

**İBRAHİMOVA MİNAVƏR CƏFƏR QIZI
ABDULLAYEVA FƏXRİYYƏ MƏHƏMMƏD QIZI**

İON MAYELƏRİ SİNTEZİ VƏ TƏTBİQİ

Bakı – 2022

AMEA NKPI-nin Elmi Şurasının 11.04.2022-ci il tarixli iclasının qərarına əsasən çap olunur (potokol № 5)

Elmi redaktor: *k.e.d., dosent F.Ə. Nəsirov*
Rəyçi: *k.e.d., dosent G.A. Əhmədova*
Texniki tərtibat: T.S.Quliyeva

M.C.İbrahimova, F.M.Abdullayeva. İon mayeləri, sintezi və tətbiqi.
Bakı: “Elm”, 2022, – 332 s.

ISBN 978-9952-514-72-3

XXI əsrdə bəşəriyyətin qarşılaşdığı ən qlobal problemlərdən biri ətraf mühitin qorunması problemi və ekoloji zərərsiz istehsal və emal texnologiyalarının yaradılması bu problemin aradan qaldırılmasının perspektiv və praktiki əhəmiyyət kəsb edən istiqamətlərindən biri hesab olunur.

Bu nöqtəyi nəzərdən bu monoqrafiyanın əsas məqsədi ion mayeləri elmi istiqaməti ilə yaxından maraqlanan tələbə, magistr, doktorant və bu sahədə artıq müəyyən təcrübəsi olan digər mütəxəssislərin ion mayelərinə dair əsas anlayışlar, sintez üsulları, xassələri və tətbiq sahələri haqqında daha əhatəli məlumat əldə etmələri üçün imkan yaratmaqdan ibarətdir. Monoqrafiyada eyni zamanda həm dünya miqyasında, həm də Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun əməkdaşları tərəfindən «yaşıl kimya» prinsiplərini qoruyan ion mayeləri, ion maye monomerlər və ion maye polimerlərin sintezi, tədqiqi və geniş spektrli tətbiq sahələri istiqamətində aparılmış tədqiqatların nəticələrini əks etdirən məlumatlar verilmişdir.

Ümid edirik ki, monoqrafiya oxucularda bu sahəyə həsr olunmuş maraqlı və unikal materialları araşdırmağa maraq yaradacaq. Bu məqsədlə ion mayeləri barədə son illərin ədəbiyyat materialları daxil olmaqla yüksək impakt faktorlu jurnallarda dərc olunmuş bir çox ədəbiyyatlara və elmi əsərlərə müraciət edilmişdir.

© M.C.İbrahimova, F.M.Abdullayeva, 2022

GİRİŞ

Müasir dövrdə ətraf mühiti, atmosferi çirkləndirən uçucu, zəhərli üzvi həlledicilərin az zərərli və ya zərərsiz həlledicilərlə əvəz edilməsi son dərəcə vacib məsələ olub, alimlərin, mühəndis və texniki işçilərin diqqət mərkəzində duran tədqiqat sahələrinəndir. Bu qlobal problemin həllinin perspektiv istiqamətləri ekoloji zərərsiz “yaşıl kimya” texnologiyalarının, kimya sənayesinin mühüm əhəmiyyət kəsb edən məhsullarının bu texnologiyaların tətbiqinə əsaslanan istehsal proseslərinin yaradılması ilə müəyyən olunur. Bu məqsədlə üzvi sintez və emal proseslərində son zamanlar ekoloji zərərsiz ion mayelərinin (İM) tətbiqinə geniş yer verilir.

İon mayeləri özünə məxsus unikal xassələrə malik olub, “yaşıl kimya” prinsiplərinə cavab verən kimyəvi birləşmələrdir. İon mayelərinə xas fərqli xassələr – praktiki olaraq qeyri uçucu olmaları, aşağı ərimə temperaturu (adətən ($T_{\text{ər}} < 100^{\circ}\text{C}$), termiki və kimyəvi stabil olmaları, bir çox birləşmələri – qeyri-üzvi, üzvi, metal-üzvi, yüksək molekullu birləşmələri, qazları və s. özündə yaxşı həlletmə qabiliyyətləri, regenerasiya olunaraq təkrar istifadə imkanları və s. ilk növbədə onların ion quruluşu ilə əlaqədardır. Belə ki, ion mayelərinin tərkibinə daxil olan anion və kationların geniş intervalda dəyişmə imkanları, onların kimyəvi quruluşunu və bununla əlaqəli xassələr toplusunu tənzimləməyə imkan verir. Bu isə öz növbəsində ion mayelərinin tətbiq sahələrinin, əsasən yeni, ekoloji zərərsiz materiallar kimi perspektiv tətbiq sahələrinin genişlənməsinə zəmin yaradır.

Bu istiqamətdə Azərbaycan Respublikasında, o cümlədən Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası, akademik Yusif Heydər oğlu Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda ilk tədqiqatlar 2000-ci ildən etibarən görkəmli alim, akademik Akif Həmid oğlu Əzizovun təşəbbüsü ilə başlanılmışdır. 2003-cü ildə AMEA NKPI-də akademik A.H.Əzizovun rəhbərliyi altında ion mayeləri elmi istiqaməti üzrə xüsusi şöbə yaradılmış, kimya elmləri doktoru, professor M.C.İbrahimova, AMEA-nın

müxbir üzvləri t.e.d. F.İ.Səmədova, k.e.d Z.H.Əsədov və k.e.d. F.Ə.Nəsirovun rəhbərlik etdikləri laboratoriyalarda bu sahədə tədqiqatlara başlanılmışdır.

İlk növbədə AMEA-nın müxbir üzvü F.İ.Səmədova və k.e.d., prof. M.C.İbrahimovanın rəhbərliyi ilə müxtəlif təyinatlı neft fraksiyalarının, o cümlədən, yağ və yanacaq fraksiyalarının yeni ion-maye ekstraksiya üsulu ilə aromatik karbohidrogenlər, kükürlü və qatranvari birləşmələrdən tullantısız, ekoloji cəhətdən təhlükəsiz təmizləmə üsulu işlənib hazırlanmışdır. Neft fraksiyalarının təklif edilmiş ion maye ekstraksiya üsuluna əsaslanan təmizləmə texnologiyasının perspektiv tələblərə cavab verən baza yağları və yanacaqların alınmasında yararlı olduğu müəyyən edilmiş, bu üsulun iqtisadi və ekoloji baxımdan səmərəli olduğu göstərilmişdir.

Akademik A.H.Əzizov, k.e.d. prof. M.C.İbrahimova və k.e.d. R.V.Əliyevanın rəhbərliyi ilə bir sıra yeni xlor- və oksixloralüminat tipli ion mayeləri sintez edilmiş, katalitik sistem kimi istifadə edilməklə etilenin, alfa-olefinlərin (C_6-C_{10}), neft fraksiyalarının, o cümlədən pirokondensatın tərkibində olan olefinlərin oliqomerləşməsi, (oliqo)alkilləşməsi tədqiq olunaraq yüksək özlülük indeksi, donma temperaturu, oksidləşməyə qarşı stabillik, aşağı doymamışlıq və s. ilə xarakterizə olunan poli-alfaolefin yağ fraksiyalarının sintezi həyata keçirilmişdir. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində etilenin və bəzi α -olefinlərin (birgə) oliqomerləşməsi və polimerləşməsi üçün yeni, effektiv qeyri metallosen tipli katalizatorlar işlənib hazırlanmış və onların iştirakında müxtəlif istilik-fiziki, fiziki-mexaniki xassələrə malik polimer məhsullar alınmışdır.

Xloralüminat tipli ion maye katalizatorların və işlənib hazırlanmış yeni metalkompleks katalitik sistemlərin ion mayeləri ilə birgə istifadəsi yüksək termooksidləşmə stabilliyinə malik polimerlərin və yeni sinif sintetik yağlar-oliqoalkilnaften yağlarının alınması imkanları açılmışdır.

K.e.d. F.Ə.Nəsirovun rəhbərliyi ilə katalitik ditiosistemlər iştirakında piridinium və imidazolium xloralüminat tərkibli ion

mayeləri mühitində C₃, C₄ fərdi olefinlərin və müvafiq fraksiyaların ikifazlı homogen dimerləşmə və oliqomerləşmə prosesləri tədqiq olunmuş, propilenin qeyd edilən şəraitdə əsas dimerləşmə məhsulunun 2-metilpenten-1(11-21%) və 2-metilpenten-2-dən (52-75%) ibarət C₆ fraksiyası, butilenlərin dimerləşməsi zamanı isə 3-metilheptenlər (44-74%) və 3,4-dimetilheksenlərdən (18-33%) ibarət C₈ fraksiyasının olduğu göstərilmişdir.

K.e.d., prof. M.C.İbrahimova və əməkdaşları tərəfindən metakril turşusunun müxtəlif tərkib efiirlərinin (metil, butil, oktil, desil) qarışqa və sirkə turşusu əsasında sintez edilmiş proton ion mayeləri iştirakında radikal mexanizmi ilə polimerləşmə və birgə polimerləşmə prosesləri sahəsində aparılan sistemli tədqiqatlar əsasında müəyyən olunmuşdur ki, İM-nin tətbiqi ilə prosesin ekoloji cəhətdən əlverişli olması, məqsədli məhsulun yüksək çıxımı, alınan polimerin molekul kütləsinin tənzimlənməsi, həlledicinin təkrar istifadəsi təmin olunur.

Metakril turşusu əsasında ion maye monomerlərin sintezi, polimerləşməsi və birgə polimerləşməsi həyata keçirilərək ion maye monomerlərə xas spesifik xassələrlə yanaşı yüksək molekullu birləşmələrə xas olan xassələrə malik yeni polimer məhsulların sintezi sahəsində tədqiqatlar aparılmış, alınan ion maye monomerlərin və yüksək molekullu birləşmələrin karbon qazı üçün absorbent kimi istifadəsinin mümkünlüyü, bakteriyalara və göbələklərə qarşı antimikrob xassələrə malik olduqları müəyyən edilmişdir.

Sintez edilmiş ion mayelərinin say çoxluğu, bu sahədə çalışan tədqiqatçıların sayının durmadan artması və hər il ion mayelərinə dair dərc edilən icmal məqalə, monoqrafiya və kitablar bu birləşmələrin nə dərəcədə perspektiv əhəmiyyətə malik olduğunu bir daha təsdiqləyir.

Qeyd olunduğu kimi, bu sahədə aparılan tədqiqatların nəticələri həm xarici həm də yerli alimlərimiz tərəfindən müxtəlif elmi əsərlər formasında təqdim olunmaqdadır. Bu məqamda M.Fremantle, T.Welton tərəfindən nəşr edilmiş “An introduction to ionic liquids”, D.R.Makfarlane, Meqa Kar və M.Prinqlenin

həmmüəllif olduğu “Fundamentals of Ionic Liquid: From Chemistry to Applications” kimi kitablar, o cümlədən Chemical Society Reviews kimi jurnallarda ion mayelərinin sintezi, tədqiqi və tətbiq sahələrinə dair dərc olunan elmi əsərlər xüsusi vurğulanmalıdır.

Təqdirəlayiq haldır ki, artıq Azərbaycan alimlərinin də bu sahədə aparılan tədqiqatları əks etdirən kitab, monoqrafiya, məqalələr və digər elmi əsərləri dərc olunmaqdadır. Bu sırada AMEA NKPI-də A.H.Əzizov, Z.H.Əsədov və G.A.Əhmədovanın “Ионные жидкости и их применение” kitabı (2010), V.M.Abbasov, A.H.Talıbov, L.M.Əfəndiyevanın “İon mayeləri sintezdə” adlı iki cildlik kitabı (2014), M.C.İbrahimova və Z.N.Paşayevanın müəllifləri olduğu “Ионные жидкости в химии полимеров” adlı monoqrafiyanı (2021) qeyd etmək olar.

Təqdim etdiyimiz «İon mayeləri, sintezi və tətbiqi» adlı monoqrafiya 7 fəsildən ibarətdir.

Monoqrafiyanın birinci fəslində ion mayeləri haqqında ümumi məlumat verilməklə yanaşı, bir çox xüsusi təyinatlı ion mayeləri və müəyyən tətbiq sahələri üçün məqsədyönlü şəkildə hazırlanmış metal xelatların perspektiv sintez üsulları sahəsində son yeniliklər nəzərə alınmaqla İM-nin alternativ və daha asan yanaşmalarla sintez üsulları əks olunmuşdur.

İkinci fəsildə ion mayelərinin quruluşu, quruluş heterogenliyi, quruluşun təcrübi və modelləşmə üsulu ilə tədqiqi, İM-nin bərk və izolə olunmuş fəzada quruluşu və bu quruluş xassələrinin İM-nin reaksiya qabiliyyətinə və tətbiq sahələrinə təsiri sahəsində aparılmış tədqiqatların nəticələri öz əksini tapmışdır.

Üçüncü fəsildə ion mayelərinin bəzi fiziki və termiki xassələri, nəqletmə və triboloji xüsusiyyətlərinə dair ədəbiyyat materialları verilmişdir.

Dördüncü fəsildə İM-nin tərkibinə daxil olan ionların quruluşu və xassələri, ərimə temperaturu, ona təsir edən amillər və ərimə temperaturunun termodinamikası geniş şəkildə müzakirə edilmişdir.

Beşinci fəsildə İM monomerlər və onların əsasında homo və birgə polimerlərin sintezi, tədqiqi və tətbiq sahələri haqqında ədəbiyyat məlumatları ilə yanaşı, AMEA NKPI-nin “Polifunksional monomerlər və oliqomerlər” laboratoriyasında monoqrafiyanın müəllifləri tərəfindən aparılmış - metakril turşusu əsasında ion maye monomerlərin sintezi, polimerləşməsi və birgə polimerləşməsi proseslərinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Altıncı fəsildə İM-nin müxtəlif kimyəvi sintezlərdə "yaşıl" həlledici, müxtəlif təbiətli katalizator, daşıyıcı kimi tətbiqi daxil olmaqla, digər tətbiq sahələri geniş şəkildə şərh edilmişdir. Monoqrafiyanın bu fəslində AMEA NKPI-də bu sahədə aparılmış tədqiqatlarla yanaşı, İM mühitində poliimid, polisulfon, poliari-lefirketon və s. kimi yüksək effektiv polimerlərin sintezi və emalında İM-nin qatqı kimi tətbiqi barədə məlumat verilmişdir.

Yeddinci fəsildə İM-nin elektrokimyəvi və biotexnoloji cihaz və avadanlıqlar daxil olmaqla digər mühüm sahələrdə tətbiqinin nəticələri verilmişdir. Belə ki, bu fəsildə aktiv oksidləşmə-reduksiya xassəli ion mayeləri ilə yanaşı, İM-də metalların elektrodepolaşması və tsiklləşmə prosesləri, İM-nin batareyalar, yüksək gərginlikli katodlar, yanacaq kameraları və s. kimi elektrokimyəvi tətbiq sahələri əks olunmuşdur.

Bu monoqrafiyanın əsas məqsədi ion mayeləri elmi istiqaməti ilə yaxından maraqlanan tələbə, magistr, doktorant və bu sahədə artıq müəyyən təcrübəsi olan digər mütəxəssislərin ion mayelərinə dair əsas anlayışlar, sintez üsulları, xassələri və tətbiq sahələri haqqında daha əhatəli məlumat əldə etmələri üçün imkan yaratmaqdan ibarətdir. Ümid edirik ki, monoqrafiya oxucularında bu sahəyə həsr olunmuş maraqlı və unikal materialları araşdırmağa maraq yaradacaq. Bu məqsədlə ion mayeləri barədə son illərin ədəbiyyat materialları daxil olmaqla yüksək impakt faktorlu jurnallarda dərc olunmuş bir çox ədəbiyyatlara və elmi əsərlərə müraciət edilmişdir.

FƏSİL I

İON MAYELƏRİ VƏ ONLARIN SİNTEZ ÜSULLARI

1.1. İon mayeləri haqqında ümumi məlumat

“İon mayesi” tamamilə ionlardan təşkil olunmuş və normal şəraitdə maye halında olan maddələrə deyilir. Bu yanaşma ion mayelərini “əridilmiş duzlardan” tam fərqləndirmir. Əridilmiş duz adı şəraitdə kristal halında olan duzun yalnız maye fazasını ifadə etdiyi halda, ion mayesi geniş spektrli digər imkanları da əhatə edir. Əridilmiş duz bir neçə duzun qarışığından ibarət olmaqla tərkibində müxtəlif ionlar saxlaya bilər, lakin “ion mayesi” müxtəlif sayda ionlardan təşkil olunmuş birləşmədir. Bu yanaşmada “ion” sözünün mənası müəyyən müzakirələrə səbəb olmuşdur. Məlumdur ki, Cl^- ionu $[\text{NO}_3]^-$ ionu kimi sadə molekulyar iondur. Lakin, ion mayeləri ilə bağlı ilk işlərdə geniş şəkildə istifadə olunan $[\text{AlCl}_4]^-$ kimi kompleks ionun hissəciklərini nəzərdən keçirərkən daha həssas yanaşma tələb olunur. $[\text{AlCl}_4]^-$ kompleks ionu məhlulda Al^{3+} və Cl^- ionları halında mövcud ola bilər və bu komponentlər də ion vəziyyətdə olduqları müddətdə, ilk baxışdan fərqli, daha mürəkkəb xüsusiyyətlərə malik olmalarına baxmayaraq ion mayesi olaraq qəbul edilirlər.

Bəzən ion mayesinə ion komponentləri ilə yanaşı qeyri-ion komponentləri də daxil olur. Məsələn, 55°C temperaturda maye hala keçən $\text{Co}[\text{H}_2\text{O}]_6^+[\text{NO}_3]^-$ hidrat duzunun kation hissəsini təşkil edən $\text{Co}[\text{H}_2\text{O}]_6^{2+}$ ionunda H_2O və Co^{2+} ionlarının tarazlığı müşahidə olunmur. Belə hal ion mayesinin “təmiz” deyil, qarışıq halda olduğunu düşünməyə əsas verir. Bu baxımdan məlum ionlardan ibarət “təmiz” ion mayeləri ilə ionlardan və başqa hissəciklərdən ibarət qarışıq arasındakı fərqi nəzərdən keçirmək önəmlidir [1].

Makfarlane və Seddon bir müddət bundan əvvəl kimyəvi maddələrin çox az hissəsinin tamamilə təmiz olduğuna əsaslanaraq bu problemə praktiki bir yanaşma qəbul edilməsini təklif et-

mişlər. Onların fikrincə 100% təmizliyə malik maddənin əldə edilməsi praktiki cəhətdən qeyri mümkündür. Arzu olunan maddə 95-99% təmiz olduğu halda artıq “təmiz” kimi qəbul edilməlidir. Əgər ion mayesini çirkəndirən su və ya həll olmuş azot və oksigen onun xassələrinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir etmirsə onu təmiz hesab etmək olar. Bu səbəbdən, ion mayesinə “tamamilə ionlardan təşkil olunmuş maye” deyilərkən “tamamilə” sözü mütəlakə mənada deyil, praktiki mənada başa düşülməlidir.

Çox vaxt ədəbiyyat materiallarında ion mayeləri barədə “İon mayeləri iri həcmli və qeyri simmetrik əvəzedicilərə malik üzvi kationlardan və üzvi və ya qeyri üzvi anionlardan ibarət, otaq temperaturunda maye halda olan və ya 100°C-dən aşağı ərimə temperaturuna malik kompleks duzlardır” kimi ifadə ilə rastlaşmaq olar. Lakin bəzi məqamlarda bu yanaşmanın özünü tam doğrultmadığı müşahidə olunur. Məsələn, ion mayeləri üçün “100°C temperaturdan aşağı ərimə temperaturuna malik olmalıdır” kimi temperatur məhdudiyyətinin qoyulması yanlış hesab edilir. Çünki bu temperatur məhdudiyyətinin qoyulması müəyyən tətbiq sahələri üçün faydalı ola biləcək birləşmələrin və ya qarışıqların nəzərdən keçirilməsi imkanlarını məhdudlaşdırır. Həqiqətən də ion mayelərinin 100°C-dən yuxarı temperaturlarda bir çox mühüm tətbiq sahələri mövcuddur. Nümunə kimi suyun katalitik oksidləşməsində istifadə olunan MnO_x katalizatorunun (burada x 1,5-2 arasında dəyişir) hazırlanmasında ion mayelərinin olduqca böyük rolunu göstərmək olar [2]. Burada müəyyən edici amil suyu parçalayan effektiv katalizatorların hazırlanmasında reaksiya mühiti kimi tətbiq olunan ion mayesinin nisbətən yüksək temperaturda (100°C-dən yüksək) maye şəklində olması və reaksiya zamanı maye fazada, maye/elektrod sərhəddində əmələ gətirdiyi quruluşla bağlıdır. Bu da öz növbəsində prosesin termodinamikasına təsir edir. Belə ki, ion mayelərinin otaq temperaturunda və ya ona yaxın temperaturlarda maye halda olması daha əlverişli olsa da, 100°C-dən yuxarı temperaturda maye halda olması ilə əlaqədar onların tətbiq sahələrinin məhdudlaşdırılması düzgün yanaşma sayıla bilməz.

Bununla yanaşı ion mayelərinin otaq temperaturu duzlar kimi təqdim edilməsi də bir o qədər düzgün yanaşma deyil. Çünki, bəzi hallarda duzun ərimə nöqtəsini müəyyən etmək praktiki olaraq çox çətin olur. Mayelərin ərimə temperaturlarından aşağı temperaturalarda ifrat soyudulması məlum prosesdir və bəzi hallarda maye o qədər özlülü hala keçir ki, müəyyən zaman intervallında kristallik fazanın yaranması mümkün olmur. Bu praktiki olaraq ideal ion mayesi kimi qəbul edilən duzlar qarışığı üçün doğrudur. Çünki, fərdi birləşmələrin ərimə nöqtələri qarışıqlarda çox vaxt kəskin şəkildə aşağı düşür. Bütün bunlar nəzərə alındıqda ion maye duzların təqdimatında birbaşa ion mayesinin ərimə nöqtəsinə istinadın bir o qədər də əhəmiyyət kəsb etmədiyini məlum olur.

Təqdim etdiyimiz monoqrafiyada, hazırda mövcud olan müxtəlif tip, əsasən ətraf mühit temperaturunda maye halda olan ion mayeləri, onların durmadan genişlənməkdə olan tətbiq sahələri müzakirə edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, monoqrafiyada, bəzi məqamlarda maye halında olan digər tip duzlardan da bəhs edilmiş və müqayisəli şəkildə müəyyən məlumatlar verilmişdir [3,4].

İon mayelərinin ilk nümayəndəsi Paul Valden tərəfindən alınmış proton ion mayesi – etilammoniumnitratdır [5]. O, bu ion mayesinin ərimə temperaturunun aşağı olmasını (13-14°C) iri həcmli üzvi kationun təsiri və qeyri-üzvi duzla müqayisədə daha aşağı ionlaşma enerjisinə malik olması ilə əlaqələndirmişdir. Ehtimal olunur ki, hətta Valdendən əvvəl maye halında olan üzvi duzlar kimyaçılar tərəfindən tanınmışdır. Lakin bu birləşmələr “əlçatmaz yağlar” kimi qələmə verilmiş və bu sahədə sistemli tədqiqatlar aparılmamışdır. Məsələn, ammonium duzlarının sellülozanı həll etmək qabiliyyəti ilk dəfə 1934-cü ildə kəşf edilsə də, biokütlənin emalı məqsədilə ion mayelərinin tətbiqi mühüm və geniş tədqiqat sahəsi kimi məhz son illərdə tədqiqatçıların diqqətini cəlb etmişdir [3,6].

Angel və əməkdaşları tərəfindən ion maye sistemləri 1970-ci illərdə tədqiq edilməyə başlanmış [7], 1980-ci illərdə piridini-

um və ya imidazolium kationlarının tetraxloralüminatla ($[AlCl_4]^-$) kombinasiyasından xloralüminat tipli duzların sintezi həyata keçirilmiş və bu duzların ərimə temperaturunun aşağı olması tərkibdə iri həcmli üzvi kationun iştirakı ilə əlaqələndirilmişdir [4,8,9]. Bu duzların bəziləri otaq temperaturunda maye halda olub, əsasən batareyalarda və metalların elektroçökdürmə proseslərində tətbiq tapmışlar. Bununla yanaşı bu tərkiblər kifayət qədər mürəkkəb olub, əmələ gələn $[Al_2Cl_7]^-$ tipli anionun miqdarından asılı olaraq turş (Lyuis), neytral və ya əsasi xassələrə malik ola bilərlər. Lakin bu tip ion mayeləri və onların sintezində istifadə olunan başlanğıc maddələr hiqroskopikdirlər. Belə ki, $[AlCl_4]^-$ aşındırma qabiliyyətinə malik HCl əmələ gətirməklə hidrolizə uğrayır, bu isə onların tətbiqini ciddi şəkildə məhdudlaşdırır.

İon mayeləri sahəsində aparılan tədqiqatlar sırasında nəzərəçarpan nailiyyətlərdən biri 1992-ci ildə Vilkes və digərləri tərəfindən 1-etil-3-metilimidazolium kationunun $[BF_4]^-$, $[NO_3]^-$, $[NO_2]^-$ və $[CH_3COO]^-$ kimi anionlarla kombinasiyasından alınan, havaya və suya davamlı tərkiblərin kəşf olunmasıdır [10]. Məlumdur ki, tərkibində flüor saxlayan anionlar (məsələn, $[BF_4]^-$ və $[PF_6]^-$) asanlıqla HF ayrılması ilə hidrolizə uğrayırlar və bu proses temperaturun artması ilə sürətlənir. Bununla yanaşı bu anionlar xloralüminatlarla müqayisədə kifayət qədər termiki stabildirlər [11].

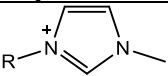
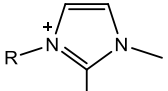

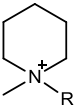
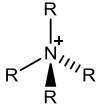
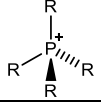
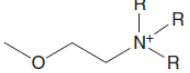
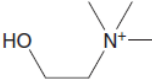
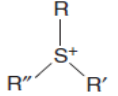
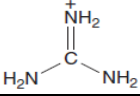
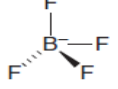

Bütün bunlar nəzərə alınaraq fərqli ionlar əsasında ion maye tərkiblərin sintezi və tətbiq imkanlarının araşdırılması sahəsində aparılan tədqiqatlar, o cümlədən 1990-cı illərin sonlarından etibarən ion mayelərindən kommersiyyə məqsədi ilə istifadə sürətli inkişaf mərhələsindədir [3].

Geniş tətbiq tapmış bəzi ion mayələrinin quruluş və adları cədvəl 1-də verilmişdir.

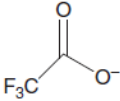
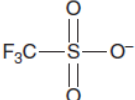
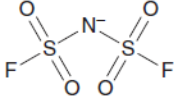
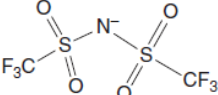
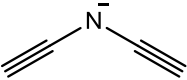
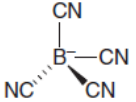
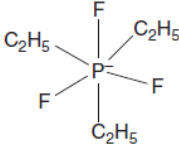
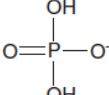
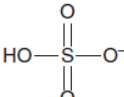
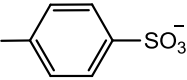
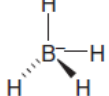
Verilmiş cədvəldə tərkibində flüorlu anionlar olan ion mayələrinin üstünlük təşkil etməsinin səbəbi bu birləşmələrin aşağı ərimə temperaturu və özlülüyə malik olması ilə yanaşı elektrokimyəvi cəhətdən stabil olmalarıdır.

Cədvəl 1.

Nisbətən geniş yayılmış ion mayeləri

Dörtlü kationlar	Qısa formulu	Kimyəvi formulu
Alkilmetilimidazolium	$[C_n \text{ mim}]^+$	
Alkildimetilimidazolium	$[C_n \text{ dmim}]^+$	
Alkilmetilpirrolidinium	$[C_n \text{ mpyr}]^+$	
Alkilmetilpiperidinium	$[C_n \text{ mpip}]^+$	
Ammonium	$[NRRRR]^+$	
Fosfonium	$[PRRRR]^+$	
Funksionallaşdırılmış efir və s.	$[NRRR]^+$ və s.	
Xolinium	$[Ch]^+$	
Sulfonium	$[S_{R^I, R^{II}, R^{III}}]^+$	
Quanidinium	$[Gdm]^+$	
Tetraflüorborat	$[BF_4]^-$	
Heksaflüorfosfat	$[PF_6]^-$	

Cədvəl 1-in ardı

Triflüorasetat	$[\text{tfa}]^-$	
Triflat	$[\text{OTf}]^-$ və ya $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$	
Bis(flüorsulfonil)imid və ya amid	$[\text{fsi}]^-$ və ya $[\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2]^-$	
Bis(triflüormetansulfonil)imid və ya amid	$[\text{NTf}_2]^-$ və ya $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$	
Disianamid	$[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ və ya $[\text{dca}]^-$	
Tetrasianoborat	$[\text{B}(\text{CN})_4]^-$	
Flüoralkilfosfatlar	$[\text{fap}]^-$, $[\text{efap}]^-$ və s.	
Dihidrofosfat	$[\text{H}_2\text{PO}_4]^-$ və ya $[\text{dhp}]^-$	
Hidrosulfat	$[\text{HSO}_4]^-$	
p-Toluolsulfonat və ya tozilat	$[\text{Tos}]^-$	
Tetrahidroborat və ya borhidrid	$[\text{BH}_4]^-$	

[NTf₂]⁻ anionu flüorlaşdırıcı aniona klassik nümunədir [12,13]. Bu tərkib ion mayeləri (əsasən Li[NTf₂] duzu şəklində) elektrolit kimi maraqlı doğurmaqla batareyaya istehsalı sahəsində uzun illərdir ki, geniş tətbiq olunmaqdadır. Fosfor əsaslı kationların daha geniş yayılmasına və bu tip kationların nisbətən stabil olmasına baxmayaraq ion mayələrinin sintezində azot əsaslı kationlar daha çox istifadə olunur [14,15].

Digər ion maye sinfinə “solvatlaşmış ion mayeləri” daxildir ki, bu da əsasən litium duzlarının və oliqoefirlərin (dimetoksietan) yüksək qatılıqlı qarışıqlarından ibarətdir [16,17]. Dimetoksietanda çoxsaylı oksigen atomları litium ionlarını Li[(dimetoksietan)]⁺ kationu əmələ gətirməklə tamamilə solvatlaşdırır və bu ionlar litium duzunun əks ionları vasitəsilə (əsasən [NTf₂]⁻) balanslaşır. Tərkibində molekulyar komponentin olmasına baxmayaraq bu duzlar ion təbiətinə, ion mayələrinə xas bəzi xassələrə (məsələn, aşağı buxar təzyiqi) malikdir.

İon mayeləri/ərinti duzlar üzərində aparılan ilkin tədqiqat işləri bu tərkiblərin elektrolit kimi istifadəsinə həsr olunmuşdur. Lakin bu tərkiblərin laboratoriya və sənaye miqyasında “yaşıl kimya” texnologiyalarının yaradılmasında potensial imkanları bu sahədə tədqiqatların genişləndirilməsində hərəkətverici qüvvə olmuşdur.

Yaşıl kimya texnologiyalarının yaradılmasında tətbiq olunan reagentlər aşağıda qeyd edilmiş “yaşıl kimyanın 12 prinsipi”-nin tələblərinə cavab verməlidir [18,19]:

- tullantı məhsullarının əmələ gəlməsinin qarşısının alınması, onları emal etmək və ya təmizləməkdən daha münasibdir;
- sintez üsullarını elə seçmək lazımdır ki, prosesdə istifadə olunan bütün materialların son məhsula çevrilməsi maksimum dərəcədə təmin edilsin;
- sintez üsulları seçildikdə istifadə edilən maddələrin və alınan məhsulların insan sağlamlığı və ətraf mühit üçün az və ya ekoloji zərərsiz olması təmin edilməlidir;
- yeni kimyəvi məhsulların alınma texnologiyaları işlənib hazırlanarkən mövcud proseslərin səmərəliliyi qorunmalı və zərərçilik aşağı salınmalıdır;

- istehsal prosesində köməkçi maddələrdən, məsələn, həlledici, ayırıcı reagentlər və s. istifadə edilməməlidir. Bu mümkün olmadıqda yalnız ekoloji zərərsiz reagentlər seçilməlidir;
- istehsal prosesində enerji məsrəfləri və onların ətraf mühitə təsirləri mütləq nəzərə alınmalıdır. Sintez prosesləri imkan daxilində ətraf mühit temperaturunda və atmosfer təzyiqi altında həyata keçirilməlidir;
- texniki və iqtisadi baxımdan sərfəli olduğu təqdirdə başlanğıc maddələr və istifadə olunan reagentlər təkrar emal edilərək bərpa edilən olmalıdır;
- aralıq məhsulların alınmasının qarşısı mümkün qədər alınmalıdır;
- selektiv katalitik proseslərə üstünlük verilməlidir;
- alınan kimyəvi məhsul istifadədən sonra ətraf mühitdə qalmamalı, parçalanaraq zərərsiz məhsullara çevrilməlidir;
- prosesdə təhlükəli maddələrin alınmasına nəzarət etmək və izləmək məqsədilə analitik metodlar daha da inkişaf etdirilməlidir;
- kimyəvi prosesdə istifadə olunan maddələr elə seçilməlidir ki, proses zamanı sızma, partlayış və yanğın daxil olmaqla kimyəvi qəza potensialı minimuma endirilmiş olsun.

Bununla yanaşı ion mayelərinin bioloji parçalanması, ekoloji zərərsiz və təkrar istifadəsi kimi amillər onların tətbiqi zamanı nəzərə alınmalıdır.

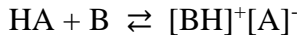
Nəhayət ion mayelərinin tez-tez qeyd edilən özəlliyi, kation-anion tərkibini dəyişməklə tələb olunan xassələrə malik ion-maye tərkiblərin alınması imkanı ilə müəyyən olunur. Eyni zamanda bu ionların hansı xassələrlə xarakterizə oluna biləcəyi əvvəlcədən məlum olduğu üçün nəzərdə tutulmuş tətbiq sahəsinə uyğun ion mayeləri sintez edilə, xassələri “tənzimlənə” (məsələn elektrokimyəvi stabilliyin artırılması və ya su ilə qarışmanı azaltmaq üçün flüorlaşdırılmış anionun seçilməsi) bilər.

İon mayelərinə xas xüsusiyyətləri daha geniş əhatə etmək, ion maye qarışıqlarından istifadə etməklə arzu olunan xüsusiyyətlərə malik tərkibləri əldə etmək və tərkibin tam şəkildə tən-

zimlənməsinin mümkünlüyünü ifadə etmək məqsədilə bəzən “xüsusi təyinatlı ion mayesi” terminindən istifadə edilir [20].

Bu günə qədər labil olmayan (qeyri labil və ya köçürülə bilən) protonlar müzakirə edilmişdir. Onlar “protonsuz” mənasını verən aproton ion mayeləri adlandırılırlar. Digər tərəfdən ion mayesinin faktiki olaraq protonun Brenstend turşusundan Brenstend əsasına ötürülməsi ilə də yarana bilməsi nəzərə alınaraq, həmçinin proton ion mayeləri (PİM) adlandırılırlar. Bu sinfin nümayəndələrinin ion maye anlayışına necə uyğunlaşması ilə bağlı nəzərdən keçirilməyə ehtiyac duyulan bəzi unikal xüsusiyyətləri var.

Proton ion mayələrinin fiziki xassələri turşu və əsasın nisbi gücündən əsaslı şəkildə asılı ola bilər, bu isə duzun əmələ gəlməsi üçün protonun ötürülmə dərəcəsini müəyyən edir:



Protonun ötürülməsi prosesi ilə əlaqəli sərbəst enerji dəyişikliyi, həmçinin turşunun və əsasın pK_a qiymətləri arasındakı fərq (ΔpK_a) ion mayesinin sıfırdan fərqli buxar təzyiqinə malik olma və ionluluq kimi xüsusiyyətlərinə birbaşa təsir göstərir. Bunun səbəbi sərbəst enerji dəyişikliyinə protonun ötürülmə dərəcəsini və beləliklə də proton ion mayələrində olan sərbəst turşu və əsasın miqdarını müəyyən etməsidir. Belə ki, sərbəst turşu və əsas kimi neytral hissəciklərin ion mayesinin tərkibində qalması onun ərimə temperaturuna təsir edir. Bu neytral hissəciklər PİM daxilində qarışıqlar kimi də qəbul edilə bilər. Bundan əlavə PİM tərkibindən suyun qalıq izlərini kənarlaşdırmaq çətinidir. Çünki dərin vakuum altında uzun müddət qurudulma zamanı uçucu turşu və əsas komponentlərinin kənarlaşdırılması yuxarıda qeyd edilmiş tarazlığı və tərkibi dəyişir.

Qeyd etmək lazımdır ki, PİM-də turşu/əsas nisbətinin 1:1 kimi olması mütləq deyil. Faktiki olaraq tərkibdə komponentlərin bərabər molyar nisbətində nail olmaq olduqca çətin olub, real tərkib ion mayesinin kimyəvi, termiki xassələrinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir [21,22]. Belə ki, ion mayesini, tərkibində qeyri stexiometrik nisbətdə olan turşu və əsasın qarışığı kimi dəyərləndirmək olar.

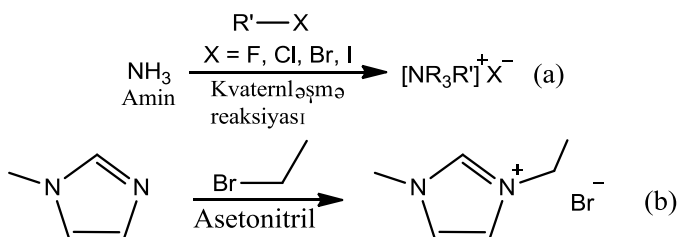
1.2. İon mayələrinin sintez üsulları

Bu bölmədə proton və aproton ion mayələrinin müxtəlif sintez üsulları verilmişdir. Bir çox İM duzlarının alkilləşmə və metatezis kimi ənənəvi üsullardan istifadə etməklə sintez edilməsinin mümkün olması ilə yanaşı belə birləşmələrin alternativ və daha asan yanaşmalarla sintezi üsulları da məlumdur və bu fəsilə verilmişdir. Bununla yanaşı, bu fəsilə bir çox xüsusi təyinətli ion mayeləri (XTİM), müxtəlif funksional qruplara malik ion mayeləri və eyni zamanda müəyyən tətbiq sahələri üçün məqsədyönlü şəkildə hazırlanmış metal xelatların perspektiv sintez üsulları sahəsində son yeniliklər əks olunmuşdur.

İon mayeləri əsasən *kvaternləşmə* və *anion mübadiləsi* reaksiyaları ilə sintez olunur.

1.2.1. İon mayələrinin kvaternləşmə üsulu ilə sintezi

"Kvaternləşmə" və ya "alkilləşmə" termini azotun (və ya fosforun) koordinasiyasının üçdən-dördə keçən reaksiyalarını əks etdirir. Məsələn, üçlü amin və ya fosfin (neytral fosfin), alkil halogenid ilə nukleofil əvəzetmə reaksiyasına daxil olaraq dördlü ammonium və ya fosfonium kationu əmələ gətirir (sxem 1.1, a) [1, 23]. Bu tip ion maye kationlar ya aminin turşu ilə protonlaşdırılması və ya kvaternləşmə reaksiyası əsasında halogenalkanla aminin qarşılıqlı təsir reaksiyası əsasında sintez edilə bilər. Halogenid duzunun əmələ gəlməsilə gedən reaksiyalar kvaternləşmə reaksiyası adlanır.

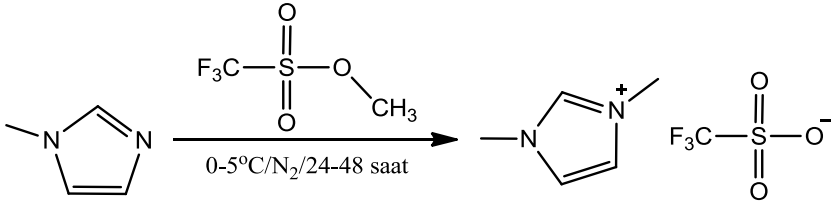


Sxem 1.1. Kvaternləşmə prosesinin ümumi sxemi (a);
1-etil-3- metilimidazoliumbromidin ([C₂mim]Br) sintezi (b).

Verilmiş sxemdə İM-nin sintezini əks etdirən nümunə göstərilmişdir. Burada reaksiyanın tam getməsinə təmin etmək üçün 1-metilimidazol, 1-etil bromidin artıq miqdarı ilə alkilləşdirilir və əks ionu bromid olan 1-etil-3-metilimidazolium kationu alınır (sxem 1.1. b) Bəzi hallarda kvaternləşmə reaksiyaları həlledici istifadə etmədən həyata keçirilir. Adətən sintez prosesini daha təmiz həyata keçirmək üçün asetonitril və ya metanol kimi nisbətən polyar həlledicilər tələb olunur. Çox vaxt başlanğıc reagentlər bu həlledicilərdə həll olduğu halda sintez olunan məhsullar həll olmur. Bu isə öz növbəsində bu məhsulun ayrılma prosesini asanlaşdırmaqla və reaksiyanın sürətlənməsini təmin edir. Növbəti mərhələdə reaksiya məhsulunu yan məhsullar və ya reaksiyaya daxil olmamış başlanğıc maddələrdən təmizləmək üçün müxtəlif həlledicilərdən istifadə etməklə sadə, ikifazlı ekstraksiya (mayelər üçün) və ya yenidən kristallaşma üsulundan (bərk maddələr üçün) istifadə edilə bilər [1].

Kvaternləşmə reaksiyalarının effektivliyi alkil halogenidlərdə alkil zəncirinin uzunluğu, halogenidin təbiəti (məsələn, alkil yodidlər alkil xloridlərlə müqayisədə daha asan reaksiyaya daxil olur), kationun ölçüsü, temperatur, təzyiq və s. reaksiya şəraitindən asılı olur. Bir qayda olaraq alkil zənciri nə qədər uzun olarsa reaksiyanın başa çatması üçün bir o qədər çox zaman tələb olunur. Reaksiya müddətinin azaldılması məqsədilə reaksiya qarışığı əks soyuducu ilə təchiz olunmuş sistemdə həlledicinin qaynama temperaturuna qədər qızdırılır. Qızdırılma zamanı reagentlərin parçalanmamasına diqqət yetirmək lazımdır. Bundan əlavə, bir çox üzvi sintez reaksiyaları kimi, İM-nin sintezində tətbiq tapmış nukleofil reaksiyalarda da əksər hallarda ayrılan qrupun, yəni halogenidin rolu böyük olur. Belə ki, halogenid nə qədər çox elektromənfə olarsa, ona birləşən qrup bir o qədər asan ayrılır. Bu səbəbdən xlorid və bromidlərlə müqayisədə yodidlər daha yaxşı reagent hesab olunur. Bu nöqtəyi nəzərdən 1-metilpirrolidin ilə metilyodid kimi qısa alkil zəncirli alkilhalogenid arasında gedən reaksiyanın kifayət qədər ekzotermik olması təəccüb doğurmur və bunu nəzərə alaraq bu reaksiyalar daha aşağı temperaturalarda ($t < 5^{\circ}\text{C}$) aparılmalıdır [1].

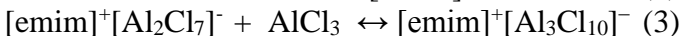
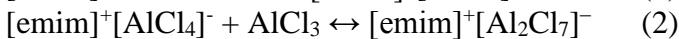
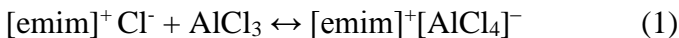
Bəzi hallarda, arzu olunan İM-si, metiltriflat kimi alkillaşdırıcı tərkibdən istifadə etməklə, əlavə ion mübadiləsi baş vermədən aşağıda verilmiş sxem üzrə bir mərhələdə sintez edilə bilər (sxem 1.2) [1].



Sxem 1.2. 1-metilimidazolun metiltriflat ilə alkillaşma prosesinin ümumi sxemi. 1,3-dimetilimidazolium triflüormetansulfonatin ([C₁mim][CF₃SO₃]) sintezi.

1.2.2. İon mayələrinin anion mübadiləsi üsulu ilə sintezi

Bəzi hallarda kvaternləşmə reaksiyası nəticəsində alınan əks anion arzu edilən olmadığından, sonradan məlum üsullar tətbiq etməklə anion mübadiləsi reaksiyası aparmaq lazım gəlir. Anion mübadiləsi reaksiyaları, Lyuis turşusu əsaslı ion mayələri əmələ gətirməklə halogenid duzlarının Lyuis turşuları ilə işlənməsi və ya anion metatezisi ilə həyata keçirilə bilər. Ən geniş tədqiq edilmiş və ən çox istifadə olunan Lyuis turşusu əsaslı ion mayələri AlCl₃ əsaslı duzlardır [24-26]. Bu duzlar Lyuis turşusu ilə dördlü halogenid duzunun sadə qarışığından ibarətdir ki, bu da Q⁺X⁻ dördlü halogenid duzu ilə Lyuis turşusunun nisbətindən asılı olaraq anion hissəsinin birdən çox olması ilə nəticələnir. Qeyd olunan məqam 1-etil- 3-metil imidazolium xlorid ([emim]Cl) və AlCl₃ arasında gedən reaksiyada göstərilmişdir (sxem 1.3).

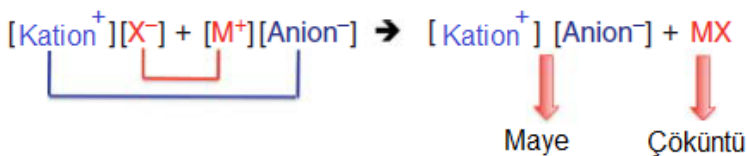


Sxem 1.3. AlCl₃ və [emim]Cl arasında gedən reaksiyada tarazlıq sırası

AlCl₃-in mol miqdarı ilə müqayisədə [emim]Cl-in mol miqdarı çox olduğu halda alınan ion maye əsasi xarakterli olur. AlCl₃-in mol miqdarının çox olması turşu xarakterli ion mayesinin (3), [emim]Cl və AlCl₃ ekvivalent mol miqdarda olduqda bu neytral xassəli ion mayesinin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir. Bu AlCl₃-dən əlavə, bu məqsədlə istifadə olunan digər Lyuis turşularına da (AlEtCl₂, BCl₃, CuCl və InCl₃ və s.) aiddir [27-30].

1.2.3. İon mayələrinin metatezis üsulu ilə sintezi və metatezis reaksiyalarında qarşıya çıxan problemlər

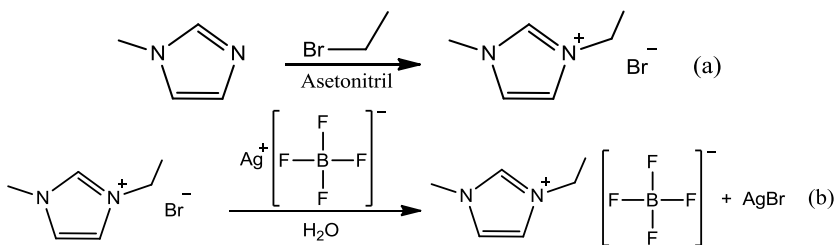
Dörtlü halogenid duzunun verilmiş anionla mübadilə reaksiyası metatezis reaksiyasına nümunədir [1].



Sxem 1.4. Anion mübadiləsi üçün metatezis reaksiyasının ümumiləşdirilmiş sxemi

Metatezis reaksiyası adi halda, İM-nin suda həllolma qabiliyyətindən asılı olaraq iki yolla həyata keçirilir: əgər alınan ion mayesi hidrofildirsə reaksiya adətən suda və ya polyar həlledicidə aparılır. Bu halda, arzu olunan anion mənbəyi kimi Ag[NO₃], Ag[BF₄] və ya Ag[N(CN)₂] kimi bir sıra suda həll olan gümüş duzları istifadə edilə bilər. Belə reaksiyalarda suda həll olan məhsuldan əlavə, çöküntü şəklində suda həll olmayan gümüş halogenid əmələ gəlir. Gümüş halogenid duzları suda pis həll olduğu üçün bu reaksiyada sintez edilən məhsulu filtrləmə üsulu ilə ayırmaq mümkündür [1].

Metatezis reaksiyasına nümunə olaraq 1.1, (a) sxemi üzrə kvaternləşmə ilə alınmış [C₂mim]Br duzu əsasında [C₂mim][BF₄] İM-nin sintezini (b) göstərmək olar (sxem 1.5).



**Sxem 1.5. [C₂mim][BF₄] İM-nin iki mərhələdə sintez reaksiyası:
(a) kvaternləşmə; (b) metatezis**

Ag[BF₄]-nin su mühitində [C₂mim]Br ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası zamanı arzuolunan məhsul-[C₂mim][BF₄] ilə yanaşı asan ayrılan AgBr çöküntüsü alınır. Alınan ion maye məhsulunun tərkibindən su kənarlaşdırılır. Bununla yanaşı İM-nin təmizlənmə prosesinin çox çətin olduğunu qeyd etmək vacibdir. Reaktivlərin dəqiq 1:1 stexiometrik nisbətdə olmaması (b) reaksiyasında alınan məhsulda gümüş duzu və ya üzvi halogenid duzunun olması ilə nəticələnir. Əgər arzuolunan İM-si su ilə qarışmırsa, onda alternativ sintez üsulları istifadə edilməlidir. Buna nümunə olaraq 1-etil-3metil-imidazolium-bis(triflüormetilsulfonyl)imidin ([C₂mim][NTf₂]) sintezini göstərmək olar. Bu sintez üsulunda Li[NTf₂] kimi litium duzları dördlü duz [C₂mim]Br ilə qarışdırılır və suda həll olmayan [C₂mim][NTf₂] alınır. Bu birləşmə əlavə məhsullardan ya birbaşa, ya da dixlormetandan istifadə etməklə, iki fazalı ekstraksiya üsulu ilə ayrılı bilən bir mayedir. Bu üsul faktiki olaraq [NTf₂]⁻ duzlarının əksəriyyətinin sintezi üçün yararlı hesab olunur [1].

İM-sinin həllolma qabiliyyəti əsasən anionun quruluşu ilə müəyyən olunur. Lakin çox vaxt kationun alkil zəncirinin uzunluğu kimi bəzi amillər də həllolma qabiliyyətini dəyişdirə bilər [31, 32]. Belə ki, [C₂mim][BF₄] tərkib İM-si suda həll olsa da, kationunda [C₁₀mim][BF₄] kimi uzun alkil zənciri olan İM-si suda həll olmur. Bu halda sintezi Na[BF₄] kimi I A qrup metallarının duzları ilə susuz mühitdə, üzvi həlledicidən (məsələn, propanol) istifadə etməklə aparmaq olar. Üzvi həlledicidən istifadə

edilərkən çöküntü şəklində alınan yan məhsul – natrium halogenidın filtrləmə üsulu ilə kənarlaşdırılması və nəticədə prosesin sadələşməsi təmin olunur [33,34]. Bu reaksiyalar vasitəsilə alınan İM-nin təmizliyi və çıxımı bütün reagentlərin və həlledicilərin quru olmasından çox asılıdır və reaksiya tam susuz şəraitdə aparılmalıdır.

İM-lərin sintezində əsas problem çox vaxt alınan İM-nin təmizlənmə prosesində yaranır. Belə ki, iki duzu qarışdırmaqla İM almaq çox asandır, lakin onu arzu olunmayan yan məhsullardan və ya qarışıqlardan tamamilə ayırmaq çox çətindir. Sintetik kimyanın digər sahələri ilə müqayisədə bu problemin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, İM-lərə xas xüsusiyyətlər nəzərə alınaraq yenedən kristallaşma və ya distillə kimi ənənəvi təmizləmə üsullarının tətbiqi münasib deyildir. Buna görə də prosesin başlanğıcında və ya proses zamanı sistemdə, reaksiya qarışığında olan əlavə məhsulları kənarlaşdırmaq çətindir. İM-nin tərkibində nəzərə çarpmayan miqdarda belə qarışığın olması onun fiziki və kimyəvi xüsusiyyətlərinə təsir göstərə bilər. Buna görə də kommersiya və ya geniş miqyaslı tətbiqlərdə İM-ləri bu tip reaksiyalar əsasında sintez edilərkən alınan məhsulların tələb olunan təmizlik dərəcəsi diqqətlə nəzərdən keçirilməlidir.

Yüksək təmizliyə malik İM sintez etmək üçün, ilk növbədə yüksək dərəcədə təmiz başlanğıc reagentlərdən istifadə edilməlidir. Məsələn, metil imidazol və brometan əsasında $[C_2mim][BF_4]$ tərkibli İM-nin sintezi iki mərhələdə həyata keçirilir (sxem 1.5). İon mayesinin metatezis (b) reaksiyası ilə sintezi prosesində yan məhsulların əmələ gəlməsinin qarşısını almaq üçün hər iki başlanğıc maddə əvvəlcədən təmizlənir. Aminlərin əksəriyyəti vakuum altında dənəvər KOH və ya NaOH üzərində distillə edilməklə təmizlənir, alkil halogenidlər isə distillə edilməmişdən öncə istənilən qarışıqlardan təmizlənməsi məqsədilə turşu/əsas məhlulu ilə işlənir. Başlanğıc reagentlər təmizləndikdən dərhal sonra kvaternləşmə mərhələsinin aparılması tövsiyə olunur. Çünki uzun müddət nəmin və ya işığın təsirinə məruz qaldıqda reagentlər yenedən çirklənə bilər.

İM-lərin sintezi prosesində aminlərdən başlanğıc maddə kimi istifadə etdikdə müvafiq təmizləmə prosesindən sonra qaranlıq və inert şəraitdə saxlanılmalıdır. Dördlü İM duzunun sintezi həyata keçirilərkən başlanğıc maddələrin təmizlənməsindən əlavə, susuz həlledicilərdən istifadə edilməli, proses inert şəraitdə həyata keçirilməlidir. İstifadə olunan alkilhalogenidin təbiətindən asılı olaraq əlavə tədbirlər tələb oluna bilər. Məsələn, $[C_2mim]Br$ -in sintezindən fərqli olaraq $[C_2mim]I$ -in sintezində, yodun foto-oksidləşməsinin qarşısını almaq məqsədilə reaksiyanın qaranlıqda aparılması tələb olunur. Bundan əlavə, bir qayda olaraq, metatezis reaksiyasında istifadə edilməmişdən öncə dördlü duzun da təmizlənməsi tövsiyə olunur. Əgər, kvaternləşmə reaksiyası nəticəsində bərk maddə alınarsa, sonradan bu maddənin susuz etilasetat vasitəsilə yenidən kristallaşdırılması tələb olunur [35]. Maye halında olan İM-si alınarsa sistemdə ola biləcək qarışıqların kənarlaşdırılması məqsədilə alınan məhsul qeyri polyar həlledici ilə yuyula bilər.

Bundan əlavə $Na[BF_4]$ -dən reagent kimi istifadə edildikdə reaksiya məhsulu natrium halogenid kimi əlavə məhsul və ya reaksiyaya daxil olmamış $Na[BF_4]$ -ın qalığı ilə çirkənlə bilər və nəticədə tərkibdə $NaCl$ kimi müəyyən qədər həll ola bilən yan məhsulların olması İM-nin tam təmizlənməsini çətinləşdirir. Bu problem iki yolla aradan qaldırıla bilər: Məsələn, metatezis reaksiyasının dioxlometan (DXM) kimi üzvi həlledici mühitində aparılması nəticəsində əlavə məhsul kimi metal duzunun bərk suspenziyası əmələ gəlir. Alınan çöküntü filtrləmə üsulu ilə ayrıla və üzvi filtrat az miqdarda su ilə əlavə olaraq yuyula bilər. Digər bir yanaşma, sintezdə istifadə olunan natrium duzunu $Ag[BF_4]$ kimi gümüş duzu ilə əvəz etməkdir. Bu yan məhsulun həllolmasını azaldır.

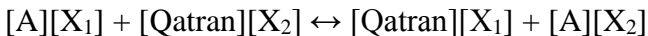
Metatezis reaksiyası nəticəsində sintez olunmuş məhsul müəyyən temperaturda bərk maddədirsə, yenidən kristallaşdırıla bilər. Suda həll olan İM-nin təmizlənməsi üçün üzvi həlledicidən istifadə etməklə qarışıqların ikifazlı ekstraksiyası da həyata keçirilə bilər. Suda həll olmayan İM isə çox vaxt dioxlometan

(DXM) kimi üzvi həlledicilərdə həll edilir və sonra ion qarışıqlarının kənarlaşdırılması məqsədilə bir neçə dəfə su ilə yuyulur.

İM-nin tərkibində çox az miqdar belə qarışıqın qalması rəng dəyişikliyinə səbəb ola bilər. Bu halda iki mərhələli yuyulma kifayət etmədikdə, İM əlavə olaraq aşağıda qeyd olunmuş üç mərhələli proseslə təmizlənməlidir. Birinci mərhələdə İM polyar həlledicidə (aseton) 12 saat aktivləşdirilmiş kömür üzərində saxlanılır. İkinci mərhələdə alınmış məhlul turş və ya neytral alüminium oksid üzərindən filtrlənir. Nəhayət, üçüncü mərhələdə alınan məhsul silisium əsaslı filtrdən (Celite®) keçirilir və sonra alüminium oksidin çox kiçik hissəcikləri hidrofob, mikroməsəməli filtrlə kənarlaşdırılır. Daha sonra su izlərini və digər üzvi həllediciləri kənarlaşdırmaq üçün İM vakuum altında bir neçə gün zəif qızdırılır [36]. İM-ləri cüzi buxar təzyiqinə malik olduqları üçün onların distillə edilməsinə üstünlük verilməməsinə baxmayaraq, bəzi hallarda həlledici və başlanğıc reagentlərin maye halında olan qarışıqları, sistemdə temperaturu tədricən artırmaqla vakuum şəraitində İM-dən kənarlaşdırıla bilər. Bununla yanaşı nəzərə almaq lazımdır ki, komponentin qatılığı aşağı düşdükcə onun uçuculuğu azaldığı üçün uçucu qarışıqları təmizləmək də çətinləşmiş olur (Henri Qanunu).

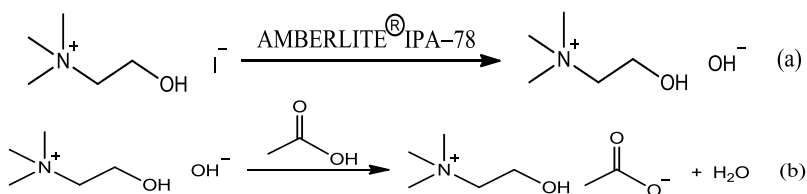
1.2.4. İon mayələrinin qatranlarda ion mübadiləsi üsulu ilə sintezi

Metatezis prosesinin həyata keçirilməsinin digər bir üsulu sxem 1.6-da göstəriləni kimi qatranlarda ion mübadilə reaksiyasıdır [37,38]. Bu üsuldə, xromotoqramma kolonu $[X_2]^-$ anionu daşıyan qatran ilə ($[qatran][X_2]^-$) doldurulur. Kolondan başlanğıc $[A][X_1]$ duzunun məhlulunun verilməsi qatranın $[X_2]^-$ -yə həssaslığı böyük olmadığı halda, $[X_2]^-$ -nin $[X_1]^-$ -ə dəyişməsinə gətirib çıxardır.



Sxem 1.6. Qatran əsaslı ion mübadilə reaksiyası

Bir qayda olaraq, ion mübadiləsi reaksiyaları tarazlıqda olur. Bu səbəbdən qeyd olunan reaksiyaya yalnız qatran materialının $[X_2]$ ilə müqayisədə $[X_1]$ -ə daha yüksək həssaslığı olduğu halda üstünlük verilir [39]. Qatran materialının uyğunluğu cüzi dərəcədə az olduğu təqdirdə, İM-sinin sintezi sxem 1.7-də göstərilmiş kimi iki mərhələdə, hidrokسيد mübadiləsi və sonra turşu ilə neytrallaşma vasitəsilə həyata keçirilir. Sxem, xolin asetatın alınmasını əks etdirir, burada başlanğıc maddə olan xolin yodidinin sulu məhlulu ilk öncə hidrokسيد əsaslı ion-mübadilə qatranı (SPELCO 1 və ya AMBERLITE® IRA-78) ilə doldurulmuş kolondan keçirilir. Sonrakı mərhələdə alınmış xolin hidrokسيد su mühitində sirkə turşusunun artığı ilə reaksiyaya daxil olaraq xolin asetat əmələ gətirir (sxem 1.7, b).



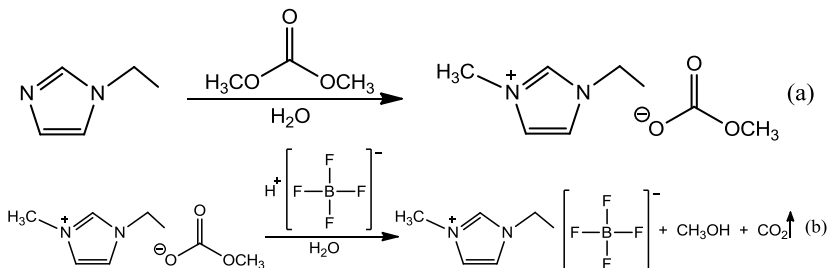
Sxem 1.7. İki mərhələli ion mübadilə reaksiyası ilə xolin asetatın sintezi

Qeyd etmək lazımdır ki, bu üsulla 100% konversiyanın əldə edilməsi və İM-nin başlanğıc maddələrdən təmizlənməsi məqsədilə qatrandan keçirilməsi (bəzi hallarda bir neçə dəfə) tələb olunur [40].

1.2.5. İon mayelərinin karbonat üsulu ilə sintezi

İM-nin sintezini digər alternativ üsulla, halogen tərkibli reagentdən istifadə etmədən Brensted turşusu vasitəsilə anion mübadiləsi əsasında həyata keçirmək olar. Məsələn, $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ tərkibli İM-ni metatezis reaksiyası ilə yanaşı digər bir üsulla, tetraflüorbor turşusu (HBF_4) kimi başlanğıc maddədən istifadə et-

məklə sxem 1.8-də göstərilədiyi kimi iki mərhələdə sintez etmək olar. Sxemdə göstərilədiyi kimi 1-etilimidazol dimetil karbonat (DMK) ilə reaksiyaya daxil olaraq 1-etil-3-metil imidazolium kationuna alkillaşdırilə bilər [41]. Daha sonra alınan tərkibdəki metilkarbonat anionu imidazolium $[BF_4]^-$ duzunu əmələ gətirməklə Brensted turşusu ilə reaksiyaya daxil olur.



Sxem 1.8. Metilkarbonat duzu əsasında $[C_2mim][BF_4]$ İM-nin sintezi

Əlavə məhsul kimi alınan metilkarbonat CH_3OH və karbon qazı əmələ gətirməklə dərhal parçalanır [42]. Bununla yanaşı, bu İM-nin təmizlənməsinə xüsusi diqqət yetirilməlidir. Çünki başlanğıc turşunun izi belə İM-nin xassələrini dəyişdirərək onların turş xassəli olmasına səbəb ola bilər. Belə turşu qarışıqları başlanğıc turşu və əsas 1:1 stexiometrik nisbətdə götürülmədikdə müşahidə edilir. Lakin nəzərə almaq lazımdır ki, istifadə edilən reagentlərin miqdarlarının hesablanması yol verilən səhvə başlanğıc maddələrdə olan qarışıqlar səbəb ola bilər.

İM-nin sintezi üçün digər perspektiv üsul kationa xas hidrogenin turşu ilə neytrallaşma reaksiyasına əsaslanır. Bu zaman arzu olunan maddə ilə yanaşı, əlavə məhsul kimi su alınır. Məsələn, $[C_4mim][OH]$ və HNO_3 əsasında $[C_4mim][NO_3]$ tərkibli ion mayesinin sintezi prosesində əlavə məhsul kimi yalnız su alınır [43].

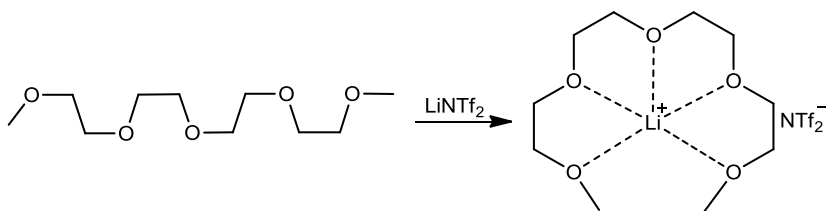
1.3. İon mayələrinin tipik nümunələri və onların sintezi

1.3.1. Solvatlaşmış ion mayələri və onların sintezi.

Solvatlaşmış ion mayələri bəzi metal duzlarının kompleks-əmləgətirici həlledicilərlə stexiometrik qarışıqlardır [44]. Vatanabe və digərləri “solvatlaşmış ion mayələri”-nin sintezini $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ ilə tetraqlimin ($[\text{G}_4]$ yəni, $[\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4-\text{CH}_3]$) ekvivalent miqdarlarının qarışdırılması üsulu ilə həyata keçirmişlər (sxem 1.9) [44-46]. Li duzu əsaslı sistemlərdə tetraqlimdən istifadə Li^+ ionunun çox möhkəm əlaqəli kompleksinin alınmasına səbəb olur. $[\text{NTf}_2]$ kimi zəif koordinasiya anionlarının Li^+ ionunun koordinasiya sferasından tamamilə kənarlaşdırılması nəticəsində aşağı ərimə temperaturuna malik $[\text{Li}(\text{G}_4)][\text{NTf}_2]$ duzu alınır.

Vatanabe və digərlərinin verdiyi məlumata görə, $[\text{NO}_3]$ kimi nisbətən güclü əsasi xassəyə malik Lyuis anionları Li^+ ionları ilə tetraqlim arasındakı koordinasiyaya mane olduğu halda, $[\text{ClO}_4]^-$ kimi zəif koordinasiyaedici anionlar bu prosesi asanlaşdırır [47]. Aydınır ki, tetraqlimin xelat əmələgətirmə qabiliyyəti möhkəm əlaqəli komplekslərin əmələ gəlməsinə səbəb olur.

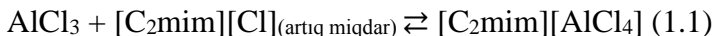
Belə solvatlaşmış İM-lərin alınmasında tetraqlimin ($[\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4-\text{CH}_3]$) qatılığı da vacib rol oynayır. Stexiometrik ekvivalentlik halında tetraqlim və $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ -nin maye qarışıqları, digər ion mayələrinə xas – aşağı alıxma və uçuculuq, geniş elektrokimyəvi pəncərə kimi analoji xassələrə malik olur. Bununla yanaşı “stexiometrik olmayan” qarışıqlar İM anlayışına uyğun deyil və onlara İM-nin fiziki xassələrinə təsir edə biləcək qarışıq kimi baxılmalıdır. Məsələn, tetraqlimin artıq miqdarı qarışığın oksidləşdirici stabilliyini azalda bilər. Bu səbəbdən bu duzların sintezində əsas problem, ilk növbədə başlanğıc maddələrin təmiz olması və komponentlərin 1:1 stexiometrik nisbətlərinin təmin edilməsidir.



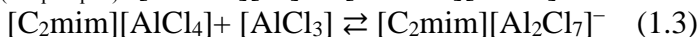
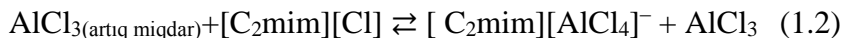
Sxem 1.9. [G₄] və Li [NTf₂]-nin ekvivalent qarışığı əsasında [Li(G₄)] [NTf₂] solvatlaşmış ion mayesinin sintezi

1.3.2. Xloralüminat tipli ion mayeləri və onların sintezi

Xloralüminatlar ilk dəfə 1951-ci ildə Hurley və Veir tərəfindən kəşf edilmişdir [48]. O vaxtdan bəri Vilkes [49], Osterionq [50] və digərləri tərəfindən xloralüminatların həm kimyəvi, həm də elektrokimyəvi xassələrini və bunların hər bir komponentin qatılığından asılılıqlarını müəyyən etmək üçün geniş tədqiqatlar aparılmışdır. (1.1)-(1.4) tənlikləri nümunə kimi [C₂mim]Cl-in üzərinə müxtəlif miqdarda AlCl₃ əlavə etdikdə baş verə biləcək iki tarazlıq reaksiyasını göstərir. [C₂mim]Cl artıq miqdarda istifadə edildiyi təqdirdə, məsələn AlCl₃/[C₂mim]Cl nisbəti 1:2 olduğu halda, [AlCl₄]⁻ kimi anion hissəciyi əmələ gəlir və belə İM qarışıqlar əsas kimi (Lyuis turşusu/əvası nöqtəyi nəzərindən) təqdim olunur.



AlCl₃/[C₂mim]Cl nisbəti 2:1 olduqda əvvəlcə [AlCl₄]⁻ anionu (tənlik 1.2) əmələ gəlir, sonra bu anion turşu xassəli AlCl₃-un artığı ilə reaksiyaya daxil olaraq [Al₂Cl₇]⁻ anion hissəciyinin əmələ gəlməsinə səbəb olur (tənlik 1.3).



Bu tərkib İM qarışıqları turşu xassəsilə xarakterizə olunur. AlCl_3 -in artığı olan elektrolitdə alüminiumun elektrodəpoləşməsinə və növbəti oksidləşmənin baş verməsinə imkan yaradan əsas elektroaktiv hissəcik $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -dir.



Qeyd etmək vacibdir ki, xloralüminat əsaslı İM prinsipə asan hazırlana bilən tərkiblərdir. Lakin bu İM-lərinin yüksək dərəcədə hiqroskopik olmaları nəzərə alınaraq inert atmosfer şəraitində hazırlanmalı və istifadə edilməlidir. Bundan əlavə AlCl_3 ilə gedən reaksiyaların olduqca ekzotermik olduğunu nəzərə almaq və diqqətli olmaq tələb olunur.

1.3.3. Xüsusi təyinatlı ion mayeləri və onların sintezi

Xüsusi təyinatlı ion mayeləri (XTİM) məqsədli xassələrə malik, konkret bir göstəriciyə, təyinata nail olmaq üçün kation və ya anionunda əlaqələndirilmiş funksional qruplar saxlayan ion mayeləridir.

1999-cu ildə Davis və Forrester, benzoin kondensləşməsi üçün xüsusi üsulla qarşılıqlı təsirdə ola biləcək həlledici-katalizator kimi tiazolium əsaslı İM-sindən istifadə etməklə ion mayelərinin sintezi nəzəriyyəsini irəli sürmüşlər. Onlar kation və ya anionun quruluşunun bir hissəsi kimi funksional qrupun daxil olduğu belə İM-lərini “xüsusi təyinatlı ion maye”-ləri kimi təqdim etmişlər [51,52]. Sadə ion mayesində, hər hansı bir funksional qrupun kationa və ya aniona, yaxud hər ikisinə kovalent əlaqələnməsi, bu birləşmələrin özlərini nəinki həlledici kimi, həmçinin kimyəvi reaksiyalarda reagent və katalizator kimi də rol almalarına imkan yaratmış olur [53,54]. Bu tip ion mayeləri aşağıdakı üstünlüklərə malikdirlər:

– tərkibində sulfon turşusu qrupları olan Brensted turşulu ion mayeləri efirləşmə və digər turş kataliz prosesləri üçün həlledici və ya katalizator kimi istifadə edilə bilər [55];

– tərkibinə amin fraqmenti əlavə edilmiş ion mayeləri qaz axınlarından karbon qazını ayırmaq üçün istifadə edilə bilər [56];

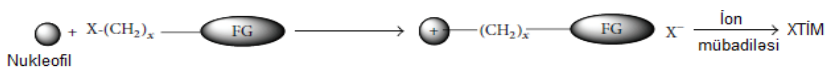
– tərkibində əsas qrup kimi iri həcmli aromatik qruplar olan ion mayeləri sulu, iki fazalı sistemlərdə aromatik karbohidrogenlərin ekstraksiya prosesində effektiv təsirə malikdir [57];

– hidroksil (–OH) qrupu ilə əlaqələnmiş ion mayeləri etoksibenzolun sintezində faza ötürücü katalizator kimi istifadəyə yararlıdır [58];

– metal liqandlaşdırıcı qrupa malik ion mayeləri, metal ionlarının sulu məhluldan ekstraksiya olunmasında istifadəyə yararlıdır [59];

– tərkibinə karboksil qrupları daxil edilmiş ion mayeləri, bərk fazada sintez nəzəriyyəsinin genişləndirilmiş forması olan “İM-faza” sintezində daşıyıcı kimi istifadəyə yararlıdır [60, 61];

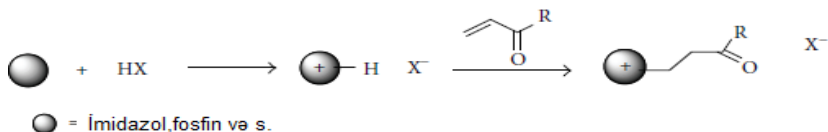
Xüsusi təyinatlı ion mayelərinin sintezində istifadə olunan ənənəvi üsullardan biri üzvi birləşmənin tərkibində olan halogenidin imidazol, fosfin və digər qruplar ilə əvəzlənmə üsuludur. Bu üsul halogenidi istənilən funksional qrupa birləşdirməyə imkan verir. Əvəz etmə reaksiyasından sonra anion mübadiləsi baş verir.



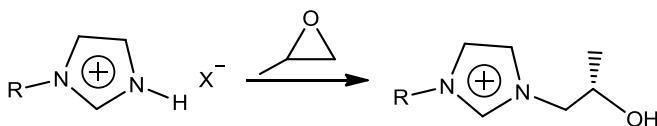
Burada, FG - funksional qrup deməkdir.

Bu üsul əsasi mühitə davamlı ion mayelərinin sintezi üçün uygundur. Bununla yanaşı, imidazol güclü əsasi xassəyə malik olduğu üçün bəzi hallarda hidrogen halogenidin kənarlaşdırılması və ya Hoffman eliminasiyası baş verir [62]. Bir qayda olaraq, funksional qruplar kvaternləşmə üsulundan istifadə etməklə imidazolium fraqmentinə birbaşa daxil edilir.

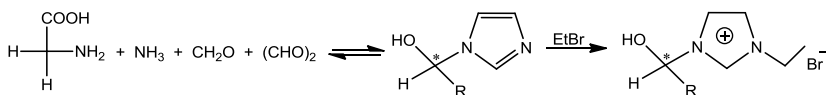
Vassersəyd və digərləri, Maykl reaksiyasından istifadə etməklə xüsusi təyinatlı ion mayelərinin sintezi üçün yeni bir üsul təklif etmişlər. Bu yanaşmada ion mayesinin tərkibinə daxil ediləcək nukleofil, anionun turşu formasından istifadə etməklə protonlaşdırılır [63].



Holbrey və digərləri spirt əlavə edilmiş imidazolium əsaslı xüsusi təyinatlı ion mayelərinin (XTİM) yüksək çıxımla sadə sintez üsulunu təklif etmişlər. XTİM anionunun əvvəlcədən hazırlanmış imidazolium-H duzu, epoksidlə reaksiyaya daxil olur və spirt-epoksid oliqomerləşməsi baş vermədən halqanın açılmasına imkan verir [64].



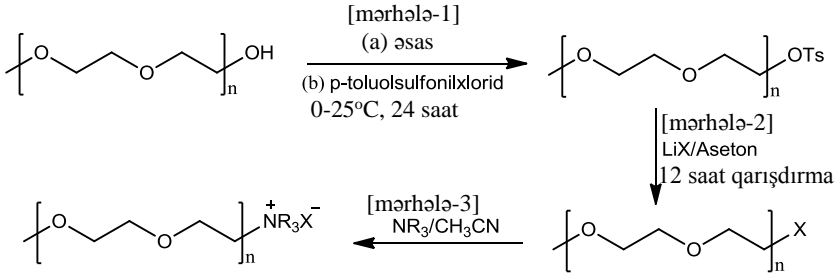
Bao və digərləri tərəfindən aminturşular, ammoniyak, formaldehid və qliksaldan ibarət dördkomponentli sistemin kondensləşməsi ilə imidazolium əsaslı optiki aktiv XTİM-nin sintezi həyata keçirilmişdir [65].



1.3.4. Alkoxi-ammonium tipli ion mayeləri və onların sintezi

Tanq və digərləri dimetoksietan (qlim) və ya alkoxi əsaslı İM-nin sintez prosesi barədə məlumat vermişlər. Burada alkoxi fraqmentli funksional qrup kationla əlaqələnmişdir [66]. Bu kationların üstün cəhəti sink, maqnezium və natrium kimi metal ionları ilə xelat əmələ gətirə bilməsidir. Bundan əlavə dörd sadə alkil qrupuna malik oxşar bir kationla müqayisədə, tərkibə alkoxi fraqmentlərin daxil edilməsi İM-nin özlülüyünün azalmasına səbəb olur [67].

Dördlü alkoksi-ammonium duzlarının sintez prosesi sxem 1.10-da əks olunmuşdur [68]. Göründüyü kimi, 1-ci mərhələdə polietilenqlikolun monometil efiri p-toluolsulfonilxloridlə funksiyalaşdırılmış tozil molekulunun alınması ilə nukleofil əvəzlənmə reaksiyasına daxil olur.



Sxem 1.10. Alkoksi-ammonium duzlarının sintezi

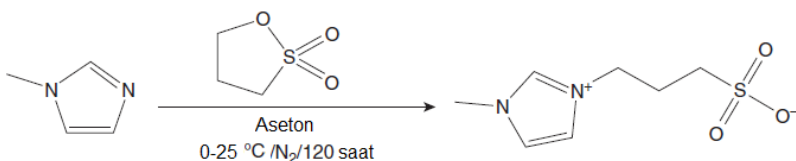
Alınmış məhsul 2-ci mərhələdə alkoksihalogenidə çevrilir və sonra alkoksihalogenid kvaternləşdirilmiş duzların sintezi məqsədilə götürülmüş aminlə nukleofil əvəzlənmə reaksiyasına daxil olur.

Ammonium əsaslı birləşmələrlə müqayisədə fosfonium əsaslı İM-ləri aşağı özlülük və yüksək termiki sabillik nümayiş etdirirlər [69]. Dördlü alkoksifosfonium halogenidlər, adətən, trialkilfosfin və alkoksihalogenidlər əsasında sintez edilir. Lakin, əsas problem duzların başlanğıc fosfinlərdən sintezidir. Belə ki, fosfinlər ümumiyyətlə çox zəhərli birləşmələrdir və bu sinif birləşmələrin daha kiçik nümayəndələri isə (məsələn, tributilfosfin) pirofor xassəlidirlər, yəni aşağı temperaturda öz-özünə alovlanırlar.

1.3.5. Switter-ionlu ion mayələrinin sintezi

Müasir dövrdə təkrar yüklənə bilən litium-ion batareyaları və bu kimi bir çox cihazlarda tətbiq üçün Li^+ ionlarının asanlıqla daşınmasına imkan yarada bilən elektrolitlərə tələbat olduqca

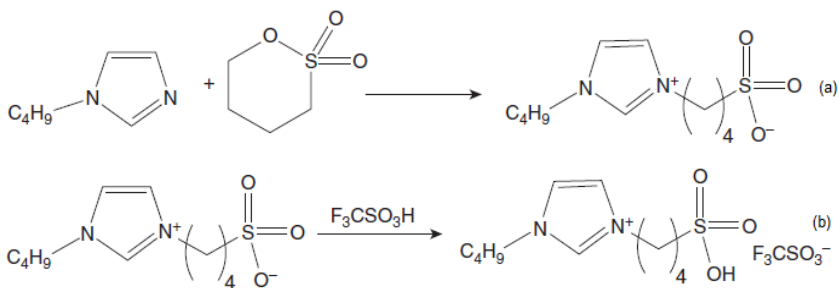
böyükdür. Elektrik sahəsində Li^+ ionları əvəzinə İM-nin tərkibinə daxil olan anion və kationların miqyası ionların nəql sayını azaldır və buna müvafiq olaraq batareyanın sürət parametrləri məhdudlaşır. Bunu nəzərə alaraq bir çox tədqiqatçılar 1-metilimidazolium-3-(propansulfonat) kimi svitter-ionlu ion mayeləri sintez etməyə çalışmışlar (sxem 1.11) [70]. Qeyd etmək lazımdır ki, svitter-ionlu ion mayələrinin İM-lərə xas xassələrə malik olmalarına baxmayaraq, onlar elektrik sahəsində miqyasıya edə bilmirlər.



Sxem 1.11. N-metilimidazol və propansulfon əsasında 1-metilimidazolium-3- (propansulfonat) svitter-ionlu ion mayesinin sintezi.

Nukleofil xassəli N-metilimidazol 1,3-propansulfonla sulfon qrupunun α -karbon fragmentində halqanın açılması ilə reaksiyaya daxil olur və 98%-dən yüksək çıxımla svitter-ionlu ion mayesinin alınmasına səbəb olur [71].

Sxem 1.12-də göstərilmiş bir çox svitter-ionlu İM-ləri Brensted turşuları təsirinə malikdirlər ki, bu da onların həlledici və katalizator kimi istifadəsinə maraq yaradır [72]. Sxemdə göstəriləndiyi kimi, Brensted turşusu xassəli 3-butil-1-(butil-4-sulfonil) imidazolium triflüormetansulfonat İM-si iki mərhələdə sintez edilə bilər. Əvvəlcə 1-butimidazol 1,4-butansulfon ilə reaksiyaya girərək (a) svitter-ion əmələ gətirir. İkinci mərhələdə, triflüormetansulfon turşusunun əlavə edilməsi turşu xassəli svitter-ionun alınması ilə nəticələnir.



Sxem 1.12. 3-butil-1-(butil-4-sulfonil) imidazolium svitter-ionunun sintezi (a); Svitter-ion ilə triflüormetansulfonil turşusu arasında gedən reaksiya əsasında Brensted turşusu xarakterli ion mayesi - 3-butil-1-(butil-4-sulfonil) imidazolium triflüormetansulfonatın sintezi (b)

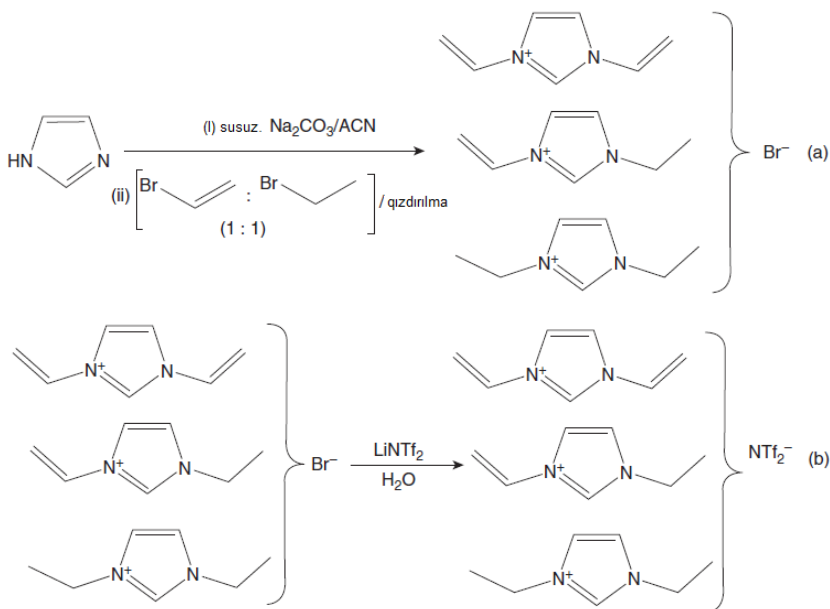
Bu svitter-ionu protonlaşdırmaqla triflüormetansulfonat anionunun alınmasına nail olmaq mümkündür. Bu reaksiyanın üstün cəhəti turşuluğun (pK_a) aşağı olmasıdır ki, bu da sulfonat qrupunun sulfon turşusuna çevrilməsinə imkan verir.

1.3.6. Çoxionlu ion mayələrinin sintezi

Müvafiq duzların qarışdırılması üsulu ilə İM-lərin sintezi, ərimə temperaturunun aşağı salınması və ya digər xüsusiyyətlərin kombinasiyasına nail olmaq üçün istifadə olunan ən sadə üsuldür. Bu tip “qarışdırılmış” İM-lərini hər bir duzu ayrı-ayrılıqda hazırlayıb, sonradan qarışdırmaqla əldə etmək olar.

Stenson və digərləri ümumi aniona və müxtəlif imidazoliun əsaslı kationa malik çoxionlu ion mayələrinin birgə sintezini həyata keçirmişlər [73]. Buna nümunə olaraq, həm allil bromidin həm də etilbromidin ekvivalent molyar miqdarda imidazol üzərinə əlavə olunmasını göstərmək olar (sxem 1.13, a). Bu reaksiyada allil yodid və allil xloriddən də istifadə etmək olar. Bu halda allil yodid ilə reaksiya rəngsiz duzun əmələ gəlməsi, allilxlorid ilə isə reaksiya müddətinin uzanması ilə nəticələnir. İmidazol ilə müqayisədə alkillaşdırıcı reagentlər artıq miqdarda

götürüldüyü zaman daha yaxşı nəticələr əldə edilmişdir. Burada iki simmetrik-(di-allilimidazolium və dietilimidazolium) və bir asimmetrik-(1-allil-3-etilimidazolium) olmaqla üç imidazolium kationu əmələ gələ bilər. Bunların hamısı bromid duzları formasında olur. Alınan qarışıq duz daha sonra, (b)-reaksiyasında göstəriləndiyi kimi başqa bir anion tərkibli duz qarışıqlarına çevrilə bilər. Prosesdə LiBr və NaHCO₃ kimi əlavə məhsullar filtrləmə yolu ilə kənarlaşdırılır.

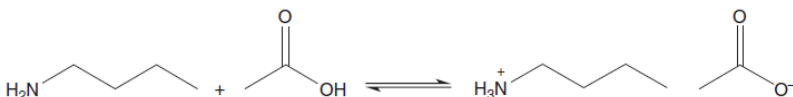


Sxem 1.13. Müxtəlif kationlar və ümumi anion əsasında imidazolium əsaslı qarışıq İM-lərin bir mərhələli sintezi

Kationların belə sadə yolla qarışdırılması duzun ərimə temperaturunun aşağı salınması üçün çox əlverişli bir üsuldür.

1.3.7. Proton ion mayələrinin sintezi

Proton İM-nin (PİM) sintezi üçün istifadə edilən klassik üsul –neytrallaşma reaksiyasıdır ki, bu da Brensted turşusundan Brensted əsasına protonun köçürülməsi ilə baş verir. Bu reaksiyaların bir hissəsi maye həlledici mühitində, digərləri isə həlledicinin iştirakı olmadan həyata keçirilir. Məsələn, n-butilammoniumasetatın sintez prosesində, həlledicinin iştirakı olmadan protonun sirkə turşusundan n-butilaminə köçürülməsi sxem 1.14-də göstərilmişdir [74].

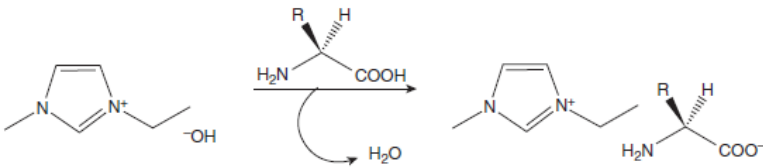


Sxem 1.14. n-Butilammonium asetatın sintezi

Qeyd edildiyi kimi proton ion mayələri adətən protonların tam köçürülməsi ilə alınır. PİM-də İM-nin ortaya çıxan proton aktivliyinin, protonun yerləşdiyi kationun aktivliyi ilə müəyyən olunmasını gözləmək olar. Buna nail olmaq üçün turşu və əsas arasındakı pK_a fərqi kifayət qədər yüksək olmalıdır. Sulu məhullarda, pK_a fərqi 4-dən çox olması, sadə hesablamalara görə 99% -dən çox proton köçürülməsinə gətirib çıxarır [75, 76]. Lakin təmiz İM-də bu həmişə belə olmur və çox yüksək pK_a fərqləri tələb oluna bilər (yəni başlanğıc maddələr kimi daha güclü turşuların və ya əsasların istifadə olunması). Su mühitində belə xətalara səbəb suyun turşu/əsas kimi müəyyən rol oynamasıdır. Yaxşı məlumdur ki, bu səbəbdən, pK_a qiymətlərinin susuz həlledicilərdə ölçülməsi ilə tamamilə fərqli nəticələr əldə edilə bilər. Əksər hallarda, pK_a fərqi kifayət qədər olmadıqda, reaksiyaya daxil olmamış molekulyar hissəciklər qaldığına görə məhsulun ionluluq göstəricisi aşağı olur ki, bu da İM-nin bir qədər uçucu olmasına səbəb olur. Bununla yanaşı, proton köçürmə dərəcəsinə və İM-nin ionluluğuna həm əsasın həm də turşunun fiziki və kimyəvi xassələri kimi digər amillər də təsir göstərir.

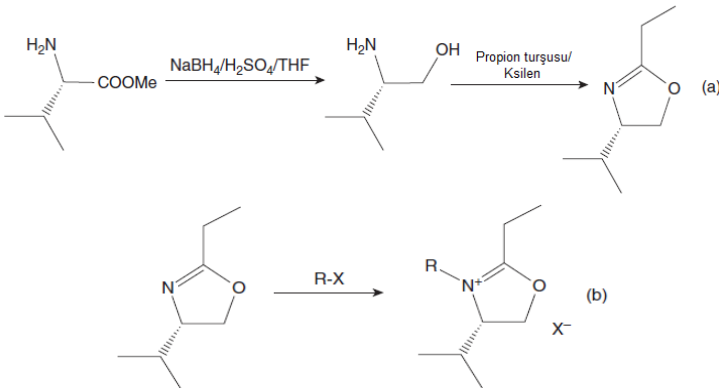
1.3.8. Xiral ion mayeləri və sintezi

Bir çox xiral İM-ləri enantiomer formada sintez edilmişdir. Məsələn, Ono və digərləri imidazolium kationlarının və amin turşularının xiral anionlarının dördlü imidazolium halogenidləri və ya hidrokidləri ilə anion mübadiləsi üsulu ilə 20-dən çox təbii aminturşu əsaslı İM-lər sintez etmişlər (sxem 1.15) [77].



Sxem 1.15. Amin-turşu əsaslı ion mayesinin sintezi

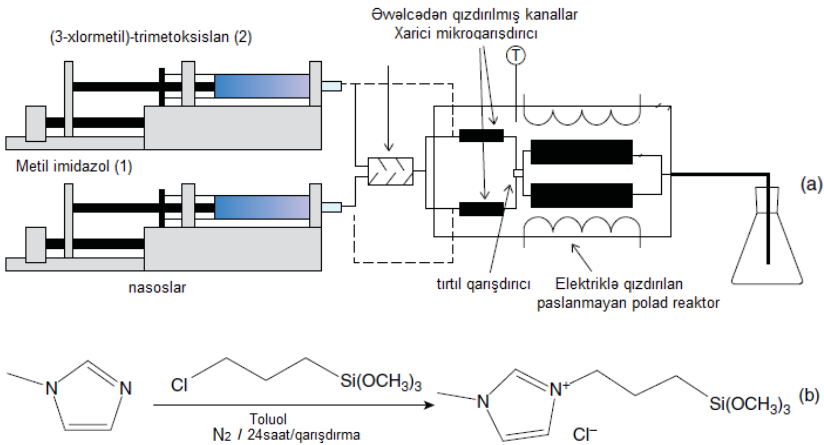
Aminturşu əsaslı İM-ləri bioloji tətbiq sahələrində istifadə edilməsi ilə yanaşı peptidlərin sintezi üçün aralıq birləşmələr və xiral həlledicilər kimi də istifadə edilə bilər. Xiral ion mayesi hazırlamaq üçün xiral fraqmenti tərkibə kationun bir hissəsi kimi də daxil edilə bilər. Nümunə olaraq (S) valinin metil efiri və propion turşusu əsasında alınmış oksazolin duzu əsaslı İM-nin sintezini göstərmək olar (sxem 1.16) [78].



Sxem 1.16. (S)-valin metil efiri əsasında xiral oksazolinium duzunun sintezi

1.4. İon mayələrinin axınlı reaktorlarda sintezi

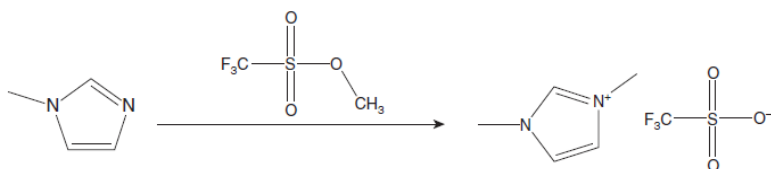
Son zamanlar İM-nin sintezində mikoreaktorların tətbiqi alternativ və perspektiv üsul sayılır. Sxem 1.17-də N-3-(3-trimetoksisilpropil)-1-metil imidazolium xloridin sintezi məqsədilə iki fərqli üsul müqayisəli şəkildə göstərilmişdir: axınlı reaktor vasitəsilə (a) və əks soyuducu ilə aparılan sadə kvaternləşmə reaksiyası (b) [79].



Sxem 1.17. N-3-(3-trimetoksisilpropil)-1-metil imidazolium xloridin axınlı proseslə sintez edilməsində istifadə olunan mikoreaktorun sxemi (a), əks soyuducu ilə təchiz edilmiş laboratoriya qurğusunda ənənəvi sintez reaksiyasının sxemi (b)

Axınlı reaktorda həyata keçirilən sintez prosesində hər iki reaktiv – 1-metilimidazol və (3-xloropropil)-trimetoksisilan ayrı-ayrılıqda reaksiya temperaturuna qədər qızdırılaraq qarışdırıcı sistemə verilmək üçün hazırlanır. Yüksək çıxımın əldə edilməsi axın sürəti ilə tənzimlənir. Belə ki, 200°C temperaturda 13 dəq ərzində, 27 mkl/dəq axın sürəti ilə 99%-dən yüksək çıxım əldə edilir [79]. Müqayisə üçün qeyd edək ki, ənənəvi kvaternləşmə üsulu ilə arzu olunan birləşmənin qeyd edilmiş çıxımla sintezi məqsədilə tələb olunan reaksiya müddəti 24 saat təşkil edir.

Ənənəvi sintez üsulları ilə müqayisədə axınlı reaktorda aparılan reaksiyalar yüksək temperaturda qısa müddət ərzində icra edilmə üstünlüyünə malikdir. Belə ki, 200°C və ya daha yüksək temperatura qədər qızdırılma imkanı reaksiya müddətini azaltmaqla bu İM-nin geniş miqyaslı sintezi üçün prosesin yüksək effektivliyini təmin edir. Bundan əlavə kimyəvi proseslərin inert şəraitdə aparılması hidrolizin qarşısını alır və bununla əlaqədar daha yüksək təmizlik dərəcəsinə malik İM-lərin sintez olunmasına imkan yaranır. Lakin, bütün İM-ni yuxarıda göstərilən qayda üzrə sintez etmək mümkün olmur. Məsələn, 1-metilimidazolun metil triflüormetan-sulfonat ilə reaksiyası 1.18 sxemində göstərilən üsuldən istifadə edildiyi təqdirdə güclü istiliyin ayrılması ilə baş verə bilər [79].



Sxem 1.18. 1,3-dimetilimidazoliiumtriflüormetansulfonatın ([C₁mim][CF₃SO₃]) 1-metil imidazolun metil-triflüormetansulfonat ilə alkilləşmə reaksiyası əsasında sintezi

Löve və digərləri axınlı reaktordan istifadə etməklə [C₁mim] [CF₃SO₃]-nin sintezi barədə məlumat vermişlər [79]. Reaksiya olduqca ekzotermik olduğuna görə başlanğıc maddə olan triflüormetansulfon turşusu metil imidazolun üzərinə çox yavaş sürətlə əlavə edilməlidir. Bu isə reaksiya müddətinin uzanmasına səbəb olur. Yüksək ekzotermik reaksiyaların tənzimlənməsi üçün reaktivlər durulaşdırıla bilər. Lakin ikifazlı məhlulun yaranması İM-nin ayrılmasında problemlər yaradır.

Qeyd olunanlara baxmayaraq, bir çox İM üçün axınlı mikroreaktor sintetik yanaşma üsulu hesab olunur.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Douglas R., Mega Kar M., Pringle J.M. Fundamentals of Ionic Liquid. – Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA., 2017. P.1-258.
2. Zhou F., Izgorodina A., Hocking R.K. *et al.* Electrodeposited MnOx films from ionic liquid for electrocatalytic water oxidation // *Adv. Energy Mater.* –2012. –Vol. 2. –№8. –P.1013–1021.
3. Plechkova N.V., Seddon K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry // *Chem. Soc. Rev.* –2008. –Vol.1. –№ 37. –P. 123–150.
4. Wilkes J.S. A short history of ionic liquids-from molten salts to neoteric solvents // *Green Chem.* –2002. –Vol.4. –№ 2. – P. 73–80.
5. Walden P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts // *Bull. Acad. Imper. Sci. St.Petersbourg.* – 1914. –P.405–422.
6. Graenacher C. (1934). Patent № 1,943,176.
7. Angell C.A. Fused salts // *Annu. Rev. Phys. Chem.* –1971. – Vol.22. №1. –P. 429–464.
8. Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A., Hussey C.L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis // *Inorg. Chem.* –1982. –Vol 21. –№ 3. –P. 1263–1264.
9. Chum H.L., Koch V.R., Miller L.L., Osteryoung R.A. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt // *J. Am. Chem. Soc.* –1975. –Vol. 97. –№ 11. –P. 3264–3265.
10. Wilkes J.S. and Zaworotko M.J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* –1992. –Vol.13. –P. 965–967.
11. Freire M.G., Neves C.M.S.S., Marrucho I.M. *et al.* Hydrolysis of tetrafluoroborate and hexafluorophosphate counter ions

- in imidazolium-based ionic liquids // *J. Phys. Chem.* –2010. – Vol. 114. –№11. –P. 3744–3749.
12. Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N. *et al.* Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // *Inorg. Chem.* –1996. –Vol. 35. – № 5. –P. 1168–1178.
 13. Koch V.R., Nanjundiah C., Appetecchi G.B., Scrosati B. The interfacial stability of Li with two new solvent-free ionic liquids: 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium imide and methide // *J. Electrochem. Soc.*–1995.–Vol.142. –№7. –P. 116–118.
 14. Bradaric C.J., Downard A., Kennedy C. *et al.* Phosphonium ionic liquids // *Strem Chem.*–2003. –Vol. 20. –№1. –P. 2–11.
 15. Fraser K.J. and MacFarlane D.R. Phosphonium-based ionic liquids: an overview // *Aust. J. Chem.*–2009. –Vol.62. –№4. –P.309–321.
 16. Mandai T., Yoshida K., Ueno K. *et al.* Criteria for solvate ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.*–2014.–Vol. 16. –№ 19. –P. 8761–8772.
 17. Tsuzuki S. and Watanabe M. Chemistry and application of glyme-type lithium solvate ionic liquids // *Electrochemistry (Tokyo, Jpn.)*. –2014. –Vol. 82. –№12. –P. 1079–1084.
 18. Anastas P.T., Zimmerman J.B. Peer. Reviewed: design through the 12 principles of green engineering // *Environ. Sci. Technol.* –2003. –Vol. 37. –№5. –P. 94–101.
 19. ICT Green Technology Placement Cell, 12 principles Green Chemistry, 2020.
 20. Visser A.E., Swatoski R.P., Reichert W.M. *et al.* Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions // *Chem. Commun.* –2001. –Vol.1. –P.135–136.
 21. Yoshizawa M., Xu W., Angell C.A. Ionic liquids by proton transfer: vapor pressure, conductivity, and the relevance of ΔpK_a from aqueous solutions // *J. Am. Chem. Soc.* –2003. – Vol.125. –№ 50. –P.15411–15419.
 22. Stoimenovski J., Dean P.M., Izgorodina E.I., MacFarlane D.R. Protic pharmaceutical ionic liquids and solids: aspects of protonics // *Faraday Discuss.* –2012. –Vol.154. –P. 335–352.

