

Atmosferik basınçta imidazolyum tuzları ile CO₂'nin halkalı karbonatlara dönüşümü

Conversion of CO₂ to cyclic carbonates by imidazolium salts at atmospheric pressure

Emine AYTAR*^{1,a}

¹Harran Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 63190, Şanlıurfa

• Geliş tarihi / Received: 25.04.2022

• Düzeltilek geliş tarihi / Received in revised form: 17.06.2022

• Kabul tarihi / Accepted: 01.07.2022

Öz

Küresel ısınmaya neden olan CO₂ doğal olarak bol bulunan, ucuz, genellikle sentez reaksiyonları için yapı taşı olarak kullanılabilen, toksik olmayan karbon (C1) kaynağı ve katma değerli kimyasal olarak bilinen inert bir maddedir. Kinetik eylemsizliği ve termodinamik kararlılığı nedeniyle verimli kullanımı zor olan CO₂'nin bir katalizör yardımı ile halkalı karbonatlara dönüşümü en umut verici olan çalışmalardır. Bu nedenle bu çalışmada, 1-bütül-3-metilimidazolyum iyodür ([Bmim]I) ve 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat ([Bmim]PF₆) imidazolyum tuzları CO₂'nin epoksitler ile halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak kullanılmıştır. Hem yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında hem de atmosferik basınç altında halkalı karbonatlara dönüşüm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Otoklavda yüksek verim sağlayan iyonik sıvılar atmosferik ortamda da oldukça iyi sonuçlar vermiştir. Atmosferik ortamda sürenin (2 saat ve 24 saat) ve sıcaklığın (60 °C ve 100 °C) etkisi ile optimizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. İyonik sıvılar ile katalize edilen bu sürecin, CO₂'nin atmosferik ortamda kimyasal dönüşümü için de umut verici olduğu belirlenmiştir.

Anahtar kelimeler: Epoksit, Halkalı karbonat, İlimli koşullar, İyonik sıvılar, Karbon dioksit

Abstract

CO₂, which causes global warming, is a naturally abundant, inexpensive, inert substance known as a non-toxic carbon (C1) source and value-added chemical, which can often be used as a building block for synthesis reactions. The conversion of CO₂, which is difficult to use efficiently due to its kinetic inertia and thermodynamic stability, to cyclic carbonates with the help of a catalyst are the most promising studies. Therefore, in this study, 1-butyl-3-methylimidazolium iodide ([Bmim]I) and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([Bmim]PF₆) imidazolium salts were used as catalysts in the conversion of CO₂ into cyclic carbonates with epoxides. Conversion studies to cyclic carbonates were carried out under both high pressure and high temperature and atmospheric pressure. Ionic liquids, which provide high efficiency in the autoclave, also gave very good results in the atmospheric ambient. Optimization studies were carried out with the effect of time (2 hours and 24 hours) and temperature (60 °C and 100 °C) in the atmospheric ambient. It has been determined that this process, catalyzed by ionic liquids, is also promising for the chemical conversion of CO₂ in the atmospheric ambient.

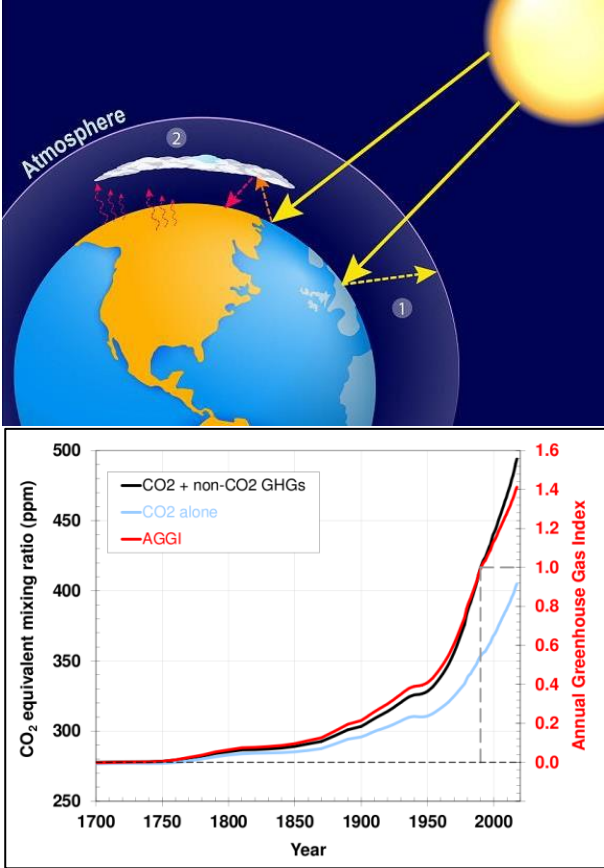
Keywords: Epoxide, Cyclic carbonate, Mild conditions, Ionic liquids, Carbon dioxide

*a Emine AYTAR; emineaytar@harran.edu.tr, Tel: (0414) 318 32 49, orcid.org/0000-0001-7572-8088

1. Giriş

1. Introduction

Küresel ısınma, oluşturduğu sera etkisi sebebiyle dünyadaki tüm canlıların yaşamlarını ilgilendiren ve onlar üzerinde olumsuz etkiler oluşturan önemli çevresel bir olaydır. Sera etkisine neden olan gazlar içerisinde en yüksek orana sahip olan CO₂ gazı, atmosfer ortamındaki seviyesinde meydana gelen artış ile dünya genelinde iklim değişikliklerine sebep olmaktadır. Buzulların erimesi ve buna bağlı olarak deniz suyu seviyesindeki yükselmeler ve kıyı kesimlerinde toprak kayıplarının artması küresel ısınmanın neden olduğu sonuçlardan birkaç tanesidir. Küresel ısınma sebebiyle dünyanın bazı yerlerinde kasırgalar, şiddetli seller ve taşkınların sıklığı artarken, bazı yerlerinde ise uzun süreli gerçekleşen ciddi kuraklıklar ve buna bağlı olarak ta çölleşmeler ortaya çıkmaktadır (Aytar, 2013; Aytar, 2019).



Şekil 1. Sera etkisi ve CO₂'nin tarihsel değişimleri (Annual CO₂ Data, 2021)

Figure 1. Greenhouse effect and historical changes of CO₂ (Annual CO₂ Data, 2021)

Küresel ısınmanın bilimsel kanıtlarından biri, atmosfer ortamındaki CO₂ seviyesinde meydana gelen artışlar olmakla birlikte bu artışın temel sebeplerinden birisi de insan faaliyetleridir (Aytar,

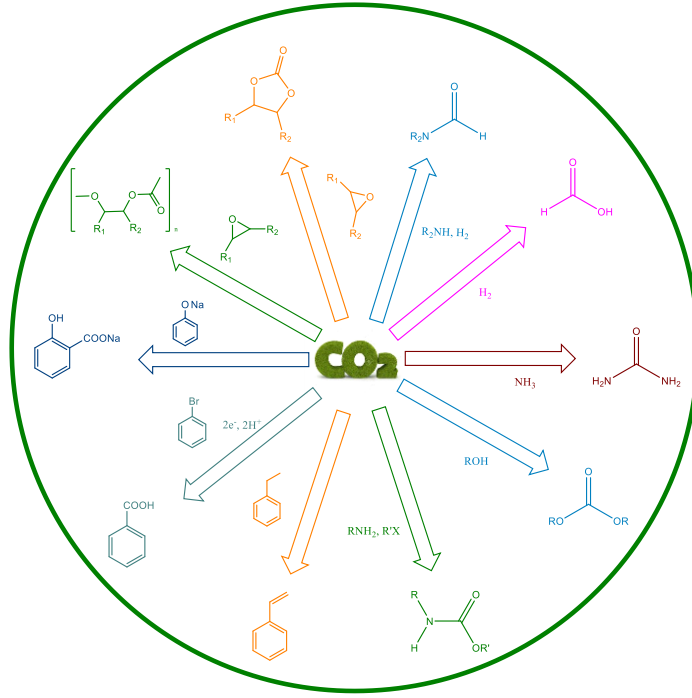
2019). Atmosfer ortamındaki CO₂ konsantrasyonu 1800'lü yıllarda gerçekleşen sanayi devriminden önce 280 ppm'de iken günümüzde bu konsantrasyon 416.45 ppm'e yükselmiştir (Annual CO₂ Data, 2021) ve yaklaşık olarak % 50 oranla gerçekleşen bu artış küresel boyuttaki sıcaklık artışını da tetiklemiştir. CO₂ gazında meydana gelen bu artış onun küresel ısınmada en önemli rol oynayan gaz olduğunu ortaya koymaktadır (Şekil 1).

