



**T.C.
HARRAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**İYONİK SIVILAR VE NN TİPİ Zn-KATALİZÖRLERİ
VARLIĞINDA CO₂'in ORGANİK ÜRÜNLERE DÖNÜŞÜMÜ**

Emine AYTAR

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2013**

Doç. Dr. Mahmut ULUSOY danışmanlığında, Emine AYTAR' ın hazırladığı “İyonik sıvılar ve NN tipi Zn-katalizörleri varlığında CO₂'in organik ürünlere dönüşümü” konulu bu çalışma 12/11/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Harran üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Mahmut ULUSOY

Üye : Doç. Dr. Ahmet KILIÇ

Üye : Yrd. Doç. Dr. Lokman VARIŞLI

Bu Tezin Kimya Anabilim Dalında Yapıldığını ve Enstitümüz Kurallarına Göre Düzenlendiğini Onaylarım.

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü

Bu Çalışma HÜBAK (12123) ve TÜBİTAK (111T944) tarafından desteklenmiştir.

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri kanunundaki hükümlere tabidir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	iv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	v
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1. CO ₂ ve karbon dioksitin genel özellikleri.....	4
2.1.1. Karbon dioksitin basınç-sıcaklık faz diyagramı.....	5
2.1.2. CO ₂ döngüsü ve fotosentez.....	6
2.1.3. Sera etkisi ve küresel ısınma.....	7
2.1.4. Karbon dioksitin kimyasal dönüşümü.....	13
2.2. Katalizör.....	15
2.2.1. Katalizörün özellikleri.....	17
2.2.2. Katalizör çeşitleri.....	18
2.3. İyonik sıvılar.....	20
2.3.1. Giriş.....	20
2.3.2. Çift iyonik sıvılar (bir denge içeren tuzlar).....	25
2.3.3. Çift iyonik sıvıların genel hazırlanma yöntemleri.....	27
2.3.4. Çift iyonik sıvıların organik kimya reaksiyonlarında kullanılması.....	28
2.3.4.1. Friedel-Crafts reaksiyonu.....	29
2.3.4.2. Olefin dimerizasyonu.....	30
2.3.4.3. Parçalanma reaksiyonları.....	31
2.3.4.4. İndirgenme reaksiyonları.....	31
2.3.5. Basit tuzlar (tek anyon ve katyondan oluşan tuzlar).....	32
2.3.6. Basit iyonik tuzların genel hazırlanma yöntemleri.....	35
2.3.6.1. Yerdeğiştirme reaksiyonları.....	35
2.3.6.2. Asit-baz nötralizasyon reaksiyonları.....	36
2.3.7. Basit tuzların organik kimya reaksiyonlarında kullanılması.....	37
2.3.7.1. Diels-Alder Reaksiyonları.....	38
2.3.7.2. Sodyum β-naftoksidin alkilasyonu.....	38
2.3.7.3. Heck reaksiyonları.....	39
2.3.7.4. Bütadien dimerleşmesi.....	40
2.3.7.5. Michael katılma reaksiyonları.....	41
2.4. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümü.....	42
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	48
3.1. Materyal.....	48
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler.....	48
3.1.2. Kullanılan kimyasallar.....	48
3.1.3. Kullanılan cihazlar.....	49
3.2. Yöntem.....	50
3.2.1. İyonik sıvıların sentezi.....	50
3.2.2. Katalitik Çalışmalar.....	50
3.2.3. Mono NN tipi Ligantların ve Komplekslerin Sentezi.....	50
3.2.3.1. Mono NN tipi 2A ₂ ligandı sentezi.....	52
3.2.3.2. Mono NN tipi 4A ₁ -Zn kompleksi sentezi.....	53
3.2.3.3. Mono NN tipi 4A ₂ -Zn kompleksi sentezi.....	54
3.2.4. Di NN tipi Ligantların ve Komplekslerin Sentezi.....	55
3.2.4.1. Di NN tipi 3B ₃ ligandı sentezi.....	55
3.2.4.2. Di NN tipi 3B ₄ ligandı sentezi.....	55

3.2.4.3. Di NN tipi 3B ₅ ligandı sentezi.....	56
3.2.4.4. Di NN tipi 5B ₃ -Zn kompleksi sentezi.....	56
3.2.4.5. Di NN tipi 5B ₄ -Zn kompleksi sentezi.....	57
3.2.4.6. Di NN tipi 5B ₅ -Zn kompleksi sentezi.....	57
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	58
4.1. Bileşiklerin sentez ve karakterizasyonu	58
4.2. Katalitik çalışma sonuçları	59
4.2.1. Mono N-N sistemleri.....	59
4.2.2. Di N-N sistemleri.....	67
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	76
KAYNAKLAR.....	84
ÖZGEÇMİŞ.....	88
EKLER.....	89
EK 1 Sentezlenen bileşiklerin FT IR spektrumları.....	89
EK 2 Sentezlenen bileşiklerin ¹ H NMR ve ¹³ C NMR spektrumları	94
EK 3	112
EK 4	115

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

İYONİK SIVILAR VE NN TİPİ Zn-KATALİZÖRLERİ VARLIĞINDA CO₂'in ORGANİK ÜRÜNLERE DÖNÜŞÜMÜ

Emine AYTAR

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mahmut ULUSOY
Yıl: 2013, Sayfa: 117

Bu çalışmada 2-(2-piridil)Benzimidazolden (**1**) yola çıkılarak yeni mono NN tipi (**2A₁** ve **2A₂**) ve di NN tipi (**3B₃**, **3B₄** ve **3B₅**) ligant sistemleri ile literatüre uygun hazırlanan iyonik sıvılar ((**bmim**)I ve (**bmim**)PF₆) sentezlendi. Bu bileşiklerin M (II) tuzu ile etkileştirilmeleri sonucunda Zn (II) kompleksleri (**4A₁**, **4A₂**, **5B₃**, **5B₄** ve **5B₅**) sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları ¹H ve ¹³C-NMR Spektroskopisi, FT-IR, Elementel Analiz ve Erime Noktası Ölçümü yöntemleri ile aydınlatıldı. Elde edilen ve literatürde yeni olan bu çinko kompleks bileşikleri (**4A₁**, **4A₂**, **5B₃**, **5B₄** ve **5B₅**) ve iyonik sıvılar ((**bmim**)I ve (**bmim**)PF₆) birlikte kullanılarak art arda kataliz sistemi ile etkileri araştırıldı. İyonik sıvılar, metal kompleksleri ve bu iki katalizörün birlikte oluşturduğu katalitik sistemin katalitik etkinlikleri her bir durum için kıyaslandı. En iyi katalizör sisteminin tespit edilmesinden sonra katalitik reaksiyonlara ait değişik parametrelerin değiştirilmesi yöntemiyle optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.

ANAHTAR KELİMELER: İyonik Sıvılar, Katalizörler, Karbondioksit, Halkalı Karbonatlar

ABSTRACT

MSc Thesis

CONVERSION OF CARBON DIOXIDE TO ORGANIC PRODUCTS IN THE PRESENCE OF IONIC LIQUIDS AND NN TYPE Zn AS CATALYSTS

Emine AYTAR

Harran University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mahmut ULUSOY
Year: 2013, Page: 117

In this study, novel mono NN type (**2A₁** and **2A₂**) and di NN type (**3B₃**, **3B₄** and **3B₅**) ligand systems were synthesized by using a 2-(2-pyridyl)benzimidazole (**1**) and ionic liquids ((**bmim**)**I** and (**bmim**)**PF₆**) were prepared according to the procedure in the literature. These M (II) complex compounds (**4A₁**, **4A₂**, **5B₃**, **5B₄** and **5B₅**) have been synthesized using Zn (II) salt. The structures of these compounds were characterized by ¹H and ¹³C-NMR spectroscopy, FT-IR, elemental analysis and melting point measurement methods, respectively. The obtained and fully characterized zinc complex compounds (**4A₁**, **4A₂**, **5B₃**, **5B₄** and **5B₅**) and ionic liquids ((**bmim**)**I** and (**bmim**)**PF₆**) were used together as sequential catalytic system and investigated their activity. Ionic liquids, metal complexes and the sequential catalytic system were compared for each catalytic condition. After determining the best catalyst system, the optimization studies were carried out by changing various parameters.

KEY WORDS: Ionic Liquids, Catalysts, Carbon dioxide, Cyclic Carbonate

TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımı gerekleőtirme olanağı sağlayan, tez alıőmam sũresince sahip olduğu ok değerli bilgi, birikim ve deneyimleriyle yardımcı olan, destek, ilgi ve özellikle zamanını esirgemeyen, đrencisi olmaktan onur ve mutluluk duyduğum bir hocadan ok abim olarak grdũđum ok kıymetli ve saygı değer hocam **Do. Dr. Mahmut ULUSOY**'a sonsuz teőekkũrlerimi sunarım.

Çalıőmamıza maddi olarak destekte bulunan HÜBAK ve TBTAK' a ok teőekkũr ederim.

Bu sũrete beraber alıőtıđım arkadaőlarım ve blũmdeki tũm hocalarımda ayrıca teőekkũr ederim.

Tũm yaőamım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her anımda yanımda olan özellikle bu sũrete desteklerini esirgemeyen sevgili annem, babam ve kardeőlerime ok ok teőekkũr ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1. Sera Etkisi.....	3
Şekil 2. Karbon dioksitin Basınç-Sıcaklık Faz Diyagramı	5
Şekil 3. CO ₂ döngüsü	6
Şekil 4. Fotosentez olayının şematik özeti.....	7
Şekil 5. Sera etkisi	8
Şekil 6. İnsanların küresel ısınmaya katkısı.....	9
Şekil 7. Küresel ısınmanın etkileri	10
Şekil 8. Küresel ısınmaya neden olan sera gazları	10
Şekil 9. Atmosferdeki CO ₂ oranının tarihsel değişimi	11
Şekil 10. Karbon dioksitten elde edilen organik kimyasallara örnekler	14
Şekil 11. Katalizör etkisi	17
Şekil 12. Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları (HAGEN, 1999).....	19
Şekil 13. CO ₂ 'nin katalizör varlığında organik ürünlere dönüşümüne ilişkin enerji diyagramı....	19
Şekil 14. Genel olarak iyonik sıvıların şematik olarak gösterimi	22
Şekil 15. Çift iyonik sıvılara örnek	25
Şekil 16. Bazı iyonik sıvıların sentezine örnekler	28
Şekil 17. Trifenilmetil katyonunun oluşum reaksiyonu	29
Şekil 18. Friedel-Crafts açılasyon reaksiyonu ile Traseolid (5-asetil-1,1,2,6-tetrametil-3-isopropilindan) sentezi.....	30
Şekil 19. Polietilenin parçalanma reaksiyonu	31
Şekil 20. Aromatik hidrokarbonlarda indirgenme reaksiyonu	32
Şekil 21. Çeşitli iyonik sıvıların yapısı	33
Şekil 22. Yer değiştirme reaksiyonunun genel gösterimi.....	36
Şekil 23. Asit-baz nötralizasyon reaksiyonu	36
Şekil 24. Diels-Alder reaksiyonu	38
Şekil 25. Sodyum β -naftoksidin alkilasyonu	39
Şekil 26. Heck reaksiyonları	40
Şekil 27. Bütadien dimerleşmesi	40
Şekil 28. Michael katılma reaksiyonları.....	41
Şekil 29. Halkalı Karbonatların Kullanım Alanları	43
Şekil 30. Halkalı karbonatlardan çıkılarak hazırlanan bazı bileşikler	44
Şekil 31. Sanayide halkalı karbonatların üretimi için izlenen yol: A= etilen, propilen gibi bağlayıcı grupları gösterir	45
Şekil 32. Halkalı karbonatın karbon dioksit üzerinden sentezi	45
Şekil 33. Önerilen halkalı karbonat oluşum mekanizması. Burada M bir katalizörü, B ise Lewis asidini (yardımcı katalizör) gösterir	46
Şekil 34. Sentezlenen kompleks ve ligantlar	51
Şekil 35. 2A ₂ bileşiğinin X-RAY kristal yapısı	53
Şekil 36. Epoksibütanın ilgili halkalı karbonata dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri.....	62
Şekil 37. 4A ₁ +(bmim)PF ₆ katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları.....	63
Şekil 38. 4A ₁ +(bmim)PF ₆ katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi	64
Şekil 39. 4A ₁ +(bmim)PF ₆ katalizörü varlığında sürenin katalitik dönüşüme etkisi	65
Şekil 40. 4A ₁ +(bmim)PF ₆ katalizörü varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi.....	66
Şekil 41. Epoksibütanın halkalı karbonata dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri	69
Şekil 42. 5B ₅ katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları.....	70
Şekil 43. 5B ₅ katalizörü varlığında bazların kıyaslanmaları	71
Şekil 44. 5B ₅ katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi	72
Şekil 45. 5B ₅ katalizörü varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi.....	73
Şekil 46. 5B ₅ katalizörü varlığında sürenin katalitik dönüşüme etkisi.....	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 1. 2A ₂ bileşğinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (o).....	53
Çizelge 2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakteristik FT-IR Dataları (νC=N cm ⁻¹ , KBr disk).....	58
Çizelge 3. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde mono NN tipi komplekslerin katalitik etkisi.....	60
Çizelge 4. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde di NN tipi komplekslerin katalitik etkisi.....	67

SİMGELER DİZİNİ

NaH	Sodyum hidrür
CH ₂ Cl ₂	Diklorometan
ZnCl ₂	Çinko klorür
KOH	Potasyum hidroksit
THF	Tetra Hidrofuran
(bmim)PF ₆	1- <i>n</i> -bütil-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat
(bmim)I	1- <i>n</i> -bütil-3-metilimidazolyum iyodur
EB	Epoksibütan
EK	Epiklorhidrin
PO	Propilenoksit
SO	Stirenoksit
SHO	Sikloheksenoksit
ECD	1,2-Epoksisiklododekan
VSHO	4-Vinil-1-Sikloheksen-1,2-Epoksit
DMAP	4-Dimetilaminopiridin
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
GC	Gaz Kromatografisi

1. GİRİŞ

Kimyasal tepkimeler genellikle çözücü içerisinde gerçekleşir. Çözücü kullanılmadan yapılan tepkimeler oldukça sınırlı sayıdadır. Her sıvı çözücü olmasına rağmen, sıvılardan bazıları genel olarak kullanılmaktadır. Bununla birlikte hem endüstri hem de akademik çalışmalarda yeşil teknolojiye geçiş giderek daha fazla önem kazanmaktadır. 1990'lı yılların başında Trost ve Sheldon (B.M.Trost, 1995; R.A.Sheldon, 1997) atom ekonomisi ve çevreci yaklaşım görüşleri ile kimyaya yeni kavramlar getirmişlerdir. Organik sentezlerde strateji, atık ürünleri en aza indirmek ya da mümkünse yok etmektir. Bu sorun organik tepkimelerde daha fazla katalizör kullanmayı zorunlu hale getirmiştir. Böylelikle organik tepkimelerde kirliliğe neden olan çözücülere alternatif çözücüler geliştirme çalışmaları daha fazla önem kazanmaktadır. Bundan dolayı son yıllarda yeni bir çözgen sistemi ilgi odağı haline gelmiştir.

Son yıllarda yeni bir çözücü sınıfı bulundu ve bunlar iyonik sıvı olarak adlandırılmaktadır. İyonik sıvılar, oda sıcaklığı veya yakınlarında sıvı olarak bulunan tuzlardır ve sadece iyonlar içerirler. Tuzların oda sıcaklığında sıvı olabilmesi ancak hazırlama aşamasında başlangıç reaktiflerinin dikkatli seçilmesi ile mümkün olmaktadır. İyonik sıvıların erime nokta sınırını belirleyen güvenilir bir kaynak yoktur. Oda sıcaklığı olan 20°C ila 30°C arasında eriyebilen sıvılar oda sıcaklığı iyonik sıvıları olarak tanımlanmaktadır (T.Welton, 1999). İyonik sıvılar ilk kez 1914 yılında 12°C de eriyen [EtNH₃][NO₃]'in sentezi ile keşfedilmiştir (T.Welton, 1999). Bu tarihten sonra iyonik sıvılar, organik sentezlerde nadiren kullanılmışlardır. İyonik sıvıların organik sentezlerde yoğun olarak kullanılmaya başlanması ise son 15 yıl içerisinde olmuştur. Son zamanlarda ise organik sentezlerde çözücü ve katalizör olarak kullanılmasından dolayı artan bir ilgi ile araştırılmaktadır, ayrıca havaya ve neme karşı dayanıklı iyonik sıvıların geliştirilmesi iyonik sıvı kimyasına yeni gelişme sağlayacaktır. İyonik sıvıların bazı fiziksel özellikleri onları sentez çalışmalarında önemli yere getirmiştir. Bunlar:

- I. İyonik sıvılar hem organik hem de inorganik birçok bileşiği çözebilme yeteneğine sahiptir ve farklı türlerin aynı fazda bulunmalarını sağlamaktadır.
- II. İyonik sıvılar zayıf koordinasyonlu türleri çözerek, koordinasyon yapamayan çözümlere göre daha yüksek polarite sergilemektedir.
- III. İyonik sıvılar birçok organik çözücü ile karışım oluşturabilmekte ve susuz ikili faz sistemlerine alternatif olmaktadır. Hidrofobik iyonik sıvılar su ile karışmayan polar sistemler içinde kullanılmaktadır.
- IV. İyonik sıvılar uçucu olmadıklarından dolayı yüksek vakum sistemlerinde meydana gelebilecek birçok problemi elimine ederler.

İyonik sıvılar geniş olarak araştırılmaktadır ve organik sentez, enzimatik kataliz, ayırma işlemleri vb. gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu çözümler çoğunlukla oda sıcaklığında sıvıdırlar ve iyonik türlerden oluşurlar. Düşük buhar basınçları, mükemmel kimyasal ve termal kararlılıkları, potansiyel geri kazanımları ve tekrar kullanımları gibi dikkat çekici özelliklere sahiptirler.

Küresel ısınma, tüm canlıları ilgilendiren sera etkisinden dolayı tehlikeye sebep olmaktadır. Sera etkisine en çok sebep olan karbon dioksit (CO₂) gazının atmosferdeki artışı dünya genelinde iklim değişikliklerine yol açmaktadır. Buzulların erimesi, deniz suyu seviyesinin yükselmesi ve kıyı kesimlerde toprak kayıplarının artması küresel ısınmanın sebep olduğu sonuçlardan birkaçıdır. Küresel ısınmaya bağlı olarak dünyanın bazı bölgelerinde kasırgalar, seller, şiddetli taşkınların sıklığı artarken bazı bölgelerde uzun süreli, şiddetli kuraklıklar ve çölleşme oluşmaktadır.



Şekil 1. Sera Etkisi

Küresel ısınmaya sebep olan karbon dioksit; toksik olmayan özelliği, bol bulunması ve ucuz olmasından dolayı çeşitli organik tepkimelerde karbon (C_1) kaynağı olarak kullanımı ve çeşitli kimyasallara dönüştürülmesine ilişkin çalışmalar çok ilgi çekmektedir. Ayrıca, hammadde kaynaklarına ve enerjiye olan gereksinim, bu kaynakların sınırlı oluşu, toplumda çevre bilincinin artması, kimyasal üretiminde yeni ve temiz teknolojilerin geliştirilmesini gerektirmektedir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

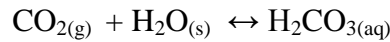
2.1. CO₂ ve Karbon dioksitin Genel Özellikleri

Kovalent bağlı bir karbon (C) ve iki oksijen (O) atomundan oluşan moleküle sahip, normal koşullarda gaz halinde bulunan simgesi CO₂ şeklinde olan bir bileşiktir.

Karbon dioksit (CO₂); tatsız, renksiz, kokusuz, yanmayan ve zayıf asit özelliği olan bir gazdır. Havadan 1.53 kat daha ağırdır. Zehirli olmamakla birlikte, havada % 30 oranında bulunduğu solunumu tıkama özelliği göstermektedir. CO₂ birçok fizyolojik olay için gereklidir (kanın pH'ını sabit tutması ve fotosentezle harcanması gibi). Atmosferdeki CO₂ miktarı % 0.03 kadardır. Yanıcı olmadığından yangın söndürmede etkilidir. Yangınlarda battaniye gibi davranıp, yanan cismin havanın oksijeni ile temasını kesmekte ve soğutucu etkisiyle alevi söndürmektedir.

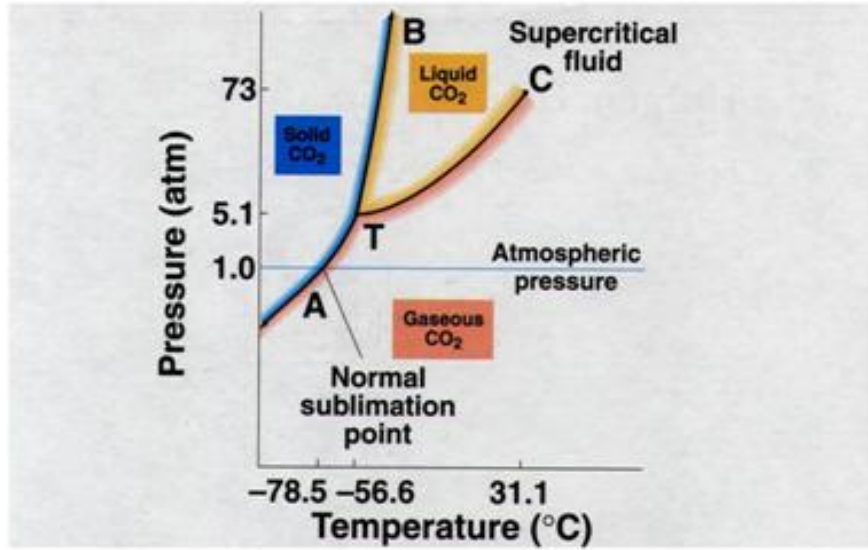
Karbon dioksitin NaHCO₃ ve Na₂CO₃ şeklinde iki önemli tuzu bilinmekte olup, baz konsantrasyonu düşük olan çözeltilerde sodyumbikarbonata (NaHCO₃), yüksek olan çözeltilerde ise sodyumkarbonata (Na₂CO₃) dönüşmektedir.(Ayaz, 2003) .

CO₂, zayıf asidik özellik sergiler ve suda, karbonik asit vermek üzere, çok az çözünür.



2.1.1. Karbon dioksitin Basınç-Sıcaklık Faz Diyagramı

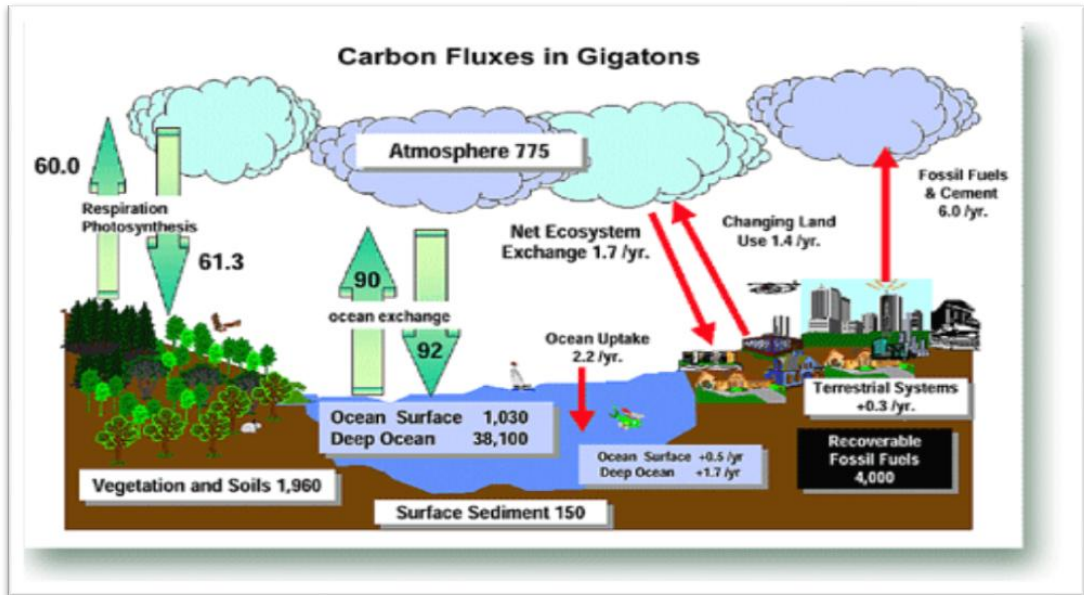
CO₂ basınç altında ve -56 °C ile 31 °C arasında gaz halden sıvı hale dönüştürülebilir. Düşük sıcaklıkta ve yüksek basınç altında CO₂ katı hale gelir ve genellikle 'kuru buz' adıyla bilinir. Kuru buz (veya karbondioksit katı), katı karbondioksittir. CO₂ gazının sıkıştırılarak dışarı ısı vermesi sağlanır ve bu ısı kondansatörler yardımıyla depolanır. Daha sonra basınç aniden düşürülünce, madde, alması gereken ısıyı geri alamaz ve bir miktarını kendi içinden alır. Böylece gaz halindeki CO₂ kendini soğutarak donar. CO₂ gazı 31 °C'nin ve 73,8 bar'ın üzerinde ise süperkritik akışkan haline dönüşür. Bu nedenle süperkritik CO₂ oluşturmak için gerekli enerji miktarı çok düşüktür. Bu durumu gaz ile sıvı faz arasındaki menüsküsün yok olması şeklinde tanımlayabiliriz. Fazların yoğunlukları eşit hale gelir ve her iki fazı tek bir faz olarak görürüz. CO₂ 'in faz grafiği şekil 2'de verilmiştir.



Şekil 2. Karbon dioksitin Basınç-Sıcaklık Faz Diyagramı

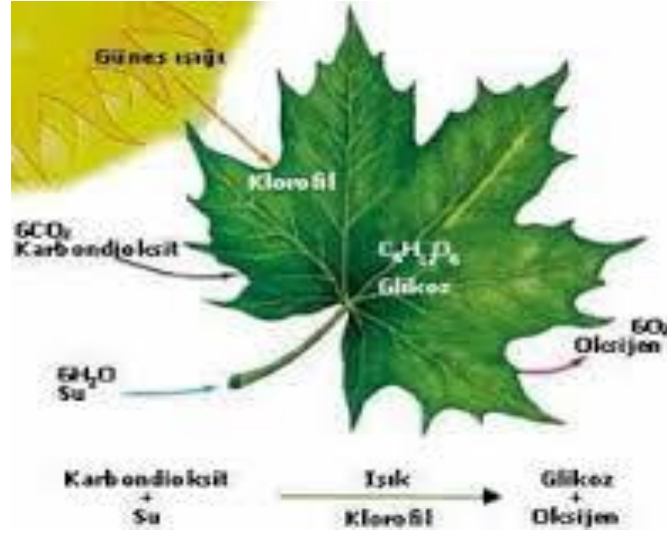
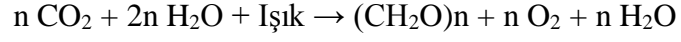
2.1.2. CO₂ Döngüsü ve Fotosentez

Karbon dioksit; ölü organizmalar, hayvan atıkları, fabrika bacalarından çıkan duman, araba egzozları ve orman yangınlarıyla atmosfere salınır. Atmosfere salınan bu CO₂, bitkiler ve bazı bakteriler (üreticiler) tarafından fotosentez yoluyla kullanılır ve oksijene dönüştürülür. Üreticiler ve diğerleri arasında gerçekleşen bu döngü tekrarlanmış olur. Bu olaya da CO₂ döngüsü adı verilir. Doğal olarak meydana gelen bu döngü sayesinde atmosferdeki CO₂ miktarı sabit bir değerde kalabilmektedir. Ancak özellikle sanayi devrimi ile birlikte insanların enerji elde etme yönündeki yoğun uğraşları nedeniyle bu denge tekrar geri getirilemeyecek şekilde bozulmaktadır.



Şekil 3. CO₂ döngüsü

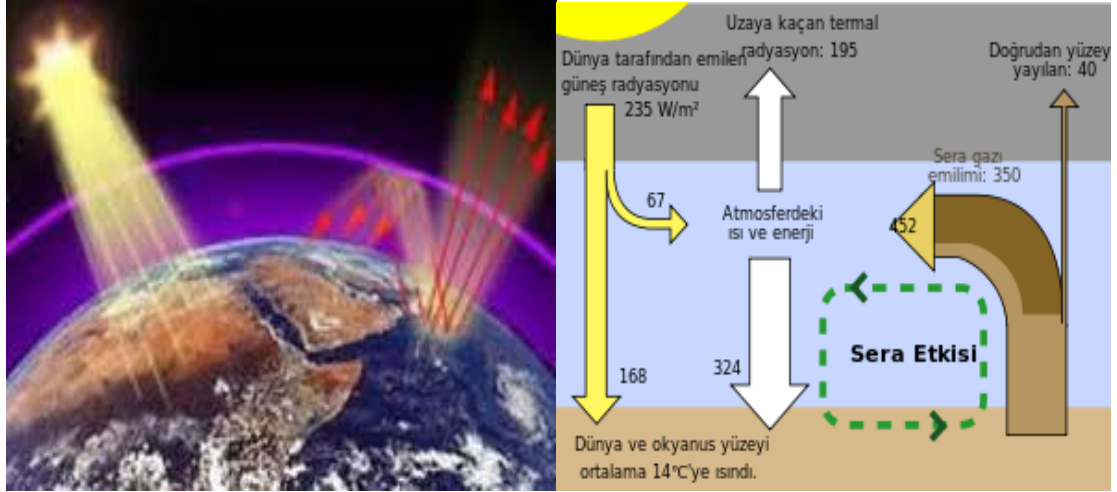
Fotosentez: Karbon dioksit, bitki yaşamında fotosentez için çok önemli bir hammaddedir. Fotosentetik organizmalar ışık enerjisini kullanarak yaşamsal etkinlikleri için gerekli enerjiyi organik maddelerin kimyasal enerjisinden sağlarlar. Bu olay fotosentez olarak adlandırılır. Genel olarak fotosentez denklemi şöyledir:



Şekil 4. Fotosentez olayının şematik özeti (<http://harunyahya.org/tr/Evrim-Sozlugu/15953/karbon-14-testi>).

2.1.3. Sera etkisi ve Küresel ısınma

Atmosferdeki karbondioksit miktarının artışı, önemli bir problemi de beraberinde getirdi. Karbondioksitin görünür ışığa karşı geçirgenliği vardır, fakat kızıl-ötesi ışığı emer. Dünyanın güneşten aldığı enerji, çoğunlukla görünür ışık formundadır. Atmosferdeki karbondioksit, görünür ışığa karşı geçirgen olduğu için, enerji direkt olarak yeryüzüne ulaşır. Fakat yeryüzünden yansıyan ışık genelde kızıl-ötesi formundadır ve atmosferdeki karbondioksit tarafından emilir. Karbondioksit molekülü bu enerjiyi tutmaz ve bütün yönlere olmak üzere tekrar yayar ve böylece, bir kısmını yeryüzüne geri göndermiş olur. Karbondioksitin etkisi, güneşten gelen enerjinin yeryüzüne ulaşmasını engellemek şeklinde değil, fakat bu enerjinin bir kısmının uzaya geri gitmesini önlemek şeklindedir. Bu süreç, "sera etkisi" denmektedir.



Şekil 5. Sera etkisi (http://tr.wikipedia.org/wiki/Sera_etkisi).

Yerküre, Güneş'ten gelen kısa dalgalı ışınımın bir bölümünü yeryüzünde, bir bölümünü alt atmosferde emer. Yüzeyle ve troposferde tutulan bu enerji, atmosfer ve okyanus dolaşımıyla yeryüzüne dağılır ve uzun dalgalı yer ışınımı olarak atmosfere geri verilir. Bu ışımanın büyük bir bölümü, yine atmosferde bulunan CO₂ başta olmak üzere diğer sera gazları CH₄ (metan gazı), N_xO_y (azot oksit) ve CFC₅ (floro-kloro karbonlar) vb. tarafından tutulur. Bir sera gibi atmosferde tutulan bu enerji sera etkisi olarak bilinir ve küresel ısınmaya neden olur. (Öztürk, 2002)

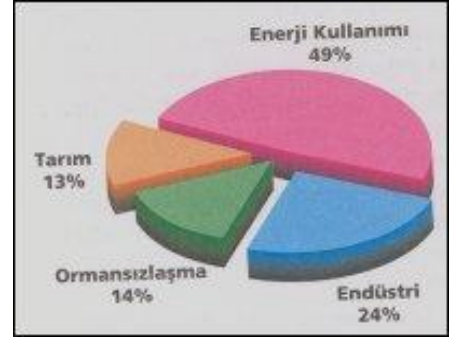
Son yıllarda atmosferdeki CO₂ miktarı hava kirlenmesine bağlı olarak hızla artmaktadır. Metan, ozon ve kloroflorokarbon (CFC) gibi sera gazları çeşitli insan aktiviteleri ile atmosfere katılmaktadır. Bu gazların tamamının ısı tutma özelliği vardır. CO₂ ve ısıyı tutan diğer gazların miktarındaki artış, atmosferin ısısının yükselmesine sebep olmaktadır. Bu da 'küresel ısınma' olarak ifade edilir. Başka bir deyişle atmosfere verilen gazların sera etkisi yaratması sonucunda, dünya atmosferi ve okyanusların ortalama sıcaklıklarında belirlenen artış olarak da bilinir.

Hemen hemen bütün iklim bilimciler tarafından, dünya iklim sisteminde bir bozulmanın olduğu kabul edilmektedir. Doğal dengenin bozulmasına neden olan insanların, gerekli önlemler alınmadan çeşitli etkinliklerinin devam etmesi halinde

iklimdeki bu bozulmaların artarak sonucu çok olumsuz olabilecek küresel ısınmaya bağlı iklim değışikliklerinin yaşanacağı, kesin bir dille ifade edilmektedir. Çünkü insan faaliyetleri nedenleriyle atmosferdeki sera gazlarındaki artış; doğal çevrenin tahribine, ozon tabakasının incelmesine ve küresel boyutta sıcaklık artışına neden olmaktadır.

İnsanların çeşitli faaliyetlerinin küresel ısınmaya katkısı şöyledir:

- Enerji kullanımı %49,
- Endüstrileşme %24,
- Ormansızlaşma %14,
- Tarım %13'tür.



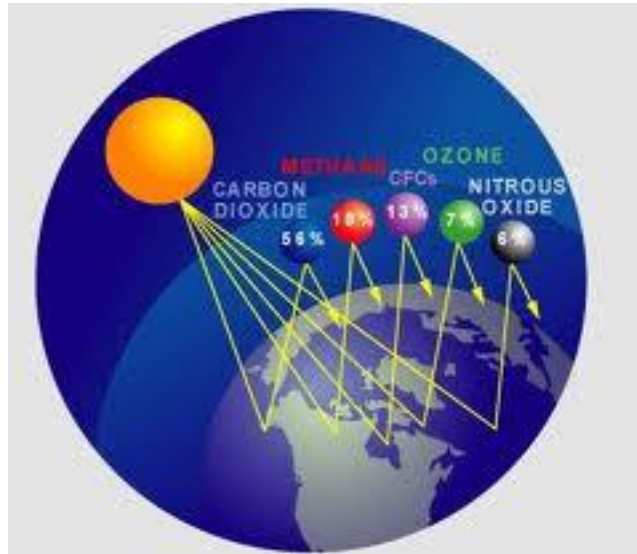
Şekil 6. İnsanların küresel ısınmaya Katkısı

Küresel ısınma sonucunda buzulların erimesiyle denizlerin yükselmesi, hava sıcaklıklarının artması ve ekolojik dengenin bozulması meydana gelmektedir. Buzulların erimesi, deniz suyu seviyesinin yükselmesi ve kıyı kesimlerde toprak kayıplarının artması küresel ısınmanın sebep olduğu sonuçlardan birkaçıdır. Küresel ısınmaya bağlı olarak dünyanın bazı bölgelerinde kasırgalar, seller, şiddetli taşkınların sıklığı artarken bazı bölgelerde uzun süreli şiddetli kuraklıklar ve çölleşme oluşmaktadır (http://www.solar-santral.com/menu_detay.aspx?id=257).



Şekil 7. Küresel ısınmanın etkileri (<http://bilgibirikimi.net/tag/kuresel-isinma-dunyayi-nasil-etkiler/>).

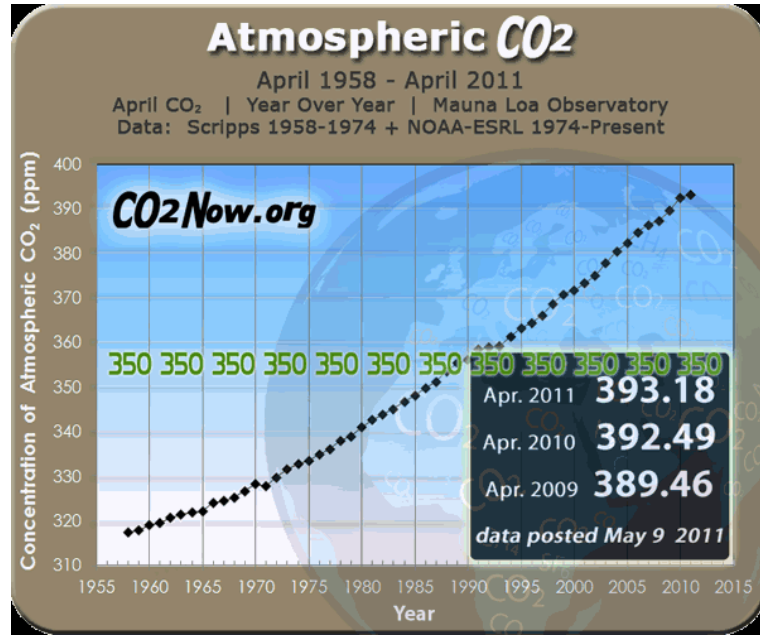
Küresel ısınma üzerinde etkili olan sera gazları arasında CO₂'in ayrı bir yeri ve ayrı bir önemi vardır. Küresel ısınmaya CO₂ gazı tek başına %50 oranında etki etmektedir. CO₂, Güneşten doğrudan gelen kısa dalgalı ışınları büyük ölçüde geçirmesine rağmen yerden verilen uzun dalgalı ışınları tutarak atmosferin alt kısımlarının ısınmasına sebep olan çok önemli bir sera gazıdır.



Şekil 8. Küresel ısınmaya neden olan sera gazları (<http://ciseunluer.blogspot.com/2010/07/sera-gazlar-ve-etkileri.html>).

Bilindiği gibi atmosferdeki CO₂ miktarı, birinci derecede fosil yakıtların çeşitli alanlarda kullanımı sonucunda, hızlı bir biçimde artmaktadır. Bununla birlikte ormansızlaşma ve özellikle de tropikal yağmur ormanlarındaki aşırı tahribat bu artışa katkıda bulunmaktadır.

Dünya, enerjisinin büyük bir bölümünü fosil yakıtları yakarak sağlıyor. Sadece petrol değil, kömür ve doğal gaz da dâhil; bu yanma sonucunda karbondioksit açığa çıkıyor. Karbon, yüz milyonlarca yıldır yeryüzündeki fosil yakıtlarda depolanmıştı. Özellikle son yüzyılda büyük miktarlarda fosil yakıt yakılması sonucu, açığa çıkan karbondioksitte de artış oldu. Bütün karbondioksit atmosferde kalmaz; bir kısmı okyanus ve göl sularında çözünür ve bir kısmı da, kalsiyum ve magnezyum karbonat formunda kayaya dönüşür. Fakat ölçümler, atmosferdeki karbondioksit miktarının her yıl yavaşça arttığını göstermektedir.



Şekil 9. Atmosferdeki CO₂ oranının tarihsel değişimi.

Yapılan çalışmalar, geçen yüzyılın sonlarında atmosfere yılda verilen CO₂ miktarının ortalama 355 ppm olduğunu, içinde bulunduğumuz yüzyılda bunun değerinin iki katına çıkabileceğini göstermektedir. Birçok matematiksel iklim model sonuçları CO₂ miktarındaki bu iki kat artışın 2050 yıllarında küresel sıcaklıkta

ortalama olarak 1,5 ile 4,5 derece arasında bir sıcaklık artışına neden olacağını ortaya koymaktadır. Ancak bu tür çalışmalarda bazı belirsizlikler de ortaya çıkmaktadır. CO₂ artışına, fosil yakacak kullanımından çok, orman tahribatları temel neden olarak gösterilirse, CO₂ miktarı tahmin edilenden daha az, dolayısıyla küresel ısınmanın değeri de daha düşük olacaktır (Ahrens, 1994).

