



**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SULU ORGANİK REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN YENİ
FERROSEN PSÖDO-PEPTİT VE KUATERNER AMONYUM
YAPISINDAKİ KATOLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meryem AYGÜN

Kimya Anabilim Dalı

Kimya Tezli Yüksek Lisans Programı

TEMMUZ 2025

**T.C.
BURSA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**SULU ORGANİK REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN YENİ
FERROSEN PSÖDO-PEPTİT VE KUATERNER AMONYUM
YAPISINDAKİ KATOLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Meryem AYGÜN

(22434986007)

ORCID: 0009-0005-6115-9554

**Kimya Anabilim Dalı
Kimya Tezli Yüksek Lisans Programı**

Danışman: Prof. Dr. Gamze KOZ

ORCID: 0000-0003-3276-1413

TEMMUZ 2025

BTÜ, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'nün 22434986007 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi Meryem AYGÜN, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “SULU ORGANİK REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN YENİ FERROSEN PSÖDO-PEPTİT VE KUATERNER AMONYUM YAPISINDAKİ KATOLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Prof. Dr. Gamze KOZ**
Bursa Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Ömer KOZ**
Bursa Teknik Üniversitesi

.....
Prof. Dr. Ayhan YILDIRIM
Bursa Uludağ Üniversitesi

Savunma Tarihi : 21 Temmuz 2025
Teslim Tarihi : / / 2025



20.04.2016 tarihli Resmi Gazete’de yayımlanan Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğinin 9/2 ve 22/2 maddeleri gereğince; Bu Lisansüstü teze, Bursa Teknik Üniversitesi’nin abonesi olduğu intihal yazılım programı kullanılarak Lisansüstü Eğitim Enstitüsü’nün belirlemiş olduğu ölçütlere uygun rapor alınmıştır.

Bu tez, Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğünün 231N002 ve 240Y009 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Bu tez, 2210-C numaralı TÜBİTAK Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Burs Programı ile desteklenmiştir.

İNTİHAL BEYANI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belgelediğimi, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

Öğrencinin Adı SOYADI: Meryem AYGÜN

İmzası:

[Faint, stylized signature watermark]



Canım dedem,
Mehmet ŞİMŞEK'in anısına...

ÖNSÖZ

Yüksek lisans eğitimim boyunca benden desteklerini esirgemeyen, tezimin ilerlemesi için fikirleri ile yol gösteren ve yardımcı olan değerli danışman hocam Prof. Dr. Gamze KOZ'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Organik sentez sürecindeki fikirleri ve katkılarıyla çalışmama değer katan değerli hocam Prof. Dr. Ömer KOZ'a da içtenlikle teşekkür ederim.

Tezimin elektrokimyasal testlerini gerçekleştiren Dr. Öğr. Üyesi Taha Yasin EKEN'e ve tecrübeleriyle yol gösteren Arş. Gör. Ayşe HALİÇ POSLU'ya gönülden teşekkür ederim.

Araştırma sürecinde birlikte çalıştığım ve her zaman desteklerini hissettiğim laboratuvar arkadaşlarıma ve bu zorlu süreçte en başından itibaren yanımda olan, birlikte her zorluğu göğüslediğimiz, varlığıyla bu yolculuğu anlamlı kılan canım arkadaşım Özlem KURAN'a özel olarak en derin teşekkürlerimi sunarım.

Bu yüksek lisans tezinin tamamlanması için 231N002 ve 240Y009 nolu proje desteği sağlayan Bursa Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinatörlüğüne teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca bu çalışmanın gerçekleştirilmesine maddi destek sağlayan ve bilimsel gelişimime katkıda bulunan TÜBİTAK'a (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu) bana layık gördüğü 2210-C Yurt İçi Lisansüstü Burs Programı (Öncelikli Alanlar) desteği için teşekkür ederim.

Her zaman ve her başarıda yanımda olan kıymetli ailem, sizler elbette en büyük teşekkürlerimin sahibisiniz. Tüm aileme sonsuz teşekkür ederim.

Temmuz 2025

Meryem AYGÜN

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
İNTİHAL BEYANI.....	vi
ÖNSÖZ.....	viii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
SEMBOLLER	xiii
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiv
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xvi
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
1.1 Literatür Özeti	2
1.1.1 Enerji depolama	2
1.1.2 Enerji depolama yöntemleri.....	3
1.1.3 Redoks akış bataryaları.....	4
1.1.3.1 Elektrot.....	5
1.1.3.2 Elektrolit.....	5
1.1.4 Organik redoks aktif materyalleri.....	6
1.1.5 İşlev odaklı moleküler tasarım ilkesi.....	6
1.1.6 Katolit materyalleri.....	7
1.1.6.1 Dialkoksibenzenler.....	7
1.1.6.2 Fenotiyazinler.....	8
1.1.6.3 Heterosiklik nitroksit radikali	10
1.1.6.4 Metalosenler	12
1.2 Tezin Amacı	15
2. MATERYAL VE METOT	16
2.1 Materyal	16
2.1.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler	16
2.1.2 Çalışmada kullanılan cihazlar.....	17
2.2 Metot	17
2.2.1 TAFc sentezi.....	17
2.2.2 TAFc-PP 1-8 sentezi.....	18
2.2.2.1 TAFc-PP 1.....	19
2.2.2.2 TAFc-PP 2.....	19
2.2.2.3 TAFc-PP 3.....	19
2.2.2.4 TAFc-PP 4.....	19
2.2.2.5 TAFc-PP 5.....	20
2.2.2.6 TAFc-PP 6.....	20
2.2.2.7 TAFc-PP 7.....	20
2.2.2.8 TAFc-PP 8.....	20
2.2.3 Ferrosen kuaterner amonyum tuzlarının sentezi.....	21
2.2.3.1 <i>In situ</i> azit eldesi.....	21

2.2.3.2 Kenetlenme reaksiyonu	21
2.2.3.3 TAFc-QA 1	21
2.2.3.4 TAFc-QA 2	21
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	22
3.1 Psödo-peptit yapılı ferrosen türevleri	22
3.1.1 FT-IR spektrumları	24
3.1.2 ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları	25
3.1.3 Çözünürlük testi.....	26
3.2 Ferrosen Kuaterner Amonyum Tuzları	26
3.2.1 FT-IR spektrumları	27
3.2.2 ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları	27
3.2.3 Çözünürlük testi.....	28
3.3 Elektrokimyasal Karakterizasyon.....	28
3.3.1 Döngüsel voltametri sonuçları	28
4. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	31
KAYNAKLAR	32
EKLER.....	36
ÖZGEÇMİŞ.....	57

KISALTMALAR

AORFB	: Sulu organik redoks akış bataryası
AQ	: Antrakinon
BF₄⁻	: Tetrafloroborat
BTMAP-Fc	: Bis((3-trimetilamonyum) propil) ferrosen diklorür
BTMAP-Vi	: Bis((3-trimetilamonyum) propil) viyolojen tetraklorür
CV	: Döngüsel voltametri
DBMMB	: 2,5-Di- <i>tert</i> -bütil-1-metoksi-4-(2-metoksietoksi) benzen
DEC	: Dietilkarbonat
DIPEA	: N,N-diizopropiletilamin
DMFc	: 1,1-Dimetilferrosen
DME	: Dimetoksietan
DMAP	: 4-Dimetilaminopiridin
DMSO	: Dimetilsülfoksit
EC	: Etilen karbonat
EDC	: 1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil) karbodiimid
EMC	: Etilmetil karbonat
Fc	: Ferrosen
FcNCl	: (Ferrosenilmetil) trimetilamonyum klorür
FT-IR	: Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HOBt	: 1-Hidroksibenzotriazol
HOMO	: En yüksek dolu moleküler orbital
HPLC	: Yüksek performanslı sıvı kromatografisi
HP-β-CD	: Hidroksipropil- β -siklodekstrin
HR-MS	: Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi
İTK	: İnce tabaka kromatografisi
LiBF₄	: Lityum tetrafloroborat
LiClO₄	: Lityum perklorat
LiTFSI	: Lityum bis(triflorometansülfonil)imid
LUMO	: En düşük boş moleküler orbital

MB	: Metilen mavisi
MeCN	: Asetonitril
MEPT	: N-(2-metoksietil) fenotiyazin
MEEPT	: N-(2-(2-metoksietoksi)etil) fenotiyazin
MV	: Metil viyolojen
NaOH	: Sodyum hidroksit
NaHCO₃	: Sodyum bikarbonat
Na₂SO₄	: Sodyum sülfat
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
ORFB	: Organik redoks akış bataryası
PC	: Propilen karbonat
PEG	: Polietilen glikol
PTZ	: Fenotiyazin
RFB	: Redoks akış bataryası
SHE	: Standart hidrojen elektrodu
TEABF₄	: Tetraetilamonyum tetrafloroborat
TEMPO	: 2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-oksil
TFA	: Trifloroasetik asit
TFSI	: Bis(triflorosülfonil) imid
TMS	: Tetrametilsilan
VRFB	: Vanadyum redoks akış bataryası

SEMBOLLER

β	: Beta
cm^{-1}	: Dalga sayısı
dk	: Dakika
mL	: Mililitre
mM	: Milimolar
mmol	: Milimol
MHz	: Megahertz
nm	: Nanometre
ppm	: Milyonda bir
$^{\circ}\text{C}$	: Santigrad derece
λ_{max}	: Maksimum dalga boyu
ν	: Frekans
δ	: Delta

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1: Enerji depolama sistemlerinin form sınıflandırmaları.....	3
Çizelge 1.2: Dialkoksibenzen bileşiklerinin yapıları ve özellikleri.....	8
Çizelge 1.3: Fenotiyazin bileşiklerinin yapıları ve özellikleri.....	8
Çizelge 1.4: TEMPO bileşiklerinin yapıları ve özellikleri	10
Çizelge 1.5: Ferrosen türevlerinin yapıları ve özellikleri	11
Çizelge 3.1: Sentezlenen TAFc-PP yapılarına ait karakteristik IR değerleri (cm^{-1}).	24
Çizelge 3.2: TAFc-PP 1-8 ^1H NMR sinyalleri (δ , ppm)Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Çizelge 3.3: Sentezlenen bileşiklerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri (mg/mL)Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Çizelge 3.4: TAFc-QA 1-2 karakteristik ^1H NMR sinyalleri (δ , ppm)Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	
Çizelge 3.5: Sentezlenen bileşiklerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri (mg/mL).Hata! Yer işareti tanımlanmamış.	

ŞEKİL LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 1.1: Tipik bir RFB'nin çalışma sistemi.	4
Şekil 1.2: Dialkoksibenzenlerin redoks reaksiyonu.....	7
Şekil 1.3: PTZ türevlerinin yapısı ve redoks reaksiyonu.....	9
Şekil 1.4: TEMPO'nun redoks reaksiyonu.	10
Şekil 1.5: Fc'nin standart redoks reaksiyonu.	12
Şekil 1.6: Sulu ORFB uygulaması için geliştirilen ferrosen/HP- β-siklodekstrin sistemleri.....	14
Şekil 1.7: Suda çözünürlüğü yüksek ferrosen bis(sülfonat) imidazolyum tuzları.	15
Şekil 3.1: 1,2,3-TAFc sentezi	23
Şekil 3.2: TAFc-PP 1-8 sentezi.	23
Şekil 3.3: TAFc-PP 1-8 yapı ve izolasyon verimleri.....	24
Şekil 3.4: TAFc-QA 1-2 sentezi ve izolasyon verimleriHata! Yer işareti tanımlanmamış.	24
Şekil 3.5: 5 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramları.....	27
Şekil 3.6: 100 mV s ⁻¹ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramları	29
Şekil A.1: TAFc-PP 1 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	37
Şekil A.2: TAFc-PP 1 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	38
Şekil B.1: TAFc-PP 2 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	39
Şekil B.2: TAFc-PP 2 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	40
Şekil C.1: TAFc-PP 3 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	41
Şekil C.2: TAFc-PP 3 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	42
Şekil Ç.1: TAFc-PP 4 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	43
Şekil Ç.2: TAFc-PP 4 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	44
Şekil D.1: TAFc-PP 5 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	45
Şekil D.2: TAFc-PP 5 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	46
Şekil E.1: TAFc-PP 6 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	47
Şekil E.2: TAFc-PP 6 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	48
Şekil F.1: TAFc-PP 7 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	49
Şekil F.2: TAFc-PP 7 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	50
Şekil G.1: TAFc-PP 8 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	51
Şekil G.2: TAFc-PP 8 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	52
Şekil H.1: TAFc-QA 1 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	53
Şekil H.2: TAFc-QA 1 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	54
Şekil I.1: TAFc-QA 2 bileşiğinin ¹ H NMR spektrumu.....	55
Şekil I.2: TAFc-QA 2 bileşiğinin ¹³ C NMR spektrumu.....	56

SULU ORGANİK REDOKS AKIŞ BATARYALARI İÇİN YENİ FERROSEN PSÖDO-PEPTİT VE KUATERNER AMONYUM YAPISINDAKİ KATOLİTLERİN GELİŞTİRİLMESİ

ÖZET

Enerji, sürdürülebilir kalkınmanın temelidir ve dünya genelinde enerji ihtiyacı sürekli artarken, bu ihtiyacın büyük bir kısmı fosil yakıtlarla karşılanmaktadır. Fosil yakıtların tükenmesi ve artan karbon ayak izi, yenilenebilir enerji kaynaklarının önemini gözler önüne sermiştir. Ancak, yenilenebilir enerjinin kesintili doğası, verimli enerji depolama teknolojilerine olan ihtiyacı vurgulamaktadır. Bu bağlamda, geçiş metali temelli redoks akış bataryaları (RFB) öne çıkmakta, özellikle vanadyum bazlı RFB'ler yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, vanadyumun yüksek maliyeti ve toksik etkisi, alternatif arayışını zorunlu kılmaktadır.

Organik redoks akış bataryaları (ORFB), toksik metal iyonları yerine redoks aktif organik moleküller kullanarak bu soruna çözüm üretmektedir. ORFB'lerin henüz ticari ürüne dönüştürülmüş bir versiyonu olmamakla birlikte, sulu ORFB'ler üzerine yapılan çalışmalar hızla ilerlemektedir. Sulu ORFB'lerde anolit olarak kullanılan birçok başarılı malzemeye karşın, katolit olarak ferrosen, TEMPO, benzokinon ve radyalen dianyonları gibi sınırlı sayıda molekül mevcuttur. Ferrosen türevleri modifikasyona açık yapıları sayesinde umut vermekle beraber ferrosen türevlerinin suda düşük çözünürlükleri ve demirin suya afinitesi nedeniyle zamanla gerçekleşen bozunma, bu alandaki en büyük zorluklardır.

Bu tez kapsamında, sulu ORFB'lerde katolit olarak kullanılabilecek yeni, suda çözünür, psödo-peptit ve kuaterner amonyum tuzu yapısındaki 1,4-disübstitüe-1,2,3-triazol ferrosen tuzlarının tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

Anahtar kelimeler: Organik redoks akış bataryası, Ferrosen, Klik kimyası, Triazol, Psödo-peptit, Kuaterner amonyum tuzu.

DEVELOPMENT OF NEW FERROCENE PSEUDO-PEPTIDE AND QUATERNARY AMMONIUM STRUCTURED CATHOLYTES FOR AQUEOUS ORGANIC REDOX FLOW BATTERIES

SUMMARY

Energy is the foundation of sustainable development, and while global energy demand continues to grow, a large portion of this demand is met by fossil fuels. The depletion of fossil fuels and the growing carbon footprint have underscored the importance of renewable energy sources. However, the intermittent nature of renewables has emphasized the need for efficient energy storage technologies. In this context, transition metal-based redox flow batteries (RFB) have emerged as a leading solution, with vanadium-based RFBs being widely used. However, the high cost and toxic effects of vanadium have necessitated the search for alternatives.

Organic redox flow batteries (ORFBs) offer a promising solution by using redox-active organic molecules instead of toxic metal ions. Although no commercially available ORFBs exist yet, research on aqueous ORFBs is rapidly progressing. Despite the availability of many successful anolyte materials in aqueous ORFBs, the number of catholyte molecules is limited—primarily including ferrocene, TEMPO, benzoquinone, and radical dianions. While ferrocene derivatives are promising due to their structural tunability, their low water solubility and the affinity of iron for water leading to degradation over time remain significant challenges.

In this thesis, the design, synthesis, and characterization of new water-soluble 1,4-disubstituted-1,2,3-triazole ferrocene salts featuring pseudo-peptide and quaternary ammonium salt structures have been carried out, with the goal of developing novel catholyte materials for aqueous ORFBs.

Keywords: Organic redox flow battery, Ferrocene, Click chemistry, Triazole, Pseudo-peptide, Quaternary ammonium salt.

1. GİRİŞ

Enerji, sürdürülebilir kalkınmanın temelidir. Dünya genelinde enerji ihtiyacı her geçen gün artmakta ve bu ihtiyacın büyük bir kısmı fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Son yıllarda, fosil yakıtların tükenmesi ve artan karbon ayak izi nedeniyle yenilenebilir enerji, modern enerji üretim teknolojilerinin temel taşı haline gelmiştir. Yenilenebilir enerji kaynaklarının en büyük avantajı, çevre dostu ve sınırsız bir enerji kaynağı olmasıdır. Ancak yenilenebilir enerjiler, güneş ve rüzgâr enerjisinde olduğu gibi dalgalı, değişken ve kontrol edilemez doğası gereği doğrudan elektrik şebekesine verilememektedir. Bu nedenle, yenilikçi enerji depolama teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır.

Günümüzde şehir elektriğinin depolanması için geçiş metali temelli redoks akış bataryaları (redox flow battery-RFB) kullanılmaktadır. Vanadyum RFBler en yaygın uygulama alanı bulan bataryalar olmasına rağmen vanadyum metalinin yüksek maliyeti, toksik oluşu ve kullanılan korozyif çözeltiler en büyük dezavantajdır. Organik redoks akış bataryalarında (organic redox flow battery-ORFB), anolit ve katolit olarak toksik ve maliyetli metal iyonları yerine, redoks aktif organik moleküller kullanılmaktadır. Organik moleküllerin sunduğu geniş fonksiyonel grup çeşitliliği, redoks potansiyeli, kararlılık ve suda çözünürlük gibi üstünlükler ORFBlere duyulan ilginin hızla artmasına neden olmaktadır. Henüz yüksek kapasiteli, ticari ürüne dönüştürülmüş bir ORFB bulunmamaktadır. ORFBler çözücü olarak asetonitril gibi organik çözücülerin kullanıldığı susuz ve sulu ORFBler olmak üzere 2 türdür. Son yıllarda tüm dünyada olduğu gibi, bu tez kapsamında da hedef sulu ORFBlere yönelik malzemeler geliştirmektir.

Sulu ORFBlerde anolit olarak kullanılan çok başarılı malzemeler olmasına rağmen katolit olarak kullanılan az sayıdaki molekül, ferrosen, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO), benzokinon ve radyalen dianyonlarıdır. Benzokinonlar son derece asidik çözeltilerde çalışıldığı için oluşan yan reaksiyonlar nedeniyle kararsızdır. Radyalen dianyonları kimyasal olarak kararlı değildir ve suda çok az çözünür. Ferrosen ve TEMPO türevleri mevcut en iyi organik katolit adaydır.

Ferrosen türevleri için sulu ORFB uygulamaları açısından en büyük sorun sudaki çözünürlüklerinin düşük olmasıdır. Ayrıca yapısındaki demir elementinin suya duyduğu ilgi nedeniyle zamanla bozunmaya uğradığı bilinmekte ve bozunma mekanizmaları da araştırılmaktadır. Bu alanda yapılan en güncel çalışmalar, suda iyi çözünen, sübstitüent etkileri ile kararlılığı arttırılmış, yük altında da kararlı kalabilen, en fazla 3-4 reaksiyon adımı ile kolayca sentezlenebilen ferrosen türevlerinin tasarımı, sentezi ve sulu ORFB uygulamaları yönünde hızla devam etmektedir.

1.1 Literatür Özeti

1.1.1 Enerji depolama

Son yıllarda güvenilir elektrik teminine olan ihtiyaç büyük oranda artmıştır ve bu artışın küresel hayat standartlarının iyileşmesiyle beraber devam etmesi beklenmektedir. Hızla artan elektrik ihtiyacı öncelikle petrol olmak üzere fosil yakıtlardan karşılanmaktadır ve sonuç olarak yüksek oranda karbondioksit (CO₂) salınımı ile sonuçlanmaktadır. Elektrifikasyonun artmasıyla birlikte karşımıza çıkan en büyük güçlük, elektrik üretiminden kaynaklanan karbon emisyonlarının azaltılmasıdır. Bu çevresel soruna çözüm olarak birçok ülke, güneş ve rüzgâr gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına geçiş yapmaktadır. ABD Enerji Enformasyon İdaresi'ne göre, bu kaynakların 2050 yılına kadar toplam elektrik ihtiyacının yaklaşık %35'ini karşılaması beklenmektedir [1]. Ancak yenilenebilir enerjiler, güneş ve rüzgâr enerjisinde olduğu gibi dalgalı, değişken ve kontrol edilemez doğası gereği doğrudan elektrik şebekesine verilememektedir. Bu nedenle, elektrik talebi ve enerji arzını dengeleyecek enerji depolama teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır [2]. Yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen elektriğin depolanması karbon emisyonlarını ve maliyetleri azaltmaya ek olarak şebekenin güvenilirliğini de artırır [3].

Günümüzde şehir elektriğinin depolanmasında büyük ölçekli enerji depolama teknolojileri önemli rol oynamaya başlamıştır. Büyük ölçekli enerji depolama teknolojileri yenilenebilir enerji kaynaklarından üretilen sürekli olmayan elektrik enerjisini depolayabilir ve böylece yenilenebilir enerji kaynaklarının süreksizliğini ve istikrarsızlığını işlevsel bir şekilde düzenleyebilir. RFB'ler yüksek döngü sayısı ve enerji kapasitesi, uzun batarya ömrü ve diğer bataryalara oranla güvenli olması

nedeniyle büyük ölçekli enerji depolama teknolojilerine iyi bir alternatif olarak ortaya çıkmaktadır [4].