Son yıllarda küresel ısınmayı önlemeye yönelik olarak ulusal düzeyde ve uluslararası boyutta düzenlenen çok sayıda çalışma yapılmakta ve bu çalışmalar ile onların kullanımına yönelik önemli düzenlemeler getirilmektedir. Bunların yanı sıra küresel ısınmaya neden olan CO₂ gazının kolay bulunabilir olması, pahalı olmaması ve toksik olmayan özellikleri ile birlikte farklı organik sentez reaksiyonlarında karbon (C1) kaynağı olarak kullanılması onun pozitif etkilerini ön plan çıkarmaktadır. Bu sebeple karbondioksit ucuz karbon kaynağı şeklinde kullanılarak elde edilen organik bileşikler de gerek ticari gerekse de organik sentezlerde başlangıç maddesi olarak kullanılabilirliği yönüyle büyük bir öneme sahiptir (Şekil 2). Böylelikle önemli küresel ısınmaya büyük oranda neden olan bir gazın tüketimi ve faydalı ürünlere dönüşümü oldukça önem arz etmektedir. Fakat CO₂ kimyasında karşılaşılan en önemli sorun termodinamik ve kinetik açıdan kararlı bir bileşik olması yani reaksiyona girmeye direnç göstermesidir. Bu sorun ancak etkin ve seçici özelliğe sahip bir katalizör kullanılarak giderilebilir. Katalizör kullanılarak kimyasal maddelerin üretimi kimya endüstrisi için vazgeçilmez bir unsurdur (Omae, 2006; Zhao, 2006). Bu katalitik amaçla, en iyi dönüşüm yollarından biri oksiranlar ile CO₂'nin tepkimesi sonucu polikarbonat ve/yada halkalı karbonatların meydana gelmesidir.

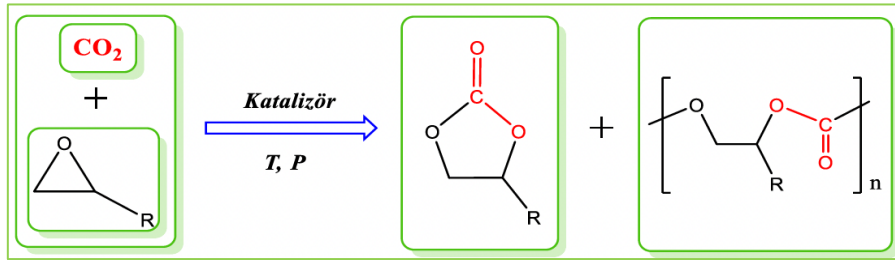
CO₂ gazının ciddi öneme sahip kimyasal dönüşümlerine Şekil 2 'de yer verilmiştir (Noyori vd., 1995; Arakawa vd., 2001). Bu çalışma alanındaki en umut verici yöntemlerden biri, CO₂ ve oksiranların katalizörler yardımıyla polikarbonat ve/yada halkalı karbonatların sentezidir (Şekil 3). Epoksitler yada diğer adıyla oksiranlar ve CO₂ gazının eşleşme reaksiyonu, metal türlerine, oksiranlara, ligand sistemlerine ve katalitik şartlara bağlı olarak uygun monomerik yada polimerik halkalı karbonatlar meydana getirir (Darensbourg vd., 2004; Darensbourg vd., 2007; Paddock vd., 2001; Lu vd., 2004; Li vd, 2007; Ulusoy vd., 2009; Kılıç vd., 2015). Küresel ısınmada rol oynayan CO₂ gazından yola çıkılarak

sentezlenen çeşitli bileşikler içerisinde CO₂ 'den halkalı karbonat sentezi yaygın bir şekilde kullanılan sistemlerdir. Bu sistemlerin yaygın kullanımında önemli olan elde edilen ürün olan halkalı karbonatlardır. Bu bileşikleri önemli kılan ise, aprotik polar çözücüler, lityum iyon pillerdeki elektrolitler, organik sentetik ara ürünler, biyomedikal uygulamalar için öncüler,

mühendislik plastikleri için hammaddeler ve polikarbonatların monomer birimleri olarak yaygın bir şekilde kullanımları ile endüstriyel olarak değerli kimyasallar olmalarından kaynaklanmaktadır (Shaikh & Sivaram, 1996; Stamp vd., 2001; Sakakura & Kohno 2009; Aytar, 2019).



Şekil 2. CO₂ 'den elde edilen organik bileşikler (R= Alkil, Aril; X= Tuz, BF₄, PF₆)
Figure 2. Organic compounds from CO₂ (R= Alkyl, Aryl; X= Salt, BF₄, PF₆)



Şekil 3. CO₂'nin epoksitlerle monomerik veya polimerik halkalı karbonat sentezi
Figure 3. Synthesis of monomeric or polymeric cyclic carbonate with epoxides of CO₂

Son yıllarda, organik çözücünün bulunmadığı uygun şartlar altında oksiranların atmosferik CO₂ ile halkalı karbonatlara dönüşümünü yüksek verimle katalize edebilen pek çok homojen katalizör sistemi geliştirilmiştir. Bu katalizör sistemleri içerisinde CO₂ ile oksiranların dönüşümünde özellikle salen kompleks bileşikleri, metalloporfirin, metal kompleks bileşikleri, kobaloksimler, zeolitler, fosfonyum tuzları, imidazolyum tuzları (iyonik sıvılar), N-N sistemleri, metal organik sistemler (MOF), polioksometalat, beta destekli yapılar sahip

bileşikler ve organik bazlar, metal oksitler ve alkali metal tuzları etkili sistemler olmuşlardır (Zhang vd., 2018; Martin vd., 2015; Comerford vd., 2015; Kilic vd., 2018; Lu & Darensbourg, 2012; Barthel vd., 2016; Mirabaud vd., 2018; Yamaguchi vd., 1999; Cokoja vd., 2015; Fiorani vd., 2015; Yang vd., 2011; Xu vd., 2015; Wang & Zhang, 2016; Aytar, 2013). İyonik sıvıların yüksek termal kararlılığı, düşük buhar basıncı ve benzersiz ayarlanabilir yapıları, CO₂ ve epoksitlerin halkalaşması için çok çekici katalizörler olmasını sağlamaktadır (Zhang vd., 2016; Li vd., 2021).