Birçok bilim adamı, atmosferdeki CO₂ konsantrasyonunun sabitlenmesi ve böylelikle iklim değişikliklerinin hafifletilmesi için dünyadaki CO₂ yayılımının bugünküne kıyasla en az % 50 oranında azaltılması gerektiği konusunda aynı görüşü paylaşmaktadırlar.

Bu konuda ilk adım 1997 yılında Kyoto Protokolü'nde, CO₂ yayılımının 1990 yılındaki seviyesinin altına düşmesi kararının alınmasıyla atıldı.

Buna göre gerekli önlemler üç farklı ölçüm metoduyla incelenebilir:

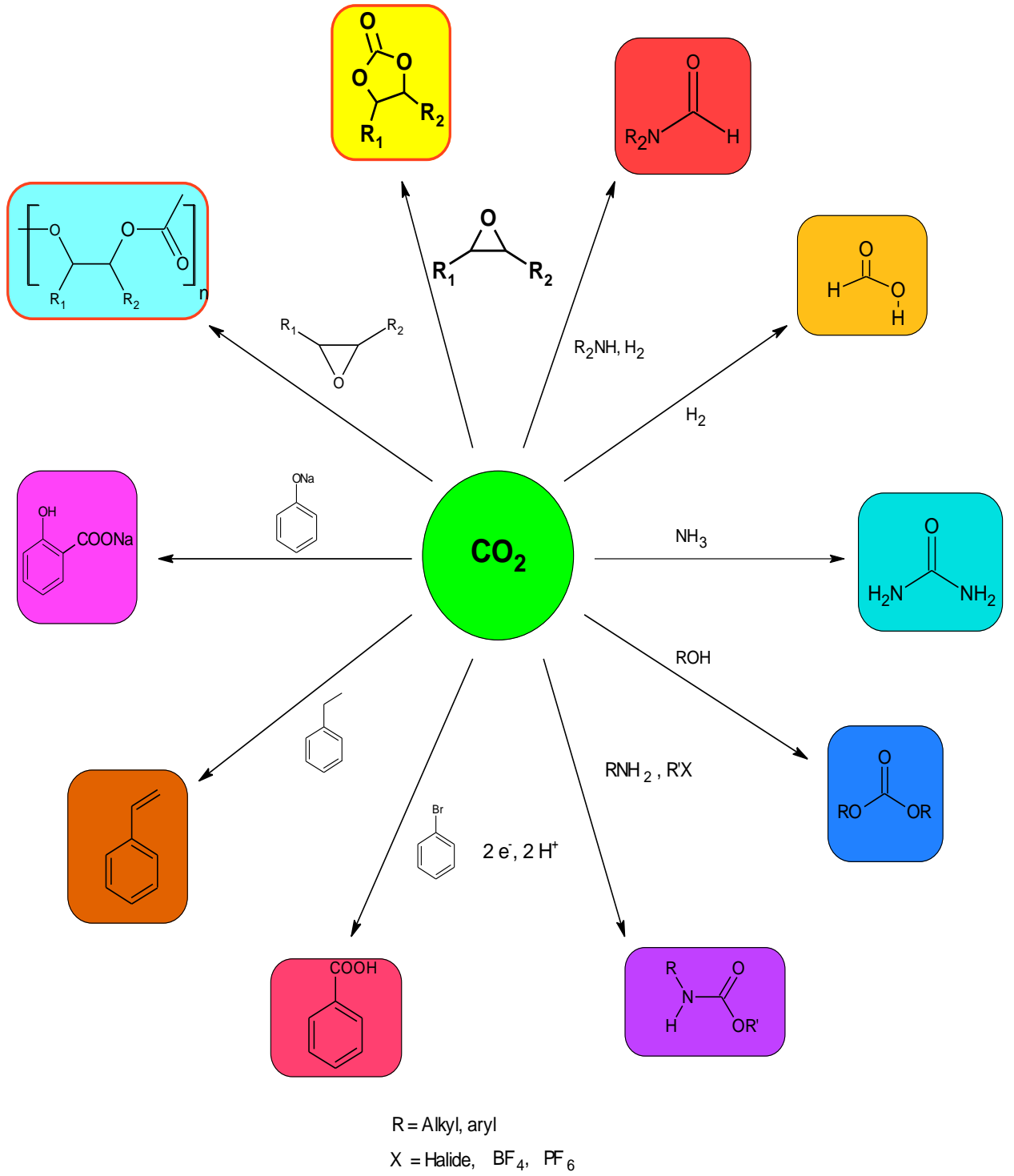
- a) Enerji verimliliği artışları ve enerji talebindeki azalış;
- b) Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı (rüzgâr ve güneş enerjisi gibi);
- c) Günümüzde açığa çıkan CO₂ gazının tutulması ve depolanması

Enerji talebindeki artışın ve yenilenebilir enerji kaynaklarının CO₂ yayılımında gereken azaltmayı sağlayamayacağı açıktır. Bunun yanı sıra küresel iklim değişikliklerine sebep olan CO₂'in salınımı engellenmeli veya başka ürünlere dönüştürülmesi gereklidir. Bu noktada ise yapmış olduğumuz çalışma önemli bir başlangıç olacaktır.

Yapılan bu çalışmada, sera etkisine sebep olan CO₂ gazı, metal kompleks katalizörleri ve iyonik sıvılar varlığında epoksitlerle etkileşerek atom ekonomik olarak halkalı karbonatlara kimyasal olarak dönüştürülmüştür. Böylelikle küresel ısınmaya sebep olan bu gazdan kurtulularak ondan değerli kimyasallar elde edilmiştir ve böylece CO₂'in salınımı engellenmiş olup tüketilmektedir.

2.1.4. Karbon dioksitin kimyasal dönüşümü

CO₂, birçok tepkimeden açığa çıkan, dolayısıyla bol bulunan ve küresel ısınmaya neden olan, termodinamik ve kinetik yönden çok kararlı bir kimyasaldır. Bu maddenin organik sentezlerde C₁ kaynağı olarak, başka kimyasallara dönüştürülmesi ekonomik açıdan olduğu kadar çevresel sorunların çözümüne katkısı açısından da büyük ilgi çekmektedir (Omae, 2006; Aresta, 2007). Ancak CO₂ kimyasının en büyük sorunu tepkimelere girmeye dirençli olmasıdır. Bu sorun ise etkin ve seçici bir katalizör kullanımıyla giderilebilir. Bu alandaki en umut verici dönüşümlerinden biri CO₂ ve epoksitlerin eşleşmeleri yoluyla beş-halkalı karbonatların sentezidir.



Şekil 10. Karbon dioksitten elde edilen organik kimyasallara örnekler.

2.2. Katalizör

Katalizör terimi, 1835'te İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından ilk defa kullanıldı. Berzelius, katalizörün reaksiyona giren maddelerin bağlarını çözecek şekilde tesir ettiğini ve böylece reaksiyonun daha hızlı bir şekilde meydana gelmesine yardım ettiğini belirledi.

İlk önceleri, katalizörlerin katıldıkları reaksiyon sırasında değişikliğe uğramadıkları düşünülürdü. Sonradan bazı katalizörlerin reaksiyona iştirak ettiği, yani bir değişikliğe uğradığı, fakat bunların reaksiyon sonunda miktar ve şekil olarak yeniden ilk hallerine döndükleri tespit edildi. Bazı katalizörlerin reaksiyon sırasında hiç olmasa şekillerinin devamlı olarak değiştiği bilinmektedir. Katalizörlerin genellikle küçük miktarları tesirlidir. Bir katalizör kendinin birkaç bin katı ağırlığındaki maddelerin reaksiyonunu katalize edebilir. Katalizör, reaksiyonun hızını arttırırken tersinir (geri dönebilen veya çift yönlü) bir reaksiyonun denge noktasına tesir etmez. Katalizör reaksiyon hızını arttırdığı için reaksiyonun kısa zamanda dengeye gelmesini sağlar. Fakat reaksiyona giren maddelerin denge noktasındaki bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez. Yani o reaksiyon katalizörsüz, meydana gelse ve dengeye ulaşsa, denge halinde iken mevcut olan reaksiyona giren madde miktarı, aynı reaksiyonun katalizörle elde edilmiş denge halindeki miktarına eşittir. Katalitik işlemler modern sanayide (bilhassa esas kimyevi madde olan) ve petrol ürünlerinin elde edilmesinde yaygın olarak kullanılır.

Katalizörlerin karakterleri: Her tip katı, sıvı veya gaz madde katalizör olarak tesir edebilir. Buna rağmen katalitik reaksiyonlar çok tipik özellikler gösterdiğinden yalnız belirli maddeler belirli reaksiyonlara katalitik etki yapabilir.

Katalitik etkimenin mekanizması: Katalitik etkimenin gerçek mekanizması tam olarak bilinmemesine rağmen bunun en azından bazı durumlarda reaksiyona giren maddelerin katalizör yüzeyinin küçük bir kısmı üzerinde emildiği

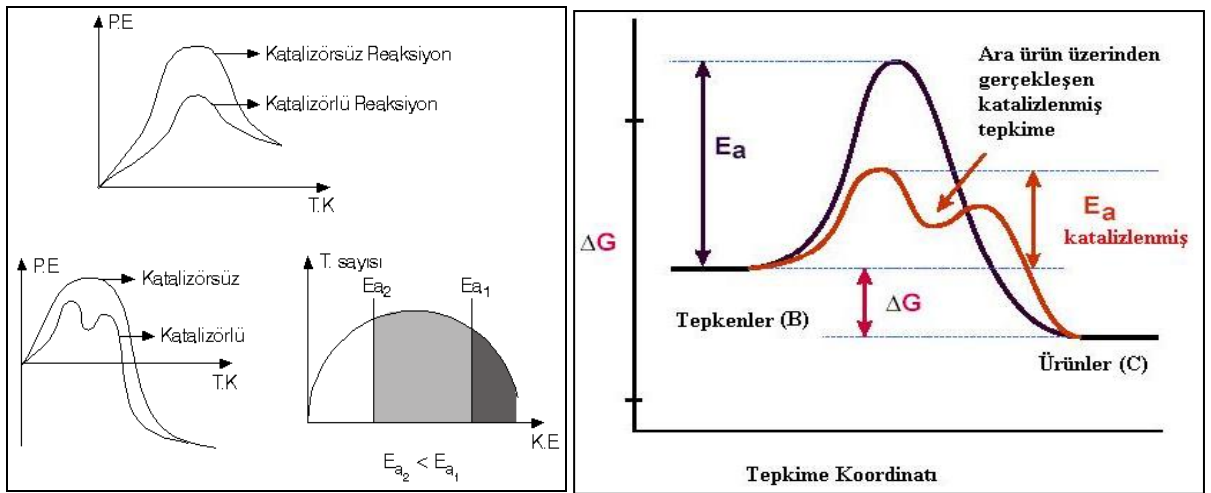
(absorblandığı) bir yüzeysel olay olduğu düşünülmektedir. Böyle bir olay, reaksiyonun başlaması için gerekli olan aktif enerji miktarını herhangi bir şekilde azaltabilir. Böylece ilerlemenin daha hızlı olması sağlanır. Bazı katalizörler reaksiyonun hızını yavaşlatır. Bunlara negatif katalizör denir. Buna rağmen katalizörlerin çoğu reaksiyon hızını artırır ve reaksiyon hızını arttıran katalizörlere de pozitif katalizör denir. Negatif katalizörler, zincirleme reaksiyonlardaki bir basamağa etki ederek bunu takip eden basamakları durdururlar. Mesela katalizör, reaksiyon ortamındaki maddelerden biriyle birleşerek reaksiyonun devamına mani olur. Aynı zamanda negatif katalizörler, pozitif katalizörlerle birleşerek onun tesirini yok edebilir. Pozitif ve negatif katalizörler bazı kirliliklerin etkisine maruz kalır ki o zaman katalizör zehirlenir, yani katalizörün etkisi ortadan kalkar. Bu şekildeki zehirler, katalizör yüzeyi üzerindeki aktif bölgeleri atıl hale getirebilecek şekilde etki edebilirler.

Katalizör tipleri: Çok bilinen katalizörler metalik bileşiklerin ve metallerin tozlarıdır. Katalizörler, bileşik ve reaksiyon tipine bağlı olarak sınıflandırılabilir. Mesela, sülfat asidi, hidrokarbonların izomerizasyonunda, platin, çift bağların hidrojenlendirilmesinde kullanılır. Hayvan ve bitki hücrelerinde bulunan enzimler, hayat için zaruri olan biyokimyevi reaksiyonları katalize ederler. Canlıların vücudunda bulunan enzimler de çok iyi birer katalizördürler.

Genel olarak Katalizör, bir kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkime hızını arttıran ve tepkime sonrasında kimyasal yapısında bir değişiklik meydana gelmeyen maddelerdir. Katalizörün tepkime üzerinde yaptığı bu değişikliğe kataliz denir. Kataliz olayı, katalizör ve reaktantlar aynı fazda ise homojen kataliz (ör: gaz-gaz, sıvı-sıvı, katı-katı), katalizör ve reaktantlar farklı fazda olduğunda ise heterojen kataliz olarak adlandırılır (ör: gaz-sıvı, sıvı-katı, katı-gaz). Heterojen kataliz mekanizmaları hala tam olarak aydınlatılmış değildir.

Heterojen katalizör olarak en sık kullanılan katalizörler platin, osmium, rodyum, rutenyum, paladyum gibi atom numarası büyük geçiş metallere kendileri veya kompleksleridir. Heterojen katalizde katalizörler küçük parçacıklar halinde tepkime ortamına konarak yüzey alanları büyütülür ve daha iyi bir tepkime verimi alınır. Organik sentezlerde homojen katalizör olarak sıklıkla asit ve bazlar kullanılır.

Başka bir ifade ile katalizör, bir kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını değiştirdiği halde, kendisi tepkime sonunda değişmeden kalan madde olarak tanımlanır. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini değiştirmez. Yani termodinamik olarak kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getirmez.



Şekil 11. Katalizör etkisi (<http://www.turkcebilgi.org/kimya/genel-kimya/reaksiyon-hizi-24987.html>).

2.2.1. Katalizörün özellikleri

Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar. Katalizör; bir tepkimeyi bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizle tepkimenin izlediği yol değiştiğine göre katalizlenmiş bir tepkimenin mekanizması katalizlenmemiş tepkimenin mekanizmasından farklı olacaktır. Katalizlenmiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisi, katalizlenmemiş tepkimelerde izlenen yolun etkinleşme enerjisinden küçük

olduğundan tepkime daha hızlanır. Katalizörler, endüstriyel araştırmalarda, proses seçiminde, tesis tasarımında ve tesis işletiminde önemli bir faktördür. Kimya sanayisinin başarısı önemli derecede katalizör teknolojisine dayanır (Gürel, 2001).

2.2.2. Katalizör çeşitleri

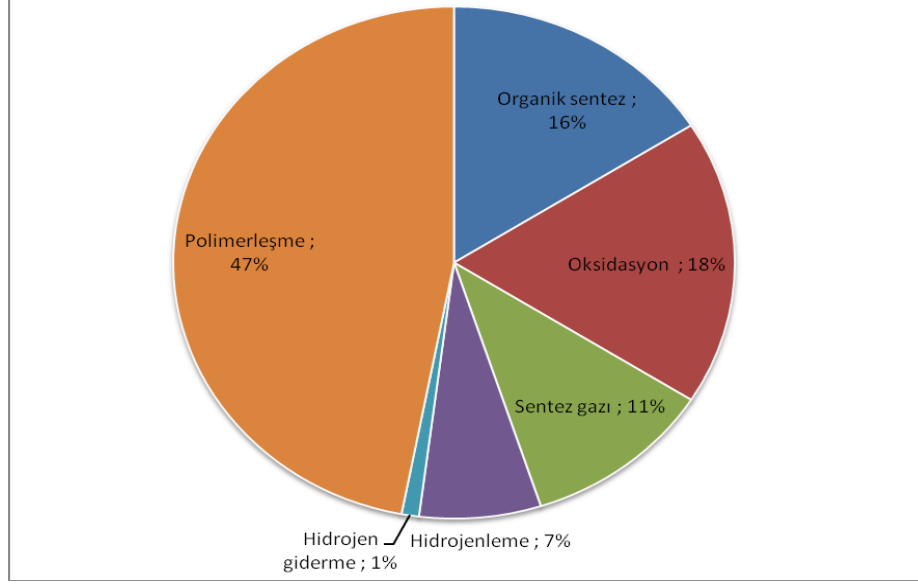
Dünya ekonomisinin doğal hammadde kaynaklarına olan doyumsuzluğu, bu kaynakların sınırlı oluşu, çevrenin değişim süreçlerinden etkilenmesi ve çevre bilincinin artması kimyasalların üretiminde yeni ve temiz teknolojilerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Kimya endüstrisinin son yıllarda ulaştığı ekonomik başarıda homojen ve heterojen katalizör sistemleri çok önemli rol oynamıştır. Etkili ve seçici bir katalizör; hammadde kaynaklarını, toksik reaktifleri (çözücüleri), yan ve toksik ürünleri minimumda tutarak işletim masraflarını azaltır ve yeşil teknolojiyi hazırlar. İdeal bir reaksiyon yalnız seçici değil, aynı zamanda “atom ekonomisi”ni de kapsamalıdır. Başka bir deyişle, tüm bileşenler reaksiyon sırasında istenen ürüne dönüşmelidir. Dolayısıyla, temiz veya “yeşil teknolojiler” katalizörlerden ayrı düşünülemez. Çeşitli işlevsel grup içeren nitelikli organik kimyasallara (fine chemicals) sürekli artan talebi karşılamak için etkin ve seçici yöntemlerin geliştirilmesi gerekmektedir.

Katalizörler 1999 yılında HAGEN tarafından sınıflandırılmıştır. Bunlar:

1. Homojen katalizörler
 - a) Asit/Baz katalizörleri
 - b) Geçiş metal bileşikleri
2. Heterojenlendirilmiş homojen katalizörler
3. Biyokatalizörler (enzimler)
4. Heterojen katalizörler
 - a) Yığın katalizörleri
 - b) Destekli katalizörler

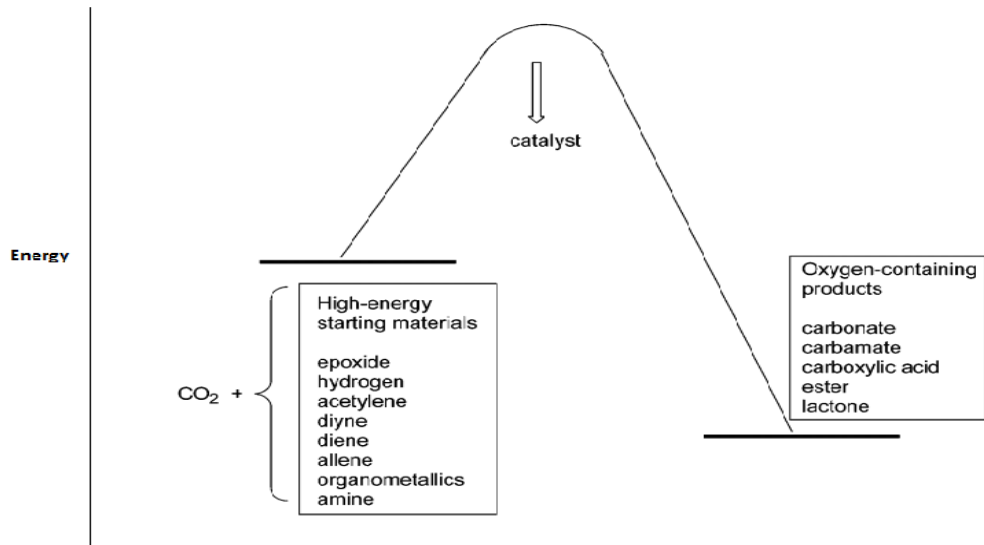
Ekonomik önemler ve yaşam niteliği katkılarına ek olarak, katalizörlerin gelişiminde ilginç bir incelik yatar. İzotopla etiketlenmiş moleküllerin kolay temini,

tepkime hızlarını belirleme yöntemlerindeki gelişmeler, spektroskopik ve kırınım tekniklerindeki yenilikler ve güvenilir molekül orbital hesapları sayesinde katalitik tepkime mekanizmalarının anlaşılmasında son yıllarda büyük gelişmeler olmuştur.



Şekil 12. Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları (Hagen, 1999)

Dünyada kimya sanayinde yıllık 400 milyon ton kimyasal malzeme üretilmektedir ve bu kimyasal malzeme üretiminin yaklaşık %80'i katalizör kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Kimya sanayi açısından katalizör kullanımı vazgeçilmez ana unsur olarak karşımıza çıkmaktadır.



Şekil 13. CO₂'nin katalizör varlığında organik ürünlere dönüşümüne ilişkin enerji diyagramı

Bu çalışma kapsamında elde edilen ve tez çalışmasının temel ürünü olan değişik yapılardaki halkalı karbonat oluşumu da yukarıda değinilen ve iyi bir katalizör için ön şart sayılan Atom Ekonomik bir reaksiyon sonucudur. Diğer bir ifadeyle reaksiyona giren tüm başlangıç maddeleri (epoksit ve CO₂) tek bir ürünü (halkalı karbonat) vermek üzere katalitik olarak birleşirler.

2.3. İyonik sıvılar

2.3.1. Giriş

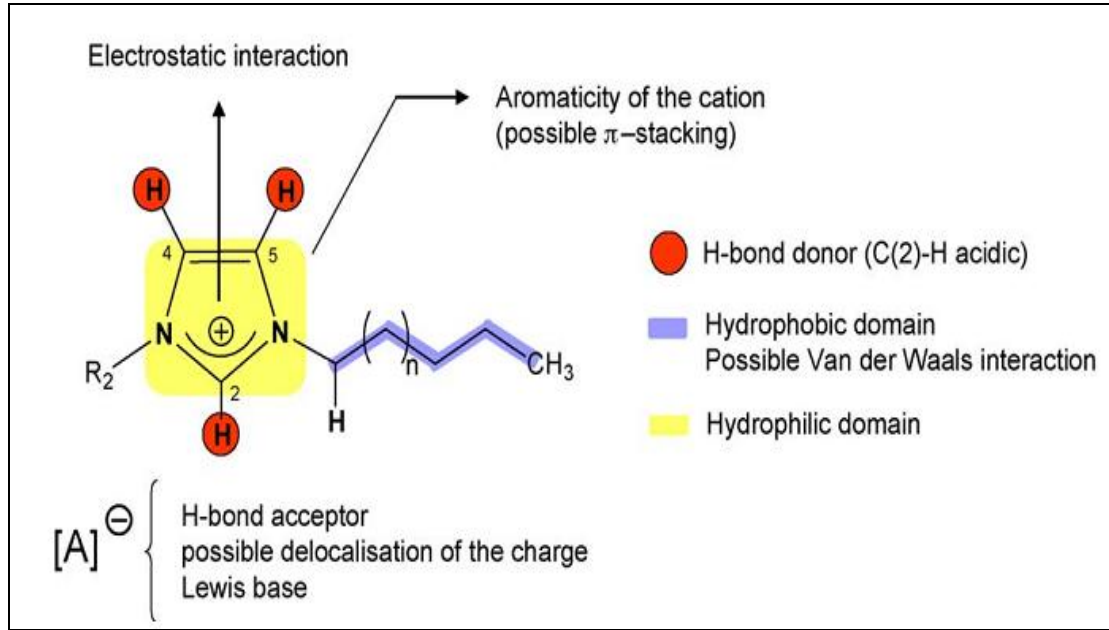
Kimyasal reaksiyonlar genellikle homojen bir ortam içinde yapılır, bunun içinde çözücü kullanılır. Bu sayede reaksiyona girecek maddeler çok rahat birbirleriyle çarpışma olanağı bulabilirler. Aynı zamanda çözücü ortamında çalışmak, istenilen bir sıcaklığa kolayca ulaşılabilmeyi de sağlar. Her sıvı çözücü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

Pillerde elektrolit olarak kullanımı araştırılan ve daha sonra kimyasal reaksiyonlarda çözücü ortamı olarak denemeye başlanan erime noktası 100 °C veya bu derecenin altında sıvı olan tuzlar bulunmuştur. Bu tuzların, yağ, protein, plastik

gibi çok çeşitli maddeleri çözmelerinin yanında polar organik ve aromatik çözücülerin çözdüğü birçok metal katalizörlerini de çözmeleri, onların birçok reaksiyonda kullanılmasını kaçınılmaz kılmıştır. Çok düşük buhar basınçlarına sahip olmaları onların çözücü olarak kullanımını da arttırmıştır (Marsh ve ark., 2002).

Tamamen iyonlardan meydana gelen bileşikler iyonik sıvı olarak adlandırılır. NaCl (e.n.: 801 °C), KCl (e.n.: 770 °C), MgCl₂ (e.n.: 714 °C) gibi yüksek sıcaklıklarda eriyerek sıvı oluşturan tuzlarda, 100 °C'nin altında eriyerek sıvı oluşturan hatta oda sıcaklığında bile sıvı olan tuzlarda iyonik sıvı tanımına uymaktadır. Aralarında böyle büyük sıcaklık farkı olan iki grubu aynı isim altında toplamak ne kadar doğrudur. Bu iki grup arasındaki esas farkın sadece sıcaklık olmadığı, aynı zamanda erime noktası 500 °C üzerinde olan tuzların viskoz ve korozif, oda sıcaklığında sıvı olan tuzların, - 96 °C'ye kadar düşük sıcaklıklarda akıcı, antikoroziyon ve düşük viskoziteye sahip olduğu da bilinmektedir (Seddon, 1997). Aralarında büyük farklar olmasından dolayı bu iki grubu aynı isimle anmak bazı hatalara neden olabilir. Bugün genelde iyonik sıvı terimi, 100 °C'nin altında eriyen tuzlar için kullanılmaktadır. Tuzun erime noktası oda sıcaklığın altında ise bu tuzlar oda sıcaklığında iyonik sıvı olarak adlandırılır (Welton, 1999).

İyonik sıvılar, göreceli olarak büyük organik katyonların, organik veya inorganik anyonlar ile zayıfça birbirlerine bağlanmalarından meydana gelen tuzlardır. Bu tuzları oluşturan organik katyonlar, genelde 1-alkil-3-alkilimidazoliyum veya 1-alkilpiridinyum, anyonlar ise hekzaflorofosfat (PF₆⁻), tetrafloroborat (BF₄⁻), kloroaluminat (AlCl₄⁻), klorür (Cl⁻), bromür (Br⁻) gibi anorganik veya bis(triflorometilsülfonil)imid (Tf₂N⁻), asetat (CH₃COO⁻), trifloroasetat (CF₃COO⁻) gibi organik anyonlardır (Berthod ve ark., 2008).



Şekil 14. Genel olarak iyonik sıvıların şematik olarak gösterimi (Reichardt, 2005).

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

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

İyonik sıvıların ilk örneği, 1914 yılında sentezlenen, erime noktası 12°C olan etil amonyum nitrat [EtNH₃][NO₃] bileşiğidir (Walden, 1914). H.L.Chum ve arkadaşlarının (Chum ve ark., 1975) N-alkilpiridinyum klorür ve AlCl₃ bileşiğinden, J.S.Wilkes ve arkadaşlarının (Wilkes ve ark., 1982) 1,3-dialkilimidazoliyum klorür ve AlCl₃ bileşiğinden iyonik sıvı elde etmelerine kadar iyonik sıvılar pek

önemsenmedi. Bu iki iyonik sıvının tatmin edici özelliklerinden dolayı bu alanda hızlı bir ilerleme kaydedildi.

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

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

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

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

Çok düşük buhar basınçlarına sahip olduklarından uçucu değildirler ve bu yüzden yüksek sıcaklıklarda kullanıldıklarında klasik çözücüler gibi atmosfere

zehirli buharlar salmazlar. Örneğin, 1-butil-3-metylimidazoliyum hekzaflorofosfatın [bmim][PF₆] buhar basıncı 288,15 K'de 10-11 Pa bulunmuştur (Keskin, 2006).

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

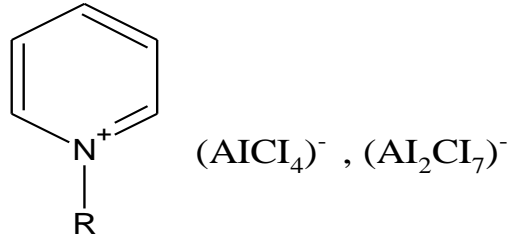
Reaksiyon bitiminde kolayca ortamdan uzaklaşır ve tekrar tekrar reaksiyonlarda kullanılabilir. Reaksiyonlarda kullanılan değerli geçiş metalleri çözebildiklerinden su veya nonpolar organik çözücüler ve reaksiyonların sonlandırılması ile iki fazlı bir sistem oluşur ve fazların ayrılması ile elde edilen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

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

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

2.3.2. Çift iyonik sıvılar (bir denge içeren tuzlar)

Halojeno ve alkilhalojenoaluminat (III) iyonik sıvılar, iyonik sıvıların gelişimine yol açan oda sıcaklığında sıvı olan ve en çok çalışılan iyonik sıvılar arasındadırlar. Fakat suya ve neme karşı hassas olmaları onların kullanımlarını zorlaştırmaktadır. Bu sınıf iyonik sıvıların, ilk üyesi 1-alkilpiridinyum bromürün AlCl_3 ile karıştırılmasından elde edilmiştir. Bu bileşikte $X(\text{AlCl}_3) = 0,66$ 'dır. Fakat diğer oranlarda bu karışımlar oda sıcaklığında katıdırlar. 1-etil-3-metilimidazoliyum klorürün ($[\text{emim}]\text{Cl}$), AlCl_3 ile olan karışımlarının sıvı olması imidazoliyum tuzlarının daha fazla çalışılmasına neden olmuştur. Kloroaluminat sistemlerine ilaveten, $[\text{emim}]\text{Br}-\text{AlBr}_3$ iyonik sıvılarda hazırlanmıştır. Çok sık olarakta 1-butil-3-metilimidazoliyum ($[\text{bmim}]^+$) tuzları kullanılmıştır (Welton, 1999).



N-Alkilpiridinyum Kloroaluminat

Şekil 15. Çift iyonik sıvılara örnek

Reaksiyonda kullanılan AlCl_3 'ün mol oranlarının değişmesine göre iyonik sıvıların özellikleri de değişmektedir. Bu yüzden iyonik sıvılar isimlendirirken sonuna AlCl_3 'ün mol oranları parantez içinde gösterilir. Örneğin; $[\text{emim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ ($X = 0,67$) dediğimiz zaman burada iyonik sıvı elde edilirken kullanılan AlCl_3 'ün mol oranının 0,67 olduğu anlaşılır. Buna göre $X(\text{AlCl}_3) < 0,5$ oranına sahip bir iyonik sıvının karışımında $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ iyonlarına karşın Cl^- iyonlarının aşırısı bulunur ve bunlar bazik olarak, $X(\text{AlCl}_3) > 0,5$ oranına sahip bir iyonik sıvının karışımında Cl^- iyonlarına karşın $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ iyonlarının aşırısı bulunur ve bunlar asidik olarak,

$X(\text{AlCl}_3) = 0,5$ oranına sahip bir iyonik sıvı nötral olarak isimlendirilirler (Earle ve Seddon, 2000).

Asidik iyonik sıvılar güçlü Lewis asitleridir. Friedel-Crafts gibi reaksiyonlarda kullanılan AlCl_3 'ün birçok çözücüde zayıf çözünmesi, bu katalizörün reaksiyonlarda kullanılmasını zorlaştırmaktadır. Bu reaksiyonlarda iyonik sıvılar kullanıldığında bu gibi problemler yaşanmamaktadır. Aslında iyonik sıvıların kendileri kerogeni (yosunlarda ve birçok odunsu maddelerde bulunan ve birçok çözücüde çözünmeyen organik madde karışımı) ve birçok polimeri çözebilen güçlü bir çözücüdür (Earle ve Seddon, 2000).

Raman, ^{27}Al NMR ve Kütle spektrumları, saf iyonik sıvıda $X(\text{AlCl}_3) < 0,5$ olduğunda ortamda sadece kloroaluminat (III) türü olduğunu göstermektedir. Bu gözlemler tek bileşik olarak [katyon][AlCl_4] (katyon= [emim]⁺ veya [n-bpy]⁺ (n-bpy = 1-butilpiridinyum)) oluştuğunu teyit eder. AlCl_3 , 0,5'ten büyük olduğunda [AlCl_4]⁻ ten başka [Al_2Cl_7]⁻ türlerde oluşmaya başlar. 0,66 olduğunda ise [$\text{Al}_3\text{Cl}_{10}$]⁻ gibi türünde oluştuğu görülmüştür. Açıkça bu, kloroaluminat (III) iyonik sıvıların kimyası, iyonik sıvının özel bileşimine bağlıdır (Welton, 1999).

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

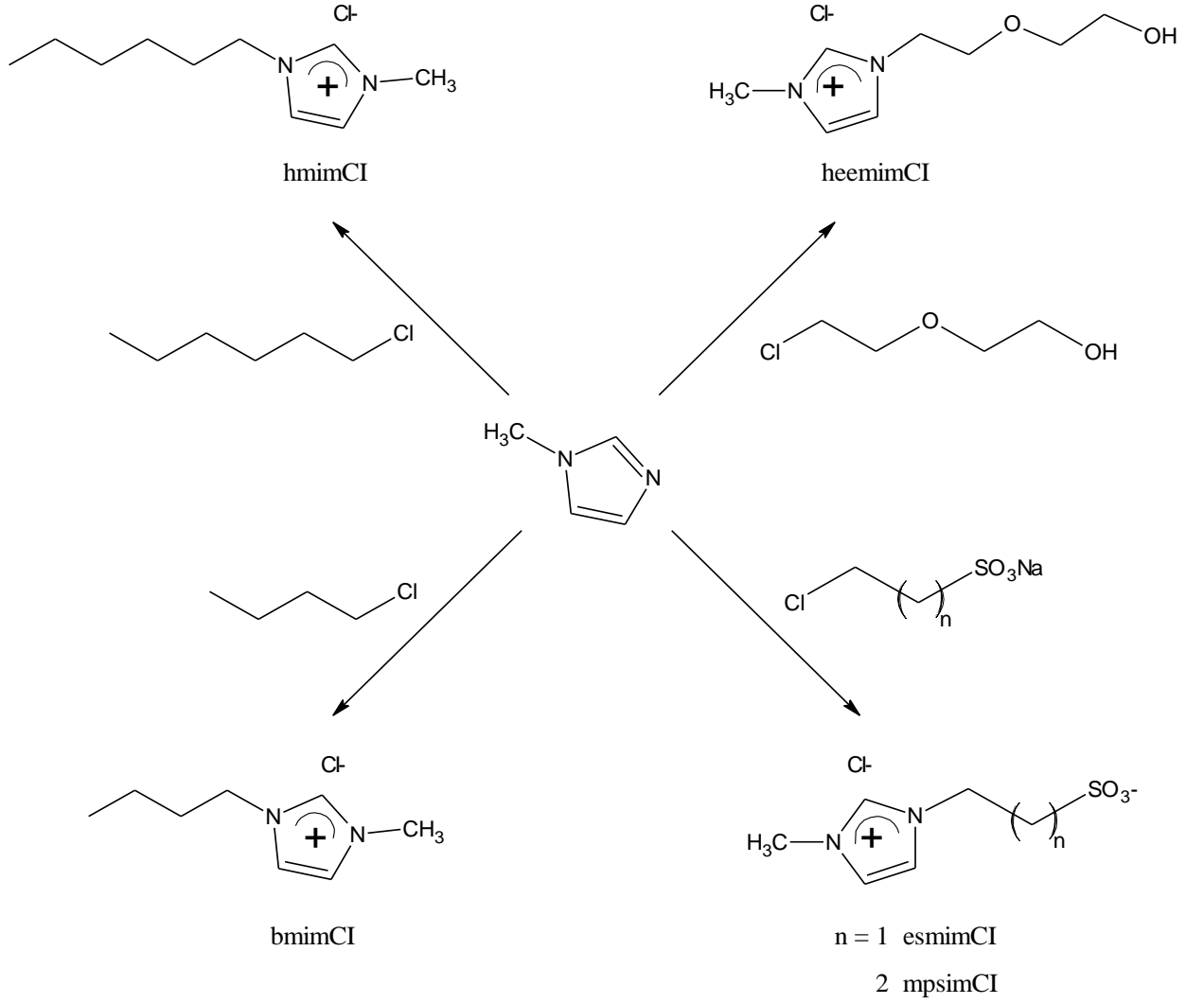
Kloroalüminat (III) iyonik sıvılar birçok reaksiyonda mükemmel katalizör ve çözücü olarak kullanılmaktadır. Bu iyonik sıvıların neme karşı aşırı duyarlı olmaları onların daima ya vakum altında veya inert bir ortamda kullanılmasını gerektirmektedir. Bu iyonik sıvılar birçok maddeyi çözdüklerinden reaksiyonda kullanılacak aletlerin seçilmesinde dikkatli davranmak gerekir. Cama bir etkisi

olmadığından güvenli bir şekilde cam kaplar kullanılabilir. Neme duyarlı olduklarından cam kapların temiz ve kuru olması gerekir (Welton, 1999).

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

2.3.3. Çift iyonik sıvıların genel hazırlanma yöntemleri:

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



Şekil 16. Bazı iyonik sıvıların sentezine örnekler

2.3.4. Çift iyonik sıvıların Organik Kimya Reaksiyonlarında Kullanılması

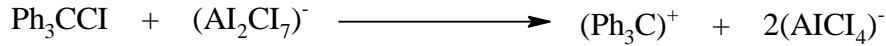
Bazı önemli reaksiyonlar;

- I. Friedel-Crafts reaksiyonu
- II. Olefin dimerizasyonu
- III. Parçalanma reaksiyonu
- IV. İndirgenme reaksiyonu

2.3.4.1. Friedel-Crafts reaksiyonu

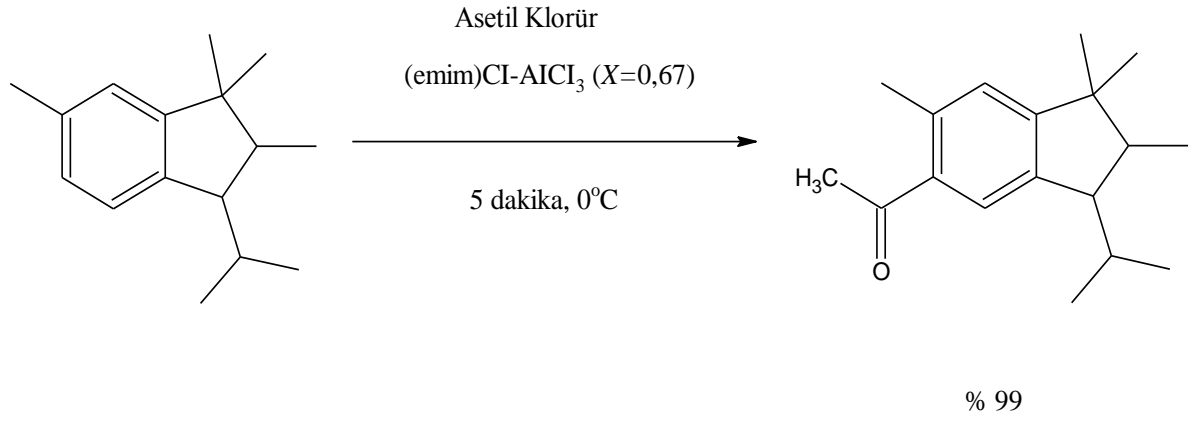
Lewis asidleri kullanılarak gerçekleştirilen bir reaksiyon olan Friedel-Crafts reaksiyonunda kloroaluminat (III) iyonik sıvıların kullanılmaları tesadüfi değildir. Bu reaksiyonda kullanılan $AlCl_3$ bileşiği neme karşı duyarlı ve birçok organik çözücüde çözünmez. Aksine kloroaluminat (III) iyonik sıvılar birçok aromatik bileşiği kendi bünyesinde çözerek bu reaksiyonda iyi bir ortam sağlar. Klasik sistemlerdeki gibi polialkilasyon, iyonik sıvıların kullanıldığı sistemlerde de oluşur. Polialkilasyon, aromatik bileşiklerin fazla miktarlarda kullanılmasıyla azaltılabilir fakat yok edilemez. Bazik iyonik sıvılar, alkilasyon ve açılasyon reaksiyonlarını meydana getirmek için yeterli katalitik aktivasyona sahip değildir (Welton, 1999).