23. Abbasov V.M., Talibov A.H., Əfəndiyeva L.M. İon mayeləri sintezdə. I cild. // Bakı ş. Kövsər nəşriyyat. 2014. 375 s. S.20-27.
24. Hurley F. H., Wier T.P. "Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts // Journal of The Electrochemical Society. – 1951.– Vol. 98. – №5. – P.203–206.
25. Robinson J., Osteryoung R. A. "An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-nbutylpyridinium chloride // Journal of the American Chemical Society.–1979.– Vol.101. – №2. – P.323–327.
26. Wilkes J.S., Levinsky J.A., Wilson R.A., Hussey C.L. "Di-alkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis // Inorganic Chemistry. –1982.– Vol.21.– P.1263– 1264.
27. Chauvin Y., Einloft S., Olivier H. "Catalytic dimerization of propene by nickel-phosphine complexes in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/AlEt_xCl_{3-x} (x = 0, 1) ionic liquids // Industrial and Engineering Chemistry Research.– 1995.– Vol.34. – №4. – P.1149–1155.
28. Williams S.D., Schoebrechts J. P., Selkirk J.C., Mamantov G. "A new room temperature molten salt solvent system: organic cation tetrachloroborates // Journal of the American Chemical Society. – 1987.–Vol.109. – №7. –P. 2218–2219.
29. Chauvin Y., Bourbigou H.O. Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents // Chemtech.–1995. –Vol.25.– №9. –P.26–30.
30. Seddon K.R., Hardacre C. and McAuley. B.J. Catalyst comprising indium salt and organic ionic liquid and process for friedel-crafts reactions.–2003.WO 2003028883
- 31.Holbrey J.D., Rogers R.D., Mantz R.A. et al. Ionic Liquids in Synthesis, 2nd edn // John Wiley & Sons. –2008, –Vol.1. – P.57–174.
32. Zhang S., Sun N., He X. *et al.* Physical properties of ionic liquids: database and evaluation // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* –2006. – Vol.35. –№4. –P.1475–1517.

33. Clare B., Sirwardana A., MacFarlane D.R. Synthesis, Purification and Characterization in: Ionic Liquids, Topics in Current Chemistry // Springer-Verlag, Berlin. – 2009. – Vol.290. – P.1–40.
34. Holbrey J.D., Seddon K.R. The phase behaviour of 1-alkyl-3- methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – Vol.13. – P.2133–2139.
35. Appetecchi G.B., Scaccia S., Tizzani C. *et al.* Synthesis of hydrophobic ionic liquids for electrochemical applications // *J. Electrochem. Soc.* – 2006. – Vol.153. – № 9. – P.1685–1691.
36. Earle M.J., Gordon C.M., Plechkova N.V. *et al.* Decolorization of ionic liquids for spectroscopy // *Anal. Chem.* – 2007. – Vol.79. – № 2. – P.758–764.
37. Dinares I., Garcia de Miguel, C., Ibanez A. *et al.* Imidazolium ionic liquids: a simple anion exchange protocol // *Green Chem.* – 2009. – Vol.11. – №10. – P.1507–1510.
38. Helfferich F. Ion-exchange kinetics III. Experimental test of the theory of particle-diffusion controlled ion exchange // *J. Phys. Chem.* – 1962. – Vol.66. – № 1. – P.39–44.
39. Alcalde E., Mesquida N., Ibanez A., Dinares I. A halide-for-anion swap using an anion-exchange resin (A- form) method: revisiting imidazolium-based anion receptors and sensors // *Eur. J. Org. Chem.* – 2012. – Vol.2. – P.298–304.
40. Fukaya Y., Iizuka Y., Sekikawa K., Ohno H. Bio ionic liquids: room temperature ionic liquids composed wholly of biomaterials // *Green Chem.* – 2007. – Vol.9. – №11. – P.1155–1157.
41. Holbrey J.D., Rogers R.D., Shukla S.S., Wilfred C.D. Optimised microwave-assisted synthesis of methylcarbonate salts: a convenient methodology to prepare intermediates for ionic liquid libraries // *Green Chem.* – 2010. – Vol.12. – № 3. – P.407–413.
42. Maton C., Van Hecke K., Stevens C.V. Peralkylated imidazolium carbonate ionic liquids: synthesis using dimethyl car-

- bonate, reactivity and structure // *New J. Chem.*–2015.– Vol.39. –№1. – P.461–468.
43. Peng Y., Li G., Li J., Yu S. Convenient synthesis of various ionic liquids from onium hydroxides and ammonium salts // *Tetrahedron Lett.* –2009. – Vol.50. – № 29. – P.4286–4288.
44. Mandai T., Yoshida K., Ueno K. *et al.* Criteria for solvate ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. –Vol.16. – №19. – P.8761–8772.
45. Seki S., Takei K., Miyashiro H., Watanabe M. Physicochemical and electrochemical properties of glyme-LiN(SO₂F)₂ complex for safe lithium-ion secondary battery electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* –2011. –Vol.158. – № 6. – P. 769–774.
46. Yoshida K., Nakamura M., Kazue Y. *et al.* Oxidative-stability enhancement and charge transport mechanism in glyme-lithium salt equimolar complexes // *J. Am. Chem. Soc.* –2011. –Vol.133. – № 33. –P.13121–13129.
47. Tamura T., Yoshida K., Hachida T. *et al.* Physicochemical properties of glyme-Li salt complexes as a new family of room-temperature ionic liquids // *Chem. Lett.* – 2010. – Vol.39. – № 7. – P.753–755.
48. Hurley F.H., Wier T.P. The electrodeposition of aluminum from nonaqueous solutions at room temperature // *J. Electrochem. Soc.* –1951. –Vol.98. – №5. –P.207–212.
49. Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A., Hussey C.L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis // *Inorg. Chem.* – 1982. – Vol. 21.– №. – P.1263–1264.
50. Osteryoung Robert A. Organic Chloroaluminate Ambient Temperature Molten Salts, Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications, Springer Netherlands. 1987. P. 329–364.
51. J.H. Davis Jr., K.J. Forrester, T. Merrigan, “Novel organic ionic liquids (OILS) incorporating cations derived from the

- antifungal drug miconazole // *Tetrahedron Letters*. –1998. – Vol.39. –№49. – P.8955–8958.
52. J. H. Davis Jr. and K. J. Forrester, “Thiazolium-ion based organic ionic liquids (OILs). Novel oils which promote the benzoin condensation // *Tetrahedron Letters*.–1999.–Vol.40. –№ 9. – P.1621–1622.
53. Davis J. H. Jr. “Task-specific ionic liquids // *Chemistry Letters*. – 2004. –Vol.33. –№ 9. – P.1072–1077.
54. Sawant A. D., Raut D., Darvatkar G.N.B., Salunkhe M. M. “Recent developments of task-specific ionic liquids in organic synthesis // *Green Chemistry Letters and Reviews*. – 2011. –Vol. 4. – №1. – P.41–54.
55. Xing H.T., Wang Z. Zhou, Y. Dai. “Novel Brønsted-acidic ionic liquids for esterifications // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. –2005. –Vol.44. –№11. – P.4147–4150.
56. Bates E. D., Mayton R. D., Ntai I., J. H. Davis Jr. “CO₂ capture by a task-specific ionic liquid // *Journal of the American Chemical Society*. –2002. – Vol.124. –№6. – P.926–927.
57. Visser A. E., Holbrey J. D., Rogers R. D. “Hydrophobic ionic liquids incorporating N-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid-liquid separations // *Chemical Communications*. – 2001. – №23. –P.2484–2485.
58. Feng G.R., Peng J. J., Qiu H. Y., Jiang J. X., Tao L., Lai G. Q. “Synthesis of novel greener functionalized ionic liquids containing appended hydroxyl // *Synthetic Communications*. –2007. –Vol.37. – №16. – P.2671–2675.
59. Visser A. E., Swatloski R.P., Reichert W.M. et al. “Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions // *Chemical Communications*. –2001.– №1.–P. 135–136.
60. Fraga-Dubreuil J., Bazureau J. P. “Grafted ionic liquidphase-supported synthesis of small organic molecules // *Tetrahedron Letters*. –2001. –Vol.42. – №35. –№. –P. 6097–6100.
61. Li S.-G. “Functionalized imidazolium salts for task-specific ionic liquids and their applications // *Chemical Communications*. – 2006. – №10. – P.1049–1063.

62. Horvath A. "Michael adducts in regioselective synthesis of N substituted azoles // *Synthesis*. –1995.– № 9.–P.1183–1189.
63. Wassercheid P., Drießen-Holscher B., R. van Hal, Steffers H. C., Zimmermann J. "New, functionalised ionic liquids from Michael-type reactions –a chance for combinatorial ionic liquid development // *Chemical Communications*. –2003. – №16. – P.2038– 2039.
64. Holbrey J. D., Turner M. B., Reichert W. M., Rogers R. D. "New ionic liquids containing an appended hydroxyl functionality from the atom-efficient, one-pot reaction of 1- methylimidazole and acid with propylene oxide // *Green Chemistry*. –2003. –Vol.5. – №6. –P.731–736.
65. Bao W., Wang Z., Li Y. "Synthesis of chiral ionic liquids from natural amino acids // *The Journal of Organic Chemistry*. – 2003. – Vol.68. – P. 591–593.
66. Tang S., Baker G.A., Zhao H. Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications // *Chem. Soc.Rev.* –2012. –Vol.41. – P.4030–4066.
67. Siqueira L.J.A. , Ribeiro M.C.C. Alkoxy chain effect on the viscosity of a quaternary ammonium ionic liquid: molecular dynamics simulations. // *J. Phys. Chem. B*. –2009. –Vol 113. –№ 4. – P.1074–1079.
68. Kar M., Winther-Jensen B., Forsyth M., MacFarlane. D.R. Chelating ionic liquids for reversible zinc electrochemistry // *Phys. Chem. Chem.Phys.* –2013. –Vol. 15. –№19. –P.7191–7197.
69. Tsunashima K., Sugiya M. Physical and electrochemical properties of low-viscosity phosphonium ionic liquids as potential electrolytes // *Electrochem. Commun.* –2007. –Vol.9. –№ 9. –P 2353–2358.
70. Paape N. W., Wei A. Bosmann *et al.* Chloroalkylsulfonate ionic liquids by ring opening of sultones with organic chloride salts // *Chem. Commun.* – 2008. – Vol.33. –P. 3867–3869.

71. Yoshizawa M. M., Hirao K. Ito-Akita, H. Ohno. Ion conduction in zwitter-ionic-type molten salts and their polymers // *J. Mater. Chem.* –2001. – Vol.11. –№ 4. –P.1057–1062.
72. Cole A.C., J.L. I. Jensen. Ntai, *et al.* Novel bronsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent-catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. –Vol. 124.– № 21. –P.5962–5963.
73. Stenson A.C., K.N.West, Matthew R.W. *et al.* Multi-ion ionic liquids and a direct, reproducible, diversity-oriented way to make them // *Chem. Commun.* –2015. –Vol.51. – № 88. – P.15914–15916.
74. Yuan J., Mecerreyes D. Antonietti M.Poly(ionic liquid)s: an Update // *Prog. Polym. Sci.* –2013. –Vol.38. – №7. –P.1009–1036.
75. Stoimenovski J., Izgorodina E.I., MacFarlane D.R.. Ionicity and proton transfer in protic ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2010. –Vol.12. – №35. –P.10341–10347.
76. MacFarlane D.R., Forsyth M., Izgorodina E.I. *et al.* On the concept of ionicity in ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2009. –Vol.11. – №25. –P.4962–4967.
77. Fukumoto K., Yoshizawa M. and H. Ohno. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids // *J. Am. Chem.Soc.*–2005. –Vol.127. – №8. –P.2398–2399.
78. Baudequin C., Bregeon D., Levillain J. *et al.* Chiral ionic liquids, a renewal for the chemistry of chiral solvents? Design, synthesis and applications for chiral recognition and asymmetric synthesis // *Tetrahedron: Asymmetry.* –2005.– Vol.16. –№ 24. – P.3921–3945.
79. Lowe H., Axinte R.D. Breuch. D. *et al.* Flow chemistry: imidazole-based ionic liquid syntheses in micro-scale // *J. Chem. Eng.* – 2010. – Vol.163. – №3. –P.429–437.

FƏSİL II

İON MAYELƏRİNİN QURULUŞU

İon mayeləri (İM) maye aqreqat halında dinamik quruluşa malikdir. Bu səbəbdən də kristallik quruluşlu duzlarda müşahidə olunan qısa və uzun müddətli statik nizamlılıq nümayiş etdirmirlər. Lakin, İM-ləri ion quruluşları ilə çox maraqlı və qeyri-adi xüsusiyyətlərə malik olduqları üçün unikal mayelər hesab edilirlər.

İM-nin maye fazada formalaşmasını nəzərdən keçirərkən, ilk növbədə materialın bərk aqreqat halının tədqiqi, sonra onun tərkibinə daxil olan fraqmentlərin ərimə prosesində nə dərəcədə dəyişdiyinin araşdırılması böyük maraq kəsb edir. Məsələn, kristal quruluşdakı güclü ion cütləşməsi alınan ərintidə güclü ion cütləşməsinin göstəricisi ola bilər. Uzun müddətli elektrostatik qarşılıqlı təsirlər alternativ yüklərin düzülüşünə təsir edir. Bununla yanaşı maye fazada bəzi ionların istiqamətinə və ya təşkil olunmasına hidrogen rabitəsi də (qısa müddətli qarşılıqlı təsir) əhəmiyyətli dərəcədə təsir edə bilər. İM-ləri daxilində digər mühüm qarşılıqlı təsirlərə, dipol-dipol qarşılıqlı təsirləri və dispersiya (London) qüvvələri aiddir. Energetik cəhətdən müqayisə olunan bu qarşılıqlı təsirlərin bəzi nisbi parametrləri bəzən kation və anionun təbiətindən və eyni zamanda temperaturdan asılı olur. Bundan əlavə, kationda alkil zəncirinin uzunluğu İM quruluşuna müəyyənədicə təsir göstərməklə yanaşı, bəzən polyar və qeyri-polyar, hidrofob və hidrofil domenlər kimi morfolojiyalara səbəb olur. Lakin bu quruluşmənləgəlmə fenomeni geniş şəkildə tədqiq edilmədiyi üçün belə yanaşma hələ ki, bir qədər mübahisəlidir.

Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar müəyyən bir quruluşa malik İM-nin alınmasına, fiziki göstəricilərinə, xassələrinə müəyyənədicə təsir göstərməklə onun tətbiq sahələrinin genişlənməsinə, məsələn, katalizdə maddələrin sintezi, elektrokimyada maddələrin ayrılmasına əsaslı şəkildə təsir göstərmiş olur.

İM-lərin quruluşunun maye həcmdə və ya ayrılma sərhəddində (interfeysdə) tədqiqi mühüm əhəmiyyət daşıyır [1-5]. Bu halda zaman və uzunluq miqyaslarının rolu da nəzərə alınmalıdır. Başqa sözlə, maye fazada müşahidə edilən bu “quruluş” ya hər hansı bir zaman kəsiyində müşahidə edilən görüntü, ya da bu quruluşəmələgəlmə prosesini araşdırmaq üçün istifadə olunan üsulun texniki imkanlarından asılı olaraq, daima dinamik olan, zaman ortalamasına uyğun bir görüntüdür. Bu nizamlılığın dəyişmə dinamikasının da temperaturdan və nəzərdən keçirilən uzunluq parametrlərindən nəzərə çarpan dərəcədə asılı olması gözlənilir.

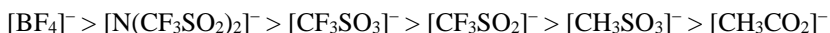
2.1. İon mayələrində ionlaşma, ion cütlüyünün əmələgəlməsi, ionların assosiasiyası

Müxtəlif təbiətli kation və anionlara malik İM-lərin daxili quruluş xüsusiyyətlərindən biri də kation və anionun təbiətindən asılı olaraq (anqstrem (A^0) səviyyəsində) “öz-özünü assosiasiya” dərəcəsidir. Bu, ionların neytral ion cütləri kimi yüklənmiş və ya yüklənməmiş böyük aqreqatlar şəklində əlaqələnməsindən fərqli olaraq onların nə dərəcədə “sərbəst” olduqlarını göstərir. Neytral quruluşların nisbətən uzun bir zaman kəsiyində mövcud olması bu neytral hissəciklərin rolunun kəmiyyətcə qiymətləndirilməsi məsələsini ortaya çıxarır. Bu zaman "ion mayesi nə dərəcədə ion xarakterlidir" sualı, məlum “ionluluq” kəmiyyəti kimi başa düşülə bilər [6].

İonlaşma anlayışı ilk növbədə bir çox İM-lərin nüvə maqnit rezonans (NMR) üsulu ilə tədqiqi zamanı ion keçiriciliklərinin (Nernst-Eynşteyn tənliyi ilə hesablandığı kimi) gözlənilmədiyi kimi yüksək olmadığı təqdirdə meydana çıxmışdır. Bu hal kifayət qədər ion cütlərinin olması və ya neytral aqreqatların əmələgəlməsi ilə izah olunur. Bu zaman neytral hissəciklərin diffuziya etməsinə belə baxmayaraq onların ion keçiriciliyində iştirak etməyəcəyi nəzərə alınır. İon-aqreqasiya effektinin kəmiyyətcə qiymətləndirilməsi və eyni zamanda keçiricilik və özlülük arasındakı əlaqəyə necə təsir etməsi haqqında məlumatı Valden qrafikindən istifadə etməklə əldə etmək mümkündür [6]. İonlaşma dərə-

cəsinin aşağı qiyməti, öz-özünü güclü assosiasiyaya uyğundur. Başqa sözlə İM-nin zəif ion təbiəti onların aşağı buxar təzyiqi, yüksək ion keçiriciliyi, yaxşı termiki sabillik və s. kimi xassələrə malik olmalarına səbəb olur. Beləliklə, “arzuolunan İM” sintez etmək üçün, yüksək ion təbiətinə malik tərkiblərin alınmasına nail olmaq lazımdır.

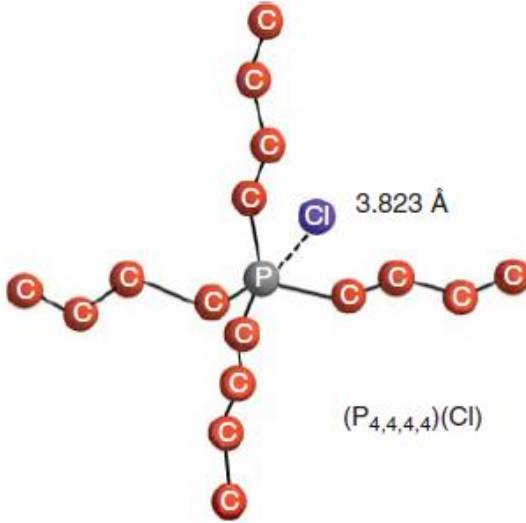
İM-də ion təbiəti anionların Lyuis əsaslığı, kationların Lyuis turşuluğu və hər ikisi arasındakı Van-Der-Vaals qarşılıqlı təsir əlaqəsi ilə bağlıdır. Zəif Lyuis turşuluğu/əsaslığı daha yüksək ionlaşma ilə korrelyasiya olunur. Məsələn, $[C_2mim]^+$ əsaslı İM-lərində ionlaşma sırasının aşağıdakı kimi olduğu müəyyən edilmişdir:



Bu asılılıq Lyuis əsaslığı sırasına zidd olsa da, parçalanma temperaturu üçün müşahidə edilmiş asılılığa analojidir və bu da imidazolium tipli İM-nə xas yüksək ion təbiətinin onların termiki stabil olmaları üçün əhəmiyyət kəsb etdiyini göstərir. Lyuis əsaslığı, ehtimal ki, zəif turşu xassəli imidazoliumun (C₂)-H protonu və anionu arasında qarşılıqlı H-rabitəsinin təsir gücünü əks etdirir [7].

İon mayələrində Van-der-Vaals qüvvələri ionlar arasında ionların aqreqasiya dərəcəsini yüksəldə və beləliklə ionlaşma dərəcəsini azalda bilən cazibə qüvvəsidir. Bu eyni aniona, lakin müxtəlif kationlara malik İM-nin müqayisəsindən aydın görünür. İri ölçülü $[C_4mim]^+$ kationu kiçik ölçülü $[C_2mim]^+$ kationu ilə müqayisədə daha aşağı ionlaşma qabiliyyətinə malik İM-lər əmələ gətirir.

Fosfin sırası İM-lərə xas güclü assosiasiya “Maye ion cütləri” termininin meydana gəlməsinə səbəb olmuşdur [8]. $[P_{4,4,4,4}][Cl]$ -in qaz fazada quruluşunun modelləşməsi, xlorid ionunun müsbət yüklənmiş mərkəzə 3.8 Å məsafə qədər yaxınlaşa biləcəyini nümayiş etdirərək bu tip assosiasiyanın nə qədər əhəmiyyətli ola biləcəyini göstərir (şəkil 2.1). Müqayisə üçün qeyd edək ki, kationun tam radiusu 6,3 Å- dir.



Şəkil 2.1. Molekulyar orbital nəzəriyyəsinin hesablamaları ilə [P_{4,4,4,4}](Cl)-in qaz fazada həndəsi quruluşu.

Proton ion mayələrində ionlaşma anlayışı turşuluq-əsaslılıq dərəcəsindən asılıdır, lakin burada Lyuis turşuluğu deyil, Brensted turşuluğu nəzərdə tutulur.

Proton ion mayələrinin əmələ gəlməsi zamanı proton Brensted turşusundan Brensted əsasına keçir və bu yerdəyişmənin dərəcəsi, yəni tarazlıq vəziyyəti neytral hissəciklərə qarşı ion hissəciklərinin nisbi miqdarı ilə müəyyən olunur. Bu səbəbdən proton ion mayələri üçün ionlaşma Brensted turşusu və onunla əlaqələnmiş əsas arasındakı ionlaşma enerjisinin fərqiindən asılıdır. Bu fərq nə qədər böyük olarsa ionlar bir o qədər stabil və proton ion mayələrinin ionlaşma dərəcəsi bir o qədər yüksək olur [9]. Kəmiyyətə bu, turşu və əsas komponentlərinin məhlulda pK_a göstəriciləri ilə əlaqəli ola bilər.

Bəzi İM-lərin distillə edilə bilməsi ion qarşılıqlı təsirlərin qaz fazada neytral ion cütünü yaratmaq gücünə malik ola biləcəyini açıq şəkildə göstərir [10] və bu hesablamalar vasitəsilə təsdiqlənmişdir [11,12]. Bundan əlavə, İM-nin kütlə spektroskopiyası ilə analiz spektrlərində ion klasterlərinə uyğun pik-

lər müşahidə olunur ki, bunlar İM-dən və istifadə olunan üsuldan asılı olaraq spektrometrdə ani olaraq meydana gələn və ya maye fazada mövcud olan hissəcikləri təmsil edə bilər [11, 13].

İon mayelərində maye fazada uzun ömürlü ion cütliyünün əmələ gəlməsi fikrini aparılmış bəzi hesablamalar inkar edir [14]. Bununla yanaşı İM-lərə xas ion keçiriciliyi kimi bir sıra xassələr, nisbətən qısa müddətli, lakin tez-tez müşahidə edilən ion cütü qarşılıqlı təsirləri ilə izah edilə bilər. İon cütliyünün əmələ gəlməsində ionlar arasındakı qismən yük ötürülməsi də əhəmiyyət kəsb edə bilər. Belə ki, sistemdə ionluluq dərəcəsini hesablamaq üçün istifadə edilən mütəhərriklik və keçiricilik göstəriciləri arasındakı fərq, qismən də olsa ionlar arasındakı yük ötürülməsi ilə izah edilə bilər [15]. İM-də ionlar arasında orbital qapanma baş verərsə, bu qismən yük ötürülməsinə və beləliklə ionların üzərində yalnız fraksional yüklərə səbəb ola bilər. Başqa sözlə, kationun tam müsbət bir (+1) yükü, anionun isə tam mənfi bir (-1) yükü yoxdur. Əslində, modelləşmə və təcrübi nəticələrin $\pm 0.7-0.9$ intervalı ümumi yüklərin ən yaxşı şəkildə uyğun gəldiyini göstərir. Bu İM-lərin dəqiq şəkildə modelləşməsi üçün vacibdir. Mövcud təcrübə, istifadə olunan modellərə yük-ötürülmə sxemlərini daxil etməkdən ibarətdir. Bununla yanaşı bunlar olmadan, qısa müddətli elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin, kogeziya enerjisinin və özlülüyün dəqiq proqnozlaşdırılması çox çətinidir [12].

Daha uzun fraqmentə malik İM-lərində müəyyən zaman kəsiyində aqreqatların və ya klasterlərin əmələ gəlməsi, kation və ya anionun birdən çox əks yüklü qonşu ionlarla sıx korrelyasiyası anlamına gəlir. Bununla yanaşı ion cütləri konsepsiyasına görə, hər hansı bir ion klasteri ion çoxluğunda, yəni təmiz İM sistemində yerləşdiyi zaman müəyyən dərəcədə şərh edilə bilər. Beləliklə klasterləşmədə tətbiq etmək üçün istifadə olunan analitik üsul uyğun bir zaman kəsiyinə malik olmalıdır. İM-lərin digər həlledicilərdə həllolmasını nəzərdən keçirərkən, ion klasterləri nəzəriyyəsinə təsəvvür etmək daha asan olur və bu müxtəlif tətbiq sahələrində mühüm əhəmiyyətə malikdir [16].

2.2. İon mayelərində quruluş heterogenliyi

İM-də yaranan quruluşa təsir edən amillərin təhlili hər hansı bir quruluşun ümumiyyətlə meydana gəlib gəlməməsi və meydana gəldiyi təqdirdə hansı morfolojiyaya malik olacağına tədqiqi, bunun yaxın qonşuların xarici sferasını təşkil edən atomlar qrupunun ölçüsündən asılı olduğuna dəlalət edir. Təmiz İM-lərin misellalara bənzər nanoquruluşlar yarada bilməsi, məsələn xaricə istiqamətlənmiş kation qrupları və daxilə istiqamətlənmiş alifatik zəncirlərə malik sferik quruluşların yaranma imkanı [17] istinadında ətraflı müzakirə edilmişdir.

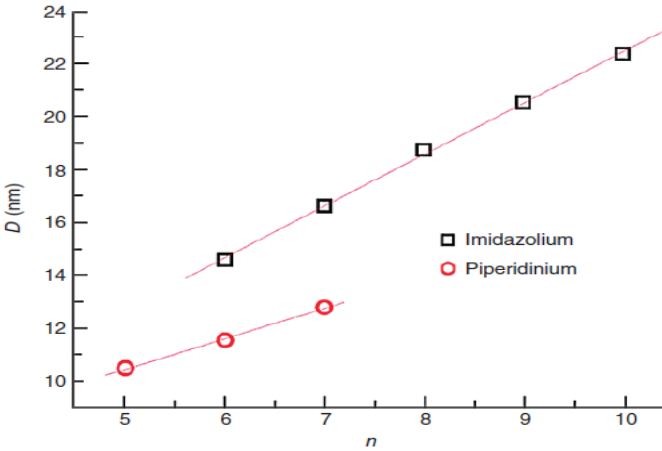
Bir çox ion mayelərinin quruluşunu nəzərdən keçirdikdə aydın olur ki, İM-ləri adətən «ion hissəsindən», məsələn, imidazoliyum halqası və alkil hissəsindən-alkil zəncirinin əvəzedicilərindən ibarət olur. Bu səbəbdən ion mayelərinin səthi aktiv maddələrdə baş verdiyi kimi, polyar və qeyri polyar domenlərə ayrılmış kimi yerləşdirilməsi nəzəri olaraq mümkündür. Alternativ olaraq İM tərkiblərdə ionlar, xüsusilə uzun alkil zəncirləri ilə əlaqələnmiş anion və kationlar bir qayda olaraq lay, kanal və digər 3D şəbəkələr formasında birləşə bilirlər.

Beləliklə, İM-si ikiqat fasiləsiz morfolojiya əmələ gətirməklə nano-ölçülü fəzada “strukturlaşdırılmış” olur, yəni iki fasiləsiz domendən ibarət olur. Lakin bunlar daim zamanla dəyişən dinamik sistemlərdir. Buna görə də, bu quruluşu yoxlamaq üçün istifadə olunan analitik üsullardan asılı olaraq ya bir anlıq görüntü ya da quruluşun orta mənzərəsini əldə etmək olar. Hesablama üsulu ilə modelləşmə də eyni ilə İM quruluşmələgətirmə mərhələləri ilə bağlı mühüm məlumatları əldə etməyə imkan verir [18].

İM-lərin nanoölçülü nizamlanmasına dair əldə edilmiş bir çox nəticələr rentgen şüalarının difraksiyası (RŞD) üsullarına əsaslanır [19]. Rentgen şüalanması və neytron difraksiyası kimi üsullar, difraksiya nümunələrinin görüntüsü, maye faza daxilində quruluşun mövcudluğunu göstərə bilər. Lakin bu analitik xüsusiyyətlərin mayədə morfolojiyası mürəkkəbdir. İlk nümunə-

lərdən biri, $[C_{1mim}]Cl$ -in neytron difraksiyası analizi ilk iki və ya üç koordinasiya sferasındakı qablaşdırma və qarşılıqlı təsirlərin bərk və maye halda oxşar olduğunu göstərir. Lakin, gözlənilmədiyi kimi, bu qarşılıqlı təsirlərin uzunluq miqyası ərimə zamanı yüksəlmiş olur [20]. Bu tip İM-lərin, ümumiyyətlə alkil zəncirinin uzunluğu, karbon atomlarının sayı dördədən az olan aproton İM-lərinin daha uzun miqyaslı quruluşməhləgətirmələrinə dair, yəni domen əmələgəlməyə dair heç bir sübut yoxdur.

Braqq qanunundan istifadə etməklə rentgen şüalarının korrelyasiya məsafəsini (D və ya d ilə qeyd olunur) müəyyən etmək mümkündür (şəkil 2.2).



Şəkil 2.2 Kationda korrelyasiya məsafəsinin (D intervalının) alkil zəncirinin uzunluğundan (n) asılılığı

Bu üsul ion mayelərində polyar qruplar arasındakı məsafəni müəyyən etmək üçün istifadə edilir. Mövcud anlayışa görə rentgen şüalanma piki İM-nin quruluşu tam homogen olduğu halda və nəzərəçarpan müddət ərzində ion düzülüşü olmadığı təqdirdə müşahidə olunmur. Bununla yanaşı ionlar nisbətən uzunömürlü quruluşda düzülüşdürsə, bu, çox güman ki, ən yaxın qonşu kationların uzun alkil zəncirlərinin düzülüşü ilə fərqlənən bir quru-

luğu əks etdirir və bu halda D kation-kation ayrılması və beləliklə struktur heterogenliyinin ölçüləri haqqında məlumatın əldə edilməsi mümkün olur. Lakin bu qarşılıqlı təsirlərin bütün İM-lərində “domen”lərin əmələgəlməsi ilə nəticələnəcək qədər güclü olub-olmaması hələ də qeyri müəyyəndir, yəni, uzun müddətli nizamlılığın nəticəsi hələ də mübahisəlidir. Çünki, rentgen şüalanma piki xüsusən nisbətən qısa alkil zəncirləri olan kationlar üçün yalnız yerli quruluşu göstərə bilər [21, 22].

Bir sıra İM-lərin tədqiqi, kationdakı alkil zəncirinin uzunluğu ilə korrelyasiya məsafəsinin (D) uzunluğu arasında xətti asılılıq olduğunu göstərmişdir [19,23,24]. Məsələn, şəkil 2.2-də imidazolium və piperidinium [NTf₂] əsaslı İM-lərində zəncirin uzunluğu ilə korrelyasiya məsafəsi arasındakı xətti asılılıq aydın görünür [19]. Aromatik və ya qeyri aromatik kationların quruluş heterogenliyinin ölçüləri arasında fərqi olduğu məlumdur. Qeyri aromatik İM-lərdə D eyni uzunluqlu alkil zənciri üçün daha kiçikdir. Bundan əlavə, nisbətən uzun alkil zəncirlərinə keçid zamanı məsafənin artım sürəti, yəni xəttin qradianti nisbətən kiçik olur. Tetraalkilammonium [NTf₂] duzları üçün də analoji asılılıqlar müşahidə edilmişdir.

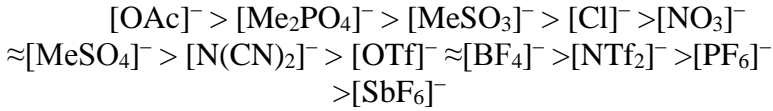
Proton İM-lərdə 20 fərqli anion/kation kombinasiyasının rentgen analizi, müxtəlif dərəcəli orta nizamlılıq olduğunu göstərmişdir [24]. Məsələn, nitrat və formiat tipli İM-də D ilə alkil zəncirinin uzunluğu arasında xətti asılılıq müşahidə edilmişdir. Orta dərəcəli nizamlılıq hətta C₂ alkil zənciri olan təqdirdə də müşahidə edilmiş və alkil zəncirinin uzunluğu artdıqca bu effektin daha da gücləndiyi müəyyən edilmişdir [24]. Halbuki, nitrat duzlarının yan zəncirinə metoksi qrupların daxil edilməsi nizamlı quruluşun əmələ gəlməsinə mane olur. Bu, etilammoniumnitrat və etanolammonium-nitratın neytron difraksiya üsulundan istifadə edildiyi təqdirdə alınan nəticəyə və riyazi modelləşməyə uyğundur [18]. Nəticədə, nizamlı quruluş üçün çox uzun alkil zənciri əvəzedicilərini istifadə etdikdə, öz-özünə birləşmənin uc nöqtəsində maye-kristal fazalar meydana gəlir [25]. Yaranan mezofazanın növü kationun və anionun təbiətindən asılı olur.

Lakin müzakirə olunmuş maye fazadakı quruluşla müqayisədə hər birinin aydın şəkildə müəyyən edilmiş düzülüşü var. Buna görə də optiki xüsusiyyətlər optiki mikroskopiya üsulları ilə, istilik xüsusiyyətləri isə, yəni bərk haldan maye kristala, mayeyə keçid isə Differensial Skanedici Kalorimetriya üsulu ilə müəyyən edilə bilər.

2.3. İon mayələrində hidrogen rabitəsi

Hidrogen rabitəsinin qısa müddətli qarşılıqlı əlaqələrə aid olmasına baxmayaraq, kation və anionunda hidrogen rabitəsi donoru və akseptoru olan İM-də hidrogen rabitəli şəbəkənin meydana gəlməsi ehtimalı vardır. Əgər İM-lər polyar və qeyri polyar domenlər şəklində qurulubsa, bu hidrogen-rabitəsi şəbəkəsi böyük üstünlüklə polyar sahələrdə müşahidə ediləcəkdir. Suda olduğu kimi, İM-lərdə hidrogen rabitələrinin nəzərəçarpan dərəcədə olması, quruluşməhləgəlməyə əlavə bir hərəkətverici qüvvə verərək fiziki xüsusiyyətlərə nəzərəçarpan dərəcədə təsir edəcəkdir [26]. Məsələn, suyun nisbətən yüksək qaynama temperaturu (hidrogen rabitəsi yarada bilməyən digər, yaxın molekul kütləsinə malik birləşmələrlə müqayisədə) hidrogen rabitəli şəbəkələrin yaranması ilə izah edilir. Bununla yanaşı, hətta hidrogen rabitəsi olan proton İM-də belə, elektrostatik cazibə və induktiv qüvvələr nəzərəçarpan dərəcədə üstünlük təşkil edir. İM-lərdə hidrogen rabitəsinin və onunla bağlı amillərin quruluşa təsirini müzakirə edərkən, subyektiv və bəzən mübahisəli aspektləri də nəzərə almaq lazımdır. Hal-hazırda müxtəlif İM-lərin bərk faza quruluşlarında hidrogen rabitələrinin iştirakı artıq sübut edilmiş olsa da, maye fazada bu qarşılıqlı təsirlərin mövcud olmasını və onların təsirini müəyyənləşdirmək nisbətən çətindir. Maye fazada ionlar hərəkət etdikcə hidrogen rabitələri fasiləsiz olaraq qırılır və təkrar əmələ gəlir və bu prosesin dinamikası temperaturdan asılı olur [27]. Aprotion İM-lərdə hidrogen rabitəsinin olması bərk halda olan $[C_2mim]I$ -nin rentgen quruluş (RQ) analizi və maye faza halında İQ spektral analiz üsulu ilə sübut edilmişdir [28].

Hunt və digərləri anionların hidrogen rabitəsi əmələgətirmə qabiliyyətini aşağıda göstərilmiş sıra üzrə təqdim etmişlər [29]:



Hidrogen rabitələri donör atomu orbitallarının və akseptor atomunun boş orbitallarının mövcud elektron sıxlığının xətti yaxınlaşması nəticəsində yaranır. Bununla yanaşı, İM-lərdə, rəqabətdə olan molekullarası qüvvələr və qablaşdırma tənzimləmələri mövcud olduğundan monokristalların analizində onlara xas dəqiq xətti asılılıq müşahidə edilmir. Bundan əlavə, hidrogen rabitələri yönləndirici xarakter daşdığından Kulon qüvvələri baxımından əlverişsiz olan müəyyən anion-kation orientasiyasının yaranmasına imkan yarana bilər, lakin nəticədə energetik cəhətdən daha əlverişli bir sistem yaranması təmin olunur. Məsələn, imidazolium $[\text{NTf}_2]^-$ duzlarında bərk faza qatlarında trans- izomerlərə nisbətən sis-izomerlərin nisbi tərkibi hidrogen rabitəsinin miqdarından asılı ola bilər. Bu isə anionun orientasiyasına əlavə bir məhdudiyət qoymaqla energetik cəhətdən az əlverişli olan sis-orientasiyanın meydana gəlməsi ilə nəticələnə bilər [30]. Hidrogen rabitəsi dispersiya qüvvələrinin daha çox dominant olduğu yüksək temperaturalara nisbətən aşağı temperaturalarda daha əlverişli ola bilər. Hidrogen rabitəsinin ümumi qarşılıqlı enerjiyə verdiyi dəstək aproton İM-ləri ilə müqayisədə proton ion mayeləri üçün daha çox əhəmiyyət kəsb edir. İonlar və hidrogen rabitələrinin şəbəkələri arasında hidrogen rabitəsinin olması daha böyük miqyaslarda, maye daxilində domenlərin əmələ gəlməsinə təsir göstərə bilər.

Aproton İM-ləri ilə müqayisədə proton İM-lərində hidrogen rabitəsinin daha güclü olması nəticəsində hidrofob və hidrofil sahələrin domenləri, $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ kimi daha kiçik zəncirə malik alkil zənciri kationları ilə də əmələ gələ bilər.

Nəhayət, İM-də olan hidrogen rabitələrinin maddələrin həll olmasına və onların reaksiya qabiliyyətinə təsirini də qeyd etmək vacibdir. İM anionu hidrogen-rabitəsinin güclü akseptoru

olduğu təqdirdə bu hidrogen rabitəsi həll olmuş maddəyə əlavə edilmiş kationun hidrogen rabitəsi ilə rəqabətdə olacaq. Buna görə də daha çox əsasi xassəli anionları olan İM-lərin, daha zəif hidrogen rabitəsi donoru olması müşahidə olunur [3]. Nəticədə, İM daxilində olan hidrogen rabitəsi həll edilən maddənin həllolma qabiliyyətinə təsir edə bildiyindən, İM-lər ekstraksiya prosesində həlledici, reaksiya mühiti və s. kimi əhəmiyyət kəsb edir. Bundan əlavə, həll edilən maddənin hidrogen rabitəsi yaratma qabiliyyəti ehtimal ki, İM daxilində polyar domenlərin meydana gəlməsinə yardımçı olacaqdır.

2.4. İon mayelərinin quruluşlarının tədqiqi

İM-ləri daxilində quruluşmələgəlmənin təcrübi tədqiqində ən çox istifadə olunan üsul Rentgen şüalarının səpələnməsi üsuludur. Rentgen şüalarının səpələnməsi İM-lərdə elektron sıxlığı hesabına baş verir və ağır elementlər üçün daha intensiv olur. Bu səpələnmə difraksiyanın təsvirini əldə etməyə imkan verir. Təqdim olunan ilkin məlumatlar Braqq qanunundan istifadə etməklə korrelyasiya məsafəsini (D) təyin etməyə imkan verir. Bərk kristal maddələrdə bu məsafə kristal müstəvilər arasındakı məsafədir. Difraksiya modeli üçün faydalı olan rentgen şüalarının səpələnmə prosesləri çox qısa zaman ərzində baş verdiyindən, rentgen şüa difraksiyası maye quruluşun anlıq görüntüsünü təsvir edir. Beləliklə, kiçik və böyük bucaqlı Rentgen şüa difraksiyası (RŞD) kimi müxtəlif rentgen üsulları İM-lər daxilində qısa və uzun müddətli nizamlılığın tədqiqi üçün istifadə edilmişdir [31].

Genişləndirilmiş rentgen şüa absorbsiya üsulu ilə quruluşun tədqiqi əsasən ərimiş duzlarda iri həcmli quruluşu tədqiq etmək üçün istifadə edilən fərqli rentgen texnologiyasıdır. Bu üsul eyni zamanda həll olmuş hissəciklər ətrafındakı quruluşu müşahidə etmək üçün də əhəmiyyət kəsb edir. Bu üsulda, rentgen şüaları, müəyyən bir atomun ionlaşmasına imkan vermək üçün xüsusi seçilmiş çox dar enerji diapazonuna malikdir. Belə ki, bu üsul ilə ionların lokal quruluşu və hətta atomun oksidləşmə dərəcəsi

haqqında məlumat əldə edilə bilər. Rentgen şüaları həcmli ionlara malik İM-lərə nüfuz etmək üçün kifayət qədər enerjiyə malikdir. Bu səbəbdən metal ionlarının spesifik xüsusiyyətləri nəzərdən keçirilməlidir. Belə ki, metal ionu ətrafında koordinasiya quruluşu onların reaksiya qabiliyyətini tənzimləyə bilər və nəticədə separasiya, elektroçökdürmə və s. kimi proseslərdə İM-lərin elektrolit kimi istifadəsinə təsir edir. Sulu məhlullarda metal ionlarının əmələ gəlməsi yaxşı öyrənilmiş bir sahə olsa da, İM mühitində bu vəziyyət tamamilə fərqlidir və tədqiqinə ehtiyac duyulur.

Neytron difraksiyası üsulları RŞD-də alınmış nəticələri tamamlaya və neytron mənbəyinə olan tələbin praktiki bir məhdudiyət ola biləcəyinə baxmayaraq maye halda olan quruluşların tədqiqi üçün böyük əhəmiyyət kəsb edə bilər. RŞD-yə analoji olaraq İM, neytron şüasına məruz qoyulur və neytronların səpələndiyi bucaqlar, difraksiyanın qeyd olunmasına imkan yaradır. Bununla da quruluş barədə əldə edilə bilən məlumat adətən riyazi modelləşmə üsulu ilə təsdiqlənir.

Molekulun müxtəlif hissələrinin seçici şəkildə deuteriumlaşdırıldığı H/D izotopik əvəzetmə vasitəsilə əlavə məlumat əldə edilə bilər. Deuterium neytrona malik olduğundan, bu izotoplar fərqli neytron səpələnmə kəşklərinə malik olurlar və kationun fərqli hissələrini, məsələn, yalnız alkil zənciri və ya imidazolium fraqmentini qismən deuteriumlaşdıraraq müxtəlif materialların difraksiya nümunələrindəki fərqləri izləməklə hər bir qrupun səpələnməyə nisbi təsiri barədə əlavə məlumat əldə etmək mümkündür [21,32].

Eynilə, neytron reflektometri vasitəsilə quruluşməhləgəlmə barədə məlumat əldə edilə bilər və bu məlumatların H/D izotopik əvəzetmə ilə müqayisəli təhlili böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Neytron difraksiyası İM-lərində lokal quruluşu müəyyən etməklə yanaşı, maye daxilindəki ionların konformasiyasını araşdırmaq üçün də istifadə edilə bilər. İM-lərdə konformasiya tərzliyinin olması quruluşməhləgəlməyə təsir göstərməklə yanaşı ərimə temperaturunu da azalda bilər. Məsələn, [C₄mim]⁺ duzla-

rında n-butil fraqmenti trans vəziyyətdə mövcud ola bilər. Bu bərk fazada polimorflar yarada bilər, maye halda isə iki quruluş arasında anionun təbiəti, temperatur və digər parametrlərdən asılı olaraq tarazlıq yaranacaqdır. Eynilə, [NTf₂] anionu da ya sis-, ya da trans- konformasiyalarda ola bilər. Maye vəziyyətdə [C₁mim][NTf₂]-nin neytron difraksiyası anionun əsasən trans orientasiyada olduğunu göstərir, bərk fazada isə o sis-konformasiya şəklində mövcud olur [33,34]. Belə ki, [NTf₂]-nin digər duzları trans-orientasiyalı olur və bu olduqca qeyri adi hal hesab olunur. Bu maye quruluşun bərk quruluşdan tamamilə fərqli olduğu İM-nə nümunədir.

İonların fərqli istiqamətlərinin tədqiqi üçün Raman spektroskopiyasından da istifadə edilə bilər. Bu üsuldə neytron mənbəyi tələb olunmadığı üçün daha asan həyata keçirilir.

İQ-spektroskopiya və Raman spektroskopiyası İM-lərdə hidrogen rabitəsinin tədqiqi üçün əlverişli üsul hesab olunur [26]. Bu spektrlərin izahı üçün hesablama işləri də əhəmiyyət kəsb edir. İQ spektroskopiya üsulu həmçinin ion cütlərinin aşkarlanmasında istifadə olunur.

Beləliklə, hesablama üsulları (sıxlığın funksional nəzəriyyəsi) tərəfindən dəstəklənən bu qarşılıqlı təsirlərin təhlili pikosaniyədən kiçik zaman miqyasında İM-dəki ion cütlərinin varlığını göstərir və ion cütləşmə dərəcəsi temperaturdan asılı olaraq yüksəlir [35]. Bununla yanaşı, daha uzun müddətli qarşılıqlı təsirləri tədqiq edən mikrodalğalı dielektrik spektroskopiya üsulu İM-də uzunömürlü ion cütlüyünün tədqiqində heç bir nəticə verməmişdir [36]. Bu üsulla pikosaniyədən nanosaniyəyə qədər zaman ölçüsü miqyasında İM-də dielektrik xassələrini tədqiq etmək mümkündür. Analoji olaraq, ion cütlərinin NMR spektroskopiya üsulu ilə aşkarlanması üçün onların mikrosaniyələrlə millisaniyə arasında mövcud olmaları vacibdir. Beləliklə, İM-də hər hansı bir ion cütünün yalnız bir neçə pikosaniyə ərzində mövcud olması ehtimal olunur [37]. NMR üsulu İM-lərin dinamikasının tədqiqi və həmçinin molekullararası və molekul daxili hidrogen rabitəsi və $\pi - \pi$ qarşılıqlı təsirlərin araşdırılması üçün də istifadə edilə bilər.

Bununla yanaşı ionluluq dərəcəsinin təhlili zamanı ionların NMR impuls sahəsi gradienti vasitəsilə ilə ölçülən diffuziya sürəti ilə ionların aqreqasiya dərəcəsini ifadə edən ion keçiriciliyi arasında uyğunsuzluğun mövcud olmasını yadda saxlamaq lazımdır.

Eyni zamanda 2D NMR üsulu ilə, məsələn, imidazolium halqaları arasında qarşılıqlı əlaqəni araşdırmaqla lokal quruluşun və aprotion İM-lərində polyar sahələrin meydana gəlməsinin tədqiqi məlumdur [38].

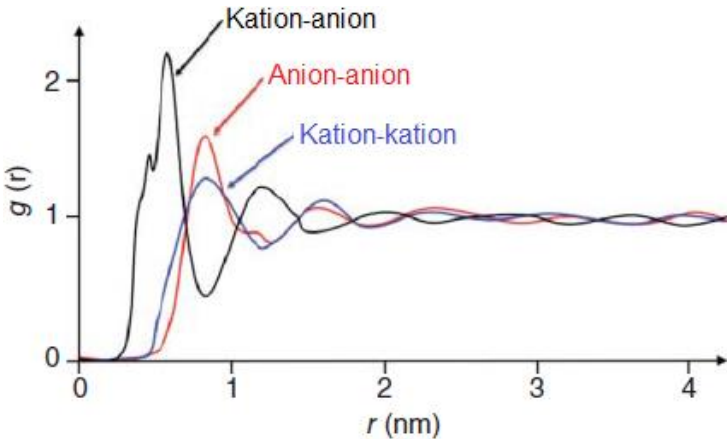
Proton ion mayelərində həm dinamikliyi, həm də quruluş-əmələgəlməni tədqiq etmək üçün fərqli NMR üsullarından istifadə edilmiş, ion cütlüyünün əmələ gəlməsinin və protonun dissosiasiya dərəcəsinin kationun və anionun təbiətindən asılı olduğu müəyyən edilmişdir [39]. Belə ion mayelərində protonun ^1H kimyəvi yerdəyişməsi (amin əsasına köçürüldüyü üçün $\delta\text{N-H}$ adlandırılır) proton köçürülməsinin enerjisi və dərəcəsi haqqında da məlumat verə bilər. Bu, İM-nin quruluşunu turşu/əsas tarazlığı nöqtəyi nəzərindən müəyyən edir [40].

2.5. İon mayelərinin quruluşlarının riyazi modelləşmə üsulu ilə tədqiqi

İM quruluşunun tədqiqi sahəsində aparılan müzakirələrdən görüldüyü kimi riyazi hesablama üsulu təcrübi məlumatların şərhində və İM-sistemləri daxilində təşkil olunmaya gətirib çıxaran müxtəlif qarşılıqlı təsirlər barədə daha dəqiq bir təsəvvür əldə edilməsində mühüm rol oynayırdır [31]. Kompüter imkanlarının genişləndirilməsi İM-nin quruluşlarının modelləşməsi üçün daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Kvant-kimyasına əsaslanan üsullar modelləşməyə daxil edilə biləcək atomların sayı baxımından məhdud tətbiq olunan üsuldur. Bu üsullar adətən yalnız lokal qarşılıqlı təsirlər, məsələn hidrogen rabitəsi şəbəkələrinin varlığı barədə deyil, həm də ionlararası hidrogen rabitələri barədə məlumat vermək üçün istifadə olunur. Bununla yanaşı kvant kimya hesablamaları ionların elektron xüsusiyyətlərinə əsaslandığından

bu məlumatların əldə edilməsində ən dəqiq üsul hesab olunur. Bu üsul, məsələn, anionların ətrafındakı kationların yönəldilməsi və əksinə hansı konformasiyaların daha böyük üstünlüyə malik olması barədə (məsələn, $[C_4mim]^+$ -in fərqli polimorfları) məlumat verə bilər. Lakin, belə modelləşmə ion cütləri və ya kiçik klasterlərlə məhdudlaşır.

Riyazi modelləşmədə ionlar arasında yük ötürülməsinə imkan verən şərtlərin nəzərə alınması vacibdir. Çünki bunlar olmadan elektrostatik qarşılıqlı təsirlər reallıqdan yüksək qiymətləndirilə bilər. Bundan əlavə, dispersiya qüvvələrini daxil etməklə modelləşmədə ümumi qarşılıqlı enerjini daha dəqiq hesablamaq olur [12, 41]. Əslində, bu hesablamalar ion cütündə qarşılıqlı enerji əlaqəsi, dispersiya qüvvələri və bir çox İM-nin ərimə temperaturları arasında yaxşı korrelyasiyanın olduğunu göstərmişdir. Molekulyar Dinamika simulyasiyasından əldə edilən əsas məlumat ən yaxın qonşuların və quruluş əldə olunduğu halda növbəti qonşuların yerləşməsidir. Bu, nümunə şəkil 2.3-də radial paylama funksiyaları (RPF) kimi göstərilmişdir [42].



Şəkil 2.3. $[C_6mim][NTf_2]$ İM üzərində aparılan tədqiqatlar əsasında çəkilmiş radial paylanma funksiyası sahəsi

Şəkildə RPF sahəsi anionun mərkəzi azot atomu ilə imidazolium kationunun kütlə mərkəzi arasında götürülür. Qara xətt – kation-anion, qırmızı xətt – anion-anion, mavi xətt – kation-kation əlaqələrini göstərir. Şəkildə polyar şəbəkənin əks işarəli ionlarının xarici sferaları arasındakı əlaqəni itirmədən bir neçə nanometrə qədər uzandığı aydın görünür [42].

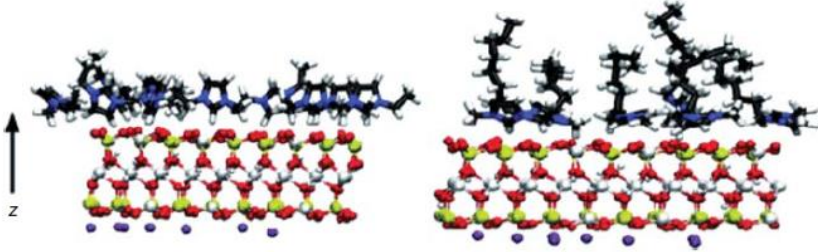
Tam amorf bir sistemdə, radial paylanma funksiyasında bir pik müşahidə olunmur, belə ki, kationun ətrafındakı anionların mövqeyi zamanla ortalama olduqda tamamilə təsadüfi görünür. Bu səbəbdən RPF-dəki piklər yüksək ehtimalla anionun kationdan eyni məsafədə yerləşməsinə əks etdirir.

2.6. İon mayələrinin bərk səthdə və izolə olunmuş fəzada ion quruluşu

Həcmə böyük İM-də uzun müddətli bir quruluşun meydana gəlməsi üçün hərəkətverici qüvvə ilk növbədə amfifil ionlar, yəni hidrofob və hidrofil hissələri olan polyar və qeyri-polyar fragmentlər arasındakı qarşılıqlı əlaqəni maksimum dərəcədə artırmaq və beləliklə enerjini minimuma endirməkdən ibarətdir.

Bununla yanaşı iri həcmli İM-də təsir edən qüvvələrin təsir müddətinin və “səth quruluşunun” hansı məsafədən (kütlədəkindən fərqli olduqda) həcmə nüfuz etməsinin İM-nin təbiətindən, səth və digər xarici amillərdən asılı olacağını nəzərə almaq lazımdır. Belə ki, temperatur dəyişikliyi və ya bərk səthlər üçün potensial və ya maqnit sahə qradientlərinin tətbiqi də əsas amil kimi nəzərəcarpacaq dərəcədə təsir göstərə bilər. Bu amilləri araşdırmaq üçün ilk növbədə bərk səthlərin nəzərdən keçirilməsi daha çox praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Çünki İM-lərin kataliz, elektrokimya sahəsində, sürtkü yağı kimi istifadə edilməsi və digər tətbiq sahələri xüsusilə bərk fazanın olması ilə əlaqəlidir. Bununla yanaşı, İM-lərin qaz və maye interfeyslərinə istiqamətlənməsinin ətraflı tədqiqi də maraq doğurur [2, 43-45]. Müəyyən edilmişdir ki, İM-də səthdə elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvələri dəyişən yük strukturunun əmələ gəlməsində enerjini minimuma

endirmək üçün hərəkətverici qüvvə ola bilər. Beləliklə, İM səthindəki yükədən asılı olaraq əsasən kation və ya anionlar əsasında laylar əmələ gətirirlər. Bunun ardınca həcmdə paylanmış əks yüklər alternativ layların alınmasını təmin edir. Bununla yanaşı bu layların morfolojiyası və həcmdə hansı səviyyədə paylanması həm İM-nin, həm də səthin təbiətindən asılıdır. Məsələn, MD modelləşmə üsulu göstərmişdir ki, mənfi yüklü, laylı quruluşa malik mineral alümosilikallar qrupu (mika) səthində adsorbsiya olunmuş $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ İM duzlarının alkil zəncirinin uzunluğundan asılı olaraq, kation alkil zəncirlər səthə ya paralel, ya da perpendikulyar olaraq düzülürlər (şəkil 2.4) [46].



Şəkil 2.4. Mika üzərində adsorbsiya olunmuş ion maye- $[C_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (solda) və $[C_8\text{mim}][\text{NTf}_2]$ (sağda) təbəqəsinin yan görünüşü (kation atomları əsasən göy və ya qara, mika substratının atomları qırmızı, sarı və bənövşəyidir)

İri həcmli bərk maddələrdən fərqli olaraq, bərk interfeyslərdə İM-lərin quruluşəmələgəlməsinə dair tədqiqatların böyük bir hissəsi, kiçik hissəciklərlə qarşılıqlı təsirlərin müəyyənədiçi rolunun araşdırılmasına həsr olunmuşdur. Məsələn, İM-lərdəki silisium hissəcikləri günəş şüalarına həssas boya kameraları üçün bərk elektrolitlər hazırlanmasında gel əmələgətirici kimi, metal nanohissəciklər isə kataliz üçün istifadə olunur. Qeyd etmək vacibdir ki, bu nanomaterialların bəzilərinin ölçüləri əvvəllər müzakirə edilmiş iri həcmli İM daxilində heterogen quruluş ölçüsünə uyğun ola bilər. Bu, nanomaterialın bu sahələrin, domenlərin birində üstünlük təşkil etməsi və ya hidrogen rabitəsinin miqdarının artması, $\pi-\pi$ qarşılıqlı təsirləri, polyarlaşma effektləri və

digər səbəblərdən heterogen domenlərin ölçüsünün və təbiətinin dəyişilməsi ilə nəticələnə bilər. Beləliklə, sistemə kiçik hissəciklərin əlavə edilməsi İM-nin reaksiya qabiliyyətini, elektrokimyəvi xüsusiyyətlərini və s. dəyişdirə bilər. Bununla yanaşı, son dərəcə kiçik, qeyri müntəzəm səthlərdə qarşılıqlı təsirlərin təcrübi və nəzəri araşdırılması iri həcmli interfeyslə müqayisədə daha çətinidir.

İM-nin səthi islatma qabiliyyəti İM ilə səth arasındakı əlaqələndirici qüvvələr və ion mayesində kogeziya qüvvələri arasındakı tarazlıq ilə təyin olunur. Bu keyfiyyət onların sürtkü yağları kimi tətbiqində əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, tətbiq olunan elektrik sahəsinin təsiri altında bir səthin nəmləndirilməsi vacibdir. Bu da öz növbəsində İM-lərin elektrodun zəif elektroləndirmə effektinin tələb olunduğu cihazın daxili müqavimətini artırma biləcəyi batareya tipli cihazlarda tətbiqinə təsir göstərə bilər.

Yüklü səthdə, məsələn, hər hansı bir elektrodda, ionların düzülüşü, interfeysin əmələ gətirdiyi, ölçülə bənzər, böyük bir həcm kimi özünü göstərən, ikiqat təbəqəni təmsil edir. Bu isə, kondensatorlarda və digər elektrokimyəvi cihazlarda İM-lərin istifadəsi üçün nəzərəçarpan dərəcədə əhəmiyyətli nəticədir [2,5]. İkiqat elektrik təbəqəsinin aydınlaşdırılması elektrokimyəvi ilə məşğul olan mütəxəssislər üçün mühüm əhəmiyyət kəsb edir və burada hesablama tədqiqatları ilə əlaqələndirilmiş spektroskopik və elektrokimyəvi üsulların birlikdə tətbiqi daha məqsədəuyğundur [5].

Həm yüklü həm də yüksüz səth quruluşunun tədqiqi üçün istifadə olunan təcrübi üsulda kütlə üçün istifadə olunan üsullardan fərqli bir yanaşma tələb olunur. Məsələn, rentgen və neytron üsulları əks etdirmə qabiliyyətinin göstəricisi kimi həyata keçirilir.

Molekulyar Dinamika simulyasiyası ilə dəstəklənən rentgen şüalarının sərhəddə yayılmasından istifadə etməklə [C₄mim][NTf₂] tərkibli İM birləşməsinin tədqiqi, imidazolium əsaslı İM-nin yüklənməmiş qrafen səthlərində kation/anion təbəqəsinin sıx bir səth qatına malik olduğunu və imidazolium katio-

nu ilə qrafen arasında π - körpü əlaqəsinin olduğunu göstərmişdir. Yüklənmiş laylı mineral alümosilikat səthində İM həcm üzrə daha çox uzanan (3,5 nm) kation/anion təbəqəsi ilə düzülür [47]. Səth quruluşlarının təcrübi xarakteristikası mürəkkəb olur. Çünki digər parametrlər arasında yaxşı xarakterizə olunan, kimyəvi və morfoloji baxımdan homogen bir səth tələb olunur. Beləliklə, laylı mineral alümosilikat, silisium və ya yüksək dərəcədə pirolitik qrafit kimi səthlər atom qüvvə mikroskopiyası üsulu ilə tədqiq olunur və hər biri fərqli səth quruluşları verir.

İzolə olunmuş fəzada ion quruluşu. İM-lərin səth daxilinə yerləşməsi ilə əlaqədar onların səth üzərində (iri həcmli və ya nanoölçülü) strukturlaşma prosesində əlavə strukturlaşdırıcı effektlər və strukturlaşma dinamikasının dəyişməsi müşahidə edilə bilər [48,49]. “Məhdudiyət” termini materialın məsamələrinin ölçüləri İM ionlarının ölçülərindən on dəfə çox olduqda tətbiq olunur. Material nizamlı və ya nizamsız, bir, iki və ya üç ölçülü (məs., lövhələr, silindrlər və ya məsaməli, boşluqlara malik şəbəkə) məsamələrə malik ola bilər. Bu sistemdə məhdudiyətin İM-nin quruluşuna təsir dərəcəsi ölçülərdən, yəni İM-nin hansı hissəsinin səthlə qarşılıqlı əlaqədə olmasından və nə qədər “həcmə” malik olmasından asılı olacaqdır. Ən kiçik boşluqlarda (məkanlarda), ionlar bir daxili divarla qarşılıqlı əlaqədə olmaqla xassələrə və dinamikaya böyük təsir göstərə bilər. İM-nin izolə edilməsi ərimə temperaturunu onun təbiətindən, materialından və məsamə ölçüsündən asılı olaraq dəyişə bilər. Termiki stabilliyə təsir-dəyişmənin maqnitudu və istiqaməti izolyasiya materialından asılıdır. Əlbəttə ki, İM-lər materialların daxilində analiz edildiyinə görə izolyasiyanın təsirini qiymətləndirmək çətindir. Bu tədqiqatlarda NMR, İQ və Raman spektroskopik analiz üsulları ən çox istifadə olunan üsullardır. İM-lərin izolə edilməsi elektrokimyəvi cəhətdən aktiv səth sahəsini təmin etmək məqsədilə hazırlanmış məsaməli elektrodlarla birgə istifadə baxımından elektrokimyəvi cihazlarda (məsələn, elektrokimyəvi kondensatorlarda, o cümlədən super kondensatorlarda) tətbiqinə görə xüsusilə mühüm əhəmiyyətə malikdir [5].

2.7. İon mayelərinin quruluşlarının onların reaksiya qabiliyyətinə təsiri

İon mayeləri geniş miqyasda dəyişən quruluş effekti nümayiş etdirə bilirlər. Bu da onların reaksiya qabiliyyətinə və tətbiq sahələrinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Quruluşun İM-nin özlülük, keçiricilik və s. kimi fiziki xassələrinə və dinamikasına təsir etməsindən əlavə, quruluşəmələgəlmə həcm üzrə və ya interfeysdə İM-nin sintetik mühit kimi roluna da təsir edə bilər. İM-nin separasiya və həllolmada istifadəsinə olan böyük marağı nəzərə alaraq, onların quruluşunun, məsələn sellülozanın həllolması və ya həlledicinin separasiyası prosesində rolunu başa düşmək vacibdir. Məsələn, İM-nin MD modelləşdirilməsini heksan və su kimi həlledicilərin polyar və qeyri polyar domenlərlə qarşılıqlı təsirlərini göstərmək üçün istifadə etmək olar [50].

İM-nin sintezdə istifadə edilməsinə gəldikdə, onlar ion xarakterli olduğu üçün, yüklənmiş səthlərlə güclü elektrostatik qarşılıqlı əlaqələrə daxil ola bilirlər ki, bu da böyüməkdə olan metal nanohissəciklər kimi polyar səthli materiallarla stabilləşməyə imkan verir. Nanohissəciklər və İM-ləri arasında stabil dispers sistemlərin əmələ gəlməsinə imkan yarada biləcək digər qarşılıqlı təsirlərə hidrogen rabitəsi və Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirləri daxildir. Aqlomerasiyanın qarşısını almaq və ölçülərin dar paylanmasına nail olmaq üçün nanohissəciklərin stabil dispersiyasına nail olmaq vacibdir. Beləliklə, bu qüvvələr, o cümlədən Kulon stabilləşməsi müxtəlif metal oksid hissəciklərinin, metal nanohissəciklərinin və digər heterogen katalizator materiallarının yaranması üçün faydalıdır [3].

Bundan əlavə, yaranmış nanohissəciklərin ölçüsünün İM-dəki polyar sahələrin ölçüsü ilə tənzimləmə biləcəyini düşünmək maraqlıdır. Bu yanaşma nanohissəciklərin ölçüsünə nəzarət etmək üçün molekulyar həlledicilərdə və ya suda səthi aktiv maddələrin istifadəsi ilə əlaqədar müəyyən edilmiş nəzəriyyəyə uyğundur. Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar əsasında təmiz İM və ya ion maye kristallarından istifadə edilən tədqiqat-

larda, ionların ölçüsü (və beləliklə, əldə edilən domen quruluşlarının ölçüsü) ilə əmələ gələn nanohissəciklərin ölçüləri arasında korrelyasiya təklif edilmişdir [1,3,51,52]. Bundan əlavə qeyd etmək lazımdır ki, bəzi İM-ləri (amfifil İM) su və ya digər həlledicilərdə öz-özünə müəyyən quruluşlara toplana bildiyi təqdirdə, bu İM-dən öz-özünü yığma prosesində həlledici kimi istifadə etmək olar [53].

İM-nin digər tətbiq sahələrinə gəldikdə, ionların təbiətindən, kationdakı alkil zəncirinin uzunluğundan asılı olaraq polyar və qeyri-polyar tərkiblərin ayrılması üçün istifadə edilə bilər. İM-lərində nanohissəciklərin sintezi və bunun İM quruluşundan necə asılı olduğu heterogen materialların sintezinə bir nümunədir. Bu zaman İM-nin quruluşməhləgətirmə prosesinin homogen sistemə və reaksiya qabiliyyətinə təsiri də nəzərə alınır. Bununla yanaşı, üzvi reaksiya mexanizmlərinə, reaksiya sürətinə, seçiciliyə və s. saysız-hesabsız həlledicilərin fərqli təsiri, İM-lərin quruluş heterogenliyinin rolunu konkret şəkildə müəyyən etməyi çox çətinləşdirir. Onların ion təbiəti və bununla əlaqəli elektrostatik qarşılıqlı təsirlər reagentin həll olmasını yaxşılaşdırır. Bu zaman reagentlərin ənənəvi molekulyar həlledici mühitdə mümkün olmayan ion mübadilə (kation və ya anionları ilə) reaksiyaları baş verə bilər [54]. Kation zəncirinin uzunluğundakı dəyişikliklər İM daxilindəki polyar və qeyri-polyar sahələrin həcmi dəyişdirərsə, bu fərqli sahələrdə reagentlərin qatılığını da dəyişdirəcəkdir. Bundan əlavə əgər reagentlər və reaksiya məhsulları əsasən müxtəlif ion maye sahələrinə bölünmüş olarsa, o zaman bu heterogen quruluş yəqin ki, reaksiyanın entalpiyasına və ya entropiyasına kifayət qədər təsir edə bilər. Bu mübahisəli nəzəriyyə bu sahədə aparılan tədqiqatların və müzakirələrin genişləndirilməsini tələb edir [3].

Ədəbiyyat siyahısı

1. Hayes R., Warr G.G., Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids // *Chem. Rev.* –2015. –Vol.115. –№ 13. –P. 6357–6426.
2. Freyland W. *Ionic Liquids Uncoiled*, John Wiley & Sons, Inc.2012. P.29–50.
3. Weber C.C., Masters A.F., Maschmeyer T. Structural features of ionic liquids: consequences for material preparation and organic reactivity // *Green Chem.* –2013. –Vol.15. –№ 10. –P.2655–2679.
4. Hayes R., Wakeham D., Atkin R. *Ionic Liquids Uncoiled*. John Wiley & Sons, Inc. 2012. P. 51–85.
5. Fedorov M.V., Kornyshev A.A. Ionic liquids at electrified interfaces // *Chem. Rev. (Washington, DC)*.–2014.–Vol.114. –№ 5. –P.2978–3036.
6. MacFarlane D.R., Forsyth M., Izogorodina E.I. *et al.* On the concept of ionicity in ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2009. –Vol.11. – № 25. –P.4962–4967.
7. Watanabe M., Tokuda H. *Ionic Liquids Further Uncoiled* // Wiley Blackwell. 2014. P.217–234.
8. Fraser K.J., Izogorodina E.I., Forsyth M. *et al.* Liquids intermediate between “molecular” and “ionic” liquids: liquid ion pairs // *Chem. Commun. (Cambridge, UK)*. –2007.–Vol.37. –P.3817–3819.
9. Angell C.A., Xu W., Yoshizawa-Fujita M. *et al. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. John Wiley & Sons, Inc. 2011. P. 5–31.
10. Earle M.J., Esperanca J.M.S.S., Gilea M.A. *et al.* The distillation and volatility of ionic liquids // *Nature*. –2006. –Vol. 439. –№ 7078. –P.831–834.
11. Neto B.A.D., Meurer E.C., Galaverna R. *et al.* Vapors from ionic liquids: reconciling simulations with mass spectrometric data // *J. Phys. Chem. Lett.* –2012. –Vol.3. –№ 33. –P. 3435–3441.

12. Kirchner B., Holloczki O., Canongia Lopes J.N., Padua A.A.H. Multiresolution calculation of ionic liquids // *WIREs Comput. Mol. Sci.* –2015. –Vol.5. –№ 2. –P.202–214.
13. Leal J.P., Esperanza J.M.S.S., Minas da Piedade, M.E. *et al.* The nature of ionic liquids in the Gas phase // *J. Phys. Chem. A.* –2007. –Vol.111. –№28. –P.6176–6182.
14. Zhao W., Leroy F., Heggen B. *et al.* Are there stable Ion-pairs in room-temperature ionic liquids? Molecular dynamics simulations of 1-n-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate // *J. Am. Chem. Soc.* –2009. –Vol.131. –№ 43. –P.15825–15833.
15. Holloczki O., Malberg F., Welton T., Kirchner B. On the origin of ionicity in ionic liquids. Ion pairing versus charge transfer // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2014. –Vol.16. – № 32. –P.16880–16890.
16. Chen S., Zhang S., Liu X. *et al.* Ionic liquid clusters: structure, formation mechanism, and effect on the behavior of ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2014. –Vol.16. –№ 13. –P.5893–5906.
17. Triolo A., Russina O., Fazio B. *et al.* Morphology of 1-alkyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquids // *Chem. Phys. Lett.* –2008. –Vol. 457. –P. 362–365.
18. Hayes R., Imberti S., Warr G.G., Atkin R. Amphiphilicity determines nanostructure in protic ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2011. –Vol 13. –№ 8. –P.3237–3247.
19. Russina O., Triolo A., Gontrani L., Caminiti R. Mesoscopic structural heterogeneities in room-temperature ionic liquids // *J. Phys. Chem. Lett.* –2012. –Vol 3. –№ 1. –P.27–33.
20. Hardacre C., Holbrey J.D., McMath S.E.J. *et al.* Structure of molten 1,3-dimethylimidazolium chloride using neutron diffraction // *J. Chem. Phys.*–2003. –Vol.118. –№1. –P.273–278.
21. Hardacre C., Holbrey J.D., Mullan C.L. *et al.* Small angle neutron scattering from 1-alkyl-3-methylimidazolium hex-

- afluoro-phosphate ionic liquids ([Cnmim][PF₆], n=4, 6, and 8) // *J. Chem. Phys.* –2010. –Vol.133. –№7
22. Annapureddy H.V.R., Kashyap H.K., De Biase P.M., Margulis C.J. What is the origin of the prepeak in the X-ray scattering of imidazolium-based room-temperature ionic liquid // *J. Phys. Chem. B.* –2010. –Vol.114. –№50. –P.16838–16846.
 23. Mizuhata M., Maekawa M., Deki S. Ordered structure in room temperature molten salts containing aliphatic quaternary ammonium ions // *ECS Trans.* –2007. –Vol.3. –№35. –P.89–95.
 24. Greaves T.L., Kennedy D.F., Mudie S.T., Drummond C.J. Diversity observed in the nanostructure of protic ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* –2010. –Vol.114. –№ 31. –P.10022–10031.
 25. Binnemans K. Ionic liquid crystals // *Chem. Rev.* –2005. –Vol.105. –№11. –P. 4148–4204.
 26. Fumino K., Peppel T., Geppert-Rybczynska M. *et al.* The influence of hydrogen bonding on the physical properties of ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2011. –Vol 13. –№ 31. –P. 14064–14075.
 27. Skarmoutsos I., Welton T., Hunt P.A. The importance of timescale for hydrogen bonding in imidazolium chloride ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2014. –Vol.16. –№8. –P.3675–3685.
 28. Abdul-Sada A.a.K., Greenway A.M., Hitchcock P.B. *et al.* Upon the structure of room temperature halogenoaluminate ionic liquids // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* –1986, –Vol.24. –P. 1753–1754.
 29. Hunt P.A., Ashworth C.R., Matthews R.P. Hydrogen bonding in ionic liquids // *Chem. Soc. Rev.* –2015. –Vol.44. –№ 5. –P.1257–1288.
 30. Roth C., Peppel T., Fumino K. *et al.* The importance of hydrogen bonds for the structure of ionic liquids: single-crystal X-ray diffraction and transmission and attenuated total reflec-

- tion spectroscopy in the terahertz region // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2010. –Vol.49. –№ 52. –P.10221–10224.
31. Hardacre C., Hunt, P.A., Maginn, E.J. *et al.* *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008. P.175–264.
 32. Hardacre C., Holbrey J.D., Nieuwenhuyzen M., Youngs T.G.A. Structure and solvation in ionic liquids. *Acc. Chem. Res.* –2007. –Vol.40. –№11. –P.1146–1155.
 33. Deetlefs M., Hardacre C., Nieuwenhuyzen M. *et al.* Liquid structure of the ionic liquid 1,3-dimethylimidazolium Bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. –Vol.110. – № 24. –P.12055–12061.
 34. Holbrey J.D., Reichert W.M., Rogers R.D. Crystal structures of imidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ‘ionic liquid’ salts: the first organic salt with a cis-TFSI anion conformation // *Dalton Trans.* –2004. –Vol.15. –P.2267–2271.
 35. Kuddermann T., Wertz C., Heintz A., Ludwig R. Ion-pair formation in the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium Bis(triflyl)imide as a function of temperature and concentration // *Ch emPhysChem.* –2006. –Vol.7. –№ 9 –P.1944–1949.
 36. Daguene C., Dyson P.J., Krossing I. *et al.* Dielectric response of imidazolium-based room-temperature ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* –2006. –Vol.110, –№ 25. –P.12682–12688.
 37. Weingrtnr H. Understanding ionic liquids at the molecular level: facts, problems, and controversies // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. –Vol.47. – №4. – P.654–670.
 38. Mele A., Romanr G., Giannone M. *et al.* The local structure of ionic liquids: cation–cation NOE interactions and internuclear distances in neat [BMIM][BF₄] and [BDMIM][BF₄] // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2006. –Vol.45. –№7. –P.1123–1126.
 39. Judeinstein P., Iojoiu C., Sanchez J.-Y., Ancian B. Proton conducting ionic liquid organization as probed by NMR: self-

- diffusion coefficients and heteronuclear correlations // *J. Phys. Chem. B.* –2008. –Vol.112. –№12. –P.3680–3683.
40. Angell C.A., Byrne N., Belieres J.P. Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: physical chemistry and applications // *Acc.Chem. Res.*–2007. –Vol.40. –№11. –P.1228–1236.
 41. Izgorodina E.I., Golze D., Maganti R. *et al.* Importance of dispersion forces for prediction of thermodynamic and transport properties of some common ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. –Vol.16. –№16. –P.7209–7221.
 42. Shimizu K., Bernardes C.E.S., Lopes J.N.C. The complex structure of ionic liquids at an atomistic level: from “red-and-greens” to charge templates // *Pure Appl. Chem.*–2014. – Vol.86. – №2. – P.119–133.
 43. Welton T. *Supported Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2014. P.11–36.
 44. Grenoble Z., Baldelli S. *Supported Ionic Liquids*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2014.P.145–176.
 45. Lovelock, K.R.J. Influence of the ionic liquid/gas surface on ionic liquid chemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2012. – Vol. 14. – № 15. – P.5071–5089.
 46. Singh P.R., Balasubramanian S. Orientational ordering of ionic liquids near a charged mica surface // *ChemPhysChem.* – 2012. –Vol.13.– №7.–P.1764–1771.
 47. Zhou H., Rouha M., Feng G. *et al.* Nanoscale perturbations of room temperature ionic liquid structure at charged and uncharged interfaces // *ACS Nano.* –2012. –Vol.6. –№11. – P.9818–9827.
 48. Perkin S. Ionic liquids in confined geometries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. – Vol.14. – №15. –P.5052–5062.
 49. Singh M.P., Singh R.K., Chandra S. Ionic liquids confined in porous matrices: physicochemical properties and applications // *Prog. Mater Sci.* –2014. –Vol. 64. – P.73–120.
 50. Canongia Lopes J.N., Costa Gomes M.F., Pdua A.A.H. Nonpolar, polar, and associating solutes in ionic liquids // *J.*

- Phys. Chem.B.* – 2006.– Vol.110. – № 34.– P.16816–16818.
51. Yang M., Campbell P.S., Santini C.C., Mudring A.-V. Small nickel nanoparticle arrays from long chain imidazolium ionic liquids // *Nanoscale.* –2014. – Vol.6.– № 6. – P.3367–3375.
52. He Z., Alexandridis P. Nanoparticles in ionic liquids: interactions and organization // *Phys. Chem. Chem. Phys.*– 2015. – Vol.17. – № 28. –P.18238–18261.
53. Greaves T.L. Drummond C.J. Solvent nanostructure, the solvophobic effect and amphiphile self-assembly in ionic liquids // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol.42. – №3. –P.1096–1120.
54. Weber C.C., Masters A.F., Maschmeyer T. Pseudo-encapsulation-nanodomains for enhanced reactivity in ionic liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2012. –Vol.51.– №46. – P.11483–11486.

FƏSİL III

İON MAYELƏRİNİN BƏZİ FİZİKİ VƏ TERMİKİ XASSƏLƏRİ

İM-lərə xas unikal xüsusiyyətlərə əsaslanan fərqli tətbiq sahələri və bu tətbiq sahələrinin genişləndirilməsi İM-nin ətraflı şəkildə təhlilini tələb edir. Bu isə öz növbəsində xassələri yaxşılaşmış yeni tərkib ion mayelərinin alınmasını təmin edən anion və kationların fərqli kombinasiyasına əsaslanan tərkiblərin alınması istiqamətində aparılan tədqiqatların genişlənməsinə və istehsal həcmünün artmasına imkan verəcəkdir.

İM-lərin termo-fiziki xüsusiyyətləri barədə dəqiq məlumat onların müxtəlif tətbiq sahələrinə uyğunluğunu qiymətləndirmək üçün vacib şərtidir. Məsələn, hansı səbəbdən bəzi ion mayeləri digərlərinə nisbətən daha yüksək elektrik keçiriciliyinə malikdir və bu ionların diffuziya sürəti ilə necə əlaqədardır?. Nə üçün İM-ləri geniş diapazonlu özlülüyə malikdir və bunu hansı quruluş xüsusiyyətləri müəyyən edir?. Bunları nəzərə alaraq bu bölmədə ion mayelərinin özlülüyü, buxar təzyiqi, nəqləmə xassələri, termiki parçalanması və digər xüsusiyyətləri nəzərdən keçirilərək qarşıya çıxan bu tip suallara aydınlıq gətiriləcəkdir.

3.1. İon mayelərinin özlülüyü

İon maye mühitində həllolmaya və ya dispersiya olunmuş hissəciklərin diffuziyasına ion mayeləri güclü təsir göstərdiyindən özlülük bu sistemin mühüm xüsusiyyətlərindən biri hesab olunur. İM-nin özlülüyünə adətən kationun və anionun təbiəti, ölçüləri, hidrogen rabitəsi və ionların simmetriyası kimi amillər həlledici təsir göstərir. İon mayeləri sahəsində aparılan tədqiqatların ən önəmli özəlliklərindən biri çox aşağı özlülüyün əldə edilməsidir. Belə ki, aşağı özlülük yüksək ion nəqlini təmin etməklə elektrokimyəvi cihazların göstəricilərini daha da yaxşılaşdırmaqla yanaşı, elmi tədqiqatlarda müxtəlif məqsədlər üçün,

eləcə də kommersiya məqsədli proseslər üçün maye halda istifadəni asanlaşdırır.

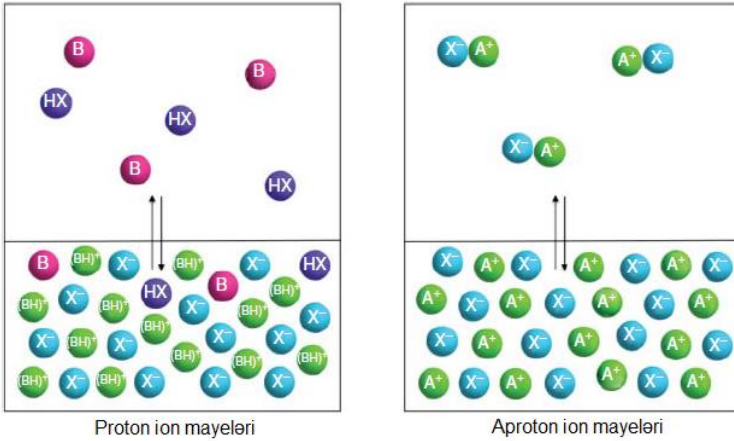
İM-nin özlülüyü digər həlledicilərə nisbətən, məsələn su ilə müqayisədə nəzərəçarpacaq dərəcədə, ən azı 10 dəfə yüksək olur (yağın, hətta balın axıcılığına yaxın). Buna səbəb İM molekulunda Van-der-Vaals qüvvələri, hidrogen rabitəsi və Kulon qüvvələri kimi molekullararası güclü qarşılıqlı təsirlərin olmasıdır. İM-nin molekulyar həlledicilərlə qarışdırılması özlülüyü azaltmaq üçün ən effektiv üsul hesab olunsa da, bu buxar təzyiqinin artmasına, alovlanmaya meyilliliyə və elektrokimyəvi stabilliyin azalmasına səbəb olur. İon mayelərinin digər xassələrində olduğu kimi, özlülüyün təcrübi ölçülməsi zamanı təmiz, quru ion mayesi və inert mühit tələb olunur. Bu məqsədlə istifadə ediləcək viskozimetr seçimi İM-lərin Nyuton və ya qeyri Nyuton davranışları nəzərə alınaraq həyata keçirilir [1,2]. İon mayeləri özlərini Nyuton mayeləri kimi apardıqda, özlülük kürə, kapilyar və ya digər viskozimetrlər vasitəsilə dəqiq ölçülə bilər. İon mayesinin qeyri Nyuton özlülüyünü qiymətləndirmək məqsədilə rotasiya viskozimetrindən istifadə edilir.

Hazırda istifadə olunan maqnit-rezonans üsulu suspenziyalaşdırılmış nanohissəciklərin iştirakı ilə və ya iştirakı olmadan ion mayelərinin real davranışları barədə geniş məlumat əldə etməyə imkan verən tədqiqat üsulu hesab olunur [3]. Bu üsul İM-nin real davranışları, həmçinin İM-nin maye quruluşunun nizamlılıq effekti ilə əlaqələndirilə bilər [4,5].

3.2. İon mayelərinin buxar təzyiqi

İM-nin tətbiqində buxar təzyiqi praktiki əhəmiyyət kəsb edən fiziki xüsusiyyətlərdən biri hesab olunsa da geniş tədqiq edilməmişdir. Məsələn, bu göstəricinin ion mayesinin təbiətindən asılılığı və “nəzərəçarpmayan” buxar təzyiqi dedikdə nəyin nəzərdə tutulduğu tam aydın deyil. Bu sahədəki ilk anlayışın əksinə olaraq Erli və əməkdaşları göstərmişlər ki, bəzi aproton ion mayeləri faktiki olaraq distillə oluna bildiklərindən nəzərəçarpan

buxar təzyiqinə malik olurlar [6]. Temperaturun funksiyası olaraq buxar təzyiqinin ölçülməsi üsulu kimi Knudsen effuzion aparatının və kvars kristalının mikro tarazlığının kombinasiyasını göstərmək olar [7,8]. Qeyd etmək lazımdır ki, aproton ion mayələrinin buxar təzyiqi proton İM-nin buxar təzyiqindən əsaslı şəkildə fərqlidir. Belə ki, proton ion mayələrində bu proses tərkibdəki turşu və əsasın neytral molekullar kimi buxarlanaraq qaz fazasına keçməsi ilə baş verir (şəkil 3.1.) [9].



Şəkil 3.1. Qaz fazasında proton ion mayələri ilə sıx əlaqəli ion cütləri şəklində mövcud olan aproton ion mayələri arasındakı fərqin təsviri

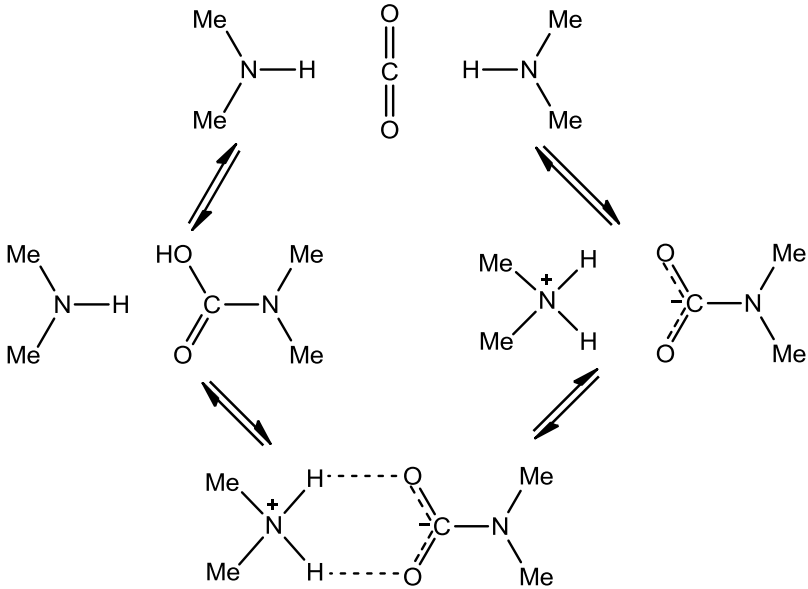
Hal-hazırda belə hesab olunur ki, aproton ion mayələri qaz fazasında güclü şəkildə assosiasiya olunmuş ion cütləri şəklində mövcuddur. Bu həm təcrübi, həm də nəzəri hesablamalarla təsdiqlənmişdir [10,11]. İon mayələrinin buxarlanma entalpiyası haqqında məlumat da maye fazada olan ionlar arasındakı qarşılıqlı təsirin gücünü anlamağa imkan verir.

Aproton İM-ləri çox vaxt nəzərəcarpmayan buxar təzyiqinə malik birləşmələr kimi xarakterizə edilsə də, $[C_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$ kimi bəzi ion mayələrinin (burada $n = 2, 4, 6, 8, 10, 12$ və 16) distillə oluna bilməsi də qeyd edilmişdir. Bu, müəyyən bir temperaturda, İM-nin maye fazasında ionlararası güclü qarşılıqlı təsirləri

aradan qaldıra bilən enerjinin kifayət qədər olduğunu və buxarlanmaya imkan verdiyini göstərir. Bundan əlavə, bu ionlar soyuldulduqda ion maye fazanı təkrar formalaşdırmaq üçün parçalanmadan kondensləşə bilirlər. Bu kəşf açıqlandıqdan sonra parçalanmadan buxarlana bilən İM-lərin müəyyənləşdirilməsinə və qaz fazasında olan İM-nin təbiətinin tədqiqinə böyük maraq yaranmışdır [9,12]. Temperaturun təsiri ilə ion mayelərinin buxarlanma tendensiyası mühüm təcrübi əhəmiyyətə malikdir. İM-nin termodinamiki cəhətdən modelləşdirilməsi üçün ΔH_{bux} parametri də əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, bu parametr maye fazada ionlar arasındakı qarşılıqlı təsirlərin gücünü izah etməyə imkan verir.

İon mayelərinin binar qarışıqlarının da buxarlanması mümkündür. Bu halda ilkin olaraq daha uçucu neytral ion cütü distillə olunur. Müzakirə olunduğu kimi iki ion mayesi qarışdırıldıqda kation və anionun kombinasiyası əhəmiyyət daşıyır. Belə ki, onlar maye fazada eyni tərkibli qarışıq əmələ gətirirlər ($[\text{Kat}_1][\text{A}_1]+[\text{Kat}_2][\text{A}_2]\equiv[\text{Kat}_1][\text{A}_2]+[\text{Kat}_2][\text{A}_1]$). Bundan əlavə, İM qarışığının ideal halında qarışığın buxar təzyiqi sadəcə iki komponentdən və komponentlərin mol nisbətindən asılı olur. İlkin tədqiqatlar iki aproton ion maye qarışığının ideal halını göstərmişdir [13]. Anoloji nəzəriyyə qaz fazada olan tərkib üçün də tətbiq olunur. Əgər $[\text{Kat}_1][\text{A}_1]$ daha uçucu ion cütü olarsa, qarışığın hazırlanması üçün istifadə olunan iki ion mayesindən asılı olmayaraq birinci bu tərkib yaranır. Bununla yanaşı dörd mümkün İM-nin distillə edilməsini təmin etmək üçün fiziki olaraq buxar təzyiqlərinin əhəmiyyətli dərəcədə fərqli olması tələb olunur.

Aproton İM-nin distilləsi üçün yüksək temperatur və yüksək vakuum tələb olunduğu halda, digər İM-ləri daha asanlıqla distillə edilir. Bura proton ion mayeləri (PİM) və karbamat əsaslı İM-ləri daxildir. Qeyd edildiyi kimi proton tipli ion mayeləri protonun turşudan əsasla köçürülməsi ilə alınır. PİM-nin distilləsi neytral yüklü turşu və əsasların uçuculuğu ilə müəyyən olunur, nəticədə aproton ion mayelərinin ion maye cütünün əmələ gəlməsi ilə buxarlanması prosesləri əsaslı şəkildə fərqlənir (şəkil 3.1) [9].



Sxem 3.1. N,N-dimetilammonium N',N'-dimetilkarbamatin dinamik tarazlığı [16].

Karbamat əsaslı İM-ləri, karbon qazı və ikili aminin 1:2 molyar nisbətdə kombinasiyası əsasında sintez olunur. Məsələn, N,N-dimetilammonium N',N'-dimetilkarbamat (DIMCARB, sxem 3.1) və N,N-dietilammonium N',N'-dietilkarbamat (DIETCARB) otaq temperaturunda maye haldadırlar [14]. Lakin mülayim temperaturlarda (60°C-yə qədər) bu İM-ləri qaz fazada başlanğıc maddələrə, yəni amin və karbon dioksidə qədər dissosiasiya edə bilər. Bununla yanaşı növbəti kondensləşmə, İM-ni əmələ gətirən CO₂ və aminin yenidən birləşməsi ilə baş verir. Beləliklə, bu İM-lər reaksiya mühiti kimi, biokütlə və boz kömür kimi qiymətli materialların həll edilməsi və emalı üçün istifadə olunduğu halda məhsuldan çox mülayim şəraitdə distillə edilərək asanlıqla kənarlaşdırıla bilər [14,15].

3.3. İon mayələrinin ərimə temperaturu

İon mayələrinin maraqlı doğuran və haqqında tez-tez bəhs edilən digər bir xassəsi ərimə temperaturudur. Müxtəlif ionların bu xassəyə necə təsir etməsini araşdırmaqla aşağı ərimə temperaturuna malik yeni tərkib ion mayələrinin sintezini əvvəlcədən planlaşdırmaq olar. Ərimə temperaturunu müəyyən etmək üçün ən geniş yayılmış üsul differensial skanedici kalorimetriyadır (DSK). Bəzi hallarda İM-nin ərimə temperaturlarının təyini onların ifrat soyumaya və şüşə əmələgətirməyə meyilli olması ilə çətinləşə bilər ki, bu da tərkibdə olan qarışıqların təsiri ilə əlaqədardır. İon mayələrinin ərimə temperaturu və ona təsir edən amillər barədə geniş məlumat IV fəsildə verilmişdir.

3.4. İon mayələrdə nanoquruluşlar

İon mayesinin digər mürəkkəb xassəsi maye fazada nanoölçülü quruluşun meydana gəlməsidir. Bu xassə ümumilikdə üstün cəhət hesab edilməsə də, ion mayələrinin xassələrinə, ion mayələrinin iştirakı ilə gedən reaksiyalara əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərə bilər. Bu yeni tədqiqat sahəsi olub, nanoölçülü hissəcikləri aşkar etmək üçün istifadə olunan rentgen şüaları və neytron difraksiya üsullarını əhatə edir [17]. İM-nin quruluşu səth üzərində və səthlər sərhəddində (maye/maye və ya maye/qaz sərhəddində) daha mürəkkəbdir ki, bu da öz növbəsində onların bir çox tətbiq sahələrində davranışına əsaslı şəkildə təsir göstərir.

3.5. İon mayələrinin termiki xassələr

İon mayələri onların tətbiqi üçün əhəmiyyət kəsb edən bir sıra termiki xassələrə malikdirlər. Bu xassələr sırasında ən mühümü və çox istinad ediləni termiki sabillikdir.

İM-nin parçalanma temperaturu haqqında dəqiq məlumat onların yüksək temperaturlu tətbiq sahələrinə uyğunluğunu qiymətləndirmək üçün çox vacibdir. Belə tətbiq sahələrinə - yağla-

ma, termiki enerji depolama və istilik ötürücü mayelər daxildir. İM-ləri biomaterialların həllolmasını artırmaq üçün sintetik mühit kimi istifadə edilərkən də temperatur və digər təsirlərə məruz qala bilər. Belə geniş diapazonlu tətbiq sahələri İM-nin müxtəlif şəraitlərdə-havada və ya inert mühitdə qaz axını təsiri ilə və ya qaz axınının təsiri olmadan parçalanmasını kataliz edə biləcək səthlərlə (məsələn, alüminium) kontaktda və mikrolitrdən litrə qədər ola bilən həcmələrdə və digər şərtlər daxilində belə yüksək temperaturlarda istifadə edilməsinin mümkün olması ilə əlaqədardır [18]. Bütün bu parametrlər termiki parçalanma temperaturunu və ya parçalanma sürətini dəyişə bilər. Bu səbəbdən termiki sabilliyi dəyərləndirmək üçün ən uyğun sınaq şərtlərinə qərar verərkən bu amillər nəzərə alınmalıdır. İM-nin termiki sabilliyi, parçalanma sürətinin kəmiyyət göstəricisi və parçalanma məhsullarının araşdırılması kütlə spektroskopiyası ilə əlaqələnmiş termiki qravimetrik analiz (TQA) üsulu ilə və ya piroliz kütlə spektroskopiyası ilə həyata keçirilir [19].

İM-nin termiki sabilliyinin qiymətləndirilməsinin ən geniş yayılmış üsulu temperaturun xətti dəyişməsi (dəqiqədə 10°C) şərti altında termiki qravimetrik analizdir (TQA). Bu üsul müxtəlif İM-lərinin termiki sabilliyinin ilkin qiymətləndirilməsi üçün az zaman tələb edən əlverişli üsuldur. Bəzən bu analiz çox mərhələli parçalanma prosesini də göstərir. Bu analizdə zamanla nümunənin kütlə itkisi qeyd olunur və bu üsulla, məsələn, 1 % kütlə itkisi üçün tələb olunan zamanı müəyyən etmək olur. Bu, müxtəlif İM-lərin müqayisəsinə və temperatur artdıqca parçalanma müddətinin necə dəyişdiyini, yəni yüksək temperaturda parçalanma prosesinin sürətini izləməyə imkan verir. Belə bir analizin əhəmiyyət kəsb edən nəticələrindən biri İM-nin maksimal işləmə temperaturunun müəyyən edilməsidir. Bununla yanaşı, bəzi İM-lərin yüksək temperaturda buxarlana biləcəyini və bunun da ölçülə bilən kütlə itkisinə səbəb olması (xüsusilə TQA qaz axınından istifadə etməklə ölçülərkən) nəzərdə tutulmalıdır. Bundan əlavə müəyyən bir struktur dəyişikliyinə təsirini qiymət

mətləndirərkən İM-də ionların təbiəti də vacib bir amil kimi nəzərə alınmalıdır. Məsələn, istifadə olunan anion nisbətən aşağı temperaturda parçalanmanı promotorlaşdırarsa, o zaman bu kationun kiçik struktur dəyişikliklərini nəzərə almamaq olar. Bununla yanaşı aparılmış tədqiqatlar əsasında bəzi ümumi müddəalar irəli sürülə bilər:

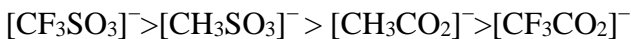
– kationda alkil zəncirinin uzunluğunun artması İM-nin stabilliyini bir qədər azaldır. Bu, gözlənilmədiyi kimi, daha uzun alkil zəncirlərinə malik birləşmələrin daha stabil karbkation və ya karbon radikalları əmələ gətirdiyi halda baş verir;

– alkil zəncirində şaxələnmənin təsiri istifadə olunan aniondan asılıdır, çünki parçalanma mexanizmi aniondan asılı olaraq dəyişə bilər (məsələn, S_N1 və ya S_N2);

– kationa oksigen fraqmentlərinin əlavə edilməsi adətən stabilliyin azalması ilə nəticələnir. Məsələn, alkoksi qruplara malik yan zəncirlər və ya pirrolidinium və piperidinium kationları (hənsilər ki, oksigen heteroatomu daşımayan analogi halqa quruluşuna malikdirlər) ilə müqayisədə oksazolidinium və ya morfolinium kationları daşıyanlar nisbətən az stabilliklə xarakterizə olunurlar [20-22];

– dikationlu İM-lər, mono-kationlu İM-lər ilə müqayisədə yüksək termiki stabilyyətə malikdirlər. Bu, həm azot əsaslı, həm də fosfonium əsaslı dikationlu İM-lərə aiddir [23,24]. Kationların stabilliyinin müqayisəsi: fosfonium>pirrolidinium>imidazoliyum>tetraalkilammonium>sulfonium sırası üzrə dəyişir.