1.1.2 Enerji depolama yöntemleri

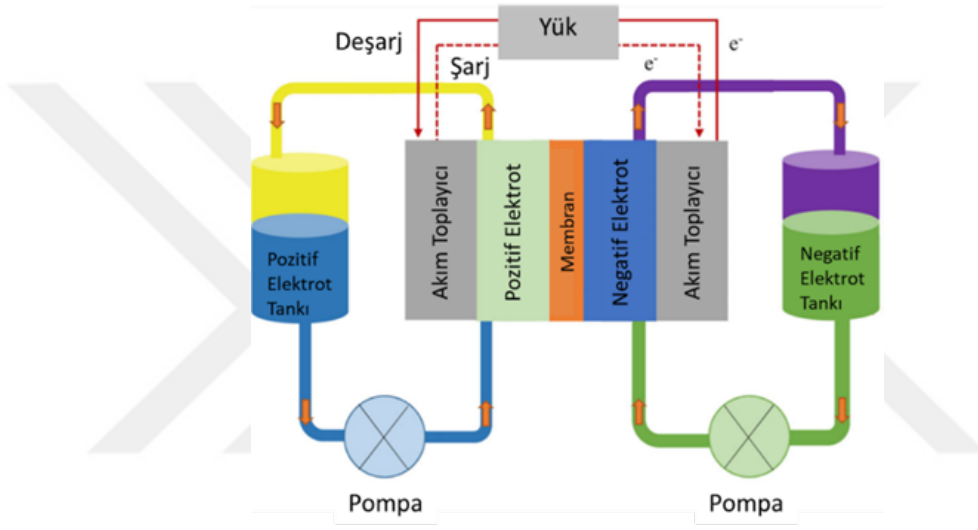
Günümüzde enerji ihtiyacı fosil yakıtlardan ve nükleer enerji santrallerinden üretilen elektrik ile karşılanmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, doğa koşullarına bağlı olarak kesintili olmaları nedeniyle bu kaynaklardan elde edilen elektriğin uygun yöntemlerle depolanması son derece önemlidir [5,6]. Enerji depolama için birçok teknik vardır ve bunlar mekanik, kimyasal ve termal yöntemler olarak sınıflandırılabilir. Uygulamalar ve ihtiyaçlara bağlı olarak farklı türlerde depolama teknolojileri kullanılmaktadır [7]. Çizelge 1.1’ de enerji depolama sistemleri sınıflandırmaları ve alt sınıflandırmaları paylaşılmıştır.

Çizelge 1.1: Enerji depolama sistemlerinin form sınıflandırmaları [8].

Sınıflandırma	Alt sınıf
Termal enerji depolama sistemleri	Termokimyasal enerji depolama Gizli ısı depolama Duyarlı ısı depolama
Mekanik enerji depolama sistemleri	Pompalanmış su enerji depolama Sıkıştırılmış hava enerji depolama
Kimyasal enerji depolama sistemleri	Volan enerji depolama Hidrojen enerji depolama Sentetik doğal gaz depolama Güneş yakıtı
Elektriksel enerji depolama sistemleri	Elektrostatik enerji depolama Manyetik enerji depolama
Hibrit enerji depolama sistemleri	Yüksek güç yoğunluğu Yüksek enerji yoğunluğu
Elektrokimyasal enerji depolama sistemleri	Batarya enerji depolama • Kurşun-asit • Lityum-iyon • Nikel-kadmiyum • Sodyum-iyon Akış bataryası enerji depolama
Termal enerji depolama sistemleri	Termokimyasal enerji depolama Gizli ısı depolama Duyarlı ısı depolama

1.1.3 Redoks akış bataryaları

RFB sisteminin temel bileşenleri Şekil 1.1 gösterilmektedir. Tipik bir RFB sistemi; hücre yığını, elektrolit tankları ve akış borularından meydana gelmektedir. Hücre yığını ile harici tanklarda depolanan elektrolitlerin birbirinden ayrı olması sayesinde, enerji ve güç kapasitesi birbirinden bağımsız olarak değiştirilebilmektedir [9]. Bir RFB sisteminde depolanmış enerji miktarı tankın hacmine göre, güç kapasitesi de hücre yığını boyutuna göre ölçeklenir. Hücre yığını iki elektrot arasına yerleştirilen bir membran ile dış çerçeveler ve sızdırmazlık malzemesinden oluşur [10].



Şekil 1.1: Tipik bir RFB'nin çalışma sistemi.

RFB'ler, kullanılan destek elektrolitine dayalı olarak sulu ve susuz olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. Sulu RFB'ler çevreci bir alternatif olarak öne çıkmaktadır. RFB'ler, elektrokimyasal olarak aktif türleri sıvı elektrolitler içerisinde depolarken, geleneksel piller bu türleri elektrot yüzeyinde veya yüzeye yakın bölgelerde bulundurur. Bu temel fark nedeniyle, RFB'ler Şekil 1.1'de gösterildiği üzere ayrı bir hücre yığını ve harici depolama tankları içerir. Elektrot alanı ile güç çıkışı, tank hacmi ile de enerji kapasitesi değiştirilebildiğinden, RFB'lerde güç ve enerji kapasitesi birbirinden bağımsız olarak ölçeklendirilebilir. RFB'de döngü sırasında, redoks aktif malzemeler harici tanklardan hücre yığına pompalanır ve elektrotların yüzeyinde redoks reaksiyonları geçirir. Elektrotlar redoks sürecine katılmadan reaksiyonlar için uygun redoks aktif alanı sunar. Karbon/grafit keçe ve karbon kâğıtlar, RFB'lerde en sık kullanılan elektrot malzemeleridir [11,12]. Şarj sırasında yükseltgenen elektrolit katolit, indirgenen elektrolit ise anolit olarak

bilinir. Katolit ve anolit hücre yığnında bir membran ile ayrılır. Bu membran, reaktif olmayan iyonların taşınmasına izin verirken, aktif türlerin taşınmasını engeller. Bu membranlar genellikle inert malzemelerdir ve kinetik özelliklerini iyileştirmek ve direnci azaltmak için ek yüzey işlemlerine tabi tutulabilirler [13,14].

1.1.3.1 Elektrot

Elektrotlar, RFB'lerde, elektrolitlerin elektrokimyasal reaksiyonu için uygun alanı sunar, redoks reaksiyonlarında bizzat yer almaz[15]. Elektrotlarda bulunması istenen özellikler; stabilite, yüksek yüzey alanı ve elektrik iletkenliği ve kimyasal inertliktir. Yaygın olarak kullanılan grafit keçe ve karbon kağıdı yüksek stabilite ve yüzey alanı, düşük maliyet, uygun gözenek boyutu ve geniş çalışma potansiyeli aralığı gibi avantajları nedeniyle tercih edilmektedir. Bunun yanı sıra, zayıf tersinirlik olmaları ve aktif malzemelerin yavaş reaksiyon kinetiği gibi dezavantajları vardır [16]. Son yıllarda, RFB'lerin performansını iyileştirmeye yönelik yapılan çalışmalar elektrot malzemelerinin geliştirilmesini ve nanokompozit araştırmalarını içermektedir.

1.1.3.2 Elektrolit

Elektrolitler yani redoks aktif malzemelerin özellikleri, RFB'lerin genel performansında son derece önemli bir rol oynar.

İdeal bir redoks aktif malzeme aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır [17]:

- (i) negolit ve posolit, yüksek hücre voltajı sağlamak için sırasıyla düşük ve yüksek redoks potansiyeline sahip olmalıdır,
- (ii) aktif malzemeler, yüksek enerji yoğunlukları elde etmek için destekleyici elektrolitte yüksek çözünürlüğe sahip olmalıdır,
- (iii) güç yoğunluğunu optimize etmek için hızlı reaksiyon kinetiği/daha hızlı reaksiyon hızı,
- (iv) uzun çevrim ömrü elde etmek için çevrim sırasında kararlı aktif malzemeler,
- (v) bol miktarda bulunan, çevre dostu ve düşük maliyetli aktif malzemeler gereklidir.

Redoks aktif malzemeler; inorganik (vanadyum ve çinko/brom bataryalar gibi [18] ve organik olmak üzere ikiye ayrılır.

1.1.4 Organik redoks aktif materyalleri

Son zamanlarda, organik redoks aktif malzemeler RFB'ler için umut vaat eden adaylar olarak ortaya çıkmıştır. Organik redoks aktif malzemelerin sunduğu geniş fonksiyonel grup çeşitliliği, yapısal tasarım kolaylığı, redoks potansiyeli, kararlılık ve suda çözünürlük gibi üstünlükler ORFBlere duyulan ilginin hızla artmasına neden olmaktadır ve düşük maliyet gibi büyük avantajlara sahiptir. Şu ana kadar, RFB'lerde farklı türlerde organik redoks aktif malzemeler incelenmiştir [19].

1.1.5 İşlev odaklı moleküler tasarım ilkesi

Organik sentez tasarımı, ORFB amaçlı kullanılacak malzemelerin beklenen hedefler doğrultusunda işlev göstermesi için kullanılan bir stratejidir. Bu özellikler genel olarak şu şekilde özetlenebilir:

(1) *Çözünürlük*: Birçok nötr, apolar organik elektroaktif malzeme, sulu ortamda çok düşük çözünürlüğe sahiptir. Organik moleküllerin sudaki çözünürlüğünü artırmak amacıyla tuz formunda veya uygun pH ortamında tuz oluşturabilecek, hidroksil (-OH), sülfonat (-SO₃⁻), amin (-NH₂), karboksilat (-COO⁻), fosfonat (-PO₃²⁻), amonyum (-NR₃⁺) ve poli(etilen glikol) (PEG) gibi fonksiyonel gruplar ile modifikasyon çalışmaları mevcuttur [20,21]. Bu modifikasyonların hem sulu hem de farklı organik çözücü ortamlarındaki çözünürlüğü olumlu yönde etkilediği görülmektedir [22].

(2) *Redoks potansiyeli*: RFB'lerde hücre voltajı, anot ve katot elektrolitlerinde kullanılan redoks çiftlerinin potansiyel farkıyla belirlenir. Organik veya yarı-organik redoks aktif moleküllerde, fonksiyonel gruplar HOMO ve LUMO seviyelerini etkileyerek redoks potansiyelini değiştirir. Trifloro metil (-CF₃), nitro (-NO₂), kuaterner amin (-NR₃⁺), sülfonik asit (-SO₃H), karboksilik asit (-COOH) ve siyano (-CN) gibi indüktif elektron çekici gruplar, molekülün elektron ilgisini artırarak en yüksek dolu moleküler orbitalin (HOMO) enerjisini düşürür ve buna bağlı olarak oksidasyon potansiyelini yükseltir. Buna karşılık, amino (-NH₂), hidroksil (-OH) ve alkoksi (-OR) gibi mezomerik elektron salıcı gruplar HOMO seviyesini yükselterek redoks potansiyelini düşürür [23].

(3) *Kimyasal kararlılık*: Organik moleküllerin kararlılığı, kimyasal yapılarına ve sahip oldukları fonksiyonel gruplara bağlıdır. Reaktif sübstütüentler, RFB'lerde kullanılan organik malzemelerin kararlılığını azaltır. Örneğin, PEG zincirlerinde

bulunan karbon-oksijen (C-O) bağı yüksek voltaj altında yan reaksiyonlar vererek değişime uğrar [24].

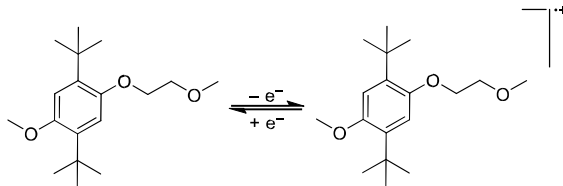
(4) *Geçirgenlik*: Organik elektroaktif türlerin membran yoluyla karşı elektrolite geçişi, molekülün yapısına ve kullanılan iyon değişim membranının türüne bağlıdır. RFB'lerde kullanılan iyon seçici membranlar (anyon veya katyon değişim membranları) yük-seçici geçirgenliğe sahiptir. Örneğin; yapısında kuaterner amonyum grupları içeren moleküller, anyon değişim membranı ile aynı yükü taşıdıkları için daha düşük geçirgenlik gösterir. Benzer şekilde, sülfonat gibi negatif yüklü grupların varlığında katyon değişim membranları kullanıldığında, iyonik itme nedeniyle geçirgenlik azalır. Ayrıca, oligomer veya polimer gibi büyük boyutlu moleküllerin tercih edilmesi difüzyon katsayısını düşürerek çapraz geçişi sınırlandırabilir.

1.1.6 Katolit materyalleri

Sulu ORFB'lerde anolit olarak kullanılan kinon, violojenler, flavin, alizarin, alloksazin ve fenazin gibi çok başarılı malzemeler olmasına rağmen katolit olarak az sayıda molekül mevcuttur [25-29]. Bugüne kadar bildirilen organik katolit malzemelerine metalosenler, dialkoksibenzenler, fenotiyazin (PTZ), heterosiklik nitroksit radikali örnek verilebilir.

1.1.6.1 Dialkoksibenzenler

Benzen biriminde iki alkoksi grubu barındıran bileşikler dialkoksibenzenler olarak bilinir. Dialkoksibenzen türevleri, Li/Li^+ referans elektroduna karşı yaklaşık 4 V bir potansiyelde, tersinir şekilde bir elektron vererek radikal katyonlar oluşturabilirler. Bu radikal katyonların kimyasal kararlılığı, sterik olarak hacimli bir grup olan *tert*-butil grubu ile artırılabilir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2: Dialkoksibenzenlerin redoks reaksiyonu.

Huang ve ark. bir seri dialkoksibenzeni, lityumu referans elektrot ve karşı elektrot olarak kullanarak bir elektroliz hücresinde incelemiştir [22]. 2,5-di-*tert*-butil-1-metoksi-4-(2-metoksietoksi)benzenin (DBMMB, Çizelge 1.2'deki bileşik 1) asimetrik yapıda olduğu ve susuz RFB'lerde çözünürlüğünün yüksek olduğu belirlenmiştir. Wei ve ark. DBMMB'yi nötral sulu bir ORFB'de uygulamıştır [30]. Zhang ve ark. hacimli *tert*-butil gruplarına alternatif olarak iki yeni bisiklik sübstitüe dimetoksibenzen türevi sentezlemişlerdir: 9,10bis(2-metoksietoksi)-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahidro-1,4:5,8-dimetanoantrasen (BODMA, Çizelge 1.2'de bileşik 2) ve 9,10-bis(2-metoksietoksi)-1,2,3,4,5,6,7,8-oktahidro-1,4:5,8-dietanoantrasen (BODEA, Çizelge 1.2'de bileşik 3) [31]. Elde edilen Li/BODEA hücresi, 3,6 V civarında sabit bir deşarj platosu sergilemiş ve teorik kapasitenin %92'sine karşılık gelen 69 mAh g⁻¹ deşarj kapasitesi sunmuştur.

Dialkoksibenzenler, redoks potansiyelleri sulu elektrolitlerin elektrokimyasal pencere aralığında yer aldığından, bu moleküllerin suda çözünür türevlerinin geliştirilmesi önemli bir araştırma alanı olarak öne çıkmaktadır. Öte yandan, sudaki çözünürlüğü sınırlı olan dialkoksibenzenlerin, farklı elektrolit sistemlerinde yüksek çözünürlük gösterecek şekilde modifiye edilmesi de bu alandaki temel hedeflerden biridir.

Çizelge 1.2: Dialkoksibenzen bileşikleriklerinin yapıları ve özellikleri [32].

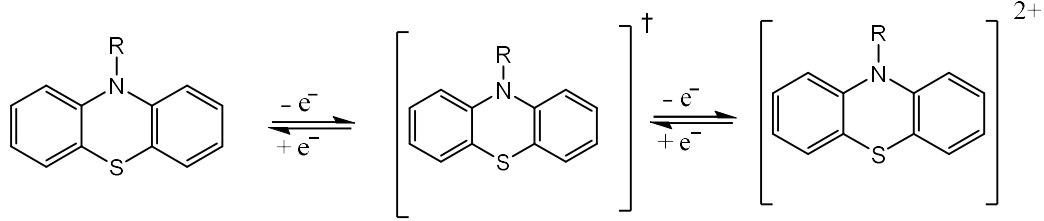
No	Yapı	Destekleyici elektrolit ^a	Çözünürlük (M)	Redoks potansiyeli (V)
1		1 M LiTFSI-EC/PC/EMC	0,15	4,02
2		0,2 M LiBF ₄ -PC	Sıvı	~ 4
3		0,2 M LiBF ₄ -PC	Sıvı	~ 4

^aEMC: etilmetil karbonat; PC: propilen karbonat; EC: etilen karbonat

1.1.6.2 Fenotiyazinler

Fenotiyazinler (PTZ'ler), tiyazin halkası içeren heterosiklik bileşikler sınıfına aittir. Odom ve ark. PTZ türevlerinin lityum iyon pillerdeki elektrokimyasal reaktivitesini incelemiş ve aşırı şarj koşullarında gerçekleşen bozunma mekanizmalarını ortaya

koymuştur. PTZ türevleri, kararlı redoks davranışları ve yüksek çözünürlükleri sayesinde, özellikle çift elektron transferine olanak tanıyan yapılarıyla RFB’lerde katolit malzemesi olarak ilgi görmektedir (Şekil 1.3).



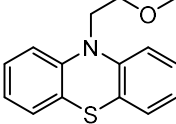
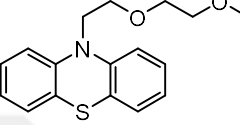
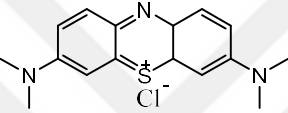
Şekil 1.3: PTZ türevlerinin yapısı ve redoks reaksiyonu.

Attanayake ve ark. PTZ türevlerinin yapı-özellik ilişkilerini incelemiştir. Susuz RFB’lerde, PTZ türevlerinin iki ardışık tek elektronlu redoks süreci sergilediği gözlemlenmiştir. Bu bileşiklerin ikinci elektron transfer sürecinden yararlanılmasının, ilgili RFB sistemlerinin hem kapasitesini iki katına çıkardığı hem de hücre potansiyelini artırarak güç yoğunluğunu iyileştirdiği belirlenmiştir. Ancak, dikatyon formundaki tüm PTZ türevleri elektrokimyasal olarak kararlı değildir. Örneğin, N-(2-metoksietil)fenotiyazin (MEPT; Çizelge 1.3, bileşik 1) ve N-(2-(2-metoksietoksi)etil)fenotiyazin (MEEPT; Çizelge 1.3, bileşik 2) gibi bazı türevlerin dikatyonları hızlı bir şekilde bozunmaktadır. Bu sorunu aşmak için PTZ molekülünün 3 ve 7 konumlarına PEG yan zincirlerinin süstitüsyonunun, genişletilmiş yük delokalizasyonu sağlayarak dikatyonun kararlılığına katkı sağladığı gösterilmiştir (Çizelge 1.3 bileşik 2) [23,33].

PTZ, organik çözücülerde yüksek çözünürlük gösterirken, sulu ortamda çözünürlüğü oldukça düşüktür. PTZ türevi olan metilen mavisi (MB; Çizelge 1.3, bileşik 3), analitik kimyada yaygın olarak redoks indikatörü olarak kullanılmaktadır. MB, düşük pH koşullarında (<5,6), kinonlara benzer şekilde iki elektron ve iki proton içeren bir redoks davranışı sergiler. Bu nedenle MB’nin redoks potansiyeli, pH değerine bağlı olarak değişim gösterir. Nernst denklemine göre, redoks potansiyeli pH ile ters orantılıdır. Dolayısıyla pH azaldıkça potansiyel yükselir. Zhang ve ark. MB’yi 3,5 M H₂SO₄ çözeltisinde V(II) ile eşleştirerek V/MB sistemini geliştirmiştir. Bu sistem, 1,2 M MB konsantrasyonu ile 160 döngü boyunca yalnızca döngü başına %0,025 kapasite kaybı, 1,5 M MB konsantrasyonunda ise 50 döngü boyunca %0,074 kapasite kaybı sergilemiştir. Sistemden elde edilen bu döngü kararlılığı, PTZ halkası taşıyan

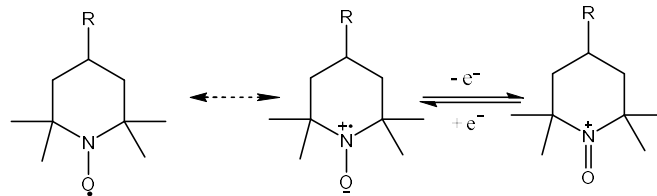
heteroaromatik bileşiklerin sulu RFB’lerde katolit malzemesi olarak potansiyeli olduğunu göstermektedir [34].

Çizelge 1.3: Fenotiyazin bileşiklerinin yapıları ve özellikleri [32].

No	Yapı	Destekleyici elektrolit	Çözünürlük (M)	Redoks potansiyeli (V)
1		0,5 M TEABF ₄ -MeCN	0,1	0,31
2		0,5 M TEABF ₄ -MeCN	0,5	0,31
3		3 M H ₂ SO ₄	1,8	0,57

1.1.6.3 Heterosiklik nitroksit radikali

Heterosiklik nitroksit radikalleri, oksijen atomundaki ortaklaşmamış elektronun halkaya delokalize olması ve N-O bağında oluşan konjugasyon sayesinde kararlı kılınır. Bu tür bileşiklerde, özellikle 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (TEMPO; Çizelge 1.4, bileşik 1) molekülünde yer alan dört metil grubunun neden olduğu sterik engel, kimyasal kararlılığı artırmaktadır. TEMPO, tek elektronlu bir redoks tepkimesi ile oksidasyona uğrayarak oksoamonyum katyonuna dönüşebilir (Şekil 1.4) [35]. Wang ve ark. tarafından ilk kez RFB’de kullanılan TEMPO, kapsamlı biçimde araştırılmış ve karakterize edilmiş heterosiklik nitroksit radikallerinden biri olarak öne çıkmaktadır.

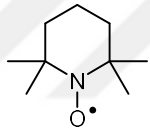
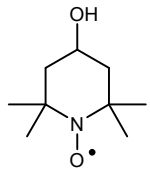
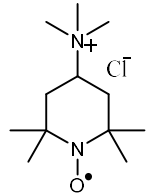
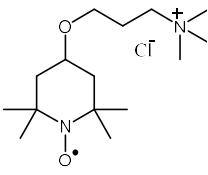


Şekil 1.4: TEMPO'nun redoks reaksiyonu.