Friedel-Crafts reaksiyonları meydana getirmek için, iyonik sıvılarda bir elektrofil oluşturabilmek gereklidir. Luer ve Bartak ılımlı asidik ($X(AlCl_3)= 0,52$) iyonik sıvılarda bile klorotrifenilmetanın parçalanması sonucu trifenilmetil katyonunun oluştuğunu gösterdiler (Welton, 1999).



Şekil 17. Trifenilmetil katyonunun oluşum reaksiyonu

Ticari olarak önemli olan birçok parfümün hammaddesi iyonik sıvılarda Friedel-Crafts açılasyon reaksiyonları ile sentezlenebilir. Traseolid (5-asetil-1,1,2,6-tetrametil-3-isopropil indan) [emim]-Cl- $AlCl_3$ ($X=0,67$) iyonik sıvısında yüksek verimle sentezlenir (Earle ve Seddon, 2000).



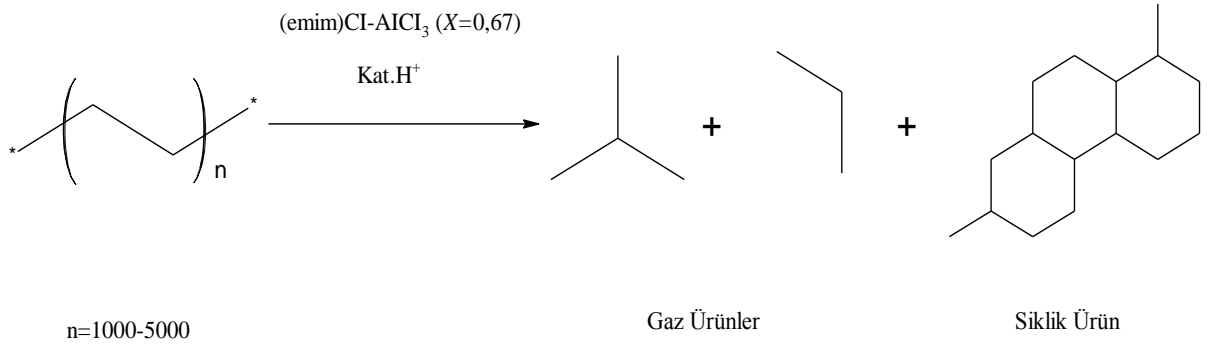
Şekil 18. Friedel-Crafts açılasyon reaksiyonu ile Traseolid (5-asetil-1,1,2,6-tetrametil-3-isopropil indan) sentezi

2.3.4.2. Olefin Dimerizasyonu

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

2.3.4.3. Parçalanma Reaksiyonları

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

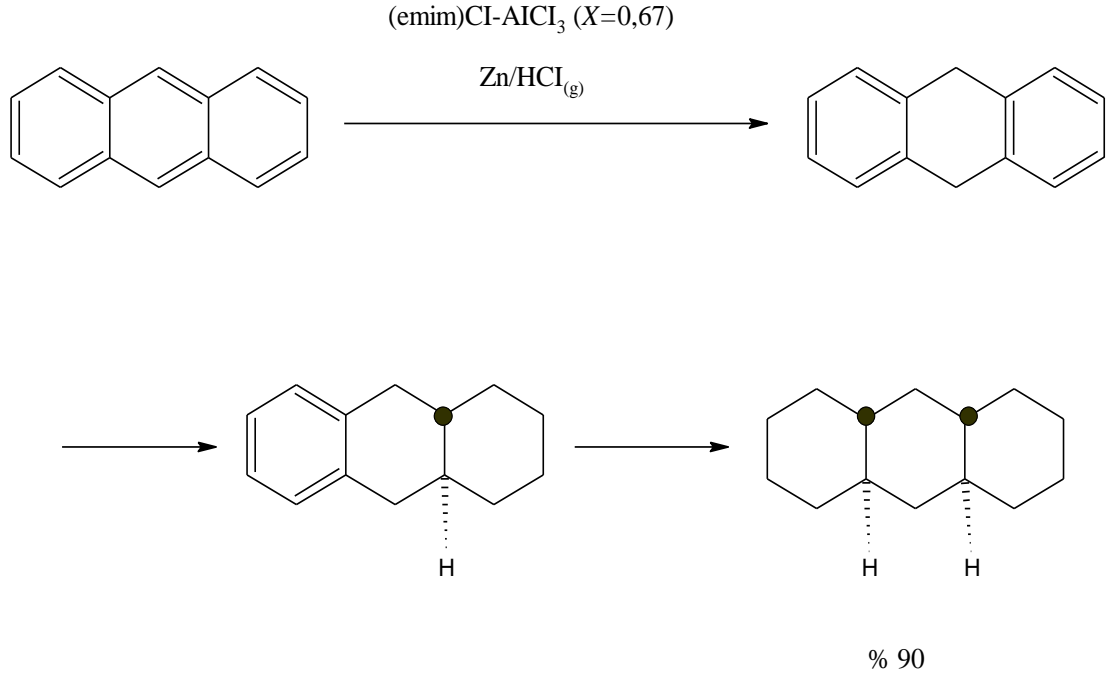


Şekil 19. Polietilenin parçalanma reaksiyonu

2.3.4.4. İndirgenme Reaksiyonları

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

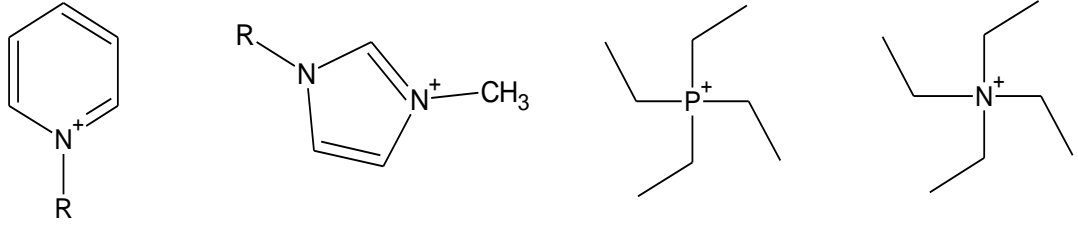
indirgenme reaksiyonu dikkatli izlenirse birçok ara ürün elde edilebilir ve kimyasal indirgenme reaksiyonlarının akışı belirlenebilir (Earle ve Seddon, 2000).



Şekil 20. Aromatik hidrokarbonlarda indirgenme reaksiyonu

2.3.5. Basit tuzlar (tek anyon ve katyondan oluşan tuzlar)

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



N-Alkilpiridinyum 1-Alkil-3-metilimidazolyum Tetraalkilfosfonyum Tetraalkilamonyum

Şekil 21. Çeşitli iyonik sıvıların yapısı

Araştırmaların çoğu 1,3-dialkilimidazoliyum kationuna temellenmiş olup 1-etil-3-metilimidazoliyum, 1-butil-3-metilimidazoliyum kationları öne çıkar. Anyon olarak en yaygın kullanılanlar poliatomik türlerdir. Örneğin; PF_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- (CF_3SO_2) $_2\text{N}^-$ gibi flor atomu içeren anyonlardır. Ayrıca NO_3^- , Br^- , Cl^- , CH_3COO^- gibi flor içermeyen anyonlarda kullanılmaktadır.

Birçok iyonik sıvı özel sentetik problemlerin çözümü için geliştirilmiştir. Yani kation veya anyonun yapısı değiştirilerek çok farklı özelliklere sahip bileşikler elde edilebilir. İyonik sıvıların bu özelliğinden dolayı bunlara ‘Tasarlanabilir (Dizayn edilebilir)’ çözücüler de denir. Kabaca bir tahmin yapacak olursak bu şekilde milyonlarca anyon ve kationun kombinasyonu tasarlanabilir. Erime noktası, viskozite, yoğunluk, çözünürlük, polarite, hidrofobiklik ve kimyasal ilgi gibi özellikler iyonların yapılarında yapılan basit değişiklikler ile değiştirilebilir. Örneğin, 1-alkil-3-metilimidazoliyum kationu değişik anyonlar ile iyonik sıvı oluşturmaktadır. Bu kationun, AlCl_3 ile karıştırılması ile elde edilen iyonik sıvı aşırı suya duyarlıdır. Ayrıca, PF_6^- anyonuna sahip olduğunda su ile karışmazken BF_4^- anyonuna sahip olduğunda ise su ile karışır (Gordon ve ark., 1998). Burada anyon seçimi iyonik sıvının polarite değişimine yol açmaktadır. Anyon çapının büyümesi, negatif yükün daha büyük bir alana yayılması ve polaritenin azalması demektir (Restolho, 2009). 1-alkil-3-metilimidazoliyum tuzlarının viskozitesi, anyonun doğasına bağlı olarak ve dallı alkil zinciri kullanarak azaltılır. Viskozite $\text{Cl}^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^- > \text{NO}_3^- \sim \text{NTF}_2^-$ sırasında azalır (Jain ve ark., 2005).

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

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

Basit iyonik sıvıların birçoğu hem havaya hem de neme karşı kararlıdır ve hatta bazıları hidrofobiktir. Bu iyonik sıvılar, halojenoaluminat (III) iyonik sıvılar gibi kolayca hidroliz olmamalarına rağmen birçok amonyum ve imidazoliyum tuzları hidroskopiktir ve kullanmak için kaplarının ağzı açıldığında bile nem çekerler. Bu problemin derecesi iyonik sıvının nerede kullanılacağına bağlıdır. Örneğin, katalizör olarak kullanılan iyonik sıvılar reaksiyon ortamında bulunan en küçük su miktarlarında bile deaktive olurlar. Her şeye rağmen bu iyonik sıvılar halojenoalüminat (III) sistemlerinden çok daha kolay kullanılırlar ve araştırmacılar için yeni kapılar açarlar. [emim][NO₃], [EtNH₃][NO₃] ve [emim][ClO₄] gibi iyonik sıvılar son zamanlarda dikkat çeken bileşiklerdir. Organik nitratlar ve perkloratlar

özellikle kuru olduklarında potansiyel patlayıcı oldukları göz önüne alındığında bunlarla çalışıldığında dikkatli olunmalıdır. Fakat şimdiye kadar bir problem bildirilmemiştir (Welton, 1999).

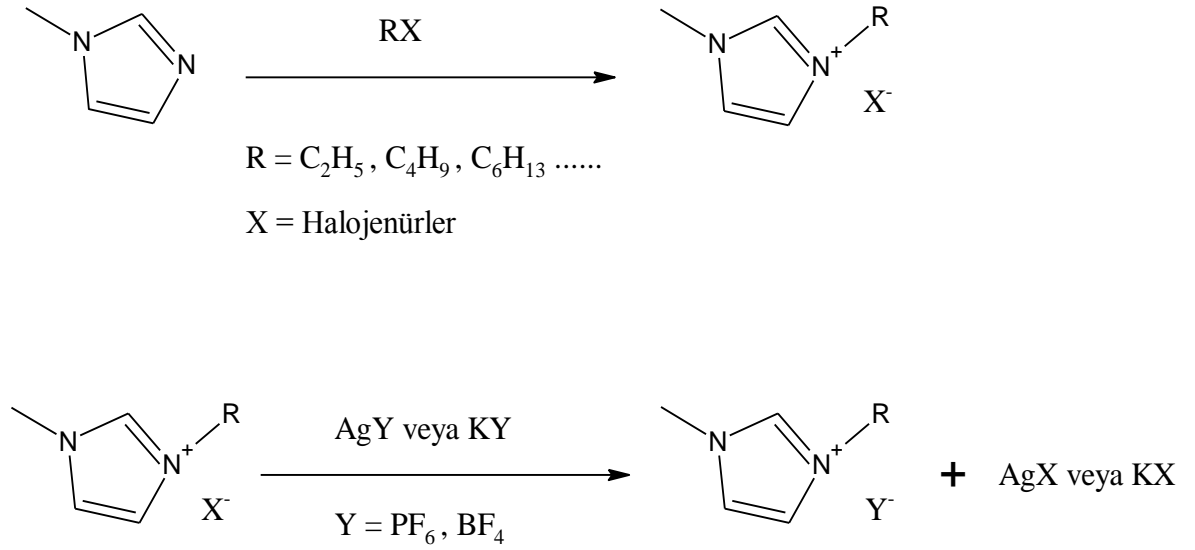
2.3.6. Basit iyonik tuzların genel hazırlanma yöntemleri:

Basit iyonik sıvıların hazırlanmasında iki yöntem kullanılır;

- Alkilamonyum halojenürlerin, 1. grup metalleri özellikle gümüş veya potasyum tuzları ile vermiş olduğu yer değiştirme reaksiyonu
- Asit-baz nötralizasyon reaksiyonları

2.3.6.1. Yer değiştirme Reaksiyonları

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

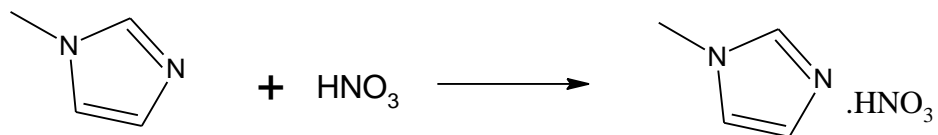


Şekil 22. Yer değiştirme reaksiyonunun genel gösterimi

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

2.3.6.2. Asit-baz nötralizasyon reaksiyonları

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



Şekil 23. Asit-baz nötralizasyon reaksiyonu

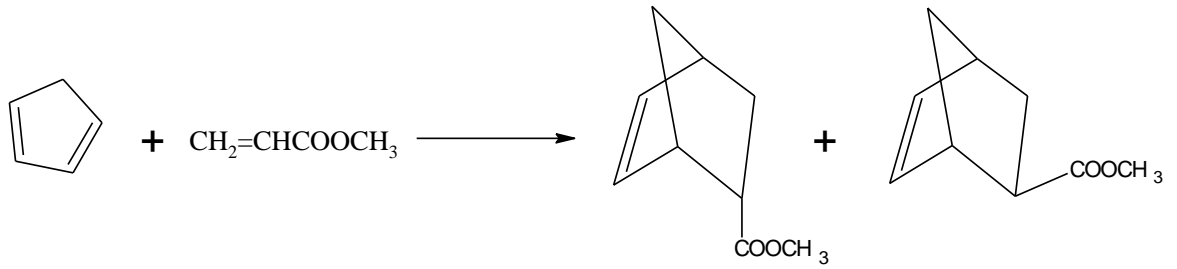
2.3.7. Basit Tuzların Organik Kimya Reaksiyonlarında Kullanılması

Kloro alüminat (III) iyonik sıvılar birçok reaksiyonda mükemmel katalizör ve çözücü olarak kullanılmaktadır. Fakat iyonik sıvının ürünlerden tamamen ayrılması sırasında heteroatom içeren ürünlerin ayrılma zorluğu ve nem duyarlılığı onların kullanımını sınırlamaktadır. İyonik sıvılarda kimyasal reaksiyonları geliştirmek ve işlemlerin gücünü arttırmak için suya kararlı iyonik sıvıların sentezi gitgide önem kazanmaya başlamıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda birçok suya kararlı iyonik sıvı bulunmuştur ama bunlar, alkanlar ve toluen gibi alkilenmiş aromatik bileşikler hariç birçok organik çözücülerde kolayca çözünürler. 1-bütül-3-metil-imidazolyum, nonpolar çözücü (alkanlar) ve su ile üçlü faz sistemi oluşturan iyonik bir sıvıdır. Bu çok fazlı davranış temiz sentezler için önemli bir özelliktir. Geçiş metal katalizörlerinin iyonik sıvılarda çözünebilir olmaları, onların reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılması demektir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra ortama katılan su veya organik çözücü bir faz oluşturur. Çözücü fazında ürün veya yan ürünler bulunurken iyonik sıvıda katalizör bulunmaktadır. Bu işlem sayesinde hem pahalı liganlı katalizörler veya değerli metal katalizörleri hem de iyonik sıvılar geri kazanılırlar ve başka reaksiyonlarda tekrar kullanılabilirler. Elde edilen ürünler uçucu özelliğe sahipse ekstraksiyon işlemine alternatif bir yöntem olarak destilasyon da kullanılabilir. Uçucu maddeler bu sayede iyonik sıvı ve katalizörlerden ayrılabilir. Burada iyonik sıvının buhar basıncının çok düşük olmasından faydalanılır ve iyonik sıvıda bir kayıp olmaz. Ayrıca süper kritik çözücüler ile ekstraksiyon da mevcuttur. [bmim][BF₆] iyonik sıvısında çözülmüş halde bulunan naftalin süper kritik karbondioksit ile ekstrakte edilebilir (Earle ve Seddon, 2000). Bu tip iyonik sıvılar, kloroalüminat (III) iyonik sıvılar gibi birçok reaksiyonda kullanılmaktadır.

- I. Diels-Alder reaksiyonları
- II. Sodyum β-naftoksidin alkilasyonu
- III. Heck reaksiyonları
- IV. Bütadien dimerleşmesi
- V. Michael katılma reaksiyonları

2.3.7.1. Diels-Alder Reaksiyonları

Diels-Alders siklokatılma reaksiyonları organik kimyada halkalı bileşikleri elde etmek için çok kullanılan bir reaksiyondur. Çözücü ortamı olan suya, alternatif olması açısından son zamanlarda iyonik sıvılar reaksiyon ortamı olarak kullanılmaktadır. İlk çalışma etilamonyum nitrat $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ da metil vinil keton ve metil akrilat ile siklopentadienin reaksiyonudur. Reaksiyonda, endo ürün daha fazla olduğu ve nonpolar organik çözücülerle karıştırıldığında daha hızlı bir reaksiyon verdiği gözlenmiştir. Artan hız ve seçicilik sudaki kadar büyük olmamasına rağmen iyonik sıvılar neme duyarlı başlangıç maddeleri için avantajlara sahiptirler (Welton, 1999).

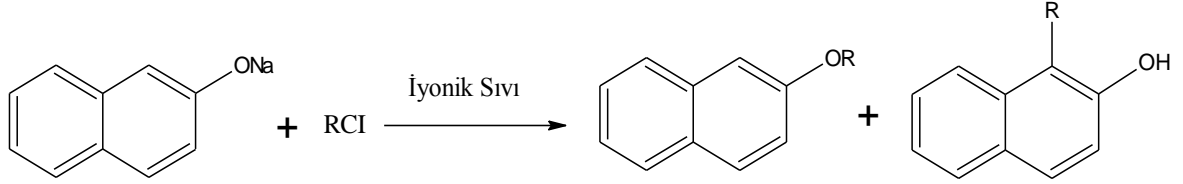


Şekil 24. Diels-Alder reaksiyonu

2.3.7.2. Sodyum β -naftoksidin alkilasyonu

Erimiş fosfonyum ve amonyum halojenürlerde (yaklaşık 110°C 'lik sıcaklıkta eriyen) sodyum 2-naftolatın reaksiyonu, karbona karşı oksijen alkilasyonu klasik organik çözücüler ile yapılan reaksiyonlar karşılaştırılmıştır. Reaksiyonda bölgesel seçicilik, 2-naftolün karışıt iyonun doğasına ve çözücü ortamına göre değiştiği gözlenmiştir. Dipolar aprotik çözücülerde, O-alkilasyon tercih edilir. 1-Etil-3-metilimidazoliyum bromür $[\text{emim}]\text{Br}$, tetrabutylfosfonyum bromür (Bu_4PBr), tetrabutylamonyum bromür (Bu_4NBr) ve tetrabutylfosfonyum triklorür (Bu_4PCl_3) çözücü olarak kullanıldığında O-alkilasyon ürünlerin daha fazla olması ile reaksiyonun gerçekleştiği görülmüştür (Şekil 25). ^1H ve ^{31}P NMR ile yapılan

analizler iyonik sıvıların reaksiyon esnasında bir değişikliğe uğramadığı ve tekrar kullanılarak aynı neticelerin elde edildiği gözlenmiştir (Welton, 1999).



Şekil 25. Sodyum β -naftoksidin alkilasyonu

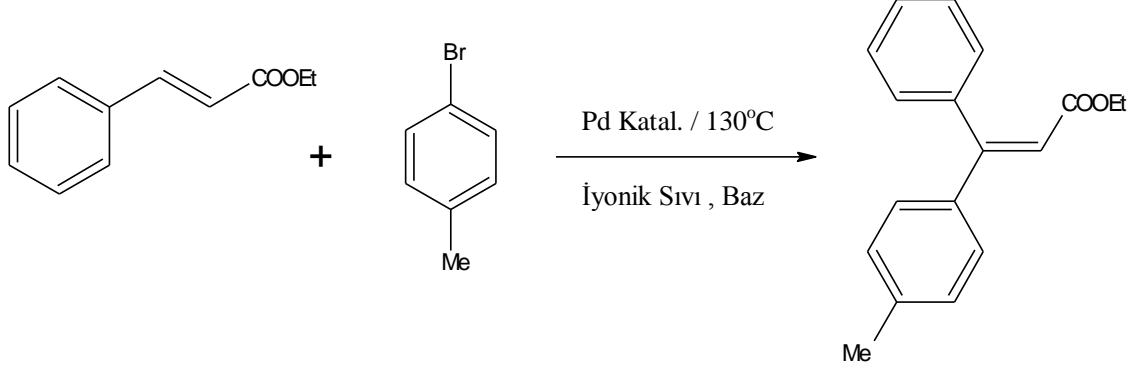
2.3.7.3. Heck reaksiyonları

Heck reaksiyonları, Paladyum (0) katalizli alkenler ile aril halojenürlerin kenetlenmesini sağlayan reaksiyonlardır. PdCl_2 'ün katalizör ve trietilamin veya sodyumbikarbonatın baz olarak kullanıldığı Heck reaksiyonu [bmim][PF₆] veya N-hekzilpiridinyumhekzaflorofosfat içinde yapılmıştır. Katalizörün iyonik sıvıda iyi çözünmesi nonpolar bir organik çözücü yardımı ile ürünün ortamdan alınmasına olanak sağlar. Su ilave edilirse üç fazlı bir sistem oluşur ve reaksiyonda oluşan tuz (Et_3NHBr) sulu faza geçer. İmidazoliyum iyonik sıvıları, piridinyum tuzları ile karşılaştırıldığında daha iyi katalitik aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. Burada imidazoliyum iyonik sıvısının paladyum-karben kompleksi vermesinin önemi büyüktür. Bu kompleks, katalizör kaynağı varlığında [bmim][Br]'ün imidazoliyum katyonundan bir proton çıkarılması ile oluşmaktadır

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

Ligand-Paladyum sistemlerinde de iyonik sıvılar kullanılır. Yüksek erime noktalı alkil amonyum tetrafloroborat, su veya toluen ile ikili faz sistemi ile iyi bir reaksiyon ortamı oluşturur. Bu metot, organik maddelerin çözünmesini, ürünlerin

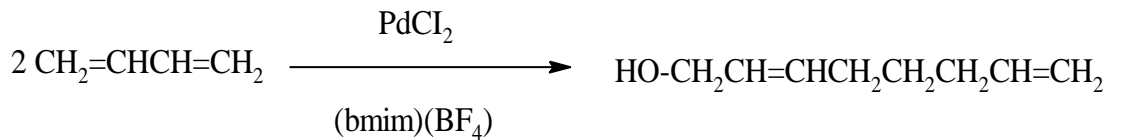
ayrılmasını ve reaksiyonun kolay durdurulmasını sağlar. Ayrıca reaksiyon ortamı başka bir reaksiyon için tekrar kullanılabilir (Jain ve ark., 2005).



Şekil 26. Heck reaksiyonları

2.3.7.4. Bütadien dimerleşmesi

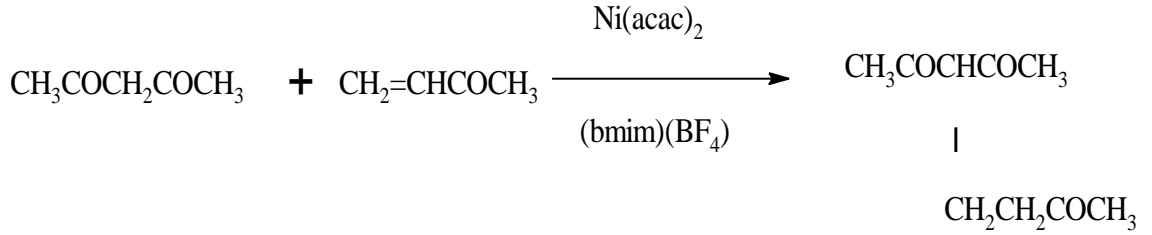
[bmim][BF₄] veya [bmim][PF₆] iyonik sıvılarda Paladyum diklorür, asetat ve asetil asetonat, bütadienin hidrodimerizasyonunda kullanılmıştır. Bu reaksiyonda temel ürün okta-2,7-dien-1-ol ve yan ürün olarak 1,3,6- oktatrien elde edilmektedir. Reaksiyon karışımı, reaksiyon şartlarında (70 °C'de) homojendir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



Şekil 27. Bütadien dimerleşmesi

2.3.7.5. Michael katılma reaksiyonları

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



Şekil 28. Michael katılma reaksiyonları

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

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

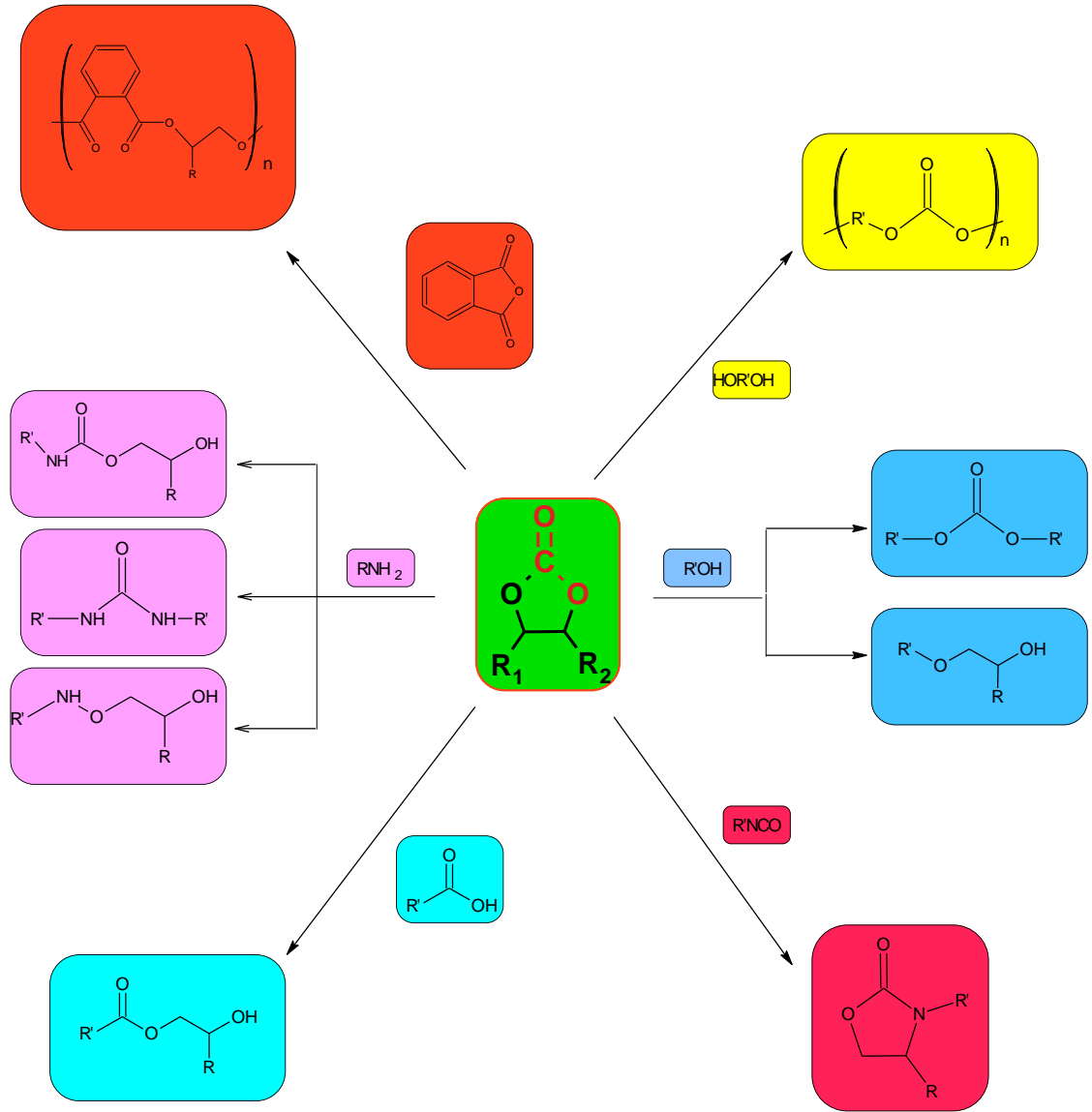
2.4. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümü.

Halkalı karbonatlar temizlikte, kozmetikte ve kişisel bakım malzemelerinde aprotik çözücü olarak, lityum pillerinde elektrolit olarak, dizel motorlarda oktan sayısını artırıcı katkı malzemesi olarak, ecza ve zirai ilaç üretiminde ara ürün olarak, reçinelerde, endüstriyel önemi olan kimyasalların ve polikarbonatların sentezi gibi birçok alanda kullanılmaktadır.



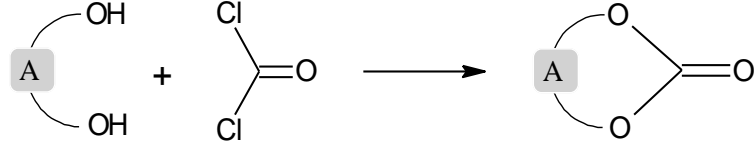
Şekil 29. Halkalı Karbonatların Kullanım Alanları

Halkalı karbonatlardan çıkılarak, ekonomik değere sahip bazı değerli ürünleri elde etmek mümkündür (Şekil 30).



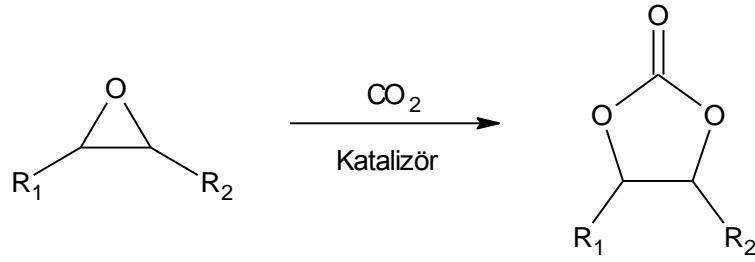
Şekil 30. Halkalı karbonatlardan çıkılarak hazırlanan bazı bileşikler.

Halkalı karbonatlar endüstride toksik bir gaz olan fosgenle diollerin etkileştirilmesi sonucu da elde edilmektedir (Şekil 31).

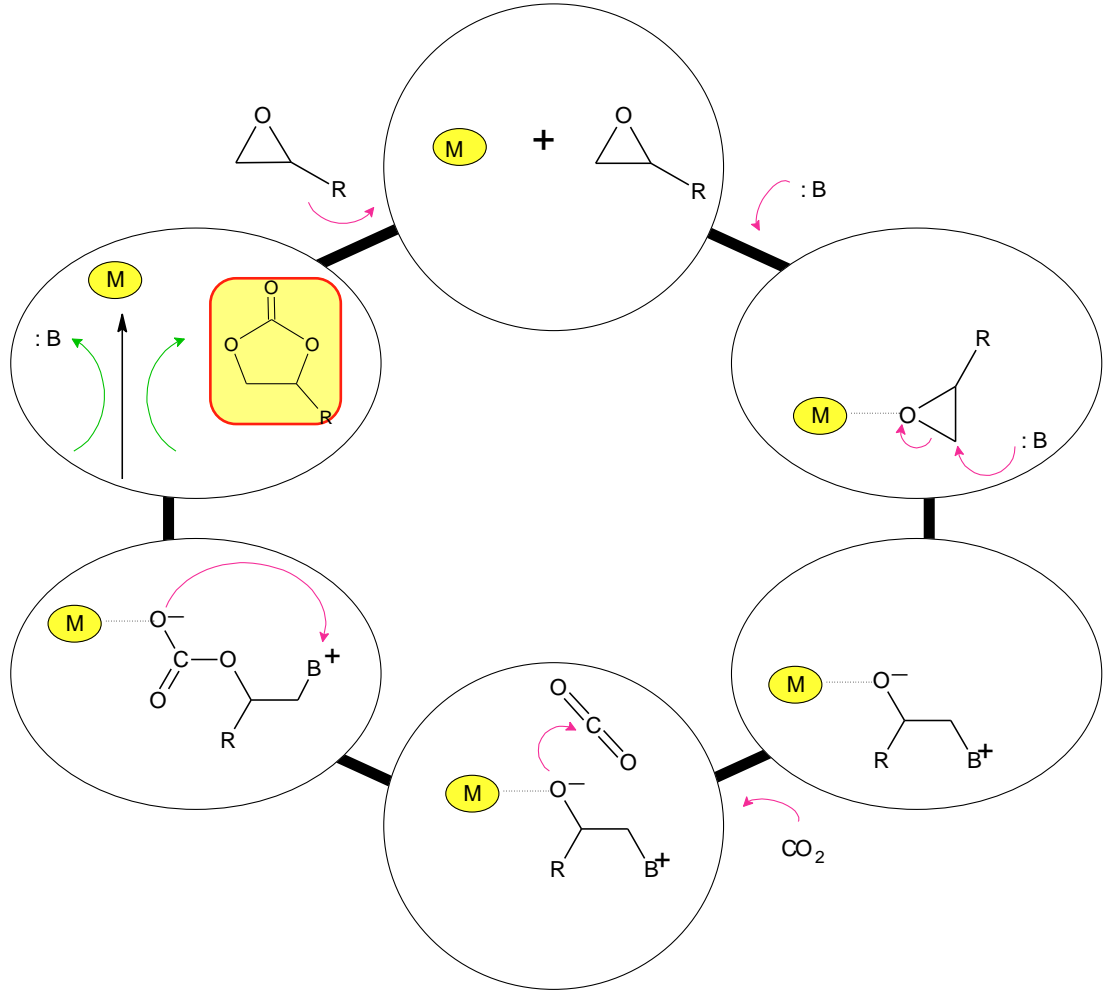


Şekil 31. Sanayide halkalı karbonatların üretimi için izlenen yol: A= etilen, propilen gibi bağlayıcı grupları gösterir.

Oysa aynı ürün katalizör yardımıyla karbon dioksit gibi ucuz, bol ve toksik olmayan bir karbon kaynağı (CO₂) kullanarak elde edilebilir (Şekil 32).



Şekil 32. Halkalı karbonatın karbon dioksit üzerinden sentezi.



Şekil 33. Önerilen halkalı karbonat oluşum mekanizması. Burada M bir katalizörü, B ise Lewis asidini (yardımcı katalizör) gösterir.

DMAP, NEt_3 , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, CH_3CN ve PPh_3 gibi Lewis bazları katalitik çevrim için yardımcı katalizör olarak gereklidir (Şekil 33). Metal merkezi (Lewis asidi) ve Lewis bazı birlikte çalışarak epoksit halkasını açar ve karbon dioksitle bir halka açılma ve tekrar halkalaşma sonucu söz konusu halkalı karbonat oluşur (Shen, 2003; Field, 2002).

Tepkime sıcaklığı, basınç, süre, epoksit, kullanılan katalizör ve yardımcı katalizör oluşan halkalı karbonatın verim ve seçiciliğini etkilemektedir. Darensbourg ve diğer araştırmacılar karbon dioksit ve epoksitlerin eşleşmesiyle tepkime koşullarına

bağlı olarak monomerik veya polimerik (Şekil 33) organik karbonatlar elde edilebilebileceğini göstermişlerdir (Darensbourg, 2009; Paddock, 2001).

3.MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda beherler, soğutucular, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, büretler, geri soğutucular, Schlenk ve balonlar.
- Manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Soğutucu olarak su buz banyosu, buzdolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için termometre.
- Isıtma için; su banyoları ve yağ banyosu.
- Azot gazı.
- CO₂ gazı.
- Argon gazı.

Havanın nemi ve oksijenine karşı hassas olan bileşiklere ilişkin deneyler inert atmosferde standart Schlenk tekniğine uygun şekilde yapılmıştır. Bu nedenle tepkimede kullanılan özel cam malzemeler, deneyden önce vakum altında ısıtılarak içerisindeki nem ve oksijen uzaklaştırıldıktan sonra kuru argon gazı ile doldurulmuştur.

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

- 2-2-(piridil) benzimidazol, 1-(bromometil)-2,3,4,5,6-pentametilbenzen, 2-(bromometil)-1,3,5-trimetilbenzen, 1,2-bis(bromometil)benzen, 2,4-bis(bromometil)-1,3,5-trimetilbenzen, 1,4-bis(bromometil)-2,3,5,6-tetrametilbenzen, NaH, KOH.
- Hekzan, Toluen, Diklorometan (DCM), Tetrahidrofuran (THF), Etanol (EtOH), Metanol (MeOH), İzopropilalkol (İPA), Dimetilsülfoksit (DMSO), Kloroform (CHCl₃), N,N-dimetilformamit (DMF), Aseton

- NaI, NaPF₆, N-metil imidazolyum,1-bromobütan.
- Epoksitler: Epoksibütan, Epiklorhidrin, Propilenoksit, Stirenoksit, siklohekzen oksit, 1,2-Epoksisiklododekan ve 4-Vinil-1-Siklohekzen-1,2-Epoksit.
- Bazlar: DMAP (dimetilaminopiridin), trietilamin, trifenilfosfin ve pridin.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

- **¹H NMR:** VARIAN 400 MHz ve BRUKER 300 MHz Ultrashield TM NMR Spektrometre İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **¹³C NMR:** VARIAN 400 MHz ve BRUKER 300 MHz Ultrashield TM NMR Spektrometre İnönü Üniversitesi Bilimsel ve Teknolojik araştırma Merkezi Analiz Laboratuvarı.
- **FT-IR:** Perkin-Elmer spektrum RXI FT-IR spektrometre.
- **Elemental Analiz:** TÜBİTAK Microlaboratuvarında CHNS-932 (LECO) cihazında tayin edildi.
- **UV-Vis Spektrometresi:** Perkin Emler Lambda 25 UV-Vis Spektrofotometre.
- **Erime Noktası Tayin Cihazı:** Stuart Scientific SMP3 Melting Point Apparatus.
- **Reaktör:** PARR 4591 25 mL Paslanmaz Çelik Basınç Reaktörü (otoklav)
- **Gaz Kromatografisi:** Agilent 7820A model Gaz Kromatografisi tekniği kullanılarak ölçüldü.
- **Hassas Terazisi:** AND GR 200.
- **Etüv:** AKDEMİR SA 120.