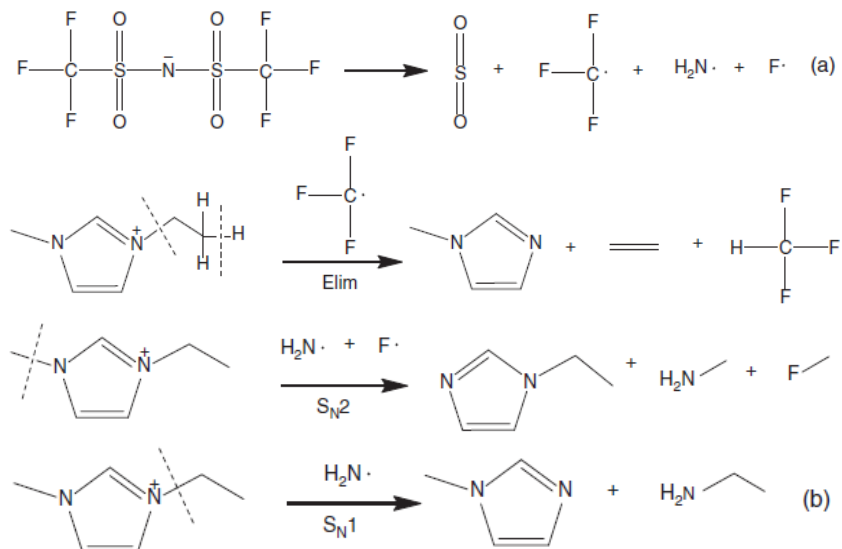
İmidazoliyum halqasında 2 vəziyyətində turşu protonunun metilləşmə ilə kənarlaşdırılması termiki stabilliyi artırır. Halbuki, uzun alkil zəncirlərinin bu vəziyyətdə istifadəsinin çox az təsiri olur və ya ümumiyyətlə təsiri olmur [18]. Nukleofililiyi az olan anionlar stabilyyətə müsbət təsir göstərir. Bu, onların kationa hücum meylini azaldır və buna görə ümumi stabilliyin müqayisəsini verilmiş $[NTf_2]^- > [BF_4]^- \approx [PF_6]^- >$ halogenidlər sırası kimi göstərmək olar. Məsələn, $[C_2mim]$ İM-lərində stabillik aşağıda qeyd olunan anion sırası üzrə dəyişir [25]:

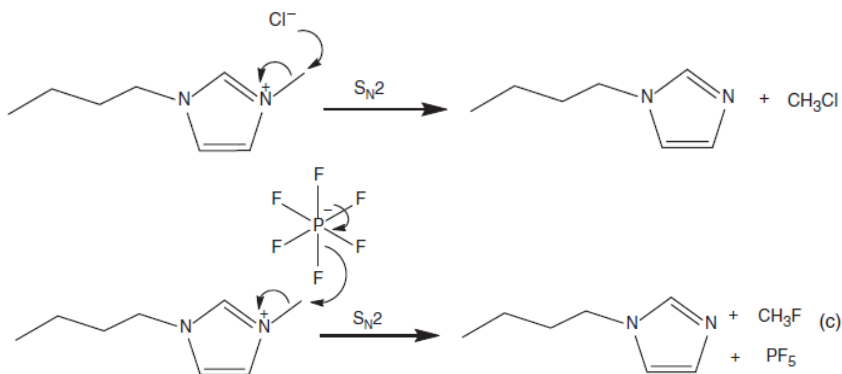


[fsi]⁻ anionu, [NTf₂]⁻ anionu ilə müqayisədə daha az termiki stabildir ki, buna səbəb FSO₂ qrupunun parçalanmaya həssas olmasıdır [21].

İM-nin termiki parçalanma mexanizmi kifayət qədər mürəkkəbdir. Burada kationun və anionun təbiəti daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Ehtimal olunur ki, substrat, mühit, qarışıqlar və s. parçalanma mexanizmini mürəkkəbləşdirir. Nəticələri təcrübi yolla aşkar edilmiş məhsullarla müqayisə etmək üçün ən aşağı enerji tələb olunan parçalanma yollarının proqnozlaşdırılmasında riyazi modelləşmədən istifadə edildiyi kimi, həm parçalanma temperaturunu həm də parçalanma məhsullarını müəyyənləşdirmək üçün TQA-KS (termiki qravimetrik kütlə-analizi-spektrometriyası) və ya piroliz-QX (piroliz-qaz xromatoqrafiyası) kimi kombinə edilmiş üsulların istifadəsi əhəmiyyət kəsb edir [26-29].

Bundan əlavə İM-lərin endotermik və ya ekzotermik şəkildə parçalanma biləcəyini də qeyd etmək lazımdır. Belə ki, bu da parçalanma mexanizmi ilə bağlı əlavə məlumat verir [18,29]. Nümunə olaraq, çox istifadə olunan [C₂mim][NTf₂] üçün mümkün olan parçalanma mexanizmlərini göstərmək olar:





Sxem 3.2. NTf₂ anionunun sonradan [C₂mim][NTf₂]-də [C₂mim] kationuna mümkün hücum mexanizmləri (b) və [C₄mim][Cl] mümkün parçalanma yolları (c) nəzərə alınmaqla [C₄mim][PF₆] iştirakında parçalanma mexanizmi (a)

Kütlə spektroskopiya analizi zamanı götürülmüş nümunə parçalanmaya və ya kimyəvi çevrilməyə məruz qalmadığı təqdirdə müxtəlif mexanizmlər ilə fərqli məhsullar alındığını göstərməlidir. Eliminasiya reaksiyaları adətən İM-lər üçün müşahidə olunan parçalanma üsuludur və bu [C₂mim][NTf₂] üçün üstünlük təşkil edən mexanizm kimi təklif edilmişdir [29,30]. Anionun kationa hücumu monomolekulyar (S_N1) və ya bimolekulyar (S_N2) nukleofil mexanizm vasitəsi ilə baş verə bilər (sxem 3.2, b). Bu iki mexanizmdən [C₂mim][NTf₂]-nin S_N2 parçalanması S_N1 parçalanmasına nisbətən daha əlverişlidir.

Bu mexanizmlərin müxtəlif İM-lərdə nəzəri olaraq fərqləndirilməsi S_N2 reaksiyasının sürəti nukleofilin gücündən asılı olduğu kimi (məsələn, halogenlərin müxtəlifliyi ilə müşahidə olunan dəyişikliklər), hücumə məruz qalan substratın təbiətindən də (məsələn, müxtəlif kationlarla əlaqəli fəza maneəsi) asılı olması ilə əlaqədardır. Qeyd etmək lazımdır ki, [C₂mim][NTf₂] üçün nukleofil əvəzetmə reaksiyalarında anion nukleofil olmadığı üçün, əvvəlcə anionun parçalanması tələb olunur və bu təcrübi yolla müşahidə edilmişdir [29]. S_N2 reaksiyası, ən aşağı enerji

baryerinə malik reaksiya hesab olunduğundan $[C_4mim][Cl]$, $[C_4mim][PF_6]$ və $[C_4mim][BF_4]$ birləşmələrinin parçalanması üçün üstün mexanizm kimi qəbul edilmişdir (sxem 3.2, c) [29]. Qeyd etmək lazımdır ki, bu proses suyun iştirakı olmadan baş verir. Çünki, suyun iştirakında $[PF_6]^-$ və $[BF_4]^-$ anionları HF əmələ gətirməklə asanlıqla hidrolizə uğrayırlar. Təcrübi və hesablama yolu ilə aparılan tədqiqatlar da $[C_2mim][OAc]$ parçalanmasının əsasən S_N2 mexanizmi ilə (asetat qrupunun imidazoliium halqasının metil əvəzləyicisinə hücumu ilə) baş verdiyini göstərir [28]. Bu İM-ləri biokütlənin emalı üçün geniş tədqiq edilir və termiki parçalanmanın tədqiqi göstərir ki, $120^\circ C$ -dən yüksək temperaturlarda tətbiq edilməməlidir.

3.6. İon mayələrinin istilik keçiriciliyi və istilik tutumu

Məlum olduğu kimi istilik keçiriciliyi materialda hissəciklərin (atom, molekul, elektron və s.) xaotik hərəkəti vasitəsilə istilik enerjisinin daha yüksək olduğu hissələrdən daha zəif hissələrə ötürülməsi prosesidir. Belə istilik ötürülməsi temperaturun bərabər paylanmadığı hər bir materialda baş verə bilər. Lakin, bu prosesin mexanizmi maddənin aqreqat halından asılıdır. İon mayələrinin istilik keçiriciliyi onların müəyyən tətbiq sahələri üçün, məsələn istilik ötürücü mayələrin tətbiqində böyük əhəmiyyət kəsb edir.

İon mayələrində istilik axımının sürəti temperatur yüksəldikcə dəyişmiş, artmış olur. Yüksək ion keçiriciliyi sürətli ion daşınmasına imkan verdiyi kimi, yüksək istilik keçiriciliyinə malik İM-lər də sürətli istilik keçiriciliyinə imkan verir. Lakin bu iki fiziki göstərici bir-biri ilə əlaqəli deyil. İM-lərin istilik keçiriciliyi, onların istilik ötürücü mayələr kimi tətbiq olunmasında əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, $[C_2mim][BF_4]$, $[C_4mim][BF_4]$ və $[C_3dmim][NTf_2]$ kimi İM-nin istilik keçiriciliyinin, istilik tutumunun və s. xassələrinin sənaye əhəmiyyətli hər hansı bir istilik ötürücü mayələrin xassələri ilə müqayisəsi, bu ion mayələrinin bu sahədə tətbiq üçün üstünlüyə malik olduqlarını göstərmişdir

[31,32]. Bununla yanaşı, istilik keçiriciliyinin dəqiq ölçülməsi çətin olduğundan İM-lərin bu xassəsi geniş tədqiq edilməmişdir.

İM-də istilik keçiriciliyi daha yüksək istilik enerjisinə malik ionlar ilə daha az istilik enerjisinə malik olan ionlar arasında molekulyar toqquşma yolu ilə istiliyin ötürülməsi prosesidir və bu göstərici istiliyin mayenin həcmi hərəkəti ilə ötürülməsi nəzərə alınmadan ölçülməlidir. Bu məqsədlə qeyri stasionar qızdırılma və paralel lövhə üsulu ən çox istifadə edilən üsullardandır. Birinci üsulda İM-yə qızdırıcı element və termocüt daxil edilir. Sonra termocütü cərəyana qoşmaqla İM qızdırılır və temperatur dəyişikliyi ölçülür [33]. Bu üsulda böyük həcmdə nümunə tələb olunduğu üçün digər üsul ilə əvəz edilə bilər. Paralel lövhə üsulunda nümunə çox nazik təbəqə şəklində iki lövhə arasına yerləşdirilir və sabit temperatur artımına məruz qoyulur [34]. İM-lər üçün təyin edilmiş göstəricilər nəzərdən keçirilərkən, paralel lövhə üsulu ilə ölçülmüş alkil-imidazolium kationlu və $[C(CN)_3]^-$, $[B(CN)_4]^-$ əsaslı İM sırası üçün bu göstəricilərin 0.15 ilə $0.2 \text{ Vt (m}\cdot\text{K)}^{-1}$ intervalında dəyişdiyini görmək olar [32]. Müqayisə üçün qeyd etmək olar ki, suyun istilik keçiriciliyi $0.6 \text{ Vt (m}\cdot\text{K)}^{-1}$ təşkil edir. Lakin su kifayət qədər geniş maye diapazonuna malik olmadığından, yəni kifayət qədər uçucu olduğu üçün istilik ötürücü maye kimi yararlı deyil. İM-lərin istilik keçiriciliyi temperaturun artması ilə bir qədər azalır ki, bu da müşahidə edilmiş ümumi tendensiyadır.

İM-nin istilik tutumu, temperaturu 1 K artırmaq üçün lazım olan istilik miqdarıdır. Bu, ya molyar istilik tutumu kimi (İM-nin bir molu üçün) və ya xüsusi istilik tutumu (İM-nin vahid kütləsi üçün) kimi müəyyən edilir. Bu göstərici İM-nin istilik ötürücü mayələr kimi tətbiq imkanlarını müəyyən etmək üçün təyin olunur. İstilik tutumu entropiya və entalpiya kimi digər termodinamiki xüsusiyyətlərlə də əlaqədar olduğundan İM-nin digər termodinamiki xüsusiyyətlərini tədqiq etməyə və modelləşməyə kömək edir. İstilik tutumu, DSK (differensial skandici kalorimetriya) və ya modulyasiya olunmuş DSK üsulundan istifadə etməklə kalorimetrik olaraq müəyyən edilir [35,36,37].

Molyar istilik tutumu adətən molyar kütlə və molyar həcmdən asılı olaraq xətti artır [38,39]. İM-də kation və ya anion fraqmentləri həcmcə böyüdükcə və ağırlaşdıqca (məsələn triflatdan $[NTf_2]^-$ -yə keçdikdə) daha çox istilik enerjisi toplanmış rabitələrlə və sərbəstlik dərəcəsi ilə xarakterizə olunurlar. Bu isə istilik tutumunun artması ilə nəticələnir.

İon mayelərinin batareyalarda və ya müxtəlif sintezlərdə tətbiqində istiliyin əmələ gəlməsi zamanı partlayışa səbəb ola biləcək “istilik sıçrayışının” potensialını da bilmək çox vacibdir. Belə ki, reaksiya zamanı və ya məsələn bir elektrod səthində yaranan istilik ion mayesinin bu istiliyi ötürmə gücündən çox olduğu təqdirdə sistem öz-özünə qızır, bu isə “istilik sıçrayışına” səbəb ola bilər. Bunun baş vermə ehtimalını sürətləndirici kalorimetriya vasitəsilə müəyyən etmək olur. Bu üsulda ion mayesi zəif sürətlə qızdırılır və hər bir temperatur intervalında cihaz prosesin ekzotermik olub olmadığını və bu temperaturda stabilləşə bilən İM-dən istiliyin ayrıldığını müəyyən edir. Məsələn, $[BF_4]^-$, $[NTf_2]^-$ və ya dietilfosfat kimi anionları daşıyan $[C_2mim]^+$ ion mayelərinin həlledici və elektrolit kimi istifadəsində bunun əhəmiyyət kəsb edə biləcəyinə baxmayaraq öz-özünü qızdırma müşahidə edilməmişdir [40]. Lakin bis-flüorsulfonilimid ($[fsi]^-$) və trisianometanid $[B(CN)_4]^-$ kimi anionlara malik İM-lər üçün özünü qızdırma kimi hallar və müvafiq olaraq 165, 316, 230°C başlanğıc temperaturları ilə müşahidə olunan təzyiqli artımı müşahidə olunur. Praktiki olaraq bu o deməkdir ki, bu ion mayeləri qeyd edilmiş “başlanğıc temperaturlardan” yüksək temperaturlarda istifadə edildikləri təqdirdə temperatur və təzyiqli kəskin yüksələ bilər. Buna nümunə olaraq batareya paketlərinin yanaraq, açıla bilməsini göstərmək olar [41].

3.7. İon mayələrində elektrik keçiriciliyi və ion nəqli

Məlum olduğu kimi hər hansı bir mühit üçün elektrik keçiriciliyi mövcud yük daşıyıcılarının sayının və mütəhərrikliyinə bağlıdır. İon mayelərinin elektrokimyəvi cihazlarda tətbiqinin

səmərəli olmasına yalnız quruluş deyil, ionların dinamikası da təsir edir. Elektroaktiv hissəciklərin elektrod səthinə və ya əksinə yüksək sürətli nəqli həlledici əhəmiyyət kəsb edir və burada ion keçiriciliyi, elektroaktiv hissəciklərin diffuziya sürəti və nəqlin sayı mühüm amillər hesab olunur. Kompleks elektrik müqaviməti spektroskopiyası vasitəsilə ölçülmüş ion keçiriciliyi İM-nin yüklü hissəciklərinin orta nəqli və həmçinin litium duzları kimi digər həllölmüş elektroaktiv ionlar barədə məlumat verir. İM-nin nəqli barədə spesifik məlumatı əldə etmək üçün tsiklik voltampermetriyaya əsaslanan üsullardan istifadə və diffuziya sürətinin ölçülməsi üçün yalnız elektroaktiv hissəciklərin diffuziya sürətinin ölçülməsi kifayətdir [42]. Bu parametmə ilk öncə ion mayesinin özlülüyü təsir edir. Həll olmuş Li və Na tərkibli İM-dən metalların çökmə üsulu ilə ayrılma proseslərinin qiymətləndirilməsində də tsiklik voltampermetriya analiz üsulu istifadə olunur [43].

İM-dəki bütün hissəciklərin hərəkəti, başqa sözlə kütləvi nəql ilə əlaqəli xassələr qrupuna nəqletmə, daşınma xassəsi aiddir. Öz-özünə diffuziya istisna olmaqla, bütün hallarda kütlə daşınması ionların bəzi xarici təsirlərə və ya qüvvələrə cavab olaraq təbii istilik hərəkətidir. Bu nəqletmə xassələrini və bunların bir-biri ilə əlaqə formasını bilmək üçün termiki hərəkətləri və öz-özünə diffuziyanı araşdırmaq lazımdır. Maye fazada ionlar həmişə müəyyən dərəcədə hərəkətdədirlər. Ayrı-ayrı ionların hərəkətinin kinetik enerjisi sürət və kütlə ilə əlaqəli olub, $E_k=1/2 mv^2$ tənliyi ilə ifadə edilir. Sürətləri bir qədər müxtəlif olan bütün ionlar üzrə bu enerjinin cəmlənməsi mayenin temperaturu ilə əlaqəli olan ümumi kinetik enerjini verir. Bu istilik enerjisi maye qızdırılan zaman temperaturun artması ilə artır və mayenin “istilik tutumu” olaraq ölçülür. Öz-özünə diffuziya bu hərəkətlərdən yaranan bir haldır və nəticədə hər hansı bir molekulun mayenin həcmi boyunca nizamsız şəkildə hərəkət etməsi müşahidə edilə bilər. Nəqletmə hər bir İM-nin ümumi xassələrinin kritik aspektidir. İM-nin adi həlledicilərlə və ya elektrolitlərlə müqayisədə daha yüksək özlülüyə malik olması onların kimyəvi

və ya elektrokimyəvi tətbiq sahələrində mühit kimi istifadəsinə məhdudiyət yaradır. Lakin onların xüsusi solvatlaşma xassələrini nəzərə alındıqda bu məhdudiyət sadəcə temperaturun artması ilə qismən də olsa aradan qaldırıla bilər. İM-nin 3 əsas nəqlətmə xassəsi məlumdur: özlülük, keçiricilik və diffuziya. Geniş şəkildə istifadə olunan İM-lər üçün tipik özlülük və ion keçiriciliyi barədə məlumatlar 3.1 və 3.2 cədvəllərdə ümumiləşdirilmiş şəkildə verilmişdir [44].

Cədvəl 3.1.

İM-ləri üçün 25°C temperaturda özlülük göstəriciləri (mPa.s)

Kationlar Anionlar	[C₂mim]⁺	[C₄mim]⁺	[C₆mim]⁺	[C₄mpyr]⁺
[N(SO ₂ F ₂)] ⁻	25	33	-	-
[NTf ₂] ⁻	28	51	68	77
[N(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂] ⁻	61	77	-	-
A[BF ₄] ⁻	43	220	310 (20 °C)	-
[PF ₆] ⁻	-	450	590	-
[efap] ⁻	61	100 (20 °C)	88	290
[SCN] ⁻	22	52	-	110
[N(CN) ₂] ⁻	21	32	-	35
[C(CN) ₃] ⁻	18	33 (20 °C)	-	21 (20 °C)
[B(CN) ₄] ⁻	19	40	50	-

Cədvəl 3.2.

İon mayələrinin 25°C temperaturda ion keçiriciliyi (mS/sm).

Kationlar Anionlar	[C₂mim]⁺	[C₄mim]⁺	[C₄mpyr]⁺
[N(SO ₂ F ₂)] ⁻	15	-	-
[NTf ₂] ⁻	9,2	4,0	2,8
[N(SO ₂ C ₂ F ₅) ₂] ⁻	3,4	-	-
A[BF ₄] ⁻	14	-	-
[PF ₆] ⁻	5,2	-	-
[efap] ⁻	4,4 (20 °C)	2,3	0,9
[SCN] ⁻	22	-	-
[N(CN) ₂] ⁻	27 (20 °C)	-	13
[C(CN) ₃] ⁻	18 (20 °C)	-	-
[B(CN) ₄] ⁻	16	4	-

Bir qayda olaraq ionlar nə qədər iri həcmli və yüksək kütləyə malik olarsa hissəciklər bir o qədər az hərəkətli olur. Belə ki, nisbətən iri həcmli ionlar vahid həcm üzrə nisbətən az diffuziya olunur, daha uzun alkil zəncirləri olan ionlar isə diffuziyayı çətinləşdirir.

Kütlə və ölçü baxımından çox oxşar olan $[C_4mpyr]^+$ və $[C_4mim]^+$ ionlarının müqayisəsi $[C_4mim]^+$ ionunun ətrafındakı kationlarla Kulon qarşılıqlı təsiri zəiflədərək halqa ətrafında yük delokallaşmasını nümayiş etdirdiyini göstərir. $[C_4mpyr]^+$ -in həndəsi quruluşu alkil qrupları ilə əhatə olunmuş azotun yükünün ekranlaşma dərəcəsini təmin edir, lakin bu təsir elektrik keçiriciliyinin artması və özlülüyün azaldılmasında, imidazolium halqasındakı yükün delokallaşması qədər əhəmiyyətli deyil. $[C_2mim]^+$ həm aşağı özlülük həm də aşağı elektrik keçiriciliyini təmin edən aparıcı kationlardan biri hesab olunur. $[C_2mim]^+$ -in xüsusi nəqlətmə xüsusiyyətləri ilə bağlı müşahidələr C_2 metin qrupunun hidrogeninin metil qrupu ilə əvəz edilməsi zamanı özlülüyn kəskin şəkildə yüksəldiyini göstərir.

3.8. İon mayelərinin elektrokimyəvi xassələri

İon mayelərinin batareyalarda, superkondensatorlarda, yanacaq və günəş elementlərində, elektrokimyəvi istehsalda və s. sahələrdə tətbiq tapması onların elektrokimyəvi xassələri ilə bağlıdır. Elektrokimyəvi xassələr dedikdə əsasən elektrokimyəvi sabillik və nisbətən yüksək ion keçiriciliyi nəzərdə tutulur. İon mayelərinin elektrokimyəvi sabilliyi adətən tsiklik voltampermetriya üsulu ilə təyin olunur. Termodinamiki nöqtəyi nəzərdən burada ion mayesinin oksidləşdirici və reduksiyaedici sabilliyini məhz kationun və anionun quruluşu müəyyən edir. İon mayelərində elektron keçidi baş vermədən yaranan potensial fərqi kationun reduksiyası və ya anionun oksidləşməsinə gətirib çıxardır. Bu reaksiyaların kinetikasi və beləliklə ion mayelərinin tətbiqi zamanı baş verən proseslər elektrod səthinin təbiəti və morfologiyasından, ion maye səthində qarşılıqlı təsirin gücündən, bu

səth layının quruluşundan, temperaturdan, ion mayesinin özlülü-yündən və keçiriciliyindən asılıdır.

İon mayesinin elektrod səthində yerləşməsi “ikiqat elektrik təbəqəsi” ilə müəyyən olunur ki, bu da elektrod səthindən uzaqlaşdıqca potensialın necə azaldığını təsvir edir və ikiqat təbəqəli kondensatorun iş prinsipinin əsasında məhz bu fenomen dayanır. İon mayesinin quruluşunun elektrod səthində tədqiqi (səthin potensialından asılı olaraq necə dəyişməsi) son dərəcə mürəkkəbdir. Belə bir analiz “in situ” aparılsa daha dolğun nəticə əldə edilər. Bununla yanaşı, atom-qüvvə mikroskopiya üsulu kimi “ex situ” yanaşma ilə həyata keçirilən təcrübələrdən istifadə etdikdə ion mayələrinin müxtəlif bərk səthlərdə (yüklü və yüksüz) yerləşməsini əks etdirən təsvirlərdən kifayət qədər məlumat almaq olar [17,45].

3.9. İon mayələrinin səthi gərginliyi və triboloji xassələri

Bütün mayələr, o cümlədən ion mayeləri üçün səthi gərginlik (γ) mühüm xassə hesab edilir və 30-50 mNm⁻¹ intervalında dəyişir (cədvəl 3.3) [46]. Bu diapazonun nə dərəcədə perspektiv əhəmiyyətə malik olduğunu təsəvvür etmək üçün suyun səthi gərginlik göstəricisinin ~72 mNm⁻¹, etil spirtinin $\gamma = 22$ mNm⁻¹, toluolun isə $\gamma = 28$ mN m⁻¹ olduğunu qeyd etmək kifayətdir.

Cədvəl 3.3.
İon mayələrinin 20°C-də səthi gərginlikləri (γ) (mN m⁻¹)

Kationlar Anionlar	[BF₄]⁻	[PF₆]⁻	[NTf₂]⁻	[CF₃SO₃]⁻
[C ₂ mim] ⁺	54,6	-	36,6	40,7
[C ₄ mim] ⁺	44,8	44,1	33,6	35,5
[C ₆ mim] ⁺	38,5	39,0	31,8	32,6
[C ₈ mim] ⁺	34,1	35,2	31,9	-

Molekulyar mayelərdə olduğu kimi uzun alkil zəncirləri və $[CF_3SO_3]$ kimi hidrofob qrupları olan ion mayeləri aşağı səthi gərginliklə xarakterizə olunurlar. Bununla yanaşı, ion mayelərinə mövcud olan və çox aşağı buxar təzyiqinə səbəb olan güclü Kulon qüvvələri hidrogen rabitələrinin üstünlük təşkil etdiyi suyun maye halı ilə müqayisədə böyük səthi gərginlik yaratmır. Səthi gərginliyin praktiki təzahürlərindən biri mayenin bərk səthə və ya başqa bir mayenin səthinə yayılması, “islatma” prosesidir [47]. Bu çox vaxt Young tənliyində göstəriləyi kimi maye damlasının səthlə təmasda olduğu təmas bucağı – θ ilə ifadə olunur:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Burada SV- bərk, buxar; SL-bərk, maye və LV-maye, buxar sistemlərini ifadə edir.

Səthi gərginlik qiymətlərinin diapazonu nəzərə alınmaqla (cədvəl 3.3) İM üçün bir sıra xarakterik islatma qaydaları gözlənilə bilər. Bu isə İM-nin elektrokimyada (elektrod səthlərinin islanmasında), xromatografiyada (sütun materiallarının islanmasında), müxtəlif növ daşıyıcı membranlarda və səth örtüklərində tətbiqi üçün praktiki əhəmiyyətə malikdir [48].

Tribologiya–bir-birinə nəzərən hərəkət edən səthlər haqqında elmdir. Bura sürtünmə, yağlama və aşınma kimi praktiki cəhətdən əhəmiyyət kəsb edən proseslər daxildir. Nəqliyyatda sürtünmənin enerji xərcləri olduqca böyükdür və ikinci dərəcəli təsir adətən komponentlərin aşınmasıdır. Aşınmanı artırmadan sürtünmə enerjisi itkilərini azalda biləcək təkmilləşdirilmiş materialların axtarışı davam etməkdədir. İM-nin triboloji xüsusiyyətləri geniş şəkildə tədqiq edilmiş, Somers və digərləri tərəfindən bu mövzuda icmal məqalə dərc edilmişdir [49].

İM-də daxili özlülük xassələrinin kimyəvi və termiki stabilliklə əlaqələndirilməsi, müxtəlif tətbiq sahələrində onların sürtkü yağları kimi tətbiqinə maraq yaratmışdır. İki bərk səthi bir-birinə doğru itələyən kiçik yüklərdə sürtkünün rolu, sadəcə olaraq səthləri bir-birindən ayırmaq üçün bir axıcı səthi təmin etməkdir.

Belə ki, ion maye ionlarının bu və ya digər səth tərəfindən spesifik udulması səthi qoruyan yarımstatik bir səth örtüyünün yaranmasına kömək edə bilər. Bu effektlər tamamilə fiziki mənşəlidir.

Çox vaxt aşırı (ekstremal) təzyiq rejimi kimi adlandırılan daha yüksək yüklənmədə təzyiq şərtləri, yerli temperatur və metalın-metalla təması kimyəvi proseslərə səbəb olur. Bu kimyəvi proseslərə sürtkü yağının keyfiyyətinin pisləşməsi və ya sürtkü materialı ilə metal səth arasında gedən proseslər aiddir. Bu proseslərin səthdə əmələ gətirdiyi bərk örtük növbəti aşınmanın və reaksiyaların qarşısını ala bilər. Bu səbəbdən belə qoruyucu tribioörtüklər sürtkü yağının mühüm xassəsi sayılır. Bu proseslər Shah və digərləri tərəfindən geniş şəkildə tədqiq edilmişdir [50]. Məsələn, ortoborat tərkibli İM-lərin standart sürtkü yağları ilə müqayisədə polad podşipnikin alüminium səth üzərində yüksək sürtünmə xüsusiyyətlərini təmin etdiyi göstərilmiş və bu alüminium səthdə bərk və möhkəm alüminium ərintisindən ibarət səth örtüyünün meydana gəlməsi ilə izah edilmişdir.

Atkin və digərləri qızıl səth üzərində sürtünməyə nəzarəti İM-nin yüklənmiş təbiətinə əsaslanaraq təmin olunduğunu göstərmişlər. Belə ki, qızıl səthin yüklənməsi səthdə ionların udulmasına nəzarət etməyə imkan verməklə səthin triboloji xüsusiyyətlərini tənzimləyir [51]. Bu xüsusiyyətlər İM-nin standart sürtkü yağlarında qatqı kimi istifadəsinə (1-10 mol%-ə qədər) maraqlıdır. Yüksək keyfiyyətli sürtkü yağları bazarının genişlənməsi ilə əlaqədar bu üsul gələcəkdə yəqin ki, ən perspektiv üsullardan biri hesab olunacaq.

Bununla yanaşı baza yağında İM komponentinin tələb olunan həllolma səviyyəsinə nail olmaq yağların yüksək hidrofob təbiəti baxımından və onların çox geniş temperatur diapazonunda istifadəsi zamanı həllolmanın saxlanması tələb olunduğu üçün kifayət qədər çətindir. Somers və başqaları bu cür qatqıların potensial imkanlarını göstərən kifayət qədər “yağlı” və $[P_{6,6,6,14}]^+$ kationuna malik bəzi yeni İM-ləri təqdim etmişlər [52].

Ədəbiyyat siyahısı

1. Holbrey J.D., Rogers R.D., Mantz R.A. et al. Ionic Liquids in Synthesis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2007. P.57–174.
2. V.M.Abbasov, A.H.Talıbov., L.M.Əfəndiyeva. İon mayeləri sintezdə. I cild. Bakı ş. Kövsər nəşriyyat. 2014. 376 s. S.130-135.
3. Novak J., Britton, M.M. Magnetic resonance imaging of the rheology of ionic liquid colloidal suspensions // *Soft Matter*. –2013. –Vol.9, –№ 9. –P. 2730–2737.
4. Smith J.A., Webber G.B., Warr G.G., Atkin R. Rheology of protic ionic liquids and their mixtures // *J. Phys. Chem. B*. – 2013. –Vol.117. – № 44. –P.13930–13935.
5. Hu Z., Margulis C.J. Room-temperature ionic liquids: slow dynamics, viscosity, and the red edge effect // *Acc. Chem. Res.* –2007. –Vol.40. –№11. –P.1097–1105.
6. Earle M.J., Esperanca J., Gilea M.A. et al. The distillation and volatility of ionic liquids // *Nature*. –2006. –P.439. –P.831.
7. Santos L.M.N.B.F., Lima L.M.S.S., Lima C.F.R.A.C. et al. New Knudsen effusion apparatus with simultaneous gravimetric and quartz crystal microbalance mass loss detection // *J. Chem. Thermodyn.* –2011. –Vol.43. –№6. –P.834–843.
8. Rocha M.A.A., Ribeiro F.M.S., Schroder B. et al. Volatility study of $[\text{ClCl}_{\text{im}}][\text{NTf}_2]$ and $[\text{C}_2\text{C}_{3\text{im}}][\text{NTf}_2]$ ionic liquids // *J. Chem. Thermodyn.* –2014. –Vol.68. –P.317–321.
9. Earle M.J., Esperanca J.M.S.S., Gilea M.A. et al. The distillation and volatility of ionic liquids // *Nature*. –2006. –Vol. 439. –№7078. –P.831–834.
10. Neto B.A.D., Meurer E.C., Galaverna R. et al. Vapors from ionic liquids: reconciling simulations with mass spectrometric data // *J. Phys. Chem. Lett.* –2012. –Vol.3. –№23. – P.3435–3441.
11. Leal J.P., Esperanca J.M.S.S., Minas da Piedade M.E. et al. The nature of ionic liquids in the gas phase // *J. Phys.Chem.* – 2007. –Vol.111. –№28. –P.6176–6182.

12. Rebelo L.P.N., Canongia Lopes, J.N., Esperanca J.M.S.S., Filipe E. On the critical temperature, normal boiling point, and vapor pressure of ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* –2005. –Vol.109. –№13. –P.6040–6043.
13. Taylor A.W., Lovelock K.R.J., Deyko A. *et al.* High vacuum distillation of ionic liquids and separation of ionic liquid mixtures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2010. –Vol.12. –№8. –P.1772–1783.
14. Kreher U.P., Rosamilia A.E., Raston, C.L. Self-associated, “distillable” ionic media // *Molecules.* –2004. –Vol. 9. –№6. P.387–393.
15. Verheyen Qi Y., Tikkoo T.V. *et al.* High solubility of Victorian brown coal in ‘distillable’ ionic liquid DIMCARB // *Fuel.* –2015. –Vol.158. –P. 23–34.
16. Anderson J.L., Ding R., Ellern A., Armstrong D.W. Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids // *J. Am. Chem. Soc.* –2005. –Vol. 127. –№2. –P.593–604.
17. Hayes R., Warr G.G., Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids // *Chem. Rev.* –2015. – Vol.115. –№13. –P.6357–6426.
18. Ngo H.L., Le Compte, Hargens K.L., McEwen A.B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids // *Thermochim. Acta.* –2000. –Vol.357–358. –P.97–102.
19. Baranyai K.J., Deacon G.B., MacFarlane D.R. *et al.* Thermal degradation of ionic liquids at elevated temperatures // *Aust. J. Chem.* –2004. –Vol.57. –№2. –P.145–147.
20. Monteiro M.J., Camilo F.F., Ribeiro M.C.C., Torresi R.M. Ether-bond-containing ionic liquids and the relevance of the ether bond position to transport properties // *J. Phys. Chem. B.* –2010. –Vol.114. –№ 39. –P.12488–12494.
21. Han H.-B., Liu K., Feng S.W. *et al.* Ionic liquid electrolytes based on multi-methoxyethyl substituted ammoniums

- and perfluorinated sulfonimides: preparation, characterization, and properties // *Electrochim. Acta.* – 2010. –Vol. 55. – № 23. –P.7134–7144.
22. Zhou Z.-B., Matsumoto H., Tatsumi K. Cyclic quaternary ammoniumionic liquids with perfluoroalkyltrifluoroborates: synthesis, characterization, and properties // *Chem. Eur. J.* – 2006. –Vol.12. –№8. –P.2196–2212.
23. Breitbach Z.S., Armstrong D.W. Characterization of phosphonium ionic liquids through a linear solvation energy relationship and their use as GLC stationary phases // *Anal. Bioanal. Chem.* –2008. –Vol.390. –№ 6. –P.1605–1617.
24. Anderson J.L., Ding R., Ellern A., Armstrong D.W. Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids // *J. Am. Chem. Soc.* –2005. –Vol.127. –№2. –P.593–604.
25. Watanabe M., Tokuda, H. Ionicity in ionic liquids: origin of characteristic properties of ionic liquids in *Ionic Liquids Further Uncoiled* // John Wiley & Sons, Inc. 2014. P.217–234.
26. Maton C., De Vos, N., Stevens C.V. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools // *Chem. Soc. Rev.* –2013. –Vol.42. –№13. –P.5963–5977.
27. Seeberger A., Andresen A.-K., Jess A. Prediction of long-term stability of ionic liquids at elevated temperatures by means of non-isothermal thermogravimetric analysis // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2009. –Vol.11. –№41. –P.9375–9381.
28. Clough M.T., Geyer K., Hunt P.A. *et al.* Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: trends and mechanisms // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2013. –Vol.15.–№ 47. –P.20480–20495.
29. Kroon M.C., Buijs W., Peters C.J., Witkamp G.-J. Quantum chemical aided prediction of the thermal decomposition mechanisms and temperatures of ionic liquids // *Thermochim. Acta.* –2007. –Vol.465. –№ 1–2. –P. 40–47.

30. Chen Y., Cao, Y., Shi Y. *et al.* Quantitative research on the vaporization and decomposition of [EMIM][Tf₂N] by thermogravimetric analysis–mass spectrometry // *Ind. Eng. Chem. Res.* –2012. –Vol.51. –№21. –P.7418–7427.
31. Valkenburg M.E.V., Vaughn R.L., Williams M., Wilkes J.S. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids // *Thermochim. Acta.* –2005. –Vol.425 –№ 1–2. –P.181–188.
32. Koller T.M., Schmid S.R., Sachnov S.J. *et al.* Measurement and prediction of the thermal conductivity of tricyanomethanide- and tetracyanoborate-based imidazolium ionic liquids // *Int. J. Thermophys.* –2014. –Vol.35. –№2. –P.195–217.
33. Ge R., Hardacre C., Nancarrow P., Rooney D.W. Thermal conductivities of ionic liquids over the temperature range from 293 to 353 K. // *J. Chem. Eng. Data.* –2007. –Vol.52. –№5. – P.1819–1823.
34. Froba A.P., Rausch M.H., Krzeminski K. *et al.* Thermal conductivity of ionic liquids: measurement and prediction // *J. Thermophys.* –2010. –Vol.31. –№11. –P.2059–2077.
35. Paulechka Y.U. Heat capacity of room-temperature ionic liquids: a critical review // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* –2010. – Vol.39. –№3. –P.33108–33123.
36. Zabransky M., Kolska Z., Ruzicka V., Domalski E.S. Heat capacity of liquids: critical review and recommended values. Supplement II // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* –2010. –Vol.39. – №1. –P.13103.
37. Preiss U.P.R.M., Slattery J.M., Krossing I. In silico prediction of molecular volumes, heat capacities, and temperature-dependent densities of ionic liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2009. –Vol.48. –№4. –P.2290–2296.
38. Tenney C.M., Massel M., Mayes J.M. *et al.* A computational and experimental study of the heat transfer properties of nine different ionic liquids // *J. Chem. Eng. Data.* –2014.–Vol. 59.–№ 2. –P. 391–399.
39. Ficke L.E., Novak R.R., Brennecke J.F. Thermodynamic and thermophysical properties of ionic liquid+water systems // *J. Chem. Eng. Data.* –2010. –Vol.55. –№11. –P.4946–4950.

40. Vijayaraghavan R., Surianarayanan M., Armel V. *et al.* Exothermic and thermal runaway behaviour of some ionic liquids at elevated temperatures // *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)*. –2009. –Vol.41. –P.6297–6299.
41. Wang Y., Zaghbi K., Guerfi A. *et al.* Accelerating rate calorimetry studies of the reactions between ionic liquids and charged lithium ion battery electrode materials // *Electrochim. Acta*. –2007. –Vol.52. –№ 22. –P.6346–6352.
42. Bard A., Faulkner L. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* // John Wiley & Sons, Inc. 2001. P.524-527.
43. Bruce P.G., Vincent C.A. Steady state current flow in solid binary electrolyte cells // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* –1987. –Vol.225. – P.1–17.
44. Ohno H. *Physical Properties of Ionic Liquids for Electrochemical Applications*, 2nd edition. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim. 2017. P.504.
45. Fedorov M.V., Kornyshev A.A. Ionic liquids at electrified interfaces // *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*. –2014. – Vol.114. –№ 5. –P.2978–3036.
46. Freire M.G., Carvalho P.J., Fernandes A.M. *et al.* Surface tensions of imidazolium based ionic liquids: anion, cation, temperature and water effect // *J. Colloid Interface Sci.* – 2007. –Vol.314.–№2. –P.621–630.
47. Delcheva I., Ralston J., Beattie D.A., Krasowska M. Static and dynamic wetting behaviour of ionic liquids // *Adv. Colloid Interface Sci.* –2015. –Vol. 222. –P.162–171.
48. Liu H., Jiang L. Wettability by ionic liquids // *Small*. – 2016. –Vol.12. –№ 1. –P.9–15.
49. Somers A.E., Howlett P.C., MacFarlane D.R., Forsyth M. A review of ionic liquid lubricants // *Lubricants*.–2013. – Vol.1. –№1. –P. 3–21.
50. Shah F.U., Glavatskih S., MacFarlane D.R. *et al.* Novel halogen-free chelated orthoborate-phosphonium ionic liquids:

- synthesis and tribophysical properties // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2011.–Vol.13.–№ 28. –P.12865–12873.
51. Cooper P.K., Li H., Rutland M.W. *et al.* Tribotronic control of friction in oil-based lubricants with ionic liquid additives // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2016. –Vol.18. –№34. –P.23657–23662.
52. Somers E.A., Yunis R., Armand B.M. *et al.* Towards phosphorus free ionic liquid anti-wear lubricant additives // *Lubricants.* –2016. –Vol.4. –№ 2. –P.1–12.

FƏSİL IV

İON MAYELƏRİNİN TƏRKİBİNDƏKİ İONLARIN QURULUŞLARININ, QARŞILIQLI İON ƏLAQƏLƏRİNİN VƏ DİGƏR AMİLLƏRİN ONLARIN ƏRİMƏ TEMPERATURUNA TƏSİRİ

Bu bölmə İM-nin ərimə temperaturuna ionların quruluşunun və ümumilikdə ərimə temperaturunun termodinamiki mənşəyinə təsir edən ionlar arasındakı qarşılıqlı əlaqələrin araşdırılması sahəsində aparılmış tədqiqatlara həsr olunmuşdur.

Qeyd edildiyi kimi ion mayeləri sahəsində geniş tədqiqatlar xloralüminat tipli İM-lər ilə başlamış və bu çoxsaylı tədqiqatların əksər hissəsi yeni elektrolitlərin hazırlanmasına yönəldilmişdir. Xloralüminat tipli İM duzlarda üzvi kation, tarazlıqda olan Cl^- və AlCl_3 -in qarışıqından əmələ gələn anionlardan təşkil olunmuşdur və bu nisbətdən asılı olaraq turşuluq dəyişmiş olur. Bu nisbət İM duzun ərimə temperaturuna da təsir göstərir. Məsələn, $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ 82-87°C temperaturda əridiyi halda $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ 98°C-yə kimi maye halda olur [1].

Havaya və suya davamlı İM-lər məlum olduqdan sonra tədqiqatlar əsasən aşağı özlülyə, yüksək elektrik keçiriciliyinə, geniş elektrokimyəvi pəncərəyə malik və hidrolizə qarşı davamlı elektrolitlərin alınması üçün istifadə olunan yeni, güclü yük delokallaşmasına, hidrogen rabitəsinin yaranması ehtimalının az olduğu və aşağı simmetriyaya malik ionların tədqiqinə yönəldilmişdir. Belə ki, bu xüsusiyyətlər ərimə temperaturunun (T_{er}) tənzimlənməsində, ion mayeləri sahəsində aparılan tədqiqatlar genişləndikcə kation/anion quruluşu və İM-nin ərimə temperaturu arasındakı asılılığın müəyyən edilməsində xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Məsələn, İM-nin özlülük göstəricisini, ərimə temperaturunu aşağı salmaq və elektrokimyəvi stabilliyini yaxşılaşdırmaq məqsədilə anionun flüorlaşdırılması məlumdur [2,3].

4.1. Qarşılıqlı ion əlaqələri və ion mayelərinin ərimə temperaturu

İon mayelərini maye halda olan digər birləşmələrdən fərqləndirən əsas amil onlarda sərbəst hissəciklər arasında olan qarşılıqlı təsirin gücüdür. Bu baxımdan atom və molekullar arasında mövcud ola biləcək qarşılıqlı əlaqə növlərini qısa da olsa nəzərdən keçirtmək maraqlıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, İM-lərində bu əlaqələrin hamısı eyni zamanda müşahidə edilə bilər. Yalnız atomlardan ibarət olan sadə bir mayədə, məsələn maye arqonda, cazibə qüvvələri çox zəifdir və qısa müddətlidir. Ayrı-ayrı atomlar, hər atomun ətrafında elektron sıxlığı səbəbindən müşahidə olunan ani dipollardan qaynaqlanan Van-der-Vaals qüvvələrinin təsiri ilə bir-birini cəzb edir və bu qüvvələr qonşu atomlardakı uyğun qüvvələrin təsirini gücləndirməyə meyillidirlər.

Maye halda cazibə qüvvəsi molekulları bir araya gətirsə də molekullar arasında itələmə qüvvəsi də mövcud olur. Bu itələmə qüvvəsinin olduqca “sərt” olması nəticəsində sistemdə atomlar bilyard topları kimi ani olaraq toqquşaraq bir-birindən uzaqlaşır. Nəticədə kiçik termiki təsir nəticəsində, yəni aşağı temperaturalarda maye çox asanlıqla buxarlanır [4].

İonlar arasında qarşılıqlı təsir yalnız qaynama temperaturuna təsir etmir, bu həm də mümkün olan minimum enerji mövqelərinə nail olmaq üçün ionları fəzada həndəsi cəhətdən ən səmərəli qablaşmaya, başqa sözlə, nizamlı kristal quruluşa sövq edir. Buna maraqlı nümunə kimi KCl duzunu göstərmək olar. Belə ki, hər iki atom Ar ilə izoelektron olduğuna və ölçüləri də bir o qədər fərqlənmədiyinə görə KCl maye vəziyyətdə demək olar ki, Ar kimi görünür. Lakin Ar üçün ərimə temperaturu mənfi 189°C olduğu halda, KCl üçün 770 C°-dir [4]. Beləliklə, belə nəticəyə gəlmək olar ki, ion mayeləri çox güclü qarşılıqlı təsirlər nəticəsində yüksək ərimə temperaturlarına malik ola bilər. Lakin, otaq temperaturunda maye halda olan, etilammoniumnitrat ion maye-

si kimi sadə üzvi duzlar, qarşılıqlı təsirləri zəiflədən və belə duzların ərimə temperaturunu aşağı salan bəzi təsirlərə malikdir[4]:

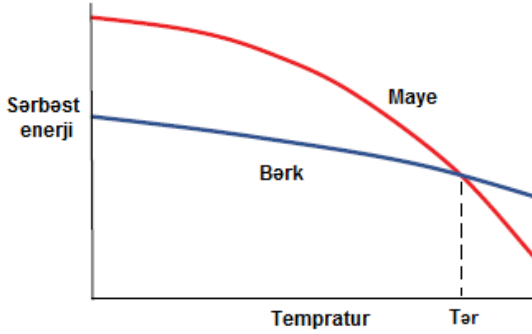
– **İon ölçüsünün təsiri:** Etilammoniumnitratda hər iki ion molekulyar iondur. Bu səbəbdən müzakirə edilən sadə K^+ və Cl^- ionlarından daha böyükdür. Bu, elektrostatik qarşılıqlı təsirləri zəiflətməklə və ərimə temperaturunu azaltmaqla minimum enerji mövqelərini daha böyük aralıq məsafələrə yönəldir. Məsələn, KCl üçün $T_{er} = 770^\circ C$ olduğu halda, $[EtNH_3]Cl$ üçün $115^\circ C$ -dir.

– **Yükün delokallaşmasının təsiri:** Nitrat ionunda mənfi yük bütün oksigen atomları arasında qismən paylanır. Bu ionlar arasında qarşılıqlı təsiri daha çox zəiflədir və ərimə temperaturunu azaldır. Bunu $[EtNH_3]Cl$ -in ərimə temperaturunun ($115^\circ C$) $[EtNH_3][NO_3]$ -in ərimə temperaturu ilə ($13^\circ C$) müqayisəsindən aydın görmək olar.

Aşağı ərimə temperaturu əldə etmək üçün, duzun maye halının əksinə olaraq kristallik halından daha çox asılı olan digər mühüm təsir ion assimetriyasıdır. (burada assimetriya termini sistemdə simmetriyanın olmadığını geniş şəkildə təsvir etmək üçün istifadə edilir). $[EtNH_3]^+$ ionu aşağı simmetriyaya malik bükülmüş formalı molekul olduğundan onu ən səmərəli kristal quruluşa belə qablaşdırmaq çətindir. Bu ərimə nöqtəsinin həm maye həm də bərk fazanın özəlliklərini əks etdirən termodinamiki bir nöqtə olduğunu xatırladır [4].

4.2. İon mayələrində ərimə temperaturunun termodinamikası

Termodinamiki baxımdan ərimə prosesi maye halın sərbəst enerjisi kristal halın sərbəst enerjisinə bərabər olduqda baş verir. Bu enerjinin temperaturdan asılı olaraq dəyişməsi şəkil 4.1-də göstərildiyi kimidir.



Şəkil 4.1. Bərk və maye hal üçün sərbəst enerjinin temperaturdan asılılığı

Şəkildən görüldüyü kimi stabil faza istənilən temperaturda minimum əyri ilə göstərilmişdir. Sərbəst enerji (G) nə qədər kiçik və hətda mənfi göstərici olarsa, faza da bir o qədər stabil olar. İki xəttin kəsişdiyi nöqtə və ya iki fazanın bir arada mövcud ola biləcəyi (bir-biri ilə tarazlıqda ola biləcəyi) nöqtə ərimə temperaturunu ($T_{ər}$) göstərir. Bu temperaturdan aşağı temperaturda kristallik fazanın əmələ gəlməsi hesabına ümumi sərbəst enerjini azaltmaq olar. Lakin, ifrat soyudulmuş (metastabil) maye fazanın kristallik özak əmələgətirməsi çətin olduğundan uzun müddət kristal fazanın əmələ gəlməsi müşahidə edilmir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu xətlərin trayektoriyası müxtəlif tərkiblər və fərqli ion mayeləri üçün dəyişir. Bərk halın enerjisi molekulun elektron enerjisi xaricində, qəfəs enerjisindən əlavə, titrəyiş enerjisi daxil olmaqla digər kəmiyyətlərdən də asılıdır. Bunu nəzərə almaqla ərimə zamanı termodinamik kəmiyyətlərin dəyişməsinin necə baş verdiyini belə ifadə etmək olar:

$$\Delta E_{ər} + P\Delta V_{ər} - T_{ər}\Delta S_{ər} = 0 \quad \text{və ya} \quad T_{ər} = (\Delta E_{ər} + P\Delta V_{ər}) / \Delta S_{ər}$$

Burada, P -xarici təzyiq, S , V , E isə hər bir faza üçün entropiya, həcm və enerjini göstərir.

Bu kəmiyyətlərdən ən çox məlum olanı sistem bərk haldan maye hala keçərkən həcm genişlənməsini ifadə edən göstərici $\Delta V_{ər}$ -dir. Stabil qarşılıqlı təsir enerjilərinin mənfi olduğu qəbul

edildiyi halda, ΔE -entalpiya enerjisi nə qədər mənfi olarsa, qarşılıqlı təsirlər bir o qədər güclü olur. Əksər hallarda ΔE_{er} göstəricisi müsbətdir, yəni qarşılıqlı təsirlər maye fazada daha zəif olur. Çünki ΔV_{er} -müsbətdir və bu ionların biri-birindən ayrı hərəkət etdiyini və daha zəif qarşılıqlı təsirdə olduğunu müəyyən edir. Beləliklə, verilmiş tənlikdə ilk iki şərt ərimə nöqtəsinə müsbət təsir edir. Nəticədə qızdırılma zamanı ərimə prosesi, $T\Delta S_{\text{er}}$ göstəricisi yalnız digər göstəricilərə bərabər olduğu təqdirdə baş verir [4].

Molekulyar quruluşların bu şərtləri necə müəyyən etdiyini başa düşmək üçün daha dərin araşdırmalara ehtiyac var. Bu məqsədlə ΔS_{er} göstəricisinin necə təşkil olunduğuna daha ətraflı baxmaq olar. Bu qismən kristallik vəziyyətdə, məhdud sərbəstlik dərəcələri ilə, yəni fırlanma və yerdəyişmə ilə bağlı olmaqla yanaşı “konformasion sərbəstlik”-dən də asılı olur. Başqa sözlə desək kristal fazada ionlar sisteminin elementar xanalar üzrə yalnız bir və ya bir neçə yerləşmə imkanı olduğu halda, maye fazada ionları bütün həcmdə yerləşdirmək imkanları sonsuzdur. Elementar xanalarda unikal yerləşmiş ion nə qədər çox olarsa (bir qayda olaraq bu ionların nisbətən aşağı simmetriyasının nəticəsidir və buna müvafiq olaraq onları sadə kristallik qəfəsə qablaşdırmaq çətindir), kristallik halda bir o qədər aşağı entropiyaya və bir o qədər yüksək ərimə temperaturuna malik olur. Beləliklə ΔS_{er} -nin yüksək qiyməti aşağı ərimə temperaturunu əks etdirir. Bu, ərimə prosesinin xüsusilə kristallik fazada molekulyar quruluşdan daha güclü şəkildə asılı olmasını göstərir. T_{er} göstəricisi ərimə zamanı yaranan maye hal ilə müqayisədə, kristal fazada həndəsi və qarşılıqlı təsirləri tənzimləyən amillərin nəzərəcarpaq dərəcədə təsirini əks etdirir [4].

Beləliklə, İM duzunun ərimə temperaturu molekullararası qüvvələr, molekulyar simmetriya və eyni zamanda konfriqurasiyanın sərbəstlik və fırlanma dərəcəsi kimi üç vacib amildən asılıdır. Bu səbəbdən aşağı ərimə temperaturu ion mayeləri hazırlanarkən, bir sıra quruluş xüsusiyyətləri nəzərə alınmalıdır [4]:

–daha iri həcmli və geniş məsafədə yerləşmiş ionlar hesabına qəfəs enerjisinin azalması;

- lokallaşdırılmış yük sıxlığının azalması hesabına, daha doğrusu daha çox diffuziya olunmuş yüklü ionlardan istifadə etməklə qəfəs enerjisinin azaldılması;
- hidrogen rabitələrinin zəifləməsi;
- kristallaşmaya mane olan ion simmetriyasının azalması;
- konformasiya sərbəstliyinin artması.

Nəhayət, kristallik bərk maddənin qəfəs enerjisi fəzada sonsuz dərəcədə bir-birindən uzaq yerləşmiş ionlardan kristalın əmələgəlmə enerjisini ifadə edir və bu göstərici adətən mənfi olur. Bu isə reaksiyanın ekzotermik olduğuna dəlalət edir. Beləliklə, qəfəs enerjisinin azalması daha mənfi qiymətlərə səbəb olur ki, bu da öz növbəsində bərk halın energetik cəhətdən nisbətən az stabil olduğuna dəlalət edir [4].

4.3. İon mayələrinin ərimə temperaturlarının proqnozlaşdırılması

İon mayələrinin ərimə temperaturu onların tətbiq sahəsini müəyyən edən ən vacib parametr hesab olunur. Bu nöqteyi nəzərdən, kation və anionun quruluşunun nəzərdən keçirilməsi və fərqli quruluş xüsusiyyətlərini, qarşılıqlı təsirləri nəzərə almaqla bu parametrin müəyyən edilməsi praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Belə ehtimalların dürüstlüyü tədqiqatçıları çoxsaylı mümkün İM sırasından ən perspektivli olanlara yönləndirərək yeni sinif ion mayələrinin sintezi üçün tələb olunan zamanı azaldır. Bununla yanaşı ilkin müzakirələrdən aydın olur ki $T_{ər}$ -yə müxtəlif amillər kompleksi təsir edir və müxtəlif sinif ion mayələrinə xas xüsusiyyətləri ehtimal etmək faktiki olaraq fərdi yanaşma tələb edir [5,6]. Bundan əlavə bir çox ion mayələrinin kristallaşmaması, tərkibində qarışıqların olması və ya $T_{ər}$ göstəricilərinin uyğun olmayan ölçmə üsulları ilə təyin edilərək təhrif edilməsi müəyyən problemlər yaradır.

Aparılmış nəzəri hesablamaların böyük hissəsi, təyin edilmiş $T_{ər}$ -nin “deskriptorlarla” korrelyasiya etmək cəhdinə əsasla-

nır ki, bu da öz növbəsində ion mayelərinin quruluşlarından asılı olan xarakterik xüsusiyyətdir. Bu deskriptorlar həndəsi, elektron, termodinamiki və s. ola bilər. Müxtəlif üsullarla təyin edilmiş $T_{\text{ər}}$ və seçilmiş hər hansı parametr arasında korrelyasiyadan istifadə etməklə yeni duzlar üçün nəzəri olaraq ərimə temperaturunu proqnozlaşdırmaq olar. Bu yanaşma ion maye tərkiblərdə quruluş-xassə əlaqəsi, alkil zəncirinin uzunluğunun keçid temperaturuna təsirinin müəyyənləşdirilməsində mühüm əhəmiyyət kəsb edir [7]. Bununla yanaşı bu üsul ərimə temperaturunu korrelyasiya edən dəqiq deskriptorların müəyyən edilməsindən və verilənlərin nə dərəcədə etibarlı olmasından asılıdır.

Tərkibdə kation və anion dəyişikliyi ilə İM-nin $T_{\text{ər}}$ kimi göstəricisinin korrelyasiyası üçün istifadə edilə bilən süni neyron şəbəkələri kimi müxtəlif riyazi üsullar mövcuddur [6,8]. Molekulyar quruluş əsaslı “qrup təsiri üsulu” ion mayelərinə təsir edən bütün amilləri nəzərə almaqla $T_{\text{ər}}$ -nin hesablanmasında istifadə olunur. Bu yanaşma müxtəlif ion mayelərinin $T_{\text{ər}}$ -nin orta hesabla 7% xəta ilə hesablanmasına imkan verir [9].

Qeyd edildiyi kimi termodinamiki göstəriciləri, $\Delta S_{\text{ər}}$ və $\Delta H_{\text{ər}}$ -i dəqiq hesablamaq mümkün olduğu halda ərimə temperaturunun yalnız proqnozlaşdırılması mümkün olur [10].

$$T_{\text{ər}} = \Delta H_{\text{ər}} / \Delta S_{\text{ər}}$$

Belə tədqiqatlar, alkil zəncirinin uzunluğunun ərimə temperaturu, ərintinin entalpiya və entropiyası ilə necə əlaqəli ola bilər-cəyini də göstərir [11]. Belə ki, C_2 və C_4 kimi qısa alkil zəncirlərinin, ərintinin entropiya göstəricilərinə təsiri üstünlük təşkil edir və $T_{\text{ər}}$ azalır. Halbuki (C_{10}, C_{12}, C_{14}) kimi nisbətən uzun alkil zəncirlərində ərimənin entalpiya tendensiyası Van-Der-Vaals qarşılıqlı təsirinin artması ilə $T_{\text{ər}}$ -nin yüksəldiyini göstərir. Riyazi modelləşmə ion cütünün əlaqə enerjisi ilə dispersiya qüvvələri və $T_{\text{ər}}$ arasında qarşılıqlı asılılığın olduğunu göstərmişdir [12]. Bu asılılıq, entalpiya dəyişikliyinə ərimə prosesində entropiya dəyişikliyinə olan nisbətəninə analoji olması ilə izah edilə bilər.

4.4. İon ölçüsünün və kristal qablaşdırmanın ion mayelərinin ərimə temperaturuna təsiri. Madelunq sabitinə qiymətləndirilməsi

Aparılmış tədqiqatlar qəfəs enerjisinin müxtəlif quruluşlu ion mayelərinin $T_{\text{ər}}$ -na təsir edən əsas amil olduğu göstərmişdir. Ümumi qəfəs enerjisi uzunmüddətli (E_u) və qısamüddətli (E_q) elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjilərinin cəmindən ibarətdir. Qəfəsin ümumi cazibə təsiri ion mayesinin maye fazasında da müəyyən dərəcədə mövcuddur. Lakin ionların təsadüfi istilik hərəkətləri və orientasiyasının yaratdığı həcm genişlənməsi ərimə prosesində uzunmüddətli qəfəs enerjisində bir qədər dəyişiklik yaradır. Kristal quruluşlarda isə qəfəs enerjisini təşkil edən qısamüddətli qarşılıqlı təsirləri müəyyənləşdirmək nisbətən sadədir.

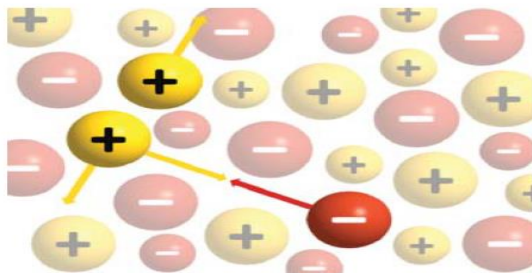
Üzvi duzlarda bu qısamüddətli qarşılıqlı təsirlərə π - π -hidrogen rabitəsi və Van-der-Vaals qarşılıqlı təsir qüvvələri (dispersiya/London qüvvələri daxil olmaqla) daxildir. Bu qarşılıqlı təsirlər sadə qeyri-üzvi duzlarla müqayisədə iri həcmli üzvi kationlara malik ion mayelərinin ərimə temperaturları barədə daha ətraflı məlumat verir. Aşağı ərimə temperaturuna malik duzların bir çox kristalloqrafik tədqiqatları, qısamüddətli təsirlərin keyfiyyətə araşdırılmasına yönəldilmişdir və bu müxtəlif funksional qrupların ion qarşılıqlı təsirlərdə rolunu müəyyənləşdirməyə imkan verir.

Elektrostatik qarşılıqlı təsirdə olan ümumi enerjini əldə etmək üçün hər bir ion cütü arasındakı mövcud elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjilərinin hamısı nəzərə alınmalıdır (şəkil 4.2).

Məlumdur ki, iki ion arasında qarşılıqlı təsirin elektrostatik qüvvə göstəricisi Kulon qanunu ilə müəyyən olunur:

$$F_e = k_e \cdot q_1 \cdot q_2 / r^2$$

Burada, k_e -Kulon sabiti, q_1 və q_2 müvafiq olaraq İM-ni təşkil edən kation və anionun yükü, r -isə yüklər arasındakı məsafəni göstərir. Tənlikdən görüldüyü kimi ionlar arasında məsafənin artması ilə bu ionlar arasındakı qarşılıqlı təsir $1/r^2$ funksiyası kimi azalır.



Şəkil 4.2. İonlardan ibarət çoxluqda kation və anion arasında cazibə və itələmə qüvvələri arasındakı kombinasiya

Kulon qüvvəsi həm cazibə qüvvəsinə (əks yüklü ionlar arasında), həm də itələmə qüvvəsinə (eyni yüklü ionlar arasında) malik olduğundan, bunların cəmi, müsbət və mənfi parametrlərin mürəkkəb kombinasiyasıdır.

Bəzi sadə kristal quruluşlar üçün bu göstərici analitik yolla, digərləri üçün ədədi üsullardan istifadə etməklə müəyyən edilə bilər. Hər bir halda ümumi enerji bir ion cütü arasındakı qarşılıqlı enerjiden M faktoru nəzərə alınmaqla bir qədər yüksəkdir. Beləliklə ümumi elektrostatik enerji aşağıdakı tənliklə ifadə edilə bilər:

$$E_u = M \cdot q_{\text{kation}} \cdot q_{\text{anion}} / 4\pi\epsilon_0 d_{\text{min}}$$

Burada, d_{min} – ən yaxın əks iona qədər olan məsafə, q – ionun yükü, ϵ_0 – keçiricilik, M – isə Madelunq sabitidir [13]. Adətən M bir yüklü ionlara malik olan duzlar üçün 1-2 intervalında dəyişir. Qeyd edək ki, anionun yükü (q) mənfi olduğundan E_u göstəricisi də mənfi olur.

Riyazi olaraq bu tənlik ionlar arasındakı məsafə daha çox olduğu halda iri həcmli ionlarda E_u -nün nəzəri olaraq daha aşağı göstərici ilə xarakterizə olunduğunu göstərir və buna müvafiq olaraq ion mayesi nisbətən aşağı $T_{\text{ər-yə}}$ malik olmalıdır. Məsələn, NaCl duzunda kation və anion arasındakı orta məsafə 2.81 \AA , ($T_{\text{ər}}=803^\circ\text{C}$), $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ duzunda isə ($T_{\text{ər}}=82-87^\circ\text{C}$), xlorla ən yaxın karbon atomuna qədər olan orta məsafə 3.55 \AA -dir [14,15].

Bununla yanaşı elektrostatik enerjinin tənliyində əhəmiyyət kəsb edən əlavə bir amil də var. Belə ki, adətən molekulyar ionların ölçüsü artdıqca ionlar arasındakı Van-der-Vaals qüvvələri də artır, bu da $T_{\text{ər}}$ -nin yüksəlməsinə səbəb olur. Van-der-Vaals qüvvələri kateqoriyasına ani dəyişən dalğaların dipollarının mövcudluğundan yaranan dispersiya qüvvələri də daxildir və bu zəif, molekullararası qarşılıqlı təsir, r və ionların həcmi böyüdükcə artır. Bu səbəbdən, butil və ya daha uzun alkil zəncirli fraqmentlərin effektiv qablaşdırılması kristallik fazada kifayət qədər güclü qarşılıqlı təsir yaratdığından belə tərkiblərdə qısa müddətli Van-der-Vaals qüvvələri xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Belə tərkiblərin əriməsi nəticəsində alınan mayədə təsadüfi hərəkətlər sayəsində qarşılıqlı əlaqələrin çox hissəsi itirilmiş olur və bu $\Delta E_{\text{ər}}$ -yə müsbət təsir göstərir. Bunun ölçü və formanın elektrostatik komponentə əks təsiri ilə kombinasiyası, bir çox ion mayələrində alkil zəncirinin uzunluğunun əksinə olaraq minimum $T_{\text{ər}}$ verir. Məsələn, alkilmetilimidazoliumun $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ və Cl^- duzları üçün bu tendensiya məlumdur. Alkil zəncirinin metil fraqmentinə nisbətən uzun olması kationların simetriyasının az olması və yüksək sərbəstlik dərəcəsi ilə nəticələnir. Bu ərimənin ΔS -ni artırır və buna müvafiq olaraq $T_{\text{ər}}$ daha da azalır. Minimum göstərici kationda butil fraqmenti olduğu halda əldə edilir və belə ion mayeləri çox vaxt şüşəvari halda olur, yəni kristallik fazanı daha asanlıqla əmələ gətirmək məqsədilə soyudulma zamanı ifrat özlülüyə malik olur. Lakin, bununla yanaşı şüşələşmə temperaturu aşağı olur. Uzun alkil zəncirlərinin $T_{\text{ər}}$ -yə təsiri desil və daha uzun zəncirlərdə aydın müşahidə olunur. Şaxələnmiş zəncirlərdə əlavə fəza təsirləri mövcud olduğu üçün alkil qrupunun ölçüsünün təsiri nisbətən mürəkkəb olur.

Alkil zəncirlərinin təsirini nəzərdən keçirərkən, xüsusilə kation və anionunda uzun alkil əvəzediciləri olan bəzi ion mayələrinin maye kristallar əmələ gətirməklə fərqləndiyini qeyd etmək lazımdır. Bu keçid temperaturu ya $T_{\text{ş}}$ -nu və ya $T_{\text{ər}}$ -nu əks etdirir [16].

Elektrostatik nöqteyi nəzərdən qəfəs enerjisinin qiymətləndirilməsi uzun müddət riyaziyyatçıları narahat edən həndəsi problemdir. Bunu nəzərə alaraq ion qarşıdırılmasının maddənin ərimə temperaturuna təsirini başa düşmək üçün bu mövzunun ətraflı nəzərdən keçirilməsinə ehtiyac duyulur. Mərkəzi ion və onun qonşu sferası nəzərdən keçirilərsə, ən yaxında olan ilk kənar sfera ilə qarşılıqlı təsir nisbətən çox maraqlı kəsb edəcəkdir. Bu sfera mərkəzi ionla eyni işarəyə malik olduğundan və itələmə təsiri göstərdiyindən növbəti sfera tərəfindən onun bir hissəsi aradan qaldırılır və nəticə elektrostatik enerjinin tənliyinə daxil edilmiş, bir hissəsi tam elektrostatik enerjini ion cütünün enerjisi ilə əlaqələndirən Madelunq sabiti ilə (M) ifadə olunur. Başqa sözlə, kristal qəfəsin enerjisi sadə ion cütünün enerjisindən bir neçə dəfə çox olur. Madelunq sabitinin qiyməti 1-dən böyük olmadığı təqdirdə kristal ion cütlərinə ayrılırdı. Buna əsaslanaraq M -ə ionların qəfəs sabilliyinin təcrid olunmuş ion cütü ilə müqayisə ölçüsü kimi baxıla bilər. M -in qiyməti artdıqca kristalın sabilliyi artır. Madelunq sabiti həndəsi parametrdən olduğundan həndəsi quruluşdan və elementar xananın simmetriyasından, yəni ionların kimyəvi təbiətindən deyil, bərk halda ionların bir-birinə nəzərən necə yerləşməsindən asılıdır. İM duz molekulunun monokristal rentgen şüalarının difraksiyası vasitəsilə müvəffəqiyyətlə analiz olunduğu halda, prinsipcə mənbə olaraq bir ion seçmək, daha sonra mənbədən artan məsafələrdə yerləşmiş ionlarla bütün mümkün elektrostatik qarşılıqlı təsirləri cəmləməklə Madelunq sabitini hesablamaq olar.

Madelunq sabitinin qiyməti bir yüklü ionlara malik duzlar üçün 1.2-2.0. intervalında dəyişir və həmin ionla ümumi elektrostatik qarşılıqlı təsirləri təmin edən Madelunq seriyasını yaradır [13]. İri həcmli və biri-birindən uzaq məsafədə yerləşən ionlara malik üzvi duzlar üçün ion cütlərinin enerji əlaqəsinin azalması nəticəsində E_u göstəricisi aşağı ola bilər. Madelunq sabitinin qiyməti isə kristallıq qəfəsin təbiətinə görə dəyişir və nəticədə aşağı simmetriyalı iri həcmli ionlar E_u -nun daha aşağı qiymətlərinə malik olur.

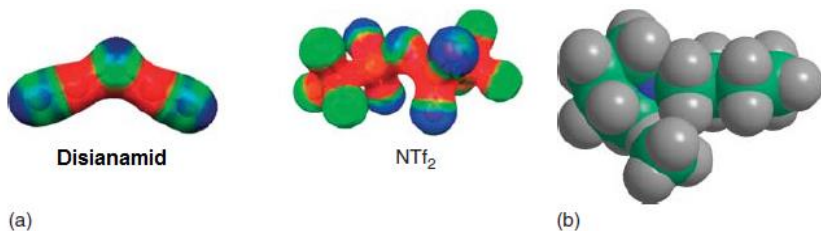
İonların qablaşdırılması, polimorfizm və yük delokallaşmasının ümumi elektrostatik enerjiyə və T_{ar} ilə korrelyasiyasına necə təsir etməsini tədqiq etməklə bir sıra duzlar üçün Madelunq sabiti müəyyənəndirilmişdir [13]. Məsələn alkil zəncirinin uzunluğunun artmasının kationa təsiri Madelunq sabiti ilə əks olunur. Belə ki, ərimə temperaturu 132°C olan $[\text{C}_1\text{mpyr}][\text{NTf}_2]$ ion mayesi üçün Madelunq sabiti 1.358 olduğu halda, ərimə temperaturu mənfi 18°C olan $[\text{C}_4\text{mpyr}][\text{NTf}_2]$ tərkib üçün $M=1.285$ -dir. Bu səbəbdən daha uzun alkil zəncirləri olan ion qəfəsinin stabilliyi kristal quruluşun simmetriyasından asılı olaraq nisbətən az olur [13].

İonların kristallik quruluşda yerləşməsi bu sabit üçün mühüm faktordur. Məsələn, $[\text{NMe}_4][\text{BF}_4]$ tərkibli ion mayesi, ətrafında daha çox bərabər düzülmiş ionları olan sadə kub sisteminə kristallaşır. Yüksək simmetrik qablaşdırma nəticəsində $M=1.686$ olur ki, bu da NaCl -in Madelunq sabitindən ($M = 1.748$) az fərqlənir.

4.5. İon mayələrinin yükünün delokallaşması və ekranlaşmasının ərimə temperaturuna təsiri

Kationlar və anionlar arasındakı elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin azaldılması yalnız onların daha böyük fəza quruluşunu əldə etmək və ya daha aşağı simmetrik vəziyyətə gətirməklə deyil, həm də yük sıxlığının daha çox diffuziya qabiliyyətli və ya fəzavi olaraq ekranlanmış yükə malik ionlardan istifadə etməklə azaldılması ilə əldə edilə bilər.

Kifayət qədər məlum $[\text{NTf}_2]^-$ anionu buna tipik nümunədir [2]. Burada elektromənfi oksigen və flüor atomları mənfi yükü mərkəzi azot atomundan uzaqlaşdırmağa və ətrafdakı kationlarla qarşılıqlı təsir gücünü azaltmağa yardım edir. Rezonans stabilləşmə ümumi yükü bir neçə atom arasında paylayır və bu yükün delokallaşmasını daha da gücləndirir. Bu $[\text{NTf}_2]^-$ və $[\text{dca}]^-$ anionları üzərindəki yük sıxlığının mənzərəsi şəkil 4.3-də göstərilmişdir:



Şəkil 4.3. Disianamid və $[\text{NTf}_2]^-$ anionlarının yük sıxlığı (a); N-metil-N-butilpirrolidinium kationunda N^+ -nin fəza ekranlaşması (b).

Şəkilə göy və qırmızı rənglər müvafiq olaraq mənfi və müsbət yük sıxlığını təmsil edir. (b) şəkli N-metil-N-butilpirrolidinium kationunda N^+ -nin (mavi ilə göstərilmişdir) fəzavi ekranlaşmanı göstərən boşluqlara malik quruluşunu ifadə edir [17].

Göy rənglə göstərilmiş mənfi elektron sıxlığı yalnız mərkəzi azot atomunda deyil, digər anionların atomları arasında da paylanmışdır. Beləliklə, tərkibində bu anionlar olan duzlar adətən aşağı ərimə temperaturuna və axıcılığa malik olurlar. İri həcmli alkil qruplarının istifadəsi ilə müsbət və ya mənfi yükün fiziki olaraq ekranlaşdırılması, yüklənmiş mərkəzlər arasındakı sıx təması da məhdudlaşdırır və bununla da qəfəs enerjisi azalır. Məsələn, aşağı ərimə temperaturu və özlülüyə malik pirrolidinium kationunun quruluşunu fəzavi doldurulma modelindən istifadə etməklə nəzərdən keçirdikdə müsbət yüklənmiş azot atomunun alkil əvəzedicilərinin əhatəsində nə qədər yaxşı ekranlaşdığı məlum olur.

4.6. İon mayələrinin ion asimmetriyasının ərimə temperaturuna təsiri

Madelunq sabiti ilə bağlı əvvəlki müzakirələrdən göründüyü kimi, ion mayələrinin ərimə temperaturu bu tərkibdə ionların bir-biri ilə nə dərəcədə sıx qablaşdırılmasından asılıdır. Bu da öz növbəsində bu ionlar arasında qarşılıqlı təsirin gücü və hər hansı bir fəza çətinliyi ilə əlaqəlidir. Buna görə, kristallik və ya tam

nizamlı halın əmələ gəlməsinə və ya onların sıx əlaqə yaratmalarına mane olan ion quruluşları T_{or} -ni azalda bilər. Buna nail olmanın ümumi yollarından biri iki müxtəlif uzunluqlu alkil zənciri ilə əvəzlənmiş imidazolium kationları kimi assimetrik ionların istifadəsidir. Lakin bu cür duzların T_{or} göstəricilərini müqayisə edərkən, nəzərdə tutmaq lazımdır ki, ion ölçüsünün böyük olması da T_{or} -ni azaldacaq, yəni T_{or} -yə eyni zamanda bir neçə amilin təsiri nəzərə alınmalıdır.

Bonhote və başqaları simmetriyanın hidrofob ion mayelərinə təsiri barədə qeyd etmişlər ki, $[C_1C_{1im}][NTf_2]$ və $[C_2C_{2im}][NTf_2]$ tərkibli duzlar qeyri simmetrik kationlu duzlarla müqayisədə daha yüksək ərimə temperaturuna malikdirlər [2].

Simmetriyanın T_{or} -yə təsirinə nümunə kimi $[C_4mim]^+$ və $[C_4mpyr]^+$ duzlarının da müqayisəsini göstərmək olar. $[C_4mpyr]^+$ daha simmetrik olduğu üçün adətən nisbətən yüksək ərimə temperaturuna malik duzlar əmələ gətirir [18]. Buna müvafiq olaraq, tetraalkilammonium $[NTf_2]^-$ duzları $[N_{1,1,1,1}]^+$ və $[N_{2,2,2,2}]^+$ kimi simmetrik kationlarla bir qayda olaraq daha yüksək T_{or} , $[N_{6,1,1,1}]^+$ kimi nisbətən az simmetrik kationlarla isə yalnız T_{ξ} (şüşələşmə) temperaturu nümayiş etdirirlər [19].

İmidazolium sırası İM-nin kristal quruluşları kationda mövcud olan asimmetriyanın qablaşdırmanı məhdudlaşdırması nəticəsində T_{or} -nin aşağı düşməsinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir [20]. Diffuziya yüklərinə malik karboran anionları daha kiçik ölçülü və yüksək yük sıxlığına malik aniona malik olan duzlara nisbətən daha az elektrostatik qarşılıqlı təsir göstərilir. Beləliklə, kationda alkil zəncirli əvəzedicilər fərqli olduğu təqdirdə İM-də qablaşdırma effekti T_{or} -ni təyin edən ən vacib amil ola bilər. Bu ehtimala müvafiq olaraq fərqli kationlara malik kristal quruluşlardan hesablanan molyar həcmələr və T_{or} arasında tərs mütənəsib tendensiya izlənilir. Yəni nisbətən sərbəst qablaşdırılmış kristalın T_{or} -si nisbətən aşağı olur.

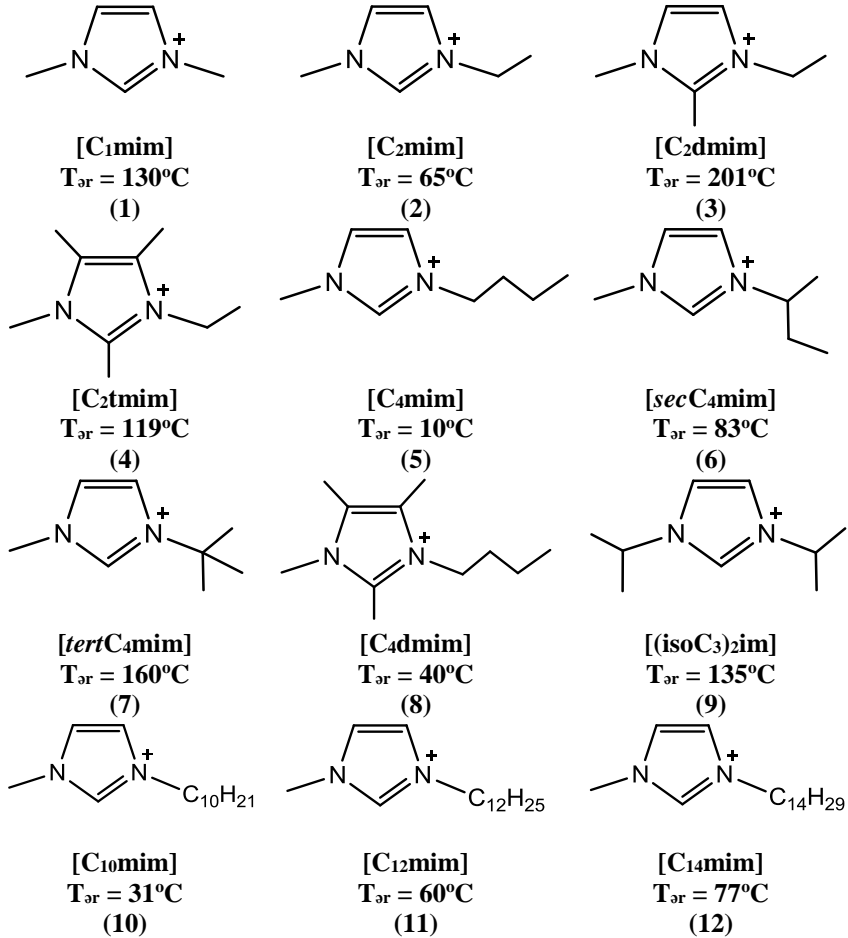
Kristal quruluşun daxilində kationların müşahidə edilmiş nizamsızlığı imidazolium kationlarının qablaşdırma səmərəliliyinin zəif olmasının əlavə bir əlaməti kimi qeydə alınmışdır [20].

4.7. İon mayelərinin kation əvəzedicilərinin, dikation və dianionlarının ərimə temperaturuna təsiri

Kationda alkil zəncirli əvəzedicilərin uzunluğunun artması $T_{\text{ər}}$ -ni müəyyən bir göstəriciyə kimi azalda bildiyi təqdirdə xətti alkil zəncirləri əvəzinə şaxəli alkil zəncirlərinin olması bu baxımdan heç bir əhəmiyyət kəsb etmir. Məsələn $[C_X\text{mim}][PF_6]$ duzlarında (burada X dördlü karbon alkil əvəzedicilərini təmsil edir), $T_{\text{ər}}$ -nin müqayisəsi – üçlü butil>ikili butil>normal butil sırası kimi olduğunu göstərir. Şaxələnmiş zəncirli kationa malik İM-nin ərimə temperaturu xətti zəncirli ilə müqayisədə xeyli yüksəkdir [21].

$[PF_6]$ kationuna malik imidazolium əsaslı İM duzların ərimə temperaturlarının müqayisəsi bu vaxta qədər müzakirə edilmiş bəzi asılılıqları bir daha təsdiqləyir [22]. Məsələn 5 və 6 saylı ion mayelərinin müqayisəsi, alkil zəncirinin şaxələnməsi ilə $T_{\text{ər}}$ -nin nəzərəçarpan dərəcədə artmasını göstərir (şəkil 4.4). Digər İM-nin (10,11,12) müqayisəsi də alkil zəncirinin uzunluğu C_4 -dən çox olduğu təqdirdə $T_{\text{ər}}$ -nin artdığını göstərir. 2, 3, 5 və 8 saylı ion maye duzlarının müqayisəsi, bu vaxta qədər müzakirə olunmamış digər bir maraqlı əlaməti, yəni $T_{\text{ər}}$ -yə imidazolium halqasının 2 vəziyyətində metilləşmənin təsirini göstərir. Belə ki, $T_{\text{ər}}$ -nin və özlülüyün nəzərəçarpacaq dərəcədə artmasına ziddiyyətli təsir müşahidə edilir. Bu təsir bir sıra imidazolium tipli ion mayelərinə xasdır. Molekulda, imidazolium fraqmentində 2 vəziyyətindəki hidrogen atomu nisbətən turşu xarakterli olduğundan hidrogen rabitəsinin yaranmasında iştirak edə bilər. Bu amil tədqiq edilərək, müşahidə olunmuşdur ki, imidazolium halqasında 4 və ya 5 vəziyyətləri ilə müqayisədə 2 vəziyyətində metilləşmə müvafiq ion mayesində $T_{\text{ər}}$ -yə daha çox təsir edir. Ümumiyyətlə tərkibdə çoxsaylı hidrogen rabitəsinin olması $T_{\text{ər}}$ -nin yüksəlməsi, imidazolium halqasında 2-ci vəziyyətin bloklanması ilə $T_{\text{ər}}$ -nin azalması ehtimal edilir. Lakin aparılan tədqiqatlarda bunun əksi müşahidə olunmuşdur [2]. Belə ki, $T_{\text{ər}}$ -nin artması üçün qeyd olunan amillərə və həmçinin özlülüyün müşayi-

ət olunan artımına entropiya itkisi, ionların məhdudlaşdırılmış fırlanma hərəkəti və onların assosiyasında olan dəyişikliklər (məsələn, ion cütünün əmələ gəlməsi və ya aqreqasiyası) daxil-dir [23-25].



Şəkil 4.4. $[\text{PF}_6]^-$ anionlu imidazolium əsaslı İM duzlarda kationun quruluşundan asılı olaraq $T_{\text{ər}}$ -nin dəyişməsi

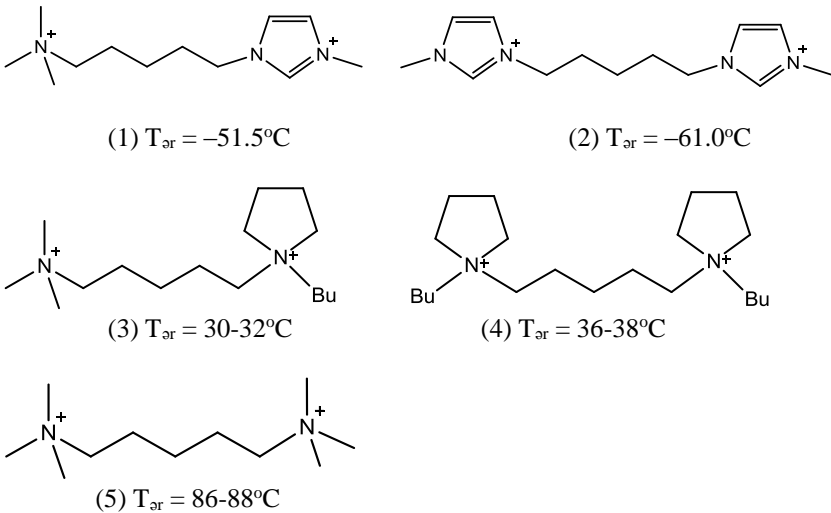
İmidazolium halqasında 2 vəziyyətində əvəzlənmənin rolu di-imidazolium $[NTf_2]^-$ tipli ion mayelərində də müşahidə olunur, burada əvəzlənmə $T_{ər}$ -nin 120°C -dən yüksək olması ilə nəticələnir [26]. Təbii ki, kationdakı əvəzedici yalnız sadə alkil zəncirləri ilə məhdudlaşmır. Xüsusi təyinatlı ion mayələrinə amin ($-\text{NH}_2$) qrupları kimi müxtəlif funksional qrupların daxil olduğu alkil zəncirləri nümunə göstərilə bilər. Daha çox istifadə edilən yanaşmalardan biri özlülüyün azaldılması məqsədilə yan zəncirə hər hansı bir efir qrupunun daxil edilməsidir. Belə ki, İM-nin tərkibinə efir qruplarının daxil edilməsi CO_2/CH_4 və ya CO_2/N_2 -dən ibarət qaz axınından CO_2 ayrılması üçün istifadə edilən materialların seçiciliyini artırmağa bilər. Bununla yanaşı bu funksional qrupun özlülüyə təsiri nəzərəçarpan olsa da, $T_{ər}$ -yə bir o qədər də təsir göstərmir. $[\text{C}_4\text{dmim}]\text{Cl}$ və $[\text{C}_4\text{dmim}][\text{PF}_6]$ ilə $[\text{C}_{201}\text{dmim}]\text{Cl}$ və $[\text{C}_{201}\text{dmim}][\text{PF}_6]$ -in kristalloqrafik müqayisəsi efir fraqmenti ilə funksionallaşdırılmış ion mayələrinin tamamilə fərqli quruluşa və nisbətən yüksək $T_{ər}$ -yə malik olduğunu göstərmişdir (müvafiq olaraq 57 və 21°C) [27]. Tərkibə etoksi qrup fraqmenti daxil edildikdə isə tetraalkilammonium və tetralkilfosfonium duzlarının ərimə temperaturlarında azalma müşahidə edilmişdir [28]. Beləliklə ion mayələrinin ərimə temperaturlarına ümumi təsir hər bir kationda etoksi qrupların sayı və strukturda hər bir fraqment dəyişikliyi ilə müəyyən olunur.

Dikation və dianionların təsiri. Alkil zənciri ilə birləşmiş dikationa malik ion mayeləri monokationa malik ion mayeləri ilə müqayisədə yüksək stabilliyə malik olduğu üçün hazırda onların sayı durmadan artır [29]. Bununla yanaşı, qəfəs enerjisi ilə ion yükü arasındakı əlaqə nəzərə alındıqda ($E_u = M \cdot q_{\text{kation}} \cdot q_{\text{anion}} / 4\pi\epsilon_0 d_{\text{min}}$) ionların yükü artdıqca $T_{ər}$ -nin yüksəlməsi aydın olur. Bu tip ion mayelərində şüşələşmə temperaturu (T_s) nisbətən yüksək olur [30].

Bu vaxta qədər müzakirə mövzusu olan mono yüklü hissəciklərə gəldikdə, kationda quruluş dəyişikliyinə əsaslı olaraq dikationlu İM-lərin $T_{ər}$ -də müəyyən əsillik müşahidə edilir (şəkil 4.5). Belə ki, dikationlu ion mayelərində həm kationdakı al-

kil zəncirində əvəzedicilərin, həm də əlaqələndirici fraqmentin uzunluğu dəyişə bilər. Mono kationlu İM-lərdə alkil zəncirində əvəzedicinin və ya halqanın tipinin dəyişməsi, funksional qrupların daxil edilməsi və müxtəlif anionların istifadəsi, molekulda simmetriyaya, hidrogen rabitəsi və $\pi-\pi$ qarşılıqlı təsirin dərəcəsinə, konformasiya çevikliyinə və Kulon qüvvəsinin gücünə təsir edərək $T_{\text{ər}}$ və ya $T_{\text{ş}}$ -ni dəyişdirə bilər.

Ümumiyyətlə, alkil zəncirinin daha uzun olması daha aşağı $T_{\text{ər}}$ -yə səbəb olur. Bu, çox güman ki, konformasiya çevikliyinin artması ilə əlaqədardır, hərçənd ki kənarəçixmalar da müşahidə olunur. Dippirolidinium kationunun $[(C_3\text{mpyr})_2]Br_2$ monokristallik quruluşunun analizi, onun 4 müxtəlif konformasiya qəbul edə biləcəyini göstərir [29]. Bu tip kation çevikliyi həm də polimorfların əmələ gəlməsinə səbəb olur. Monokationlu İM-lərə gəldikdə, ərimə temperaturuna olan çoxsaylı müxtəlif təsirlər, İM quruluşu əsasında müəyyən proqnozların verilməsini çətinləşdirir.



Şəkil 4.5. Dikation nümunələrinin quruluşları və $[NTf_2]^-$ anionlu İM duzların ərimə temperaturu

Payagala və digərlərinin tədqiq etdiyi di-imidazolium duzları üçün T_{or} -nin anionlardan asılı olaraq $[NTf_2]^- < [BF_4]^- < [PF_6]^- < [Br]^- < [TfO]^-$ sırasında artması müşahidə edilmişdir [26]. Bu isə yükün delokallaşmasının azalmasına və digər kation tiplərindən istifadə olunan dikation duzlarında müşahidə olunan asılılığa uyğundur. Li və başqaları tərəfindən aparılmış tədqiqatlarda isə diimidazolium duzları üçün bir qədər fərqli T_{or} tendensiyası müəyyən edilmişdir. $[PF_6]^-$ əsaslı duz üçün T_{or} -nin daha yüksək olması daha çox hidrogen rabitəsinin mövcud olması ilə izah edilə bilər [31].

Dikationlu ion mayələrində həmçinin π - π qarşılıqlı təsir hesabına T_{or} -də nəzərəçarpan dərəcədə yüksəlmə müşahidə olunur. Məsələn, diimidazolium duzunun $[(C_3(mim)_2)Br]$ dipirrolidinium duzu ilə $[(C_3(mpyr)_2)Br]$ müqayisəsi buna nümunədir. Diimidazolium duzunun kristal quruluşu π - π qarşılıqlı təsir mövcud olduğu halda $162^\circ C$ -də əriyir. Bu təsirin olmadığı dipirrolidinium duzu isə $51^\circ C$ -də əriyir [29]. Eynilə, $[NTf_2]^-$ əsaslı diimidazolium ion mayələrinə aromatik əvəzedicilərin daxil edilməsi $T_{\text{ş}}$ -nin nəzərəçarpan dərəcədə yüksəlməsinə səbəb olur [30].

Lakin $[NTf_2]^-$ əsaslı İM-2 və İM-4-ün müqayisəsi, dipirrolidiniumun daha yüksək T_{or} -yə malik olduğunu göstərir ki, bu da butil əvəzedicisi ilə əlaqəli ola bilər (şəkil 4.5) [26]. Odur ki, İM duzlarda T_{or} -nin anlaşılması və ehtimalı üçün müxtəlif quruluş xüsusiyyətlərinin təsirini nəzərə almaq vacibdir.

Şəkil 4.5-də göstəriləni kimi İM-nin strukturunda simmetriyanın azalması da bu duzların T_{or} -nin azalmasına səbəb ola bilər. Lakin bu təsirin məqnitudu kationun tipindən, kation və anion arasındakı ölçü fərqindən və bu səbəbdən asimetriya dərəcəsindən asılıdır. Monokationlu İM-lərinin yan zəncirlərinə efir qruplarının daxil edilməsinə analogi olaraq, poliefir zəncirlərdən də di-kationu ayırmaq üçün istifadə edilə bilər. Bu zaman əlaqələndirici fraqmentin uzunluğunun nəzərəçarpan dərəcədə təsiri olmadan, $T_{\text{ş}}$ azala bilər. Bunun əksinə olaraq, poliflüoralkil yan zəncirlərinin kationa daxil edilməsi $T_{\text{ş}}$ -ni artırır [32]. Sintez zamanı aromatik speyserlərin istifadəsi ilə ərimə tempera-

toru 50-60°C intervalında olan bir çox dikationlu İM-ləri alınmışdır. Bundan əlavə yükü tarazlaşdırmaq üçün iki anion əvəzinə, ikiqat mənfi yüklü aniondan istifadə etmək olar. Bu bir qayda olaraq yüksək ərimə temperaturuna səbəb olur [33].

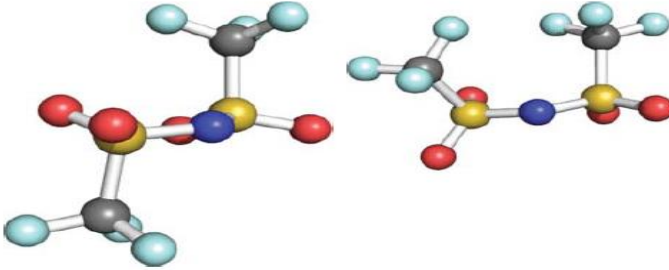
Beləliklə, üç kationlu İM-lərin də sintez edilə biləcəyini qeyd etmək lazımdır [33]. Lakin ($E_u = M \cdot q_{\text{kation}} \cdot q_{\text{anion}} / 4\pi\epsilon_0 d_{\text{min}}$) tənliyi bir və ikiqat yüklənmiş hissəciklərlə müqayisədə bu İM-nin ərimə temperaturunun daha yüksək olacağını göstərir. Bu tip İM-ləri yüksək termiki sabillik kimi üstünlüyə malikdir və stasionar faza kimi tətbiq oluna bilirlər. Buna baxmayaraq bu İM-nin yüksək özlülüyünün tətbiq zamanı çətinlik yaradacağı müəyyən edilmişdir. Tərkibdə 3 müxtəlif kation fraqmentlərinin olması bəzi sürətli sintetik çevrilmələrə səbəb olur. Belə İM-nin fiziki xassələrini istifadə edilən komponentlərin tərkibində ionların quruluşunu dəyişməklə tənzimləmək olar.

Tərkibində yüksək ərimə temperaturuna malik keçid metal əsaslı anionlar olan İM-lərindən əlavə, dianionlu İM-ləri sırasından da bir neçə nümunə göstərmək olar. Bu İM-lər də dikationlu İM-lər kimi yüksək ərimə temperaturu ilə xarakterizə olunurlar. Dikationlardan fərqli olaraq, İM tərkibində anionlar olduğu halda ikiqat mənfi yük çox vaxt molekulun eyni hissəsində yerləşir. Bu səbəbdən yükün yaxşı delokallaşa bilməməsi səbəbindən bu elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin rolu əhəmiyyətli dərəcədə yüksəlik və İM-nin ərimə temperaturunun artmasına səbəb olur. $[B_{10}Cl_{10}]^{2-}$ və $[B_{12}Cl_{12}]^{2-}$ kimi bor klasterləri yükü delokallaşdırılmış anionlara maraqlı nümunədir və iki imidazolium və ya fosfonium kationları ilə birləşdikdə bəzən ərimə temperaturu 100°C-dən aşağı olan duzlar əmələ gətirirlər [34]. Dikationlu İM-lərə gəldikdə isə, onların özlülüyü nisbətən yüksəkdir. Uzun (C_{16} və ya C_{18}) alkil zəncirləri olan imidazolium qruplarının belə bor klaster anionları ilə birlikdə istifadəsi maye-kristal quruluşun yaranmasına səbəb olur.

4.8. İon mayelərində ionların sərbəstlik dərəcəsinin və quruluş nizamsızlığının ərimə temperaturuna təsiri

İstər kationda, istərsə də anionda və ya hər iki fraqmentdə olan konformasiya mütəhərrikliliyi ərimə temperaturu və duzun ümumi faza davranışına təsir göstərir. Bunu tədqiq etmək üçün $[\text{NTf}_2]^-$ anionu ən yaxşı nümunədir (şəkil 4.6). Belə ki, bu anion iki ən aşağı enerji konformasiyasına malikdir. Bir halda $-\text{CF}_3$ qrupları anionun əks tərəflərində C_2 simmetriyası ilə yerləşir (yəni anion bir ox ətrafında 180° fırlanaraq üst-üstə qoyula bilər), digər halda $-\text{CF}_3$ qrupları C_1 simmetriyası ilə yerləşir. C_2 konformeri energetik baxımdan daha sərfəli olduğundan (4 kC/mol^{-1}) iki struktur arasında fırlanmanın energetik baryeri kifayət qədər kiçik olur [35].

İM duzunun energetik cəhətdən daha az əlverişli konformasiyada kristallaşması nisbətən aşağı stabilliyə malik qəfəs əmələ gətirməklə $T_{\text{ər}}$ -ni aşağı salır. Enerji baxımından oxşar bərk aqreqat halın mövcudluğu şüşələşmə ehtimalını artıraraq kristal qablaşmaya mane ola bilər. Bundan əlavə əgər maye halda ionun bir neçə mümkün konformasiyası, bərk halda isə yalnız bir konformasiyası olarsa, bu $\Delta S_{\text{ər}}$ -nin daha çox yüksəlməsinə və beləliklə $T_{\text{ər}}$ -nin daha da aşağı olmasına səbəb olur. $[\text{NTf}_2]^-$ anionunun analoqları da belə konformasiya mütəhərrikliliyi göstərə bilər. Məsələn riyazi hesablamalar $[\text{fTfSi}]^-$ anionunun 3 ən çox ehtimal olunan konformasiyasının 3 kC/mol -dan daha az enerji ayırdığını göstərmişdir [36,37]. Analoji olaraq bir çox kationlar bir sıra həndəsi formalarda mövcud ola bilər. Nümunə olaraq N,N-alkilmetilpirrolidinium halqasının iki müxtəlif zərf və bir bükülü konformasiyası göstərilə bilər (şəkil 4.6). Hesablama üsulları müxtəlif ion konformasiyalarının enerjilərinin hesablanmasına və qarşılıqlı çevrilmənin asanlaşmasına imkan verir.



Şəkil 4.6. [NTf₂]⁻ anionunun konformasiyaları

Kristallik vəziyyətdə quruluş nizamsızlığı bəzən polimorfizmlə ifadə olunur ki, bu da düzün birdən çox kristallik formalarda kristallaşa bilməsi deməkdir. NaCl kimi ion duzunun kristalları ilə müqayisədə ion mayelərində olan nisbətən zəif qarşılıqlı təsir enerjiləri bu fenomeni dəstəkləyir. Bu kristallik formalar arasında enerji fərqləri çox kiçikdir. Nümunə olaraq yenə də [NTf₂]⁻ anionunun iki konformerinin bir-birinə çevrilməsində iştirak edən asan rabitə fırlanmasını göstərmək olar. Əzəcaılıq komponentlərinin hazırlanmasında polimorfların varlığını qəbul etmək xüsusilə vacibdir. Belə ki, hər bir forma fərdi tibbi təsirlərə malik ola bilər. Polimorflar müxtəlif qablaşdırma və molekulyar konformasiyaların mövcud olması səbəbindən fərqli ərimə temperaturlarına malik ola bilər. Bununla yanaşı, polimorflardan biri ümumiyyətlə termodinamiki baxımdan nisbətən stabil ola bilər və bu forma müəyyən şərtlər daxilində spontan olaraq daha stabil formaya keçə bilər. İM-nin müxtəlif polimorflarda kristallaşması bir sıra amillərdən, istifadə olunan həlledicidən, kristallaşma üçün lazım olan həlledicinin miqdarından, qarışıqların olmasından, temperatur və təzyiq rejimindən, substratdan asılı ola bilər. Müxtəlif imidazolium duzlarında polimorfizm [C₄mim]Cl duzunun polimorfları nümunəsində ətraflı tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, məhz alkil zəncirinin konformasiyasındakı fərq polimorfizmə və kristallaşmanın inhibirləşməsinə səbəb olur [38,39]. Madelunq sabitinin kristaldakı ümumi elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisinin bir ölçüsü olduğunu nəzərə aldıqda duzla-

rın müxtəlif polimorfları üçün bunun fərqli olmasının lazım olduğu aydın olur. Belə ki, polimorflar fərqli kristal quruluşlara, yəni fərqli qəfəs enerjilərinə malikdirlər. Həqiqətən də, $[C_4mim]Cl$ duzunun polimorfları üçün, ortorombik formanın Madelunq sabiti ilə (1.379) müqayisədə monoklinik formanın Madelunq sabiti (1.345) nisbətən aşağıdır [13]. Madelunq sabiti-nin kiçik qiyməti nisbətən aşağı stabilliyə malik kristal quruluşa, monoklinik formanın nisbətən aşağı stabilliyə malik polimorf olmasına dəlalət edir [39].