TEMPO’nun 4 pozisyonuna hidrofilik bir -OH grubunun eklenmesi, molekülün polaritesini artırarak sudaki çözünürlüğünü önemli ölçüde arttırmıştır (2,1 M). 4-

Hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oksil (4-OH-TEMPO; Çizelge 1.4, bileşik 2) Liu ve ark. tarafından asidik ORFB katolit malzemesi olarak değerlendirilmiştir. MV/4-OH-TEMPO sisteminde, %99 kapasite korunumuyla 100 döngü boyunca stabil bir performans elde edilmiştir. Ancak, 4-OH-TEMPO'nun küçük molekül boyutu nedeniyle anyon değişim membranlarından yüksek geçirgenlik göstermesi, sistemin kararlılığını sınırlayan bir faktör olmuştur [36]. Bu sorunu aşmak amacıyla Liu, Xu ve diğer araştırmacılar, TEMPO'nun 4 pozisyonunu pozitif yüklü amonyum grupları ile modifiye ederek 4-trimetilamonyum-TEMPO (NMe-TEMPO; Çizelge 1.4, bileşik 3) [21] ve 4-[3-(trimetilamonyum)propoksi]-TEMPO (TMAP-TEMPO; Çizelge 1.4, bileşik 4) [37] türevlerini geliştirmişlerdir. Hidroksil grubunun daha hacimli ve yüklü bir amonyum grubuyla yer değiştirmesi, membrandan geçişi anlamlı düzeyde azaltmıştır.

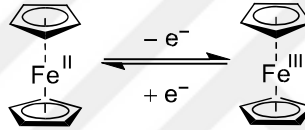
Çizelge 1.4: TEMPO bileşiklerinin yapıları ve özellikleri [32].

No	Yapı	Destekleyici elektrolit	Çözünürlük (M)	Redoks potansiyeli (V)
1		LiPF ₆ /EC/PC/EMC	2,0	3,5
2		0,5 M NaCl	2,1 (Su)	0,8
3		0,5 M NaCl	-	1
4		1 M NaCl	4,62	0,81

TEMPO ve türevleri, sulu ve susuz sistemlerde çözünmeleri, kararlı olmaları ve sağladıkları yüksek potansiyel sayesinde büyük ölçekli RFB'ler için en fazla gelecek vadeden katolit malzemelerinden biridir.

1.1.6.4 Metalosenler

Metalosenler, tipik olarak +2 oksidasyon durumunda bir metal merkezine koordine olan iki aromatik siklopentadienil ligandını içeren bir bileşik grubudur. Ferrosen (Fc, Çizelge 1.5'te 1 nolu bileşik), kobaltosen, kromosen, rodosen ve nikelosen metalosen grubunun birer üyesidir. Fc, bu grubunun en tanınmış üyesidir ve kararlı elektrokimyasal özellikleri nedeniyle potansiyel kalibrasyonu için standart olarak kullanılır [38]. Turuncu renkli Fc, yaklaşık 0,4 V (standart hidrojen elektrodu-SHE'ye karşı) üzerinde uygulanan potansiyellerde tersinir bir redoks süreciyle oksitlenerek, karakteristik koyu mavi renge sahip ferrosenyum katyonuna (Fc^+) dönüşür. (Şekil 1.5).



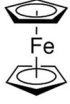
Şekil 1.5: Fc'nin standart redoks reaksiyonu.

Fc, organik elektrolitlerde yüksek derecede tersinir redoks davranışı sergilemesine rağmen, susuz ortamlarda düşük çözünürlüğe ($< 0,2$ M) sahip olması, yüksek enerji yoğunluklu RFB uygulamalarını sınırlayan başlıca etkenlerden biridir. Bu nedenle, son yıllarda çalışmalar, ferrosenin sulu ortamdaki çözünürlüğünü artırmaya yönelik olarak yoğunlaşmıştır. Ancak Fc türevlerinin sulu ORFB sistemlerindeki kullanımına ilişkin en büyük zorluk, bu bileşiklerin sudaki sınırlı çözünürlüğü ve sudaki kimyasal kararsızlığıdır. Molekülün merkezinde yer alan demir atomunun suya karşı gösterdiği afinitenin, zamanla kimyasal bozunmaya yol açtığı bilinmekte olup, bu bozunma süreçlerinin mekanizmaları literatürde araştırılmaktadır [39]. Güncel araştırmalar, uygun sübstituent gruplar aracılığıyla sudaki çözünürlüğü ve kimyasal kararlılığı artırılmış ve elektrokimyasal yük altında da yapısal bütünlüğünü koruyabilen ferrosen türevlerinin geliştirilmesine odaklanmaktadır. Özellikle az basamaklı, yüksek verimli ve düşük maliyetli sentetik süreçlerle kolayca elde edilebilen bu türevlerin, sulu ORFB uygulamalarında etkinlik göstermesi hedeflenmektedir.

Amonyum sübstitüe bir Fc türevi olan ferrosenilmetil dimetil etil amonyum bis(triflorometansülfonil)imid (Fc1N112-TFSI; Çizelge 1.5'te bileşik 2), Fc'ye kıyasla yaklaşık 20 kat daha yüksek çözünürlük sergilemiştir [40]. Bununla birlikte, elektron çekici özellik gösteren $-NR_3^+$ grubu, Fc türevlerinin redoks potansiyelini ortalama 200 mV artırmaktadır. Siklopentadien halkası üzerine iki metil grubunun eklenmesiyle elde edilen 1,1-dimetilferrosen (DMFc; Çizelge 1.5'te bileşik 3), 50 °C'de 3 M LiClO₄-EC/DEC çözeltilerinde yaklaşık 3 M seviyesinde çözünürlük göstermektedir. Hem Fc1N112-TFSI hem de DMFc, lityum redoks akış bataryalarında (Li-RFB) katolit olarak değerlendirilmiş ve 3,1-3,5 V aralığında hücre potansiyelleri olduğu belirlenmiştir. Lu ve arkadaşları, Li-RFB sistemlerinde 3 M DMFc kullanarak, 0,03 mA cm⁻² akım yoğunluğunda 72 Ah L⁻¹'lik bir deşarj kapasitesi elde etmişlerdir. Ayrıca 0,3 mA cm⁻² gibi daha yüksek akım yoğunluklarında dahi Li/DMFc hücresi, 34 döngü sonunda %88 kapasite korunumuna sahip olarak 47 Ah L⁻¹ düzeyinde kalmıştır [41].

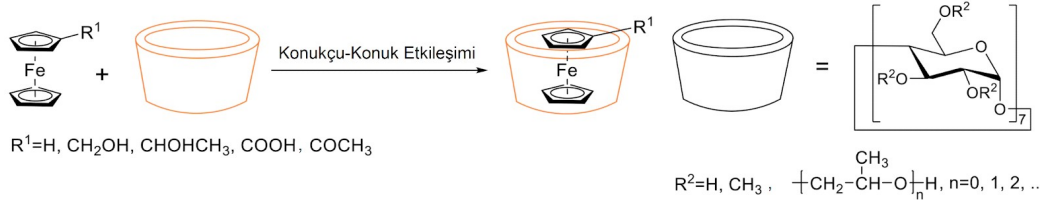
Hu ve arkadaşları, ORFB'lerde kullanılmak üzere benzer şekilde amonyum grubu ile türevlendirilmiş bir Fc olan (ferrosenilmetil)trimetilamonyum klorürü (FcNCl; Çizelge 1.5'te bileşik 4) sentezlemiştir. FcNCl, saf suda 4 M (yaklaşık 107,2 Ah L⁻¹ teorik enerji kapasitesine karşılık gelir) ve 2 M NaCl çözeltisinde 3,0 M (yaklaşık 80,4 Ah L⁻¹) çözünürlük göstermiştir [25]. FcNCl'nin potansiyel moleküller arası ayrışma eğilimini önlemek amacıyla, Beh ve arkadaşları bis((3-trimetilamonyum)propil)ferrosen diklorür (BTMAP-Fc; Çizelge 1.5'te bileşik 5) türevini tasarlamıştır. BTMAP-Fc yapısında yer alan iki pozitif yükün, moleküller arası elektrostatik itme oluşturarak istenmeyen yan reaksiyonların önüne geçtiği gözlenmiştir. Pozitif yüklü bu Fc türevi, çapraz geçişi azaltmak amacıyla anyon değişim membranları ile birlikte kullanılmaya uygundur. Fc türevlerinin, hem nötr hem de asidik sulu RFB'lerde gösterdiği yüksek çözünürlük ve enerji kapasitesinin yanısıra uzun çevrim ömrü gibi üstün performans özellikleri, bu tür moleküllerin yeni nesil RFB sistemleri için büyük potansiyele sahip olduğunu ortaya koymuştur [20].

Çizelge 1.5: Ferrosen türevlerinin yapıları ve özellikleri [32].

No	Yapı	Destekleyici elektrolit ^a	Çözünürlük (M)	Redoks potansiyeli (V)
1		1 M LiPF ₆ - PC	0,2	3,44
2		1 M LiTFSI-MeCN	1,2 (MeCN)	0,27
3		1 M LiClO ₄ -EC/DEC	Sıvı 50 °C	0,25
4		2 M NaCl	3	0,61
5		H ₂ O	1,9	0,39

^aDEC: dietil karbonat

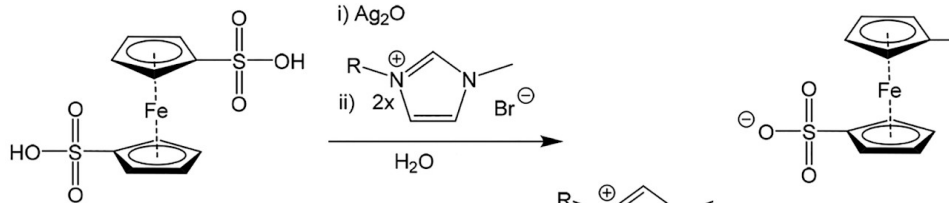
2021 yılında yayımlanan bir makalede, ferrosen türevleri ile hidrokispropil- β -siklodekstrinler (HP- β -CD) arasındaki konukçu-konuk etkileşimi ile mevcut türevlerin sudaki çözünürlüklerini artırma çalışmaları yer almıştır (Şekil 1.6). Batarya uygulamalarına uygun bir malzeme olmasına rağmen, HP- β -CD ile etkileşimin düşük olması nedeniyle, ferrosen tuzlarının bir süre sonra bozunduğu belirlenmiştir [42].



Şekil 1.6: Sulu ORFB uygulaması için geliştirilen ferrosen/HP- β -siklodekstrin sistemleri.

2021 yılında yayımlanan bir diğer makalede, suda çözünürlüğü yüksek katolit malzemesi olarak bir seri ferrosen bis(sülfonat) imidazolyum tuzu hazırlanmış ve

elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir (Şekil 1.7). Fc türevinin suda çözünürlüğünün arttırılmasına rağmen imidazolyum katyonunun reaktivitesi ve tuz çözeltilerinin artan viskozitesi, malzemenin sulu ORFB uygulamalarını sınırlandırmıştır [43].



Şekil 1.7: Suda çözünürlüğü yüksek ferrosen bis(sülfonat) imidazolyum tuzları.

Bu tez kapsamında, sulu ORFBlerde katolit olarak kullanılabilecek yeni, suda çözünür, kararlı, 1,4-disübstütüe-1,2,3-triazol ferrosen psödo-peptitlerin ve kuaterner amonyum tuzlarının tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

1.2 Tezin Amacı

Bu yüksek lisans tezinin amacı, sulu ORFB'lerde kullanılan metalosen grubu üyesi sınırlı sayıdaki katolit malzemesinden daha üstün özelliklere sahip, yeni, ferrosen türevi, redoks aktif molekülleri sentezlemek, spektroskopik yöntemlerle karakterize etmek, CV testleri ile kararlılığını ve ORFB uygunluğunu ortaya koymaktır. Tez kapsamında, sulu ORFB'lerde katolit olarak kullanılabilecek yeni, suda çözünür ve kararlı, 1,4-disübstütüe-1,2,3-triazol halkalı ferrosen psödo-peptitlerin ve kuaterner amonyum tuzlarının tasarımı, sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

2. MATERYAL VE METOT

2.1 Materyal

2.1.1 Çalışmada kullanılan kimyasal maddeler

Asetonitril

Bakır (II) sülfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

2-Bromoetilamin hidrojen bromür

tert-Bütanol

4-Dimetilaminopiridin (DMAP)

Dimetil sülfoksit (DMSO)

1-Etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimid (EDC)

1-Hidroksibenzotriazol (HOBt)

Etil asetat

Etil ferrosen

Kloroform

Metanol

N,N-Diizopropiletilamin (DIPEA)

N-Boc-L-alanin

N-Boc-L-fenilalanin

N-Boc-L-lösin

N-Boc-L-prolin

N-Boc-L-*tert*-lösin

N-Boc-L-tirozin

N-Boc-L-triptofan

N-Boc-L-valin

Sodyum askorbat

Sodyum azit (NaN_3)

Sodyum bikarbonat (NaHCO_3)

Sodyum hidroksit (NaOH)

Sodyum sülfat (Na_2SO_4)

Trifloroasetik asit (TFA)

2.1.2 Çalışmada kullanılan cihazlar

Erime Noktası Tayin Cihazı: Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Stuart/SMP10 marka cihaz ile belirlenmiştir.

Analitik Terazisi: Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan RADWAG/AS220R2 marka cihaz kullanılmıştır.

Isıtıcılı Manyetik Karıştırıcı: Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan VELD Scientifica marka cihaz kullanılmıştır.

Infrared (IR) Spektrofotometresi: FT-IR spektrumlarının belirlenmesinde Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Perkin Elmer, Spectrum Two FT-IR Spectrometer model cihaz kullanılmıştır.

Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektroskopisi: ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Gazi Üniversitesi Temel ve Mühendislik Bilimleri Merkez Laboratuvarı'nda bulunan (GÜTMAM) 500 MHz Bruker NMR spektrometresi cihazı ile alınmıştır.

Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi (HR-MS): Sentezlenen bileşiklerin kütle spektrumları Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde (ODTÜ) bulunan Waters SYNAPT G1 MS cihazı ile alınmıştır.

Ultraviyole-görünür bölge (UV-Vis) Spektroskopisi: Bursa Teknik Üniversitesi Kimya Bölümünde bulunan Agilent-CARY60 UV-Vis spektrofotometre cihazı kullanılmıştır.

2.2 Metot

2.2.1 TAFc sentezi

TAFc kendi geliştirdiğimiz tek kap yöntemi ile sentezlendi [44]. 2-Bromoetilamin hidroklorür (408 mg, 2 mmol) ve sodyum azitin (390 mg, 6 mmol) 3 ml saf su içindeki çözeltisi, oda sıcaklığında 10 dakika karıştırıldı ve daha sonra 5 saat süreyle 80°C de ısıtıldı. Reaksiyonun ilerlemesi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile kontrol edildi. Reaksiyon tamamlandığında karışım oda sıcaklığına soğutuldu. 1.5 ml *t*-Butanol, etinilferrosen (273 mg, 1.3 mmol), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (33 mg, 0.13

mmol) ve sodyum askorbat (52 mg, 0.26 mmol) ilave edildi ve reaksiyon oda sıcaklığında 10 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra 2 M sodyum hidroksit çözeltisi (20 ml) ilave edildi ve karışım, kloroform (4 x 15 ml) ile ekstrakte edildi. Birleştirilen organik fazlar, susuz sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü rotary evaporatörde vakum altında (40 °C su banyosunda) uzaklaştırılarak ham ürün elde edildi. 2:1 Metanol:kloroform çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı.

% 73 verim, turuncu katı, e. n. 81-85 °C. FT-IR, ν , cm^{-1} : 3353, 3116, 2936, 1738, 1588, 1210, 1048, 816, 504, 482. ^1H NMR (600 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS), δ , ppm: 7,54 (s, 1H), 4,70 (t, $J = 1,2$ Hz, 2H), 4,39 (t, $J = 3,8$ Hz, 2H), 4,28 (t, $J = 0,8$ Hz, 2H), 4,07 (s, 5H), 3,22 (t, $J = 4,0$ Hz, 2H), 1,49 (bs, 2H). ^{13}C NMR (151 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS), δ , ppm: 146.83, 119,61, 75.51, 69.64, 68.74, 66.74, 53.46, 42.11. LC-MS/Q-TOF: m/z: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{FeN}_4 [\text{M}]^+$ için hesaplanan: 296.0724, bulunan: 296.0735.

2.2.2 TAFc-PP 1-8 sentezi

Azot altında, 1,2,3-TAFc (0.2 mmol), asetonitril (2 mL) içinde çözüldü. 1,2,3-TAFc çözeltisine, 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)karbodiimid (EDC) (0.2 mmol), 1-hidroksibenzotriazol (HOBt) (0.02 mmol), 4-dimetilaminopiridin (DMAP) (0.2 mmol), N,N-diizopropiletilamin (DIPEA) (1 mmol) ve N-Boc-L-amino asit (0.24 mmol) ilave edildi. Reaksiyon karışımı 1,2,3-TAFc tamamen tükenene kadar oda sıcaklığında karıştırıldı ve reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (İTK) ile yapıldı. Asetonitril rotary evaporatörde vakum altında (40 °C su banyosunda) buharlaştırıldı ve etil asetat (10 mL) ilave edildi. Doymuş sodyum bikarbonat (NaHCO_3) çözeltisi kullanılarak pH=7'ye ayarlandı. Etil asetat:su ekstraksiyonu yapıldı (3x10 mL). Birleştirilen organik fazlar, susuz sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü rotary evaporatörde vakum altında uzaklaştırılarak ham ürün elde edildi. Karışım, Metanol:kloroform çözücü sistemi kullanılarak kolon kromatografisiyle saflaştırıldı. Saf olarak elde edilen ürün koruyucu grubu düşürmek için TFA ile muamele edildi. Ürün kloroform (6 mL) içinde çözüldü ve TFA (1 mL) ilave edildi. Reaksiyon tamamlanana kadar oda sıcaklığında karıştırıldı. Kloroform vakum altında buharlaştırıldı, saf su eklendi ve pH=10 olana kadar 2 M sodyum hidroksit (NaOH) çözeltisi damla damla eklendi. Etil asetat:su

ekstraksiyonu yapıldı (3x10 mL). Birleştirilen organik fazlar, susuz sodyum sülfat ile kurutuldu, süzüldü ve çözücü rotary evaporatörde vakum altında uzaklaştırılarak saf ürün elde edildi.

2.2.2.1 TAFc-PP 1

% 69 verim, turuncu katı, e. n. 171-172 °C. UV-Vis (λ_{max} /nm, DMSO): 445. FT-IR, ν , cm^{-1} : 3387, 3314, 3116, 3084, 2971, 2926, 1654, 1517, 824, 509. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS), δ , ppm: 7.66 (s, 1H), 7.47 (s, 1H), 4.70 (d, $J = 1.2$ Hz, 2H), 4.50 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 4.29 (t, $J = 1.5$ Hz, 2H), 4.06 (s, 5H), 3.79-3.76 (q, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.49-3.45 (q, $J = 7.0$ Hz, 1H), 1.54 (bs, 2H), 1.30 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS), δ , ppm: 176.6, 146.9, 119.6, 75.3, 69.7, 68.8, 66.7, 66.7, 50.7, 49.4, 39.1, 21.8. LC-MS/Q-TOF (m/z) hesaplanan $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{FeN}_5\text{O}$ $[\text{M}]^+$: 367.1069; bulunan, 367.2776.

2.2.2.2 TAFc-PP 2

% 69 verim, turuncu katı, e. n. 130-131 °C. UV-Vis (λ_{max} /nm, DMSO): 445. FT-IR, ν , cm^{-1} : 3479, 3364, 3293, 3262, 3213, 3128, 3083, 2971, 2955, 2931, 2874, 1665, 1579, 798, 507. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS), δ , ppm: 7.68 (bs, 1H), 7.48 (s, 1H), 4.70 (s, 2H), 4.59-4.52 (m, 2H), 4.29 (s, 2H), 4.07 (s, 5H), 3.83-3.80 (q, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.22 (bs, 1H), 2.31-2.27 (m, 1H), 1.49 (bs, 2H), 0.97 (d, $J = 7.0$ Hz, 3H), 0.79 (d, $J = 6.5$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS), δ , ppm: 175.4, 147.0, 119.6, 75.4, 69.7, 68.8, 66.8, 66.7, 60.2, 49.7, 39.1, 29.8, 19.8, 16.1. LC-MS/Q-TOF (m/z) hesaplanan $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{FeN}_5\text{O}$ $[\text{M}]^+$: 395.1409; bulunan, 395.3308.

2.2.2.3 TAFc-PP 3

% 98 verim, turuncu katı, e. n. 176-178 °C. UV-Vis (λ_{max} /nm, DMSO): 445. FT-IR, ν , cm^{-1} : 3475, 3347, 3128, 2957, 1742, 1686, 1663, 1544, 1513, 1202, 1172, 1136, 719. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS), δ , ppm: 7.68 (bs, 1H), 7.47 (s, 1H), 4.71 (s, 2H), 4.51 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H), 4.30 (s, 2H), 4.07 (s, 5H), 3.81-3.77 (q, $J = 6.0$ Hz, 2H), 3.38-3.36 (m, 1H), 1.70-1.68 (m, 2H), 1.53 (bs, 2H), 1.32-1.25 (m, 1H), 0.95 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H), 0.92 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS), δ , ppm: 176.6, 147.0, 119.7, 75.3, 69.7, 68.8, 66.7, 53.5, 49.5, 44.1, 39.2, 24.9, 23.6, 21.4. LC-MS/Q-TOF (m/z) hesaplanan $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{FeN}_5\text{O}$ $[\text{M}]^+$: 409.1565; bulunan, 409.9671.

2.2.2.4 TAFc-PP 4

% 96 verim, turuncu katı, e. n. 207-208 °C. UV-Vis (λ_{max} /nm, DMSO): 445. FT-IR, ν , cm^{-1} : 3481, 3387, 3134, 3031, 2955, 1735, 1696, 1666, 1511, 1203, 1172, 718. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS), δ , ppm: 7.49 (s, 1H), 7.21 (bs, 1H), 4.70 (t, $J = 1.5$ Hz, 2H), 4.54-4.45 (m, 2H), 4.30 (t, $J = 1.5$ Hz, 2H), 4.07 (s, 5H), 3.86-3.78 (m, 2H), 3.09 (s, 1H), 1.57 (bs, 2H), 0.96 (s, 9H). ^{13}C NMR (126 MHz, CDCl_3 , 25°C, TMS), δ , ppm: 174.5, 147.1, 119.6, 75.3, 69.7, 68.8, 66.8, 66.7, 64.4,

49.6, 38.9, 34.2, 26.8. LC-MS/Q-TOF (m/z) hesaplanan $C_{20}H_{27}FeN_5O$ $[M]^+$: 409.1565; bulunan, 409.3573.