Tablo 5' de görüldüğü üzere, literatürde CO₂ ile epoksitlerin halkalı karbonatlara dönüşümünde katalizör olarak imidazolyum tuzları, imidazolyum destekli 3 fonksiyonlu iyonik sıvılar (3-(2-hidroksietil)-1-vinil-1H-imidazol-3-ium bromür ([VIMEtOH][Br]), 3-(2-hidroksietil)-1-vinil-1H-imidazol-3-ium ([VIMEtOH][OH]) ve 3-(2-hidroksietil)-1-vinil-1H-imidazol-3-ium bromür (poly [VIMEtOH][Br])), ZnBr₂/K₂CO₃/[Bmim]Br sistemleri, [Emim]Br, [Hmim]Br ve hidroksil ile fonksiyonlaştırılmış protik iyonik sıvılar (PIL'ler) kullanılarak yüksek verim elde edilmiştir (Mujmule & Kim, 2022; Zhang vd., 2016; Li vd., 2021). Ancak imidazolyum tuzları yüksek katalitik aktivite gösterse de reaksiyon sıcaklığı ve basıncı hala yüksektir. Bu nedenle, ortam koşulları altında basit iyonik sıvı katalizörleri ile CO₂'nin halkalı karbonata dönüşümü için verimli yöntemlerin geliştirilmesi oldukça arzu edilmektedir. Bu çalışmada, [Bmim]I ve [Bmim]PF₆ imidazolyum tuzları CO₂'nin halkalı karbonata dönüşüm reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır (Aytar, 2013). Bu dönüşüm, hem uygun reaktör koşulları altında (Katalizör (Kat.) (4.5 × 10⁻⁵ mol), epoksit (4.5 × 10⁻³ mol), 100 °C, 1.6 MPa CO₂ ve 2 saat) hem de atmosferik ortamda (Kat. (4.5 × 10⁻⁵ mol), epoksit (4.5 × 10⁻³ mol), 100 °C, 1 atm (0.1 MPa) CO₂ ve 2 saat) gerçekleştirilmiştir. Atmosferik ortamda sürenin (2 saat ve 24 saat) ve sıcaklığın (60 °C ve 100 °C) etkisi ile optimizasyon çalışmaları da test edilmiştir.

2. Materyal ve metod

2. Material and method

Deneysel çalışmalarda laboratuvar ortamında reaksiyonlar için kullanılan tüm kimyasal malzemeler Sigma- Aldrich firmasından temin edildi. Kullanılan kimyasal maddeler: 1-bütül-3-metilimidazolyum hekzaflorofosfat (% 97.0 saflıkta), 1-bütül-3-metilimidazolyumiyodür (% 99 saflıkta), epiklorhidrin (% 99 saflıkta), epoksibütan (% 99 saflıkta), aseton (% 99.5 saflıkta) ve etanol (% 95.0 saflıkta). Kullanılan cihazlar: PARR 4543 25 mL paslanmaz çelik yüksek basınç reaktörü, Agilent 7820 A model gaz kromatografisi ve FID dedektör cihazı, Agilent ¹H ve ¹³C nükleer manyetik rezonans (NMR) 400 Mhz NMR Spektroskopisi ve Perkin-Elmer RXI FT-IR spektrometre.

Reaktör ortamında CO₂ dönüşümü için genel prosedür: Epoksitlerle CO₂'den halkalı karbonatların sentezi için katalizör olarak

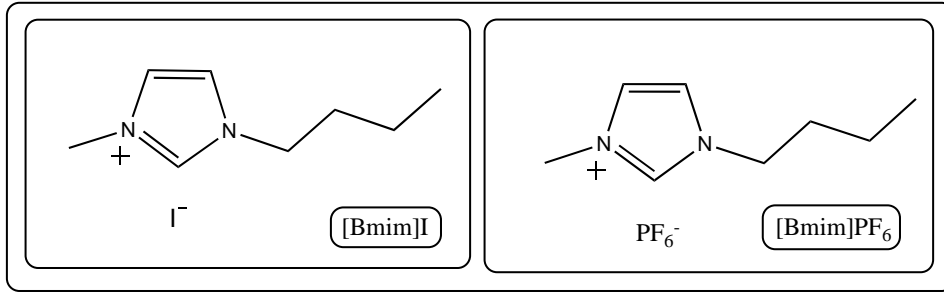
imidazolyum tuzları (4.5x10⁻⁵ mol) ve epoksit (4.5x10⁻³ mol) 25 mL'lik paslanmaz çelik bir reaktör içerisine eklenerek gerçekleştirildi. Reaksiyon sisteminin atmosferi, sistemin dengelenmesine izin vermek için 2 dakika boyunca sabit CO₂ basıncı altına yerleştirildi ve daha sonra otoklav, istenen basınca CO₂ ile dolduruldu. Reaksiyon karışımı, farklı sıcaklık ve basınçlarda yürütülerek uygun şartlar belirlendi. Gerçekleştirilen reaksiyon süresinden sonra kap, buz banyosunda 5-10 °C'ye soğutuldu ve basınç serbest bırakıldı. İzole edilen verimler GC (Agilent 7820 A) cihazı ile hesaplandı.

Atmosferik ortamda CO₂ dönüşümü için genel prosedür: Epoksitlerle CO₂'den halkalı karbonatların sentezi için katalizör olarak imidazolyum tuzları (4.5x10⁻⁵ mol) ve epoksit (4.5x10⁻³ mol) Schlenk sistemi (10 mL) içerisine eklenerek gerçekleştirildi. Reaksiyon sisteminin atmosferi, sistemin dengelenmesine izin vermek için 2 dakika boyunca sabit CO₂ basıncı altına yerleştirildi ve daha sonra CO₂ ile dolduruldu. Reaksiyon karışımı, istenen sıcaklığa kadar ısıtıldı. İstenen reaksiyon süresinden sonra kap, buz banyosunda 5-10 °C'ye soğutuldu ve basınç serbest bırakıldı. İzole edilen verimler GC (Agilent 7820 A) cihazı ile hesaplandı.

3. Bulgular ve tartışma

3. Results and discussion

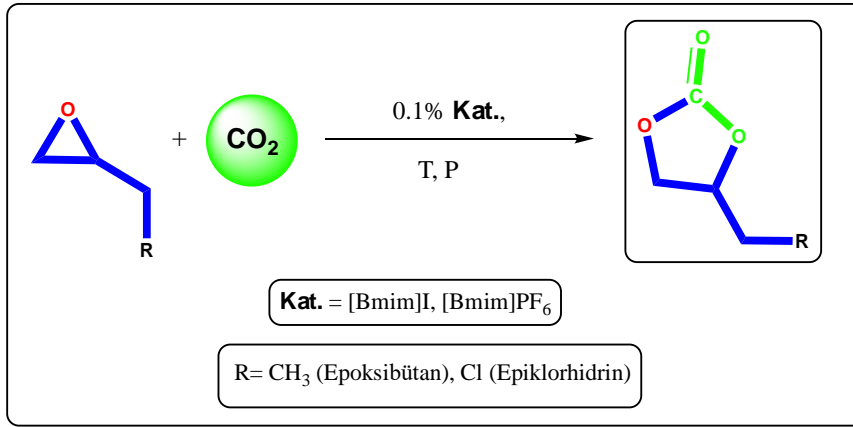
Halkalı karbonat sentezinin CO₂'den yola çıkılarak epoksitlerle eşleşme reaksiyonundan elde edilmesinin çok özel yeri ve ciddi bir önemi vardır. Bu reaksiyonun %100 atom ekonomisi ile dönüşüm sağlanması birçok kullanım alanları bulmasını imkan sağlamaktadır. Bu çalışmada yüksek termal kararlılığı, düşük buhar basıncı ve benzersiz ayarlanabilir yapılara sahip olma özelliği bulunan iyonik sıvılar halkalı karbonat eldesinde katalizör olarak test edilmişlerdir. Literatür çalışmaları detaylı olarak incelendiğinde katalizör olarak, otoklavda yüksek verim elde edilen [Bmim]I ve [Bmim]PF₆ tercih edilirken (Şekil 4) (Aytar, 2013; Kılıç vd., 2021), oksiran için ise literatürde birçok farklı epoksitin kullanımı yer alırken çalışmamızda dönüşüm aktivitesinin iyi olduğu belirlenen epiklorhidrin (EK) ve epoksibütan (EB) reaktant olarak kullanılmıştır (Tablo 5) (Aytar, 2013; Aytar, 2019; Kılıç vd., 2018; Kilic vd., 2020; Kilic vd., 2021; Sogukomerogullari vd., 2018).



