

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

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**N-N TİPİ BİLEŞİKLERİNİN ÇEŞİTLİ METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ VE KARBON DİOKSİTİN HALKALI KARBONATLARA
DÖNÜŞÜMÜNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİ**

Orhan BARLIK

KİMYA ANABİLİM DALI

**ŞANLIURFA
2013**

Doç. Dr. Mahmut ULUSOY danışmanlığında, Orhan BARLIK' ın hazırladığı “N-N Tipi Bileşiklerinin Çeşitli Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karbon dioksitin Halkalı Karbonatlara Dönüşümünde Katalitik Etkinlikleri” konulu bu çalışma 15/07/2013 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile 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. Şemistan KARABUĞA



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

Prof. Dr. Sinan UYANIK
Enstitü Müdürü



Bu Çalışma TÜBİTAK / HÜBAK tarafından desteklenmiştir.
Proje No: 110T665 (TÜBİTAK) ve 12058 (HÜBAK)

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
1.1. Karbon dioksit ve karbon dioksitin genel özellikleri	1
1.1.1. Karbon dioksitin basınç-sıcaklık faz diyagramı	2
1.1.2. Karbondioksit döngüsü ve fotosentez	3
1.1.3. Karbon dioksitin günümüzdeki endüstriyel kullanımları	5
1.1.4. Karbon dioksitin yakıt tüketiminde kullanımı	6
1.2. Sera etkisi ve küresel ısınma	7
1.3. Karbon dioksitin kimyasal dönüşümü	13
1.4. Katalizör	14
1.4.1. Katalizörlerin özellikleri	15
1.4.2. Katalizörlerin sınıflandırılması	15
1.5. Karbon dioksitin organik ürünlere dönüşümü	17
1.5.1. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümü	18
1.6. Katalitik özellikler	21
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	22
2.1. 2-(2'-piridil)benzimidazol	22
3. MATERYAL ve YÖNTEM	28
3.1. Materyal	28
3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler	28
3.1.2. Kullanılan kimyasallar	28
3.1.3. Kullanılan cihazlar	28
3.2. Yöntem	30
3.2.1. [1-a] Bileşiğinin Sentezi	31
3.2.2. [2-a] Bileşiğinin Sentezi	32
3.2.3. [3-a] Bileşiğinin Sentezi	32
3.2.4. [4-a] Bileşiğinin Sentezi	33
3.2.5. [5-a] Bileşiğinin Sentezi	33
3.2.6. [1-b] Bileşiğinin Sentezi	34
3.2.7. [2-b] Bileşiğinin Sentezi	34
3.2.8. [3-b] Bileşiğinin Sentezi	35
3.2.9. [4-b] Bileşiğinin Sentezi	35
3.2.10. [5-b] Bileşiğinin Sentezi	36
3.2.11. [1-c] Bileşiğinin Sentezi	36
3.2.12. [2-c] Bileşiğinin Sentezi	37
3.2.13. [3-c] Bileşiğinin Sentezi	37
3.2.14. [4-c] Bileşiğinin Sentezi	37
3.2.15. [5-c] Bileşiğinin Sentezi	38
3.2.16. Katalitik çalışmalar	38
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	39
4.1. Sentezlenen maddelerin spektroskopik yöntemlerle açıklanması	39
4.2. Katalitik çalışma sonuçları	41
5. SONUÇ ve ÖNERİLER	47
KAYNAKLAR	49
ÖZGEÇMİŞ	51
EKLER	52

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

N-N TİPİ BİLEŞİKLERİNİN ÇEŞİTLİ METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARBON DİOKSİTİN HALKALI KARBONATLARA DÖNÜŞÜMÜNDE KATALİTİK ETKİNLİKLERİ

Orhan BARLIK

Harran Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mahmut ULUSOY
YIL: 2013, Sayfa : 62

Bu çalışmada 2-(2-piridil)benzimidazol çıkış maddesinin 2-konumundaki asidik protonun uygun bir baz ile deprotonasyonu sonucu kopması sağlandı. Amaca uygun olarak elektron sunucu farklı alkil halojenürler (benzil bromür, 4-metilbenzil bromür ve 4-*tert*-bütilbenzil bromür) ile çıkış bileşiğinin reaksiyonu sonucu ilgili gruplar, 2-konumuna bağlandı. Elde edilen yeni ligandların çeşitli metal tuzları (CuCl₂.2H₂O, ZnCl₂, Ru-p-cymene ve Pd(CNMe)₂) ile etkileştirilerek ilgili metal kompleks bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen ligand ve metal komplekslerinin yapılarının aydınlatılmasında ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, elementel analiz, erime noktası ölçümü, manyetik duyarlılık ölçüm tekniği ile bazı ligant ve metal kompleksleri için X-Işınları kırınım tekniği kullanıldı. Yapısı aydınlatılan değişik metal kompleksleri karbon dioksitin epoksitlerle halkalı karbonatlara dönüşümünde katalitik etkinlikleri incelendi. En İyi katalizör tespitinden sonra katalitik reaksiyona ait bazı parametrelerin (epoksit, sıcaklık, zaman ve basınç) değiştirilmesi yöntemiyle en iyi katalitik şartlar tespit edildi.

ANAHTAR KELİMELER: Karbondioksit, Halkalı Karbonat, Kataliz, 2-(2-piridil)benzimidazol, Cu (II) Kompleksi, Ru (II) Kompleksi, Zn (II) Kompleksi, Pd (II) Kompleksi.

ABSTRACT

MSc Thesis

Synthesis of N-N Type Compounds and Its Metal Complexes and Catalytic Effects On The Transformation of Carbon Dioxide.

Orhan BARLIK

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

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Mahmut ULUSOY

Year: 2013, Page: 62

In this study, 2 - (2-pyridyl) benzimidazole 2-position of the exhaust from acidic proton deprotonation was achieved with a suitable base. In practical electron server different alkyl halides (benzyl bromide, 4-methylbenzyl bromide and 4-tert-butylbenzyl bromide) by reaction with a compound of output groups on the 2-position is connected. New ligands obtained by various metal salts (CuCl₂.2H₂O, ZnCl₂, Ru-p-cymene and Pd (CNMe)₂) were synthesized by reacting compounds of the relevant metal complex. The synthesized ligand and metal structure elucidation complexes ¹H and ¹³C-NMR spectroscopy, FT-IR spectroscopy, elemental analysis, melting point measurement, some of the ligands and metal complexes with magnetic susceptibility measurement technique for the X-ray diffraction technique was used. Various metal complexes of cyclic carbonates epoxides illuminated structure carbon dioxide catalytic transformation events analyzed. The catalyst has been determined, some of the parameters of the catalytic reaction (epoxide, temperature, time and pressure) replacing method were the best catalytic conditions.

KEY WORDS: Carbon dioxide, cyclic carbonate, catalyst, 2-(2-pyridyl)benzimidazole, Cu(II) complex, Ru (II) complexes, Zn (II) complex, Pd (II) complexes

TEŞEKKÜR

Tez konusunu önererek gerekli araştırmaları yapabilmem için büyük bir özveri ile tüm imkanları sağlayan, bilgi ve önerileri ile çalışmalarına yön veren moral ve desteğini sürekli sunan, çok büyük yardım ve ilgilerini gördüğüm danışman hocam **Doç. Dr. Mahmut ULUSOY** 'ya teşekkürlerimi sunmayı bir borç bilirim.

Tezimin hazırlanması sırasında emeği geçen değerli arkadaşım, **Mustafa GÜNDOĞAN**' a ve hep yanımda olan aileme çok teşekkür ederim.

Yapmış olduğum çalışmaya maddi olarak destekte bulunan HÜBAK ve TÜBİTAK' a teşekkür ederim.

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Karbon dioksitin sıcaklık faz diyagramı	3
Şekil 1.2. Karbon dioksit döngüsü	4
Şekil 1.3. Fotosentez olayının şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.4. Sera etkisi	8
Şekil 1.5. Küresel ısınmanın etkileri	9
Şekil 1.6. Küresel ısınmaya neden olan sera gazları	10
Şekil 1.7. Atmosferdeki karbon dioksit oranının tarihsel değişimi	11
Şekil 1.8. Küresel sıcaklığın yıllara (1880-2000) bağlı değişimi	12
Şekil 1.9. Karbon dioksitten elde edilen organik kimyasallar örnekler.....	14
Şekil 1.10. Katalizörlü ve katalizörsüz gerçekleşen tepkime arasındaki enerji farkı diyagramı	15
Şekil 1.11. Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları	17
Şekil 1.12. Halkalı karbonatların kullanım alanları	18
Şekil 1.13. Halkalı karbonatlardan yararlanarak hazırlanan bazı bileşikler	19
Şekil 1.14. Sanayide halkalı karbonatların üretim yolu	20
Şekil 1.15. Halkalı karbonatların karbon dioksit üzerinden sentezi	20
Şekil 2.1. 2-(2'-pridil)benzimidazolun yapısı.....	22
Şekil 2.2. Halkalı karbonat sentezinde kullanılan N-N tipli dimin Rutenyum katalizörleri.....	23
Şekil 2.3. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan farklı metal merkezli kompleksler.....	26
Şekil 3.1.[1-a] bileşiğinin X-ray kristal yapısı.....	31

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1.1. Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagen, 1999).....	16
Çizelge 3.1. [1-a] bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (o).....	29
Çizelge 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakteristik FTIR Dataları ($\nu_{C=N}$ cm ⁻¹ , KBr disk).....	36
Çizelge 4.2. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde N-N tipi metal komplekslerin katalitik etkisi.....	42
Çizelge 4.3. Epoksibütanın halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri...	43
Çizelge 4.4. [2-b] katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları.....	44
Çizelge 4.5. [2-b] katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi	44
Çizelge 4.6. [2-b] katalizörü varlığında zamanın katalitik dönüşüme etkisi	45
Çizelge 4.7. [2-b] katalizörü varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi	46

SİMGELER DİZİNİ

Kısaltma

THF	Tetra Hidrofurana
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
IR	Infrared Spektroskopisi
B.M.	Bohr Magnetomu
DCM	Diklorometan
KOH	Potasyum hidroksit
GC	Gaz kromatografisi
°C	Santigrat derece

1. GİRİŞ

Dünya iklimini değişiminde önemli rol alan gazlar arasında büyük bir pay sahibi olan karbon dioksit, küresel ısınmaya neden olmaktadır. Bir sera gazı olan karbon dioksitin artması sonucu; sıcaklıkların artması, buna paralel olarakta, buzulların erimesi, doğal afetlerin yaşanması ve kuraklık gibi olayları beraberinde getirmektedir.

Ekoloji olumsuz yönde etkileyen karbon dioksit; ucuz olması ve toksik olmaması gibi özelliği nedeniyle çeşitli organik tepkimelerde karbon (C₁) kaynağı olarak kimyasal ürünlere dönüştürülmesi ilişkin çalışmalar son yıllarda endüstride ve literatürde artış göstermektedir.

1.1. Karbon dioksit ve Karbon dioksitin Genel Özellikleri

Karbon dioksit (CO₂); kovalent bağla bağlı bir karbon ve iki oksijen atomundan oluşan apolar bir yapıya sahip, normal koşullarda gaz halinde bulunan bir bileşiktir. Renk ve kokusu yoktur. Kapalı formülü CO₂ şeklinde olup molekül ağırlığı 44,009 g/mol'dür. Karbon dioksit; tatsız, renksiz, kokusuz, yanmayan ve zayıf asit özelliği olan bir gazdır. Havadan 1.53 kat daha ağırdır. Basit boğucu olan karbon dioksit zehirli olmamakla birlikte, havada % 30 oranında bulunduğunda solunumu tıkama özelliği göstermektedir. Ayrıca karbon dioksit kanın pH'ını sabit tutması ve fotosentezle harcanması gibi birçok fizyolojik olaylar için gereklidir.

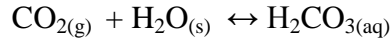
Atmosferdeki karbon dioksit miktarı havanın % 0.03 kadardır. Karbon dioksit yangın söndürme tüplerinde de kullanılır. Bugün birçok yerde bulunması mecburi olan bu tüplerin aslını basınçla doldurulmuş karbon dioksit meydana getirir. Yeterli miktarda karbon dioksit bulunan bir yerde yanma olayı devam edemez. yangın söndürme tüplerinin musluğu açıldığında karbon dioksit hızla buharlaşır ve yanmakta olan cismin üzerini örter, yanan cismin havanın oksijeni ile temasını keser. Böylece yanma olayı durur. Karbon dioksit çelik tüplerde 50 atmosfer basınç altında

saklanmaktadır. Karbon dioksit gazı tüp içerisindeki basınç sebebiyle sıvı halde bulunur.

Karbon dioksit kanda da belli seviyelerde bulunur ve vücudumuzun tampon sistemlerinden birini meydana getirir. Karbon dioksitin kanda artması halinde asidoz, azalması halinde ise alkaloz meydana gelmektedir. Atardamar kanında, karbon dioksit basıncı 120 mm Hg'ye varırsa; baş ağrısı, adale seğirmeleri, oryantasyon bozukluğu, (olmayan şeyleri gören) bir şuur bulanıklığı, konfüzyon, hatta koma görülebilir.

Karbon dioksitin NaHCO_3 (sodyumbikarbonata) ve Na_2CO_3 (sodyum karbonat) şeklinde iki önemli tuzu bilinmekte olup, baz konsantrasyonu düşük olan çözeltilerde (NaHCO_3), yüksek olan çözeltilerde ise (Na_2CO_3) dönüşmektedir (Ayaz, 2003).

Karbon dioksit gazı, zayıf asidik özellik sergiler ve suda, karbonik asit (H_2CO_3) vermek üzere, çok az çözünür.

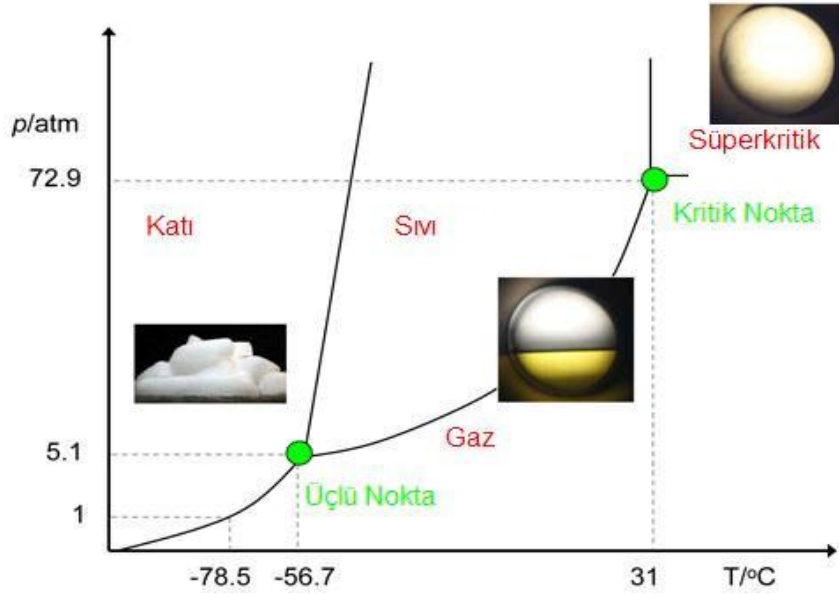


1.1.1. Karbon dioksitin Basınç-Sıcaklık Faz Diyagramı

Karbon dioksit gazı, basınç altında ve $-56\text{ }^\circ\text{C}$ ile $31\text{ }^\circ\text{C}$ arasında gaz sıvı hale dönüştürülebilir. Düşük sıcaklıkta ve yüksek basınç altında karbondioksit katı hale gelir ve 'kuru buz' adıyla bilinir. Kuru buz (karbon dioksit karı), katı karbon dioksittir. Karbon dioksit gazı sıkıştırılarak dışarı ısı vermesi sağlanır ve bu ısı kondansatörler yardımıyla depolanır. Daha sonra basınç aniden düşürülünce madde alması gereken ısıyı geri alamaz ve bir miktar ısıyı kendi içinden karşılar. Böylece gaz halindeki karbon dioksit kendini soğutarak donar. Karbon dioksit gazı $31\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin ve 73,8 bar'ın üzerinde ise süperkritik akışkan haline dönüşür. Bu nedenle süperkritik karbon dioksit oluşturmak için gerekli enerji miktarı çok düşüktür. Bu

durumu gaz ile sıvı faz arasındaki menüsküsün yok olması şeklinde tanımlanabilir. Fazların yoğunlukları eşit hale gelir ve her iki fazı tek bir faz olarak görünür. Karbon dioksitin basınç-sıcaklık faz grafiği şekil 1.1’de verilmiştir.

Oda koşullarında (~1 atm) kuru buzda katı-gaz faz geçişi yani süblimleşme gerçekleşir. Kuru buz, ılık veya sıcak suya konulursa, havada sisli bir ortam elde edilebilir. Bunun sebebi, kuru buzun süblimleşirken ortamdaki ısıyı almasıdır. Bu, hava içerisinde bulunan su moleküllerini soğutur ve sonuçta ağır hareket eden yoğun bir sis bulutu ortaya çıkar. Aynı şey, sıvı azot için de geçerlidir.



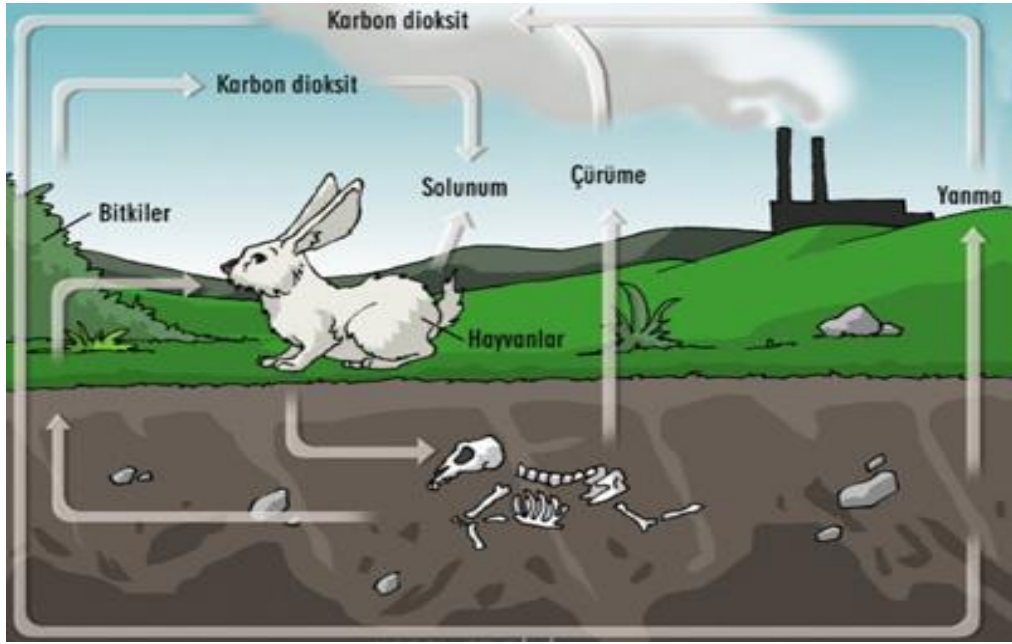
Şekil 1.1 Karbon dioksitin Basınç-Sıcaklık Faz Diyagramı

1.1.2. Karbondioksit döngüsü ve fotosentez

Karbon, canlıların yapısını oluşturan temel maddedir. Bunun kaynağı da atmosferde ve sularda çözülmüş olan karbon dioksittir. Fotosentez olayında, havadaki karbon dioksit yeşil bitkiler tarafından alınınca karbon dioksitin karbonu fotosentez yapan canlılara geçer. Bitkilerden besinlerle hayvanlara aktarılır. Bu arada besinlerin yıkılması sonucu oluşan karbon dioksit tekrar atmosfere döner. Ayrıca bitki ve hayvanların ölümleri ve artıkları, ayrıştırıcılar tarafından parçalanarak karbon

dioksit oluşur. Oluşan bu karbon dioksit tekrar atmaosfere geçer. Bu arada bitki ve hayvan fosillerinin toprak altında uzun süre kalmasıyla oluşan kömür, petrol gibi yakıtlar ve kurumuş bitki dokuları yanınca oluşan karbon dioksitte atmosfere karışır. Böylece karbon canlı ve cansız çevre arasında devirsel olarak kullanılır.

Fosil yakıtlarının fazlaca kullanılması ve yeşil alanların azalması sonucu atmosferdeki karbon dioksit miktarı giderek artmaktadır. Atmosferde karbon dioksitin birikmesi, karbon döngüsünü olumsuz yönde etkileyerek sera etkisi yaratır. Sera etkisi sonucu, yeryüzünden atmosfere verilen ısı, karbon dioksit tarafından tutulur ve dağılması önlenir. Bu olay yeryüzünün ısınarak buzulların erimesi ve sonuçta okyanustaki suların yükselmesi gibi olumsuzluklar yaratmaktadır.



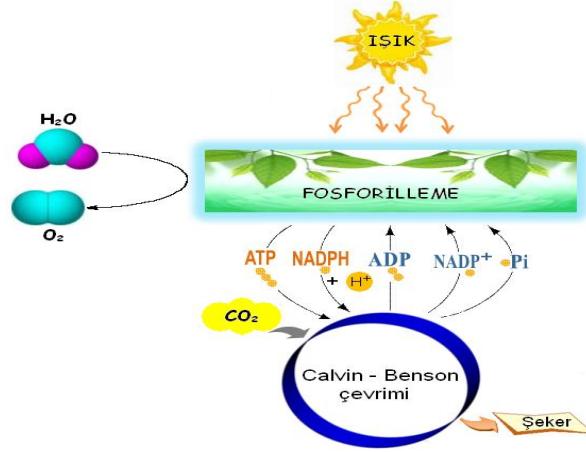
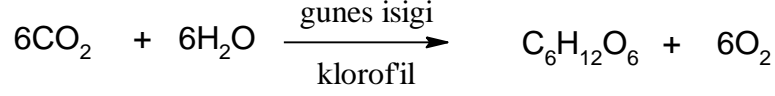
Şekil 1.2. karbon dioksit döngüsü

Fotosentez: Fotosentetik organizmaların ışık enerjisini kullanarak yaşamsal etkinlikleri için gerekli olan enerjiyi organik maddelerin kimyasal enerjisinden sağladıkları olaya fotosentez denir. Bu olay bitkilerin kloroplastça zengin olan yeşil kısımlarında olur.

Fotosentez olayı, formülde ifade edildiği gibi basit bir olay değildir. Birçok ara reaksiyonlardan sonra gerçekleşir. Bu ara reaksiyonlardan birçoğu hala tam olarak

bilinmemektedir.

Genel fotosentez denklemi şöyledir:

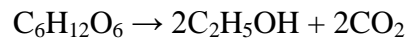


Şekil 1.3. Fotosentez olayının şematik özeti.

