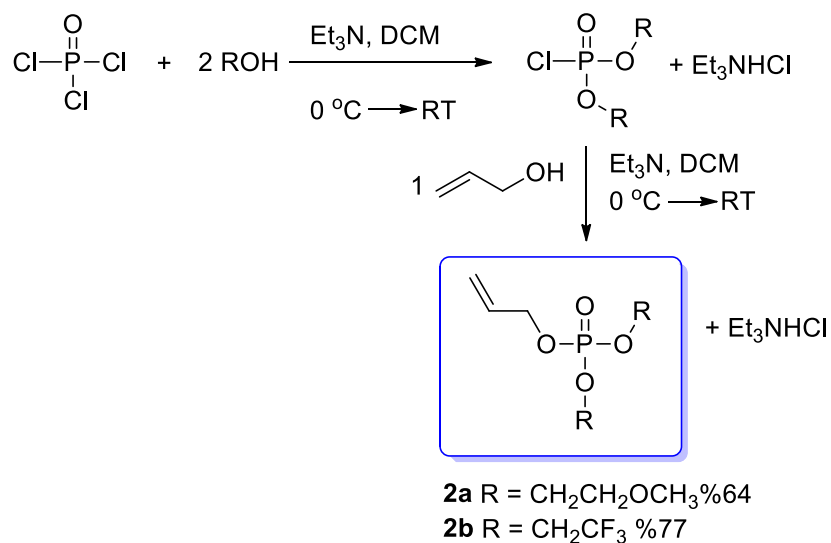
Trimetil fosfat (**1a**)’nın ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 3,64 ppm’de bir dublet görülmektedir (**EK 1**). Normalde metoksi grubuna ait bir sinyal singlet verirken bu spektrumda proton ve fosforun etkileşmesi sonucu metil sinyali dublet ($J_{\text{H,P}} = 11,0 \text{ Hz}$) olarak rezonans olmaktadır. Aynı molekülün ¹³C-NMR spektrumunda da yine karbon sinyalinin dublet olarak 54,4 ppm’de rezonans olduğu görülmektedir (**EK 2**). Bu da metil karbonu ile fosforun $J_{\text{C,P}} = 5,9 \text{ Hz}$ etkileşmesi sonucunda meydana gelmiştir. Yapı literatürdeki spektrum sonuçları ile uyum içindedir.^{28d}

Tris(2,2,2-trifloroetil) fosfat (**1c**)’nin ¹H-NMR spektrumu analiz edildiğinde ise fosfor atomunun elektronegatifliğinden dolayı metilen sinyali oldukça aşağı alana kayarak 4,46–4,38 ppm aralığında multiplet vermiştir (**EK 5**). ¹³C-NMR spektrumunda ise CF₃ karbonu 122,2 ppm’de dubletin kuvartetine yarılmıştır (**EK 6**). Burada flor atomları doğrudan karbon atomuna bağlı olduğu için karbon $J_{\text{C,F}} = 277,3 \text{ Hz}$ gibi yüksek bir etkileşim sabiti ile kuvartete yarılmıştır. Aynı karbon atomunun fosforla etkileşimi sonucu da karbon dublete ($J_{\text{C,P}} = 9,5 \text{ Hz}$) yarılmıştır. Metilen karbonuna ait sinyal de 64,4 ppm’de dubletin kuvartetine yarılmıştır ($J_{\text{C,F}} = 38,7 \text{ Hz}$, $J_{\text{C,P}} = 4,5 \text{ Hz}$). Fosfat **1c**’nin spektrumları literatürdeki sonuçlar ile uyumludur.³⁹

4.2. ALLİL GRUBU İÇEREN FOSFAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Yapısında bir ya da iki allil grubu içeren fosfat bileşikler **2a–b** ve **3a–b** de trialkil fosfat bileşiklerine benzer bir yöntemle ancak iki basamakta sentezlenmiştir

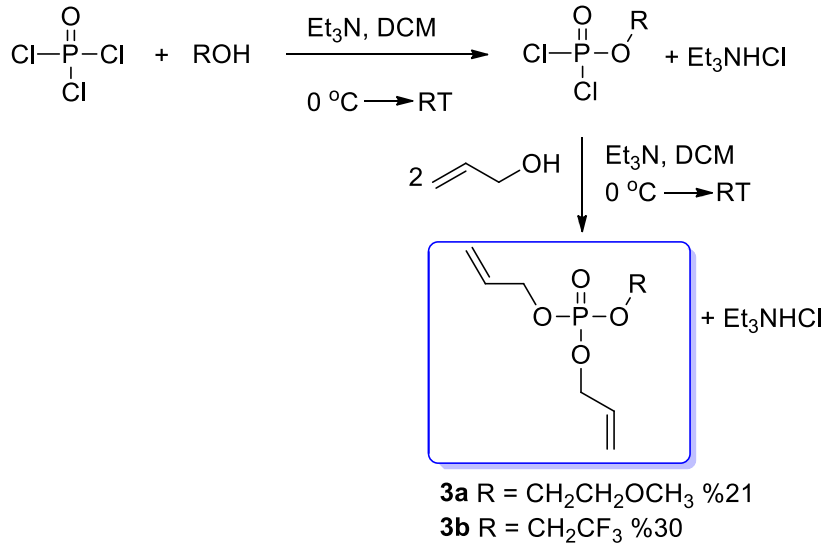
Allil dialkil bileşikler **2a–b** sentezlenirken 0 °C sıcaklıkta ve azot altında bir eşdeğer mol fosforil klorür ile iki eşdeğer mol alkol (2-metoksi etanol veya 2,2,2-trifloroetanol) trietilamin varlığında tepkimeye sokularak önce bis(alkil) fosfokloridat ve trietilamonyumklorür tuzu oluşmaktadır (Şekil 4.4). Daha sonra herhangi bir saflaştırma yapılmadan bir eşdeğer mol allil alkol 0 °C’de reaksiyon ortamına ilave edilmiştir. Böylece allil dialkil fosfat bileşikler **2a** ve **2b** sentezlenmiştir. Elde edilen fosfatların saflaştırılması yine vakum destilasyonu ile gerçekleştirilmiştir. Bu bileşiklerden **2a** ilk defa grubumuzda sentezlenmiştir.



Fosfat bileşikler **2a-b**'nin karakterizasyonları ¹H- ve ¹³C-NMR spektrumları ile yapılmıştır. Allil fosfat **2a**'nın ¹H-NMR spektrumunda 5,86 ppm'de =CH sinyali dubletin dubletin tripletine yarılmıştır. Bu proton, H_{trans} ile J = 16,6 Hz, H_{cis} ile J =

10,6 Hz etkileşerek herbiri ile dublet, ayrıca allil grubuna ait metilen grubuyla da triplet vermiştir ($J = 5,5$ Hz). Burada hesaplanan trans ve cis etkileşim sabitleri literatürdeki verilerle uyum içindedir. Beklenen trans etkileşim cis etkileşimden daha büyüktür. CH_{trans} protonu dubletin triplete yarılarak 5,28 ppm'de rezonans olmuştur ($J = 16,6$ Hz ve $J = 1,3$ Hz). Burada görülen küçük etkileşim H_{trans} ile allilik metilen protonları arasındaki uzak etkileşimden (4J) kaynaklanmaktadır. 5,15 ppm'de H_{cis} sinyali dubletin tripleti ($J = 10,6$ Hz ve $J = 1,1$ Hz) vermiştir. Bu proton da allil grubunun $=\text{CH}$ ve metilen protonlarıyla etkileşmiştir. Molekülün yapısındaki diğer metilen sinyalleri multipler olarak görülmektedir. Son olarak metoksi grubu 3,29 ppm'de uzak etkileşim sonucu dublete yarılmıştır ($J = 1,0$ Hz). Fosfat **2a**'nın ^{13}C -NMR spektrumunda da birçok sinyalin karbon-fosfor etkileşiminden dolayı dublete yarıldığı görülmektedir. Sadece fosfor atomundan uzakta olan karbon atomlarının sinyalleri singlet vermiştir (118,0 ppm'de $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ ve 58,8 ppm'de CH_3).

Diallil alkil fosfat bileşikleri **3a–b** de allil dialkil fosfatlara **2a–b** benzer şekilde sentezlenmiştir. Ancak başlangıçta bir eşdeğer mol alkol (2-metoksietanol veya 2,2,2-trifloroetanol) trietilamin eşliğinde tepkimeye sokularak önce alkil difosfokloridat ve trietilamonyumklorür elde edilmiştir (Şekil 4.5). Bunu takiben iki eşdeğer mol allil alkol reaksiyon ortamına ilave edilerek gerekli saflaştırmalardan sonra diallil alkil fosfat bileşikleri **3a–b** ilk defa grubumuzda ancak düşük verimler ile elde edilmiştir (sırasıyla %21 ve %30). Düşük verimlerin nedeni iki tane allil grubuna sahip olmaları nedeniyle vakum destilasyonu esnasında ısı ile polimerleşmiş olabilirler.



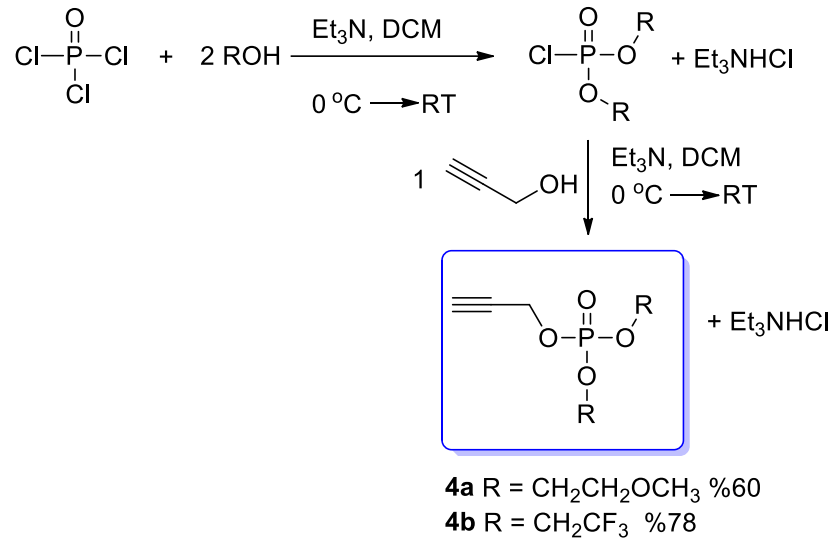
Şekil 4.5. Fosforil klorür, allil alkol ve diğer uygun alkoller kullanılarak sentezlenen fosfat bileşikleri **3a** ve **3b**'nin genel gösterimi.

Fosfat **3a**'nın ^1H -NMR spektrumunda beklenildiği gibi fosfat **2a**'ya benzer bir spektrum görülmektedir ancak alkil ve allil gruplarının integrasyonu değişmiştir. Fosfat **3b**'nin ^1H -NMR'ında ise allil grubuna ait tipik sinyaller görülmektedir. OCH_2CF_3 'e ait metilen sinyalleri de elektronegatif flor ve oksijen atomlarının indüktif etkisiyle oldukça aşağı alana kayarak 4,35–4,25 ppm arasında multiplet vermiştir. Aynı molekülün ^{13}C -NMR spektrumuna bakıldığında ise CH_2CF_3 'e ait karbonlar hem flor hem de fosfor atomlarıyla etkileşerek dubletin kuvartetine ayrılmıştır. Allil grubuna ait sinyaller ise karbon fosfor etkileşiminden dolayı dublet vermiştir. Sadece allile ait $\text{CH}_2=$ karbonu fosfor atomuna uzak olduğundan dolayı singlet olarak rezonans olmuştur.