Şekil 4. Seçilen imidazolyum tuzlarının yapısı.
Figure 4. Structure of selected imidazolium salts.

Çalışmada, [Bmim]I ve [Bmim]PF₆ imidazolyum tuzlarının CO₂'nin epoksitler (epiklorhidrin ve epoksibütan) ile hem yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında hem de atmosferik basınç altında halkalı karbonatlara dönüşüm çalışmaları

gerçekleştirilmiştir (Şekil 5). Daha sonra atmosferik ortamda reaksiyon sıcaklığı (60 °C ve 100 °C) ve reaksiyon süresinin (2 saat ve 24 saat) etkisi de ayrıca incelenmiştir.



Şekil 5. Otoklavda ve atmosferik ortamda CO₂'nin epoksitlerle halkalı karbonat sentezi.
Figure 5. Synthesis of cyclic carbonate with epoxides of CO₂ in autoclave and atmospheric ambient.

3.1. Epoksibütanın CO₂ ile otoklavda ve atmosferik ortamda 4-etil-1,3-dioksalan-2-on'a dönüşümü

3.1. Conversion of epoxybutane to 4-ethyl-1,3-dioxalan-2-one with CO₂ in autoclave and atmospheric ambient

[Bmim]I ve [Bmim]PF₆ imidazolyum tuzları, CO₂'nin epoksibütan ile hem yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında hem de atmosferik basınç altında 4-etil-1,3-dioksalan-2-on'a dönüşümünde katalizör olarak test edildi. Reaksiyon katalizör olarak iyonik sıvılar ile 100 °C, 2 saatte, 1.6 MPa CO₂ ile otoklavda ve 100 °C, 2 saatte, 1 atm CO₂ ile schlenk sisteminde gerçekleştirildi. Tablo 1 incelendiğinde [Bmim]I ve [Bmim]PF₆ imidazolyum tuzları otoklavda sırasıyla % 85.0 ve % 83.6 verim ile iyi bir dönüşüm sağlarken, atmosferik ortamda bu katalizörler sırasıyla % 7.5 ve % 6.2 verim ile dönüşüm gerçekleştirdi. Tablo 1 sıra 5'e bakıldığında reaksiyon sisteminde

katalizör bulunmadığında her iki ortamda da herhangi bir dönüşüm elde edilemedi. Ayrıca sonuçlar incelendiğinde iyonik sıvıların epoksibütan ile atmosferik ortamdaki veriminin de başarılı olduğu görülmektedir (Tablo 1, sıra 3,4). Seçicilik, halkalı karbonat sentezinde yan ürün olarak diol oluşumu şeklinde tanımlanarak elde edilen bu verinin her iki ortamda da yüksek olmasına rağmen atmosferik ortamda daha düşük olarak gerçekleştiği tespit edilmiştir (Tablo 1, sıra 1-4).

Tablo 2 de görüldüğü üzere sıcaklığın atmosferik ortam üzerindeki etkisi de incelenmiştir. Epoksibütan ile 2 saatte 1 atm CO₂ basınç altında [Bmim]I ve [Bmim]PF₆ imidazolyum tuzları, 100 °C'de sırasıyla % 7.5 ve % 6.2 verim ile dönüşüm gerçekleştirirken, 60 °C'de ise sırasıyla % 4.1 ve % 3.6 verim elde edilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde sıcaklığın reaksiyon üzerindeki etkisinin olumlu olduğu ortaya konulmaktadır.

Tablo 1. CO₂'nin epoksibütan ile halkalaşması**Table 1.** Cyloaddition of CO₂ to epoxybütane

Sıra	Katalizör	Verim [%]	Seçicilik [%]
1	[Bmim]I ^a	85.0	97.0
2	[Bmim]PF ₆ ^a	83.6	99.0
3	[Bmim]I ^b	7.5	90.2
4	[Bmim]PF ₆ ^b	6.2	93.4
5	- ^c	0	0

a) Reaksiyon koşulları: Kat. (4.5×10^{-5} mol), epoksibütan (4.5×10^{-3} mol), CO₂ (1.6 MPa), 100 °C, 2 s (Reaktör ortamı); b) Reaksiyon koşulları: Kat. (4.5×10^{-5} mol), epoksibütan (4.5×10^{-3} mol), CO₂ (1 atm), 100 °C, 2 s (Atmosferik ortam) c) Katalizörsüz.

Tablo 2. Atmosferik ortamda halkalaşma reaksiyonu üzerine sıcaklık etkisi**Table 2.** Temperature effect on cycloaddition reaction in atmospheric ambient

Sıra	Katalizör	Sıcaklık (°C)	Verim [%]	Seçicilik [%]
1	[Bmim]I	100	7.5	90.2
2	[Bmim]PF ₆	100	6.2	93.4
3	[Bmim]I	60	4.1	96.0
4	[Bmim]PF ₆	60	3.6	98.3

Reaksiyon koşulları: Kat. (4.5×10^{-5} mol), epoksibütan (4.5×10^{-3} mol), CO₂ (1 atm), 2 s.

Tablo 3 de ise reaksiyon süresinin atmosferik ortam üzerindeki etkisi incelemiştir. Epoksibütan ile 100 °C, 1 atm CO₂ basınç altında [Bmim]I ve [Bmim]PF₆ imidazolyum tuzları, 2 saatte sırasıyla % 7.5 ve % 6.2 verim ile dönüşüm

gerçekleştirirken, 24 saatte sırasıyla % 90.1 ve % 87.9 verim ile literatürle kıyaslandığında yüksek bir dönüşüm elde edilmiştir. Bu sonuçlar incelendiğinde sürenin reaksiyon üzerinde ciddi bir etkisinin olduğu ortaya konulmaktadır.

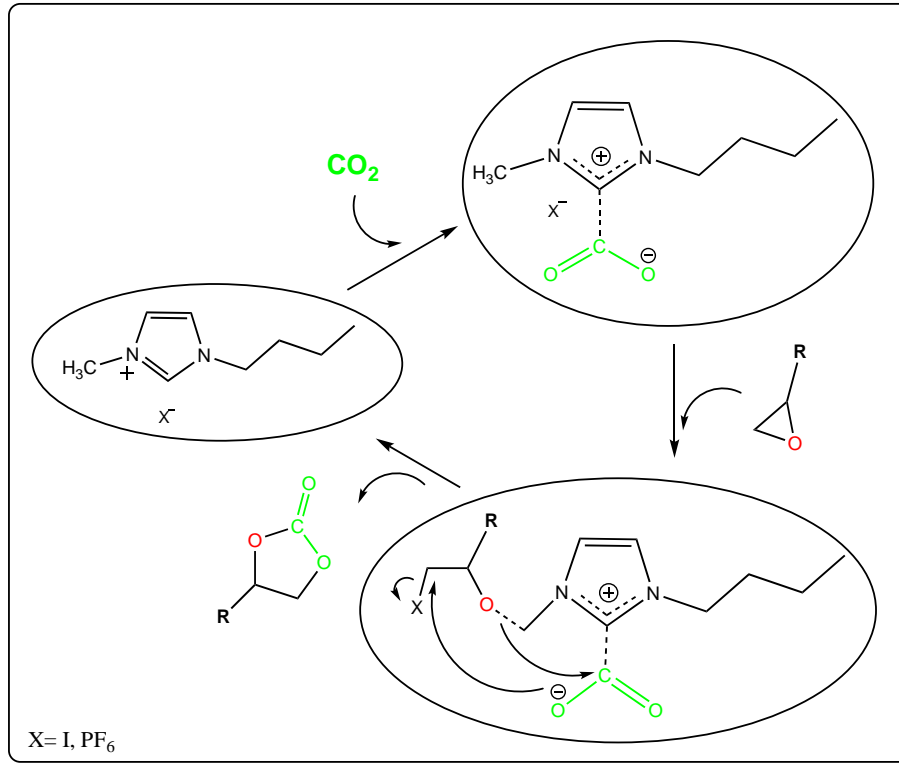
Tablo 3. Atmosferik ortamda halkalaşma reaksiyonu üzerine sürenin etkisi**Table 3.** Time effect on cycloaddition reaction in atmospheric ambient