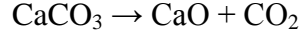
1.1.3. Karbon dioksitin günümüzdeki endüstriyel kullanımları

Karbon dioksit günümüzde birçok alanda kullanılan değerli endüstriyel bir gazdır. Kullanım alanları; üre üretimi, soğutma sistemleri, yangın söndürücüler, su arıtma işlemleri, bahçivanlık, kâğıt endüstrisi için kalsiyum karbonat çökeltileri ve diğer küçük çaplı uygulamalarda kimyasal maddelerin üretimini kapsamaktadır. Büyük miktarlarda karbon dioksit, özellikle Amerika'da olmak üzere gelişmiş petrol kurtarımı için de kullanılmaktadır. Bundan dolayı karbondioksit kullanımına ilişkin geniş bir teknik literatür mevcuttur ve aktif araştırma grupları da yeni veya geliştirilmiş karbon dioksit kullanım işlemlerini araştırmaktadır.

Karbon dioksitin çoğunluğu, ticari olarak sentetik gübre ve hidrojen santrallerinden geri kazanılmaktadır. Karbon dioksitin diğer endüstriyel kaynakları, etil alkol üretiminde şeker fermentasyonunu da içermektedir.



Endüstriyel karbon dioksit ayrıca kireç ocaklarından da elde edilmektedir. Bu işlem için kireçtaşı gibi ham materyalin ısıtılması (kalsine edilmesi) gereklidir.



Amerika, İtalya, Norveç ve Japonya gibi dünyanın bazı bölgelerinde karbondioksit, doğal karbon dioksit kuyularından sağlanmaktadır. Ayrıca bir kirletici olarak karbondioksit barındıran ham doğal gazın üretimi ve işlenmesi sırasında karbondioksit elde edilir.

Geri kazanılan tüm karbon dioksitin önemli bir bölümü, başlıca üre ve metanol gibi ticari öneme sahip kimyasal maddelerin üretiminde kullanılır. Diğer ticari kullanımlar için elde edilen karbon dioksit tipik olarak 20 bar basınç ve -18°C 'de arıtılır, sıvılaştırılır, taşınır ve çoğunlukla sıvı fazda depo edilir (Pierantozzi, 2003).

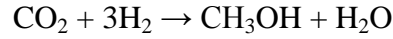
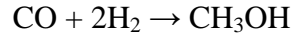
1.1.4. Karbon dioksitin yakıt tüketiminde kullanımı

Gazolin ve metanol gibi karbon bazlı likit yakıtlar, kullanım kolaylığı ve yüksek enerji yoğunlukları nedeniyle caziptirler. Karbon dioksit, karbon bazlı yakıtların üretiminde ek enerji yardımı ile ham materyale dönüştürülebilir. Eğer başlıca enerji kaynağından bir birim enerji belirli bir miktarda karbon dioksit üretiyor ise, o halde karbon dioksitten üretilen yakıt karbon dioksiti tekrar kullanacaktır ancak eşdeğer bir karbon dioksit miktarını gereken enerjiyi sağlamak için salınım yapacaktır. Tüm bu dönüşüm işlemleri enerji kaybı gerektirdiğinden yakıt sentezi sırasında üretilen toplam karbon dioksit, dönüştürülen tüm karbondioksit miktarını aşabilir.

Karbon dioksitten karbon bazlı sıvı yakıtların üretimi, sadece enerji altyapısı fosil enerjiye bağlı olmadığı durumlarda karbon dioksit emisyonlarını önler. Örneğin, gazolin veya metanol üretiminde karbondioksit ve hidrojen beslenme stoğu olarak kullanılabilir. Hidrogüç, nükleer enerji, güneş enerjisi ya da rüzgâr enerjisi ile sudan

hidrojen üretilir. Fosil yakıt artıklarından elektrik üretimi ile karbon dioksit elde edilebilir (Eliasson, 1994). Alternatif olarak, biyolojik ya da kimyasal metotlar ile elde edilen karbon dioksiti kapalı bir döngüde tutmak mümkündür. Bu gibi döngüler, hidrojen ekonomisinde olduğu gibi ucuz, temiz ve bol bulunan fosilsiz enerji mevcudiyeti ile gerçekleştirilebilir.

Metanol üretimi, karbon dioksit ve hidrojenden sıvı yakıtların sentezine bir örnektir. Bugün CO, CO₂ ve hidrojen fosil yakıtların ototermal düzeltim, düzeltim veya kısmi oksidasyonu ile üretilmektedir. Ekzotermik metanol üretim reaksiyonları, yaklaşık 260 °C'de bakır/çinko/aluminyum katalizör gerçekleştirilir (Inui, 1996; Arakawa, 1998; Ushikoshi ve diğ., 1998; Halmann ve Steinberg, 1999).



Alternatif olarak, örneğin, güneş enerjisi ile güçlendirilen su hidrolizinden tutulan karbondioksit ve hidrojeni kullanarak reaksiyondan faydalanılabilir.

1.2. Sera etkisi ve Küresel ısınma

Güneşten gelen dalgalı radyasyonun bir kısmı doğrudan atmosfer tarafından uzaya verilirken, bir kısmı da yeryüzü tarafından emilir. Isınan yeryüzünden salınan uzun dalgalı radyasyonun önemli bir bölümü tekrar atmosfer tarafından emilir. Atmosferdeki gazların kısa dalgalı güneş ışınlarına karşı çok geçirgen, yeryüzünden verilen uzun dalgalı radyasyona karşı ise, biriken sera gazları nedeniyle daha az geçirgen olması sonucunda, yere yakın kısımların beklenenden daha fazla ısınması olayına atmosferin sera etkisi denilmektedir. Atmosfere verilen gazların sera etkisi yaratması sonucunda, dünya atmosferi ve okyanusların ortalama sıcaklıklarında belirlenen artışa küresel ısınma denir (Öztürk, 2002).

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



Şekil 1.4. 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 ışınımın büyük bir bölümü, yine atmosferde bulunan CO₂ başta olmak üzere diğer sera gazları (metan –CH₄), azot oksit – N_xO_y ve floro-kloro karbonlar CFC₅, vb.) tarafından tutulur (Öztürk, 2002).

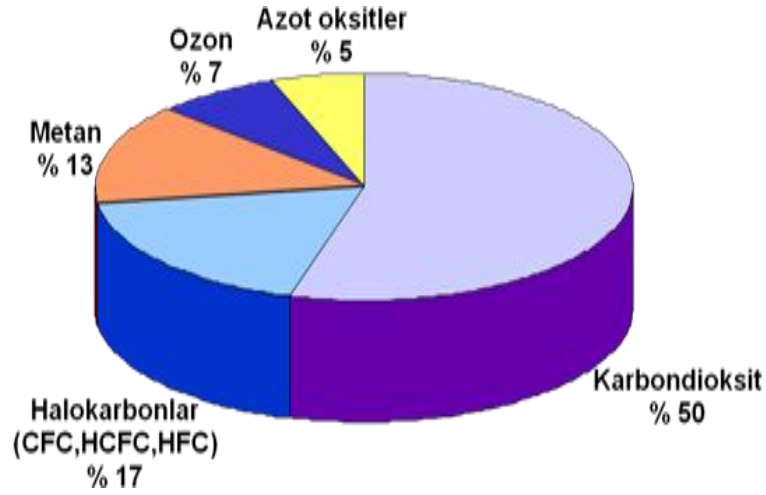
Sanayi Devrimi ile beraber atmosferde birikmeye başlayan başta karbon dioksit olmak üzere, öteki sera gazlarının (metan –CH₄, azot oksit – N₂O ve florocloro karbonlar –CFC₅, vb.) yerden verilen uzun dalgalı ışınları tutması nedeniyle ortalama yüzey sıcaklıklarında belirgin bir artma eğilimi gözlenmektedir. Nitekim son yüzyılda küresel sıcaklıkta 0,8 °C'lik bir artış olmuştur.

Küresel ısınma sonucunda buzulların erimesiyle denizlerin yükselmesi, hava sıcaklıklarının artması ve ekolojik dengenin bozulması anlamına 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.



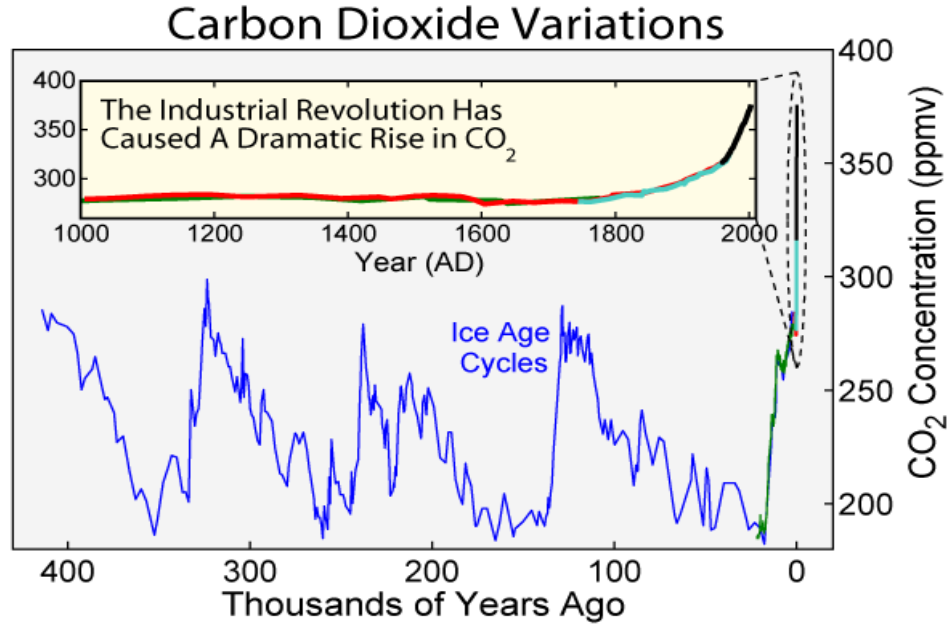
Şekil 1.5. Küresel ısınmanın etkileri.

Küresel ısınma üzerinde etkili olan sera gazları arasında karbon dioksitin ayrı bir yeri ve ayrı bir önemi vardır. Küresel ısınmaya karbon dioksit gazı tek başına %50 oranında etki etmektedir. Karbon dioksit, 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.



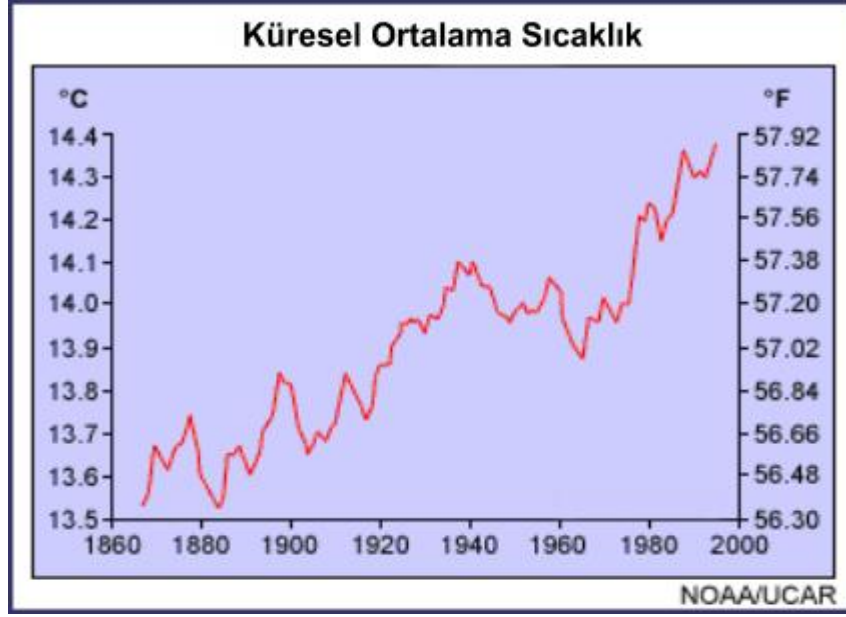
Şekil 1.6. Küresel ısınmaya neden olan sera gazları.

Bilindiği gibi atmosferdeki karbon dioksit 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 bulunur.



Şekil 1.7. Atmosferdeki CO₂ oranının tarihsel değişimi.

Yapılan çalışmalar, geçen yüzyılın sonlarında atmosfere yılda verilen karbon dioksit miktarının ortalama 355 ppm olduğunu, içinde bulunduğumuz yüzyılda bunun değerinin iki katına çıkabileceğini göstermektedir. Birçok matematiksel iklim model sonuçları karbon dioksit 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. karbon dioksit artışına, fosil yakacak kullanımından çok, orman tahribatları temel neden olarak gösterilirse, karbon dioksit miktarı tahmin edilenden daha az, dolayısıyla küresel ısınmanın değeri de daha düşük olacaktır (Ahrens, 1994).



Şekil 1.8. Küresel sıcaklığın yıllara (1880-2000) bağlı değişimi.

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

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

Buna göre gerekli önlemler üç farklı ölçüm metoduyla incelenebilir:

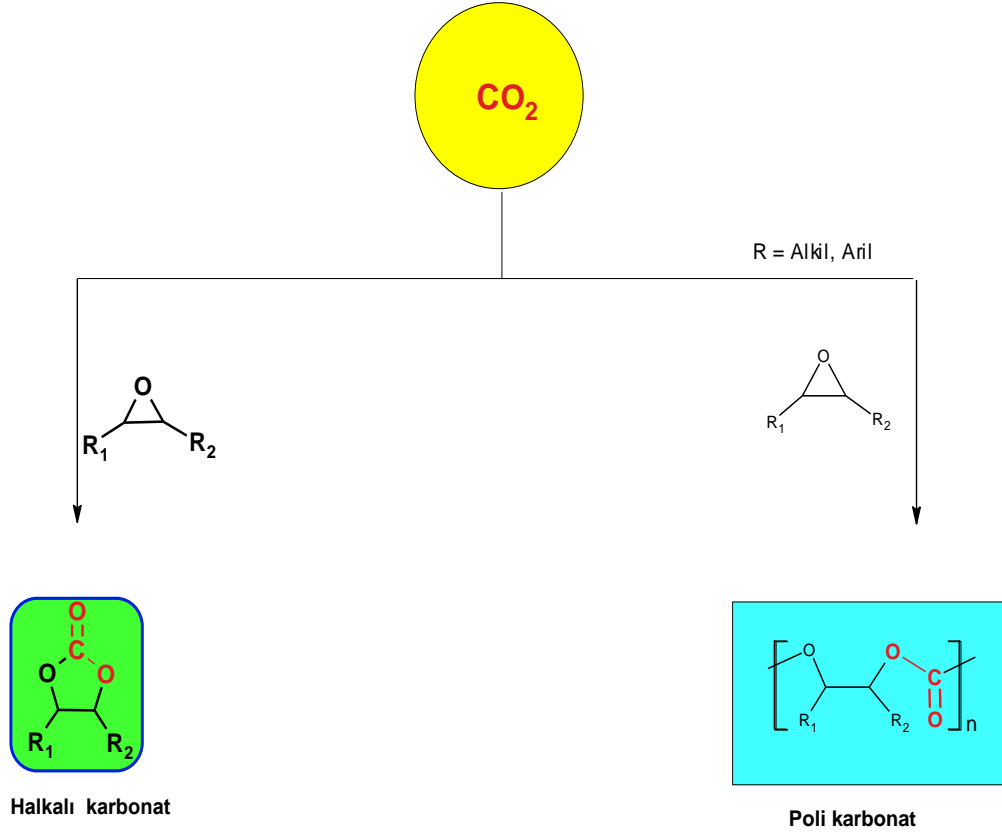
1. Enerji verimliliği artışları ve enerji talebindeki azalış;
2. Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımı (rüzgâr ve güneş enerjisi gibi);
3. Günümüzde açığa çıkan karbon dioksit gazının tutulması ve depolanması

Enerji talebindeki artışın ve yenilenebilir enerji kaynaklarının karbon dioksit yayılımında gereken azaltmayı sağlayamayacağı açıktır. Bunun yanı sıra küresel iklim değişikliklerinin sebep olan karbon dioksit'in salınımı engellenmeli veya başka ürünlere dönüşmesi gereklidir.

Yapılan bu çalışmada, sera etkisine sebep olan karbon dioksit gazı, değişik tipteki metal kompleks katalizörleri varlığında epoksitlerle etkileşerek atom ekonomik olarak halkalı karbonatlara kimyasal olarak dönüştürülmüştür. Böylelikle küresel ısınmaya sebep olan bu gazdan kurtularak değerli kimyasallar elde edilmiştir.

1.3. Karbon dioksitin kimyasal dönüşümü

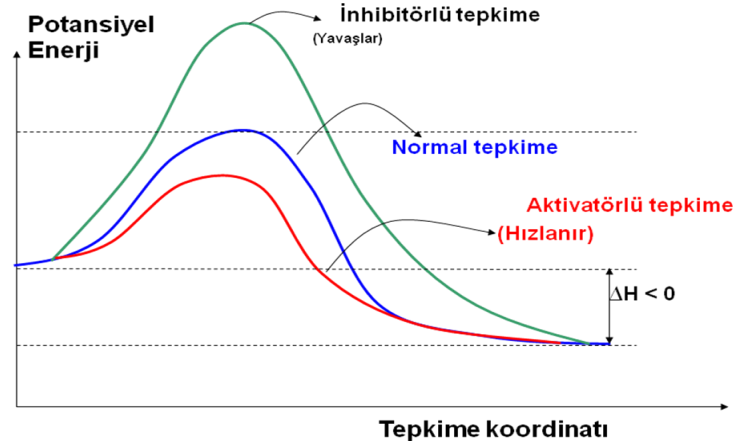
Karbon dioksit, birçok tepkimeden açığa çıkan, dolayısıyla bol bulunan ve küresel ısınmaya neden olan, termodinamik ve kinetik yönden çok kararlı bir kimyasaldır. Bu maddenin organik sentezlerde C₁ kaynağı olarak, başka kimyasallara dönüştürülmesi ekonomik açıdan olduğu kadar çevresel sorunların çözümüne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



Şekil 1.9. Karbon dioksitten elde edilen organik kimyasallar örnekler.

1.4. Katalizör

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 1.10. Katalizörlü ve katalizörsüz gerçekleşen tepkime arasındaki enerji farkı diyagramı

1.4.1. Katalizörün özellikleri

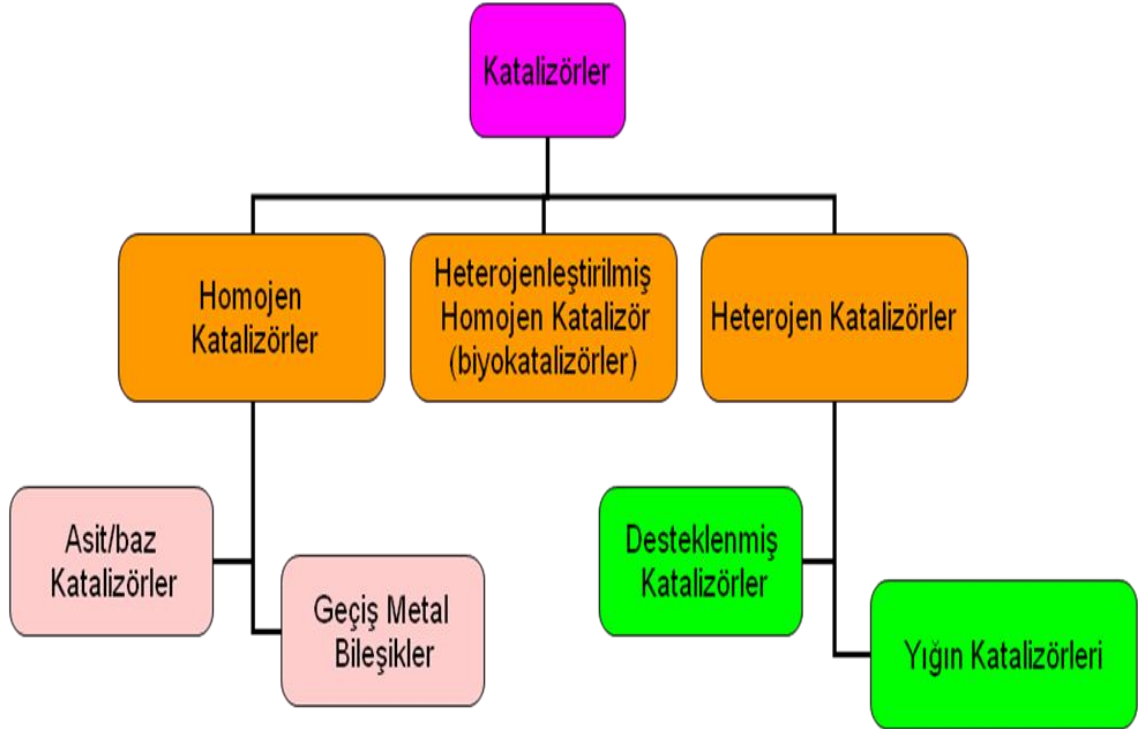
Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek onun daha hızlı yürümesini sağlar. Katalizör; bir tepkimeyi bir başka yoldan yürüterek hızlandırır. Katalizle tepkimenin izlediği yol değiştiğine göre katalizlenmiş bir tepkimenin mekanizması katalizlenmemiş tepkimenin mekanizmasından 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). Homojen katalizörün ömrü, etkinliği ve seçiciliği metal atomuna bağlı olan ligantlarla değişir.

1.4.2. Katalizörlerin sınıflandırılması

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

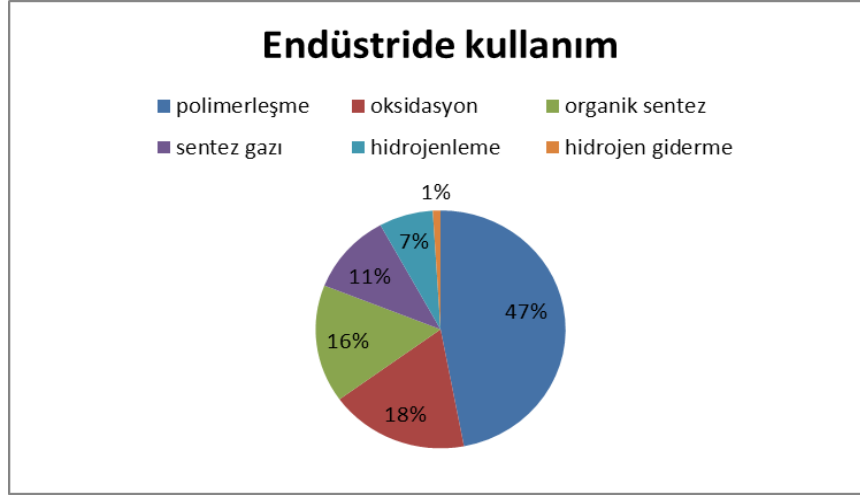
geliştirilmesini gerektirmektedir. Kimya endüstrisinin son yıllarda ulaştığı ekonomik başarıda homojen ve heterojen katalizör sistemleri çok önemli rol oynamıştır. Etkili ve seçici bir katalizör; hammadde kaynaklarını, toksik reaktifleri (çözücüler), yan ve toksik ürünleri minimumda tutarak işletim masraflarını 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.

Çizelge 1.1. Katalizörlerin sınıflandırılması (Hagen, 1999)



Ekonomik önemlerine ve yaşam niteliğine 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.



