

## Süstitüe Perimidin Ligantları ile Metal Klorürlerin Varlığında CO<sub>2</sub>'in Organik Ürünlere Dönüşümü

Emine AYTAR\*, Veli KASIM

Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ŞANLIURFA

emineaytar@harran.edu.tr

**Öz:** Bu çalışmada 2-piridinkarboksaldehit/Kinolin-2-karboksaldehit ve 1,8-diaminonaftalenden yola çıkılarak süstitüe perimidin ligant sistemleri (L<sub>1</sub> ve L<sub>2</sub>) sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopisi, FT-IR, UV Spektroskopisi, Kütle Spektroskopisi, Elementel Analiz ve Erime Noktası Ölçümü yöntemleri ile aydınlatıldı. Elde edilen bileşikler (L<sub>1</sub> ve L<sub>2</sub>) ve metal tuzları (ZnCl<sub>2</sub> ve CuCl<sub>2</sub>) birlikte kullanılarak insutu sistemi ile CO<sub>2</sub>'in halkalı karbonatlara dönüşüm reaksiyonlarında katalizör olarak katalitik etkileri araştırıldı. Kinolin-2-karboksaldehit süstitüenti içeren L<sub>2</sub> ligantı ve ZnCl<sub>2</sub>'ün oluşturduğu in situ sistemi %90.4 verim ve %99.4 seçicilikle en aktif katalizör sistemi olarak tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** Katalizör, CO<sub>2</sub>'in Dönüşümü, Epoksit, Halkalı Karbonat.

## Conversion of CO<sub>2</sub> to Organic Products in the Presence of Metal Chlorides with Substituted Perimidine Ligands

**Abstract:** In this study, substituted perimidine ligand systems (L<sub>1</sub> and L<sub>2</sub>) derived from 2-pyridinecarboxaldehyde/quinoline-2-carboxaldehyde and 1,8-diaminonaphthalene has been synthesized. The structures of these compounds were characterized by means of NMR (<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C) spectra, FT-IR spectra, UV-Vis spectra, mass spectra, melting point measurements, as well as elemental analysis (C, H, N). The obtained and fully characterized compounds (L<sub>1</sub> and L<sub>2</sub>) and metal salts (ZnCl<sub>2</sub> ve CuCl<sub>2</sub>) were used together as insutu catalytic system and investigated their activity. The in situ system of L<sub>2</sub> ligant bearing the quinoline-2-carboxaldehyde and ZnCl<sub>2</sub> showed superior activity (90.4% yield and 99.4% selectivity).

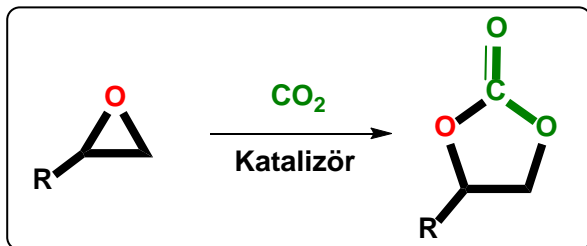
**Keywords:** Catalysts, CO<sub>2</sub> fixation, Epoxide, Cyclic carbonates.

### 1. Giriş

Küresel ısınma, tüm canlıları ilgilendiren sera etkisinden dolayı tehlikeye sebep olmaktadır. Sera etkisine en çok sebep olan karbondioksit (CO<sub>2</sub>) gazının atmosferdeki artışı dünya genelinde iklim değişikliklerine yol açmaktadır (Karaman ve Gökalp, 2010). 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 (Hekimoğlu ve Altindeğer, 2008). Küresel ısınmaya sebep olan karbondioksitin; toksik olmayan özelliği, bol bulunması ve ucuz olmasından dolayı çeşitli organik tepkimelerde karbon

(C<sub>1</sub>) kaynağı olarak kimyasallara dönüştürülmesine ilişkin çalışmalar çok ilgi çekmektedir (Omae, 2006; Aresta ve Dibenedetto, 2007; Riduan ve Zhang, 2010). Ayrıca hammadde kaynaklarına ve enerjiye olan gereksinim, bu kaynakların sınırlı oluşu, toplumda çevre bilincinin artması, kimyasal üretiminde yeni ve temiz teknolojilerin geliştirilmesini gerektirmektedir. Bu nedenle ucuz karbon kaynağı kullanılarak elde edilen organik ürünler gerek ticari gerekse organik sentezlerde çıkış maddesi olarak kullanılabilirliği yönüyle önemlidir (He ve ark., 2014; Bai ve ark., 2013). Ancak, termodinamik ve kinetik yönden kararlı bir molekül olduğu için karbondioksitin uygun kimyasallara dönüşümü yüksek basınç ve yüksek sıcaklık gerektirmektedir. Bununla birlikte bu sorun ise etkin ve seçici bir katalizör kullanımıyla giderilebilir. Katalizörler doğada, laboratuvarında ve endüstriyel üretimin çok geniş bir alanında kullanılmaktadır. İdeal bir katalizör, yüksek verim-seçicilik sağlama, atom ekonomik olma ve zor reaksiyon şartlarına dayanıklılık gösterme gibi birçok özelliği aynı anda barındırmalıdır (Aytar, 2013).