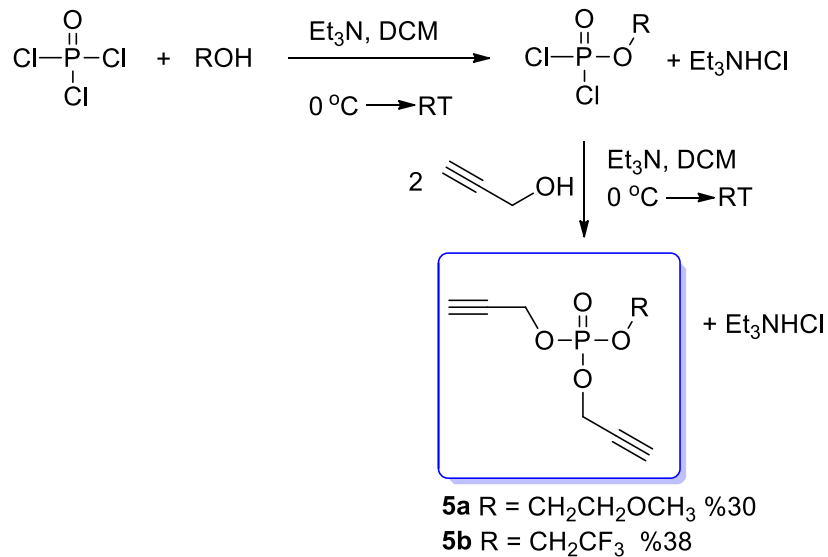
4.3. PROPARGİL GRUBU İÇEREN FOSFAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ

Yapısında bir ya da iki propargil grubuna sahip fosfat bileşikleri **4a–b** ve **5a–b** de allil grupları içeren fosfat bileşikleri **2a–b** ve **3a–b**'ye benzer şekilde iki basamakta sentezlenmiştir (Şekil 4.6, Şekil 4.7). Bu sentezlerin ikinci basamağında allil alkol yerine propargil alkol kullanılmıştır. Fosfat bileşikleri **4a** ve **4b** sırasıyla

%60 ve %78 verimlerle sentezlenmesine karşıt fosfatlar **5a** ve **5b** daha düşük verimlerle elde edilmişlerdir (sırasıyla %30 ve %38).



Şekil 4.6. Fosforil klorür, propargil alkol ve diğer uygun alkoller kullanılarak hedeflenen fosfatlar **4a** ve **4b**'nin sentezi.



Şekil 4.7. Fosforil klorür, propargil alkol ve diğer uygun alkoller kullanılarak hedeflenen fosfatlar **5a** ve **5b**'nin sentezi.

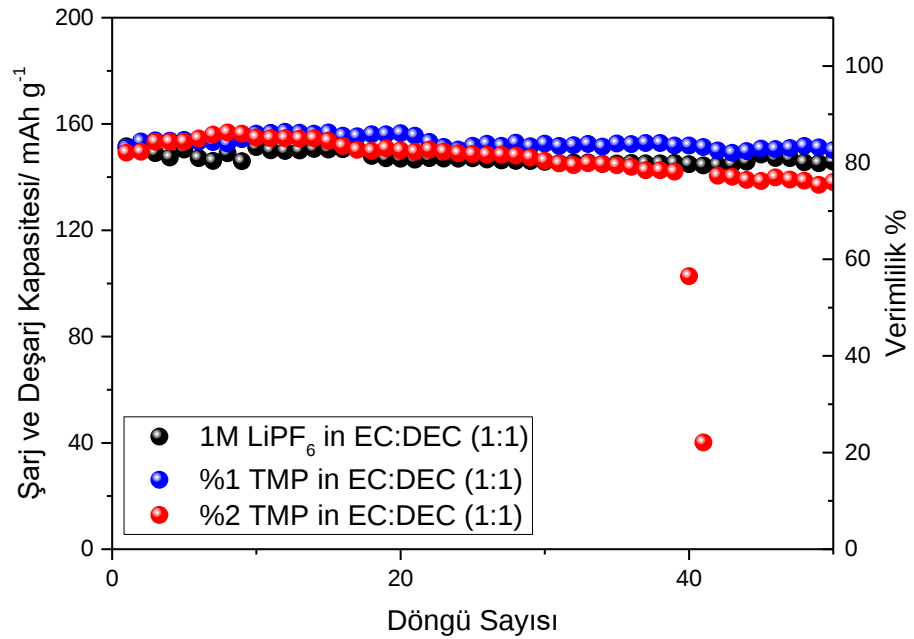
Propargil grubuna sahip fosfat bileşikleri **4a–b** ve **5a–b** ilk defa grubumuzda sentezlenerek bu bileşiklerin yapı tayinleri ^1H - ve ^{13}C -NMR spektrumları ile gerçekleştirilmiştir. Bis(2-metoksietil) prop-2-in-1-il fosfat (**4a**)'nın ^1H -NMR spektrumunda 4,61 ppm'de propargil grubuna ait metilen sinyalleri dubletin dubleti olarak rezonans olmuştur. Bu protonlar, fosfor atomuyla etkileşerek $J = 9,7$ Hz ile dublete, uç alkin protonuyla etkileşerek ($J = 2,5$ Hz) de yine dublete yarılmışlardır. Moleküldeki geriye kalan metilen sinyalleri multiplet olarak rezonans olmuştur. Metil protonları 3,31 ppm'de singlet, uç alkin protonu da 2,54 ppm'de komşu metilen protonlarıyla etkileşerek triplet ($J = 2,5$ Hz) vermiştir. Aynı molekülün ^{13}C -NMR spektrumunda ise propargil grubuna ait sinyaller 77,5, 75,9, 55,0 ppm'lerde görülmektedir. Bu sinyaller karbon fosfor etkileşiminden dolayı dublete yarılmıştır. Spektrumdaki tek singlet sinyal fosfor atomuna uzaklığından dolayı 58,8 ppm'de rezonans olan metil sinyalidir.

Son olarak da yeni fosfat bileşiklerinden diprop-2-in-1-ol bis(2,2,2-trifloroetil) fosfat (**5b**)'nin ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde propargil grubuna ait sinyaller 4,70 ppm'de metilen; 2,63 ppm'de de uç alkin protonuna ait sinyaller görülmektedir. Bu gruba ait karbon sinyalleri de 77,0, 76,7 ve 56,0 ppm'lerde rezonans olmuştur. CH_2CF_3 grubuna ait tipik sinyaller de 122,4 ve 63,8 ppm'lerde karbonun hem fosfor, hem de flor atomlarıyla olan etkileşimlerinden dolayı dubletin kuvarteti olarak görülmektedir.

Yapısında propargil grubu olan fosfatlar **1e**, **4** ve **5** lityum-iyon pillerinde katkı maddesi olarak kullanılma potansiyeline sahiptir.

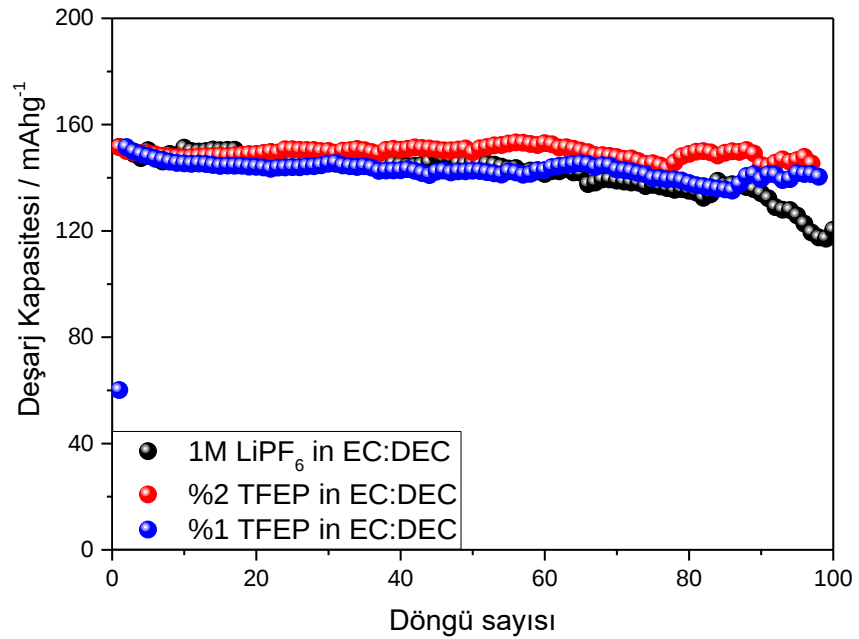
5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada lityum-iyon pil uygulamalarında kullanılmak üzere metil, metoksietil, trifloroetil, allil ve propargil gruplarına sahip fosfat bileşikleri **1–5** sentezlenmiştir (Şekil 4.1). Trialkil fosfat bileşikleri **1a–d** Li-iyon pillerinde çözücü, çözücü bileşeni veya katkı malzemesi olarak kullanılmak üzere başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu bileşiklerden **1a**, **1c** ve **1d** Doç. Dr. Yunus KARATAŞ'ın çalışma grubunda yüksek lisans öğrencisi Burak GÜNDÜZ tarafından Li-iyon pillerinde elektrolit çözücüsü, çözücü bileşeni ve katkı olarak çalışılmıştır. Bu fosfatlar **1a**, **1c** ve **1d** çözücü veya çözücü bileşeni olarak kullanıldığında pil performansını düşürmelerine rağmen %1 ve %2 olarak elektrolit çözeltisi içinde katkı olarak kullanıldıklarında pil performansını genel olarak iyileştirdiği görülmüştür. Aşağıda verilen grafikler ve açıklamalar (C/10 hızında pil ölçüm sonuçları) Burak GÜNDÜZ'ün yüksek lisans tezinden alınmıştır.



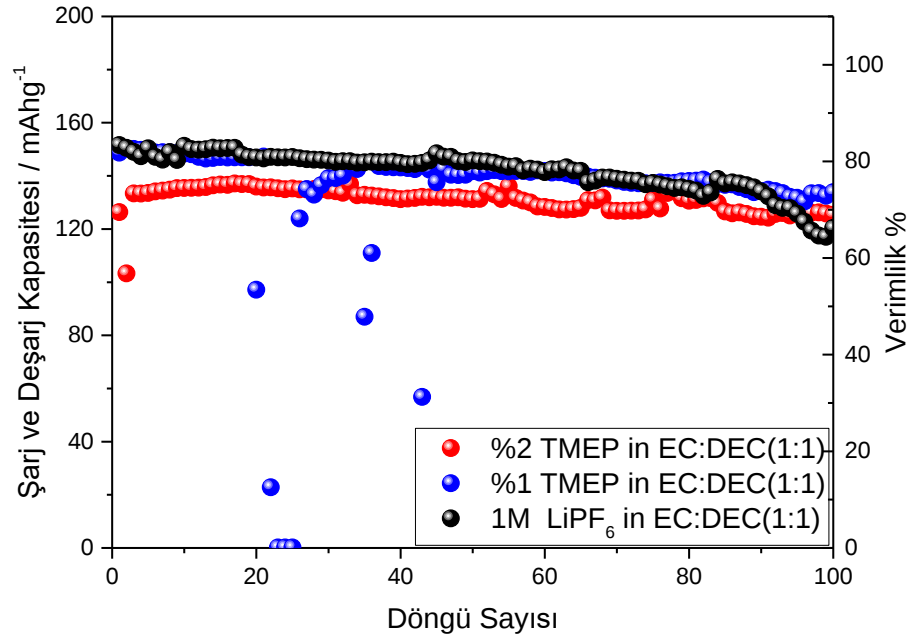
Şekil 5.1. %1-%2 Trimetil fosfat (**1a**) içeren EC:DEC (1:1) çözeltileri ile oluşturulmuş coince cell pillerin referans çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pil ile karşılaştırma grafiği.

"Yukarıdaki grafikte %1 ve %2 trimetil fosfat (**1a**) içeren 1 M LiPF₆ - EC:DEC (1:1) çözeltileri oluşturulan coince cell piller 1 M LiPF₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coince cell pil ile karşılaştırılmıştır. %2 trimetil fosfat (**1a**) içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coince cell pil ilk 30 döngüde referans çözelti ile oluşturulan coince cell pilden daha iyi performans gösterse de sonra ki döngülerde performansının giderek düştüğü görülmektedir. %1 trimetil fosfat (**1a**) içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coince cell pil ise başlangıç döngüsünden itibaren referans çözeltisi ile oluşturulmuş coince cell pilden daha yüksek performans göstererek 70 döngü sonunda performansında sadece %4'e yakın bir deşarj kapasitesi kaybı görülmüştür. Referans çözeltisi ile hazırlanmış coince cell pilin 70 döngü sonunda performans kaybı %8 civarında olup %1 fosfat **1a** katkısının referans çözelti ile hazırlanan pilin performansını iyileştirdiği bulunmuştur.



Şekil 5.2. %1 ve %2 Tris(2,2,2-trifloroetil) fosfat (**1c**) içeren çözeltilerin 1 M LiPF₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisi ile karşılaştırılması.