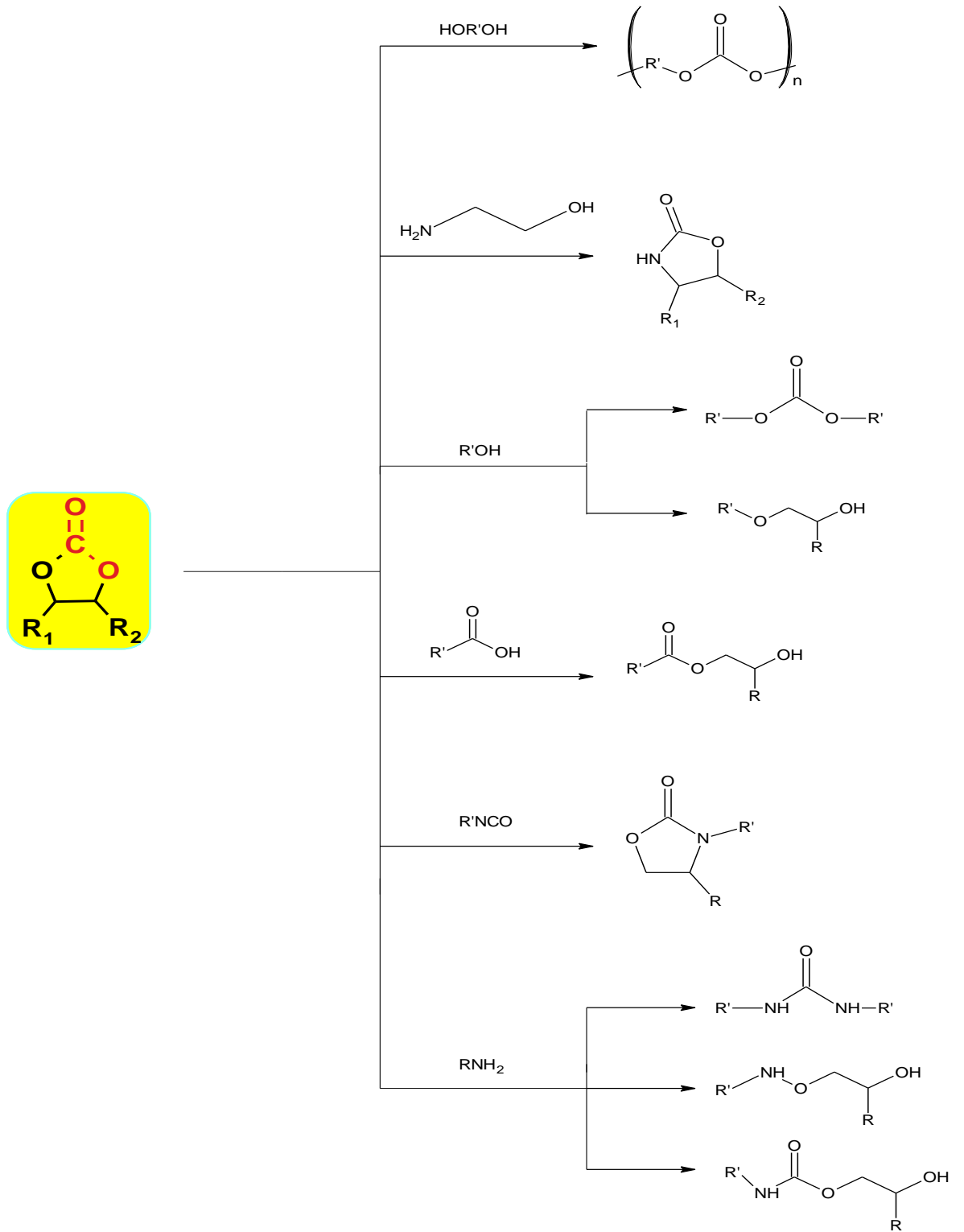
Şekil 1.11. Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları (Hagen, 1999)

Dünyada yıllık kimya sanayinde 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.

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

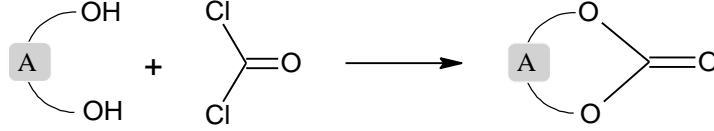
1.5. Karbon dioksitin organik ürünlere dönüşümü

Enerji verimliliğindeki artışın ve yenilenebilir enerji kaynaklarının karbon dioksit yayılımında gereken azaltmayı sağlayamayacağı açıktır. Bunun yanı sıra küresel iklim değişikliklerinin azaltılması için karbon dioksitin salınımı engellenmeli veya başka ürünlere dönüşmesi gereklidir.



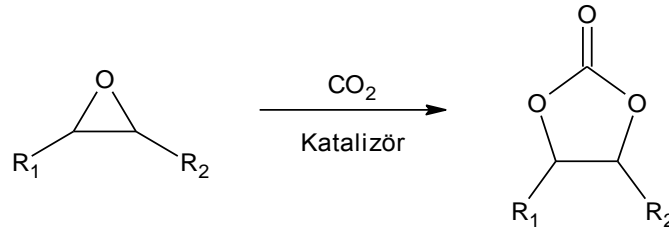
Şekil 1.13. Halkalı karbonatlardan yararlanarak hazırlanan bazı bileşikler.

Halkalı karbonatlar endüstride toksik bir gaz olan fosgenle diollerin etkileştirilmesi sonucu elde edilmektedir (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Sanayide halkalı karbonatların üretim yolu. (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 1.15).



Şekil 1.15. Halkalı karbonatın karbon dioksit üzerinden sentezi.

DMAP, NEt₃, C₅H₅N, CH₃CN ve PPh₃ gibi Lewis bazları katalitik çevrim için yardımcı katalizör olarak gereklidir. 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; Gibson, 1996).

Tepkime sıcaklığı, basınç, 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 organik karbonatlar elde edilebilebileceğini göstermişlerdir (Darensbourg, 2004; Paddock, 2001; Eberhardt, 2003; Li, 2007; Coates, 2004).

Karbon dioksit gibi ucuz, bol ve toksik olmayan bir karbon kaynağından üretilmesi için ideal katalizör özelliklerine sahip olabileceği düşünülebilir. Son zamanlardaki atmosferdeki karbon dioksit miktarındaki artış en önemli çevre sorunlarından biri haline gelmiştir. Bu yüzden karbon dioksit kimyasal yöntemlerle zararsız ürünlere dönüştürülmesi sonucu dünyanın sera etkisinin azaltılması epey ilgi çekmektedir. Çünkü karbon dioksit artışı önemli bir global tehlikeye neden olacağı gibi bu gazın atmosferden uzaklaştırmak da önemli bir çevre yararı olarak da görülmektedir.

1.6. Katalitik Özellikler

Karbondioksitin epoksitler ile reaksiyonu sonucu yararlı organik ürünlerin oluşumu yeşil kimya için de büyük öneme sahiptir. Ayrıca bu reaksiyonlar sonucu elde edilen organik ürünlerin sentezi diğer yöntemlerle kıyaslandığında hem daha ucuz hem de çevreye yan ürün olarak zararı daha azdır. Karbon dioksitin faydalı kimyasallara dönüştürülmesi için dört ana yol izlenebilir.

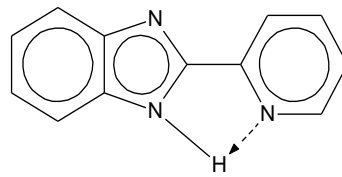
- Hidrojen, doymamış bileşikler, küçük üyeli halkalı bileşikler ve organometalik maddeler gibi yüksek enerjili başlangıç maddelerini kullanmak.
- Organik karbonatlar gibi okside olmuş düşük enerjili sentetik maddeler seçmek.
- Belli maddeleri uzaklaştırma yoluyla dengeyi ürünler yönüne kaydırmak.
- Işık veya elektrik gibi fiziksel enerji temin etmek.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. 2-(2'-pridil)benzimidazol

N-N ligantları ucuz yöntemler kullanılarak elde edilebileceği gibi ticari olarak da çıkış maddesinin temini de mümkündür. Ucuz sentez yöntemleriyle türevlendirilebilecek olan N-N ligantları ve bunlardan sentezlenen metal komplekslerinin endüstri için potansiyel katalizör olacağı düşünülebilir. N-N ligantları üzerinde istenilen alkil veya aromatik gruplar takılabilir, bu şekilde metal üzerinde arzu edilen elektronik ve sterik etkiler ayarlanarak en ideal katalizör tanımına uygun sistemleri geliştirmek olasıdır.

2-(2'-pridil)benzimidazol kelat ligandının çok ilginç özelliklere sahip olması çıkış maddesi olarak bu seçimin yapılmasında etkili olmuştur. İmidazolyumdaki N-H grubu proton sunucu olarak davranırken N-hetero halka grupları proton çekici olarak davranır. Bu yüzden bu yapılar amfoterik özellik gösterir. Ayrıca benzimidazol türevi olan 2-(2'-pridil)benzimidazol, hidrojen bağının varlığından dolayı erime noktası (e.n:223 °C) başlangıç maddesinden (e.n:170 °C) daha yüksektir (Şekil 2.1).



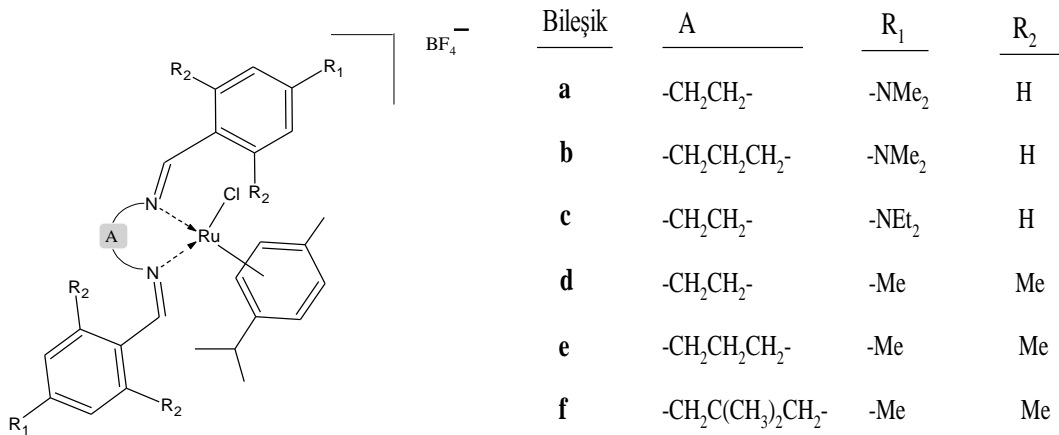
Şekil 2.1. 2-(2'-pridil)benzimidazolun yapısı.

Çıkış bileşiği 2-(2'-pridil)benzimidazol; 1,2-fenilindiamin ve 2-karboksialdehit'in reaksiyonu sonucu elde edilebilir (Knodler, 2000).

N-elektron sunucu olan imidazoller çeşitli kompleksler üzerine bağlanan mükemmel organik ligandlardır. Birbirine yakın bu nükleofilik azot atomlarının sterik özellikleri, elektronik özellikleri ve elektron sunucu bölgeleri substitüentler tarafından kolaylıkla değiştirilebilir. 2-(2'-pridil)benzimidazol ile ilgili yapılmış olan birçok çalışmada bu yapının lüminisans özellik göstermesinin (Shavaleev, 2004) yanında anti bakteriyel, anti viral ve bazı metal komplekslerinin anti tümör aktivite gösterdiği belirtilmiştir (Xiomara, 2008).

Yapılması planlanan katalitik denemeler yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirileceği için katalizör sisteminin de buna dayanıklı olması önemlidir. N-N sistemlerinin metal merkezine kelatlaşması sonucu oluşan kompleks bileşiğin yüksek sıcaklık ve basınca dayanıklılığı da artmış olacaktır. Ayrıca yapılan çalışmaların literatürde örnekleri de bulunmaktadır.

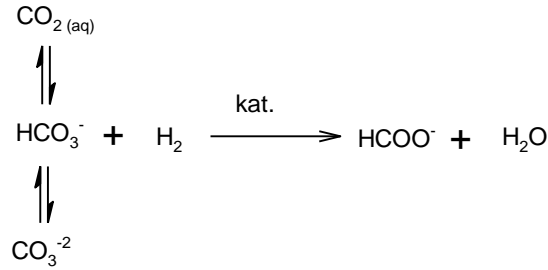
Çözücü kullanılmadan gerçekleştirilen katalitik çalışmada farklı metal merkezli komplekslerin (Şekil 2.2.(a-e)) katalizörlüğünde karbon dioksit yüksek seçicilikte ve verimlerde halkalı karbonatlara dönüştürülmüştür (Ulusoy ve ark., 2009; Ulusoy ve ark., 2011; Kılıç ve ark., 2011 ve Kılıç ve ark., 2010). Bu çalışmada elektron sunucu grupların artması sonucu metal üzerindeki elektron yoğunluğunun arttığı döngüsel voltametik cihazı ile ölçülmüştür. Elektron sunucu grupların artması ile birlikte katalitik aktivitenin arttığı gözlenmiştir.



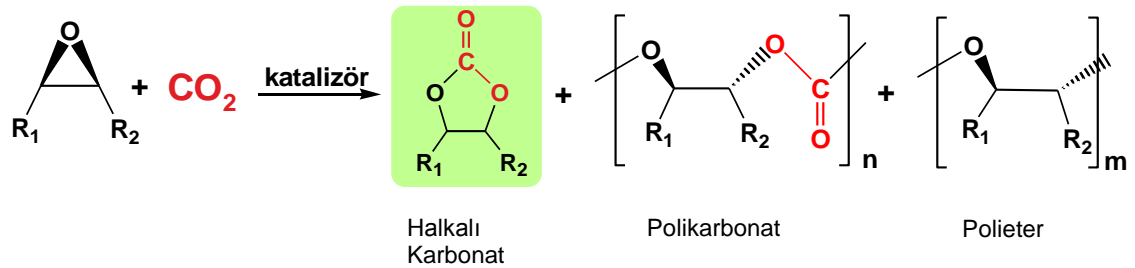
Şekil 2.2. Halkalı karbonat sentezinde kullanılan N-N tipli Diimin rutenyum katalizörleri.

Yukarıdaki şekilden de anlaşılacağı gibi yapısında diimin grubu bulunan rutenyum kompleks bileşikleri kullanılarak epoksitler, ilgili halkalı karbonatlara yüksek verim ve seçicilikte dönüştürülmüştür. Metal üzerindeki elektron yoğunluğu nedeniyle rutenyum kompleks bileşiğinin en aktif katalizör olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca literatürde bulunan bu çalışmada çözücü kullanımının gereksiz olduğu belirtilmiştir.

Karbon dioksitin özellikle Ru(II) ve Rh(I) katalizörlü formik asit ve formiyat türevlerinin sentezi, dilalkilformamit türevleri, karboksilik asit türevleri, ve halkalı karbonatların sentezi gibi oldukça geniş bir kullanım alanı vardır. Sulu çözeltide karbon dioksitin homojen hidrojenasyonun da öncelikli ürünler formik asit, formaldehit, metanol ve metandır. Genellikle tek başına formik asit oluşmaktadır. Amin varlığında karbon dioksitin hidrojenasyonu organik çözücülerde, sulu çözeltide ve süperkritik karbon dioksit içerisinde gerçekleştirilmiş ve önemli sonuçlar alınmıştır. Karbon dioksitin hidrokarbonat, karbonat ve formik asitle olan ilişkisi aşağıdaki tepkimede görülmektedir.



Karbon dioksit ve epoksitlerin eşleşmeleri sonucu reaksiyon koşullarına (metal, ligant, yardımcı ligant, sıcaklık, basınç ve epoksit) bağlı olarak halkalı karbonat, polikarbonat veya polieter elde edilmektedir.



(a)

(b)

(c)

(d)

Şekil 2.4. Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüştürülmesinde kullanılan farklı metal merkezli kompleksler

Halkalı karbonatlar, çoğunlukla sentetik organik ara madde, biyomedikal uygulamalar için başlangıç maddesi ve plastiklerin hammaddeleri, lityum pillerinde, poliüretanlarda, reçinelerde, temizlikte, kozmetikte ve kişisel bakım malzemelerinde aprotik çözücü olarak kullanılmaktadır.

Ancak karbon dioksit kimyasının en büyük sorunu reaksiyon vermeye dirençli olmasıdır. Bu sorun ise etkin ve seçici bir katalizör kullanımıyla giderilebilir. Karbondioksit ve epoksitlerden halkalı karbonat ve / veya polikarbonatların sentezi için çok farklı katalizör sistemleri geliştirilmiştir. Bu katalizör sistemleri arasında homojen ve heterojenleştirilmiş salen kompleksleri, alkali metal halojenürler, organik bazlar, metal oksitler, zeolitler, iyonik sıvılar ve metal kompleksler sayılabilir. Polikarbonatların eldesinde Salen ligantları yaygın olarak kullanılır, metalin cinsine (Ca, Al, Co, Zn ve Cr) ve değerliğine bağlı olarak seçimlilik gösterirler. Epoksitlerle eşleşme ürünlerinin ne olacağını ligandın elektronik ve sterik özellikleri, metal merkezine bağlı olan donör atomun cinsi, metalin cinsi, yardımcı

katalizör (Lewis bazı, başlatıcı), epoksitin cinsi, reaksiyon sıcaklığı, basınç ve süre gibi değişik parametreler etki etmektedirler.

Sonuç olarak şu ana kadar yapılan çalışmalardan elde edilen bilgiler ışığında karbon dioksitin aktivasyonu için katalizör sisteminde azot donorlarının gerekliliği dikkat çekmektedir. Yapılacak katalitik denemeler yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleştirileceği için katalizör sisteminin de buna dayanıklı olması önemlidir.

Bu tez çalışması, literatürde örnekleri bulunanlara ek olarak epoksit ve karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde gerekli olan katalizör çalışmalarına katkı sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada N-N tipi değişik metal kompleksleri sentezlenmiş ve potansiyel katalöz olarak denenmiştir. Ayrıca; epoksit, zaman, sıcaklık ve basınç şartlar değiştirilerek en ideal şartlar belirlenmiştir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda Schlenk, değişik soğutucular, ayırma hunileri, beherler, geri soğutucular, manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar. S, su buz banyosu, Isıtma için; su banyoları, ısıtıcılı mantolar, termostat ve yağ banyosu, azot gazı, argon gazı. Karbon dioksit gazı ve manyetik susseptibilite ölçümleri için ölçüm tüpleri.

3.1.2. Kullanılan kimyasallar

Kimyasallar: 2-2-(piridil)benzimidazol, 4-metilbenzil bromür, benzilchlorür, 4-tert-butylbenzilbromür, NaH, KOH, Hekzan, toluen, diklorometan, Tetrahidrofuran (THF), Etanol (EtOH), metanol, dimetilsülfoksit, kloroform, aseton gibi maddeler ve sentezler için gereken diğer tüm reaktifler Merck, Sigma-Aldrich, Acros organics ve Alfa-Aesar'den satın alındı.

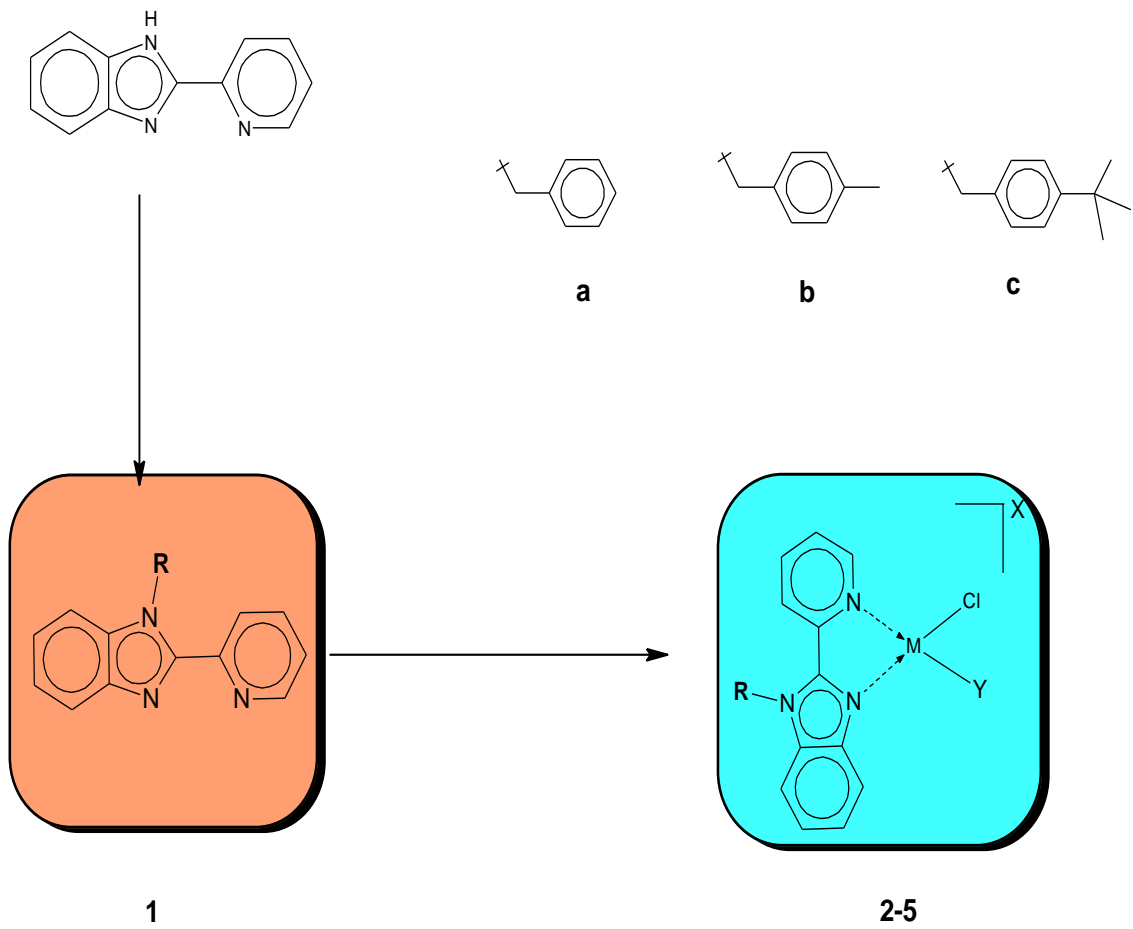
Epoksitler (Epoksibütan(EB), Epiklorohidrin(EK), Propilenoksit(PO), Stirenoksit ve siklohekzen oksit), DMAP (dimetilaminopiridin) Aldrich ve Merck'den alındı ve bu şekilde kullanıldı.