Sıra	Katalizör	Süre (Saat)	Verim [%]	Seçicilik [%]
1	[Bmim]I	2	7.5	90.2
2	[Bmim]PF ₆	2	6.2	93.4
3	[Bmim]I	24	90.1	94.3
4	[Bmim]PF ₆	24	87.9	97.1

Reaksiyon koşulları: Kat. (4.5×10^{-5} mol), epoksibütan (4.5×10^{-3} mol), CO₂ (1 atm), 100 °C.

Literatür araştırmaları ve mevcut sonuçların gözlemlenmesine dayanarak, reaksiyon mekanizmasının olası yolu, CO₂'nin epoksit ile [Bmim]X (X: I ve PF₆) iyonik sıvı üzerinde halkalı karbonata kimyasal dönüşümü için Şekil 6'daki gibi öngörülmüştür. İlk olarak imidazolyumun asidik protonunun CO₂'yi tutarak iyonik sıvı ile CO₂ arasında etkileşimin meydana geldiği tahmin edilmektedir. Aynı anda ortamda yer alan epoksitin oksijen atomu ile iyonik sıvı arasında H bağı meydana gelerek halka açılmasının hızlı bir şekilde

gerçekleştiği ön görülmektedir. Şekil 6'da görüldüğü üzere halka açılımlında ara ürün olarak epoksitin daha az sterik engelli karbon atomuna halojenür anyonunun nükleofilik saldırısı ile gerçekleşmektedir. Daha sonra alkil karbonat anyonu oluşması için oksijen anyonun karbon atomuna nükleofilik saldırısı gerçekleşerek CO₂ araya girmekte ve daha sonra halka kapanması meydana gelmektedir (Şekil 6) (Mujmule & Kim, 2022; Zhang vd., 2016; Li vd., 2021; Aytar, 2013; Aytar, 2019).



Şekil 6. İyonik sıvı katalizörlüğünde CO₂ ve epoksitten halkalı karbonat sentezi için önerilen olası reaksiyon mekanizması.

Figure 6. The proposed possible pathway of the reaction mechanism for the synthesis of cyclic carbonate from CO₂ with epoxide over ionic liquid as catalyst

3.2. Epiklorhidrinin CO₂ ile otoklavda ve atmosferik ortamda 4-(klorometil)-1,3-dioksalan-2-on'a dönüşümü

3.2. Conversion of epichlorohydrin to 4-(chloromethyl)-1,3-dioxalane-2-one by CO₂ in autoclave and atmospheric ambient

[Bmim]I ve [Bmim]PF₆ imidazolyum tuzları, CO₂'nin epiklorhidrin ile hem yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında hem de atmosferik basınç altında 4-klorometil-1,3-dioksalan-2-on'a dönüşümünde katalizör olarak test edildi. Reaksiyon katalizör olarak iyonik sıvılar ile 100 °C, yarım saatte, 1.6 MPa CO₂ ile otoklavda ve 100 °C, yarım saatte, 1 atm CO₂ ile schlenk sisteminde gerçekleştirildi. Tablo 4 incelendiğinde [Bmim]I ve [Bmim]PF₆

imidazolyum tuzları otoklavda sırasıyla % 82.9 ve % 90.9 verim ile yüksek bir dönüşüm sağlarken, atmosferik ortamda bu katalizörler sırasıyla % 4.2 ve % 7.0 verim ile dönüşüm gerçekleştirdi. Tablo 4 sıra 5'e bakıldığında reaksiyon sisteminde katalizör bulunmadığında her iki ortamda da herhangi bir dönüşüm elde edilemedi. Sonuçlar incelendiğinde iyonik sıvıların epiklorhidrin ile yarım saatte reaktör ortamında daha yüksek verim sağladığı görülmektedir (Tablo 4 sıra 1-4). Seçicilik ise otoklavda yüksek olmasına rağmen atmosferik ortamda daha düşük olarak gerçekleşmiştir. Bu sonuç ile atmosferik ortamda diol oluşumunun epiklorhidrin ile daha fazla olduğunu ortaya koymaktadır.

Tablo 4. CO₂'nin epiklorhidrin ile halkalaşması

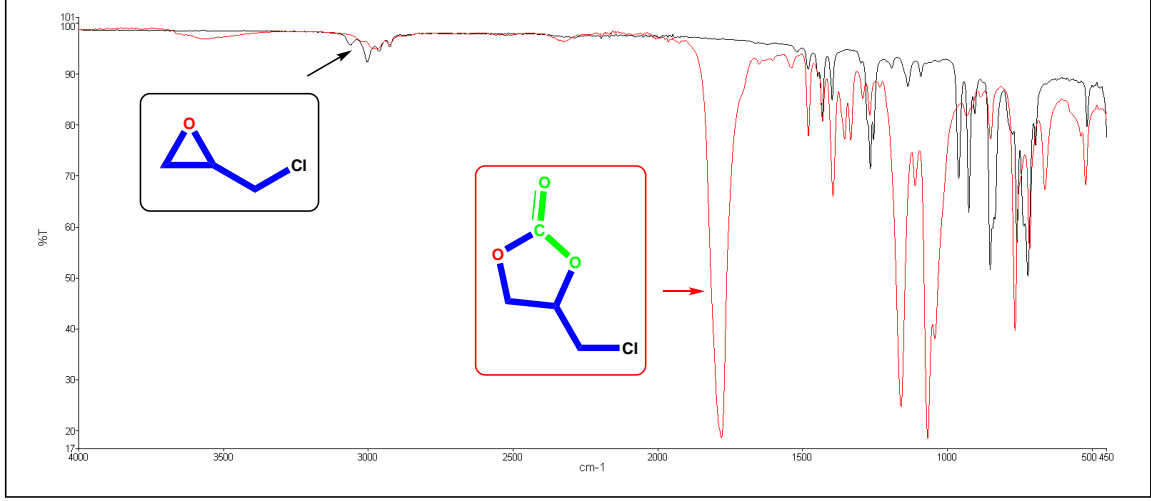
Table 4. Cyloaddition of CO₂ to epichlorohydrin

Sıra	Katalizör	Verim [%]	Seçicilik [%]
1	[Bmim]I ^a	82.9	97.5
2	[Bmim]PF ₆ ^a	90.9	99.1
3	[Bmim]I ^b	4.2	63.7
4	[Bmim]PF ₆ ^b	7.0	64.9
5	- ^c	0	0

a) Reaksiyon koşulları: Kat. (4.5×10^{-5} mol), epiklorhidrin (4.5×10^{-3} mol), CO₂ (1.6 MPa), 100 °C, 0.5 s (Reaktör ortamı); b) Reaksiyon koşulları: Kat. (4.5×10^{-5} mol), epiklorhidrin (4.5×10^{-3} mol), CO₂ (1 atm), 100 °C, 0.5 s (Atmosferik ortam) c) Katalizörsüz.