4.9. İon mayelərində qısa-müddətli elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvəsi, hidrogen rabitəsi

İM-nin T_{or} -nin təyininə qəfəs enerjisinin kifayət qədər əhəmiyyət kəsb etməsini nəzərə alaraq bir daha xatırladaq ki, bu parametr uzunmüddətli elektrostatik qarşılıqlı təsir (E_u) və qısa müddətli qarşılıqlı təsir (E_q) enerjilərinin kombinasiyasından ibarətdir. Ənənəvi ion birləşmələrinin müxtəlif yüklü ionları arasında güclü Kulon cazibə qüvvəsi olduğu üçün onlar nisbətən davamlı kristal qəfəsə malik olurlar. Belə uzun müddətli təsirlərin ionun ölçüsü və simmetriya kimi amillərdən asılı olaraq azalması məlumdur. İM-də, asimmetrik yük paylanmasına malik iri həcmli üzvi kationlar səmərəsiz, effektsiz qablaşdırmaya və qəfəs enerjisini azaldan zəif Kulon qüvvələrinin yaranmasına səbəb olur. Bununla yanaşı, iri həcmli üzvi ionun iştirakı hidrogen rabitəsi, $\pi-\pi$ qarşılıqlı təsir və Van-der-Vaals qüvvələri kimi qəfəs enerjisini artırma bilən qısamüddətli qarşılıqlı təsirlərin meydana gəlməsini də sürətləndirə bilər. Uzun müddətli qarşılıqlı təsirlərdən fərqli olaraq qısa müddətli qarşılıqlı təsirlər molekulyar və atomlararası məsafədən asılı olaraq nəzərəcarpacaq dərəcədə azala bilər.

İM-nin monokristallik quruluşunun analizi, bərk halda müxtəlif qısa müddətli qarşılıqlı təsiri aşkar etməyə yardımçı ola bilər. Aşağıda qeyd edilmiş bir sıra amillərə görə bu qarşılıqlı təsir qüvvələri praktiki əhəmiyyət kəsb edir:

– Funksional qruplar əsasında yaranan güclü qarşılıqlı təsirlərin müəyyən edilməsi sintez zamanı bu qruplardan istifadədən yayınmaqla daha aşağı ərimə temperaturuna malik İM-lərin sintezini təmin edir. Bu strategiya “antikristal mühəndisliyi” adlandırılır [40];

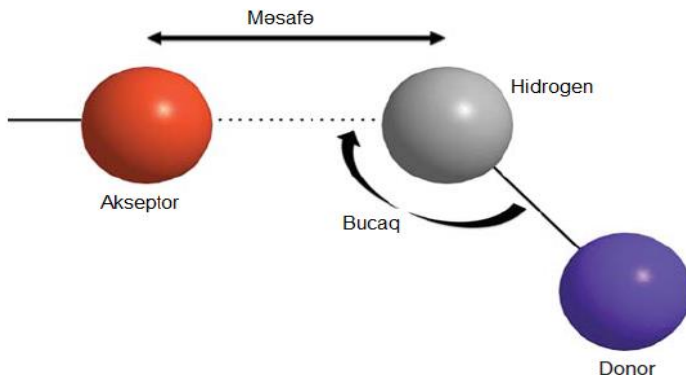
– İndaxili qarşılıqlı təsirlərin ölçülməsi müxtəlif ion quruluşlarının ion mayesinin T_{ar} və ya özlülük kimi fiziki xüsusiyyətlərinə təsirini qismən izah etməyə kömək edir;

– Bərk faza quruluşunda müəyyən edilmiş qarşılıqlı təsirlər maye faza quruluşunun, xüsusən də orta səviyyəli quruluşun meydana gəlməsinə dair məlumat verə bilər.

Hidrogen rabitəsi İM-nin həm bərk, həm də maye aqrekat hallarına təsir edən qısa müddətli qarşılıqlı təsir növüdür. Bəzi hallarda bu qısa müddətli qarşılıqlı təsirlər onların fiziki xüsusiyyətlərinə və maye faza quruluşuna əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Bununla yanaşı, hidrogen rabitəsinin möhkəmliyi həm məsafədən, həm də donorla akseptor arasındakı bucaqdan asılı olduğu üçün bu rabitənin təsirinin ətraflı təhlili çətin olur (şəkil 4.7). Hidrogen rabitəsini təsnif etmək üçün qəbul edilmiş mütləq bir tərif və ya konkret parametrlər hələ ki, müəyyən edilməmişdir. Lakin Nəzəri və Tətbiqi kimyanın beynəlxalq birliyi olan kimyəvi təşkilat İUPAC bir sıra meyarlar müəyyən etmişdir [41].

Bununla yanaşı hidrogen rabitəsini əmələ gətirə bilən hissəciklərin təbiətinə dair, məsələn, tərkibdə müəyyən elektromənfı atomların olması və ya π sistemlərin daxil edilməsi kimi bəzi fikir ayrılıqları mövcuddur. Ümumi ifadəyə görə hidrogen rabitəsi elektromənfı X və Y elementləri arasındakı məsafənin bu elementlər arasındakı Van-der-Vaals radiuslarının cəmindən az olduğu $X-H \cdots Y$ qarşılıqlı təsir növüdür. Burada $X-H \cdots Y$ üçün bucaq 90° -dən böyükdür. Bundan əlavə ion mayelərinə xas bir sıra alternativ meyarlar da tövsiyə olunmuşdur [8,24, 42,43].

İon mayelərdəki hidrogen əlaqəsi daha çox yüklənmiş hissəciklər arasında qarşılıqlı əlaqələrin (məsələn, $R_3N-H^+ \cdots Cl^-$) daxil olduğu “ikiqat ion H-rabitəsi” ifadəsini irəli sürməklə daha da mürəkkəbləşir [8].



Şəkil 4.7. Hidrogen rabitəsinin möhkəmliyinin məsafə və bucağın ölçüsündən asılılığı

Flüorlaşdırıcı anionların istifadəsinin ilkin motivlərindən biri İM-də hidrogen rabitələrinin miqdarını azaltmaq və ya kənarlaşdırmaq olmuşdur. Belə ki, əks təqdirdə, bu rabitələrin olması özlülüyə mənfi təsir edə bilər. Zəif hidrogen əlaqəsi nümayiş etdirən və bu səbəbdən elektrostatik qarşılıqlı əlaqələrin üstünlük təşkil etdiyi $[C_2mim][PF_6]$ kristalının analizi bunun ilk və aydın sübutudur [44].

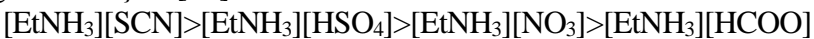
Müxtəlif dərəcələrdə əvəzlənmiş kationlara malik imidazolum $[NTf_2]$ duzlarının kristalloqrafik tədqiqi əsasında hidrogen rabitəsinin ümumi qarşılıqlı enerjisinin 1/10 hissəsini təşkil edə biləcəyi göstərilmişdir [45]. Bu hidrogen rabitələrinin tənzimlənməsində istifadə edilə bilər. Bundan əlavə hidrogen rabitəsinin miqdarı anionun konfigurasiyasını dəyişir. Məsələn, $[NTf_2]^-$ anionu hidrogen rabitəsi tərəfindən heç bir məhdudiyyət olmadıqda, özünün energetik cəhətdən əlverişli olan trans formasında, hidrogen rabitəsi olan duzda isə cis konformasiya şəklində olur.

İM-lərdə T_{or} ilə hidrogen rabitəsinin sayı arasında asılılıqları tam aydın şəkildə müəyyənləşdirmək çətindir. Çünki adətən elektrostatik qarşılıqlı təsirlər və qablaşdırma səmərəliliyi üstünlük təşkil edir [2,22]. Hidrogen əlaqələrinin kəmiyyətə qiymətləndirilməsi mürəkkəbdir və T_{or} -yə molekulyar ölçü parametrləri də təsir edir [8]. İon mayelərində hidrogen rabitələrinin sayı ara-

sındakı fərq bir qayda olaraq $T_{\text{ər}}$ ilə müqayisədə $T_{\text{ş}}$ -da daha çox əks olunur. $T_{\text{ş}}$ elektrostatik, Van-der-Vaals və hidrogen rabitəsi qarşılıqlı təsir qüvvələrinin azaldılması və itələmə qüvvəsinin artırılması ilə də azaldıla bilər. Müxtəlif anionlar üçün hidrogen rabitəsinin dərəcəsi onların əsasi xassəsindən asılıdır və daha çox əsasi xassəyə malik anionlar (yəni ki, zəif turşudan hazırlanmış) hidrogen rabitəsinin daha güclü akseptorları, güclü turşu xassəli kationlar isə hidrogen rabitələrinin daha güclü donorları olur. Məsələn, imidazolium C₂-H nisbətən turşu xassəlidir. Bu həmçinin proton tipli ion mayelərində də aydın görünür. Belə ki, bu protonlar öz təbiətlərinə görə hidrogen rabitələrinin daha çox əhəmiyyət kəsb etdiyi, nisbətən zəif Brensted turşusu kationlarına aid edilirlər.

Proton İM-ləri, aproton İM-lərində olduğu kimi, ion quruluşu və $T_{\text{ər}}$ arasında eyni ümumi asılılıqlara malikdirlər. Məsələn, səmərəli qablaşdırma üçün fəza maneəsi $T_{\text{ər}}$ -nin aşağı düşməsi üçün əlverişli yanaşma olmaqla, ionlardakı yükün delokallaşmasına da kömək edir. Lakin, turşunun gücünə əlavə olaraq, proton İM-lərində hidrogen rabitəsi aproton İM-ləri ilə müqayisədə daha əhatəli ola bilər və onlar adətən daha zəif donor C-H hidrogen-rabitəsinə deyil, N-H rabitəsinə əsaslanırlar [8].

Etilammonium əsaslı proton tipli İM-lərdə $T_{\text{ər}}$ və $T_{\text{ş}}$ tendensiyasının hidrogen rabitəsinin möhkəmlik sırası ilə eyni olduğu göstərilmişdir [46]:



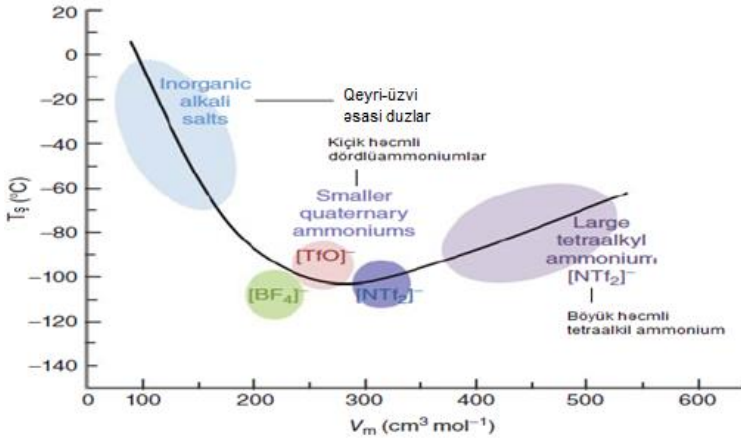
Lakin, istər təcrübi, istərsə də nəzəri olaraq ümumilikdə proton tipli İM-lərin quruluşu ilə $T_{\text{ər}}$ arasında kəmiyyət asılılığının müəyyən edilməsi çox çətindir [6,8].

Nəhayət, qısamüddətli qarşılıqlı təsirləri nəzərdən keçirərək π - π qarşılıqlı təsirin də $T_{\text{ər}}$ -ni əhəmiyyətli dərəcədə artırma biləcəyi nəzərə alınmalıdır. Məsələn, p-toluolsulfonat ([Tos]) anionunun pirrolidinium duzları məhz bu səbəbdən otaq temperaturunda bərk haldadır [47]. Bu halda elektrostatik qarşılıqlı təsirlərə əlavə olaraq, π - π qısa müddətli qarşılıqlı təsirlərin güclü rolu əhəmiyyət kəsb edir.

4.10. İon mayələrinin şüşələşmə temperaturu, ion quruluşunun şüşələşmə temperaturuna (T_s) təsiri

İon mayesinin şüşələşmə temperaturu ionlar arasındakı cazibə və itələmə qüvvələri arasındakı tarazlıqla müəyyən edilir. Məsələn, ionun ölçüsü artdıqca Van-Der-Vaals qüvvəsi artmış olur, Kulon qarşılıqlı təsiri isə azalır. Bu səbəbdən şüşələşmə temperaturu ilə bu iki təsir qüvvələri arasındakı tarazlığı əks etdirən ion ölçüsü arasında minimum asılılıq mövcuddur. Bundan əlavə ion maye ionları elektron buludlarının biri-birini örtməsi nəticəsində meydana gələn itələmə qüvvəsinə məruz qalırlar. Buna görə şüşələşmə temperaturu maye duz daxilindəki ionlara ayrılma ilə əlaqədar olub, ümumi kogeziya enerjisini əks etdirir.

Angel və digərləri zəif polyarlaşma qabiliyyətinə malik ionları olan bir sıra İM-ləri üçün T_s və molyar həcm (müvafiq olaraq ionlararası məsafə) arasındakı əlaqəni göstərmişlər (şəkil 4.8) [48].



Şəkil 4.8. Şüşələşmə temperaturunun ionun ölçüsündən asılılıq qrafiki

Qrafikdən göründüyü kimi Kulon qarşılıqlı təsir qüvvəsi azaldıqda ionun ölçüsü artır və bu səbəbdən şüşələşmə temperaturu əvvəlcə azalır. Bununla yanaşı qrafikdəki minimuma uyğun gələn müəyyən nöqtədən kənarında, ion ölçüsündə olan sonrakı artım molekulda Van-Der-Vaals qüvvəsinin təsirini artırır və nəticədə T_s temperaturu artmış olur. İonun polyarlaşma qabiliyyəti qonşu ionların iştirakında (və ya elektrik sahəsinin təsiri altında) onun elektron buludunun nə qədər asanlıqla dağıla biləcəyinin ölçüsüdür. T_s ilə ionlara ayrılmanın asılılıq qrafiki polyarlaşmayan ionlara nisbətən polyarlaşa bilən ionlar üçün daha kiçik molyar həcmdə (V_m) meydana çıxan minimuma malik olacaqdır. Başqa sözlə, molyar həcm böyük olması ilə əlaqədar Kulon qarşılıqlı təsir qüvvəsi daha zəif olduğu üçün lokallaşmamış böyük yüklü diffuziya ionlarına malik duzların şüşələşmə temperaturu, lokallaşdırılmış böyük yükə malik duzların şüşələşmə temperaturları ilə müqayisədə nisbətən aşağıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, T_s göstəriciləri aşağı olan İM-nin özlülüyünün aşağı olması gözlənilsə də, bu həmişə belə olmur. Bu hal duzun kövrəkliyindən asılıdır. Kövrəklik isə nəqləmə xassələrinin (məsələn özlülük) şüşələşmə temperaturuna yaxın temperaturda dəyişmə sürəti ilə bağlıdır. İdeal sistemdə bu Arrenius tənliyi ilə ifadə olunur.

Lakin, İM nə qədər kövrək olarsa bu hal ideal haldan bir o qədər kənarlaşır. Məsələn, bəzi dördlü ammonium $[BF_4]$ duzlarının şüşələşmə temperaturu imidazolium $[BF_4]$ duzlarının şüşələşmə temperaturu ilə müqayisədə aşağıdır, lakin bu duzlar aşağı kövrəkliyə malik olduqlarından onların otaq temperaturunda özlülüyü nisbətən yüksək olur. İmidazolium duzları ilə müqayisədə aşağı temperaturlarda onların özlülüyü nisbətən aşağı olur [48]. Kövrəklik anlayışı, temperatur artdıqca molekulyar hərəkətlərin artması ilə qısa müddətli molekullararası qüvvələrin asanlıqla pozulması, quruluşun parçalanmasının asanlaşması və bu səbəbdən “kövrək olması” fikri ilə əlaqədardır. Adətən dipol-dipol qarşılıqlı təsiri və hidrogen rabitəsi kimi qısa müddətli qarşılıqlı təsirlər asanlıqla qırıldığından bu qüvvələrin üstünlük təşkil etdiyi İM-lər aşağı temperaturlarda davamsız olur.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Wilkes J.S., Levisky J.A. Wilson R.A., Hussey C.L. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis // *Inorg. Chem.*–1982. –Vol.21. –№ 3. –P.1263–1264.
2. Bonhote P., Dias A.P., Papageorgiou N. *et al.* Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // *Inorg. Chem.* –1996. –Vol.35. –№ 5. –P.1168–1178.
3. Valderrama J.O. Myths and realities about existing methods for calculating the melting temperatures of ionic liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* –2014. –Vol.53. –№2. –P.1004–1014.
4. Macfarlane D. R., Kar M., Pringle J. M. *Fundamentals of Ionic Liquid*, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGaA. 2017. P.287
5. Coutinho J.A.P., Carvalho P.J., Oliveira N.M.C. Predictive methods for the estimation of thermophysical properties of ionic liquids // *RSC Adv.* –2012. –Vol.2. –№19.–P. 7322–7346.
6. Izgorodina E.I. Theoretical approaches to ionic liquids: from past history to future directions. *Ionic Liq. Uncoiles.* 2013. P.181–230.
7. Lypez-Martin I., Burello E., Davey P.N. *et al.* Anion and cation effects on imidazolium salt melting points: a descriptor modelling study // *ChemPhysChem.* –2007. –Vol.8. –№5. –P.690–695.
8. Hunt P.A., Ashworth C.R., Matthews R.P. Hydrogen bonding in ionic liquids // *Chem. Soc. Rev.* –2015. –Vol.44. –№ 5. –P.1257–1288.
9. Lazzus J.A. A group contribution method to predict the melting point of ionic liquids // *Fluid Phase Equilib.* –2012. –P.1–6.
10. Preiss U., Bulut S., Krossing I. In silico prediction of the melting points of ionic liquids from thermodynamic considerations: a case study on 67 salts with a melting point range

- of 337 °C // *J. Phys. Chem. B*. –2010. –Vol.114. –№ 34. – P.11133–11140.
11. Zhang Y., Maginn E.J. Molecular dynamics study of the effect of alkyl chain length on melting points of [C_nMIM][PF₆] ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. –Vol.16. –№ 26. –P.13489–13499.
 12. Izgorodina E.I., Golze D., Maganti R. *et al.* Importance of dispersion forces for prediction of thermodynamic and transport properties of some common ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2014. –Vol.16. –№16. –P.7209–7221.
 13. Izgorodina E.I., Bernard U.L., Dean P.M. *et al.* The Madelung constant of organic salts // *Cryst. Growth Des.* –2009. – Vol.9. –№11. –P.4834–4839.
 14. Rohrer G.S. *Structure and bonding in crystalline materials.* Cambridge University Press. 2001. P.278.
 15. Dymek C.J. Jr., Grossie D.A., Fratini A.V., Wade A.W. Evidence for the presence of hydrogen-bonded ion-ion interactions in the molten salt precursor, 1-methyl-3-ethylimidazolium chloride // *J. Mol. Struct.* –1989. –Vol.213. –P. 25–34.
 16. Lypez-Martin I., Burello E., Davey P.N. *et al.* Anion and cation effects on imidazolium salt melting points: a descriptor modelling study // *ChemPhysChem.* –2007. –Vol.8. –№ 5. – P.690–695.
 17. Izgorodina E.I. Towards large-scale, fully ab initio calculations of ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2011. – Vol.13. –№ 10. –P.4189–4207.
 18. Plechkova N.V. and Seddon, K.R. Applications of ionic liquids in the chemical industry // *Chem. Soc. Rev.* –2008. – Vol.37. –№ 1. –P. 123–150.
 19. Sun J., MacFarlane D.R., Forsyth M. Synthesis and properties of ambient temperature molten salts based on the quaternary ammonium ion // *Ionics.* –1997. –Vol.3. –№5. –P.356–362.
 20. Larsen A.S., Holbrey J.D., Tham F.S., Reed C.A. Designing ionic liquids: imidazolium melts with inert carborane anions // *J. Am. Chem. Soc.* –2000. –Vol.122. –№30. –P.7264–7272.

21. Handy S.T. Room temperature ionic liquids: different classes and physical properties // *Curr. Org. Chem.* –2005. –Vol. 9. –№ 10. –P. 959–988.
22. Reichert W.M., Holbrey J.D., Swatoski, R.P. *et al.* Solid-state analysis of low-melting 1,3-dialkylimidazolium hexafluorophosphate salts (ionic liquids) by combined X-ray crystallographic and computational analyses // *Cryst. Growth Des.*, –2007. –Vol.7. –№6. –P.1106–1114.
23. Izgorodina E.I., MacFarlane D.R. Nature of hydrogen bonding in charged hydrogen-bonded complexes and imidazolium-based ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* –2011. –Vol.115. – №49. –P.14659–14667.
24. Hunt P.A. Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium-based ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* –2007. – Vol. 111. –№ 18. –P.4844–4853.
25. Fumino K., Peppel T., Geppert-Rybczynska M. *et al.* The influence of hydrogen bonding on the physical properties of ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2011. –Vol.13. – №31. –P.14064–14075.
26. Payagala T., Huang J., Breitbach Z.S. *et al.* Unsymmetrical dicationic ionic liquids: manipulation of physicochemical properties using specific structural architectures // *Chem. Mater.* –2007. –Vol. 19. –№24. –P.5848–5850.
27. Henderson W.A., Young J.V.G., Fox, D.M. *et al.* Alkyl vs. alkoxy chains on ionic liquid cations // *Chem. Commun.* – 2006. –Vol.35. – P.3708–3710.
28. Tsunashima K., Sugiya M. Physical and electrochemical properties of low-viscosity phosphonium ionic liquids as potential electrolytes // *Electrochem. Commun.* –2007. –Vol.9. –№ 9. –P. 2353–2358.
29. Anderson J.L., Ding R., Ellern A., Armstrong D.W. Structure and properties of high stability geminal dicationic ionic liquids // *J. Am. Chem. Soc.* –2005. –Vol.127. –№ 2. –P. 593–604.

30. Pitawala J., Matic A., Martinelli A. *et al.* Thermal properties and ionic conductivity of imidazolium bis(trifluoromethane-sulfonyl)-imide dicationic ionic liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 2009.–Vol.113. –№ 31. –P.10607–10610.
31. Lee M., Niu Z., Slebodnick C., Gibson H.W. Structure and properties of N,N-Alkylene Bis(N'-Alkylimidazolium) salts // *J. Phys. Chem. B.* –2010. –Vol. 114. – № 21. – P.7312–7319.
32. Jin C.-M., Ye C., Phillips B.S. *et al.* Polyethylene glycol functionalized dicationic ionic liquids with alkyl or polyfluoroalkyl substituents as high temperature lubricants // *J. Mater. Chem.* –2006. –Vol.16. –№16. –P.1529–1535.
33. D'Anna F., NotoR. Di- and tricationic organic salts: an overview of their properties and applications // *Eur. J. Org. Chem.* –2014. –Vol.20. –P.4201–4223.
34. Nieuwenhuyzen M., Seddon K.R., Teixidor F. *et al.* Ionic liquids containing boron cluster anions // *Inorg. Chem.*–2009. –Vol.48. –№ 3. –P.889–901.
35. Johansson P., Gejji S.P., Tegenfeldt J., Lindgren J. The imide ion: potential energy surface and geometries // *Electrochim. Acta.* –1998. –Vol. 43. –№10. –P.1375–1379.
36. Giffin G.A., Laszczynski N., Jeong S. *et al.* Conformations and vibrational assignments of the (fluorosulfonyl)(trifluoromethane-sulfonyl)imide anion in ionic liquids // *J. Phys. Chem.C.* –2013.–Vol.117. –№46. –P.24206–24212.
37. Canongia Lopes J.N., Shimizu K., Pbdua A.A.H. *et al.* A tale of two ions: the conformational landscapes of Bis (trifluoromethane-sulfonyl)amide and N,N-Dialkylpyrrolidinium // *J. Phys. Chem. B.* –2008. –Vol.112. –№ 5. –P.1465–1472.
38. Mudring A. Aust. Solidification of Ionic Liquids: Theory and Techniques // *J. Chem.* –2010. –Vol.63.–№4.–P.544-564.
39. Holbrey J.D., Reichert W.M., Nieuwenhuyzen M. *et al.* Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization // *Chem. Commun.* –2003. –Vol.14. –P.1636–1637.

40. Dean P.M., Turanjanin J., Yoshizawa-Fujita M. *et al.* Exploring an anti-crystal engineering approach to the preparation of pharmaceutically active ionic liquids. *Cryst. Growth Des.* –2009.–Vol.9. –№ 2. –P.1137–1145.
41. Arunan E., Desiraju G.R., Klein R.A. *et al.* Defining the hydrogen bond: an account (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* –2011.–Vol.83.–P.1619.
42. Deetlefs M., Hussey C.L., Mohammed T.J. *et al.* Uranium halide complexes in ionic liquids: an electrochemical and structural study // *Dalton Trans.* –2006. –Vol.19. –P.2334–2341.
43. Dong K., Zhang S. Hydrogen bonds: a structural insight into ionic liquids // *J. Chem. Eur.* –2012. –Vol.18. –№10. –P.2748–2761.
44. Fuller J., Carlin R.T., De Long H.C., Haworth D. Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: model for room temperature molten salts // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* –1994, –Vol.3. –P.299–300.
45. Roth C., Peppel T., Fumino K. *et al.* The importance of hydrogen bonds for the structure of ionic liquids: single-crystal X-ray diffraction and transmission and attenuated total reflection spectroscopy in the terahertz region // *Angew. Chem., Int. Ed.* –2010. –Vol.49. –№52. –P.10221–10224.
46. Hayes R., Imberti S., Warr G.G., Atkin, R. The nature of hydrogen bonding in protic ionic liquids // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2013. –Vol.52. – № 17. –P.4623–4627.
47. Golding J., Forsyth S., MacFarlane D.R. *et al.* Methanesulfonate and p-toluenesulfonate salts of the N-methyl-N-alkylpyrrolidinium and quaternary ammonium cations: novel low cost ionic liquids // *Green Chem.* –2002. –Vol.4. –№3. –P.223–229.
48. Xu W., Cooper E.I., Angell C.A. Ionic liquids: ion mobilities, glass temperatures, and fragilities // *J. Phys. Chem. B.* –2003. Vol. –107. –№25. –P.6170–6178.

FƏSİL V

İON MAYE MONOMERLƏR VƏ POLİMERLƏR

5.1. İon maye monomerlər, sintezi, tədqiqi

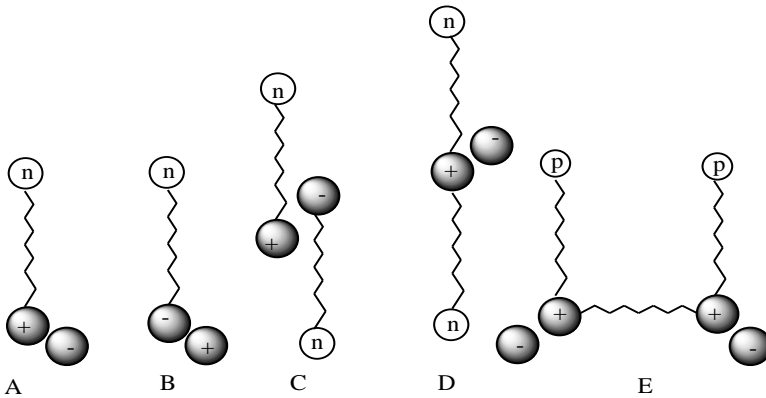
Hazırda bəşəriyyətin qarşılaşdığı və həllini tələb edən global problemlərdən biri ətraf mühitin qorunması problemidir. Bu problemin aradan qaldırılmasının perspektiv, diqqət mərkəzində olan, elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edən istiqamətlərindən biri ekoloji zərərsiz istehsal və emal texnologiyalarının işlənib hazırlanmasıdır. Bu baxımdan kimyəvi və termiki stabilliklə fərqlənən, ətraf mühit üçün təhlükə yaratmayan, ekoloji zərərsiz ion maye tərkib duzların tətbiqinə əsaslanan “yaşıl kimya” texnologiyalarının yaradılması ilə yanaşı spesifik istismar xassələri ilə fərqlənən ion maye monomerlərin və onlar əsasında polimer məhsulların sintez üsullarının işlənib hazırlanması böyük maraq kəsb edir.

İon mayeləri “yaşıl kimya”-nın mühüm əhəmiyyət kəsb edən elementi olub, qeyd edildiyi kimi reaksiya mühiti [1,2], müxtəlif üzvi qarışıqların, elementlərin ayrılmasında [3,4] və müxtəlif neft fraksiyalarının ekstraksiya üsulu ilə təmizlənməsində seçici həlledici [5-10], effektiv katalitik sistem və ya katalitik sistem komponenti kimi [11,12] tətbiq edilməklə yanaşı, ion maye monomerləri kimi də maraq doğururlar. İM monomerlərin və onlar əsasında praktik əhəmiyyət kəsb edən yeni xassələr kompleksinə malik polimer və birgə polimerlərin sintezi hazırda YMB kimyasının perspektiv istiqaməti kimi tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir [13,14].

İM monomerlər əsasında sintez olunan polimerlər yeni sinif yüksəkmolekullu birləşmələrə aid olub, termiki davamlılıq, yüksək mexaniki xassələr, elektrokimyəvi fəallıq və ion keçiriciliyi, qazları ayırmaq kimi yararlı istismar xassələrinə malikdirlər. İM-nə xas bu kompleks xassələr nəzərə alınaraq onlar əsasında bərk və ya axıcı olmayan batareyalar, CO₂ üçün sorbent, mem-

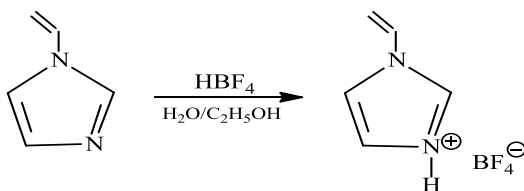
branlar, katalitik sistemlər üçün matrislərin hazırlanması sahəsində aparılan tədqiqatlar elmi və təcrübi əhəmiyyət kəsb edirlər. Bu tədqiqatlar "polimer" elektrolitlərin sintezi baxımından daha aktualdır [1,15-18].

İM monomerlərdə reaksiya qabiliyyətli qrup molekulun kation (A) və ya anion (B) fraqmentində, həm kation, həm də anion (C) və ya yalnız kation fraqmentində (D, E) ola bilər [19]. Bu monomerlərin beş məlum tipi sxematik olaraq aşağıda göstərilmişdir:



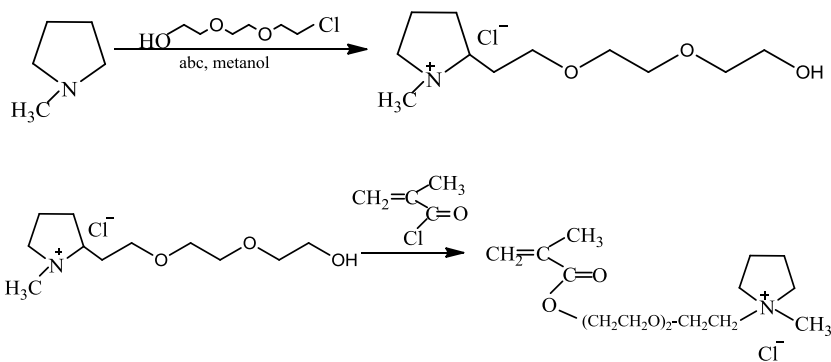
İM monomerin polimerləşməsi eyni, təkrar olunan ion-məyə fraqmentinə malik, digər monomerlərlə birgə polimerləşməsi isə İM monomerin makrozəncir boyu paylanması ilə fərqlənən və nəticədə yeni kompleks fiziki-mexaniki xassələrə malik polimer məhsullar almağa imkan yaradır. İM monomerlərin spesifikasiyi alkil qrupunu və anionu dəyişməklə onlar əsasında müxtəlif quruluşlu və müvafiq olaraq müxtəlif kompleks fiziki-mexaniki xassələrə malik polimerlərin sintezinin mümkünüyü ilə müəyyən olunur.

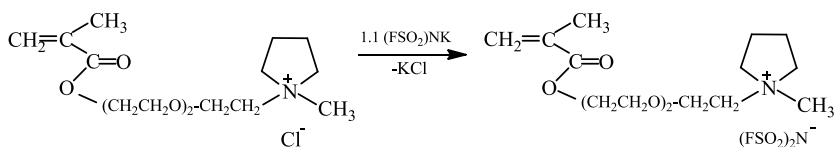
Ohno H. və digərləri tərəfindən N-vinilimidazolium əsasında İM monomerin sintezi bir mərhələdə, kvaternləşmə reaksiyası əsasında həyata keçirilmişdir [20]. Məsələn, tərkibində bor (IV) flüorid-anionu olan İM monomer N-vinilimidazolun su və etanol qarışığı mühitində tetraflüorbor turşusu ilə qarşılıqlı təsirdən alınır:



İM monomerin bu alınma üsulu çox asan, əlavə məhsullar alınmadan həyata keçir və heksaflüorfosfor turşusu kimi digər turşular əsasında İM monomerin sintezi də bu yolla həyata keçirilə bilər. Bu tip monomerlərin maraqlı cəhəti tərkibdə alkil qrupunu dəyişməklə onlar əsasında müxtəlif quruluşlu polimerlərin sintezinin mümkün olmasıdır.

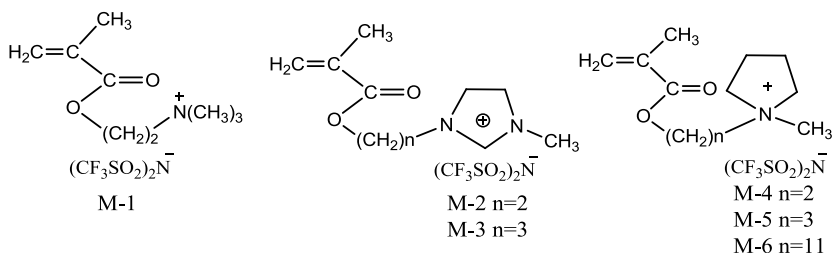
Şaplov A.S. və digərləri tərəfindən N-[2-(2-(2-metakriloloksi)etoksi)-etoksi]etil]-N-metilpirrolidin-bis-(flüorsulfonil)imidin sintezi üç mərhələdə həyata keçirilmişdir [21]. Birinci mərhələdə N-metilpirrolidin 2-[2-(xloretoksi)etoksi] etanolla alkiləşdirilməsi ilə N-[2-(2-2-hidroksietoksi)etoksi]etil] N-metil-pirrolidin alınmış və ikinci mərhələdə trietilamin iştirakında onun metakril turşusunun xloranhidridi ilə asilləşmə reaksiyasından N-[2-(2-(2-metakriloloksi)etoksi)-etoksi]etil]-N-metilpirrolidinium]xlorid İM monomerin sintezi həyata keçirilmişdir. Sonrakı mərhələdə isə xlorid ionunun bis-(flüorsulfonilimid) ionu ilə əvəz edilməsi ilə yeni tərkib İM monomer alınmışdır.





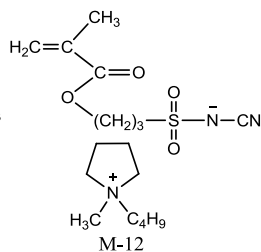
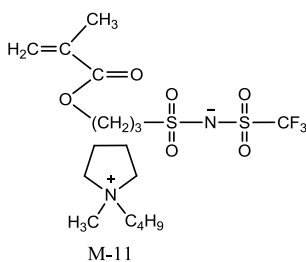
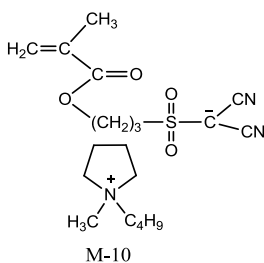
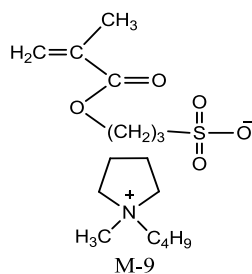
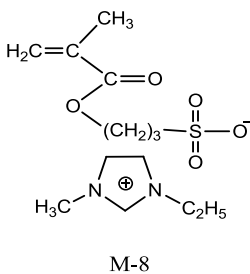
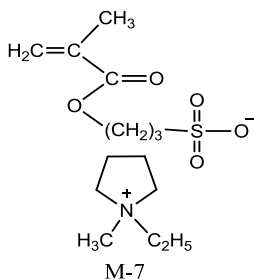
Bu monomerin radikal polimerləşməsindən alınan polimer 25°C temperaturda yüksək ion keçiriciliyi ($3.4 \times 10^{-6} \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$) ilə xarakterizə olunur [22].

Yüksək ion keçiriciliyi ilə fərqlənən yeni polielektrolitlər almaq məqsədi ilə müəlliflər tərəfindən kation və anion fraqmentində metakril qrupu olan ion maye monomerlərin sintezi həyata keçirilmişdir. Kationunda metakrilat fraqmenti olan monomerlər kationun təbiəti: ammonium (M-1), imidazolium (M-2 və M-3) və ya pirrolidinium (M-4, M-5 və M-6) və həmçinin speyserdə karbon atomlarının sayı ilə: C₂ (M-1, M-2 və M-4), C₃ (M-3 və M-5) və C₁₁ (M-6) fərqlənilirlər.

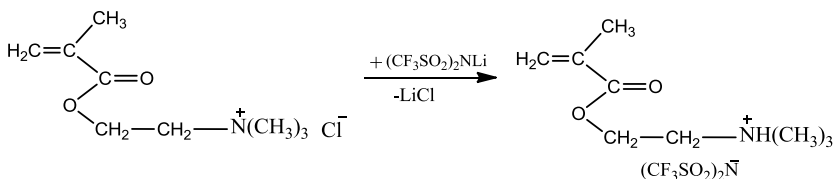


Bu tip monomerlər üçün əks ion kimi onların elektrik keçiriciliyinin və hidrofobluğunun artması, özlüklüyünün azalması, elektrokimyəvi xassələrinin isə geniş intervalda dəyişməsinə təmin edən güclü delokallaşmış bis(triflüormetansulfonil)imid anionu seçilmişdir [23-25].

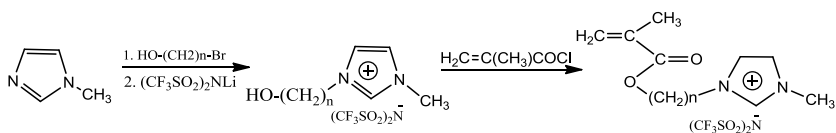
Anion fraqmentinə metakrilat qrupu daxil olan İM monomer, kationun: 1-etil-1-metilpirrolidinium (M-7), 1-etil-3-metilimidazoli-um (M-8) və 1-butil-1-metil pirrolidinium (M-9–M-12) və anionun: sulfonat (M-7–M-9), disiansulfonilmetimid (M-10), sulfonilimid (M-11), siansulfonilimid (M-12) təbiəti ilə fərqlənilirlər.



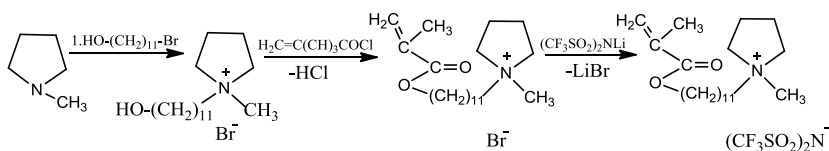
İM- monomerin (M-1) sintezi N-(2-metakriloiloksietil)-N,N,N trimetilammoniumxlorid və artıq miqdarda götürülmüş litium-bis(triflüormetansulfonyl)imidin su mühitində qarşılıqlı təsiri əvəz olunma reaksiyası əsasında həyata keçirilmişdir:



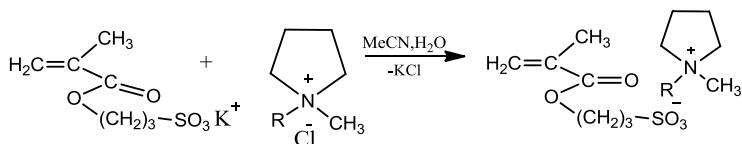
M-2–M-5 İM monomerlərin sintezi üç mərhələli üsulla: birinci mərhələdə 1-metilimidazol və ya N-metilpirrolidonun metil spirti mühitində ω-brom spirtlərlə kvaternləşməsi ilə tərkibində brom anionu saxlayan müvafiq İM-nin alınması, ikinci mərhələdə su mühitində brom ionunun bis (triflüormetansulfonyl) imid anionu ilə əvəz edilməsi və sonuncu, üçüncü mərhələdə isə alınmış ion-maye monomerlərin metakriloilxloridlə asilləşmə reaksiyası vasitəsilə həyata keçirilmişdir [26]:



Bu üsulla tərkibində uzun alkilen körpüsünə malik M-6 İM monomerini sintez etmək mümkün olmamışdır. N-(11-oksiundecil)-N-metilpirrolidin-bromidin metakriloilxloridlə asilləşmə reaksiyası isə kifayət qədər yüksək çıxımla həyata keçir. Bu zaman reaksiya trietilaminin artıq miqdarının iştirakında sona kimi gedir. Sonuncu mərhələdə müvafiq metakrilat əsaslı İM-nin bromid anionu bis-(triflüormetansulfonil)imid anionu ilə əvəz olunur:

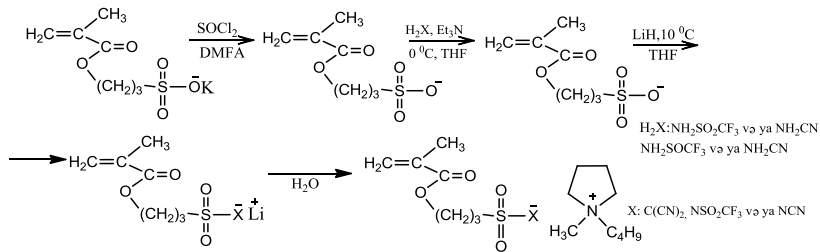


İM monomerlər M-7–M-9-un sintezi tərkibində xlorid anionu saxlayan İM-nin kalium-3-sulfopropilmetakrilatla ion mübadiləsi reaksiyasına əsaslanır [27]:



İM monomerlər, M-10–M-12-nin sintezi dörd mərhələdə: sulfopropilmetakrilatın kalium duzunun tionilxloridlə işlənməsi; alınmış məhsulun trietilaminin iki dəfə artıq götürülmüş miqdarının iştirakında malondinitril $\text{CH}_2(\text{CN})_2$ (M-10), triflüormetansulfonamid $\text{NH}_2\text{SO}_2\text{CF}_3$ (M-11) və ya sianamidlə NH_2CN (M-12) qarşılıqlı təsir reaksiyası; sonra, üçüncü mərhələdə alınmış trietil- ammonium duzlarının susuz tetrahidrofuran mühitində litium hidridlə qarşılıqlı təsir və son mərhələdə su mühitində mü-

vafiq litium duzları ilə 1-butil-1-metilpirrolidinium bromid arasında ion mübadilə reaksiyasını həyata keçirtməklə aparılır [28]:



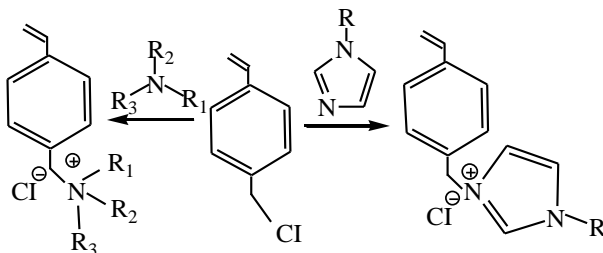
Sintez olunmuş İM monomerlərin quruluşu İQ- və NMR-spektral analiz üsulları və bəzi hallarda isə element analizi üsulu ilə təsdiq edilmişdir.

Bu monomerlər rəngsiz və ya zəif sarımtıl rəngli, özlüklüyü 150 sPz-dan yüksək olan (M-1-in özlüklüyü 250 sPz) yağvari mayelərdir. Yalnız M-10 İM monomer açıq-qəhvəyi rəngli olması ilə istisnalıq təşkil edir ki, bu da onun tərkibində qoşalaşmış vəziyyətdə iki sian qrupunun iştirakı ilə izah edilir. Sintez olunmuş İM monomerlər M-1–M-3-ün 25°C temperaturda ion keçiricilikləri $(1.6 \cdot 10^{-4})$ – $(6.4 \cdot 10^{-4})$ Sm·sm⁻¹, digər İM monomerlər M-4–M-12-nin ion keçiricilikləri (9.7×10^{-5}) – $(1.2 \cdot 10^{-3})$ Sm·sm⁻¹ intervalında dəyişir.

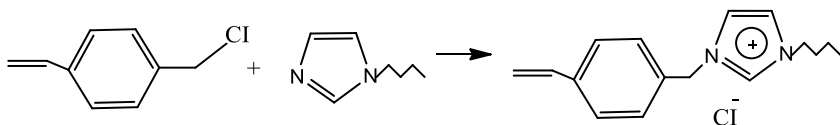
Bu monomerlər yüksək özlüklüyə malik olduqları üçün soyudulduqda kristallaşmadan şüşələşmiş vəziyyətə keçirlər. DSK analizinin nəticələrinə görə onların şüşələşmə temperaturu – 80.5–58.4°C intervalında dəyişir və bu göstəriciyə əsaslanaraq M-1–M-3 İM-monomerlər aşağıdakı ardıcılıqla sıralanırlar: M-2 (–80.5 °C) < M-3 (71.0°C) < M-1 (58,4.1°C).

Məlumdur ki, stirol və onun törəmələri sənaye miqyaslı polimerlərin sintezində geniş yer tutmuşlar. Bunu nəzərə alaraq stirol və onun törəmələri əsasında İM monomerlərin sintezi və onların polimerləşməsi proseslərinin tədqiqi olduqca perspektiv əhəmiyyətə malikdir və hazırda bu istiqamətdə intensiv tədqiqatlar aparılır. Bu tip İM monomerlərin sintezi Shen Y., Noble R.

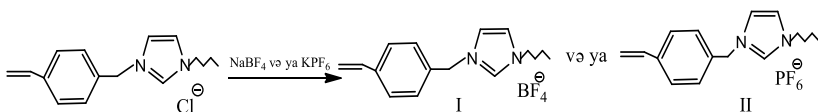
və digərləri tərəfindən 4-xlorometilstirolun imidazol və ya trialkilaminlə kvaternləşməsi vasitəsilə həyata keçirilmişdir [17,29-31]. 4-Xlor-metilstirol sənaye miqyaslı reagent olduğundan İM monomerlərin bu üsulla sintezi perspektiv sintez üsulu hesab olunur:



Stirol və onun törəmələri əsasında tetraalkilammonium və fosfonium kationlu İM monomerlər də sintez olunmuşdur [30,31]. 1-(4-Vinilbenzil)-3-butylimidazolium xlorid tərkibli İM monomerin sintezi N-butylimidazolun 4-vinilbenzil xloridlə 45°C temperaturda, azot mühitində, inhibitor iştirakında 24 saat müddətində qarşılıqlı təsir reaksiyası əsasında həyata keçirilir [15,32]. Reaksiya qarışıqı artıq miqdarda götürülmüş etil spirti ilə yuyulur, qurudulur və 83% çıxımla şəffaf, özülü məhsul alınır.

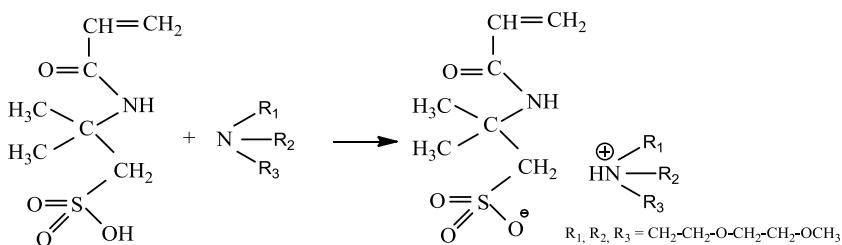


İM monomerlər –1-(4-vinilbenzil)-3-butylimidazolium-tetraflüorborat (I) və ya 1-(4-vinilbenzil)-3-butylimidazoliumheksaflüor-fosfat (II) isə müvafiq olaraq alınmış bu ion-maye monomerin aseton mühitində, otaq temperaturunda üç gün müddətində natrium tetra-flüorborat və ya kalium heksaflüorofosfatla qarşılıqlı təsirindən alınır [33].

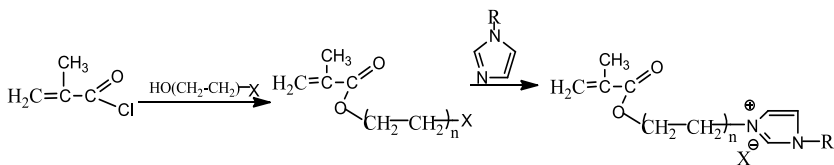


Hər iki halda reaksiya başa çatdıqdan sonra alınan reaksiya qarışığı süzülür, filtrat aşağı təzyiqdə buxarlandırılır, alınan ağ mumabənzər bərk maddə su və sonra etil spirti ilə yuyulur, qurudulur. Anion fraqmenti BF_4 olan İM monomer 340-341 K, anion fraqmenti PF_6 olan isə 360-361.5 K ərimə temperaturu ilə xarakterizə olunur. Quruluşları NMR- spektral analiz üsulu ilə təsdiq edilmişdir.

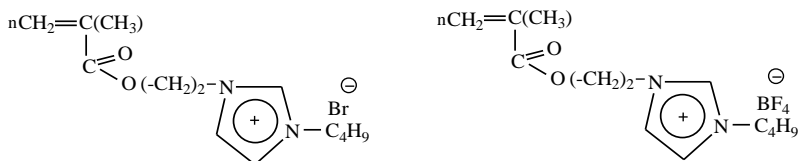
Riks-Laskoski və H.Snow tərəfindən 2-akrilamido-2-metil-1-pronansulfon turşusunun tris [2-(2-metoksietoksi)etil] aminlə komponentlərin ekvimolyar nisbətində otaq temperaturunda qarşılıqlı təsirdən 99% çıxımla polimerləşməyə qabil vinil qrupuna malik İM monomerin sintezi həyata keçirilmişdir və ilk ion maye polimer bu monomerin radikal polimerləşməsi ilə alınmışdır [34].



(Met)akrilat əsaslı İM monomerin sintezi ilk mərhələdə (met)akril turşusunun xloranhidridinin alkilxlorhidrinlə qarşılıqlı təsirdən (met)akril turşusunun müvafiq efirinin sintezi və sonrakı mərhələdə bu efirin N-alkilimidazol ilə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır [35,36].



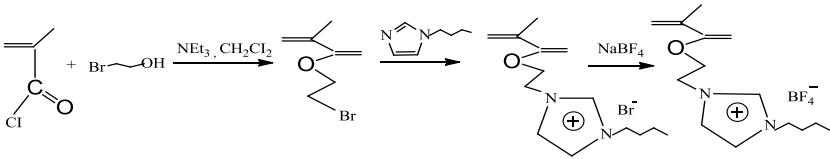
Bu üsulla H.Chen və əməkdaşları tərəfindən İM monomer 1-[2-(2-metakriloiloksi)etil]-3-butylimidazoliumbromidin anion mübadilə reaksiyası həyata keçirilərək, onun tetraflüorbor anionlu törəməsi sintez olunmuşdur [37].



Bu İM monomerin homopolimerləşməsi və alınmış polimerdə BF_4 anionunun qismən bis(triflüormetilsulfonil)imid anionu ilə əvəz olunması həyata keçirilmiş və nəticədə ion-maye təbiətli iki ionogen monomerin birgə polimeri alınmışdır.

İM monomer 2-(1-butylimidazolium-3-il)etilmetakrilat- tetraflüorboratın sintezi üç mərhələdə həyata keçirilmişdir. Birinci mərhələdə metakril turşusunun xloranhidridinin metilənlorid mühitində, trietilamin iştirakında, otaq temperaturunda brometanollla qarşılıqlı təsir reaksiyası əsasında 80% çıxımla 2-brometilmetakrilat sintez olunmuşdur. İkinci mərhələdə alınmış 2-brometilmetakrilatın 1-butylimidazoliumla 40°C temperaturda 48 saat reaksiya müddətində inhibitor iştirakında qarşılıqlı təsir reaksiyası əsasında özülü maye olan 2-(1-butylimidazolium 3-il)etilbromidmetakrilatın sintezi həyata keçirilmişdir [38]. Son mərhələdə bu ion mayesinin susuz asetonitrildə həll edilməsindən alınmış suspenziyası üzərinə natriumtetraflüorboratın asetonitrildə məhlulu əlavə edilərək otaq temperaturunda 48 saat müddətində qarışdırmaqla əvəz olunma reaksiyası həyata keçiril-

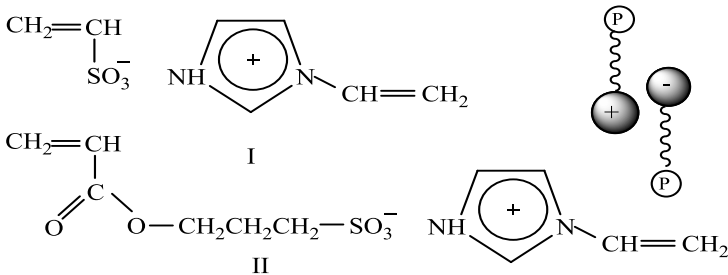
miş və özülü İM monomer-2-(1-butylimidazolium-3-il) etilmə-takrilattetraflüorborat alınmışdır [39].



İM monomerin atom ötürülməsi ilə tənzimlənən mexanizm-lə radikal polimerləşməsindən alınan poli[1-(4-vinilbenzil)-3-butil-imidazoliumtetraflüorborat termiki stabil (573K) olub, yüksək ion keçiriciliyi ilə xarakterizə olunur və yüksək effektiv polimer elektrolit kimi istifadəyə tövsiyə olunmuşdur.

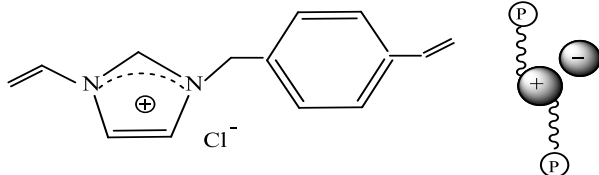
Bəzi İM monomerlərin tərkibinə polimerləşməyə qabil iki ikiqat rabitə daxildir və bu bifunksional İM monomerlər fəza quruluşlu polimerlərin sintezində tikici komponent kimi iştirak edə bilirlər və alınan tikili polimer məhsullar İM monomerlər əsasında alınan xətti polimerlərlə müqayisədə su və üzvi həlledicilərin təsirinə qarşı davamlı olurlar.

H.Ohno və digərləri tərəfindən belə bifunksional İM monomerlərin sintezi iki mərhələdə həyata keçirilmişdir [40].

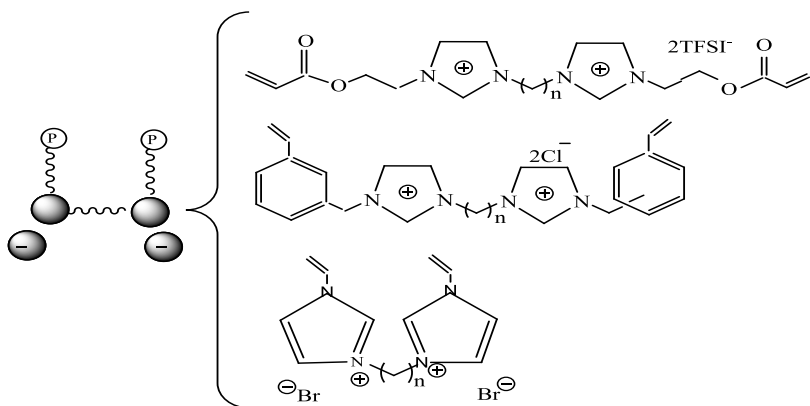


Alınmış İM monomerlər etil spirti mühitində radikal mexanizmi ilə tikili polimerin alınması ilə polimerləşirlər.

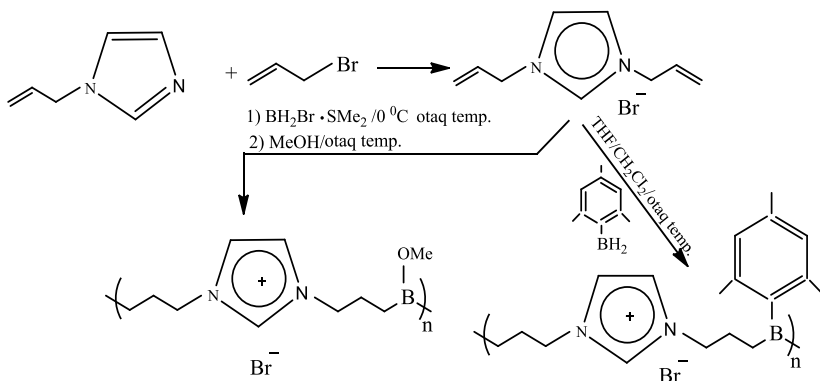
N-vinylimidazolun 4-xlormetilstirolla qarşılıqlı təsir reaksiyası əsasında digər bir bifunksional İM monomer sintez olunmuşdur [41].



Üçüncü tip ion-maye monomerlər (C) iki ion-maye monomerin alkil fraqmenti vasitəsilə kovalent əlaqələnmiş birləşmələrdir [42]. Bu İM monomerlərə adətən, stirol, (met)akrioloil və ya N-vinil-imidazolium əsaslı monomerlər aiddir. Məsələn, İM monomer–1,4-bis[3-[2-(akrioloiloksi)etil]imidazolium-1-il] butan bis[bis (triflüor-metilsulfonil)imid] metakril turşusunun 1,4-bis[3-hidroksi-etil-imidazolium-1-il] butan bis[bis(triflüormetil-sulfonil)imid]-lə efriləşmə reaksiyası əsasında; heksil körpülü stirol əsaslı İM monomer–1,6-bis [3-(vinilbenzil)-imidazolium-1-il] heksilxlorid 4-xlor-metilstirol və 1,6-bis (imidazol-1-il) heksanın komponentlərin 2:1 molyar nisbətində qarşılıqlı təsir reaksiyası əsasında sintez olunmuşdur:



H.Ohno və əməkdaşları tərəfindən N-allylimidazolun allyl-bromidlə qarşılıqlı təsir reaksiyası əsasında 1,3-diallylimidazolium-bromidin sintezi həyata keçirilmişdir [43]:



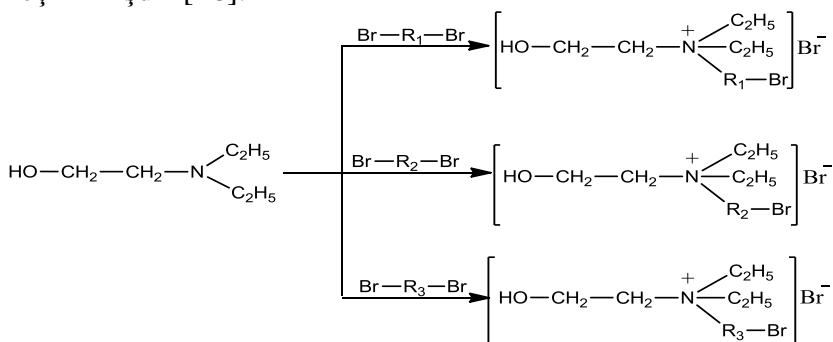
Bu İM monomer əsasında alınmış, tərkibində bor saxlayan üzvi fraqmentlərə malik polimerlər litium kationunun selektiv daşınmasını təmin edir.

5.2. Metakrilat əsaslı yeni tərkib ion-maye monomerlərin sintezi

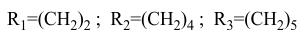
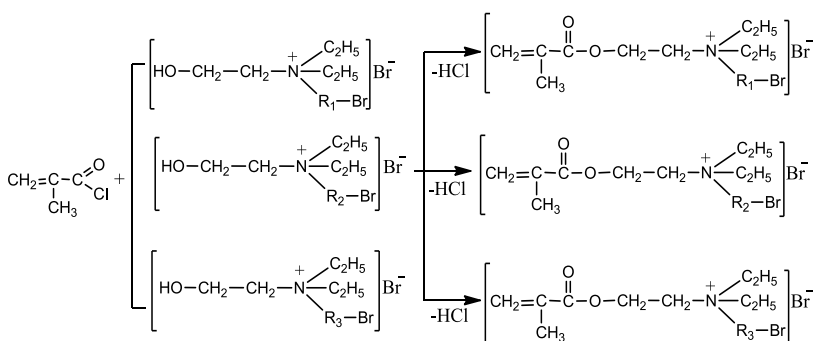
AMEA-nın NKPI-nin “Polifunksional monomerlər və oliqomerlər” laboratoriyasında bu monoqrafiyanın müəllifləri tərəfindən yeni tərkib ion maye monomerlərin sintezi və onlar əsasında polimer məhsulların alınma şəraitinin, xassələrinin tədqiqi və tətbiq sahələrinin araşdırılması kimi perspektiv istiqamətdə tədqiqatlar aparılmışdır. Aparılmış tədqiqatlar əsasında reaksiyaya qabil, kation fraqmentində ikiqat rabitəyə malik, yəni kation tipli, anionun təbiəti ilə fərqlənən, müxtəlif uzunluqlu alkil təbiətli speysərə malik, metakrilat əsaslı ion-maye monomerlərin yüksək çıxımla sintez üsulları işlənib hazırlanmışdır. Bu ion maye monomerlərdə əks ion, yəni anion müxtəlif halogenlərdir (Cl, Br, J).

5.2.2.N-alkilbrom əvəzli ion maye monomerlərin sintezi

Tərkibində polimerləşməyə qabil metakrilat fraqmenti, anion fraqmenti kimi Br saxlayan kation tipli N-alkilbrom əvəzli ion maye monomerlərin sintez prosesində dihalogenalkil komponenti kimi 1,2-dibrometan, 1,4-dibrombutan və 1,5-dibrompentandan istifadə olunmuşdur. Bu məqsədlə ilk növbədə dietilaminoetanolun müvafiq dihalogenidlərlə qarşılıqlı təsirdən N-alkiletoksibromid törəmələrinin sintezi həyata keçirilmişdir [46].

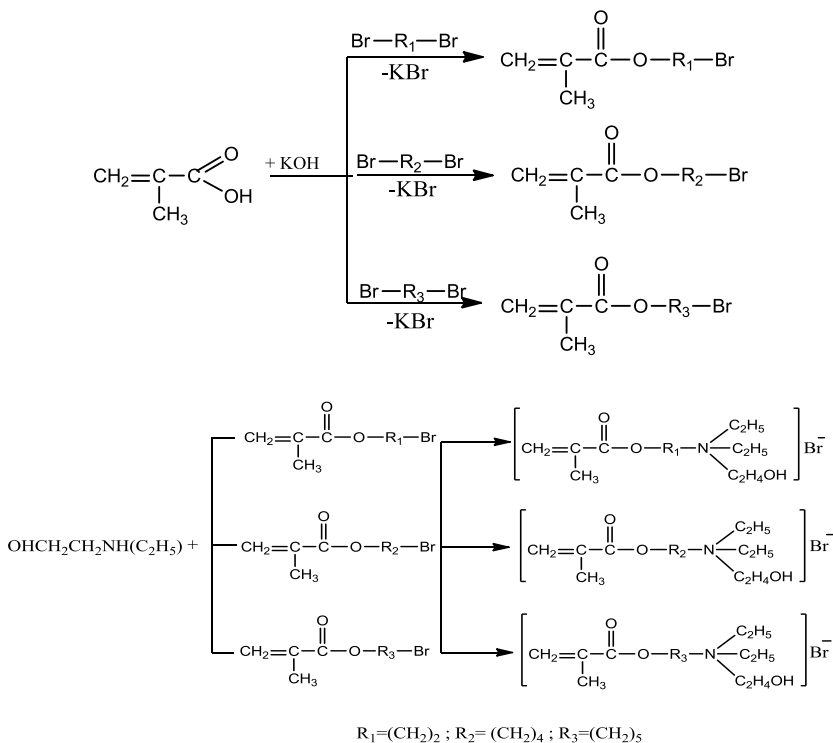


Metakril turşusunun xloranhidridinin sintez edilmiş bu birləşmələrlə qarşılıqlı təsirdən müvafiq ion-maye monomerlərin sintezi həyata keçirilmişdir:



5.2.3. N-hidroksi-alkil əvəzli ion maye monomerlərin sintezi

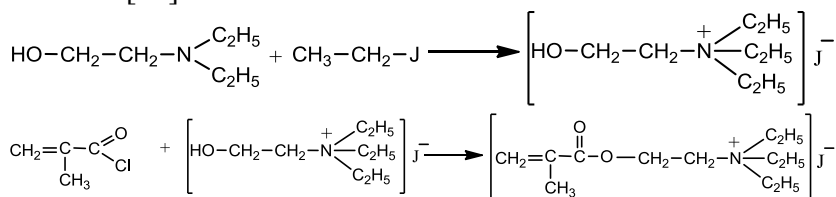
Tərkibində anion fraqmenti kimi Br saxlayan kation tipli N-hidroksialkil əvəzli metakrilat əsaslı ion maye monomerlərin sintezi metakril turşusunun əsasi mühitdə dihalogen alkillərlə qarşılıqlı təsirindən alınmış bromalkil metakrilatların dietilaminoetanolla reaksiyasına əsaslanır [47].



5.2.4. N,N,N-trietyl-N-(2-metakriloksietil)ammonium-yodid İM monomerin sintezi

N,N,N-trietyl-N-(2-metakriloksietil)ammonium-yodid İM monomeri dietilaminoetanolla etilyodidlə qarşılıqlı təsirindən alınan N,N,N-trietyl-N-(2-hidroksietil)ammonium-yodidin me-

takril turşusu-nun xloranhidridi ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasına əsaslanır [48].



Sintez olunmuş ion maye monomerlərin quruluşu İQ- və NMR- spektral analiz üsulları, tərkibi isə element analizi ilə təsdiqlənmişdir. İQ-spektral analiz Almaniyanın BRUKER firmasının ALPHA markalı Furiye spektrometri, NMR-spektral analiz Almaniyanın BRUKER firmasının 400 MHz tezlikli Furiye spektrometrində, element analizi PERKİN ELMER-2400 cihazında, ərimə temperaturu SMP-30 markalı aparatda tədqiq edilmişdir.

Sintez edilmiş İM monomerlərin derivotoqrafik və differensial skanedici kalorimetriya üsulu ilə fiziki-termiki göstəriciləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, İM monomerlərdə termiki parçalanma 200°C-dən etibarən müşahidə edilməyə başlayır və tam parçalanma 400-500°C temperatura təsadüf edir.

İM monomerlərin ion keçiricilikləri tədqiq olunaraq kifayət qədər yüksək ion keçiriciliyi ilə ($1.69 \cdot 10^{-3}$ - $3.57 \cdot 10^{-3} \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$) xarakterizə olunduqları, qatılığın 0.1-1.0% intervalında və temperaturun 25-125°C aralığında dəyişməsi ilə ion keçiriciliyi göstəricisinin qismən yüksəldiyi müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, sintez edilmiş İM monomerlər sırasından ən yüksək ion keçiriciliyi ilə N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid (25°C temperaturda $3.57 \cdot 10^{-3} \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$) və N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)-N-(4-brombutil)ammonium-bromid ($2.63 \cdot 10^{-3} \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$) xarakterizə olunurlar.

N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid tərkibli İM monomerin CO₂ qazını udma qabiliyyəti tədqiq olunmuş və yüksək sorbsiya effekti aşkarlanmışdır [49].

N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid tərkibli İM monomerin antimikrob aktivliyi etalon kimi istifadə olunan reagentlər – etil spirti, furasilin və nitrofunginlə müqayisədə tədqiq olunmuş və İM monomerin 1:200 nisbətdə durulaşdırmada bakteriyalara, 1:400 durulaşdırmada göbələklərə qarşı məhvedici effektdə malik olduğu müəyyən edilmişdir. Alınmış bu nəticə İM monomeri antimikrob effektdə malik preparat kimi tövsiyə etməyə imkan verir [50].

Beləliklə, İM monomerlər onlara xas unikal xassələr–yüksək elektrik keçiriciliyi, elektrokimyəvi, termiki və kimyəvi stabillik, praktiki olaraq toksiki olmamaları ilə yanaşı örtük, gel, plyonka, membran və s. əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik yüksək molekullu birləşmələrin sintezində perspektiv əhəmiyyət kəsb edən birləşmələrdir.

5.3. İon-maye polimerlər, sintezi, tədqiqi

İon-maye fraqmentli monomerlərin polimerləşməsi və birgə polimerləşməsi fərqli tətbiq sahələrinə malik yüksək molekullu birləşmələrin sintezinə imkan yaradır və müasir dövrdə polimer kimyasının perspektiv sayılan istiqamətlərindən biri olmaqla tədqiqatçılar tərəfindən geniş inkişaf etdirilir. Belə ki, ion maye monomerlərin polimerləşməsindən və birgə polimerləşməsindən alınan yüksək molekullu birləşmələr əsasında spesifik xassələrlə fərqlənən, praktiki əhəmiyyət kəsb edən materialların – sürtkü materialı, xüsusi təyinatlı qatqılar, antimikrob xassəli preparatlar, istilik ötürücü mayelər, o cümlədən yüksək ion keçiriciliyinə malik polimer gellərin, elektrolit, adsorbent və s. alınma imkanları ilə müəyyən olunur.

İM polimerlərin spesifikliyi onların ion mayələrinə xas yüksək ion keçiriciliyi, termiki və kimyəvi davamlılıq, aşağı alışma temperaturu, geniş elektrokimyəvi davamlılıq, ekoloji zərərsizlik və s. xassələrlə yanaşı yüksək molekullu birləşmələrə xas – örtük, plyonka əmələ gətirmə, gellərə, membranlara xas xüsusiyyətlərə malik olmaları ilə əlaqədardır.

Buna əsaslanaraq İM monomerlərin polimerləşməsi, birgə polimerləşməsi proseslərinin tədqiqi son zamanlar YMB kimyasının sürətlə inkişaf edən, elmi və praktik əhəmiyyətə malik perspektiv istiqamətlərindən biri olub, hazırda intensiv inkişaf mərhələsindədir.

İM monomerlərin polimerləşməsi ilə tərkibində eyni, təkrarlanan ion maye fraqmentlər saxlayan polimerlər, digər monomerlərlə birgə polimerləşməsi ilə isə makrozəncir boyu İM fraqmentləri müəyyən qanunauyğunluqla paylanmış, fərqli kompleks fiziki-kimyəvi xassələrə malik polimer məhsullar alınmış olur.

İM monomerin polimerləşməsi adətən yüksək ərimə və ya parçalanma temperaturu ilə xarakterizə olunan bərk polimerlərin, bəzi hallarda ion maye halında olan polimer məhsulların alınması ilə nəticələnir [15,51-53]. Belə ki, İM monomerlərin polimerləşməsi ilə polianion, polikation tərkibli polimerlərin, birgə polimerlərin və poli-svitterionların alınması məlumdur [54,55]. Buna dair ilk məlumat 1970-ci ildə dərc olunmuşdur [56,57].

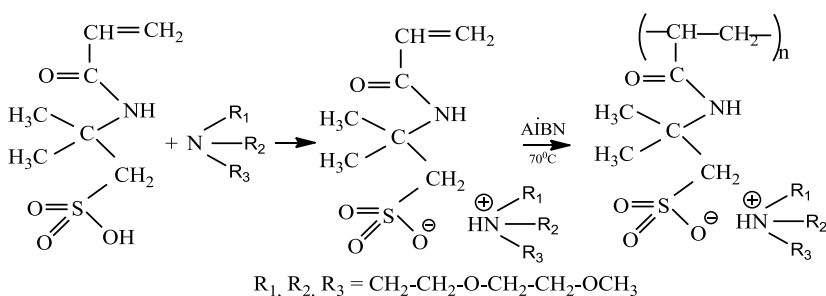
Vinilpiridinium və vinilimidazolium tipli İM monomerlər daha çox maraq kəsb edir [58-63]. Poliion tərkib polimerlərin yüksək ion keçiriciliyi onlar əsasında bərk, kvazibərk elektrolit matrisaların alınmasına və tədqiqinə marağın artmasına səbəb olmuşdur [38, 64-73].

İM monomerlər əsasında polimerlərin sintezi sahəsində aparılan intensiv tədqiqatların nəticələri bir çox icmal məqalələrdə [74-77], (met)akril turşusu əsasında İM monomerlərin sintezi və təsnifatı adlı monoqrafiya [78] və digər nəşrlərdə [19,79-82,109-123] öz əksini tapmışdır. Dərc olunmuş bu ədəbiyyat materiallarının təhlili İM monomerlər əsasında YMB-in sintez prosesinin radikal və ya “canlı” radikal və eləcə də ion-koordinasiya mexanizmi ilə polimerləşmə və ya müvafiq polimerlərin modifikasiyası yolu ilə həyata keçirildiyini göstərmişdir.

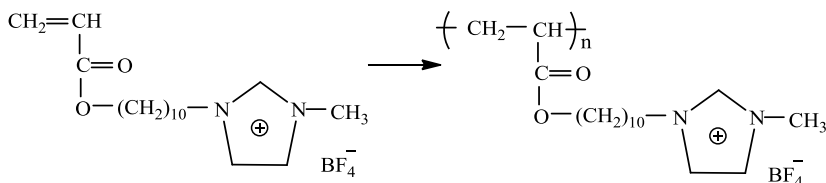
5.3.1. İon maye monomerlərin radikal mexanizm ilə polimerləşməsi

İlk ion maye tərkibli polimer 2-akrilamido-2-metil-1-propan-sulfon turşusunun otaq temperaturunda ekvimolyar miqdarda götürülmüş tris[2-(2-metoksietoksi)etil] ilə qarşılıqlı təsir reaksiyası ilə 99% çıxımla alınmış İM monomer əsasında sintez edilmişdir [34].

Göstərilmişdir ki, bu ion maye duzun 70°C temperaturda, azo-bis-izoyağ turşusunun dinitrilindən (AİBN) inisiyator kimi istifadə etməklə radikal mexanizmi ilə polimerləşməsindən 95% çıxımla otaq temperaturunda şəffaf maye halında olan polimer alınır.

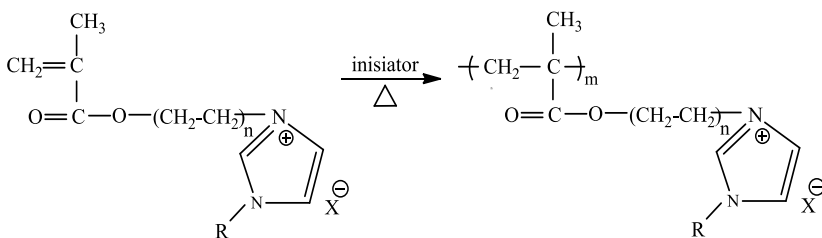


Tekster J. və digərləri imidazolium desilakrilatı polimerləşdirməklə məsaməli materialların sintezində istifadəyə yararlı maye polimerin sintezini həyata keçirtmişlər [83-87]. Polimerləşmə prosesini DMFA və ya metilenxlorid mühitində həyata keçirdikdə aşağı ərimə temperaturuna (38-42°C) malik muma bənzər polimer sintez edilmiş və bu homopolimerin güclü bakterisid xassəyə malik olduğu müəyyən edilmişdir [84,85].

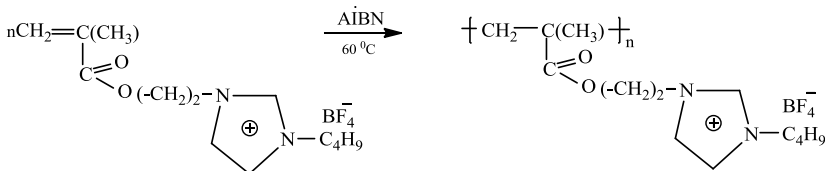


İM monomerin tərkibində anion fraqmenti Br^- olan təqdir-də, DMFA mühitində polimerləşməsindən ərimə temperaturu 75°C olan homopolimer alınmışdır.

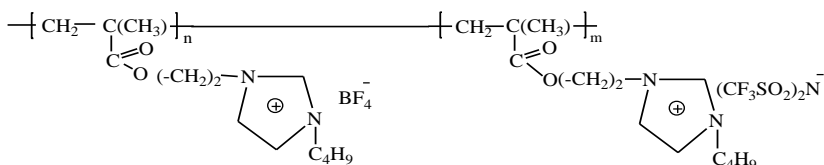
Ohno H. və digərləri tərəfindən metakril turşusunun imidazol duzlarının sərbəst-radikal mexanizmi ilə polimerləşməsi tədqiq olunmuş və yüksək ion keçiriciliyi ilə xarakterizə olunan polimerlərin sintezi həyata keçirilmişdir [88]. Polimerləşmə prosesi radikal inisiatoru AİBN iştirakında aşağıdakı sxem üzrə həyata keçirilmişdir:



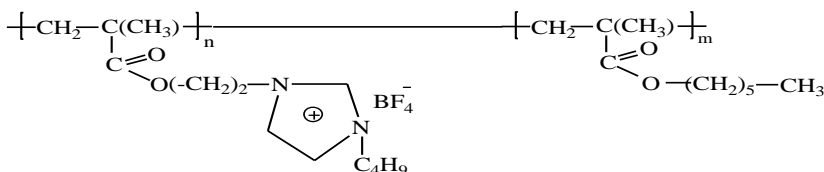
Tərkibində (met)akrilat və imidazol fraqmenti saxlayan və imidazol halqasında alkil fraqmentləri arasındakı məsafə və anionun təbiəti ilə fərqlənən İM monomerlər əsasında kimyəvi və fiziki xassələri modifikasiya olunmuş polimer məhsulların sintezi həyata keçirilmişdir [89-93]. Məsələn, Chen H. və digərləri tərəfindən ion maye monomer -1-[2-(2-metakriloiloksi)etil]-3-butylimidazolium-tetraflüorboratın ($[\text{MEBİM}[\text{BF}_4]]$) sintezi və DMFA mühitində, 60°C temperaturda, inisiator kimi AİBN iştirakında, azot mühitində sərbəst radikal mexanizmi ilə polimerləşməsi həyata keçirilmişdir [89]:



Reaksiya başa çatdıqdan sonra alınmış polimer metil spirtində çökdürülərək, reaksiya qarışığından ayrılmış, quruluşu NMR spektroskopiyaya üsulu ilə müəyyən edilmişdir. Alınan polimer məhsulda BF_4^- anionunu qismən bis(triflüörmethylsulfonyl)imid [BTFMSİ] anionu ilə əvəz etməklə ion maye təbiətli iki ionogen monomerin birgə polimeri sintez olunmuşdur [90]:



Bu üsulla ion maye monomerin heksilmetakrilatla (HMA) birgə polimeri 60-70% kütlə çıxımla alınmışdır. Göstərilmişdir ki, makrozəncirdə HMA manqalarının miqdarı yüksək olduqca ion keçiriciliyi artır, şüşələşmə temperaturu göstəricisi isə azalmış olur [89].



Qeyd edilmiş ion maye monomer [MEBİM][BF_4] əsasında sintez edilmiş homopolimer heksilmetakrilat əsaslı homopolimerə nisbətən yüksək termiki stabilliyə malikdir. Bu isə imidazol halqasının yüksək termiki stabilliyi ilə (600°C -dən yüksək) izah edilir [94,95]. İon maye monomerin tərkibində BF_4^- anionunun BTFMSİ anionu ilə əvəz edilməsi ilə alınan polimerin termiki stabilliyi artmış olur ki, bu da sonuncunun daha yüksək nukleofililiyi ilə izah edilir. Sintez edilmiş polimer məhsulların müəyyən edilmiş bu termiki stabillik göstəriciləri onların yüksək temperaturlu elektrokimyəvi sistemlərdə tətbiqinə imkan yaratmışdır.

Alınmış birgə polimerlərin ion keçiriciliyi temperaturun artması ilə yüksəlir və 50°C temperaturda $10^{-6} \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$, 150°C-də $10^{-4} \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$ təşkil edir. İM monomerin ion keçiriciliyi isə 25°C temperaturda $0,36 \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$ -dir. Bu fakt birgə polimerin tərkibində ionların mütəhərrikliliyinin məhdud olması ilə izah edilir [89]. Birgə polimerin tərkibində qeyri ionogen HMA manqalarının miqdarının artması ilə ion keçiriciliyinin müşahidə edilmiş yüksəlişi yəqin ki, polimerin seqmental mütəhərrikliliyinin artması (şüşələşmə temperaturunun azalması) ilə izah edilə bilər.

İon keçiriciliyinin temperaturdan analoji asılılığı [ME-BİM][BF₄] və [BTFMSİ] əsasında sintez edilmiş birgə polimerlərdə də müşahidə edilmişdir. Belə ki, birgə polimerin tədqiq olunmuş bütün tərkiblərində temperaturun artması ilə ion keçiriciliyi artır və hər iki monomerin ion keçiriciliyinin kifayət qədər yaxın olmasına baxmayaraq $0.36 \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$ BF₄ tərkibli duz, $0.38 \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$ isə digər ion maye duz üçün birgə polimerin tərkibində ikinci monomerin payının artması ilə ion keçiriciliyi artmış olur [96].

Salamon J. və digərləri tərəfindən tərkibində müxtəlif uzunluqlu alkil qrupları olan 1-vinil-3-alkilimidazoliumyodid polimerləşməsi tədqiq olunmuş və alınan polimerin həllolma qabiliyyətinin monomerin tərkibində olan alkil qrupunun uzunluğu ilə müəyyən olunduğu göstərilmişdir. Məsələn, qısa alkil qrupuna malik ion maye monomerlər əsasında alınmış poli (3-metil-1-vinil-imidazoliumyodid) və poli (3-n-propil-1-vinilimidazoliumyodid) suda yaxşı həll olurlar [97].

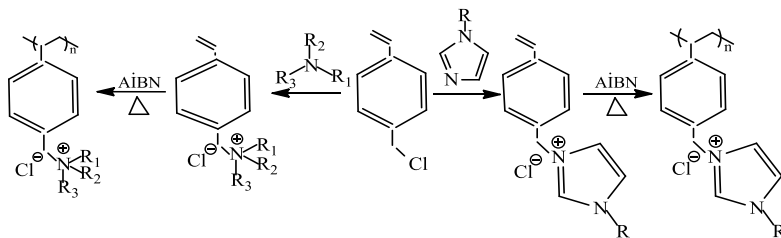
Müəlliflər müəyyən etmişlər ki, qısa alkil qrupuna malik İM monomer əsasında alınan polimerlər hidrofildir, uzun alkil qrupuna malik, miseləmələgətirə bilən polimerlər isə kifayət qədər amfifil xassəyə malikdir. Göstərilmişdir ki, imidazol əsaslı ion maye monomerlərdə halogen anionunu PF₆ və ya bis-triflüormetil-sulfonilimid (TFSİ⁻) ilə əvəz edilməsi bu tip ion maye monomerlərə hidrofobluq xüsusiyyətini verir və onlar su mühitində çökürlər.

Marsilya və digərləri İM monomerlər -1-vinil-3-etilimidazol və 1-vinil-3-butilimidazolun sintezini və xloroform mühitində

polimerləşməsini həyata keçirmiş və alınan polimer məhsulların suda həll olması və BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, ClO_4^- sırasında hidrofiliyədən hidrofobluğa keçid anionun təbiəti ilə izah edilmişdir [98]. Aparılan tədqiqatlar əsasında hidrofob N-vinilimidazolium və TFSI^- anionu əsasında alınmış İM monomerin, β -tsiklo-dekstrinin iştirakında suda həll olan kompleks əmələ gətirməsi göstərilmişdir [99]. Müəyyən edilmişdir ki, β -tsiklo-dekstrinlə kompleks əmələ gətirməyən ion maye monomer üzvi həlledici mühitində asanlıqla polimerləşir.

İM monomerin hidrofobluğuna qismən təsir edən nitrat, di-sianamid və s. kimi anionlar üçün anion əvəzetmə prosesi gümüş duzlarının iştirakı ilə həyata keçirilir. Lakin gümüş duzlarının çeşidinin məhdud olduğunu və kifayət qədər baha olduqlarını, aralıq məhsulların (gümüş halogenidlərin) isə tam kənarlaşdırılmasının çətin olduğu nəzərə alınsa, bu üsulun o qədər də səmərəli olmadığı aydın olur.

Stirol və onun törəmələri əsasında tərkibində müxtəlif anionlar və tetraalkil-ammonium və fosfonium kationları saxlayan İM monomerlərin sintezi həyata keçirilmişdir [30,31]. Sənaye miqyasında istehsal olunan 4-xlorometilstirolun imidazol və ya trialkilaminlə kvaternləşmə üsulu ilə Dyun, Noble, Shen və digərləri tərəfindən sintez olunmuş İM monomerlərin polimerləşmə reaksiyasının aşağıda verilmiş sxem üzrə getdiyi güman edilir [29-33,100-104]:

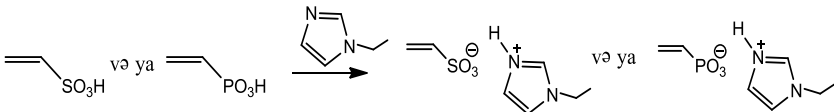


Kodokova J. və digərləri tərəfindən N-vinilimidazolun 4-xlorometilstirola qarşılıqlı təsir reaksiyasından sintez edilmiş İM

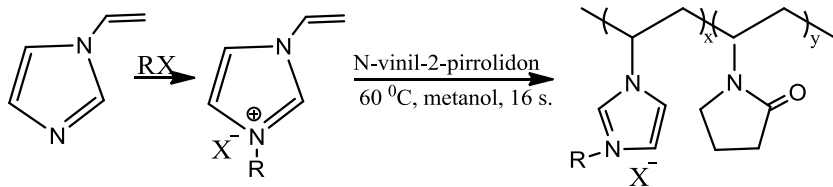
monomer – N-vinil-4-vinilbenzil-imidazoliumxlorid polimerləşmədə tikici komponent kimi istifadə edilmişdir [103]. Vinilsulfonat anionu və N-vinilimidazol kationuna malik bifunksional ion maye monomer etil spirti mühitində radikal inisiatoru iştirakında tikili quruluşun alınması ilə polimerləşir [38]. Polifunksional İM monomer-1,2-akriloloksiundesil-3-metilimidazolium-2-akrilamid-2-metilpropil-sulfonat barədə məlumat iş [30] verilmişdir.

Digər polifunksional monomerdə (C) iki monofunksional İM monomer alkil fraqmentlərinin iştirakı ilə kovalent birləşmişdir. Bu tip monomerlər qeyd edildiyi kimi əsasən (met)akrilolil-, stiroil və ya N-vinilimidazolium əsaslıdırlar [93].

İM monomer əsaslı polimerlərin sintezində sərbəst radikal polimerləşməyə qabil vinil fraqmentinə malik monomerlərdən əlavə digər İM monomerlərdən də istifadə edilir. Bu tip monomerlərin sintezi vinil turşularının N-alkilimidazolla neytrallaşma reaksiyasına əsaslanmışdır. Məsələn, H.Ohno və digərləri tərəfindən N-etilimidazoliumsulfonatın və etilimidazoliumvinilfosfatın sintezi N-etilimidazolun müvafiq olaraq vinilsulfon və ya vinilfosfor turşusu ilə neytrallaşması ilə [94,105], İM monomer-1-metilimidazolium-sorbitın sintezi isə N-metilimidazolun sorbit turşusu ilə neytrallaşma reaksiyası üzrə həyata keçirilmişdir [106].



İM monomerləri birgə polimerləşmə prosesinə cəlb etməklə makrozəncir boyu ion fraqmenti yerləşmiş polimer məhsullar almağa imkan yaranmış olur. Kou və digərləri tərəfindən belə quruluşa malik polimer məhsul 1-vinil-3-butilimidazoliumhalogenid və N-vinil-2-pirrolidonun birgə polimerləşməsindən alınmışdır. Proses metil spirti mühitində, 60°C temperaturda, inisiator kimi AİBN iştirakında aparılmışdır [107].



Alınan polimerdə 1-vinil-3-butylimidazolium halogenid mənzələrinin makrozəncir boyu qeyri müntəzəm paylanması onun İM monomerdə, o cümlədən 1-butil-3-metil-imidazolium tetraflüor-boratda həll olmasına müsbət təsir göstərir. Bu polimerlər həll ola bilən bifunksional stabilizator effektivinə malikdir.

Endo T. və digərləri tərəfindən 1-(2-metakriloksietil-3-metil-imidazolium-bis(triflüorsulfonil)imid əsaslı İM monomerin metil-metakrilatla və 1-etil-3-metil-imidazoliumbis(triflüorsulfonil)-imid iştirakında radikal mexanizmi ilə birgə polimerləşməsi həyata keçirilmiş və tədqiq olunan monomerin DMF və İM monomer mühitində reaksiyayagirmə qabiliyyətinin metil-metakrilat mühitində birgə polimerləşməyə nisbətən zəif olduğu müəyyən edilmişdir [108].

İon maye monomerlərin və onlar əsasında polimerlərin, birgə polimerlərin sintezinin elmi və praktik əhəmiyyət kəsb etdiyini nəzərə alaraq AMEA NKPI-da metakril turşusu əsasında sintez edilmiş N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil) ammonium-xlorid tərkib ion maye monomerin radikal mexanizmi ilə kütlədə və məhlulda homo- və stiroil və metakril turşusu ilə birgə polimerləşmə prosesi tədqiq olunmuşdur [109-123]. Tədqiqatlarda radikal inisiatoru kimi benzoil peroksid (BP), ammoniumpersulfat (APS) və azobisisobutironitril (AIBN), proses həlledici mühitində aparıldıqda həlledici kimi su və ya dimetilformamiddən istifadə edilmişdir.

5.3.2. İon maye monomer – N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xloridin homopolimerləşməsi

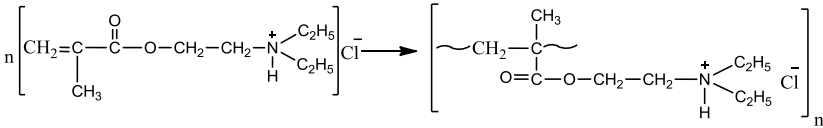
İon maye monomer-N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)-ammoniumxloridin homopolimerləşməsi kütlədə və məhlulda həyata keçirilmişdir. Polimerləşmə prosesinə müxtəlif amillərin – reaksiya mühitinin, inisiatorun təbiəti və miqdarının, temperatur və reaksiya müddətinin, monomerin həlledicidə qatılığının və s. təsiri araşdırılmış və müəyyən edilmişdir ki, polimerləşmə prosesinin kütlədə və ya həlledici mühitində aparılmasından asılı olmayaraq inisiatorun miqdarı və temperatur artdıqca polimerləşmə prosesi sürətlənir və polimerin çıxımı artır. Polimerləşmə prosesini kütlədə, inisiator kimi 1.0% kütlə APS iştirakında, 60°C temperaturda, 5 saat reaksiya müddətində apardıqda poli-N,N-dietil-N-(2-metakriloksi-etil) ammonium xloridin çıxımı 80% təşkil edir. Polimerləşmə temperaturunu 80°C kimi qaldırdıqda eyni polimerləşmə şəraitində qeyd edilən reaksiya müddətində proses praktiki olaraq başa çatır. İnisiatorun 0.2% kütlə miqdarında, 5 saat polimerləşmə müddətində polimerin çıxımı cəmi 58.1% kütlə, inisiatorun miqdarının 2.0% kimi artırıqda isə 80°C temperaturda 3 saat müddətində çıxım 98.8 % təşkil edir. Polimerləşmə prosesinə götürülmüş inisiatorun təbiətinin təsiri araşdırılaraq müəyyən edilmişdir ki, İM monomerin polimerləşmə prosesini 1% BP-in iştirakında apardıqda, 60°C temperaturda, 5 saat reaksiya müddətində müvafiq poli ion mayesinin çıxımı 76,7% kütlə təşkil edir.

Tədqiqatların sonrakı mərhələsində İM monomerin polimerləşməsi həlledici mühitində həyata keçirilmiş, prosesə İM monomerin məhlulda qatılığının təsiri araşdırılaraq müəyyən edilmişdir ki, monomerin suda 25% qatılığında, inisiator kimi 1.0% kütlə APS iştirakında, 80°C temperaturda, 5 saat polimerləşmə müddətində poli ion mayesinin çıxımı 68.2% təşkil edir. Qeyd edilmiş şəraitdə monomerin tam konversiyası inisiatorun 2.0% kütlə miqdarında əldə edilir. İon maye monomerin məhlulda qatılığı 50% kütlə təşkil etdiyi təqdirdə polimerləşmə prosesinin

sürəti nəzərə çarpacaq dərəcədə artmış olur və inisiatorun 1.0% kütlə qatılığında 80°C temperaturda, 5 saat polimerləşmə müddətində çıxım 84.2%, inisiatorun 2% kütlə miqdarında isə polimerin çıxımı 2 saat polimerləşmə müddətində 98.9% kütlə təşkil edir.

Polimerləşmə prosesini dimetilformamid (DMF) mühitində, monomerin məhlulda 50% kütlə qatılığında, 80°C temperaturda, inisiator kimi BP-in 1% kütlə qatılığında, 5 saat polimerləşmə müddətində həyata keçirdikdə polimerin çıxımı 51.6% , inisiatorun 2% kütlə qatılığında isə monomerin tam konversiyası əldə edilir.

Sintez edilmiş ion maye polimerin quruluşu İQ spektral analiz üsulu ilə təsdiqlənmişdir. Spektral analizin nəticəsinə əsaslanaraq ion maye monomerin polimerləşmə reaksiyası aşağıda verilmiş sxem üzrə gedir:



N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium xlorid ion maye monomerinin polimerləşməsindən alınan polimer məhsul zəif qəhvəyi çalan rəngə malik gələ bənzər maddədir. Bu polimerin müxtəlif sinif həlledicilərdə həllolma dərəcəsi yoxlanılmış və suda şişmə mərhələsindən keçməklə və çox qatı məhlul əmələ gətirməklə həll olduğu müəyyən edilmişdir.

Polimer məhsulun 20%-li suda məhlulu otaq temperaturunda (25°C) kifayət qədər yüksək elektrik keçiriciliyi göstəricisi ilə - $7.1 \cdot 10^{-5} \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$ xarakterizə olunur.

Derivotografik analiz üsulu ilə tədqiqi əsasında polimerin 200°C temperatura kimi praktiki olaraq tam stabil olduğu, heç bir kütlə itkisinin müşahidə edilmədiyini müəyyən olunmuşdur. Temperaturun sonrakı artımı ilə polimer termiki destruksiyaya məruz qalır və 250°C temperaturda kütlə itkisi 40%, 284,2°C temperaturdan etibarən polimerin parçalanma sürətinin azalması

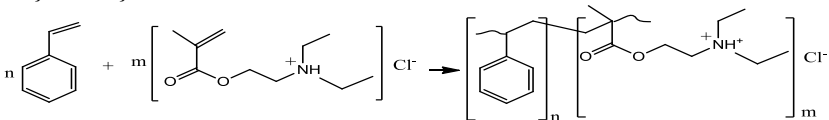
müşahidə edilir və 443,8°C temperaturda isə 86.39% təşkil edir. Bununla yanaşı qeyd edilmiş temperaturdan etibarən polimerin qalıq miqdarının (13.61% kütlə) tədqiqat aparılan şəraitdə, yəni 648.2°C temperatura kimi dəyişmədiyi müşahidə edilmişdir. Alınan nəticələr sintez edilmiş İM polimerin termiki stabil olmasına dəlalət edir.

5.3.3. İon maye monomer-N,N-dietil-N-(2-metakriloksi-etil)-ammoniumxlorid əsasında birgə polimerlərin sintezi

İM monomer N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium xloridin sənaye miqyaslı monomerlər – stiroil və metakril turşusu ilə, komponentlərin müxtəlif nisbətində radikal mexanizm üsulu ilə kütlədə və məhlulda birgə polimerləşmə reaksiyası əsasında tərkibində müxtəlif miqdar ion maye monomer manqaları saxlayan birgə polimerlərin sintezi həyata keçirilmişdir.

5.3.3.1. İon maye monomer – N,N-dietil -N-(2-metakril-oksietil) ammonium-xloridin stiroil ilə birgə polimerləşmə prosesinin tədqiqi

N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium xloridin stiroil ilə birgə polimerləşmə prosesi ion maye monomerin stiroila 1:(3-9) mol nisbətində, 80°C temperaturda, radikal insiatoru kimi BP və APS iştirakında, 3-10 saat. polimerləşmə müddətində həyata keçirilmişdir:



Birgə polimerləşmə prosesini monomerlərin bərabər kütlə nisbətində insiator kimi 0,5% kütlə APS, iştirakında apardıqda 3 saat polimerləşmə müddətində məqsədli məhsulun çıxımı 73.5% kütlə təşkil etmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya müddətini 4 saata kimi, insiatorun miqdarının 2%-ə kimi artırıl-

ması ilə birgə polimerin çıxımı çox cüzi dəyişir və eyni polimerləşmə müddətində cəmi 74.8 % kütlə təşkil edir.

Eyni polimerləşmə şəraitində, benzoil peroksidin 0.5% kütlə miqdarında birgə polimerin çıxımı cəmi 53.2% kütlə təşkil edir. Reaksiya müddətinin 10 saata kimi artırılması ilə məqsədli məhsulun çıxımı 69.5%-ə kimi yüksəlir.

Birgə polimerləşmə prosesinə monomerlərin nisbətinin təsiri tədqiq edilərək müəyyən edilmişdir ki, başlanğıc reaksiya qarışığında stiroulun miqdarı artdıqca birgə polimerin çıxımı qismən azalır.

Belə ki, İM monomerin:stirola 1:3 nisbətində, inisiator kimi 0.5% APS iştirakında 3 saat polimerləşmə müddətində birgə polimerin çıxımı 70.1% kütlə, benzoil peroksid iştirakında isə 49.8% kütlə təşkil etmişdir. İnisiatorun miqdarının monomerlər qarışığına görə 1.0% kütləyə kimi artırılması ilə birgə polimerin çıxımı qeyd edilmiş şəraitdə müvafiq olaraq 71.0% və 50.6% təşkil edir. İlkin reaksiya qarışığında İM monomerin:stirola 1:9 mol nisbətində, inisiator kimi 1% kütlə APS iştirakında alınmış birgə polimerin çıxımı 56.8% təşkil edir.

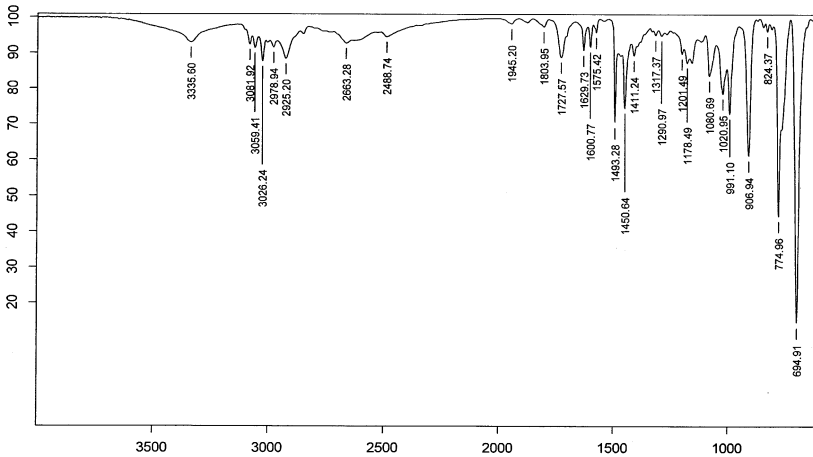
N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium xloridin stirolla birgə polimerləşməsi ion mayesinin stirola 1:(1-9) mol nisbətində, inisiator kimi kumol hidroperoksidin monomerlər qarışığına görə 0.5% miqdarında, həlledici kimi dimetilformamidin iştirakında həyata keçirilmişdir.