3.1.3. Kullanılan cihazlar

Cihazlar: ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları Varian 400 MHz ve Bruker 300 MHz spektrometre cihazlarında alındı. J değerleri Hz olarak verilmiştir. Elementel analizler TUBİTAK Microlaboratuvarında CHNS-932 (LECO) cihazında tayin edildi. Erime noktaları Stuart Scientific SMP3 erime noktası tayin cihazında ölçüldü. IR spektrumu KBr diski halinde, Perkin-Elmer Spectrum RXI FT-IR spectrometer

cihazında ölçüldü. Karbon dioksitin organik ürünlere dönüşümdeki katalitik reaksiyonlar PARR 4591 25 mL paslanmaz çelik basınç reaktöründe (otoklav) gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem



M = Zn (2), Cu (3), Pd (4) and Ru (5)

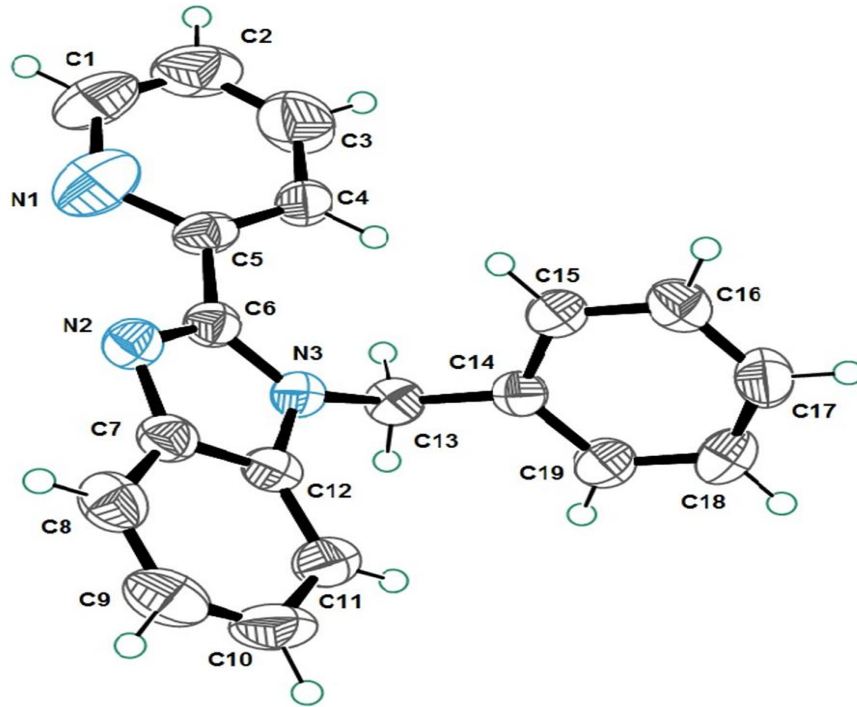
Y = metale bağlı diğer gruplar (Cl, *p*-cymene)

R = a, b ve c

X = halojen

3.2.1. [1-a] Bileşiğinin Sentezi:

İnert ortamda 2-(2-piridil)benzimidazol (195 mg, 1mmol)'un EtOH (15mL) içerisindeki çözeltisine eşdeğer oranda KOH (65 mg, 1mmol) eklendi. Karışım 60 °C' de 4 saat ısıtıldı. Ortama eşdeğer mol oranında benzilchlorür (127 mg, 1mmol) ilavesi yapılarak 2 gün süre ile ısıtılmaya bırakıldı. Vakumda etanol uzaklaştırıldı. Karışıma CH₂Cl₂ ilavesi yapılarak kanula ile süzülde. Ürün hekzan ile faz yapılarak kristallendirildi. Elementel analiz (%): C₁₉H₁₅N₃; hesaplanan (%) C = 79.98; H = 5.30; N = 14,73; bulunan (%) C = 80.26; H = 5.37; N = 14,37. Verim %=79. E.n: 115-120 °C. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ ppm); 6.22 (s, 2H, N-CH₂); 7.18-7.39 (m, 9H, Ar-CH); 7.81-7.90 (m, 2H, Ar-CH); 8.45– 8.47 (m, 1H, Ar-CH); 8.63-8.65 (m, 1H, Ar-CH); ¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃, δ ppm): 48.9; 110.8; 120.1; 121.7; 122.8; 123.3; 123.7; 124.7; 126.8; 127.3; 128.6; 136.9; 137.3; 142.8; 148.6; 149.2; 150.8.



Şekil 3.1. [1-a] bileşiğinin X-RAY kristal yapısı

Çizelge 3.1. [1-a] bileşiğinin seçilmiş bağ uzunlukları (Å) ve açıları (o).

N1-C1	1.371	N3-C13	1.474
N1-C5	1.394	C13-C14	1.501
C5-C6	1.486	N3-C12	1.390
N2-C6	1.305	N3-C6	1.364
C2-C7	1.389		
C1-N1-C5	117.81	C5-C6-N2	121.02
C6-N2-C7	105.10	C2-C6-N3	125.01
C6-N3-C12	105.49	N2-C6-N3	113.95
N3-C13-C14	112.08		

2.1.1.2. [2-a] Bileşiğinin Sentezi:

ZnCl₂ (136 mg, 1mmol) THF (20mL) içerisindeki çözeltilisine benzil-2-(2-piridil)benzimidazol (285 mg, 1mmol) ligandı eklendi. Reaksiyon 60°C' de ısıtıldı. 24 saat sonra beyaz madde çöktü. Ortama hekzan (25 mL) ilavesi yapıldı. Beyaz renkli madde süzülerek çözelti ortamından ayrıldı. Vakumda kurutuldu. Elementel analiz (%): C₁₉H₁₅Cl₂N₃Zn; hesaplanan (%) C = 54.12; H = 3.59; N = 9,97; bulunan (%) C = 54.36; H = 3.62; N = 10,01. Verim %=77. E_n=220-225 °C. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, δ ppm); 6.24 (*s*, 2H, N-CH₂); 7.12-7.14 (*d*, *J* = 6.0 Hz, 2H, Ar-CH); 7.23–7.30 (*m*, 5H, Ar-CH); 7.50-7.60 (*m*, 2H, Ar-CH); 7.74-7.78 (*m*, 1H, Ar-CH); 7.99-8.04 (*t*, *J* = 7.5 Hz, 1H, Ar-CH); 8.33-8.39 (*m*, 1H, Ar-CH); 8.70-8.75 (*m*, 1H, Ar-CH). ¹³C NMR(75.47 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 111.8; 123.1; 127.2; 127.7; 129.0; 138.0.

2.1.1.3. [3-a] Bileşiğinin Sentezi:

CuCl₂.2H₂O (170 mg, 1mmol) THF (20mL) içerisindeki çözeltilisine benzil-2-(2-piridil)benzimidazol (285 mg, 1mmol) ligandı ilavesi yapıldı. Reaksiyon 50°C' de

kariştirilmeye bırakıldı. Karışımın rengi yeşile döndü. Ortama hekzan (25 mL) ilavesi yapılarak yeşil renkli madde çöktürüldü ve süzülerek karışımdan ayrıldı. Elementel analiz (%): $C_{19}H_{15}Cl_2N_3Cu$; hesaplanan (%) C = 54.36; H = 3.60; N = 10.01; bulunan (%) C = 54.42; H = 3.52; N = 10,09. Verim %=89. $E_n=279-282$ °C. $\mu_{eff}=1.39$ B.M.

2.1.1. [4-a] Bileşiminin Sentezi:

$PdCl_2(CNMe)_2$ (259 mg, 1mmol) THF (15mL) içerisindeki çözeltisine benzil-2-(2-piridil)benzimidazol (285 mg, 1mmol) ligandı eklendi. Reaksiyon 50°C' de kariştirilmeye bırakıldı. 1 saat sonra turuncu renkli madde çöktü. Karışıma hekzan (25 mL) ilavesi yapıldı ve ürün süzülerek çözelti ortamından ayrıldı. 2 kez CH_2Cl_2 (5 mL) ile yıkandı ve süzüldü. Sarı renkli ürün vakumda kurutuldu. Elementel analiz (%): $C_{23}H_{21}Cl_2N_3Pd$; hesaplanan (%) C = 50.71; H = 3.89; N = 12.86; bulunan (%) C = 49.63; H = 3.19; N = 12,04. Verim %=92. $E_n=>300$ °C. 1H NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$, δ ppm); 1.76 (*s*, 6H, $(NCCH_3)_2$); 6.16 (*s*, 2H, N-*CH*₂); 7.21 (*d*, $J = 6.0$ Hz, 2H, Ar-*CH*); 7.33–7.39 (*m*, 2H, Ar-*CH*); 7.42-7.56 (*m*, 2H, Ar-*CH*); 7.75-7.81 (*m*, 2H, Ar-*CH*); 7.91 (*d*, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-*CH*); 8.16 (*d*, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar-*CH*); 8.23-8.26 (*m*, 1H, Ar-*CH*); 8.37-8.41 (*m*, 1H, Ar-*CH*); 8.95 (*d*, $J = 6.0$ Hz, 1H, Ar-*CH*). ^{13}C NMR (75.47 MHz, $DMSO-d_6$, δ ppm): 25.6; 48.8; 67.5; 112.53; 119.7; 125.0; 125.9; 126.6; 127.8; 128.5; 129.6; 135.0; 135.8; 140.0; 141.9; 146.9; 151.5.

2.1.1.5. [5-a] Bileşiminin Sentezi:

İnert ortamda $[RuCl_2(p-simen)]_2$ (306 mg, 0,5mmol) THF (25mL) içerisindeki çözeltisine benzil-2-(2-piridil)benzimidazol (285 mg, 1mmol) ligandı havaya hassas olarak eklendi. Karışımın rengi kiremit rengine dönüştü. Reaksiyon 24 saat 60°C sonra ısıtıldı. Çözücü ortamdan uzaklaştırılarak hekzan (25 mL) ilavesi yapılarak çöktürüldü ve kanula ile süzülerek vakumda kurutuldu. Elementel analiz (%): $C_{29}H_{29}Cl_2N_3Ru$; hesaplanan (%) C = 58.88; H = 4.94; N = 7,10; bulunan (%) C = 58.42; H = 5.01; N = 7,12. Verim %=84. $E_n: 142-147$ °C. 1H NMR (300 MHz, $DMSO-d_6$, δ ppm); 0.86 (*d*, $J = 6.0$ Hz, 6H, *p-cym-CHCH*₃); 2.24-2.26 (*m*, 1H, *p-*

cym-CHCH₃); 2.51 (s, 3H, *p-cym-CH₃*); 6.10-6.19 (m, 2H, N-CH₂); 6.28 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, Ar-CH); 6.33-6.40 (m, 1H, Ar-CH); 6.48 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-CH); 7.01 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H, Ar-CH); 7.27-7.31 (t, *J* = 6.0 Hz, 2H, Ar-CH); 7.52-7.55 (m, 1H, Ar-CH); 7.69-7.72 (m, 2H, Ar-CH); 7.76-7.80 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-CH); 8.09-8.12 (m, 1H, Ar-CH); 8.208.25 (m, 2H, Ar-CH); 8.37 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, Ar-CH); 9.73 (d, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-CH). ¹³C NMR (75.48 MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 19.2; 22.2; 31.04; 48.4; 80.2; 84.73; 113.3; 119.4; 125.2; 126.4; 127.2; 127.8; 129.5; 135.5; 140.4; 145.5; 149.0; 157.9.

2.1.1.6. [1-b] Bileşiminin Sentezi:

İnert ortamda 2-(2-piridil)benzimidazol (195 mg, 1mmol)'un Toluen (25mL) içerisindeki çözeltisine eşdeğer oranda KOH (65 mg, 1mmol) eklendi. Karışım 60 °C' de 24 saat ısıtıldı. Ortama eşdeğer mol oranında 4-metilbenzilklorür (185 mg, 1mmol) ilavesi yapılarak 2 gün süre ile ısıtılmaya bırakıldı. Karışıma CH₂Cl₂ ilavesi yapılarak kanula ile süzüldü. Ürün hekzan ile faz yapılarak kristallendirildi. Elementel analiz (%): C₂₀H₁₇N₃; hesaplanan (%) C = 80.24; H = 5.72; N = 14,04; bulunan (%) C = 80.37; H = 5.38; N = 14,25. Verim %=76. E.n: 98-100 °C. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, δ ppm); 2.19 (s, 3H, (CH₃)); 6.18 (s, 2H, N-CH₂); 7.03 (s, 3H, Ar-CH); 7.26-7.29 (m, 2H, Ar-CH); 7.56-7.59 (m, 1H, Ar-CH); 7.74-7.77 (m, 1H, Ar-CH); 7.98-8.04(t, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-CH); 8.38 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, Ar-CH); 8.69-8.71 (t, *J* = 3.0 Hz, 1H, Ar-CH); ¹³C NMR (75.48 MHz, CDCl₃, δ ppm): 21.1; 50.1; 111.95; 114.3; 126.0; 126.9; 127.4; 129.8; 131.5; 138.2; 138.7; 141.4; 148.6; 150.8.

2.1.1.7. [2-b] Bileşiminin Sentezi:

ZnCl₂ (136 mg, 1mmol) THF (20mL) içerisindeki çözeltisine 4-metilbenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (299 mg, 1mmol) ligandı eklendi. Reaksiyon 60°C' de ısıtıldı. 24 saat sonra beyaz madde çöktü. Ortama hekzan (25 mL) ilavesi yapıldı. Beyaz renkli madde kanula ile süzülerek çözelti ortamından ayrıldı. Elementel analiz (%): C₂₀H₁₇Cl₂N₃Zn; hesaplanan (%) C = 55.14; H = 3.93; N = 9,65; bulunan (%) C

= 55.23; H = 3.81; N = 9.52. Verim %=70. $E_n \Rightarrow 300$ °C. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ ppm) 2.20; (s, 3H, CH_3); 6.16 (s, 2H, N- CH_2); 7.04 (d, $J = 6.0$ Hz, 3H, Ar- CH); 7.28–7.31(m, 3H, Ar- CH); 7.53-7.63 (m, 1H, Ar- CH); 7.78-7.81 (t, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar- CH); 8.00-8.06 (m, 1H, Ar- CH); 8.33-8.36 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, Ar- CH); 8.72 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, Ar- CH). ^{13}C NMR(75.48 MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 21.1; 48.2; 120.1; 124.1; 127.1; 129.6; 137.0; 149.2.

2.1.1.8. [3-b]Bileşiminin Sentezi:

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (170 mg, 1mmol) THF (20mL) içerisindeki çözeltisine 4-metilbenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (299 mg, 1mmol) ligandı ilavesi yapıldı. Karışımın rengi yeşile döndü. Reaksiyon 50°C’ de 2 saat karıştırıldı. Ortama hekzan (25 mL) ilavesi yapılarak yeşil renkli madde çöktürüldü ve süzülerek karışımdan ayrıldı. Elementel analiz (%): $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Cu}$; hesaplanan (%) C = 55.37; H = 3.95; N = 9.69; bulunan (%) C = 55.28; H = 3.79; N = 9.83. Verim %=84. $E_n = 230-265$ °C. $\mu_{\text{eff}} = 1.49$ B.M.

2.1.1.9. [4-b] Bileşiminin Sentezi:

$\text{PdCl}_2(\text{CNMe})_2$ (259 mg, 1mmol) THF (15mL) içerisindeki çözeltisine 4-metilbenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (299 mg, 1mmol) ligandı eklendi. Reaksiyon 60°C’ de karıştırılmaya bırakıldı. 2 saat sonra turuncu renkli madde çöktü. Karışıma hekzan (25 mL) ilavesi yapıldı ve ürün süzülerek çözelti ortamından ayrıldı. 2 kez CH_2Cl_2 (10 mL) ile yıkandı ve süzüldü. Sarı renkli ürün vakumda kurutuldu. Elementel analiz (%): $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Pd}$; hesaplanan (%) C = 50.39; H = 3.59; N = 8.81; bulunan (%) C = 50.42; H = 3.57; N = 8.85. Verim %=90. $E_n \Rightarrow 300$ °C. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6 , δ ppm); 2.25 (s, 3H, CH_3); 5.72 (s, 2H, N- CH_2); 7.00-7.15 (m, 5H, Ar- CH); 7.71–7.74 (m, 2H, Ar- CH); 7.84-7.88 (m, 1H, Ar- CH); 8.03-8.06 (m, 2H, Ar- CH); 8.18-8.26 (m, 1H, Ar- CH); 8.97 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, Ar- CH). ^{13}C NMR(75.48 MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 21.1; 49.6; 114.9; 127.8; 128.0; 128.2; 130.0; 131.3; 131.5; 138.4; 139.1; 141.2; 148.4; 151.7.

2.1.1.10. [5-b] Bileşiminin Sentezi:

İnert ortamda $[\text{RuCl}_2(\text{p-simen})]_2$ (306 mg, 0,5mmol) THF (25mL) içerisindeki çözeltisine 4metilbenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (299 mg, 1mmol) ligandı havaya hassas olarak eklendi. Karışımın rengi kiremit renginden sarı renge dönüştü. Reaksiyon 24 saat 60°C sonra ısıtıldı. Çözücü ortamdan uzaklaştırılarak hekzan (30 mL) ilavesi yapılarak çöktürüldü ve kanula ile süzülerek vakum altında kurutuldu. Elementel analiz (%): $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{Ru}$; hesaplanan (%) C = 59.50; H = 5.16; N = 6.94; bulunan (%) C = 59.38; H = 5.32; N = 6.71. Verim %=80. E.n: 95-98 ° C. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6 , δ ppm); 1.21 (d, $J = 6.0$ Hz, 6H, *p-cym-CHCH*₃); 2.09 (s, 3H, *p-cym-CH*₃); 2.25 (s, 3H, *CH*₃); 2.82-2.89 (m, 1H, *p-cym-CHCH*₃); 5.73 (s, 2H, *N-CH*₂); 6.28 (d, $J = 6.0$ Hz, 2H, *Ar-CH*); 6.33-6.40 (m, 1H, *Ar-CH*); 6.90 (d, $J = 6.0$ Hz, 1H, *Ar-CH*); 7.71-7.74 (m, 4H, *Ar-CH*); 7.84-7.88 (m, 1H, *Ar-CH*); 8.04-8.07 (m, 3H, *Ar-CH*); 8.18-8.26 (m, 3H, *Ar-CH*); 8.96 (d, $J = 3.0$ Hz, 1H, *Ar-CH*). ^{13}C NMR(75.48 MHz, DMSO-d_6 , δ ppm): 18.3; 21.1; 22.0; 30.5; 49.6; 86.0; 86.9; 100.6; 106.9; 114.9; 126.1; 127.9; 128.4; 130.0; 131.4; 131.5; 138.4; 139.1; 141.2; 148.4; 151.7.

2.1.1.29. [1-c] Bileşiminin Sentezi:

İnert ortamda 2-(2-piridil)benzimidazol (195 mg, 1mmol)'un THF (10mL) içerisindeki çözeltisine eşdeğer oranda KOH (65 mg, 1mmol) eklendi. Karışım 60°C ' de 2 saat ısıtıldı. Ortama eşdeğer mol oranında 4-tert-butilbenzilbromür (227 mg, 1mmol) ilavesi yapılarak 2 gün süre ile ısıtılmaya bırakıldı. Karışıma CH_2Cl_2 ilavesi yapıldı ve süzüldü. Ürün hekzan ile faz yapılarak kristallendirildi. Elementel analiz (%): $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3$; C = 80,90; H = 6,79; N = 12,31. Verim %=91. E.n: 155-160 °C. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ ppm); 1.24 (s, 9H, (*CH*₃)₃); 6.16 (s, 2H, *N-CH*₂); 7.11 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H, *Ar-CH*); 7.24-7.37 (m, 6H, *Ar-CH*); 7.80– 7.85 (m, 2H, *Ar-CH*); 8.43 (d, $J = 7.6$ Hz, 1H, *Ar-CH*); 8.64 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, *Ar-CH*). ^{13}C NMR(100.56MHz, CDCl_3 , δ ppm): 31.5; 34.7; 48.8; 111.1; 122.9; 123,7; 125.7; 126.8; 134.6; 137.1; 137.2; 142.9; 148.8.

2.1.1.30. [2-c] Bileşiğinin Sentezi:

ZnCl₂ (136 mg, 1mmol) THF (15mL) içerisindeki çözeltisine 4-tert-butilbenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (341mg, 1mmol) ligandı eklendi. Reaksiyon 50°C' de ısıtıldı. 24 saat sonra beyaz madde çöktü. Ortama hekzan (25 mL) ilavesi yapıldı. Beyaz renkli madde kanula ile süzülerek çözelti ortamından ayrıldı. Elementel analiz (%): C₂₃H₂₃Cl₂N₃Zn; C = 57,82; H = 4,85; N = 8,80. Verim %=72. En=220 °C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm); 1.17 (s, 9H, (CH₃)₃); 6.18 (s, 2H, N-CH₂); 7.05 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-CH); 7.23–7.27 (m, 4H, Ar-CH); 7.56-7.58 (t, *J* = 4.0 Hz, 1H, Ar-CH); 7.49-7.52 (m, 1H, Ar-CH); 7.71-7.74 (m, 1H, Ar-CH); 7.98-8.02 (m, 1H, Ar-CH); 8.37 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-CH); 8.70 (d, *J* = 4.0 Hz, 1H, Ar-CH) ¹³C NMR(100.56MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 15.3; 18.7; 24.8; 47.3; 69.5; 110,2; 114.3; 121.5; 125.7; 127.0; 130.8; 133.4; 137.2; 139.6; 141.1; 145.7; 149.2.

2.1.1.31. [3-c] Bileşiğinin Sentezi:

CuCl₂.2H₂O (170mg, 1mmol) THF (15mL) içerisindeki çözeltisine 4-tert-butilbenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (341mg, 1mmol) ligandı havaya hassas olarak eklendi. Reaksiyon 50°C' de karıştırılmaya bırakıldı. Karışımın rengi yeşile döndü. Ortama hekzan (25 mL) ilavesi yapılarak yeşil renkli madde çöktürüldü ve süzülerek karışımdan ayrıldı. Elementel analiz (%): C₂₃H₂₃Cl₂N₃Cu; C = 58,05; H = 4,87; N = 8,83. Verim %=85. En=230 °C. μ_{eff}=1.72 B.M.

2.1.1.32. [4-c] Bileşiğinin Sentezi:

PdCl₂(CNMe)₂ (259 mg, 1mmol) THF (15mL) içerisindeki çözeltisine 4-tert-butilbenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (341mg, 1mmol) ligandı havaya hassas olarak eklendi. Reaksiyon 50°C' de karıştırılmaya bırakıldı. 4 saat sonra turuncu renkli madde çöktü. Karışıma hekzan (25 mL) ilavesi yapıldı ve ürün süzülerek çözelti ortamından ayrıldı. 2 kez CH₂Cl₂ (5 mL) ile yıkandı ve süzüldü. Sarı renkli ürün vakumda kurutuldu. Elementel analiz (%): C₂₃H₂₃Cl₂N₃Pd; C = 53,25; H = 4,47; N =

8,10. Verim %=92. E.n= 300 °C. Numunenin DMSO-d₆ ve CDCl₃' te çözünürlüğünün düşük olması nedeniyle ¹H NMR ve ¹³C NMR' ı alınamamıştır.