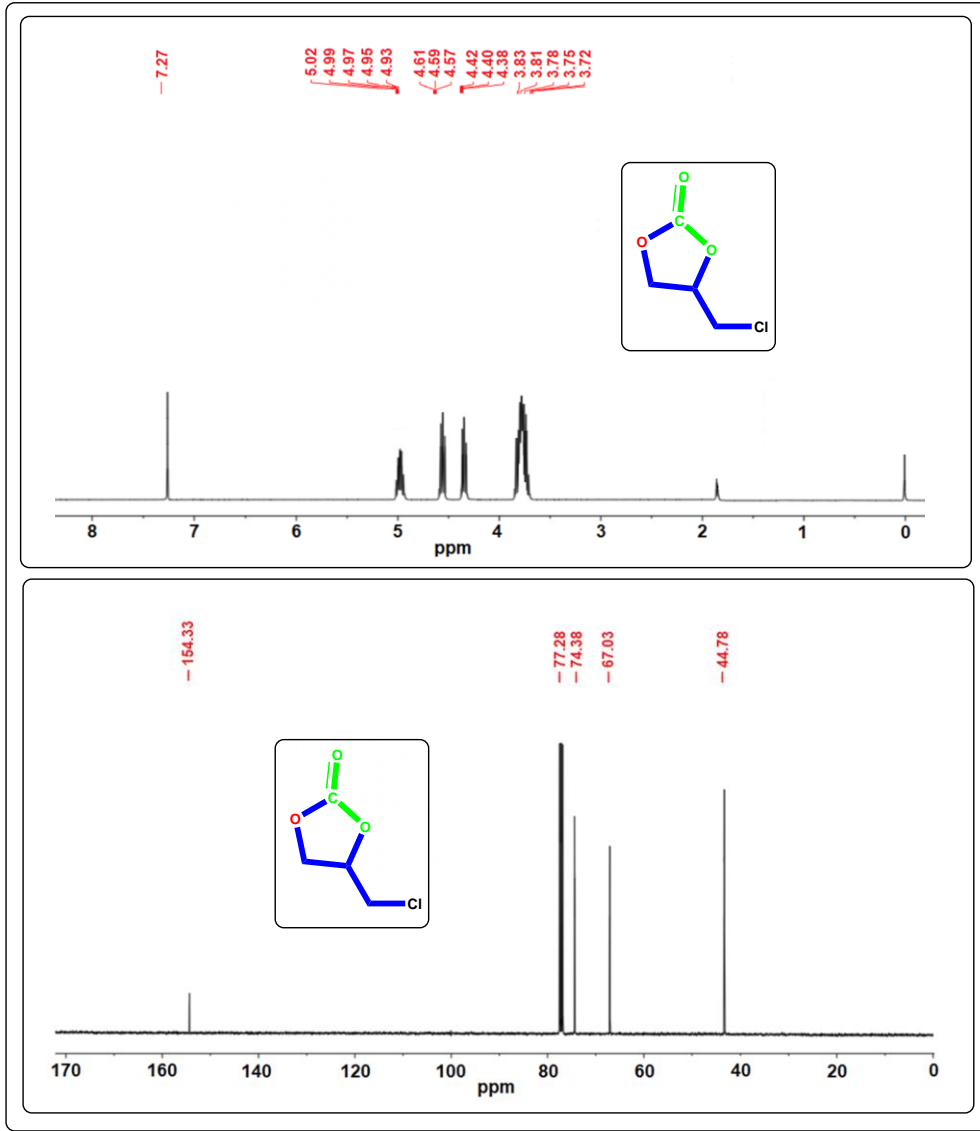
CO₂'den yola çıkılarak epiklorhidrin ile eşleşme reaksiyonundan elde edilen 4-klorometil-1,3-dioksalan-2-on yapısı FT-IR spektrumu ve ¹H ve ¹³C NMR spektrumu ile de incelendi (Şekil 7, 8). Şekil 7'de görüldüğü üzere halkalı karbonatın FT-IR spektrumunda 1780 cm⁻¹'de gözlenen bandın karbonil grubuna (C=O) ait olduğu gözlemlendi. Ayrıca şekil 8'de yer alan ¹H ve ¹³C NMR

spektrumundan elde edilen kayma değerleri 4-klorometil-1,3-dioksalan-2-on'un yapısını destekleyerek ¹³C NMR spektrumunda 154.33 ppm'deki (C=O) belirgin pik ile halkalı karbonat oluşumu tespit edildi. Böylece oluşan 4-klorometil-1,3-dioksalan-2-on yapısı FT-IR spektrumu ve ¹H ve ¹³C NMR spektrumu ile de aydınlatıldı.



Şekil 7. Epiklorhidrin ve 4-(klorometil)-1,3-dioksalan-2-on'un FT-IR spektrumu.

Figure 7. The FT-IR spectrum of epichlorohydrin and 4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one



Şekil 8. 4-(klorometil)-1,3-dioksalan-2-on'un ^1H ve ^{13}C NMR spektrumu.
Figure 8. The ^1H and ^{13}C NMR spectrum of 4-(chloromethyl)-1,3-dioxolan-2-one

4. Sonuçlar

4. Conclusions

Bu çalışmada [Bmim]I ve [Bmim]PF₆ imidazolyum tuzlarının CO₂ 'nin epoksitler (epiklorhidrin ve epoksibütan) ile hem yüksek basınç ve yüksek sıcaklık altında hem de atmosferik basınç altında halkalı karbonatlara dönüşüm çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Atmosferik ortamda reaksiyon sıcaklığı ve reaksiyon süresinin dönüşüm üzerindeki etkisi de ayrıca incelenmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde katalizör varlığının reaksiyon üzerinde olumlu etki yaptığı tespit edilmiştir. [Bmim]I ve [Bmim]PF₆ imidazolyum tuzları otoklavda 2 saatte, epoksibütan ile sırasıyla % 85.0 ve % 83.6 verim ve epiklorhidrin ile sırasıyla % 82.9 ve % 90.9 verim sağlarken,

atmosferik ortamda bu katalizörler epoksibütan ile sırasıyla % 7.5 ve % 6.2 verim ve epiklorhidrin ile sırasıyla % 4.2 ve % 7.0 verim gerçekleştirmiştir. Atmosferik ortamda bu tuzların epoksibütan ile sıcaklık etkisine bakıldığında 100 °C'de sırasıyla % 7.5 ve % 6.2 verim ile dönüşüm gerçekleştirirken, 60 °C'de sırasıyla % 4.1 ve % 3.6 verim elde edilerek sıcaklığın olumlu etkisi ortaya konulmuştur. Atmosferik ortamda kısa sürede elde edilen bu sonuçların reaksiyon süresinin uzun tutulmasıyla yüksek verim sağlayacağı düşünüldükçe gerçekleştirilen 24 saatlik reaksiyon ile [Bmim]I ve [Bmim]PF₆ imidazolyum tuzları, sırasıyla % 90.1 ve % 87.9 verim ile bu katalizörlerden literatür ile kıyaslandığında yüksek bir dönüşüm elde edilmiştir (Tablo 5).