2.2.2.5 TAFc-PP 5

% 79 verim, turuncu katı, e. n. 159-160 °C. UV-Vis (λ_{max} /nm, DMSO): 440. FT-IR, ν , cm^{-1} : 3329, 3114, 3085, 2944, 2879, 1655, 1513, 1104, 817. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS), δ , ppm: 7.97 (bs, 1H), 7.47 (s, 1H), 4.69 (bs, 2H), 4.49 (t, J = 5.5 Hz, 2H), 4.28 (s, 2H), 4.06 (s, 5H), 3.80-3.71 (m, 3H), 2.99-2.94 (m, 1H), 2.86-2.81 (m, 1H), 2.36 (bs, 1H), 2.15-2.07 (m, 1H), 1.89-1.83 (m, 1H), 1.69-1.64 (m, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS), δ , ppm: 175.4, 147.0, 119.6, 75.4, 69.7, 68.8, 66.8, 66.8, 60.2, 49.7, 39.1, 29.8, 19.8, 16.1. LC-MS/Q-TOF (m/z) hesaplanan $C_{19}H_{23}FeN_5O$ $[M]^+$: 393.1252; bulunan, 393.3149.

2.2.2.6 TAFc-PP 6

% 90 verim, turuncu katı, e. n. 92-93 °C. UV-Vis (λ_{max} /nm, DMSO): 445. FT-IR, ν , cm^{-1} : 3280, 3122, 3053, 2922, 2849, 1728, 1652, 1519, 1105, 743. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS), δ , ppm: δ 8.31 (s, 1H), 7.69 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 7.60 (t, J = 5.4 Hz, 1H), 7.38 (d, J = 8.1 Hz, 1H), 7.21 (t, J = 7.5 Hz, 1H), 7.13 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 7.04 (s, 1H), 7.01 (s, 1H), 4.65-4.63 (m, 2H), 4.43-4.38 (m, 1H), 4.33-4.30 (m, 1H), 4.29-4.28 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 4.04 (s, 5H), 3.86-3.80 (m, 1H), 3.71-3.61 (m, 2H), 3.27-3.23 (dd, J = 14.4, 4.5 Hz, 1H), 3.12-3.07 (dd, J = 14.4, 7.5 Hz, 1H), 1.72 (bs, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS), δ , ppm: δ 175.5, 146.8, 136.6, 127.7, 123.5, 122.5, 119.8, 119.6, 119.3, 111.5, 75.3, 69.7, 68.8, 66.7, 66.7, 55.2, 49.6, 39.1, 30.6, 29.8. LC-MS/Q-TOF (m/z) hesaplanan $C_{25}H_{26}FeN_6O$ $[M]^+$: 482.1518; bulunan, 482.4096.

2.2.2.7 TAFc-PP 7

% 83 verim, turuncu katı, e. n. 99-100 °C. UV-Vis (λ_{max} /nm, DMSO): 440. FT-IR, ν , cm^{-1} : 3287, 3122, 3094, 3017, 2943, 2919, 2808, 1728, 1654, 1514, 819. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS), δ , ppm: δ 7.65 (t, J = 6.1 Hz, 1H), 7.39 (s, 1H), 7.01 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.84 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 4.70 (m, 2H), 4.51-4.40 (m, 2H), 4.29 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 4.06 (s, 5H), 3.84-3.71 (m, 2H), 3.54-3.51 (dd, J = 8.7, 4.3 Hz, 1H), 3.08-3.05 (dd, J = 13.8, 4.2 Hz, 1H), 2.69-2.64 (dd, J = 13.8, 8.7 Hz, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS), δ , ppm: δ 175.4, 155.7, 147.2, 130.6, 128.8, 119.7, 74.9, 69.7, 68.9, 66.8, 56.5, 49.8, 40.1, 39.1. LC-MS/Q-TOF (m/z) hesaplanan $C_{23}H_{25}FeN_5O_2$ $[M]^+$: 459.1358; bulunan, 459.3730.

2.2.2.8 TAFc-PP 8

% 96 verim, turuncu katı, e. n. 124-126 °C. UV-Vis (λ_{max} /nm, DMSO): 445. FT-IR, ν , cm^{-1} : 3384, 3302, 3115, 3091, 3025, 2945, 2925, 2894, 2854, 1740, 1651, 1530, 1218, 1106, 820, 701, 506. 1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$, 25°C, TMS), δ , ppm: δ 7.63 (s, 1H), 7.33-7.20 (m, 5H), 4.69 (s, 2H), 4.52-4.40 (m, 2H), 4.29 (s, 2H), 4.06 (s, 5H), 3.85-3.72 (m, 2H), 3.61 (m, 1H), 3.23-3.19 (dd, J = 13.7, 3.8 Hz, 1H), 2.76-2.72 (dd, J = 13.7, 9.0 Hz, 1H), 1.42 (bs, 2H). ^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$,

25°C, TMS), δ , ppm: δ 175.1, 146.9, 137.7, 129.5, 128.9, 127.1, 119.6, 75.3, 69.7, 68.8, 66.8, 56.4, 49.6, 40.9, 39.2. LC-MS/Q-TOF (m/z) hesaplanan $C_{23}H_{25}FeN_5O$ $[M]^+$: 443.1409; bulunan, 443.3736.

2.2.3 Ferrosen kuaterner amonyum tuzlarının sentezi

2.2.3.1 *In situ* azit eldesi

0,5 mmol kuaterner amonyum tuzu ve 1,5 mmol sodyum azit, 0,8 ml saf su içerisinde 10 dk oda sıcaklığında karıştırıldı. Ardından 5 saat 80 °C sıcak su banyosunda karıştırıldı. S_N2 reaksiyonu sonunda azit içeren kuaterner amonyum tuzu elde edildi.

2.2.3.2 Kenetlenme reaksiyonu

Elde edilen kuaterner amonyum tuzu izole edilmeden, reaksiyon ortamına *tert*-bütanol (0,4 ml), $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (0,03 mmol), sodyum askorbat (0,07 mmol) ve etinil ferrosen (0,24 mmol) ilave edildi. Reaksiyon İTK ile takip edildi. Reaksiyon tamamlandığında, çözücü rotary evaporatörde vakum altında tamamen uçuruldu. Elde edilen katı vakum etüvünde tamamen kurutulduktan sonra kloroform ve metanol yıkaması yapılarak ürün organik faza alındı. Organik fazlar birleştirilip rotary evaporatörde buharlaştırıldı ve ürün saf olarak elde edildi.

2.2.3.3 TAFc-QA 1

% 97 verim, kahverengi katı, e. n. 198-199 °C, FT-IR, ν , cm^{-1} : 3634, 3389, 3118, 3087, 3038, 3012, 2961, 2894, 2820, 2144, 1622, 1592, 1477. 1H NMR (500 MHz, D_2O , 25°C, TMS) δ , ppm: δ 8.13 (s, 1H), 4.97 (s, 2H), 4.41 (s, 2H), 4.09 (s, 5H), 3.98 (s, 2H), 3.15 (s, 9H). ^{13}C NMR (126 MHz, D_2O , 25°C, TMS), δ , ppm: δ 147.1, 121.2, 69.9, 66.7, 66.4, 52.8, 52.8, 52.8, 50.8, 50.0, 28.8, 27.5, 22.8, 21.9, 21.8.

2.2.3.4 TAFc-QA 2

% 80 verim, koyu sarı katı, e. n. 150 °C, FT-IR, ν , cm^{-1} : 3424, 3362, 3113, 3098, 3085, 3016, 2954, 2104, 1638, 1589, 1474. 1H NMR (500 MHz, DMSO, 25°C, TMS) δ , ppm: δ 8.25 (s, 1H), 4.70 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 4.45 (t, J = 6.9 Hz, 2H), 4.31 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 4.05 (s, 5H), 3.47 (t, J = 6.5 Hz, 1H), 3.07 (s, 9H), 2.37-2.30 (m, 2H), 1.99-1.93 (m, 1H). ^{13}C NMR (126 MHz, DMSO, 25°C, TMS), δ , ppm: δ 145.5, 120.8, 75.9, 69.3, 68.3, 66.3, 52.4, 52.3, 52.3, 52.3, 47.8, 46.5, 23.3, 22.2.

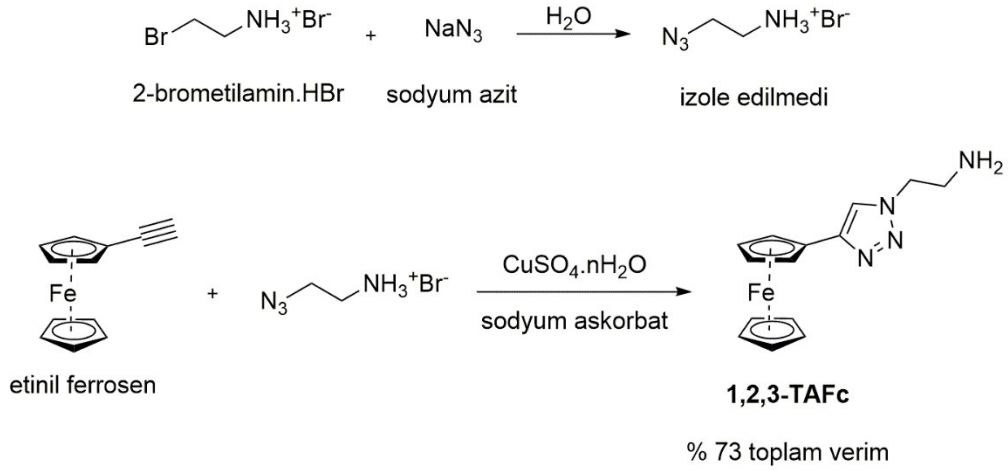
3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, elektroaktif merkez olarak ferrosen içeren psödo-peptit ve kuaterner amonyum tuzu yapısında iki farklı ferrosen grubu katolit malzemesinin tasarım, sentez ve karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir.

3.1 Psödo-peptit yapılı ferrosen türevleri

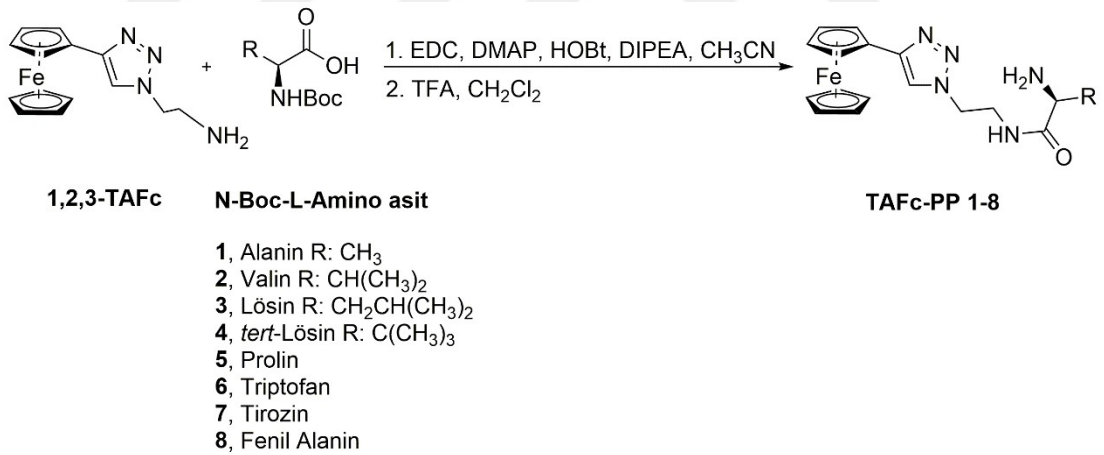
Amino asitler, peptitlerin ve proteinlerin yapı taşlarıdır ve amino asitlerdeki fonksiyonel gruplar, molekülün çözünürlük ve polarite gibi temel fizikokimyasal özelliklerini etkiler. L-glutamik asit, L-arjinin gibi amino asitler ile sülfonik asitler ve taurin gibi katkı maddelerinin, RFB'lerin elektrokimyasal performansını ve kararlılığını artırdığı gösterilmiştir [45,46]. Pang ve ark. glisin, alanin, β -alanin ve γ -aminobütirik asit gibi çeşitli amino asitler kullanarak amino asit türevi bir seri fenazin türevi sentezlemiş ve bunları sulu ORFB'lerde negatif elektrolit olarak test etmiştir [47]. Öte yandan, bilinen katolit malzemelerin amino asit türevleri bugüne kadar herhangi bir çalışmada incelenmemiştir. Bu nedenle, tez çalışması kapsamında elde edilen ferrosen amino asit türevleri, bu türevlerin çözünürlük ve döngüsel voltametri çalışmaları ileride gerçekleştirilecek batarya çalışmalarına yeni bir zemin hazırlayacaktır.

Grubumuzda bu alanda yapılan son çalışmada, Cu (I) katalizli klik reaksiyonu ile yeni bir ferrosen katolit malzemesi sentezlenmiş ve RFB uygulaması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, 1,4-disübstitüe 1,2,3-triazol halkası içeren ferrosen yapısının (1,2,3-TAFc) mevcut ferrosen katolitlere kıyasla son derece kararlı olduğu tarafımızca belirlenmiştir. 1,2,3-TAFc'nin, 1 M hidroklorik asitte çözünürlüğünün 1.1 M olduğu ve yüksek elektrokimyasal tersinirlik sergilediği belirlenmiştir. Bir RFB sisteminde test edildiğinde, 280 çevrim boyunca yüksek Coulombik verimlilik (% 99,4) ve düşük kapasite kaybı (% 0,011/çevrim, % 3/gün) göstermiştir. Bu sonuçlar, 1,2,3-TAFc'nin modifikasyonu ile sulu ORFB'lere uygun yeni kararlı katolitler elde edilebileceğini göstermiştir [44]. Bu tez çalışması kapsamında, ilk olarak 1,2,3-TAFc elde edildi (Şekil 3.1).



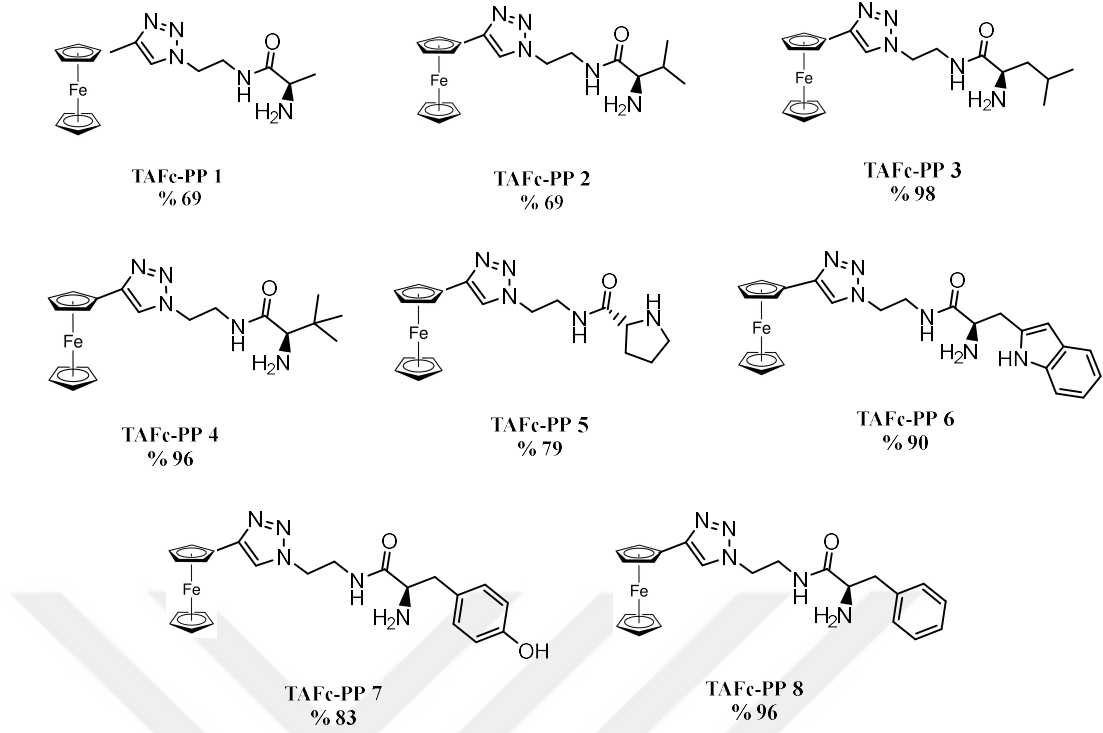
Şekil 3.1: 1,2,3-TAFc sentezi.

Ardından, 1,2,3-TAFc çeşitli amino asitlerle modifiye edilerek psödo-peptit türevleri elde edildi. Bu amaçla, N-Boc-L-amino asitler ve amit sentezinde güncel olarak kullanılan EDC yöntemi tercih edildi (Şekil 3.2) [48]. Son basamakta, ilgili amit türevleri TFA içerisinde oda sıcaklığında karıştırılarak Boc koruyucu grubu uzaklaştırıldı ve hedef ferrosen psödo-peptitler elde edildi.



Şekil 3.2: TAFc-PP 1-8 sentezi.

Sonuç olarak, yapı ve izolasyon verimleri Şekil 3.3'te verilen 8 adet yeni ferrosen psödo-peptit bileşiği sentezlendi.



Şekil 3.3: TAFc-PP 1-8 yapı ve izolasyon verimleri.

Saf olarak elde edilen TAFc-PP yapıları FT-IR, NMR ve HR-MS yöntemleri ile karakterize edildi.

3.1.1 FT-IR spektrumları

TAFc-PP bileşiklerinin FT-IR analizinden elde edilen karakteristik band değerleri Çizelge 3.1’de verilmiştir. Spektrumlarda, 1742 cm^{-1} ile 1654 cm^{-1} aralığında karbonil (C=O) grubuna ait karakteristik gerilme bantları gözlenmiştir. Amin (-NH₂) fonksiyonel grubuna ait karakteristik, keskin bantlar 3481 cm^{-1} ile 3122 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. Amit fonksiyonel grubuna ait karakteristik -NH gerilme bantları ise 3293 cm^{-1} ile 3053 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir.

Çizelge 3.1: Sentezlenen TAFc-PP yapılarına ait karakteristik IR değerleri (cm^{-1}).

Bileşik	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{-NH}_2)$	$\nu(\text{-NH})$
TAFc-PP 1	1654	3387-3314	3116
TAFc-PP 2	1665	3479-3364	3293
TAFc-PP 3	1742	3475-3347	3128

Çizelge 3.1 (devam): Sentezlenen TAFc-PP yapılarına ait karakteristik IR değerleri (cm⁻¹).

TAFc-PP 4	1735	3481-3387	3134
TAFc-PP 5	1655	3329	3114
TAFc-PP 6	1728	3280-3122	3053
TAFc-PP 7	1728	3287-3122	3094
TAFc-PP 8	1740	3184-3302	3115

TAFc-PP 1-8 için tüm karakteristik FT-IR bantlarının yapılarla uyumlu olduğu gözlemlendi.

3.1.2 ¹H NMR ve ¹³C NMR spektrumları

TAFc-PP 1-8'in karakteristik ¹H NMR sinyalleri Çizelge 3.2'de özetlenmiştir. TAFc-PP 1-8'in NMR spektrumlarında, sübstituent içermeyen Cp halka protonları 4,04-4,07 ppm'de, 5 protonluk bir singlet olarak gözlemlenmiştir. 1,2,3-Triazol halka protonu 7,04-7,47 ppm aralığında singlet olarak gözlemlenirken, amit protonları 8,31-7,21 ppm'de gözlemlenmiştir. Serbest NH₂ protonları 1,42-2,36 ppm'de geniş bir singlet olarak yapı ile uyum içindedir.

Çizelge 3.2: TAFc-PP 1-8 ¹H NMR sinyalleri (δ, ppm).

TAFc-PP	Cp (5H)	Cp (4H)	Triazol (H)	Amit (-NH)	Amin (-NH ₂)
1	4.06 (s)	4.70 (d, <i>J</i> = 1.2 Hz, 2H), 4.29 (t, <i>J</i> = 1.5 Hz, 2H)	7.47 (s)	7.66 (bs)	1.54 (bs)
2	4.07 (s)	4.70 (s, 2H), 4.29 (s, 2H)	7.48 (s)	7.68 (bs)	1.49 (bs)
3	4.07 (s)	4.71 (s, 2H), 4.30 (s, 2H)	7.47 (s)	7.68 (bs)	1.53 (bs)
4	4.07 (s)	4.70 (t, <i>J</i> = 1.5 Hz, 2H), 4.30 (t, <i>J</i> = 1.5 Hz, 2H)	7.49 (s)	7.21 (bs)	1.57 (bs)
5	4.06 (s)	4.69 (bs, 2H), 4.28 (s, 2H)	7.47 (s)	7.97 (bs)	2.36 (bs)
6	4.04 (s)	4.65-4.63 (m, 2H), 4.29-4.28 (t, <i>J</i> = 1.8 Hz, 2H)	7.04 (s)	8.31 (bs)	1.72 (bs)

Çizelge 3.2 (devam): TAFc-PP 1-8 ¹H NMR sinyalleri (δ, ppm).

7	4.06 (s)	4.70 (m, 2H), 4.29 (t, <i>J</i> = 1.8 Hz, 2H)	7.39 (s)	7.65 (t, <i>J</i> = 6.1 Hz)	1.72 (bs)
8	4.06 (s)	4.69 (s, 2H), 4.29 (s, 2H)	7.33 (s)	7.63 (bs)	1.42 (bs)

Sentezlenen bileşiklerin ¹³C-NMR spektrumlarında, hedef moleküllerin yapıları ile uyumlu sayıda ve uyumlu bölgede karbon piki gözlenmiştir. Bileşiklerin tümünde karbonil grubu karbon pikleri 160 ppm civarında gözlenmiştir. Benzen halkasındaki karbonlar ise aromatik çevresine bağlı olarak 110-140 ppm arasında değişen kimyasal kayma değerleri göstermiştir.

3.1.3 Çözünürlük testi

TAFc-PP 1-8'in sulu ve susuz RFB uygulamalarına uygunluklarının değerlendirilebilmesi amacıyla farklı çözücüler içerisindeki çözünürlük testleri gerçekleştirildi ve Çizelge 3.3'te sunuldu.

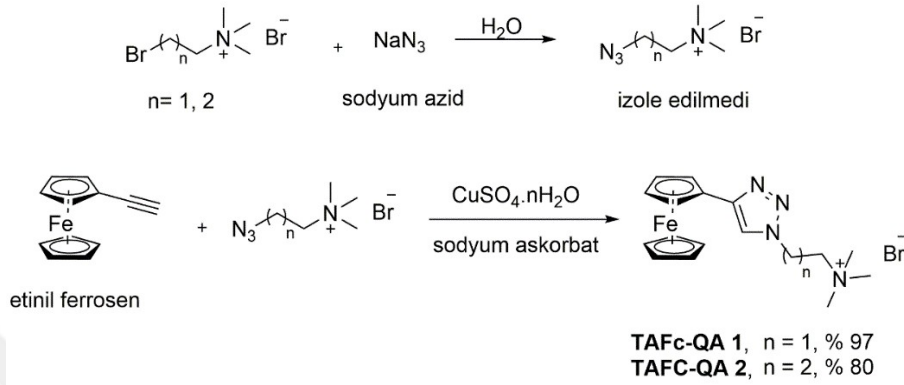
Çizelge 3.3: Sentezlenen bileşiklerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri (mg/mL).