3.2. Yöntem

3.2.1. İyonik sıvıların sentezi

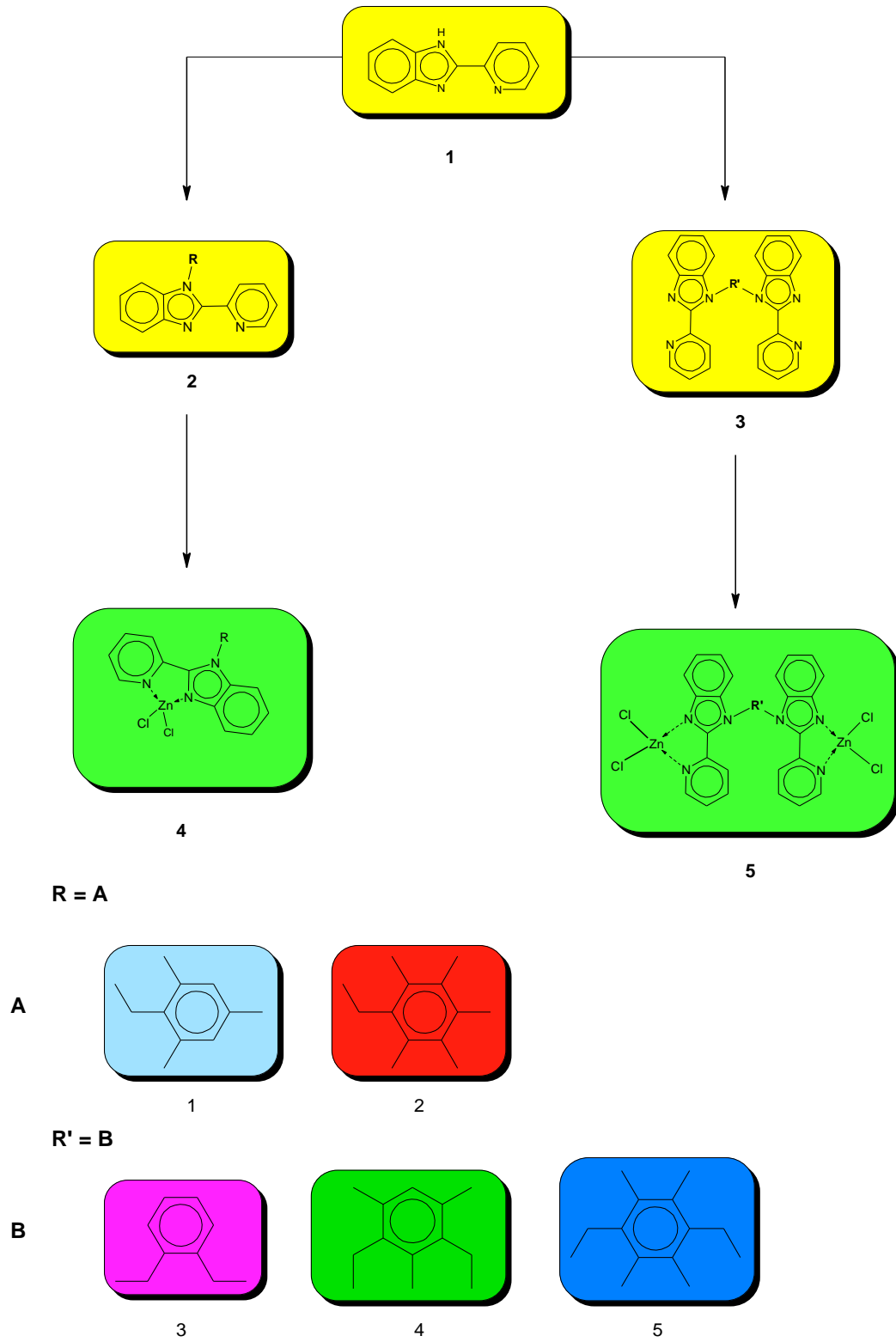
Bu çalışmada **(bmim)I** ve **(bmim)PF₆** bileşikleri literatürde belirtildiği üzere hazırlandı ve yapıları karakterize edildi (TAŞÇI, 2011). Bu maddelerin NMR değerleri literatür ile uyumlu olduğundan NMR sonuçları tekrar sunulmadı.

3.2.2. Katalitik Çalışmalar

Karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde yapılan çalışmalar Parr 4591 model otoklav reaktörü içerisinde gerçekleştirildi. 25 mL'lik çelik reaktör içerisine, eğer metal kompleks kullanılmışsa 4.5×10^{-5} mol katalizör üzerine 9×10^{-5} mol DMAP (dimetilaminopiridin), 4.5×10^{-5} mol iyonik sıvı ve 4.5×10^{-2} mol epoksit eklenerek reaktör bağlantıları yapıldı. Daha sonra reaktör içerisinden 2 dakika boyunca karbon dioksit gazı geçirildi. Reaktör istenilen sıcaklık ve basınç değerlerinde ayarlanarak belirlenen sürelerde reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda reaktörün sıcaklığı buz banyosu ile 5-10 °C'ye kadar soğutuldu ve bu sıcaklık aralığında basınç reaktör içerisindeki gazın yavaşça boşaltılması ile düşürüldü. Tepkime karışımından alınan numunenin verimi Agilent 7820A model Gaz Kromatografisi (GC) tekniği kullanılarak ölçüldü.

3.2.3. Mono NN tipi Ligantların ve Komplekslerin Sentezi

Bu bileşiklerden **2A₁** nolu bileşik literatürde (SAHİN, 2009) belirtildiği üzere hazırlandı ve yapıları karakterize edildi. Bu maddelerin NMR değerleri literatür ile uyumlu olduğundan NMR sonuçları tekrar sunulmadı.

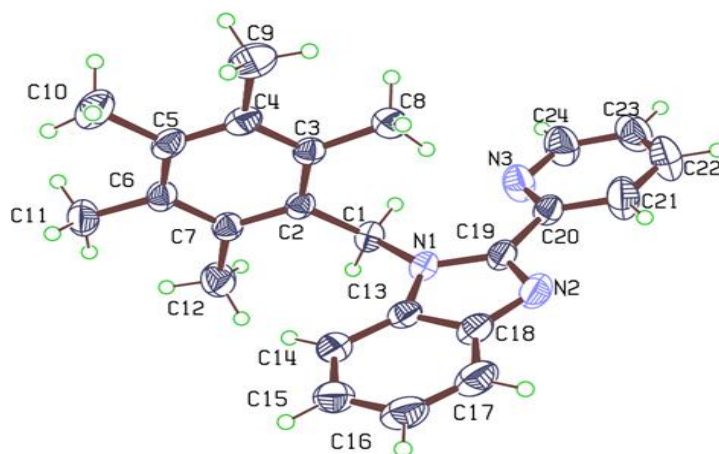


R , R' = alkilik veya aromatik substitüentler

Şekil 34. Sentezlenen kompleks ve ligantlar.

3.2.3.1. Mono NN tipi 2A₂ ligandı sentezi

NaH (398 mg, 11.0 mmol (%60))'ün mineral yağı iki kez kuru hekzanla yıkayıp kanula yöntemi ile havasız ortamda süzülerek giderildi. Üzerine 2-piridilbenzimidazol (1.95 g, 10.0 mmol) ve kuru Toluen (30 mL) eklendi. Karışım 3 saat oda sıcaklığında, sonra 24 saat 90 °C'de karıştırıldı. Karışım bu sıcaklıkta iken şiddetli gaz çıkışı gerçekleşti (H_{2(g)}↑). Karışım oda sıcaklığına soğutulduktan sonra 2,3,4,5,6-pentametilbenzil bromür (2.45 g, 10.0 mmol) eklendi. Karışım tekrar ısıtılarak 24 saat 90 °C'de karıştırıldı. Çözücünün tamamı vakum uygulanarak ortamdan uzaklaştırıldı. Ürün CH₂Cl₂ (50 ML) ile çözüldü, kanula ile süzülerek ortamda oluşan ve reaksiyon girmeyen tuzlardan uzaklaştırıldı. CH₂Cl₂ vakumda 15 mL kalana kadar uzaklaştırıldı, üzerine hekzan ilave edilerek çöktürüldü, süzüldü ve ürün vakumda kurutuldu. Beyaz renkli ürün CH₂Cl₂ / hekzan (1/3) fazında kristallendirildi. Elementel analiz (%):C₂₄H₂₅N₃; hesaplanan (%) C =81.09; H = 7.09; N = 11.82; bulunan (%) C = 80.56; H = 7.91; N = 11,53. e.n.: 143-145 °C. Verim: % 82. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 1.26 (s, 6H, *o*-(CH₃)₂); 1.36(s, 6H, *m*-(CH₃)₂); 2.13-2.20 (s, 3H, *p*-CH₃); 5.50 (s, 2H, N-CH₂); 6.86 (s, 1H, Ar-CH); 7.11 (s, 1H, Ar-CH); 7.26 (s, 1H, Ar-CH); 7.35 (s, 1H, Ar-CH); 7.49 (s, 1H, Ar-CH); 8.46 (s, 1H, Ar-CH); 10.19 (s, 2H, Ar-CH). ¹³C NMR (100.56 MHz, CDCl₃, δ ppm):17.0; 17.4; 29.6; 31.7; 34.4; 35.2; 48.7; 49.3; 56.2; 117.9; 121.2; 122.4; 125.5; 126.5; 133.8; 134.0; 137.5; 140.7; 158.0; 167.9.

Şekil 35. 2A₂ bileşiğinin X-RAY kristal yapısıÇizelge 1. 2A₂ bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (°).

N ₁ -C ₇	1.380(2)	N ₃ -C ₂₀	1.333(3)
N ₁ -C ₆	1.474(2)	N ₂ -C ₇	1.316(2)
N ₃ -C ₈	1.327(2)	C ₃ -C ₄	1.406(2)
C ₂ -C ₃	1.399(3)	C ₁₀ -C ₁₁	1.362(3)
C ₄ -C ₅	1.407(2)		
C ₇ -N ₁ -C ₆	130.00(14)	N ₂ -C ₁₉ -C ₁₈	129.76(18)
H ₂₅ -C ₁ -H ₁	109.5	C ₁₈ -C ₁₉ -C ₁₄	119.93(18)
C ₃ -C ₄ -C ₅	119.66(15)	N ₃ -C ₂₀ -C ₁₁	124.5(2)
N ₁ -C ₆ -C ₅	113.76(13)	N ₂ -C ₁₉ -C ₁₄	110.31(16)
N ₃ -C ₈ -C ₇	120.80(15)	C ₁₂ -C ₁₃ -C ₅	120.07(14)
C ₉ -C ₈ -C ₇	117.91(17)	C ₁₆ -C ₁₅ -C ₁₄	116.94(17)
C ₁₃ -C ₁₂ -C ₂	120.36(15)	N ₁ -C ₁₄ -C ₁₉	105.60(14)
N ₁ -C ₁₄ -C ₁₅	132.67(16)	C ₂ -C ₁₂ -C ₂₄	119.92(16)

3.2.3.2. Mono NN tipi 4A₁-Zn kompleksi sentezi

ZnCl₂ (136 mg, 1mmol) THF (15mL) içerisindeki çözeltisine 1-(2,4,6-trimetilbenzil)-2-(2-piridil)benzimidazol (327 mg, 1mmol) ligandı havaya hassas

olarak eklendi. Karışım 65 °C’ de karıştırıldı. 12 saat sonra beyaz madde çöktü. Karışıma hekzan (25 mL) ilavesi yapıldı. Beyaz renkli madde kanula ile süzülerek çözelti ortamından ayrıldı. Ürün; CH₂Cl₂ / pentan difüzyon sisteminde kristallendirildi. Elementel analiz: C₂₂H₂₁Cl₂ZnN₃, hesaplanan (%) C = 56.98; H = 4.56; N = 9.06; bulunan (%) C = 56.03; H = 4.02; N = 9.53. Verim % = 81, e.n: 274 °C: ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm): 2.11 (s, 6H, *o*-(CH₃)₂); 2.32 (s, 3H, *p*-CH₃); 5.8 (s, 2H, N-CH₂); 6.61 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, Ar-CH); 6.92 (s, 2H, Ar-CH); 7.20-7.16 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-CH); 7.40-7.36 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, Ar-CH); 7.75-7.72 (t, *J* = 5.8 Hz, 1H, Ar-CH); 7.94 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-CH); 8.24-8.14 (m, 2H, Ar-CH); 8.92 (d, *J* = 4,4 Hz, 1H, Ar-CH). ¹³C NMR (100,56 MHz, CDCl₃, δ ppm): 21.2; 22.3; 47.9; 126.1; 129.9; 130.5; 132.2; 137.5; 137.8; 139.7; 139.8; 145.7; 151.2.

3.2.3.3. Mono NN tipi 4A₂-Zn kompleksi sentezi

ZnCl₂ (136 mg, 1mmol) THF (15mL) içerisindeki çözeltisine 1-(2,3,4,5,6-pentametilbenzil)-2-(2-piridil)benzimidazol (355 mg, 1mmol) ligandı havaya hassas olarak eklendi. Karışım 65 °C’ de karıştırıldı. 24 saat sonra beyaz madde çöktü. Karışıma hekzan (30 mL) ilavesi yapıldı. Beyaz renkli madde kanula ile süzülerek çözelti ortamından ayrıldı. Ürün; CH₂Cl₂ / pentan difüzyon sisteminde kristallendirildi. Elementel analiz: C₂₄H₂₅Cl₂ZnN₃, hesaplanan (%); (C = 58,62; H = 5,12; N = 8,54; bulunan (%) C = 59,02; H = 5,54; N = 8,01. Verim %87=, e.n: 169-171 °C, ¹H NMR (400 MHz, DMSO_{d6}, δ ppm): 2.07 (s, 6H, *o*-(CH₃)₂); 2.11 (s, 6H, *m*-(CH₃)₂); 2.16 (s, 3H, *p*-CH₂); 6.19 (s, 2H, N-CH₂); 6.67 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-CH); 6.96-7.00 (m, 1H, Ar-CH); 7.10 -7.14(m, 1H, Ar-CH); 7.51–7.54 (m, 1H, Ar-CH); 7.68 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-CH); 7.98-8.02 (m, 1H, Ar-CH); 8.27 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, Ar-CH); 8.75 (d, *J* = 4.4 Hz, 1H, Ar-CH). ¹³C NMR(100.56 MHz, DMSO_{d6}, δ ppm): 17.1; 17.3; 17.6; 47.3; 112,4; 120,2; 122.7; 123.8; 125.6; 130.1; 133.0; 133.5; 135.1; 136.7; 149.3; 150.9.

3.2.4. Di NN tipi Ligantların ve Komplekslerin Sentezi

3.2.4.1. Di NN tipi 3B₃ ligandı sentezi

İnert ortamda 2-(2-piridil)benzimidazol (500 mg, 2,6mmol)'un Toluen (10mL) içerisindeki çözeltisine KOH (143 mg, 2,6mmol) eklendi ve 24 saat 95 °C de karıştırıldı. Reaksiyon ortamına 1,2-bis(bromometil)benzen (**B₃**) (338 mg, 1,3mmol) eklendi. 24 saat daha 95 °C de karıştırıldı, karışımın rengi koyu kahverengi oldu. Toluen vakumda 3 mL'ye kadar deriştirildi, hekzanla çöktürüldü. Karışıma CH₂Cl₂ ilavesi yapıldı ve süzüldü, çözücü deriştirildi. Hekzan ilavesi yapılarak çökme tamamlandı. 2 kez pentan ile yıkandı. Daha sonra vakum ile kurutuldu. Elementel analiz (%): C₃₂H₂₄N₆; C = 78,03; H = 4,91 N = 17,06. Verim % = 84 E.n: 183-190 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm); 6.40 (s, 4H, N-CH₂); 6.69-6.67 (m, 2H, Ar-CH); 7.00-7.03 (m, 2H, Ar-CH); 7.21-7.37 (m, 8H, Ar-CH); 7.79-7.84(m, 2H, Ar-CH); 7.91 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H, Ar-CH); 8.47 - 8.50 (t, *J* = 6.2 Hz, 4H, Ar-CH). ¹³C NMR(100.56 MHz, CDCl₃, δ ppm): 47.1; 111.0; 120,5; 123,3; 124.0; 124.2; 125.0; 126.5; 127.8; 134.5; 137.1; 137.2; 142.9; 148.7; 150.1; 150.6.

3.2.4.2. Di NN tipi 3B₄ ligandı sentezi

İnert ortamda 2-(2-piridil)benzimidazol (1000 mg, 5mmol)'un Toluen (30mL) içerisindeki çözeltisine KOH (316 mg, 5mmol) eklendi ve 2 gün 95 °C de karıştırıldı. Ortama 2,4-bis(bromometil)-1,3,5-trimetilbenzen (**B₄**) (783 mg, 2,5mmol) ilavesi yapıldı. Yine bu sıcaklıkta 24 saat karıştırıldı. Karışıma 20 mL CH₂Cl₂ eklendi ve ürün iyonik yapılu tuzlardan süzülerek ayrıştırıldı. Süzüntüye hekzan (70 mL) ilavesi yapılarak çöktürüldü. Elementel analiz (%): C₃₅H₃₀N₆; C = 78,63; H = 5,66; N = 15,72 Verim % = 87. E.n: 214-220 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ ppm); 2.02 (s, 3H, CH₃); 2.60 (s, 6H, CH₃); 6.22 (s, 4H, N-CH₂); 6.55 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, Ar-CH); 6.87-6.93 (m, 3H, Ar-CH); 7.16-7.20 (t, *J* = 8.2 Hz, 2H, Ar-CH); 7.31-7.35 (m, 2H, Ar-CH); 7.74-7.75 (m, 2H, Ar-CH); 7.82-7.86 (m, 2H, Ar-

CH); 8.36-8.39 (m, 2H, Ar-CH); 8.65-8.67 (m, 2H, Ar-CH). ^{13}C NMR(100.56 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 16.1; 20.8; 46.5; 111.9; 120,5; 122,5; 123.6; 124.0; 125.6; 128.4; 129.2; 131.6; 131.7; 136.7; 137.2; 137.4; 137.7; 138.0; 143.0; 148.6; 150.7; 151.0.

3.2.4.3. Di NN tipi 3B₅ ligandı sentezi

İnert ortamda 2-(2-piridil)benzimidazol (500 mg, 2.6 mmol)'un Toluen (10 mL) içerisindeki çözeltisine KOH (144mg, 2.6mmol) eklendi ve 24 saat 95 °C de karıştırıldı. Reaksiyon ortamına 1,4-bis(bromometil)-2,3,5,6-tetrametilbenzen (**B₅**) (409.9 mg, 1.3 mmol) eklendi. 24 saat daha 95 °C de karıştırıldı, karışımın rengi koyu kahverengi oldu. Toluen vakumda 3 mL'ye kadar deriştirildi, hekzanla çöktürüldü. Karışıma CH_2Cl_2 ilavesi yapıldı ve süzüldü, çözücü deriştirildi. Hekzan ilavesi yapılarak çökme tamamlandı. 2 kez pentan ile yıkandı. Daha sonra vakum ile kurutuldu. Elementel analiz (%): $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_6$; hesaplanan (%) C = 78.80; H = 5.88; N = 15.32; bulunan (%) C = 78.97; H = 5.76; N = 15.27. Verim %=70. E.n: 185-200°C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm); 2.18(s, 12H, $(\text{CH}_3)_4$); 6.33 (s, 4H, N- CH_2); 6.58 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-CH); 6.95-6.99 (m, 2H, Ar-CH); 7.20-7.26 (m, 4H, Ar-CH); 7.81 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-CH); 7.87-7.91 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, Ar-CH); 8.41-8.44 (t, $J = 8.8$ Hz, 2H, Ar-CH); 8.74 (d, $J = 4.0$ Hz, 2H, Ar-CH). ^{13}C NMR (100.56, MHz, CDCl_3 , δ ppm): 16.1; 17.2; 20.8; 47.6; 49.3; 112.3; 120.0; 122.7; 123.8; 125.0; 125.7; 132.0; 134.2; 135.8; 138.2; 143.1; 144.6; 149.2; 150.1; 151.2.

3.2.4.4. Di NN tipi 5B₃-Zn kompleksi sentezi

3B₃ ligandının (100 mg, 0,2mmol) THF (20mL) içerisindeki çözeltisine ZnCl_2 (53,4mg, 0,4mmol) ilavesinden 5 dakika sonra reaksiyon çözeltisinin rengi açıldı. Beyaz katı ürün oluştu. 1 gün 70 °C karıştırıldı, süzüldü. 2 Kez THF ile yıkandı ve vakum ile kurutuldu. Elementel analiz (%): $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{Zn}_2$; C = 50,23; H = 3,16; N = 10,98. Verim % = 79. E.n: 274-275 °C. ^1H NMR (400 MHz, DMSO_{d6} , δ ppm); 6.27-6.30 (m, 2H, Ar- CH_2); 6.40 (s, 4H, N- CH_2); 6.90-6.92 (m, 2H, Ar-CH); 7.30–7.34 (m, 4H, Ar-CH); 7.50-7.53 (m, 4H, Ar-CH); 7.82-7.84 (m, 2H, Ar-CH); 7.96–

8.01 (m, 2H, Ar-CH); 8.35 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H, Ar-CH); 8.60 (d, $J = 4.4$ Hz, 2H, Ar-CH). ^{13}C NMR(100.56 MHz, DMSO_{d6} , δ ppm): 46.4; 46.6; 112.0; 120,5; 123,7; 124.4; 125.0; 125.4; 125.5 127.9; 135.2; 137.4; 138.4; 142.7; 149.5; 150.2.

3.2.4.5. Di NN tipi 5B₄-Zn kompleksi sentezi

3B₄ ligandının (100 mg, 0,19mmol) THF (20mL) içerisindeki çözeltisine ZnCl_2 (512mg, 0,38mmol) eklendi. 10 dakika sonra beyaz madde çöktü. 2 saat 60 °C de karıştırıldı. Beyaz renkli madde çöktü. THF vakumda 3mL' ye kadar deriştirildi. Hekzan ilavesi yapılarak süzöldü. Elementel analiz (%): $\text{C}_{35}\text{H}_{30}\text{Cl}_4\text{N}_6\text{Zn}_2$; C = 52,08; H = 3,75; N = 10,41. Verim %=84. E.n: 256 °C. ^1H NMR (400 MHz, DMSO_{d6} , δ ppm); 1.89 (s, 3H, CH_3); 2.14 (s, 6H, CH_3); 6.16 (s, 4H, N- CH_2); 6.56 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-CH); 6.87-6.92 (m, 3H, Ar-CH); 7.12–7.17 (m, 2H, Ar-CH); 7.49 -7.52 (m, 2H, Ar-CH); 7.66 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H, Ar-CH); 7.96-8.01 (m, 2H, Ar-CH); 8.25 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, Ar-CH); 8.70 (d, $J = 4.8$ Hz, 2H, Ar-CH). ^{13}C NMR (100.56 MHz, DMSO_{d6} , δ ppm): 16.3; 20.7; 25.8; 46.3; 67.7; 112,2; 120.3; 122.8; 123.9; 125.1; 125.6; 131.8; 131.9; 136.6; 137.6; 137.8; 138.4; 142.7; 149.3; 150.7.

3.2.4.6. Di NN tipi 5B₅-Zn kompleksi sentezi

3B₅ ligandının (100 mg, 0.2mmol) THF (10mL) içerisindeki çözeltisine ZnCl_2 (49.5mg, 0.4mmol) ilavesinden 5 dakika sonra reaksiyon çözeltisinin rengi açıldı. Beyaz katı ürün oluştu. 24 saat 70 °C karıştırıldı, süzöldü. 2 Kez THF ile yıkandı ve vakum ile kurutuldu. Elementel analiz (%): $\text{C}_{36}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{Cl}_2\text{Zn}_2$; hesaplanan (%) C = 52.65; H = 3.93; N = 10.23; bulunan (%) C = 51.97; H = 4.02; N = 10.29. Verim %=74. E.n: 275-283°C. ^1H NMR (300 MHz, DMSO_{d6} , δ ppm); 2.09 (s, 12H, $(\text{CH}_3)_4$); 6.29 (s, 4H, N- CH_2); 6.69 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, Ar-CH); 7.03-7.08(m, 2H, Ar-CH); 7.21-7.26 (m, 2H, Ar-CH); 7.60-7.75 (m, 2H, Ar-CH); 8.01 (s, 2H, Ar-CH); 8.33 (s, 2H, Ar-CH); 8.80 (s, 2H, Ar-CH.) ^{13}C NMR (75.48 MHz, CDCl_3 , δ ppm): 16.7; 21.0; 45.4; 115.7; 122.6; 126.1; 134.5; 136.2; 138.9; 142.8; 146.9; 148.7; 150.3.

4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

4.1. Bileşiklerin sentez ve karakterizasyonu

Yapılan bu tez çalışmasında belirtilen amaçlara uygun yeni mono ve di N-N tipi ligandlar ve bunların Zn komplekslerinin sentezi yüksek verimle gerçekleştirildi. 2-(2-piridil)benzimidazolun asidik protonu KOH, NaH vb. bazlarla etkileştirilerek deprotonasyonu gerçekleştirildikten sonra eşdeğer mol oranında aynı ortamda (in-situ) etkileştirilmeleri yöntemiyle amaçlanan ligant sistemleri elde edildi. Sentezlenen tüm ligant sistemlerini yapısal karakterizasyonu ağırlıklı olarak ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi, FTIR, elementel analiz ve erime noktası tayin yöntemiyle yapıldı, sonuçların belirtilen yapılarla uyum içerisinde olduğu görüldü. **2A₂** ligandının yapısı tek kristal X-ray kırınım yöntemi ile aydınlatıldı.

Sentezlenen yapısal karakterizasyonu yapılan ligantlar ZnCl_2 metal tuzu ile çözücü (THF) içinde etkileştirilerek toplam 5 adet yeni ilgili metal kompleks bileşikleri sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapısal karakterizasyonu ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi, FTIR, elementel analiz ve erime noktası tayin yöntemiyle yapıldı. Bütün bileşiklerin spektrumlarının önerilen yapı ile uyum içerisinde olduğu görüldü.

Çizelge 2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakteristik FTIR Dataları ($\nu_{\text{C=N}}$ cm^{-1} , KBr disk).

Ligantlar	Zn(II) Kompleksleri	
2A₁	1593	1610
2A₂	1611	1607
3B₃	1613	1613
3B₄	1610	1600
3B₅	1610	1616

Yukarıdaki FTIR sonuçlarına (Tablo 2) bakıldığında kompleks bileşiklerin C=N bağlarının gerilme titreşim frekanslarında bir miktar düşme gözlemlendi. Bu durum ligandlarda bulunan imin azotu üzerinden metale koordinasyon sonucunda, elektron yoğunluğunun azalmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlandı.

Ligantların erime noktaları genel olarak kendinden türeyen 2-(2'-pidil)benzimidazol (e.n.: 220 °C) bileşiğinden bir miktar daha düşük olarak gözlemlendi. Beklendiği üzere genelde kompleks bileşiklerin erime noktaları kendisini oluşturan ligantlara oranla daha yüksek olarak ölçüldü.

Sentezlenen tüm metal kompleksleri ve iyonik sıvılar karbon dioksitin epoksitlerle eşleşme reaksiyonunda halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak kullanıldı. En ideal dönüşüm şartlarının belirlenebilmesi için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.

4.2. Katalitik çalışma sonuçları

Karbon dioksitten çıkılarak hazırlanan ürünler arasında halkalı karbonatların özel bir yeri vardır. Çünkü bu dönüşümlerde atom ekonomisi %100 değerine ulaşmakta ve bu bileşikler gün geçtikçe yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bu tez çalışmasında N-N tipi metal kompleksleri (4-5) beş-üyelikli halkalı karbonatların sentezinde katalizör olarak denenmişlerdir.

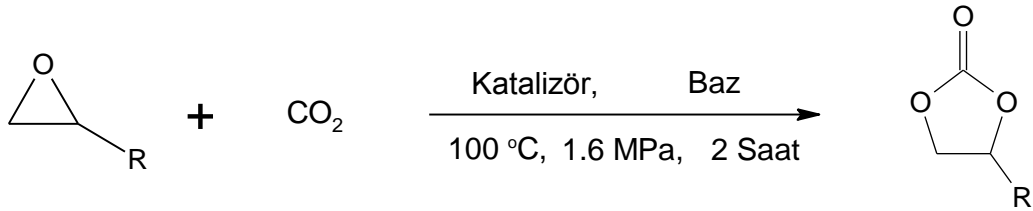
4.2.1. Mono N-N sistemleri

Mono N-N metal kompleksleri (4) ve iyonik sıvılar ((**bmim**)PF₆ ve (**bmim**)I) kullanılarak karbon dioksitin 1,2-epoksibütan ile siklokatalizasyon reaksiyonu sonucu 4-etil-1,3-dioksolan-2-on ürününe dönüşümü Tablo 3'de verilmiştir.

Karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde yapılan çalışmalar Parr 4591 model otoklav reaktörü içerisinde gerçekleştirildi. 25 mL'lik çelik reaktör

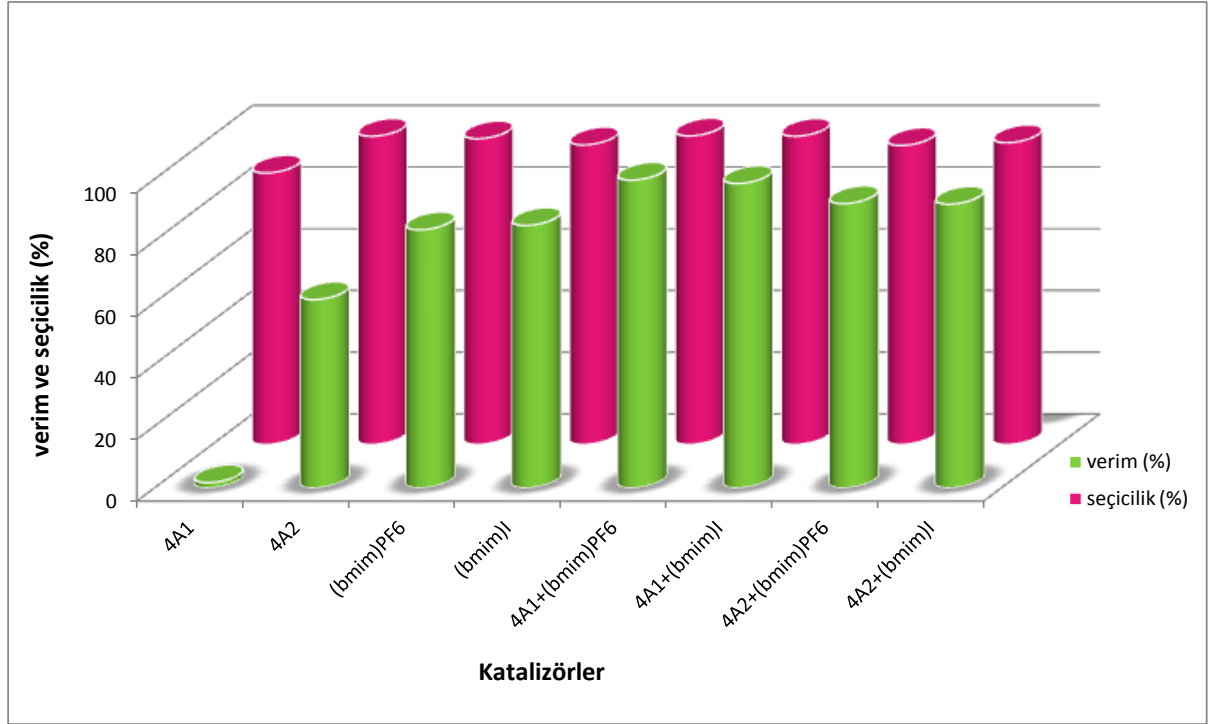
içerisine, eğer metal kompleks kullanılmışsa 4.5×10^{-5} mol katalizör üzerine 9×10^{-5} mol DMAP (dimetilaminopiridin), 4.5×10^{-5} mol iyonik sıvı ve 4.5×10^{-2} mol epoksit eklenerek reaktör bağlantıları yapıldı. Daha sonra reaktör içerisinden 2 dakika boyunca karbon dioksit gazı geçirildi. Reaktör istenilen sıcaklık ve basınç değerlerinde ayarlanarak belirlenen sürelerde reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda reaktörün sıcaklığı buz banyosu ile 5-10 °C'ye kadar soğutuldu ve bu sıcaklık aralığında basınç reaktör içerisindeki gazın yavaşça boşaltılması ile düşürüldü. Tepkime karışımından alınan numunenin verimi Agilent 7820A model Gaz Kromatografisi (GC) tekniği kullanılarak ölçüldü.

Çizelge 3. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde mono NN tipi komplekslerin katalitik etkisi



R= Epoksibütan (EB), Epiklorhidrin (EK), Propilenoksit (PO), Stirenoksit (SO), Sikloheksenoksit (SHO), 1,2-Epoksisiklo dodecan (ECD), 4-Vinil-1-Siklohegzen-1,2-Epoksit (VSHO), 4-dimetilaminopiridin (DMAP).

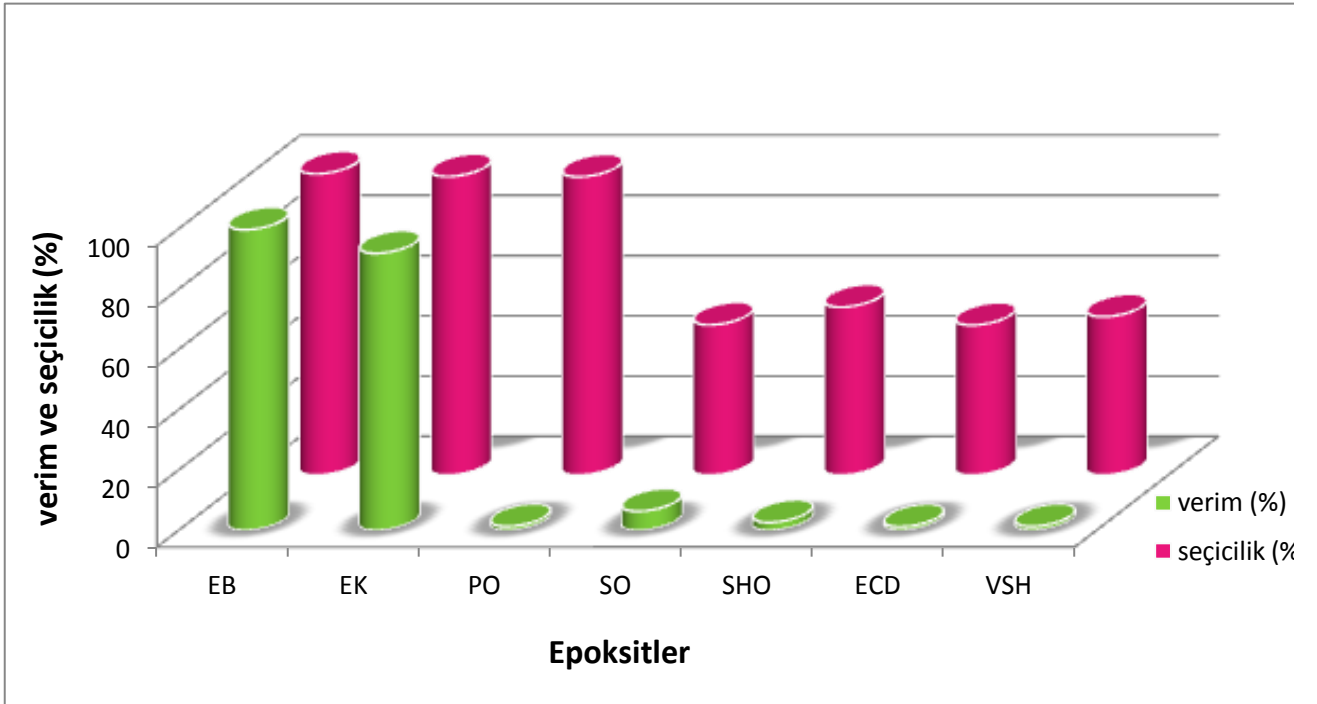
Sıra	Katalizör	Epoksit	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Basınç (MPa)	BAZ	VERİM (%)	SEÇİCİLİK (%)
1	4A ₁	EB	100	2	1.6	DMAP	1.7	87.9
2	4A ₂	EB	100	2	1.6	DMAP	61.0	99.8
3	(bmim)PF ₆	EB	100	2	1.6	-----	83.6	99.0
4	(bmim)I	EB	100	2	1.6	-----	85.0	97.0
5	4A ₁ +(bmim)PF ₆	EB	100	2	1.6	-----	99.7	99.9
6	4A ₁ +(bmim)I	EB	100	2	1.6	-----	98.6	99.8
7	4A ₂ +(bmim)PF ₆	EB	100	2	1.6	-----	92.1	96.8
8	4A ₂ +(bmim)I	EB	100	2	1.6	-----	91.9	97.7
9	4A ₁ +(bmim)PF ₆	EK	100	2	1.6	-----	91.9	99.0
10	4A ₁ +(bmim)PF ₆	PO	100	2	1.6	-----	1.3	98.9
11	4A ₁ +(bmim)PF ₆	SO	100	2	1.6	-----	6.3	49.8
12	4A ₁ +(bmim)PF ₆	SHO	100	2	1.6	-----	2.6	55.7
13	4A ₁ +(bmim)PF ₆	ECD	100	2	1.6	-----	1.2	49.7
14	4A ₁ +(bmim)PF ₆	VSH	100	2	1.6	-----	1.3	52.5
15	4A ₁ +(bmim)PF ₆	EB	75	2	1.6	-----	63.2	99.3
16	4A ₁ +(bmim)PF ₆	EB	125	2	1.6	-----	53.6	61.5
17	4A ₁ +(bmim)PF ₆	EB	150	2	1.6	-----	45.9	60.7
18	4A ₁ +(bmim)PF ₆	EB	100	0.5	1.6	-----	95.9	99.9
19	4A ₁ +(bmim)PF ₆	EB	100	1	1.6	-----	99.6	99.8
20	4A ₁ +(bmim)PF ₆	EB	100	2	0.5	-----	15.7	16.8
21	4A ₁ +(bmim)PF ₆	EB	100	2	1	-----	85.4	98.6
22	4A ₁ +(bmim)PF ₆	EB	100	2	2.5	-----	78.4	90.3
23	4A ₁ +(bmim)PF ₆	EB	100	2	4	-----	64.5	82.4



Reaksiyon şartları: Katalizör (4.5×10^{-5} mol); iyonik sıvı (4.5×10^{-5}); epoksibütan (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 1,6 MPa CO₂ gazı, 2 saat ve 100 °C

Şekil 36. Epoksibütanın ilgili halkalı karbonata dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri

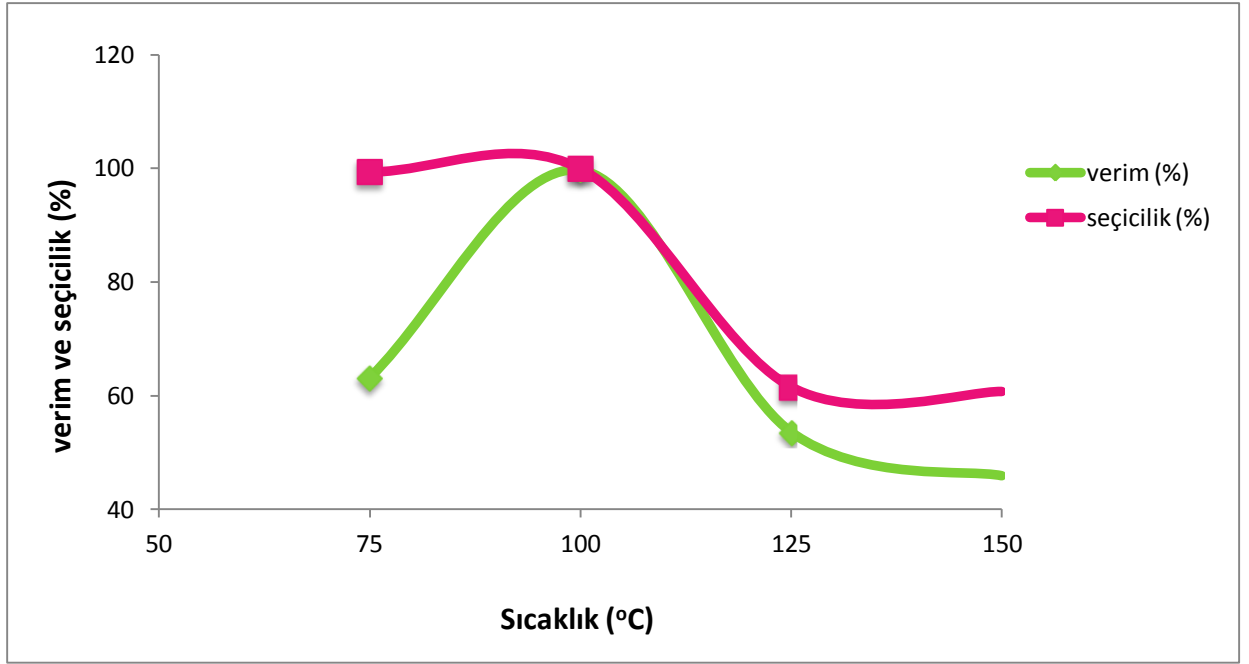
Yukarıdaki grafikte de görüldüğü üzere 8 tane potansiyel katalizörün karbon dioksitin katalitik dönüşümüne etkisi aynı reaksiyon şartlarında kıyaslanarak, en aktif katalizörün **4A₁+(bmim)PF₆** olduğu tespit edildi.