2.1.1.33. [5-c] Bileşiğinin Sentezi:

İnert ortamda [RuCl₂(p-simen)]₂ (306 mg, 0,5mmol) THF (15mL) içerisindeki çözeltisine 4-tert-butylbenzil-2-(2-piridil)benzimidazol (341mg, 1mmol) ligandı havaya hassas olarak eklendi. Karışımın rengi kiremit rengine dönüştü. Reaksiyon 24 saat 60°C sonra ısıtıldı. Çözücü karışımdan uzaklaştırılarak hekzan (25 mL) ilavesi yapılarak çöktürüldü ve kanula ile süzülerek vakumda kurutuldu. Elementel analiz (%): C₃₃H₃₇Cl₂N₃Ru; C = 61,20; H = 5,76; N = 6,49. Verim %=90. E.n: 200 °C (boz.). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ ppm); 0.85 (d, *J* = 8 Hz, 6H, *p*-*cym*-CHCH₃); 1.17 (s, 9H, (CH₃)₃); 2.24-2.26 (m, 1H, *p*-*cym*-CHCH₃); 2.48 (s, 3H, *p*-*cym*-CH₃); 6.13 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, N-CH₂); 6.18 (d, *J* = 4.0 Hz, 2H, Ar-CH); 6.24 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-CH); 6.34 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H, Ar-CH); 6.43 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-CH); 6.92 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-CH); 7.29 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, Ar-CH); 7.65-7.67 (t, *J* = 4.0 Hz, 2H, Ar-CH); 7.75-7.78 (t, *J* = 6.0 Hz, 1H, Ar-CH); 8.02-8.04 (t, *J* = 4.0 Hz, 1H, Ar-CH); 8.17-8.24 (m, 2H, Ar-CH); 8.38 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-CH); 9.72 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, Ar-CH). ¹³C NMR(100.56MHz, DMSO-d₆, δ ppm): 19.4; 22.1; 31.2; 31.5; 34.8; 126.0; 126.5

3.2.9. Katalitik çalışmalar

Bu çalışmada karbon dioksitin epoksitlerle reaksiyonu sonucu elde edilen halkalı karbonatlara dönüşümlerinin katalitik etkinlikleri incelenmiştir. En aktif katalizör belirlendikten sonra optimum şartlar (sıcaklık, basınç, zaman vb.) belirlendi.

Karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde yapılan çalışmalar Parr 4591 model otoklav reaktörü içerisinde gerçekleştirildi. 25 mL'lik çelik reaktör içerisine, 4.5x10⁻⁵ mol kompleks ve 9x10⁻⁵ mol DMAP ve 4.5x10⁻² mol epoksit eklenerek reaktör bağlantıları yapıldı. Daha sonra reaktör içerisinden 2 dakika boyunca karbon dioksit gazı geçirildi. Reaktör istenilen sıcaklık ve basınç değerlerinde ayarlanılarak belirli sürelerde reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyon

sonunda karışım sıcaklığı buz banyosu ile 5-10 °C 'ye kadar soğutuldu ve bu sıcaklık aralığında basınç düşürüldü. Tepkime karışımından alınan örneğin verimi Agilent 7820A model Gaz Kromatografisi (GC) tekniği kullanılarak ölçüldü.

4. ARASTIRMA BULGULARI ve TARTISMA

4.1. Sentezlenen maddelerin spektroskopik yöntemlerle açıklanması

Yapılan çalışmada belirtilen amaçlara uygun yeni N-N tipi ligandlar ve bunların geçiş metal komplekslerinin (Zn, Cu, Pd, Ru) sentezi gerçekleştirildi. 2-(2'-pidil)benzimidazolün asidik protonu KOH, NaH vb. bazlarla etkileştirilerek deprotonasyonu gerçekleştirildikten sonra eşdeğer mol oranında aynı ortamda etkileştirilmeleri yöntemiyle amaçlanan ligant sistemleri elde edildi. Sentezlenen tüm ligant sistemlerini yapısal karakterizasyonu ağırlıklı olarak ^1H , ^{13}C NMR, FTIR, elementel analiz ve erime noktası tayin yöntemiyle yapıldı. Ayrıca [1-a] bileşiğinin yapısı tek kristal X-ray kırınım yöntemi ile aydınlatıldı. Sonuçların belirtilen yapılarla uyum içerisinde olduğu görüldü.

Sentezlenen ve yapısal karakterizasyonu yapılan ligantlar ZnCl_2 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{PdCl}_2(\text{NCMe})_2$ ve $[\text{Ru}-p\text{-simen}]_2$ metal tuzları ile değişik çözücüler içinde etkileştirilerek toplam 15 adet yeni ilgili metal kompleks bileşikleri sentezlendi. Elde edilen komplekslerin yapısal karakterizasyonu ^1H , ^{13}C NMR, FTIR, elementel analiz ve erime noktası tayin yöntemiyle yapıldı. Bütün bileşiklerin spektrumlarının önerilen yapı ile uyum içerisinde olduğu görüldü.

Çizelge 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Karakteristik FTIR Dataları ($\nu\text{C}=\text{N}$ cm^{-1} , KBr disk).

Karakteristik FTIR Dataları ($\nu\text{C}=\text{N}$ cm^{-1} , KBr pellet)					
Ligantlar		Metal kompleksleri			
		Zn(II)	Cu(II)	Pd(II)	Ru(II)
[1-a]	1591	1607	1604	1604	1605
[1-b]	1594	1602	1600	1610	1616
[1-c]	1611	1603	1602	1606	1616

Yukarıdaki FTIR sonuçlarına (Tablo 9.) bakıldığında bazı 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.

[3-a] bileşiğinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları incelendiğinde; CNMe (asetonitril) grubunun ^1H NMR spektrumunda 1.86 ppm de görülen singlet sinyali ve ^{13}C NMR da yine aynı grubun 25.6 ve 48.8 ppm de iki adet sinyal vermesi bu grubun yapıya bağlandığını göstermektedir. Bu durum bileşiğin elementel analiz sonuçları ile de desteklenmektedir.

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.

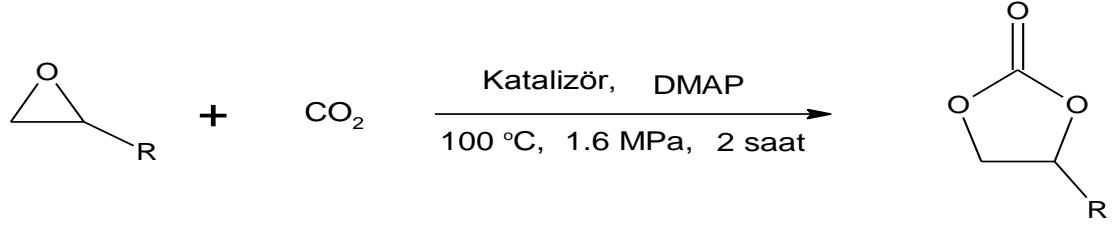
Sentezlenen tüm metal kompleksleri karbon dioksitin epoksitlerle eşleşme reaksiyonunda halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak kullanıldı. En ideal dönüşüm şartlarının belirlenebilmesi için optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi.

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 çalışmada N-N tipi metal kompleksleri (2-5) beş-üyelik halkalı karbonatların sentezinde katalizör olarak denenmişlerdir.

N-N metal kompleksleri (2-5) kullanılarak karbon dioksitin 1,2-epoksibütanla ve epiklorhidrin ile siklokatalizasyon reaksiyonu sonucu 4-etil-1,3-dioksolan-2-on ve 4-(klorometil)-1,3-dioksolan-2-on ürününe dönüşümü çizelge 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.2. Karbon dioksitin halkalı karbonata dönüşümünde N-N tipi metal komplekslerin katalitik etkisi

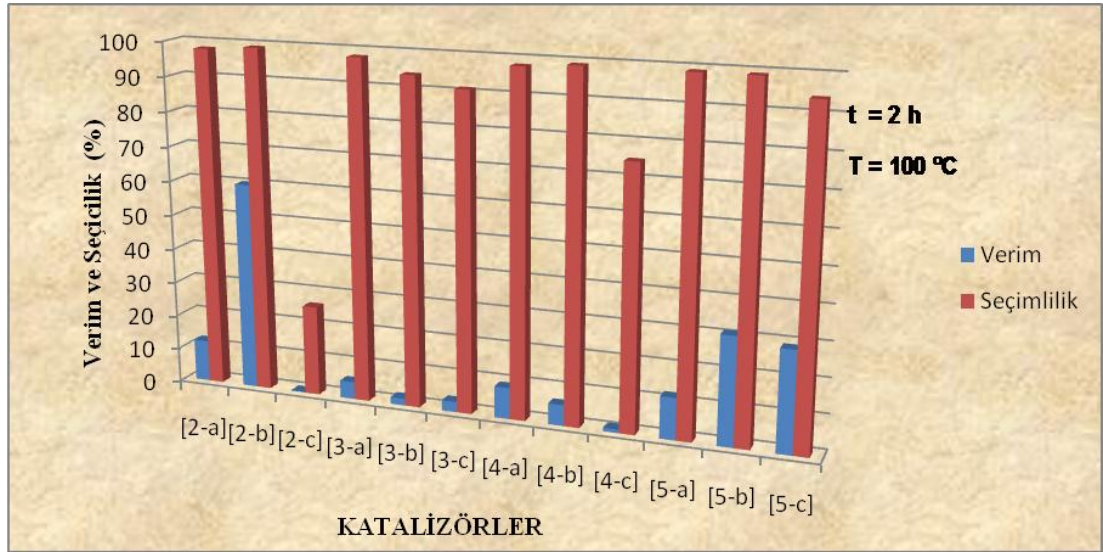


R= Epoksibütan(EB), Epiklorhidrin(EK), Propilenoksit(PO), Stirenoksit(SO), Sikloheksenoksit (SHO), (DMAP), 4-dimetilaminopiridin.

Sıra	Katalizör	Epoksit	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Basınç (MPa)	Yardımcı Bazlar	Verim (%)	Seçicilik (%)
1	[2-a]	EB	100	2	1.6	DMAP	12.2	98.1
2	[2-b]	EB	100	2	1.6	DMAP	60.1	99.5
3	[2-c]	EB	100	2	1.6	DMAP	0.2	26.2
4	[3-a]	EB	100	2	1.6	DMAP	4.7	98.3
5	[3-b]	EB	100	2	1.6	DMAP	2.0	93.5
6	[3-c]	EB	100	2	1.6	DMAP	3.1	91.1
7	[4-a]	EB	100	2	1.6	DMAP	8.5	97.7
8	[4-b]	EB	100	2	1.6	DMAP	5.6	98.6
9	[4-c]	EB	100	2	1.6	DMAP	0.6	75.1
10	[5-a]	EB	100	2	1.6	DMAP	12.2	98.9
11	[5-b]	EB	100	2	1.6	DMAP	30.8	99.2
12	[5-c]	EB	100	2	1.6	DMAP	29.3	99.0
13	[2-b]	EK	100	2	1.6	DMAP	91.8	94.2
14	[2-b]	PO	100	2	1.6	DMAP	38.5	43.7
15	[2-b]	SO	100	2	1.6	DMAP	54.3	75.2
16	[2-b]	SHO	100	2	1.6	DMAP	8.0	8.2
17	[2-b]	EK	75	2	1.6	DMAP	76.8	78.2
18	[2-b]	EK	125	2	1.6	DMAP	91.4	97.1
19	[2-b]	EK	150	2	1.6	DMAP	51.1	86.3
20	[2-b]	EK	100	0.5	1.6	DMAP	68.4	71.0
21	[2-b]	EK	100	1	1.6	DMAP	72.3	74.2

22	[2-b]	EK	100	4	1.6	DMAP	96.7	98.7
23	[2-b]	EK	100	2	0,5	DMAP	80.8	82.4
24	[2-b]	EK	100	2	1	DMAP	88.9	90.8
25	[2-b]	EK	100	2	2,5	DMAP	58.8	63.6
26	[2-b]	EK	100	2	4	DMAP	45.2	61.2

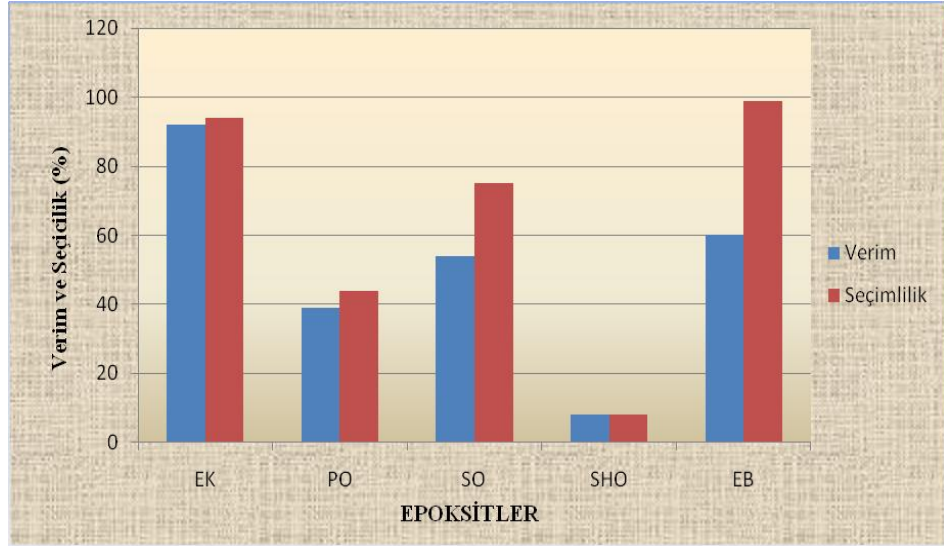
Çizelge 4.3. Epoksibütanın halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri



Reaksiyon şartları: Katalizör (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

Yukarıdaki grafikte de görüldüğü üzere farklı katalizörlerin karbon dioksitin katalitik dönüşümüne etkisi aynı reaksiyon şartlarında kıyaslanarak, en aktif katalizörün 4-metilbenzil sübstitüenti içeren çinko kompleksi [2-b] olduğu tespit edildi. Aynı şartlarda en aktif katalizör belirlendikten sonra epoksit, zaman, sıcaklık ve basınç gibi faktörlerinin katalitik aktiviteyi nasıl etkilediği araştırılmıştır.

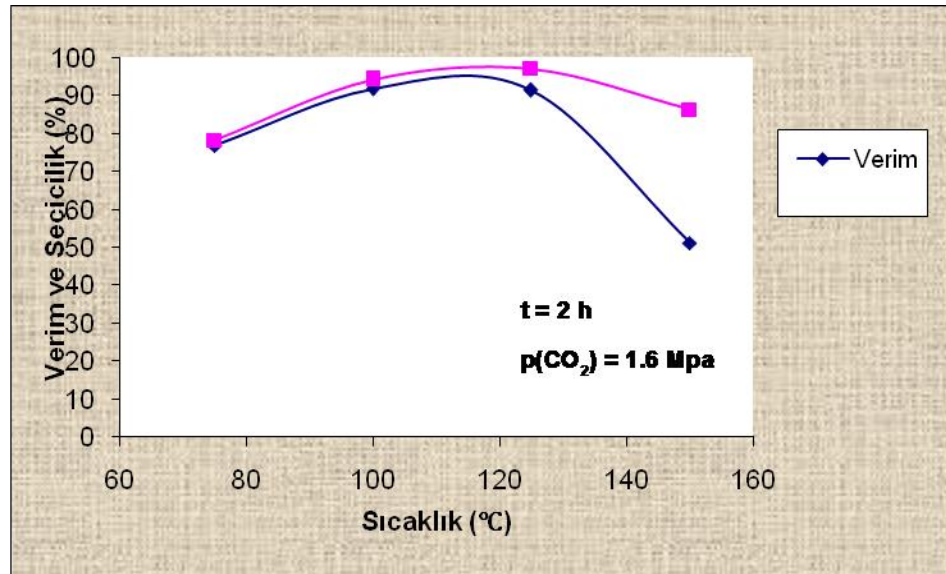
Çizelge 4.4. [2-b] katalizörü varlığında epoksitlerin kıyaslanmaları



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

Çizelge 4.4 'de görüldüğü üzere en iyi başlatıcı bileşiğin, epoksit'in 2-konumunda daha elektronegatif grup (klor) bulunduran, epiklorhidrin olduğu tespit edilmiştir.

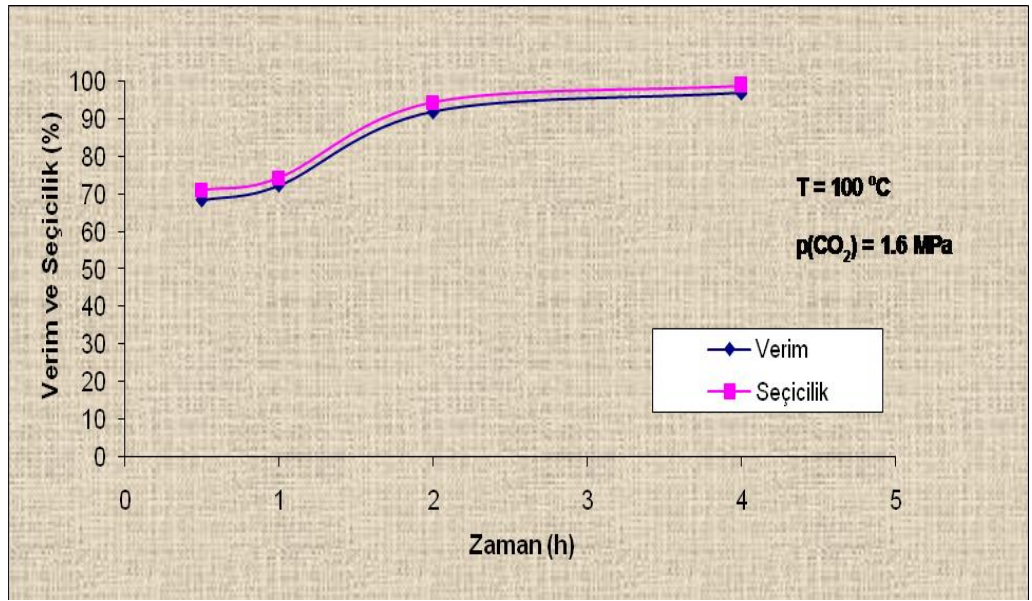
Çizelge 4.5. [2-b] katalizörü varlığında sıcaklığın katalitik dönüşüme etkisi



Reaksiyon şartları: [2-b] (4.5×10^{-5} mol); epiklorhidrin (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 1,6 MPa CO₂ gazı ve 2 saat

Çizelge 4.5 'te görüldüğü üzere katalitik dönüşümlerde sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Sıcaklığın artması ile verim ve seçimliliğin öncelikle arttığı (50-125 °C arasında) daha sonra sıcaklığın yükselmesi ile oluşan halkalı karbonatın tekrar parçalanmasına bağlı olarak verim ve seçimliliğin azaldığı (125-150 °C arasında) tespit edilmiştir.

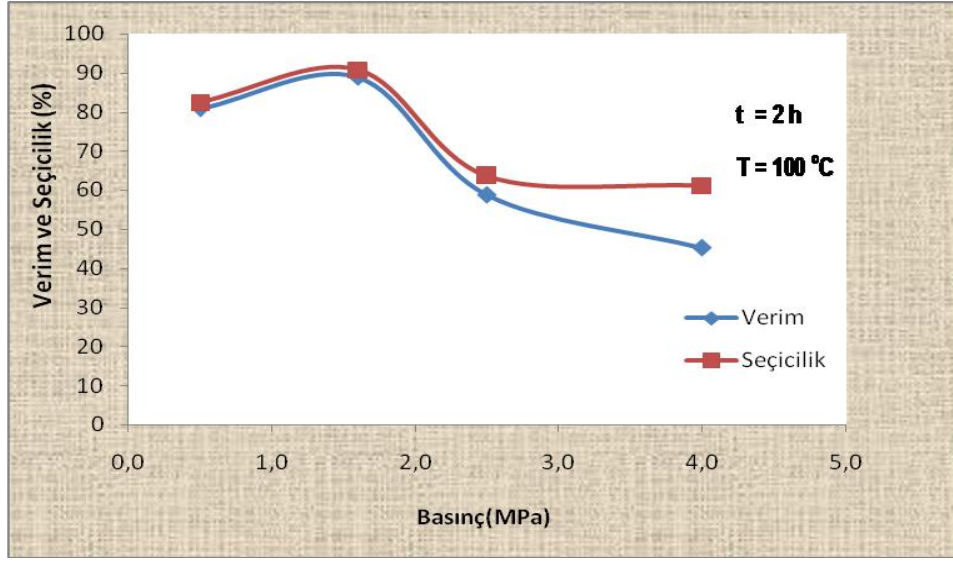
Çizelge 4.6. [2-b] katalizörü varlığında zamanın katalitik dönüşüme etkisi



Reaksiyon şartları: [2-b] (4.5×10^{-5} mol); epiklorhidrin (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol); 1,6 MPa CO₂ gazı ve 100 °C

Çizelge 4.6 'de 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.

Çizelge 4.7. [2-b] katalizörü varlığında basıncın katalitik dönüşüme etkisi



Reaksiyon şartları: [2-b] (4.5×10^{-5} mol); epiklorhidrin (4.5×10^{-2} mol); DMAP (9×10^{-5} mol);
1,6 MPa CO₂ gazı ve 100 °C

Çizelge 4.7 '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 (1,6-4,0 MPa arasında) tespit edildi.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

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 kapsamalıdır. Başka bir deyişle, tüm bileşenler tepkime sırasında istenen ürüne dönüşmelidir. Başka bir ifadeyle; Yeni katalizör tasarımında, etkinlik ve seçiciliği artırmak, minimum katalizör derişiminde, kısa sürede, yüksek verimli ürünlerin elde edilmesi temel amaçtır.

Bu ilkeler çerçevesinde Atmosfedeki varlığı iklim değişikliğine ve sera etkisine neden olan karbon dioksit bol bulunduğu ucuz ve toksik olmayan özellikleriyle çok çeşitli organik reaksiyonlarda C₁ kaynağı olarak kullanılması ilgi çekmektedir. Geçiş metali (CuCl₂.2H₂O, ZnCl₂, Ru-p-cymene ve Pd(CNMe)₂) katalizörlüğünde yürüyen karbon dioksitin özellikle epoksitlerle eşleşme reaksiyonları bu amaca yönelik en önemli yöntemlerden biridir.

Bu tez çalışmasında 2-(2-piridil)benzimidazol çıkış maddesinin 2-konumundaki asidik protonun uygun bir baz ile deprotonasyonu sonucu kopması sağlanmış ve amaca uygun olarak elektron sunucu farklı alkil halojenürler (benzil bromür, 4-metilbenzil bromür ve 4-*tert*-bütilbenzil bromür) ile çıkış bileşiğinin reaksiyonu sonucu ilgili gruplar, 2-konumuna bağlanmıştır. Elde edilen yeni ligandların çeşitli metal tuzları (CuCl₂.2H₂O, ZnCl₂, Ru-p-cymene ve Pd(CNMe)₂) ile etkileştirilerek ilgili metal kompleks bileşikleri sentezlenmiş, yapıları ¹H ve ¹³C-NMR spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi, elementel analiz, erime noktası ölçümü, manyetik duyarlılık ölçüm tekniği ile aydınlatılmıştır.

Sentezlenen 12 tane N-N tipi potansiyel katalizörün karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümlerdeki etkisi incelenmiş, en aktif katalizörün [2-b] olduğu tespit edilmiştir. Aynı şartlarda kıyaslanarak tespit edilen [2-b] katalizörü kullanılarak, en iyi başlatıcı bileşiğinin belirlenmesi için farklı epoksitlerle aktifliği incelenerek, en aktif epoksit'in 2-konumunda daha elektronegatif grup (klor) bulduran epiklorhidrin olduğu belirlenmiştir.