No	1 M HCl	DMF	CH ₃ OH	DCM	MeCN	Saf su
1	1/0.03	1/0.02	1/0.02	1/5.09	1/1.80	1/>50
2	1/0.03	1/0.03	1/0.03	1/7	1/0.65	1/>50
3	1/0.02	1/0.02	1/0.01	1/1	1/0.1	1/13
4	1/0.09	1/0.02	1/0.02	1/2	1/0.2	1/>50
5	1/0.03	1/0.02	1/0.05	1/0.6	1/0.4	1/40
6	1/0.15	1/0.02	1/0.03	1/7	1/0.66	1/>50
7	1/0.02	1/0.04	1/0.05	1/>10	1/2.9	1/>50
8	1/0.03	1/0.05	1/0.05	1/0.3	1/0.5	1/>50

3.2 Ferrosen Kuaterner Amonyum Tuzları

Literatür araştırması bölümünde de belirtildiği üzere, ferrosen gövdesinin sudaki çözünürlüğünü arttırmaya yönelik yapılan çalışmaların birçoğu kuaterner

amonyum tuzuna dönüşümü içermektedir. Bu şekilde elde edilen ferrosen katolitler kullanılarak kurulan sulu ORFB sistemlerinden başarılı sonuçlar elde edildiği görülmektedir. Bu sonuçlardan yola çıkarak 1,2,3-TAFc'nin modifiye edilmesi ile 2 adet yeni ferrosen kuaterner amonyum tuzu elde edildi. Bu amaçla kendi geliştirdiğimiz TAFc sentez yöntemi kullanıldı (Şekil 3.4).



Şekil 3.4: TAFc-QA 1-2 sentezi ve izolasyon verimleri.

Saf olarak elde edilen TAFc-QA yapıları FT-IR ve NMR (^1H ve ^{13}C) ile karakterize edildi.

3.2.1 FT-IR spektrumları

TAFc-QA bileşiklerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde en belirgin ve karakteristik pikin 1478 cm^{-1} ve 1475 cm^{-1} 'de metil bükülme titreşimlerine ait bantlar olduğu görülmektedir. Kuaterner amonyum tuzlarında metil gibi alkil gruplarının sayıca fazla olmasından kaynaklı bu bölgede güçlü bantlar gözlenmektedir.

3.2.2 ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

TAFc-QA 1-2'nin karakteristik ^1H NMR sinyalleri Çizelge 3.4'te özetlenmiştir.

Çizelge 3.4: TAFc-QA 1-2 karakteristik ^1H NMR sinyalleri (δ , ppm).

TAFc-QA	Cp (5H)	Cp (4H)	Triazol (H)	tert-Bu (9H)
1	4.09 (s)	4.97 (s, 2H), 4.41 (s, 2H)	8.13 (s)	3.15 (s)
2	4.05 (s)	4.70 (t, J = 1.8 Hz, 2H), 4.45 (t, J = 6.9 Hz, 2H)	8.25 (s)	3.07 (s)

EK’te sunulan NMR spektrumları incelendiğinde ¹³C NMR spektrumlarının da yapı ile uyumlu olduğu belirlendi.

3.2.3 Çözünürlük testi

TAFc-QA 1-2’nin sulu ve susuz RFB uygulamalarına uygunluklarının değerlendirilebilmesi amacıyla farklı çözücüler içerisindeki çözünürlük testleri gerçekleştirildi ve Çizelge 3.5’te sunuldu.

Çizelge 3.5: Sentezlenen bileşiklerin farklı çözücülerdeki çözünürlükleri (mg/mL).

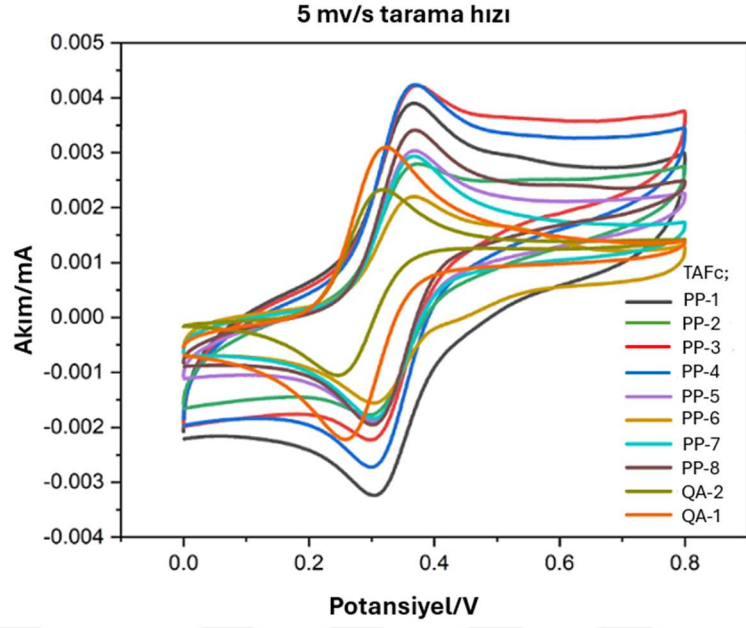
No	1 M HCl	DMF	CH ₃ OH	DCM	MeCN	Saf su
1	1/0.01	1/0.05	1/0.17	1/5.50	1/5.40	1/0.01
2	1/0.01	1/0.01	1/0.01	1/3.27	1/0.24	1/0.01

3.3 Elektrokimyasal Karakterizasyon

3.3.1 Döngüsel voltametri sonuçları

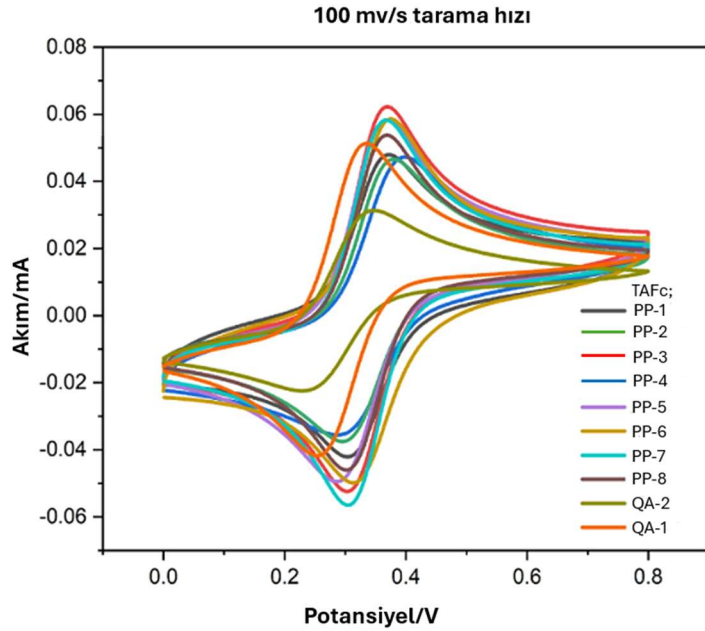
5 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramlarda (Şekil 3.5), tüm bileşiklerin ferrosen/ferrosenyum çiftine özgü tek bir redoks süreci sergilediği gözlenmiştir. Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark ΔE_p değerleri ortalama 70–90 mV olarak bulunmuş, bu değerler tersinir sistemler için teorik olarak beklenen 59/n mV (n = 1 elektron) değerine yakınlık göstermiştir. Ayrıca pik akım oranlarının $\frac{I_{pa}}{I_{pk}} = 1$ olması, sürecin kimyasal olarak da tersinir olduğunu desteklemektedir.

Formel potansiyeller hesaplandığında (E°’ = (E_{pa}+E_{pc})/2) psödo-peptitler için 0.35–0.45 V aralığında, kuaterner amonyum yapılarındakiler için ise 0.45–0.55 V aralığında değerler elde edilmiştir. Kuaterner amonyum türevlerinin daha pozitif E°’ değerleri, elektrostatik yük etkisiyle ferrosen merkezinin oksidasyonunun zorlaştığını göstermektedir.



Şekil 3.5: 5 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramları.

Tarama hızı 100 mV s⁻¹'e çıkarıldığında (Şekil 3.6), ΔE_p değerleri 110–140 mV seviyesine yükselmiş ve anot piki daha pozitif potansiyellere kaymıştır.



Şekil 3.6: 100 mV s⁻¹ tarama hızında kaydedilen döngüsel voltamogramları.

Bu durum sistemin yarı-tersinir karakter kazandığını göstermektedir. Pik akımlarının büyüklüğünün tarama hızıyla orantılı olarak artması, elektrokimyasal sürecin difüzyon kontrollü olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuç Randles-Ševčík denklemiyle de doğrulanmaktadır:

$$I_p = (2.69 \times 10^5) n^{3/2} C D^{1/2} \nu^{1/2}$$

Burada I_p pik akımı, n elektron sayısı, A elektrot yüzey alanı, D difüzyon katsayısı, C derişim ve ν tarama hızıdır.



4. SONUÇ VE ÖNERİLER

Organik redoks akış bataryaları, yenilenebilir enerjinin depolanması için sundukları yenilikçi yöntemler ve çevreci çözümler nedeniyle son yıllarda önemli bir araştırma alanı olarak ortaya çıkmaktadır. Özellikle organik kimya, sentez tasarımı ve batarya alanında çalışan araştırmacıların ortaya koyacakları ortak çalışmalar bu alanda tüm dünyada umut veren gelişmelerin yaşanabileceğini göstermektedir.

Bu tez çalışması kapsamında, sulu organik redoks akış bataryalarında kullanılmak üzere bir seri 1,4-disüstitüe-1,2,3-triazol halkası içeren yeni ferrosen katolitlerin tasarımı ve sentezi gerçekleştirilmiştir. Toplam on adet bileşiğin kimyasal yapısı, spektroskopik yöntemler (FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR) ve HR-MS ile aydınlatılmıştır. Kimyasal karakterizasyonları tamamlanan bileşiklerin elektrokimyasal karakterizasyonları döngüsel voltametri ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir. TAFc-PP 1-8 asidik (1M HCl) ortamında, kuaterner amonyum türevleri, TAFc-QA 1 ve TAFc-QA 2 ise nötr ortamda suda son derece iyi çözünmüş ve yaklaşık olarak tersinir, difüzyon kontrollü ve elektrokimyasal olarak kararlı bir redoks davranışı sergilemiştir.

Bu özellikler, tez kapsamında sentezlenen bileşiklerin sulu organik redoks akış bataryalarında katolit olarak kullanılabilme potansiyellerini ortaya koymuştur.

Tezin tamamlanmasının ardından çalışmalarımızın, elde edilen bileşiklerin batarya uygulamalarının gerçekleştirilmesi ve batarya performanslarının belirlenmesi yönünde ilerlemesi planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **“Form EIA-860 detailed data with previous form data (EIA-860A/860B).”**
Accessed: Jun. 03, 2025. [Online]. Available:
<https://www.eia.gov/electricity/data/eia860/>
- [2] **“The Annual Energy Outlook explores long-term energy trends in the United States,”** 2020, Accessed: Jun. 13, 2025. [Online]. Available:
www.eia.gov/aeo
- [3] **Soloveichik, G. L.,** (2015) “Flow Batteries: Current Status and Trends,” *Chem Rev*, vol. 115, no. 20, pp. 11533–11558.
- [4] **Lu, W., Li, X., Zhang, H.,** (2017) “The next generation vanadium flow batteries with high power density – a perspective,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 20, no. 1, pp. 23–35.
- [5] **Budischak, C., Sewell, D., Thomson, H., MacH, L., Veron, D. E., Kempton, W.,** (2013) “Cost-minimized combinations of wind power, solar power and electrochemical storage, powering the grid up to 99.9% of the time,” *J Power Sources*, vol. 225, pp. 60–74.
- [6] **Winsberg, J., Hagemann, T., Janoschka, T., Hager, M. D., Schubert, U. S.,** (2017) “Redox-Flow Batteries: From Metals to Organic Redox-Active Materials,” *Angewandte Chemie*, vol. 56, no. 3, pp. 686–711.
- [7] **Ibrahim, H., Ilinca, A., Perron, J.,** (2008) “Energy storage systems—Characteristics and comparisons,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 12, no. 5, pp. 1221–1250.
- [8] **Mitali, J., Dhinakaran, S., Mohamad, A. A.,** (2022) “Energy storage systems: a review,” *Energy Storage and Saving*, vol. 1, no. 3, pp. 166–216.
- [9] **Ding, Y., Zhang, C., Zhang, L., Zhou, Y., Yu, G.,** (2018) “Molecular engineering of organic electroactive materials for redox flow batteries,” *Chem Soc Rev*, vol. 47, no. 1, pp. 69–103.
- [10] **Yuan, J.,** (2021) “Membranes in non-aqueous redox flow battery: A review,” *J Power Sources*, vol. 500, p. 229983.
- [11] **Noack, J., Wietschel, L., Roznyatovskaya, N., Pinkwart, K., Tübke, J.,** (2016) “Techno-Economic Modeling and Analysis of Redox Flow Battery Systems,” *Energies (Basel)*, vol. 9, no. 8, p. 627.
- [12] **Monteiro, R., Leirós, J., Boaventura, M., Mendes, A.,** (2018) “Insights into all-vanadium redox flow battery: A case study on components and operational conditions,” *Electrochim Acta*, vol. 267, pp. 80–93.
- [13] **Doris, S. E.,** (2017) “Macromolecular Design Strategies for Preventing Active-Material Crossover in Non-Aqueous All-Organic Redox-Flow Batteries,” *Angewandte Chemie*, vol. 56, no. 6, pp. 1595–1599.
- [14] **Li, Y.,** (2019) “Tuning the porosity of asymmetric membranes via simple post-synthesis solvent-treatment for non-aqueous applications,” *Sep Purif Technol*, vol. 217, pp. 147–153.
- [15] **Lim, T. M., Ulaganathan, M., Yan, Q.,** (2015). “Advances in membrane and stack design of redox flow batteries (RFBs) for medium- and large-

- scale energy storage,” *Advances in Batteries for Medium and Large-Scale Energy Storage: Types and Applications*, pp. 477–507.
- [16] **Prifti, H., Parasuraman, A., Winardi, S., Lim, T. M., Skyllas, M.-Kazacos,** (2012). “Membranes for Redox Flow Battery Applications,” *Membranes*, vol. 2, no. 2, pp. 275–306.
- [17] **Chalamala, B. R., Soundappan, T., Fisher, G. R., Anstey, M. R., Viswanathan, V. V., Perry, M. L.,** (2014). “Redox flow batteries: An engineering perspective,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 102, no. 6, pp. 976–999.
- [18] **Skyllas-Kazacos, M., Rychcik, M., Robins, R. G., Fane, A. G., Green, M. A.,** (1986). “New All-Vanadium Redox Flow Cell,” *JEIS*, vol. 133, no. 5, p. 1057.
- [19] **Wu, M.,** (2020). “Extremely Stable Anthraquinone Negolytes Synthesized from Common Precursors,” *Chem*, vol. 6, no. 6, pp. 1432–1442.
- [20] **Beh, E. S., De Porcellinis, D., Gracia, R. L., Xia, K. T., Gordon, R. G., Aziz, M. J.,** (2017) “A neutral pH aqueous organic- organometallic redox flow battery with extremely high capacity retention,” *ACS Energy Lett*, vol. 2, no. 3, pp. 639–644.
- [21] **DeBruler, C.,** (2017) “Designer Two-Electron Storage Viologen Anolyte Materials for Neutral Aqueous Organic Redox Flow Batteries,” *Chem*, vol. 3, no. 6, pp. 961–978.
- [22] **Huang, J.,** (2014). “Liquid Catholyte Molecules for Nonaqueous Redox Flow Batteries,” *Advanced Energy Materials*, vol. 5, no. 6.
- [23] **Attanayake, N. H.,** (2019) “Tailoring Two-Electron-Donating Phenothiazines to Enable High-Concentration Redox Electrolytes for Use in Nonaqueous Redox Flow Batteries,” *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 12, pp. 4353–4363.
- [24] **Sevov, C. S.,** (2015) “Evolutionary Design of Low Molecular Weight Organic Anolyte Materials for Applications in Nonaqueous Redox Flow Batteries,” *J Am Chem Soc*, vol. 137, no. 45, pp. 14465–14472.
- [25] **Hu, B., Debruler, C., Rhodes, Z., Liu, T. L.,** (2017) “Long-Cycling aqueous organic Redox flow battery (AORFB) toward sustainable and safe energy storage,” *J Am Chem Soc*, vol. 139, no. 3, pp. 1207–1214.
- [26] **Huskinson, B.,** (2014) “A metal-free organic-inorganic aqueous flow battery,” *Nature*, vol. 505, no. 7482, pp. 195–198.
- [27] **Lin, K.,** (2016) “A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte,” *Nat Energy*, vol. 1, no. 9, pp. 1–8.
- [28] **Orita, A., Verde, M. G., Sakai, M., Meng, Y. S.,** (2016) “A biomimetic redox flow battery based on flavin mononucleotide,” *Nat Commun*, vol. 7, no. 1, pp. 1–8.
- [29] **Hollas, A.,** (2018) “A biomimetic high-capacity phenazine-based anolyte for aqueous organic redox flow batteries,” *Nat Energy*, vol. 3, no. 6, pp. 508–514.
- [30] **Wei, X.,** (2015) “Radical Compatibility with Nonaqueous Electrolytes and Its Impact on an All-Organic Redox Flow Battery,” *Angewandte Chemie*, vol. 54, no. 30, pp. 8684–8687.
- [31] **Zhang, J.,** (2017) “Annulated Dialkoxybenzenes as Catholyte Materials for Non-aqueous Redox Flow Batteries: Achieving High Chemical Stability through Bicyclic Substitution,” *Adv Energy Mater*, vol. 7, no. 21, p. 1701272.

- [32] **Lashgari, A.**, (2022) “Developing Redox-Active Organic Materials for Redox Flow Batteries”.
- [33] **Kowalski, J. A.**, (2017). “A stable two-electron-donating phenothiazine for application in nonaqueous redox flow batteries,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 46, pp. 24371–24379.
- [34] **Zhang, C.**, (2019) “Phenothiazine-Based Organic Catholyte for High-Capacity and Long-Life Aqueous Redox Flow Batteries,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 24, p. 1901052.
- [35] **Li, Z.**, (2011) “Electrochemical properties of an all-organic redox flow battery using 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy and N-Methylphthalimide,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 14, no. 12, p. A171.
- [36] **Liu, T.**, (2016) “A Total Organic Aqueous Redox Flow Battery Employing a Low Cost and Sustainable Methyl Viologen Anolyte and 4-HO-TEMPO Catholyte,” *Adv Energy Mater*, vol. 6, no. 3, p. 1501449.
- [37] **Liu, Y.**, “A Long-Lifetime All-Organic Aqueous Flow Battery Utilizing TMAP-TEMPO Radical,” *Chem*, vol. 5, no. 7, pp. 1861–1870.
- [38] **Ding, Y., Zhao, Y., Li, Y., Goodenough, J. B., Yu, G.**, (2017) “A high-performance all-metallocene-based, non-aqueous redox flow battery,” *Energy Environ Sci*, vol. 10, no. 2, pp. 491–497.
- [39] **Liu, Y.**, (2022). “Degradation of electrochemical active compounds in aqueous organic redox flow batteries,” *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 32, p. 100895.
- [40] **Wei, X.**, (2015) “Towards high-performance nonaqueous redox flow electrolyte via ionic modification of active species,” *Adv Energy Mater*, vol. 5, no. 1, p. 1400678.
- [41] **Cong, G., Zhou, Y., Li, Z., Lu, Y. C.**, (2017) “A highly concentrated catholyte enabled by a low-melting-point ferrocene derivative,” *ACS Energy Lett*, vol. 2, no. 4, pp. 869–875.
- [42] **Li, Y.**, (2021). “Functioning Water-Insoluble Ferrocenes for Aqueous Organic Flow Battery via Host–Guest Inclusion,” *ChemSusChem*, vol. 14, no. 2, pp. 745–752.
- [43] **Schrage, B. R.**, (2021). “Highly Soluble Imidazolium Ferrocene Bis(sulfonate) Salts for Redox Flow Battery Applications,” *Inorganic Chemistry*, vol. 60, no. 14, pp. 10764–1077.
- [44] **Eken, T. Y., Gonzalez, G., Peljo, P., Koz, G.**, (2025) “Electrochemical Performance of a New Triazole Functionalized Ferrocene in Aqueous Redox Flow Batteries,” *Appl Organomet Chem*, vol. 39, no. 2, p. e7820.
- [45] **Boz, E. B., Boillat, P., Forner, A.-Cuenca**, (2022) “Taurine Electrografting onto Porous Electrodes Improves Redox Flow Battery Performance,” *ACS Appl Mater Interfaces*, vol. 14, no. 37, pp. 41883–41895.
- [46] **Liang, X.**, (2013) “Effect of l-glutamic acid on the positive electrolyte for all-vanadium redox flow battery,” *Electrochim Acta*, vol. 95, pp. 80–86.
- [47] **Pang, S., Wang, X., Wang, P., Ji, Y.**, (2021) “Biomimetic Amino Acid Functionalized Phenazine Flow Batteries with Long Lifetime at Near-Neutral pH,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 60, no. 10, pp. 5289–5298.

- [48] **Ghosh, A. K., Shahabi, D.,** (2021) "Synthesis of amide derivatives for electron deficient amines and functionalized carboxylic acids using EDC and DMAP and a catalytic amount of HOBT as the coupling reagents," *Tetrahedron Lett*, vol. 63, p. 152719.