Tablo 5. Literatürde çeşitli katalizör sistemleri kullanılarak CO₂ ve epoksitlerin halkalaşma reaksiyonu üzerine ilgili çalışmalar

Table 5. The related studies^a on the cyclization reaction of CO₂ and epoxides using various catalyst systems in the literature^a

Katalizör	Substrat	Yardımcı Katalizör	Reaksiyon Şartları	Verim (%)
Zn-PPBCl (Peng vd., 2018)	Epiklorhidrin	-----	5 s, 130 °C, 1.0 MPa, 0.477 mmol katalizör	86 / 81
BPh ₃ (Andrea ve Kerton, 2019)	Epiklorhidrin	PPNCl	3 s, 100 °C, 20 bar, 0.0034 mmol katalizör	76 ^b
Kobalosimler-PCPL (Kılıç vd., 2018)	Epiklorhidrin	DMAP	2 s, 100 °C, 1.6 MPa, 0.045 mmol katalizör	97
SNS pincer [Co(k ³ -SNS-1)Cl ₂].2CH ₃ OH (1a) (Soğukömeroğulları vd., 2018)	Epiklorhidrin	DMAP	2 s, 100 °C, 1.6 MPa, 0.045 mmol katalizör	88.6
(Salen)AlCl (Darensbourg vd., 2012)	Propilenoksit	BDAPC	2 s, 120 °C, 3 MPa, 0.035 mmol katalizör	24.4
Askorbik asit (D'Elia vd., 2017)	Propilenoksit	TBAI	23 s, r.t, 1 bar, 0.5 mmol katalizör	70 ^b
Boronat ester (Kilic vd., 2020)	Epiklorhidrin	DMAP	2 s, 100 °C, 1.6 MPa, 0.045 mmol katalizör	97.0
Ferrocene group containing boronate ester (B _{4a}), (Kilic vd., 2021)	Epiklorhidrin	DMAP	2 s, 100 °C, 1.6 MPa, 0.045 mmol katalizör	96.3
ZnBr ₂ /[Bmim]Br (Zhang vd., 2016)	Stirenoksit	K ₂ CO ₃	20 s, 30 °C, 1 atm, 2/0.03 mmol katalizör	99
hydroxyl-functionalized protic ionic liquids (Li vd., 2021)	Epoksibütan	-----	24 s, 60 °C, 1 bar, 0.1 mmol katalizör	92
İyonik sıvı [VIMEtOH][Br]-72 (Mujmule ve Kim, 2022)	Epoksibütan	-----	2 s, 120 °C, 2 MPa, 4.56 mmol katalizör	89.7
Bu çalışmada	Epoksibütan	-----	2 s, 100 °C, 1.6 MPa, 0.045 mmol katalizör	85.0
Bu çalışmada	Epoksibütan	-----	24 s, 100 °C, 1 atm, 0.045 mmol katalizör	90.2

^aLiteratürde yer alan çalışmalarda bildirilen orjinal koşullar ve veriler.

^b Verim yerine yüzde dönüşüm olarak rapor edildi.

(PPNCl, bis (trifenilfosforaniliden) amonyum klorür; DMAP, 4- (dimetilamino) piridin; TBAI, tetrabütülamonyum iyodür; BDAPC, N-benzil-4-(dimetilamino)piridinyum klorür)

Katalizör kimyasında temel hedef çevre dostu bir katalizör sistem ile yüksek dönüşüm elde edilmesidir. Küresel ısınmaya neden olan CO₂ gazının halkalı karbonatlara dönüşümünde ise yüksek basınç ve sıcaklık gerektirmeyen sistemlerin ortaya konulması bu reaksiyon sisteminde oldukça önemlidir. Bu amaçla bu çalışmada gerçekleştirilen ve literatürde yeni olan atmosferik ortamda iyonik sıvılar ile halkalı karbonat sentezinin mükemmel sonuç vermesi bu sistemin umut verici olduğunu ortaya koymaktadır. Tüm bu sonuçlar bize gelecekte ideal katalizör tasarımı ve dönüşüm sistemi geliştirilmesi açısından yol gösterici olacaktır.

Teşekkür

Acknowledgement

Makalenin inceleme ve değerlendirme aşamasında yapmış oldukları katkılardan dolayı editör ve hakem/hakemlere teşekkür ederim.

Yazar katkısı

Author contribution

Çalışmanın dizaynı, yazımı, deneylerin yürütülmesi dahil her aşamada yazar tarafından katkı sağlanmıştır.

Etik beyanı*Declaration of ethical code*

Bu makalenin yazarı, bu çalışmada kullanılan materyal ve yöntemlerin etik kurul izni ve / veya yasal-özel izin gerektirmediğini beyan etmektedir.

Çıkar çatışması beyanı*Conflicts of interest*

Yazar herhangi bir çıkar çatışması olmadığını beyan eder.

Kaynaklar*References*

- Andrea, K. A., & Kerton, F. M. (2019). Triarylborane-catalyzed formation of cyclic organic carbonates and polycarbonates. *Acs Catalysis*, 9(3), 1799-1809. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04282>
- Annual CO2 Data. (2021). <https://www.co2.earth/annual-co2>
- Arakawa, H., Aresta, M., Armor, J. N., Barteau, M. A., Beckman, E. J., Bell, A.T., Bercaw, J. E., Creutz, C., Dinjus, E., Dixon, D. A., Domen, K., Dubois, D. L., Eckert, J., Fujita, E., Gibson, D. H., Goddard, W. A., Goodman, D. W., Keller, J., Kubas, G. J., Kung, H. H., Lyons, J. E., Manzer, L. E., Marks, T. J., Morokuma, K., Nicholas, K. N., Periana, R., Que, L., Rostrup-Nielson, J., Sachtler, W. M. H., Schmidt, L. D., Sen, A., Somorjai, G. A., Stair, P. C., Stults, B. R., & Tumas, W. (2001). Catalysis research of relevance to carbon management: progress, challenges, and opportunities. *Chemical Reviews*, 101(4), 953-996. <https://doi.org/10.1021/cr000018s>
- Arayachukiat, S., Kongtes, C., Barthel, A., Vummaleti, S. V., Poater, A., Wannakao, S., & D'Elia, V. (2017). Ascorbic acid as a bifunctional hydrogen bond donor for the synthesis of cyclic carbonates from CO2 under ambient conditions. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(8), 6392-6397. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01650>
- Aytar, E. (2013). İyonik sıvılar ve NN tipi Zn-katalizörleri varlığında CO2'in organik ürünlere dönüşümü [Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Aytar, E. (2019). Konjuge NN kompleks bileşikleri ve katalitik uygulamaları [Doktora Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü].
- Barthel, A., Saih, Y., Gimenez, M., Pelletier, J. D., Kühn, F. E., D'elia, V., & Basset, J. M. (2016). Highly integrated CO2 capture and conversion: direct synthesis of cyclic carbonates from industrial flue gas. *Green Chemistry*, 18(10), 3116-3123. <https://doi.org/10.1039/C5GC03007B>
- Cokoja, M., Wilhelm, M. E., Anthofer, M. H., Herrmann, W. A., & Kühn, F. E. (2015). Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide by using organocatalysts. *Chemistry Sustainability Energy Materials*, 8(15), 2436-2454. <https://doi.org/10.1002/cssc.201500161>
- Comerford, J. W., Ingram, I. D. V., North, M., & Wu, X. (2015). Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings. *Green Chemistry*, 17, 1966-1987. <https://doi.org/10.1039/C4GC01719F>
- Darensbourg, D. J., Bottarelli, P., & Andreatta, J. R. (2007). Further studies related to the copolymerization of cyclohexene oxide and carbon dioxide catalyzed by chromium schiff base complexes. crystal structures of two 1-hydroxo-bridged schiff base dimers of chromium(III). *Macromolecules*, 40, 7727-7729. <https://doi.org/10.1021/ic049182e>
- Darensbourg, D. J., Mackiewicz, R. M., Phelps, A. L., & Billodeaux, D. R. (2004). Copolymerization of CO2 and epoxides catalyzed by metal salen complexes. *Accounts of Chemical Research*, 37(11), 836-844. <https://doi.org/10.1021/ar030240u>
- Fiorani, G., Guo, W., & Kleij, A. W. (2015). Sustainable conversion of carbon dioxide: the advent of organocatalysis. *Green Chemistry*, 17(3), 1375-1389. <https://doi.org/10.1039/C4GC01959H>
- Kilic, A., Aytar, E., & Beyazsakal, L. (2021). A novel dopamine-based boronate esters with the organic base as highly efficient, stable, and green catalysts for the conversion of CO2 with epoxides to cyclic carbonates. *Energy Technology*, 9(9), 2100478. <https://dx.doi.org/10.1002/ente.202100478>
- Kılıç, A., Durgun, M., Aytar, E., & Yavuz R. (2018). The synthesis and investigation of different cobaloximines by spectroscopic methods. *Journal of Organometallic Chemistry*, 858, 78-88. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.01.029>
- Kılıç, A., Ulusoy, M., Aytar, E., & Durgun, M. (2015). Mono multinuclear cobaloxime and organocobaloxime catalyzed conversion of CO2 and epoxides to cyclic organic carbonates synthesis and characterization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 24, 98-106. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.015>