Reaksiyon şartları: $4A_1+(bmim)PF_6$ (4.5×10^{-5} mol); epoksit(4.5×10^{-3} mol); 1,6 MPa CO_2 gazı, 2 saat ve $100^\circ C$

Şekil 37. $4A_1+(bmim)PF_6$ katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları

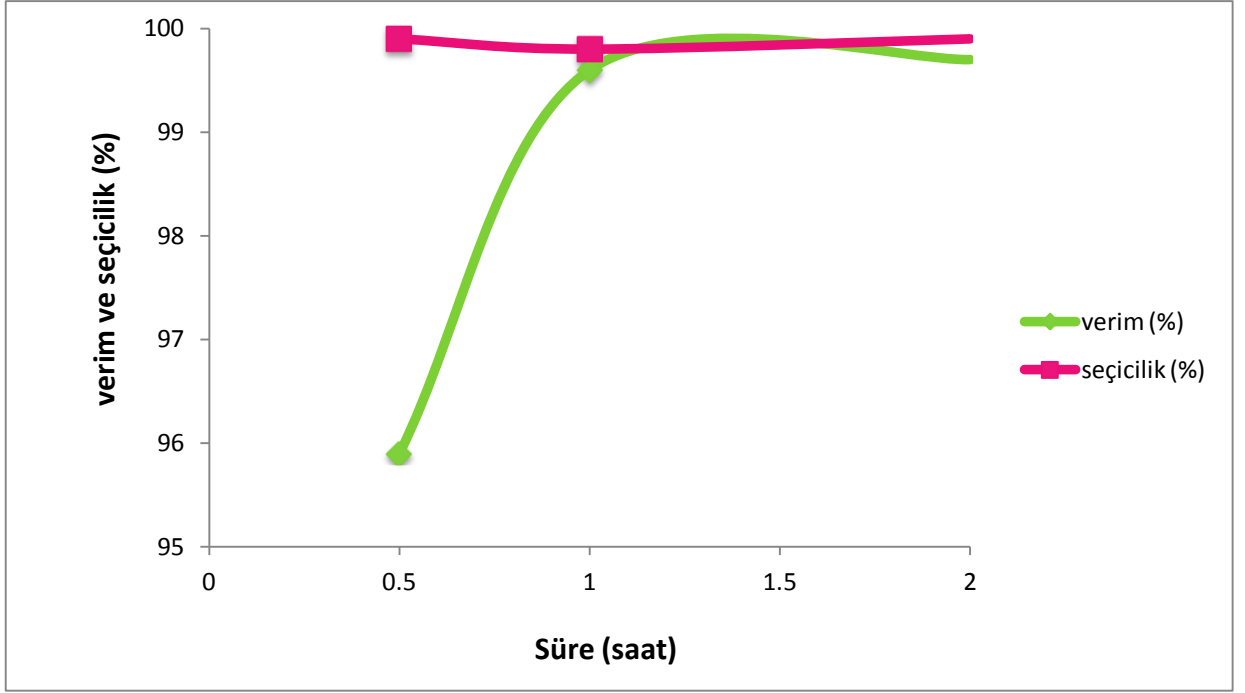
En aktif katalizörün $4A_1+(bmim)PF_6$ olduğu tespit edildikten sonra farklı epoksitlerin, aynı reaksiyon şartları altında ilgili halkalı karbonatlara dönüşümü gerçekleştirilerek en aktif epoksit tespit edildi. Şekil 37’de görüldüğü üzere en iyi başlatıcı bileşiğin, epoksit’in 2-konumunda etil grubu bulunduran, epoksibütan olduğu tespit edildi.



Reaksiyon şartları: $4A_1+(bmim)PF_6$ (4.5×10^{-5} mol); epoksibütan (4.5×10^{-3} mol); 1,6 MPa CO_2 gazı ve 2 saat

Şekil 38. $4A_1+(bmim)PF_6$ katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi

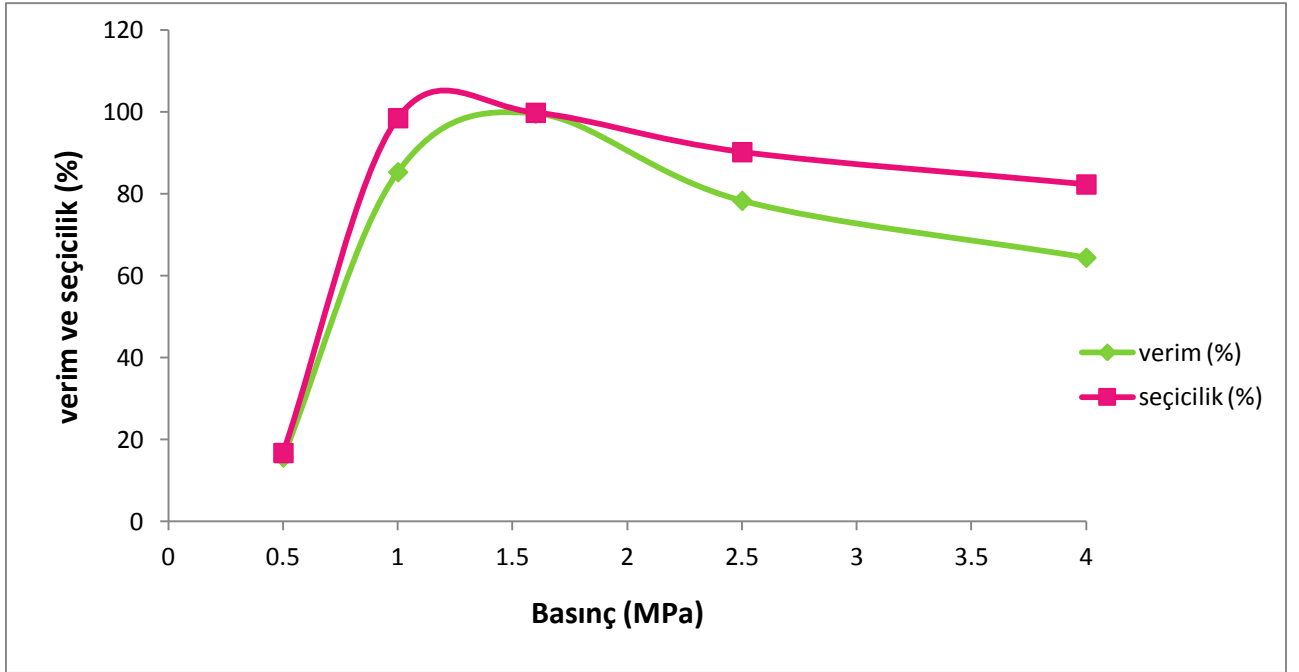
Şekil 38’de görüldüğü üzere katalitik dönüşümlerde sıcaklığın etkisi incelendi. Sıcaklığın artması ile verim ve seçiciliğin öncelikle arttığı (75-100 °C arasında) daha sonra sıcaklığın yükselmesi ile oluşan halkalı karbonatın muhtemel tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçiciliğin azaldığı (100-150 °C arasında) tespit edildi.



Reaksiyon şartları: $4A_1+(bmim)PF_6$ (4.5×10^{-5} mol); epoksibütan (4.5×10^{-3} mol); 1,6 MPa CO_2 gazı ve $100^\circ C$

Şekil 39. $4A_1+(bmim)PF_6$ katalizörü varlığında sürenin katalitik dönüşüme etkisi

Şekil 39'da görüldüğü üzere karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde en aktif katalizör ve en iyi başlatıcı bileşiği belirlenmesinden sonra reaksiyon süresinin dönüşüme etkisi incelendi. Reaksiyon süresinin artması ile verim ve seçiciliğin arttığı tespit edildi.



Reaksiyon şartları: $4A_1+(bmim)PF_6$ (4.5×10^{-5} mol); epoksibütan (4.5×10^{-3} mol); 2 saat ve $100^\circ C$

Şekil 40. $4A_1+(bmim)PF_6$ katalizörü varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi

Şekil 40'da görüldüğü üzere katalitik dönüşümlerde basıncın etkisi incelendi. Basıncın artması ile verim ve seçiciliğin önce arttığı (0,5-1,6 MPa arasında) daha sonra basıncın artması ile oluşan halkalı karbonatın tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçiciliğin azaldığı (1,6-4,0 MPa arasında) tespit edildi.

Özetle yapılan çalışmalarda toplamda 8 tane mono N-N tipli potansiyel katalizörün karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümlerdeki etkisi incelenerek en aktif katalizörün $4A_1+(bmim)PF_6$ olduğu tespit edildi. Daha sonra $4A_1+(bmim)PF_6$ katalizörü kullanılarak, en iyi başlatıcı bileşiğinin belirlenmesi için farklı epoksitlerle aktifliği incelenerek, en aktif epoksit'in 2-konumunda etil grubu bulunduran epoksibütan olduğu belirlendi.

Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde en iyi verimi elde etmek için reaksiyon koşulları incelendi. Halkalı karbonatın oluşumunda sürenin artışının verim ve seçiciliği olumlu yönde etkileyerek arttırdığı gözlemlendi. Sıcaklık ve

basınç etkisinde ise sıcaklığın ve basıncın artması ile verim ve seçiciliğin önce arttığı daha sonra yüksek sıcaklık ve basınçta oluşan halkalı karbonatın parçalanması ile azaldığı tespit edildi.

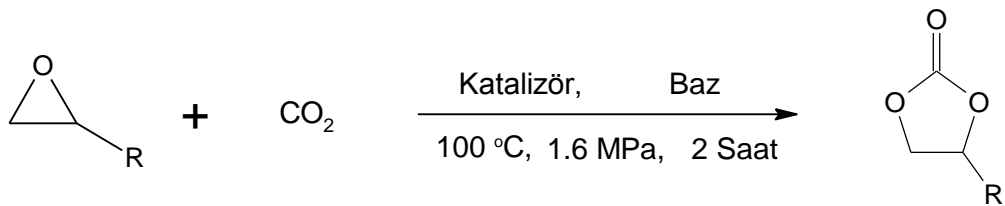
Sonuç olarak, karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde en ideal sistem olarak **4A₁+(bmim)PF₆** katalizörü varlığında, epoksibütan ile 2 saat, 100 °C ve 1,6 MPa basınç altında en iyi dönüşümün (%99,7 verim ve %99,9 seçicilik) gerçekleştiği belirlendi.

4.2.2. Di N-N sistemleri

Di N-N metal kompleksleri (**5**) ve iyonik sıvılar (**(bmim)PF₆** ve **(bmim)I**) kullanılarak karbon dioksitin 1,2-epoksibütan ile siklokatalıma reaksiyonu sonucu 4-etil-1,3-dioksolan-2-on ürününe dönüşümü Tablo 4’de verilmiştir.

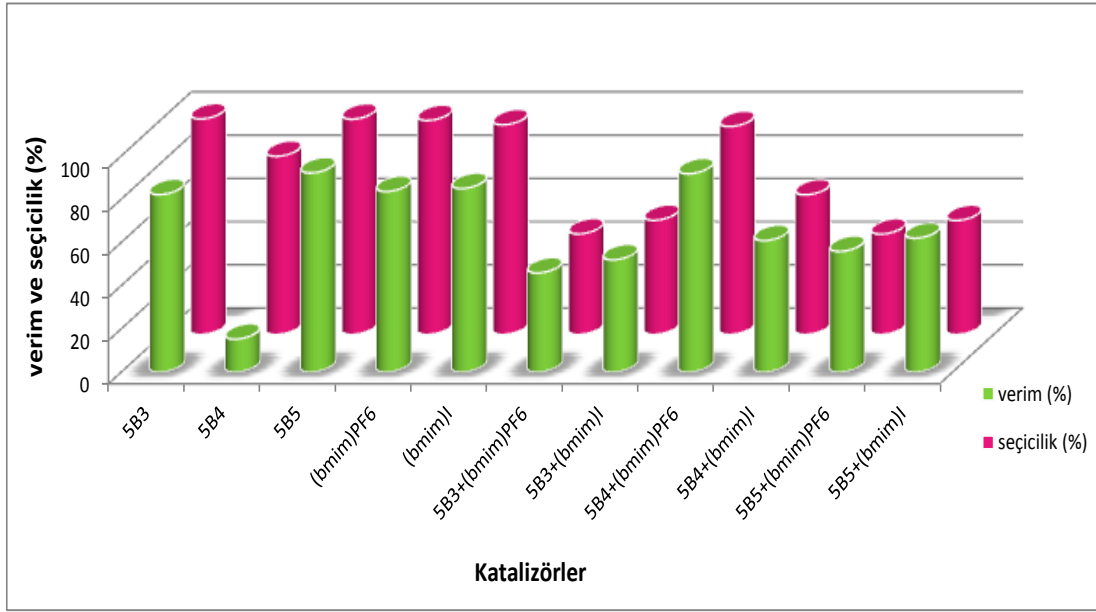
Karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde yapılan çalışmalar Parr 4591 model otoklav reaktörü içerisinde gerçekleştirildi. 25 mL’lik çelik reaktör içerisine, eğer metal kompleks kullanılmışsa 4.5×10^{-5} mol katalizör üzerine 9×10^{-5} mol DMAP (dimetilaminopiridin), 4.5×10^{-5} mol iyonik sıvı ve 4.5×10^{-2} mol epoksit eklenerek reaktör bağlantıları yapıldı. Daha sonra reaktör içerisinden 2 dakika boyunca karbon dioksit gazı geçirildi. Reaktör istenilen sıcaklık ve basınç değerlerinde ayarlanarak belirlenen sürelerde reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda reaktörün sıcaklığı buz banyosu ile 5-10 °C’ye kadar soğutuldu ve bu sıcaklık aralığında basınç reaktör içerisindeki gazın yavaşça boşaltılması ile düşürüldü. Tepkime karışımından alınan numunenin verimi Agilent 7820A model Gaz Kromatografisi (GC) tekniği kullanılarak ölçüldü.

Çizelge 4. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde di NN tipi komplekslerin katalitik etkisi



R= Epoksibütan (EB), Epiklorhidrin (EK), Propilenoksit (PO), Stirenoksit (SO), Sikloheksenoksit (SHO)

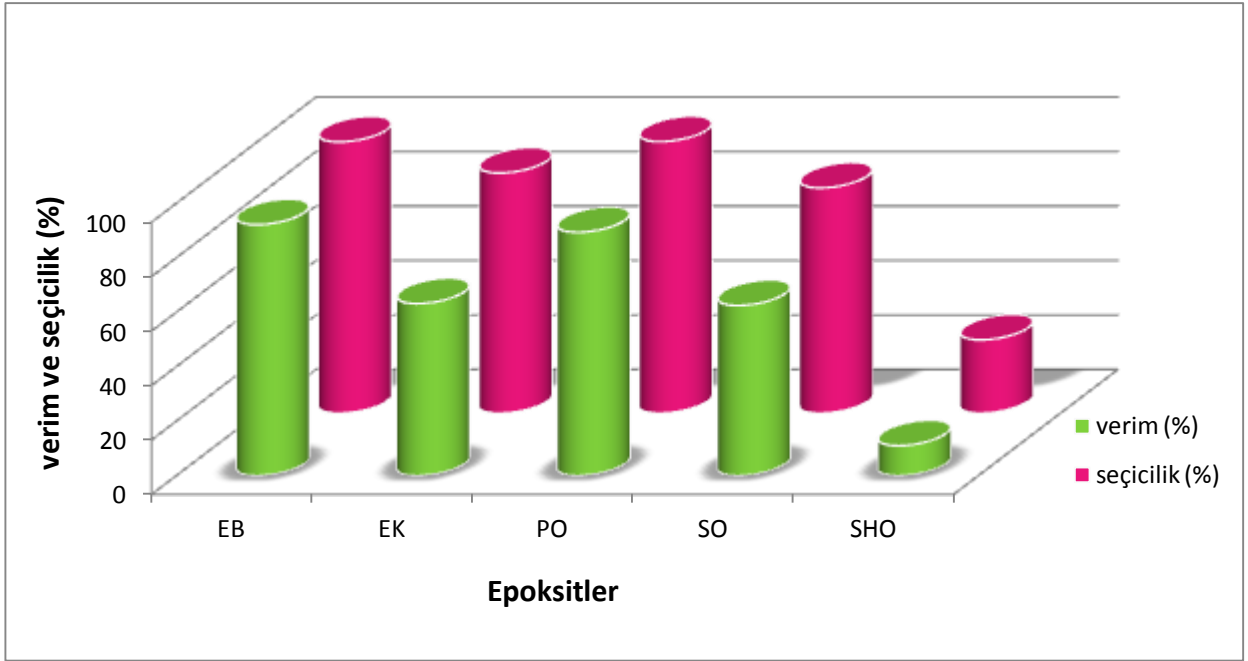
Sıra	Katalizör	Epoksit	Sıcaklık (°C)	Süre (Saat)	Basınç (MPa)	BAZ	VERİM (%)	SEÇİCİLİK (%)
1	5B₃	EB	100	2	1.6	DMAP	82.2	99.7
2	5B₄	EB	100	2	1.6	DMAP	15.3	82.4
3	5B₅	EB	100	2	1.6	DMAP	92.2	99.6
4	(bmim)PF₆	EB	100	2	1.6	-----	83.6	99.0
5	(bmim)I	EB	100	2	1.6	-----	85.0	97.0
6	5B₃+(bmim)PF₆	EB	100	2	1.6	-----	45.9	46.5
7	5B₃+(bmim)I	EB	100	2	1.6	-----	52.0	52.8
8	5B₄+(bmim)PF₆	EB	100	2	1.6	-----	91.8	96.2
9	5B₄+(bmim)I	EB	100	2	1.6	-----	60.9	64.6
10	5B₅+(bmim)PF₆	EB	100	2	1.6	-----	55.9	46.4
11	5B₅+(bmim)I	EB	100	2	1.6	-----	62.0	52.7
12	5B₅	EK	100	2	1.6	DMAP	63.2	88.2
13	5B₅	PO	100	2	1.6	DMAP	89.4	99.7
14	5B₅	SO	100	2	1.6	DMAP	62.5	82.7
15	5B₅	SHO	100	2	1.6	DMAP	11.0	26.9
16	5B₅	EB	100	2	1.6	CH ₃ CN	10.1	18.8
17	5B₅	EB	100	2	1.6	C ₅ H ₅ N	11.6	68.2
18	5B₅	EB	100	2	1.6	NEt ₃	11.3	67.9
19	5B₅	EB	100	2	1.6	PPh ₃	10.6	64.1
20	5B₅	EB	75	2	1.6	DMAP	23.3	92.8
21	5B₅	EB	125	2	1.6	DMAP	98.9	99.7
22	5B₅	EB	150	2	1.6	DMAP	91.8	96.5
23	5B₅	EB	100	0.5	1.6	DMAP	21.4	97.3
24	5B₅	EB	100	1	1.6	DMAP	60.2	97.4
25	5B₅	EB	100	4	1.6	DMAP	97.3	99.7
26	5B₅	EB	100	2	0.5	DMAP	83.6	99.0
27	5B₅	EB	100	2	1	DMAP	74.4	99.1
28	5B₅	EB	100	2	2.5	DMAP	71.8	99.3



Reaksiyon şartları: Katalizör (4.5×10^{-5} mol); iyonik sıvı (4.5×10^{-5} mol); epoksibütan (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 1,6 MPa CO₂ gazı, 2 saat ve 100 °C

Şekil 41. Epoksibütanın halkalı karbonata dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri

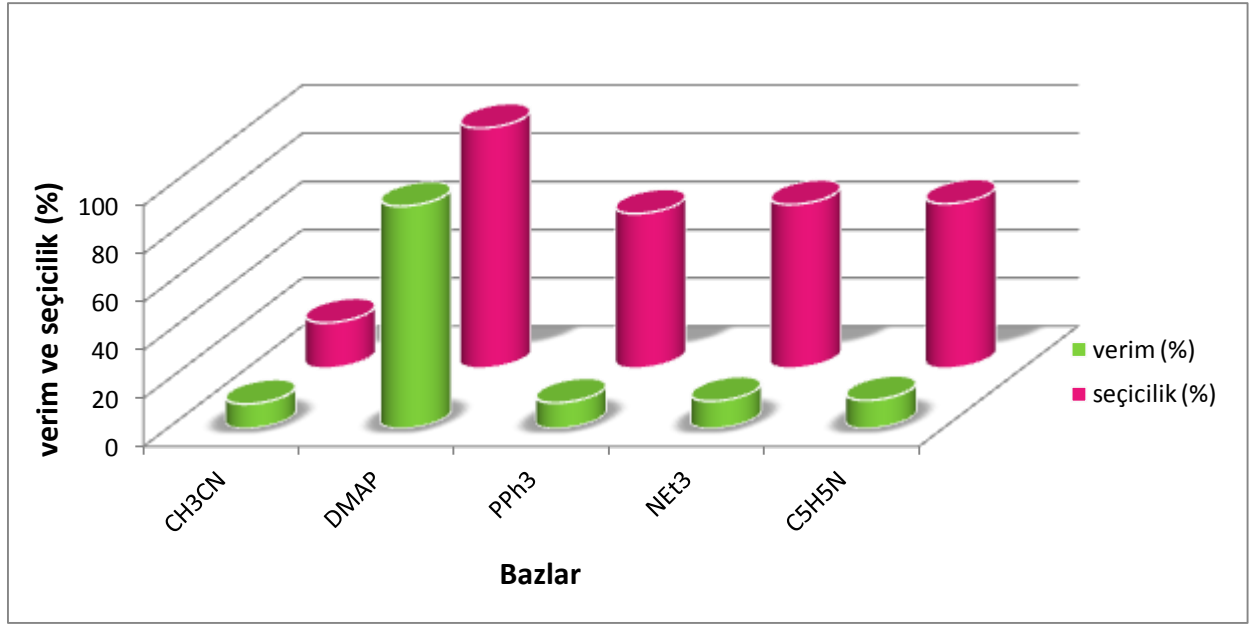
Yukarıdaki grafikte de görüldüğü üzere farklı katalizörlerin karbon dioksitin katalitik dönüşümüne etkisi aynı reaksiyon şartlarında kıyaslanarak, en aktif katalizörün **5B₅** olduğu tespit edildi.



Reaksiyon şartları: $5B_5$ (4.5×10^{-5} mol); epoksit (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 1,6 MPa CO_2 gazı, 2 saat ve $100^\circ C$

Şekil 42. $5B_5$ katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları

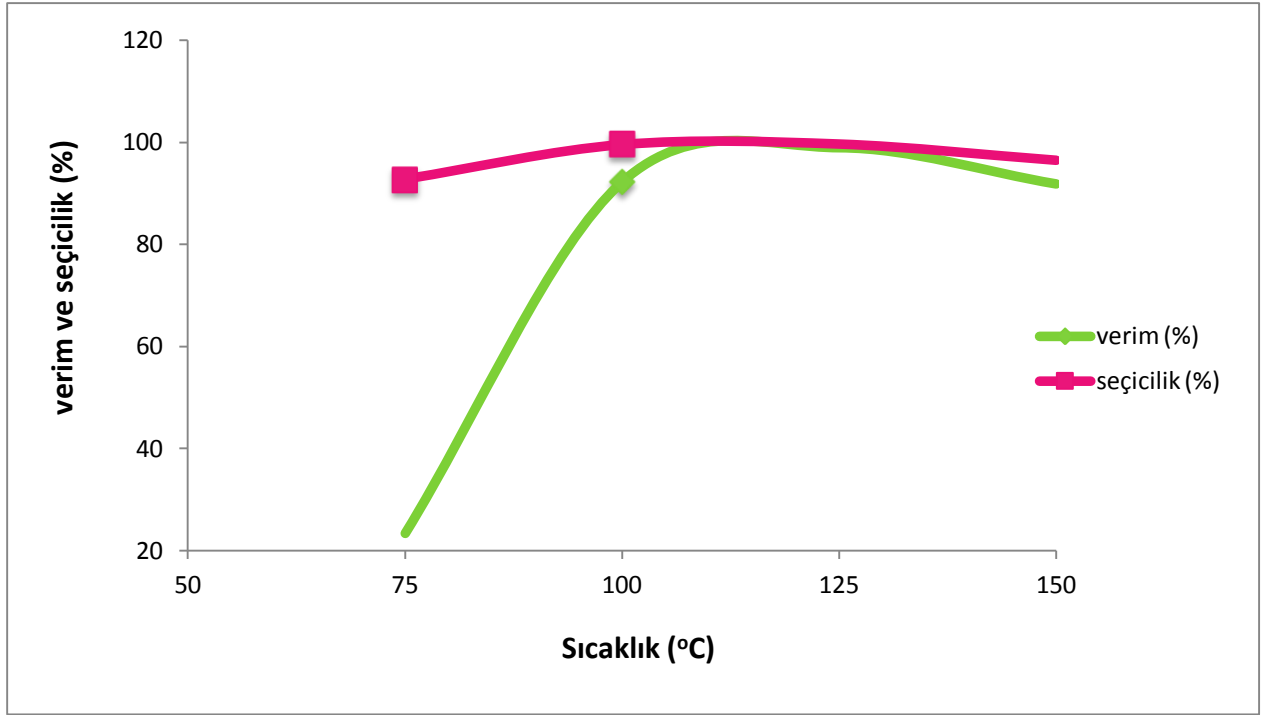
En aktif katalizörün $5B_5$ olduğu tespit edildikten sonra farklı epoksitlerin, aynı reaksiyon şartları altında ilgili halkalı karbonatlara dönüşümü gerçekleştirilerek en aktif epoksit tespit edildi. Şekil 42’de görüldüğü üzere en iyi başlatıcı bileşiğin, epoksibütan olduğu tespit edildi.



Reaksiyon şartları: $5B_5$ (4.5×10^{-5} mol); epoksibütan (4.5×10^{-2} mol); bazlar (9×10^{-5} mol); 1,6 MPa CO_2 gazı, 2 saat ve $100^\circ C$

Şekil 43. $5B_5$ katalizörü varlığında bazların kıyaslanmaları

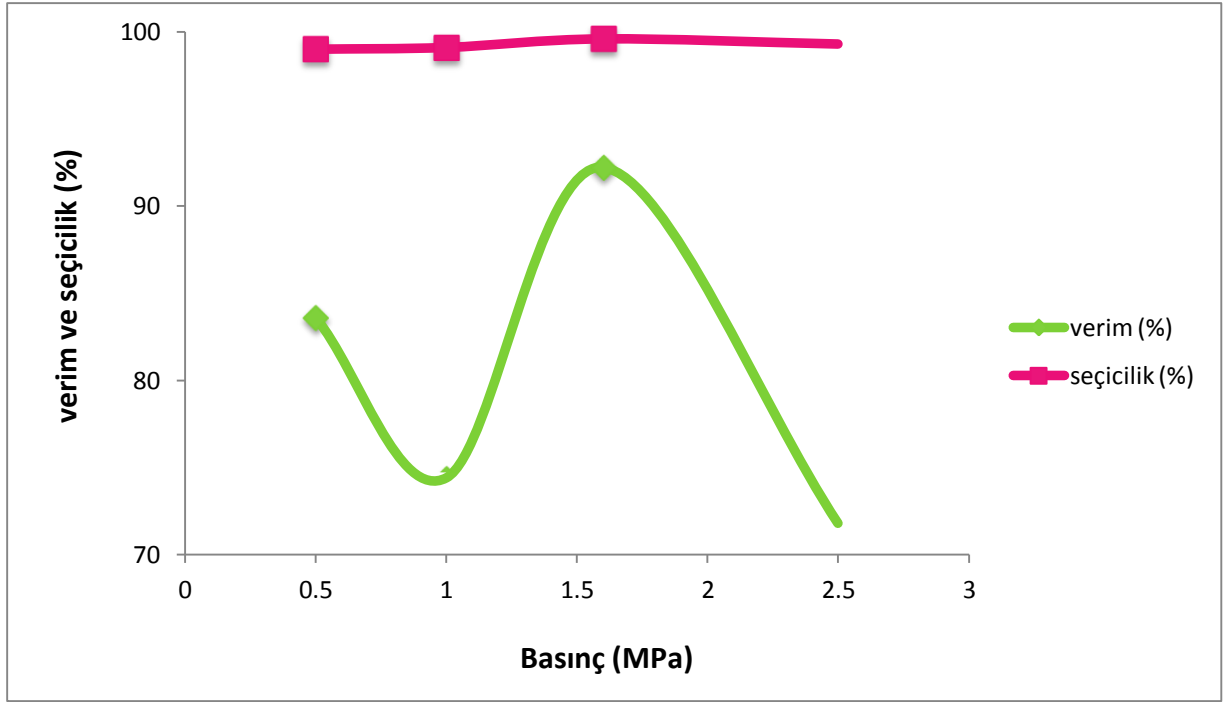
Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde bazların (CH_3CN , DMAP, PPh_3 , NEt_3 , C_5H_5N) etkisi incelenerek en iyi bazın DMAP (%92,2 verim ve %99,6 seçicilik) olduğu tespit edildi.



Reaksiyon şartları: $5B_5$ (4.5×10^{-5} mol); epoksibütan (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 1,6 MPa CO_2 gazı ve 2 saat

Şekil 44. $5B_5$ katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi

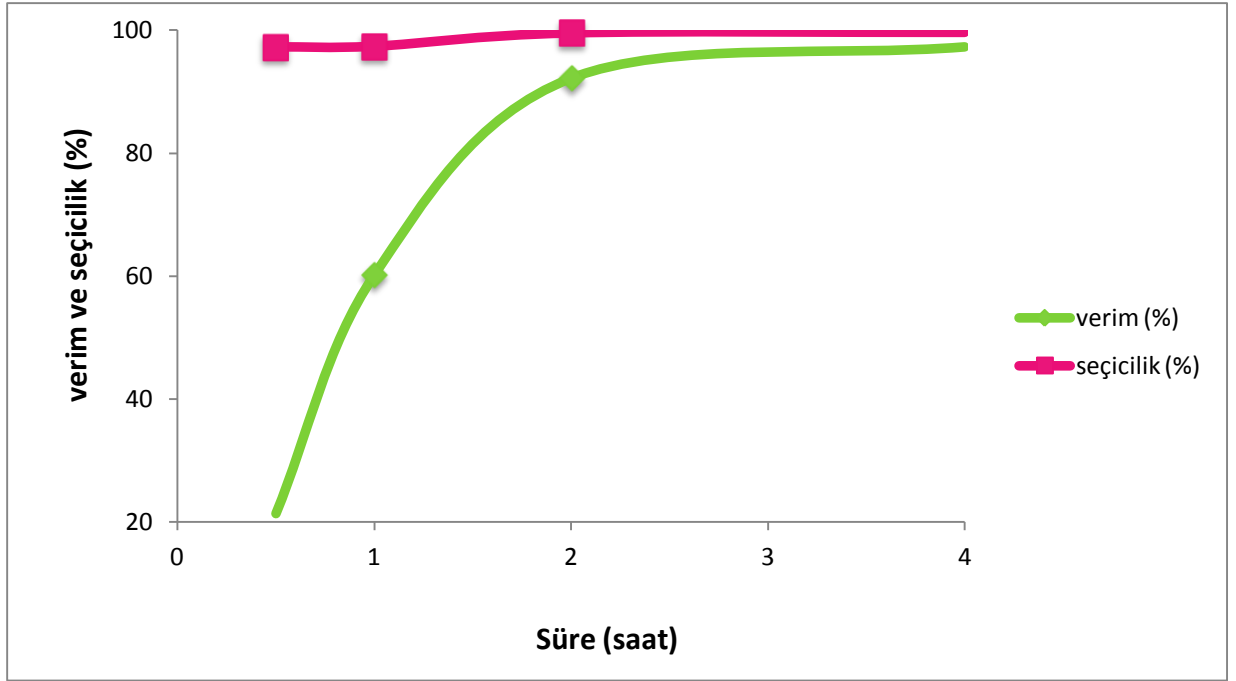
Şekil 44'de görüldüğü üzere katalitik dönüşümlerde sıcaklığın etkisi incelendi. Sıcaklığın artması ile verim ve seçiciliğin öncelikle arttığı (50-125 °C arasında) daha sonra sıcaklığın yükselmesi ile oluşan halkalı karbonatın tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçiciliğin azaldığı (125-150 °C arasında) tespit edildi.



Reaksiyon şartları: $5B_5$ (4.5×10^{-5} mol); epoksibütan (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 2 saat ve $100^\circ C$

Şekil 45. $5B_5$ katalizörü varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi

Şekil 45’de görüldüğü üzere katalitik dönüşümlerde basıncın etkisi incelendi. Basıncın artması ile verim ve seçiciliğin öncelikle arttığı (0,5-1,6 MPa arasında) daha sonra basıncın artması ile oluşan halkalı karbonatın tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçiciliğin azaldığı (1,6-2,5 MPa arasında) tespit edildi.



Reaksiyon şartları: $5B_5$ (4.5×10^{-5} mol); epoksibütan (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 1,6 MPa CO_2 gazı ve $100^\circ C$

Şekil 46. $5B_5$ katalizörü varlığında sürenin katalitik dönüşüme etkisi

Şekil 46'da görüldüğü üzere karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde en aktif katalizör ve en iyi başlatıcı bileşiği belirlenmesinden sonra reaksiyon süresinin dönüşüme etkisi incelendi. Sürenin artması ile verim ve seçiciliğin arttığı tespit edildi.

Özetle yapılan çalışmalarda 11 tane potansiyel katalizörün karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümlerdeki etkisi incelenerek en aktif katalizörün $5B_5$ olduğu tespit edildi. Daha sonra $5B_5$ katalizörü kullanılarak, en iyi başlatıcı bileşiğinin belirlenmesi için farklı epoksitlerle aktifliği incelenerek, en aktif epoksit'in 2-konumunda etil grubu bulunduran epoksibütan olduğu belirlendi.

Reaksiyon ortamında bazların dönüşüme etkisi incelendi ve en ideal bazın DMAP (dimetilaminopiridin) olduğu anlaşıldı.

Sonuç olarak, Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde en ideal sistem olarak **5B₅** katalizörü varlığında, epoksibütan ile 2 saat, 125 °C ve 1,6 MPa basınç altında en iyi dönüşümün (% 98,9 verim ve % 99,7 seçicilik) gerçekleştiği belirlendi.

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Başlangıçta modern hayat için gerekli buluşların kaynağı olarak düşünülen kimya, günümüzde çoğu kişi tarafından dünyamızı tehdit eden evrensel kirliliğin temel kaynağı olarak görülmektedir. Hızla gelişen teknoloji, ozon tabakasının incilmesi, küresel ısınma, baca gazları, insan sağlığını tehdit eden kanserojenler, eko-toksite, fosil yakıtların tükenmesi, aşırı toprak ve su kullanımı gibi bazı sorunları da beraberinde getirmiştir (Bare, 2003). İnsanlığın karşı karşıya kaldığı enerji, ulaşım, ısınma, teknoloji, aydınlanma gibi pek çok problemin kaynağı kimya olmakla beraber, çözüm yolları da kimya biliminde saklıdır. Fakat enerji, zaman ve emek açısından ele alındığında, sorunu oluşturan etmenleri ortadan kaldırmak, sorunu çözmekten çok daha etkili bir yöntemdir. Geleneksel kimya yöntemleri ile meydana gelen olumsuzlukların kaynağında yok edilmesi için kullanılacak yöntem yeşil kimya olarak karşımıza çıkmaktadır.

Kimyanın binlerce yılı aşkın geçmişine bakıldığında, yeşil kimya oldukça genç bir kavramdır. Bu akım 1990'da endüstriyi sonradan temizlemek yerine kirliliği kaynağında azaltmaya ya da yok etmeye çağıran kirlilik engelleme hareketi ile başlamıştır. U.S. Environmental Protection Agency (EPA) tarafından alınan evresel kirliliği önleme yaklaşımları, envanter kontrolü, proses kontrolü, proses içinde geri dönüşüm, evsel değişiklikler ve yeşil kimya olarak belirlenmiştir (Pollution Prevention Act of 1990).

Yeşil kimya oldukça yeni bir disiplin olmasına rağmen güvenli, pahalı olmayan ve doğaya karşı sorumlu bir yolla araştırma ve üretim olanağı sağladığından, endüstride de yer almaya başlamıştır. Günümüzün bilinçli tüketicileri aldıkları ürünlerin üretim süreçlerinin daha yeşil, daha sürdürülebilir olmasını talep etmektedirler. Yeşil kimyanın kavramlarının uygulanması endüstrinin talep ettiği ve ihtiyacı olan, daha güvenli, daha etkili işlemleri olanaklı kılmaktadır.

Sürdürülebilir bir gelişim için sadece üretime değil, kaynakların korunmasına, çevreye duyarlı işlemlerin geliştirilmesine de önem verilmesi gerçeği açığa çıkmıştır. Kimyanın alt dallarının ve moleküler bilimin kullanımı ile sürdürülebilir gelişmenin

planlanması ve elde edilebilmesi için, yeşil kimyaya girilmesi gerektiği açıkça ortaya çıkmaktadır. Böylece temel bilimsel kuralları kullanarak hem ekonomik hem de çevresel hedefleri birleştirir.

İnsan sağlığını ve çevreyi birincil öncelikte ele alan Anastas & Warner (1998) tarafından listelenen yeşil kimyanın 12 prensibi şu şekilde özetlenebilir:

Atık oluşumunu önleyecek yöntemler geliştirilmeli, başlangıç maddeleri tam olarak ürüne dönüşmeli, çevre ve insan sağlığına zarar vermeyecek maddelerin üretimine yönelinmeli, çözücü ve ayırma ajanlarının kullanımı ya kaldırılmalı ya da minimize edilmeli, enerji tasarrufuna dikkat edilmeli, hammadde seçiminde yenilenebilir kaynaklar tercih edilmeli, işlem basamakları azaltılmalı, stokiyometrik reaktifler tercih edilmeli, ürünler biyobozunur olmalı, proses basamakları eş zamanlı izlenmeli, güvenlik dikkate alınıp patlayıcı, yanıcı maddelerin kullanımından kaçınılmalıdır.

Bir kimyasal işlemin beş anahtar bileşeni; reaktifler, ortam, enerji, ürünler ve sentetik stratejiler olarak belirtilir. Reaksiyon verimini arttırmak sentetik planlamanın bir numaralı amacıdır.

İşlemin toplam verimi arttırıldığında daha az yan ürün oluşumu sağlanacaktır. Kimyada bir reaksiyonun verimliliği sadece toplam verimle ifade edilmez. 'Atom ekonomisi' de maksimum düzeye çıkarılmalıdır. Trost (1991) tarafından ifade edildiği gibi, bir sentetik transformasyon % 100 verime ulaşabilir ama eğer işlem 'atom ekonomik' değilse, hâlâ zengin miktarda atık üretmeye devam eder. Kimyasal reaksiyon sonuna oluşan atık miktarının ölçümü için atom verimliliği ölçütü kullanılır. Atom ekonomisi, hedef molekülün atom ağırlığının reaksiyon gerçekleşirken meydana gelen tüm bileşiklerin mol ağırlığına oranıdır. Karşılaştırma teorik temeller (%100 verim) üzerine yapılmaktadır ve transformasyonun esas veriminin daha iyi ölçümünü sağlamaktadır. Kimya bakış açısından, atom ekonomisi 1.0 olan reaksiyonlar yan ürün oluşumunu sıfıra indirgediğinden sentetik öneme sahiptir.

Bir kimyasal maddenin sentezi ve üretiminin ilk basamağı başlangıç maddesinin seçimidir. Pek çok durumda başlangıç maddesinin seçimi sentezin çevre üzerindeki etkisini belirler. Kimya açısından, başlangıç maddesi zararlı olmamalı, ürüne dönüştürülürken kullanılan ajanlar zararsız olmalı, başlangıç maddesi yenilenebilir olmalıdır.

Reaktif seçimi yaparken de ortaya çıkacak zararlar öngörülmelidir. Reaktifin kendisi, ürün seçiciliği, reaksiyon verimliliği, ayırma metodları gibi reaktifin kullanımı ile ilgili basamaklarda, kimyanın gereklilikleri karşılanmalıdır.

12 Prensipte içerisinde yer alan katalizör kullanımı önemli bir araştırma alanıdır. Ürün verimliliğine direkt etkisi olan katalizörlerin kullanımı yeşil kimya alanında desteklenmektedir. Endüstri için kullanım sonrası bozulmayan, toksik özelliği olmayan, zehirli olmayan ve reaksiyon sonrası kolayca ayrıştırılarak tekrar kullanılabilen katalizörlerin araştırılması ve uygulanması kimya endüstrisi için hayati alanlardan bir tanesi sayılabilir.

Katalizörler enerji ihtiyacını azalttığı, seçiciliği arttırdığı ve daha az zararlı reaksiyon koşulları sağladığı için kimyada önemli bir yere sahiptir. Reaksiyonda katalizör kullanılması gerekiyorsa, gerçekten katalitik miktarda kullanılmalıdır. Kullanılan katalizörün yüksek dönüşüm sayısına sahip olmasına dikkat edilmelidir.