Məhlulda birgə polimerləşmə prosesində ilkin reaksiya qarışığında stiroulun miqdarı artdıqca digər amillər eyni olan şəraitdə birgə polimerlərin çıxımının azalması müşahidə edilmişdir. Belə ki, İM monomerin stirola 1:1 mol nisbətində, monomerlər qarışığının dimetilformamidə 50%-li məhlulunda 3 saat polimerləşmə müddətində birgə polimerin çıxımı 64.6%, 1:3 mol nisbətində isə 60.8% təşkil edir. İon maye monomerin stirola 1:9 mol nisbətində, analoji şəraitdə birgə polimerin çıxımı 54.3%; 25%-li məhlulda isə eyni şəraitdə cəmi 24.73% olmuşdur.

Sintez edilmiş birgə polimerlərin tərkib və quruluşları İQ- və NMR- spektral analiz üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Nümunələ-

rin İQ-spektral analizi Almaniyanın BRUKER firmasının ALPHA markalı Furiye spektrometrində 600-3800 sm^{-1} dalğa uzunluğunda həyata keçirilmiş və monomerlərin müxtəlif nisbətlərində sintez edilmiş birgə polimerlərin İQ spektrlərinin eyni udulma zolaqları ilə xarakterizə olunduqları, alınan birgə polimer nümunələrinin tərkibində ikiqat rabitələri xarakterizə edən udulma zolaqlarının müşahidə edilmədiyini aşkarlanmışdır.

Birgə polimerin İQ-spektri stiroulun benzol fraqmentlərinə xas udulma zolaqları (694,774,1575,1629,3081,3059,3026 sm^{-1}) dalğa uzunluğunda mono əvəz olunmuş benzol halqasında C–H rabitəsinin deformasiya rəqsləri və 1600 sm^{-1} dalğa uzunluğunda benzol halqasının C=C rabitəsi ilə yanaşı ion maye monomərə xas, 1020, 1080, 1178 sm^{-1} dalğa uzunluğunda karboksil fraqmentində C–O rabitəsinə və 1727 sm^{-1} dalğa uzunluğunda karboksil fraqmentində C=O rabitəsinə əks etdirən valent rəqsləri, 2488, 2663 sm^{-1} dalğa uzunluğunda isə ammonium qrupuna xas udulma zolaqları ilə xarakterizə olunur (şəkil 5.1).



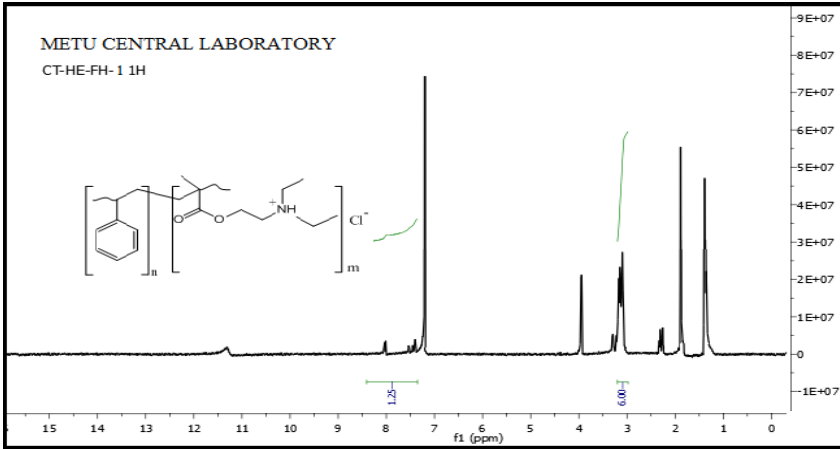
Şəkil 5.1. N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium xloridin stirolla birgə polimerinin İQ-spektri

İlkin reaksiya qarışığında stiolun miqdarının artması ilə İQ-spektrdə stirola xas udulma zolaqlarının (694, 774, 1575, 1629, 3081, 3059, 3026 sm^{-1}) intensivliyinin artması aydın nəzərə çarpır.

Monomerlərin müxtəlif kütlə nisbətərində (İMM:stirol 1:3–1:9) sintez edilmiş birgə polimer nümunələrinin ^1H NMR spektral analiz üsulu ilə tədqiqi Almaniyanın BRUKER firmasının 400 MHs tezlikli Furye spektrometrində həyata keçirilmişdir. Nümunələrin ^1H –NMR spektral analizindən alınan nəticələrin təhlili ilkin reaksiya qarışığı və müvafiq olaraq alınan birgə polimerin tərkibindən asılı olaraq birgə polimerin spektrində udulma zolaqlarının intensivliyinin bir qədər fərqləndiyini göstərmişdir.

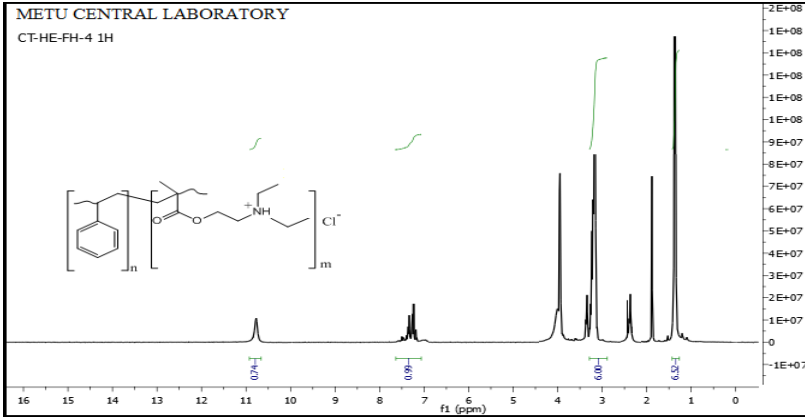
N,N-dietyl-N-(2-metakriloksietil)ammonium xlorid ion maye monomerin stirol ilə 3:1 nisbətində alınmış birgə polimerin ^1H –NMR spektrində amin fraqmentinə birləşmiş iki metil qruplarına xas protonlar 1.37-1.40 m.h. sahəsində triplet şəklində, metilmetakrilat fraqmentində metil qrupuna xas proton 1.69 m.h. sahəsində sinqlet şəklində, stirol və metilmetakrilat fraqmentində metilen qruplarına xas protonlar 2.25-2.28 m.h. sahəsində triplet şəklində müşahidə olunmuşdur.

Amin fraqmentində birbaşa azota birləşmiş üç metilen qrupundan iki metilen qrupunun protonları kvintet, bir metilen qrupunun protonları isə kvartet şəklində 3.03-3.19 m.h. sahəsində, stirol fraqmentinin metil qrupunun protonu 3.23-3.32 m.h. sahəsində triplet şəklində, metakril turşusunun karboksil fraqmentində oksigenə birbaşa birləşən metilen qrupunun protonları 3.92-3.95 m.h. sahəsində triplet şəklində, aromatik nüvəyə xas protonlardan ikisi dublet, digər üçü isə 7.37-8.04 m.h. sahəsində triplet şəklində, azot atomuna birləşmiş proton isə 11.30 m.h. sahəsində sinqlet şəklində müşahidə olunur.



Şəkil 5.2 N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium xlorid ion mayəsi ilə stirolun 1:3 nisbətində alınmış birgə polimerinin ¹H-NMR spektri

N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil) ammonium xloridin stirol ilə 1:9 nisbətində sintez edilmiş birgə polimerinin ¹H-NMR spektrində isə birbaşa amin fraqmentində azota birləşmiş üç metilen qrupundan iki metilen qrupunun protonları kvintet, bir metilen qrupunun protonları isə kvartet şəklində 3.13-3.2 m.h. sahəsində, stirol fraqmentinin metin qrupunun protonu 3.23-3.2 m.h. sahəsində triplet şəklində, metakril turşusunun karboksil fraqmentində oksigenə birbaşa birləşən metilen qrupunun protonları 3.94-3.96 m.h. sahəsində triplet şəklində, aromatik nüvəyə xas protonlardan ikisi dublet, digər üçü isə triplet şəklində 7.17-7.35 m.h. sahəsində, azot atomuna birləşmiş proton isə 10.75 m.h sahəsində sinqlet şəklində müşahidə olunmuşdur. Spekrtdə amin fraqmentinə birləşmiş iki metil qrupuna xas protonlar isə bir qədər fərqli 1.35-1.38 m.h. sahəsində triplet şəklində, metilmetakrilat fraqmentində metil qrupuna xas proton 1.54 m.h sahəsində sinqlet şəklində, stirol və metilmetakrilat fraqmentlərində metilen qruplarına xas protonlar 2.33-2.38 m.h. sahəsində triplet şəklində müşahidə olunur.



Şəkil. 5.3 N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil) ammonium-xloridin stirol ilə 1:9 mol nisbətində alınmış birgə polimerinin ^1H NMR spektri

^1H -NMR-spektral analizlərin nəticələrinə əsaslanaraq alınan birgə polimer nümunələrin monomer tərkibi nəzəri üsulla hesablanmışdır. Başlanğıc reaksiya qarışığında ion maye monomer manqalarının (m) stirol manqalarına (n) nisbəti 1:3 bərabər götürülən halda azot atomuna birləşmiş metilen qruplarında protonların aromatik nüvənin protonlarına olan nisbəti 6:5=1.2 olmalıdır. İon mayesi ilə stirolun 1:3 nisbətində polimerləşməsindən alınan birgə polimerin spektrindən aydın olur ki, bu nisbət gözləndiyi kimi 1.2 deyil, 6:1.25=4.8-ə bərabərdir. Protonların nisbəti 4.8:1.2=4 olduğundan birgə polimerdə hər 4 ion maye fraqmentinə 1 stirol fraqmentinin düşdüyü aydın olur. İon maye monomerin stirola 1:9 mol nisbətində alınmış birgə polimerdə isə eyni qaydaya əsaslanan hesablama görə hər 5 ion maye fraqmentinə 1 stirol fraqmenti düşür.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar çərçivəsində başlanğıc reaksiya qarışığında stirolun miqdarı artdıqca ion maye monomerin birgə polimerləşmə prosesinə daxil olma ehtimalının qismən azalmış olduğu və stirolun birgə polimerləşmə ilə yanaşı homopolimerləşmə reaksiyasına daxil olma ehtimalının artması müəyyən olunur. Monomerlərin müxtəlif nisbətlərdə polimerləşməsindən alınan çıxımlar bu nəticəni təsdiqləmişdir.

5.3.3.2. İon maye monomer – N,N-dietil-N-(2-metakril-oksietil) ammonium xloridin metakril turşusu ilə birgə polimerləşmə prosesinin tədqiqi

Tərkibində karboksil qrupu saxlayan polimer və birgə polimerlər digər kompleks yararlı istismar xassələri ilə yanaşı ekoloji zərərsiz həlledicidə – suda həllolma xüsusiyyətinə malik olduqları üçün tətbiq baxımından daha çox praktiki əhəmiyyət kəsb edirlər. Bunu nəzərə alaraq N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil) ammonium xlorid tərkibli ion maye monomerin metakril turşusu ilə birgə polimerləşməsi tədqiq olunmuşdur. İon maye monomerin suda yaxşı həll olmasını nəzərə alaraq birgə polimerləşmə prosesi kütlədə və eyni zamanda ekoloji təmiz texnologiya yaratmaq məqsədilə su mühitində həyata keçirilmişdir.

Bu məqsədlə ilk növbədə metakril turşusunun su mühitində homopolimerləşməsi tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, 50%-li suda məhlulda 80°C temperaturda radikal inisiatoru kimi 0.25% kütlə ammonium persulfat iştirakında, 30 dəq müddətində polimerləşmə prosesinin başladığı artıq müşahidə olunur və reaksiya kütləsi axıcılığını itirir. Göstərilmişdir ki, 120 dəq polimerləşmə müddətindən sonra reaksiya kütləsi çox kiçik, 10.47 q J₂/100 q nümunə yod ədədi göstəricisi ilə xarakterizə olunur. Polimerləşmə prosesini inisiatorun yüksək miqdarında – 2.0% kütlə iştirakında apardıqda eyni reaksiya müddətində proses başa çatır və alınan polimer məhsul praktiki olaraq ikiqat rabitələrin olmaması ilə xarakterizə olunur, nümunənin yod ədədi sıfıra bərabər olur.

Alınan nəticələrə əsaslanaraq ion maye monomer – N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium xloridin metakril turşusu ilə birgə polimerləşmə prosesi komponentlərin 1:(0.5-9) mol nisbətində kütlədə və məhlulda – su mühitində tədqiq olunmuşdur. Məhlulda polimerləşmə prosesi ion maye monomerin distillə suyunda 25; 50 və 75% qatılıqlı məhlullarında, 80°C temperaturda, 0.5% ammoniumpersulfat inisiatoru iştirakında həyata keçirilmişdir.

Aparılan tədqiqatlar əsasında kütlədə birgə polimerləşmə prosesində komponentlərin, İM monomerin metakril turşusuna (0.5-1):(1-2) nisbətində 60 dəq polimerləşmə müddətində monomerlərin praktiki olaraq tam konversiyaya uğradıqları və 90-95% çıxımla birgə polimer alındığı müəyyən edilmişdir. Monomerlərin konversiyası reaksiya qarışığının yod ədədinin təyin edilməsi ilə izlənilmiş və praktiki olaraq ikiqat rəbitənin qaldığı müəyyən edilmişdir. Bu birgə polimerləşmə prosesinin müvəffəqiyyətlə getməsinə dəlalət edən əsas göstəricilərdən biridir.

Metakril turşusunun ion maye monomerə 3:1 molyar nisbətində birgə polimerləşmə prosesi analoji şəraitdə- 80°C temperatur, inisiator APS-in 0.5% miqdarında 2 saat polimerləşmə müddətində başa çatır və çıxım 94.6% kütlə təşkil edir.

Müəyyən edilmişdir ki, reaksiya qarışığında metakril turşusunun miqdarı artdıqca birgə polimerləşmə reaksiyasının sürəti artmış olur. Məsələn, monomerlər qarışığının suda 50%-li məhlulunda, inisiatorun eyni miqdarında (0.5% kütlə), eyni polimerləşmə temperaturunda (80°C) və müddətində (1.0 saat) ion maye monomerin metakril turşusuna 1:3 mol nisbətində yod ədədi 12.12 q J₂/100 q nümunə təşkil edir.

Komponentlərin müvafiq olaraq 1:9 mol nisbətində isə yod ədədi göstəricisinin sifra bərabər olduğu, yəni sistemdə ikiqat rəbitə daşıyan fraqmentlərin qalmadığı müəyyən edilmişdir.

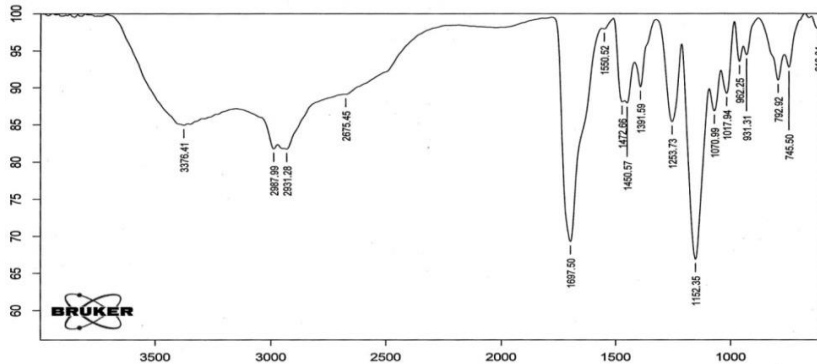
Eyni qanunauyğunluq monomerlər qarışığının suda 25%-li məhlulunda da gözlənilir. Monomerlər qarışığında metakril turşusunun İM monomerə mol nisbətinin artması ilə (0.5:1; 1:1; 1:3; 1:9) eyni reaksiya şəraitində yod ədədi göstəricisi 2.25; 1.53 və 0.486 q J₂/100 q nümunə təşkil edir. Yəni reaksiya qarışığında metakril turşusunun qatılığı artdıqca reaksiya sürəti artmış olur.

Sintez edilmiş birgə polimerlər açıq sarı rəngli gelvari birləşmələrdir və tərkibdə İM monomerin miqdarı artdıqca gələ bənzərlik daha çox nəzərə çarpır. Bu birgə polimerin tərkibində əks yüklü hissəciklərin qarşılıqlı təsir effekti ilə izah edilə bilər.

Sintez olunmuş polimer məhsulların müvafiq sinif həlledicilərdə həllolma qabiliyyəti yoxlanılmış və polyar həlledicilərdə

(su, spirt, dimetilformamid, xloroform) həll olduqları, aromatik (toluol), alifatik sırası (heptan) karbohidrogenlərdə isə həll olmadıqları müəyyən edilmişdir.

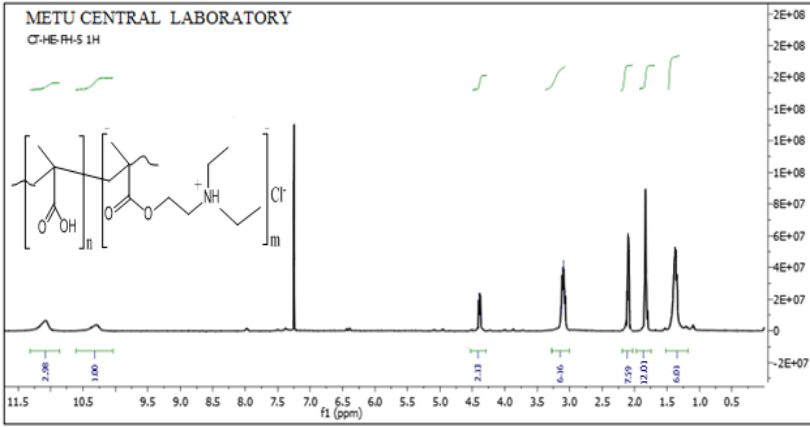
Alınmış birgə polimerin quruluşu İQ- və ^1H -NMR spektral analiz üsulu vasitəsilə ilə tədqiq olunmuşdur. İQ-spektral analiz birgə polimerin tərkibində metakril turşusuna və N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium xloridə xas fraqmentləri xarakterizə edən udulma zolaqlarının olduğunu göstərmişdir.



Şəkil 5.4. N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium xloridin metakril turşusu ilə komponentlərin 1:1 mol nisbətində, 75%-li sulu məhlulda alınmış birgə polimerinin İQ spektri

Belə ki, qeyd edildiyi kimi 1717, 1318, 1072, 1163, 1631, 3331, 1400 sm^{-1} udulma zolaqları ion maye monomer – N,N-dietil-N-(2-metakril-oksietil)ammonium xloridi xarakterizə edir. Spektrdə müşahidə olunan, maksimumu 3376 sm^{-1} sahəsinə uyğun olan udulma zolağı İM monomerin NH qruplarına xas udulma zolaqlarını xarakterizə edir, $2300\text{--}2700\text{ sm}^{-1}$ sahəsində müşahidə edilən, maksimumu 2675 sm^{-1} olan udulma zolağı metakril turşusunun karboksil qrupu və ion maye monomerdə ammonium qrupuna xas udulma zolaqlarının üst-üstə düşdüyünü göstərir. 1697 sm^{-1} sahəsində müşahidə olunan udulma zolağının konturu və uzun dalğa uzunluqlu sahəyə sürüşmə tədqiq olunan birgə polimerin tərkibində iki müxtəlif karbonil qrupunun olması ilə izah edilə bilər.

Alınmış birgə polimer nümunələrinin quruluşunun ^1H -NMR spektral analizi Almaniyanın “BRUKER” firmasının 400 MHz tezlikli Furje spektrometrində aparılmışdır. Həllədiçi kimi deuteriumlu xloroformdan (CDCl_3) istifadə edilmişdir.



Şəkil 5.5. N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium xlorid ion maye monomerinin metakril turşusu ilə 1:3 nisbətində alınmış birgə polimerinin ^1H NMR spektri

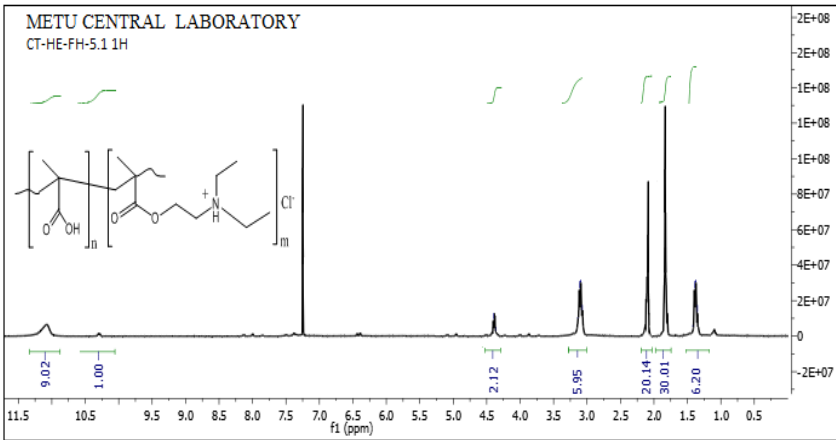
Aparılan tədqiqatlara əsasən reaksiya qarışığının və müvafiq olaraq alınan birgə polimerin tərkibindən asılı olaraq birgə polimerin ^1H -NMR-spektrində müşahidə olunan udulma zolaqlarının intensivliyinin fərqləndiyi müəyyən edilmişdir. Belə ki, N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil) ammonium xloridin metakril turşusuna 1:3 nisbətində alınmış birgə polimerin NMR spektrində amin fraqmentinə birləşmiş iki metil qruplarına xas protonlar 1.34-1.38 m.h. sahəsində triplet şəklində, digər iki metil qrupuna xas protonlar 1.71 m.h. sahəsində sinqlet şəklində, polimer zəncirinin metilen qruplarına xas protonlar 2.14 m.h. sahəsində sinqlet şəklində müşahidə olunmuşdur.

Amin fraqmentində birbaşa azota birləşmiş üç metilen qrupunun protonlarından iki metilen qrupuna xas protonlar kvintet, digər metilen qrupuna xas protonlar isə kvartet şəklində 3.11-

3.22 m.h. sahəsində, azot atomuna birləşmiş proton 10.22 m.h. sahəsində, karboksil qrupundakı hidrosil fraqmentinə xas proton isə 11.06 m.h. sahəsində sinqlet şəklində müşahidə olunur.

Eyni qayda ilə N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil) ammonium xlorid ilə metakril turşusunun 1:9 nisbətində alınmış birgə polimerin NMR spektrində amin fraqmentinə birləşmiş iki metil qruplarına xas protonlar 1.35-1.40 m.h. sahəsində triplet şəklində, digər iki metil qrupuna xas protonlar 1.73 m.h. sahəsində sinqlet şəklində, polimer zəncirinin metilen qruplarına xas protonlar 2.16 m.h. sahəsində sinqlet şəklində müşahidə olunmuşdur (şəkil 5.6).

Amin fraqmentində birbaşa azota birləşmiş üç metilen qrupunun protonlarından iki metilen qrupunun protonları kvintet, digər metilen qrupunun protonları isə kvartet şəklidə 3.12-3.24 m.h. sahəsində, azot atomuna birləşmiş proton 10.24 m.h. sahəsində sinqlet şəklində, karboksil qrupundakı hidrosil fraqmentinə xas proton isə 11.08 m.h. sahəsində sinqlet şəklində müşahidə olunur.

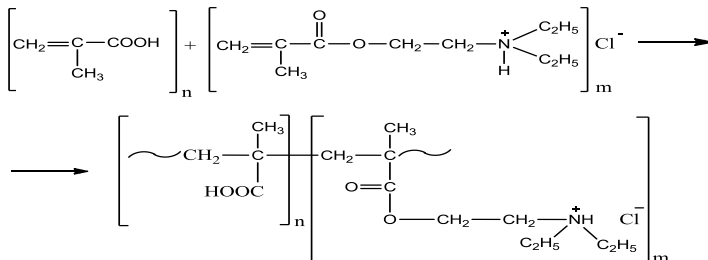


Şəkil 5.6. N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium xlorid ilə metakril turşusunun 1: 9 nisbətində alınmış birgə polimerin ¹H NMR spektri

Sintez edilmiş birgə polimer nümunələrinin $^1\text{H-NMR}$ -spektrlərinə əsaslanaraq metakril turşusunun (n) hidrosil qrupuna xas protonu əks etdirən zolağın intensivliyinin ion maye monomerdə (m) ammonium fraqmentinə birləşmiş metilen qruplarına xas protonları əks etdirən zolaqların intensivliyinə nisbətini təyini makrozəncirin tərkibində birgə monomerlərin miqdarını təyin etməyə imkan vermişdir. Belə ki, qeyd edilmiş fraqmentlərin birgə polimerin $^1\text{H-NMR}$ spektri əsasında müəyyən edilmiş nisbəti (2.98:1 \approx 3) praktiki olaraq komponentlərin başlanğıc reaksiya qarışığında nisbəti ilə (3:1) tam eynidir. Yəni birgə polimerdə metakril turşusuna xas fraqmentin miqdarı ion-maye monomerə xas fraqmentdən 3 dəfə çoxdur. Bu isə birgə polimerləşmə prosesinin ilkin reaksiya qarışığında götürülən monomerlərin mol nisbətinə uyğun olaraq baş verdiyini göstərir.

Eyni ilə İM monomerin metakril turşusuna 1:9 mol nisbətində sintez edilmiş birgə polimer nümunəsinin $^1\text{H-NMR}$ spektrlərinə əsaslanaraq alınan birgə polimerin tərkibində metakril turşusunun (n) ion maye monomerə (m) nisbətini hidrosil qrupuna xas protonun azot atomuna birləşmiş protonun sayına olan nisbətine təqribən 9.02:1 \approx 9-a bərabər olması birgə polimerdə metakril turşusuna xas manqaların ion maye monomer manqalarına nisbətən 9 dəfə çox olduğunu təsdiq edir. Bu da öz növbəsində birgə polimerləşmə prosesinin ilkin reaksiya qarışığında monomerlərin götürülmüş nisbətine uyğun olaraq baş verdiyini göstərir.

Buna əsaslanaraq birgə polimerin struktur quruluşu belə təsəvvür edilir:



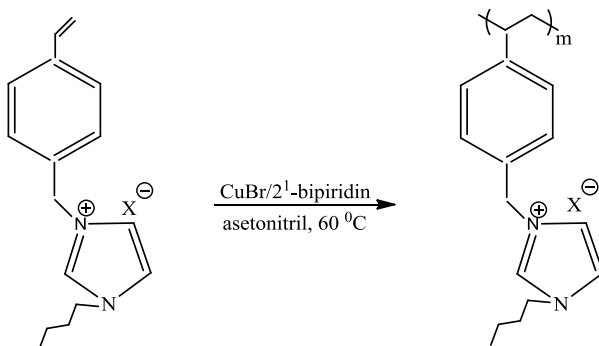
Qeyd olunduğu kimi ion mayeləri və onlar əsasında sintez olunmuş ion maye monomer, polimer və birgə polimerlər termiki stabil birləşmələrdir. Bunu nəzərə alaraq sintez olunmuş ion maye monomerlərin termiki davamlılıq xassələri Derivotoqrafik və Differensial Skanerli Kalorimetriya analiz üsulları ilə tədqiq olunmuşdur. Derivotoqrafik analizin nəticələri göstərmişdir ki, onlar 200⁰C temperatura kimi termiki stabildirlər. Yəni praktiki olaraq kütlə itkisi müşahidə olunmur. Tədqiq olunan nümunələrdə intensiv parçalanma 250-350⁰C temperatur intervalında müşahidə olunur, tam parçalanma isə 500⁰C həddində olur.

5.4. İon maye polimerlərin tənzimlənən radikal mexanizmi ilə sintezi

YMB kimyasının perspektiv istiqamətlərindən biri olan tənzimlənən mexanizmlə radikal polimerləşmə, başqa sözlə “canlı” radikal mexanizm ilə polimerləşmə (stabil sərbəst radikal iştirakında polimerləşmə; atom ötürülməsi ilə radikal polimerləşmə; bir radikaldan digərinə müəyyən fraqmentin və ya atomlar qrupunun dönən keçidi ilə radikal polimerləşmə) üsulları İM monomerlər əsasında polimer və ya birgə polimerlərin sintezində müvəffəqiyyətlə tətbiq olunurlar [33,109-123].

İlk dəfə Shen və digərləri İM monomer–2-(1-butylimidazolium-3-il) etil-metakrilattetraflüorboratın (BİMT) "canlı" radikal mexanizmi ilə polimerləşməsi barədə məlumat vermişlər [33]. Aparılan tədqiqatlar əsasında göstərilmişdir ki, CuBr/2,2¹-bipiridin əsaslı katalitik sistem iştirakında polimerləşmə yüksək sürətlə gedir, lakin aktivləşmə yüksək, dezaktivləşmə aşağı sürətlə baş verdiyindən son məhsulun molekul kütləsini tənzimləmək mümkün olmur. Qeyd edilmiş katalitik sistem və trixlorasetat əsasında reaksiya CCl₄ və ya etilənxlorfenilasetatdan inisiator kimi istifadə edildikdə, 60⁰C temperaturda, asetonitril mühitində monomerin qatılığından asılı olaraq 1-ci tərtib üzrə gedir. Alınan polimerin molekul kütlə göstəricisinin monomerin çevrilməsindən asılılığı xətti xarakter daşıyır və monomerin aşağı qatılıqlarında polimerləşməsi sona kimi getmir.

Digər monomerlərin: 1-(4-vinilbenzil)-3-butylimidazolium heksaflüorborat (VBİFB) və 1-(4-vinilbenzil)-3-butylimidazolium heksaflüorfosfatın (VBİFB) tənzimlənən radikal mexanizmlə polimerləşməsi atom ötürülməsi mexanizmi ilə yerinə yetirilmiş və tələb olunan molekulyar kütləsinə və quruluşa, dar polidispersliyə malik polimerlərin sintezi həyata keçirilmişdir [132].



Prosesdə katalizator kimi halogenid (CuCl , CuBr , FeBr_2)/liqand sistemindən istifadə edilmişdir. Liqand kimi 1,4,7,10,10-heksametiltetramin (HMTETA) və ya 2,2'-bipiridin, inisiator kimi trixlorasetat (TXA), etil-2-bromizobutirat (EBİB), metilxlorpropionat (MXP) və ya 2-xlorfenilasetat (XFA) götürülmüşdür. Müəyyən edilmişdir ki, katalitik sistemin tərkibindən asılı olaraq alınan polimerin çıxımı və polidispersliyi dəyişir. Belə ki, EBİB/ FeBr_2 sistemi CuCl -in iştirakı olmadan çox aşağı aktivlik göstərir və İM monomerin konversiyası sutka ərzində cəmi 10% təşkil edir.

EBİB/ CuBr /HMTETA və EBİB/ CuBr /2,2'-bipiridin katalitik sistemləri iştirakında, butironitril mühitində proses yüksək sürətlə, dar polidispersliklə ($M_w/M_n=1,3$) xarakterizə olunan polimerin alınması ilə nəticələnir. 2 saat ərzində çıxım 90% kütlə təşkil edir. EBİB/ CuCl /2,2'-bipiridin katalitik sisteminin iştirakında, eyni mühitdə polimerin çıxımı 70%, polidisperslik göstəricisi ($M_w/M_n=1,6$) təşkil edir.

Göstərilmişdir ki, TXA, XFA və Cl₄ iştirakında yalnız monomerin aşağı çevrilmələrində alınan polimer dar polidisperslik göstəricisinə ($M_w/M_n=1.1-1.2$) malik olur [133,134,135]. Yuxarı çevrilmələrdə (70% kütlə) isə alınan polimerin molekul kütlə paylanması genişləndiyi ($M_w/M_n=1.5-1.6$) müşahidə olunur ki, bu da reaksiya mühitində qatılığın artması ilə aktivləşdirici və deaktivləşdirici komponentlərin ötürülməsinin çətinləşməsi nəticəsində dönməyən son qrupların alınması, yəni prosesin tənzimlənən mexanizminin pozulması ilə izah edilmişdir. Prosesdə həlledicinin vacib rol oynadığı qeyd edilmiş və göstərilmişdir ki, EBİB/CuBr/HMTETA katalitik sisteminin iştirakında, 90°C temperaturda 1-(4-vinilbenzil-1,3-butilimidazolium tetraflüorboratın) kütlədə polimerləşməsi yüksək sürətlə gedir və 10 dəq. ərzində molekul kütləsi 12.4 min, polidispersliyi $M_w/M_n=1.24$ olan polimerin çıxımı 92% kütlə təşkil edir [134]. Alınan nəticə prosesin tənzimlənən mexanizmlə getməsinə dəlalət edir. Butironitril mühitində 1.67 mol/l qatılıqda 10 saat müddətində polimerin çıxımı 90% təşkil edir. Qatılıq 1.11 mol/l olduqda, 20 saat müddətində çıxım 80%, 0.93 mol/l qatılıqda isə 25 saat müddətində 65% təşkil edir və 68% kütlə konversiya ilə proses başa çatır.

Analoji hal S.Park və R.Kazlauskas tərəfindən İM monomer-2-(butilimidazolium-3-il)etilmetakrilattetraflüorboratın polimerləşməsi prosesində də müşahidə edilmişdir. Alınmış nəticə monomerin yüksək polyarlığı ilə (N-metilformamid səviyyəsində) izah olunmuşdur [133].

İM monomerin dönən fraqmentləşmə üsulu ilə tənzimlənən mexanizmlə radikal polimerləşməsi prosesinin çatışmayan cəhəti alınan polimerin katalitik sistemin Cu ionları ilə kompleks əmələ gətirməsidir. Katalizatorun tərkibindən mis elementi kənarlaşdırıldıqda bu problem aradan qalxmış olur.

Bütün bunlarla yanaşı İM monomerin “canlı” radikal mexanizmi ilə polimerləşməsi tərkibində ion maye fraqmenti saxla-

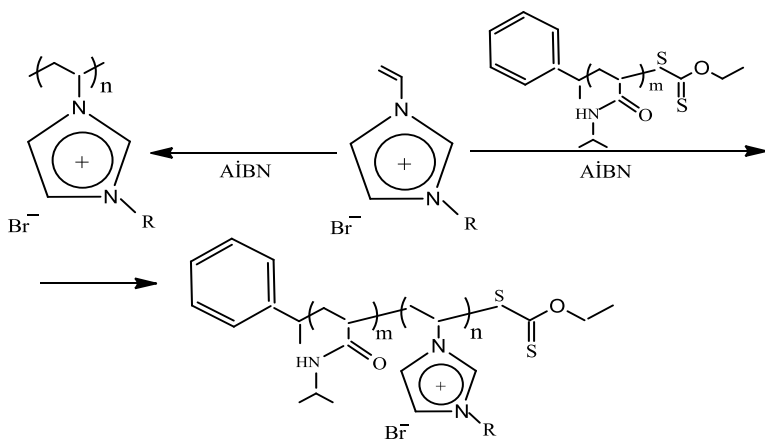
yan tənzimlənmiş quruluşlu polimer, birgə polimer və blok birgə polimerlərin sintezinə, yəni yeni tərkib, yeni xassələr kompleksi ilə xarakterizə olunan polimer məhsulların sintezi üçün perspektiv imkanlar yaradır.

Yuan və digərləri anion və alkil əvəzedicilərinin təbiəti ilə fərqlənən 1-(vinilimidazolium) tipli İM monomerlərin tənzimlənən radikal mexanizmi ilə polimerləşməsini tədqiq etmiş və anionun ölçüsü böyük olduqda prosesin canlı radikal mexanizmi ilə getməsinin çətinləşməsini müəyyən etmişlər [136]. Məsələn, tərkibində disianamid anionu olan İM monomer tərkibində halogenid anionu saxlayan monomerə nisbətən aşağı reaksiya qabiliyyəti ilə xarakterizə olunur və ion maye fraqmentli blok birgə polimerin alınması çətinləşmiş olur.

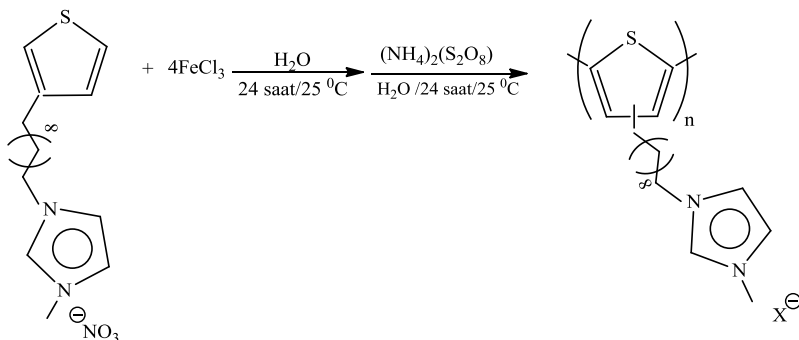
Metakril əsaslı İM monomerin akrilamid və ya akril turşusu ilə "canlı" radikal mexanizmi ilə birgə polimerləşməsi ilə makrozəncirin sonunda zənciri ötürən fraqmentlərə malik poliion mayelərin sintezi barədə məlumat 2008-ci ildə dərc olunmuşdur [135].

Ohno və digərləri 1,3-diallilimidazolium bromid tərkibli bifunksional ion maye monomerin digər, tərkibində bor olan birləşmələrlə polimerləşməsini və müvafiq anion mübadiləsi reaksiyasını həyata keçirərək 88-91% çıxımla makrozəncirində bürüvci fraqment blokları saxlayan birgə polimerlərin sintezini həyata keçirtmişlər [137]. Bu tip polimerlər litium kationunun selektiv daşınmasında tətbiq tapmışdır.

Mori və digərləri tərəfindən tənzimlənən molekulyar kütləsi və dar polidisperslik göstəricisi ilə xarakterizə olunan polimerlər N-vinilimidazolium əsaslı İM monomerlərin "canlı" radikal mexanizmi ilə polimerləşməsindən alınmışdır [138]. Zənciri ötürən agent kimi N,N-izopropilakrilamidin tətbiqi, tərkibində qeyd edilən komponent fraqmenti saxlayan birgə polimerin alınması ilə nəticələnir. Bu polimerlər sulu məhlullarda temperaturun və ya ion qüvvələrinin təsiri ilə misellər əmələ gətirir.



Tərkibində triflüormetilsulfonimid, BF_4^- və heksaflüorofosfat kimi müxtəlif təbiətli anion saxlayan norbornen əsaslı İM monomer-in ion-maye mühitində polimerləşməsi ilə polinorbornen quruluşlu polimerlərin sintezi həyata keçirilmiş, alınan polimerlərin ion keçiri-ciliyi və termiki sabilliyinə anionun təbiətinin həlledici təsiri müəyyən edilmişdir [139].



Fireston və digərləri tərəfindən tiofen fraqmenti saxlayan İM monomer və polimerlərin sintezi həyata keçirilmişdir [140]. Göstərilmişdir ki, FeCl_3 və $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ -dən ibarət oksidləşdirici sistemin iştirakı ilə polimerləşmə prosesində anion mübadiləsi baş verir və nəticədə qeyri-müntəzəm quruluşlu polimer alınır.

Elektrokimyəvi tədqiqatlar alınan polimerin yüksək oksidləşmə potensialına (1,95V) malik olduğunu və kimyəvi təsirlərə qarşı davamlı olduğunu göstərmişdir.

Sonralar bu müəlliflər tərəfindən tərkibində vinil və tienil qrupu saxlayan alkilimidazolium əsaslı İM monomerin elektrokimyəvi polimerləşməsi həyata keçirilmişdir. Elektrokimyəvi poli-merləşmə adi kimyəvi polimerləşmədən fərqli olaraq müxtəlif səthlərdə nazik polimer örtükləri modifikasiya etməyə imkan verir.

5.5. İM polimerlərin kimyəvi modifikasiya üsulu ilə sintezi

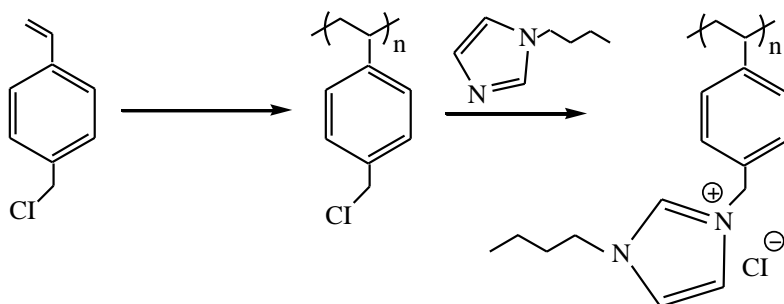
İM monomer əsasında polimerlər məlum polimerlərin modifikasiyası yolu ilə, başqa sözlə müvafiq fraqmentlərin makrozəncirə daxil edilməsi yolu ilə də alınır. Modifikasiya yolu ilə sintez olunan poliion mayələrinin quruluşu və polimerləşmə dərəcəsi ilkin polimer və birgə polimerlə eyni olur. Bu üsul İM monomerin birbaşa polimerləşməsi ilə sintezi mümkün olmayan polimer və birgə polimerləri sintez etməyə və başlanğıc polimeri seçməklə müəyyən quruluşa, tərkibə, molekul kütləsinə, kompleks istismar xassələrinə malik poliion polimer almağa imkan yaradır.

İmidazol əsaslı polimerlərin iki əsas modifikasiya üsulu məlumdur:

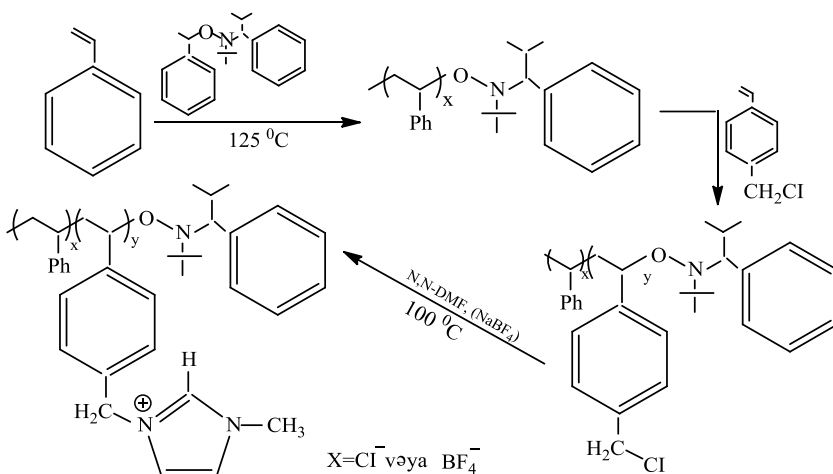
– N-alkilimidazol və onun törəməsini polimer zəncirin təkrar olunan hər bir manqasında halogenalkil fraqmentinə calaq etməklə;

– tərkibində imidazol fraqmenti saxlayan polimerlə halogenalkanın qarşılıqlı təsiri ilə.

Shen və digərləri poli-(p-xlormetilstirolun) 1-butilimidazol-la modifikasiyası ilə poli-1-butil-3-vinilbenzilimidazolium xloridin sintezini həyata keçirmişlər [33]. Modifikasiya edilmiş polimer, parametilstirolun "canlı" radikal polimerləşməsi ilə sintez edilmişdir:



İM monomer əsasında blok birgə polimerlərin əsasən tənzimlənən mexanizmlə sintez edilməsinə baxmayaraq tərkibində İM monomer fraqmentləri daşıyan ilk blok birgə polimer diblokbirgə polimerin modifikasiyası ilə alınmışdır [141]:



Modifikasiya edilmiş birgə polimer polistiro-l-blok polixlor-metilstirol, stirol və n-xlormetilstirolun tənzimlənən radikal poli-merləşməsinə ardıcıl olaraq həyata keçirilməklə sintez edilmiş-dir. Poli-stirol fraqmentləri N-metil-imidazolla qarşılıqlı təsir re-aksiyasına daxil olmadığı üçün modifikasiya prosesində birgə polimerin yalnız n-xlormetil stirol fraqmentləri iştirak edir və nəticədə 1-metil-3-vinil-benzilimidazolium fraqmentləri daşıyan blok birgə polimer alınır.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Абдуллаева Ф.М. и др. Синтез и свойства полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров // Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки. –2013, –№14. –Т.3. –С.220-259.
2. Azizov A.H. Preparation methods and solvent properties of low temperature ionic liquids // Processes of petrochemistry and oil refining. –2002, –№1. –Vol.8. –P.90-115.
3. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. Синтез полимеров в ионных жидкостях // Рос. хим.ж. –2004. –Т.48. –№6. –С.40-50.
4. Hussey C.L. Review on ionic liquids // Adv. Molten Salt Chem. –1983. –Vol.5. –P.185-199.
5. Ибрагимова М. Д., Азизов А. Г., Пашаева З.Н. и др. Применение ионных жидкостей в процессах синтеза полимеров в качестве растворителя и катализатора // Химия в интересах устойчивого развития. –2015. –Т. 23. –№ 1. –С.1-10.
6. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Мамедов Р.Б. и др. Исследование природы процессов, протекающих при регенерации экстрагента селективной очистке масляных фракций морфолинформиатной ионной жидкостью // Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки. – 2012. – №12. –С. 37-42.
7. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Самедова Ф.И. и др. Перспективность применения ионных жидкостей в процессах селективной очистки нефтяных фракции // Сборник обзорных статей ИНХП НАНА. Баку.Элм. – 2013. – С.462.
8. Мамедов Р.Б., Ибрагимова М.Д., Самедова Ф.И. и др. Анализ результатов исследований по селективной очистке масляных фракций нефти фурфуролом и ионной жидкостью // Мир нефтепродуктов, Вестник нефтяных компаний. –2011.–№1. –С.15-17.

9. Плетнев И.В., Смирнова С.В., Зернов В.В. и др. Применение ионных жидкостей в экстракции. // Ж.Рос.хим.об-ва им. Д.И.Менделеева. –2004. –Т.XLVIII. –№6. –С.51-58.
10. Решетов С.А., Фролкова А.К. Ионные жидкости как разделяющие агенты. //Теоретические основы химической технологии, Вестник МИТХТ. –2009. –Т.4. –№3. – С.27-44.
11. Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М., Азизов А.Г. Ионные жидкости в каталитических процессах превращения олефинов и диенов // Нефтехимия. –2007. –Т.47. –№5. –С.339-348.
12. Olivier-Bourbigou, L.Magna. Ionic liquid: perspectives for organic and catalytic reactions // J. Mol. Catal. –2002. – Vol.182-183. – P.419-427.
13. Кустов Л.М., Васина Т.В., Кеснофонов В.А. Ионные жидкости как каталитические среды // Рос. хим. журн. – 2004.–Т.XLVIII. –№ 6. –С.13-35.
14. Mizushima E., Hayashi T., Tanaka M. Palladium-catalysed carbonylation of aryl halides in ionic liquid media: High catalyst stability and significant rate-enhancement in алкохукарбонилация // Green Chem. –2001. –Vol.3. –P.76.
15. Азизов А.Г., Асадов З.Г., Ахмедова Г.А. Ионные жидкости и их применение. Баку: Элм. 2010. 580 С.
16. Кустов Л.М. Ионные жидкости – прорыв в новое измерение // Химия и жизнь. –2007. –№11. –С.36-41.
17. Bara J.E., Hatakeyama E.S., Gin D.I., Noble R.D. Improving CO₂ permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of a solid composite with a room temperature ionic liquid // Polym Adv Technol. –2008. –Vol.19. – P.1415-1420.
18. Lu J., Yan F., Texter J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science / Progress in Polymer Science. – 2009. –Vol.34. –№5. –P.431-448.

19. Jiayin Y., Markus A. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles // *J.Polymer*. –2011. –Vol.52. –P.1469-1482.
20. Hiaro M., Ito K., Ohno H. Preparation and polymerization of new organic molten salts: N-alkylimidazolium salt derivatives // *Electrochim. Acta*. –2000. –Vol.45. –P.1291-1294.
21. Шаплов А.С., Понкратов Д.О., Власов П.С. и др. Твёрдотельные электролиты на основе ионных сетчатых полимеров // *ВМС*. –2014. –Т. 56. – №2. – С.173-187.
22. Шаплов А.С., Понкратов Д.О., Власов П.С. и др. Синтез и свойства полимерных аналогов ионных жидкостей / *ВМС*, серия Б. –2013. –Т.55. –№3. – С.336-353.
23. Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I. Ionic liquids as electrolytes // *Electrochim Acta*. –2006. –Vol.51. –№26. – P.5567-5580.
24. Lewandowski A., Swiderska-Mocek A. “Ionic Liquids as Electrolytes for Li-Ion Batteries. An Overview of Electrochemical Studies” // *Journal of Power Sources*. –2009. – Vol.194. –№2. –P.601-608.
25. Ohno H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Wiley & Sons. 2005. 392 P.
26. Shaplov A.S., Lozinskaya E.I., Ponkratov D.O. et al. Bis(trifluoromethylsulfon-yl)imide based polymeric ionic liquids: synthesis, purification and peculiarities of structure-properties relationship // *Electrochim. Acta*. –2011. –Vol.57. – P.74-90.
27. Shaplov A.S., Vlasov P.S., Lozinskaya E.I. Polymeric ionic liquids: comparison of polycations and polyanions. // *Macromolecules*. –2011. –Vol.44. –№24. –P.9792-9803.
28. Shaplov A.S., Vlasov P.S., Armand M. et al. Design and synthesis of new anionic “polymeric ionic liquids” with high charge delocalization // *Polymer Chem*. –2011. –Vol.2. –№11. –P.2609–2618.
29. Patent.5585888.USA.1999

30. Tang J., Radosz M., Shen Y. Poly(ionic liquids)s as optically transparent microwaweabsorbing materials // *Macromolecules*. –2008. –Vol.41. – P.493-496.
31. Tang J., Shen Y., Radosz M., Sun W. Isothermal Carbon Dioxide Sorption in Poly(ionic liquid)s // *Ind Eng Chem Res*. –2009. –Vol.48. –P.9113-9118.
32. Tang J., Tang H., Sun W.Radosz M., Shen Y. Poly(ionic liquid)s as new materials for CO₂ absorption // *J. Polym Sci Part. A. Polym Chem*. –2005. –Vol.43. –№22. –P.5477-5489.
33. Tang H., TangJ., Ding S., Radosz M., Shen Y. Atom transfer radical polymerization of styrenic ionic liquid monomers and carbon dioxide absorption of the polymerized ionic liquid // *J. Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2005. –Vol.43. –P.1432-1443.
34. Ricks-Laskoski H.L., Snow A. Synthesis and electric field actuation of an ionic liquid polymer // *J.Amer. Chem. Soc*. –2006. –V.128. –P.12402-12403.
35. Dubosclard-Gottardi C., Caubere P. & Fort Y. New selective synthesis of (meth)acrylic monomers: isocyanates, isocyanates, carbamates and ureas derivatives // *Tetrahedron*. –1995. –Vol.51. –№9. –P.2561-2572.
36. Jiayin Y., Markus A. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles // *J.Polymer*. –2011. –Vol.52. –P.1469-1482.
37. Chen H., Choi J.H., Salas-de la Cruz D. et.al. Polymerized ionic liquids: The effect of random copolymer composition on ion conduction // *Macromolecules*. –2009. –Vol.42. – P.4809-4816.
38. Yoshizawa M., Ogihara W., Ohno H. Novel polymer electrolytes prepared by copolymerization of ionic liquid monomers // *Polym Adv Technol*. –2002, –Vol.13. –P.589-594.
39. Yan F., Texter J. Solvent-reversible poration in ionic liquid copolymers // *Angew Chem Int Ed*. –2007. –Vol.46. –P. 2440-2443.

40. Olivier H.J. How diradicaloid is a stable diradical // Mol. Cat. A: Chem. –1999. –Vol.146. –P.285.
41. Kadokawa J.I., Murakami M.A., Kaneko Y. A facile method for preparation of composites composed of cellulose and a polystyrene-type polymeric ionic liquid using a polymerizable ionic liquid // Composites Sci Technol. –2008, Vol.68. –№2. –P.493-498.
42. Nakajima H., Ohno H. Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives // Polymer. –2005. –Vol. 46. –P.11499-11504.
43. Matsumi N., Sugai K., Miyake M., Ohno H. Polymerized Ionic Liquid via Hydroboration Polymerization as Single Ion Conductive Polymer Electrolytes // Macromolecules. – 2006. –Vol.39. –P.6924-6927.
44. Вейганд Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии // Изд. «Химия». 1968. С.237
45. Ibragimova M.D., Abdullaeva F.M., Pashaeva Z.N., Ibragimova T.A. Synthesis of ionic liquid monomer N,N-diethyl-N-(2-methacryloxyethyl) ammonium chloride and polymers based on it // Processes of Petrochemistry and Oil Refining. –2020.–Vol.21.–№2. –P.231-241.
46. Ibragimova M.D., Abdullaeva F.M., Pashaeva Z.N. et.al. Synthesis of New Bromine Ion-Containing Monomers Based on Methacrylic acid // International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology. – 2017.–Vol. 4.–№ 2. – P.1-5.
47. Ибрагимова М.Д., Абдуллаева Ф.М. Пашаева З.Н. Ахмедов Ф.И., Гусейнов Э.З. Синтез ионно-жидкостных мономеров N,N- диэтил- N-(2-гидроксиэтил)- N-(метакрилоксиалкил) аммонийбромидов // Вестник ВГУ, серия Химия. Биология. Фармация. –2018. –№2. –С.7-13.
48. Abdullaeva F.M., Synthesis and investigation of ionic liquid monomer-N,N^{II},N^{III}–triethyl-N-(2-hydroxyethyl)ammonium-iodide /Second International Scientific Conference of Young Scientists and Specialists, Azerbaijan. 2020. P.345-346.

49. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Абдуллаева Ф.М. и др. Сорбция диоксида углерода ионно-жидкостным мономером-2-метакрилоксиэтилдиетиламмоний хлоридом и полимерами на его основе // Химия в интересах устойчивого развития. –2017. –№25. –С.179-184.
50. İbragimova M.D., Azizov A.G., Abdullaeva F.M., Pashaeva Z.N., Bagirova B.F. Antimicrobial properties of ionic liquid monomer-2-methacryloxyethyl-diethylammoniumchloride // Journal of Qafqaz University-Chemistry and Biology. – 2016.–№1. –P.27-32.
51. Ohno H. Molten salt type polymer electrolytes. // Electrochimica Acta. –2001. –Vol.46. –№10-11. –P.1407-1411.
52. Scott T.Handy. Ionic –Liquids-classes and Properties. Copyright@ 2011.360 p.
53. Tiyaiboonchaiya C., Macfarlane D.R., Sun J., Forsyth M. Polymer in ionic-liquid electrolytes // Macromol Chem. Phys. –2002. –Vol.203. –P.1906-1911.
54. Yoshizawa M., Hirao M., Ito K., Ohno H. Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers // J. Mater Chem. – 2001. –Vol.11. – P.1057-1062.
55. Yoshizawa M., Ogihara W., Ohno H. Novel polymer electrolytes prepared by copolymerization of ionic liquid monomers. // Polym Adv Technol. –2002. –Vol.13. –P.589-594.
56. Hamid S.M., Sherrington D.C. Novel quaternary ammonium amphiphilic (meth)acrylates: 2. Thermally and photochemically initiated polymerizations // Polymer. –1987. – V.28. –P.325-339.
57. Hoover M.F. Cationic quaternary polyelectrolytes literature review // J. Macromol Sci-Chem. –1970. –Vol.4.–P.1327-1418.
58. Benjelloun A., Brembilla A., Lochon P., Adrian M. Cationic Polyamphiphiles in Aqueous Media: Evidence for a Fingerprint-like Structure by Cryo-Transmission Electron Microscopy // J. Luangmuir. –1997. – Vol.13. – P.5770-5773.

59. Damas C., Brembilla A., Baros F. et.al. Synthesis and behavior study of amphiphilic polyvinylimidazolium salts in aqueous –media-effects of the microdomains on a biomolecular reaction involving hydrophobic reactants // *Eur Polym J.* –1994. –Vol.30. –P.1215-1222.
60. Leddet C., Fischer A., Brembilla A., Lochon P. Influence of the alkyl-chain size on the amphiphilic behaviour of poly(3-alkyl-1-vinylimidazolium) bromide in aqueous medium // *Polym Bull.* –2001. –Vol.46. –P.75-82.
61. Petrak K., Degen I., Beynon P. Some 1-substituted quaternary imidazolium compounds and related polymers: Qualitative and quantitative infrared analysis. // *J. Polym Sci. Polym Chem Ed.* –1982. –Vol. 20. –P.783-793.
62. Salamone J.C., Israel S.C., Taylor P., Snider B Polyvinylimidazolium salts of varying hydrophilic-hydrophobic character // *J. Polym. Sci.: Polym Symp.* –1974. –Vol.45. –P.65-73.
63. Tribet C., Gaboriaud R., Gareil P. Analogy between micelles and polymers of ionic surfactants: A capillary isotachophoretic study of small ionic aggregates in water-organic solutions // *J. Chromatograph.* –1992. –Vol.608. –P.131-141.
64. Hiaro M., Ito K., Ohno H. Preparation and polymerization of new organic molten salts: N-alkylimidazolium salt derivatives. // *Electrochim. Acta.* –2000. –Vol.45. –P.1291-1294.
65. Hoshino K., Yoshio M., Mukai T. et.al. Nanostructured ion-conductive films: Layered assembly of a side-chain liquid-crystalline polymer with an imidazolium ionic moiety. // *J. Polym Sci Part, A, Polym Chem.* –2003. – Vol.41. –№22. –P.3486-3492.
66. Nakajima H., Ohno H. Preparation of thermally stable polymer electrolytes from imidazolium-type ionic liquid derivatives // *Polymer.* –2005. –Vol. 46. – P.11499-11504.
67. Ogihara W., Suzuki N., Nakamura N., Ohno H. Electrochemical and spectroscopic analyses of lithium ion conduc-

- tive polymers prepared by the copolymerization of ionic liquid monomer with lithium salt monomer. // *Polymer J.* – 2006. –Vol.38. –P.117-121.
68. Ogihara W., Washiro S., Nakajima H., Ohno H. Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids // *Electrochim. Acta.* –2006. –Vol.51. – P.2614-2619.
 69. Ohno H., Yoshizawa M., Ogihara W. Development of new class of ion conductive polymers based on ionic liquids. // *Electrochimica Acta*, –2004. –Vol.50. –P. 255-261.
 70. Olivier H.J. How diradicaloid is a stable diradical // *Mol. Cat. A: Chem.* –1999. –Vol.146. –P.285.
 71. Washiro S., Yoshizawa M., Nakajima H, Ohno H. . Highly ion conductive flexible films composed of network polymers based on polymerizable ionic liquids // *Polymer.* – 2004. –Vol.45. –P.1577-1582.
 72. Yoshizawa M., Hirao M., Ito K., Ohno H. Ion conduction in zwitterionic-type molten salts and their polymers. // *J. Mater Chem.* –2001. – Vol.11. –P.1057-1062.
 73. Yoshizawa M., Ohno H. Molecular brush having molten salt domain for fast ion conduction // *Chem Lett.* – 1999. –Vol.28. –P.889-890.
 74. Anderson E.B., Long T.E. Imidazole and imidazolium containing polymers for biology and material science application // *Polymer.* – 2010. –Vol.51. –P.2447-2454.
 75. Green M.D., Long T.E. Designing imidazole-based ionic liquids and ionic liquid monomers for emerging technologies // *Polymer Rev.* –2009. –Vol. 49. –P.291-314.
 76. Green O., Grubjesic S., Lee S., Firestone M.A. The Design of Polymeric Ionic Liquids for the Preparation of Functional Materials. // *Polym. Rev.* –2009. –Vol.49. –P.339-360.
 77. Kubisa P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. // *Prog. Polym. Sci.*, –2004. –Vol. 29. –P.3-12.

78. Handy S.T. Ionic Liquids- classes and properties, Copyright @2011. 360 p.
79. Huang J., Tao C., An Q. et.al. 3D-ordered macroporous poly-(ionic liquid) films as multifunctional materials // Chem Commun. –2010. –Vol.46. –P.967-969.
80. Yuan J., Giordano C., Antonietti M. Ionic Liquid Monomers and Polymers as Precursors of Highly Conductive, Mesoporous, Graphitic Carbon Nanostructures // Chem Mater. –2010. –Vol.22. –№ 17. –P.5003-5012.
81. Выгодский Я.С., Мельник О.А., Лозинская Е.И, Шаплов А.С. Радикальная полимеризация метилметакрилата в ионных жидкостях // ВМС. –2004. – Т.46. –№4. –С. 598-603.
82. Duboscqard-Gottardi C., Caubere P.&Fort Y. New selective synthesis of (meth)acrylic monomers: isocyanates, isocyanates, carbamates and ureas derivatives // Tetrahedron – 1995. –Vol.51. –№9. –P.2561-2572.
83. England D. Materials and coatings derived from the polymerizable ionic liquid surfactant 1-(2-acryloyloxyundecyl)-3-methylimidazolium bromide /MS Thesis. Eastern Michigan University. 2008. P.159.
84. Hong G., England D., Yan F., Texter J. New high charge density polymers for printable electronics, sensors, batteries and fuel cells. / In: 2nd IEEE International Nanoelectronics Conference, INEC. – 2008. – P.863-868.
85. Texter J., Clemans D., Qiu Z.M., et.al. Surfactant based antimicrobial coating formulation / In: Proceedings of the European Coatings Conference (EC2008), Polyurethanes for High Performance Coatings. – 2008. – P.139-153.
86. Yan F., Texter J. Solvent-reversible poration in ionic liquid copolymers. // Angew Chem Int Ed. –2007. –Vol.46. – P.2440-2443.
87. Yan F., Texter J. Surfactant ionic liquid-based microemulsions for polymerization // Chem Commun. – 2006. – P.2696-2699.

88. Yoshizawa M., Ogihara W., Ohno H. Novel polymer electrolytes prepared by copolymerization of ionic liquid monomers // *Polym Adv Technol.* –2002. –Vol.13. –P.590-591.
89. Chen H., Choi J.H., Salas-de la Cruz D. et.al. Polymerized ionic liquids: The effect of random copolymer composition on ion conduction. // *Macromolecules.* –2009. –Vol.42. –P.4809-4816.
90. Fukushima T., Kosaka A., Ishimura Y. et.al. Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes // *Science J.* –2003 –Vol.300. –P. 2072-2074.
91. Hoshino K., Yoshio M., Mukai T. et.al. Nanostructured ion-conductive films: Layered assembly of a side-chain liquid-crystalline polymer with an imidazolium ionic moiety // *J. Polym Sci Part A, Polym Chem.* –2003. –Vol.41. –№22. –P.3486-3492.
92. Tao C., Huang J., An Q. et.al. 3D-ordered macroporous poly(ionic liquid) films as multifunctional materials // *Chem Commun.* –2010. –Vol.46. –P.965-967.
93. Ogihara W., Washiro S., Nakajima H., Ohno H. Effect of cation structure on the electrochemical and thermal properties of ion conductive polymers obtained from polymerizable ionic liquids // *Electrochim. Acta.* –2006. – Vol.51. –P.2614-2619.
94. Awad W.H., Gilman J.W., Nyden M. et.al. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites // *Thermochemica Acta.* –2004. –Vol.409. –№1. –P.3-11.
95. Ngo H.L., Le Compte K., Hargens L., Me Ewen A.B. Thermal properties of imidazolium ionic liquids // *Thermochemica Acta.* –2000. –Vol.357-358. –P. 97–102.
96. Tokuda H., Tsuzuki S., Susan M.A.B.H. et.al. How ionic are room temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties // *J.Phys Chem B.* –2006. –Vol.110. –P.19593-19600.

97. Salamone J.C., Taylor P., Snider B., Israel S.C. Copolymerization behavior of vinylimidazolium salts // *J. Polym Sci. Polym Chem Ed.* –1975. – Vol.13. –P.161-170.
98. Marcilla R., Alberto Blezquez J., Rodriguez J. et.al. Tuning the solubility of polymerized ionic liquids by simple anion-exchange reactions // *J. Polym. Sci Part, A, Polym Chem.* – 2004. –Vol.42. –P.208-212.
99. Pozo-Gonzalo C., Marcilla R., Salsamendi M. et.al. Poly(1-vinyl-3-ethylimid-azolium) dispersions as alternative materials for optoelectronic devices // *Journal of Polymer Science.* –2008. –Vol.46. –P. 3150-3154.
100. Bara J.E., Hatakeyama E.S., Gin D.I., Noble R.D. Improving CO₂ permeability in polymerized room-temperature ionic liquid gas separation membranes through the formation of a solid composite with a room temperature ionic liquid // *Polym Adv Technol.* –2008. –Vol.19. –P.1415-1420.
101. Bara J.E., Hatakeyama E.S., Lessmann S. et.al. Synthesis and light gas separations in cross-linked gemini room temperature ionic liquid polymer membranes // *J.Member.Sci.* – 2008. –Vol.316. –P.186-191.
102. Patent. 5585888.USA.1999.
103. Kadokawa J.I., Murakami M.A., Kaneko Y. A facile method for preparation of composites composed of cellulose and a polystyrene-type polymeric ionic liquid using a polymerizable ionic liquid // *Composites Sci Technol.* – 2008. –Vol.68. –№2. –P.493-498.
104. Yoshizawa M., Ogihara W., Ohno H. Novel polymer electrolytes prepared by copolymerization of ionic liquid monomers // *Polym Adv Technol.* –2002. –Vol.13. – P.589-594.
105. Ohno H. Design of ion conductive polymers based on ionic liquids. / *MacromolSymp.* –2007. –Vol.249. –P.551-556.
106. Ding S., Tang H., Radosz M., Shen Y. Atom transfer radical polymerization of ionic liquid 2-(1-butylimidazolium-3-yl) ethyl methacrylate tetrafluoroborate // *J. Polym Sci*

- Part,A, Polym Chem. –2004. –Vol.42. –№22. –P.5794-5801.
107. Mu X.D., Meng J.Q., Li Z.C., Kou Y. Rhodium nanoparticles stabilized by ionic copolymers in ionic liquids: long lifetime nanocluster catalysts for benzene hydrogenation // J. Am Chem Soc. –2005. –Vol.127. – №27. –P.9694-9695.
108. Matsumoto K., Talukdar B., Endo T. Methacrylate-based ionic liquid: radical polymerization, copolymerization with methyl methacrylate and evaluation of molecular weight of the obtained homopolymers // Polym Bull. –2010. –Vol.66. – №2. –P.199-210.
109. İbrahimova M.C., Əzizov A.H., Abdullayeva F.M. və b. İon-maye monomer-2-metakriloksietildietilammonium xloridin stirolla birgə polimerinin termiki-fiziki xassələrinin tədqiqi. / akad.Ə.Quliyev adına AKİ yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda respublika elmi konfransı. Bakı, 2015. S.95.
110. İbrahimova M.C., Əzizov A.H., Abdullayeva F.M. və b. Akrilat tipli ion mayelərinin polimer analoqlarının sintezi // Gənc tədqiqatçı, – 2015. I cild, – №1. – S.80-86
111. İbrahimova M.C., Əzizov A.H., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N. (Met) akril turşusu əsasında ion maye monomerlər və onların polimerləşməsi / Akad.S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi-praktiki konfransı. – 2014. – S.92-94.
112. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Эйвазов Э.З. и др. Ионные жидкостные мономеры и полимеры на основе акриловой кислоты / Neft kimyası üzrə 8-ci Bakı Beynəlxalq Y.H.Məmmədəliyev konfransı. Bakı. – 2012. – S.286-287.
113. Ибрагимова М.Д., Абдуллаева Ф.М., Пашаева З.Н. Исследование полимеризации и сополимеризации ионно-жидкостного мономера на основе 2-метакрилоксиэтилдидиэтиламмониумхлорида. // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук. –2017. –№3. –С.16-19.

114. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Абдуллаева Ф.М. и др. Синтез и исследование процесса полимеризации и сополимеризации ионно-жидкостного мономера 2-метакрилоксиэтил-диламмоний хлорида. / II Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» г.Дзержинск. – 2016. – С.148.
115. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Абдуллаева Ф.М. и др. Синтез и свойства полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров. // Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки, –2013, –№14. –Т.3. –С.220-259.
116. Ibragimova M.D., Azizov A.H., Abdullaeva F.M. Pahsayeva Z.N. Investigation of copolymerization of styrene with the ionic-liquid monomer methacryloxyethyl-diethylammoniumchloride. / 1st International Scientific Conference of Young scientist and specialists. –2014. –P.393-394.
117. Abdullayeva F.M. Metakril turşusu və alifatik aminlər əsasında ion-maye monomerlərin və polimerlərin sintezi və tədqiqi, kimya üzrə fəlsəfə doktorluğu dissertasiyası, 09.06.2017-ci ildə müdafiə edilmiş, 29.12.2017-ci ildə təsdiqlənmişdir.
118. İbrahimova M.C., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N. Müxtəlif kation fraqmentli, metakril turşusu əsaslı ion maye monomerlərin sintezi və polimerləşməsinin tədqiqi / Sumqayıt Dövlət Universitetinin yaradılmasının 55 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq elmi konfrans. –2017. – S.148
119. İbrahimova M.C., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N. Synthesis and study of ionic-liquid monomers and (co)polymers on the basis of metacrylic acid and aliphatic amine / 11th International Conference «Electronic processes in organic and inorganic materials» (ICEPOM-11), Ivano-Frankivsk, Ukraine, May 21 – 25. –2018. –P.166.
120. Ибрагимова М.Д., Абдуллаева Ф.М., Пашаева З.Н. Ионно-жидкостные акриловые мономеры, полимеры, сопо-

- лимеры на их основе / III Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии», Нижний Новгород 11-13 сентября. –2019. –С.62
121. İbrahimova M.C., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N. N,N-Diethyl-N-(2-metakriloksietil) ammoniumxloridin stirol ilə birgə polimerinin tərkib və quruluşunun NMR-spektral analiz üsulu ilə tədqiqi / Международной научной конференции перспективы иооновативного развития химической технологии и инженерии, Сумгаит. –2019. – С.168.
122. İbrahimova M.C., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N.İbrahimova T.Ə. Synthesis of ionic liquid monomer N,N-diethyl-N-(2-methacryloxyethyl)ammonium chloride and polymers (copolymers) based on it // Processes of Petrochemistry and Oil Refining. –2020. –Vol.21. –№2. –P.231-241.
123. İbragimova M.C., Abdullaeva F.M., Pashaeva Z.N. Synthesis of N-alkyl bromine-substituted ionic-liquid monomer and polymer based on it. 10th Rostocker International Conference / “Thermophysical Properties for Technical Thermodynamics”. Rostock, GERMANY. –2021. –P.110.
124. Гришин Д.Ф., Семенычева Л.Л. Проблемы регулирования реакционной способности макрорадикалов и управления ростом полимерной цепи // Успехи химии. –2001. –Т.70. –№5. – С.486-510.
125. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Гаджиева Т.А. Ради-кальная полимеризация по механизму «живых» цепей // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. –2009. – №2. –Т.38. С.143-161.
126. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Юсифзаде Ф.Ю. и др. Ради-кальная сополимеризация стирола с 5- метилби-цикло-[2,2,1] гепт-2-ил-акрилатом в присутствии 4 кар-боксамид-2,2,5,5-тетра-метилпирролин-1-оксила // АХЖ. –2010. –№ 3. –С.112-120.
127. Ибрагимова Т.А., Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г. и др. Контролируемая радикальная полимеризация. // Хими-ческие Проблемы. –2012. –№2. –С. 218-231.

128. Королев Г.В., Марченко А.П. Радикальная полимеризация в режиме «живых» цепей // Успехи химии. –2000. –Т.69. –№5. –С.447-476.
129. Matyjaszewski K., Davis T.P. Handbook of Radical Polymerization. Wiles-Interscience. 2002. 463 p.
130. Matyjaszewski K. Xia. Atom Transfer Radical Polymerization // J. Chem.Rev. –2001. –Vol.101. – P.2921-2990.
131. Odian G. Radical chain polymerization. Principles of polymerization, New York: Wiley. 2004. 832p.
132. Patten T.E., Matyjaszewski K. Copper(I)-Catalyzed Atom Transfer Radical Polymerization // Chem. Res. –1999. – Vol.32. –P.895-903.
133. Park S., Kazlauskas R.J. Improved preparation and use of room temperature ionic liquids in lipase-catalyzed enantio- and regioselective acylations // J.Org. Chem. –2001. – Vol.66. –P.8395-8401.
134. Sarbu T., Matyjaszewski K. ATRP of methyl methacrylate in the presence of ionic liquids with ferrous and cuprous anions // Macromolecules Chem Phys., –2001. –Vol.202. – P.3379-3391.
135. Vijayakrishna K., Jewrajka S.K., Ruiz A., Marcilla R., Pomposo J.A., Mecerreyes D. Synthesis by RAFT and ionic responsiveness of double hydrophilic block copolymers based on ionic liquid monomer units // Macromolecules. – 2008. –Vol.41. –P.6299-6308.
136. Yuan J., Schlaad H., Giordano C., Antonietti M. Double hydrophilic diblock copolymers containing a poly(ionic liquid) segment: Controlled synthesis, solution property, and application as carbon precursor // *Eur. Polym. J.* –2011. – Vol. 47. –№4. –P.772-781.
137. Matsumi N., Sugai K., Miyake M., Ohno H. Polymerized Ionic Liquid via Hydroboration Polymerization as Single Ion Conductive Polymer Electrolytes // Macromolecules. – 2006. –Vol.39. –P.6924-6927.

138. Mori H., Yahagi M., Endo T. RAFT Polymerization of N-vinylimidazolium salts and synthesis of thermoresponsive ionic liquid block copolymers // *Macromolecules*. –2009. – Vol.42. – P.8082-8092.
139. Vygodskii Y.S., Shaplov A.S., Lozinskaya E.I. et.al. Highly conductive polymer electrolytes derived from poly(norbornene)s with pendant ionic imidazolium moieties // *Macromol Chem. Phys.* –2008. –Vol.209. –P.40-51.
140. Lee S., Becht G.A., Lee B. et.al. Electropolymerization of a bifunctional ionic liquid monomer yields an electroactive liquid-crystalline polymer // *Adv. Funct Mater.* –2010. – Vol.13. –№20. –P.2063-2070.
141. Stancik C.M., Lavoie A.R., Achurra P.A. et.al. Neutron Scattering study of the structure and water partitioning of selectively deuterated copolymer micelles // *J.Langmuir.*– 2004. –Vol.20. –P.8975-8987.

FƏSİL VI

İON MAYELƏRİNİN TƏTBİQ SAHƏLƏRİ

İon mayelərinin artmaqda olan tətbiq sahələrini onların unikal xüsusiyyətləri ilə əlaqəli şəkildə nəzərdən keçirmək böyük əhəmiyyət kəsb edir. İon mayeləri əsasən aşağı ərimə temperaturu və aşağı buxar təzyiqinə, yaxşı elektrokimyəvi və termiki stabilyyətə, müxtəlif sinif birləşmələri həll etmə qabiliyyətinə malik, quruluşu və bundan asılı olaraq xassələri tənzimləmə bilən ekoloji zərərsiz birləşmələr kimi təqdim olunurlar. Beləliklə İM-lərə xas bu xüsusiyyətlərin tətbiqi əhəmiyyəti və hansı xüsusiyyətlərin hələ də tədqiqə və təkmilləşdirməyə ehtiyacı olduğu kimi məsələlərin araşdırılması xüsusi maraq doğurur. İon mayelərinə xas spesifik xassələrin müəyyən tətbiq sahələri ilə əlaqələndirilməsinə nümunələr aşağıda göstərilmişdir:

-İon mayelərinin aşağı ərimə temperaturuna və polimorf kristal quruluşa malik olması onların dərman preparatı kimi istifadəsini asanlaşdırmaqla əczaçılıqda istifadəsinə maraq yaradır. Burada aktiv farmaseftik inqredient rolunu kation və ya anion oynayır [1-3]

-İon mayelərinin ion xarakteri onların unikal həlledici mühit kimi müxtəlif sintez reaksiyaları, materialların emalı, hasilatı, qazların ayrılması kimi tətbiq sahələrində istifadə olunmasına imkan yaradır;

- İM-nin biokütlələrin emalı prosesində istifadəsinə də böyük maraq yaranmışdır. Məlum olduğu kimi, biokütlə, mənşəyindən asılı olaraq sellüloza, hemisellüloza, keratin, liqin, xitin və s. daxil olduğu kompleks bir qarışıq olub çox dəyərli bir resursdur. Lakin bu birləşmələr molekulyar həlledicilərdə həll olmadığından, kimyəvi cəhətdən çətin emal olunurlar. İon mayeləri müxtəlif biomaterialları həll etmək qabiliyyətinə malik olub, hal-hazırda onların daha qiymətli məhsullara emalı proseslərində tədqiq edilir [3,4]. İon mayelərinin enzimləri, proteinləri, DNT və RNT-ni həll etmək və stabiləşdirmək qabiliyyətləri belə biotexnoloji tətbiqlər üçün əvəzəlməzdir;

-İM-ləri unikal həlledici olmaqla yanaşı, yaxşı elektrokimyəvi stabilliyə malik olduqlarından maqnit, lüminessent, elektrokimyəvi və s. kimi unikal xassələrə malik nadir torpaq metallarının emalı və təkrar istifadəsində də geniş tətbiq tapmışlar [5]. Bununla yanaşı qeyd etmək lazımdır ki, bu metalların ehtiyatları sürətli şəkildə tükənməkdədir. İon mayeləri nadir torpaq metallarının əmələ gətirdiyi duzların ayrılmasında ekstragent və bu metalların elektroçökdürmə üsulu ilə ayrılmasında mühit kimi istifadə edilə bilər. Nadir torpaq metallarının elektroçökdürmə prosesi elektrokimyəvi cəhətdən yüksək stabil və protonuz mühitdə aparılmalıdır. Son vaxtlara qədər bu proseslərdə yüksək temperaturlu duz ərintilərindən istifadə edilirdi;

-Əlverişli elektrokimyəvi stabillik bəzi ion mayelərinin mühüm xüsusiyyətlərindən biri olmaqla onların elektrokimyəvi cihazlarda, elektrik hasilatında, suyun parçalanması proseslərində və digər sahələrdə geniş istifadəsinə imkanlar açır [6-8];

-İon mayelərinə xas unikal xassələr toplusu onların tətbiq sahələrinin də çoxşaxəli olmasını müəyyən edir. Başqa sözlə İM-nin adi üzvi həlledicilərdə həll olmayan materialları həlletmə qabiliyyəti olduqca yüksək praktiki əhəmiyyət kəsb edir ki, bu da onların ion təbiətinin nanohissəciklərin sintez zamanı dispersiyasının stabilləşməsində iştirak etməsi ilə əlaqələndirilir;

-İon mayesinin həm həlledici kimi, həm də quruluş tənzimləyici vasitə kimi istifadəsi daha mürəkkəb bir sahədə, "ionotermiki sintez"-də əks olunur [3,9]. Bu molekulyar ələklər, metal üzvi karkaslar, o cümlədən bir sıra qiymətli materialların hazırlanmasında istifadə edilmişdir. Reduksiyaedici qrafen oksidləri və polioksimetallatlarda istifadə olunan ion mayesinin təbiəti sintez olunmuş materialın quruluşuna təsir edə bilər. Bu tətbiq sahələrində ion mayelərinin aşağı buxar təzyiqi və yüksək termiki stabilliyi vacib xüsusiyyətlər sayılır. Belə reaksiyalar 200°C qədər temperaturalarda həyata keçirilir və hidrotermal sintezdə (yəni reaksiya zamanı su istifadə olunduğu təqdirdə) prosesin avtoklavda aparılması vacibdir;

-İon mayesinin təbiəti və quruluşu müxtəlif nanohissəciklərin sintezinə də təsir göstərir [10];

-İon mayələrinin digər sintetik tətbiq sahələrinə xiral ion mayələrinin stereoselektiv sintezində katalizator və ya sintetik mühit kimi istifadəsi daxildir [11]. Burada ion mayələrinin mühüm və unikal xüsusiyyəti, ion strukturuna təbii (məsələn, aminoturşu əsaslı ion mayesi) və ya sintetik mənşəli təmiz xiral fraqmentin daxil etməsi ilə müəyyən olunur. Xiral ion mayeləri həmçinin xromotoqrafiyada və spektroskopiyada, məsələn, NMR-də xiral sürüşmə agentləri kimi tətbiq tapmışlar;

-İon mayeləri xiral katalizdə istifadədən əlavə, həmçinin heterogen, homogen və biokatalizdə də istifadə edilə bilər. Bu sahə ion mayələrinin geniş miqyaslı tətbiq sahəsi olmaqla hazırda tədqiqatçıların diqqət mərkəzindədir [12-14]. Qeyd etmək lazımdır ki, ion mayeləri ikifazlı sistemlərdə adətən başqa həlledici ilə birlikdə istifadə olunur və burada ion mayələrinin həlledici xüsusiyyəti əsas şərtidir;

-Hazırda geniş şəkildə araşdırılmış bir sahə olmasa da ion mayeləri istilik ötürücü mayelər kimi də maraq kəsb edirlər. Bu sahə ion mayələrinin yüksək istilik tutumu və termiki sabillik, aşağı buxar təzyiqi, özlülük və korroziya aktivliyinə malik olma kimi göstəriciləri ilə əlaqəli tətbiq sahəsidir. İstilik tutumunu və istilik keçiriciliyini yaxşılaşdırmaq üçün ion mayələrinə nanohissəciklərin əlavə edilməsi də məlumdur [15-16];

-İon mayələrinin aşağı buxar təzyiqi, geniş maye diapazonu və termostabillik kimi geniş struktur dəyişkənliyi ilə bağlı xüsusiyyətlər onların energetik materiallar sahəsində tətbiqinə böyük üstünlük verir [17]. Energetik materiallar – istilik və sürtünmənin təsirindən sərbəst ayrılma bilən yüksək enerjiyə malik, pirotexniki vasitələr üçün yararlı olan maddələrdir. Belə materialların bir sinfi olaraq “hiperqolik ion mayeləri”-ni, yəni uyğun bir oksidləşdirici ilə təmasda olduqda alovlanan ion mayələrini göstərmək olar. Bu ion mayeləri əsasən raket yanacağına, yüksək toksikliliyə malik və istifadəsi çətin olan hidrazini əvəz etmək üçün tətbiq tapmışdır;

-Tərkibində azot saxlayan heterotsiklik kationlar (məsələn alkilammonium, imidazolium və ya triazolium) adətən nitrat, di-sianamid, nitrosianamid, sianoborat, azid və ya alüminium borhidrid kimi (tərkibində $-\text{NO}_2$, $-\text{N}_3$, $-\text{CN}$ və s. kimi energetik qruplar olan) anionlarla kombinasiya olunur. Bu duzlar otaq temperaturunda və bəzən 100°C temperaturdan yuxarı temperatorda bərk halda olmalarına baxmayaraq, ion mayeləri üçün verilən anlayış çərçivəsinə daxil olub, geniş araşdırma tələb edir;

-İon mayələrinin aşağı buxar təzyiqi, yüksək termiki stabil liyi və başqa səthlərlə qarşılıqlı təsirə daxil olma xüsusiyyəti və s. onların hərəkət edən hissələr arasında aşınma və sürtünmənin azaldılması üçün sürtkü materialları kimi (tribologiya) istifadəsinə imkanlar açır. Bura bəzi hallarda ion mayələrinin parçalanma-deqradasiya məhsullarından ibarət örtük səthlərinin yaranması da daxildir. İon maye qarışıqlarının istifadəsi nəticəsində sürtkü materiallarının özlülüyünün tənzimlənməsi imkanı bu tərkiblərin digər üstün cəhətini müəyyən edir [18,19];

-İon mayeləri həmçinin hal-hazırda istifadə olunan baza yağlarına əlavə edilən bəzi qatqıları əvəz edə bilər. Yağlama effektivliyini qoruyarkən bu tip qatqı çox az miqdar tələb olunduğundan ion mayeləri ilə əlaqəli xərcləri azaldır [20]. Bununla yanaşı ion mayələrinin nisbətən qeyri-polyar tərkiblərlə uyğunsuzluq yarada bilməsi ilə əlaqədar problemlər nəzərə alınmalıdır;

-İM-nin kommersiya cəhətdən əhəmiyyət kəsb edən digər tətbiq sahəsi sensorlardır. İM-nə xas geniş elektrokimyəvi pəncərə və qeyri uçuculuq kimi xassələr nəzərə alınmaqla, onlar ilk növbədə elektrokimyəvi sensorlarda elektrod səthinin dəyişdirilməsi (məsələn, şüşəli karbon, platin və ya qrafen) məqsədilə və ya kvars kristallarının mikrobənzərində bir təbəqə kimi istifadə olunur. İon maye əsaslı sensorların iki mühüm istifadə imkanlarına: qazların və bioloji hissəciklərin aşkarlanması və miqdarının təyini daxildir. Kimyəvi və bioloji həssaslığı təmin etmək məqsədilə İM ionlarının həllolma qabiliyyətinin optimallaşdırılması çox vacibdir [21,22].

Hazırda İM-nə xas unikal xassələr kompleksi nəzərə alınmaqla onlar əsasında müxtəlif və arzuolunan mexaniki xassələrə malik materialların hazırlanması sahəsində geniş tədqiqatlar aparılır. İM əsaslı polimer elektrolitlər mübahisəsiz şəkildə İM-lərinin kommersiya əhəmiyyətli əlverişli tətbiq sahələrindən biri hesab olunur. Bu sürətlə genişlənən batareya bazarı, məsələn, geniş miqyaslı stasionar anbar, elektrik nəqliyyat vasitələri, fotoelektrik və portativ elektronika üçün daşıyıcılar və həmçinin bu cihazların təhlükəsizliyinin yüksəldilməsi ilə əlaqədardır. Kommersiya xarakterli Li ion batareyalarında istifadə olunan, asanlıqla alıxan və uçucu həllediciləri əvəz etmək və həmçinin yüksək zəhərli HF-un əmələ gəlməsinə səbəb olan Li[PF₆] istifadəsindən uzaqlaşmaq məqsədilə ion mayələrindən istifadə böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. İon mayesinin polimer və ya başqa sözlə bərk fazada tətbiqinin üstün cəhəti batareyanın zədələnməsi zamanı sızmanın, həmçinin qısa qapanma və yanğına səbəb ola biləcək litium dendritlərinin böyüməsinin qarşısının alınması ilə müəyyən olunur.

Polimer/Li duzu sisteminə plastifikator effektivliyinə malik PEO (polietilenoksid)/Li[NTf₂] tərkib ion mayesinin əlavə edilməsi ilə yaranan sistemlər ən çox yayılmış sistemlərdir [23]. İon mayeləri əsas komponent olduğu halda, bu materialları həmçinin, ümumi olaraq, gellər və ya ion-gellər adlandırırlar. Bununla yanaşı bərk və ya gel tərkibli ion maye əsaslı elektrolitlərə polimer ion mayeləri, qeyri üzvi nanohissəciklərlə qatılaşdırılmış rəngli gellər (burada kation və anion kovalent şəkildə əlaqələnilir), alkoksisilan funksional qruplu ion mayeləri aiddir. Litium batareyalarında istifadə olunan bu materialların hamısında Li⁺ ionunun nəqlinin kifayət qədər təmin edilməsi müəyyən edici amildir. Belə ki, bu ionun aşağı sürətli nəqli, təqdim olunmuş bərk, gəlşəkilli ion maye əsaslı elektrolit materiallarının əsas məhdudluqlarından biri hesab olunur və bununla əlaqədar hazırda bu sahədə geniş tədqiqatlar aparılır [24,25].

İM əsaslı gellərin istifadəsi yalnız batareya sahəsi ilə məhdudlaşmır. Belə ki, İM tip gellər elektrokimyəvi cihazlarda (ya-

nacaq kameraları, elektroxromiklərdə, superkondensatorlarda və s.), katalizdə və bir sıra analiz üsullarında, qaz xromatoqrafiyasında stasionar faza kimi tətbiq olunur [26]. İon mayeləri ilə polimerlərin kombinasiyası CO₂-nin ayrılması, polielektrolit membranlı yanacaq kameraları və aktuatorların (aktuator - enerji elektrik, hava və ya hidravlik kimi mexaniki qüvvəyə çevirməklə mexaniki hərəkətlərin həyata keçirilməsinə kömək edən cihazın və ya maşının bir hissəsidir) hazırlanmasında geniş istifadə olunur [27-29].

İon maye əsaslı gellər nəzəriyyəsi ion mayələrinin polimerlərlə əmələ gətirdiyi ikifazlı heterogen qarışıqlar, keramikalar, karbon əsaslı materiallar, metal nanohissəciklər və ya nanomateriallar daxil olmaqla bir sıra materialları əhatə edir. Bu tədqiqatların mərkəzində İM-nə xas geniş elektrokimyəvi pəncərə, aşağı uçuculuq və yüksək ion keçiriciliyi kimi arzu olunan xassələrin saxlanması və hətta yaxşılaşdırılması ilə yanaşı, bərk halda olması ilə əlaqədar sızmanın azaldılması, mexaniki möhkəmlik, cihazların stabilliyinin artırılması və ya kataliz kimi əlavə funksionallıq kəsb etməsi ilə əlaqədar üstünlüklərə nail olmaq məsələsi durur [30].

Polimerləşə bilən ion mayeləri və ya poliion mayeləri, ion mayələrinin və polimerlərin üstün xüsusiyyətlərini birləşdirən digər bir yanaşmadır [31,32]. Poliion mayeləri İM əsaslı gellərə analogi olaraq batareyalarda, yanacaq kameralarında, superkondensatorlarda elektrolit kimi, qaz ayırma membranlarında və həmçinin katalitik materiallar üçün bərk daşıyıcılar kimi istifadə edilə bilər [26].

Bərk İM əsaslı digər materiallar silisium, aktivləşdirilmiş karbon, məsaməli şüşə kimi bərk daşıyıcılara İM-nin adsorbsiyası vasitəsilə əldə edilir [33,34]. Bunlara “daşıyıcı ion maye faza” katalizatoru kimi tanınan materiallar aiddir. Bu materiallar böyük səth sahəsinə malik bərk daşıyıcılar üzərində ion mayələrinin nazik örtüyünə əsaslanır və keçid metal katalizatorlarının immobilizasiyasında istifadə olunur [35]. İon maye hopdurulmuş materialın xassələri səthdə olan ion mayesinin miqdarından,

yəni, ion mayesinin səthə kovalent əlaqələnmiş mono təbəqə və ya çox laylı təbəqə şəklində olmasından asılıdır. Çoxlaylı sistemlər katalizatorlar, turşular və ya nanohissəciklər kimi əlavə komponentlərin həll olmasına imkan verir. Bərk daşıyıcılarla örtülmüş, daxilində keçid metalları, enzimlər, turşular və ya nanohissəciklər saxlayan İM-lər katalizator kimi tətbiq olunmaqla yanaşı qazların təmizlənməsi və CO₂-nin ayrılması kimi proseslərdə də istifadə olunur. Hər hansı bir səthdə və ya kiçik bir sahədə olan ion mayeləri özlərini iri həcmli ion mayələrindən tamamilə fərqli apara bilər [36]. Bu səbəbdən səthdəki İM-lərin xassə və quruluşunun tədqiqi onların tətbiq sahələrinin genişləndirilməsi üçün çox vacibdir [37,38]. Silisium kolonları kimi bərk daşıyıcılar üzərində olan İM-lər xromatoqrafik analizlərdə stasionar faza kimi maraq doğurur [39-41].

6.1. İon mayeləri həlledici kimi

“Yaşıl kimyanın” prinsiplərindən biri həlledici və seçici reagent kimi istifadə edilən köməkçi tərkiblərdən, maddələrdən imtina edilməsi və ya zərərsiz tərkiblərin istifadə edilməsidir [42]. Bir çox üzvi həlledicilərin, xüsusən də zəhərli və təhlükəli xassələrə malik xlorlaşdırılmış karbohidrogenlərin tətbiqi ətraf mühitin, atmosfer və suyun çirklənməsi kimi ciddi ekoloji problemlər yaradır. Ənənəvi olaraq istifadə edilən, ekoloji cəhətdən zərərli həlledicilərə alternativ olaraq ekoloji zərərsiz həlledicilərdən istifadə, tullantı tərkiblərin istehsalının qarşısını alaraq ətraf mühitin çirklənməsinə qarşı yönəlmiş mənfi təsirləri əhəmiyyətli dərəcədə aradan qaldıra bilər [43]. Belə ekoloji zərərsiz emal və istehsal proseslərinə həlledicinin iştirakı olmadan gedən proseslər və flüoressensiya üsulları daxil olmaqla yanaşı, həlledici kimi yalnız su deyil, superkritik mayələr və İM-nin istifadəsinə əsaslanan proseslər daxildir [44].

Son illər ion mayeləri uçucu üzvi həlledicilərə alternativ, ekoloji cəhətdən zərərsiz, perspektiv həlledici kimi qəbul edilmişdir [45,46,47]. İM-nin “yaşıl kimya” proseslərinin əsas kom-

ponenti kimi tədqiqi əsasən onların uçucu olmaması və bu səbəbdən müxtəlif sahələrdə uçucu üzvi həlledicilərin (UÜH) İM ilə əvəz edilməsi imkanlarına əsaslanır. Bu isə "yaşıl həlledicilərin" potensial imkanlarının aşkar olunması məqsədilə İM mühitində çoxsaylı klassik üzvi reaksiyaların tədqiq olunmasına səbəb olmuş və belə tədqiqatların əhatə dairəsi genişləndikcə, İM-lərin həlledici xassəsinin kation-anion kombinasiyasından asılı olaraq son dərəcə geniş intervalda dəyişdiyi müəyyən edilmişdir.

Ənənəvi həlledicilərdə həll olmayan biopolimerləri İM-lərin asanlıqla həll etmə qabiliyyəti müəyyən edilmişdir. Bu isə ligno-sellüloza kimi biokütlənin faydalı kimyəvi maddələrə və yanacaqlara çevrilməsi proseslərində İM-nin həlledici kimi istifadəsinə imkanlar açmışdır. Beləliklə, İM-lərə xas spesifik xüsusiyyətlər onların sintez proseslərində effektiv katalizator, ekstraksiya proseslərində yüksək seçiciliklə müəyyən olunur və məqsədyönlü məhsulun yüksək çıxımını təmin edir.

İM-nin məlum həlledicilərlə (məsələn, bəzi hallarda su, bəzi hallarda isə bir sıra karbohidrogenlərlə) qarışmaması və bununla yanaşı bir sinif birləşmələri yüksək dərəcədə həll etmə qabiliyyəti onların klassik maye-maye ekstraksiya proseslərində seçici həlledici kimi istifadə olunmasına səbəb olmuşdur. Sonrakı inkişaf mərhələsində İM-ləri zülalların ayrılması proseslərində tətbiq tapmış və temperaturdan asılı olaraq tədqiq edilmişdir. İM-nin həlledici xassələrinin müxtəlifliyi onların mümkün olan bütün qarşılıqlı təsir növlərinə malik olması ilə izah edilə bilər: Kulon qüvvəsi mühüm əhəmiyyət kəsb etsə də üstünlük təşkil etmir, bununla yanaşı müxtəlif dipol-dipol qüvvələrinin və hidrogen rabitəsinin rolunu inkar etmək olmaz. Onların tarazlığı mayedəki ionların quruluşundan asılıdır ki, bu da onların həll etmə xüsusiyyətlərini müəyyən edir. Bir sözlə, İM ionları, həll olmuş maddələrin molekulları daxil olmaqla onların əhatəsində olan sistemlərə Kulon cazibə və itələmə qüvvələri, dipol-dipol qarşılıqlı təsirlər, dispersiya qüvvələri və bəzi hallarda olduqca güclü H-rabitəsi, əsas elektron cütünün paylanması və s. kimi bir sıra təsirlər göstərir. Ümumilikdə bu təsirlər ionların təbiətindən çox asılıdır

və İM-ləri həll olan maddələrə həlledici kimi təsir etdiyi halda, bu təsirlər həll olunan maddənin molekulunun təbiətindən də asılı olur. “Oxşar oxşarda həll olur” empirik qaydası müəyyən dərəcədə tətbiq olunsada bunun nə demək olduğunu şərh etmək üçün daha həssas yanaşma tələb olunur.

NaCl-in əksər İM-lərində həll olması fərz edildikdə dərhal “oxşar oxşarda həll olur” prinsipinin pozulması müşahidə olunur. «Duzu həll edən duz» olmasına baxmayaraq, NaCl-də $E_{\text{həll}}$ -lan maddənin qarşılıqlı təsir enerjisi İM ilə müqayisədə 1 mol üçün daha yüksək olub, müsbət qiymətə malik E_{diss} göstərməklə üstünlük təşkil edir. Bu iki duz müəyyən mənada kifayət qədər fərqli olduğundan təklif edilən təcrübi qaydaları praktiki olaraq tətbiq etmək mümkün olmur. Ümumiyyətlə, qeyri üzvi duzlar İM-də pis həll olurlar. Bu sırada yalnız aşağı qarşılıqlı təsir enerjisinə malik duzlar və ya duz kationu ilə İM anionu arasında güclü Lyuis turşu/əsas qarşılıqlı əlaqəyə malik (məsələn, Li duzu $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ və ya $[\text{fsi}]$ əsaslı İM-də həll edildikdə) duzlar fərqlənirlər.

Eyni fikir üzvi birləşmələrin və digər molekulyar birləşmələrin İM-lərdə həll olmasında da öz əksini tapmışdır. İM kationu və ya anionunda olan üzvi funksional qruplar ən azı təmiz birləşmələrdə olan analogi qarşılıqlı mühiti təmin edəcəkdir.

Daha uzun alkil zəncirləri olan ionlar, adətən güclü qeyri-polyar üzvi birləşmələr üçün daha yaxşı həlledicilər hesab olunur. Həll olan maddə ilə İM arasında olan bu qarşılıqlı təsirlərin təbiətinin kəmiyyətcə qiymətləndirilməsi nöqtəyi nəzərdən həlledicilərin klassifikasiyası üçün istifadə etdiyimiz əhəmiyyət daşıyır [48-50].

İon mayələrinin geniş diapazonlu həlledici qabiliyyəti onların maye-maye ekstraksiya üsulu ilə təmizləmə proseslərində tətbiqini təmin edir. İon mayeləri hər bir fazada (bərk, maye və ya qaz) həll olan birləşmənin həllolmasını təmin etmək üçün effektiv həlledicidir.

6.1.1. İon mayelərində faza tarazlığı

İM-lərin həlledici xüsusiyyətinin digər bir mühüm cəhəti müxtəlif mayelərlə istənilən nisbətdə məhlul əmələ gətirməyə meyilli olmasıdır. İki maye bir-birində həll olduqda, onlar adətən qarışıq kimi təsvir olunur. Bu mayələrin biri digərinə nisbətən daha çox olduqda, onların mövqeyini təsvir etmək üçün "həlledici" və "həll olan" ifadələrindən istifadə olunur. İki mayenin vizual olaraq qarışmamasına baxmayaraq, həmişə birinin digərində müəyyən dərəcədə həllolma səviyyəsinin olduğunu qəbul etmək vacibdir. Məsələn, [NTf₂] əsaslı hidrofob İM-ləri su ilə qarışmır. Lakin su ilə qarışdırılmış belə bir İM-nin Karl Fişer üsulu ilə analizi, İM-nin tərkibində kütləsinə görə bir neçə faiz su olduğunu göstərir. Belə qarışıqdakı nisbətlər daha nəzərəcarpan olduqda, həlledici və həll olan maddənin mövqeyi daha az aydın olur və onlar sadəcə biri-birinə qarışmış sistem kimi qəbul olunur. Qarışma prosesi çox vaxt temperaturdan asılı olub, müəyyən bir temperaturda bir maye fazası əmələ gətirə, lakin digər temperatur şəraitində yenidən iki maye fazaya ayrılı bilər. Bu isə öz növbəsində kiçik temperatur dəyişikliyindən istifadə etməklə alınan məhsulların reaksiya qarışığından və ya katalizatorlardan ayrılması kimi sintetik tətbiqlərdə əhəmiyyət kəsb edir. Daha yüksək temperatura qədər qızdırılma təbəqələşməyə səbəb olduğu halda, daha aşağı kritik həllolma temperaturunun olması labuddur [51,52].