Şekil 5.2'deki grafik incelendiğinde %1 ve %2 katkı maddesi içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC çözeltileri ile oluşturulan coin cell pillerin performansında 100 döngü sonunda %3'lük bir performans kaybı yaşanırken 1 M LiPF₆-tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisinde bu kayıp %20 civarındadır. 1 M LiPF₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) çözeltisinin artan döngü sayısı ile kapasitesinde düşüş görülürken kullanılan katkı maddeleri ile bu düşüşün iyileştirildiği bulunmuştur. Sonuç olarak %1-%2 oranlarında tris(2,2,2-trifloroetil) fosfat (**1c**) elektrolitinin referans çözücüye ilavesinin pil performansını iyileştirdiği bulunmuştur.



Şekil 5.3. %1 ve %2 Tris(2-metoksietil) fosfat (**1d**) içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile hazırlanan pillerin 1 M LiPF₆ tuzu içeren EC:DEC (1:1) referans çözeltisi ile hazırlanan pil ile karşılaştırılması.

Yukarıdaki grafik incelendiğinde %1 tris(2-metoksietil) fosfat (**1d**) içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coin cell pil 100 döngü sonunda %12'lik performans kaybına uğrarken referans çözelti ile oluşturulan coin cell pilde bu oran %20 civarındadır. %2 Tris(2-metoksietil) fosfat (**1d**) içeren 1 M LiPF₆-

EC:DEC (1:1) çözeltisi ile oluşturulan coince cell pil 100 döngü sonunda %8 performans kaybına uğrasa da başlangıç deşarj kapasitesinin düşük olması nedeniyle referans çözücünün altında performans göstermiştir. Ölçüm sonuçlarına göre tris(2-metoksietil) fosfat (**1d**) katkı maddesi her iki oranda da deşarj kapasite değerlerinin uzun döngüler sonunda muhafaza edilmesine katkı sağladığı sonucu çıkarılabilir. %1 Tris(2-metoksietil) fosfat (**1d**) içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) çözeltisi pil performansını iyileştirmiştir. %2 Tris(2-metoksietil) fosfat (**1d**) içeren 1 M LiPF₆-EC:DEC (1:1) elektrolit çözeltisi ile hazırlanan pilin başlangıçta referans çözelti ile hazırlanan pile göre daha düşük deşarj kapasite değeri gösterse de performans kaybı çok daha az olduğu için 100 döngü sonunda referans pilden daha yüksek deşarj kapasitesi değerine sahip olduğu görülmektedir."

Polimerleşebilen bir ya da iki allil grubuna sahip fosfat bileşikler **2a–b** ve **3a–b**'nin sentezleri lityum-iyon pillerinde elektrolit çözeltisi içinde katkı maddesi olarak kullanılmak amacı ile sentezlenmiştir. Sentezlenen allil fosfatlardan **2b** hariç diğerleri ilk defa grubumuzda elde edilerek yapı tayinleri gerçekleştirilmiştir. Bu fosfatların pil uygulamaları da yüksek lisans öğrencisi Mevlüt BİLİR tarafından çalışılmaya başlanmıştır.

Son olarak, yapısında polimerleşebilen bir veya iki propargil grubu içeren fosfatlar **4a–b** ve **5a–b** ilk kez grubumuzda sentezlenerek ilerde lityum-iyon pillerinde elektrolit çözeltisi içinde katkı olarak çalışılacaktır.

KAYNAKLAR

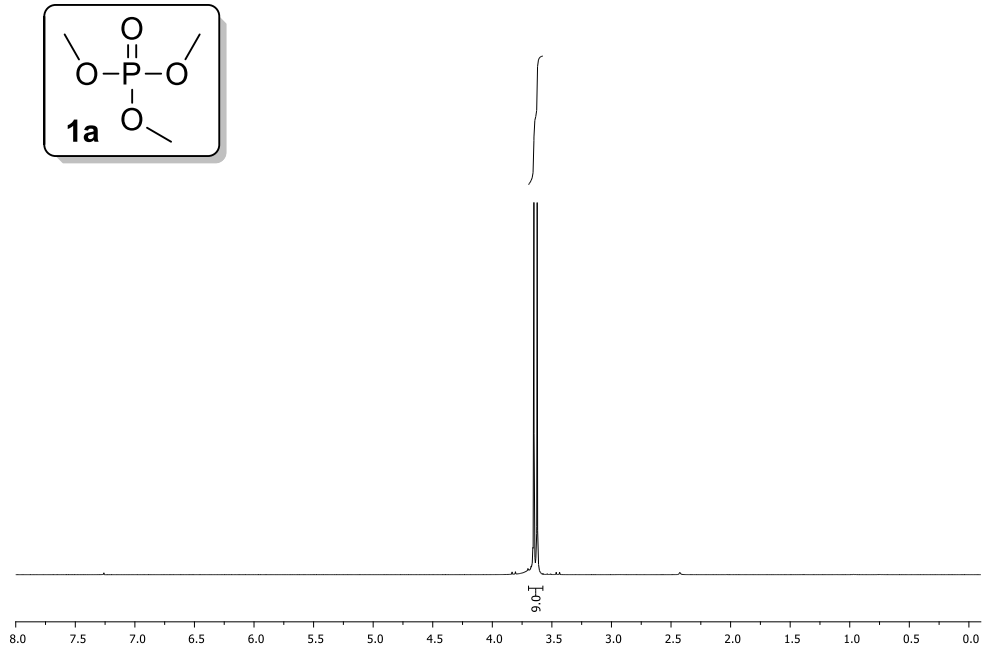
1. Corbridge, D. E. *Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology*; CRC press, **2013**.
2. Xu, K. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303-4418.
3. Markl, G.; Hennig, R.; Raab, K. M. *J. Chem., Chem. Commun.* **1996**, 2057-2058.
4. Boas, M. *Robert Boyle and Seventeenth-Century Chemistry*; Cambridge University Press: Cambridge, **1958**, p 239-339.
5. Hensing, J. T. *Cerebri Examen Chemicum ex Eodemque Phosphorum Singularem Omnia Inflamabilia Accendentem*, **1719**.
6. Schenk, C. *Etude Sur la Réactivité du THP [tris [hydroxyméthyl] Phosphine] et Développement de Composés Potentiellement Efficaces en Tant que Retardants de Flamme*. Université de Neuchâtel, **2014**.
7. Yousif, N. M.; Shabana, R.; Lawesson, S. O. *BSCF* **1986**, 283-284.
8. Sen, D.; Gilbert, W. *Nature* **1988**, *334*, 364-366.
9. (a) Johnson, O.; Murray, M.; Woodward, G. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 45, 821-828; (b) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8706-8715.
10. Gengembre, P. *Nature* **1785**, *27*, 276-281.
11. Thenard, P. *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1845**, *21*, 144-147.
12. Graham, T. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A.* **1833**, *123*, 253-284.

13. Berzelius, J. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1843**, 46, 129-154.
14. Semenzin, D.; Etemad-Moghadam, G.; Albouy, D.; Koenig, M. *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 3297-3300.
15. Oliver, T. *J. Soc. Comp. Legis.* **1905**, 6, 157-158.
16. Pizzini, S. *Advanced Silicon Materials for Photovoltaic Applications*; John Wiley & Sons, **2012**.
17. (a) Haycock, K. A.; Threlfall, W. *The Auk.* **1975**, 678-697; (b) Burt, R. T.; Barber, J. C. *The Production of Elemental Phosphorus by the Electric Furnace Method*; **1952**.
18. Lassaigne, J. L. *J. Liebig Ann. Chem.* **1820**, 3, 294-373.
19. Fluck, E. In *Inorganic Chemistry*; Springer, **1973**, p 580-584.
20. Arbusov, B. A. *Pure. Appl. Chem.* **1964**, 9, 307-336.
21. Fiske, C. H.; Subbarow, Y. *Science* **1929**, 70, 381-382.
22. Michelson, A. M.; Todd, A. R. *J. Chem. Soc.* **1949**, 398, 2476-2487.
23. Lipmann, F. *Wanderings of a Biochemist*; Wiley-Interscience, **1971**.
24. Avery, O. T.; McLeod, C. M.; McCarty, M. *J. Exp. Med.* **1944**, 79, 137-158.
25. Watson, J. D.; Crick, F. H. C. *Nature* **1953**, 171, 964-967.
26. (a) Khorana, H. G. *Some Recent Developments in the Chemistry of Phosphate Esters of Biological Interest*; Wiley, **1961**; (b) Khorana, H. G. *Nobel Lectures in Physiology and Medicine*; **1973**.

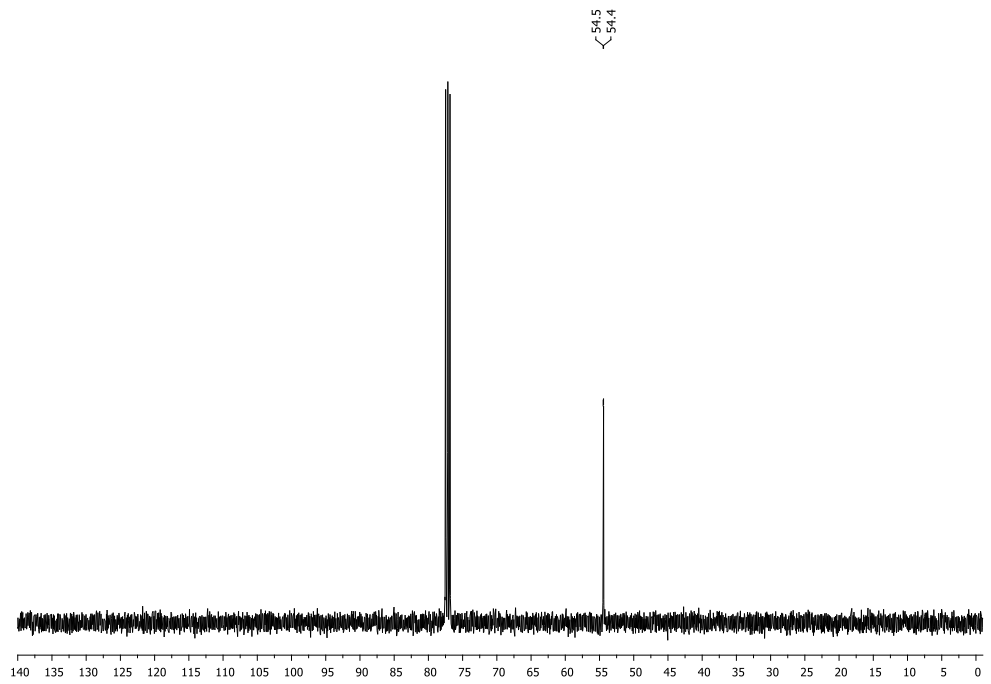
27. Helling, R. B.; Goodman, H. M.; Boyer, H. W. *JVI* **1974**, *14*, 1235-1244.
28. (a) Fleitmann, T.; Henneberg, W. *Liebigs. Ann. Chem.* **1845**, 387; (b) Schwarzenberg, A. *Liebigs. Ann. Chem.* **1848**, 149; (c) Hoffman, A. W. *Liebigs. Ann. Chem.* **1857**, 357; (d) Liebig, J. V. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1834**, *11*, 139-150.
29. (a) Stokes, H. N. *Am. Chem. J.* **1893**, *15*, 198-214; (b) Stokes, H. N. *Am. Chem. J.* **1895**, *17*, 275-379; (c) Stokes, H. N. *Am. Chem. J.* **1897**, *19*, 783-1081.
30. Yoshifuji, M.; Shima, I.; Inamoto, N.; Hirotsu, K.; Higuchi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4587-4589.
31. Cahors, A.; Hoffman, A. W. *J. Chem. Soc.* **1859**, *11*, 56-198.
32. Stock, A.; Hoffman, B. *Chem. Ber.* **1903**, *36*, 293-317.
33. Mann, F. G.; Chatt, J. *J. Chem. Soc.* **1938**, 1622-1634.
34. Jensen, K. A. *ZAC* **1936**, 229, 225.
35. Nixon, J. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1981**, *108*, 193-199.
36. Lammertsma, K. In *New Aspects in Phosphorus Chemistry III*; Springer, **2003**, p 95-119.
37. Cowley, A. H.; Pellerin, B.; Atwood, J. L.; Bott, S. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734-6735.
38. Chapman, R. G.; Ostuni, E.; Liang, M. N.; Meluleni, G.; Kim, E.; Yan, L.; Pier, G.; Warren, H. S.; Whitesides, G. M. *Langmuir*, **2001**, *17*, 1225-1233.
39. Rose, H. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1834**, *11*, 129-139.