Kimya Endüstrisinde kullanılan ve petrol türevi olan çözücü kullanımı oldukça yüksektir ve birçok kimyasal endüstrinin yüksek E (Environmental) - faktör'lere sahip üretim yapmasının nedenlerinin başında gelmektedir (Org. İlaç Endüstrisi). Bu konuda yeşil kimya içerisinde yer alan bilimsel çalışma başlıklarını aşağıdaki şekilde sıralayabiliriz;

1. Süperkritik Akışkanlar (Başlıca süperkritik H₂O ve CO₂)
2. İyonik Sıvılar
3. Florlu Çözücüler

Kimyasal reaksiyonlarda hem reaksiyon ortamında hem de ayırma ve saflaştırma basamaklarında çözücü kullanıldığından, daha az toksik çözücülerin seçilmesi oldukça önemlidir. Çözücülerin yol açacağı zararların başında patlama ve tutuşma özellikleri gelmektedir. Çözücülerin çoğu yüksek buhar basıncına sahip olmalarından dolayı insan sağlığını tehdit eden dozajlara ulaşmaktadır. Karbon tetra klorür, kloroform gibi halojenlenmiş çözücüler oldukça güçlü kansorejenlerdir. Bazı çözücülerin de nörotoksik olduğu da bilinmektedir. Çözücülerin, insan sağlığına olan zararlarının yanı sıra yüksek miktarlarda kullanılmalarından dolayı çevreye de çok büyük zararları olmaktadır. Uçucu organik çözücüler yerine önerilen alternatifler, su (Tsukinoki ve Tsuzuki, 2001), uçucu süperkritik karbondioksit (Hu, Chen W., Banet Osuna, 2001) ve iyonik sıvılardır (Eckstein et. al, 2004). Kimi reaksiyonlar ise çözücüsüz ortamda ve genellikle mikrodalga fırınlarda gerçekleştirilebilir (Vicevic, Jachuck ve Scott, 2004).

Bir reaksiyonu veya bir materyali nasıl yeşil yapabiliriz. Bunun cevabını 12 Prensipli kendi prosesimize uygulamamız ile bulabiliriz. Böyle bir reaksiyonun yeşil olabilmesi için;

- a) Güvenli
- b) Tek bir reaksiyon basamağı içermesi
- c) Atık üretmemesi
- d) Yenilenebilir hammaddelerin kullanılması
- e) Çevresel olarak kabul edilebilir olması
- f) Ürünün basit şekilde (reaksiyon ortamından) ayrıştırılabilmesi
- g) Atom etkili olması
- h) % 100 verim vermesi

parametrelerinin sağlanması gerekmektedir. Birçok reaksiyonda ise tüm bu maddeleri yerine getirmek ise oldukça zordur.

Özetle, kimya deneylerinde reaktiflerde atık miktarları azaltılmalı, yenilenebilir hammaddeler kullanılmalı, maksimum atom ekonomisi sağlanmalı, stokiometrik değil katalitik miktarlar kullanılmalı ve kaza ihtimali en düşük seviyeye çekilmelidir. Ortam ve enerji konusunda, güvenli, tehlikesiz çözümler kullanılmalı, enerji verimliliği artırılmalı, daha yeşil kimyasal sentezler dizayn edilmelidir. Sentezlenecek ürünler daha güvenli olmalı ve kullanım sonrası bozunmaları sağlanacak şekilde tasarlanmalıdır. Uygulanacak sentetik stratejiler, kaza olasılığını minimize atom ekonomisini maksimize edecek, istenmeyen kimyasal türevlerin üretimini ortadan kaldıracak şekilde seçilmelidir.

Yapılan bu çalışmada belirtilen amaçlara uygun iyonik sıvılar ((**bmim**)PF₆ ve (**bmim**)I) ve literatürde yeni mono ve di N-N tipi ligandlar (**2A₁**, **2A₂**, **3B₃**, **3B₄** ve **3B₅**) ve bunların Zn (II) komplekslerinin (**4A₁**, **4A₂**, **5B₃**, **5B₄** ve **5B₅**) sentezi yüksek verimle gerçekleştirildi.

Bu çalışmanın ilk basamağında; 2-(2-piridil)benzimidazolun asidik protonu KOH, NaH vb. bazlarla etkileştirilerek deprotonasyonu gerçekleştirildikten sonra eşdeğer mol oranında aynı ortamda (in-situ) etkileştirilmeleri yöntemiyle amaçlanan ligant sistemleri elde edildi. Sentezlenen tüm ligant sistemlerini yapısal karakterizasyonu ağırlıklı olarak ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi, FTIR, elementel analiz ve erime noktası tayin yöntemiyle yapıldı, sonuçların belirtilen yapılarla uyum içerisinde olduğu görüldü. **2A₂** ligandının yapısı tek kristal X-ray kırınım yöntemi ile aydınlatıldı.

Sentezlenen yapısal karakterizasyonu yapılan ligantlar ZnCl₂ metal tuzu ile çözücü (THF) içinde etkileştirilerek toplam 5 adet yeni ilgili metal kompleks bileşikleri sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapısal karakterizasyonu ¹H ve ¹³C NMR spektroskopisi, FTIR, elementel analiz ve erime noktası tayin yöntemiyle yapıldı. Bütün bileşiklerin spektrumlarının önerilen yapı ile uyum içerisinde olduğu görüldü.

Daha sonra sentezlenen tüm metal kompleksleri ve iyonik sıvılar karbon dioksitin epoksitlerle eşleşme reaksiyonunda katalizör olarak kullanılıp katalitik aktiviteleri incelendi. En ideal dönüşüm şartlarının belirlenebilmesi için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.

Mono NN metal kompleksleri (**4A₁** ve **4A₂**) ve iyonik sıvılar (**(bmim)PF₆** ve **(bmim)I**) kullanılarak karbon dioksitin 1,2-epoksibütan ile siklokatılma reaksiyonu sonucu en aktif katalizörün iki katalizörün birlikte kullanıldığı ard arda kataliz ile **4A₁+(bmim)PF₆** olduğu tespit edildi. En aktif katalizörün **4A₁+(bmim)PF₆** olduğu tespit edildikten sonra farklı epoksitlerin, aynı reaksiyon şartları altında ilgili halkalı karbonatlara dönüşümü gerçekleştirilerek en iyi başlatıcı bileşiğin, epoksit'in 2-konumunda etil grubu bulunduran, epoksibütan olduğu tespit edildi. Daha sonra sıcaklığın, basıncı ve sürenin etkisi incelendi. Sıcaklığın artması ile verim ve seçiciliğin öncelikle arttığı (75-100 °C arasında) daha sonra sıcaklığın yükselmesi ile oluşan halkalı karbonatın muhtemel tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçiciliğin azaldığı (100-150 °C arasında) tespit edildi. Reaksiyon süresinin artması ile verim ve seçiciliğin arttığı tespit edildi. Basıncın artması ile verim ve seçiciliğin önce arttığı (0,5-1,6 MPa arasında) daha sonra basıncın artması ile oluşan halkalı karbonatın tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçiciliğin azaldığı (1,6-4,0 MPa arasında) tespit edildi.

Di NN metal kompleksleri (**5B₃**, **5B₄** ve **5B₅**) ve iyonik sıvılar (**(bmim)PF₆** ve **(bmim)I**) kullanılarak karbon dioksitin 1,2-epoksibütan ile siklokatılma reaksiyonu sonucu en aktif katalizörün **5B₅** olduğu tespit edildi. En aktif katalizörün **5B₅** olduğu tespit edildikten sonra farklı epoksitlerin, aynı reaksiyon şartları altında ilgili halkalı karbonatlara dönüşümü gerçekleştirilerek en aktif epoksitin epoksibütan olduğu tespit edildi. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde bazların (CH₃CN, DMAP, PPh₃, Net₃, C₅H₅N) etkisi incelenerek en iyi bazın DMAP (%92,2 verim ve %99,6 seçicilik) olduğu tespit edildi. Daha sonra optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Sıcaklığın artması ile verim ve seçiciliğin öncelikle arttığı (50-125 °C arasında) daha sonra sıcaklığın yükselmesi ile oluşan halkalı karbonatın tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçiciliğin azaldığı (125-150 °C arasında)

tespit edildi. Basıncın artması ile verim ve seçiciliğin öncelikle arttığı (0,5-1,6 MPa arasında) daha sonra basıncın artması ile oluşan halkalı karbonatın tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçiciliğin azaldığı (1,6-2,5 MPa arasında) tespit edildi. Sürenin artması ile verim ve seçiciliğin arttığı tespit edildi.

Özetle mono NN sistemlerinde yapılan çalışmalarda toplamda 8 tane mono NN tipli potansiyel katalizörün karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümlerdeki etkisi incelendi. En ideal sistem olarak **4A₁+(bmim)PF₆** katalizörü varlığında, epoksibütan ile 2 saat, 100 °C ve 1,6 MPa basınç altında en iyi dönüşümün (%99,7 verim ve %99,9 seçicilik) gerçekleştiği belirlendi.

Dı NN sistemleri için yapılan çalışmalarda 11 tane potansiyel katalizörün karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümlerdeki etkisi incelendi. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde en ideal sistem olarak **5B₅** katalizörü varlığında, epoksibütan ile 2 saat, 125 °C ve 1,6 MPa basınç altında en iyi dönüşümün (% 98,9 verim ve % 99,7 seçicilik) gerçekleştiği belirlendi.

Dünya ekonomisinin doğal hammadde kaynaklarına olan doyumsuzluğu, bu kaynakların sınırlı oluşu, çevrenin değişim süreçlerinden etkilenmesi ve çevre bilincinin artması kimyasalların üretiminde yeni ve temiz teknolojilerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Kimya endüstrisinin son yıllarda ulaştığı ekonomik başarıda katalizör sistemleri çok önemli rol oynamıştır. Etkili ve seçici bir katalizör; hammadde kaynaklarını, toksik reaktifleri (çözücüleri), yan ve toksik ürünleri minimumda tutarak işletim masraflarını azaltır ve yeşil teknolojiyi hazırlar. İdeal bir tepkime yalnız seçici değil, aynı zamanda “atom ekonomisi”ni de kapsmalıdır. Başka bir deyişle, tüm bileşenler tepkime sırasında istenen ürüne dönüşmelidir. Bu ilkeler çerçevesinde gerçekleştirilen tezde CO₂'den çıkılarak Halkalı karbonatlar sentezlenmeye çalışılmıştır.

Halkalı karbonat sentezi için yapılan denemelerde mono NN sistemlerinde iyonik sıvı varlığında verimin 99.7 ve seçiciliğin 99.9 olduğu, di NN sistemlerinde

verimin 98.9 ve seçiciliğin 99.7 olduğu, ayrıca iyonik sıvıların varlığında beklenenin aksine di NN sistemlerinde verimi düşürdüğü tespit edildi.

Sonuç olarak, bu çalışma kapsamında sentezlenen iyonik sıvılar ve 5 tane metal kompleksi atom ekonomik bir reaksiyon olan karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak test edildi. Otoklavda gerçekleştirilen yaklaşık 60 katalitik çalışma ile en ideal katalizör sistemi ve optimizasyon şartları tespit edildi.

Yapılan katalitik denemeler sonucunda genel olarak;

- a) Metale bağlı ligant sisteminde elektron salıcı grupların gerekli olduğu,
- b) Mono NN sistemleri için 100°C ye, di NN sistemleri için 125°C ye kadar sıcaklık artışının olumlu bir etki yaptığı,
- c) Baz olarak DMAP 'ın diğer bazlardan (CH₃CN, DMAP, PPh₃, Net₃ ve C₅H₅N) daha uygun olduğu,
- d) 1.6 Mpa lık bir basıncın yeterli olduğu,
- e) 2 Saatlik reaksiyon süresinin ideal olduğu,
- f) İyonik sıvı kullanımının gerekli olduğu ayrıca mono NN tipi metal komplekslerinde aktiviteyi arttırdığı, di NN tipi metal komplekslerinde aktiviteyi düşürdüğü gözlemlendi.

Tüm bu sonuçlar bize gelecekte ideal katalizör tasarımı ve dönüşüm sistemi geliştirilmesi açısından yol gösterici olacaktır.

KAYNAKLAR

- AHRENS, D. C., 1994. *Meteorology Today, An Introduction to Weather, Climate and the Environment*, Fifth Edition. West Publishing Company, USA.
- ANASTAS, P. T. and WARNER, J. C., 1998. *Green Chemistry: Theory and Practice*. New York: Oxford Science Publications.
- ARESTA, M. and DIBENDETTO, A., 2007. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalton Trans.*, 2975-2992.
- ARMSTRONG, D. W., HE, L. and LIU, Y. S., 1999. Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography. *Anal. Chem.*, 71: 3873-3876.
- AYAZ, M. EMRAH., 2003. *F.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(4): 523-538.
- BARE, J. C., 2003. The Tool for the Reduction and Assessment of Chemical and Other Environmental Impacts. *Journal of Industrial Ecology*, 6: 49-78.
- BERTHOD, A., RUIZ-ANGEL, M. J. and CARDA-BROCH, S., 2008. Ionic liquids in separation techniques. *Journal of Chromatography A.*, 1184: 6-18.
- TROST, B. M., 1995. Atom Economy - A Challenge for Organic Synthesis: Homogeneous Catalysis Leads the Way. *Angew. Chem.Int.Ed.Engl.*, 34(3): 259-281.
- CHEN, L. Q. and FUJISHIMA, A., 2004. An alternative ionic liquid based electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 3: 918-919.
- CHUM, H. L., KOCH, V. R., MILLER, L. L. and OSTERYOUNG, R. A., 1975. An electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt. *J.Am.Chem.Soc.*, 97: 3264-3267.
- CHUNMING, C., JINGWEN, R. and QIUNAN, Y., 2009. Preparation of mesoporous titania particles using ionic liquid dissolving starch as templates. *Rare Metals.*, 28(5): 434-438.
- DARENSBOURG, D. J., ULUSOY, M., KARRONNIRUN, O., POLAND, R. R., REIBENSPIES, J. H. and ÇETİNKAYA, B., 2009. "Highly selective and reactive (Salan)CrCl catalysts for the copolymerization and block copolymerization of epoxides with carbon dioxide". *Macromolecules*, 42: 6992-6998.
- DI NOTO, V., NEGRO, E., SANCHEZ, J. H. and IOJOIU, C., 2010. Structure-relaxation interplay of a new nanostructured membrane based on tetraethylammonium trifluoromethanesulfonate ionic liquid and neutralized nafion 117 for high- temperature fuel cells. *J.Am.Chem.Soc.*, 132(7): 2183-2195.
- EARLE, M. J. and SEDDON, K. R., 2000. Ionic liquids: Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.*, 72(7): 1391-1398.
- ECKSTEIN, M., FILHO, M. W., LIESE, A. and KRAGL, U., 2004. Use of an ionic liquid in a two-phase system to improve an alcohol dehydrogenase catalysed reduction. *Chemical Communications*, 1084-1085.

- FEHER, E., MAJOR, B., BELAFI-BAKO, K. and GUBICZA, L., 2009. Semi-continuous enzymatic production and membrane assisted separation of isoamyl acetate in alcohol ionic liquid biphasic system. *Desalination*, 241: 8-13.
- FIELD, L. D., SHAW, W. J. and TURNER, P., 2002. Functionalisation of Carbon Dioxide by an Iron(II) Complex. *Chem. Commun.*, 46.
- GARCIA, J., TORRECILLA, J. S., FERNANDEZ, A., OLIET, M. and RODRIGUEZ, F., 2010. (Liquid + liquid) equilibria in the binary systems (aliphatic, or aromatic hydrocarbons + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate, or 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquids). *J. Chem. Thermodynamics*, 42: 144–150.
- GONZALEZ, E. J., CALVAR, N., GOMEZ, E. and DOMINGUEZ, A., 2010. Separation of benzene from alkanes using 1-ethyl-3-methylpyridinium ethylsulfate ionic liquid at several temperatures and atmospheric pressure: Effect of the size of the aliphatic hydrocarbons. *J. Chem. Thermodynamics*, 42: 104–109.
- GORDON, C. M., HOLBREY, J. D., KENNEDY, A. R. and SEDDON K. R., 1998. Ionic liquid crystals: Hexafluorophosphate salts. *J. Mater. Chem.*, 8: 2627–2636.
- GUERFI, A., DONTIGNY, M., CHAREST, P., PETITCLERC, M., LAGACE, M., VIJH, A. and ZAGHIB, K., 2010. Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance. *J. Power Sources.*, 195: 845–852.
- GÜREL, Z., 2001. Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları. Yıldız Teknik Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul.
- HAGEN, J., 1999. *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim.
- HU, Y., CHEN, W. and BANET OSUNA, A. M., 2001. A facile method for preparing one-molecule-thick free-standing organic nanosheets with a regular square shape. *Chemical Communications*, 725-727.
- JAIN, N., KUMAR, A., CHAUHAN, S. and CHAUHAN, S. M. S., 2005. Chemical and biochemical transformations in ionic liquids. *Tetrahedron*, 61: 1015–1060.
- JIMENEZ, A. E. and BERMUDEZ, M. D., 2010. Ionic liquids as lubricants of titanium-steel contact. Part 2: Friction, wear and surface interactions at high temperature. *Tribology Let.*, 37(2): 431-443.
- KESKİN, S., 2006. Cleaning of contaminated soils using ionic liquids and supercritical carbon dioxide. Boğaziçi Üniversitesi, Yüksek Lisans tezi, İstanbul.
- MARSH, K. N., DEEV, A., WU, AC-T., TRAN, E. and KLAMT, A., 2002. Room temperature ionic liquids as replacements for conventional solvents. *Korean J. Chem. Eng.*, 19(3): 357-362.
- OMAE, I., 2006. *Catalysis Today*, 115: 33-52.
- ÖZTÜRK, K., 2002. G.Ü. Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi, 22(1): 47-65.

- QINA, W. and LI, S. F. Y., 2004. Determination of ammonium and metal ions by capillary electrophoresis–potential gradient detection using ionic liquid as background electrolyte and covalent coating reagent. *J. Chromatogr. A.*, 1048: 253–256.
- PADDOCK, R. L. and NGUYEN, S. T., 2001. Chemical CO₂ Fixation: Cr(III) Salen Complexes as Highly Efficient Catalysts for the Coupling of CO₂ and Epoxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 123: 11498-11499.
- POLLUTION PREVENTION ACT OF 1990. 42 U.S.C., 1990. Sections 13101-13109.
- SHELDON, R.A., 1997. *Catalysis and Pollution Prevention Chemistry & Industry*, 12-15
- REICHARDT, C., 2005. Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes. *Green Chem.*, 7: 339p.
- RESTOLHO, J., MATA, J. L. and SARAMAGO, B., 2009. On the interfacial behavior of ionic liquids: Surface tensions and contact angles. *J. Colloid Interface Sci.*, 340: 82–86.
- SEDDON, K. R., 1997. Ionic Liquids for Clean Technology. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 68: 351-356.
- SHEN, Y. M., DUAN, W. L. and SHI, M., 2003. Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes. *J. Org. Chem.*, 68: 1559-1562.
- SMCIK, M., KOGELNIG, D., STOJANOVIC, A., KORNER, W., KRACHLER, R. and WALLNER, G., 2009. Uranium extraction from aqueous solutions by ionic liquids. *Applied Radiation and Isotopes*, 67: 2146–2149.
- TAŞÇI Z., 2011. Improving catalytic systems in ionic liquids. Ege University, PhD Thesis.
- TROST, B. M., 1991. The atom economy-- a search for synthetic efficiency. *Science*, 254: 1471-1477.
- TSUKINOKI, T. and TSUZUKI, H., 2001. Organic reaction in water. Part 5. Novel synthesis of anilines by zinc metal-mediated chemoselective reduction of nitroarenes. *Green Chemistry*, 37-38.
- WELTON, T., 1999. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvent for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.*, 99: 2071-2083.
- VICEVIC, M., JACHUCK, R. J. J. and SCOTT K., 2004. Rearrangement of α -pinene oxide using a surface catalysed spinning disc reactor (SDR). *Green Chemistry*, 6: 533-537.
- WALDEN, P., 1914. *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Peterburg)*, 1800.
- WELTON, T., 1999. Room-temperature ionic liquids Solvents for synthesis and catalysis. *Chem. Rev.*, 99: 2071-2083.
- WILKES, J. S., LEVISKY, J. A., WILSON, R. A. and HUSSEY, C. L., 1982. *Inorg. Chem.*, 21: 1236-1264.
- WILKES, J.S., 2002. A short history of ionic liquids from molten salts to neoteric solvents. *Green Chemistry*, 4: 73–80.
- XIAOHUA, X., LIANG, Z., XIA, L. and SHENGXIANG J., 2004. Ionic liquids as additives in high performance liquid chromatography analysis of amines

- and the interaction mechanism of ionic liquids. *Anal. Chim. Acta.*, 519: 207–211.
- XUE, B. F., WANG, H. X., HU, Y. S., LI, H., WANG, Z. X., MENG, Q. B., HUANG, X. J., SATO, O., CHEN, L. Q. and FUJISHIMA, A., 2004. An alternative ionic liquid based electrolyte for dye-sensitized solar cells. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 3: 918–919.
- ZHAO, D., LIAO, Y. and ZHANG, Z., 2007. Toxicity of Ionic Liquids. *Clean.*, 35(1): 42–48.
- ZHAO, H., 2006. Innovative applications of ionic liquids as “Green” engineering liquids. *Chem. Eng. Comm.*, 193: 1660–1677.

ÖZGEÇMİŞ

1. Öğrenim Durumu :

Derece	Alan	Üniversite	Yıl
Lisans	Kimya	Harran Üniversitesi	2007-2011
Yüksek Lisans	Kimya	Harran Üniversitesi	2011-2013

2. Yayınlar

2.1. Uluslar arası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler (SCI)

Ahmet Kilic, Mahmut Ulusoy, Mustafa Durgun, Emine Aytar "The multinuclear cobaloxime complexes-based catalysts for direct synthesis of cyclic carbonate form of epichlorohydrin using carbon dioxide: synthesis and characterization" *Inorganica Chimica Acta (Accepted)*.

Ahmet Kilic, Mahmut Ulusoy, Mustafa Durgun, Emine Aytar, Armagan Keles, Metin Dagdevren and Ismail Yılmaz "The cycloaddition of carbon dioxide and epoxides catalyzed by molecular cobaloximes: synthesis, characterization and electrochemistry" *Z. Anorg. Allg. Chem. (incelemede)*.

2.2. Uluslar arası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceeding) basılan bildiriler.

M. Ulusoy, E. Aytar, O. Barlık, M. Gundogan, B. Cetinkaya "N-N Type Ligand Complexes for the Catalytic Activation of CO₂ to Yield Cyclic Carbonates", International Green Catalysis Symposium, Rennes, France, (2012), P68.

2.3. Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitaplarında basılan bildiriler

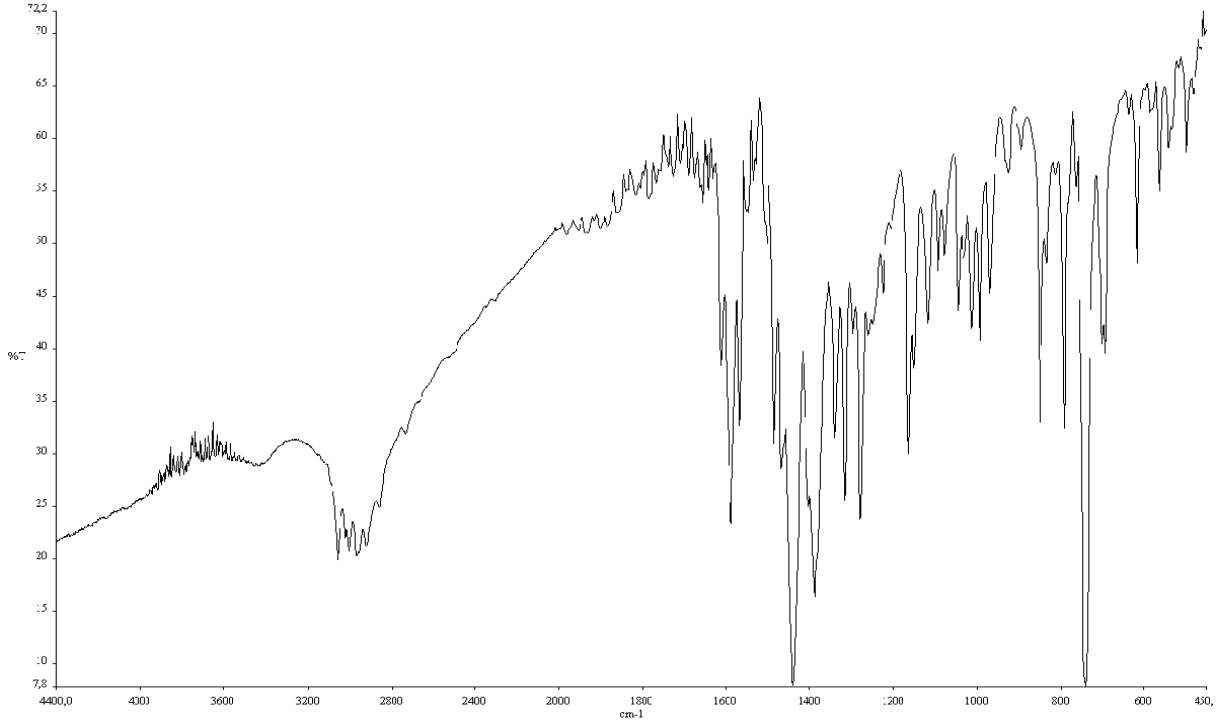
- i. A. Kilic, A. Keleş, M. Ulusoy, M. Durgun, E. Aytar, I. Yılmaz "CO₂ Ve Epoksitlerin Siklokatılmasını Katalizleyen Moleküller Kobaloksimler: Sentez, Karakterizasyon Ve Elektrokimya" IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat (2013), P19
- ii. A. Kilic, A. Keleş, M. Ulusoy, M. Durgun, E. Aytar "Yeni Dikobaloksim Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu Ve Katalizör Olarak Kullanımı" IV. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Tokat (2013), P20

3. Projeler

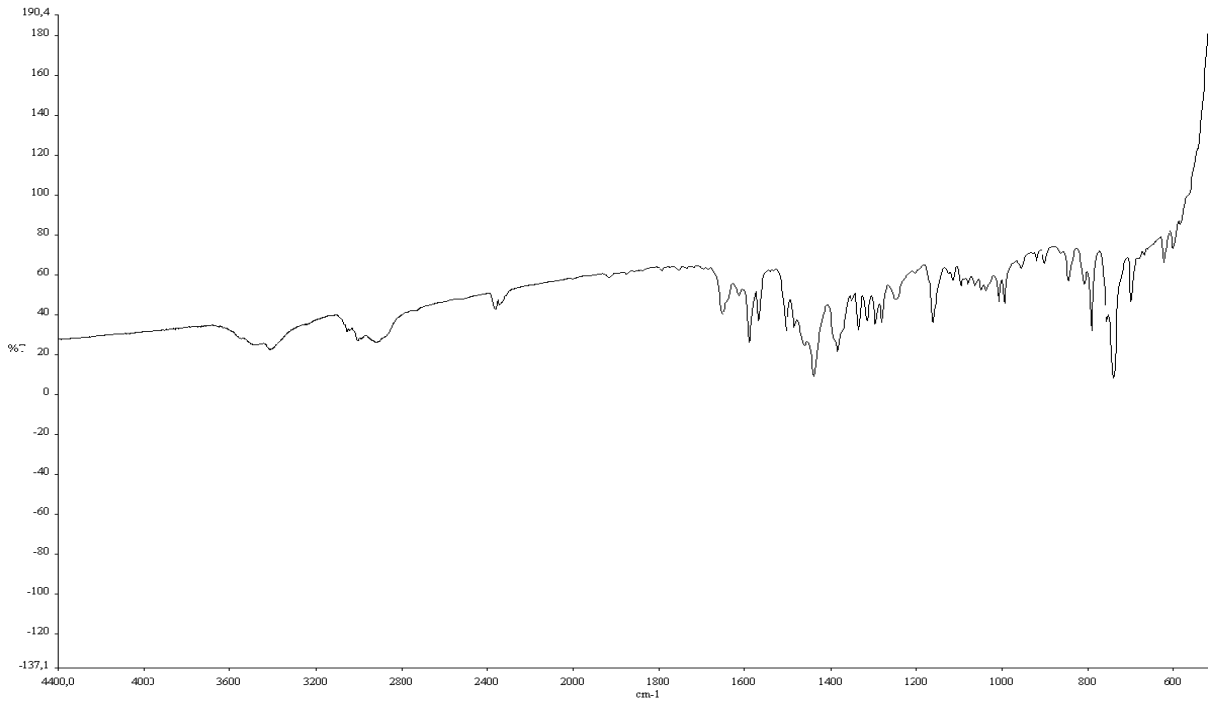
Kobaloksim, organokobaloksim ve molekül içi O-H...O köprüleriyle Cu(II) türevlerinin yer değiştirdiği bileşiklerin sentezi, karakterizasyonu ve karbon dioksitin organik ürünlere dönüştürülmesinde katalizör olarak kullanılması **TÜBİTAK (TBAG) Proje No: 111T944, Şanlıurfa, 2012-2013 (bursiyer)**.

EKLER

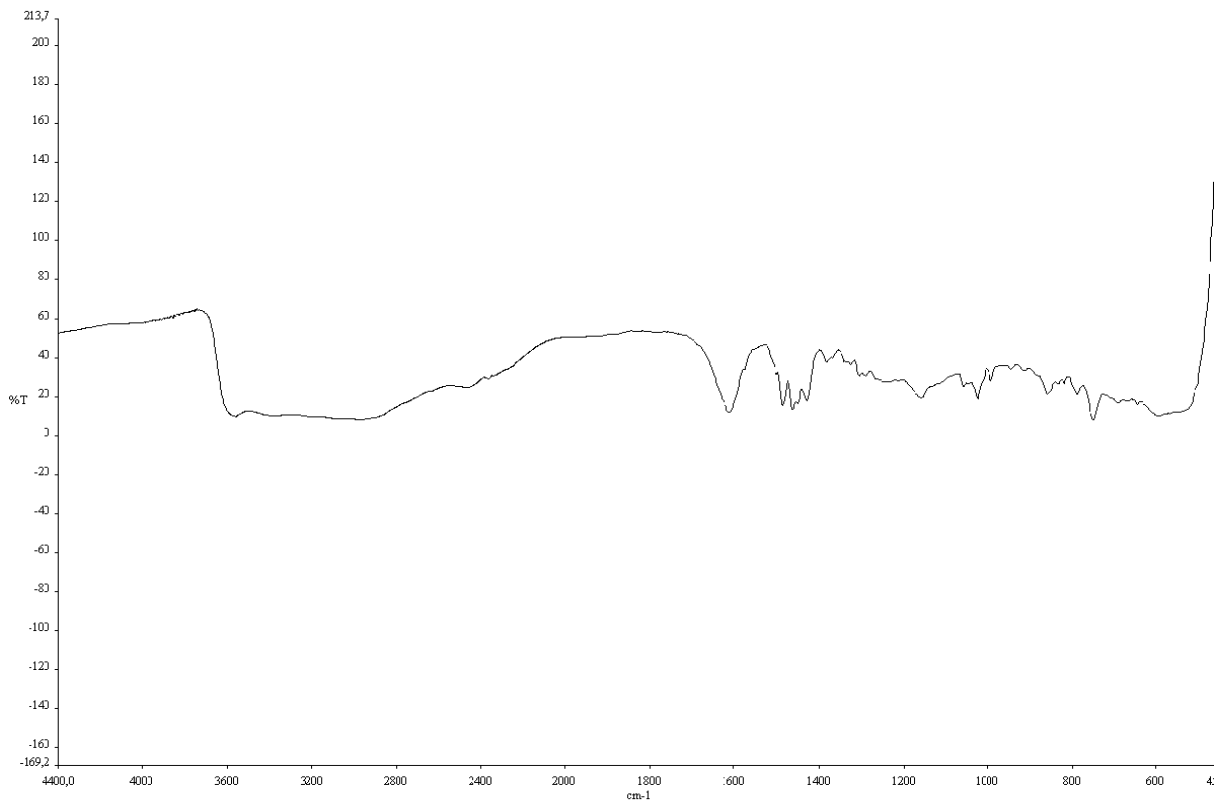
EK 1 Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları



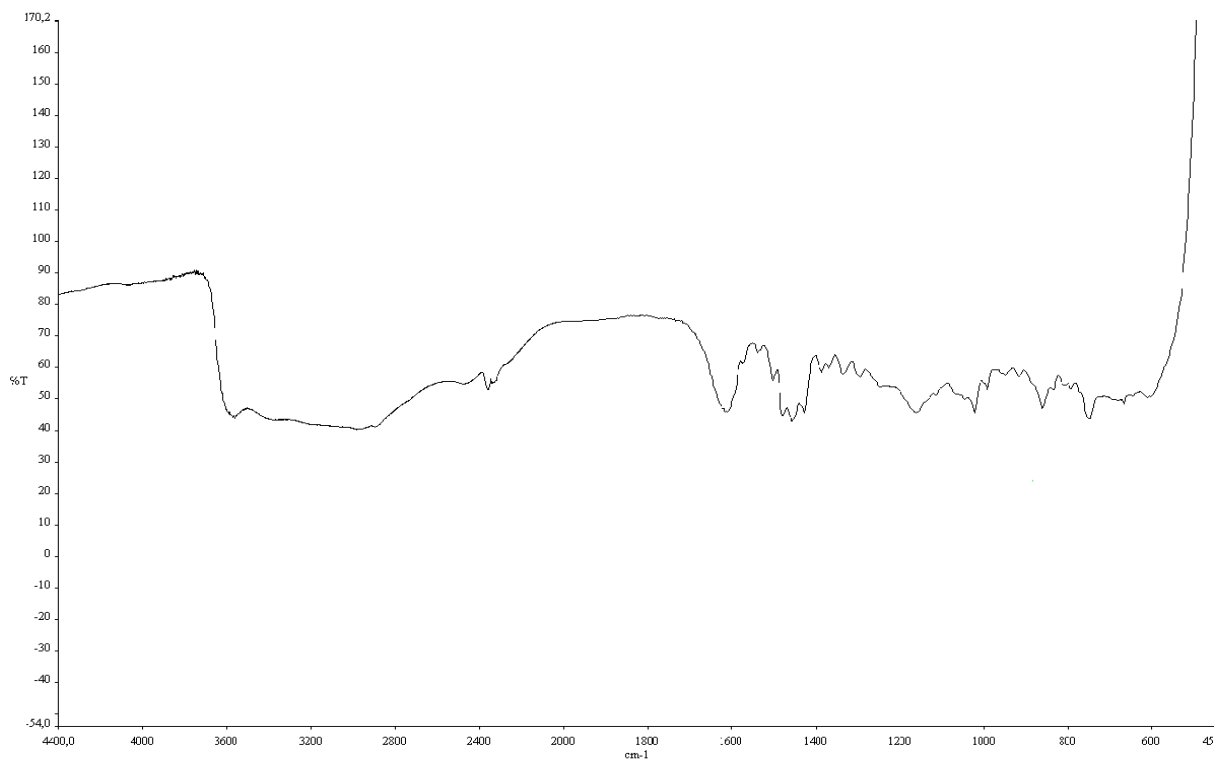
Ligandın (2A₁) FT-IR spektrumu



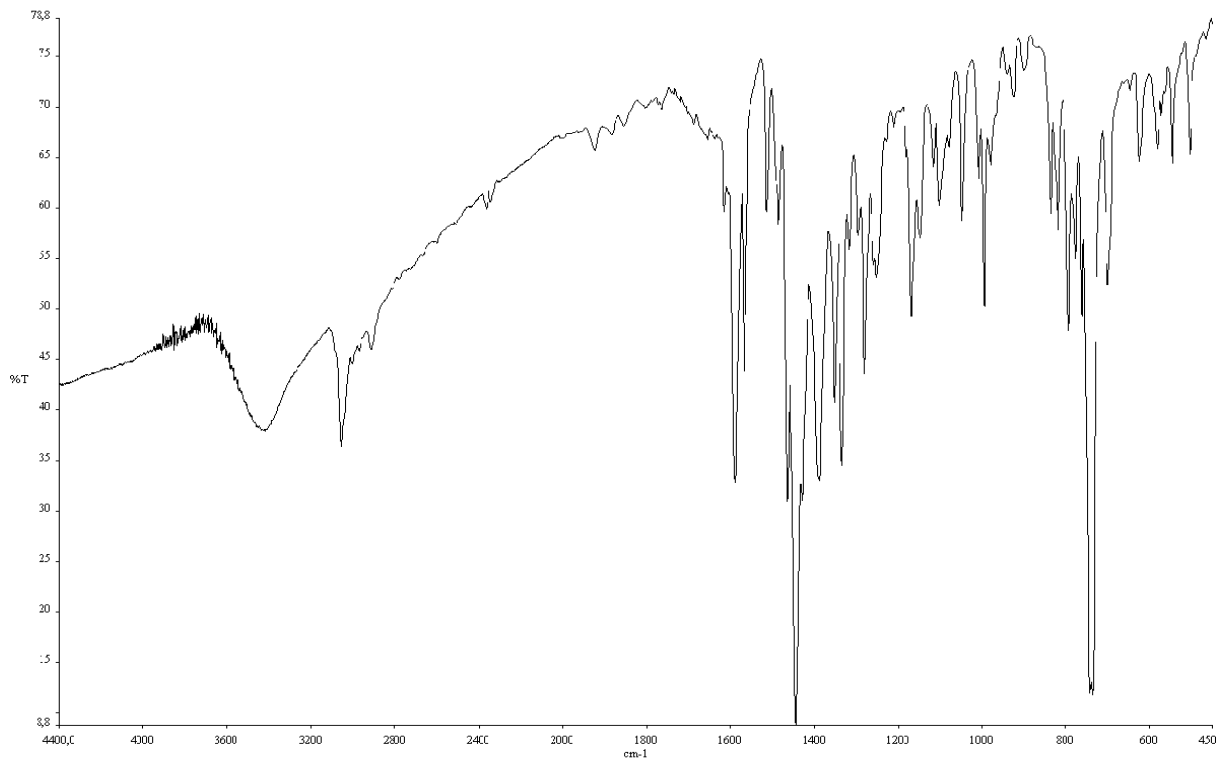
Ligandın (2A₂) FT-IR spektrumu



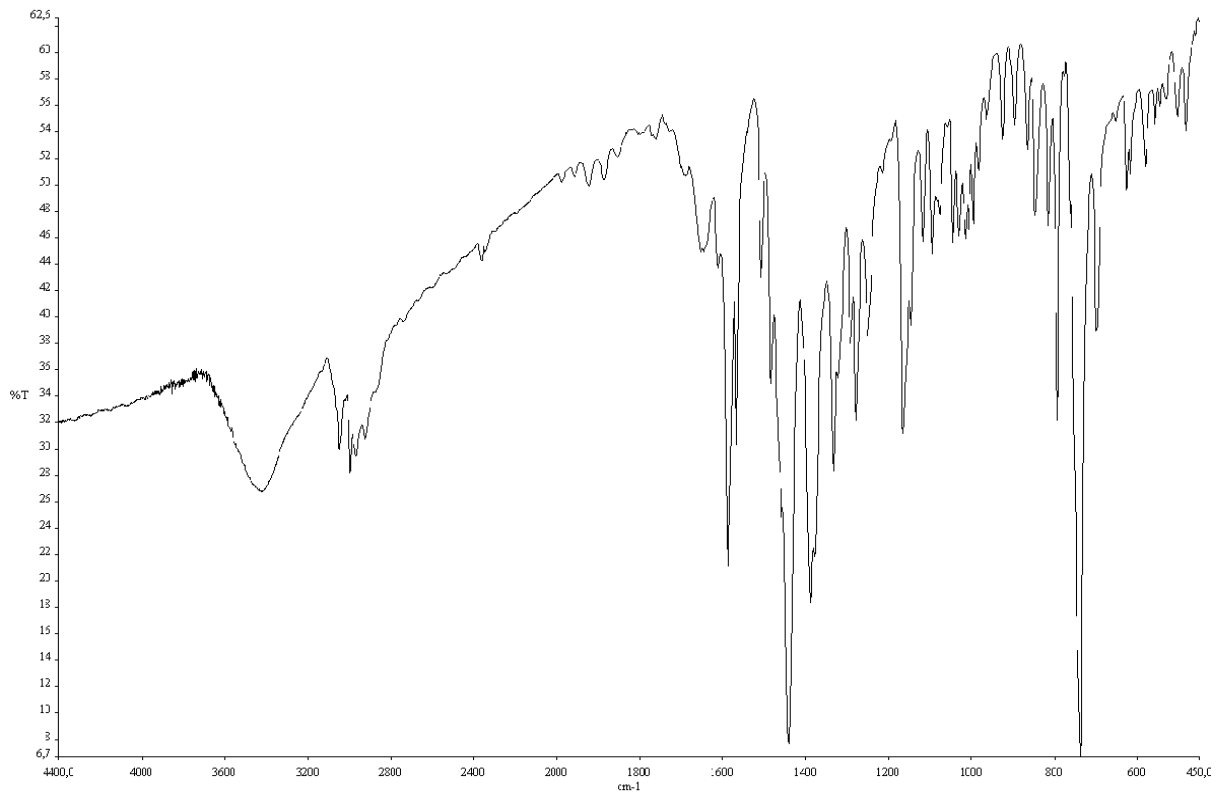
Kompleksin (4A₁) FT-IR spektrumu



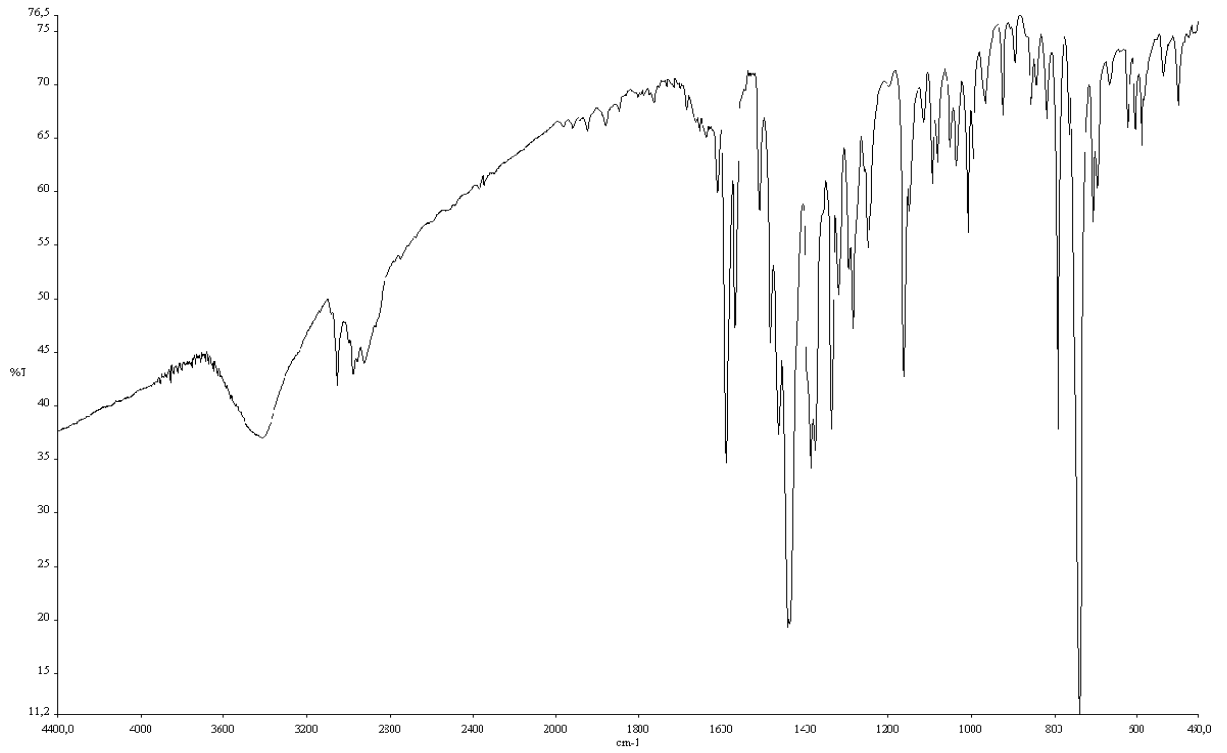
Kompleksin (4A₂) FT-IR spektrumu



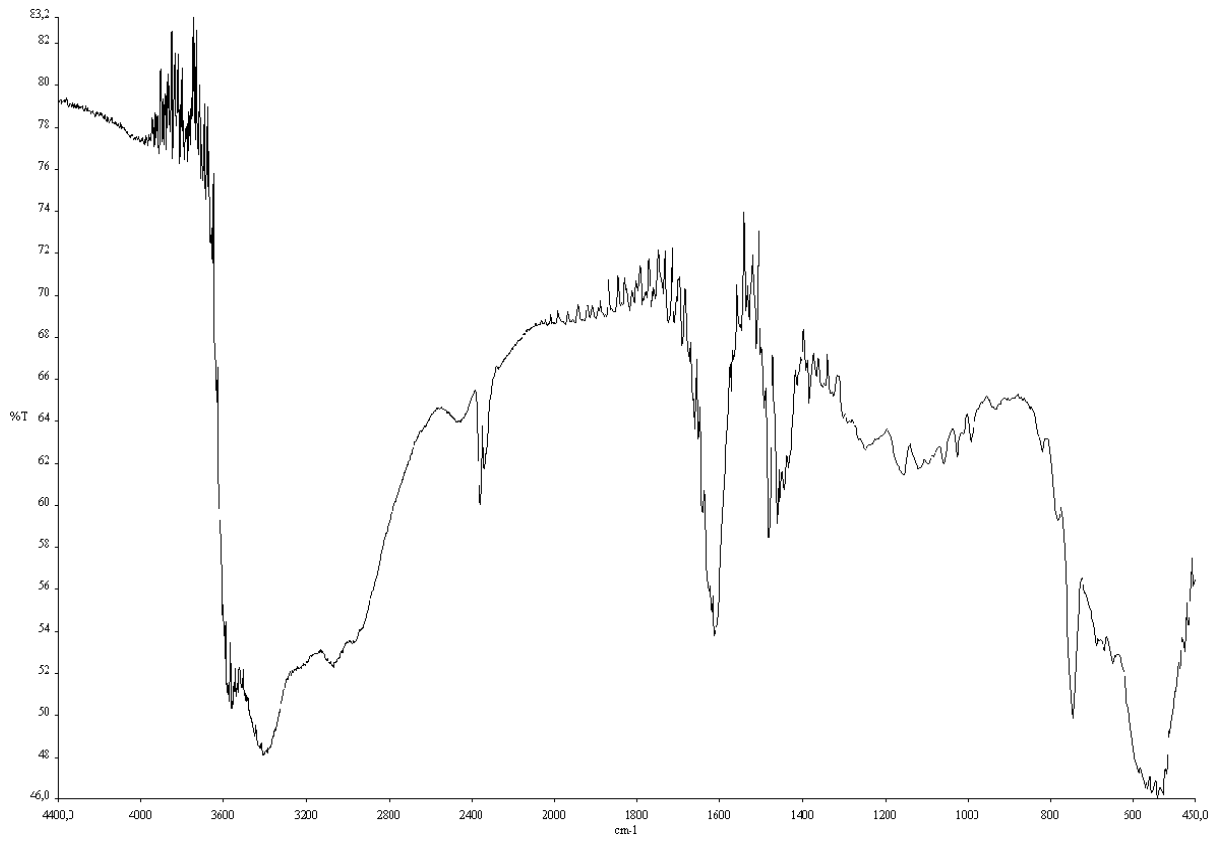
Ligandın (3B₃) FT-IR spektrumu



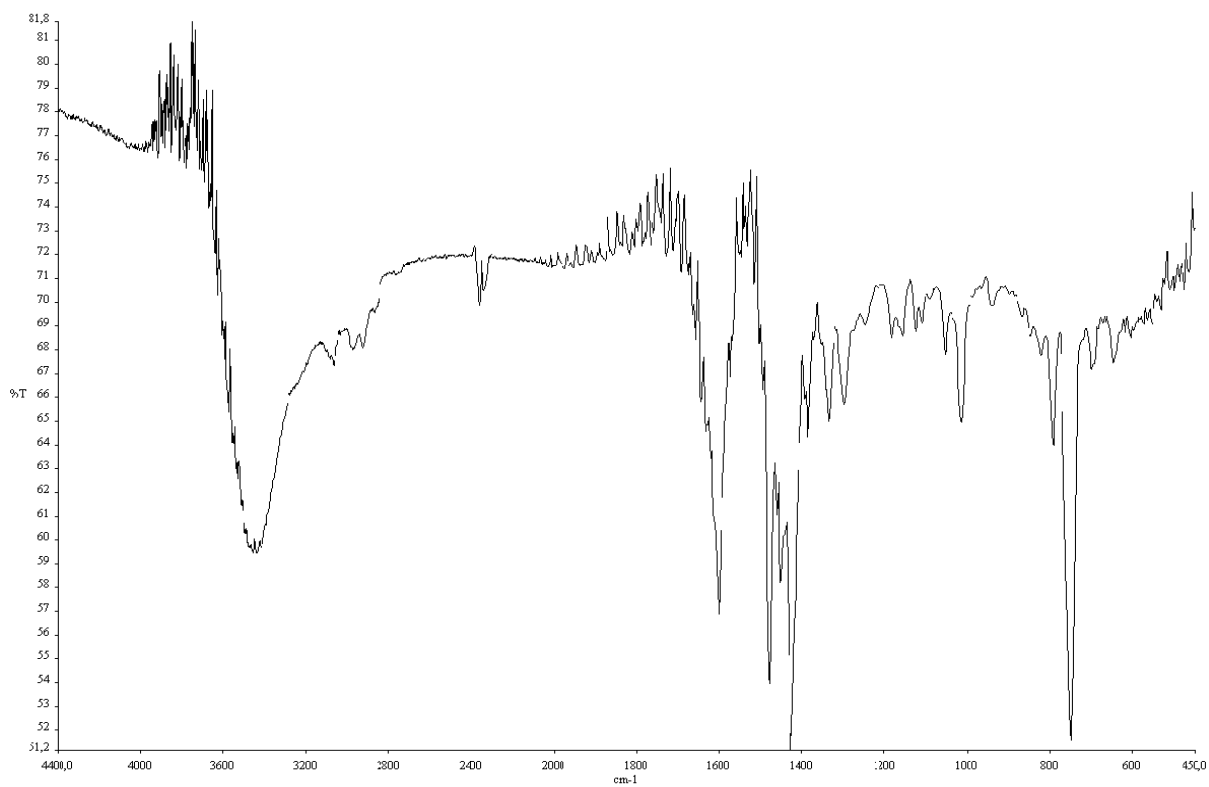
Ligandın (3B₄) FT-IR spektrumu



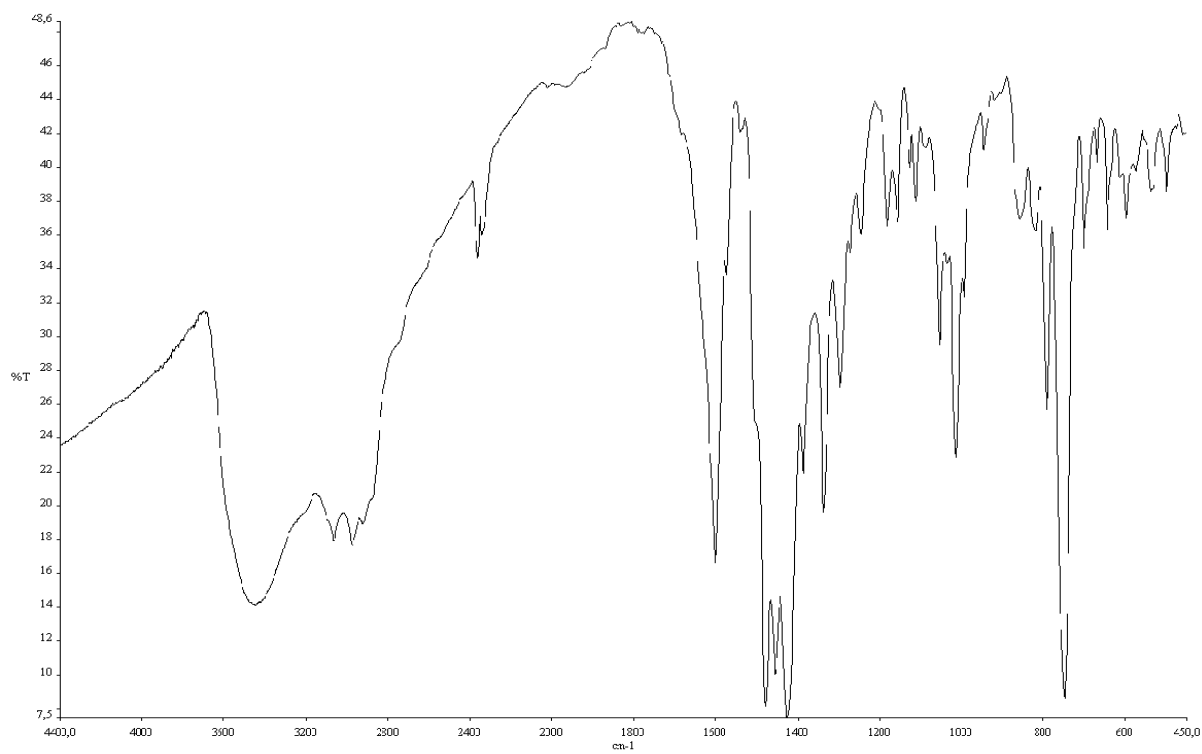
Ligandın (**3B₅**) FT-IR spektrumu



Kompleksin (**5B₃**) FT-IR spektrumu

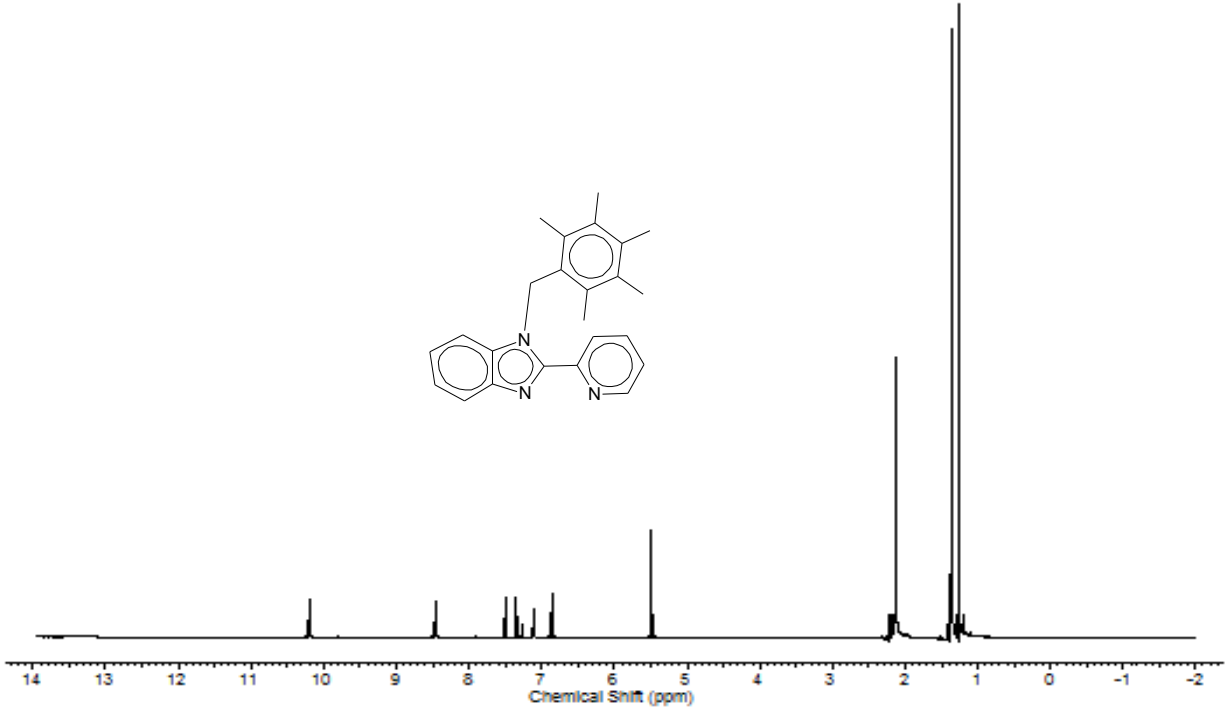


Kompleksin (**5B₄**) FT-IR spektrumu

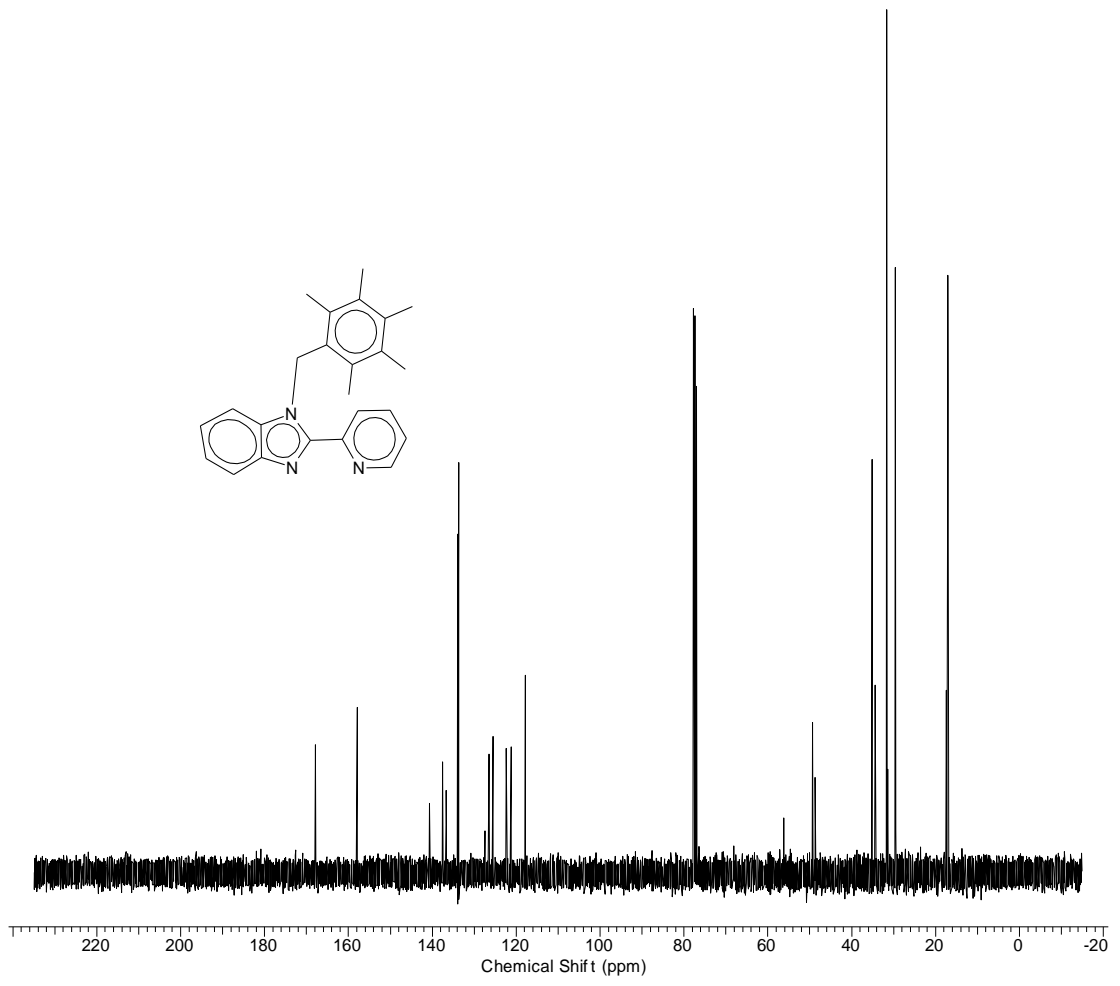


Kompleksin (**5B₅**) FT-IR spektrumu

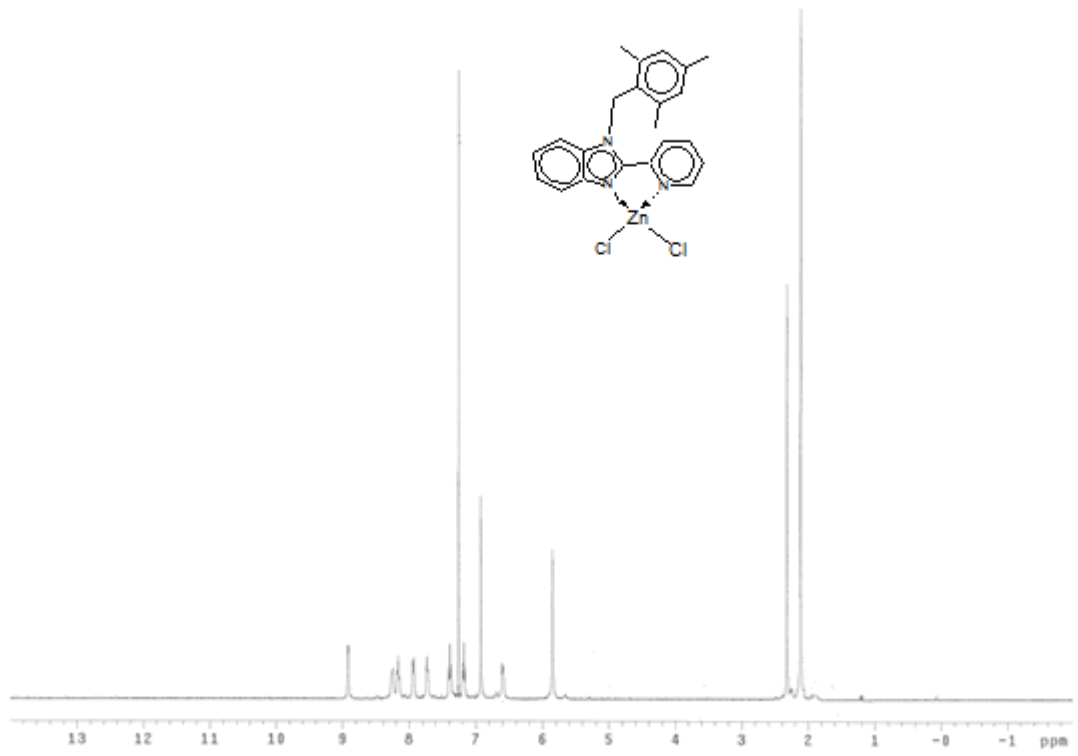
EK 2 Sentezlenen bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



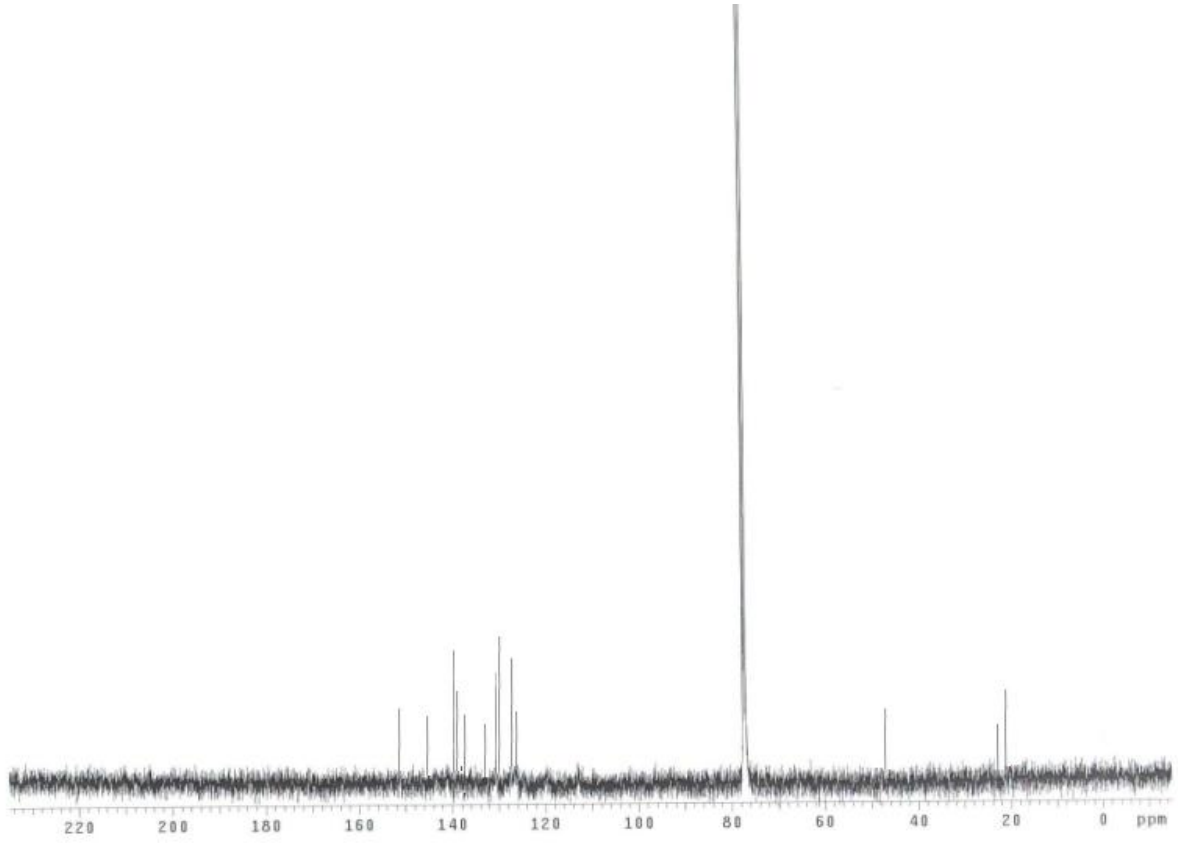
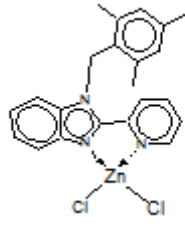
2A₂ bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



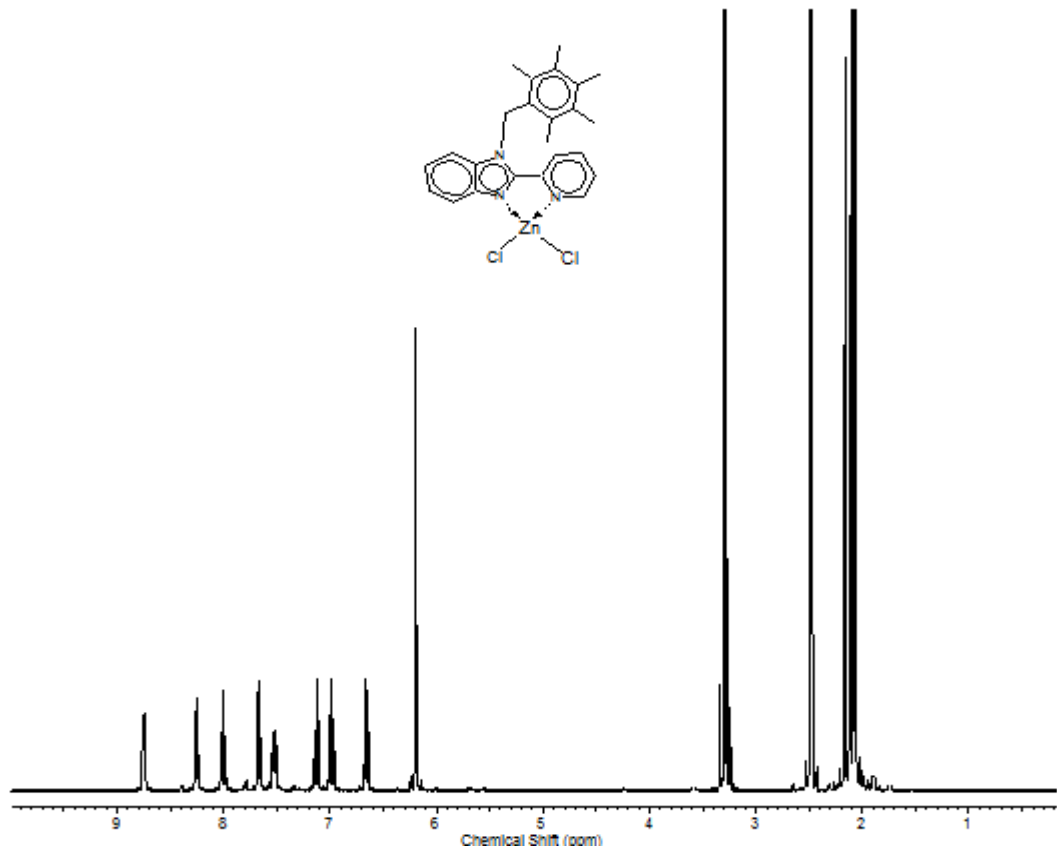
2A₂ bileşığının ^{13}C NMR spektrumu.



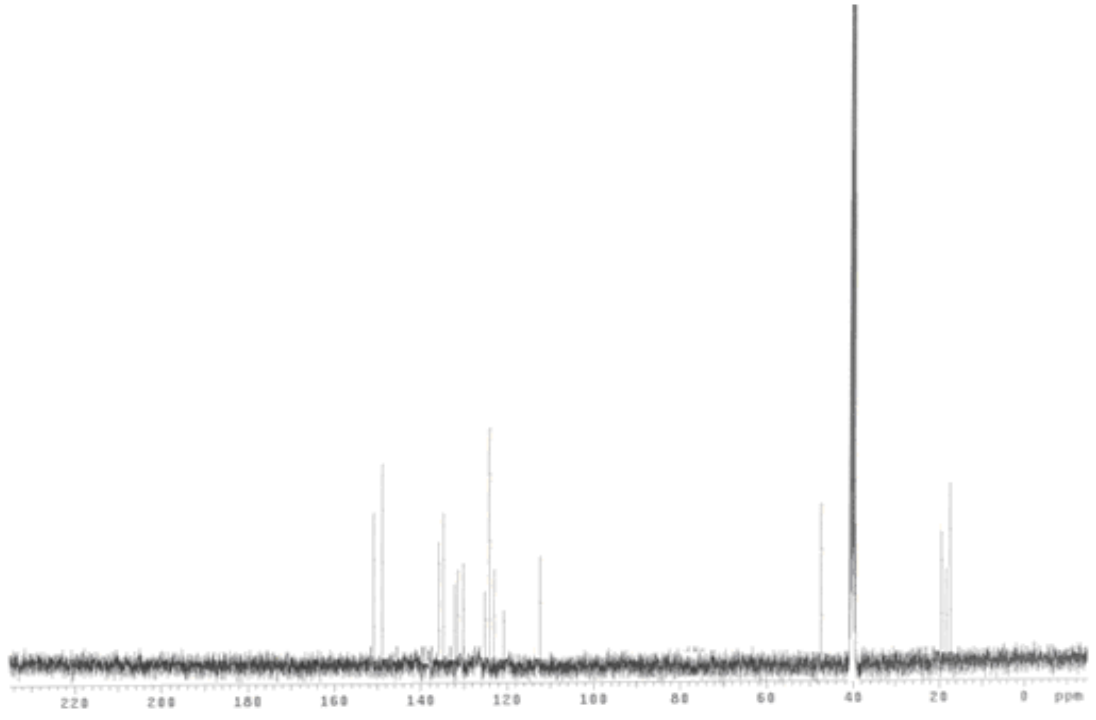
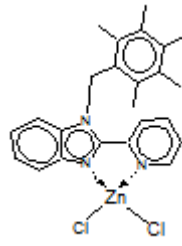
4A₁-Zn bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



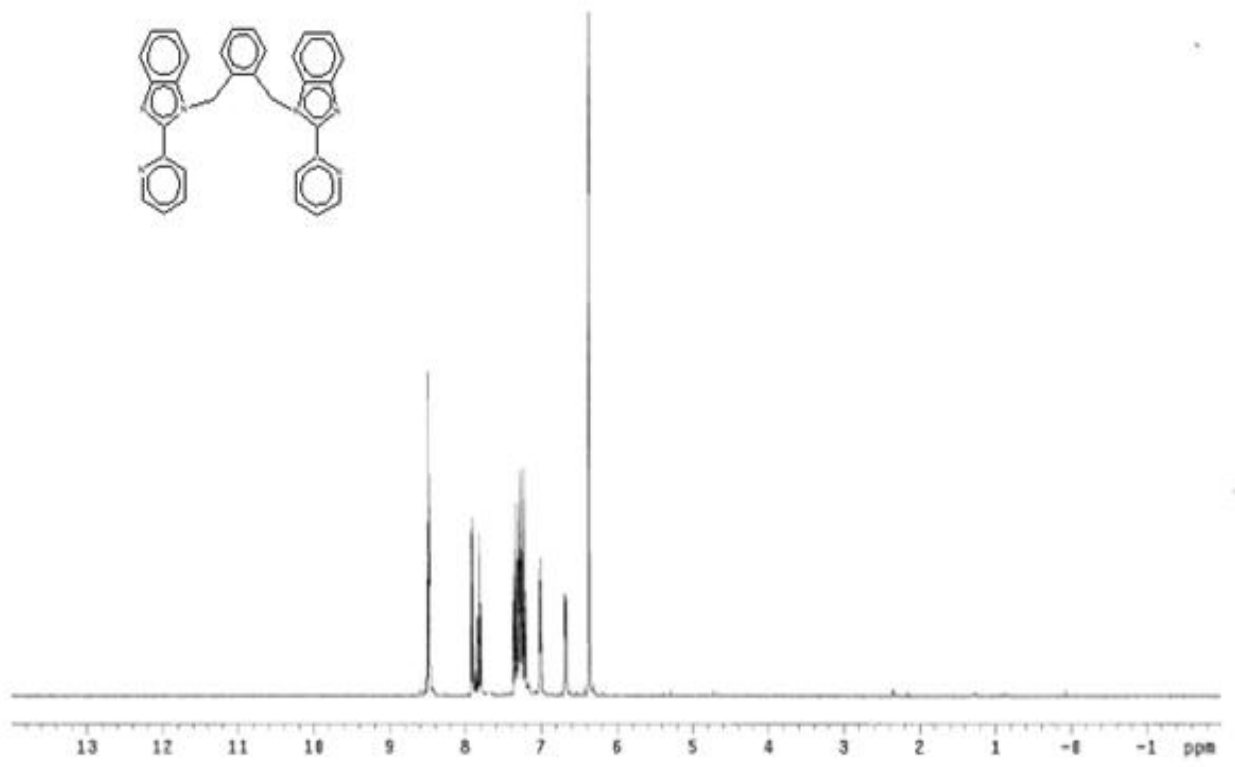
4A₁-Zn bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu.



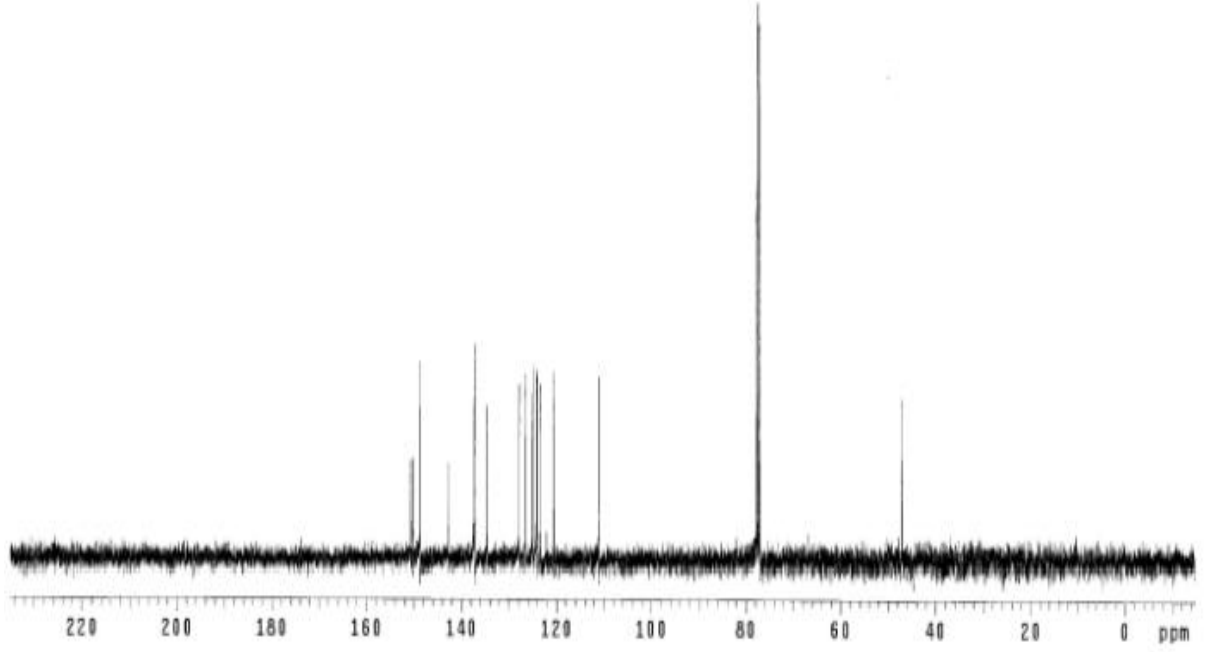
4A₂-Zn bileşiminin ^1H NMR spektrumu



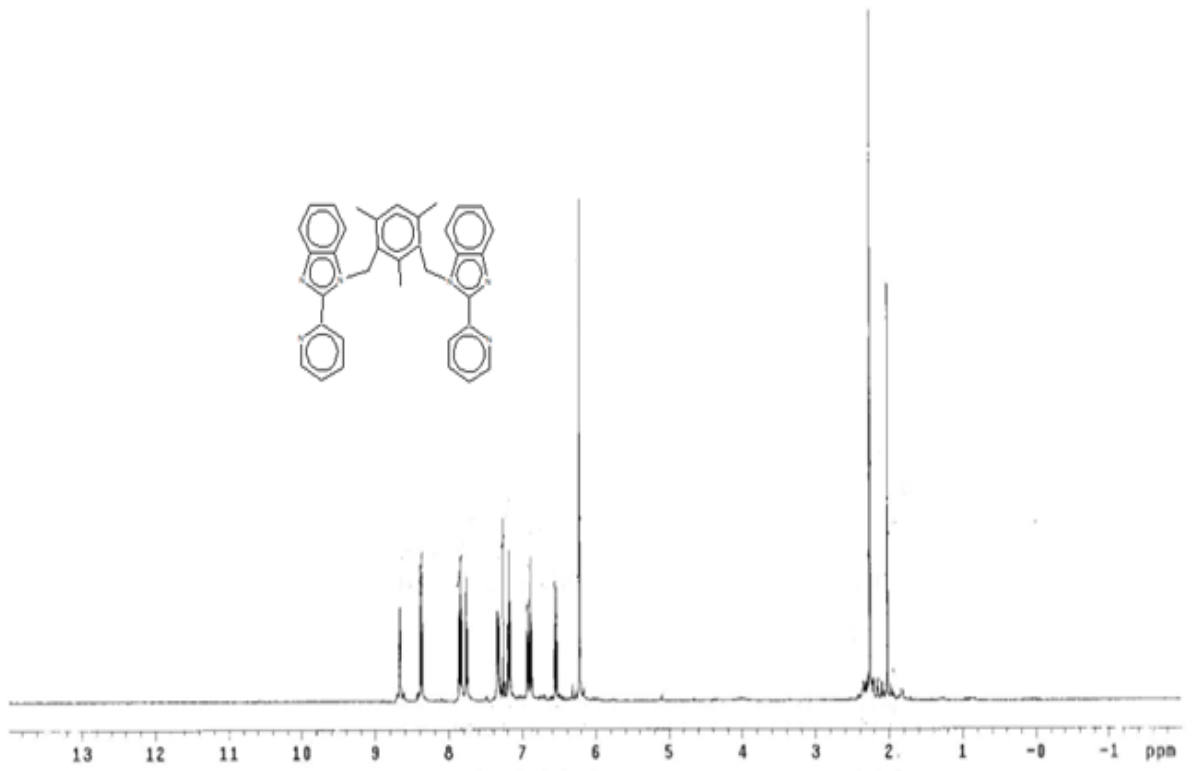
4A₂-Zn bileşığının ^{13}C NMR spektrumu.