Aşağı kritik həllolma temperaturu (AKHT) iki mayenin bütün nisbətlərdə qarışa bildiyi temperaturdan aşağı olan temperaturdur. Digər tərəfdən, soyutma nəticəsində təbəqələşmə baş versə bu, yuxarı kritik həllolma temperaturunun (YKHT) olduğunu göstərir. Yuxarı kritik həllolma temperaturu (YKHT) mayələrin bütün nisbətlərdə qarışa bildiyi temperaturdan yuxarı temperaturdur. Bu hal standart həlledicilər üçün daha yaxşı məlumdur. Bu temperaturun qarışmanın sərbəst enerjisinə təsiri ilə baş verir.

$$\Delta G_{qarışiq} = \Delta H_{qarışiq} - T\Delta S_{qarışiq}$$

Məsələn, qarışıqın entropiya və entalpiya göstəricilərinin ($\Delta H_{qarışiq}$ və $\Delta S_{qarışiq}$) hər ikisi müsbətdirsə, $T\Delta S_{qarışiq} = \Delta H_{qarışiq}$ olduqda, temperaturun artması ilə qarışmanın baş verəcəyini gözləmək olar, başqa sözlə müəyyən temperaturda $T = \Delta H_{qarışiq} / \Delta S_{qarışiq}$ olur. Bu hal YKHT-na uyğun gəlir.

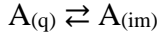
Həlledici xassəyə malik az uçucu ion mayeləri qaz xromatografiyasında (QX) stasionar faza kimi böyük əhəmiyyət kəsb edir [53]. İM-nin təbiəti aromatik maddələr sinfinin və ya aromatik maddələrin absorpsiya və ayrılma amillərinə güclü təsir göstərir. İM-ləri həlledici kimi analitik tədqiqatlarda da istifadə edilə bilər [54].

6.1.2. İon mayeləri qaz halında olan maddələr üçün həlledici kimi

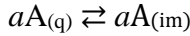
İM-ləri qaz halında olan müxtəlif təbiətli maddələri də həll etmək xüsusiyyətinə malikdir. Buna əsaslanaraq onların qazların ayrılmasında tətbiqi maraq doğurur [55-58]. Qazların İM-də həll olma prosesi ilk növbədə fiziki mənşəlidir. Bir çox hallarda, İM-də olan müəyyən funksional qruplar qaz molekulları ilə xüsusi qarşılıqlı təsirdə olmaqla qazın yüksək dərəcədə udulmasını təmin edən kimyəvi prosesə səbəb ola bilər. Bu hallar arasındakı fərqin bəzən çox cüzi olmasına baxmayaraq, hər iki hal ayrı-ayrı nəzərdən keçiriləcəkdir. Qazların İM-də həllolma prosesi komponentlərin sadə yolla qarışmasını göstərdiyi halda, ikinci hal adətən həllolma zamanı yeni kimyəvi rabitənin əmələ gəlməsi kimi qəbul edilir. Beləliklə, qazların ion mayelərində həm fiziki, həm də kimyəvi həll olması baş verir.

6.1.2.1. Qazların fiziki həll olması

A birləşməsi üçün həllolma tarazlığı nisbətən sadə bir qarışdırma prosesidir, yəqinə fərq bu tənliyin sol tərəfindəki reaktivin qaz halında olmasıdır.



Tarazlıq halında qazın qaz aqreقات halında və ya məhlulda həll olmuş halda aktivliyi bərabər olmalıdır.



Bu hallarda qazın parsial təzyiqi ilə onun məhluldakı qatılığının əlaqələndirildiyi Henri Qanunu adətən geniş temperatur və təzyiqdə tətbiq olunur:

$$P_A = K_h \cdot x_A$$

Burada, P_A atmosferdə olan A maddəsinin maye üzərindəki parsial təzyiqi, x_A -tarazlıq halında mayədə həll edilən A-maddəsinin mol hissəsi, K_h isə İM-də olan A üçün Henri Qanunu sabiti kimi tanınır. K_h istifadə olunan həlledicidən və ya İM-sindən asılı olduğu kimi temperaturdan da asılıdır. K_h -nin qiymətinin böyük olması, qazın az miqdarda həll olmasının göstəricisidir. P_A -qeyri sabit olduğu üçün bu tənlik eyni zamanda maye üzərində qazın müxtəlif parsial təzyiq diapazonunun dəyişdirilə bilməsini, bununla da X_A -nın fərqli qiymətlərinin əldə edilə bilməsinin mümkünlüyünü göstərir. Başqa sözlə, həll edilən qazın miqdarı sabit bir miqdar olmayıb, onun maye üzərindəki parsial təzyiqindən asılıdır.

Verilmiş tənlik ən sadə tənlik hesab olunur, çünki burada K_h sadəcə təzyiq vahidlərinə malikdir. Lakin bu vahid sistemdə K_h həlledicinin molyar kütləsindən və ya molyar həcmindən asılıdır və bu, çox fərqli molekulyar ölçü və kütlələrə malik ion mayelərindəki həllolma dərəcəsini müqayisə edərkən nəzərə alınmalıdır. Qəbul etmək lazımdır ki, K_h tarazlıq sabiti deyil, sadə şəkildə ölçülən bir parametrdir. Bəzi nümunələr barədə məlumatlar 6.1 cədvəlində göstərilmişdir. Bu, müxtəlif İM-lərdə qazların həll olmasının geniş diapazonunu göstərir. Belə ki, O_2 və N_2 yüksək polyarlığa malik SO_2 və CO_2 qazları ilə müqayisədə İM-sində nisbətən az həll olurlar. N_2 -nin İM-də həll olması (q/l) suda həll olma səviyyəsinə uyğundur. Daha güclü florlaşdırılmış anionlara malik ion mayeləri, CO_2 və yan zəncirdə olan flüor ionları arasında bir növ qarşılıqlı təsirdə olaraq CO_2 üçün daha

kiçik Henri qanunu sabitləri, yəni daha yaxşı həllolma göstərir-lər. Qazların İM-də həll olmasının iki əsas aspekti cədvəl 6.1-də əks olunmuşdur [59].

Cədvəl 6.1.

Müxtəlif qazların müxtəlif ion mayələrində 298 K temperaturda Henri qanunu sabitləri (K_h bar)

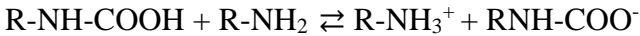
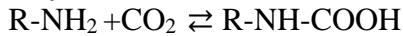
İon mayələri	CO₂	SO₂	O₂	N₂
[C ₄ mim][PF ₆]	53.4 ± 0.3	2.80	7190 ± 4190	-
[C ₄ mim][BF ₄]	59.0 ± 2.6	1.49	-	-
[C ₄ mim][NTf ₂]	33.0 ± 0.3	5.72	1730 ± 560	-
[C ₆ mim][NTf ₂]	31.6 ± 0.2	1.64 ±0.01	-	-
[C ₆ mpy][NTf ₂]	32.8 ± 0.2	1.54 ± 0.01	463 ±104	3390 ±2310
[C ₈ H ₄ F ₁₃ mim][NTf ₂]	27.3 ± 0.2	-	-	-

Cədvəldə verilmiş K_h -ın qiymətlərindən görüldüyü kimi, hər hansı bir qaz üçün İM-lər arasında xeyli fərq mövcuddur və bu, İM-nin həlletmə dərəcəsinin tənzimlənməsi üçün imkan yaradır.

İM-lərdə qazların həllolma qabiliyyəti su kimi sadə həlledicilərlə müqayisədə nəzərəçarpan dərəcədə fərqlidir. Məsələn, bəzi İM-lərdə O₂ və N₂-nin həllolma qabiliyyəti onların suda həll olmaları ilə müqayisədə xeyli yüksəkdir. Bəzi hallarda bu üstün hal sayıla, digərlərində isə praktik bir problemə çevrilə bilər. Məsələn, litium əsaslı metallik batareyalar sahəsində yaranan problemləri göstərmək olar. Belə ki, burada İM elektrolitində O₂ və N₂-nin miqdarının azaldılması və kənarlaşdırılması çox ciddi problemdir. Eyni İM-də müxtəlif qazların həllolma tendensiyalarının müqayisəsi qaz ayırma texnologiyaları üçün maraqlıdır. Doğurmaqla yanaşı eyni zamanda belə ayrılma proseslərində İM-lərin uyğunluq potensialını müəyyən etməyə imkan verir.

6.1.2.2. Qazların kimyəvi həllolması

Qazların kimyəvi həllolması zamanı həll olma ilə tənzimlə-nən kimyəvi tarazlıq mövcud olur. Karbon qazının amin qrupu-na malik (amin funksionallı) ion mayelərində həllolması ən ge-niş öyrənilmiş nümunədir. Bir qayda olaraq R-NH₂ tərkibli amin (hansı ki, kationun, anionun və neytral molekulun bir hissəsi ola bilər) CO₂ ilə qarşılıqlı təsirdə ilk növbədə karbamin turşusu əmələ gətirir, sonra karbamat ionu əmələ gətirməklə protonu ikinci mol aminə köçürür:



Bu üsul ilə monoetanolamindən istifadə etməklə CO₂-nin kənarlaşdırılması neft-qaz sənayesində geniş tətbiq tapmış üsul-dur. Burada həllolmanın dəqiq stexiometrik nisbəti (1 mol kar-bon qazına (CO₂) 2 mol amin birləşir) mövcuddur. Bunun ab-sorbsiya mexanizminə əlavə olaraq baş verdiyini qəbul etmək vacibdir. Belə ki, yüksək təzyiqlərdə bu həddən kənar mü-əyyən dərəcədə həllolma mümkündür.

Amin fraqmentli İM-nin ion quruluşları geniş şəkildə karba-matın əmələ gəlməsi ilə nəticələnən reaksiyaların təməli olaraq araşdırılmışdır [60]. Funksional amin qrupu üçün daşıyıcı kimi İM-dən istifadə edilməsində məqsəd, CO₂ qazının absorbsiyası və desorbsiyası zamanı qaz axınında aminin itkisinin qarşısının alınmasıdır. İM-nin quruluş müxtəlifliyinin araşdırılmasında əsas məqsədlərdən biri absorbsiya/həllolma proseslərinin həcm və ya qravimetrik səmərəliliyinin artırılması, yəni müəyyən ma-terial kütləsinin və ya həcmının nə qədər qaz absorbsiya edə bi-ləcəyini təyin etməkdir. CO₂-nin absorbsiyası məqsədilə amin əsaslı çoxfunksiyalı İM-lərin geniş tədqiqi, onların sənaye stan-dartlı metakril turşusu da daxil olmaqla molekulyar aminlərlə rə-qabət apara biləcəyini göstərmişdir [61]. Qazın həllolma prosesi-nin bir tarazlıq prosesi olduğunu və məsələn temperaturun də-yişdirilməsi ilə tamamilə dönən proses ola biləcəyini bilmək va-cibdir. Rabitə əmələgəlmə və protonun ötürülməsi reaksiyası ek-zotermik olduğundan, temperaturun bu reaksiyalara təsiri nəticə-

sində tarazlıq sola yönəlidir. Standart termodinamika nöqtəyi nəzərindən temperaturun bu reaksiyalarda tarazlıq sabitinə təsiri belə ifadə olunur:

$$\frac{d \ln(K)}{d(1/T)} = -\Delta H$$

Kimyəvi reaksiya üçün reaksiyanın entalpiyası (ΔH) alınan məhsul və reagentlərin entalpiyası arasındakı fərqə ifadə edilir. ΔH kC/mol ilə ifadə olunur.

ΔH -in qiyməti kifayət qədər böyük olduğundan (udulma prosesi üçün 40-80 kC mol⁻¹ arasında olur), temperatur tarazlıq sabitinə olduqca kəskin təsir edə bilər. Bu səbəbdən yuxarıda verilmiş reaksiyalarda temperatur artdıqca tarazlıq sağdan sola yönəlidir. Həll olmuş qazın tamamilə kənarlaşdırılması üçün desorbsiya temperaturu nəzərə alınmalıdır. Bu tənləkdə prosesin sola yönəlməsi üçün entalpiyaya da ehtiyac duyulur. Bu, elektrostansiyaların baca qazından CO₂-nin ayrılaraq udulması kimi iri miqyaslı tətbiq sahələrində istifadə olunan kimyəvi həllolma əsaslı qaz udulma proseslərinin əsasını təşkil edir. Bu məqsədlə sintez edilmiş bəzi İM-ləri, ΔH -in 40 kC·mol⁻¹ qədər nəzərəcarpan dərəcədə aşağı göstəriciləri ilə xarakterizə olunur ki, bu da CO₂ ilə amin arasındakı rabitə möhkəmliyinin daha zəif olduğunu göstərir [62]. Nəzərə alınmalıdır ki, entalpiya göstəricisinin azalması desorbsiya temperaturunu da aşağı salır. Bu işə yalnız ətraf mühit temperaturundan yüksək temperaturlarda müəyyən dərəcədə əhəmiyyət kəsb edir.

AMEA NKPI-da professor M.C.İbrahimova və digərləri tərəfindən N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil) ammonium xlorid tərkibli İM monomerin, onun əsasında homopolimerin və stiroil və ya metakril turşusu ilə birləşən polimerlərin sintezi həyata keçirilmiş və bu tərkiblərin karbon qazını udma qabiliyyəti tədqiq olunmuşdur [63]. Aparılmış tədqiqatlar əsasında sintez edilmiş ion maye monomerin karbon qazı üçün daha effektiv adsorbent olduğu müəyyən edilmişdir. İon maye monomerdən onun homopolimerinə keçdikdə karbon qazının udulma dərəcəsində müşahidə olunan bu azalma makrozəncirdə müxtəlif yüklü fraqment-

lər, kation-anion arasında qarşılıqlı cazibə qüvvəsinin zəifləməsi nəticəsində CO₂ molekulları üçün yararlı sərbəst həcm azalması ilə izah edilə bilər. Birgə polimerlərdə ion maye monomerlərlə müqayisədə adsorbsiya qabiliyyətində müşahidə olunan azalma birgə polimerlərin tərkibində ion maye monomerin miqdarının azalması ilə izah olunur. Belə ki, ion maye monomer əsasında alınmış homopolimerin 20°C temperaturda 30 dəqiqə ərzində kütlə artımı 7.2% təşkil etdiyi təqdirdə, bu ion maye monomerin stirol və ya metakril turşusu ilə 1:1 mol nisbətində sintez olunmuş birgə polimerlərdən adsorbent kimi istifadə etdikdə eyni şəraitdə kütlə artımı müvafiq olaraq 4.0% və 2.0% (kütlə) təşkil edir. Maksimal udulma 45 dəqiqə ərzində müşahidə edilməklə müvafiq olaraq 4.5 və 2.2% təşkil edir.

Beləliklə, aparılan tədqiqatlar birgə polimerlərin sorbsiya qabiliyyətinin əsasən tərkibdə olan ion maye monomerin miqdarı ilə müəyyən olunduğunu göstərir.

Stirolun ion maye monomerə 3:1 mol nisbətində sintez olunmuş birgəpolimer, komponentlərin 1:1 mol nisbətində sintez olunmuş birgə polimerlə müqayisədə nisbətən yüksək adsorbsiya qabiliyyəti nümayiş etdirir və 40 dəqiqə ərzində nümunənin kütlə artımı 5.0% təşkil edir, adsorbsiya müddətinin uzadılması ilə karbon qazının sonrakı udulması praktiki olaraq müşahidə edilməmişdir.

Tarazlıq əsaslı adsorbsiya prosesi SO₂ qazının udulma prosesində də müşahidə olunur. Məlumdur ki, SO₂, kükürd tərkibli kömür və karbohidrogenlərin yandırılmasında və mis filizləri kimi sulfid minerallarının emal proseslərində alınır və atmosfərə buraxılan SO₂ hidratlaşır, turşu yağışına səbəb olan kükürd turşusuna qədər oksidləşir. İM tərkiblərin SO₂ qazını adsorbsiya prosesində tətbiqi məlumdur. Məsələn, [C₆mim] [NTf₂] və bu sınıfdan olan digər ion mayələrinin hər birinin 1 molu otaq temperaturunda və 4 bar təzyiqdə ~1 mol SO₂ udma qabiliyyəti ilə xarakterizə olunurlar. İM adsorbentlərə nümunə olaraq alkilsulfonatları (R-SO₃⁻) göstərmək olar. Bu sahəyə həsr olunmuş ətraflı icmal Smiglak və digərləri tərəfindən nəşr edilmişdir [60].

6.1.3. İon mayeləri selluloza, lignoselluloza, xitin, keratin, yun, ipək kimi biokütlələrin həlledicisi kimi

Geniş çeşidli məhsullar üçün xammal kimi müxtəlif növ biomakromolekullar böyük əhəmiyyətə malikdir. Lakin bu tip məhsullar çox çətin emal olunur. Məsələn, kağız, parçalar üçün liflər (süni ipək), qablaşdırma üçün salafan və hətta etanol kimi yanacaqların istehsal olunması məqsədilə selluloza nisbətən sərt şəraitlərdə emal olunur. Bu təbii sellülozanın çətin həllolmasının bir göstəricisidir.

Robin Rogers və əməkdaşlarının sellülozanın $[C_4\text{mim}]Cl^-$ -də həll olmasına dair müşahidələri İM-lərin tətbiq sahəsinin genişlənməsinə səbəb olmuşdur [64]. Sellülozanın həllolmasını təmin edən qarşılıqlı təsirlər hidrogen rabitəsi tiplidir. Sellülozanın əsas zəncirinin hidrosil qrupları ilə qarşılıqlı təsirdə ion mayələrinin tərkibində olan, polimer molekullarını solvatlaşdıran Cl^- ionu əsas rol oynayır. Bu prosesin effektiv olması üçün İM kifayət qədər quru olmalıdır. Hazırda sellülozanı həll edə bilən asetat və ya $[EtOSO_3]$ əsaslı anionlara malik İM sinfi müəyyən edilmişdir.

Təmiz sellülozanın təbii mənbələri təbiətdə kifayət qədər azdır. Bu sinfin nümayəndəsi pambıq birbaşa lifə çevrildiyi üçün həlledici mühitə ehtiyac duyulmamışdır. Lakin İM-nin müxtəlif növ saplar, qabıq və oduncaq da daxil olmaqla lignoselluloza əsaslı materialları həll etmə qabiliyyəti böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Lignoselluloza dedikdə adətən selluloza, hemiselüloza və ligninin qarışığı nəzərdə tutulur. Lignin, yüksək molekül kütləsinə malik sərt, aromatik-efir tərkibli polimerdir və odun materialına müəyyən dərəcədə möhkəmlik verir. Lignosellülozanın bütün kütləsini həll edə bilən İM-lərə Ohno və digərləri tərəfindən sintez edilmiş bəzi hidrosid əsaslı İM-lər daxildir [65]. Bununla yanaşı biopolimerlərdən birini seçici şəkildə həll edərək digərlərindən ayrılmasını təmin edə bilən həlledicilərin müəyyən edilməsi daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Bunu nəzərə alaraq lignin komponentini seçici şəkildə həll edə bilən ksilsulfonat anionu əsaslı İM-lər hazırlanmışdır [66].

Lignin ya sərbəst polimer materialı kimi ya da depolimerləşmədən sonra polikarbonat tipli yeni polimerlərin sintezi üçün aromatik inşaat blokları mənbəyi kimi maraqlı doğurur. Ligninin sellüloza tipli komponentlərdən ayrılmasına olan tələbatın ikinci bir səbəbi, bu komponentlərin, fermentativ şəkildə, qlükoza daxil olmaqla, kiçik molekullara və nəticədə etanol da daxil olmaqla yanacaqlara çevrilməsi ilə bağlıdır. Substratda ligninin olması sellüloza fermentlərinin təsirinə güclü şəkildə mane olur və bu səbəbdən prosesin ikinci mərhələsindən əvvəl onun çıxarılması arzu olunan hal hesab olunur.

İM-nin ənənəvi həlledicilərdə həll olmayan bir sıra biopolimerləri asanlıqla həll etmə qabiliyyəti nəzərə alınaraq emal prosesləri çətin hesab olunan xitin, keratin, yun və ipək kimi dəyərli biopolimerlərin müvafiq İM-də həll edilməsi ilə faydalı kimyəvi maddələrə çevrilməsi prosesləri də tədqiq edilmişdir.

Xitin. Xitin xərçəng zirehinin emalından alınan tullantıdan asanlıqla əldə oluna bilən polisaxariddir. Xitin kifayət qədər çətin həllolması onun tətbiq sahələrini nəzərəcərpacaq dərəcədə məhdudlaşdırmışdır. Bu səbəbdən hal-hazırda xitin emalı çətin və bahalı proses sayılır. Rogers və qrupu xitin [C₂mim]asetat kimi İM-sində asanlıqla həll olduğunu müəyyənləşdirmiş və hazırda bu prosesi reallaşdırmağa çalışırlar [67].

Keratin. Zülallar peptid rabitəsi ilə əlaqələnmiş aminturşu manqalarından təşkil olunmuş yüksək molekullu birləşmələrdir. Sənaye miqyasında böyük maraqlı doğuran protein mənbələri tullantı kimi çox miqdarda mövcuddur və buna ən yaxşı nümunə kimi lələkdə olan keratini göstərmək olar. Dünyanın əksər yerlərində quşçuluq sənayesi bu tullantıları yüksək miqdarda istehsal edir və adətən zibilxanaya atır. Keratin üç qat polipeptid zəncir spiralından təşkil olunmuş fibrillyar proteindir. Tərkibdə olan və kifayət qədər təkrarlanan sistein halqaları qonşu zəncirlərlə körpü rolunu oynayan disulfid (–S–S–) (rabitələrinin) yaranmasında iştirak edir. Bu isə fibrillyar quruluşa möhkəmlik verməklə makromolekulların çətin emal olunmasına səbəb olur.

Keratinin həll olmasını təmin etmək məqsədilə ənənəvi $[C_4mim]Cl$ və tioqlikolat anionu saxlayan bir sıra İM-ləri tədqiq olunmuşdur [68]. Aparılan tədqiqatlar xlorid tipli İM-ləri və tioqlikolatların keratini 50% kütləyə qədər həll etdiyini göstərmişdir [69]. Keratinin regenerasiyasını məhlulu suda durulaşdırmaqla həyata keçirtmək olur. Bu zaman fraksiyalara ayrılma baş verir: təxminən 50% suda həll olmayan hissə və məhlulda həll olmuş qalıq fraksiya.

Yun. Yun keratinin başqa bir forması olmaqla oxşar İM-lərdə həll ola bilər [69]. Yun lifi ümumiyyətlə yüksək dəyərli bir əmtəə məhsulu olduğundan, yun tullantılarının bərpa olunan həlledicilərdə həllolmasının təmin edilməsi onun lif və ya plyonka kimi tətbiq imkanlarını yüksəldə bilər.

İpək. İpək, lif əmələgətirici proteinin digər biopolimer forması olmaqla əsasən fibroindən ibarətdir. Müəyyən edilmişdir ki, ipək lifi $[C_4mim]Cl$ kimi İM-də həll olur və İM-si ipək liflərini toxunmuş formada bir-biri ilə əlaqələndirmək üçün istifadə edilə bilər. Belə ki, İM-si lifin səthinə nüfuz edərək onu yumşaldır və ya qismən həll edərək polimer liflərin bir az axıcı olmasına və qarışmasına səbəb olur. Nəticədə liflər arasında əlaqə yaranır ki, bu da toxuma liflərinə möhkəmlik verməklə yanaşı, büzülməyə qarşı da müqaviməti artırır.

6.2. İon mayeləri kimyəvi sintezdə katalizator kimi

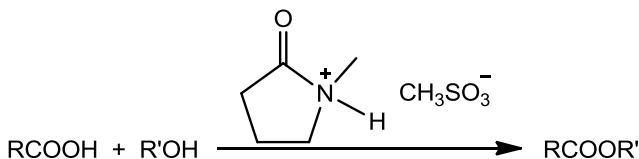
İon mayeləri spesifik fiziki və kimyəvi xüsusiyyətlərinə görə alternativ ekoloji təmiz reaksiya mühiti kimi təqdim olunmaqla yanaşı bu gün reaksiyanın tənzimlənməsində katalizator kimi əhəmiyyətli rolları təkzib edilməzdir [70-75]. Kationa və ya aniona əlavə edilmiş funksional qrupdan asılı olaraq, ion mayesi özünü turş, əsasi və ya üzvi katalizator kimi apara bilər.

6.2.1. İon mayələrinin turşu təbiətli katalizatorlar kimi tətbiqi

Turşu təbiətli (Lyuis və Brensted turşusu) xüsusi təyinatlı ion mayesinin (XTİM) katalitik komponent kimi tətbiqi katalizdə sürətlə inkişaf edən sahələrdəndir [76,77]. Bərk və mineral turşuların faydalı xüsusiyyətlərini birləşdirməklə, XTİM kimyəvi reaksiyalarda xlorid, sulfat turşusu kimi ənənəvi maye turşuları əvəz etmək məqsədilə sintez edilmişdir. Yaşıl kimya nöqtəyi nəzərindən zərərli maye turşuların təkrar istifadə edilə bilən XTİM-lərlə əvəz edilməsi kimya sənayesində perspektiv əhəmiyyət kəsb edir.

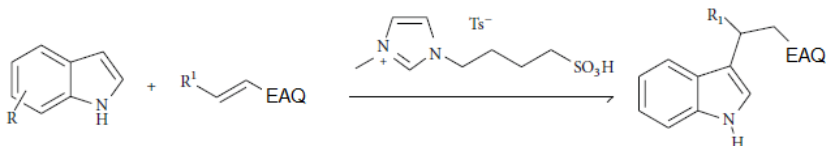
Brensted turşulu ion mayeləri turşu təbiətli katalizator kimi - Pexman reaksiyası, Kox karbonilləşməsi, assimetrik aldol kondensləşməsi, Aza-Mixael reaksiyası, Bekman yenidən qruplaşması, xalkonların sintezi, oksidləşmə reaksiyası və Prinin reaksiyası, furfuroulun sintezi, biodizellərin alınması, Hans, Mannix reaksiyaları və s. kimi bir çox üzvi çevrilmələrdə istifadə olunmuşdur [78-89].

Spirtlərin karbon turşuları ilə efirləşmə reaksiyası N-metil-2-pirrolidiniummetil sulfonat kimi halogensiz Brensted turşulu ion maye mühitində, mülayim şəraitdə və əlavə həlledici olmadan həyata keçirilmişdir [90].



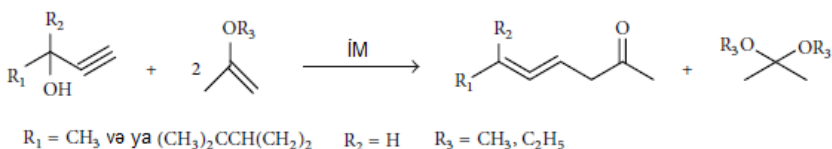
Das və digərləri tərəfindən XTİM-nə həsr olunmuş son icmalda indol törəmələrinin effektiv sintezi üçün sulfon turşusu ilə funksionallaşdırılmış İM-lər barədə məlumat verilmişdir [91]. Bu İM-nin üstünlüyü katalitik aktivlikdə nəzərəçarpan dərəcədə itki olmadan 10 dəfəyə qədər təkrar istifadə edilə bilməsidir. Katalizator həm alifatik, həm də aromatik aminlərin və eyni zaman-

da bis(indolil) metanın sintezində tətbiq olunduğuna görə çox istiqamətli hesab olunur. Reaksiya sxemində göstərilmiş EAQ-elektroakseptor qrup deməkdir.



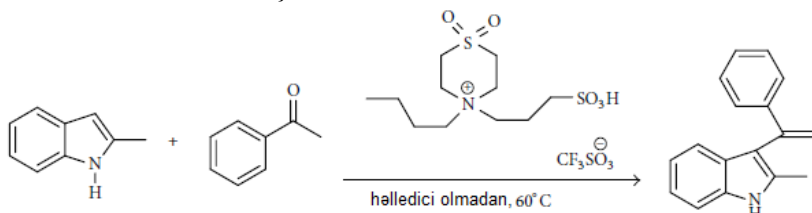
Bir qayda olaraq katalizatorun alınan məhsuldan asan ayrılması və təkrar istifadə olunma imkanı, katalizatorun daha az istehlakına səbəb olur ki, bu da prosesin ekoloji zərərsiz olmasına yardımçı olur.

Vang və digərləri doymamış sadə efirlər və spirtlər arasında müvafiq olaraq doymamış ketonların alınması ilə nəticələn Sausi-Marbet reaksiyasında katalizator kimi müxtəlif ion mayelərini tədqiq etmişlər [92]. Göstərilmişdir ki, lipofil xassəli $[\text{HSO}_4]^-$ anionunu daşıyan ion maye zəncirinin uzunluğu artdıqca konversiyanın azalması müşahidə edilir. Turşu xarakterli müxtəlif ion mayeləri arasında $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{HSO}_4$ tərkibli ion mayesi dihidrolinalol və 2-etoksipropenin iştirakı ilə gedən model reaksiyada yüksək çevrilmə (88%) və yüksək seçicilik (97%) göstərməklə ən yaxşı nəticə vermişdir. $[\text{bmim}]\text{BF}_4$ kimi neytral ion mayeləri iştirakında çevrilmə 10%-dən az olmuşdur. Katalizator kimi $[\text{bmim}]\text{Cl}$ və ya $[\text{bmim}]\text{PF}_6$ tərkibli ion mayələrindən istifadə edildikdə heç bir reaksiya müşahidə edilmir. Prosesdə üzvi həlledicinin ammonium əsaslı İM-lər ilə əvəz edilməsi emalın sadələşməsi, katalitik aktivliyin çox az dəyişməsi və təkrar istifadə imkanı, yüksək aktivlik və seçicilik kimi üstünlükləri təmin edir.

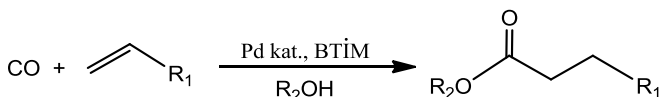


Brandt və digərləri lignosellüloza biokütləsinin parçalanması prosesində ion mayelərinin həlledici kimi istifadəsini geniş şəkildə tədqiq etmişlər [93]. İon mayesi sellülozanın dekrystallaşması zamanı liqnin və hemisellüloza şəbəkəsini dağıdır. $[C_4C_{1im}][HSO_4]$ və $[C_4C_{1im}][MeSO_3]$ kimi ion mayelərinin liqnosellüloza biokütləsinin həll edilməsində istifadəsi böyük miqdarda su iştirakında belə müsbət nəticə vermişdir. Bu emal zamanı susuzlaşdırmaya olan ehtiyacı aradan qaldırmağa imkan verir [94]. Turşu xarakterli ion mayelərinin sellülozanın saxarozalaşdırılması və sonradan hidrosimetilfurfurol, furfurol və levulin turşusu kimi tərkiblərə çevrilməsi prosesində istifadəsi ətraflı tədqiq olunmuşdur [95-101].

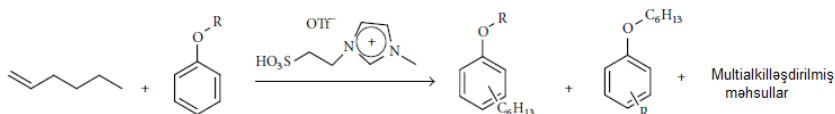
İndollar və ketonlar əsasında 3-vinil indolların katalizator kimi sulfonil tərkibli ion mayesindən istifadə etməklə mülayim şəraitdə effektiv, ekoloji zərərsiz sintez üsulu işlənib hazırlanmışdır [102]. Bu üsulun digər üstün cəhəti katalizatorun regenerasiya olunaraq təkrar istifadəsi ilə müəyyən olunur. İon mayesinin tərkibində eyni zamanda sulfonil və sulfon turşu fraqmentlərinin olması onun katalitik aktivliyinin artmasına səbəb olur. Bu tip katalizatorlar iştirakında iri həcmli və ya orto əvəzlənmiş ketonlar kimi mürəkkəb substratları da qənaətbəxş çıxımla sintez etmək mümkün olmuşdur.



Brensted turşu tipli İM-nin (BTİM) istifadəsi eyni zamanda iki fazlı reaksiya mühitinin yaranmasına səbəb olur, bu da alınan məhsulun reaksiya qarışığında ayrılmasını və katalizatorun bərpasının asanlaşmasını təmin edir. Aparılan tədqiqatlar əsasında katalitik sistemin aktivliyində nəzərəcərpacaq dərəcədə itki olmadan, 15 dəfəyə qədər təkrar istifadə edilə biləcəyi göstərilmişdir [103].



Titz-Frex və digərləri, iki fazlı reaksiya mühitində katalizator kimi Brensted turşu tipli [MIMBS] [OTf] triflat ion mayesindən istifadə edərək fenol və anizolun alkilləşməsi üçün səmərəli üsul işləyib hazırlayıblar [104]. Bu üsul yan məhsul kimi əmələ gələn turşunun neytrallaşdırılmasına ehtiyac duyulmadığı üçün mövcud olan üsullardan üstündür. Bundan əlavə ion maye katalizatorun daha az oksofil olması mineral turşular ilə müqayisədə daha yüksək seçiciliyi təmin edir



AMEA NKPI-də K.e.d. F.Ə.Nəsirovun rəhbərliyi ilə xloralüminat tipli ion mayeləri mühitində C₃, C₄ olefinlərin katalitik ditiosistemlər iştirakında ikifazlı oliqomerləşməsi istiqamətində aparılmış tədqiqatlar əsasında nikel- və kobalt tərkibli katalitik ditiosistemlərin yüksək aktivliyi və selektivliyi müəyyən olunmuşdur. Belə ki, “Dimersol” və “Difasol” sənaye proseslərinin məlum katalizatorları ilə müqayisədə bu sistemlərin 2 dəfə artıq məhsuldarlığa malik olduğu və dimer fraksiyaya görə selektivliyin 86,0-93,0% qarşı 90,0-96,0% təşkil etdiyi göstərilmişdir.

Aparılmış sistemli tədqiqatlar əsasında toluol, benzol, xlorbenzol, heksan kimi üzvi həlledicilərlə müqayisədə xloralüminat ion mayeləri mühitində C₃, C₄ fraksiyası olefinlərinin dimerləşməsi və oliqomerləşməsi proseslərinin nisbətən yüksək selektivliyə (80,0-90,0% qarşı 90,0-96,0%) və 5-20 dəfə çox məhsuldarlığa malik olduğu müəyyən edilmişdir. Bununla yanaşı göstərilmişdir ki, ion maye mühitində propilenin əsas dimerləşmə məhsulları 2 metilpenten-1 (11-21%) və 2-metilpenten-2-dən (52-75%) ibarət dimer fraksiyası, butilenlərin dimerləşmə məh-

sulu isə əsasən 44-74% 3-metilheptenlərdən və 18-33% 3,4-dimetilheksenlərdən ibarət fraksiyadır və bu məhsullar avtomobil benzinlərinə yüksək oktanlı əlavələr və plastifikatorların alınmasında xammal kimi tətbiq tapmışlar.

Xloralüminat tipli ion mayeləri mühitində müxtəlif struktura malik reaksiya məhsullarının alınması katalitik ditiosistemlərin iştirakı ilə C₃, C₄ fraksiyası olefinlərinin oliqomerləşməsi reaksiyasının təklif olunmuş metallinium-ion mexanizmi ilə izah edilir.

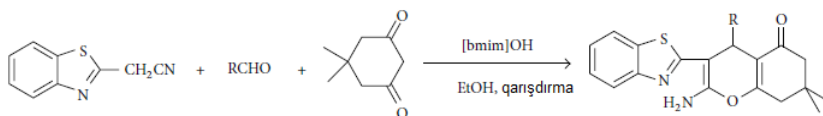
C₃, C₄ olefinlərin və onların fraksiyalarının ion maye həlledici mühitində katalitik ditiosistemlər iştirakında müəyyən edilmiş şəraitdə ikifazlı oliqomerləşmə reaksiyası laboratoriya qurğusunda aparılmış və katalitik ditiosistemin resirkulyasiyası ilə ikifazlı selektiv oliqomerləşmə proseslərinin yaradılmasının mümkünlüyünü təsdiqləmişdir.

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində C₃-C₄ olefinlərinin oliqomerləşməsi və dimerləşməsi proseslərinin C₆-C₈ fraksiyası olefinlərinin donor kimi izooktan ionlarının hidridi və ya birdəfəlik qovulma benzini, proton donoru kimi AlCl₄ xloralüminat ion mayesinin iştirakı ilə xlorid turşusu saxlayan sistemdə ion hidrogenləşməsinin mümkünlüyü aşkar olunmuşdur [239-241].

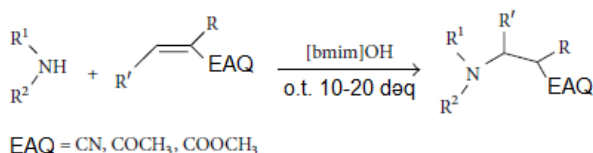
6.2.2. İon mayelərinin əsasi təbiətli katalizator kimi tətbiqi

Əsasi təbiətli İM-lər bəzi əsasi xarakterli kataliz proseslərində istifadə olunan qeyri-üzvi əsas və ion maye qarışığı ilə müqayisədə daha asan təkrar istifadə imkanları və daha yüksək katalitik səmərəlilik kimi üstünlüklərinə görə böyük marağa səbəb olmuşlar [105]. Əsasi xarakterli İM-ləri Aza-Mixayl birləşmə reaksiyası, aktiv metilen birləşmələrinin Mixayl üsulu ilə birləşdirilməsi, aldehid və ketonların hidrosilaminlə kondensləşmə reaksiyası, xinolların, pirrolların və s. bir sıra birləşmələrin sintez reaksiyalarını kataliz etmək üçün istifadə edilmişdir [106-111].

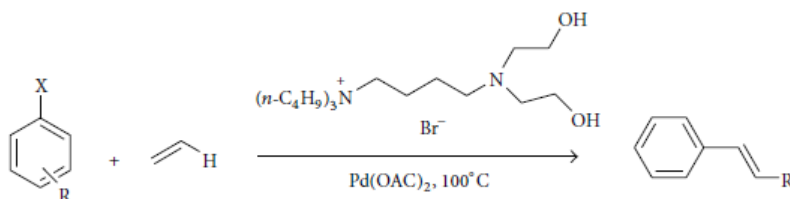
Ven və digərləri tərəfindən asan əldə edilə bilən əsasi xarakterli [bmim]OH ion maye katalizatorun iştirakında piranın tetrahidro-benzo törəmələrinin sadə və yüksək çıxımlı sintez üsulu işlənilib hazırlanmışdır [112]. Bu prosədə ion mayesi yüksək aktivliklə ən azı 9 dəfəyə qədər təkrar istifadə edilmişdir.



Xu və başqaları əsasi xarakterli ion mayesi – [bmim]OH-dan həm katalizator, həm də reaksiya mühiti kimi istifadə etməklə, otaq temperaturunda α,β -doymamış birləşmələrə N-heterotsikllərin Mixayl üsulu ilə birləşməsi əsasında “yaşıl kimya” sintez üsulları işləyib hazırlamışlar [113]

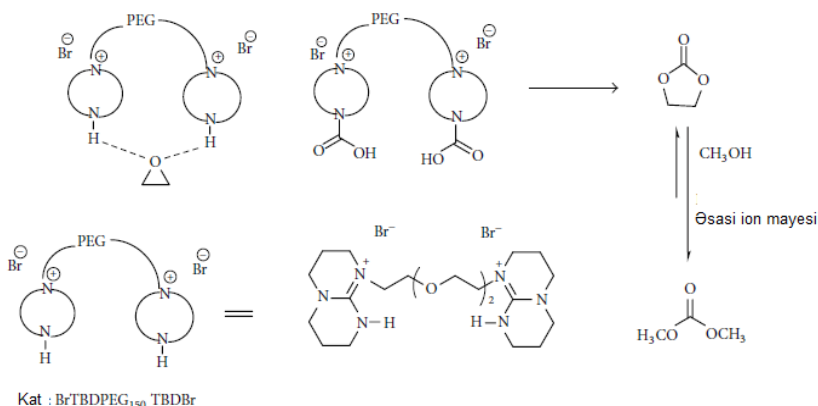


Vang və digərləri palladiumla kataliz edilmiş Hek reaksiyası üçün etanolaminlə funksiyalaşdırılmış XTİM-in sintezi və tətbiqi sahəsində tədqiqatlar aparmışlar [114].



Bu ion mayesi təkrar istifadə edilmə imkanına malik olub, katalitik sistemdə əsasən liqand və reaksiya mühiti rolunu oynayır, yəni çoxfunksionallıq göstərir. Bu katalitik sistem yüksək çıxım verən geniş spektrli substratlar üçün çox effektivdir.

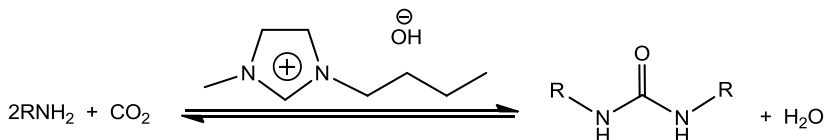
Yang və digərləri 1,2-dimetil imidazol, 1,8-diazabitsiklo [5.4.0] undek-7-en, 1,5-diazabitsiklo [4.3.0] non-5-en, 1-metil imidazol və 1,5,7-triazabitsiklo [4.4.0] dek-5-en kimi polietilenqlikol (PEQ) funksionallı əsasi xarakterli ion mayeləri hazırlamış və karbon dioksidin faydalı üzvi karbonatlara çevrilmə reaksiyasında katalizator kimi sınaqdan keçirmişlər [115]. Tədqiq olunan bu katalizatorlar sırasında BrTBDPEG₁₅₀ TBDBr -nin aşağı təzyiqdə, həlledici olmayan şəraitdə təkrar istifadə edilə bilən effektiv katalizator olduğu müəyyən edilmişdir.



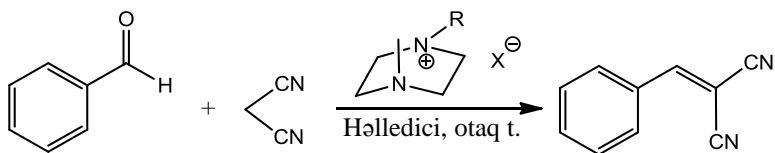
BrTBDPEG₁₅₀ TBDBr tərkibli ion mayesində kationda ikili və ya üçlü azot atomunun iştirakı metanolü aktivləşdirməklə etilən karbonatın metanol ilə qarşılıqlı efiirləşmə reaksiyasında yüksək aktivliyi təmin edir. Bu səbəbdən katalizator kimi əsasi xarakterli BrTBDPEG₁₅₀ TBDBr ion mayesindən istifadə tsiklobirləşmə və efiirləşmə reaksiyalarını birləşdirməyə imkan verir. Bundan əlavə əsasi xarakterli [bmim]OH ion mayesi, karbon (II) oksid və aminlər əsasında əvəzlənmiş karbamidlərin sintezində effektiv katalizator kimi istifadə edilmişdir [116].

Bu üsulun əsas üstünlükləri ilk növbədə prosesin asan icrası, həlledicidən istifadə edilməməsi, yan məhsul kimi əmələ gələn suyun kənarlaşdırılması üçün susuzlaşdırıcı maddələrə ehtiyacın olmaması, katalizatorun emalı və təkrar istifadəsi ilə mü-

əyyən olunur. Bu yanaşma alifatik aminlər, tsikloheksilamin və benzilaminin müvafiq karbamidlərə çevrilmə reaksiyalarının səmərəliliyi və seçiciliyini təmin edir.



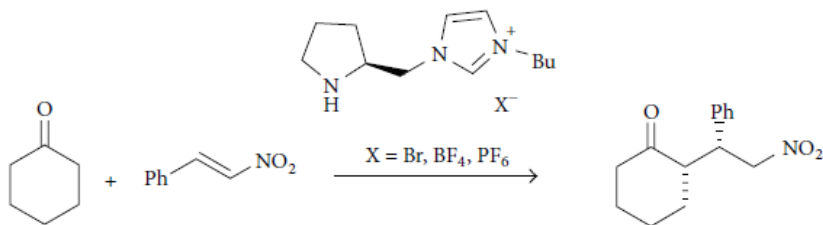
Knoevengel kondensləşmə reaksiyasında 1,4-diazobitsklo[2,2,2]oktan (DABCO) əsaslı müxtəlif tərkib ion mayeləri tədqiq edilmiş və bu ion mayeləri sırasında $[\text{C}_4\text{dabco}][\text{BF}_4]$ -nin ən yaxşı nəticə verməsi müəyyən edilmişdir [117]. Bu ion mayesinin sulu mühitdə katalizator kimi istifadəsi zamanı müxtəlif aromatik/alifatik/heterosiklik/ α,β -doymamış aldehidlərin və tsiklik/atsiklik ketonların aktiv metilen birləşmələri ilə effektiv Knoevengel kondensləşməyə məruz qalmaları müəyyən edilmişdir. Prosesdə alınan məhsulun təmizlənməsinə ehtiyac olmamış və katalizatorun fəallığında azalma müşahidə edilmədən 7 dəfəyə qədər təkrar istifadə edilə bilməsi aşkar edilmişdir. Bu zaman yalnız E-həndəsi quruluşlu alkenlər alındığına görə, reaksiya kifayət qədər stereoselektiv hesab olunmuşdur.



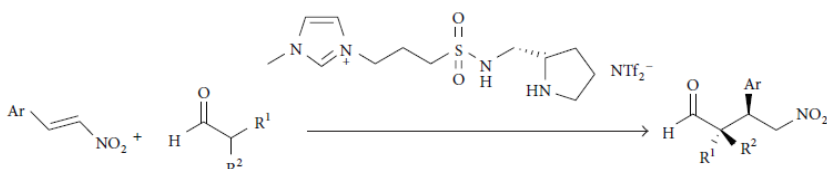
6.2.3. İon mayələrinin üzvi katalizdə tətbiqi

Son bir neçə ildə üzvi birləşmələrin katalizator kimi istifadəsinə maraq artmağa başlamışdır. Üzvi kataliz üçün ən perspektiv yanaşmalardan biri qarşılıqlı təsirin hidrogen rabitələrinin hesabına baş verməsidir. Bu tip reaksiyalar daha çox Dils-Alder tsiklobirləşmələri və onların törəmələri üçün tətbiq olunur [118].

Luo və əməkdaşları keton və aldehidlərin nitroalkanlarla Mixayel mezanizmi üzrə assimetrik birləşmə prosesində üzvi katalizator kimi təkrar istifadə oluna bilən və yüksək çıxımı təmin edən funksionallaşdırılmış xiral ion mayesindən istifadə etmişlər [119-123].



Ni və əməkdaşları tərəfindən hazırlanmış pirrolidin əsaslı xiral ion maye tərkibin aldehidlər və nitrostirolların Mixayel birləşmə reaksiyasının kataliz prosesində kifayət qədər yüksək enantio-selektivlik, diastereoselektivlik qabiliyyəti aşkar edilmiş və təkrar istifadə imkanları araşdırılaraq məqsədyönlü məhsulun orta çıxımla alınma şəraiti müəyyən edilmişdir [124].

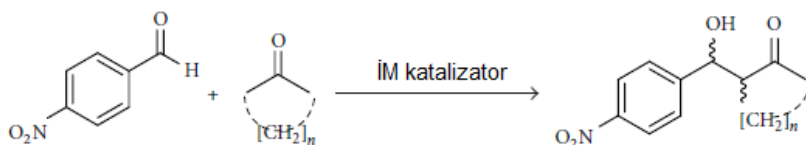


İon mayələrinin yenilənə bilən xammaldan sintezi, onların “yaşıl kimya” reagenti kimi xüsusiyyətlərinə əlavə olunan digər bir üstünlüyüdür. Məsələn, şəkər ion mayələrinin sintezi üçün yararlı və asan əldə edilə bilən xammaldır. Bundan əlavə şəkərdən alınan ion mayələrində hidroksil qruplarının olması onları yüksək səviyyədə koordinasiya edən həlledicilərə çevirir ki, bu da öz növbəsində onların stereoelektiv və metal katalizli reaksiyalarda istifadəsinə imkan yaradır.

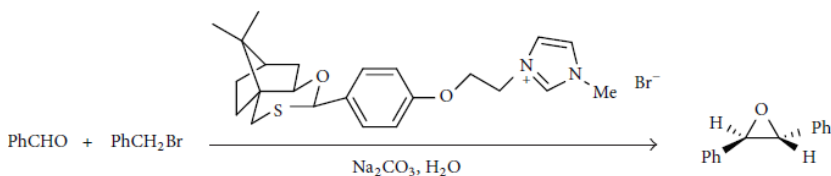
Vasiloiu və digərləri tərəfindən (S)-prolin daxil olmaqla bir neçə xiral ion maye sintez edilmişdir [125]. Bu ion mayələrinin asimmetrik aldol kondensləşməsində katalizator kimi tətbiqi

yüksək çıxım və 80%-ə qədər seçicilik nümayiş etdirmişdir. Triflimid əsaslı, hidrofilyon mayesi metilsulfat və ya bromid anionları saxlayan ion mayeləri ilə müqayisədə daha yüksək çıxım və selektivlik nümayiş etdirir.

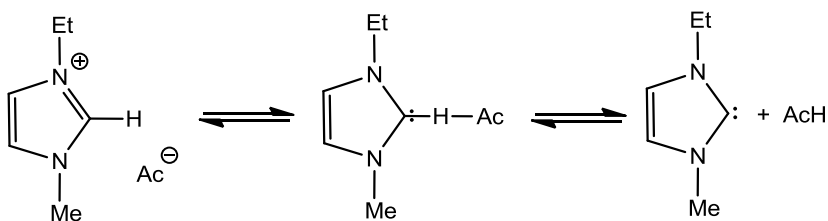
Bu metodologiya yalnız aşındırıcı xassəyə malik triflüorsirkə turşusuna olan tələbatı aradan qaldırmaqla yanaşı həm də turşuya həssas birləşmələr istiqamətində üzvi kataliz üçün substratın tətbiq dairəsini genişləndirir.



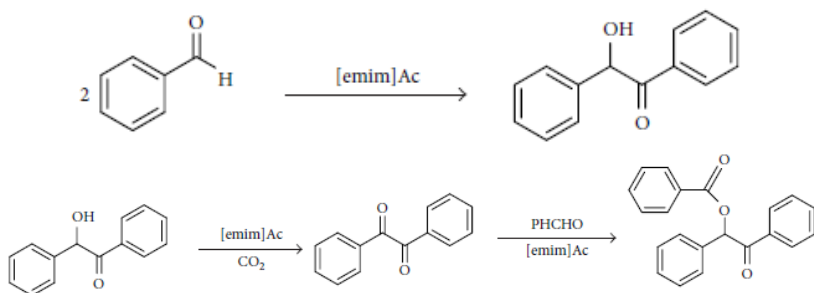
Li və digərləri tərəfindən tərkibində funksional qrup kimi kükürd saxlayan xiral ion mayələrinin sintezi həyata keçirilmişdir. Bu ion mayeləri müxtəlif aromatik aldehydlərin su mühitində benzil bromidlə epoksidləşmə reaksiyası üçün üzvi katalizator kimi istifadə olunmuş və 72%-ə qədər yüksək diastereoselektivliyi və enantioselektivliyi olan trans-epoksidlər alınmışdır [126]. Bu proses üçün ən yaxşı əsasi mühit kimi natrium karbonat müəyyən edilmişdir. Üzvi katalizatorun efirdə həll olmaması, suda isə həll olması səbəbindən bu reaksiya olduqca sadədir. Bu katalitik sistem məhsuldarlıqda və enantioselektivlikdə nəzərəcarpaçaq dərəcədə azalma müşahidə edilmədən beş dəfəyə qədər təkrar istifadəyə yararlıdır.



İmidazolium əsaslı ion mayeləri, N-heterotsiklik karben katalizi reaksiyalarında katalizator kimi istifadə edilə bilər. Bunun sayəsində katalizator deprotonlaşma yolu ilə əldə edilə bilər.



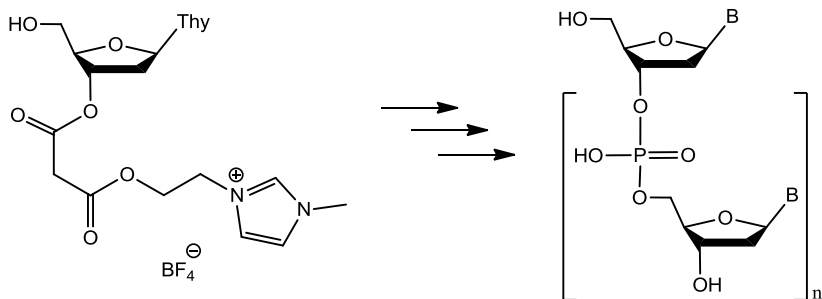
Kelemen və digərləri imidazolium asetatdan katalizator kimi istifadə etməklə benzoy kondensləşməsi, hidroasilləşmə və spirtin oksidləşməsi proseslərini müvəffəqiyyətlə həyata keçirmişlər [127].



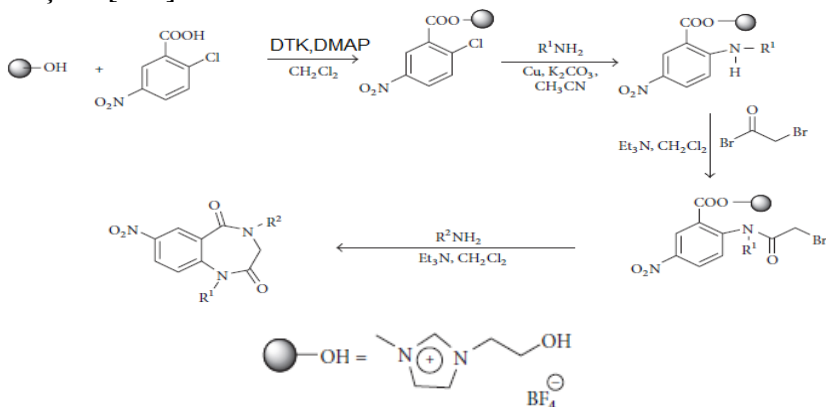
6.2.4. İon mayelərinin həll olan daşıyıcı kimi tətbiqi

İon mayeləri tənzimlənə bilən həllolma qabiliyyəti və praktiki olaraq qeyri uçucu təbiətləri sayəsində katalizator/reagentin immobilizasiyası üçün həll ola bilən daşıyıcı kimi istifadə edilmişdir [128]. İon mayeləri daşıyıcı kimi 1,3-tsiklobirləşmə reaksiyası [129], Knoevenagel reaksiyası [130], Suzuki birləşməsi [131], tiazolidinonların [132] və oliqosaxaridlərin sintezi [133], tetrahidro-xinolinlərin Qrikonun çoxkomponentli sintezi [134] və s. kimi üzvi reaksiyalarda müvəffəqiyyətlə tətbiq olunmuşdur.

Donqa və digərləri həll ola bilən ion maye daşıyıcılarından istifadə etməklə oliqonukleotidlərin məhlulda sintezinə nail olmuşlar. Bu üsulla tetramerlərə qədər oliqonukleotidlər sintez edilmiş və quruluşları adi, qəbul edilmiş standart üsullarla sintez olunmuş DNT ilə müqayisə olunmuşdur [135].



Xie və digərləri tərəfindən həyata keçirilmiş 1,4-benzodiazepin-2,5-dionun sintez prosesində ion mayelərindən həll olan daşıyıcı kimi istifadə yeni və səmərəli üsul kimi təqdim olunmuşdur [136].



DTK-N,N'-Ditsikloheksilkarbodiimid
DMAP-dimetilaminopiridin

6.3. İon mayelərinin reaksiya mühiti kimi tətbiqi

İon mayelərin monomer və yüksək effektiv polimerlərin sintezi, fiziki emal və kimyəvi modifikasiya proseslərində reaksiya mühiti kimi istifadəsi bu birləşmələrin tətbiq sahələrinin genişlənməsinə gətirib çıxarmışdır. İM-lərdən polimerlərin sintezi

prosesində reaksiya mühiti kimi istifadə etməklə, yüksək çıxımla yüksək molekul kütləli polimerlər sintez olunmuş və adi üsullarla müqayisədə dehidratlaşma müddəti qısaldılmış, məhsulların ayrılma səmərəliliyi artırılmışdır.

İM-lər onlara xas bir sıra spesifik xüsusiyyətləri: yüksək kimyəvi və termiki sabillik, aşağı uçuculuq və ekoloji zərərsizlik, yüksək elektrik keçiriciliyi, geniş elektrokimyəvi pəncərə, aşağı alovlanma, bir sıra üzvi, qeyri-üzvi birləşmələri və qazları həlletmə, təkrar emal qabiliyyəti kimi xüsusiyyətləri sayəsində kimya sənayesində, tibbdə tətbiq nöqtəyi nəzərindən böyük marağa səbəb olmuşdur. İM-ləri ətraf mühit şəraitində nəzərəcarpmayan buxar təzyiqlərinə malikdir. Bununla yanaşı, bəzi İM-ləri 200-300°C-də dərin vakuum altında buxar halına keçərək, sonra yenidən bərpa edilə bilər [45].

İM-lər ümumiyyətlə kimyəvi cəhətdən stabil reaksiya mühiti hesab olunsalar da, bunu mütləq şəkildə qəbul etmək düzgün deyil. Məsələn, imidazolium kationunun C(2)-vəziyyətindəki protonu turşu xarakterlidir və əsasi şəraitdə karbenin alınmasına səbəb olan deprotonlaşma mümkündür [137]. İM-lərin sintezində müxtəlif anion və kation kombinasiyalarından istifadə etməklə həlledici qabiliyyəti asanlıqla tənzimləyə bilən ion maye tərkib həlledicilər əldə etmək mümkün olur [138].

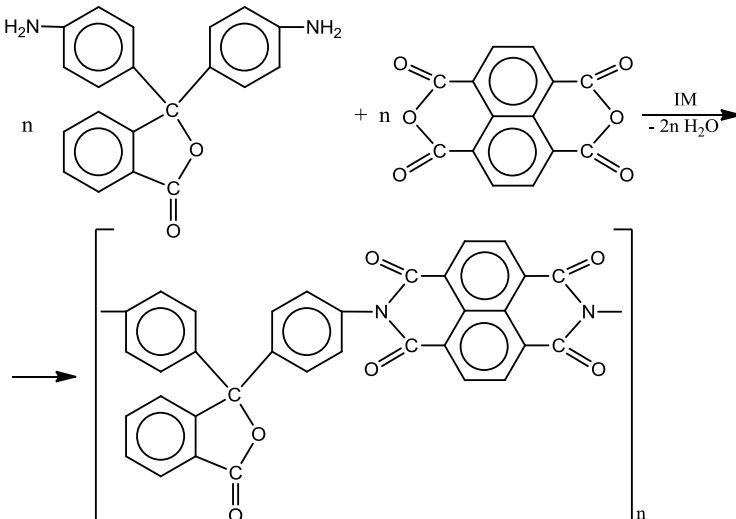
Bu spesifik xüsusiyyətlərinə görə İM-ləri yeni və maraqlı kəsb edən reaksiya mühiti kimi tanınmışdır. Həm kimyəvi tədqiqatlarda, həm də sənayedə götürülmüş reagentlərin reaksiya qabiliyyətlərinin artırılması və ya proseslərin sürətləndirilməsi məqsədilə İM-lərin tətbiqinə dair nəşr olunan məqalələrin sayı durmadan artır. Bu günə qədər, İM-lərdən reaksiya mühiti kimi istifadə etməklə sərbəst radikal polimerləşməsi, polikondensləşmə və ion polimerləşməsi kimi proseslər uğurla həyata keçirilmişdir. Pilləli polimerləşmə sahəsində yüksək effektiv polimerlər böyük maraqlı kəsb edir. Təkmilləşdirilmiş sintez üsullarına və tipik üzvi reaksiya mühitlərini əvəz etmək üçün bəzi İM-lərin iqtisadi cəhətdən əlverişli olmasına baxmayaraq, onlar hələ də tipik üzvi reaksiya mühiti kimi istifadə edilən reagentlərlə müqayisə-

də bir o qədər səmərəli deyil. Bu səbəbdən İM-lərin reaksiya qabiliyyətini və ya prosesləri sürətləndirmək məqsədilə reaksiya mühiti kimi tətbiqi hələ ki, bir qədər məhduddur.

6.3.1. İon maye mühitində yüksək effektiv polimerlərin sintezi

Yüksək effektiv polimerlərin (YEP) əksəriyyəti mərhələli polimerləşmə üsulu ilə sintez olunur. Bu üsulda adətən yüksək temperatur, yüksək qaynama temperaturu həllədiçi, dərin vakuum, tarazlıq əldə etmək üçün kiçik molekululu birləşmələrin sistemdən kənarlaşdırılması tələb olunur. Bu səbəbdən, İM-lərə xas xassələr nəzərə alınaraq onların mərhələli polimerləşməyə daxil edilməsi daha münasib görünür.

Vıqodski Y.S. və digərləri tərəfindən 2002-ci ildə ilk dəfə olaraq 1,3-dialkilimidazolium bromid tərkib İM iştirakında xarakteristik özlülüğü 0.52-1.35 dL/q intervalında olan yüksək molekül kütləli aromatik poliimid və poliamidlərin sintezi həyata keçirilmişdir [139]. Bu İM-lər aromatik polimidlər və poliamidlərin sintezi üçün müvafiq reaksiya və aktivləşdirici mühit hesab edilir.



İM-nin poliarilefirketon və polisulfonlar kimi digər YEP-lərin sintezində həlledici kimi istifadəsi barədə məlumatlar [44,140-142] istinadlarında göstərilmişdir.

6.3.2. İon maye mühitində poliimidlərin sintezi

Poliimidlərin ilk dəfə olaraq Cons və digərləri tərəfindən 1908-ci ildə sintez edilməsinə baxmayaraq, bu birləşmələrin emalı çox çətin olmuşdur [143]. 1960-cı illərin əvvəllərində ABŞ-ın Du Pont şirkəti tərəfindən poliimidlərin (PI) emalında əhəmiyyətli nailiyyətlər əldə edilmiş və Pİ-lər sintez edilərək müxtəlif sahələrdə geniş şəkildə tətbiq edilmişdir [144]. Bu polimerlər termiki stabil, yüksək elektrik və mexaniki xassələrə malik, üzvi həlledicilərə qarşı davamlı polimerlər kimi tanınmışlar. Onlar qaz ayırma membranları, elektrotexnika/elektronika üçün izolyator örtükləri, yarımqeçirici cihazlar və kompozitlər, yüksək temperaturlu yapışdırıcılar və s. kimi müxtəlif sənaye sahələrində geniş tətbiq tapmışlar [145]. Bir qayda olaraq Pİ-lər diammin və dianhidridlər əsasında poliamin turşularının sintez üsulu ilə iki mərhələdə alınır. Viqodski və digərləri poli (amidimid)lər kimi yüksək molekulyar polimerlərin pilləli polimerləşmə üsulu ilə sintezində reaksiya mühiti kimi müxtəlif İM-lərinin istifadəsinə dair tədqiqatlar barədə məlumat vermişlər [148-150].

Digər məlum sintez üsullarında xammal kimi tetrakarbon turşuları, poli efirlər, bis(o-diyodo) aromatik birləşmələrin karbon monoksidlə birləşməsindən və s. istifadə olunur [146]. İon maye mühitində əsas zəncirdə aromatik halqalar arasında sadə və mürəkkəb efir rabitələri kimi çevik əlaqələri olan poli (amidoimid)lər, poli(efir amidimid)lər, poli(mürəkkəb efir amidimidlər), poli(efir-imidazol imidlər), poli (amin amidimidlər) və s. kimi birgə poliimidlər sintez edilmişdir [147]. Müəyyən edilmişdir ki, İM-lərin quruluşu və təbiəti polimerləşmə prosesinə, Pİ-in molekulyar kütləsinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir. Bura aşağıda sadalanan amillər daxildir:

- ən yaxşı nəticə, maksimum özlülüyü 1.35 dL/q olan polimerlərin sintezi simmetrik quruluşlu İM-ləri iştirakında əldə edilmişdir;
- $n=2-6$ və $n=12$ karbon atomlarından ibarət alkil zəncirlərini daşıyan simmetrik quruluşlu İM-lər istifadə edildikdə, $n \leq 4$ olan təqdirdə homogen məhlulda politsiklləşmə, lakin $n > 4$ olan təqdirdə isə poliimidlərin sürətli çökməsi baş vermişdir;
- tərkibində Br^- anionu olan İM-lərdən istifadə edildikdə yüksək molekul kütləli polimerlər alınır;
- üzvi həlledicilərdə həll olmayan PF_6^- , HSO_4^- , NO_3^- , I^- və CH_3COO^- anionlarına malik İM-lərin məhlullarında həll olur;
- kationlara gəldikdə, daha uzun və eyni alkil zəncirini daşıyan xinolün və piridin əsaslı İM-lər iştirakında sintez olunan PI -lərin molekul kütləsi imidazol əsaslı İM-lər iştirakında sintez edilənlərlə müqayisədə daha kiçikdir.

Beləliklə, İM-nin tərkibində kation və anion fraqmentlərinin quruluşlarını dəyişdirərək PI -lərin pilləli polimerləşmə reaksiyaları üçün aktiv həlledicilər kimi uyğunlaşdırmaq mümkündür.

Nisbətən yüksək molekul kütləli PI -lərin İM iştirakında adi sintetik reaksiyalarla müqayisədə daha aşağı reaksiya temperaturlarında katalizator iştirakı olmadan sintez olunmalarına baxmayaraq [146,151,152], bəzi aromatik substratların İM-lərdə məhdud həll olmaları hələ də əsas problem olaraq qalır.

Katalizator kimi İM-sindən və həlledici kimi metilpirrolidondan istifadə etməklə, pilləli polimerləşmə reaksiyaları ilə 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin və 3,3',4,4'-benzofenon-tetrazon dianhidridi əsasında digər tip PI -lər sintez edilmişdir. Bu zaman alınan polimerlərin yalnız polimerləşmə dərəcələri yüksək olmur, belə ki, İM eyni zamanda polimerin həll olmasına əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir [153]. Piridin və alkilamin əsaslı İM-nin iştirakında sintez edilən PI -lərin polidisperslik dərəcələri ilə müqayisədə imidazol əsaslı ion mayesi iştirakında sintez edilmiş PI -in polidisperslik dərəcələri daha yüksək olmuşdur.

İmidazolium əsaslı İM iştirakında, qeyri simmetrik diammin tərkibli karbazol və imidazol xromoforlar əsasında 80-96% çıxımla triflüörometilləşdirilmiş poli(efirimidazolimid)lər sintez edilmişdir. Sintez olunmuş bu birləşmələr amorf olmaqla yanaşı termiki, termo-oksidləşdirici stabillik, yaxşı həllolma və elastik örtük yaratmaq qabiliyyəti ilə xarakterizə olunurlar [154].

Optiki cəhətdən aktiv poliamidimidlər (PAİ) kondensləşdirici agent kimi trifenilfosfitdən istifadə etməklə, LiCl və piridin kimi əlavə komponentlərin iştirakı olmadan, 1,3-dipropilimidazolium bromid ([dpim][Br]) İM-si iştirakında uğurla sintez edilmişdir. Bu səbəbdən İM-lərin pilləli polimerləşmə prosesinin bu mərhələsində yalnız həlledici kimi deyil, katalizator kimi də rol oynaması qənaətinə gəlinmişdir [155].

Bununla yanaşı, poliamidimidlərin polimerləşməsində müxtəlif növ İM-lər həlledici və katalizator kimi tədqiq edilmişdir [156]. Məsələn, 2-[5-(3,5-dinitrofenil)-1,3,4-oksadiazol-2-il]piridin əsaslı poliamid imidlər [bmim][Br] tərkibli İM iştirakında, tərkibində L-amin turşuları saxlayan heterotsiklik və optiki cəhətdən aktiv poliamid imidlər [pmim][Br] tərkibli İM mühitində sintez edilmişdir [147,157].

Sonralar Shadpour və digərləri bu istiqamətdə sistemli tədqiqatlar aparmış və alınmış nəticələr bir neçə məqalədə şərh olunmuşdur. Məsələn, tetrabutylammonium bromid əsaslı İM-si iştirakında, müxtəlif alifatik və aromatik diizosionatlar və ikiəsəslı turşuların xiral monomerləri əsasında mərhələli polimerləşmə üsulu ilə tərkibində S-valin fraqmenti saxlayan, üzvi birləşmələrdə həll olan optiki aktiv PAİ-lər (poliamid imidlər) sintez edilmişdir. Bu polimerlər yaxşı termiki stabillik nümayiş etdirmiş və amid tipli həlledicilərdə həll olmuşlar [158]. [dpim][Br] İM iştirakında diamminin bir neçə diizosionatlarla pilləli polimerləşmə üsulu ilə poli(amid efir imid karbamid)lər sintez edilmişdir [159].

Tərkibində yan zəncirdə hidrosil qrupu saxlayan termiki davamlı və optiki cəhətdən aktiv nanoquruluşlu PAİ-lər pilləli polimerləşmə üsulu ilə İM və trifenilfosfit iştirakında sintez edilmişdir [160].

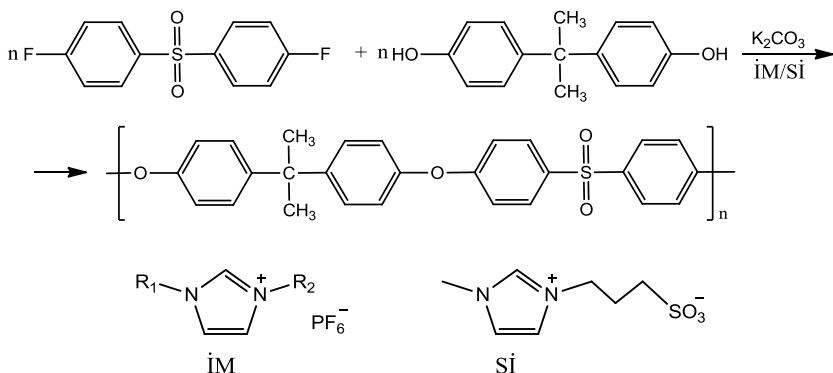
Son illərdə tetrabutylammoniumbromid İM/trifenilfosfit və ultrasəsədən istifadə etməklə tərkibində N-trimellitilimido-L-izoleysin rabitələrini saxlayan optik aktiv nanokompozitlər (NK)-PAİ/TiO₂ bio-NK, S-valin saxlayan xiral nanohissəcikli polivinil spirti və L-valin saxlayan optiki aktiv bio NK (PAİ/ZnO BNCs) sintez edilmişdir [161-163].

6.3.3. İon maye mühitində polisulfonların sintezi

Polisulfonlar (PSF) ilk dəfə 1965-ci ildə ABŞ-ın Union Carbide şirkəti tərəfindən sintez edilmiş və ticariləşdirilmişdir. Hal-hazırda bu şirkət Udel PSF şirkəti adı altında fəaliyyətini davam etdirir. Sintez edilmiş kommersiya xarakterli polisulfonların orta ədədi molekulyar kütləsi adətən 16000–35000, orta kütlə molekulyar kütlələri isə 35000–80000 arasında dəyişir [138]. Bu birləşmələr yüksək termiki sabilliyi, yaxşı mexaniki və elektrik xüsusiyyətləri, şəffaflığı və əksər kimyəvi maddələrə qarşı davamlılığı ilə yaxşı tanınır və bu birləşmələr elektrotexnika/ elektronika, maşınqayırma, tibbi avadanlıqlar, nəqliyyat və aviasiya sənayesi və həmçinin membran ayırma texnologiyaları kimi müxtəlif sənaye sahələrində geniş tətbiq tapmışlar [164-167]. Son tədqiqatlarda PSF-lər əsasən hemodializ, mikro-ultrafiltrəşmə membranı və qaz ayrılmasında istifadə edilən membranların hazırlanma texnologiyalarında tətbiq edilmişdir. PSF-lər adətən nukleofil aromatik əvəzlənmə ilə gedən polimerləşmə reaksiyası vasitəsilə sintez olunur [168]. Məsələn, bisfenol-A, 2,2-bis(4-hidroksifenil)propan(bisfenol) və 4,4'-dixlordifenilsulfon və ya 4,4'-dixlordifenilsulfon əsasında sintez olunmuşdur. Poliefir sulfonlar (PES) adətən 4,4-dihidroksidifenil-sulfon (bisfenol-S) ilə 4,4'-dixlordifenilsulfon və ya 4,4'-dixlordifenilsulfon əsasında sintez olunur [142].

Liunun tədqiqat qrupu bu sahədə ən fəal tədqiqat qruplarından biri hesab olunur. 2012-ci ildə yüksək molekulyar kütləli PSF-lər bisfenol A ilə 4,4'-diflüordifenilsulfon əsasında yüksək çıxımla pilləli polimerləşmə üsulu ilə bu qrup tərəfindən sintez

edilmişdir. Proses ilk dəfə olaraq bir mərhələdə, reaksiya mühiti kimi müxtəlif İM-lər/svitterion (Sİ) və kalium karbonat (K_2CO_3) iştirakında, “yaşıl kimya”nın prinsiplərinə uyğun şəkildə həyata keçirilmişdir.



Bu işdə dehidratlaşma müddəti əhəmiyyətli üsullarla müqayisədə 80%-ə qədər (2.5-8 saatdan 0.5 saata qədər) qısaldılmış və orta molekulyar kütləsi 30000-130000 arasında olan məhsullar alınmışdır. Bu iş öz növbəsində kommersiya xarakterli tətbiq sahələri üçün geniş imkanlar açmışdır. İM-nin polyarlığı PSF-in molyar kütləsinə güclü təsir edir və PF_6^- anionu saxlayan İM daha yaxşı hesab olunmuşdur [138].

Bu yaxınlarda poliefirsulfonların (PES) sintezi bisfenol S-in 4,4'-diflüordifenilsulfon ilə pilləli polimerləşmə üsulu ilə həyata keçirilmişdir. Proses reaksiya mühiti kimi İM-ləri/svitterion və kalium karbonat (K_2CO_3) iştirakında, “yaşıl kimya”nın prinsiplərinə uyğun şəkildə bir mərhələdə həyata keçirilmişdir. Dehidratlaşma müddəti, əhəmiyyətli üsullarla müqayisədə yarım saata qədər qısaldılmış və Bisfenol-S-in dikalium duzunun İM/svitterionda yüksək dərəcədə həll olması reaksiya temperaturunu xeyli dərəcədə, 220-300°C -dən 150°C-yə kimi aşağı salmağa imkan vermişdir. Təklif olunan üsul, polisulfonlar (PSF) və poliefirsulfonların (PES) sintez prosesi üçün istifadə edilən uçucu üzvi həlledicilərlə müqayisədə bir sıra üstünlüklərə malikdir və prinsipcə

digər yüksək effektiv polimerlərin nukleofil aromatik əvəzlənmə üsulu ilə gedən polimerləşmə reaksiyalarında da tətbiq oluna bilər [142]. Poli(fenilen sulfid sulfon)-un sintezi İM iştirakında 2017-ci ildə həyata keçirilmişdir [169].

6.3.4. İon maye mühitində poliarilefirketonların sintezi

Poliarilefirketonların (PAEK) İM mühitində sintezi barədə məlumatı ilk dəfə 1962-ci ildə ABŞ-ın Du Pont şirkətindən Bonner, Böyük Britaniyanın Imperial Chemical Industries şirkətindən isə Qudman vermişdir. Lakin sintez olunmuş bu birləşmələr çox aşağı molekulyar kütləli ilə xarakterizə olunmuşlar. 1979-cu ildə Imperial Chemical Industries şirkətindən Rouz və başqaları tərəfindən yüksək molekulyar kütləli poliarilefirketonların sintezinin təməli qoyulmuşdur. VICTREX® PEEK™ adı altında satılan bu məhsul satışa ICI şirkəti tərəfindən təqdim edilmişdir.

Poliarilefirketonlar yüksək termiki sabillik, mükəmməl mexaniki, termo-oksidləşdirici, müxtəlif şəraitlərdə kimyəvi davamlılıq və yüksək elektrik izolyasiya xüsusiyyətləri daxil olmaqla bir çox üstün xassələr nümayiş etdirirlər [170,171]. Poliarilefirketonların tətbiq sahələrinə avtomobil, aerokosmos, ortopediya və cərrahiyyə, kabel izolyasiyası və membran texnologiyaları, kimya sənayesi və s. kimi sahələr daxildir. Belə ki, poliarilefirketonlar metallara alternativ ola bilərlər.

Poliarilefirketonlar 2013-cü ildə “yaşıl kimya” proseslərində reaksiya mühiti kimi [i-pmim][PF₆] İM-nin iştirakında S_NAR (aromatik nukleofil əvəzlənmə) mexanizmi ilə sintez edilmişdir. Yüksək çıxımla sintez olunmuş PAEK-ların orta molekulyar kütləsi 10000-18000 q/mol arasında dəyişmişdir. Bundan əlavə, bisfenol A-nın İM-si ilə qarşılıqlı təsir reaksiyaları tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, bu PAEK-ın sintezinə güclü təsir göstərir [140]. Elə həmin il [bmim][Tf₂N] İM mühitində, 320 °C temperaturda, K₂CO₃ iştirakında 4,4'-dihalobenzofenonların hidroxilonla polikondensləşmə reaksiyaları əsasında poliefirfirketonlar (PEEK) sintez edilmişdir.

İM-də sintez olunan materiallar sənaye miqyasında həlledici mühitində istehsal olunan maddələrə analoq olsalar da, daha aşağı molekul kütləsi ilə xarakterizə olunurlar. [bmim][Tf₂N] PE-AK-ın sintezində xüsusi hazırlanmış İM-lərin tətbiqi gözlənilir, bu işə hazırda istifadə olunan həlledicilərin seçim diapazonunu genişləndirə bilər.

2014-cü ildən etibarən AMEA NKPI-nin “Funksional oligomerlər” laboratoriyasında M.C.İbrahimova və digərləri tərəfindən ion mayelərindən katalitik sistem və həlledici kimi istifadə etməklə alkil (C₁,C₄,C₈,C₁₀) akrilatların sintezi və polimerləşməsi sahəsində geniş tədqiqatlar aparılır. Sintez edilmiş turşu təbiətli İM katalitik sistemlər iştirakında ilk dəfə olaraq oktil- və desil metakrilatların yüksək çıxımla sintezi həyata keçirilmiş, qarışqa və sirkə turşusu əsasında, amin komponenti kimi morfolin, N-metilpirrolidon, di-, trietilamindən istifadə etməklə sintez olunmuş müxtəlif tərkib neytral təbiətli İM-dən həlledici mühit kimi istifadə etməklə metakril turşusunun metil-, butil-, oktil- və desil efirlərinin polimerləşmə prosesi tədqiq olunmuşdur.

Polimerləşmə prosesinə müxtəlif amillərin – İM həlledicinin təbiəti, monomərə nisbəti, temperatur, inisiatorun təbiəti və miqdarı, polimerləşmə müddətinin təsiri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, metakril efirlərinin İM mühitində polimerləşmə prosesi benzol mühitində polimerləşməyə nisbətən xeyli yüksəkdir və nisbətən yüksək molekul kütlə göstəricisi ilə xarakterizə olunurlar. Polimerləşmə prosesinin bəzi kinetik parametrlərinin tədqiqi nəticəsində İM mühitində aktivləşmə enerjisinin ($E=26.2$ KC/mol) benzol mühitində aktivləşmə enerjisinə ($E=34,87$ KC/mol) nisbətən 1.33 dəfə aşağı olduğu müəyyən edilmişdir.

Sistemli tədqiqatlar əsasında müəyyən olunmuşdur ki, İM polimerlərin sintez reaksiyalarında istifadə olunan ənənəvi həlledicilərə effektiv alternativ ola bilər. İM, polimerlərin yüksək çıxımı ilə yanaşı onun molekul kütləsini tənzimləməyə imkan verir və prosesin ekoloji cəhətdən əlverişli olub, həlledicinin dəfələrlə istifadəsini təmin edir.

Sintez edilmiş polimer və birgə polimerlərin örtükəmələgətirici tərkib hissə, sintetik yağlara antimikrob xassəli və ya özlülük aşqarı kimi effektiv olduqları göstərilmişdir [172-182].

6.3.5. İon maye mühitində yüksək molekullu birləşmələrin mikrodalğalı şüa təsiri altında sintezi

Mikrodalğa, tezliyi 300 MHz-dən 300 QHz-ə qədər olan radiasiya xarakterli, kimyəvi reaksiyalar üçün isə adətən 2450 MHz olan elektromaqnit dalğa növüdür. Mikrodalğalı (MD) şüalanma müəyyən bir sistem üçün reaksiya sürətini artırır və qısa müddət ərzində tamamlaya bilər. Belə ki, MD şüalanma qeyri-ənənəvi enerji mənbəyi kimi polimerləşmə prosesi daxil olmaqla üzvi kimya sahəsində praktiki əhəmiyyət kəsb edən texnologiyadır. İM-ləri yüksək ion keçiriciliyi və polyarlaşma qabiliyyətinə malik olduqları üçün polimerləşmə prosesində mikrodalğa absorbsiya agentini kimi istifadə olunur.

Mallakpourun tədqiqat qrupu bu sahədə geniş tədqiqatlar aparmış və 2007-ci ildə MD şüalanma altında, 1,3-diallilimidazoliumbromid İM-si və tetrabutylammonium bromid iştirakında poli(karbamid uretan)ların (PKU) sintez prosesini tədqiq edərək yüksək çıxımla, xarakteristik özlülüğü 0,21-0,46 dL/q olan polimer məhsulların alınmasını həyata keçirmişdir. Bu PKU-lar üzvi həlledicilərdə asanlıqla həll olurlar [183]. Adi qızdırılma ilə müqayisədə mikrodalğalı şüalanmanın köməyi ilə aparılan sintez daha yüksək çıxım və daha təmiz məhsul alınmasını təmin edir. Bu səbəbdən son zamanlar yüksək effektiv polimerlərin, xüsusilə poliamidimidlərin, sintezində MD şüalanma üsulundan istifadə edilir. Tetrabutylammonium bromid İM iştirakında MD şüalanma şəraitində sintez olunmuş poli(uretan imid)lər (PUİ) termiki stabil olmaqla yanaşı müxtəlif üzvi həlledicilərdə yaxşı həllolma qabiliyyəti göstərmişlər. Alınmış polimerlər bioloji aktiv və bio-parçalanan birləşmələr kimi təsnif edilmişdir [184].

2012-ci ildə MD şüalanma altında, tetrabutylammonium bromid tərkibli İM iştirakında, 2-(3,5-diaminofenil)-benzimidazoliumbromid

zol aromatik diamin ilə bir neçə aminturşu əsaslı xiral ditiurşuların polimerləşmə reaksiyaları həyata keçirilmiş və xiral nanoquruluşlu poliamid imidlər sintez edilmişdir. Yüksək çıxımla sintez olunmuş poliamid imidlər tərkibində 40-80 nm nanoölçülü hissəciklər olan nanoquruluşlu amorf polimerlər olub, üzvi həlledicilərdə həllolma və 0.40-0.52 dL/qv intervalında xarakteristik özlülük göstəricisi ilə xarakterizə olunurlar [185]. Tetrabutillammoniumbromid tərkibli İM-si və kondensləşdirici maddə kimi trifenilfosfat iştirakında, MD şüalanma altında, yan zəncirində hidrosifenil manqaları saxlayan xiral poliamidimid nanoquruluşlar alınmışdır. Bu nanoquruluşlu poliamidimidlər nanohissəcikləri 66-78 nm, xarakteristik özlülüğü 0.32- 0.49 dL/qv olan amorf polimerlərdir [186]. Dielektrik sabiti azaldılmış, siloksan əlaqələri ilə modifikasiya edilmiş, həll oluna bilən, termiki stabil PAİ-lərin sintezi, tetrabutillammonium bromid, tetrabutilfosfonium bromid və 1-butil-3-metilimidazolium xlorid ([bmim][Cl]) iştirakında, MD şüalanma altında həyata keçirilmişdir [187].

6.3.6. İon maye mühitində qeyri üzvi maddələrin sintezi

İM-nin seolitlər və koordinasiya polimerləri kimi qeyri-üzvi maddələrin sintezində istifadəsi xüsusi maraq kəsb edir [170,171,183-185]. İM-lərin aşağı buxar təzyiqi və yüksək termiki sabillik kimi xüsusiyyətləri yüksək temperaturda aparılan reaksiyalar üçün əhəmiyyət kəsb edir. Burada İM-nin həm həlledici, həm də quruluş istiqamətləndirici vasitə kimi rolu maraq doğurur. İM-lərdən istifadə etməklə aparılan belə sintetik reaksiyalara ionotermal sintez deyilir. İM-nin bu ikili – həlledici/daşıyıcı xassəsi, həlledici kimi suyun iştirak etdiyi hidrotermal sintezdə müşahidə olunmur, belə ki, bu halda əlavə quruluş istiqamətləndirici agentin istifadəsi tələb olunur [184]. Bununla yanaşı, ionotermik sintez zamanı İM-də az miqdarda suyun olması arzuolunan quruluşa nail olmaq üçün əhəmiyyət kəsb edə bilər.

Bir sıra kobalt əsaslı koordinasiya olunmuş polimerlərin sintezində $[C_2mim]Br$ hidrofil İM başlanğıc maddələrin yüksək dərəcədə həllolmasını və arzu olunan polimer karkasın yaranmasını təmin edə bilər. Müqayisədə $[C_2mim][NTf_2]$ hidrofob İM həllolmanı azaldır və proses arzu olunan məhsulun aşağı çıxımla alınması ilə nəticələnir [187]. Bundan əlavə, İM qarışıqlarında məhsulun selektivliyi istənilən təmiz İM-nin seçiciliyindən fərqlənir.

Qeyri-üzvi sintezdə İM-lərin istifadəsinin əlavə bir üstünlüyü, duzların qarışdırılması və ya əlavə funksional qrupların daxil edilməsi yolu ilə həllolma kimi xüsusiyyətləri tənzimləmək qabiliyyətidir. Məsələn, $[C_4mim][OH]_{0.65}Br_{0.35}$ kimi iki aniondan ibarət bircə qarışıq silisium kimi qeyri-üzvi maddələrin həllolma qabiliyyətini artırır [188]. İM-dən həmçinin batareyalar və superkondensatorlar üçün katod materiallarının hazırlanması məqsədilə aparılan ionotermik sintezdə istifadə edilmişdir [172].

Li və digərləri $[C_4mim][BF_4]$ iştirakında $FeF_3 \cdot 3H_2O$ -nun dehidratlaşdırılması yolu ilə flüorun açıq karkaslı $FeF_3 \cdot 0.33H_2O$ birləşməsinin ionotermik sintezinə dair yeni – “yuxarıdan aşağı” yanaşmasını nümayiş etdirmişlər [189]. Bu proses başlanğıc materialda oktaedrik Fe zəncirləri mövcud olduğu üçün “yuxarıdan aşağı” adlandırılır. Bu prosesdə İM-nin istifadə üstünlüyü 100%-li çevrilməyə nail olunmasıdır.

6.4. İon mayeləri yüksək effektiv polimerlərin fiziki emalında qatqı kimi

Yüksək effektiv polimerlərin (YEP) polimerləşmə üsulu ilə hazırlanması prosesində İM-nin funksiyası yalnız reaksiya mühiti olmaqla məhdudlaşmır. İM-lərin YEP-lərlə qarışdırılması, alınmış qarışıqların xassələrinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərə bilər [190]. Nəticədə İM-lər membran, mikrokapsul, elektrolit nanokompozit və sürtkü materialı, polimer materiallarının komponentləri, plastifikatorlar, məsaməli maddələr və s. kimi sahələrdə geniş tətbiq tapmışlar.

Membran. İM daşıyıcı materiallar əsas iki xüsusiyyətə malikdir. Birincisi, İM-lər matrissa ilə, yəni, polimerlər, qeyri-üzvi səthlər və ya hissəciklərlə kovalent şəkildə əlaqələnmiş olur. Bu cür sistemlərdə İM-lərin xassələri müəyyən dərəcədə dəyişsə də, əsas xüsusiyyətlər saxlanılır. İkincisi, İM-lər qarışığın tərkib hissəsi olaraq polimer membran, məsaməli matris, hissəcik və ya həcmli materialda həll edilir və ya hopdurulur. Belə olan halda da İM-nin xassələri saxlanılır [191].

Son illərdə İM daşıyıcı membranlar qaz ayırma, elektrolit, proton mübadiləsi və s. tətbiq sahələri ilə əlaqədar böyük marağa səbəb olmuşlar. İlk əvvəl 1-n-alkil-3-metilimidazolium (n-butil, n-oktil və n-desil) kationu əsaslı İM-lərinin PF_6^- və ya BF_4^- anionları ilə birlikdə istifadə edilə biləcəyi barədə məlumat verilməmişdi. Bu İM-lərin polivinilidenflüorid (PVDF) membranı üzərində immobilizasiyası, üçlü aminlərlə müqayisədə ikili aminlər üçün olduqca yüksək dərəcədə seçici daşınmanı təmin edir [192]. Daha sonralar, PVDF/İM kompozit membranları hazırlanmış, [emim][Tf₂N] və PVDF əsasında hazırlanmış membran CO_2/N_2 qarışığının ayrılması üçün daşıyıcı kimi tətbiq edilmişdir [193].

Polisulfon daşıyıcıları ilə hazırlanan daşıyıcı ion maye membranlar yüksək temperaturlarda belə CO_2/He , CO_2/CH_4 və CO_2/N_2 kimi qaz qarışıqlarından CO_2 -nin ayrılmasında [194-196], poliefir-sulfon daşıyıcıları ilə hazırlanmış İM membranlar isə SO_2 və CO_2 qazlarının ayrılmasında istifadə olunurlar [197-202]. İon mübadiləsi və anti bioloji çirklənmə xassələrinə malik poliefirsulfon membranların Brensted turşulu İM-lərin ikiqat əlaqələnmə reaksiyaları ilə səthə immobilizasiyası ilə hazırlanması üsulu məlumdur [203].

Mikrokapsul. 2007-ci ildə iki mərhələli mikromaye axıcı yanaşma üsulu ilə tərkibində [bmim][PF_6] ion mayesi olan mono-dispers mikrokapsullar hazırlanmışdır. Dəlikli PSF mikrokapsullar 30.8% kapsul əmələgətirmə qabiliyyəti göstərmişdir [204]. Tərkibində [bmim][PF_6] olan polisulfon-(PSF) mikrokapsulları 29% kapsul əmələgətirmə qabiliyyətinə malik süspenzi-

yalı dispersiyanın püskürdülməsi ilə hazırlanmışdır [205]. Bundan əlavə tərkibində [bmim] [Tf₂N] İM kimi kiçik ölçülü (10 µm-dən kiçik) sürtkü maddəsi saxlayan politetraflüoretin mikrokapsulların alınma üsulu da məlumdur [206].

Elektrolit. Hazırda gelvari polimer elektrolitlər və bərk polimer elektrolitlər geniş şəkildə tətbiq edilir [208-215]. [emim][Tf₂N] İM və həll olmuş sulfonatlı poliimiddən (SPI) ibarət olan polimer elektrolitlər yüksək ion keçiriciliyi və mexaniki möhkəmlik göstərmişlər [207]. [bmim][BF₄] daxil olmaqla, PVDF-HFP/PMMA–poliviniliden flüorid/heksaflüorpropilen/polimetilmetakrilat qarışığı əsasında litium-ion batareyaları üçün mikroməsaməli gel polimer elektrolit istehsal edilmişdir [216].

Bərk polimer elektrolitlər poli(viniliden-flüoridtriflüoretin) və N,N,N-trimetil-N-(2-hidroksietil)ammonium bis(triflüorometilsulfonil)imid ([N₁₁₁₂(OH)] [Tf₂N]) tərkibli İM-dən istifadə etməklə enerjini depolama məqsədi ilə hazırlanmışdır [217]. Poliviniliden-flüorid+heksaflüorpropilendən ibarət matrissaya daxil edilmiş aşağı özlülüyə malik İM (1-etil-3-metilimidazolium disianamid) əsasında İM-polimer elektrolit örtüyü hazırlanmışdır. Bu tərkiblər yüksək keçiricilik nümayiş etdirmiş və PVDF-HFP + 25% İM-nin maksimum keçiriciliyi 10⁻³ S/sm təşkil etmişdir [218,219].

Nanokompozit. Son illərdə çoxsaylı karbon nanoboruları yüksək effektiv polimer və İM tərkib polimer kompozitlərdə böyük maraq doğurur. Karbon nanoboruları qıvrılmış qrafen təbəqələrdən ibarət olub, polimer kompozitlər üçün elektron, keçirici və gücləndirici doldurucu kimi istifadə edilə bilər. Belə ki, çoxsaylı karbon nanoboruları nanoölçülü diametrə malik olmaqla yüksək mexaniki və elektrik keçiriciliyi nümayiş etdirirlər. Sənaye miqyaslı çoxsaylı karbon nanoborular və [bmim][PF₆] ibarət olan PEİ (polietilenimin) nanokompozitlər hazırlanmış, aviasiya və elektronika sənayesində tətbiqə tövsiyə edilmişdir. Diferensial funksiyaya malik Pİ və PEİ nanokompozitlər mikrodalğalı karbon nanoborular və İM polimerlər əsasında hazırlanmışdır [220,221].

PVDF-in kristal quruluşu $[C_{16}mim][Br]$ kimi uzun alkil zəncirli fraqmentlərə malik İM çoxlaylı karbon nanoborulardan istifadə etməklə modifikasiya edilmiş və kompozitlərin kristallaşma kinetikasi araşdırılmışdır [222,223]. Çoxlaylı nanoborular və İM ərintilərinin qarışığı əsasında bir sıra PVDF kompozitlər hazırlanmışdır. PVDF və İM homopolimer əsasında nanokompozitlərin hazırlanma prosesi nanoquruluşlu polimer kompozitlər üçün yeni sintez istiqaməti kimi qəbul edilmişdir. PVDF, elektrik keçirici texniki karbon və 1-vinil-3-etilimidazolium tetraflüorborat $[VEİM][BF_4]$ tipli İM əsasında dielektrik nanokompozitlər ərintilərin qarışdırılması və elektron şüalanma üsulları ilə hazırlanmışdır [224].

Nanoquruluşlu poliamid imidlər (PAİ), yaşıl həlledici mühit kimi tetrabutylammonium bromid (TBAB) iştirakında 4,4'-metilen-bis(3-xlor-2,6-dietil trimellitimidobenzol)un 3,5-diamino-N-(4-hidro-oksifenil)benzamid ilə pilləli polimerləşməsi üsulu ilə hazırlanmışdır. Daha sonra məhlulların qarışdırılması ilə amin turşusu ilə funksionallaşdırılmış çoxlaylı karbon nanoborular/PAİ nanokompozitlər hazırlanmışdır [155].

Sürtkü yağı. 2012-ci ildə İM və yüksək effektiv polimerlər əsasında yüksək keçiricilik nümayiş etdirən sürtkü yağları 1-oktil-3-metilimidazolium heksaflüorfosfat ($[omim][PF_6]$) (LP108) və 1-oktil-3-metilimidazolium tetraflüorborat ($[omim][BF_4]$) (LB108) baza yağı və politetraflüoretilen (PTFE)-dən qatılaşdırıcı kimi istifadə etməklə hazırlanmışdır [225].

1-heksil-3-metilimidazoliumtetraflüorborat ($[hmim][BF_4]$) və 1-heksil-3-metilimidazolium bis(triflüormetilsulfonyl)amid ($[hmim][Tf_2N]$) əsasında da elektrik keçirici sürtkü yağları hazırlanmış və bu yağların elektrik keçiriciliyi və triboloji göstəriciləri öyrənilmişdir [226,227]. Müxtəlif tərkibli İM-lərdən istifadə etməklə müxtəlif növ keçirici sürtkü yağlarının alınması göstərilmişdir [228].

İM-nin YEP-lərlə qarışdırılması nəticəsində əldə edilən materiallara tərkibində PTFE saxlayan və İM ibarət mərmər şarlar

[229], [bmim] [Tf₂N] poliamidimid tərkibli liflər [230], İM ilə örtülmüş PTFE borusu [231], PVDF və [bmim] [Tf₂N]-dən ibarət elektroaktiv elektrospun liflər və s. aiddir [232]. İM-nin polimerlərlə qarışdırılması nəticəsində alınan yüksək effektiv materiallardan ən çox imidazol, PF₆⁻, Tf₂N⁻ əsaslı İM-lər tətbiq tapmışlar [233,234]. Bu sırada ən çox məlum olanlar isə PVDF, PSF və Pİ-dir [235-238].

Beləliklə, İM-lərin geniş miqyaslı tətbiq sahələri əsasən onun yenidən regenerasiya oluna bilməsi nəticəsində yüksək dərəcədə səmərəli, iqsadi cəhətdən sərfəli olması ilə müəyyən edilir və “yaşıl” kimya texnologiyalarının yaradılmasında böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Stoimenovski J., MacFarlane D.R., Bica K., Rogers R.D. Crystalline vs. ionic liquid salt forms of active pharmaceutical ingredients: a position paper // *Pharm. Res.* –2010. – Vol.27. –№ 4. –P. 521–526.
2. Shamshina J.L., Kelley S.P., Gurau G., Rogers R.D. Chemistry: develop ionic liquid drugs // *Nature (London, U. K.)*. –2015. –Vol. 528. –№ 7581. –P.188–189.
3. Smiglak M., Pringle, J.M., Lu, X. *et al.* Ionic liquids for energy, materials, and medicine // *Chem. Commun.* –2014. – Vol. 50. –№66. –P. 9228–9250.
4. Wang, H., Gurau, G., and Rogers, R.D. *Structures and Interactions of Ionic Liquids* Structure and bonding // Berlin, Germany. –2014. –Vol. 151. –P. 79–105.
5. Zhang, Q., Hua, Y., Xu, C. *et al.* Non-haloaluminate ionic liquids for low-temperature electrodeposition of rare-earth metals //A review. *J. Rare Earths*, –2015. –Vol. 33. –№10. –P.1017–1025.
6. MacFarlane D.R., Forsyth M., Howlett P.C. *et al.* Ionic liquids and their solid-state analogues as materials for ener-

- gy generation and storage // *Nat. Rev. Mater.* –2016. –Vol. 1. –№1. – P.15.
7. MacFarlane D.R., Tachikawa N., Forsyth M. *et al.* Energy applications of ionic liquids // *Energy Environ. Sci.* –2014. –Vol.7. –№1. –P. 232–250.
 8. Abbott A.P., Dalrymple I., Endres F., Macfarlane D.R. *Electrodeposition from Ionic Liquids.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008. P. 1–13.
 9. Morris R.E. Ionothermal synthesis-ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline materials // *Chem. Commun.* –2009. –Vol. 21. –P.2990–2998.
 10. Kang X., Sun X., Han B. Synthesis of functional nanomaterials in ionic liquids // *Adv. Mater.* Weinheim Ger. – 2016. –Vol. 28. –№6. –P.1011–1030.
 11. Payagala T., Armstrong D.W. Chiral ionic liquids: a compendium of syntheses and applications (2005-2012) // *Chirality.* –2012. –Vol. 24. –№ 1. –P.17–53.
 12. Parvulescu V.I., Hardacre C. Catalysis in Ionic Liquids // *Chem. Rev.* –2007. –Vol.107. –№ 6. – P. 2615–2665.
 13. Hallett J.P., Welton T. Room-temperature ionic liquids: solvents for synthesis and catalysis // *Chem. Rev.* Washington, DC, U. S. –2011. –Vol.111. –№5. –P. 3508–3576.
 14. Steinrueck H.P., Wasserscheid P. Ionic liquids in catalysis // *Catal. Lett.* –2015. –Vol. 145. – № 1. –P. 380–397.
 15. Fox E.B., Visser A.E., Bridges N.J. Amoroso J.W. Thermophysical properties of nanoparticle-enhanced ionic liquids (NEILs) heat-transfer fluids // *Energy Fuels.* –2013. –Vol. 27.–№ 6. –P.3385–3393.
 16. Lopez-Gonzalez, D., Valverde J.L., Sanchez P.Sanchez-Silva,L. Characterization of different heat transfer fluids and degradation study by using a pilot plant device operating at real conditions // *Energy* (Oxford, U. K.). –2013. – Vol. 54. –P. 240–250.