Karbon dioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde en iyi verimi elde etmek için reaksiyon koşulları incelenmiştir. Halkalı karbonatın oluşumunda sürenin artışının verim ve seçimliliği olumlu yönde etkileyerek arttırdığı gözlemlenmiş ancak sıcaklık ve basınç etkisinde ise sıcaklığın ve basıncın artması ile verim ve seçimliliğin öncelikle arttığı daha sonra yüksek sıcaklık ve basınçta oluşan halkalı karbonatın parçalanması ile azaldığı tespit edilmiştir. Dolayısıyla sentezlenen [2-b] bileşiğin için en ideal şartların 100 °C sıcaklıkta, basıncın 1,6 MPa olduğu ve zamanın artışının halkalı karbonat oluşumuna olumlu katkı sağladığı belirlendi.

5.2. Öneriler

Sanayi Devrimi ile beraber atmosferde birikmeye başlayan başta karbon dioksit, iklim değişikliğine neden olmaktadır. Karbon dioksit döngüsünün bozulması, buzulların erimesi, deniz suyu seviyesinin yükselmesi ve kıyı kesimlerde toprak kayıplarının artması gibi sorunları da beraberinde getirmektedir.

İdeal bir katalizör sisteminin geliştirilmesi ile birlikte karbon dioksitin epoksitlerle etkileştirerek halkalı karbonatalara dönüştürülebilir. Böylelikle endüstride salınımı fazla olan karbon dioksit miktarı azaltılmış olacak ve karbon döngüsü korunmuş olacaktır. Ayrıca kimyasal dönüşüm sonucu elde edilecek 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.

KAYNAKLAR

- AHRENS, D.C. 1994. Meteorology Toda, An Introduction to Weather, Climate an The Environment, Fift Edition, *West Publishing Company*, USA,
- ARESTA, M., Dibendetto, A., 2007. Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges, *Dalton Trans.*, 2975-2992.
- AYAZ, M. E. 2003. *F.Ü Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 15(4); 523-538.
- AXEL, K., KLAUS H, TORSTEN S and WOLFGANG K., 2000. *Inorganic Chemistry Communications* 3; 182–184.
- CO₂ dry cleaning: minimizing environmental impact, company Bulletin, *MICELL Technologies*, 2000.
- D. J. DARENSBOURG, M. ULUSOY, O. KARRONNIRUN, R. R. POLAND, J. H. REIBENSPIES, B. ÇETINKAYA, 2009. “Highly selective and reactive (Salan)CrCl catalysts for the copolymerization and block copolymerization of epoxides with carbon dioxide”, *Macromolecules*, 42, 6992-6998.
- FIELD, L. D., SHAW, W. J., TURNER, P., 2002. Functionalisation of Carbon Dioxide by an Iron(II) Complex, *Chem. Commun.*, 46.
- GÜREL, Z. 2001. Katalizörlerin Hazırlanması ve Endüstrideki Kullanışları. (Yüksek Lisans Tezi). Yıldız Teknik Üniversitesi, İstanbul.
- HAGEN, J. 1999. *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH, Weinheim.
- OMAE, I., *Catalysis Today*, 2006. 115, 33-52.
- ÖZTÜRK, K., 2002. *G.Ü Gazi Eğitim Fakültesi Dergisi Cilt 22, Sayı 1*, 47-65.
- ULUSOY, M., KILIC, A., DURGUN, M., and TAS, E., 2010. Conversion of CO₂ into cyclic carbonates in the presence of metal complexes as catalysts., *J. Chem. Res.*, 11, 622-626.
- ULUSOY, M., KILIC, A., DURGUN, M., TASCI, Z., YILMAZ, I., and CETINKAYA, B., 2010. Hetero- and homo-leptic Ru(II) catalyzed synthesis of cyclic carbonates from CO₂; Synthesis, spectroscopic characterization and electrochemical properties., *Appl. Organomet. Chem.*, 24(6), 446-453
- ULUSOY, M., SAHİN, O., ONUR SAHİN, KILIC, A., BÜYÜKGÜNGÖR, O., 2011. *Catal Lett* 141:717–725
- ULUSOY, M., CETİNKAYA, E., CETİNKAYA, B., 2009. “*Conversion of Carbon Dioxide to Cyclic Carbonates Using Diimine Ru(II) Complexes as Catalysts*”, *Appl. Organometal. Chem.* 23, 68–74.
- NAİL M. SHAVALEEV, ZÖE R. BELL, TIMOTHY L. EASUN, RAMUNE RUTKAİTE, LİNDA SWANSON, MİCHAEL D. WARD. 2004. *Dalton Trans.*, 3678–3688.
- a) I. OMAE, 2006. *Catal. Today* 115 , 33;
- b) I. OMAE, 20011. *Kagaku Kogyo* 62, 235, 478, 872.
- PADDOCK, R. L., 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.
- REAL CLIMATE, 2005 temperatures, erişim tarihi 2007-01-17, tarih 15/12/2007, yayıncı RealClimate

- SHEN, Y. M., DUAN, W. L., SHI, M., 2003. Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes J. Org. Chem., 68, 1559-1562.
- SMITH T., M., REYNOLDS, RICHARD W., 2005. A Global Merged Land–Air–Sea Surface Temperature Reconstruction Based on Historical Observations (1880–1997), yayinevi American Meteorological Society, Journal of climate, sayı 18, yayın 12, ISSN 0894-8755 sayfalar 2021-2036.
- PETERSON T., 2003. Assessment of urban versus rural in situ surface temperatures in the contiguous United States: No difference found, Journal of Climate, sayı 16, yayın 18, ISSN 0894-8755, sayfalar 2941–2959, yayinevi: American Meteorological Society,
- X. QUEZADA-BUENDI,ESPARZA, A.,RUIZ, ADRIAN´ N PENˆ A-HUESO, BARBA N.,-BEHRENS, CONTRERAS, R., FLORES, A.,-PARRA, BERNE, S., and CASTILLO, S, E., -BLUM . 2008. Inorganica Chimica Acta 361; 2759–2767

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı soyadı : ORHAN BARLIK
Uyruğu : T.C
Doğum Yeri ve Tarihi : Şanlıurfa – 24/01/1987
Telefon : 05393744913
Faks :
e-mail : barlikorhan@gmail.com

EĞİTİM

<u>Derece</u>	<u>Adı, ilçe, il</u>	<u>Bitirme yılı</u>
Lise	: Gazi Lisesi, Merkez, Şanlıurfa	2005
Üniversite	: Harran üniversitesi, Merkez, Şanlıurfa	2010
Yükseklisans:	Harran üniversitesi, Merkez, Şanlıurfa	2013

İŞ DENEYİMLERİ

YIL KURUM GÖREVİ

UZMANLIK ALANI : ANORGANİK KİMYA

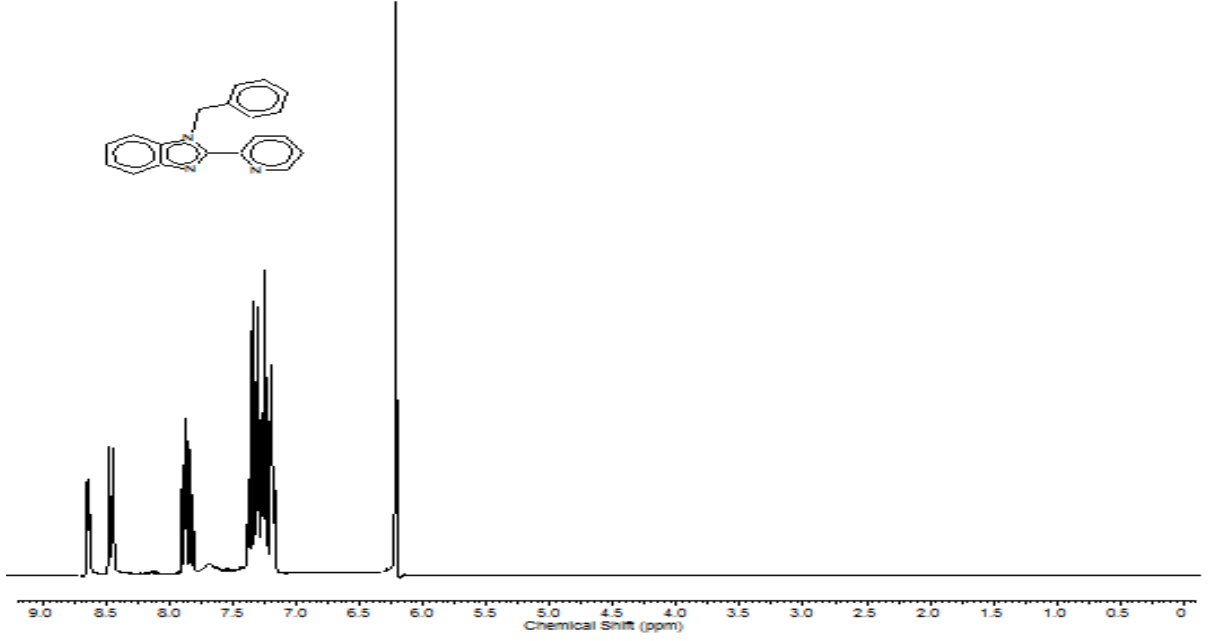
YAYINLAR

ULUSOY M., BARLIK O., GÜNDOĞAN M., CETİNKAYA B., 2011. N₂O₂ Koordineli Pd(II) Kompleksleri: Sentez, Karakterizasyon ve CO₂'e Karşı Katalitik Etkinlikleri, III. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Sözlü Sunum, Çanakkale, S10

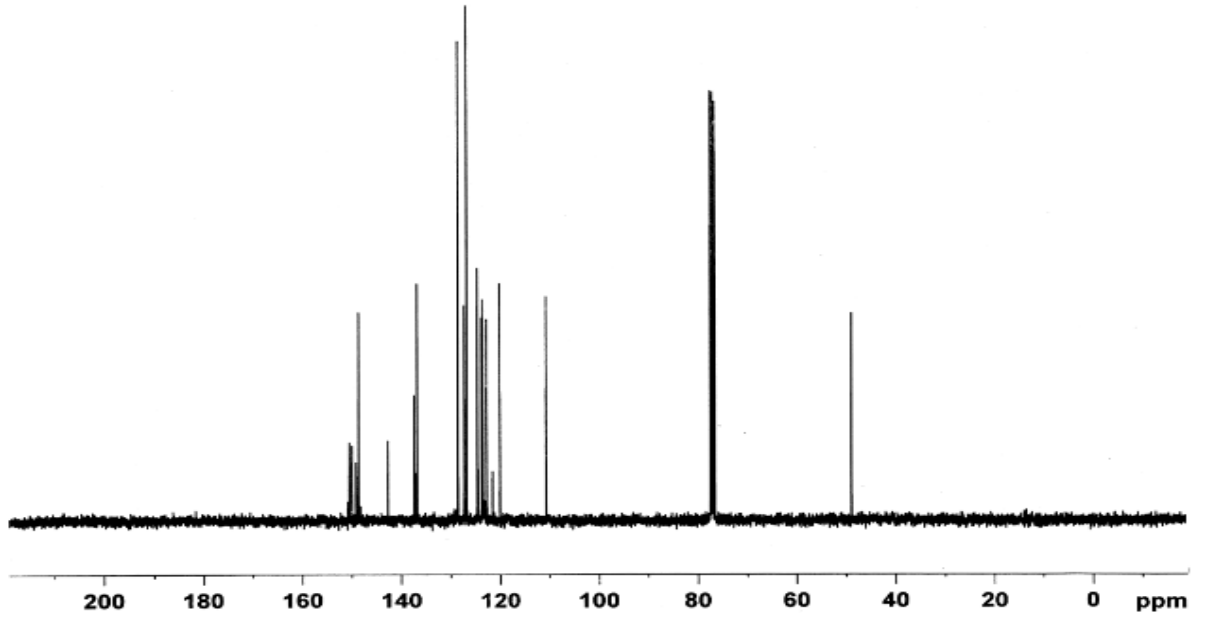
ULUSOY M., AYTAR E., BARLIK O., GÜNDOĞAN M., CETİNKAYA B., 2012. "N-N Type Ligand Complexes for the Catalytic Activation of CO₂ to Yield Cyclic Carbonates", International Green Catalysis Symposium, Rennes, France, P68.

EKLER

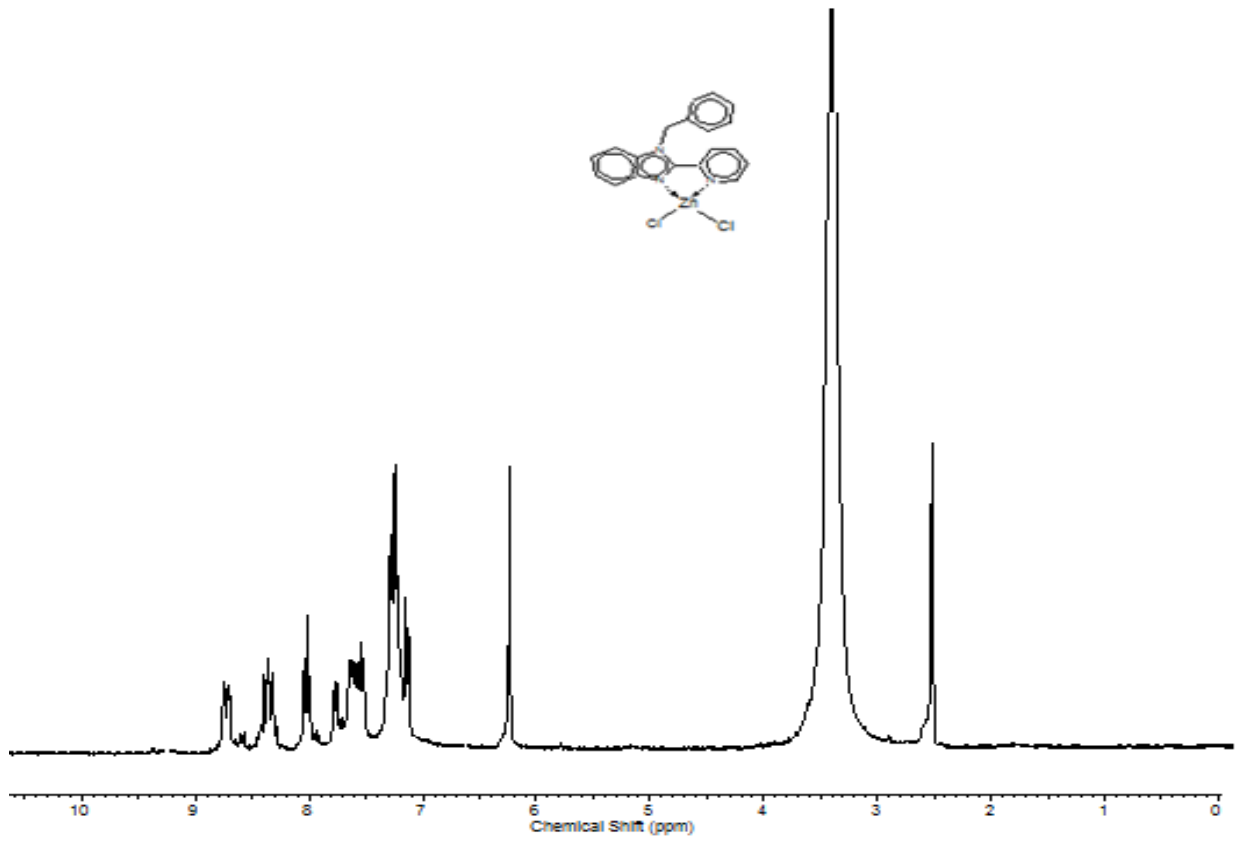
EK 1 Sentezlenen bileşiklerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları



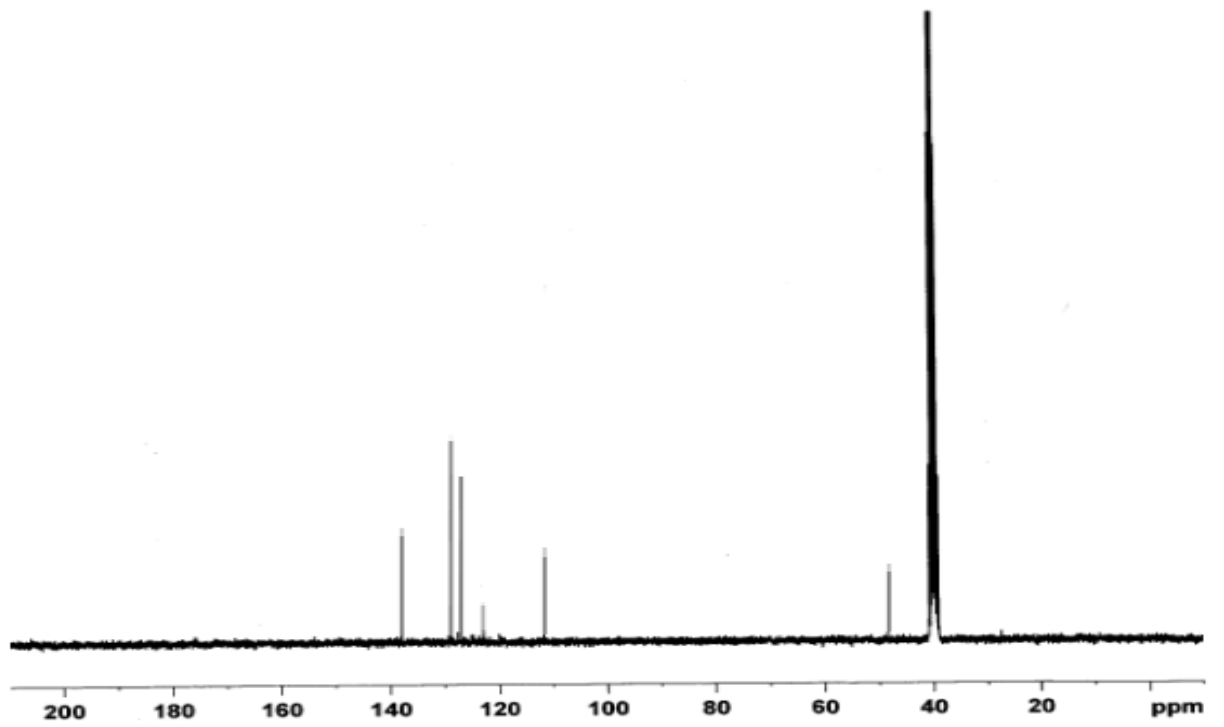
Ek Şekil 1. 1. [1-a] bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



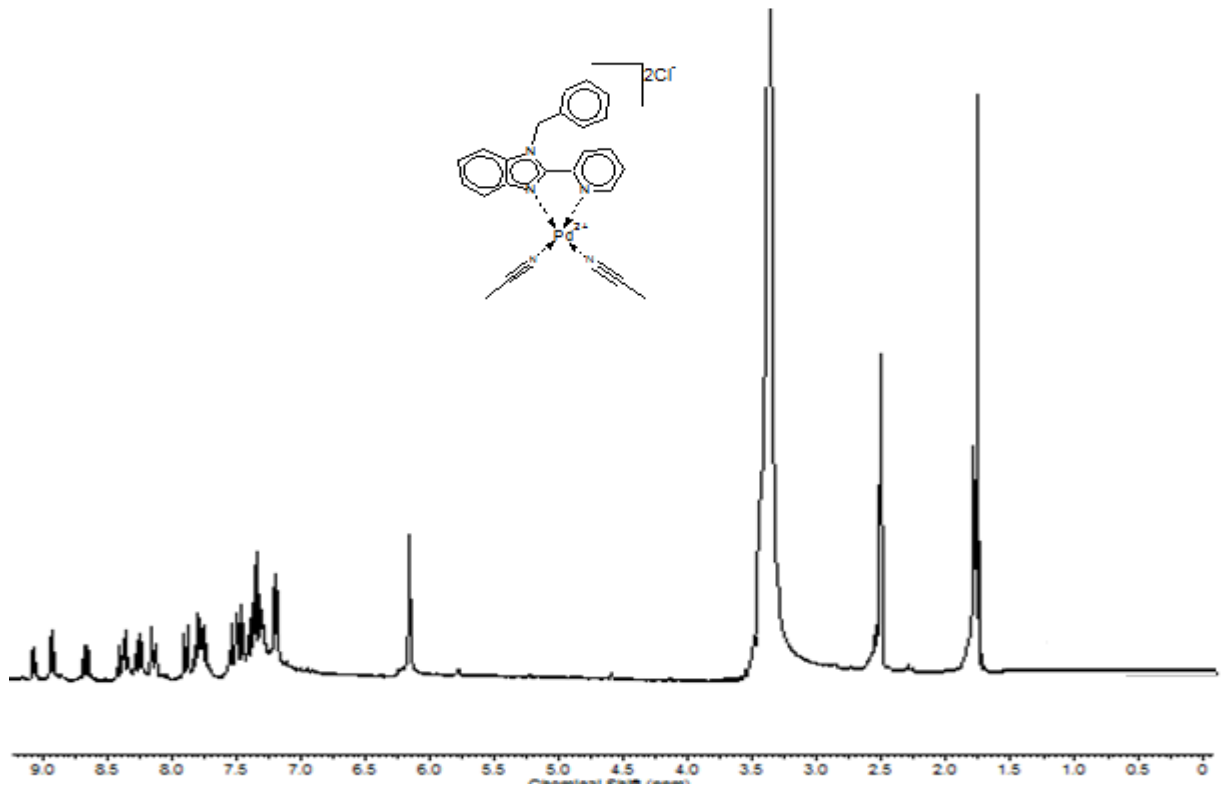
Ek Şekil 1. 2. [1-a] bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



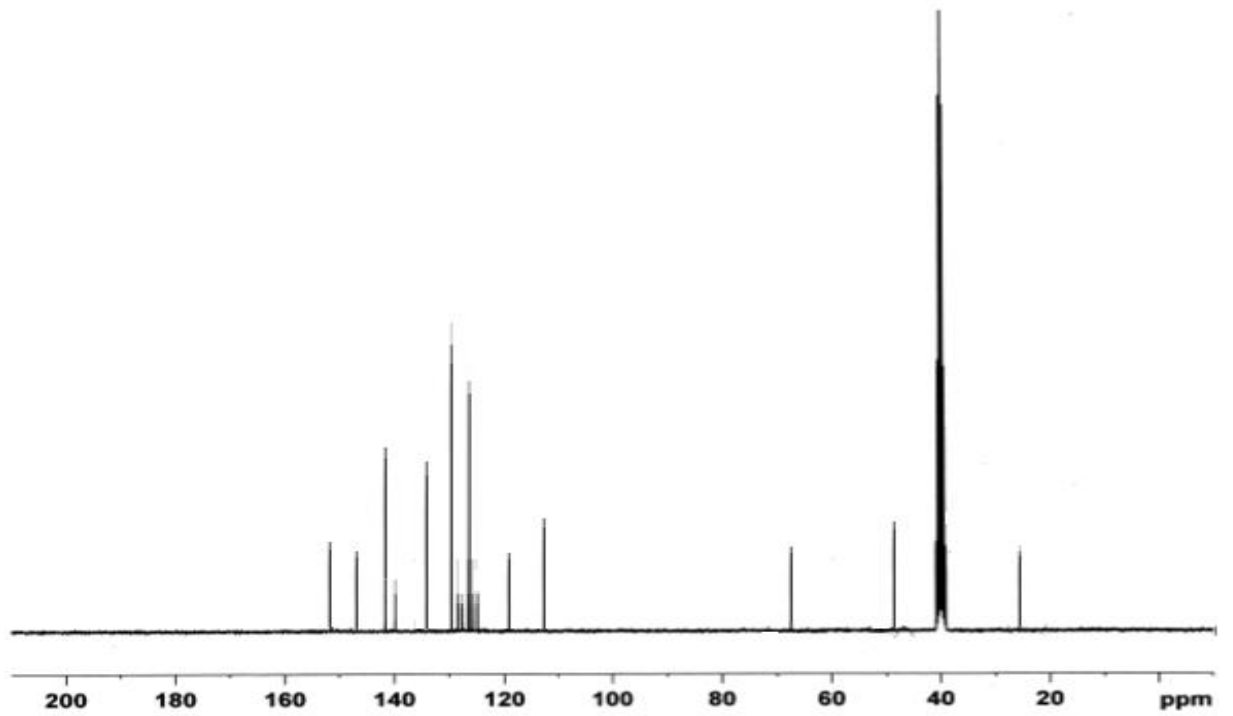
Ek Şekil 1. 3. [2-a] bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