EKLER

EK A: TAFc-PP 1 bileşığının ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

EK B: TAFc-PP 2 bileşığının ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

EK C: TAFc-PP 3 bileşığının ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

EK Ç: TAFc-PP 4 bileşığının ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

EK D: TAFc-PP 5 bileşığının ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

EK E: TAFc-PP 6 bileşığının ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

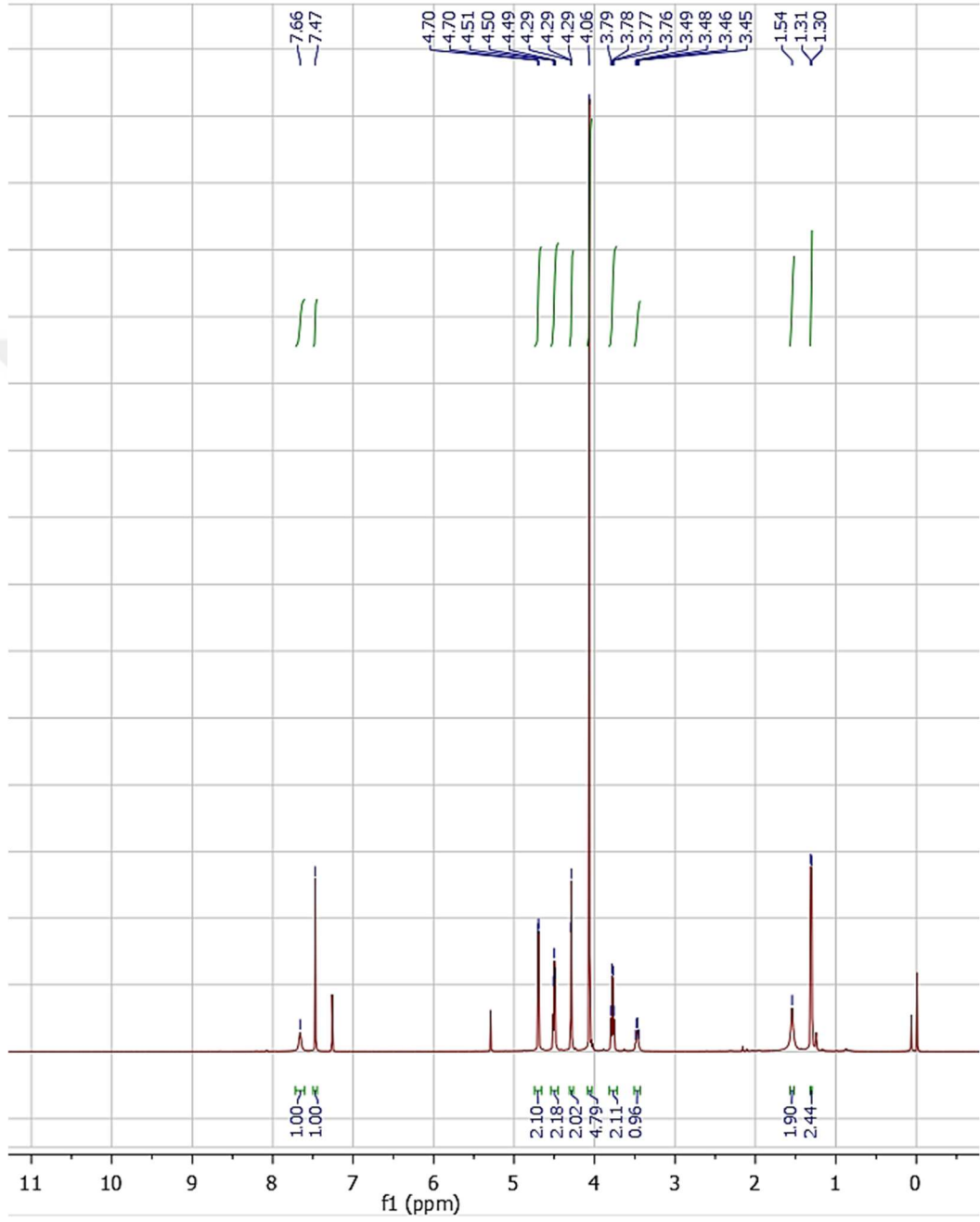
EK F: TAFc-PP 7 bileşığının ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

EK G: TAFc-PP 8 bileşığının ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

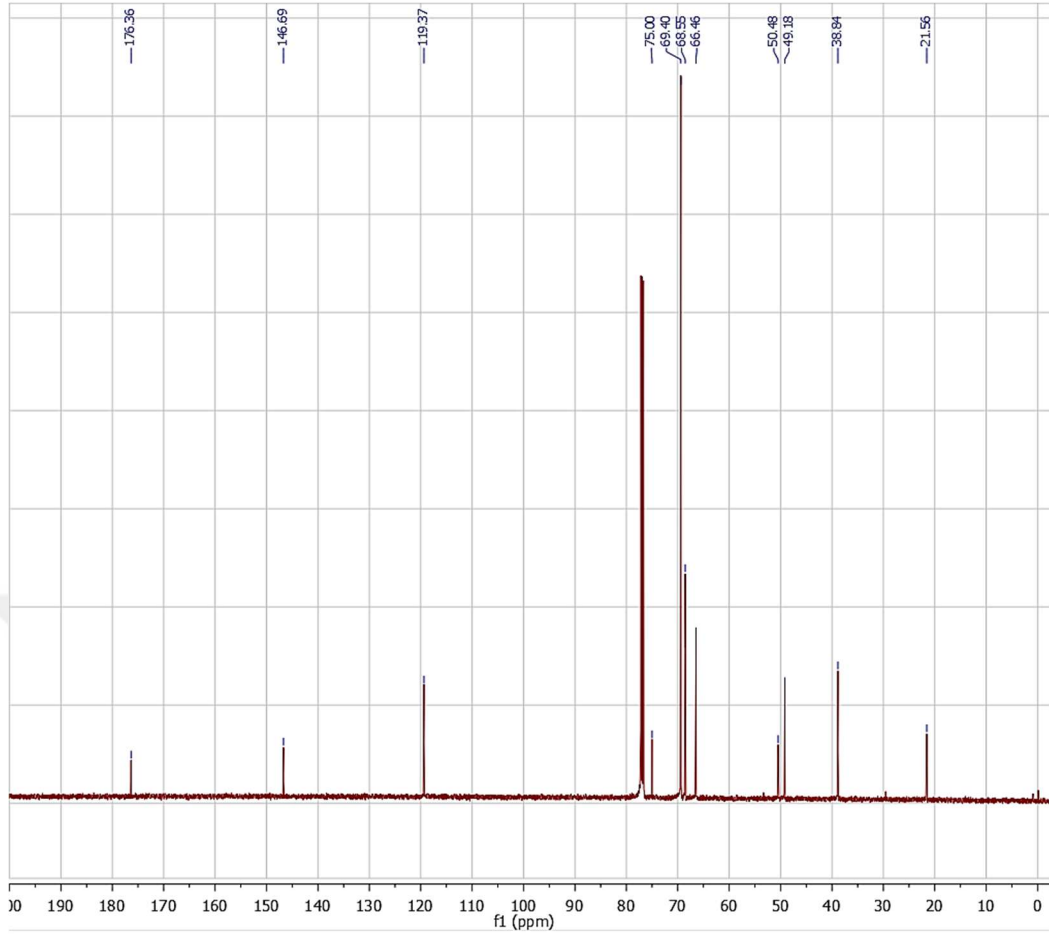
EK H: TAFc-QA 1 bileşığının ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

EK I: TAFc-QA 2 bileşığının ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları

EK A

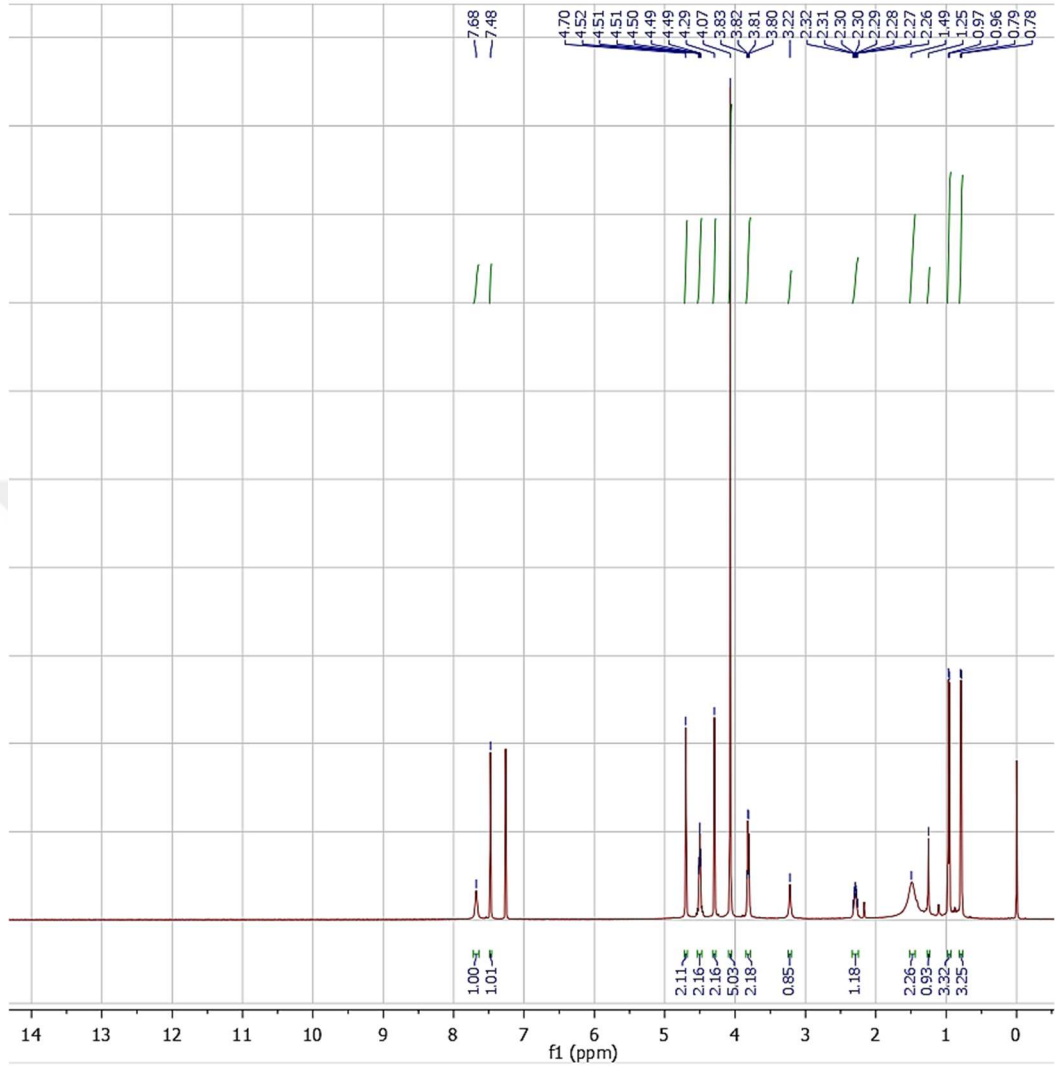


Şekil A.1: TAFc-PP 1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

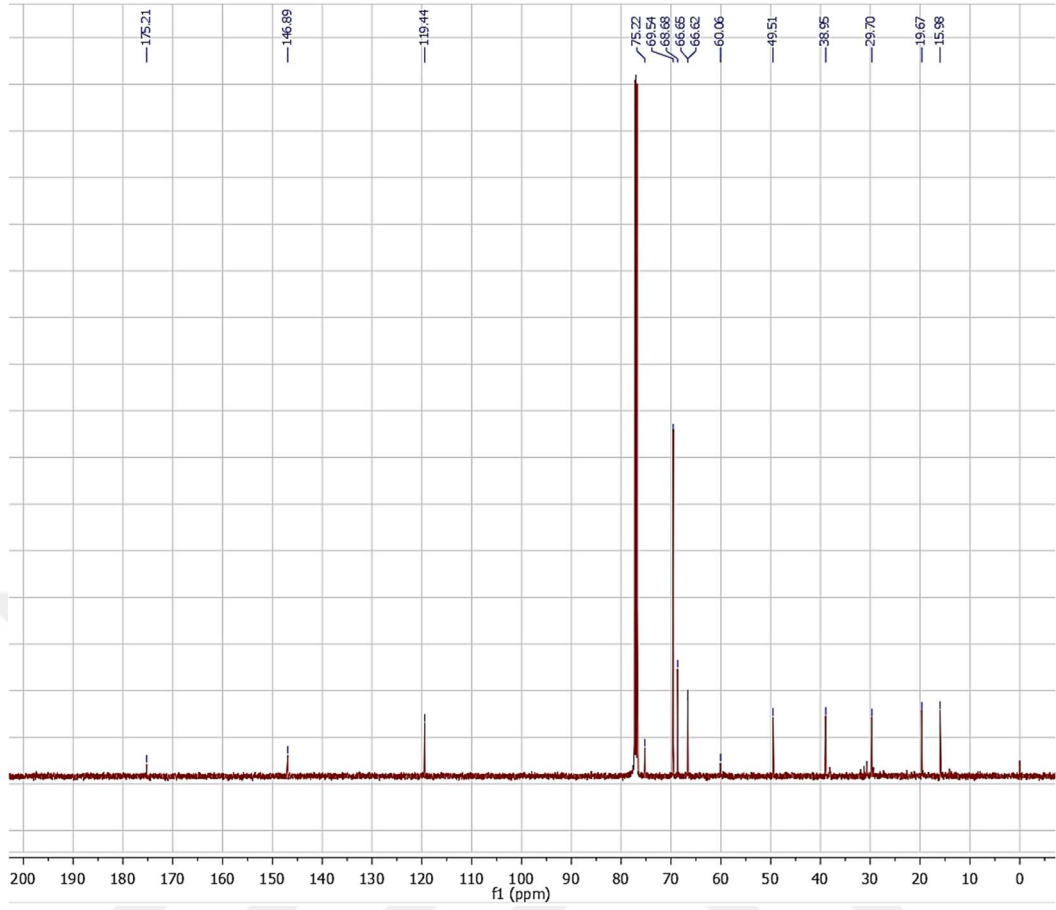


Şekil A.2: TAFc-PP 1 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

EK B

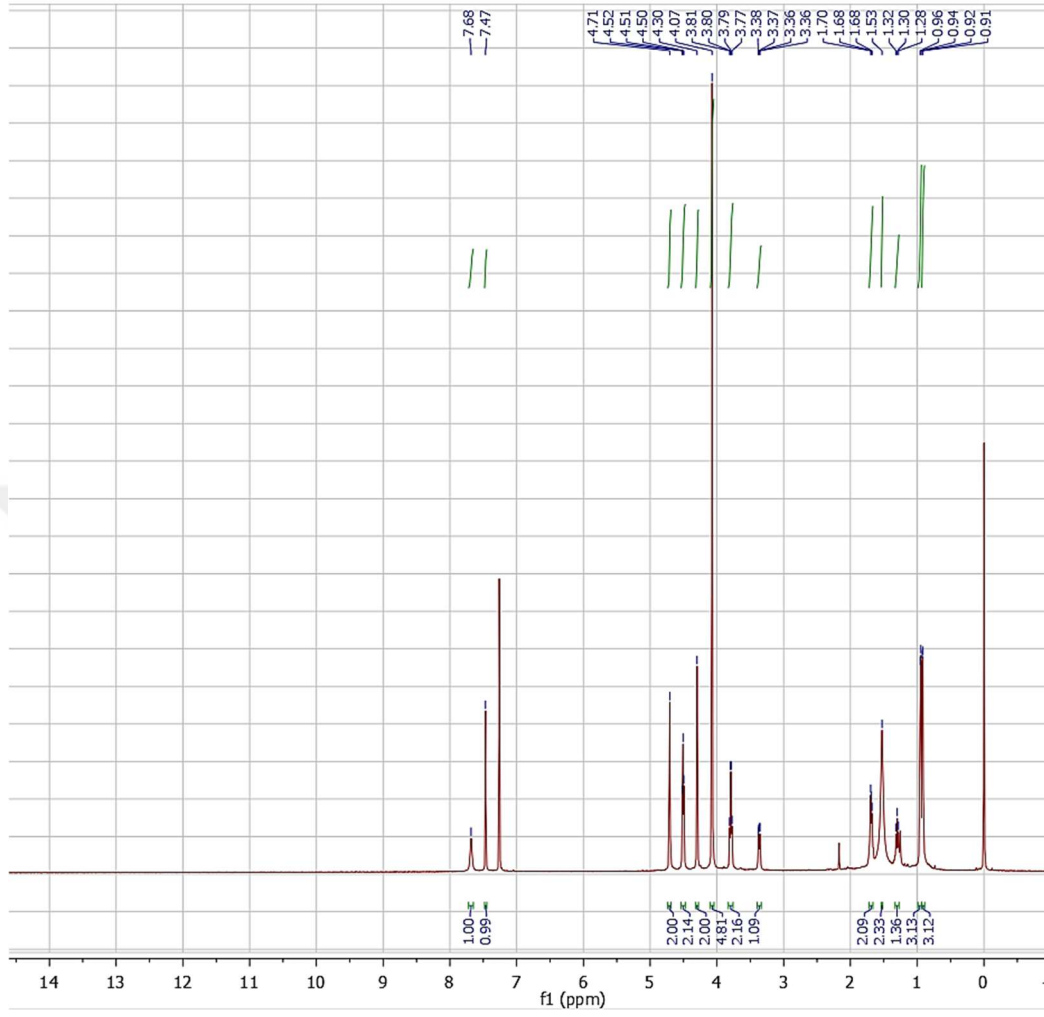


Şekil B.1: TAFc-PP 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

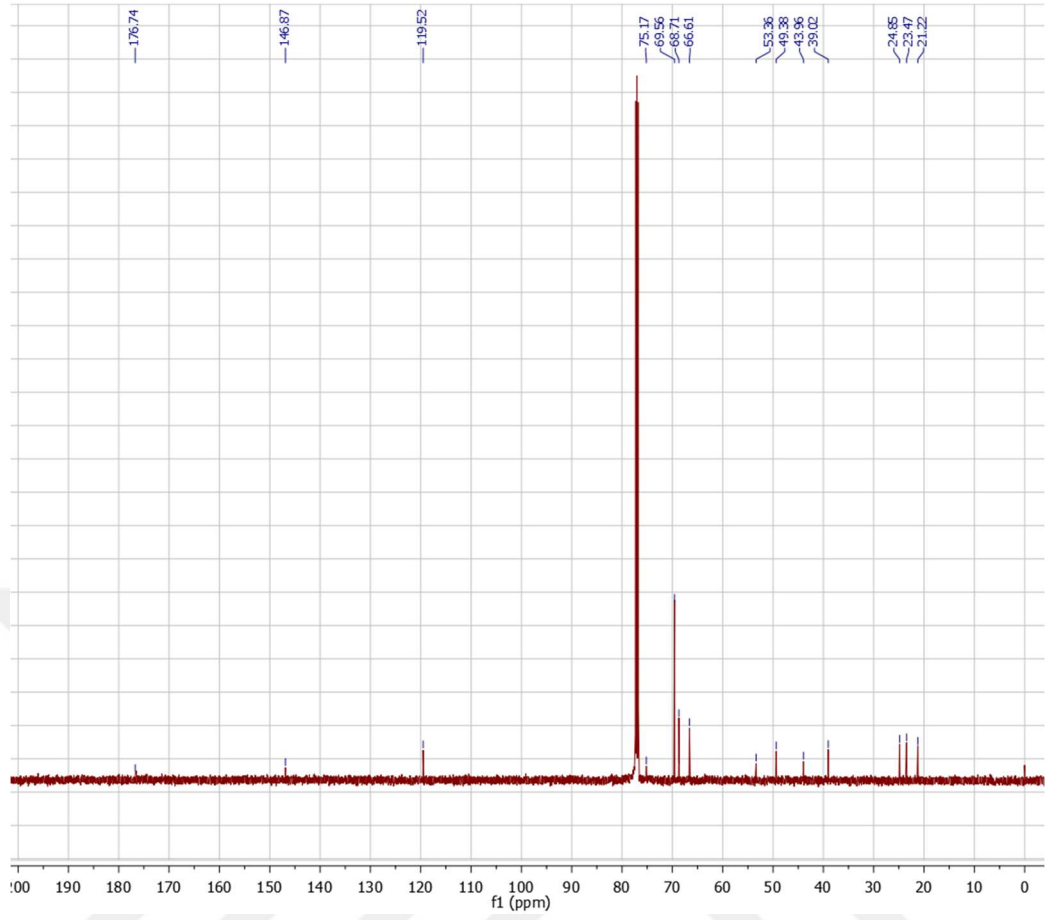


Şekil B.2: TAFc-PP 2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

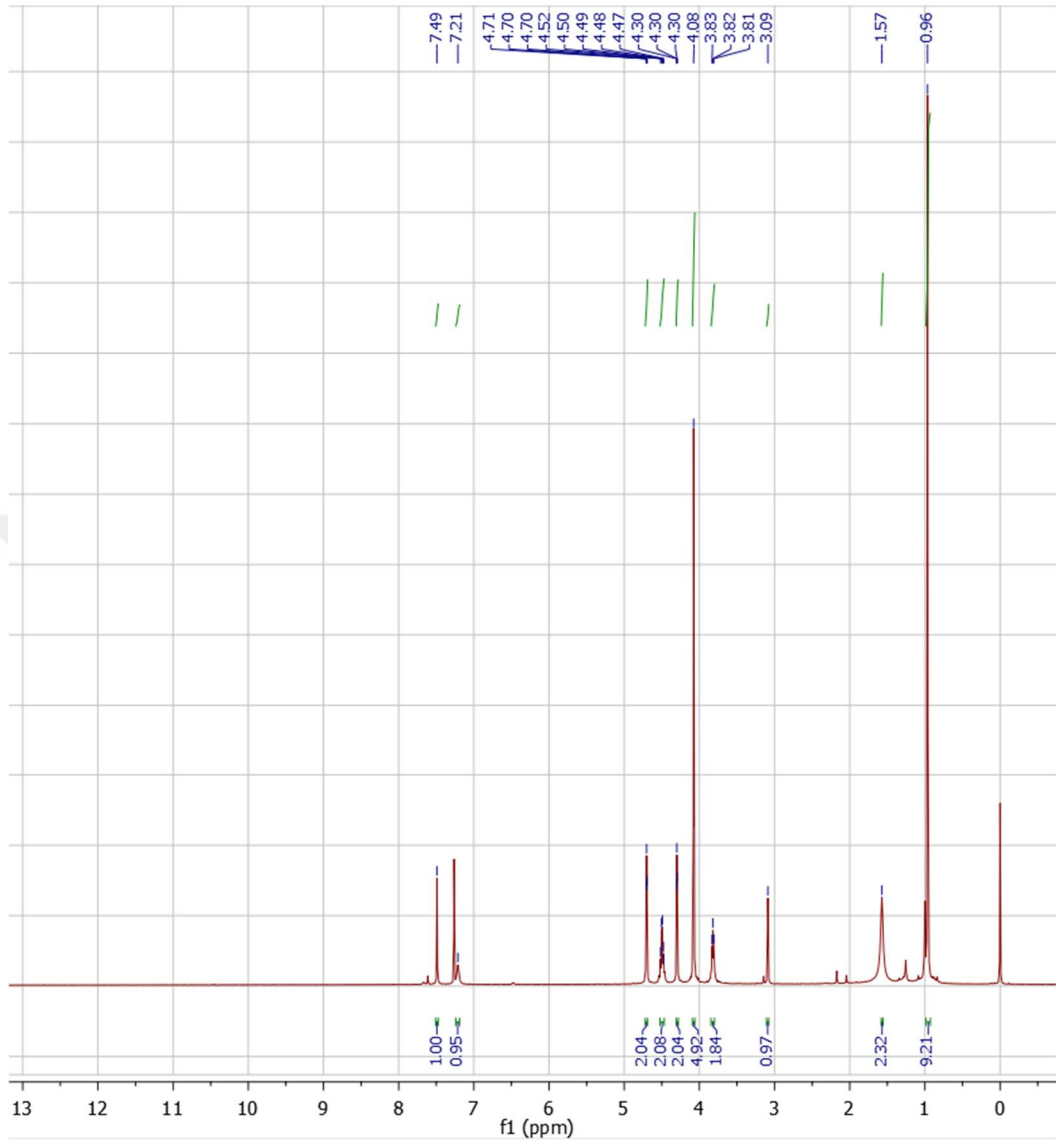
EK C



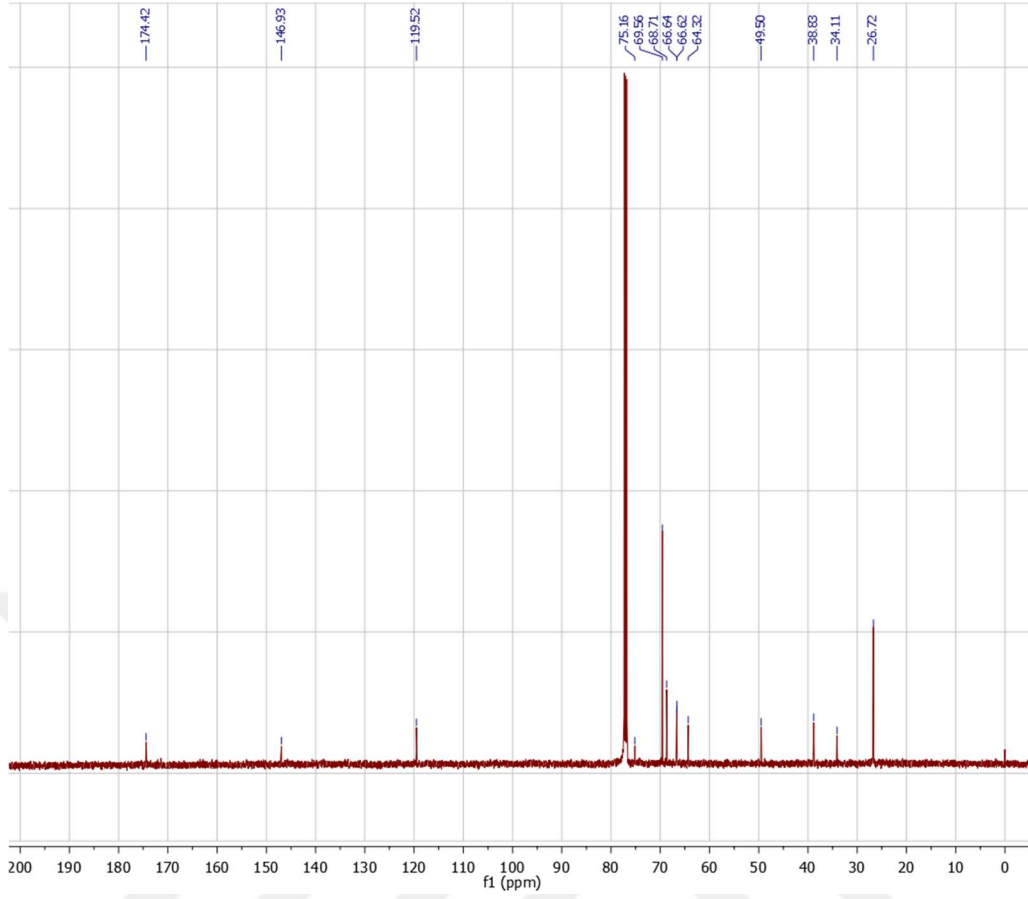
Şekil C.1: TAFc-PP 3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil C.2: TAFc-PP 3 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