17. Zhang Q., Shreeve J.N.M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry // *Chem. Rev.* Washington, DC, U. S. –2014. – Vol.114. –№ 20. –P. 10527–10574.
18. Kondo Y., Koyama T., Sasaki S. “Tribological Properties of Ionic Liquids” // *Ionic Liquids New Aspects Future.* –2013. P.–127–141.
19. Somers A.E., Biddulph S.M., Howlett, P.C. *et al.* A comparison of phosphorus and fluorine containing IL lubricants for steel on aluminium // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2012. –Vol. 14. –№22. –P.8224–8231.
20. Li, H., Cooper, P.K., Somers, A.E. *et al.* Ionic liquid adsorption and nanotribology at the silica-oil interface: hundred-fold dilution in oil lubricates as effectively as the pure ionic liquid // *J. Phys. Chem. Lett.* –2014. –Vol.5. –№ 23. –P. 4095–4099.
21. Rehman, A. and Zeng, X. Ionic liquids as green solvents and electrolytes for robust chemical sensor development // *Acc. Chem. Res.* –2012. –Vol. 45. –№ 10. –P.1667–1677.
22. Baker S.N., Mc Carty, Bright T.A. *et al* // *Ionic Liquids in Chemical Analysis*, CRC Press. –2009. –P.99–137.
23. Passerini S., Montanino M., Appetecchi G.B. Lithium Polymer Batteries based on Ionic liquids // *Polymers for Energy Storage and Conversion.* –2013.–P. 53–101.
24. Osada I., De Vries H., Scrosati B., Passerini S. Ionic-liquid-based polymer electrolytes for battery applications // *Angew. Chem., Int. Ed.* –2016. –Vol. 55. –№2. –P.500–513.
25. Armand M.B., Bruce P.G., Forsyth M. *et al.* *Energy Materials*, John Wiley & Sons, Ltd. 2011. P. 1–31.
26. Mecerreyes D. Applications of ionic liquids in polymer science and technology. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg . 2015, P. 320-327.
27. Dai Z., Noble R.D., Gin D.L. *et al.* Combination of ionic liquids with membrane technology: a new approach for CO₂ separation // *J. Membr. Sci.* –2016 –P. 1–20.

28. Diaz M., Ortiz A., Ortiz I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells // *J. Membr. Sci.* –2014, –P.379–396.
29. Yasuda T., Watanabe. M. Supported Ionic Liquids. –2014. – P. 407–418.
30. Marr P.C., Marr A.C. Ionic liquid gel materials: applications in green and sustainable chemistry // *Green Chem.* –2016. – Vol.18. –№ 1. –P.105–128.
31. Shaplov A.S., Marcilla R., Mecerreyes D. Recent advances in innovative polymer electrolytes based on poly(ionic liquid)s // *Electrochim. Acta.* – 2015. –Vol. 175. – P.18–34.
32. Yuan J., Mecerreyes D., Antonietti M. Poly(ionic liquid)s: an update // *Prog. Polym. Sci.* –2013. –Vol. 38. –№7. – P.1009–1036.
33. Fujie K., Kitagawa. H. Ionic liquid transported into metal-organic frameworks // *Coord. Chem. Rev.* –2016. –Vol.307. –P.382–390.
34. Schwieger W., Selvam T., Klumpp M., Hartmann M. Porous Inorganic Materials as Potential Supports for Ionic Liquids. Supported Ionic Liquids. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.2014. P.37–74.
35. Steinrueck H.P., Libuda J., Wasserscheid P. *et al.* Surface science and model catalysis with ionic liquid-modified materials // *Adv. Mater.* Weinheim, Germany. –2011. –Vol. 23. –P.2571–2587.
36. Singh M.P., Singh R.K., Chandra S. Ionic liquids confined in porous matrices: physicochemical properties and applications // *Prog. Mater Sci.* –2014, –Vol. 64. –P. 73–120.
37. Hayes R., Warr G.G., Atkin R. Structure and nanostructure in ionic liquids // *Chem. Rev.* –2015. –Vol. 115. –№13. –P. 6357–6426.
38. Schulz, P.S. Spectroscopy on Supported Ionic Liquids. Supported Ionic Liquids, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2014. P. –177–190.

39. Sun P. and Armstrong, D.W. Ionic liquids in analytical chemistry // *Anal. Chim. Acta.* – 2010. –Vol.66. – № 1. – P.1–16.
40. Apryll M.S. Ionic Liquids in Chemical Analysis. CRC Press. 2008. P.167–183.
41. Jared L.A. Ionic Liquids in Chemical Analysis, CRC Press, 2008. P.139–165.
42. Weber C.C, Masters A.F, Maschmeyer T. Structural features of ionic liquids: Consequences for material preparation and organic reactivity // *Green Chemistry.* –2013. – Vol.15. –№10. –P.2655-2679.
43. Kubisa P. Ionic liquids as solvents for polymerisation processes-Progress and challenges // *Progress in Polymer Science.* –2009. –Vol.34. –№.12. –P.1333-1347.
44. Gunaratne H.Q.N., Langrick C.R, Puga A.V, et al. Production of polyetheret herketone in ionic liquid media // *Green Chemistry.*–2013. –Vol.15. –№ 5. – P.1166-1172.
45. Earle MJ., Esperan AJSS, Gilea M.A, et al. The distillation and volatility of ionic liquids // *Nature.* –2006. –Vol.439. – № 7078. –P.831-834.
46. Kamlet M.J., Taft R.W. The solvatochromic comparison method. I. β -scale of solvent hydrogen-bond acceptor (HBA) basicities // *J. Am. Chem. Soc.* –1976. –Vol.98. –№ 2. –P.377–383.
47. Abbasov V.M., Talıbov A.H., Əfəndiyeva L.M. İon mayeləri sintezdə.II cild. // Bakı ş.Kövsər nəşriyyat. 2014.375 s. S.94-96
48. Eyckens D.J., Demir B., Walsh T.R. *et al.* Determination of Kamlet–Taft parameters for selected solvate ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2016. –Vol.18. –№19. – P.13153–13157.
49. Ab Rani, M.A., Brant A., Crowhurst L. *et al.* Understanding the polarity of ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2011. –Vol.13. –№37. –P.16831–16840.

50. Crowhurst L., Falcone R., Lancaster, N.L. *et al.* Using Kamlet–Taft solvent descriptors to explain the reactivity of anionic nucleophiles in ionic liquids // *J. Org. Chem.* –2006. – Vol.71. –№23. –P.8847–8853.
51. Douglas R. Macfarlane, Mega K. Pringle J. M. *Fundamentals of Ionic Liquid.* Wiley-VCH Verlag GmbH&Co.KGAA. –2017. –P.1-258.
52. F.İ.Səmədova. Neft yağlarının istehsalı proseslərinin nəzəri əsasları. Bakı, Elm nəşriyyatı. 1992.180 səh.
53. Anderson J.L., Armstrong D.W. High-stability ionic liquids. A new class of stationary phases for gas chromatography // *Anal. Chem.* –2003. –Vol.75. – № 18. –P.4851–4858.
54. Mokhtar S.U., Chin, S.T., Vijayaraghavan R. *et al.* Direct ionic liquid extractant injection for volatile chemical analysis - a gas chromatography sampling technique // *Green Chem.*–2015. –Vol.17. –№ 1. –P.573–581.
55. Bara J.E., Carlisle T.K., Gabriel C.J. *et al.* Guide to CO₂ separations in imidazolium-based room-temperature ionic liquids // *Ind. Eng. Chem. Res.* –2009. –Vol. 48. –№6. – P.2739–2751.
56. Finotello A., Bara J.E., Camper D., Noble R.D. Room-temperature ionic liquids: temperature dependence of gas solubility selectivity // *Ind. Eng. Chem. Res.* –2008. – Vol.47. –№ 10. –P.3453–3459.
57. Lei Z., Dai, C., and Chen, B. Gas solubility in ionic liquids // *Chem. Rev.* –2014. –Vol.114. –№ 2, –P.1289–1326.
58. Dai, Z., Noble, R.D., Gin, D.L. *et al.* Combination of ionic liquids with membrane technology: a new approach for CO₂ separation // *J. Membr. Sci.* –2016.–Vol.49. –P. 1–20.
59. Anderson J.L., Dixon J.K., Brennecke J.F. Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide: comparison to other ionic liquids // *Acc. Chem. Res.* –2007. – Vol.40. –№ 11. –P.1208–1216.

60. Smiglak M., Pringle, J.M., Lu, X. *et al.* Ionic liquids for energy, materials, and medicine // *Chem. Commun.* –2014. – Vol.50. –№66. –P.9228–9250.
61. Mumford K.A., Pas, S.J., Linseisen, T. *et al.* Evaluation of the protic ionic liquid, N,N-dimethyl-aminoethylammonium formate for CO₂ capture // *Int. J. Greenhouse Gas Control.* –2015. –Vol.32. –P.129–134.
62. Simons T.J., Verheyen, T., Izgorodina, E.I. *et al.* Mechanisms of low temperature capture and regeneration of CO₂ using diamino protic ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2016. –Vol.18. –№ 2. –P.1140–1149.
63. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Абдуллаева Ф.М. и др. Сорбция диоксида углерода ионно-жидкостным мономером-2-метакрилоксиэтилдиетиламмоний хлоридом и полимерами на его основе // *Химия в интересах устойчивого развития.* –2017. –№.25. –С.179-184.
64. Swatloski R.P., Spear S.K., Holbrey J.D., Rogers R.D. Dissolution of cellulose with ionic liquids // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. –Vol.124. –№ 18. –P. 4974–4975.
65. Shimo M., Abe M., Ohno H. Functional comparison of polar ionic liquids and onium hydroxides for chitin dissolution and deacetylation to chitosan // *ACS Sustainable Chem. Eng.* –2016. –Vol. 4. –№7. –P.3722–3727.
66. Tan S.S.Y., MacFarlane D.R., Upfal J. *et al.* Extraction of lignin from lignocellulose at atmospheric pressure using alkylbenzene-sulfonate ionic liquid // *Green Chem.* –2009. – Vol. 11. –№ 3. –P.339–345.
67. Shen X., Berton P., Shamshina J.L., Rogers R.D. Preparation and comparison of bulk and membrane hydrogels based on Kraft- and ionic-liquid-isolated lignins // *Green Chem.* – 2016. –Vol.18. –№20. –P.5607–5620.
68. Idris A., Vijayaraghavan R., Rana U.A. *et al.* Dissolution of feather keratin in ionic liquids // *Green Chem.* –2013. – Vol.15. –№ 2. –P.525–534.

69. Idris A., Vijayaraghavan, R., Patti, A.F., and MacFarlane, D.R. Distillable protic ionic liquids for Keratin dissolution and recovery // *ACS Sustainable Chem. Eng.* –2014. –Vol. 2. –№7. –P. 1888–1894.
70. Welton T. Ionic liquids in catalysis // *Coordination Chemistry Reviews.* –2004. –Vol.248. –№21–24. –P. 2459–2477.
71. Chakraborti A. K, S. R. Roy. On catalysis by ionic liquids // *Journal of the American Chemical Society.* –2009. – Vol.131. –№20. –P. 6902–6903.
72. Li X, Zhao D., Fei Z. Wang L. Applications of functionalized ionic liquids // *Science in China, Series B: Chemistry.* –2006. –Vol. 49. –№ 5. –P. 385–401.
73. Zhao D., Wu M., Kou Y., Min E. Ionic liquids: applications in catalysis // *Catalysis Today.* –2002. –Vol.74. –№1-2. – P.157–189.
74. Parvulescu V.I., Hardacre C. Catalysis in ionic liquids // *Chemical Reviews.* –2007. –Vol.107. –№6. –P. 2615–2665.
75. Fei Z., Geldbach T. J., Zhao D., P. J. Dyson. From dysfunction to bis-function: on the design and applications of functionalised ionic liquids // *Chemistry A: European Journal.* – 2006. –Vol.12. –№ 8. –P. 2122–2130.
76. Greaves T.L., Drummond.C.J. “Protic ionic liquids: properties and applications // *Chemical Reviews.* –2008. – Vol.108. –№1. – P. 206–237.
77. He L. Tao G. H., Liu W. S., Xiong W., Wang T., Kou Y. One-pot synthesis of Lewis acidic ionic liquids for FriedelCrafts alkylation // *Chinese Chemical Letters.* –2006. –Vol.17. –P. 321–324.
78. Dong F., Jian C., Kai G., Qunrong S., Zuliang L. Synthesis of coumarins via pechmann reaction in water catalyzed by acyclic acidic ionic liquids // *Catalysis Letters.*–2008. – Vol.121. –№3-4. –P.255–259.
79. Qiao K., Yokoyama C. Koch carbonylation of tertiary alcohols in the presence of acidic ionic liquids // *Catalysis Communications.* –2006. –Vol. 7. –№. 7. –P. 450–453.

80. Pousse G., Cavelier F. L., Humphreys L., Rouden J., Blanchet J. Bronsted acid catalyzed asymmetric aldol reaction: a complementary approach to enamine catalysis // *Organic Letters*. – 2010. – Vol.12. – №.16. – P.3582–3585.
81. X. B. Liu, M. Lu, T. T. Lu, and G. L. Gu. Functionalized ionic liquid promoted aza-michael addition of aromatic amines // *Journal of the Chinese Chemical Society*. – 2010. – Vol.57. – № 6. – P.1221– 1226.
82. Turgis R., Estager J., Draye M., Ragaini V., Bonrath W. J.-M. Lev' eque. Reusable task-specific ionic liquids for a clean - Caprolactam synthesis under mild conditions // *Chem Sus Chem*. – 2010. – Vol. 3. – №12. – P.1403–1408.
83. J. Shen, H. Wang, H. Liu, Y. Sun, and Z. Liu. Bronsted acidic ionic liquid as dual catalyst and solvent for environmentally friendly synthesis of Chalcone // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – Vol.280. – №.1-2. – P.24–28.
84. Chaskar A. C., Bhandari S. R., Patil A. B., Sharma O. P., Mayeker S. “Solvent-free oxidation of alcohols with potassium persulphate in the presence of bronsted acidic ionic liquids. // *Synthetic Communications*. – 2009. – Vol.39. – №2. – P.366–370.
85. Wang W., Shao L., Cheng W. J. Yang M. He. Koch carbonylation of tertiary alcohols in the presence of acidic ionic liquids // *Catalysis Communications*. – 2006. – Vol.7. – №. 7. – P.450–453.
86. Ruiz J. C. S., Campelo J. M., Francavilla M. et al. Efficient microwave-assisted production of furfural from C5 sugars in aqueous media catalysed by Bronsted acidic ionic liquids // *Catalysis Science & Technology*. – 2012. – Vol. 2. – №. 9. – P. 1828–1832.
87. Zhang L. M., Xian Y. He et al. A Bronsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols // *Bioresource Technology*. – 2009. – Vol.100. – №. 19. – P. 4368–4373.

88. Patil D., Chandam D., Mulik A. et al. Novel Brønsted acidic ionic liquid ([CMIM][CF₃COO]) prompted multicomponent hantzsch reaction for the eco-friendly synthesis of acridinediones: an efficient and recyclable catalyst // *Catalysis Letters*.–2014. –Vol.144. –№. 5. –P.949–958.
89. L. He, S. Qin, T. Chang, Y. Sun, J. Zhao. Geminal brønsted acid ionic liquids as catalysts for the mannich reaction in water // *International Journal of Molecular Sciences*. –2014. –Vol.15. –№.5. –P.8656–8666.
90. Zhang H., Xu F., Zhou X., Zhang G. C. Wang. A Bronsted acidic ionic liquid as an efficient and reusable catalyst system for esterification // *Green Chemistry*.–2007. –Vol. 9.–№.11. –P.1208–1211.
91. Das S., Rahman M., Kundu D., Majee A., Hajra A. Task-specific ionic-liquid-catalyzed efficient synthesis of indole derivatives under solvent-free conditions. *Canadian Journal of Chemistry*. –2010. –Vol.88. –№.2. –P.150–154.
92. Wang C., Zhao W. Li H. L. Guo. Solvent-free synthesis of unsaturated ketones by the Saucy-Marbet reaction using simple ammonium ionic liquid as a catalyst // *Green Chemistry*. –2009. –Vol.11. –№.6. –P. 843–847.
93. Brandt A., Grasvik J., Hallett J. P. Welton T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids // *Green Chemistry*. –2013. –Vol.15. –№.3. –P.550–583.
94. Brandt A., M. J. Ray, T. Q. To, Leak D. J., Murphy R. J., Welton T. Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquid-water mixtures // *Green Chemistry*. – 2011.–Vol.13.–№.9. –P.–2489–2499.
95. Amarasekara A. S., Owereh O. S. Hydrolysis and decomposition of cellulose in bronsted acidic ionic liquids under mild conditions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. –2009. –Vol.48.–№.22. –P.10152–10155.
96. Li C. Zhao Z. K.. Efficient acid-catalyzed hydrolysis of cellulose in ionic liquid // *Advanced Synthesis and Catalysis*. – 2007.–Vol.349. –№.11-12. –P. 1847–1850.

97. M. E. Zakrzewska, E. B. Lukasik, and R. B. Lukasik. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural—a promising bio-mass-derived building block // *Chemical Reviews*. –2011. –Vol.111. –P. 397–417.
98. Stahlberg T., Fu W., Woodley J.M., Riisager A. Synthesis of 5-(hydroxymethyl)furfural in ionic liquids: paving the way to renewable chemicals // *ChemSusChem*. –2011. –Vol. 4. –№ 4. –P. 451–458.
99. Ruiz J. C. S., Campelo J. M., Francavilla M. et al. Efficient microwave-assisted production of furfural from C5 sugars in aqueous media catalysed by Brønsted acidic ionic liquids // *Catalysis Science and Technology*. –2012. –Vol. 2. –P. 1828–1832.
100. Sun Z. M. Cheng H. Li et al. One-pot depolymerization of cellulose into glucose and levulinic acid by heteropolyacid ionic liquid catalysis // *RSC Advances*. –2012. –Vol.2. –№.24. –P.9058–9065.
101. Ren H., Zhou Y., Liu L. Selective conversion of cellulose to levulinic acid via microwave-assisted synthesis in ionic liquids // *Bioresource Technology*. –2013. –Vol.129. –P. 616–619.
102. Taheri A., C. Liu, B. Lai C. Cheng X. Pan. Y. Gu. Brønsted acid ionic liquid catalyzed facile synthesis of 3-vinylindoles through direct C3 alkenylation of indoles with simple ketones // *Green Chemistry*. –2014. –Vol.16. –№.8. –P. 3715–3719.
103. Garc'ia-Suarez E. J., Khokarale S. G., Van Buu O. N. R., Riisager F.A. “Pd-catalyzed ethylene methoxycarbonylation with Brønsted acid ionic liquids as promoter and phase-separable reaction media // *Green Chemistry*. –2014. –Vol. 16. –№.1. –P.161–166.
104. Titze-Frech K.N., Ignatiev M. U., Schulz P.S., Wasserscheid P. “Highly selective aromatic alkylation of phenol and anisole by using recyclable brønsted acidic ionic liquid systems // *European Journal of Organic Chemistry*. –2013. –№.30. –P.6961–6966.

105. Hajipour A. R., Rafiee F. "Basic ionic liquids: a short review // *Journal of the Iranian Chemical Society*. –2009. – Vol. 6. –№. 4. –P.647–678.
106. Ranu B.C., Banerjee S. Ionic liquid as catalyst and reaction medium. The dramatic influence of a task-specific ionic liquid, [bmIm]OH, in Michael addition of active methylene compounds to conjugated ketones, carboxylic esters, and nitriles // *Organic Letters*. –2005. –Vol.7. –№.14. –P.3049–3052.
107. Yang L., L. W., Xu W., Zhou L. Li, Xia C.G. Highly efficient aza-Michael reactions of aromatic amines and Nheterocycles catalyzed by a basic ionic liquid under solvent-free conditions // *Tetrahedron Letters*. –2006. –Vol.47. –№. 44. –P.7723–7726.
108. Zang H., Wang M., Cheng B.W., J. Song. "Ultrasound-promoted synthesis of oximes catalyzed by a basic ionic liquid [bmIm]OH // *Ultrasonics Sonochemistry*.–2009. – Vol.16.–№.3. –P. 301– 303.
109. Kowsari E.,M. Mallakmohammadi. "Ultrasound promoted synthesis of quinolines using basic ionic liquids in aqueous media as a green procedure," *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2011. –Vol.18. –P. 447–454.
110. Yavari I., Kowsari E. "Efficient and green synthesis of tetrasubstituted pyrroles promoted by task-specific basic ionic liquids as catalyst in aqueous media // *Molecular Diversity*. –2009. –Vol.13. –№.4. –P.519–528.
111. Deng Z., Guo J. L. Qiu Y. Zhou L. Xia, Yan F. "Basic ionic liquids: a new type of ligand and catalyst for the AGET ATRP of methyl methacrylate // *Polymer Chemistry*. –2012. –Vol. 3. –№. 9. –P. 2436–2443.
112. Wen L.R., Xie H.Y., M. Li, "A basic ionic liquid catalyzed reaction of benzothiazole, aldehydes, and 5,5-dimethyl-1,3-cyclohexanedione: efficient synthesis of tetrahydrobenzo[b]pyrans // *Journal of Heterocyclic Chemistry*. –2009. –Vol. 46. –№.5. –P. 954–959.

113. Xu J.M., Wu Q., Zhang Q.-Y., Zhang F., Lin X.F. “Basic ionic liquid as catalyst and reaction medium: a rapid and facile protocol for Aza-Michael addition reactions // European Journal of Organic Chemistry. –2007. –P.1798–1802.
114. L. Wang, H. Li, and P. Li, “Task-specific ionic liquid as base, ligand and reaction medium for the palladium-catalyzed Heck reaction // Tetrahedron. –2009. –Vol. 65. –№.1. –P. 364–368.
115. Yang Z. Z. Y. N., Zhao L. N. He, Gao J., Yin Z. S. “Highly efficient conversion of carbon dioxide catalyzed by polyethylene glycol-functionalized basic ionic liquids // Green Chemistry. –2012. –Vol.14. –№.2. –P.519–527.
116. Jiang T., Ma X., Zhou Y., Liang S., Zhang J., Han B., “Solvent-free synthesis of substituted ureas from CO₂ and amines with a functional ionic liquid as the catalyst // Green Chemistry. –2008. –Vol.10. –№.4. –P. 465–469.
117. Xu D.-Z., Liu Y., Shi S., Wang Y., “A simple, efficient and green procedure for Knoevenagel condensation catalyzed by [C4dabco][BF₄] ionic liquid in water // Green Chemistry. –2010. –Vol.12. –№. 3. –P. 514–517.
118. Gasanov A.H., Ayyubov I.H., Gurbanova F.S., Aliyeva S.T. Ionic liquids in the reaction of diene synthesis // Processes of Petrochemistry and oil refining. –2021. –Vol.22. –№.4. –P.506-518.
119. Yu F.L., Zhang R.L., Xie C.-X., Yu S.-T. “Synthesis of thermoregulated phase-separable triazolium ionic liquids catalysts and application for Stetter reaction // Tetrahedron. –2010. –Vol. 66. –№.47. –P.9145–9150.
120. Xu D. Z., Liu Y., Shi S., Wang Y. “Chiral quaternary alkylammonium ionic liquid [Pro-dabco][BF₄]: as a recyclable and highly efficient organocatalyst for asymmetric Michael addition reactions // Tetrahedron Asymmetry. –2010. –Vol. 21.–№.20. –P.2530–2534.
121. Maltsev O. V., Kucherenko A. S. α,α -Diarylprolinol-derived chiral ionic liquids: recoverable organocatalysts for

- the domino reaction between α,β - enals and N-protected hydroxylamines // *Tetrahedron Asymmetry*. –2010. – Vol.21. –№.21-22. –P.2659–2670.
122. Khan S.S., J. Shah, J. Liebscher, “Ionic-liquid tagged prolines as recyclable organocatalysts for enantioselective α -aminoxylations of carbonyl compounds // *Tetrahedron*. – 2011. –Vol.67. –№.10. –P.1812–1820.
123. Luo S., X.Mi, Zhang L., Liu S., Xu H., Cheng J.P. “Functionalized chiral ionic liquids as highly efficient asymmetric organo-catalysts for michael addition to nitroolefins // *Angewandte Chemie International Edition*. –2006. –Vol. 45. –P. 3093-3097.
124. Ni B., Zhang Q., Headley A.D. “Functionalized chiral ionic liquid as recyclable organocatalyst for asymmetric Michael addition to nitrostyrenes // *Green Chemistry*. –2007. –Vol. 9. –№. 7. –P.737–739.
125. Vasiloiu M. D., Rainer P., Gaertner C., Reichel C. “Basic chiral ionic liquids: a novel strategy for acid-free organocatalysis // *Catalysis Today*. –2013. –Vol.200. –№.1. –P. 80–86.
126. J. Li, X.-K. Xie, F. Liu, and Z.-Z. Huang, Synthesis of new functionalized chiral ionic liquid and its organocatalytic asymmetric epoxidation in water // *Catalysis Communications*. –2009. –Vol.11. –P. 276–279.
127. Kelemen Z., Holloczki O., Nagy J., Nyulaszi L. “An organocatalytic ionic liquid // *Organic & Biomolecular Chemistry*. –2011. –Vol.9. –P.5362–5364.
128. Miao W., Chan T. H. “Ionic-liquid-supported synthesis: a novel liquid-phase strategy for organic synthesis // *Accounts of Chemical Research*. –2006. –Vol.39. –№.12. –P.897–908.
129. Dubreuil J. F., Bazureau J. P. Rate accelerations of 1,3-dipolar cycloaddition reactions in ionic liquids // *Tetrahedron Letters*. –2000. –Vol. 41. –№.38. –P. 7351–7355.

130. Fraga-Dubreuil J., Bazureau J.P. “Grafted ionic liquidphase-supported synthesis of small organic molecules // *Tetrahedron Letters*. –2001. –Vol. 42. –№. 35. –P. 6097–6100.
131. Miao W., T. H. Chan. Exploration of ionic liquids as soluble supports for organic synthesis. demonstration with a suzuki coupling reaction // *Organic Letters*. –2003. –Vol.5. –№.26. –P.5003–5005.
132. Fraga-Dubreuil J., Bazureau J. P. Efficient combination of task-specific ionic liquid and microwave dielectric heating applied to one-pot three component synthesis of a small library of 4-thiazolidinones // *Tetrahedron*.–2003. –Vol.59. –№.32. –P.6121–6130.
133. Huang J.-Y., Lei, M., Wang Y.G. A novel and efficient ionic liquid supported synthesis of oligosaccharides // *Tetrahedron Letters*. –2006. –Vol. 47. –№. 18. –P.3047–3050.
134. Hassine F., Gmouh S., Pucheault M., Vaultier M. Task specific onium salts and ionic liquids as soluble supports in Grieco’s multicomponent synthesis of tetrahydroquinolines // *Monatshefte fur Chemie*. –2007. –Vol.138.–№.11.–P. 1167–1174.
135. Donga R.A., Khaliq-Uz-Zaman S. M., Chan T.-H., Damha M. J. “A novel approach to oligonucleotide synthesis using an imidazolium ion tag as a soluble support // *Journal of Organic Chemistry*. –2006. –Vol.71. –№.20. – P.7907–7910.
136. Xie H., Lu C., Yang G., Z. Chen. Synthesis of 1,4-Benzodiazepine-2,5-diones using an ionic liquid as a Soluble Support Synthesis. –2009. –№.2. –P. 205–210.
137. Chowdhury S., Mohan RS., Scott JL. Reactivity of ionic liquids // *Tetrahedron*. –2007. –Vol.63. –№.11. –P.2363–2389.
138. Wang J, Liu Z. An efficient synthetic strategy for high performance polysulfone: Ionic liquid/zwitterion as reaction medium // *Green Chemistry*. –2012. –Vol. –14. –№. 11. – P.3204–3210.

139. Vygodskii Y.S., Lozinskaya E.I., Shaplov A.S. Ionic liquids as novel reaction media for the synthesis of condensation polymers // *Macromolecular Rapid Communications*. – 2002. – Vol.23. – №.12. – P.676-680.
140. Wang J., Liu Z. Ionic liquids as green reaction media for synthesis of poly(aryl ether ketone)s // *Chinese Science Bulletin*. – 2013. – Vol.58. – №.11. – P.1262-1266.
141. Yang Y., Wang J, Zheng J et al. A stable anion exchange membrane based on imidazolium salt for alkaline fuel cell // *Journal of Membrane Science*. – 2014. – Vol.467. – P.48-55
142. Wang J, Wu Y, Liu Z-P. A facile and highly efficient protocol for synthesis of poly(ether sulfone)s in ionic liquid/zwitterions // *Chinese Journal of Polymer Science*. – 2016. – Vol.34. – №.8. – P.981-990.
143. Wilson D, Stenzenberger H-D, Hergenrother P-M. Polyimides. New York: Blackie.1990. P.297
144. Liou G.S. Maruyama M, Kakimoto MA et al. Preparation and properties of new soluble aromatic polyimides from 2,2'-bis(3,4-dicarboxyphenoxy) biphenyl dianhydride and aromatic diamines // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 1998. – Vol.36. – №.12. – P.2021-2027.
145. Liaw D-J, Liaw B-Y. Synthesis and properties of polyimides derived from 3,3',5,5'-tetramethylbis[4-(4-aminophenoxy)phenyl] sulfone // *European Polymer Journal*. – 1997. – Vol.33. – №.9. – P.1423-1431.
146. Yoneyama M, Matsui Y. Direct polycondensation of aromatic tetracarboxylic acids with aromatic diamines in ionic liquids // *High Performance Polymers*. – 2006. – Vol.18 – №.5. – P.817-823.
147. Mansoori Y, Atghia SV, Sanaei SS, et al. New, organo-soluble, thermally stable aromatic polyimides and poly(amide-imide) based on 2-[5-(3,5-dinitrophenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-yl]pyridine // *Polymer International*. – 2012. – Vol.61. – №.7. – P.1213-1220.

148. Kricheldorf H.R, Schwarz G, Fan S-C. Cyclic polyimides- A comparison of synthetic methods // High Performance Polymers. –2004. –Vol.16. –№.4. –P.543-555.
149. Vygodskii Y.S, Lozinskaya E.I, Shaplov AS, et al. Implementation of ionic liquids as activating media for polycondensation processes // Polymer. –2004. –Vol.45. –№.15. –P.5031-5045.
150. Lozinskaya E.I, Shaplov A.S, Vygodskii Y.S. Direct polycondensation in ionic liquids // European Polymer Journal. –2004. –Vol.40. –№.9. –P.2065-2075.
151. Tsuda Y, Yoshida T, Kakoi T. Synthesis of soluble polyimides based on alicyclic dianhydride in ionic liquids // Polymer Journal. –2006. –Vol.38. –№.1. –P.88-90.
152. Chen M, Wang S. Non-thermal polyimidization reaction using base-ionic liquid medium as a dual catalyst-solvent // RSC Advances. –2016. –Vol.6. –№.99. –P. 96914-96917.
153. Alici B.K, Koytepe S, Seckin T. Synthesis of piperazine based polyimide in the presence of ionic liquids // Turkish Journal of Chemistry. –2007. –Vol.31. –№ 6. –P.569-578
154. Ghaemy M, Hassanzadeh M, Taghavi M, et al. Synthesis and characterization of trifluoromethylated poly(etherimidazole-imide)s based on unsymmetrical diamine bearing carbazole and imidazole chromophores in ionic liquids: Study of electrochemical properties by using nanocomposite electrode // Journal of Fluorine Chemistry. –2012. –Vol.142. –P.29-40.
155. Mallakpour S, Kowsari E. Ionic liquids as novel solvents and catalysts for the direct polycondensation of N,N'-(4,4'-oxydipthaloyl)-bis-L-phenylalanine diacid with various aromatic diamines // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. –2005. –Vol.43. –№.24. –P.6545-6553.
156. Mallakpour S, Abdolmaleki A, Rostami M. Hybrid S-valine functionalized multi-walled carbon nanotubes/poly(amidimide) nanocomposites containing trimellitimidobenzene and 4-hydroxy-phenyl benzamide

- moieties: Preparation, processing, and thermal properties // *Journal of Materials Science*. –2014. –Vol.49. –№.21. –P.7445-7453.
157. Zahmatkesh S. Ionic liquid catalyzed synthesis and characterization of heterocyclic and optically active poly(amide-imide)s incorporating l-amino acids. // *Amino Acids*. –2011. –Vol.40. –№.2. –P.533-542.
158. Mallakpour S, Khania M. Synthesis and characterization of poly(amide-imide)s bearing a S-Valine moiety in molten ionic liquid // *Designed Monomers & Polymers*. –2011. –Vol.14. –№.3. –P.221-232.
159. Mallakpour S. Synthesis of soluble poly(amide-ether-imide-urea)s bearing amino acid moieties in the main chain under green media (ionic liquid) // *Amino Acids*. –2011. –Vol.40. –№.2. –P.487-492.
160. Mallakpour S, Zadehnazari A. Synthesis and characterization of novel heat stable and Processable optically active poly(amide-imide) nanostructures bearing hydroxyl pendant group in an ionic green medium // *Journal of Polymers and the Environment*. –2013. –Vol.21. –№.1. –P.132-140.
161. Mallakpour S, Barati A. Preparation and characterization of optically active poly(amide-imide)/TiO bionanocomposites containing N-trimellitylimido-L-isoleucine linkages: Using ionic liquid and ultrasonic irradiation // *Journal of Polymer Research*. –2012. –Vol.19. –№.2. –P.1-8.
162. Mallakpour S., Dinari M. Reinforcement of poly(vinyl alcohol) with chiral poly(amide-imide) s nanoparticles containing S-valine under simple ultrasonic irradiation method // *Colloid and Polymer Science*. –2013. –Vol.291. –№.10. –P. 2487-2494.
163. Mallakpour S. Ahmadizadegan H. Manufacture of zinc oxide/chiral poly(amide-imide)-functionalized amino acid and thiazole bionanocomposites: Using ionic liquid and ultrasonic irradiation // *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. –2015. –Vol.28. –№.5. –P.672-685.

164. Xie W, Ju H, Geise GM, et al. Effect of free volume on water and salt transport properties indirectly copolymerized disulfonated poly(arylene ether sulfone) random copolymers // *Macromolecules*. –2011. –Vol.44. –№. 11. –P. 4428-4438.
165. Chen Y, Lee CH, Rowlett JR, et al. Synthesis and characterization of multiblock semi-crystalline hydrophobic poly(ether ether ketone)-hydrophilic disulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymers for proton exchange membranes // *Polymer*. –2012. –Vol.53. –№.15. –P.3143-3153.
166. Wang J., Xu Y., Zhu L., et al. Amphiphilic ABA copolymers used for surface modification of polysulfone membranes. Part 1: Molecular design, synthesis, and characterization // *Polymer*. –2008. –Vol.49. –№.15. –P.3256-3264.
167. Temtem M., Pompeu D., Barroso T., et al. Development and characterization of a thermoresponsive polysulfone membrane using an environmental friendly technology // *Green Chemistry*. –2009. –Vol.11. –№.5. –P.638-645.
168. Percec V., Clough R.S., Rinaldi P.L., et al. Termination by reductive elimination in the polyetherification of bis(aryl chlorides) activated by carbonyl groups, with bisphenolates // *Macromolecules*. –1991. –Vol.24. –№.21. –P.5889-5892.
169. He D., Wu Y., Liu Z., et al. The synthesis of poly(phenylene sulfide sulfone) in ionic liquids at atmospheric pressure. *RSC Advances*. –2017. –Vol.7. –№.63. –P.39604-39610.
170. Perng L.H., Tsai C.J., Ling Y.C. Mechanism and kinetic modelling of PEEK pyrolysis by TG/MS // *Polymer*. –1999. –Vol.40. –№.26. –P.7321-7329.
171. Roelofs K.S., Hirth T., Schiestel T. Sulfonated poly(ether ether ketone)-based silica nanocomposite membranes for direct ethanol fuel cells // *Journal of Membrane Science*. –2010. –Vol.346. –№1. –P.215-226.
172. Ибрагимова М. Д., Пашаева З.Н. Абдуллаева Ф.М. Ионные жидкости как новые реакционные среды для синтеза полиметилакрилатов / *Konfrans AIST-2021*. С-36.

173. İbragimova M.C., Pashayeva Z.N., Abdullayeva F.M. Ionic liquids as the catalyst and solvent in processes of synthesis and polymerization of esters of (meth)acrylic acid / The international scientific conference “Actual problems of modern chemistry” dedicated to the 90th anniversary of the Academician Y.N.Mammadaliyev Institute of petrochemical processes. 2019, P.343
174. Ибрагимова М.Д., Насиров Ф.А., Пашаева З.Н. Абдуллаева Ф.М. Исследование процесса полимеризации эфиров метакрил-овой кислоты в ионно-жидкостной среде по контролируемому механизму / III Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии», Нижний Новгород. – 2019. –С.169
175. Пашаева З.Н. Абдуллаева Ф.М. Полиметакрилат синтезированный в ионно-жидкостных средах / VIII Научная конференция молодых ученых "Инновации в химии: достижения и перспективы. Москва – Россия, – 2018, –С.321.
176. Ибрагимова М. Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М. Новая реакционная среда для синтеза полиметакрилатов Journal of Qafqaz University-Chemistry and Biology.– 2018.–Т.1. –№1.–С.23-28.
177. Ибрагимова М. Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф. М., Юсифзаде Ф. Ю., Дадашева С. Д., Нагиев В.А. Ионная жидкость в качестве реакционной среды в радикальной полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. –2015, –Т.16, –№1 (61), –С.48-53.
178. Ибрагимова М. Д., Пашаева З.Н., Ибрагимова Т.А., Абдуллаева Ф.М. Антимикробные свойства сополимеров стирола с бутиловым эфиром метакриловой кислоты, синтезированных в ионно-жидкостной среде // Журнал Мир нефтепродуктов. –2016.–№5. –С.19-22.

179. Ibragimova M.J., Pashayeva Z.N., Abdullayeva F.M. Poly (butylmethacrylate) synthesized in an ionic-liquid solvent – like oil additives for viscosity // East European Scientific Journal. –2016. –Vol.9. –P.118-119.
180. Ибрагимова М.Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю. Некоторые кинетические параметры процесса радикальной полимеризации бутилового эфира метакриловой кислоты в ионной жидкости // Журнал химия и химическая технология. –2016. –Т.59. –№12. – С. 75-79.
181. Ибрагимова М.Д., Пашаева З.Н., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю., Нагиев В.А., Дадашева С. Д. Радикальная полимеризация децилового и октилового эфиров метакриловой кислоты в ионно-жидкостной среде //Клеи,герметики, техно-логии. –2017. –№1. –С.30-35.
182. Ибрагимова М.Д. Пашаева З.Н. Ионные жидкости в химии полимеров. Баку,«ЭЛМ»,2021. 252 С.
183. Mallakpour S, Rafiee Z. Efficient combination of ionic liquids and microwave irradiation as a green protocol for polycondensation of 4-(3-hydroxynaphthalene)- 1,2,4-triazolidine-3,5-dione with diisocyanates // Polymer. –2007. –Vol.48. –№.19. –P.5530-5540.
184. Mallakpour S., Tirgir F., Sabzalian M.R. Novel biobased polyurethanes synthesized from nontoxic phenolic diol containing l-tyrosine moiety under green media // Journal of Polymers and the Environment. –2010. –Vol.18. –№.4. – P.685-695.
185. Mallakpour S, Dinari M. Straightforward and green method for the synthesis of nanostructure poly(amide-imide)s-containing benzimidazole and amino acid moieties by microwave irradiation // PolymerBulletin. –2013. –Vol.70. – №.3. –P.1049-1064.
186. Mallakpour S, Zadehnazari A. Microwave-assisted synthesis and morphological characterization of chiral poly(amide–imide) nanostructures in molten ionic liquid

- salt // *Advances in Polymer Technology*. –2013. –Vol.32. –
№.1. –P.21333
187. Rafiemanzelat F., Khoshfetrat SM, Kolahdoozan M. Fast and eco-friendly synthesis of novel soluble thermally stable poly(amide-imide)s modified with siloxane linkage with reduced dielectric constant under microwave irradiation in TBAB, TBPB and MeBuImCl via isocyanate method // *Journal of Applied Polymer Science*. –2013. –Vol.127. –
№.4. –P.2371-2379.
188. Li P, Zhao Q , Anderson JL, et al. Synthesis of copolyimides based on room temperature ionic liquid diamines // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. –
2010. –Vol.48. –№.18. –P.4036-4046.
189. Li P, Coleman MR. Synthesis of room temperature ionic liquids based random copolyimides for gas separation applications // *European Polymer Journal*. –2013. –Vol.49. –
№.2. –P.482-491.
190. Kubisa P. Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. –2005. –Vol.43. –№.20. –P. 4675-4683.
191. Lu J., Yan F., Texter J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science // *Progress in Polymer Science*. –
2009. –Vol.34. –№.5. –P.431-448.
192. Branco L.C, Crespo J.G, Afonso C.A.M. Studies on the selective transport of organic compounds by using ionic liquids as novel supported liquid membranes // *Chemistry-A European Journal*. –2002. –Vol.8. –№.17. –P.3865-3871.
193. Kim D.H, Baek I.H, Hong S.U.et al. Study on immobilized liquid membrane using ionic liquid and PVDF hollow fiber as a support for CO₂/N₂ separation // *Journal of Membrane Science*. –2011. –Vol.372. –№.1-2. –P.346-354.
194. Ilconich J., Myers C., Pennline H., et al. Experimental investigation of the permeability and selectivity of supported ionic liquid membranes for CO₂/He separation at tempera-

- tures up to 125°C // Journal of Membrane Science. –2007. – Vol.298. –№.1-2. –P.41-47.
195. Yoo S., Won J., Kang S.W. et al. CO₂ separation membranes using ionic liquids in a Nafion matrix // Journal of Membrane Science. –2010. –Vol.363. –№.1-2.–P.72-79.
196. Dai Z., Bai L, Hval KN, et al. Pebax®/TSIL blend thin film composite membranes for CO₂ separation // Science China Chemistry. –2016. –Vol.59. –№.5. –P.538-546.
197. Jiang Y.Y., Zhou Z., Jiao Z. SO₂ gas separation using supported ionic liquid membranes. The Journal of Physical Chemistry B. –2007. –Vol.111. –№. 19. –P.5058-5061.
198. Jiang Y., Wu Y., Wang W., et al. Permeability and selectivity of sulfur dioxide and carbon dioxide in supported ionic liquid membranes // Chinese Journal of Chemical Engineering. –2009. –Vol.17. –№.4. –P.594-601.
199. Zhao W., He G., Zhang L. Effect of water in ionic liquid on the separation performance of supported ionic liquid membrane for CO₂/N₂ // Journal of Membrane Science. –2010. – Vol.350. –№.1-2. –P.279-285.
200. Zhao W., He G., Nie F., et al. Membrane liquid loss mechanism of supported ionic liquid membrane for gas separation // Journal of Membrane Science. –2012. –Vol.411. – №.412. –P.73-80.
201. Lan W., Li S., Xu J., et al. Preparation and carbon dioxide separation performance of a hollow fiber supported ionic liquid membrane. Industrial & Engineering Chemistry Research. –2013. –Vol.52.–№.20. –P.6770-6777.
202. Mohshim D.F., Mukhtar H., Man Z. The effect of incorporating ionic liquid into polyethersulfone-SAPO34 based mixed matrix membrane on CO₂ gas separation performance // Separation and Purification Technology. –2014. – Vol.135. –P.252-258.
203. Yi Z., Liu C-J, Zhu L-P, et al. Ion exchange and antibiofouling properties of poly(ether sulfone) membranes prepared by the surface immobilization of brønsted acidic ion-

- ic liquids via double-click reactions // *Langmuir*. –2015. – Vol. 31. –№.29. –P.7970-7979.
204. Yang W.W., Lu Y.C., Xiang Z.Y. et al. Monodispersed microcapsules enclosing ionic liquid of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate. *Reactive and Functional Polymers*. –2007. –Vol.67. –№.1. –P.81-86.
205. Gao H., Xing J., Xiong X., et al. Immobilization of ionic liquid [BMIM][PF6] by spraying suspension dispersion method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. –Vol.47. –№.13. –P. 4414-4417.
206. Bandeira P., Monteiro J., Baptista A.M. et al. Tribological performance of PTFE-based coating modified with microencapsulated [HMIM] [NTf₂] ionic liquid // *Tribology Letters*. –2015. –Vol.59. –№.1. –P.1-15.
207. Imaizumi S., Ohtsuki Y., Yasuda T. et al. Printable polymer actuators from ionic liquid, soluble polyimide, and ubiquitous carbon materials // *ACS Applied Materials & Interfaces*. –2013. –Vol.5. –№.13. –P.6307-6315.
208. Tigelaar D.M, Palker A.E., Meador M.A.B. et al. Synthesis and compatibility of ionic liquid containing rod-coil polyimide gel electrolytes with lithium metal electrodes // *Journal of the Electrochemical Society*. –2008. –Vol.155. – №.10. –P.768-774.
209. Chaurasiask S., Singh R.K. et al. Electrical, mechanical, structural, and thermal behaviors of polymeric gel electrolyte membranes of poly(vinylidene fluoride-cohexafluoropropylene) with the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate plus lithium tetrafluoroborate // *Journal of Applied Polymer Science*. –2015. –Vol.132. –№.7. –P.414.
210. Dong Z., Zhang Q., Yu C. et al. Effect of ionic liquid on the properties of poly(vinylidene fluoride)-based gel polymer electrolytes // *Ionics*. –2013. –Vol.19. –№.11. –P.1587-1593.
211. Kuo P-L., Tsao C-H., Hsu C.H. et al. A new strategy for preparing oligomeric ionic liquid gel polymer electrolytes

- for high-performance and nonflammable lithium ion batteries // *Journal of Membrane Science*. –2016. –Vol.499. –P.462-469.
212. Wen X., Dong T., Liu A. et al. A new solid-state electrolyte based on polymeric ionic liquid for highperformance supercapacitor // *Ionics*. –2018. –Vol.25. –№.1. –P.241-251.
213. Chen N., Xing Y., Wang L. et al. “Tai Chi” philosophy driven rigid-flexible hybrid ionogel electrolyte for highperformance lithium battery // *Nano Energy*. –2018. –Vol.47. –P.35-42.
214. Yang H.M., Kwon Y.K., Lee S.B. et al. Physically cross-linked homopolymer ion gels for high performance electrolyte-gated transistors // *ACS Applied Materials & Interfaces*. –2017. –Vol.9. –№.10. –P.8813-8818.
215. Karuppasamy K., Reddy P.A., Srinivas G. An efficient way to achieve high ionic conductivity and electrochemical stability of safer nonaflate anion-based ionic liquidgel polymer electrolytes (ILGPEs) for rechargeable lithium ion batteries // *Journal of Solid State Electrochemistry*. –2016. –Vol.21. –№.4. –P.1145-1155.
216. Zhai W., Zhu H-J., Wang L. et al. Study of PVDF-HFP/PMMA blended micro-porous gel polymer electrolyte incorporating ionic liquid [BMIM]BF₄ for Lithium ion batteries // *Electrochimica Acta*. –2014. –Vol.133. –P.623-630.
217. Leones R., Costa C.M, Machado A.V, et al. Development of solid polymer electrolytes based on poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) and the [N_{1 1 1 2}(OH)][NTf₂] ionic liquid for energy storage applications // *Solid State Ionics*. –2013. –Vol.253. –P.143-150.
218. Nawaz A., Sharif R., Rhee H.W. et al. Efficient dye sensitized solar cell and supercapacitor using 1-ethyl 3-methyl imidazolium dicyanamide incorporated PVDFHFP polymer matrix // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. –2016. –Vol.33. –P.381-384.

219. Chen Y., Tao J., Deng L. et al. Polyetherimide/Bucky gels nanocomposites with superior conductivity and thermal stability // *ACS Applied Materials & Interfaces*. –2013. – Vol.5. –№.15. –P.7478-7484.
220. Cardiano P., Fazio E., Lazzara G. et al. Highly untangled multiwalled carbon nanotube@polyhedral oligomeric silsesquioxane ionic hybrids: Synthesis, characterization and nonlinear optical properties // *Carbon*. –2015. –Vol.86. –P.325-337.
221. Tunckol M., Hernandez E.Z., Sarasua J.R., et al. Polymerized ionic liquid functionalized multi-walled carbon nanotubes/polyether-imide composites // *European Polymer Journal*. –2013. –Vol.49 –№.12. –P.3770-3777.
222. Bahader A., Gui H., Li Y. et al. Crystallization kinetics of PVDF filled with multi wall carbon nanotubes modified by amphiphilic ionic liquid // *Macromolecular Research*. – 2015. –Vol.23. –№.3. –P.273-283.
223. Xing C., Zhao L., You J. et al. Impact of ionic liquid-modified multiwalled carbon nanotubes on the crystallization behavior of poly(vinylidene fluoride) // *The Journal of Physical Chemistry B*. –2012. –Vol.116. –№.28. –P.8312-8320.
224. Xing C, Wang Y, Huang X, et al. Poly(vinylidene fluoride) nanocomposites with simultaneous organic nanodomains and inorganic nanoparticles // *Macromolecules*. –2016. – Vol.49. –№.3. –P.1026-1035.
225. Wang Z, Xia Y, Liu Z, et al. Conductive lubricating grease synthesized using the ionic liquid // *Tribology Letters*. – 2012. –Vol.46. –№.1. –P.33-42.
226. Fan X., Wang L. Highly conductive ionic liquids toward high-performance space-lubricating greases // *ACS Applied Materials & Interfaces*. –2014. –Vol.6. –№.16. –P.14660-14671.
227. Fan X., Xia Y., Wang L. Tribological properties of conductive lubricating greases // *Friction*. –2014. –Vol.2. –№.4. – P.343-353.

228. Fan X, Xia Y, Wang L. et al. Study of the conductivity and tribological performance of ionic liquid and lithium greases // *Tribology Letters*. –2014. –Vol.53. –№.1. –P.281-291.
229. Gao L. Ionic liquid marbles. *Langmuir*. –2007. –Vol.23. – №.21. –P.10445-10447.
230. Lee J.S., Hillesheim P.C., Huang D. et al. Hollow fiber-supported designer ionic liquid sponges for postcombustion CO₂ scrubbing. *Polymer*. –2012. –Vol.53. –№.25. –P.5806-5815.
231. Stanisz E., Werner J., Matusiewicz H. Task specific ionic liquid coated PTFE tube for solid-phase microextraction prior to chemical and photo-induced mercury cold vapour generation // *Microchemical Journal*. –2014. –Vol.114. – P.229-237.
232. Dias J.C, Correia D.C, Lopes A.C. et al. Development of poly(vinylidene fluoride)/ionic liquid electrospun fibers for tissue engineering applications // *Journal of Materials Science*. –2016. –Vol.51. –№.9. –P.4442-4450.
233. Tu X., Zhang Y., Zhao T. et al. Rheological behavior of polyarylsulfone 1-Butyl-3-methylimidazolium chloride solutions // *Journal of Macromolecular Science: Physics*. – 2006. –Vol.45. –№.4. –P.665-669.
234. Xing C., Zhao M., Zhao L. et al. Ionic liquid modified poly(vinylidene fluoride): Crystalline structures, miscibility, and physical properties. *Polymer Chemistry*. –2013 –Vol.4. –№.24. –P.5726-5734
235. He D, Wu Y, Liu Z, et al. The synthesis of poly(phenylene sulfide sulfone) in ionic liquids at atmospheric pressure // *RSC Advances*. –2017. –Vol.7. –№.63. –P. 39604-39610.
236. Zhu Y, Li C, Na B. et al. Polar phase formation and competition in the melt crystallization of poly(vinylidene fluoride) containing an ionic liquid // *Materials Chemistry and Physics*. –2014. –Vol.144. –№.1-2. – P.194-198.
237. Soares B.G, Pontes K, Marins J.A, et al. Poly(vinylidene fluoride-cohexafluoropropylene)/ polyaniline blends assisted by phosphonium-based ionic liquid: Dielectric properties

- and β -phase formation // *European Polymer Journal*. –2015. –Vol.73. –P.65-74.
238. Qi H, Guo Y, Zhang L, et al. Covalently attached mesoporous silicaionic liquid hybrid nanomaterial as water lubrication additives for polymermetal tribopair. *Tribology International*. –2018. –Vol.119. – P.721-730.
239. Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Асланбейли, Азизов А.М. А.Г. Ионные жидкости в каталитических процессах превращения олефинов и диенов (Обзор) // *Нефтехимия*. –2007. –Т.47. –№5. –С.339-348.
240. Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М., Азизов А.Г. Двухфазный процесс димеризации бутенов в ионных жидкостях с использованием никелсодержащих каталитических дитиосистем // *Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки*. –2007. –№4. –Т.31. –С. 72-80.
241. Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Асланбейли А.М., Азизов А.Г. Джанибеков Н.Ф. Совместная димеризации и олигомеризации олефинов фракции в ионных жидкостях с использованием никел- и кобальтсодержащих каталитических дитиосистем // *Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки*. –2008. –№3-4. –С . 305-316.

FƏSİL VII

İON MAYELƏRİ ELEKTROKİMYADA

7.1. İon mayələrinin elektrokimyəvi xassələri, elektrokimyəvi pəncərə və buna təsir edən amillər

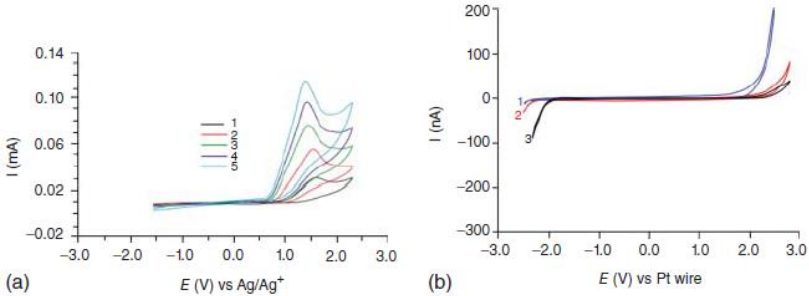
Elektrokimyəvi tətbiqlərdə istifadə olunan həlledicilər və elektrolitlər üçün müəyyən edilməsi vacib olan xassələrdən biri elektrokimyəvi pəncərədir (EP). EP potensial həddi və potensiallar fərqi göstərmək üçün istifadə olunan termin olub, reduksiya potensialı ilə (katod həddi) oksidləşmə potensialının (anod həddi) fərqi bərabərdir.

İM-də potensiallar fərqi müəyyənləşdirilməsi kifayət qədər çətinliklidir. Bu göstəriciyə kationlar, anionlar və İM-nin təmizliyi kimi əsas amillərlə yanaşı bir çox digər amillər də təsir edir. Əksər hallarda kationun stabilliyi mənfə potensialın limitini müəyyən etdiyi halda anionun stabilliyi müsbət potensiallarda oksidləşmə limitinə cavabdehdir. Bu səbəbdən ümumi elektrokimyəvi pəncərə, İM-lərdə olan ionların oksidləşdirici və reduksiyaedici həddləri arasındakı fərq hesab olunur.

Ümumiyyətlə, dörd koordinasiyalı ammonium əsaslı kationlar 1,3-əvəz olunmuş imidazolium əsaslı kationlara nisbətən daha yüksək stabilliyə malik olur. Məsələn, $[N_{1,2,2,4}][CF_3BF_3]$ -in reduksiya həddi Fc/Fc^+ (ferrosen-ferrosenium) ilə müqayisədə təqribən 3.43 V, $[C_2mim][CF_3BF_3]$ -in reduksiya həddi isə 2.49 V təşkil edir [1]. Sonuncu kationun nisbətən aşağı stabilliyi imidazolium halqasının C_2 vəziyyətində turşu xassəli hidrogen atomunun olması ilə izah olunur. İmidazolium halqasında $R_2=H$ olduqda, kationun reduksiyası protonun reduksiyası hesabına baş verir. Lakin R_2 alkil qrupu olduğu halda yüksək stabillik müşahidə olunur. $[BF_4]$ kimi flüorlu anionlar oksidləşmə həddində, halogenidlərə nisbətən daha yaxşı elektrokimyəvi stabillik göstərməyə meyillidir. Bu da sonuncunun neytral dimerlərə qədər oksidləşmə meyindən irəli gəlir. $[SCN]^-$ və $[N(CN)_2]^-$ daxil ol-

maqla bir sıra “psevdo-halogenid” anionları da özlərini oxşar şəkildə aparırlar. Bir qayda olaraq, anion nə qədər hidrofob olarsa elektrokimyəvi stabillik də bir o qədər yüksək olur.

İM-nin tərkibində qarışıqların, halogenid duzlarının və ya suyun olması təmiz İM-nin EP-nin təyini zamanı müəyyən piklərin meydana çıxması ilə nəticələnir. Məsələn, $[C_4mim][BF_4]$ İM tərkibində olan xlorid qarışıqlarının Cl_2 -yə oksidləşmə reaksiyası nəticəsində $\sim 1.5V$ -də (Ag/Ag^+ ilə müqayisədə) yeni bir pik müşahidə edilə bilər. Bu $[BF_4]^-$ anionunun oksidləşmə potensialı Ag/Ag^+ ilə ($2.2 V$ -dən yuxarı) müqayisədə xeyli yüksəkdir (şəkil 7.1, a) [2]. Tərkibində kütləcə 16% Cl saxlayan $[C_4mim][BF_4]$ -nin elektrokimyəvi pəncərəsi $25^\circ C$ (1), $40^\circ C$ (2), $60^\circ C$ (3), $70^\circ C$ (4) və $80^\circ C$ (5) temperaturlarda [11], $[C_4mim][BF_4]$ -nin elektrokimyəvi pəncərəsi isə $60^\circ C$ (1) vakuumda qurudulduqdan sonra və $25^\circ C$ temperaturda, adi atmosfer təzyiqində nəm halda (2) müəyyən edilmişdir [12].



Şəkil 7.1. Tərkibində kütləcə 16% Cl saxlayan $[C_4mim][BF_4]$ (a), və $[C_4mim][BF_4]$ (b) ion mayələrinin müxtəlif temperaturalarda elektrokimyəvi pəncərəsi.

Göründüyü kimi xlorun oksidləşmə piki yüksək temperaturda daha çox nəzərə çarpır. Bundan əlavə, $[BF_4]^-$ əsaslı İM-lər ümumiyyətlə yüksək elektrokimyəvi stabilliyə ($\sim 4 V$ -a qədər) malik olduğu halda, kütləsinə görə 3%-ə qədər suyun əlavə edilməsi ilə hidroliz və HF əmələ gəlməsi nəticəsində elektrokimyəvi pəncərə $1.95 V$ -a qədər azala bilər [3].

Müxtəlif oksidləşmə-reduksiya hissəciklərinin elektrokimyəvi aktivliyi bəzi elektrodlarda digərlərindən daha çox nəzərə çarpdığından İM-nin ölçülmüş elektrokimyəvi pəncərəsi istifadə olunan işçi elektrodun tipindən asılı ola bilər. Məsələn, [C₂mim][NTf₂]-nin elektrokimyəvi pəncərəsi Pt-lə (4.5 V), şüşə karbon elektrodunda isə 4.1 V-dir [4-6]. Bu fərq, Pt elektrodlarındakı anionun oksidləşmə dərəcəsinin yüksək olması ilə əlaqədardır. Beləliklə, İM-nin elektrokimyəvi pəncərəsi barədə məlumat verilərkən işçi elektrodun təsvir edilməsi vacibdir.

İşçi elektrodun təbiətindən asılı olaraq tsiklik voltamperometriyada (TV) müşahidə olunmayan müəyyən elektroaktiv hissəciklər və ya qarışıqlar olur. Məsələn, Pt və şüşə karbon kimi işçi elektrodları müqayisə etdikdə, su və ya bəzi üzvi həlledicilər kimi bir çox protonlu qarışıqların olması Pt-də asanlıqla görünür. Eynilə, metal və ya halogenid ionlarının asan aşkarlanması elektrod substratının seçimindən asılı ola bilər. Məsələn, Al/Al₃⁺-in xlor-alüminatların turş əritisindən Al/Al₃⁺ elektroçökdürülməsi və kənarlaşdırılması həm karbon, həm də Au elektrodlarında müşahidə olunur. Lakin Pt elektrodundan istifadə edildiyi təqdirdə elektro-çökmə/ayrılma müşahidə olunmur [7].

Otaq temperaturunda bərk və ya yüksək dərəcədə özlülük olan İM-lərin elektrokimyəvi pəncərəsinin ölçülməsini həyata keçirmək üçün müvafiq temperatūra qədər qızdırılması lazımdır. Temperaturun qaldırılması adətən elektrokimyəvi reaksiyaların daha sürətli baş verməsinə, bu isə görünən elektrokimyəvi pəncərənin daralmasına səbəb olur.

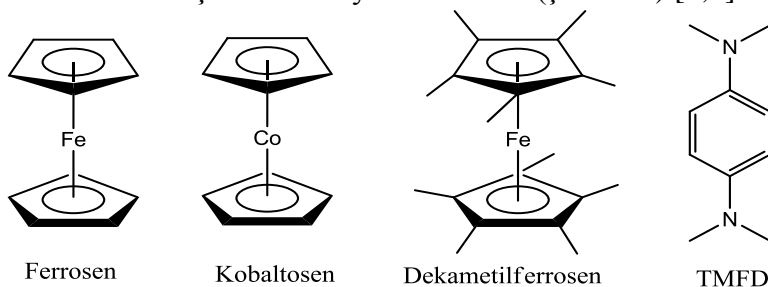
Elektrokimyəvi pəncərənin həm müsbət həm də mənfi potensiallarının ayrı-ayrı müəyyən edilməsi daha münasibdir. Məsələn, [NTf₂] əsaslı İM-nin anod sərhəddini təyin etmək üçün potensial anod sərhədinə çatana qədər 0,0 V-dan müsbət potensiala doğru kiçik intervalla (məsələn 0.5 V) skan edilməlidir. Bunun səbəbi, İM-nin parçalanması zamanı sintez olunan birləşmələrin əks skanda reduksiya pikləri əmələ gətirə bilməsidir. Qeyd etmək lazımdır ki, bunların təmiz İM-nin reduktiv parçalanması ilə əlaqəli olaraq izah edilməsi doğru deyil.

7.2. İon maye mühitində oksidləşmə reduksiya prosesləri

İM-lər oksidləşmə-reduksiya prosesləri üçün optimal mühit ola bilər. Bu elektrokimyəvi cihazlarda günəş enerjisinin və ya termiki enerjinin yığılması (termosell) və ya enerjinin saxlanması (depolanması) imkan verir. Bununla yanaşı İM-lərin belə cihazlarda səmərəli istifadəsi üçün oksidləşmə-reduksiya cütləri müvafiq həllolmaya, oksidləşmə-reduksiya potensialına, elektrokimyəvi dönrəliyə və diffuziya sürətinə malik olmalıdır. Qeyd edilən xüsusiyyətlər İM-nin təbiətindən əhəmiyyətli dərəcədə asılı olduğundan oksidləşmə-reduksiya proseslərinin İM mühitlərdə tədqiqi mühüm sahə hesab edilir.

7.2.1. Daxili kalibrlər

Bəzi oksidləşmə-reduksiya cütlərinin elektrod potensialı digərlərinə nisbətən həlledici mühitin təsirinə daha az məruz qalır. Müxtəlif həlledici sistemlər arasında nisbətən davamlı oksidləşmə-reduksiya potensialı nümayiş etdirən metallosenləri klassik nümunə kimi göstərmək olar. Çünki oksidləşmə-reduksiya aktiv metal mərkəzi ətrafdakı həlledicidən yaxşı qorunmuş hesab edilir. Bura Fc/Fc^+ və $DmFc$ daxildir. Daxili kalibrlərdə tətbiqə yararlı digər uyğun elektroaktiv cütlərə kobaltosenium və ya $TMPD/TMPD^{\bullet+}$ ($TMPD=N,N,N',N'$ -tetrametil-p-fenilendiamin) kimi üzvi oksidləşmə-reduksiya cütü aiddir (şəkil 7.2) [8,9].

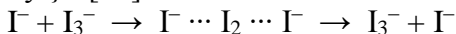


Şəkil 7.2. İM-lərdə daxili kalibr kimi istifadə edilə bilən elektroaktiv hissəciklər

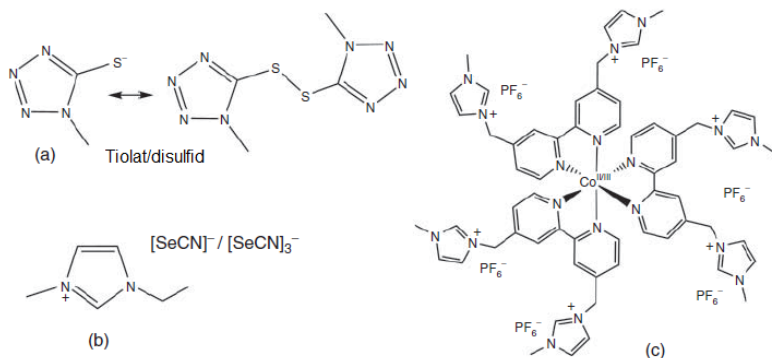
7.2.2. Günəş enerjisinin akkumulyasiyası üçün oksidləşmə-reduksiya cütləri

İon mayelərində ən çox öyrənilən oksidləşmə-reduksiya cütü günəş enerjisinin akkumulyasiyasında istifadə olunan Γ/I_3^- cütüdür. Belə elektrodlar yod duzu saxlayan elektrolitə yodun əlavə edilməsi ilə alınır ($\Gamma + I_2 = I_3^-$). Yodun yüksək qatılıqlarında elektrolit I_5^- və I_7^- kimi daha yüksək yodidlərdən ibarət ola bilər. Bu tip elektrolit sintez etmək üçün qeyri üzvi duz (çox vaxt LiI) və ya $[C_3mpyr]I$ kimi yod əsaslı İM istifadə edilə bilər.

Oksidləşmə-reduksiya cütünün daha yüksək diffuziya sürətinə nail olmaq məqsədilə, bu oksidləşmə-reduksiya kompozisiyası sonradan $[C_2mim][B(CN)_4]$ kimi daha yüksək axıcı, qeyri oksidləşmə-reduksiya tipli İM-də həll edilir. Γ/I_3^- oksidləşmə-reduksiya cütü ilə əlaqəli əsas məqamlardan biri – Grotthus mexanizmi üzrə köçürmə yolu ilə daha yüksək qatılıqlarda diffuziyanın əhəmiyyətli dərəcədə artmasıdır [10]. Bu mexanizmdə triyodid yodidə yaxınlaşır və kompleks əmələ gətirir ki, bu da sonradan yodid ionu formasında ayrılır. Beləliklə, triyodid fiziki olaraq bu məsafəni hərəkət etdirmədən $\sim 2.9 \text{ \AA}$ (I-I rabitəsinin uzunluğu) yerdəyişir [11].



Γ^- -un Γ_3^- -dək oksidləşməsi iki elektronlu bir proses olub, ucuz alternativ elektrokatalizatorların müəyyən edilməsi (Pt-nin əvəz edilməsi və çevik cihazların təkmilləşdirilməsi) və günəş enerjisinin akkumulyasiyası sahəsində mühüm tədqiqat sahəsi hesab olunur. Bununla yanaşı, Γ/I_3^- cütü saxlayan elektrolitlərin uçucu və aşındırıcı ola biləcəyi nəzərə alınaraq günəş enerjisinin akkumulyasiyası kimi tətbiq sahələri üçün bir sıra digər İM oksidləşmə-reduksiya cütləri də tədqiq edilmişdir. Bunlara tetrametilammonium tiolat/disulfid (şəkil 7.3, a) və $[C_2mim][SeCN]^-/[SeCN]_3^-$ (şəkil 7.3, b) daxildir [12, 13]. Sonuncu İM-si elektroaktiv hissəciklərin aniona daxil edildiyi oksidləşmə-reduksiya tipli ion mayelərinə aiddir.



Şəkil 7.3. Oksidləşmə-reduksiya cütələrinə nümunələr

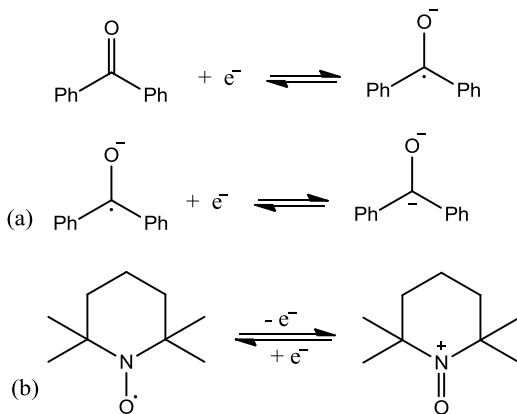
Günəş enerjisinin akkumulyasiyası prosesi, xüsusən [Co (bpy)₃]^{2+/3+} cütü kimi metal bipiridil komplekslərinin oksidləşmə-reduksiya proseslərinin fərqli tətbiq sahələrindən olub, asetonitril əsaslı elektrolitlərdə cihazın yüksək effektivliyini (>12%) təmin etmək üçün istifadə edilə bilər [14]. Bununla yanaşı belə böyük molekulun zəif həll olması və zəif sürətli kütlə nəqli İM əsaslı elektrolitlərdə istifadəsi üçün məhdudiyət yarada bilər. Bunlar nəzərə alınaraq imidazolium qrupları ilə funksionallaşdırılmış kobalt kompleksinə malik oksidləşmə-reduksiya tipli İM-lər daha çox üstünlüyə malikdirlər (Şəkil 7.3 c) [15].

7.2.3. İon mayelərində üzvi oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları

Benzofenonun İM-lərdə elektrokimyası həm tətbiqi baxımdan həm də fundamental nöqteyi nəzərdən maraq kəsb edir. Benzofenon karboksilləşdirici komponent kimi CO₂-dən istifadə etməklə, elektrokarboksilləşmə reaksiyası əsasında qiymətli farmaseptik xarakterli birləşmələrin hazırlanmasında tətbiq tapmışdır. Benzo-fenon İM ionlarının təbiətindən və sistemdə suyun miqdarından asılı olaraq protonlara qarşı çox həssas ola bilər. Quru, aproton İM-lərində benzofenon iki dönən prosesdə iştirak edir (sxem 7.1, a).

Birinci reaksiya İM təbiətindən asılı olmasa da, ikinci reaksiyanın üstünlük təşkil etməsi və dönən olması sistemdə su, ya da imidazoliumun C₂-H kimi protonlarından son dərəcə asılı olur. Protonun mövcudluq dərəcəsi protonlaşma və böyük miqdarda hidrogen rabitəsinə səbəb olan ikinci proses oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına birbaşa təsir edə bildiyindən, bu yanaşma İM-lərində protonun olmasının (və ya suyun miqdarının) tədqiqi üçün analitik bir vasitə kimi istifadə edilə bilər [16]. Maraqlıdır ki, İM-lərində suyun bu ikinci istiqamətdə elektrokimyəvi prosesə təsiri molekulyar həlledicilərə nisbətən daha çox əhəmiyyət kəsb edir.

İM-lərdə tədqiq edilmiş digər oksidləşmə-reduksiya cütləri N,N,N',N'-tetrametil-fenilendiamin (TMFD) (şəkil 7.2), və 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksildir (sxem 7.1.b).

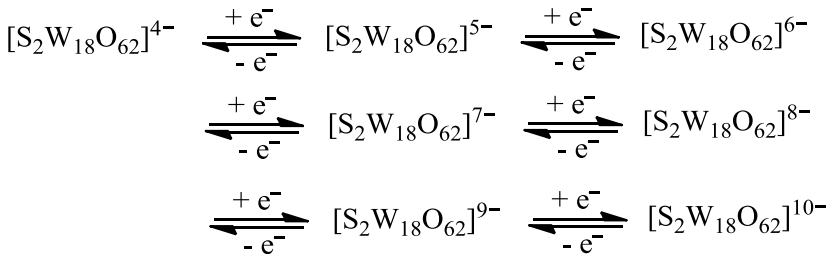


Sxem 7.1 Quru İM-də benzofenonun reduksiyası (a) [16,17] və TEMPO-nun bir elektronlu dönən elektrokimyəvi oksidləşməsi (b) [18].

7.2.4. İon mayelərində polioksometallatlar

Elektrokimyə, kataliz və üzvi sintezdə İM-lərdə polioksometallatların (POM) istifadəsinə böyük maraq var [19]. Bu metalüzvi klaster birləşmələrin diqqət cəlb edən xassələrindən biri, silisium, volfram və ya metallik molibdendən istifadə etməklə

onların kimyəvi tərkibinin dəyişdirilməsi və bununla da okidləşmə-reduksiya qabiliyyətinin tənzimlənməsidir. Polioksometalatlar ion mayesində həll edilməklə (I), İM daxilində bərk daşıyıcı üzərində (II), oksidləşmə-reduksiya tipli İM-nin bir komponenti kimi (III) və ya polioksometalatların anionunu diffuziya yüklü böyük kationla əlaqələndirməklə istifadə edilə bilər. Elektrokimyəvi tətbiqlər üçün polioksiometallatların əsas müəyyənədiçi xüsusiyyəti, çox sayda oksidləşmə vəziyyəti göstərə bilmələridir. Məsələn, $[\alpha\text{-S}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ bir sıra oksidləşmə vəziyyətlərində mövcud ola bilər.



Belə elektrokimyəvi vəziyyət üçün İM-nin təmizliyi çox vacibdir. Turşu qalıqlarının-məsələn $[\text{PF}_6]^-$ anionunun hidrolizi nəticəsində əmələ gələn HF-un İM tərkibində çox az miqdarda belə qarışığının olması voltampermetriyanın nəticələrinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir göstərir. Bu xüsusilə reduksiya olunmuş polioksometalat hissəciklərinin geri dönmə qabiliyyətini və elektrokimyəvi potensialını dəyişdirərək onu daha az mənfi potensiala sürüşdürə bilər [20].

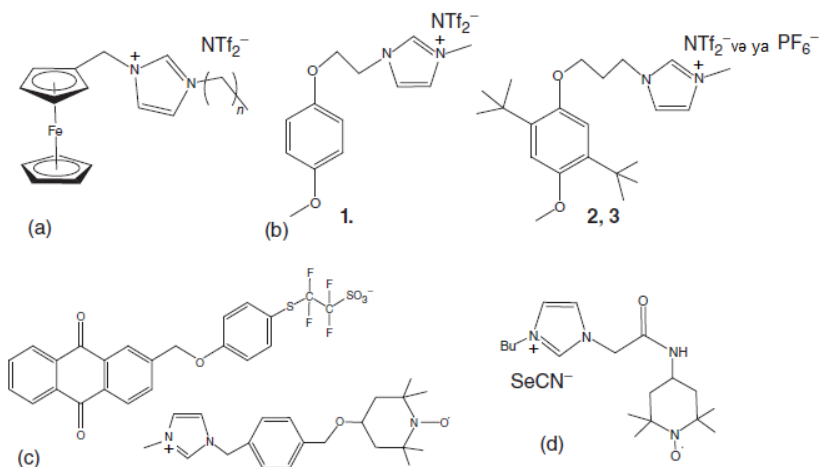
İM-Polioksometalatın elektrokimyası və katalitik aktivliyi onun bərk daşıyıcı üzərində immobilizasiyası ilə də qiymətləndirilə bilər. Belə materiallardan elektrodlar, daşıyıcı katalizatorlar və ya sensorlar kimi istifadə etmək mümkündür [19].

7.2.5. Aktiv oksidləşmə-reduksiya xassəli ion mayeləri

Poliokso metallatları İM-də həll etmək əvəzinə, anion kimi oksidləşmə-reduksiya xassəli İM poliokso metallatların sintezində tətbiq etmək olar. Bu tərkiblər arzu olunmayan əks-ionların daxil edilməsinin qarşısının alınması kimi potensial üstünlüyə malikdir. Buna əsaslanaraq İM-poliokso metallatların katalizator kimi tətbiqi mühüm əhəmiyyət kəsb edə bilər. Məsələn, $[W_6O_{19}]^{2-}$ və ya $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ poliokso metallat anionları iki və ya üç $[P_{6,6,6,14}]^+$ kationları ilə birləşərək, otaq temperaturu və ya otaq temperaturuna yaxın ion mayələrinin sintezinə imkan yaradır. Bu aktiv oksidləşmə-reduksiya xassəli İM-lər otaq temperaturunda nisbətən özlülük olmalarına baxmayaraq, yaxşı termiki sabilliyə malik olub, yüksək temperaturda nəzərəçarpan dərəcədə yüksək keçiricilik və axıcılıqla xarakterizə olunurlar [21].

Elektroaktiv qrupun İM-nin anion və ya kation fraqmentinə daxil edilməsi bir qayda olaraq oksidləşmə-reduksiya aktiv hissəciklərin ümumi miqdarının artırılması üçün mümkün bir üsuldür.

Həm qeyri-üzvi, həm də üzvi aktiv oksidləşmə-reduksiya İM-lərin bəzi nümunələri şəkil 7.4-də göstərilmişdir:

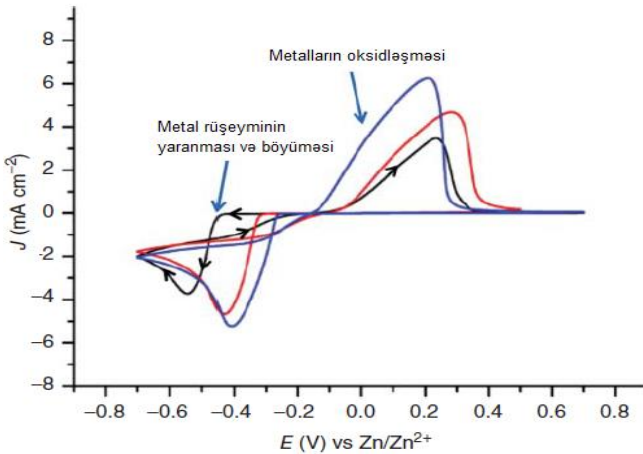


Şəkil 7.4. Elektroaktiv hissəciklərin kation və ya aniona və ya hər ikisinə daxil edildiyi aktiv oksidləşmə-reduksiya İM-ləri

Burada (a) ferrosenlə funksionallaşdırılmış imidazoliyumlar ($n = 0,3,7,11$) [22, 23], ((b) 1,2,3) ilk üzvü aktiv oksidləşmə-reduksiya İM-lər [24], (c) superkondensatorlar üçün anion və kationu müvafiq olaraq antraxinon (AX) və 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksil (TEMPO) fraqmentləri ilə funksionallaşdırılmış, ikili oksidləşmə-reduksiya tipli İM-lər [25-26], (d) günəş enerjisinin akkumulyasiyası üçün ikili oksidləşmə-reduksiya cütüdür [26].

7.3. İon mayelərində metalların elektrodepolaşması və tsiklləşmə

İM-lər metalların İM məhlulundan reduksiyası, metal əsaslı batareya texnologiyasının yaradılması üçün əhəmiyyət kəsb etməklə yanaşı, metalların elektrokimyəvi ayrılması proseslərində tətbiqi baxımından da daim tədqiqatçıların diqqət mərkəzində olmuşdur. Metalın oksidləşmə/reduksiya prosesinin tipik tsiklik voltampermetriyası (TV) şəkil 7.5-də göstərilmişdir. Burada reduksiyaedici cərəyanlar metal çökmə prosesinə, dönən tsiklin oksidləşdirici cərəyanları metal→metal ion proseslərinə uyğundur.



Şəkil 7.5. ZnX_2 -nin ($[NTf_2]$ ion mayesində tsiklik voltamperqramları (0.1 M qatılıqda qara xətt, 0.2 M qatılıqda qırmızı xətt).

Metallın çökmə sürətini tənzimləyən əsas amillərdən biri elektrolitdə ionların hərəkətliliyidir. Metal ionunun nisbətən yüksək qatılığı çökmə üçün ideal hesab olunsa da, elektrolitin özlülüyünü artırma, beləliklə də diffuziya əmsalını azalda bilər. Bu səbəbdən çox vaxt optimal qatılıq seçilir. Məsələn, şəkil 7.5-də Zn^{2+} ionunun müxtəlif qatılıqlarda qarışıqına 2.5% kütlə suyun əlavə edilməsi ilə Zn-in çökməsi müşahidə edilmişdir. Zn^{2+} ionları 0.2 M qatılıqda həm reduksiya, həm də oksidləşmə proseslərində nəzərə çarpacaq dərəcədə yüksək cərəyan pikləri verir və özlülüyü aşağı salan effektiv durulaşdırıcı kimi suyun əlavə edilməsi ilə bu göstəricilər daha da yüksəlir. Temperaturun yüksəlməsi ilə metal ionlarının diffuziyası və eyni zamanda cərəyanın sıxlığı da arta bilər [27].

Aparılan müzakirələrdə İM-lərdə metalların çökməsi və nümunə olaraq Zn-in növbəti oksidləşmə tsikli xarakterizə edilmişdir. Birinci proses metalların elektrokimyəvi üsulla ayrılmasında praktiki əhəmiyyətə malikdir, ikinci proses isə akkumulyatorlar kimyası üçün maraq kəsb edir.

7.3.1. Xloralüminat əsaslı ion maye elektrolitlər

Xloralüminat əsaslı İM-lər yaxın keçmişdə Al-un elektrodepolaşma tədqiqatlarında istifadə edilmişdir [7, 28, 29]. Bu İM-lər alüminium trixlorid və $[C_2mim]Cl$ və ya $[C_2mpyr]Cl$ kimi üzvi halogenid qarışıqından ibarətdir. Metalların əksəriyyətinin bu xloralüminatlarda yüksək həllolma qabiliyyəti göstərməsinə baxmayaraq, bu metalların bəzilərinin çökməsi İM-nin Lyuis turşuluğundan asılıdır. Müəyyən edilmişdir ki, Zn kimi metallar əksər hallarda, xloralüminatların $Al_2Cl_7^-$ kimi turşu forması iştirakında elektrodepolaşır. Bununla yanaşı, çöküntünün yalnız bu metaldan ibarət olub olmaması reduksiya potensialından asılıdır. Məsələn, xloroalüminata metal ionu əlavə edildikdə, reduksiya piki xloroalüminatın katod həddindən əvvəl yaranarsa, bu halda yalnız təmiz metal elektrodepolaşacaqdır. Lakin, reduksiya piki xloralüminatın katod həddindən sonra görünərsə, bu halda təd-

qiq olunan metalla birgə Al ərintisinin elektrodepolaşma ehtimalı böyük olur.

Xloralümiat tipli İM-lərdən Al-un müvəffəqiyyətlə çökməsinə baxmayaraq, onların son dərəcə hiqroskopik və aşındırıcı xüsusiyyətə malik olması Al-un çökmə prosesinin tədqiqi üçün havaya və suya davamlı yeni tərkib İM-lərə maraq yaratmışdır. Bununla yanaşı, bir çox sistemlərdə Al mənbəyi kimi hələ də AlCl_3 -dən istifadə edilir. Endres və əməkdaşları $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$, $[\text{C}_2\text{mpyr}][\text{NTf}_2]$ və $[\text{P}_{6,6,6,14}][\text{NTf}_2]$ [7] tərkib üç müxtəlif İM-dən alüminiumun elektrokimyəvi çökməsini və ayrılmasını tədqiq etmiş və bu ion mayesinin hər birində müxtəlif morfolojiyəli çöküntü alındığını göstərmişlər. Bu isə İM kationun elektroçökmə prosesində iştirak etməsini ehtimal etməyə imkan verir. Maraqlıdır ki, hər bir halda metal ionu yalnız AlCl_3 və İM-dən ibarət doymuş iki fazalı qarışığın üst fazasından müvəffəqiyyətlə çökmüşdür. Bu, bəzi elektrolitlər üçün, xüsusilə $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ elektroaktiv hissəciklərin mütləq şəkildə iştirakı məqsədilə, metal duzlarının qatılığının nisbətən yüksək olmasının tələb olunduğunu göstərir.

7.3.2. Sink əsaslı ion maye elektrolitlər

Oksidləşmə-reduksiya prosesi bir çox İM-nin elektrokimyəvi pəncərəsi daxilində baş verdiyindən aparılmış sistemli tədqiqatlar Zn-in İM-lərində geniş elektrokimyəvi tsiklini nümayiş etdirir. Əsas nümunələrə tərkibində $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ və ya $[\text{NTf}_2]^-$ anionları olan İM-lər daxildir [30-33]. Su və dimetilsulfooksid (DMSO) kimi qatqılar çökmə prosesinin kinetikasını əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşdırır [34]. Məsələn, $[\text{N}(\text{CN})_2]_2$ və $[\text{C}_2\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$ -dən ibarət qarışığa 3% (kütlə) suyun əlavə edilməsi cərəyan sıxlığının artması və çökmüş sink metalının daha homogen morfolojiyası ilə nəticələnir. Analoji olaraq $\text{Zn}[\text{NTf}_2]_2$ və $[\text{N}_{2(20201)}(20201)(20201)][\text{NTf}_2]$ ibarət qarışığa suyun əlavə edilməsi 800-dən çox yüklənmə/boşalma tsiklinə imkan

verir [33]. Belə elektrolitlərdə Zn-in tsikləşməsinin asanlaşması nəzərə alınaraq, “Fluidic Energy” kimi şirkətlər tərəfindən İM əsaslı elektrolitlər sink-hava tipli batareyalarda tətbiq məqsədilə patentləşdirilmişdir.

7.3.3. Litium əsaslı ion maye elektrolitlər

Litium su, oksigen və azotla reaksiyaya daxil olaraq stabil Li_2O və Li_3N birləşmələrini əmələ gətirir [35]. Buna görə də Li ilə əlaqəli elektrokimyəvi təcrübələr arqonla təchiz edilmiş sistemdə aparılmalıdır. Ölçmədən əvvəl elektrolitlərin tərkibində oksigenin və nəmin olmamasına diqqət edilməlidir. İM-ləri, nəzərəcarpmayan buxar təzyiqinə və yüksək termiki stabilliyə malik olduqlarından təhlükəsizlik baxımından litium əsaslı batareyalar üçün elektrolit materialı kimi xüsusi maraq kəsb edirlər. Elektrolitdə Li elektrodu üçün yüksək dərəcəli stabil elektrokimyəvi tsiklin (bir elektrodun bir neçə dəfə doldurulması və boşaldılması prosesi) əldə edilməsi Li metalı əsaslı elektrolitlər üçün əsas problemlərdən biridir. Li-un güclü mənfi reduksiya potensialı (SHE (standart hidrogen elektrodu) ilə müqayisədə -3.04 V), elektroddepolaşmanın adətən İM-nin katod potensialı həddinə nisbətən daha mənfi potensiallarda baş verdiyinə dəlalət edir və nəticədə İM-nin parçalanması müşahidə edilə bilər. $[\text{NTf}_2]^-$ əsaslı İM-lərdə litiumun elektrokimyəvi tsikli daha effektiv olur. Bunun səbəbi bu cür flüorlu anionların bərk elektrolitlərin stabil fazalararası təbəqələrini əmələ gətirə bilməsidir. Bu tip ion mayələrində 99%-dən çox tsikldə səmərəliliyi təmin olunan Li-un çökməsinin bircinsli morfologiyası məlumdur [36]. Göstərilmişdir ki, $[\text{fsi}]^-$ kimi daha kiçik və nisbətən ucuz anionlar analogi olaraq katod materialı kimi $\text{LiNi}_1/3\text{Mn}_1/3\text{Co}_1/3\text{O}_2$ istifadə etməklə Li-un batareyalarda effektiv tsiklləşməni həyata keçirə bilər [37].

7.3.4. Natrium əsaslı ion maye elektrolitlər

Natrium əsaslı İM-lərin də batareya istehsalında tətbiq sahələri böyük maraq kəsb edir [38]. İM sistemlərində Na və Li-un elektrokimyəvi davranışı çox oxşardır. Bununla yanaşı, Li ilə müqayisədə Na duzlarının İM-lərdə nisbətən yaxşı həll olması diqqəti cəlb edir və $x > 0.5$ olan elektrokimyəvi təbiiqlər üçün ümumi $\text{Na}_x[\text{Cat}]_{1-x}$ formuluna malik bir sıra tərkiblər hazırlanmış və “qeyri-üzvi-üzvi İM” olaraq xarakterizə edilmişdir [38].

7.3.5. Maqnezium əsaslı ion maye elektrolitlər

Maqnezium metallurgiya və batareya sahəsində böyük maraq kəsb edən yüngül metallardan biridir. Li-la müqayisədə Mg bir qədər az mənfə potensiallarda reduksiya olunur (SHE ilə müqayisədə $E^0(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}) = -2.36\text{V}$). Lakin, litiumla müqayisədə maqnezium nisbətən zəif reaksiya qabiliyyətinə malik olduğu üçün bu metalın istifadəsi daha təhlükəsizdir və bu tədqiqat sahəsi hələ də araşdırılır. Maqneziumun elektrokimyəvi dönrəliyinə tetrahidrofuran (THF) və ya dimetoksietan kimi efir tipli həlledicilərdə nail olmaq mümkün olmuşdur [39-41]. Ehtimal edilir ki, İM-nin quruluşunda efir əsaslı çoxsaylı funksional qrupun olması maqneziumun elektrokimyəvi dönrəliyi üçün vacib şərtidir. Bununla yanaşı efir əsaslı İM-də maqneziumun çökməsi heç də həmişə müşahidə edilməmişdir. Bu günə qədər maqneziumun tsiklik dönrəliyi, litium və maqnezium tərkibli İM duzların qarışdırılması ilə alınmış İM qarışığı əsaslı elektrolitlərdən istifadə zamanı əldə edilmişdir. Bunlara əsasən Grinyar reaktivləri – RMgX (burada $R = \text{alkil, aril qrupu}$ və $X = \text{I, Br, Cl}$ və s.), efir qatqları və ya efir əsaslı İM-lər aiddir [42-46]. Kar və başqaları tərəfindən aparılan tədqiqatlarda $[\text{N}_2(20201)(20201)(20201)]$ $[\text{NTf}_2]$ İM iştirakında $\text{Mg}[\text{BH}_4]_2$ qarışığından maqneziumun çökərək, ayrılması müşahidə edilmişdir. Lakin maqnezium duzunun $\text{Mg}[\text{NTf}_2]_2$ -yə əvəzlənməsi ilə eyni nəticə alınmamışdır [47].

7.4. İon maye mühitində elektrosintez

Müasir dövrdə elektro-üzvi-sintez üçün maraq kəsb edən sahələrdən biri də ion mayelərinin bu proseslərdə tətbiqidir. Əksər elektrokimyəvi tətbiqlərdə olduğu kimi bu reaksiyalarda da bir çox İM-nin geniş diapazonlu elektrokimyəvi stabilliyi mühüm rol oynayır. İM-nin təkrar emal və istifadə imkanları istehsal xərclərinin minimuma endirilməsi və prosesin əhatə dairəsinin, həcmnin artırılmasında mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Bunu nəzərə alaraq bu bölmədə İM-lərin elektrosintez prosesində istifadəsi nəzərdən keçirilmişdir.

Qeyri üzvi maddələr əsasən elektroçökmə üsulu ilə sintez olunur. Elektrosintez üsulu sənayedə getdikcə daha çox istifadə olunan üsuldür və karbon mənbəyi kimi CO₂-dən istifadə etməklə İM-əsaslı elektro-üzvi sintezin perspektiv sahələri daha ətraflı müzakirə olunmaqdadır [48-52]. Üzvi birləşmələrin elektrosintezi, kimyəvi oksidləşdiricilər və ya reduksiyaediciyə iştirakı ilə gedən sintezlə müqayisədə ekoloji cəhətdən daha təhlükəsiz olur. Elektronlar öz təbiətlərinə görə kimyəvi reagentlərdən daha təmizdir və reaksiya qabiliyyətli və hətta təhlükəli aralıq birləşmələr mülayim şərtlər daxilində sintez edilə bilər. Ona görə elektrokimyəvi oksidləşmə və reduksiya reaksiyalarında adətən az reagent istifadə olunur, az miqdarda arzuolunmayan yan məhsullar əmələ gəlir və bu sintez prosesləri kimyəvi sintezlə müqayisədə daha mülayim şəraitdə baş verir. Reaksiya seçiciliyinin, sürətinin və reaksiyanın tamamlanma dərəcəsinin yaxşı tənzimlənməsi, çox vaxt tətbiq olunan potensial, elektrod materialı, elektrolitin təbiətini və ya ötürülən ümumi yük kimi parametrləri tənzimləməklə əldə edilir. Elektro-sintez prosesinin Tsiklik Voltammetriya (TV) kimi elektroanaliz üsulları ilə əlaqələndirilməsi, daha dəqiq nəzarəti təmin edə bilər. Nəhayət, elektrosintez də çox vaxt kütləvi nəql məhdudiyyətlərini həll etməyə kömək edə biləcək axın sistemində həyata keçirilir. Reagentlərin elektrod səthinə daşınması reaksiya sürətini məhdudlaşdırır və kimyəvi sintezlə müqayisədə elektrosintezin sürətinin daha zəif olmasına

səbəb ola bilər. İM-lərin otaq temperaturunda yüksək özlülüyü isə bu problemi daha da dərinləşdirə bilər. Bu problemin aradan qaldırılması iki yanaşma ilə: ultrasəsdən istifadə etməklə və ya molekulyar həlledicinin əlavə edilməsi ilə həyata keçirilə bilər.

Digər elektrokimyəvi reaksiyalara gəlincə, elektrosintezdə istifadə edilən qurğuda işçi elektrod və əks elektrod tələb olunur. Bu elektrodlar bir yerdə və ya əks yüklü elektrodları və işçi elektrodları ayıran müxtəlif sahələrdə yerləşə bilər. İşçi elektrodun yaxınlığında yerləşən müqayisə elektrodundan istifadə potensialının optimal tənzimlənməsinə imkan verir.

Reaksiya ya sabit cərəyan, ya da sabit potensialdan istifadə etməklə həyata keçirilir. Yadda saxlamaq vacibdir ki, işçi elektrodada reaksiya daima əks elektroddakı reaksiya ilə müşayiət olunur və məhz bu sonuncu reaksiyanın nəzərdən keçirilməsi təcrübə qurğunun seçimini müəyyən edir. Elektrosintez zamanı elektronlar elektrod səthinə ya əlavə edilir, ya da reagent molekulundan elektronun elektrod səthinə ötürülməsi ilə xaric olunur. Bu elektron ötürülməsi arzuolunan reaksiyanın optimallaşdırılması üçün seçilmiş işçi elektrod potensialı ilə tənzimlənir. Yəni bu potensialın artması və ya azalması, reaksiyanın başa çatmaması, arzuolunmayan məhsulların əmələ gəlməsi və ya parçalanması ilə nəticələnə bilər. Oksidləşmə prosesi elektronun reagent molekulunun ən yüksək tutulmuş molekulyar orbitalından kənarlaşdırılması və ya reduksiya prosesi ilə elektronun ən aşağı tutulmuş molekulyar orbitala köçürülməsi nəticəsində baş verir. Məsələn, aromatik karbohidrogenlər ən yüksək tutulmuş π -molekulyar orbitaldan elektronun itirilməsi nəticəsində π -delokallaşdırılmış kation radikalı əmələ gətirməklə oksidləşirlər. Belə heterogen oksidləşmə və ya reduksiya prosesi nəticəsində reaksiyaqabiliyyətli aralıq birləşmə alınır. Bu birləşmə də sonradan homogen oksidləşmə hesabına məhlulda növbəti reaksiyaya daxil ola bilər.

İM-lərin nisbətən yüksək özlülüyü nəql məhdudiyətləri yaratdığı təqdirdə elektrokimyəvi sintez reaksiyaları üçün problem yarana bilər. Bunu, sistemə kiçik miqdarda molekulyar həlledici

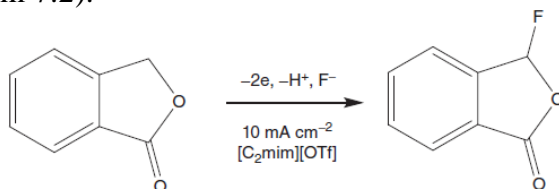
əlavə etməklə aradan qaldırmaq mümkündür. Məsələn, $[C_2mim][NTf_2]$ İM-sinə 25% həcmində metanolun əlavə edilməsi karbatların Shono oksidləşməsi zamanı çıxımın əhəmiyyətli dərəcədə artmasına səbəb olur. Bu həmçinin sintez zamanı yüksək cərəyan toplayan İM-nin elektrokimyəvi parçalanmasının qarşısını almağa da köməklik edir [53]. Elektrosintez reaksiyasının ultrasəs təsiri altında aparılması kütlə nəqli məhdudiyyətlərini azaltmaqla cərəyanın ötürülmə sürətinin və çıxımın artmasına səbəb olur. Məsələn, sonoelektrokimya, yəni ultrasəsin elektrokimyada tətbiqi adlanan bu yanaşma, proton mənbəyi kimi fenoldan istifadə etməklə, $[C_2mim][NTf_2]$ tərkibli ion maye iştirakında N-metilftalimidin 3-hidroksi-2-metil-izoindolin-1-ona elektrokimyəvi reduksiyası zamanı istifadə edilmişdir [54]. Bu üsulda, ultrasəsin təsiri ilə aparılan prosesdə zamanın istənilən anında ötürülən yük ultrasəs olmadan ötürülən yükdən iki dəfə çox olur. Göstərilmişdir ki, ultrasəs İM-lərində elektrokimyəvi flüorlaşma reaksiyasında cərəyanın effektivliyini artırmaqla yanaşı reaksiya seçiciliyinə təsir etmək üstünlüyünə də malikdir [51].

7.4.1. İon maye mühitində flüorlaşma

Qeyri üzvi flüorlaşdırıcı reagentlərin ekoloji baxımdan zərərli olması və reaksiya aparılan qablara qarşı reaksiya qabiliyyətli olması flüorlaşma prosesini çətinləşdirir. Lakin ion maye mühitində bu çətinliklər aradan qalxmış olur. Üzvi birləşmələrin flüorlaşdırılması kimyəvi materiallar, aqrokimya və əczaçılıq sahəsində geniş şəkildə istifadə olunur. Bu nöqtəyi nəzərdən belə elektrokimyəvi proseslərin inkişaf etdirilməsinə böyük maraq var. HF adduktları saxlayan bir çox İM-lərin elektrokimyəvi pəncərəsi flüorlaşma reaksiyalarının həyata keçməsinə təmin edir [51].

$Et_3N \cdot 3HF$ tərkibli ion mayesi bu məqsədlə istifadə olunan ion mayələrinə ilk klassik nümunədir. Bu tərkibdə amin:HF nisbəti 1:5-ə qədər dəyişdirilə bilər ki, bu da oksidləşmə və reduksiya potensialını müsbət istiqamətə yönəldir, bəzi reaksiyalar üçün isə seçiciliyi də dəyişdirir [55-56]. İM-lər bu elektrokimyə-

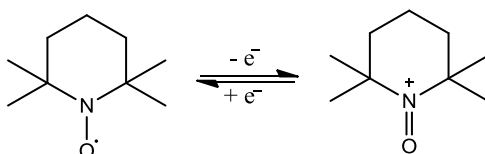
vi flüorlaşma reaksiyalarında həm reaksiya mühiti həm də flüorid anionunun mənbəyi rolunu oynayır. Beləliklə, anodda üzvi reagentin kation radikalları əmələ gəlir, sonradan bu radikallar selektivliyi təmin etmək üçün İM-nin flüor fraqmenti ilə reaksiyaya daxil olurlar. Asetonitril kimi molekulyar həlledicilərdən istifadə edildikdə, anodun passivləşməsi (elektroda keçirici olmayan bir örtüyün əmələ gəlməsi) və ya arzuolunmayan məhsulların sintezi kimi ümumi problemlər qarşıya çıxır. Bu da İM-dən istifadə etməklə azaldıla bilər. Məsələn, $[C_2mim][OTf]$ -in flüorid mənbəyi kimi $Et_3N \cdot nHF$ ilə birgə istifadəsi bir sıra elektrokimyəvi flüorlaşdırma reaksiyaları üçün faydalıdır [51]. Xüsusilə ftalidlər kimi yüksək oksidləşmə potensialı olan molekulların reaksiyası üçün bu İM-nin istifadəsi asetonitril və ya təmiz $Et_3N \cdot nHF$ duzu ilə müqayisədə yüksək çıxımı təmin edir (sxem 7.2).