40. Allcock, H. R.; Austin, P. E.; Neenan, T. X.; Sisko, J. T.; Blonsky, P. M., Polyphosphazenes with Etheric Side Groups: Prospective Biomedical and Solid Electrolyte Polymers; Northwestern University, Department of Chemistry, **1985**.
41. Wilmut, I. *Nature* **1997**, *385*, 810-813.
42. Yamanoue, Y.; Miya, M.; Inoue, J. G.; Matsuura, K.; Nishida, M. *Genes Genet. Syst.* **2006**, *81*, 29-39.
43. Hahn, L. W.; Ritchie, M. D.; Moore, J. H. *Bioinformatics* **2003**, *19*, 376-382.
44. Goodman, M.; Grossman, L. I.; Wildman, D. E. *Trends Genet.* **2005**, *21*, 511-517.
45. Mullis, K. B. *Sci. Am.* **1990**, *262*, 56-61.
46. Kim, J.; Vijaya, R.; Zhu, L.; Kim, Y. *J. Power Sources* **2015**, *275*, 106-110.
47. Zhang, S. S. *J. Power Sources* **2006**, *162*, 1379-1394.
48. Feng, J.; Ai, X.; Cao, Y.; Yang, H. *J. Power Sources* **2008**, *177*, 194-198.
49. Feng, J.; Sun, X.; Ai, X.; Cao, Y.; Yang, H. *J. Power Sources* **2008**, *184*, 570-573.
50. Matsumoto, K.; Inoue, K.; Utsugi, K. *J. Power Sources* **2015**, *273*, 954-958.

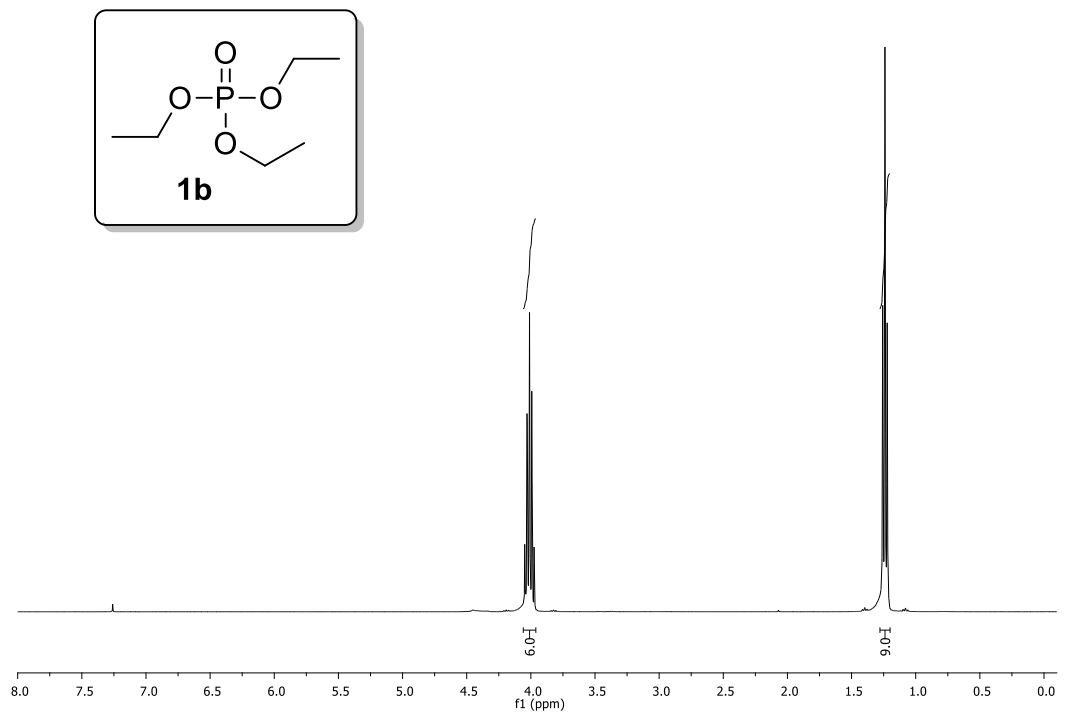
EKLER



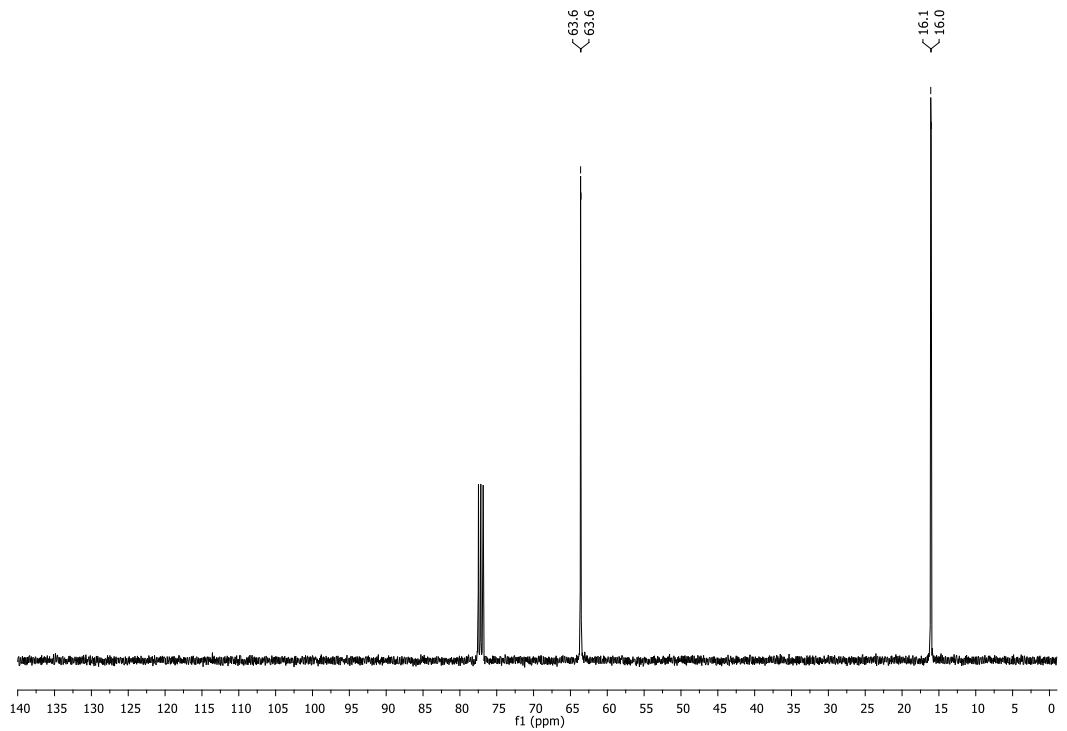
EK 1. Fosfat **1a**'nın 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu



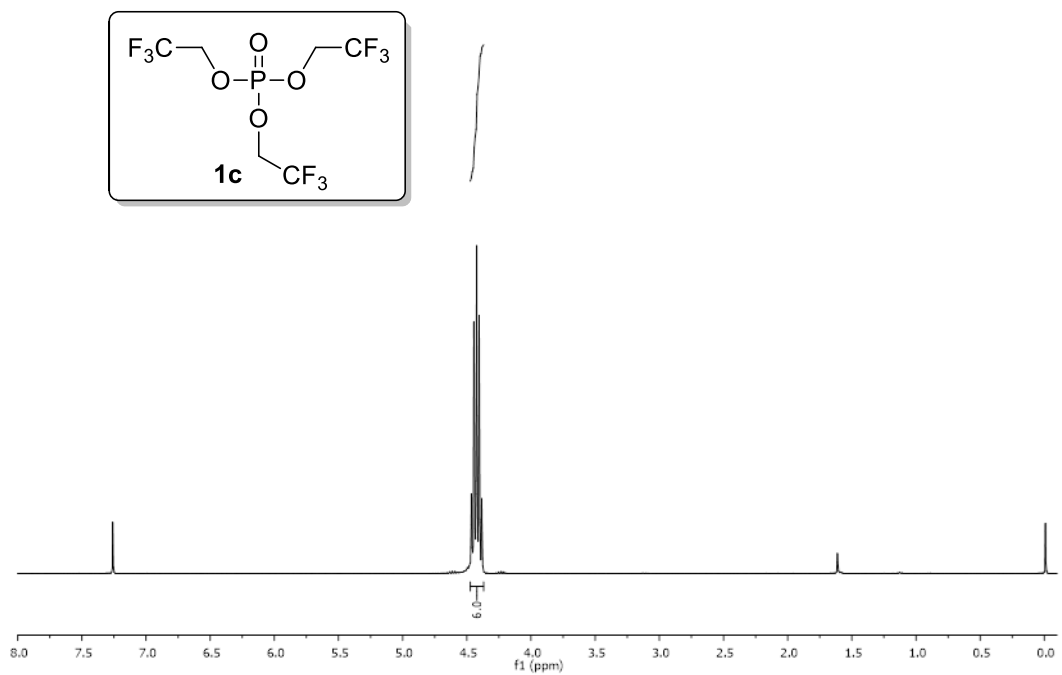
EK 2. Fosfat **1a**'nın 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu



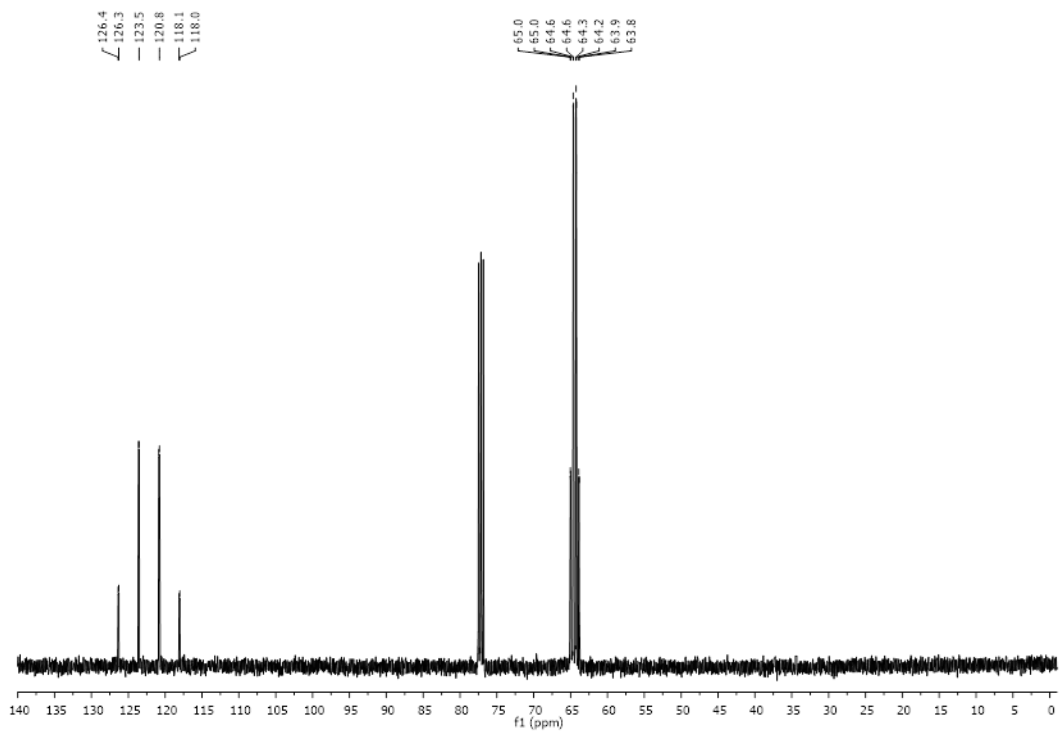
EK 3. Fosfat **1b**'nin 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu



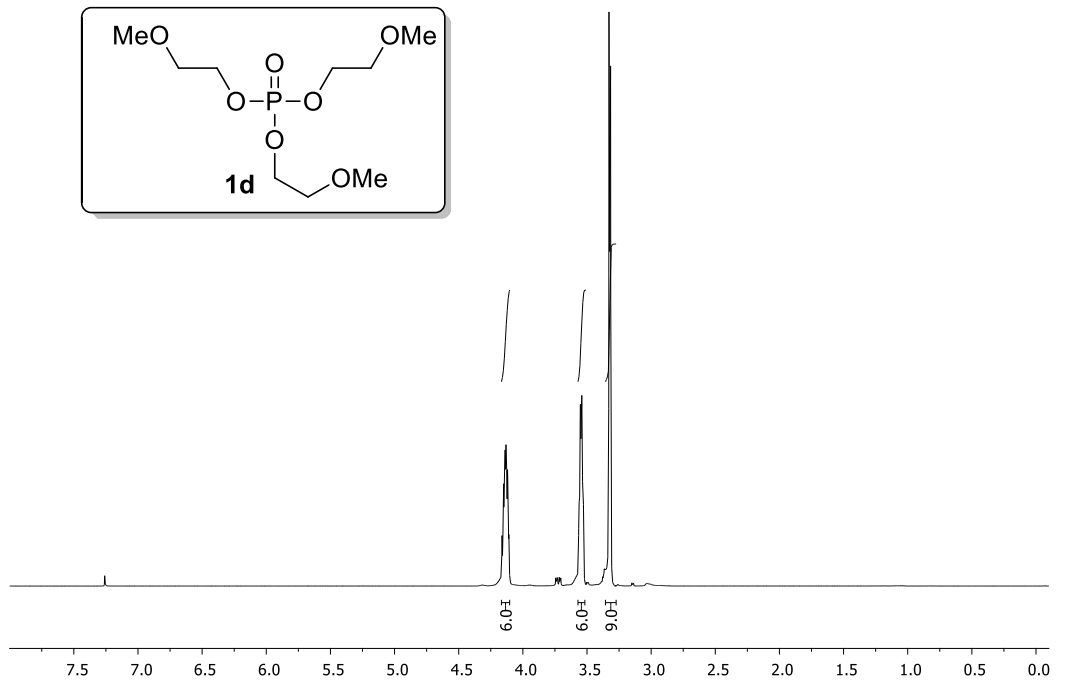
EK 4. Fosfat **1b**'nin 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu



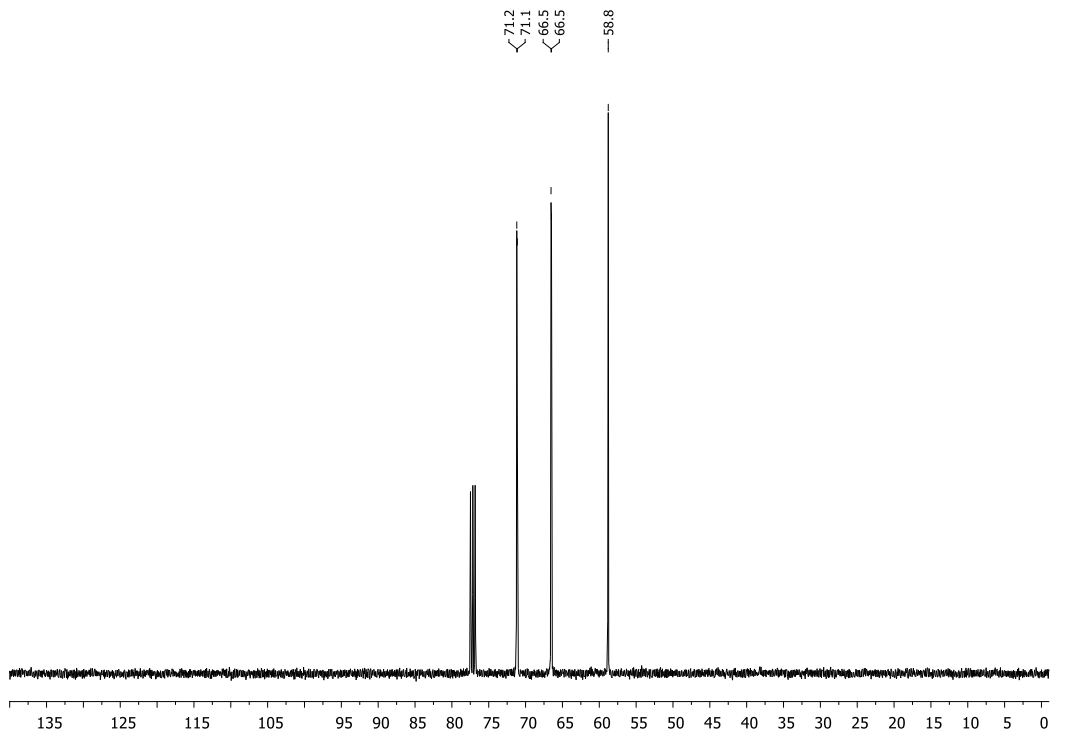
EK 5. Fosfat **1c**'nin 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu



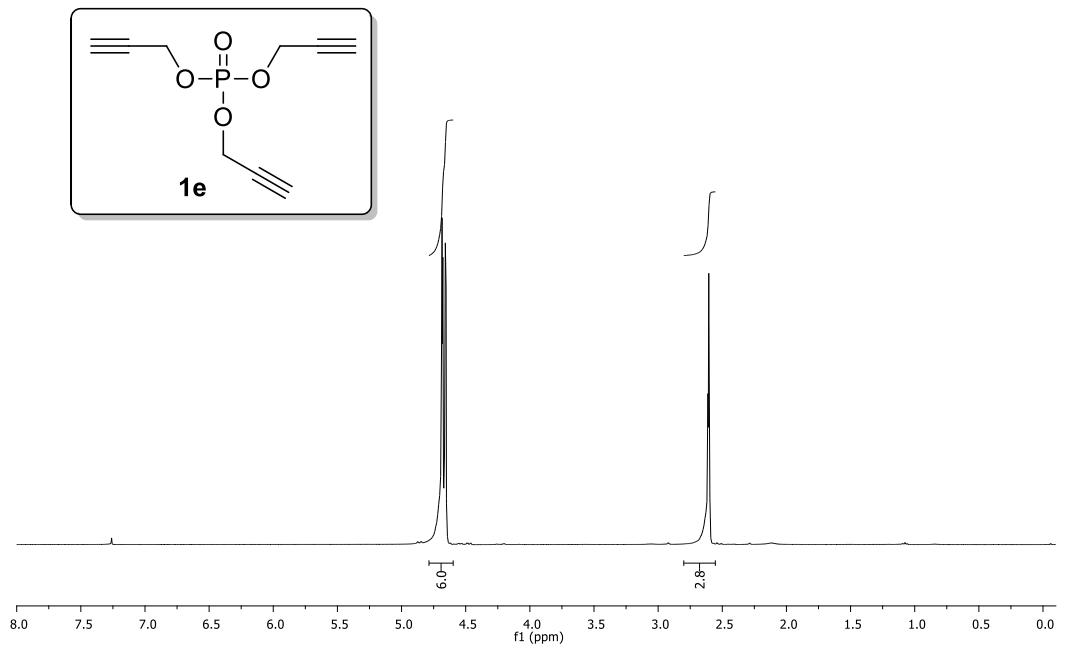
EK 6. Fosfat **1c**'nin 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu



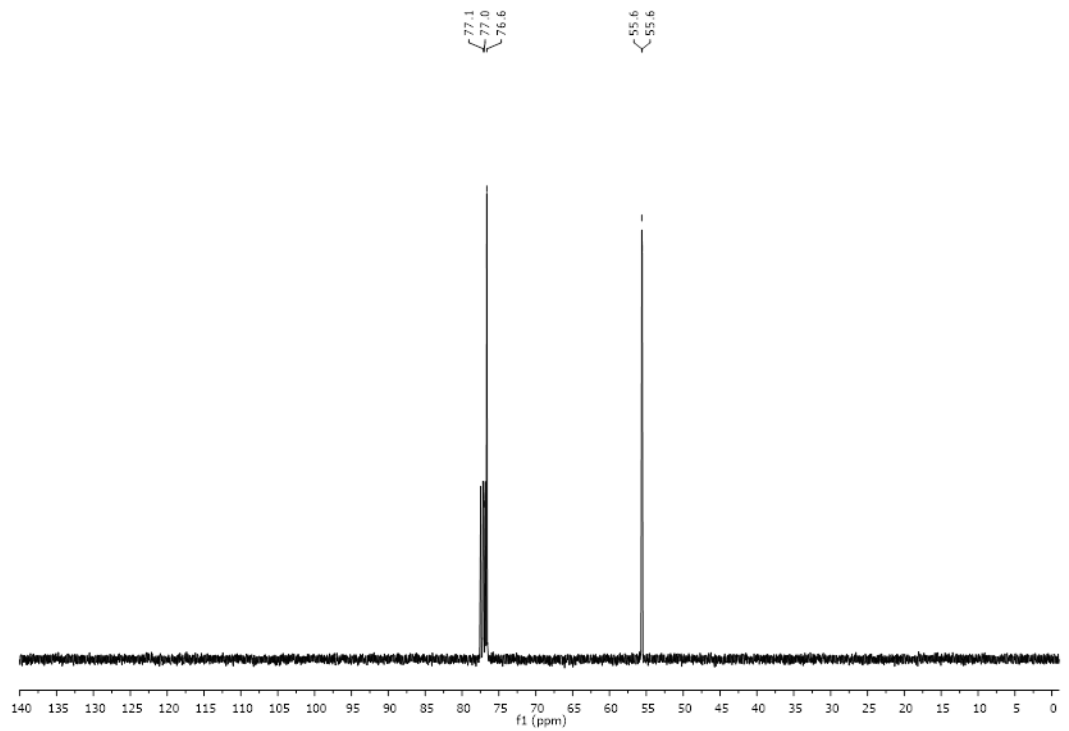
EK 7. Fosfat **1d**'nin 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu



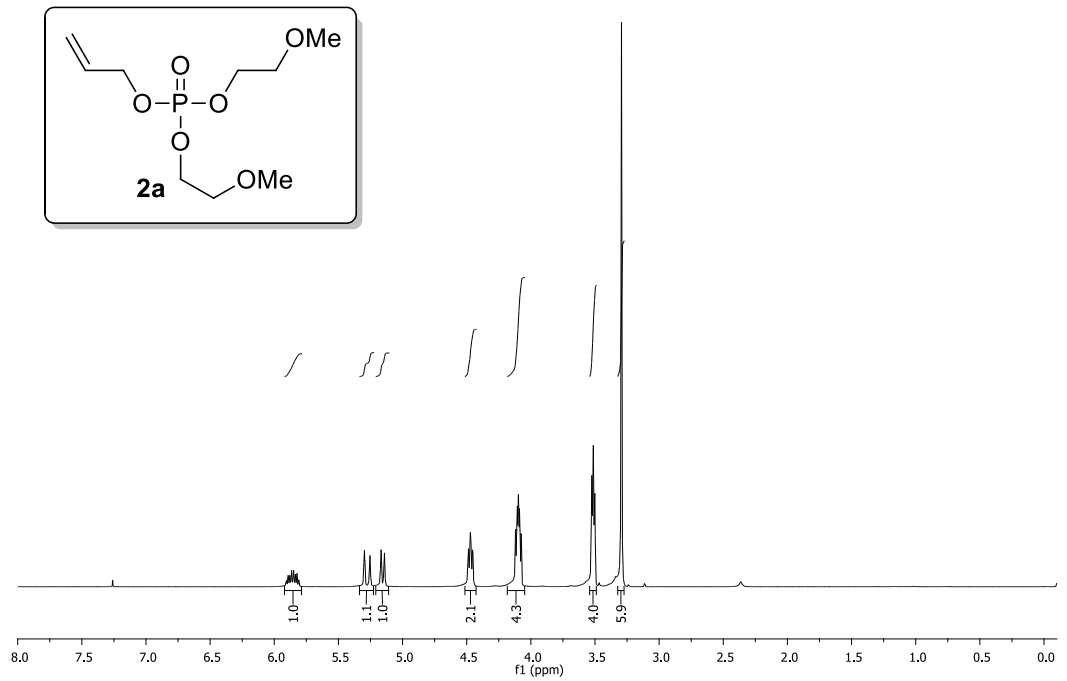
EK 8. Fosfat **1d**'nin 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu



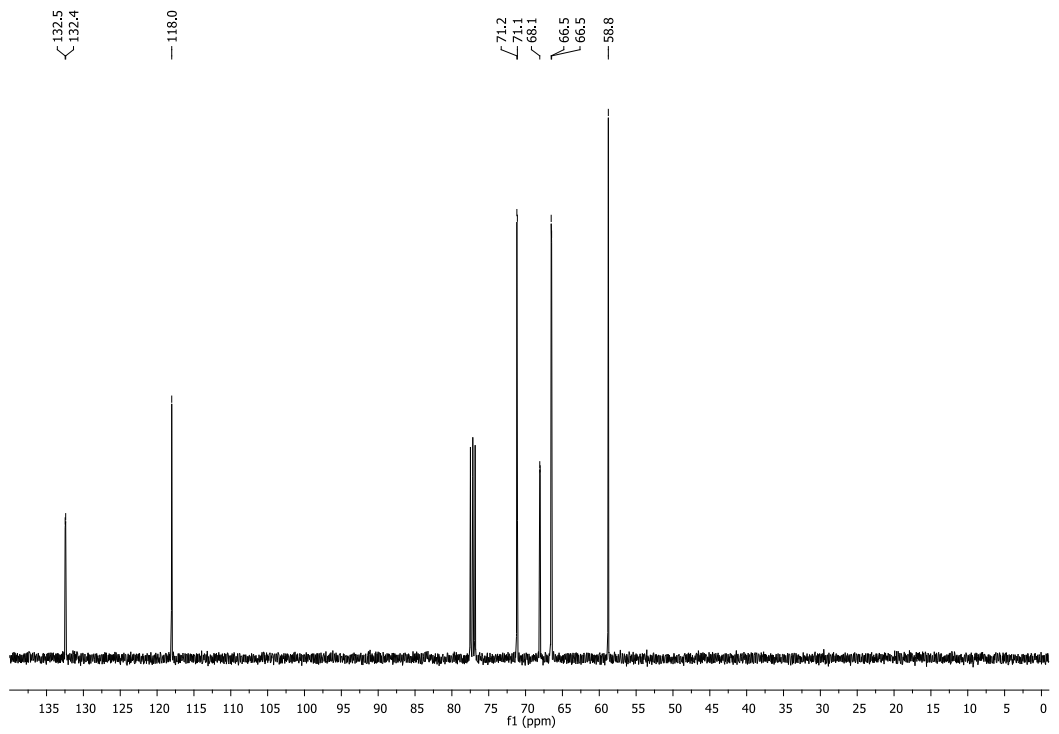
EK 9. Fosfat **1e**'nin 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu



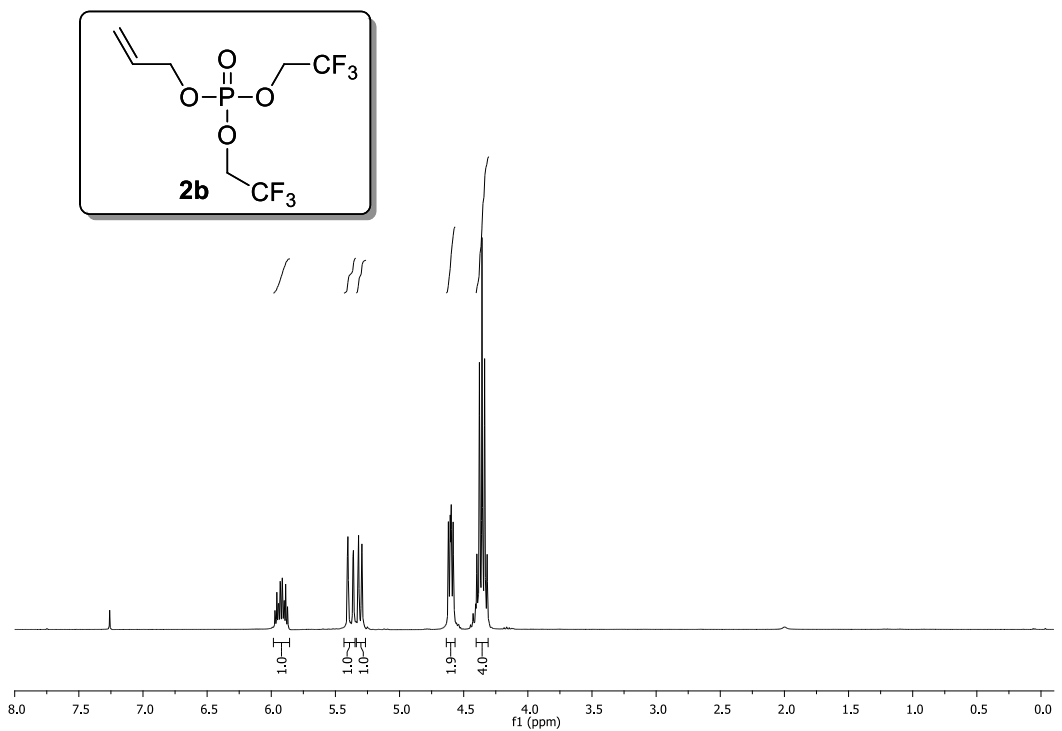
EK 10. Fosfat **1e**'nin 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu



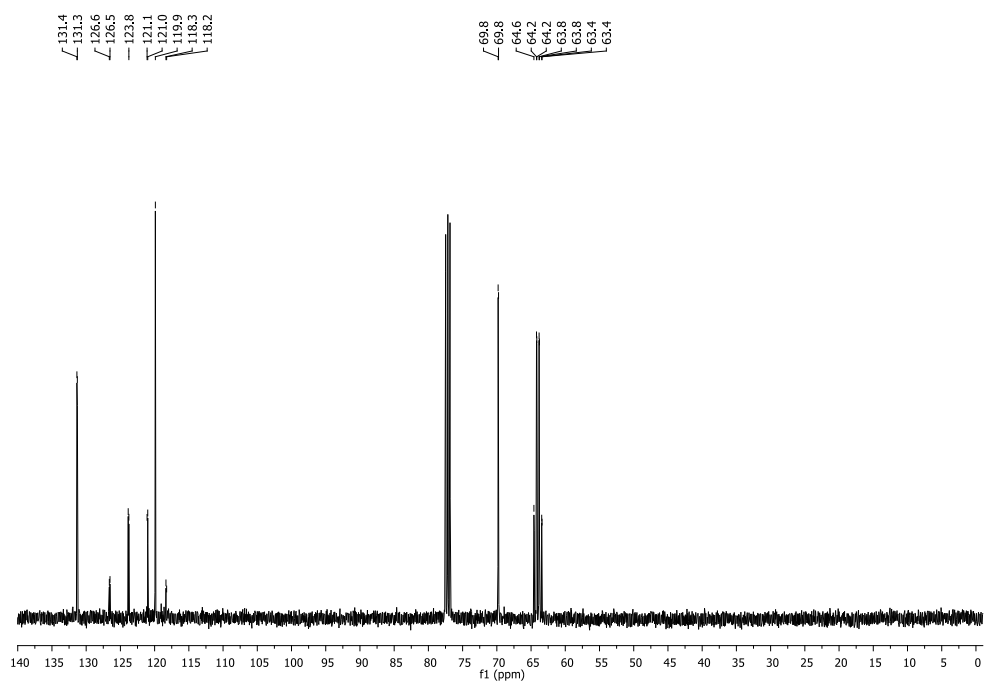
EK 11. Fosfat **2a**'nın 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu



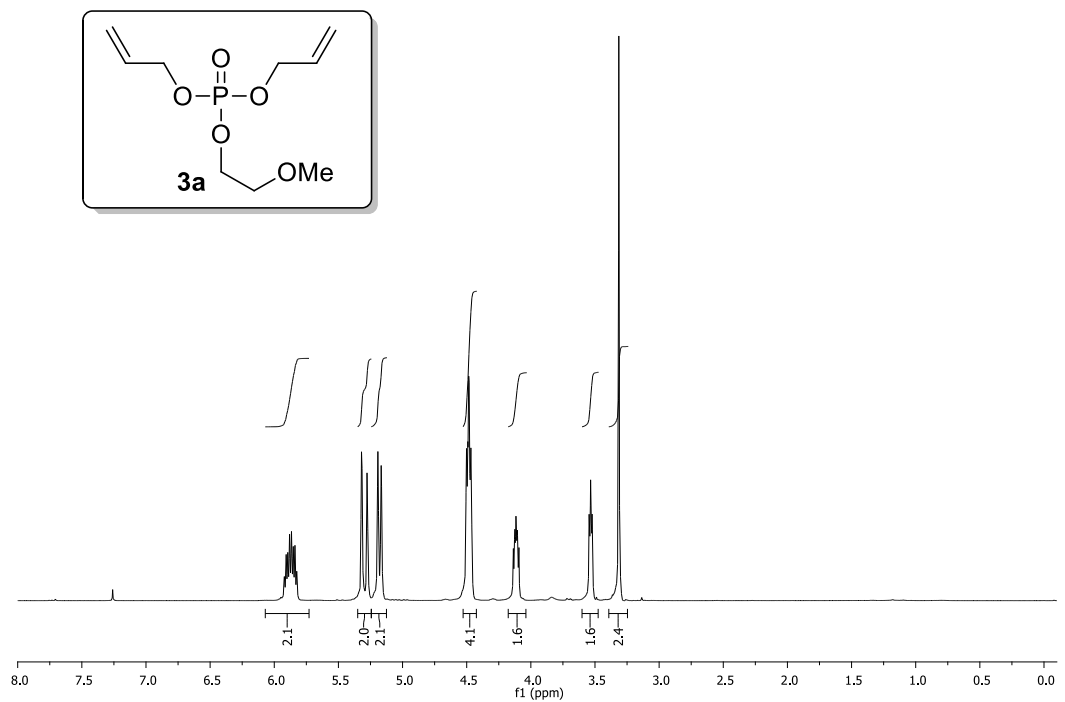
EK 12. Fosfat **2a**'nın 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu



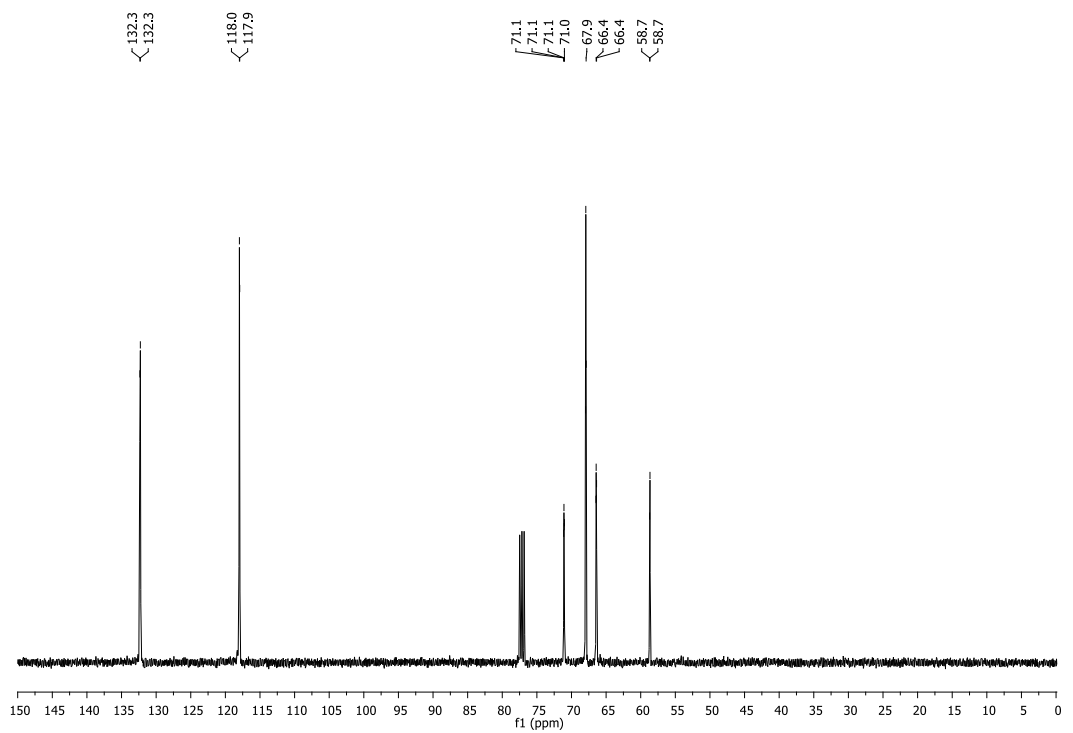
EK 13. Fosfat **2b**'nin 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu



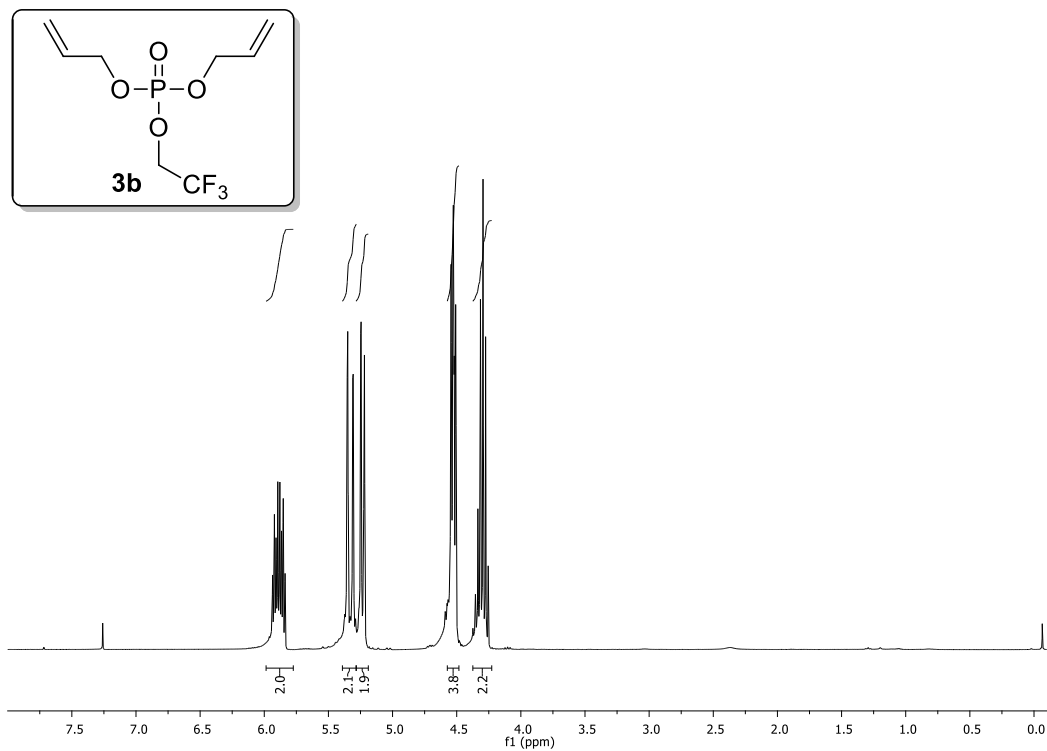
EK 14. Fosfat **2b**'nin 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu



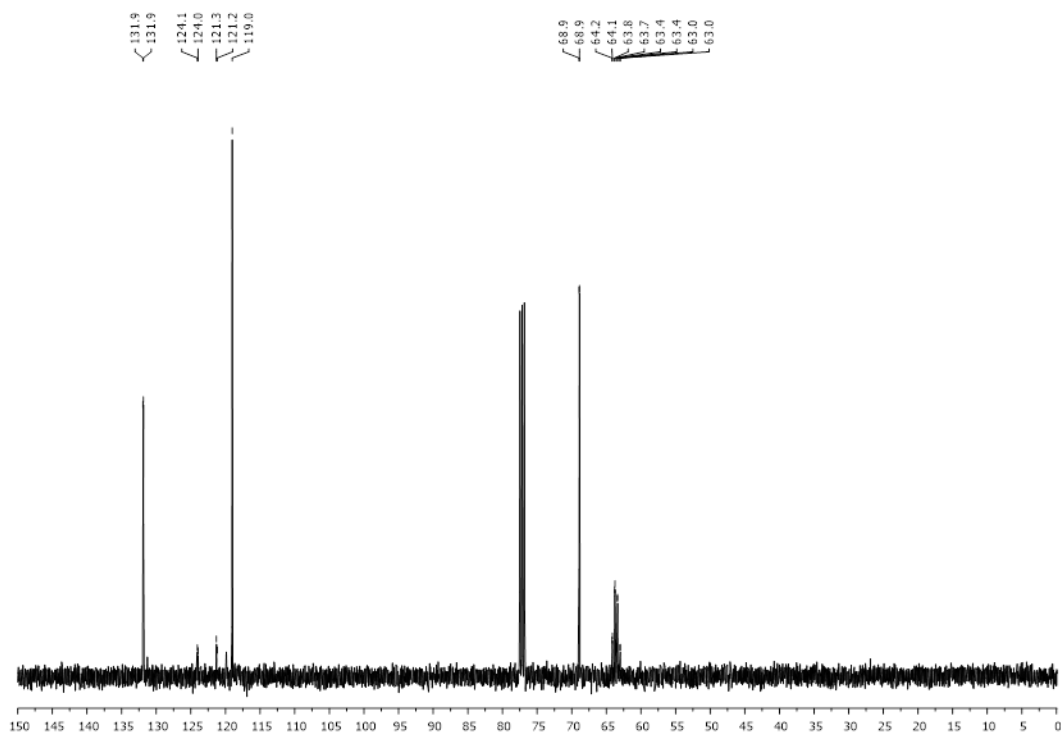
EK 15. Fosfat 3a'nın 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu



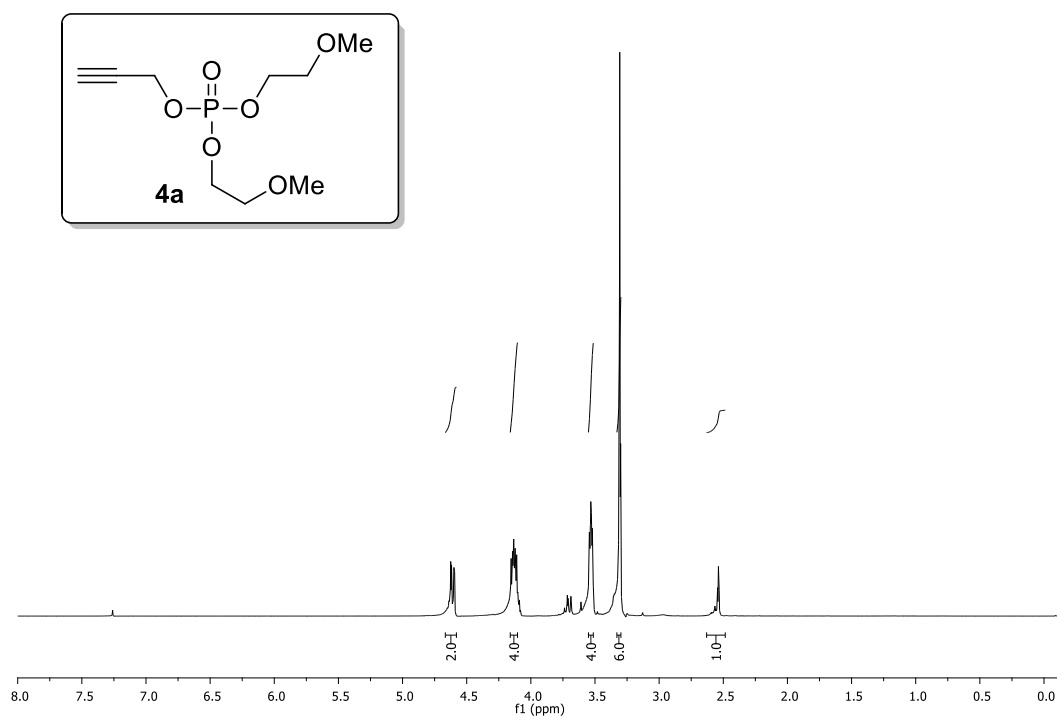
EK 16. Fosfat 3a'nın 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu



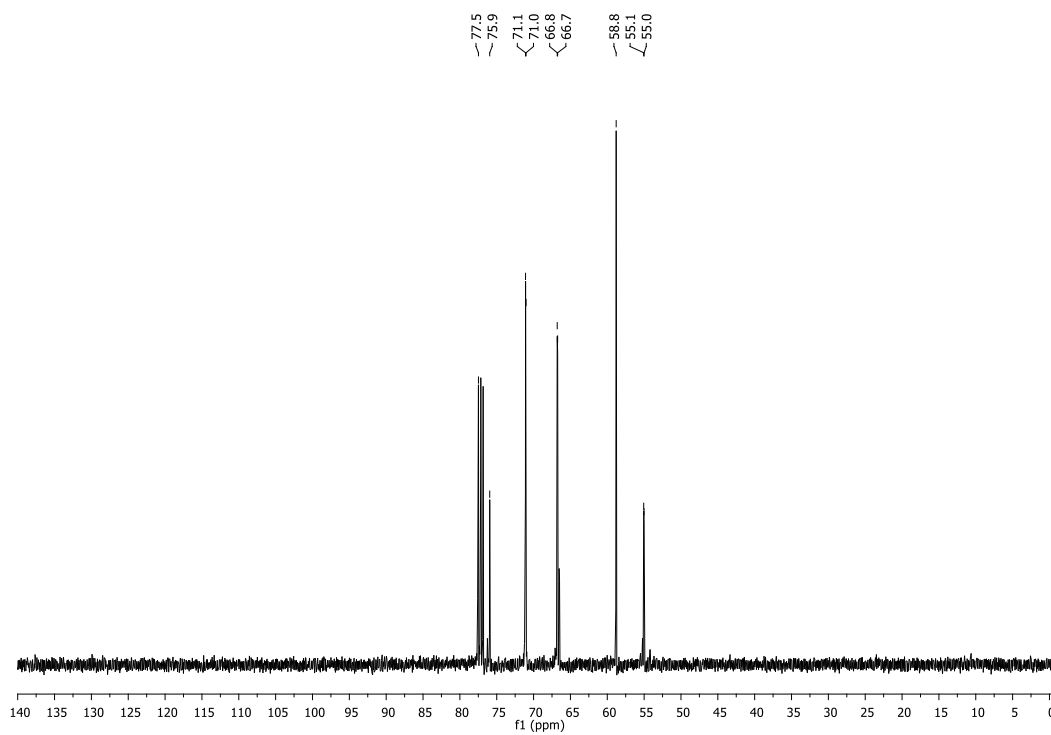
EK 17. Fosfat **3b'**'nin 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu



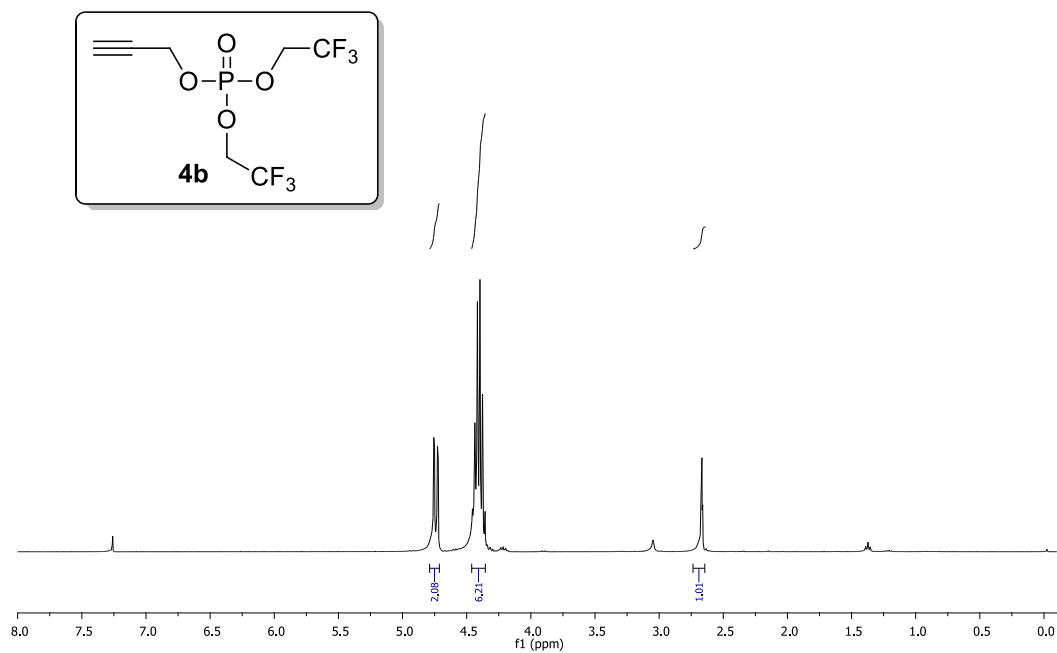
EK 18. Fosfat **3b'**'nin 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu



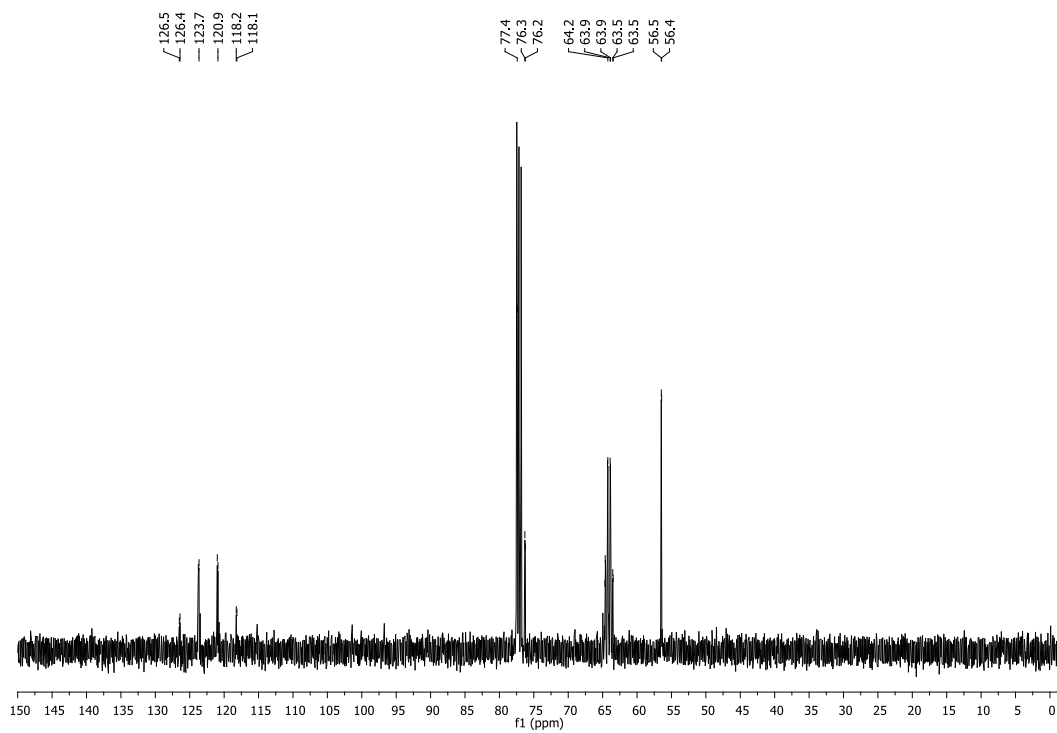
EK 19. Fosfat **4a**'nın 400 MHz ^1H -NMR Spektrumu



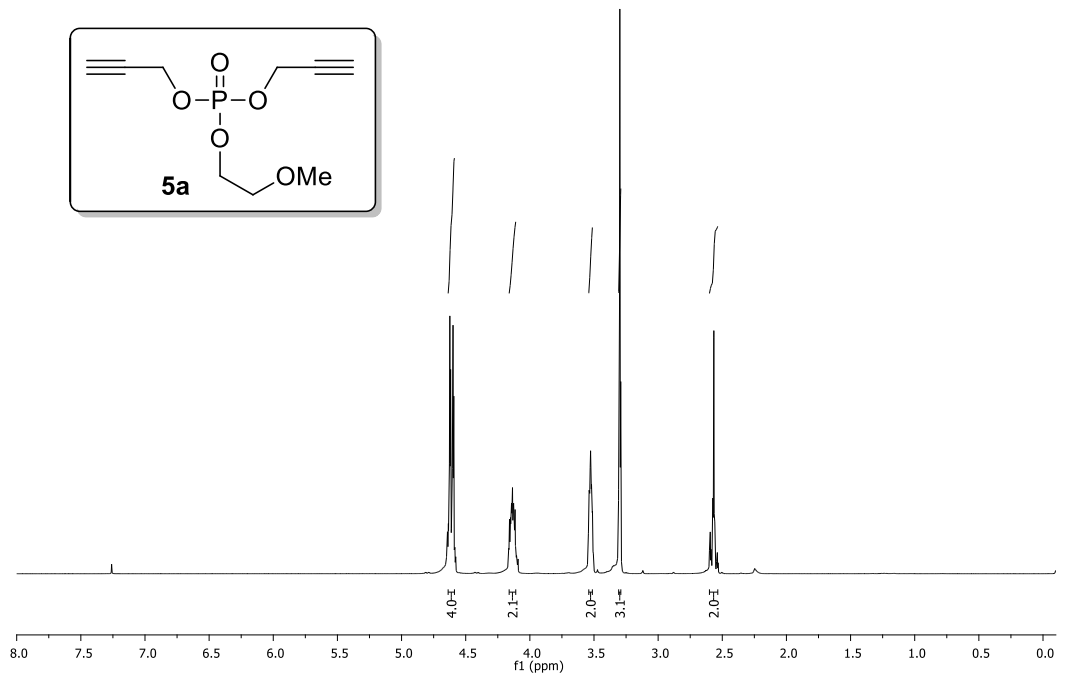
EK 20. Fosfat **4a**'nın 100 MHz ^{13}C -NMR Spektrumu



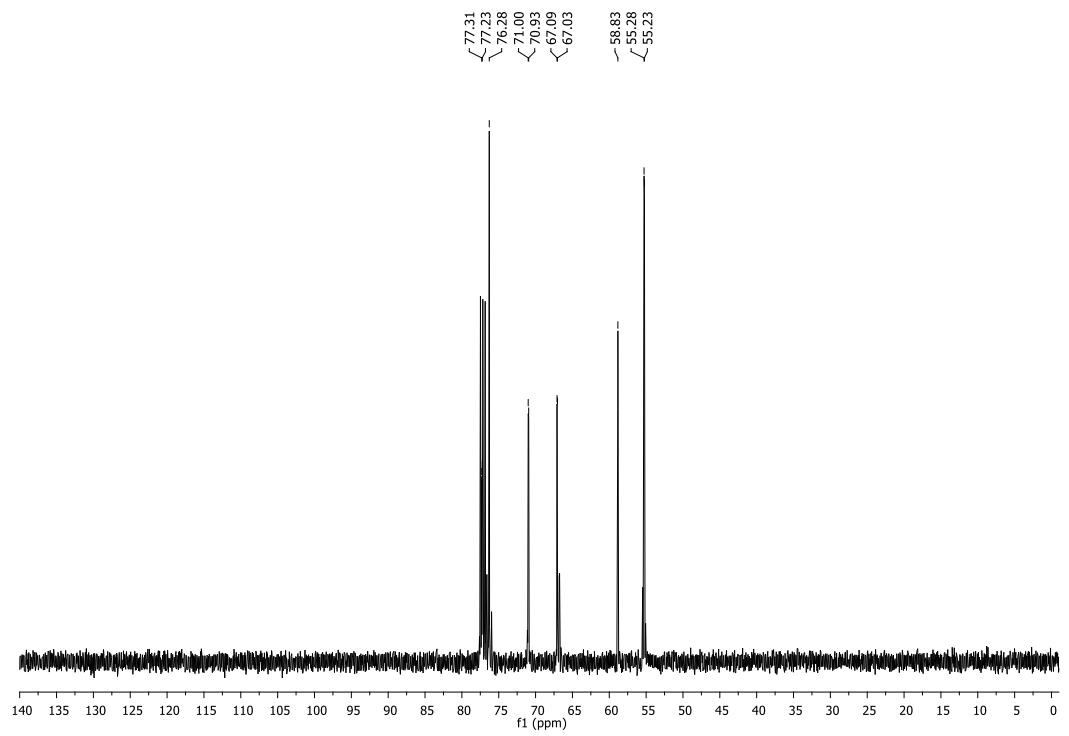
EK 21. Fosfat **4b**'nin 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu



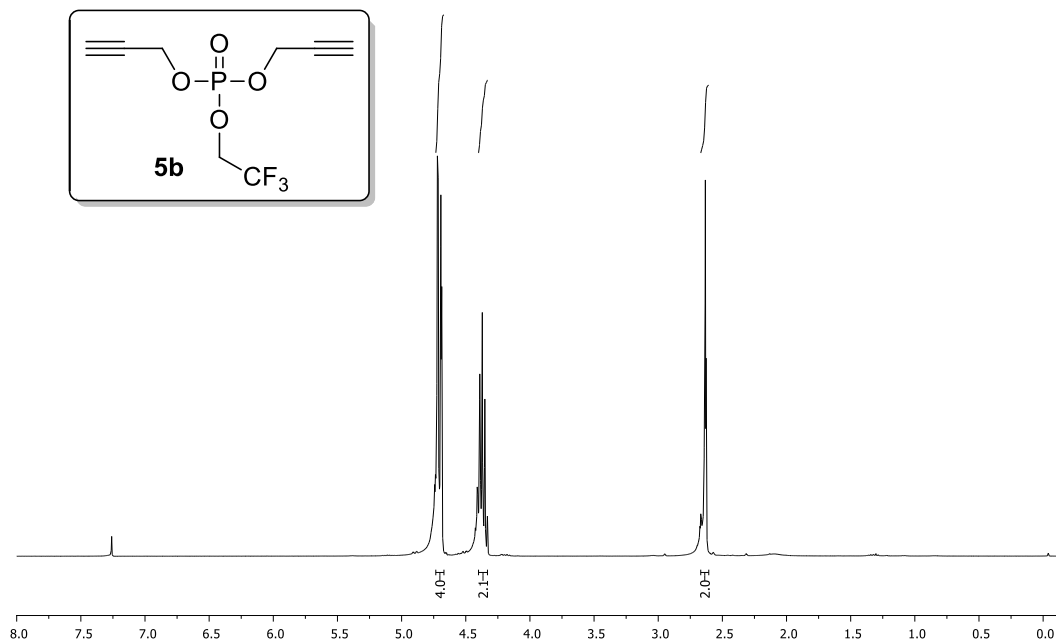
EK 22. Fosfat **4b**'nin 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu



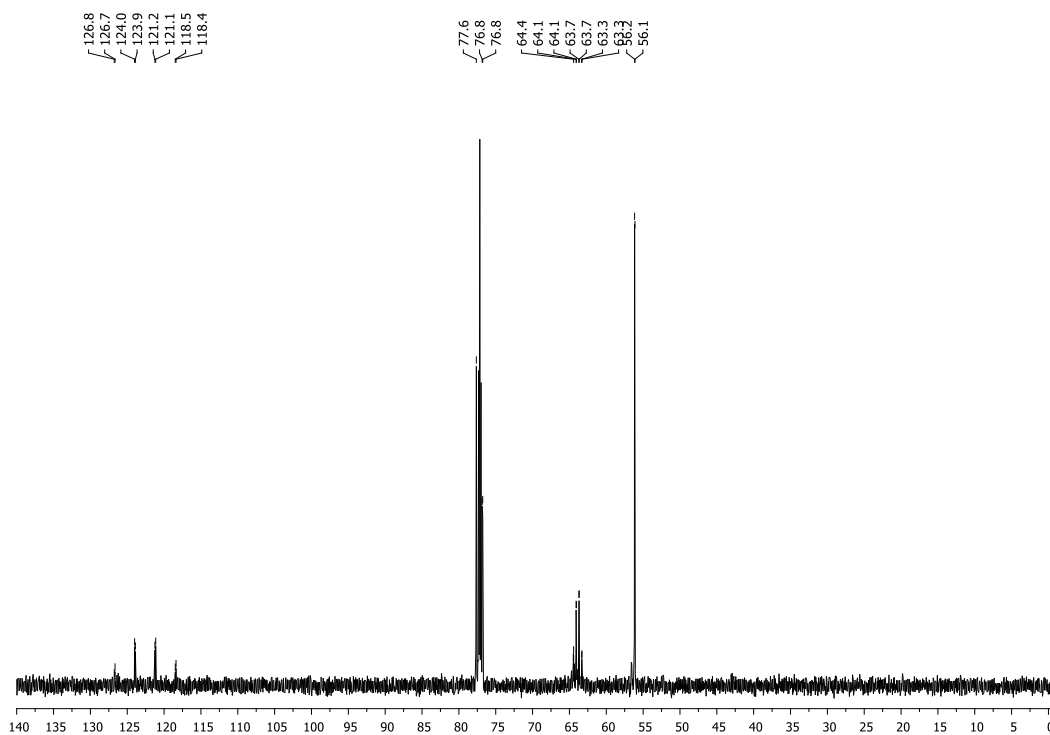
EK 23. Fosfat **5a**'nın 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu



EK 24. Fosfat **5a**'nın 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu



EK 25. Fosfat **5b**'nin 400 MHz ¹H-NMR Spektrumu



EK 26. Fosfat **5b**'nin 100 MHz ¹³C-NMR Spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, Adı: ÜNSAL Abdullah

Uyruğu: T.C.

Doğum Tarihi ve Yeri: 11.05.1988, ANKARA

e-mail : apo_06_@windowslive.com

Eğitim

Lise: Selahattin Akbilek Lisesi - ANKARA

Lisans: Ahi Evran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü - Kırşehir

Yüksek Lisans: Ahi Evran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı - Kırşehir

Yüksek Lisans Tezi: Lityum İyon Pil Uygulamalarında Kullanılmak Üzere Bazı Fosfat Türevlerinin Sentezi

Yabancı Dil: İngilizce