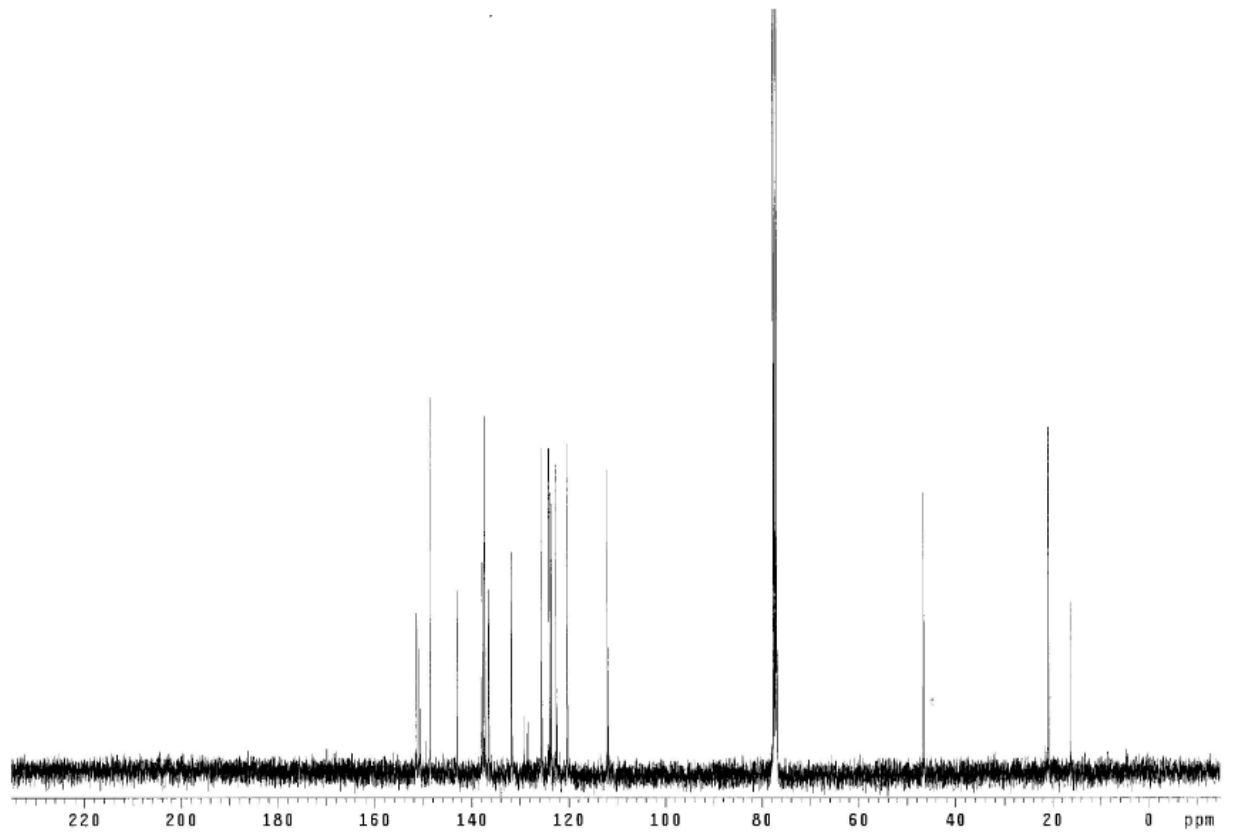
3B₃ Bileşğinin ^1H NMR spektrumu



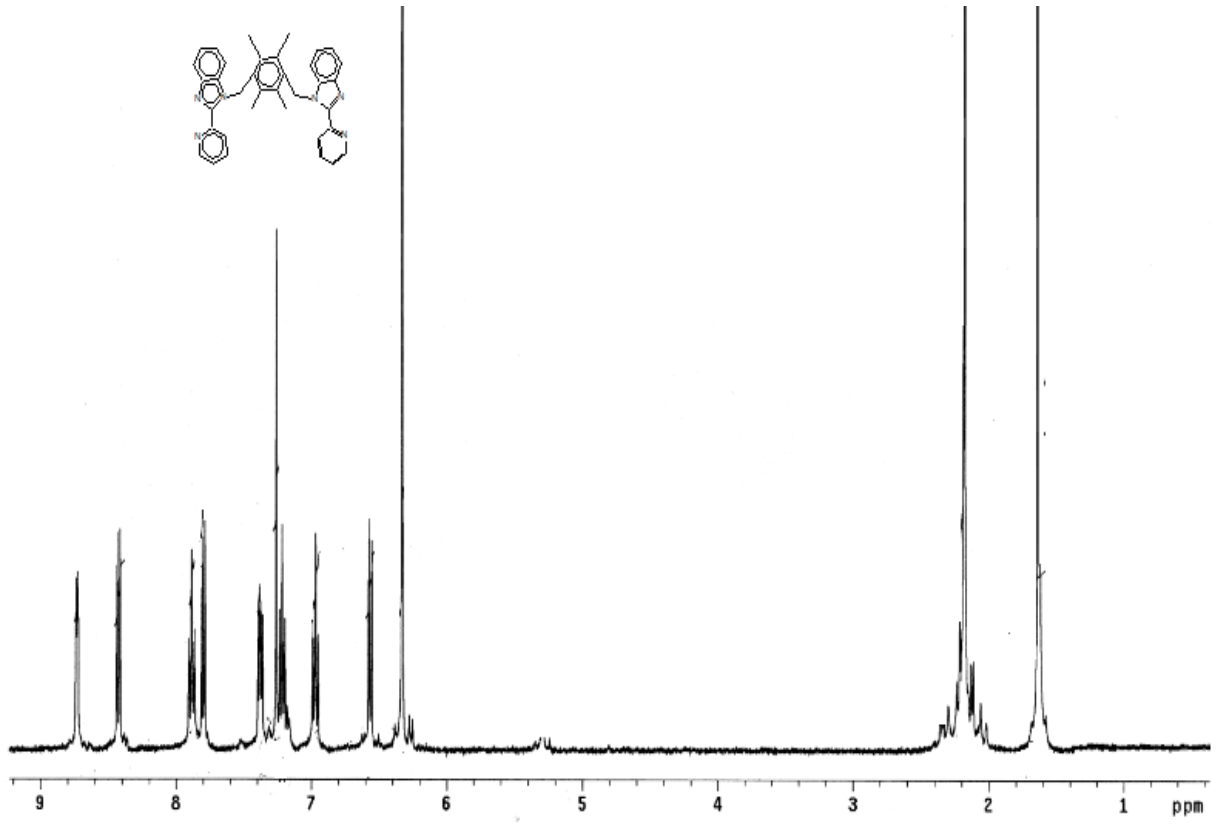
3B₃ Bileşığinin ^{13}C NMR spektrumu



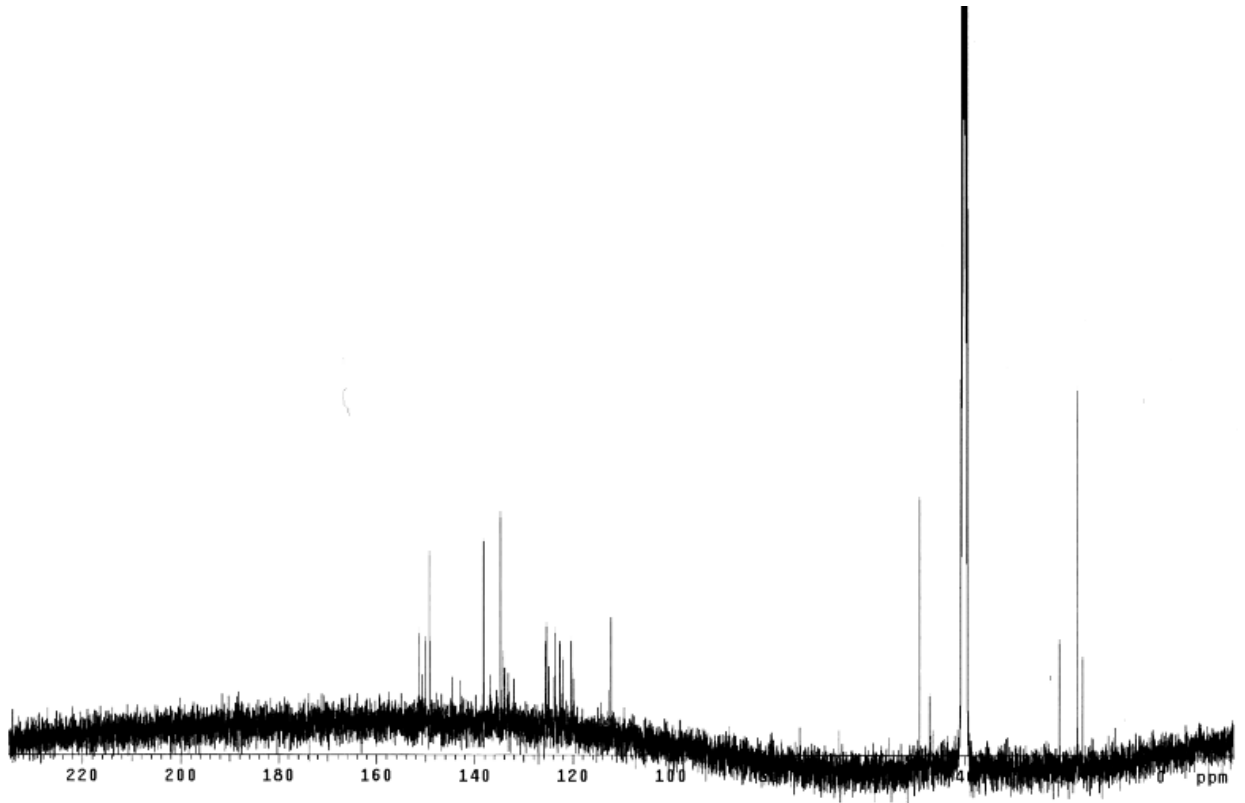
3B₄ Bileşğinin ¹H NMR spektrumu



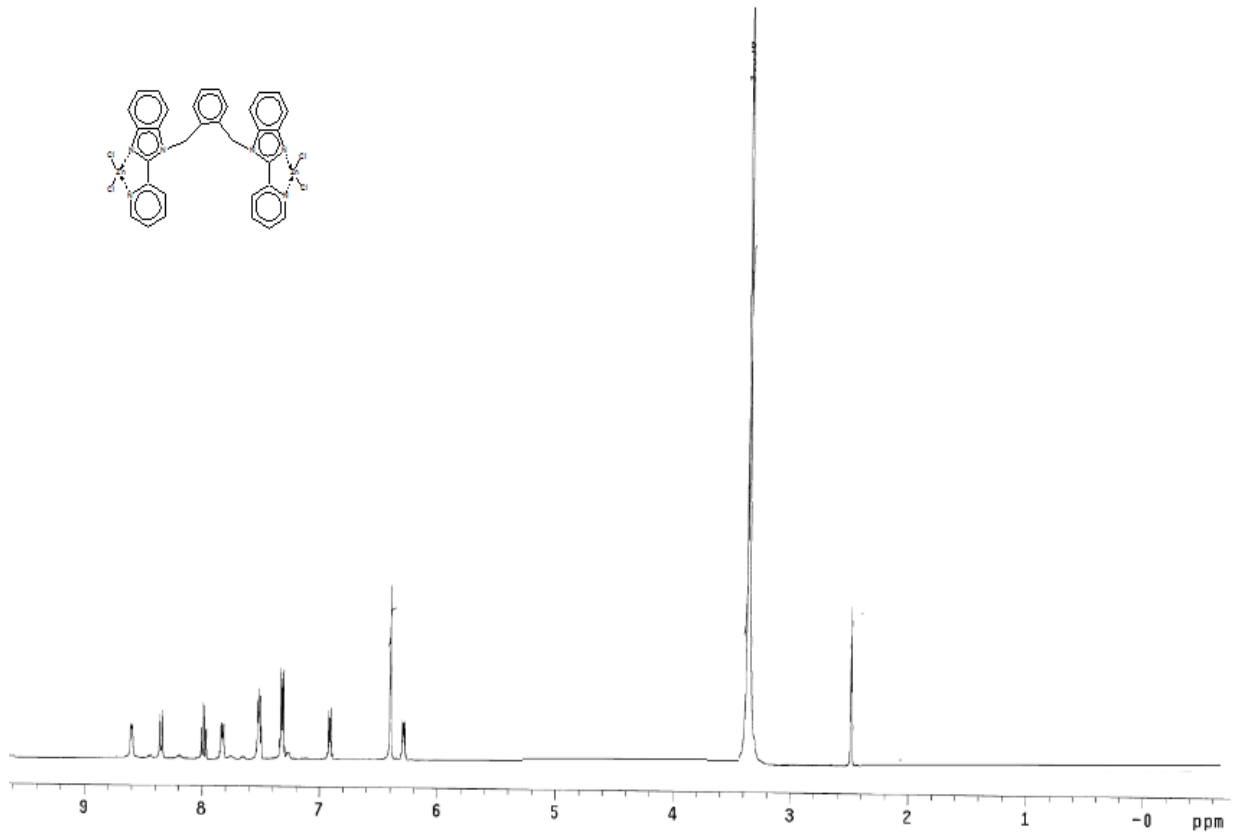
3B₄ Bileşğinin ^{13}C NMR spektrumu



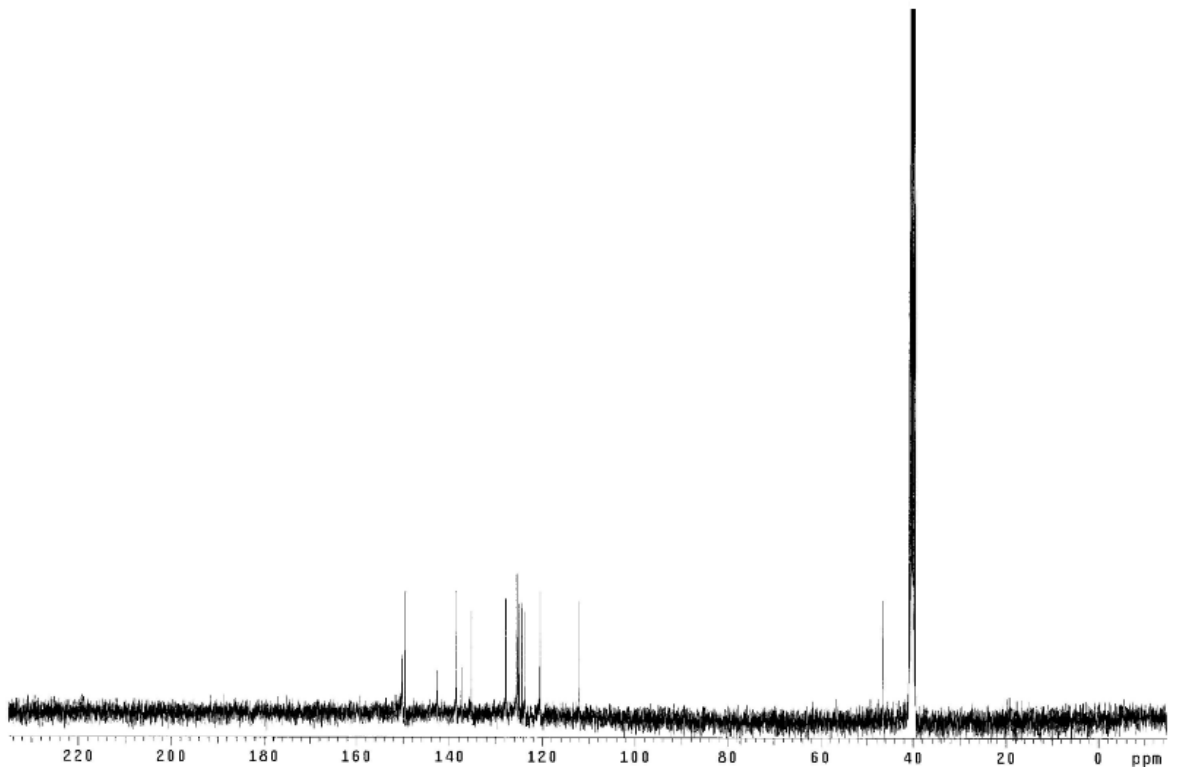
3B₅ Bileşığının ^1H NMR spektrumu.



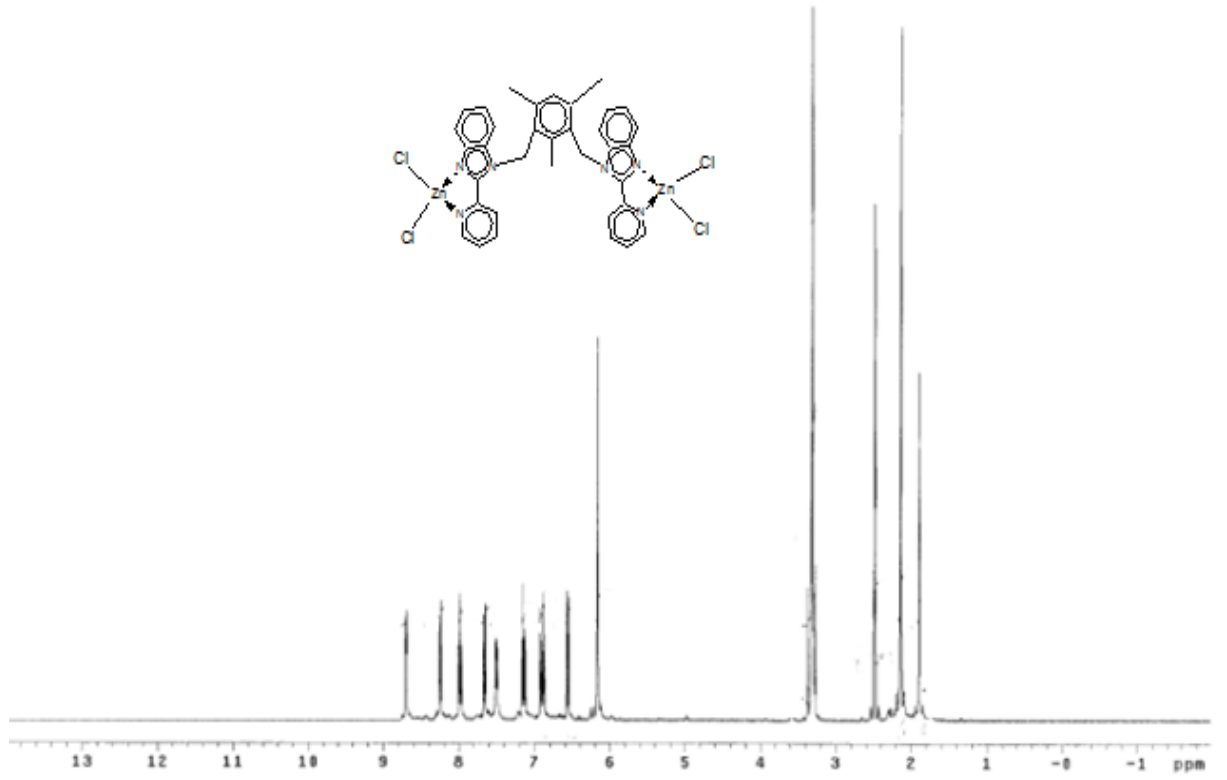
3B₅ Bileşığının ^{13}C NMR spektrumu



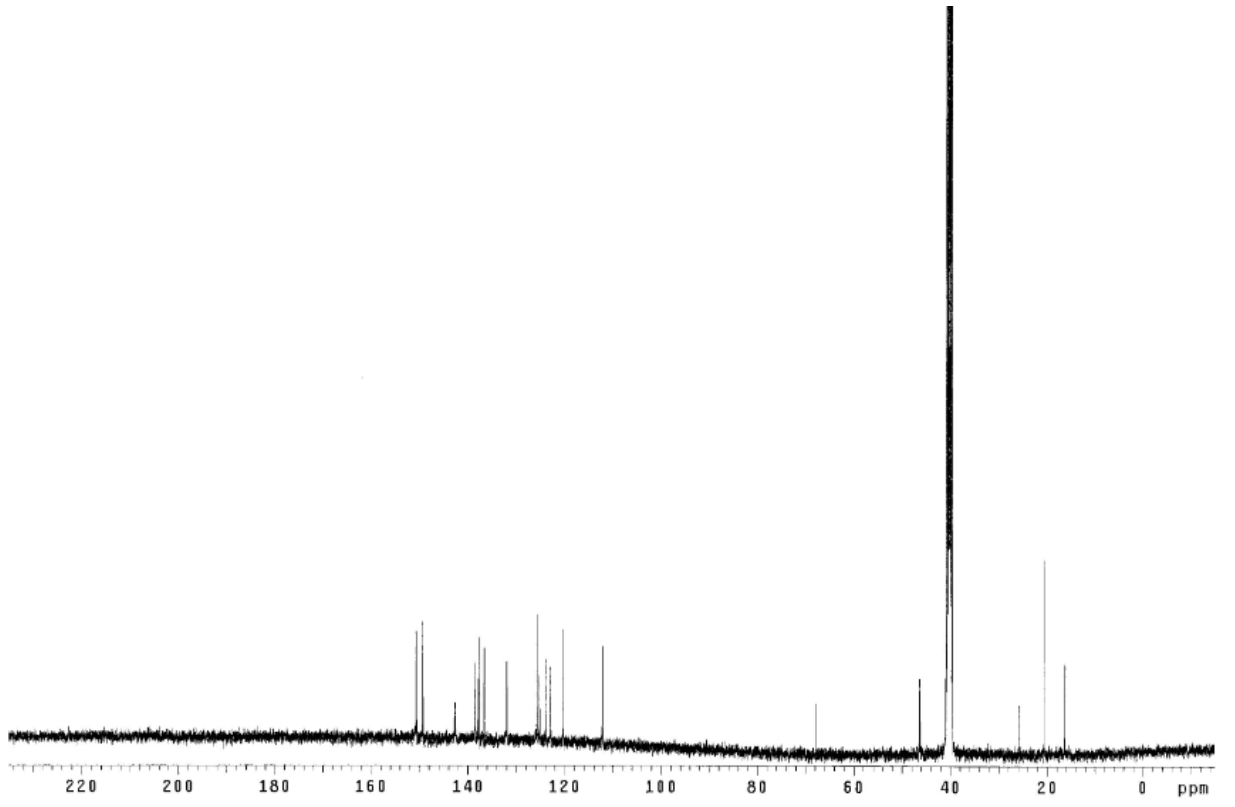
5B₃-Zn Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



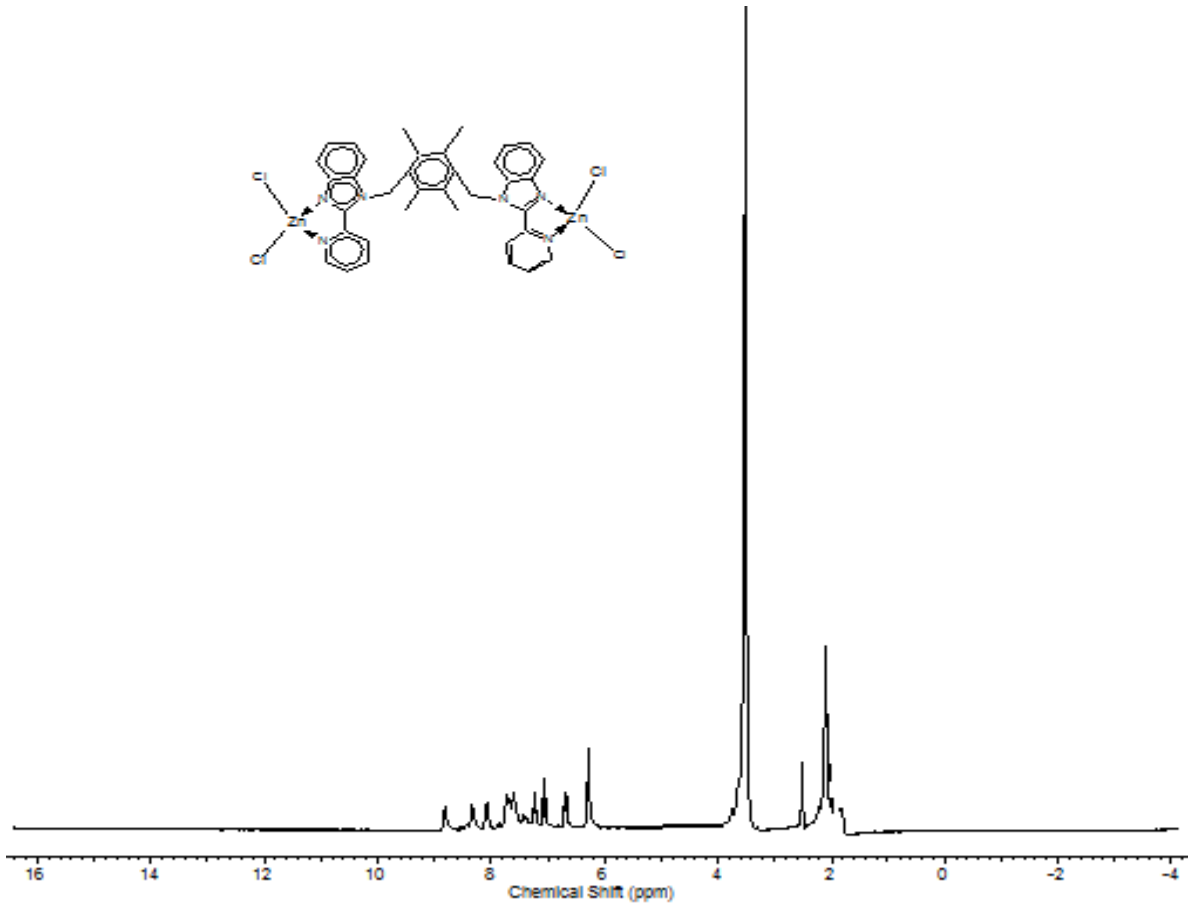
5B₃-Zn Bileşiminin ^{13}C NMR spektrumu



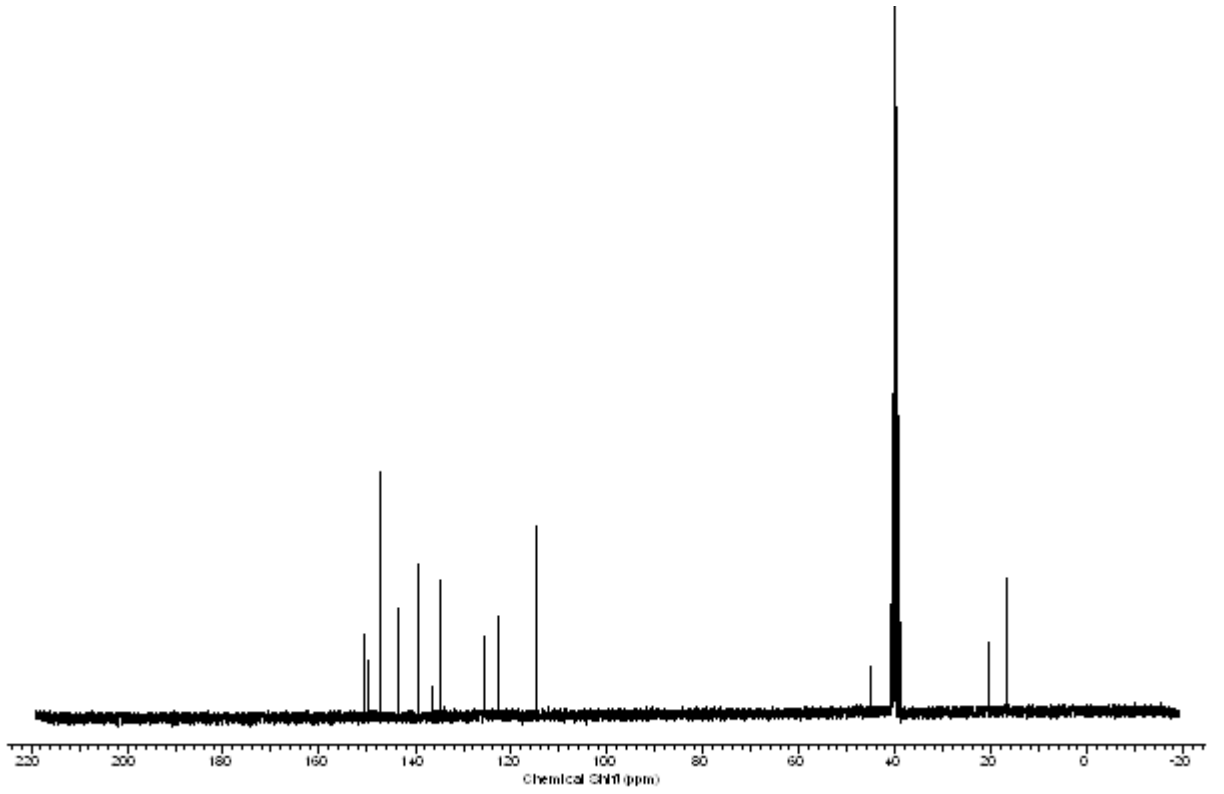
5B₄-Zn Bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



5B₄-Zn Bileşğinin ^{13}C NMR spektrumu



5B₅-Zn Bileşiğinin ¹H NMR spektrumu



5B₅-Zn Bileşğinin ^{13}C NMR spektrumu

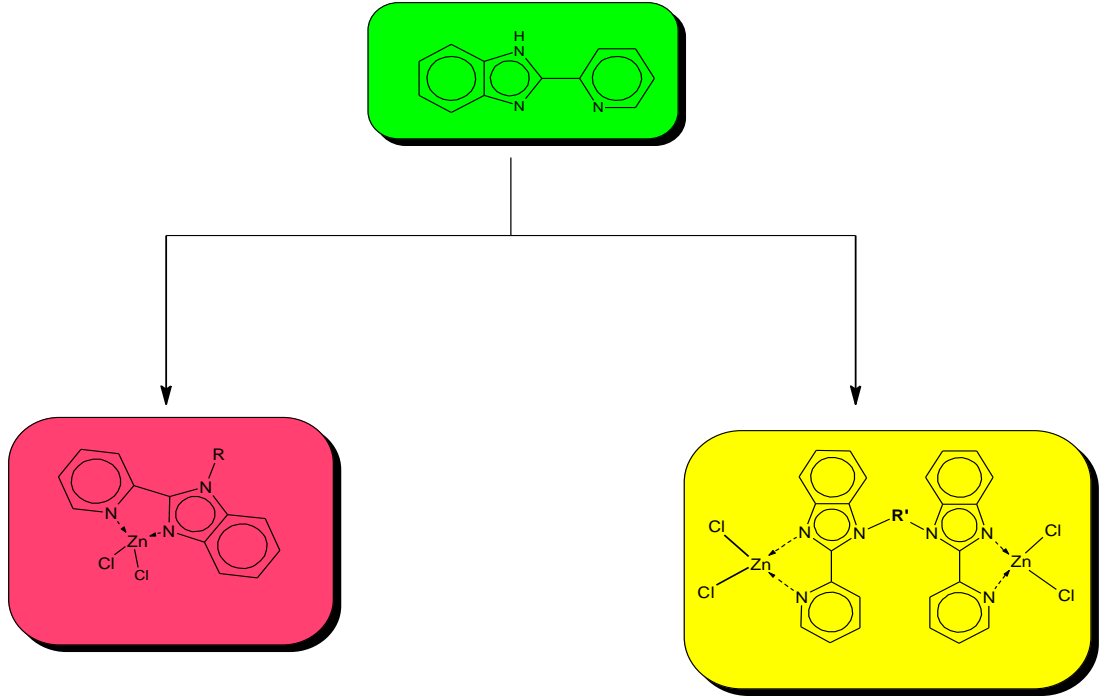
EK 3

ÖZET

İyonik sıvılar geniş olarak araştırılmaktadır ve organik sentez, enzimatik kataliz, ayırma işlemleri vb. gibi uygulamalarda kullanılmaktadır. Düşük buhar basınçları, mükemmel kimyasal ve termal kararlılıkları, potansiyel geri kazanımları ve tekrar kullanımları gibi dikkat çekici özelliklere sahiptirler.

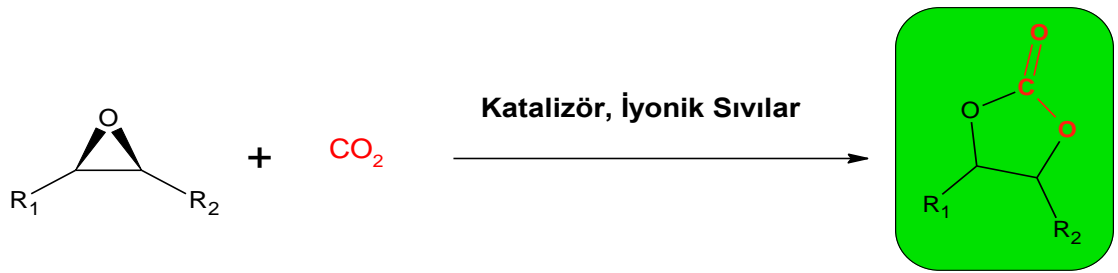
Düşük erime noktalarına sahip tuzlar sadece iyonlar içerir ve bunlara iyonik sıvı adı verilir. Başlangıç materyallerinin dikkatli seçilmesiyle bu tuzlar oda sıcaklığında sıvı halde bulunurlar ve bunlara genel olarak oda sıcaklığı iyonik sıvıları ya da iyonik sıvılar denir. İyonik sıvıların organik kimyada sentez amacıyla kullanılması oldukça yenidir. Bu nedenle N,N'-dialkilimidazolyum tuzları, katalitik özelliklerini araştırmak ve bazı organik tepkimelerde katalizör olarak kullanılması amacıyla sentezlenmiştir.

Karbon dioksit (CO₂) bol bulunduğu ve küresel ısınmaya katkı yapan gazlar arasında önemli bir rol oynadığından, C₁ kaynağı olarak araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir. Bu nedenle ucuz karbon kaynağı kullanılarak elde edilen organik ürünler de gerek ticari gerekse de organik sentezlerde çıkış maddesi olarak kullanılabilirliği yönüyle önemlidir. Ancak, termodinamik ve kinetik yönden kararlı bir molekül olduğu için karbon dioksitin uygun kimyasallara dönüşümü yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gerektirmektedir. Bununla birlikte bu sorun ise etkin ve seçici bir katalizör kullanımıyla giderilebilir.



R , R' = alkillik veya aromatik substitüentler

Sentezlenen metal kompleksleri ve iyonik sıvılar karbon dioksitin epoksitlerle halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak test edildi ve ligant değişikliklerinin katalitik aktivite üzerine etkisi incelendi.



Liganda bağlı substitüentlerin elektronik özelliklerinin katalitik aktiviteye etkilerinin önemli olduğu ve elektron verici grupların aktiviteyi olumlu yönde etkiledikleri tespit edildi. Aktif katalizörlerde sıcaklık, basınç, tepkime süresi, epoksit ve baz türü gibi parametreler ile optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.

Böylelikle CO₂'den çıkılarak, NN tipi komplekslerin ve iyonik sıvı katalizörlüğünde ekonomik değeri yüksek halkalı karbonat hazırlanabileceği saptanmış oldu.

Bu çalışmada ilk olarak; literatüre uygun hazırlanan iyonik sıvılar ve 2-piridilbenzimidazolden yola çıkarak mono ve di NN tipi ligant sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları elementel analiz, ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi, FT-IR ve erime noktası ölçümleri ile aydınlatıldı. İkinci olarak ise; karbondioksitin (CO₂) yararlı organik ürünlere dönüştürülmesinde bu metal kompleksleri ve iyonik sıvılar katalizör olarak kullanıldı.

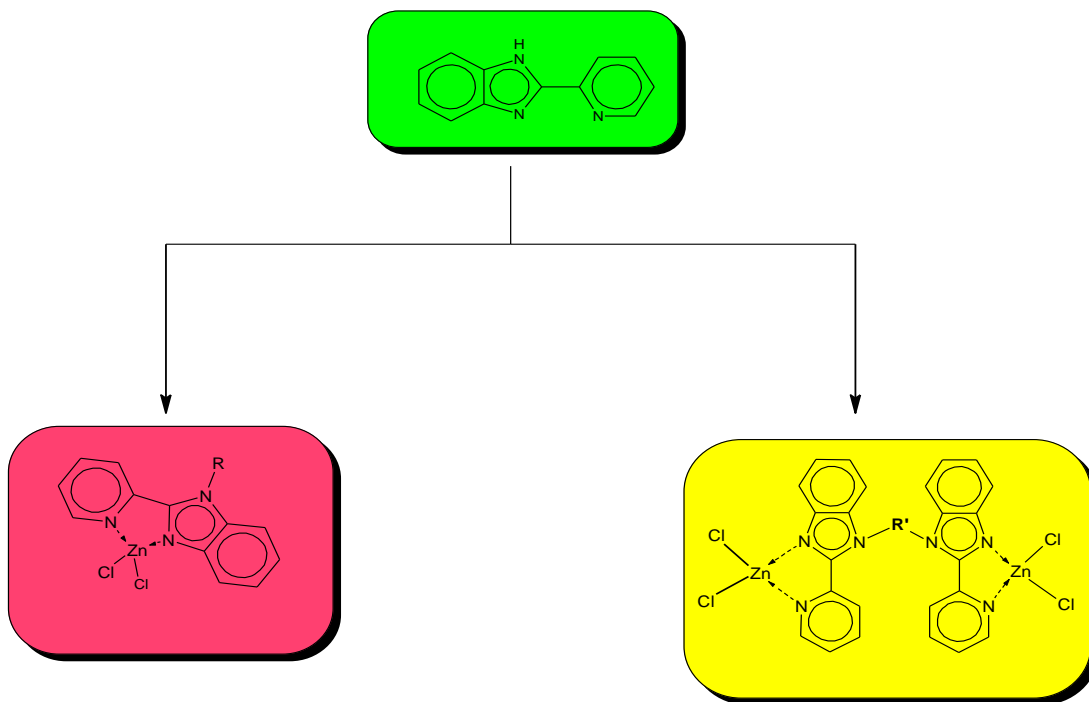
EK 4

SUMMARY

ionic liquids widely investigated and organic synthesis, enzymatic catalysis, separation processes etc. are used in such applications. Low vapor pressure, excellent chemical and thermal stability, the potential recoveries and have remarkable properties, such as re-use.

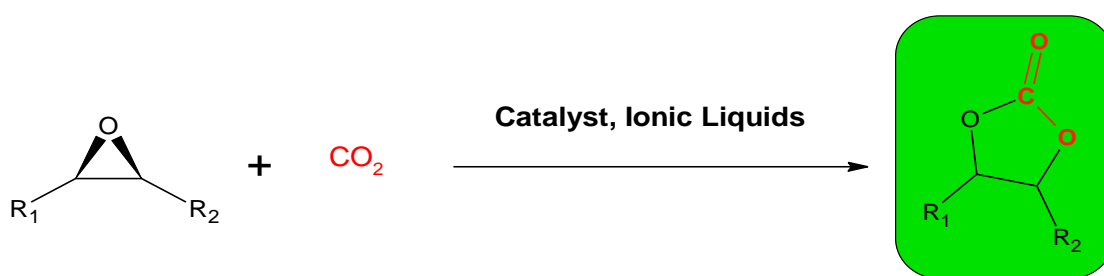
Salts with low melting points contain only ions which is always in liquid form at room temperature named as ionic liquids. With the proper choice of the starting materials ionic liquid salts stay in liquid form at room temperature. The use of ionic liquids in organic synthesis is rather new, therefore N,N'-dialkylimidazolium salts were synthesized due to their use as catalyst in organic reactions and the catalytic properties were investigated.

Carbon dioxide (CO₂) attracts an intensive attention of researchers as C₁ building block in organic synthesis as it is abundant and main contributor to the global warming gases. Accordingly, organic products obtained from this cheap carbon resource is very valuable as reactant both commercial and organic synthesis. However, the conversion of carbon dioxide to the corresponding useful chemicals require high reaction temperature and pressure since it is thermodynamically and kinetically stable molecule. These restrictions can be overcome by means of catalyst application.



R , R' = Alkyl or aromatic other substituents

Synthesized metal complexes and ionic liquids were tested as catalysts for the conversions of carbon dioxide into cyclic carbonates; the influence of ligands on the catalytic activity was investigated.



The electronic properties of the attached substituents on the ligand were found to be important on catalytic activity and electron donating groups were found to be affecting activity favorably. The optimization of the active catalysts was carried out by changing the parameters such as reaction temperature, pressure, reaction time, epoxide and base.

Thus, it was determined that economically valuable cyclic carbonates can be obtained from CO₂ with N-N type complexes and ionic liquids as catalysts.

In this study firstly, novel mono NN type and di NN type ligand systems were synthesized by using a 2 - (2-pyridyl) benzimidazole and ionic liquids were prepared according to the procedure in the literature. The structures of these compounds were characterized by ¹H and ¹³C-NMR spectroscopy, FT-IR, elemental analysis and melting point measurement methods, respectively. Secondly, conversion of carbon dioxide (CO₂) to useful organic products in the presence of metal complexes and ionic liquids were used as catalysts.