Sxem 7.2. İM-də ftalidlərin elektrokimyəvi üsulla flüorlaşması

7.4.2. İon maye mühitində spirtlərin oksidləşməsi

TEMPO mediatorundan istifadə etməklə spirtləri karbonilli birləşmələrə qədər reduksiya etmək mümkündür [57]. TEMPO stabil radikalı $[C_4mpyr][NTf_2]$ ion mayesində oksidləşmədə aktiv hissəcik olan oksoammonium əmələ gətirir. Bu oksidləşmə-reduksiya prosesi dönerdir.



Sonrakı mərhələdə spirtin müvafiq aldehidə və ya ketona oksidləşməsi baş verir ki, bu da TEMPO-nun elektrokimyəvi bərpası ilə nəticələnir. İM-sində və asetonitrildə gedən reaksiyaların müqayisəsi göstərdi ki, İM-sində TEMPO-nun kütlə nəqlinin sürəti nisbətən zəifdir. Lakin sistemdə qarışıq kimi reagentlər və alınan məhsullar olduğu təqdirdə özlülüyün azalması nəticəsində İM-də katalitik cərəyan asetonitrillə müqayisədə təxminən 4.5 dəfə az olur.

Spirt üçün tədqiq edilmiş oksidləşmə reaksiyalarının əksəriyyətində Faradeye görə 100% effektivlik və 100% kimyəvi seçicilik müşahidə olunmuşdur [57]. Oksidləşmə reaksiyası nəticəsində enollaşa bilən aldehid və ya keton əmələ gəldikdə istisna hallar ola bilər. Belə ki, bu birləşmələr TEMPO-dan əmələ gəlmiş oksoammonium hissəcikləri ilə reaksiyaya daxil olurlar. Elektroliz prosesi arzuolunmayan əlavə reaksiyaların qarşısını alan kiçik yükəndən istifadə etməklə həyata keçirilmədiyi təqdirdə, katalizatorun sərfinin və məhsulun çıxımının az olması ilə nəticələnən dönməyən reaksiya olur. Lakin bu problem molekulyar həlledicilərdə və spirtlərin analoji kimyəvi oksidləşmə reaksiyalarında da müşahidə olunur ki, bu isə bunun İM-nin istifadəsi ilə bağlı olmadığını göstərir.

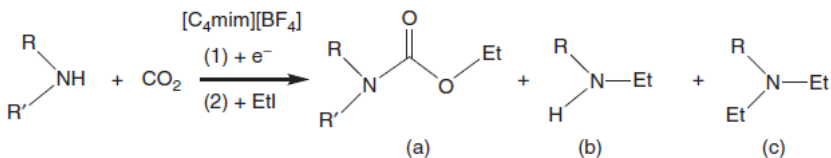
7.4.3. İon maye mühitində karbon qazının reduksiyası

CO₂-nin İM mühitində elektrokimyəvi reduksiyasına dair müxtəlif yanaşmalar məlumdur. CO₂-nin elektrokimyəvi çevrilmə məhsulları qiymətli kimyəvi maddələr, yanacaqlar və ya xammal kimi böyük maraq doğurur. Bu əsasən CO₂-nin həm ucuz reaktiv olması, həm də atmosferdən kənarlaşdırılmasına ekoloji baxımdan həmişə tələbatın olması ilə bağlıdır. Bundan əlavə, CO₂-nin bir çox İM-də yüksək dərəcədə həllolma qabiliyyəti bu proseslərdə mühüm üstünlük hesab olunur. Bununla yanaşı CO₂ kinetik cəhətdən çox stabil olduğundan elektrokimyəvi reduksiya reaksiyasının effektivliyi sintetik reaksiyalar üçün yaxşı elektrokatalizatorlardan və müvafiq elektrodların seçilməsin-

dən asılıdır. CO₂-nin reduksiyası üçün yüksək aktivləşmə potensialının aradan qaldırılması elektrokimyacıların daim üzleşdiyi bir problemdir və bu proseslər həmçinin günəş enerjisi ilə birbaşa əlaqəsi olan proseslərin təkmilləşməsi ilə əlaqədardır [38]. CO₂-nin CO-ya elektrokatalitik reduksiya prosesində [C₂mim][BF₄] İM-nin 18%-li sulu məhlulundan mühit kimi istifadə edilməsi bu reaksiya üçün tələb olunan maksimal potensialın əhəmiyyətli dərəcədə, yəni ki, 1V-dan 0.2 V-a qədər azalması ilə nəticələnir. Maksimal potensialın azalması [C₂mim]⁺CO₂⁻ aralıq kompleksinin əmələ gəlməsi ilə izah edilir [58]. Bununla yanaşı, protonun olması da bu reaksiya üçün vacib şərtədir və [BF₄]⁻ anionunun hidrolizi buna yardımçı olur. Sonrakı tədqiqatlar [C₂mim][BF₄]/89.5 mol% su və müvafiq olaraq pH=3.2 olduğu halda ən yüksək cərəyanı təmin edir [59].

Hidrogenin kənarlaşdırılması və CO₂-nin həll olması üçün rəqabətdə olan reaksiyaların azaldılması məqsədi ilə alternativ, super əsasi və distillə oluna bilən («DİMCARB») İM-lərdən istifadə edilir [60,61]. Bu halda, dominant reaksiyanın proton və ya CO₂-nin reduksiyasından asılı olub-olmaması istifadə olunan elektrodun asılı olur. Belə ki, sınaqdan keçirilmiş Ag, Au, In, Sn və Zn kimi 17 metal elektrodun CO₂-ni CO-ya və formiata qədər reduksiyasını kataliz edə bilməsi müəyyən edilmişdir. Bu fərqli tədqiqatlar İM və elektrodun təbiətinin CO₂-nin reduksiyasının mexanizminə və effektivliyinə necə təsir etməsinin aydınlaşdırılmasının nə qədər vacib olduğunu açıq şəkildə göstərir və bunların optimallaşdırılması mühüm tədqiqat sahəsidir [38,62].

İM-lərdə üzvi molekulların, maddələrin elektrosintezi üçün istifadə olunan yavaşmalardan biri CO₂-nin proton mənbəyi iştirakında karbohidrogenlər, spirtlər və ya karbon turşularının əmələ gəlməsi ilə reduksiyasıdır. Digər bir yanaşma, karbamatlar, tsiklik karbonatlar, dialkilkarbonatlar və s. elektrokimyəvi sintezinin üzvi molekul kimi ikinci reagentin iştirakında həyata keçirilməsidir [50,52]. Belə prosesləri bəzən CO₂-nin fiksasiyası adlandırırlar. Məsələn, üzvi karbamatların sintezi məqsədilə CO₂-nin aminlərlə reaksiyasında İM-dən istifadə etmək olar [63].



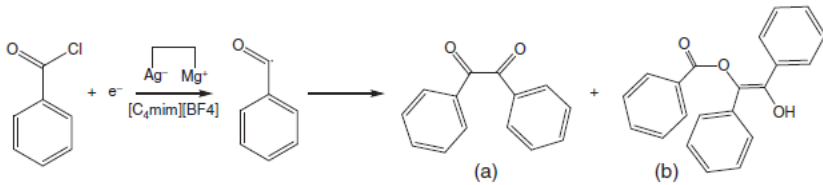
Sxem 7.3. İon mayələrində üzvi karbamatların elektrokimyəvi sintezi

Bu elektrosintez prosesi, adətən fosgen kimi zəhərli reagentlərin daxil olduğu karbomatların analoji kimyəvi sintez üsulu ilə müqayisədə daha mülayim şəraitdə həyata keçir. Sxem 7.3-də göstərilən nümunədə $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ İM-nin istifadəsi ilə o-alkilləşmə üçün tam seçicilik əldə edilmişdir ki, bunun da $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ kationu ilə karbamat ionunun qarşılıqlı təsirinin stabilləşməsi yolu ilə baş verməsi ehtimal olunur. Pt elektrodu istifadə edildiyi təqdirdə isə reaksiyanın 80% çıxımla davam etməsinə imkan yaranır. Beləliklə, digər nümunələrdə olduğu kimi bu nümunədə də seçilmiş İM-nin müəyyən bir reaksiyada aralıq birləşməni stabilləşdirmə funksiyası olduqca böyük əhəmiyyət kəsb edir. Eyni İM bir sıra digər birli və ikili aminlərdən karbomatların fərqli çıxımla sintezində uğurla istifadə edilmişdir [63].

7.4.4. İon maye mühitində karbon-karbon rabitəsinin əmələ gəlməsi

C-C rabitəsi hesabına dimerlərin əmələ gəlməsi reagentin təbiətindən asılı olaraq oksidləşmə və ya reduksiya reaksiyası vasitəsilə əldə edilə bilər. Məsələn, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$ iştirakında anizol və mezitilen kimi aromatik birləşmələr müvafiq dimerə qədər oksidləşə bilirlər [64]. Elektrokimyəvi reduksiya yolu ilə C-C rabitəsinin yaranması geniş şəkildə tədqiq edilmişdir. Bu zaman elektrodun və katalizatorun təbiətinin müəyyən edilməsi də mühüm əhəmiyyət daşıyır. Bundan əlavə bəzi elektrodlar hər iki

funksiyanı yerinə yetirir. Məsələn, benzoil xloridin reduksiyası gümüş katod və maqnezium anoddan istifadə etməklə $[C_4mim][BF_4]$ İM-də həyata keçirilə bilər (sxem 7.4) [65].

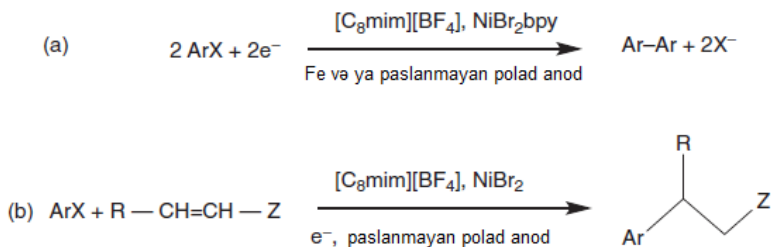


Sxem 7.4 İM-sində benzoil xloridin benzoilə qədər elektrokimyəvi reduksiyası

Bu quruluşda üzvi halogenid və gümüş səthi arasındakı qarşılıqlı təsir reaksiyanı aktivləşdirməyə yardımçı olur, yəni katalitik rol oynayır. Bunun əksinə olaraq nikel və ya mis katodların istifadəsi çıxımın azalması ilə nəticələnir. Bu tətbiq olunan tərkibin, müvafiq olaraq potensialın dəyişdirilməsi ilə məhsulların nisbətinin və çıxımının dəyişdirilə bilməsinə bir nümunədir. Potensial -1.2 V-dan çox mənfi olarsa (b) maddəsi daha çox, arzuolunan (a) maddəsi isə az alınır. Bu reaksiya həm də sərf olunan anodun (Mg, Al və ya Zn) istifadəsinə nümunədir. Belə ki, qurğuda, elektrod məhlulda metal ionları əmələ gətirmək üçün oksidləşir və reaksiya zamanı sərf olunur. Metal duzunun prosesin əlavə məhsulu olduğunu nəzərə alaraq arzu olunan üzvi məhsullar İM-dəki metal duzlarından ekstraksiya üsulu ilə ayrılır.

Bu yanaşma alkilhalogenidlərin nikel-katalizli elektrokimyəvi reduksiya reaksiyaları kimi digər reduksiya reaksiyaları üçün də əhəmiyyət kəsb edir [66].

Burada sərf olunan anodun istifadəsi reaksiyanın eyni sistemdə aparılmasına imkan verir. İM-lərdə gedən bu elektrosintez prosesi sərf olunan anod kimi nikel, paslanmayan polad və ya dəmirdən istifadə etməklə $[C_8mim][BF_4]$ də (özlülüyü azaltmaq və keçiriciliyi artırmaq üçün az miqdarda DMF istifadə olunur) davam edir (sxem 7.5, a).



Sxem 7.5. İM-də üzvi halogenidlərin elektroreduksiyaedici birləşmə reaksiyası

Elektrokimyəvi birləşmə reaksiyalarında, $\text{Ni}(\text{bpy})^{2+}$ katalizatorundan da istifadə edilmişdir. Aktivləşdirilmiş olefinlərin arilləşməsi üçün Ni katalizatorunun iştirakı ilə analoji elektrosintez prosesi aparıla bilər (sxem 7.5, b) [66]. İM-də Pd nanohissəcikli katalizatorun *in situ* alınması aktivləşdirilmiş arilhalogenidlərin birləşdirilməsi reaksiyasının katalizinə alternativ bir yanaşmadır [67]. Pd anodunun Pt katodu ilə oksidləşməsi İM-də Pd^{2+} ionlarının əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bu ionlar $[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$ -də Pd^0 nanohissəciklərinin daha sonra dispersləşmiş şəkildə əmələ gəlməsi üçün reduksiya olunurlar. Bu prosesdə İM-nin istifadəsi nanohissəciklərin stabilləşməsinə kömək etməklə yanaşı katalizatorun sərfi və elektrokimyəvi birləşmə reaksiyası üçün lazımı keçirici mühiti təmin edir. Katalitik tsikl İM-sinin tərkibində olan az miqdarda suyun oksidləşməsinə tələb edilən prosesin köməyi ilə, Pd^0 hissəciklərinin elektrokimyəvi regenerasiyası ilə başa çatır [67].

7.5. İon mayələrinin elektrokimyəvi qurğularda tətbiqi

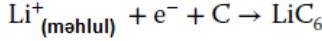
Prinsipcə bütün İM-lər üçün müşahidə olunan spesifik xassə onların ion keçiriciliyidir. Bu xassə onların elektrokimyada və elektrokimyəvi qurğularda (cihazlarda) elektrolit kimi tətbiqinə maraq doğurur. Bununla yanaşı qeyd etmək lazımdır ki, İM-də ion keçiriciliyi adətən metal-hava batareyalarında istifadə

olunan sulu duz məhlullarının və ya əksər litium-ion batareyalarında istifadə edilən üzvi karbonat əsaslı elektrolitlərin ion keçiriciliyindən yüksək deyil. Bu sahədə aparılan tədqiqatlarda diqqət İM-lərdə ionların, o cümlədən Li^+ ionlarının İM mühitində nəqlinin asanlaşdırılmasının tədqiqinə və təkmilləşdirilməsinə yönəldilmişdir.

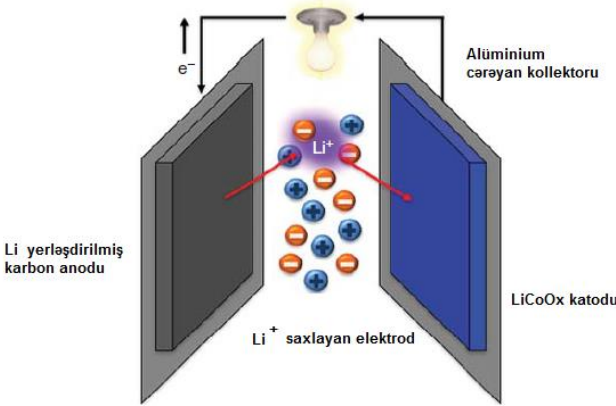
İon mayelərinin elektrokimyəvi avadanlıqlarda istifadəsinə maraqlı onları termiki stabil olmaları ilə əlaqədardır. Belə ki, hal-hazırda elektrolit kimi istifadə edilən həlledicilər öz təbiətlərinə görə əsasən uçucudurlar. Bu isə yüksək temperaturalarda elektrodun sıradan çıxması üçün cihazın germetik qapadılmasını tələb edir. Bundan əlavə nəzərə almaq lazımdır ki, üzvi həlledicili elektrolitlər çox vaxt asan alışan olub partlayışa səbəb olurlar. Belə ki, partlamış noutbuk, elektriklə işləyən minik avtomobillərinin yanması barədə məlumatlar internetdən məlumdur. Qeyd etmək vacibdir ki, bu problemlər yalnız qurğunun zədələnməsi və ya qeyri düzgün istifadəsi zamanı yaranmır. Belə ki, daha böyük həcmli batareya blokları sürətli yüklənmə və ya boşalma zamanı böyük miqdarda istilik ayırırlar və bu zaman daxili temperaturun artmasının qarşısını almaq üçün temperaturun tənzimlənməsi, “termiki idarəetmə” tələb olunur. Hal-hazırda günəş enerjisinin akkumulyasiyası üçün məişətdə mövcud olan əksər batareya bloklarının termiki idarə edilməsi məlumdur. Bu məqsədlə, bəzi hallarda cihazın maya dəyərinə və çəkisinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edən soyuducu maye sistemlər istifadə olunur. İstilik tənzimləyici sistem işləyərkən itirilən enerji bütün istiqamətlərdə cihazın enerji effektivliyinin aşağı salınması ilə nəticələnir və giriş-çıxış enerjisi azalır. Prinsipcə ion mayeləri belə üzvi elektrolitlərə nisbətən daha stabil olduğundan, kifayət qədər təhlükəsiz və daha effektiv qurğular, xüsusilə də elektrik nəqliyyat vasitələri, şəbəkə anbarı kimi böyük həcmli qurğular üçün zəmin yaradır. İM-nin yüksək temperaturalarda, 150°C temperatur həddində işləyən sistemlərdə, məsələn, müasir yanacaq elementlərində və s. təbiiqi məhz onların termiki stabil olmaları ilə bağlıdır [68-72].

7.5.1. Litium-ion batareyası

Bu tətbiq sahəsində İM-lər müxtəlif elektrokimyəvi reaksiyalarda iştirak edən birləşmələr üçün ion keçirici həlledici kimi tətbiq olunur. Li batareyalarında bu funksiyaları adətən duzda və İM-də eyni anion daşıyan Li duzları (məsələn, $[NTf_2]^-$ əsaslı İM-sində $Li[NTf_2]$ duzları) həyata keçirir. Bu İM duzlar geniş elektrokimyəvi pəncərəyə malik olduqları üçün 15 ildir ki bu tip batareyalarda istifadəsi tədqiq edilir. Burada ən vacib məqam metallik Li və Li-C-un kifayət qədər mənfi reduksiya potensialının bu İM-lərin elektrokimyəvi imkanları daxilində olmasıdır. Li-metal elektrodları son dərəcə yüksək enerji sıxlığına malik olduqları üçün bu sahədə tədqiqat obyektinə çevrilmişdir. Lakin mövcud olan Li batareyalarının əksəriyyəti "Li-ion" tiplidir (şəkil 7.6). Bu batareyalarda anod hazırlanır və Li^+ ionları qrafitə reduksiya prosesində yerləşmiş olur:



Qrafit Li^+/Li potensialından bir qədər yüksək, yəni $Li^+ + e^- \rightarrow Li$ metal reduksiyasının potensialına yaxın potensiala malik olduqda altı karbon atomu bir Li atomu ilə birləşə bilər, bu isə batareyada eyni nəzəri gərginliyi təmin edə bilər.



Şəkil 7.6. Litium-ion batareyasının sxemi (Oxlar boşalma zamanı Li^+ ionunun hərəkəti və dövrdə "normal" cərəyanın istiqamətini göstərir. Elektron axını bu istiqamətin əksinədir)

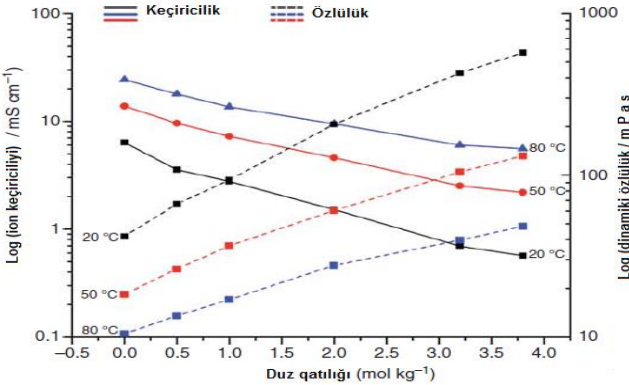
Elektrodun çoxsaylı tsikldən (çox vaxt 100 dəfələrlə təkrarlanan) sonra müxtəlif üsullarla yoxlanılması səthin səthinin örtüyü ilə örtüldüyünü göstərir. Bu standart karbonat elektrolitlərində müşahidə olunur və bu örtük bərk elektrolit təbəqələri arasında interfaza kimi təsvir olunur. Bu örtük layı Li ionları da daxil olmaqla həlledici komponentlərinin parçalanma məhsullarından ibarət olub, Li^+ ionları üçün əlverişli tsiklik keçiriciliyi təmin etməlidir.

Bərk elektrod interfeysi (BEİ) təbəqəsinin qalınlığı əsasən 10-100 nm aralığında olur. İM-lərdə BEİ təbəqələrinin mənşəyi və tərkibi bir çox tədqiqat işlərinin nəticələrində əks olunmuşdur [75]. Hesab olunur ki, son dərəcə təmiz $[\text{NTf}_2]$ əsaslı ion mayeləri Li^+/Li potensialında belə təbəqə əmələ gətirmir, lakin təcrübi nümunələrdə mövcud olan çox az miqdarda qarışıqlar vəziyyəti dəyişdirə bilər. Belə ki, H_2O , O_2 , N_2 , CO_2 və İM sintezinin əlavə məhsulları çox mənfi potensiallarda kimyəvi cəhətdən aktiv ola bilərlər [76,77].

Bütün proseslər, o cümlədən sintez prosesləri arqon mühitində, əlcəklə işlənən byukslarda həyata keçirildiyi halda belə, bu qarışıqları kənarlaşdırmaq, miqdarını çox aşağı səviyyəyə qədər azaltmaq olduqca çətinidir. Bu qarışıqların daxil olduğu proseslər daha dərindən araşdırılaraq, İM-də oksigen və suyun milyonda bir (ppm) miqdarda qarışıqları O_2^- kimi radikal hissəcikləri yarada biləcəyi və bunun da öz növbəsində həlledici komponentlərin parçalanması ilə nəticələnmə biləcəyi göstərilmişdir. NTf_2 əsaslı İM-lərdə Li səthində formalaşan BEİ, anion fraqmentlərini göstərir bu isə öz növbəsində anionun bu radikal hissəciklərin hücumuna həssas ola biləcəyini göstərir [78, 79]. $[\text{NTf}_2]$ -ə qarşı belə bir radikal hücumun ehtimal olunan gedişatına dair aparılmış hesablamalar bu fikri dəstəkləyir [79].

Bu reaksiyalar aktiv qarışıqlar sərf edildikdən sonra dayana bilər və bu səbəbdən də qarışıqların miqdarı çox olmadığı tədqirdə BEİ-nin əmələ gəlməsi cihazın uzun müddətli istifadəsinə maneə olmur. Real bir cihazda da bu aktiv komponentlərin az miqdarda ola biləcəyini nəzərə almaq lazımdır. Belə ki, bu aktiv hissəciklər əks elektrod, qoruyucu və ayırıcı kimi digər kompo-

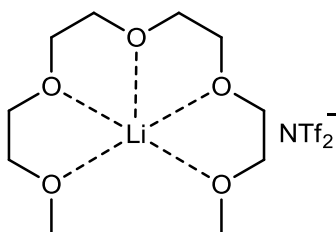
nentlərdən alınır, qaynaqlana bilər. Bununla belə Li-qrafit elektrodlarının standart üzvi karbonat həllediciləri ilə stabil işləməsində BEİ təbəqələrinin olmasının əhəmiyyət kəsb etməsi yaxşı məlumdur. Lakin bu təbəqələrin kimyəvi tərkibi hələ də tam aydın deyildir və bu təbəqələr yəqin ki, İM-dən qaynaqlanan təbəqələrdən müəyyən dərəcədə fərqli olmalıdır. Beləliklə, BEİ təbəqələrinin çox mənfi potensiallarla işləyən batareyalarda mühüm əhəmiyyət kəsb etməsi və onların kimyəvi tərkiblərinin fərqli elektrolitlər və ya İM-lər arasında dəyişəcəyi aydın olur [69]. Məsələn, [fsi]⁻ anionu və dördlü fosfonium kationları əsasında alınan İM-lərdə yaranan BEİ-nin təbiətinin tədqiqi iş [80]-də əks olunmuşdur. Bununla yanaşı [NTf₂] anionu Li əsaslı batareyaların tətbiq sahələri üçün böyük maraq doğursa da, son tədqiqatlar o sinifdən olan [fsi] anionunun tətbiqinin araşdırılmasına yönəldilmişdir [81-83]. [fsi]⁻ əsaslı İM-lərin fərqli cəhətlərindən biri Li-un Li[fsi]⁻ duzunun Li[NTf₂] duzu ilə müqayisədə həllolma qabiliyyətinin xeyli yüksək olmasıdır. Sonuncu duzun həllolma həddi adətən 0,5-1 mol kq⁻¹ təşkil edir. Faktiki olaraq Li[fsi] duzunun həllolma dərəcəsi o qədər yüksəkdir ki, alınan mayelər tərkibində üzvi kationla müqayisədə daha çox Li⁺ ionları saxlayan duz qarışıqları kimi nəzərdən keçirilə bilər (şəkil 7.8).



Şəkil 7.8. 20, 50 və 80°C temperaturlarda [P_{1,1,1, i4}] [fsi] və Li [fsi] qarışığı əsasında "qeyri-üzvi – üzvi" İM-də ümumi ion keçiriciliyinin və özlülüyn Li⁺ ionlarının qatılığından asılılığı

Belə qeyri-üzvi – üzvi duz qarışıqları maraqlı xassələrə malik olurlar [74,84]. Li^+ -un qatılığı artdıqca duz qarışığının keçiriciliyi azalmağa meylli olur, lakin diffuziya əmsalları, $t(\text{Li}^+)$ nəql sayı ilə təsvir edildiyi kimi Li^+ ionunun qatılığının yüksəlməsi ilə ötürülən cərəyanın ümumi payı artmış olur. $\text{Li}[\text{fsi}]$ -in qatılığı (3.2 mol/kq), şəkildə göstərilən qarışıqda $\text{Li}[\text{fsi}]$ və $[\text{P}_{1,1,1}, \text{i4}][\text{fsi}]$ -nin ekvimolyar miqdarlarına uyğundur. Bu miqyasdan kənardə İM-si $[\text{P}_{1,1,1}, \text{i4}]$ kationları ilə müqayisədə daha çox Li^+ ionu saxlayır [74].

Yüksək Li^+ tərkibli elektrolitlərə olan maraq Yokohama Milli Universitetində Watanabe qrupu tərəfindən hazırlanmış “solvatlaşdırılmış” İM-lər üzərində aparılan tədqiqatlarda öz əksini tapmışdır [85]. Bu sistemlər $\text{Li}[\text{NTf}_2]$ tərkibli Li duzunun Li^+ ionunun tetraqlim kimi xelatlaşdırıcı həlledicidə həll edilməsinə əsaslanır. 1 mol duz:1 mol tetraqlim nisbətində alınmış maye- $[\text{Li}(\text{qlim})][\text{NTf}_2]$ ən yaxşı İM-si kimi qəbul edilir və burada kation xelatlanmış metal kationu və ya $\text{Li}(\text{qlim})^+$ -in solvatlaşmış komponentidir (şəkil 7.9).



Şəkil 7.9. $\text{Li}(\text{qlimin})$ solvatlaşmış İM-də quruluşu

Bu ion mayesinin Li elementlərində çox effektiv elektrolit olduğu göstərilmişdir [86]. Belə solvatlaşmış İM-lər yeni tətbiq sahələri üçün yüksək potensiala malikdir.

Litium batareyaları sahəsində aparılan tədqiqatlar sırasına yüksək gərginlikli katod materiallarının yaradılması istiqaməti də daxildir. Telefon və kompüter batareyaları üçün istifadə olunan katodlar arasında LiCoO_x katodu daha geniş yayılmışdır.

Bununla yanaşı Ni-Mn-Co kimi qarışıq metal oksidlərə əsaslanan oxşar materialların, Li/Li⁺ ilə müqayisədə 4.5 V-dan çox gərginlikdə istismar göstəricisinə malik olduğu nəzərə alınaraq elektrolitin oksidləşdirici stabilliyinə əlavə tələblər qoyulur. Aydındır ki, burada İM-lərin də əhəmiyyətli rolu vardır. Bu gərginlik Ag/AgCl sistemlərində cəmi 1.3V olduğundan, prinsipcə [C₃mpyr][NTf₂] kimi məlum İM-lərin çoxu bu katod materiallarına qarşı davamlı olmalıdır. Bununla yanaşı, çox istifadə olunan alüminium folqa cərəyan kollektorunun stabilliyi kimi fərqli bir problem ortaya çıxıb [2, 87]. Belə ki, bu potensiallarda Al anod həlledicisinə qarşı stabil deyil. İM-lər də daxil olmaqla bir çox batareya elektrolitlərində Al yalnız elektrolit komponentləri əsasında əmələ gələn nazik passivləşdirici örtük sayəsində stabilləşir. Bununla yanaşı anod istiqamətində gərginlik artdıqca bu stabilləşmə effekti daha da azalır və bu halda batareyanın istismar müddəti qısalır olur. Beləliklə, belə nəticəyə gəlmək olur ki, yüksək gərginlikli katod materialları üçün ya Al üzərində passivləşdirici örtüklər əmələ gətirən yeni İM-lər və ya bu effektə malik qatqılar tələb olunur. İM-lərin Li duzlarının iştirakında müxtəlif elektrod materialları ilə kontaktı zamanı termiki stabil olması Li batareyalarının tətbiqində böyük əhəmiyyət kəsb edir. Temperatur intervalı artırılmış belə batareyalara elektrik-nəqliyyat vasitələrində, tropik mühitlərdə, həmçinin mədən işləri, hərbi və ya aviasiya kimi sahələrdə güclü tələbat vardır [88].

[NTf₂] əsaslı elektrolitlər LiCoO₂ ilə kontaktda olduqda karbonat əsaslı elektrolitlərlə müqayisədə daha çox stabillik nümayiş etdirirlər [89]. Bunun əksinə olaraq [fsi]⁻ əsaslı İM-lər bəzi katod materialları ilə kontaktda olduqda daha zəif termiki stabilliklə xarakterizə olunduqları göstərilmişdir [90].

7.5.2. Yüksək enerji sıxlıqlı alternativ batareyalar

Hazırda litium-ion batareyalarına alternativ olaraq Li-hava və Li-S batareyalarına maraq artmaqdadır [91]. Bu tip cihazlarda İM-lərin yaxşı elektrokimyəvi pəncərə və qeyri-uçuculuq kimi

xassələrə malik olmaları ilə yanaşı, BEİ-nin təbiəti də vacibdir. Li-S batareyalarında polisulfid tərkiblərin həllolma qabiliyyətinin aşağı olması böyük əhəmiyyət kəsb edir [92,93]. Bu tip batareyalar, ümumiyyətlə reduksiyaedici-oksidləşdirici kükürd birləşmələri elektrolitdə həll olduğuna görə “tutumun azalması” problemi ilə qarşılaşır. Bütün növ batareyalarda, batareyaya təkrar yüklənib boşaldıqda aktiv maddələrin miqdarı azalırsa elektrodun parçalanması və həllolması nəticəsində batareyanın saxlaya biləcəyi yükün miqdarı da azalmış olur. Buna tutumun azalması deyilir. Li-S batareyalarında, kükürdün həllolmasının azaldılması və istismar müddətinin uzadılmasında [NTf₂] tərkibli İM-lərin xüsusi əhəmiyyət kəsb etməsi bir daha müəyyən edilmişdir [92,93]. Li-hava batareyasında, oksigenin atmosferdən daxil olmasına və elektrolitdə həll olmasına imkan vermək üçün məsələli katoddan istifadə edilir.

Li[NTf₂]-[C₄mpyr][NTf₂] elektroliti, Li-hava batareyasının doldurulması və boşaldılması üçün tələb olunan BEİ-nin stabil formalaşmasını təmin edir [94]. Li ionları ehtiyatlarının davamlı təminatı ilə bağlı narahatlıqlar, yüksək enerji sıxlığına malik batareyalar üçün anod kimi Na, Al, Mg və Ca da daxil olmaqla digər yüngül metallara maraq doğurur.

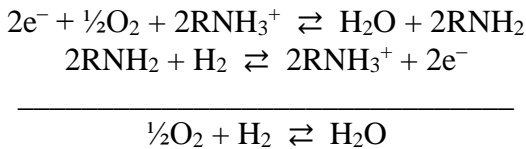
İM elektrolitləri bu cihazlarla əlaqəli bir sıra çətinliklərin aradan qaldırılmasını təmin edir ki, bu da onların təkmilləşdirilməsinə müvafiq olaraq yeni İM hazırlanmasını tələb edir.

7.5.3. İon mayeləri yanacaq kameraları kimi

Artıq on ildən çoxdur ki, yanacaq elementlərində 100°C-dən yuxarı temperaturlarda elektrolit kimi işləyə bilən proton ion mayelərinin (PİM) hazırlanmasına böyük maraq vardır. Bu tip ion mayelərinə maraq oksigenin reduksiya reaksiyalarının otaq temperaturuna nisbətən yüksək temperaturlarda daha effektiv olmasından irəli gəlir. Polimer membranlı yanacaq kameralarında tətbiq edilən membranlı elektrolitlər hidratlaşdırılmış perflüor-sulfon turşusunun polimeri əsasında hazırlanmışdır.

Bu tip membranın hidratlaşması materialda keçirici kanalların yaradılmasında böyük əhəmiyyət kəsb edir. Lakin temperatur $\sim 80^\circ\text{C}$ -dən yuxarı qalxdıqca suyun buxarlanması membranın keçiriciliyi üçün əlverişsiz olur. Beləliklə, bu cihazların işləmə temperaturunu qeyd edilmiş temperaturdan çox artırmaq mümkün olmur.

Susuz PİM aşağıda verilmiş reaksiyalara əsaslanaraq yanacaq elementinin elektrokimyasını potensial şəkildə dəstəkləyə bilər:

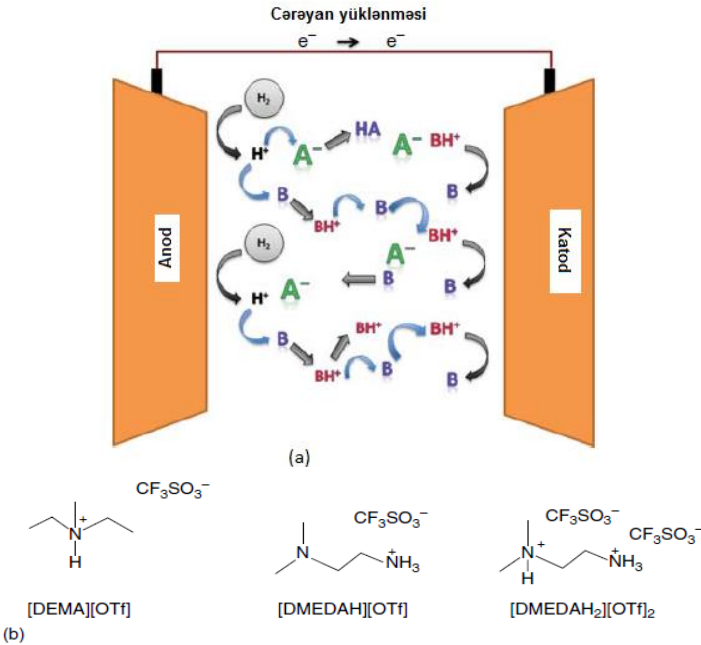


Bu halda protonlar PİM kationu tərəfindən daşınır və H_3O^+ ionu sulu elektrolitlərdə olduğu kimi mövcud ola bilər. Konyuqə olunmuş əsasi amin sulu sistemdə suya analogi olaraq proton qəbuledici rolunu oynayır və ilk baxışda, işləyən kamerada bu əsasın yarandığı katoddan yenidən protonlaşdırıldığı anoda qədər fasiləsiz axınının olacağı güman edilə bilər. Bununla yanaşı bir RNH_2 molekulu ilə protonlaşmış qonşu əsas molekulu arasında sürətli proton köçürülməsi nəzərə alındıqda proton sıçrayışının üstünlük təşkil etdiyi kütlə nəqli mexanizminin olacağı ehtimal edilir. Beləliklə, bu təbii sahəsində elektrolitin proton keçiriciliyi mühüm rol oynayır.

Oksidləşmə-reduksiya prosesində alınan su qismən elektrolitdə yığılır, lakin əsas hissəsi katoddan keçən qaz axınında itir və işçi temperatur nə qədər yüksək olarsa, itki də bir o qədər çox olur.

Angel [95] və Vatanabenin [96,97] qrupları tərəfindən hazırlanan müxtəlif İM-lər və daşıyıcı membranlar ilk dəfə bu tip yanacaq elementlərində tədqiq edilmişdir [71]. Aparılan tədqiqatlar həm qeyri-üzvi həm də üzvi İM-lərin bəzilərinin son dərəcə yüksək keçiricilik xüsusiyyətinə malik olduğunu göstərmişdir.

Məsələn, qeyri-üzvi ammonium nitrat və ammonium triflatın 60:40 % nisbətində qarışığı 150°C-də, cərəyanın 0.5 mA sm⁻² -yə qədər cari sıxlığında 1.2 V-a qədər stabil gərginlik verir [98]. Üzvi İM-lərdən dietilmetilammonium triflüormetansulfonatın ([DEMA][TfO]) xüsusilə perspektiv olduğu sübut edilmişdir (Şəkil 7.10, b). Bu İM yüksək keçiriciliyə, yaxşı termiki stabilliyə və aşağı ərimə temperaturuna malik olmaqla H₂/O₂ yanacaq kamerasında 150°C-də nəmləndirmədən açıq dövrə gərginliyi 1.03 V-a çata bilir [97]. Proton İM-nin ΔpK_a ilə yanacaq elementinin açıq dövrə gərginliyi arasında ΔpK_a = 17-18 göstəricisində maksimumdan keçən mühüm əlaqə mövcuddur [98,99].

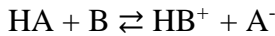


Şəkil 7.10. [BH⁺][A⁻] tipli PİM-də H⁺-nin nəql sxemi (a) və proton keçirici ion mayeləri (b).

Burada PİM-in protonlaşmış [BH⁺] kationları katod səthində deprotonlaşır və hidrogenin oksidləşmə reaksiyası nəticəsində

də əmələ gələn H^+ hissəcikləri üçün daşıyıcı rolunu oynayaraq anoda doğru hərəkət edən sərbəst $[B]$ əsasi hissəciklər əmələ gətirir. Digər tərəfdən ΔpK_a -nın yüksək qiymətlərində PİM çox az miqdarda neytral hissəciklərə malik protonun ötürülməsi zamanı alınan N-H rabitəsi kifayət qədər möhkəm olduğu üçün aşağı proton aktivliyi ilə xarakterizə olunur. Ehtimal olunur ki, ΔpK_a aşağı göstəricilərində protonlu İM tərkibində protonun tam ötürülməməsi nəticəsində neytral hissəciklər olur və açıq dövrə gərginliyini məhdudlaşdırır. Bu həm də aşağı termiki stabilliyə gətirib çıxardır.

İM-nin yanacaq kameralarında tətbiqi üçün, onları [DE-MA][TfO] polisulfonilamid membranında olduğu kimi, polimer membranlara hopdurmaq lazımdır. Bu membranlar nəm olmayan şəraitdə $120^\circ C$ temperaturda 400 mAsm^{-2} cərəyan sıxlığı və 150 mVt sm^{-2} güc sıxlığını təmin edə bilər [97]. Bununla yanaşı proton İM əsaslı yanacaq kameraları ilə bağlı həlli tələb olunan problemlərdən biri də, hidratlaşmış polimer membranlı yanacaq kameralarında olduğu kimi proton İM-nin də müəyyən dərəcədə uçucu olmasıdır.

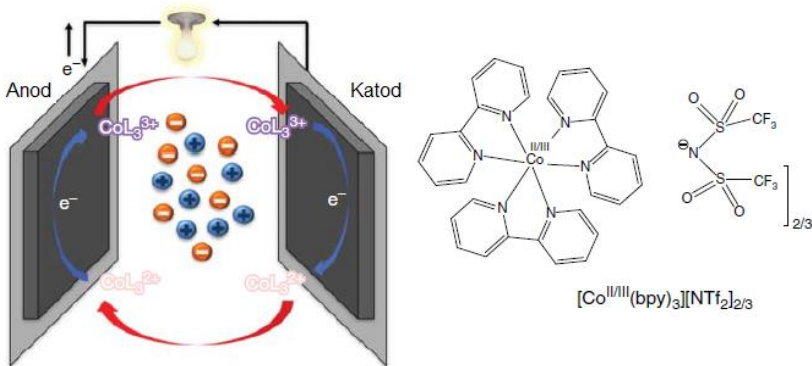


Bu isə yüksək temperaturlarda elektrolitdən amin itkisi ilə nəticələnə bilər ki, bu da öz növbəsində dövrü olaraq elektrolitin “doldurulmasını” tələb etmiş olacaq.

Bundan əlavə aminin itkisi ilə əlaqədar ekoloji və toksiki problemləri də nəzərə almaq lazımdır. Bununla yanaşı, yüksək molekul çəkisinə malik çoxfunksiyalı aminlər və nisbətən uçucu olmayan turşulardan istifadə etməklə, nəm olmayan şəraitlərdə istifadə olunan proton mübadiləsi membranları üçün bərk proton dəyişdirici PEM işlənib hazırlanması, polimerləşə bilən İM və ya üzvi ion-plastik kristalların istifadəsi ilə bu problemi həll etmək mümkündür. Hazırda çox sayda İM polimerlər məlumdur və onların kimyəvi tərkibi və morfologiyasına nəzarət etmək üçün sintetik üsullar mövcuddur, lakin yanacaq kameralarında sınaqdan keçirilmiş nümunələrin sayı hələ ki, çox azdır [100, 101].

7.5.4. Günəş şüalarına həssas boya kameraları və termoelektrokimyəvi elementlər

Mühüm əhəmiyyət kəsb edən bu iki cihaz ortaq işləmə prinsipinə malik olduqları üçün bir arada qruplaşdırılmışdır. Belə ki, cihazlarda, elektrolitdə oksidləşdirici-reduksiyaedici cütlük mövcuddur və iki işçi elektrod arasında cərəyan fasiləsiz olaraq dövr edir (şəkil 7.11).



Şəkil 7.11 $Co^{II/III}(bpy)_3$ oksidləşmə-reduksiya cütlüyü nümunəsində Günəş şüalarına həssas boya kamerasında və ya termoelektrokimyəvi kamerada oksidləşmə-reduksiya potensialının yerdəyişməsi

Bu elektrodda reaksiya elektrodlardan birinə daxil olan enerji hesabına Günəş şüalarına həssas boya kamerasında (GŞHBK) işıq şəklində və ya termoelementdə istilik şəklində) başlayır. Əmələ gələn məhsul digər elektroda keçir, burada əks reaksiya, reduksiya prosesi gedərək yenidən başlanğıc maddə əmələ gəlir. İM elektroliti bu sistemlərdə oksidləşmə reduksiya cütü üçün stabil qeyri uçucu həlledicini təmin etməlidir.

GŞHBK-nın işləmə mexanizmi yüksək səmərəliliyi əldə etmək üçün iki əsas şərtin nəzərdə tutulmasının vacib olduğunu göstərir. Birinci-sistemin termodinamikasına aid olub fərqli komponentlərin (boya, TiO_2 və oksidləşdirici-reduksiya cütü) optimal enerji səviyyələrinə nail olunması nəzərdə tutulmalıdır.

İkinci-oksidləşmə reduksiya cütünün daşınmasına aid olub, oksidləşmə-reduksiya cütünün yüksək diffuziya sürətini və yüksək cərəyanı tənzimləmək üçün vacibdir.

Günəş şüalarına həssas boya kameralarında İM-nin istifadəsi qeyd edilmiş hər iki aspektə təsir göstərə bilər [102]. GŞHBK-nin işlənilib hazırlanmasında prinsipial strategiya, elektrolitə TiO_2 keçiricilik zonasının vəziyyətini dəyişdirən qatqıların əlavə edilməsidir ki, bura ən çox litium duzları və üçlü-butil piridin aiddir. Bununla yanaşı, elektrolit kimi İM-dən istifadə edildikdə, həm kationun, həm də anionun təbiətinin keçirici zonanın mövqeyinə təsir edə biləcəyi nəzərə alınmalıdır [103]. Bu cihazın üstünlüyünü əsaslandırmaq, iş qabiliyyətini artırmaq üçün əlavə mexanizm təmin edir. Lakin bu sistemlərdə termodinamikanı və kinetikanı optimallaşdırmaq çox çətinidir. Bu sistemlərdə boyanın, həm də yarımkəçiricinin enerji səviyyələri vacib olub açıq dövrə gərginliyinə və qısa qapanma cərəyanına təsir edir. Bundan əlavə, oksidləşmə reduksiya cütünün diffuziya dərəcəsi, xüsusilə İM əsaslı elektrolitlərdə məhdudlaşdırıcı amil ola bilər. Buna ən yaxşı nümunə, əsasi xarakterli $[\text{dca}]^-$ və ya $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ anionlarına malik imidazolium tipli İM-lərinin Γ/I_3^- oksidləşmə-reduksiya cütü ilə birgə istifadə edildiyi zaman müşahidə edilir.

TiO_2 ilə qarşılıqlı təsirdə ola bildiyinə əsaslanaraq hər iki İM həm də qeyri-üzvi boyalarla birgə açıq dövrə gərginliyini optimallaşdırmaq üçün istifadə edilmişdir. Nisbətən axıcı və stabil bir sistem yaratdığı üçün $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ tərkib İM daha geniş istifadə olunur [104]. J^-/J_3^- oksidləşmə-reduksiya cütü müvafiq enerji səviyyələrinə və yüksək diffuziya sürətlərinə malik olduğu üçün GŞHBK-da geniş istifadə olunur. Son zamanlar $\text{Co}^{\text{II/III}}(\text{bpy})_3$ cütünü korroziyaedici təsirə malik olmadığı və cihazların yüksək səmərəliliyini təmin etdiyi üçün diqqətləri cəlb etmişdir [105].

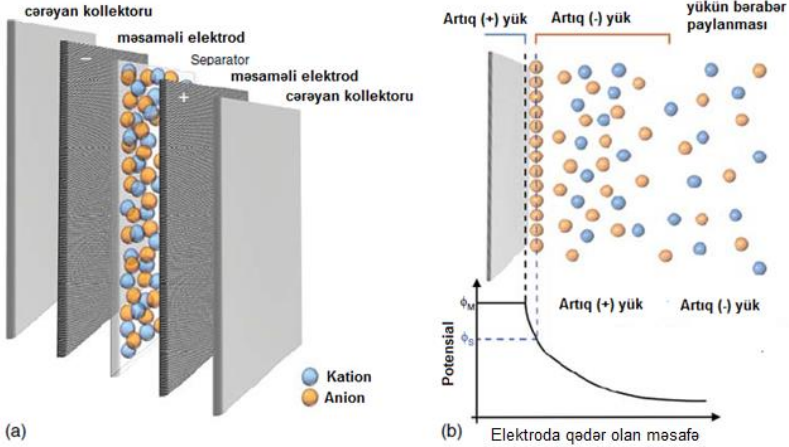
Son vaxtlara qədər termoelektrokimyəvi kameraların hazırlanmasında əsas diqqət su əsaslı elektrolitlərə, xüsusilə $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ oksidləşmə-reduksiya cütünə yönəlmişdir [106, 107]. Bununla yanaşı bu cihazlarda İM-nin istifadəsi tullantı isti-

liyinin suyun qaynama temperaturundan yuxarı temperaturlarda utilizə imkanını yaradır. Bu eyni zamanda unikal solvatlaşma mühitlərinin yaradılması və bununla da $\Delta S_{\text{həlledici}}$ -nin dəyişdirilməsi və eyni zamanda $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+/3+}$ sistemi kimi suda yaxşı həll olmayan oksidləşmə-reduksiya cütləri yüksək Zeebek əmsalına malik oksidləşmə-reduksiya sistemlərinin hazırlanması üçün yeni imkanlar açır. Müxtəlif İM-nin oksidləşmə-reduksiya cütlərinin Zeebek əmsalına təsiri hələ ki yaxşı araşdırılmamış və yeni cihazların yaradılması üçün bu sahədə tədqiqatların davam etdirilməsi mühüm əhəmiyyət daşıyır. Aparılmış müzakirələrdən görüldüyü kimi bir çox texnologiyalarda İM elektrolitin özlülüyü problem yarada bilər. Lakin dimetilsulfoksid (DMSO) və ya metoksipropionitril kimi yüksək qaynama temperaturu molekulyar həlledicilərin sistemə əlavə edilməsi çıxış gücünü əhəmiyyətli dərəcədə artırır [108].

7.5.5. İon mayeli superkondensatorlar

Superkondensatorlar elektrodların üzərində iki dəfə artıq miqdarda yük toplayan elektrolitə malik cihazlardır. Bir qayda olaraq batareyalarla müqayisədə daha az enerji ehtiyatına malik olsalar da, onlar bu enerjini daha yüksək sürətlə çatdırır və bu səbəbdən də çox sayda dövrü təmin edirlər. Bu onunla əlaqədardır ki, yük toplama mexanizmi ilk növbədə fiziki, səthi effektə malikdir və batareyanın gücünü məhdudlaşdıran yüksək gərginlik ona o qədər də təsir etmir. Ən sadə superkondensatorlarda heç bir elektrokimyəvi reaksiya baş vermir. Klassik bir kondensator sxemi şəkil 7.12-də verilmişdir. Bu sistemdə göstəriləni kimi elektrolitdəki ionlar elektroddakı yüklə cəzb olunaraq səthdə yığılır və bu təbəqələrdə gərginliyin azalması, yükün miqdarı və konstruksiyanın tutumu ilə əlaqədardır [109]. Sonuncu öz növbəsində bir sıra həndəsi amillərlə, xüsusilə yük qatları arasındakı məsafə ilə əlaqədardır. Bu sistemdə toplanmış enerji $E = 1/2CV^2$ ilə (burada, E-enerji, C-tutum və V -element gərginliyidir) güc isə $P = V^2/4R$ (burada, R müqavimətdir) ifadə olunur.

Bir qayda olaraq, iki laylı kondensator da iki elektrod olur - biri anionu, digəri isə kationu bərabər miqdarda yükləyir.



Şəkil 7.12. Sadə elektrokimyəvi iki laylı kondensatorun sxemi. Müsbət elektrod da ion paylanması (a) və potensial görünüşü (b).

Burada ϕ_M -elektrod səthində potensial, ϕ_s Stern layının potensialı. Elektroddan aralı məsafədə Qur-Çəpmen diffuziya layı (qatı) yerləşir.

Belə sistemlərdə İM-lər üç əsas üstünlüyə malikdir. Həllədi-ci əsaslı əksər sistemlərlə müqayisədə İM-nin geniş elektrokimyəvi pəncərəyə malik olması cihazın işləmə gərginliyinin artırılmasını təmin etməlidir, bundan əvvəl cihazın enerji saxlama qabiliyyəti daha çox yaxşılaşmalıdır. Bu superkondensatorların enerji saxlama qabiliyyətinin batareyalarla müqayisədə nisbətən aşağı olması baxımından daha vacibdir.

İonların İM-də vahid həcm üçün ölçülən mövcud qatılığı çox yüksək olub, 5 mol/l-ə yaxındır. Bu, elektrodun yüklənmə tələbatını ödəmək üçün lazım olan elektrolitin həcmi azaldıla bilməsi deməkdir. İonların olması superkondensatorların ümumi həcmində məhdudlaşdırıcı bir amilə çevrilə bilər və nəticədə ionların yüksək qatılıqları daha kiçik kütlə və həcmdə daha yüksək ion tutumunu təmin etmiş olur.

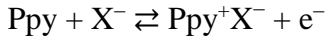
Həlledicinin olmaması ionların aşağı qatılıqlarında interfeysdə sıx toplanmasına imkan yaradır. Bu, yüklənmiş qatlar arasındakı orta məsafənin azalması və bununla da tutumun artmasına səbəb olur (şəkil 7.13).

Lakin bu sadalanan üstünlüklər bəzən praktikada o qədər də asanlıqla reallaşmır. Aproton həlledici əsaslı elektrolitlərlə müqayisədə İM-lərin aşağı keçiriciliyi cihazın tutumunu azalda bilər. Adətən sistemdə tutumu artırmaq üçün yüksək səthə malik karbon əsaslı elektrodlardan istifadə olunur, lakin kiçik kanallar və boşluqlarda keçiricilik İM-nin böyük ionları ilə məhdudlaşa bilər [110,111]. İM-lərin daha geniş elektrokimyəvi pəncərəsi, bəzən məhdudlaşdırıcı elektrokimyəvi reaksiyalar nəticəsində, məsələn alüminium cərəyan kollektorlarının yüksək anod potensialında korroziyası nəticəsində çox vaxt praktikada cihazın qeyri məhsuldarlığına səbəb olur [112]. Digər tərəfdən cihazda artan müqavimətlə nəticələnən BEİ-nin əmələ gəlməsinin qarşısının alınması üçün gərginlik elektrolitin elektrokimyəvi pəncərəsinə uyğun olmalıdır. Hal-hazırda superkondensatorda tətbiq üçün perspektiv hesab olunan İM-lər batareyalarda istifadə olunan İM-lərdir. Buna nümunə olaraq yüksək keçiriciliyə malik və elektrokimyəvi cəhətdən stabil flüorlu anionlara malik qoşulmuş imidazolium və ya pirrolidinium kationları əsaslı İM-ni göstərmək olar [68,70]. Kationda efir qruplarının olması fosfonium əsaslı İM-də olduğu kimi elektrokimyəvi üstünlüyü təmin edə bilər [113].

7.5.6. İon mayeli aktuatorlar

“Elektromexaniki aktuator” elektrik impulsunu mexaniki hərəkətə çevirən cihazdır. Solenoid cihazın ən sadə versiyasıdır. Son vaxtlar vahid kütləsinə görə böyük qüvvələr və sərgiləyə birləcəkləri çevik forma və işləmə növü ilə əlaqədar elektrokimyəvi prinsiplərə əsaslanaraq işləyən cihazların işlənilib hazırlanmasına ciddi diqqət verilir. Bu tip cihazlar bionika və robot texnikaları üçün maraq doğurur. Bəzən bu cihazlar “süni əzələlər” kimi təs-

vir edilir, çünki nəticə etibarilə onların funksiyası və iş rejimi əzələ lifləri ilə ümumi bir çox cəhətlərə malikdir [114]. Bu cihazların mexanizmlərindən biri həlledici/dəstəkləyici elektrolit sistemi ilə kontaktda olan elastik, keçirici substratlarda nazik örtük şəklində polipirrol (Ppy) kimi keçirici polimer materialların doldurulma və boşaldılmasına əsaslanır:



Ppy^+X^- oksidləşdirilmiş forması, müsbət yükü neytrallaşdıran elektrolit X^- anionuna malik olub reduksiya olunmuş forma-ya nisbətən daha böyük həcmə malik olur. Nəticədə elektrod oksidləşdikdə, Ppy^+ həcmcə genişlənir və elektrod burulma kimi xüsusiyyətə malik olur. Digər elektrod əks həcm dəyişikliyinə malik olarsa burulma dərəcəsi güclənmiş olur. Aydınır ki, digər cihazlarda olduğu kimi, burada da buxarlanma zamanı elektrolit itkisinin qarşısının alınması üçün cihazın germetik olması tələb olunur. Bu cür cihazlarda geniş elektrokimyəvi pəncərə olduqca böyük əhəmiyyət kəsb edir. Çünki molekulyar həlledici əsaslı elektrolitlərin və ya ion keçirici polimerin bu həlledicilərlə kontaktı zamanı parçalanması ilə məhsuldarlıq və istismar müddəti azalmış olur. Məsələn Ppy əsaslı aktuatorda $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ -nin istifadəsi, propilen karbonat əsaslı elektrolit ilə (~2000 tsikl) müqayisədə, 3 dəfə artıq sayda (6000 tsikldən yuxarı) sabit elektrokimyəvi tsikli təmin etmişdir [115]. Maraqlıdır ki, İM tərkiblərdə mövcud $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ və $[\text{NTf}_2]^-$ kimi anionların bir çoxu keçirici polimerlər üçün ideal əks ionlar yarada bilər. İM-də olan aktiv ionların yüksək qatılığı bu səbəbdən tutum nöqtəyi nəzərindən əlavə üstünlük kəsb edir. Keçirici-polimer əsaslı aktuatorlara alternativ olaraq İM-lər iki elektrod arasında sıxışdırılmış İM/polimer kompozitlərdə istifadə edilə bilər və bu ion difuziyası nəticəsində əyilmə hərəkəti yarada bilər. Buna misal olaraq iki karbon elektrodu arasında yerləşdirilmiş polistirol və polimetilmetakrilat (PMMA) blok sopolimerindən ibarət olan mikrostrukturlaşdırılmış ion gələnə daxil edilmiş $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ -ni göstərmək olar [116].

İM-nə uyğun gəlməyən polistirol gelin əmələ gəlməsini, fiziki tikilməni təmin edir, lakin İM-yə uyğun polimetilmetakrilat fazasından aralı yerləşir, bu isə domenəmələgəlməyə səbəb olaraq, nəticədə 10^{-3} Sm/sm ion keçiriciliyini təmin edir. Aşağı gərginliklərin tətbiqi (<3 V) anionla əlaqədar olaraq kationun mü-təhhərrikiyindəki fərq katod və anod arasında yaranan həcm fərqi bəzi əyilmə hərəkətləri ilə nəticələnir. Polimer/İM kompozitində kationun təbiəti kimi anionun da təbiəti təsir göstərə bilər, çünki əyilmə ionların hərəkəti ilə baş verir. Beləliklə, poliviniliden flüorid (PVDF) əsaslı kompozitlərin imidazolium Cl^- və ya $[NTf_2]^-$ sırası İM-lər ilə birgə tədqiqi göstərdi ki, mexaniki xüsusiyyətlər İM-nin növündən bir o qədər də asılı olmasa da, $[NTf_2]^-$ əsaslı İM-lər daima nisbətən yüksək keçirici kompozitlərin alınmasına və İM-nin həm kationunun, həm də anionunun ölçüsü əyilmə dərəcəsinə təsir edir [117]. Elektrolitin keçiriciliyi aktuator cihazlarının polyarlaşma sürətinə və işə salınma prosesinin sürətinə təsir göstərir. Nəticədə İM-lər sulu elektrolitlər kimi yüksək tezlikli işə salınmanı və ya sürətli reaksiyanı dəstəkləyə bilmirlər. Buna baxmayaraq, robot və bionika sahələrində 0.1-10 saniyə müddətində cavabın tələb olunduğu bir çox sahələrdə İM-lərin tətbiqi çox uyğundur. Digər elektrokimyəvi tətbiq sahələrində olduğu kimi, İM-lərin molekulyar həlledicilərlə kombinasiyası keçiriciliyin artması, cihazın göstəriciləri üçün faydalı ola bilər [70]. Lakin, bu strategiya molekulyar həlledici sistemləri ilə əlaqəli, məsələn uçuculuq, termiki və elektrokimyəvi stabilliyin azaldılması kimi problemlər yaradır. Bu həmçinin enerji toplama (depolama) prosesində birbaşa iştirak etməyən əlavə bir komponent də təqdim edir. İM-nin qarışıq halında istifadəsi optimal xüsusiyyətləri əldə etməkdə faydalı ola bilər. İM yuxarıda təsvir olunan ikiqat laylı yük prosesinin tutumunu artırmaq üçün əlavə elektron ötürmə reaksiyası ilə əlaqələndirilmiş psevdokondensatorlarda da istifadə edilə bilər [70]. Aşağı elektrokimyəvi stabillik kamera gərginliyini məhdudlaşdırmasına baxmayaraq bu sahədə protonlu İM-ləri də tətbiq edilə bilər.

Sonda qeyd etmək olar ki, superkondensatorlarda İM elektrolitlərinin istifadəsi ilə əlaqəli bir çox mövcud problemlər, İM

daxil olmaqla cihazdakı bütün komponentlərin diqqətli dizaynı və seçimi ilə həll edilə bilər. Belə ki, elektrikli ikiqat quruluşun təbiəti və bu səbəbdən müxtəlif elektrodlar daxilində olan İM-lərin tutum göstəriciləri ilə bağlı dərin tədqiqatlara ehtiyac duyulur.

Beləliklə İM-nin müxtəlif elektrokimyəvi texnoloji sistemlərdə tətbiqi yüksək ion keçiriciliyi, istilik göstəriciləri baxımından, bundan əlavə İM-nin qeyri enerji asılılığı isə sistemin, cihazın istismar müddəti baxımından çox böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Bəzi hallarda, yeni tətbiq sahələri üçün elektrokimyəvi sabitlik, məsələn (NTf₂) anionuna malik İM böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu sistemlərin İM-lərinin texnoloji aləmdə böyük miqyasda enerjinin təhlükəsiz və etibarlı istehsalı sahəsində ən geniş tətbiq sahəsinə çevriləcəyi gözlənilir.

Ədəbiyyat siyahısı

1. Zhou Z.B., Matsumoto H., Tatsumi K. Low-melting, low-viscous, hydrophobic ionic liquids: aliphatic quaternary ammonium salts with perfluoroalkyltrifluoroborates // *J. Chem. Eur.* –2005. –Vol.11. –№.2. –P.752–766.
2. Li, Z., Du, Z., Gu, Y. *et al.* Environmentally friendly and effective removal of Br[–] and Cl[–] impurities in hydrophilic ionic liquids by electrolysis and reaction // *Electrochem. Commun.* –2006. –Vol.8. –№.8. –P.1270–1274.
3. O'Mahony, A.M., Silvester, D.S., Aldous, L. *et al.* Effect of water on the electrochemical window and potential limits of room-temperature ionic liquids // *J. Chem. Eng. Data.* –2008. –Vol.53. –№.12. –P.2884–2891.
4. Bonhöfte, P., Dias, A.-P., Papageorgiou, N. *et al.* Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts // *Inorganic. Chem.* –1996. –Vol.35. –№.5. –P.1168–1178.
5. McEwen A.B., Ngo, H.L., Le Compte K., Goldman J.L. Electr chemical properties of imidazolium salt electrolytes for

- electrochemical capacitor applications // *J. Electrochem. Soc.* –1999. –Vol.146. –№.5. –P.1687–1695.
6. Holbrey J.D., Rogers, R.D., Mantz, R.A. *et al.* *Physicochemical Properties. Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2008. P.57–174.
 7. Zein El Abedin, S., Moustafa E.M., Hempelmann R. *et al.* Electrodeposition of nano- and macrocrystalline aluminium in three different air and water stable ionic liquids // *Chem-PhysChem*. –2006. –Vol.7. –№.7. –P.1535–1543.
 8. Hultgren V.M., Mariotti A.W.A., Bond A.M., Wedd A.G. Reference potential calibration and voltammetry at macrodisk electrodes of metallocene derivatives in the ionic liquid [bmim][PF₆] // *Anal. Chem.* –2002. –Vol.74. –№.13. –P. 3151–3156.
 9. Rogers E.I., Silvester D.S., Ward Jones S.E. *et al.* Electrochemical kinetics of Ag|Ag⁺ and TMPD|TMPD⁺ in the room-temperature ionic liquid [C4mpyrr][NTf₂]; toward optimizing reference electrodes for voltammetry in RTILs // *J. Phys. Chem. C*. –2007. –Vol.111. –№.37. –P.13957–13966.
 10. Kawano R. Watanabe M. Anomaly of charge transport of an iodide/tri-iodide redox couple in an ionic liquid and its importance in dye-sensitized solar cells // *Chem. Commun.* –2005. –Vol.16. –P.2107–2109.
 11. Bai Y., Cao Y., Zhang J. *et al.* High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts // *Nat. Mater.* –2008. –Vol.7. –№.8. –P.626–630.
 12. Wang M., Chamberland N., Breau L. *et al.* An organic redox electrolyte to rival triiodide/iodide in dye-sensitized solar cells // *Nat. Chem.* –2010. –Vol.2. –№.5. –P.385–389.
 13. Wang P., Zakeeruddin S.M., Moser J. E. *et al.* A solvent-free, SeCN⁻/(SeCN)₃-based ionic liquid electrolyte for high-efficiency dye-sensitized nanocrystalline solar cells // *J. Am. Chem. Soc.* –2004. –Vol.126. –№.23. –P.7164–7165.

14. Yella A., Lee H.W., Tsao H.N. *et al.* Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency // *Science*. –2011. –Vol.334. – P.629.
15. Xu, D., Zhang, H., Chen, X., and Yan, F. Imidazolium functionalized cobalt tris(bipyridyl) complex redox shuttles for high efficiency ionic liquid electrolyte dye-sensitized solar cells // *J. Mater. Chem A*. –2013 –Vol.1. –№.38. –P.11933–11941.
16. Zhao, S.-F., Lu, J.-X., Bond, A.M., and Zhang, J. Remarkable sensitivity of the electrochemical reduction of benzophenone to proton availability in ionic liquids // *Chem. Eur. J.* – 2012. –Vol.18. –№.17. –P.5290–5301.
17. Silvester, D.S. and Compton, R.G. Electrochemistry in room temperature ionic liquids: a review and some possible applications // *Z. Phys. Chem*. –2006. –Vol. 220. –№.10-11. – P.1247–1274.
18. Evans, R.G., Wain, A.J., Hardacre, C., and Compton, R.G. An electrochemical and ESR spectroscopic study on the molecular dynamics of TEMPO in room temperature ionic liquid solvents // *ChemPhysChem*. –2005. –Vol.6. –№.6. –P.1035–1039.
19. Seliverstov, A., Forster, J., Tucher, J. *et al.* *Discovering the Future of Molecular Sciences*. Wiley-VCH Verlag GmbH. 2014. P.217–242.
20. Zhang J., Bond Alan, M., MacFarlane Douglas, R. *et al.* Voltammetric studies on the reduction of polyoxometalate anions in ionic liquids // *Inorg. Chem*. –2005. –Vol.44. – №.14. – P.5123–5132.
21. Rickert, P.G., Antonio M.R., Firestone M.A. *et al.* Tetraalkyl-phosphonium polyoxometalate ionic liquids: novel, organic-inorganic hybrid materials // *J. Phys. Chem. B*. – 2007. –Vol.111. –№.18. –P.4685–4692.
22. Fontaine O., Lagrost C., Ghilane J. *et al.* Mass transport and heterogeneous electron transfer of a ferrocene derivative in a room-temperature ionic liquid // *J. Electroanal. Chem*. – 2009. –Vol.632.–№.1–2. –P.88–96.

23. Gelinas B., Forgie J.C., Rochefort D. Conductivity and electrochemistry of ferrocenyl-imidazolium redox ionic liquids with different alkyl chain lengths // *J. Electrochem. Soc.* – 2014. –V.161. –№.4. –P.161-165.
24. Forgie J.C., Rochefort D. Electroactive imidazolium salts based on 1,4-dimethoxybenzene redox groups: synthesis and electro-chemical characterisation // *RSC Adv.* –2013. –Vol.3. –№.30. –P.12035–12038.
25. Mourad E., Coustan L., Lannelongue P. *et al.* Biredox ionic liquids with solid-like redox density in the liquid state for high-energy supercapacitors // *Nat. Mater.* –2017. –Vol.16. – P.446–453.
26. Li C.T., Lee, C.P., Lee, C.-T. *et al.* Iodide-free ionic liquid with dual redox couples for dye-sensitized solar cells with high open-circuit voltage // *ChemSusChem.* –2015. –Vol.8. – №.7. –P.1244–1253.
27. Ibl N. Nomenclature for transport phenomena in electrolytic systems // *Pure Appl. Chem.* –1980. –Vol.53. –P.1827-1840.
28. Wilkes J.S., Levisky J.A., Wilson R.A., Hussey C.L. Dialkyl-imidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis // *Inorg. Chem.*–1982. –Vol.21 –№.3. –P.1263–1264.
29. Abbott A.P., Qiu F., Abood H.M.A. *et al.* Double layer, diluent and anode effects upon the electrodeposition of aluminium from chloroaluminate based ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2010. –Vol.12. –№.8. –P.1862–1872.
30. Simons T.J., Torriero A.A.J., Howlett P.C. *et al.* High current density, efficient cycling of Zn^{2+} in 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquid: The effect of Zn^{2+} salt and water concentration // *Electrochem. Commun.* – 2012. –Vol.18. –№.1. –P.119–122.
31. Simons T.J., Howlett P.C., Torriero A.A.J. *et al.* Electrochemical, transport, and spectroscopic properties of 1-ethyl-3-methyl-imidazolium ionic liquid electrolytes containing

- zinc dicyanamide // *J. Phys. Chem. C.* –2013. –Vol.117. – №.6. –P.2662–2669.
32. Simons, T.J., Salsamendi, M., Howlett, P.C. *et al.* Rechargeable Zn/PEDOT battery with an Imidazolium-based ionic liquid as the electrolyte // *ChemElectroChem.* –2015. –Vol.2. – №.12. –P.2071–2078.
33. Kar M., Winther-Jensen B., Forsyth M., MacFarlane D.R. Chelating ionic liquids for reversible zinc electrochemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2013. –Vol.15. –№.19. –P.7191–7197.
34. Xu M., Ivey D.G., Qu W., Xie Z. Improved Zn/Zn(II) redox kinetics, reversibility and cyclability in 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide with water and dimethyl sulfoxide added // *J.Power Sources.*–2014.–Vol.252. –P.327–332.
35. Howlett P.C., Brack N., Hollenkamp A.F. *et al.* Characterization of the lithium surface in N -methyl- N -alkylpyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide room-temperature ionic liquid electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* –2006. –Vol.153. –№.3. –P.595–606.
36. Howlett P.C., MacFarlane D.R., Hollenkamp A.F. High lithium metal cycling efficiency in a room-temperature ionic liquid // *Electrochem. Solid-State Lett.* –2004. –Vol.7. –№.5. –P.97–101.
37. Yoon H., Howlett P.C., Best A.S. *et al.* Fast charge/discharge of Li metal batteries using an ionic liquid electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* –2013. –Vol.160. –№.10. –P.1629–1637.
38. Forsyth M., Girard G.M.A., Basile A. *et al.* Inorganic-organic ionic liquid electrolytes enabling high energy-density metal electrodes for energy storage // *Electrochim. Acta.* –2016. –Vol.220. –P.609–617.
39. Mohtadi, R. Matsui M., Arthur T.S., Hwang S.J. Magnesium borohydride: from hydrogen storage to magnesium battery // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2012. –Vol.51. –№.39. –P.9780–9783.

40. Shterenberg I., Salama M., Gofer Y. *et al.* The challenge of developing rechargeable magnesium batteries // *MRS Bull.* – 2014. –Vol.39. –№.5. –P.453–460.
41. Shao Y., Liu T., Li G. *et al.* Coordination chemistry in magnesium battery electrolytes: how ligands affect their performance // *Sci. Rep.* –2013. –Vol.3. –P.3130.
42. Yoshimoto N., Matsumoto M., Egashia M., Morita M. Mixed electrolyte consisting of ethylmagnesiumbromide with ionic liquid for rechargeable magnesium electrode // *J. Power Sources.* –2010. –Vol.195. –№.7. –P.2096–2098.
43. Liu N., Wang L., Wu Y., Wang L. Electrochemical deposition of magnesium in ethereal grignard salt solution with ionic liquid additive // *Int. J. Mod. Phys. B.* –2009. –Vol. 23. – №.6-7. –P.838–842.
44. Aurbach D., Moshkovich M., Schechter A., Turgeman R. Magnesium deposition and dissolution processes in ethereal Grignard salt solutions using simultaneous EQCM-EIS and in situ FTIR spectroscopy // *Electrochem. Solid-State Lett.* – 2000. –Vol.3.–№.1. –P.31–34.
45. Nu Li Y., Yang, J., Wu R. Reversible deposition and dissolution of magnesium from BMIMBF₄ ionic liquid // *Electrochem. Commun.* –2005. –Vol.7. –№.11. –P.1105–1110.
46. Shimamura O., Yoshimoto N., Matsumoto M. *et al.* Electrochemical co-deposition of magnesium with lithium from quaternary ammonium-based ionic liquid // *J. Power Sources.* – 2011. –Vol.196. –№.3. –P.1586–1588.
47. Kar M., Ma, Z., Azofra, L.M. *et al.* Ionic liquid electrolytes for reversible magnesium electrochemistry // *Chem. Commun.* –2016. –Vol. 52. –№.21. –P. 4033–4036.
48. Sequeira C.A.C. and Santos, D.M.F. Electrochemical routes for industrial synthesis // *J. Braz. Chem. Soc.* –2009. –Vol.20. –№.3. –P.387–406.
49. Frontana-Uribe B.A., Little R.D., Ibanez J.G. *et al.* Organic electrosynthesis: a promising green methodology in organic chemistry // *Green Chem.* –2010. –Vol.12. –№.12. –P.2099–2119.

50. Kathiresan M., Velayutham D. Ionic liquids as an electrolyte for the electro synthesis of organic compounds // *Chem. Commun.* –2015. –Vol.51. –№.99. –P.17499–17516.
51. Fuchigami T. and Inagi, S. Selective electrochemical fluorination of organic molecules and macromolecules in ionic liquids // *Chem. Commun.* –2011. –Vol.47 –№.37. –P.10211–10223.
52. Hapiot P., Lagrost, C. Electrochemical reactivity in room-temperature ionic liquids // *Chem. Rev.* –2008. –Vol.108. –№.7. –P.2238–2264.
53. Bornemann S. Handy S.T. Synthetic organic electrochemistry in ionic liquids: the viscosity question // *Molecules.* –2011. –Vol.16. –№.7. –P.5963–5974.
54. Villagrborn C., Banks C.E., Pitner W.R. *et al.* Electroreduction of N-methylphthalimide in room temperature ionic liquids under insonated and silent conditions // *Ultrason. Sonochem.* –2005. –Vol.12. –№.6. –P.423–428.
55. Meurs J.H.H. Eilenberg W. Oxidative fluorination in amine-hf mixtures // *Tetrahedron.* –1991. –Vol.47. –№.4–5. –P.705–714.
56. Hasegawa M., Fuchigami, T. Electroorganic reactions in ionic liquids: Anodic fluorodesulfurization of phthalide, ethylene carbonate, and glucopyranosides having arylthio groups. *Electrochi Acta.* –2004. –Vol.49. –№.20. –P.3367–3372.
57. Barhdadi R., Comminges C., Doherty A.P. *et al.* The electro-chemistry of TEMPO-mediated oxidation of alcohols in ionic liquid // *J. Appl. Electrochem.* –2007. –Vol.37. –№.6. –P.723–728.
58. Rosen B.A., Salehi-Khojin A., Thorson M.R. *et al.* Ionic liquid-mediated selective conversion of CO₂ to CO at low overpotentials // *Science.* –2011. –Vol.334 –№.6056. –P.643–644.
59. Rosen B.A., Zhu W., Kaul G. *et al.* Water enhancement of CO₂ conversion on silver in 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoro-borate // *J. Electrochem. Soc.* –2013. –Vol.160. –№.2. –P.138–141.

60. Hollingsworth N., Taylor S.F.R., Galante M.T. *et al.* Reduction of carbon dioxide to formate at low overpotential using a superbase ionic liquid // *Angew. Chem. Int. Ed.* –2015. – Vol.54. –№.47. –P.14164–14168.
61. Chen L., Guo S.-X., Li . *et al.* Electrochemical reduction of CO₂ at metal electrodes in a distillable ionic liquid // *ChemSusChem.* –2016. –Vol.9.–№.11. –P.1271–1278.
62. Zhang S., Sun J., Zhang X. *et al.* Ionic liquid-based green processes for energy production // *Chem. Soc. Rev.* –2014. – Vol.43. –№.22. –P.7838–7869.
63. Feroci M., Orsini M., Rossi L. *et al.* Electrochemically promoted C–N bond formation from amines and CO₂ in ionic liquid BMIm–BF₄: synthesis of carbamates // *J. Org. Chem.* –2007. –Vol.72. –№.1. –P.200–203.
64. Mellah M., Zeitouny J., Gmouh S. *et al.* Oxidative self-coupling of compounds in ionic liquids // *Electrochem. Commun.* –2005. –Vol.7.–№. 9. –P. 869–874.
65. Feng Q., Huang K., Liu S. *et al.* Electrochemical reduction of benzoyl chloride to benzil in ionic liquid BMIMBF₄ // *J. Phys. Org. Chem.* –2012. –Vol.25. –№. 6. –P.506–510.
66. Barhdadi R., Courtinard, C., Nedelec, J.Y., and Troupel, M. Room-temperature ionic liquids as new solvents for organic electrosynthesis. The first examples of direct or nickel-catalysed electroreductive coupling involving organic halides // *Chem. Commun.* –2003. –Vol.9. –№.12. –P.1434–1435.
67. Pachyn L.D., Elsevier C.J., Rothenberg G. Electroreductive palladium-catalysed ullmann reactions in ionic liquids: scope and mechanism // *Adv. Synth. Catal.* –2006. –Vol.348. – №.12-13. –P.1705–1710.
68. MacFarlane D.R., Tachikawa N., Forsyth M. *et al.* Energy applications of ionic liquids // *Energy Environ. Sci.* –2014. – Vol.7. –№.1. –P.232–250.
69. Kalhoff J. Eshetu G.G., Bresser D. Passerini S. Safer electrolytes for lithium-ion batteries: state of the art and perspectives // *ChemSusChem.* –2015. –Vol.8 .–№.13. –P.2154–2175.

70. Zhang C. Deng Y., Hu W. *et al.* A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors // *Chem. Soc. Rev.* –2015. –Vol. 44 –№.21. –P.7484–7539.
71. Diaz M., Ortiz A., Ortiz I. Progress in the use of ionic liquids as electrolyte membranes in fuel cells // *J. Membr. Sci.* – 2014. –Vol.469. –P.379–396.
72. Giffin G.A. Ionic liquid-based electrolytes for “beyond lithium” battery// *Journal of Materials Chemistry A.* –2016. – Vol.35. –P.28-32.
73. Holbrey J.D., Rogers R.D., Mantz, R.A. *et al.* *Physicochemical Properties. Ionic Liquids in Synthesis.* Wiley-VCH Verlag GmbH. –2008. –P.57–174.
74. Girard G.M.A., Hilder, M., Zhu, H. *et al.* Electrochemical and physicochemical properties of small phosphonium cation ionic liquid electrolytes with high lithium salt content // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2015. –Vol.17. –№.14. –P.8706–8713.
75. MacFarlane D.R., Pringle J.M., Howlett P.C., Forsyth M. Ionic liquids and reactions at the electrochemical interface // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2010. –Vol.12. –№.8. –P.1659–1669.
76. Randstrom S., Montanino M., Appetecchi G.B. *et al.* Effect of water and oxygen traces on the cathodic stability of N-alkyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide // *Electrochim.Acta.*–2008. –Vol.53. –№.22. –P.6397–6401.
77. Endres F., El Abedin Sherif, Z., Borissenko N. Probing lithium and alumina impurities in air- and water stable ionic liquids by cyclic voltammetry and in situ scanning tunneling microscopy // *Z. Phys. Chem.* –2006. –Vol.220. –№.10. –P.1377.
78. Howlett P.C., Brack N., Hollenkamp A.F. *et al.* Characterization of the lithium surface in N-methyl-N-alkylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)-amide room-temperature ionic liquid electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* –2006. –Vol.153. – №.3. –P.595–606.

79. Howlett P.C., Izgorodina Ekaterina I., Forsyth M., MacFarlane Douglas R. Electrochemistry at negative potentials in bis(trifluoro-methanesulfonyl)amide ionic liquids // *Z. Phys. Chem.* –2006. –Vol.220. –№.10. –P.1483.
80. Forsyth M., Girard G.M.A., Basile A. *et al.* Inorganic-organic ionic liquid electrolytes enabling high energy-density metal electrodes for energy storage // *Electrochim. Acta.* – 2016. –Vol.220. –P.609–617.
81. Matsui Y., Kawaguchi S., Sugimoto T. *et al.* Charge-discharge characteristics of a LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ cathode in FSI-based ionic liquids // *Electrochemistry*, –2012. – Vol.80. –№.10. –P.808–811.
82. Matsumoto H., Sakaebe H., Tatsumi K. *et al.* Fast cycling of Li/LiCoO₂ cell with low-viscosity ionic liquids based on bis(fluorosulfonyl)imide [FSI]⁻ // *J. Power Sources.* –2006. – Vol.160. –№.2. –P.1308–1313.
83. Basile A., Bhatt A.I., O’Mullane A.P. Stabilizing lithium metal using ionic liquids for long-lived batteries // *Nat. Commun.* –2016. –Vol.7. –P.11794.
84. Yamada Y. and Yamada, A. Review-superconcentrated electrolytes for lithium batteries // *J. Electrochem. Soc.* –2015. – Vol.16. –№.14. –P.2406–2423.
85. Mandai T., Yoshida K., Ueno K. *et al.* Criteria for solvate ionic liquids // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2014. –Vol.16. – №.19. –P.8761–8772.
86. Seki S., Serizawa, N., Takei, K. *et al.* Effects of non-equimolar lithium salt glyme solvate ionic liquid on the control of interfacial degradation in lithium secondary batteries. *RSC Adv.* –2016. –Vol.6. –№.39. –P.33043–33047.
87. Garcia B. Armand, M. Aluminium corrosion in room temperature molten salt // *J. Power Sources.* –2004. –Vol.132. – №. 1–2. –P.206–208.
88. Lin X. Salari, Arava M. *et al.* High temperature electrical energy storage: advances, challenges, and frontiers. *Chem. Soc. Rev.* –2016. –Vol.45. –№.21. –P.5848–5887.

89. Sakaebe H., Matsumoto H., Tatsumi K. Application of room temperature ionic liquids to Li batteries // *Electrochim. Acta.* –2007. –Vol.53. –№. 3. –P.1048–1054.
90. Wang Y., Zaghbi K., Guerfi A. *et al.* Accelerating rate calorimetry studies of the reactions between ionic liquids and charged lithium ion battery electrode materials // *Electrochim. Acta.* –2007. –Vol.52. –№.22. –P.6346–6352.
91. Bruce P.G., Freunberger S.A., Hardwick L.J., Tarascon J.M. LiO-2 and Li-S batteries with high energy storage // *Nat. Mater.* –2012. –Vol.11. –№. 1. –P.19–29.
92. Barghamadi M., Best A.S., Bhatt A.I. *et al.* Lithium-sulfur batteries-the solution is in the electrolyte, but is the electrolyte a solution // *Energy Environ. Sci.*, –2014. –Vol.7. –№.12. –P.3902–3920.
93. Zhang S., Ueno K., Dokko K., Watanabe M. Recent advances in electrolytes for lithium–sulfur batteries // *Adv. Energy Mater.* –2015. –Vol.5. –№.16. –P. 5-28.
94. Elia G.A., Hassoun J., Kwak W.J. *et al.* An advanced lithium–air battery exploiting an ionic liquid-based electrolyte // *Nano Lett.* –2014. –Vol.14.–№.11. –P. 6572–6577.
95. Angell C.A., Byrne N., Belieres J.-P. Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: physical chemistry and applications // *Acc. Chem. Res.* –2007. –Vol.40. –№.11. –P.1228–1236.
96. Watanabe M. Design and materialization of ionic liquids based on an understanding of their fundamental properties // *Electrochemistry.* –2016. –Vol.84. –№.9. –P. 642–653.
97. Yasuda T., Watanabe M. Protic ionic liquids: fuel cell applications // *MRS Bull.* –2013. –Vol.38. –№.7. –P.560–566.
98. Belieres J.P., Gervasio D., Angell, C.A. Binary inorganic salt mixtures as high conductivity liquid electrolytes for >100 °C fuel cells // *Chem. Commun.* –2006. –Vol.46. –P.4799–4801.
99. Miran M.S., Yasuda T., Susan M.A.B.H. *et al.* Electrochemical properties of protic ionic liquids: correlation between

- open circuit potential for H₂/O₂ cells under non-humidified conditions and DpKa // *RSC Adv.* –2013. –Vol.3. –№.13. –P.4141–4144.
100. Dhaz M., Ortiz A., Vilas M. *et al.* Performance of PEMFC with new polyvinyl-ionic liquids based membranes as electrolytes // *Int. J. Hydrogen Energy.* –2014. –Vol.39. –№.8. –P.3970–3977.
101. Shaplov A.S., Marcilla R., Mecerreyes D. Recent advances in innovative polymer electrolytes based on poly(ionic liquid)s // *Electrochim. Acta.* –2015. –Vol. 175. –P.18–34.
102. Jin L. Greene G.W., MacFarlane D.R. Pringle J.M. Redox-active quasi-solid-state electrolytes for thermal energy harvesting // *ACS Energy Lett.* –2016. –Vol.1. –№.4. –P.654–658.
103. Weber H. Kirchner B. Ionic liquid induced band shift of titanium Dioxide // *ChemSusChem.* –2016. –Vol.9. –№.17. –P.2505–2514.
104. Bai Y., Cao Y., Zhang J. *et al.* High-performance dye-sensitized solar cells based on solvent-free electrolytes produced from eutectic melts // *Nat. Mater.* –2008. –Vol.7. –№.8. –P.626–630.
105. Yella A., Lee H.-W., Tsao H.N. *et al.* Porphyrin-sensitized solar cells with cobalt (II/III)-based redox electrolyte exceed 12 percent efficiency // *Science.* –2011. –Vol.334. –№.6056. –P.629.
106. Romano M.S., Razal J.M., Antiohos D. *et al.* Nano-carbon electrodes for thermal energy harvesting // *J. Nanosci. Nanotechnol.* –2015. –Vol.15. –№.1. –P.1–14.
107. Im H., Kim T., Song H. *et al.* High-efficiency electrochemical thermal energy harvester using carbon nanotube aerogel sheet electrodes // *Nat. Commun.* –2016. –Vol.7. –P.3-7
108. Lazar M.A., Al-Masri D., MacFarlane D.R., Pringle J.M. Enhanced thermal energy harvesting performance of a cobalt redox couple in ionic liquid-solvent mixtures // *Phys. Chem. Chem. Phys.* –2016. –Vol.18. –№.3. –P.1404–1410.

109. Balducci A. Electrolytes for high voltage electrochemical double layer capacitors: a perspective article // *J. Power Sources*. –2016. –Vol.326. –P.534–540.
110. Largeot C., Portet C., Chmiola J. *et al.* Relation between the ion size and pore size for an electric double-layer capacitor // *J. Am. Chem. Soc.* –2008. –Vol.130 –№.9. –P.2730–2731.
111. Bguin F., Presser V., Balducci A., Frackowiak E. Carbons and electrolytes for advanced supercapacitors // *Adv. Mater.* – 2014. –Vol.26. –№.14. –P.2219–2251.
112. Khnel R.-S., Reiter J., Jeong S. *et al.* Anodic stability of aluminum current collectors in an ionic liquid based on the (fluorosulfonyl) (trifluoromethanesulfonyl)imide anion and its implication on high voltage supercapacitors. *Electrochem. Commun.* –2014. –Vol.38. –P.117–119.
113. Rennie A.J.R., Sanchez-Ramirez N., Torresi R.M. Hall P.J. Ether-bond-containing ionic liquids as supercapacitor electrolytes // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2013 –Vol.4. –№.17. – P.2970–2974.
114. Spinks G.M., Mottaghitalab, V. Bahrami-Samani M. *et al.* Carbon-nanotube-reinforced polyaniline fibers for high-strength artificial muscles // *Adv. Mater.* –2006. –Vol.18. – №.5. –P.637–640.
115. Lu W., Fadeev A.G., Qi B. *et al.* Use of ionic liquids for π -conjugated polymer electrochemical devices // *Science*. – 2002. –Vol.297. –№.5583.–P.983.
116. Imaizumi S., Kokubo H., Watanabe M. Polymer actuators using ion-gel electrolytes prepared by self-assembly of ABA-triblock copolymers // *Macromolecules*. –2012. –Vol.45. – №.1. –P.401–409.
117. Mejri R., Dias J.C., Besbes H.S. *et al.* Imidazolium-based ionic liquid type dependence of the bending response of polymer actuators // *Eur. Polym. J.* –2016. –Vol.85. –P.445–451.

İXTİSARLARIN SİYAHISI

AKHT- Aşağı kritik həllolma temperaturu
APS-ammoniumpersulfat
BEİ-bərk elektrod interfeysi
Bisfenol-S- 4,4-dihidroksidifenilsulfon
BP-benzoilperoksid
DABCO-1,4-diazobitsiklo [2,2,2]oktan
DXM-dixlormetan
DMFA-dimetilformamid
DNT-dezoksiribonuklein turşusu
DSK-Differensial Skanedici Kalorimetriya
E_q -qısamüddətli qarşılıqlı təsir enerjisi
EP-elektrokimyəvi pəncərə
E_u -uzunmüddətli qarşılıqlı təsir enerjisi
GŞHBK-Günəş şüalarına həssas boya kameraları
HFP-heksaflüorpropilen
HMA-heksilmetakrilat
XTİM- xüsusi təyinatlı ion mayesi
İM-ion mayesi
QX-qaz xromatoqrafiyası
MD-mikrodalğa
M-Madelunq sabiti
NK-nanokompozit
PAEK –poliarilefirketon
PAİ-poliamidimid
PEİ –polietilenimin
PİM- proton tipli ion mayeləri
Pİ-polimid
PMMA- polimetilmetakrilat
POM-polioksometallat
PTFE-politetraflüoretillen
PVDF-polivinilidenflüorid
RŞD -rentgen şüalarının difraksiyası
Sİ - svitterion

TBAB-tetrabutylammoniumbromid
(TEMPO)- 2,2,6,6-tetrametilpiperidinil-1-oksil
THF-tetrahidrofuran
TQA-Termiki Qravimetrik analiz
T_ş-şüşələşmə temperaturu
TV- Tsiklik Voltampermetriya
YEP-yüksək effektli polimer
YKHT-Yuxarı kritik həllolma temperaturu

MÜNDƏRİCAT

Giriş	3
Fəsil I. İon mayeləri və onların sintez üsulları	8
1.1. İon mayeləri haqqında ümumi məlumat	8
1.2. İon mayələrinin sintez üsulları	17
1.2.1. İon mayələrinin kvaternləşmə üsulu ilə sintezi	17
1.2.2. İon mayələrinin anion mübadiləsi üsulu ilə sintezi	19
1.2.3. İon mayələrinin metatezis üsulu ilə sintezi və metatezis reaksiyalarında qarşıya çıxan problemlər	20
1.2.4. İon mayələrinin qatranlarda ion mübadiləsi üsulu ilə sintezi	24
1.2.5. İon mayələrinin karbonat üsulu ilə sintezi	25
1.3. İon mayələrinin tipik nümunələri və onların sintezi	27
1.3.1. Solvatlaşmış ion mayeləri və onların sintezi	27
1.3.2. Xloralüminat tipli ion mayeləri və onların sintezi	28
1.3.3. Xüsusi təyinatlı ion mayeləri və onların sintezi	29
1.3.4. Alkoksi-ammonium tipli ion mayeləri və onların sintezi	31
1.3.5. Svitter-ionlu ion mayələrinin sintezi	32
1.3.6. Çoxionlu ion mayələrinin sintezi	34
1.3.7. Proton ion mayələrinin sintezi	36
1.3.8. Xiral ion mayeləri və sintezi	37
1.4. İon mayələrinin axınlı reaktorlarda sintezi	38
Ədəbiyyat siyahısı	40
Fəsil II. İon mayələrinin quruluşu	48
2.1. İon mayələrində ionlaşma, ion cütlüyünün əmələ gəlməsi, ionların assosiasiyası	49

2.2. İon mayelərində quruluş heterogenliyi	53
2.3. İon mayelərində hidrogen rabitəsi	56
2.4. İon mayelərinin quruluşlarının tədqiqi	58
2.5. İon mayelərinin quruluşlarının riyazi modelləşmə üsulu ilə tədqiqi	61
2.6. İon mayelərinin bərk səthdə və izolə olunmuş fəzada ion quruluşu	63
2.7. İon mayelərinin quruluşlarının onların reaksiya qabiliyyətinə təsiri	67
Ədəbiyyat siyahısı	69

Fəsil III. İon mayelərinin bəzi fiziki və termiki xassələri

3.1. İon mayelərinin özlülüyü	75
3.2. İon mayelərinin buxar təzyiqi	76
3.3. İon mayelərinin ərimə temperaturu	80
3.4. İon mayelərdə nanoquruluşlar.....	80
3.5. İon mayelərinin termiki xassələri	80
3.6. İon mayelərinin istilik keçiriciliyi və istilik tutumu	85
3.7. İon mayelərində elektrik keçiriciliyi və ion nəqli	87
3.8. İon mayelərinin elektrokimyəvi xassələri	90
3.9. İon mayelərinin səthi gərginliyi və triboloji xassələri	91
Ədəbiyyat siyahısı	94

Fəsil IV. İon mayelərinin tərkibindəki ionların quruluşlarının, qarşılıqlı ion əlaqələrinin və digər amillərin onların ərimə temperaturuna təsiri

4.1. Qarşılıqlı ion əlaqələri və ion mayelərinin ərimə temperaturları	101
4.2. İon mayelərində ərimə temperaturunun termodinamikası	102
4.3. İon mayelərinin ərimə temperaturlarının proqnozlaşdırılması	105
4.4. İon ölçüsünün və kristal qablaşdırmanın ion mayelərinin ərimə temperaturlarına təsiri və Madelunq sabitinin qiymətləndirilməsi	107

4.5. İon mayelərinin yükünün delokallaşması və ekranlaşmasının ərimə temperaturuna təsiri	111
4.6. İon mayelərinin ion asimetriyasının ərimə temperaturuna təsiri	112
4.7. İon mayelərinin kation əvəzedicilərinin, dikation və dianionlarının ərimə temperaturuna təsiri	114
4.8. İon mayelərində ionların sərbəstlik dərəcəsinin və quruluş nizamsızlığının ərimə temperaturuna təsiri	120
4.9. İon mayelərində qısa-müddətli elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvəsi, hidrogen rabitəsi	122
4.10. İon mayelərinin şüşələşmə temperaturu, ion quruluşunun şüşələşmə temperaturuna (T _ş) təsiri	126
Ədəbiyyat siyahısı	128

Fəsil V. İon maye monomerlər və polimerlər

5.1. İon maye monomerlər, sintezi, tədqiqi	133
5.2. Metakrilat əsaslı yeni tərkib ion-maye monomerlərin sintezi	145
5.2.1. N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil) ammoniumxlorid və N,N,N-tri-etil-N-(2- metakriloksi etil)ammoniumxlorid ion-maye monomerlərin sintezi	146
5.2.2. N-alkilbroməvəzli ion maye monomerlərin sintezi	147
5.2.3. N-hidroksi-alkiləvəzli ion maye monomerlərin sintezi	148
5.2.4. N,N,N-trietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-yodid İM monomerin sintezi	148
5.3. İon-maye polimerlər, sintezi, tədqiqi	150
5.3.1. İon maye monomerlərin radikal mexanizm üsulu ilə polimerləşməsi	152
5.3.2. İon maye monomer – N,N-dietil-N-(2- metakriloksi etil)ammonium-xloridin homopolimerləşməsi	159

5.3.3. İon maye monomer – N,N-dietil-N-(2- metakriloksi etil)ammonium-xlorid əsasında birgə polimerlərin sintezi	161
5.3.3.1. İon maye monomer–N,N-dietil -N-(2- metakriloksietil) ammonium-xloridin stirol ilə birgə polimerləşmə prosesinin tədqiqi ...	161
5.3.3.2. İon maye monomer–N,N-dietil-N-(2- metakriloksietil)ammonium-xloridin metakril turşusu ilə birgə polimerləşmə prosesinin tədqiqi.....	167
5.4. İon maye polimerlərin tənzimlənən radikal mexanizmi ilə sintezi	173
5.5. İon maye polimerlərin kimyəvi modifikasiya üsulu ilə sintezi	178
Ədəbiyyat siyahısı	180
Fəsil VI. İon mayələrin tətbiq sahələri	196
6.1. İon mayeləri həlledici kimi	202
6.1.1. İon mayələrində faza tarazlığı	205
6.1.2. İon mayeləri qaz halında olan maddələr üçün həlledici kimi	206
6.1.2.1. Qazların fiziki həllolması	206
6.1.2.2. Qazların kimyəvi həllolması	209
6.1.3. İon mayeləri sellüloza, lignosellüloza, xitin, keratin, yun, ipək kimi biokütlələrin həlledicisi kimi	212
6.2. İon mayeləri kimyəvi sintezdə katalizator kimi	214
6.2.1. İon mayələrinin turşu təbiətli katalizatorlar kimi tətbiqi	215
6.2.2. İon mayələrinin əsasi təbiətli katalizatorlar kimi tətbiqi	219
6.2.3. İon mayələrinin üzvi katalizdə tətbiqi	222
6.2.4. İon mayələrinin həll olan daşıyıcı kimi tətbiqi	225
6.3. İon mayələrinin reaksiya mühiti kimi tətbiqi	226

6.3.1. İon maye mühitində yüksək effektiv polimerlərin sintezi	228
6.3.2. İon maye mühitində poliimidlərin sintezi	229
6.3.3. İon maye mühitində polisulfonların sintezi	232
6.3.4. İon maye mühitində poliarilefirketonların sintezi	234
6.3.5. İon maye mühitində yüksək effektiv polimerlərin mikrodalğa təsiri altında sintezi	236
6.3.6. İon maye mühitində qeyri üzvi maddələrin sintezi	237
6.4. İon mayeləri yüksək effektiv polimerlərin fiziki emalında qatqı kimi	238
Ədəbiyyat siyahısı	242

Fəsil VII. İon mayeləri elektrokimyada 270

7.1. İon mayelərinin elektrokimyəvi xassələri, elektrokimyəvi pəncərə və buna təsir edən amillər.....	270
7.2. İon maye mühitində oksidləşmə-reduksiya prosesləri	273
7.2.1. Daxili kalibrlər	273
7.2.2. Günəş enerjisinin akkumulyasiyası üçün oksidləşmə-reduksiya cütləri	274
7.2.3. İon mayelərdə üzvi oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları	275
7.2.4. İon mayelərdə polioksomətalatlar	276
7.2.5. Aktiv oksidləşmə-reduksiya xassəli ion mayeləri	278
7.3. İon mayelərdə metalların elektrodepolaşması və tsiklləşmə	279
7.3.1. Xloralüminat əsaslı ion maye elektrolitlər	280
7.3.2. Sink əsaslı ion maye elektrolitlər	281
7.3.3. Litium əsaslı ion maye elektrolitlər	282
7.3.4. Natrium əsaslı ion maye elektrolitlər	283
7.3.5. Maqnezium əsaslı ion maye elektrolitlər	283
7.4. İon maye mühitində elektrosintez	284
7.4.1. İon maye mühitində flüorlaşma	286

7.4.2. İon maye mühitində spirtlərin oksidləşməsi	287
7.4.3. İon maye mühitində karbon qazının reduksiyası ...	288
7.4.4. İon maye mühitində karbon-karbon rabitəsinin əmələ gəlməsi	290
7.5. İon mayələrinin elektrokimyəvi qurğularda tətbiqi	292
7.5.1. Litium-ion batareyası	294
7.5.2. Yüksək enerji sıxlıqlı alternativ batareyalar	299
7.5.3. İon mayeləri yanacaq kameraları kimi	300
7.5.4. Günəş şüalarına həssas boya kameraları və termoelektrokimyəvi elementlər	304
7.5.5. İon mayeli superkondensatorlar	306
7.5.6. İon mayeli aktuatorlar	308
Ədəbiyyat siyahısı	311
Qısaldılmış adlar	324

Kompüter tərtibçisi: *Rvan İlmanqızı*
Bədii tərtibat: *lal Məmməd*

Formatı 60x84 ¹/₁₆
Həcmi 20,75 .v.
Tirajı 100