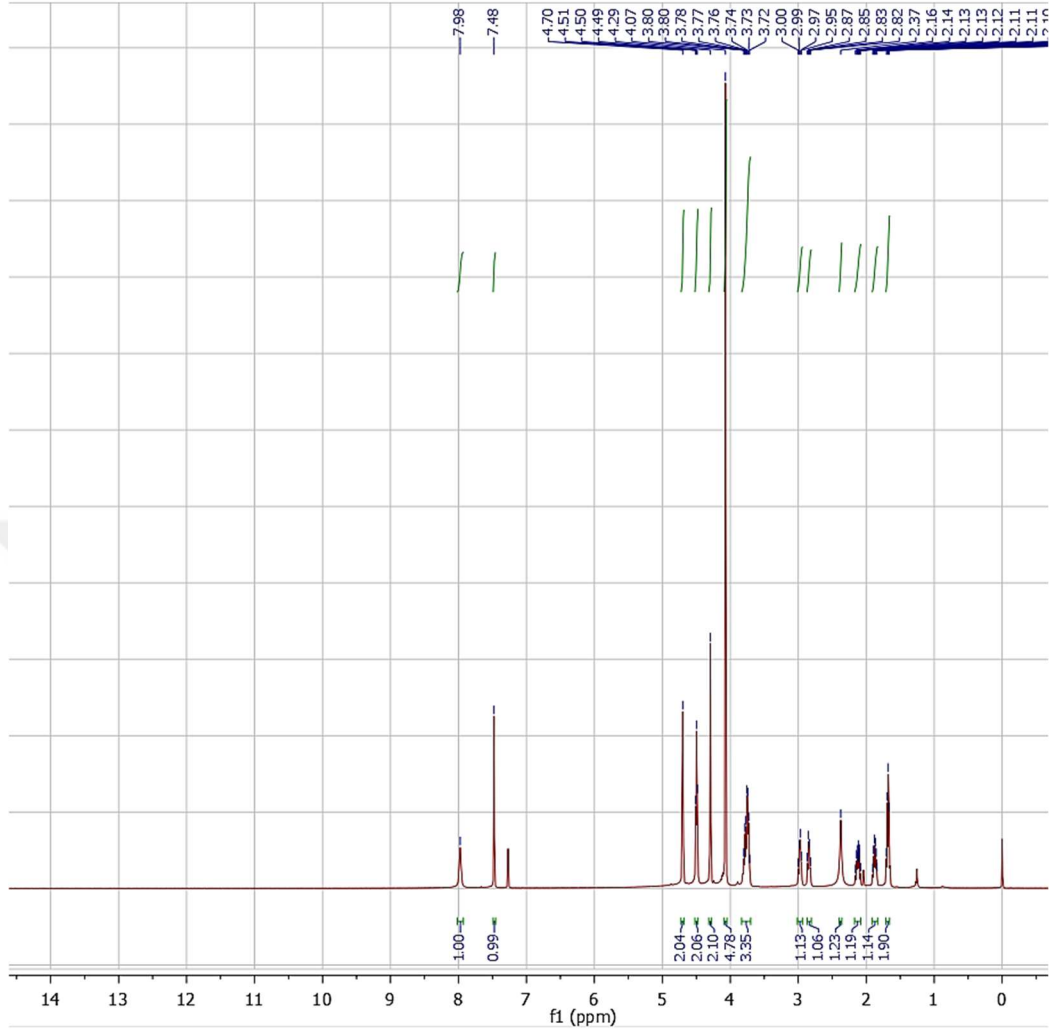


Şekil Ç.1: TAFc-PP 4 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

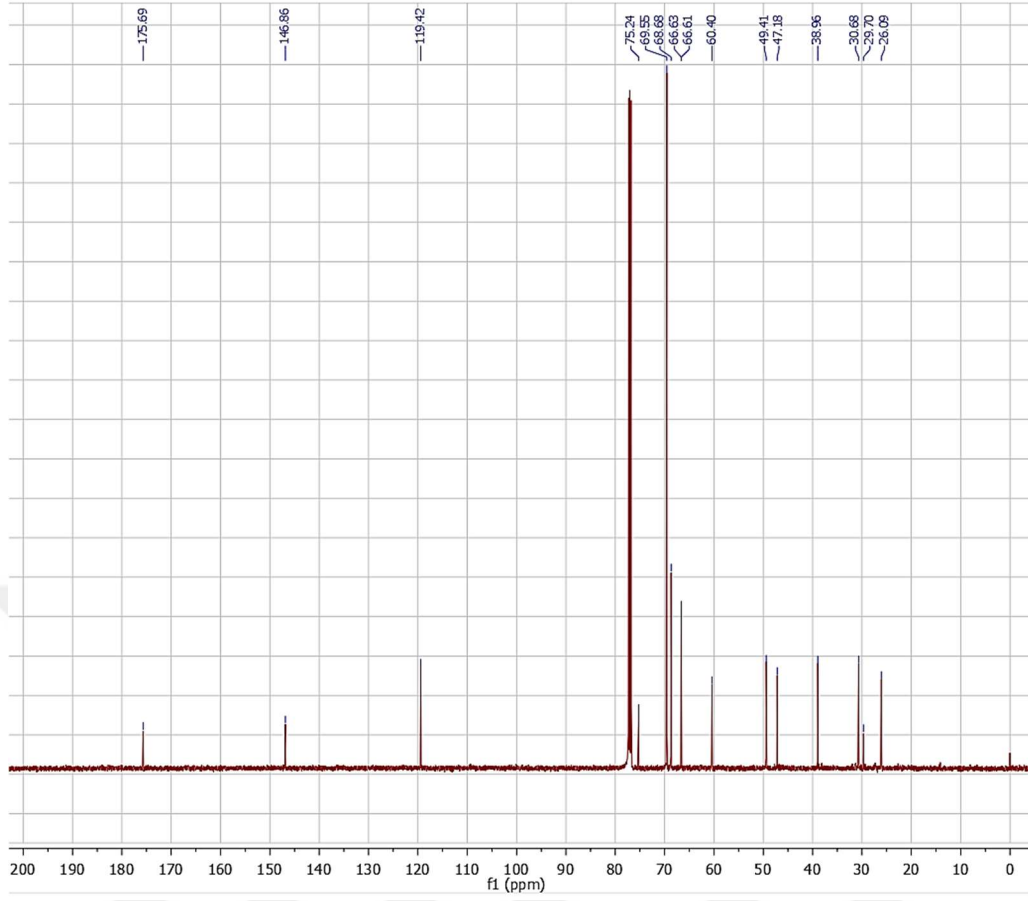


Şekil Ç.2: TAFc-PP 4 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

EK D

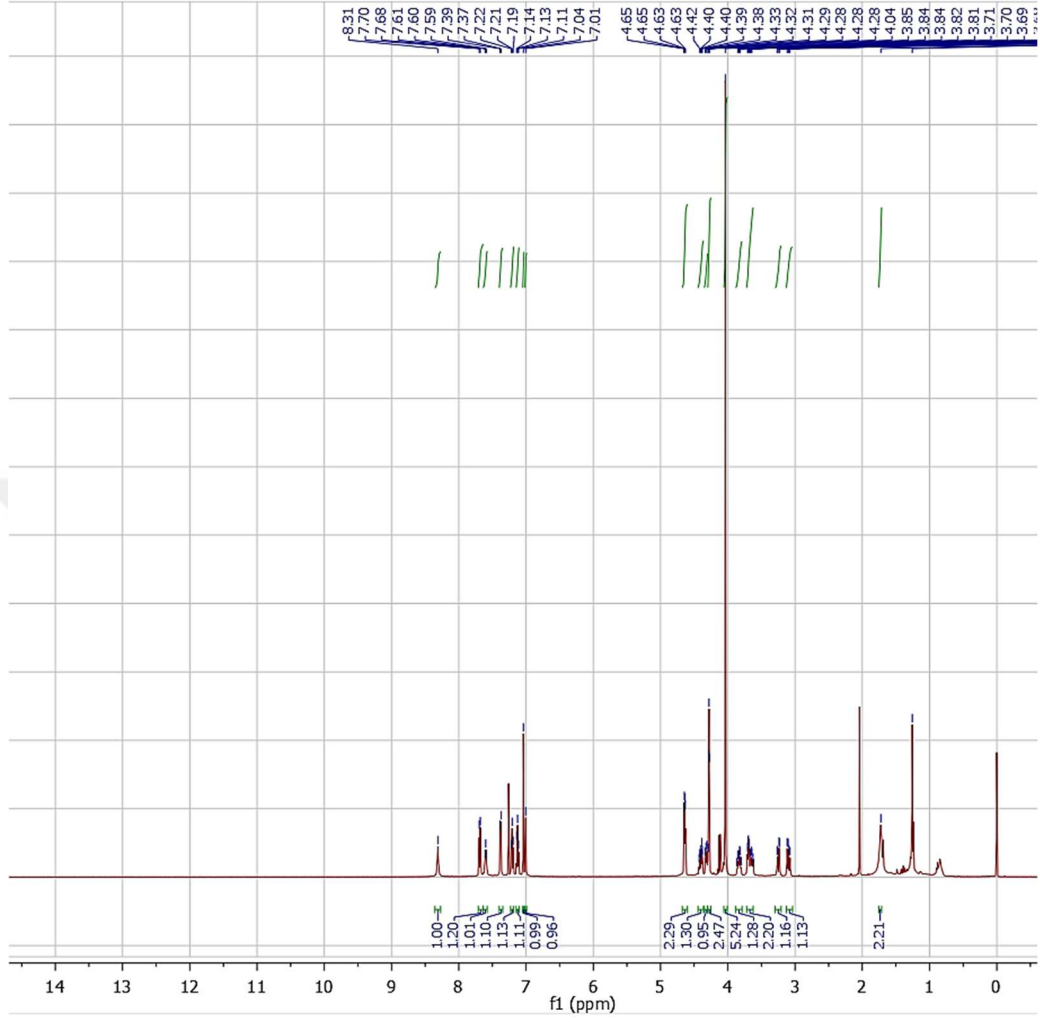


Şekil D.1: TAFc-PP 5 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

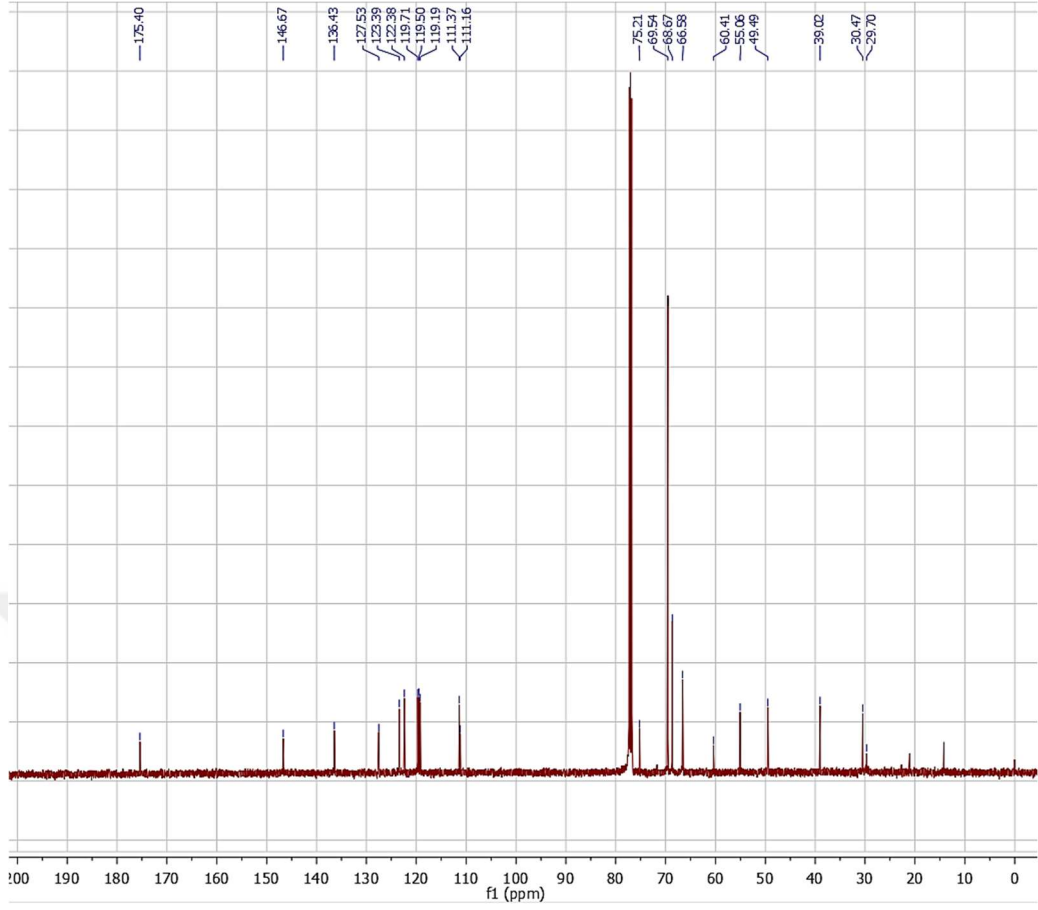


Şekil D.2: TAFc-PP 5 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

EK E

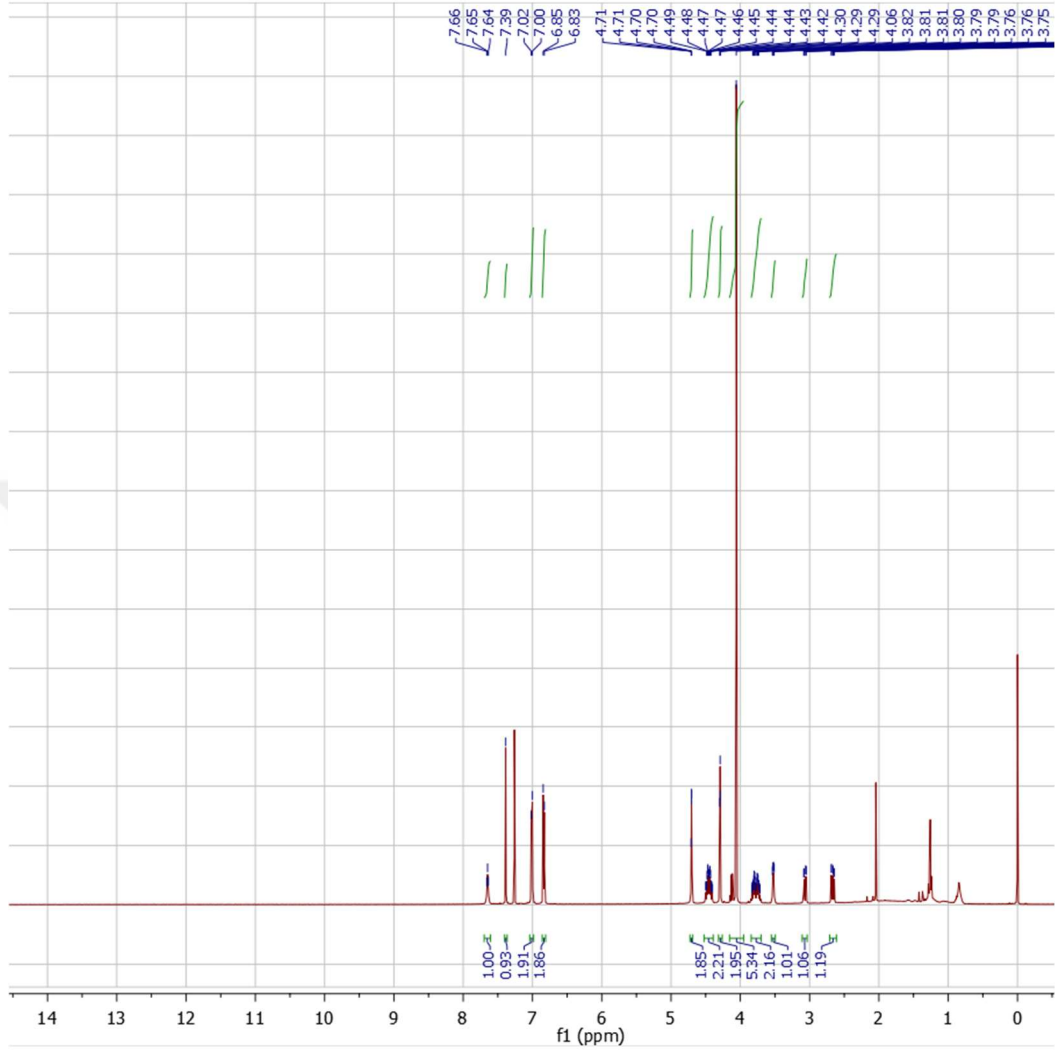


Şekil E.1: TAFc-PP 6 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

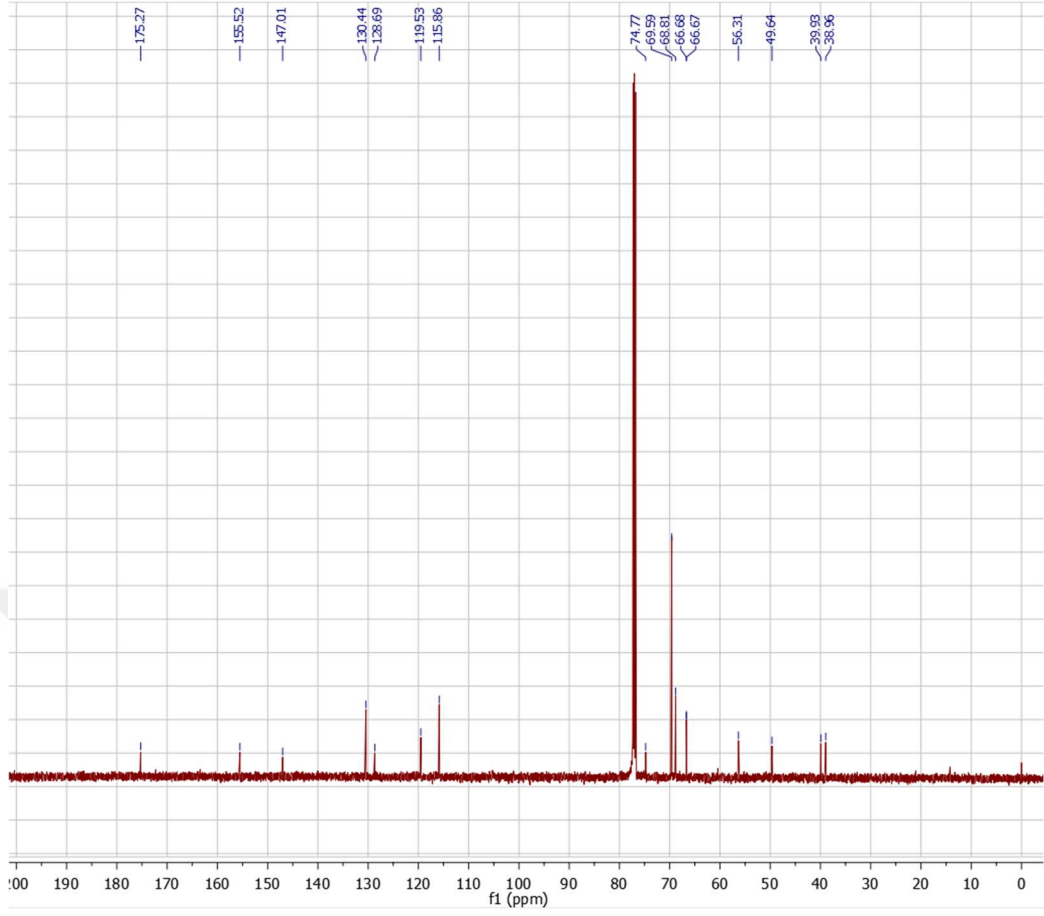


Şekil E.2: TAFc-PP 6 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

EK F

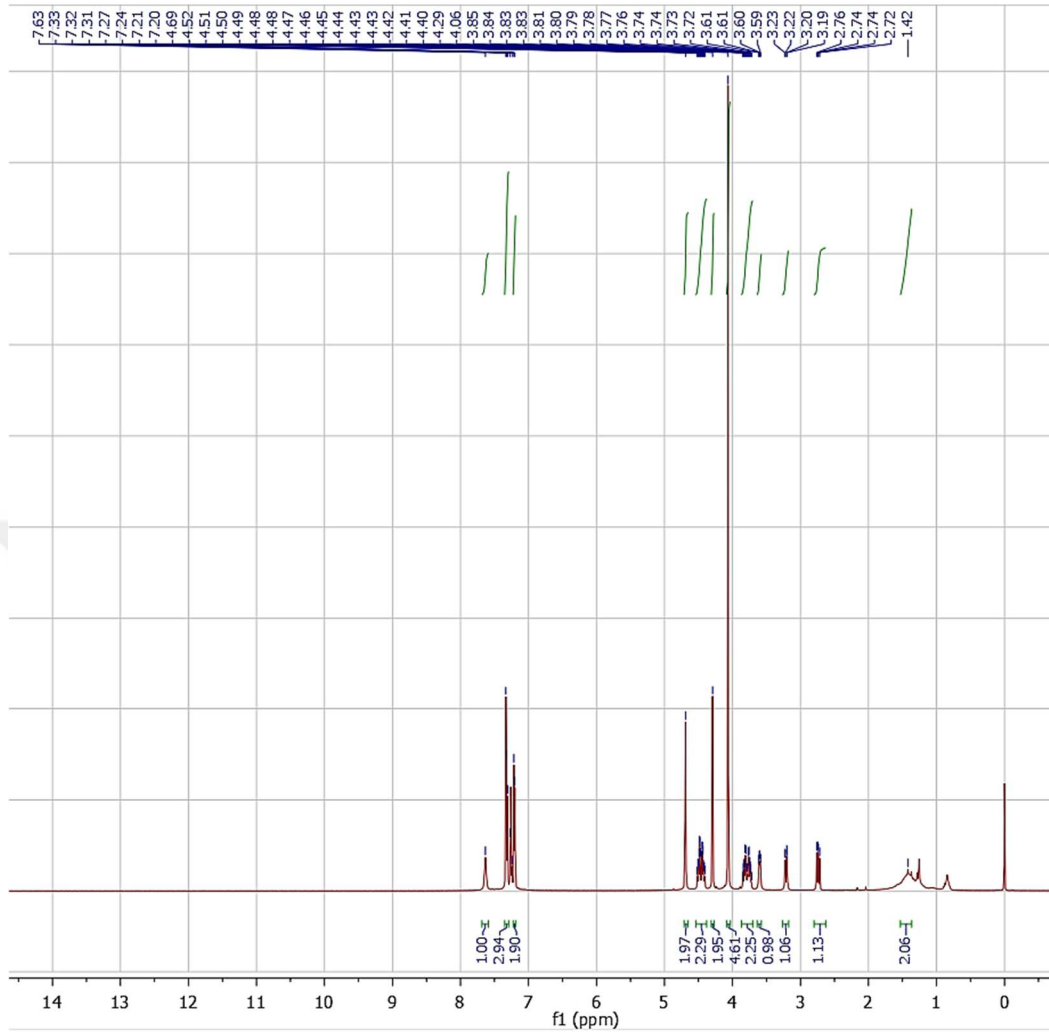


Şekil F.1: TAFc-PP 7 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

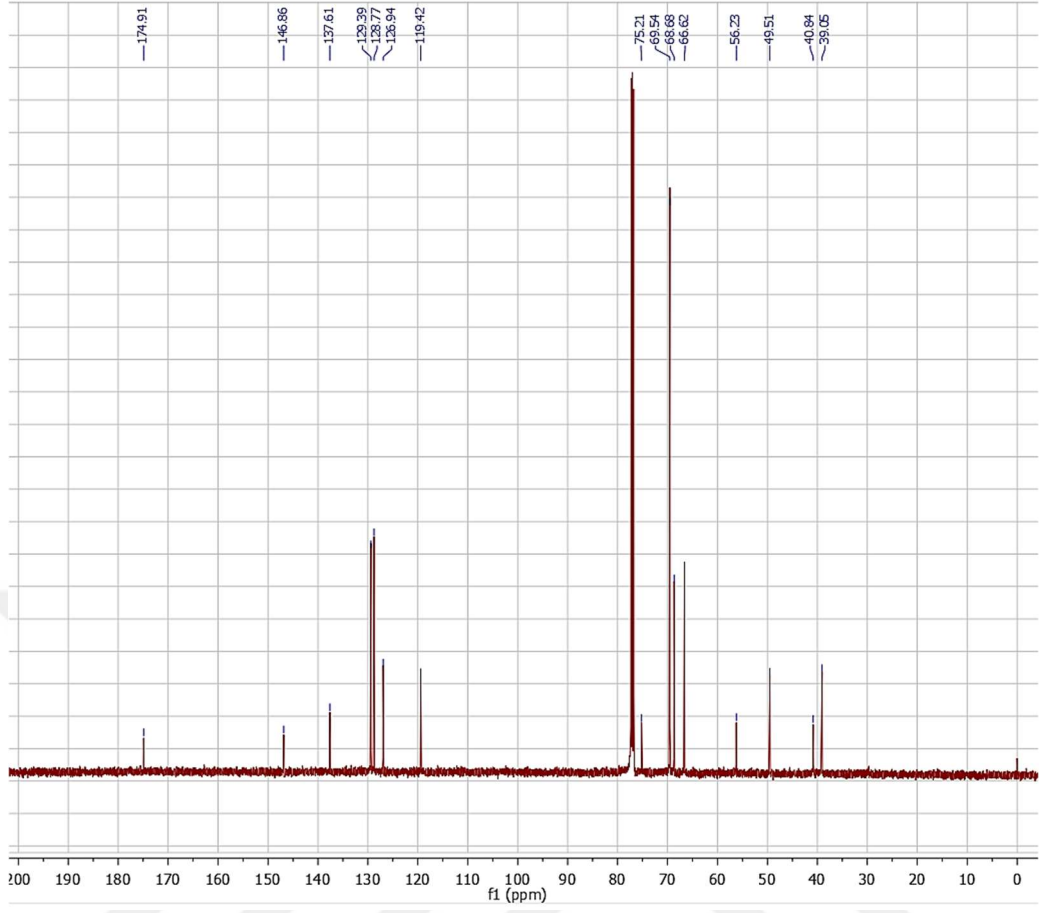


Şekil F.2: TAFc-PP 7 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

EK G

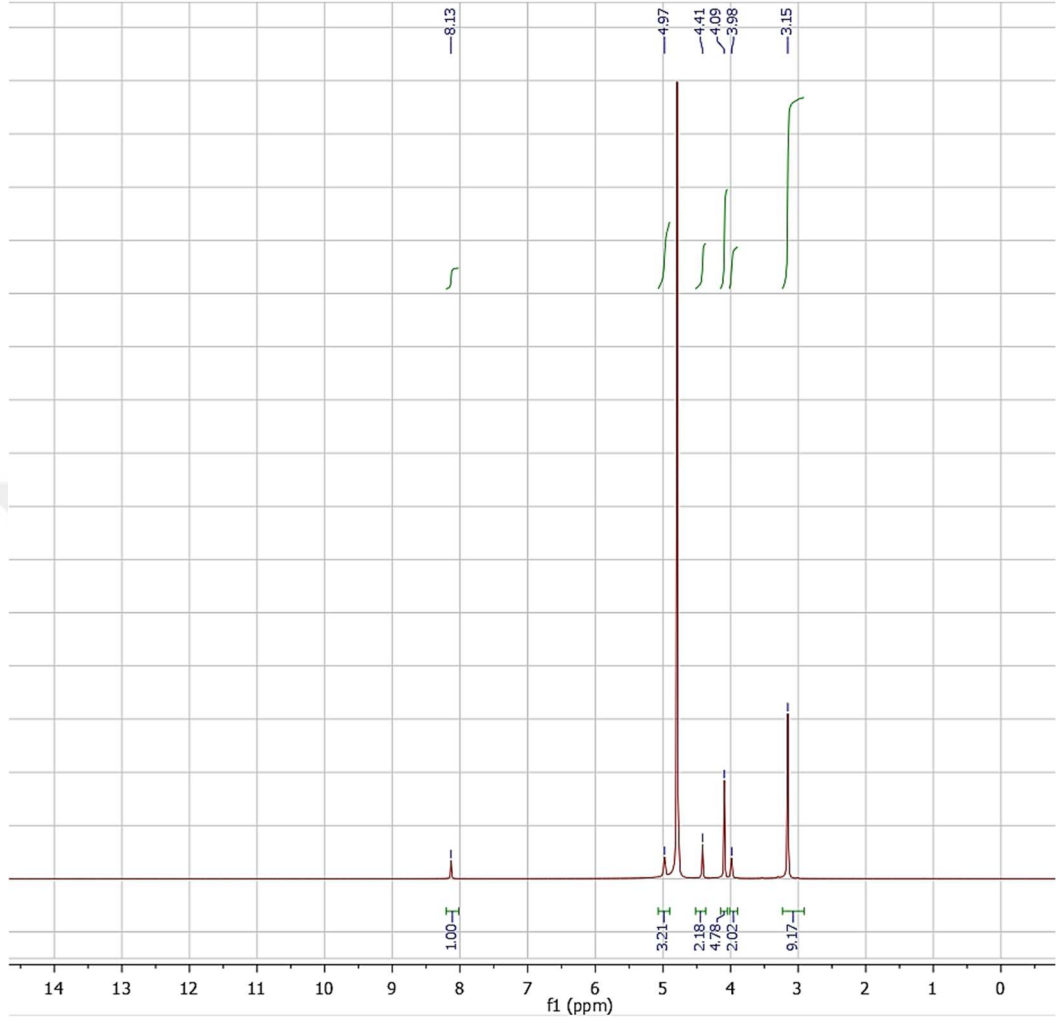


Şekil G.1: TAFc-PP 8 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

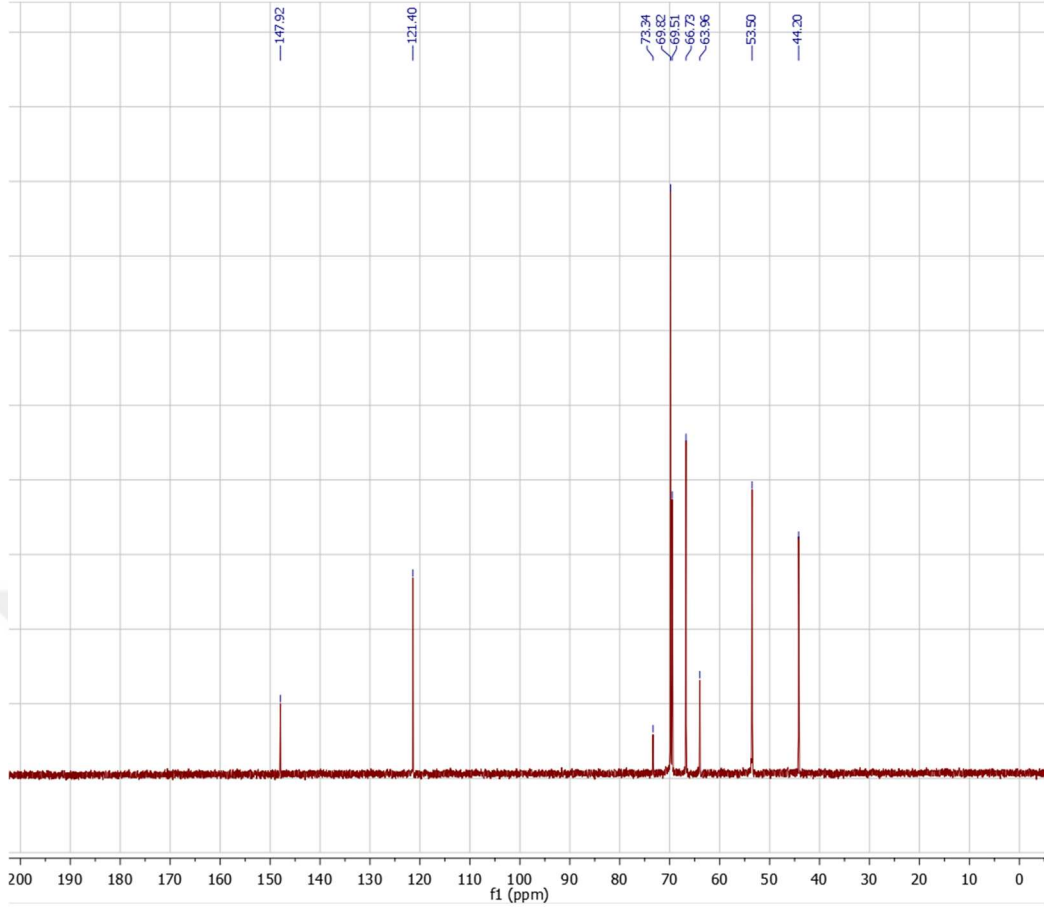


Şekil G.2: TAFc-PP 8 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

EK H

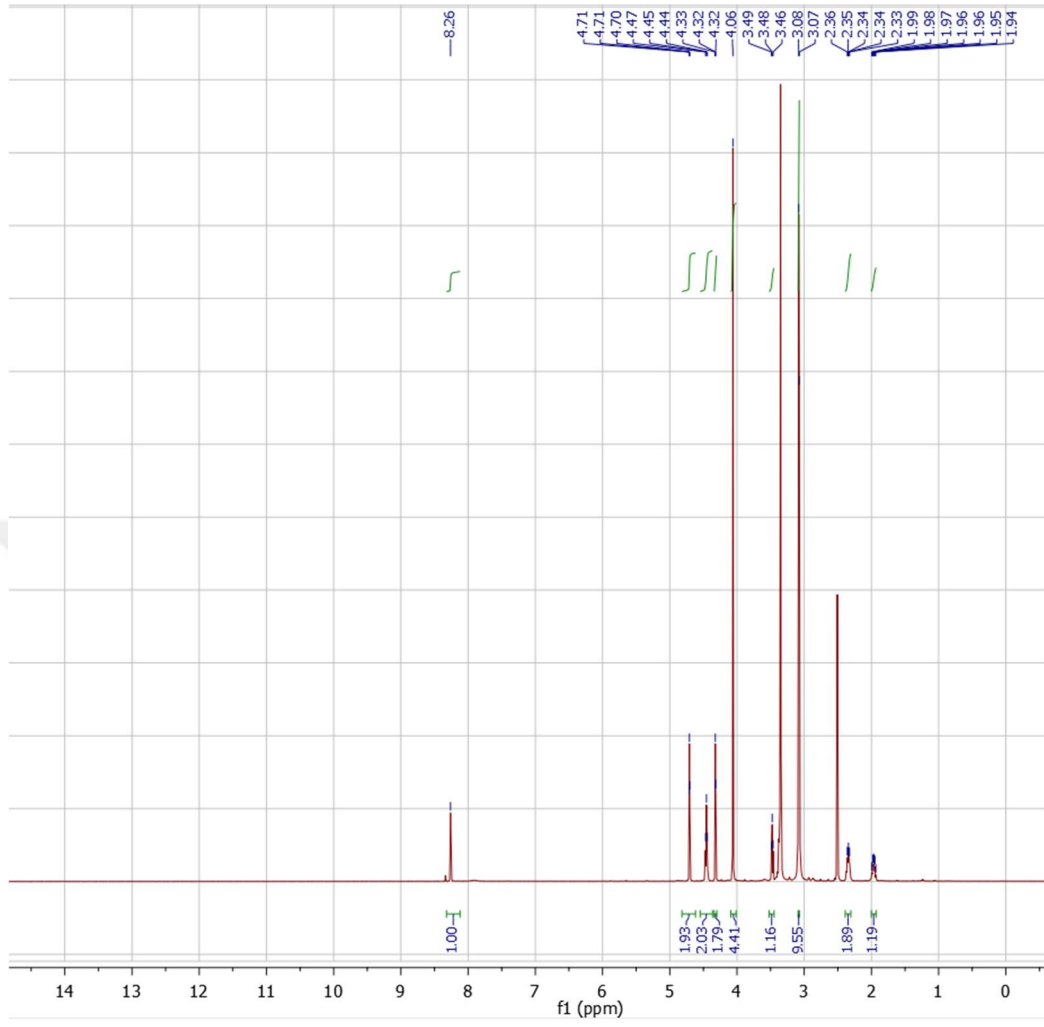


Şekil H.1: TAFc-QA 1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.

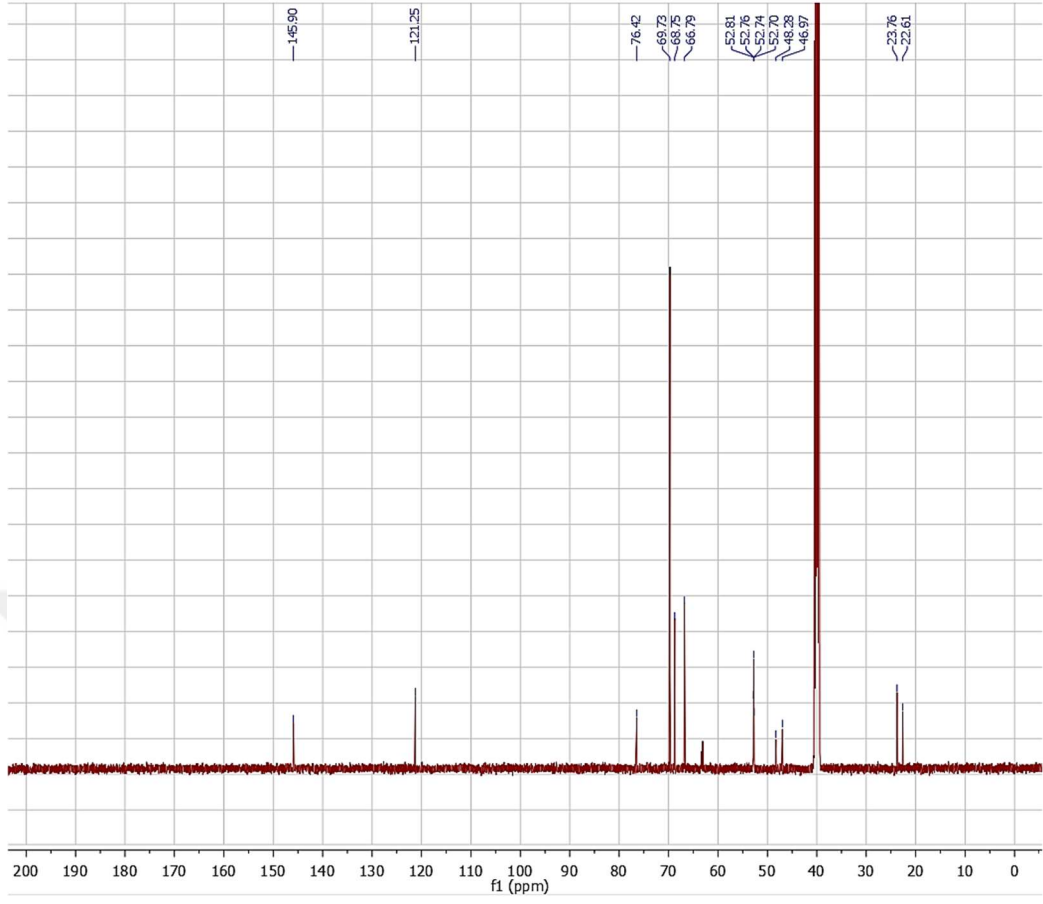


Şekil H.2: TAFc-QA 1 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

EK I



Şekil I.1: TAFc-QA 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Şekil I.2: TAFc-QA 2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.

ÖZGEÇMİŞ

Ad-SOYAD : Meryem AYGÜN

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans:** 2022, Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü
- **Yüksek Lisans:** 2025, Bursa Teknik Üniversitesi, Kimya Anabilim Dalı, Kimya

MESLEKİ DENEYİM VE ÖDÜLLER:

- Yüksek Onur Belgesi – Bursa Teknik Üniversitesi, Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi, Kimya Bölümü, 2022.
- TÜBİTAK 2210-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Yüksek Lisans Bursu, 2023-2024.
- Araştırma Görevlisi – Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, 2025.

TEZDEN TÜRETİLEN ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **AYGÜN M., HALİC P. A., EKEN T. Y., KOZ Ö., KOZ G.,** (2024), Pseudo-Peptit Yapısında Yeni Ferrosen Türevleri: Sentez, Karakterizasyon ve ORFB Uygulamaları, Yayın Yeri: 35. Ulusal Kimya Kongresi, Diyarbakır, (Sözlü Sunum).

DİĞER ESERLER, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- **AYDIN N., MEHMETALİ B., AYGÜN M., HALİC POSLU A., EKEN T. Y., KOZ Ö., KOZ G.,** (2024), Organik Redoks Akış Bataryaları İçin Katolit Malzemesi Geliştirilmesi Yayın Yeri: 9. Ulusal Kimya Öğrenci Kongresi, BURSA, (Poster).