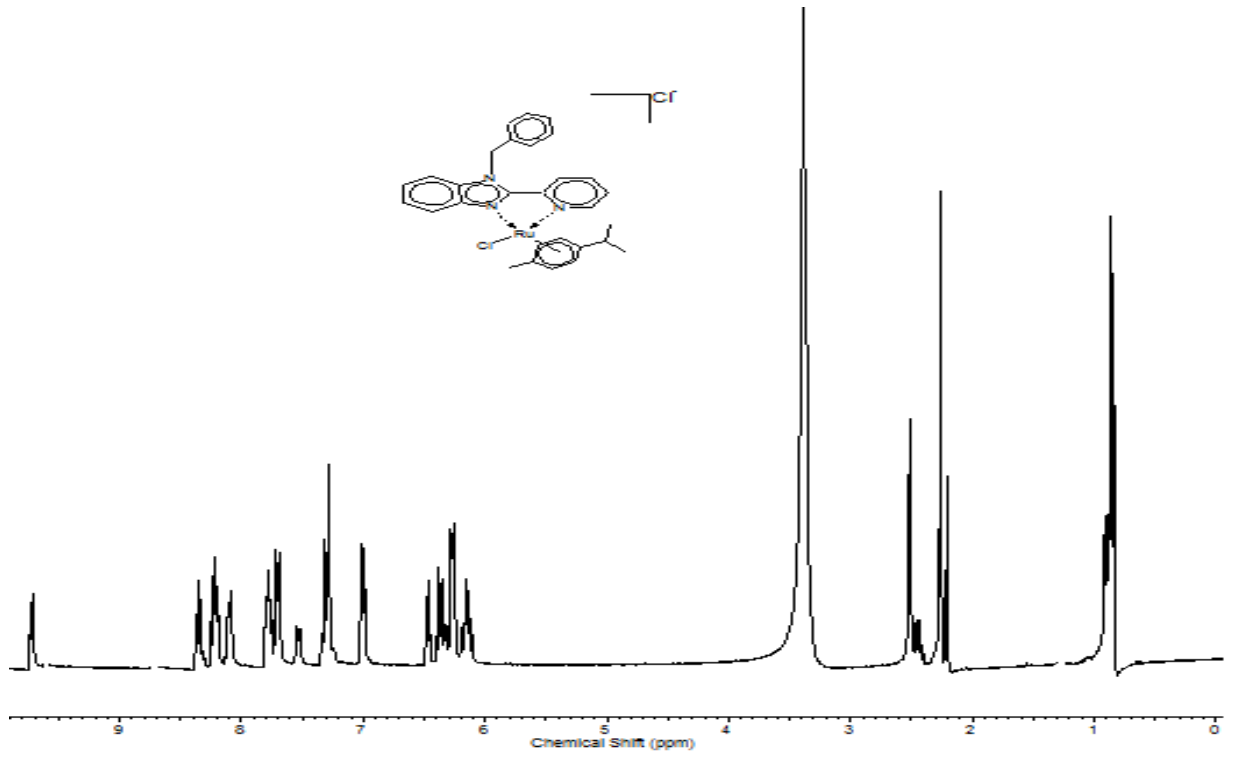
Ek Şekil 1. 4. [2-a] bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.



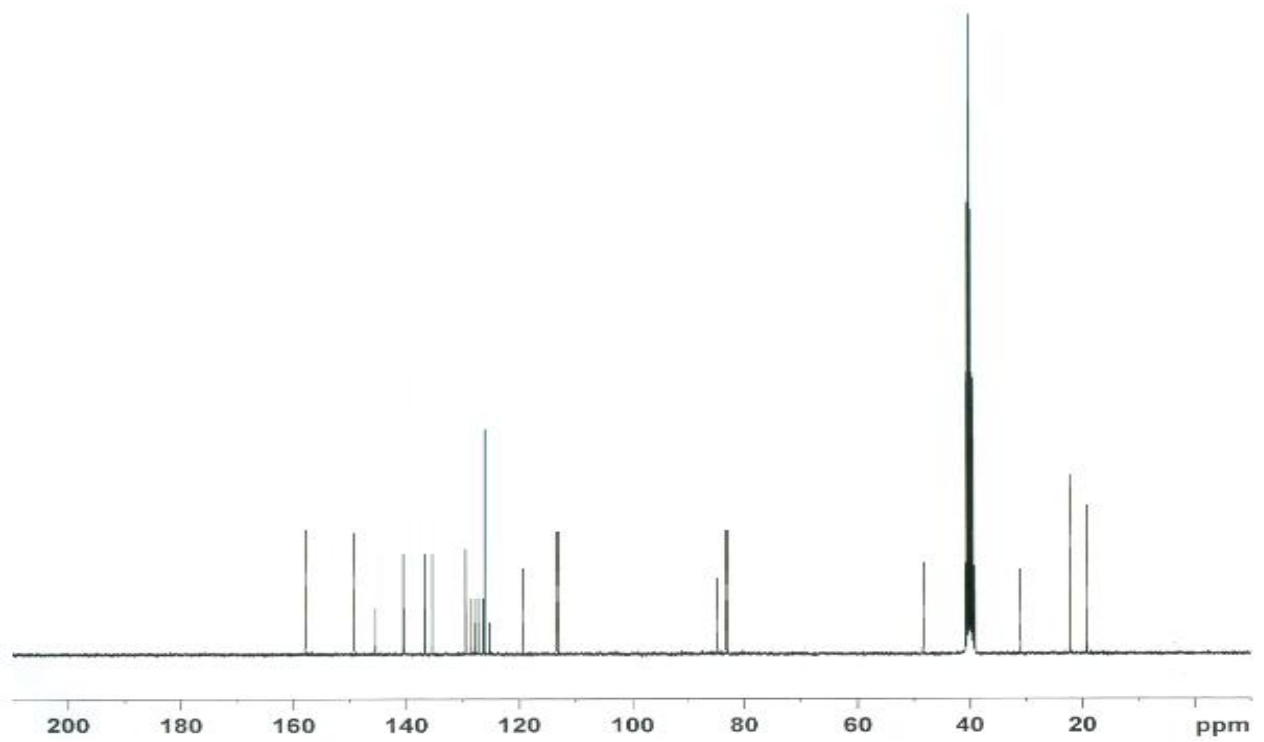
Ek Şekil 1. 5. [4-a] bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



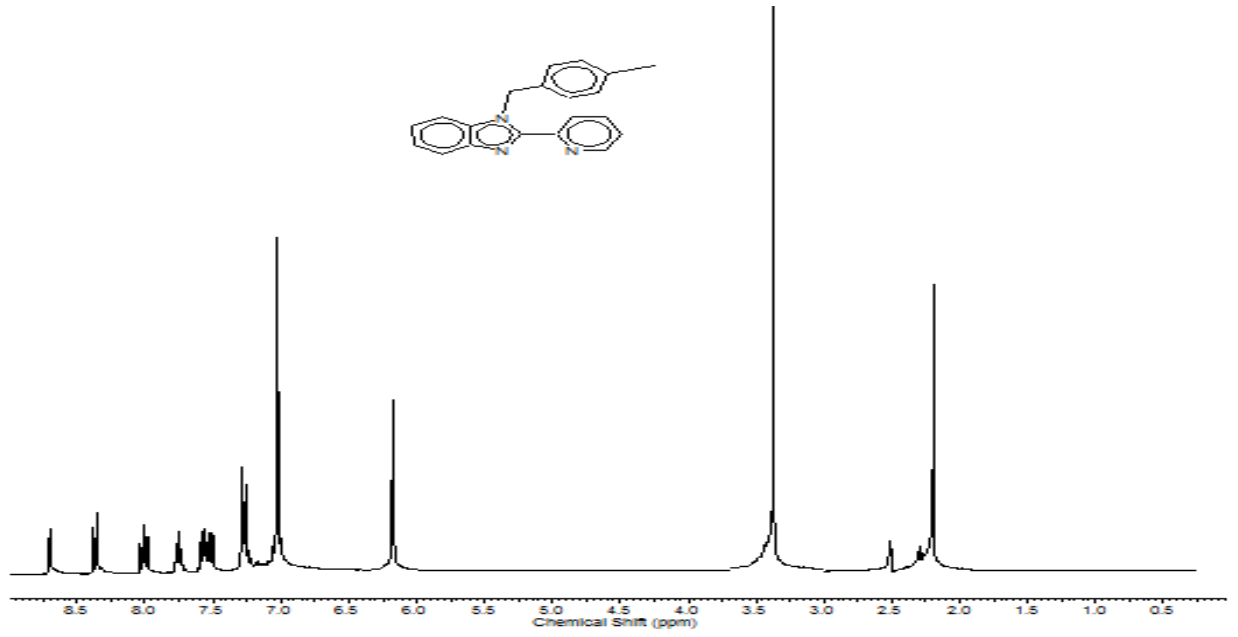
Ek Şekil 1. 6. [4-a] bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.



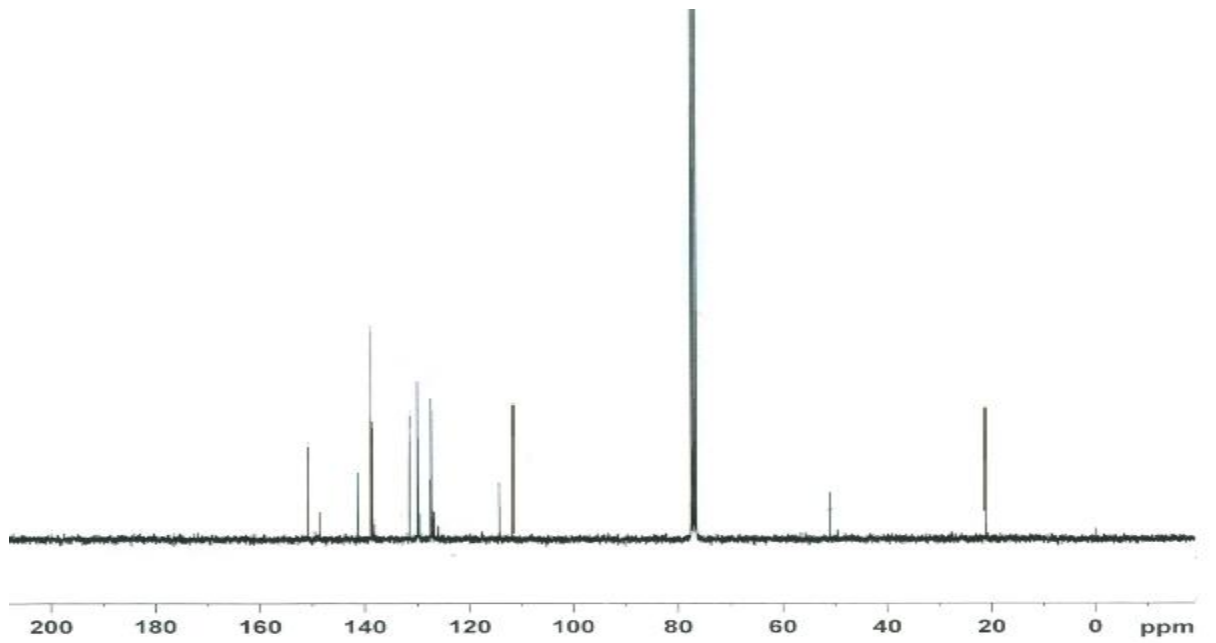
Ek Şekil 1. 7. [5-a] bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



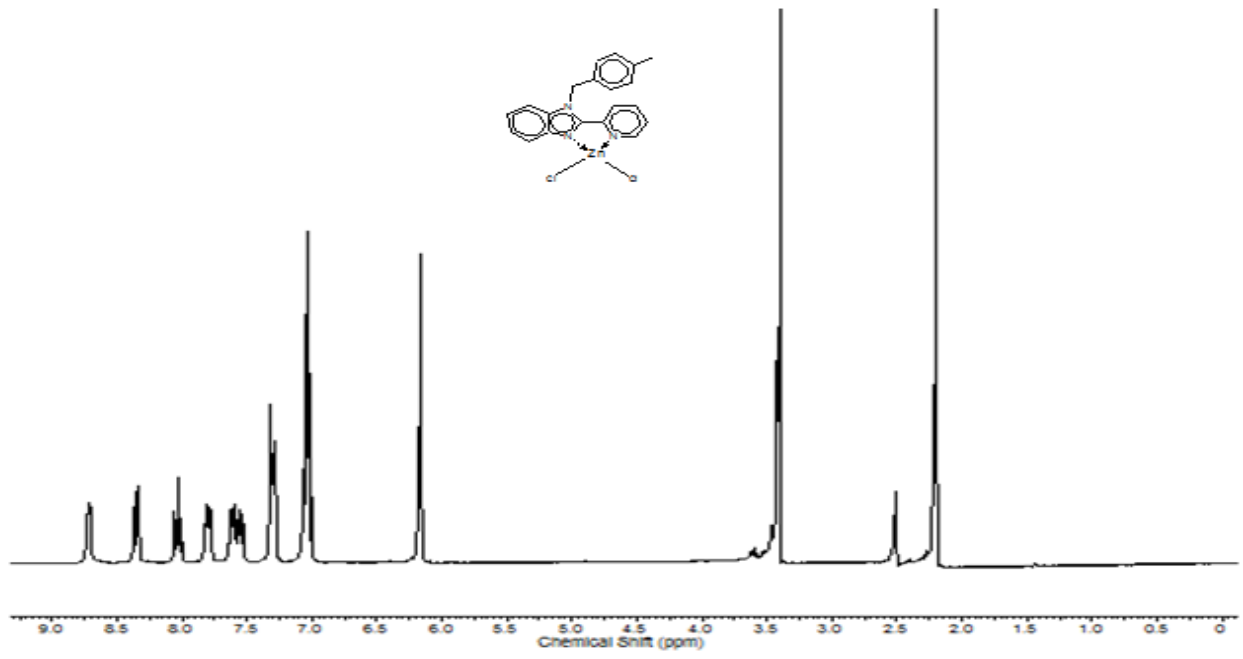
Ek Şekil 1. 8. [5-a] bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



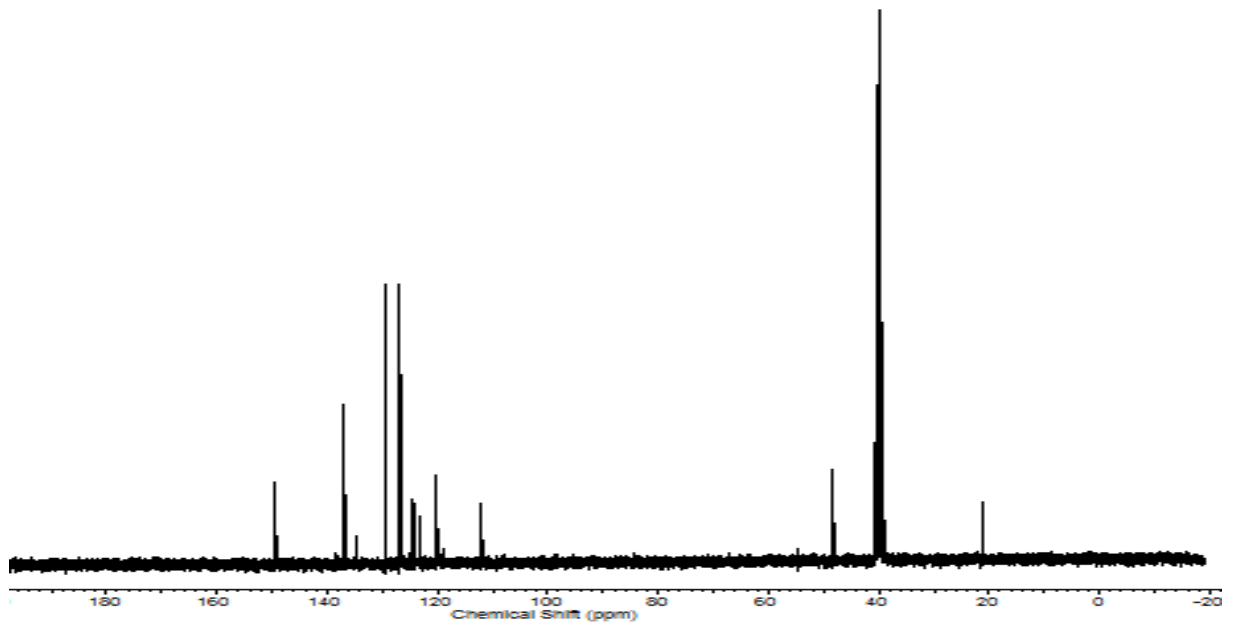
Ek Şekil 1. 9. [1-b] bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



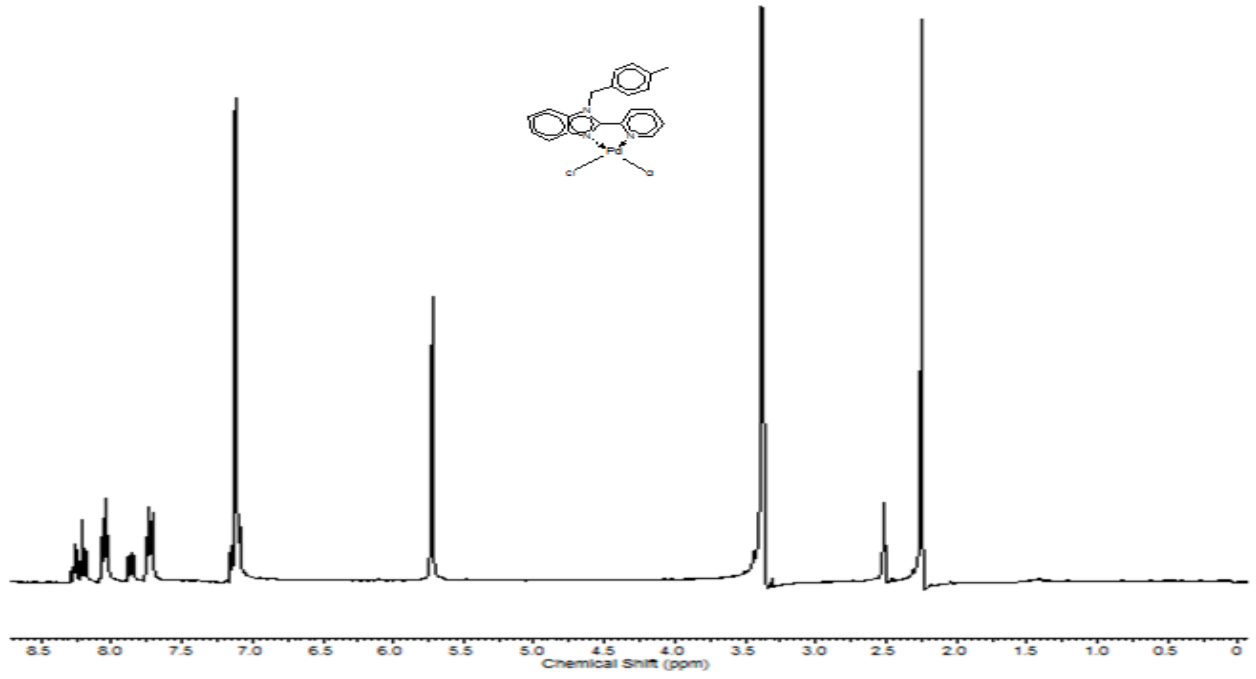
Ek Şekil 1. 10. [1-b] bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.



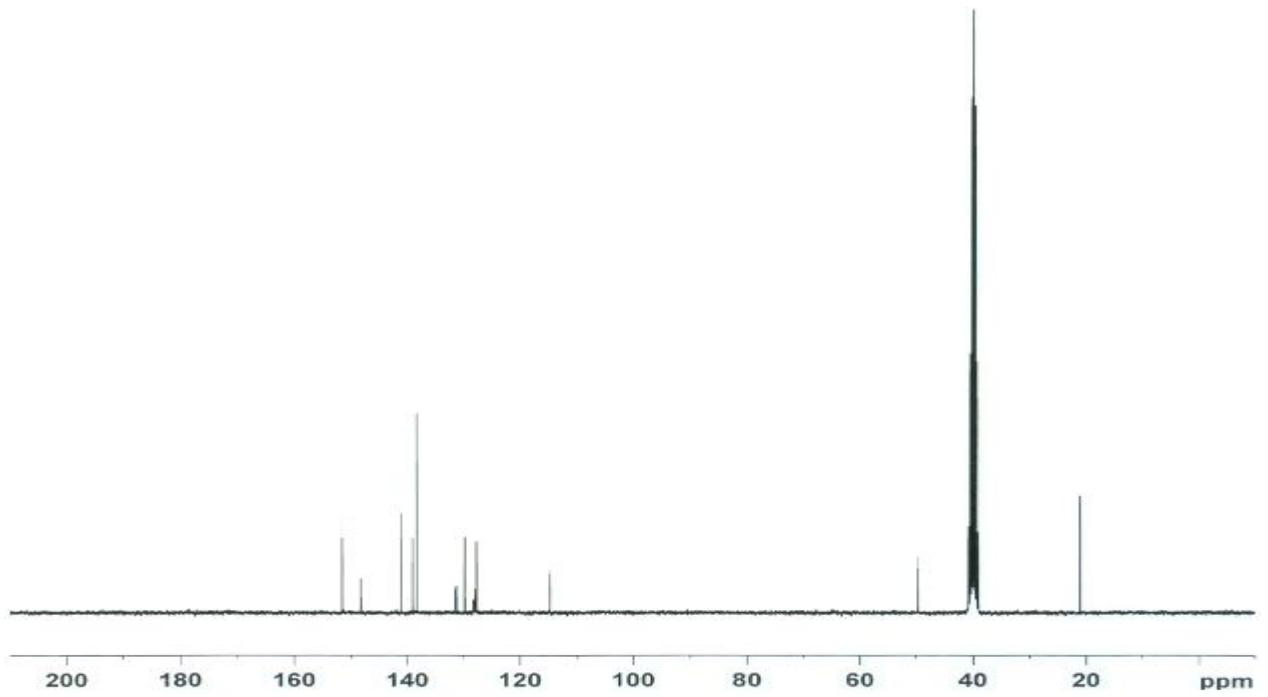
Ek Şekil 1. 11. [2-b] bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



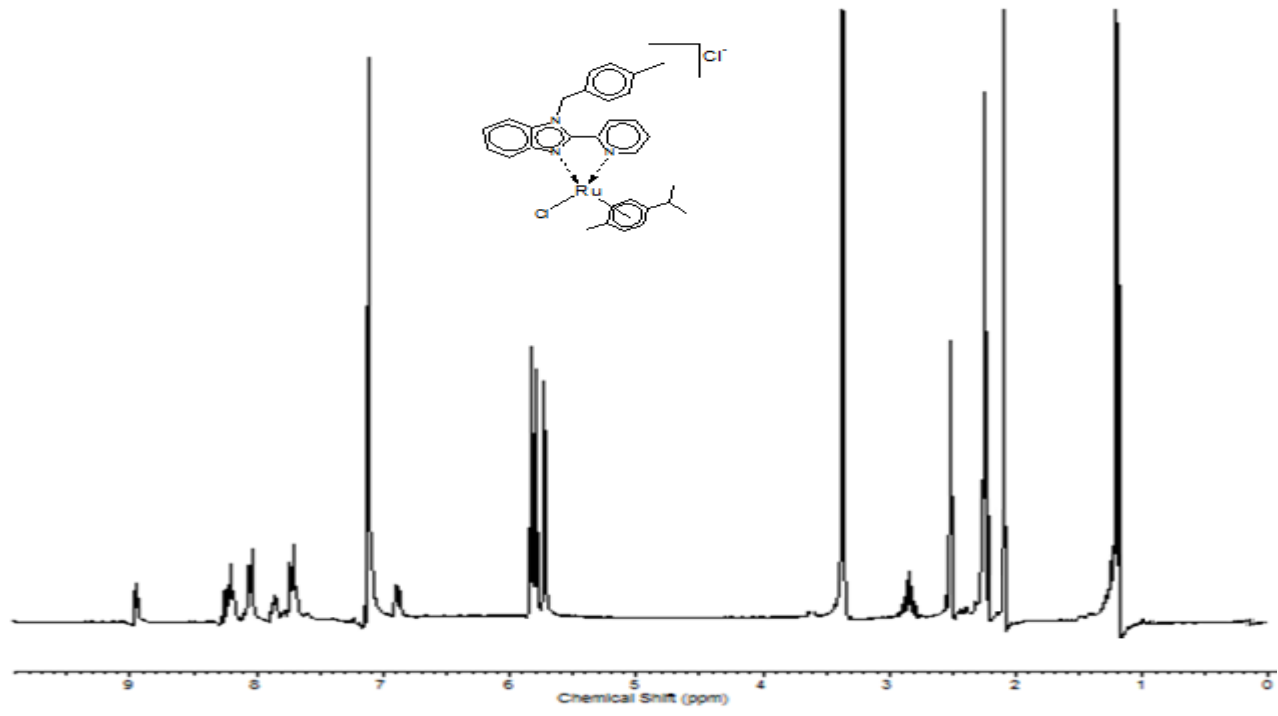
Ek Şekil 1. 12. [2-b] bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.