- Kilic, A., Sobay, B., Aytar, E., & Söylemez, R. (2020). Synthesis and effective catalytic performance in cycloaddition reactions with CO₂ of boronate esters versus N-heterocyclic carbene (NHC)-stabilized boronate esters. *Sustainable Energy & Fuels*, 4(11), 5682-5696. <https://dx.doi.org/10.1039/d0se01189d>
- Li, C., Liu, F., Zhao, T., Gu, J., Chen, P., & Chen, T. (2021). Highly efficient CO₂ fixation into cyclic carbonate by hydroxyl-functionalized protic ionic liquids at atmospheric pressure. *Molecular Catalysis*, 511, 111756. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05416>
- Li, B., Zhang, R., & Lu, X. B. (2007). Stereochemistry control of the alternating copolymerization of CO₂ and propylene oxide catalyzed by SalenCrX complexes. *Macromolecules*, 40, 2303-2307. <https://doi.org/10.1021/ma062735f>
- Lu, X. B., & Darensbourg, D. J. (2012). Cobalt catalysts for the coupling of CO₂ and epoxides to provide polycarbonates and cyclic carbonates. *Chemical Society Reviews*, 41, 1462-1484. <https://doi.org/10.1039/C1CS15142H>
- Lu, X. B., Zhang, Y. J., Liang, B., X. Wang, & Li, H. (2004). Chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates under extremely mild conditions with highly active bifunctional catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 210, 31-34. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.09.010>
- Martin, C., Fiorani, G., & Kleij, A. W. (2015). Recent advances in the catalytic preparation of cyclic organic carbonates. *ACS Catalysis*, 5, 1353-1370. <https://doi.org/10.1021/cs5018997>
- Mirabaud, A., Martinez, A., Bayard, F., Dutasta, J. P., & Dufaud, V. (2018). A new heterogeneous host-guest catalytic system as an eco-friendly approach for the synthesis of cyclic carbonates from CO₂ and epoxides. *New Journal of Chemistry*, 42, 16863-16874. <https://doi.org/10.1039/C8NJ03065K>
- Mujmule, R. B., & Kim, H. (2022). Efficient imidazolium ionic liquid as a tri-functional robust catalyst for chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates. *Journal of Environmental Management*, 314, 115045. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115045>
- Noyori, R., Jessop, P. G., & Ikariya, T. (1995). Homogeneous hydrogenation of carbon dioxide. *Chemical Reviews*, 95, 259-272. <https://doi.org/10.1021/cr00034a001>
- Omae, I. (2006). Aspects of carbon dioxide utilization. *Catalysis Today*, 115, 33-52. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.024>
- 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. *Journal of the American Chemical Society*, 123, 11498-11499. <https://doi.org/10.1021/ja0164677>
- Peng, J., Yang, H. J., Wang, S., Ban, B., Wei, Z., Lei, B., & Guo, C. Y. (2018). Efficient solvent-free fixation of CO₂ catalyzed by new recyclable bifunctional metal complexes. *Journal of CO₂ Utilization*, 24, 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.12.003>
- Sakakura, T., & Kohno, K. (2009). The synthesis of organic carbonates from carbon dioxide. *Chemical Communications*, (11), 1312-1330. <https://doi.org/10.1039/B819997C>
- Stamp, L. M., Mang, S. A., Holmes, A. B., Knights, K. A., de Miguel, Y. R., & McConvey, I. F. (2001). Polymer supported chromium porphyrin as catalyst for polycarbonate formation in supercritical carbon dioxide. *Chemical Communications*, (23), 2502-2503. <https://doi.org/10.1039/B107400H>
- Shaikh, A. A. G., & Sivaram, S. (1996). Organic carbonates. *Chemical Reviews*, 96, 951-976. <https://doi.org/10.1021/cr950067i>
- Sogukomerogulları, H. G., Aytar, E., Ulusoy, M., Demir, S., Dege, N., Richeson, D. S., & 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. <https://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2017.11.007>
- Ulusoy, M., Çetinkaya, E., & Çetinkaya, B. (2009). Conversion of carbon dioxide to cyclic carbonates using diimine Ru(II) complexes as catalysts. *Applied Organometallic Chemistry*, 23, 68-74. <https://doi.org/10.1002/aoc.1473>
- Wang, J., & Zhang, Y. (2016). Boronic acids as hydrogen bond donor catalysts for efficient conversion of CO₂ into organic carbonate in water. *ACS Catalysis*, 6(8), 4871-4876. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01422>
- Xu, B. H., Wang, J. Q., Sun, J., Huang, Y., Zhang, J. P., Zhang, X. P., & Zhang, S. J. (2015). Fixation of CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by ionic liquids: a multi-scale approach. *Green Chemistry*, 17(1), 108-122. DOI <https://doi.org/10.1039/C4GC01754D>
- Yamaguchi, K., Ebitani, K., Yoshida, T., Yoshida, H., & Kaneda, K. (1999). Mg-Al mixed oxides as highly active acid-base catalysts for cycloaddition of carbon dioxide to epoxides. *Journal of the American Chemical Society*,

- 121(18), 4526-4527.
<https://doi.org/10.1021/ja9902165>
- Yang, Z. Z., Zhao, Y. N., & He, L. N. (2011). CO₂ chemistry: task-specific ionic liquids for CO₂ capture/activation and subsequent conversion. *Rsc Advances*, 1(4), 545-567.
<https://doi.org/10.1039/C1RA00307K>
- Zhang, Z., Gao, H., Wu, H., Qian, Y., Chen, L., & Chen, J. (2018). Chemical fixation of CO₂ by using carbon material-grafted N-heterocyclic carbene silver and copper complexes. *ACS Applied Nano Materials*, 1, 6463-6476.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01679>
- Zhang, H., Kong, X., Cao, C., Pang, G., & Shi, Y. (2016). An efficient ternary catalyst ZnBr₂/K₂CO₃/[Bmim] Br for chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates at ambient conditions. *Journal of CO₂ Utilization*, 14, 76-82. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2016.03.001>
- Zhao H. (2006). Innovative applications of ionic liquids as “green” engineering liquids. *Chemical Engineering Communications*. 193, 1660-1677.
<https://doi.org/10.1080/00986440600586537>