Şekil 1. Halkalı Karbonatların atom ekonomik olarak sentezi

Metal kompleks katalizli CO<sub>2</sub> dönüşüm reaksiyonları üzerinde çokça çalışılmakta olup, katalitik reaksiyonların varolan yolları içerisinde bu reaksiyonlar bir esin kaynağı oluşturmaktadır. Özellikle hetero halkalı yapılar ile CO<sub>2</sub>'in katalitik eşleşmesi 35 yıldır epeyce ilgi çekmektedir (Ittel ve ark., 2000; Britovsek ve ark., 1999; Seçkin ve ark., 2003). Bu konu ile ilgili yayınların çoğunluğu epoksitler ile CO<sub>2</sub>'in reaksiyonu sonucu polikarbonat ve/veya halkalı karbonatların oluşmasıyla ilgilidir (Kilic ve ark., 2014a-b-c-2018; Sogukomerogullari ve ark., 2018). Halkalı karbonatlar temizlikte, kozmetikte ve kişisel bakım malzemelerinde aprotik çözücü olarak, lityum pillerinde elektrolit olarak, ecza ve zirai ilaç üretiminde ara ürün olarak, endüstriyel önemi olan kimyasalların ve polikarbonatların sentezi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Ulusoy ve ark., 2009; Sakakura ve Kohno, 2009; Shaikh ve Sivaram, 1996; Stamp ve ark., 2001).

Bu çalışmada; literatüre (Giani ve ark., 2016; Morkovnik ve Okhlobystin, 1980) uygun süstitüe perimidin ligant sistemleri (L<sub>1</sub> ve L<sub>2</sub>) sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları elementel analiz, <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi, FT-IR, UV spektroskopisi, kütle spektroskopisi, elementel analiz ve erime noktası ölçümü ile aydınlatıldı. Sentezlenen tüm ligant sistemleri ve metal tuzları literatürde ilk olarak in situ sistemi ile CO<sub>2</sub>'in epoksitlerle eşleşme reaksiyonunda

halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak kullanıldı. Böylece küresel ısınmaya en çok sebep olan CO<sub>2</sub> gazının tüketilerek yararlı organik ürönlere dönüşümü sağlandı.

## 2. Materyal ve Yöntem

### 2.1. Malzemeler ve Ölçümler

Tüm reaktifler ve çözücüler ticari olarak elde edildi (Merch, Sigma-Aldreih, Acros organics ve Alfa-Aesar). <sup>1</sup>H NMR spektrumu 25 °C'de Agilent-VNMRS-400 MHz yada Bruker Avance DRX 300 MHz spektrometre de alındı. <sup>13</sup>C NMR spektrumu 25 °C'de Bruker 100.6 MHz yada Bruker Avance DRX 75.0 MHz spektrometrede alındı. <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C NMR spektrumu için DMSO-d<sub>6</sub> yada CDCl<sub>3</sub> çözücülerini, TMS iç standartı kullanıldı ve eşleşme sabitleri Hertzde (*J*) kaydedildi. Elementel analizler LECO CHNS model 932 cihazı kullanılarak yapıldı. Erime noktaları kapiler tüplerde Electrothermal 9100 melting point apparatus ile ölçüldü. Katalitik çalışmalar PARR 4591 25 ml paslanmaz basınçlı reaktörde gerçekleştirildi. Kütle spektrumu LC-MS/MS Nexera Shimadzu UHPLC cihazından elde edildi. Halkalı karbonatların verimi Agilent 7820A model Gaz Kromatografisi (GC) cihazı ile ölçüldü.

### 2.2. Epoksitlerin karbondioksite dönüşümü için genel prosedür

Karbondioksitin halkalı karbonatlara dönüşümünde yapılan çalışmalar Parr 4591

model otoklav reaktörü içerisinde gerçekleştirildi. 25 ml'lik çelik reaktör içerisine, 4.5x10<sup>-5</sup> mol ligant üzerine 9x10<sup>-5</sup> mol DMAP (dimetilaminopiridin), 4.5x10<sup>-5</sup> mol metal klorür ve 4.5x10<sup>-2</sup> 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.

### 2.3. Ligandların sentezi için genel prosedür

Ligantlar (L<sub>1</sub>) (Giani ve ark., 2016) ve (L<sub>2</sub>) (Morkovnik ve Okhlobystin, 1980) literatürdeki yöntemin bir modifikasyonu ile sentezlendi ve yapıları karakterize edildi. Ligantlar genel olarak aşağıdaki prosedüre göre sentezlendi.

Her bir ligant için oda sıcaklığında 30 ml susuz etanol (EtOH) havasız ortamda hazırlandı. Bu çözeltiye, 1,8-diaminonaftalin (1.58 g, 10.0 mmol) ilave edildi, ardından L<sub>1</sub> ligandı için 2-piridinkarbokaldehit (1.07 g, 10.0 mmol), L<sub>2</sub> ligandı için kinolin-2-karboksaldehit (1.57 g, 10.0 mmol) yavaşça

eklendi ve reflux edildi. Çözeltilere birkaç damla asetik asit ilave edildi ve daha sonra 24 saat ısıtılarak reflux edildi. Çözücülerin tamamı vakum uygulanarak ortamdan uzaklaştırıldı. Ürün CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ile çözüldü, kanula ile süzülerek ortamda oluşan ve reaksiyon girmeyen tuzlardan uzaklaştırıldı.

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> vakumda 15 ml kalana kadar uzaklaştırıldı, üzerine hekzan ilave edilerek çöktürüldü, süzüldü ve ürün vakumda kurutuldu.

**L<sub>1</sub>:** Renk: kahverengi, verim (%): 80, e.n: 96-100 °C. Elementel Analiz [C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>] (M.A: 245 g/mol): C, 78.35; H, 4.52; N, 17.13; Bulunan: C, 77.67; H, 4.36; N, 17.00. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm): 6.92-6.89 (t, *J* = 4.2 Hz, 1H, Ar-CH); 7.12-7.07 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, Ar-CH); 7.71 (d, *J* = 4.2 Hz, 2H, Ar-CH); 8.02 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H, Ar-CH); 8.31 (d, *J* = 7.2 Hz, 1H, Ar-CH); 8.74 (d, *J* = 4.2 Hz, 1H, Ar-CH); 10.20 (s, 1H, Ar-CH); 10.99 (s, 1H, N-H). <sup>13</sup>C NMR (100.56 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm): 103.5; 106.2; 114.1; 114.6; 117.7; 121.6; 126.1; 128.1; 128.8; 137.5; 137.9; 148.4 ve 149.3 (Ar-CH). LC-MS/MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 246 [M]<sup>+</sup>. UV-Vis (λ<sub>max</sub>(nm), \*omuz): 359, 273, 237 ve 206\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

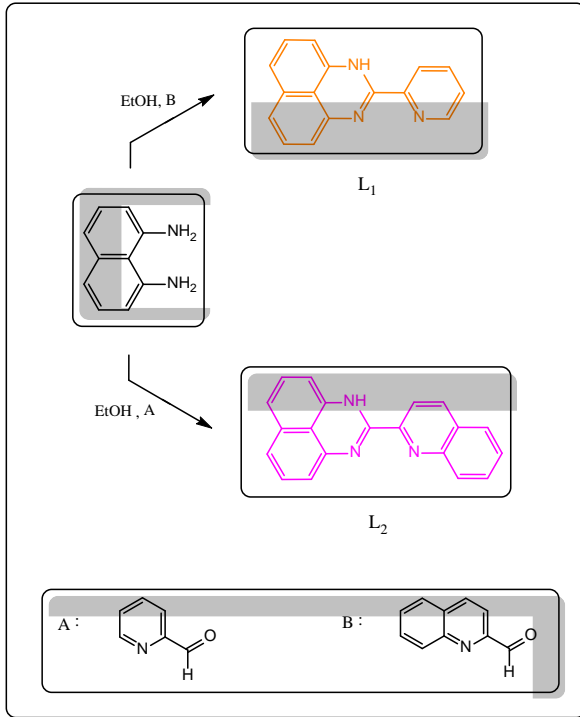
**L<sub>2</sub>:** Renk: kırmızı, verim (%): 85, e.n: 132-136 °C. Elementel Analiz [C<sub>20</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>] (M.A: 295 g/mol): C, 81.34; H, 4.44; N, 14.23; Bulunan: C, 80.91; H, 4.03; N, 14.08. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 6.86 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H, Ar-CH); 7.72-7.77 (t, *J* = 7.5

Hz, 2H, Ar-CH); 7.88-7.94 (t, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-CH); 8.12 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-CH); 8.26 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, Ar-CH); 8.41 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, Ar-CH); 8.57 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H, Ar-CH); 10.95 (s, 1H, N-H). <sup>13</sup>C NMR (75.48 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ ppm): 100.0; 103.6; 106.3; 114.5; 117.8; 118.6; 128.1; 128.2; 128.6; 128.8; 129.0; 130.4; 137.3; 137.9 ve 144.7 (Ar-CH). LC-MS/MS (Scan ES<sup>+</sup>): m/z (%) 296 [M]<sup>+</sup>. UV-Vis (λ<sub>max</sub>(nm), \*omuz): 445, 305, 253, 235 ve 210\* (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH).

### 3. Bulgular ve Tartışma

#### 3.1. Bileşiklerin Sentezi

Bu çalışmada yüksek konjugasyona sahip ligant sistemlerinin sentezi yüksek verimle gerçekleştirildi. 2-piridinkarboksaldehit / Kinolin-2-karboksaldehit ve 1,8-diaminonaftalen etkileştirilerek amaçlanan ligant sistemleri elde edildi (Şekil 2). Sentezlenen tüm ligant sistemlerinin yapısal karakterizasyonu ağırlıklı olarak <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR Spektroskopisi, FT-IR, UV Spektroskopisi, Kütle Spektroskopisi, Elementel Analiz ve Erime Noktası Ölçümü yöntemleri yöntemiyle yapıldı, sonuçların belirtilen yapılarla uyum içerisinde olduğu görüldü.

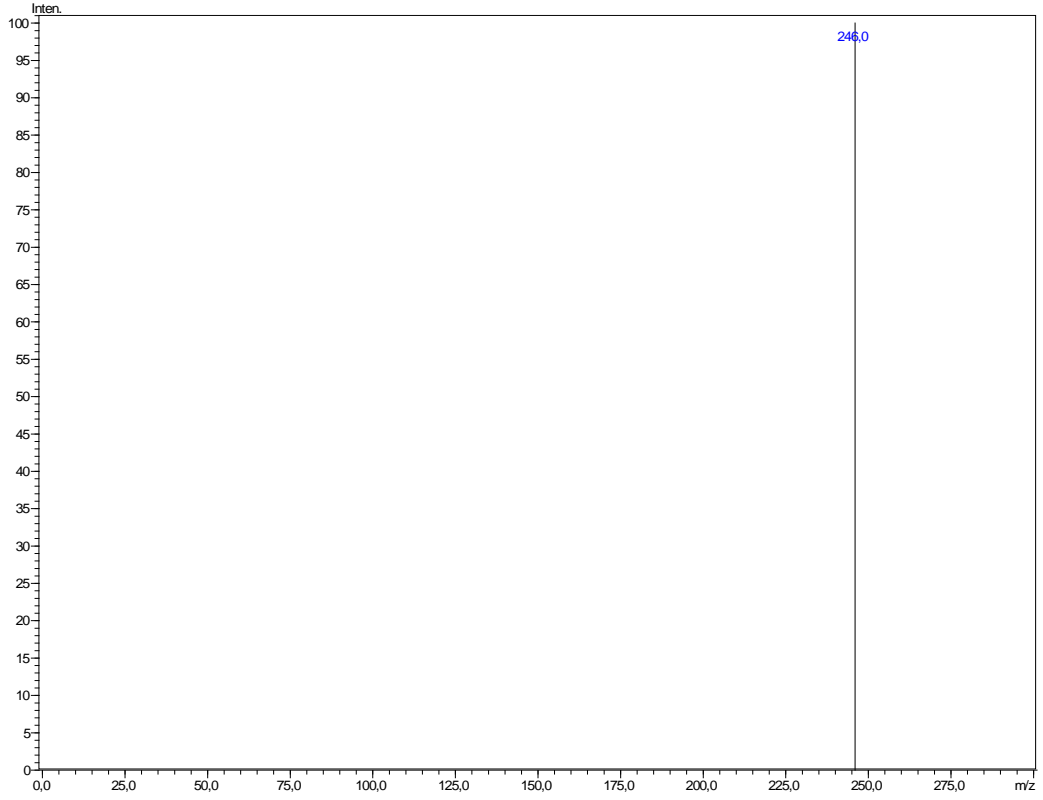


Şekil 2. Sentezlenen ligantların (L<sub>1</sub> ve L<sub>2</sub>) yapıları.

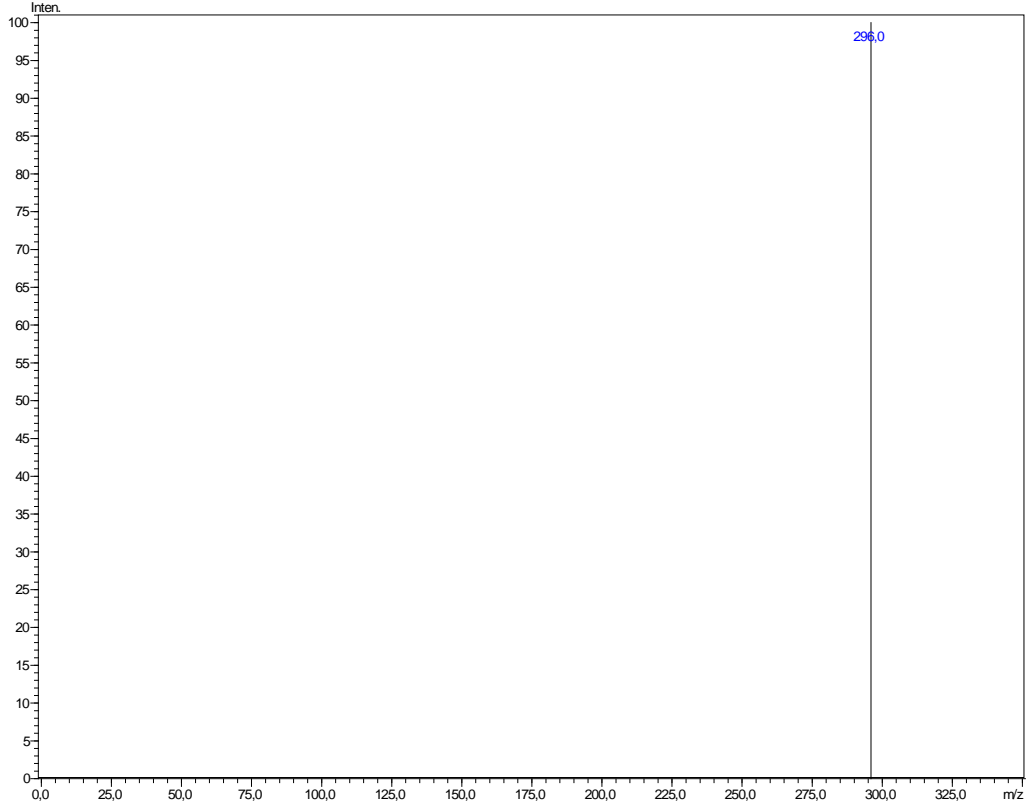
### 3.2. Spektroskopik Karakterizasyon

Ligantların NMR spektrumları, oda sıcaklığında DMSO-d<sub>6</sub> yada CDCl<sub>3</sub> da alınmış ve gözlemlenen kimyasal değişimler ligantların sentezi için genel prosedür kısmında detaylı olarak verilmiştir. Tüm NMR verilerinin önerilen yapılar ile uyum içerisinde olduğu belirlenmiştir. Özellikle L<sub>1</sub>

ve L<sub>2</sub> ligantlarının <sup>1</sup>H NMR spektrumunda, perimidin N-H protonunun L<sub>1</sub> için 10.99 ppm'de ve L<sub>2</sub> için 10.95 ppm'de olduğu gözlemlenmiştir. Yüksek konjugasyona sahip perimidin ligant sistemlerinin (L<sub>1</sub> ve L<sub>2</sub>) elektronik özelliklerini incelemek için, UV-Vis spektrumu C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH içerisinde ve oda sıcaklığında ölçülmüştür. Ligantların spektrumlarının 206-445 nm bölgesinde absorpsiyon bantları gösterdiği belirlenmiştir. Bu bantlar L→M liganttan metale yük transfer geçişi (LMCT), π→π\* ve n→π\* olarak saptanmıştır. Süstitüe perimidin ligant sistemleri (L<sub>1-2</sub>) için LC-MS/MS spektrumu da incelendi. Moleküler iyon pikinin önerilen yapıların molekül ağırlıkları ile tutarlı olduğu görüldü. Böylelikle bileşiklerin kütle spektral verilerinin önerilen yapıları desteklediği belirlendi. Perimidin ligantlarına karşılık gelen moleküler iyon pikinin (M<sup>+</sup>) L<sub>1</sub> için 246 ve L<sub>2</sub> için ise 296 olduğu tespit edildi (Şekil 3,4).



Şekil 3. L<sub>1</sub>'in LC-MS/MS spektrumu.

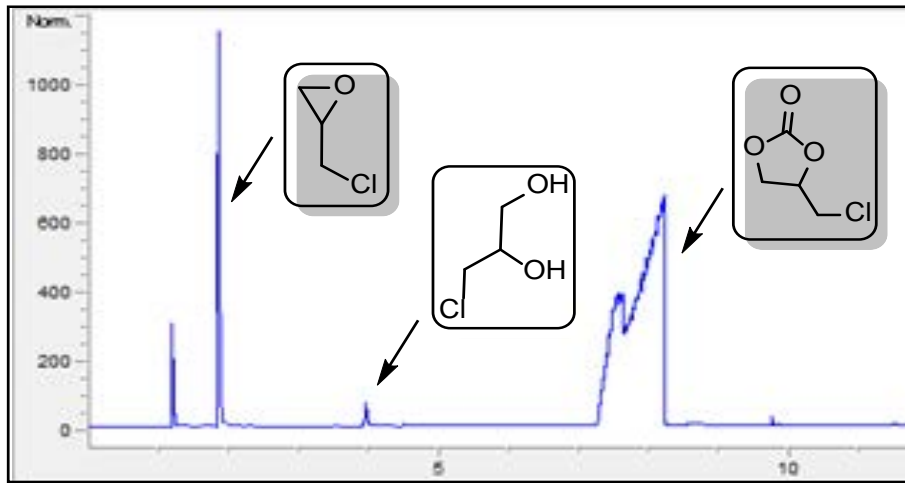


Şekil 4. L<sub>2</sub>'in LC-MS/MS spektrumu.

### 3.3. Katalitik Çalışmalar

CO<sub>2</sub>'den yola çıkılarak hazırlanan ürünler arasında halkalı karbonatların çok özel ve önemli bir yeri vardır. Çünkü bu dönüşümlerde atom ekonomisi %100 değerine ulaşmakta ve bu bileşikler gün geçtikçe yaygın kullanım alanı bulmaktadır. Bu çalışmada yüksek konjugasyona sahip süstitüe perimidin ligant sistemleri ve metal tuzları in situ sistemi ile halkalı karbonatların sentezinde katalizör olarak kullanılmışlardır.

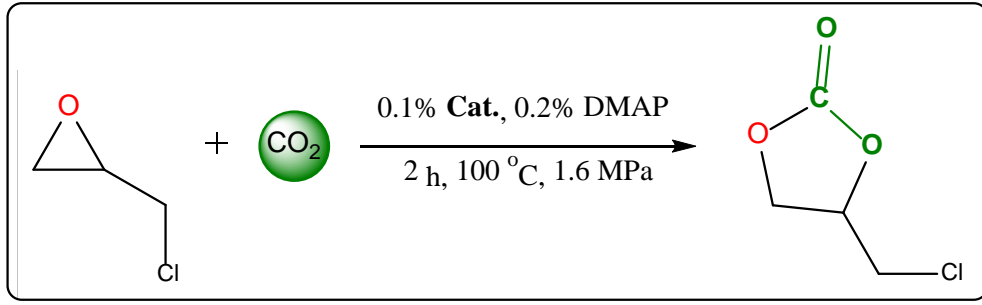
Literatür çalışmaları incelendiğinde epoksit olarak en aktif epoksitin epiklorhidrin olduğu görüldüğünden çalışmalarda bu oksiran tercih edilmiştir (Kilic ve ark., 2014a-b-c-2018; Sogukomerogullari ve ark., 2018). Yüksek konjugasyona sahip süstitüe perimidin ligant sistemleri ve metal tuzları kullanılarak karbon dioksitin epiklorhidrin ile siklokatalıma reaksiyonu sonucu 4-(klorometil)-1,3-dioksolan-2-on ürününe dönüşümü Şekil 6'da verilmiştir.



Şekil 5. En aktif katalizör olan **L<sub>2</sub>+ZnCl<sub>2</sub>** in situ sisteminin GC spektrumu.

Çizelge 1'de de görüldüğü üzere yüksek konjugasyona sahip süstitüe perimidin ligant sistemleri ve metal tuzlarının birlikte oluşturduğu in situ sistemi ile 4 tane potansiyel katalizörün karbon dioksitin katalitik dönüşümüne etkisi aynı reaksiyon şartlarında kıyaslanmıştır. Genel olarak L<sub>1</sub> ve L<sub>2</sub> ligant sistemlerinin ZnCl<sub>2</sub> ve

CuCl<sub>2</sub> tuzları ile in situ şeklinde yüksek verim ve seçicilik sağladığı belirlenmiştir. Sonuç olarak, epiklorhidrin ile dimetilaminopiridin (DMAP) varlığında 100 °C'de, 1.6 Mpa ve 2 saat içerisinde in situ sistemi ile en aktif katalizörün %90.4 verim ve %99.4 seçicilikle **L<sub>2</sub>+ZnCl<sub>2</sub>** olduğu tespit edilmiştir (Şekil 7).



Şekil 6. CO<sub>2</sub> ve epiklorhidrin ile 4-(klorometil)-1,3-dioksolan-2-on'a dönüşüm reaksiyonu.

**Çizelge 1.** CO<sub>2</sub>'in halkalı karbonata dönüşümünde yüksek konjugasyona sahip süstitüe perimidin ligant sistemleri ve metal tuzları in situ sistemi ile katalitik etkisi.

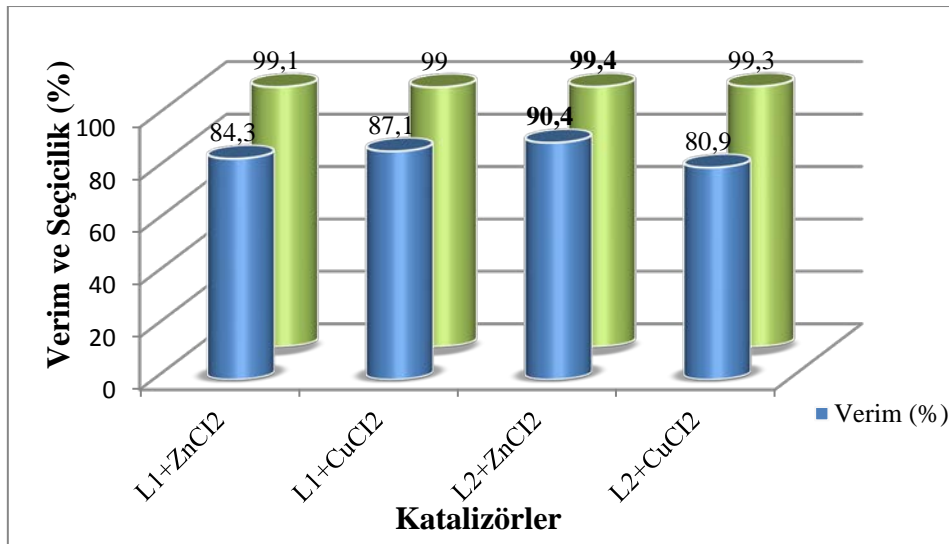
Sıra	Ligant	Metal Tuzu	Verim <sup>a</sup> (%)	Seçicilik <sup>a</sup> (%)	TON <sup>b</sup>	TOF <sup>c</sup> (s <sup>-1</sup> )
1	L <sub>1</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	84.3	99.1	843	422
2	L <sub>1</sub>	CuCl <sub>2</sub>	87.1	99.0	871	436
3	L <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub>	90.4	99.4	904	452
4	L <sub>2</sub>	CuCl <sub>2</sub>	80.9	99.3	809	405

**Reaksiyon Koşulları:** Kat.(4.5x10<sup>-5</sup> mol), Metal Tuzu (4.5x10<sup>-5</sup> mol), Epiklorhidrin (4.5x10<sup>-2</sup> mol), DMAP (9x10<sup>-5</sup> mol), CO<sub>2</sub> (1.6 MPa), 100 °C, 2 s.

<sup>a</sup> 4-(klorometil)-1,3-dioksolan-2-on'un verim ve seçiciliği GC ile belirlendi.

<sup>b</sup> Katalizörün molü başına üretilen halkalı karbonatın molü.

<sup>c</sup> TOF cinsinden ifade edilen oranlar {TOF [Ürünün molü (Katalizörün molü s<sup>-1</sup>)]=Devir s<sup>-1</sup>}



Şekil 7. Epiklorhidrinin ilgili 4-(klorometil)-1,3-dioksolan-2-on'a dönüşümünde katalizörlerin katalitik aktiviteleri.



#### 4. Sonuçlar

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 (çözücülerini), 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 çalışmada CO<sub>2</sub>'den çıkılarak halkalı karbonatlar sentezlenmeye çalışılmıştır. Sentezlenen yüksek konjugasyona sahip süstitüe perimidin ligant sistemleri ve metal tuzları in situ sistemi ile atom ekonomik bir reaksiyon olan CO<sub>2</sub>'in halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak

kullanılmıştır. CO<sub>2</sub>'in halkalı karbonatlara dönüşümünde in situ sistemi olarak en aktif katalizör olan L<sub>2</sub> + ZnCl<sub>2</sub>'nin, epiklorhidrin ile 2 saat 100 °C ve 1.6 Mpa basınç altında en iyi dönüşümün %90.4 verim ve %99.4 seçicilikle gerçekleştiği tespit edilmiştir.

Böylelikle CO<sub>2</sub>'den yola çıkılarak, in situ sistemi ile katalizör varlığında ekonomik değeri yüksek ve temizlik, kozmetik, ecza ve zirai ilaç üretimi, kimyasalların ve polikarbonatların sentezi gibi birçok alanda kullanımı olan halkalı karbonatların hazırlanabileceği saptanmıştır. Tüm bu sonuçlar bize gelecekte ideal katalizör tasarımı ve dönüşüm sistemi geliştirilmesi açısından yol gösterici olacaktır.

#### Teşekkür

Bu çalışma “Konjuge NN Kompleks Bileşikleri ve Katalitik Uygulamaları” isimli doktora tez çalışmasının bir bölümü olup; 16191 numaralı proje ile maddi destek sağlayan Harran Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne (HÜBAK) teşekkür ederiz.

## Kaynaklar

- Aresta M, Dibenedetto A (2007). Utilisation of CO<sub>2</sub> as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalton Trans* 28: 2975–2992.
- Aytar E (2013). İyonik sıvılar ve Nn tipi Zn-katalizörleri varlığında CO<sub>2</sub>'in organik ürünlere dönüşümü. *Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Master Tezi*.
- Bai D, Nian G, Wang G, Wang Z (2013). Titanocene dichloride/KI: an efficient catalytic system for synthesis of cyclic carbonates from epoxides and CO<sub>2</sub>. *Appl Organometal Chem* 27: 184–187.
- Britovsek GJ, Gibson VC, Wass DF (1999). The search for new -generation polymerization catalysts: life beyond metallocenes. *Angewandte Chemie International Edition* 38(4): 428–447.
- Giani AM, Lamperti M, Maspero A, Cimino A, Negri R, Giovenzana GB, Nardo L (2016). *Journal of Luminescence* 179: 384.
- He Q, O'Brien JW, Kitselman KA, Tompkins LE, Curtis GCT, Kerton FM (2014). Synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides using ionic liquids and related catalysts including choline chloride–metal halide mixtures. *Catal Sci Technol* 4: 1513-1528.
- Hekimoğlu B, Altindeğer M (2008). Küresel ısınma ve iklim değişikliği. *Samsun Valiliği İl Tarım Müdürlüğü* 1–79.
- Ittel SD, Johnson LK, Brookhart M (2000). Late-metal catalysts for ethylene homo-and copolymerization. *Chemical Reviews* 100(4): 1169–1204.
- Karaman S, Gökalp Z (2010). Küresel ısınma ve iklim değişikliğinin su kaynakları üzerine etkileri. *Tarım Bilimleri Araştırma Dergisi* 1: 59–66.
- Kilic A, Kilic MV, Ulusoy M, Durgun M, Aytar E, Dagdevren M, Yilmaz I (2014a). Ketone synthesized cobaloxime/organocobaloxime catalysts for cyclic carbonate synthesis from CO<sub>2</sub> and epoxides: Characterization and electrochemistry. *Journal of Organometallic Chemistry* 767: 150–159.
- Kilic A, Ulusoy M, Durgun M, Aytar E, Keles A, Dagdevren M, Yilmaz I (2014b). The synthesis, characterization, and electrochemistry of molecular cobaloxime/organocobaloxime: catalysts for cycloaddition of carbon dioxide and epoxides. *Journal of Coordination Chemistry* 67(16): 2661–2679.
- Kilic A, Ulusoy M, Durgun M, Aytar E (2014c). The multinuclear cobaloxime complexes-based catalysts for direct synthesis of cyclic carbonate from of epichlorohydrin using carbon dioxide: Synthesis and characterization. *Inorganica Chimica Acta* 411: 17–25.

- Kilic A, Durgun M, Aytar E, Yavuz, R (2018). Synthesis and characterization of novel positively charged organocobaloximes as catalysts for the fixation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates. *Journal of Organometallic Chemistry* 858: 78–88.
- Morkovnik AS, Okhlobystin OY (1980). Heterocyclic cation radicals. *Chemistry of Heterocyclic Compounds* 16(8): 777–794.
- Omae I (2006). Aspects of carbon dioxide utilization. *Catalysis Today* 115: 33–52.
- Riduan SN, Zhang Y (2010). Recent developments in carbon dioxide utilization under mild conditions. *Dalton Trans* 39: 3347–3357.
- Sakakura T, Kohno K (2009). The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. *Chemical Communications* 11: 1312–1330.
- Seçkin T, Köytepe S, Demir S, Özdemir I, Cetinkaya B (2003). Novel type of metal-containing polyimides for the Heck and Suzuki–Miyaura cross-coupling reactions as highly active catalysts. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers* 13(4): 223–235.
- Shaikh AA G, Sivaram S (1996). Organic carbonates. *Chemical reviews* 96(3): 951–976.
- Stamp LM, Mang SA, Holmes AB, Knights KA, de Miguel YR, McConvey IF (2001). Polymer supported chromium porphyrin as catalyst for polycarbonate formation in supercritical carbon dioxide. *Chemical Communications* 23: 2502–2503.
- Sogukomerogullari HG, Aytar E, Ulusoy M, Demir S, Dege N, Richeson DS, Sönmez M (2018). Synthesis of complexes Fe, Co and Cu supported by “SNS” pincer ligands and their ability to catalytically form cyclic carbonates. *Inorganica Chimica Acta* 471: 290–296.
- Ulusoy M, Cetinkaya E, Cetinkaya B (2009). Conversion of carbon dioxide to cyclic carbonates using diimine Ru (II) complexes as catalysts. *Applied Organometallic Chemistry* 23(2): 68–74.