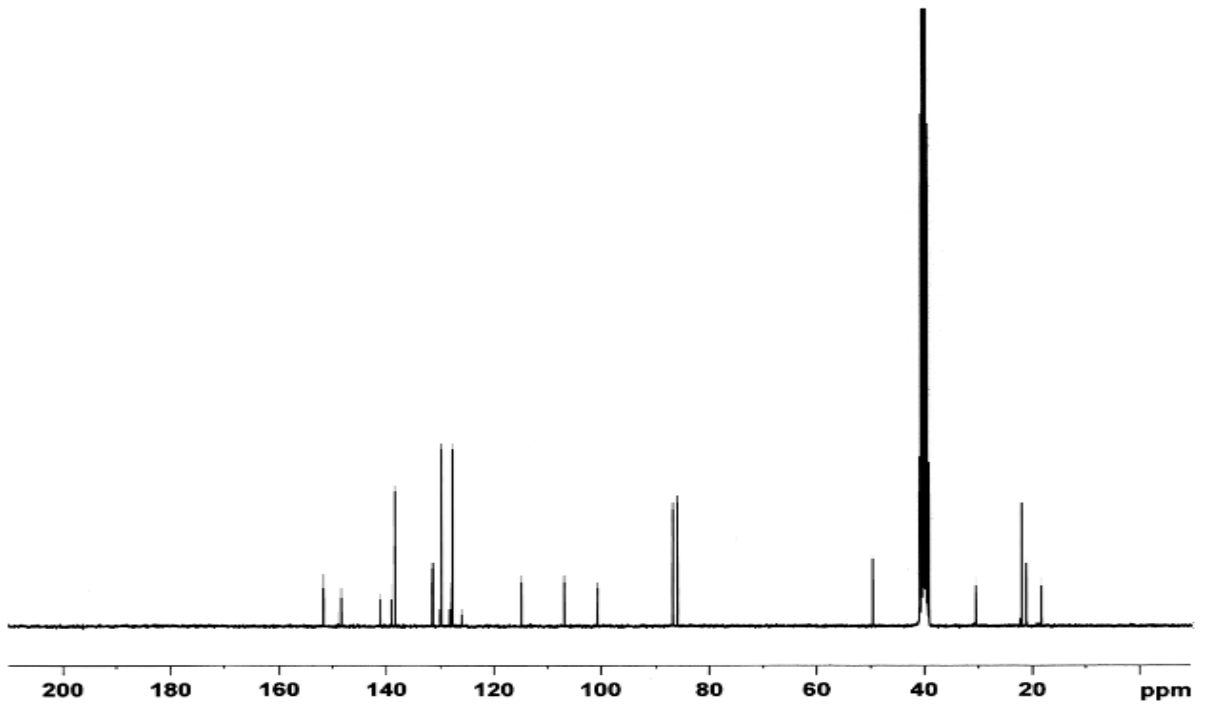
Ek Şekil 1. 13. [4-b] bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



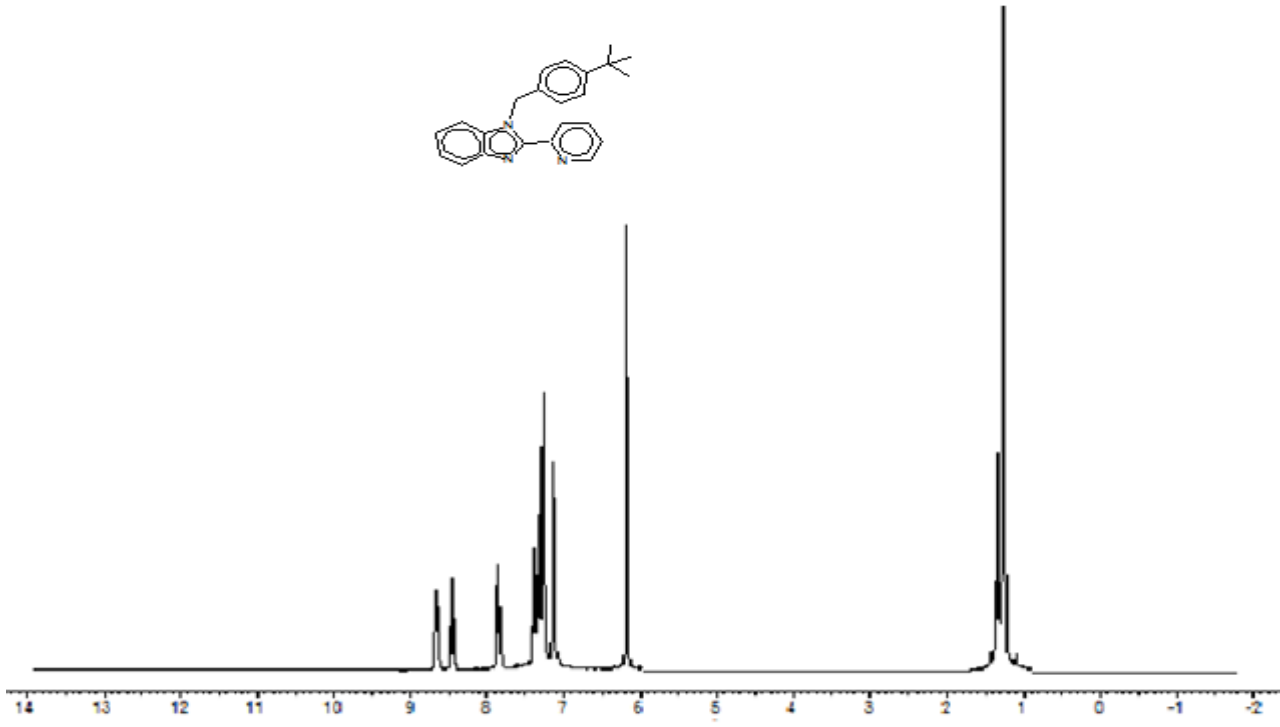
Ek Şekil 1. 14. [4-b] bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.



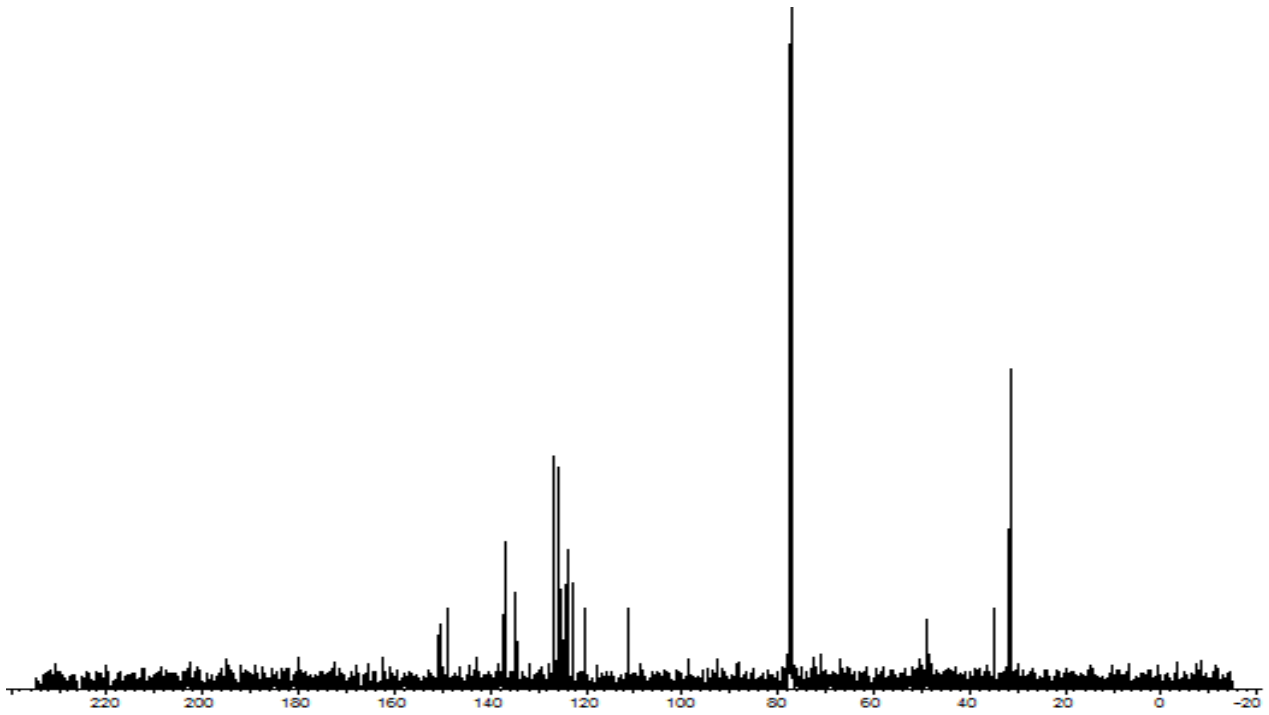
Ek Şekil 1. 15. [5-b] bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



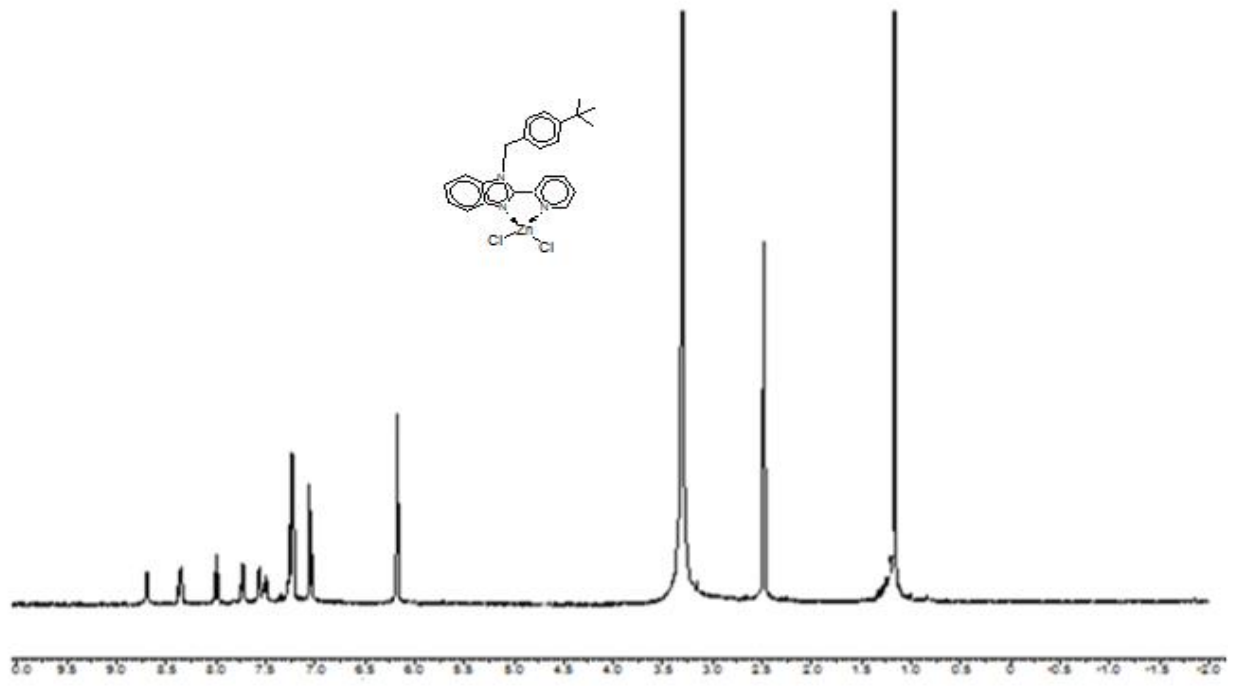
Ek Şekil 1. 16. [5-b] bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.



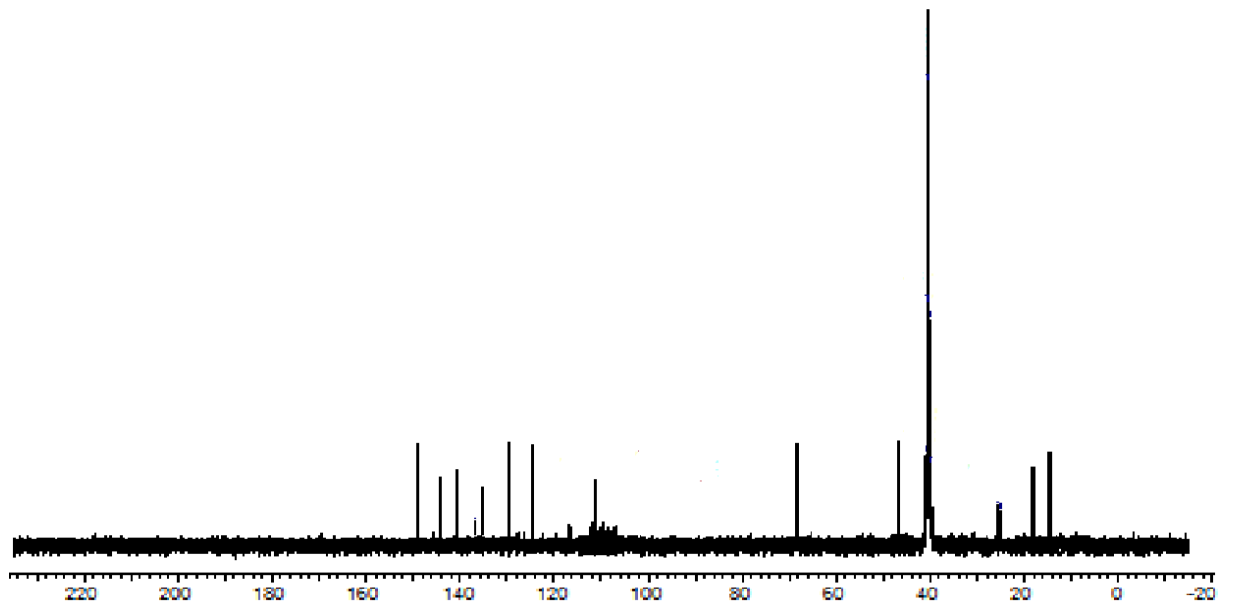
Ek Şekil 1. 17. [1-c] bileşğinin ¹H NMR spektrumu.



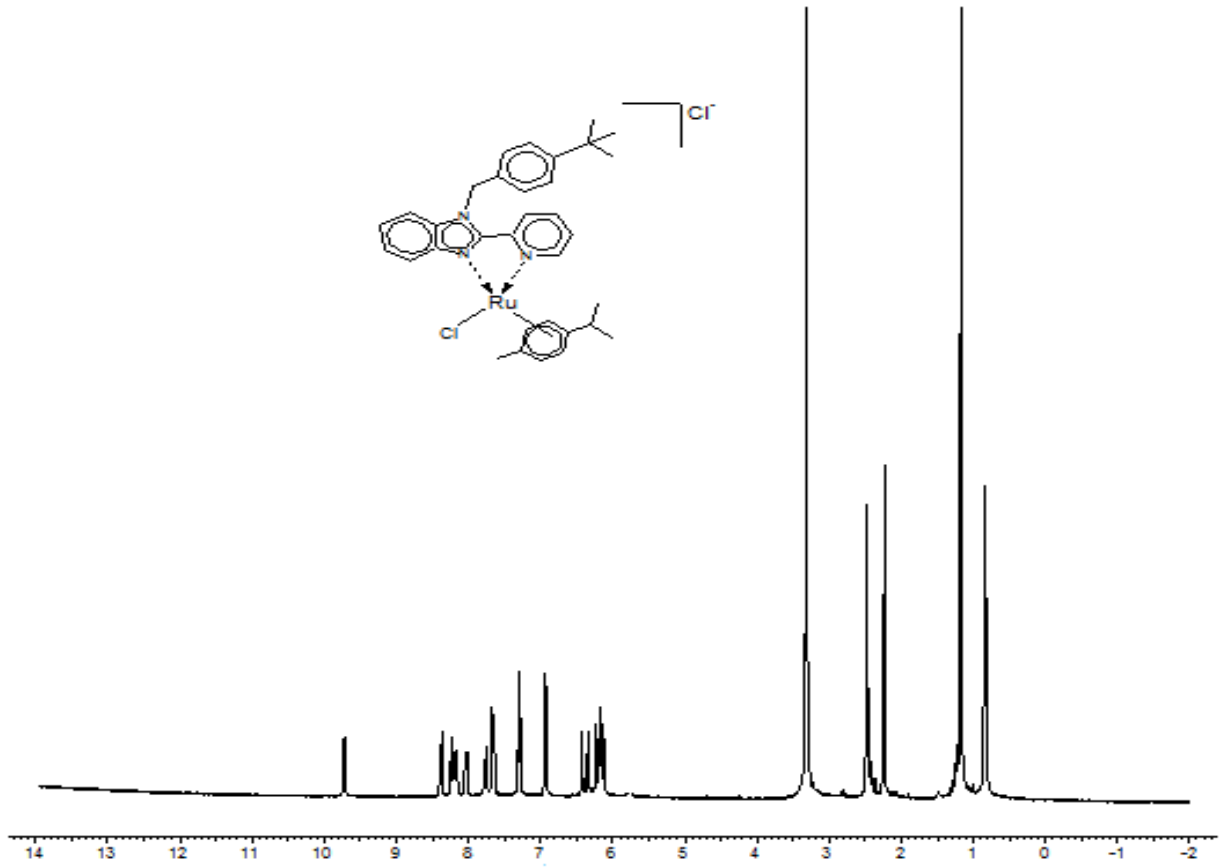
Ek Şekil 1. 18. [1-c] bileşğinin ¹³C NMR spektrumu.



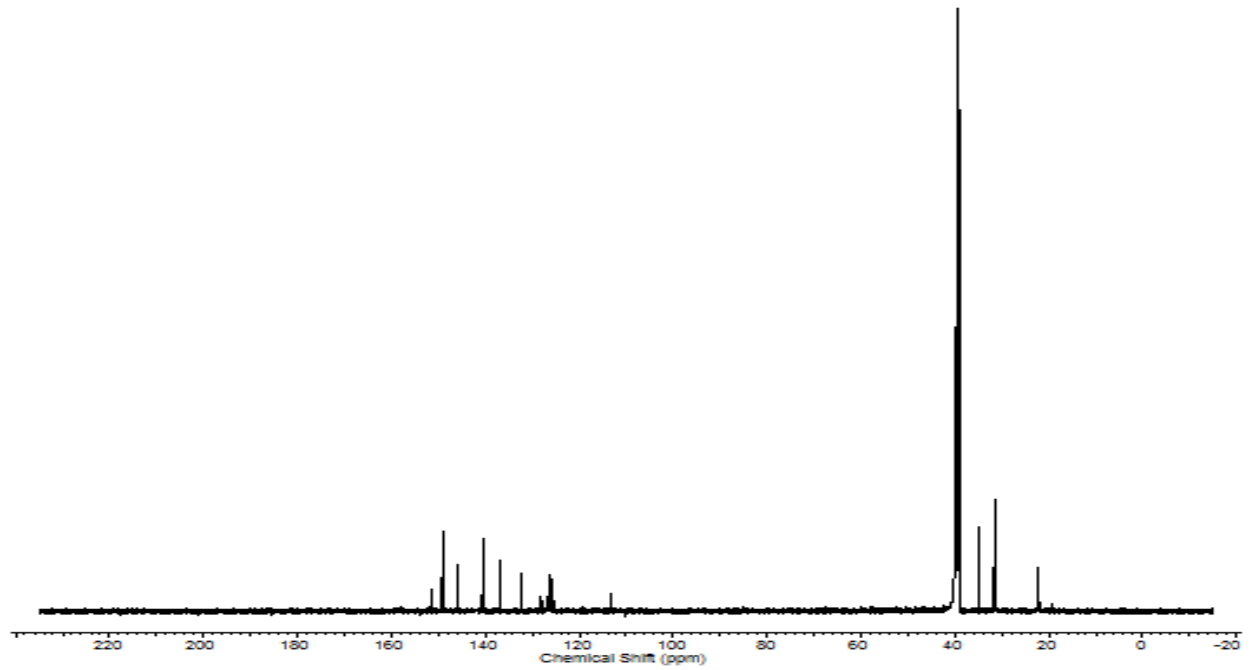
Ek Şekil 1. 19. [2-c] bileşiğinin ¹H NMR spektrumu.



Ek Şekil 1. 20. [2-c] bileşiğinin ¹³C NMR spektrumu.



Ek Şekil 1.21. [5-c] bileşiğinin ^1H NMR spektrumu.



Ek Şekil 1.22. [5-c] bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu.