

Atmosferik Ortamda Schiff Bazı Pd(II) Kompleksi ile CO₂'nin Kimyasal Dönüşümü

Emine AYTAZ^{1*}

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

e-posta: emineaytar@harran.edu.tr. ORCID ID: <http://orcid.org/0000-0001-7572-8088>

Geliş Tarihi: 25.07.2022

Kabul Tarihi: 15.11.2022

Öz

Karbon dioksit (CO₂) küresel ısınmaya sebep olan başlıca sera gazı olarak kabul edilmektedir. CO₂ bol bulunan, ucuz, yanmaz ve toksik olmayan özelliği ile organik sentezlerde karbon kaynağı (C1) olarak dikkat çekmektedir. Ancak CO₂'nin kinetik olarak eylemsiz olma durumu ve termodinamik kararlılık sebebiyle verimli bir şekilde kullanımı zordur. Bu nedenle kimya endüstrisinde CO₂ kullanımı sınırlanmaktadır. Bu zorluk etkili ve seçici bir katalizör yardımı ile giderilebilmektedir. CO₂'nin formik asit, metan, metanol, amid, karbonat vb. gibi değerli kimyasallara başarılı bir şekilde dönüşümü bilinmektedir. Bu dönüşümler içerisinde özellikle CO₂ ve epoksitlerin siklokatılma ile halkalı karbonat sentezi en umut verici olanlarından biri olarak kabul edilmektedir. Bu çalışmada, Schiff bazı ligand ve Pd(II) kompleks sentezi gerçekleştirildi. Bileşiğin yapısı elementel analiz, NMR (¹H ve ¹³C) spektroskopisi, FT-IR spektroskopisi ve UV-vis spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatıldı. Daha sonra CO₂'nin epiklorhidrin ile halkalı karbonata dönüşümünde Schiff bazı Pd(II) bileşiği katalizör olarak kullanılarak hem atmosferik ortamda hemde reaktör ortamında etkinlikleri araştırıldı. Schiff bazı Pd(II) katalizörünün her iki ortamda da dönüşüme etkisi incelendi.

Anahtar kelimeler

Küresel Isınma; Schiff bazı; CO₂; Epoksit; Halkalı karbonat.

Chemical Conversion of CO₂ with Schiff Base Pd(II) Complex in Atmospheric Ambient

Abstract

Carbon dioxide (CO₂) is considered to be the major greenhouse gas causing global warming. CO₂ draws attention as a carbon source (C1) in organic synthesis with its abundant, cheap, non-flammable and non-toxic properties. However, it is difficult to utilize CO₂ efficiently due to kinetic inertness and thermodynamic stability of CO₂, which limits the utilization of CO₂ in the chemical industry. This difficulty can be overcome with the help of an effective and efficient catalyst. Despite the difficulties, CO₂ has been successfully converted into valuable chemicals such as formic acid, methane, methanol, amide, carbonates, etc. Mainly, synthesis of cyclic carbonate by cycloaddition of CO₂ and epoxides is considered one of the most promising ways of utilization. In this study, Schiff base ligand and Pd(II) complex synthesis were carried out. The structure of the compound was characterized by elemental analysis, NMR (¹H ve ¹³C) spectroscopy, FT-IR spectroscopy, and UV-vis spectroscopy, methods. Then, the efficiency of the Schiff base Pd(II) compound was used as a catalyst in the conversion of CO₂ with epichlorohydrin to cyclic carbonate, both in the atmospheric environment and in the reactor environment. The effect of the Schiff base Pd(II) catalyst on the conversion in both environments was investigated.

Keywords

Global warming; Schiff base; CO₂; Epoxide; Cyclic carbonates.

© Afyon Kocatepe Üniversitesi

1. Giriş

Sera etkisi olarak bilinen kavram Joseph Fourier tarafından dünya atmosferinde yer alan bazı bileşenlerin dünya'nın yüzeyindeki sıcaklıktan sorumlu olduğu şekli ile karşımıza çıkmaktadır

(Fourier 1824). 1820'li yıllardan başlanarak devam eden çalışmalarda Tyndall, Fourier'in önerisini takip ederek Macedonio Melloni tarafından 1831 yılında karbon dioksit'in (CO₂'nin) diğer gazlardan daha fazla miktarda ısı absorbe edebildiğini göstermek amacıyla ısı değişikliklerini ölçen termopil cihazını

(Nobili and Melloni 1831, Sella 2018) kullanarak elde ettiği bulguların Fourier'in önerisi ile uyumlu olduğunu ve Fourier'in atmosferde aradığı bileşenin CO₂'yi gösterdiğini tespit etmiştir (Tyndall 1861, Tyndall 1863). Bu bulgular ile Tyndall, CO₂ sera gazı etkisinin kâşifi olarak bilinmektedir.

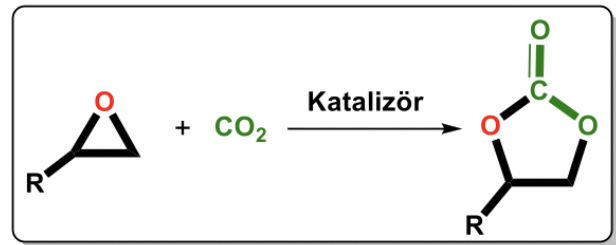
CO₂'nin görünür ışığa karşı geçirgenliği vardır, fakat kızıl-ötesi ışığı emmektedir. Dünyanın güneşten aldığı enerji, genellikle görünür ışık şeklindedir. Atmosferde yer alan CO₂, görünür ışığa karşı geçirgen olduğundan, enerji direkt olarak yeryüzüne ulaşmaktadır. Ancak yeryüzünden yansıyan ışık çoğunlukla kızıl-ötesi şeklindedir ve atmosferde bulunan CO₂ tarafından emilmektedir. CO₂ molekülü aldığı bu enerjiyi tutamayıp tekrar yayıp bir kısmını yeryüzüne geri göndermektedir. Burada CO₂'nin etkisi, güneşten gelen enerjinin yeryüzüne ulaşmasını engellemek şeklinde değil, ama bu enerjinin bir kısmının uzaya geri gitmesini önlemek şeklindedir. Bu durum, "sera etkisi" olarak adlandırılmaktadır (Aytar 2019).

Küresel ısınmanın büyük ölçüde varlığını gösteren bilimsel kanıt, atmosferde yer alan CO₂ miktarındaki artıştan ve bununla beraber bu CO₂ miktarındaki artışın insan faaliyetlerinden kaynaklanmasından dolayı da fazladır. İklim değişikliği alanında çalışan her bilimsel toplum ve araştırma organizasyonu bu görüşü kabul etmektedir. Atmosferde yer alan CO₂ konsantrasyonu sanayi devriminden önce 280 ppm'de iken 2021 yılında 416.45 ppm'e yükselmiştir (Int Kyn. 1) ve neredeyse % 50 olan bu artışın küresel sıcaklıktaki mevcut artışı da tetiklediği bilinmektedir.

Küresel ısınmanın iklimi değişikliklerinde önemli bir etkisinin olduğu bilinmekle beraber bu kanıtlarla birlikte gelecekte aşırı hava olayları içermesi de muhtemeldir; Arktik deniz buzunun erimesi gerçekleşmekte ve deniz buzunun seviyesinde düşüş meydana gelmektedir; Karasal buz davranışları (buzullar ve buz tabakaları dahil) gerçekleşmektedir; Hava değişiklikleri meydana gelmektedir; Kuş ekolojisinde farklılıklar (göç dahil) yaşanmaktadır; memeli ve böcek ekolojisi farklılıkları ve biyolojik çeşitlilik kaybı meydana gelmektedir; Deniz yaşamı ve mercan kayalığı değişiklikleri meydana gelmektedir; Deniz çeşitliliği ve gelgit-arası kuşak

göstergeleri meydana gelmektedir; Bitki ekolojisi ve bitki patojen değişiklikleri yaşanmaktadır; Deniz seviyesi yükselmektedir; Okyanusun asitliği artmaktadır; Kıyı kesimlerde toprak kayıplarının artması meydana gelmektedir (Letcher 2016, Aytar 2013, Aytar 2019).

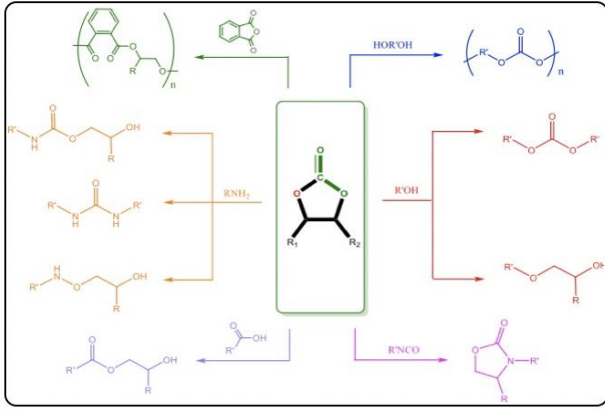
Ulusal ve uluslararası çapta küresel ısınmayı önlemeye yönelik atılan ciddi adımlar oldukça dikkat çekmektedir. Bu çalışmalar ile birlikte bilim insanları da küresel ısınmaya neden olan CO₂'nin bol, ucuz ve zehirli olmaması gibi özelliklerinin yanında çeşitli sentez reaksiyonlarında karbon (C1) kaynağı şeklinde kullanılmasının da böyle önemli bir alanda çok ilgi çekici olduğunu ortaya koymaktadır. Bu sebeple üretimi gerçekleştirilen organik ürünlerde çıkış maddesi olarak ucuz karbon kaynağı olarak kullanılabilmeleri oldukça önemlidir. Böylece küresel ısınmaya neden olan önemli bir sera gazının tüketimi ve bununla birlikte bu gazdan yararlı ürün eldesi de oldukça dikkat çekmektedir. Fakat CO₂ ile gerçekleştirilen çalışmalarda karşı karşıya kalınan en büyük problem bu bileşiğin termodinamik kararlılık ile kinetik açıdan oldukça kararlı bir molekül olarak tepkimeye girme isteğinin dirençli olmasıdır. Karşılaşılan bu problem ise etkili ve seçici bir katalizörün yardımıyla giderilebilmektedir. Kimya endüstrisi için katalizör kullanılarak kimyasal madde üretimi oldukça önem arz etmektedir. CO₂'nin ciddi öneme sahip kimyasal ürünlere dönüşümü bilinmektedir (Aytar 2022). Bu amaçla katalizör kullanılarak oksiranlar ve CO₂'nin tepkimesi sonucunda polikarbonat ve/yada halkalı karbonat oluşması katalitik reaksiyonların mevcut yolları için bir esin kaynağıdır (Şekil 1).



Şekil 1. CO₂'nin katalitik dönüşümü.

Halkalı karbonatlar mükemmel aprotik polar çözücü madde olarak, çeşitli lityum pillerde elektrolit maddesi olarak, ecza ile zirai ilaç oluşumunda ara

ürün maddesi olarak, dizel motorlarda oktan sayısını artırıcı katkı malzemesi olarak, reçinelerde, biyomedikal uygulamalar ve polikarbonatlar için öncü olarak geniş bir kullanım alanına sahiptir (Takeda and Inoue 1978, Aida and Inoue 1983, Aida *et al.* 1986, Jung *et al.* 1999). Organik karbonatlar, birçok endüstriyel ve sentetik uygulamalar için yararlı ara maddeler olarak ciddi bir öneme sahiptir. Halkalı karbonatlardan yola çıkılarak, ekonomik değere sahip birçok değerli kimyasalları elde etmek de mümkündür (Şekil 2).



Şekil 2. Halkalı karbonatlardan çıkılarak hazırlanan bazı bileşikler

Günümüzde hem akademik hem de endüstriyel araştırmacılar, CO₂'nin hafif ve çözücüsüz koşullar altında faydalı kimyasallara dönüşümü için birçok farklı katalitik sistem geliştirdi. Bu verimli katalizör sistemleri arasında iyonik sıvılar, salen kompleksleri, metal kompleksler, metal oksitler, alkali metal halojenürler ve karbonatlar, metalloporfirin, fosfonyum tuzları/kuaterner amonyum, kobaloksimler, zeolitler, fonksiyonel polimerler, mezo gözenekli malzemeler, beta destekli yapılar ve organik bazlar, N-N sistemleri, polioksometalatlar, metal organik sistemler (MOF) ve çekirdek-kabuk katalizör olarak organik-inorganik hibrit mikroküreler farklı bakış açıları altında kullanıldı (Kilic *et al.* 2018, Zhang *et al.* 2018, Martin *et al.* 2015, Barthel *et al.* 2016, Comerford *et al.* 2015, Lu and Darensbourg 2012, Mirabaud *et al.* 2018, Yamaguchi *et al.* 1999, Cokoja *et al.* 2015, Fiorani *et al.* 2015, Yang *et al.* 2011, Xu *et al.* 2015, Wang and Zhang 2016, Aytar 2013, Aytar 2019, Aytar 2022).

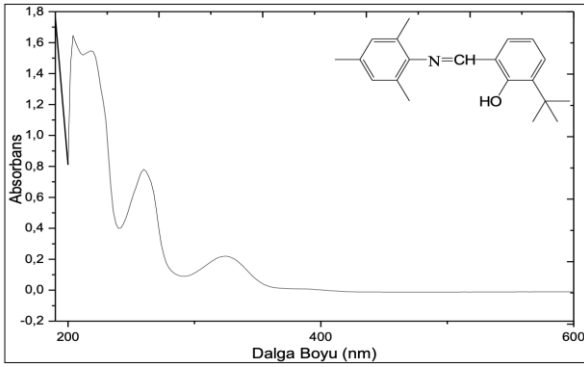
Schiff bazları koordinasyon kimyasında çok sık kullanılan ligantlardır. Kararlı bir şekilde ve

kolaylıkla sentezlenebilir olmaları sebebiyle Schiff bazları (iminler) dikkat çeken bileşikler arasında yer almayı başarmıştır. Schiff bazlarına olan bu talep çoğu biyolojik uygulamalarda (Fessenden and Fessenden 1990), kimyasal tepkimelerde (Redshaw 2017), tıp ve eczacılık uygulama alanlarında (Roberts *et al.* 2017), kimyasal kataliz ile analizlerde ve yeni teknoloji sistemlerinde uygulanabilir olmaları ile ifade edilebilmektedir (Dirisio *et al.* 2017, Özbülbül 2006, Serin ve Gök 1980, Upadhyay *et al.* 2008). Katalizör olarak Schiff bazının CO₂'den halkalı karbonat sentezi için kullanımı da çeşitli katalizör sistemleri içerisinde önem arz etmektedir. Literatürde CO₂'den organik ürün sentezi için yer alan çeşitli katalizör sistemleri ile her ne kadar yüksek verim elde edilse bile tepkime sıcaklığı ile reaksiyon basınç değeri bu sistemler için hala oldukça yüksek seviyededir. Bu sebeple ortam koşullarında katalizör yardımıyla CO₂'den halkalı karbonat sentezi için verimli yöntemlerin geliştirilmesi oldukça önem arz etmektedir.

Bu çalışmada, 2,4,6-trimetilanilin ile 3-t-bütill salisilaldehitin reaksiyonundan sterik engelli salisilaldimin ligandı sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen bu Schiff bazı ligandının Pd(II) metal tuzu ile gerçekleştirilen reaksiyonundan Schiff bazı Pd(II) metal kompleks bileşiği sentezlendi. Bileşiğin yapı tayini, erime noktası, UV-VIS, FT-IR, elemental analiz, ¹H ve ¹³C-NMR ile karakterize edilerek aydınlatıldı. Daha sonra elde edilen Schiff bazı Pd(II) metal kompleks bileşiği CO₂'nin halkalı karbonatlara dönüşümünde ilk kez katalizör olarak test edildi. Aynı zamanda CO₂'den halkalı karbonat sentezi, hem uygun reaktör ortamında (Katalizör (Kat.) (0.045 mmol), Baz (0.09 mmol), epiklorhidrin (45 mmol), 100 °C, 2 saat ve 1.6 MPa CO₂ basıncı) hem de atmosferik koşullar altında (Kat. (0.045 mmol), Baz (0.09 mmol), epiklorhidrin (45 mmol), 100 °C, 2 saat ve 1 atm (0.1 MPa) CO₂ basıncı) gerçekleştirildi.

2. Materyal ve Metot

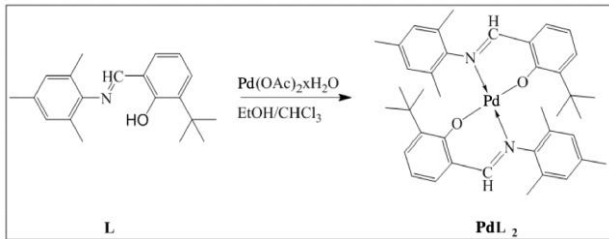
Bu çalışmada kullanılan kimyasal malzemeler Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. Kullanılan kimyasal maddeler: 2,4,6-trimetilanilin, 3-t-bütill-2-hidroksibenzaldehit, Pd(OAc)₂, epiklorhidrin, 4-



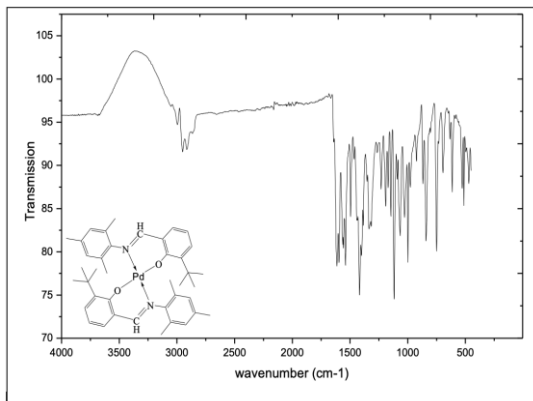
Şekil 7. L ligandına ait UV-VIS spektrumu

2.2 PdL₂ Kompleksinin Sentezi

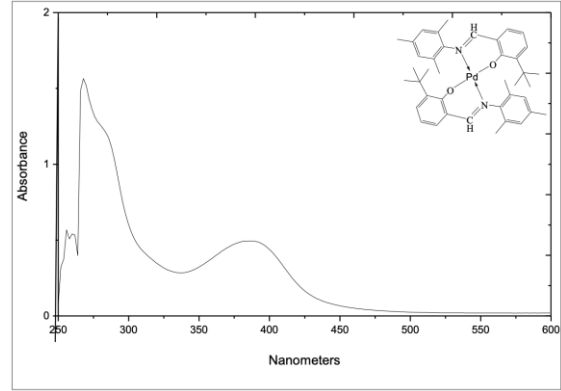
0.296 g L ligandı schlenk içerisinde alınarak 40 mL etil alkolde çözüldü. 0.112 g Pd(OAc)₂ ligand üzerine doğrudan eklendi. Karşım kırmızı rengi aldı. Daha sonra üstüne asetik asit ilave edilerek 1-2 saat ısıtıldı ve 15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Karışım çeker ocak içerisinde soğumaya bırakıldı ve karışımın bir süre sonra çökeltisinin oluştuğu gözlemlendi. Sonrasında çözücü uçurularak, çökelti cam krozedden filtre edilerek madde alındı. Etil alkol ile 2-3 kez yıkandıktan sonra kurutuldu. Sentezlenen kompleks: 0.177 g, EN: 95 °C; Verim: % 43; Renk: Kırmızı. Elementel Analiz (%): [C₄₀H₄₈N₂O₂Pd] (M.A: 695.3 g/mol): C, 69.10; H, 6.96; N, 4.03; Bulunan(%); C, 68.01; H, 6.48; N, 3.71.



Şekil 8. PdL₂ kompleksinin sentez şeması



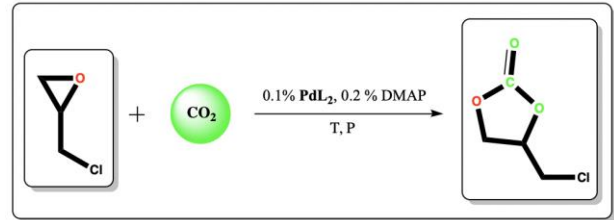
Şekil 9. PdL₂ kompleksinin FT-IR spektrumu



Şekil 10. PdL₂ kompleksinin UV-VIS spektrumu

3. Bulgular

İlk olarak, ligand (L) ve metal kompleks (PdL₂) literatürdeki prosedüre göre sentezlendi (Hartavi 2019, Aytar vd. 2022). Daha sonra bu bileşiklerin yapıları erime noktası, UV-VIS, FT-IR, elemental analiz, ¹H ve ¹³C-NMR ile karakterize edilerek literatür ile uyum içerisinde olduğu belirlendi. Daha sonra sentezi gerçekleştirilen PdL₂ kompleksi CO₂'nin epiklorhidrin ile reaksiyonu sonucunda halkalı karbonat üretimi için hem yüksek sıcaklık ile yüksek basınç reaktöründe hem de atmosferik ortamda ilk kez katalizör olarak test edildi (Şekil 11).



Şekil 11. Reaktör ortamı ve atmosferik ortamda CO₂'den halkalı karbonat sentezi.

Schiff bazı PdL₂ kompleksi CO₂'nin epiklorhidrin ile tepkimesinden 4-klorometil-1,3-dioksalan-2-on eldesi için her iki ortamda da katalizör olarak kullanıldı. Reaktör ortamında, reaksiyon ilk olarak katalizörsüz DMAP ile epiklorhidrin varlığında 100 °C, 1.6 MPa ve 2 saatte gerçekleştirildi. Daha sonra PdL₂ katalizörü ile yardımcı katalizör olarak DMAP varlığında epiklorhidrin ile 100 °C, 1.6 MPa ve 2 saatte gerçekleştirildi. Çizelge 1 incelendiğinde reaktör ortamı için katalizörsüz gerçekleşen reaksiyonda % 5.0 verim elde edilirken Schiff bazı

PdL₂ katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonda % 73.7 verim ile yüksek bir dönüşüm elde edildi. Atmosferik ortamda, reaksiyon schlenk sisteminde PdL₂ katalizörü ile yardımcı katalizör olarak DMAP varlığında epiklorhidrin ile 100 °C, 1 atm CO₂ ve 2 saatte gerçekleştirildi. Çizelge 1, sıra 3 incelendiğinde Schiff bazı PdL₂ katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonda % 36.7 verim ile atmosferik ortamda oldukça başarılı bir dönüşüm elde edildi.

Çizelge 1. Reaktör ortamı ve atmosferik ortamda PdL₂ katalizli CO₂'den 4-klorometil-1,3-dioksalan-2-on eldesi.

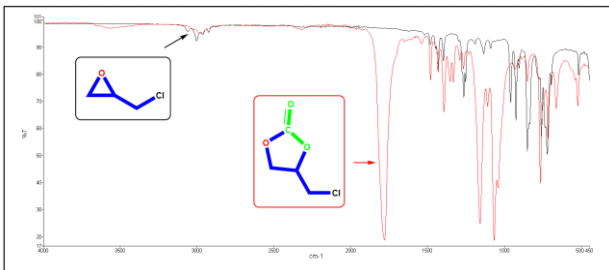
Sıra	Katalizör	Verim (%)	Seçicilik (%)	TON	TOF (s ⁻¹)
1	- ^a	5.0	99.0	50	25
2	PdL ₂ ^b	73.7	97.9	737	369
3	PdL ₂ ^c	36.7	97.6	367	184

Reaksiyon koşulları: ^b Katalizör (0.045 mmol), epiklorhidrin (45 mmol), DMAP (0.09 mmol), CO₂ (1.6 MPa basıncı), 100 °C ve 2 saat (Reaktör ortamı).

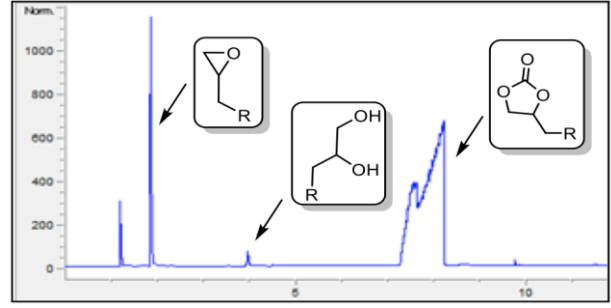
^c Katalizör (0.045 mmol), epiklorhidrin (45 mmol), DMAP (0.09 mmol), CO₂ (1 atm basıncı), 100 °C ve 2 saat (Atmosferik ortam).

^a katalizörsüz, epiklorhidrin (45 mmol), DMAP (0.09 mmol), CO₂ (1.6 MPa basıncı), 100 °C ve 2 saat (Reaktör ortamı).

CO₂'den yola çıkılarak sentezlenen 4-klorometil-1,3-dioksalan-2-on varlığı hem FT-IR spektroskopisi hemde gaz kromatografisi (GC) cihazı ile tespit edildi ve literatür ile uyumlu olduğu da belirlendi (Aytar 2022). Şekil 12'de görüldüğü üzere 1780 cm⁻¹'de görülen bandın 4-klorometil-1,3-dioksalan-2-on bileşiğindeki karbonil grubunu (C=O) ortaya koyduğu belirlendi. Bununla birlikte şekil 13' de de görüldüğü üzere GC de ise 7-8 dakika da 4-klorometil-1,3-dioksalan-2-on varlığı tespit edildi.

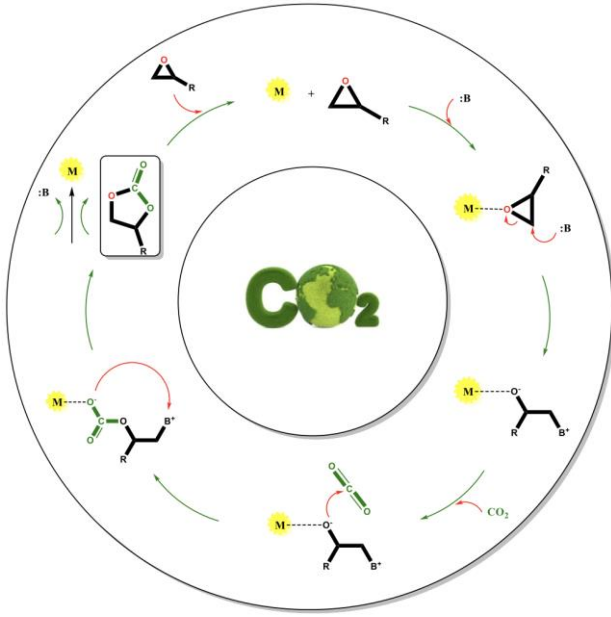


Şekil 12. 4-klorometil-1,3-dioksalan-2-on FT-IR analizi.



Şekil 13. GC spektrumu.

CO₂ ve oksiranların halkalı karbonatlara dönüşümünü katalize etmede, Lewis asid-baz (LA/LB) çifti ciddi önem arz etmektedir (Shen *et al.* 2003, Field *et al.* 2002). Literatür sonuçları ve elde edilen bulgulara dayanarak olası mekanizma genel olarak: metal merkezi (LA, reaktantın koordinasyonu ve aktivasyonu için) ve LB beraber çalışarak epoksit halkasını açar ve CO₂ ile bir halka açılma ve tekrar halkalaşma sonucu ilgili halkalı karbonatı oluşturur (Shen *et al.* 2003, Field *et al.* 2002). İlk aşamada, katalizör merkezi ile oksiranın oksijen atomu arasında M-O bağı oluşumu gerçekleşmektedir. Daha sonra epoksit halkası B ile etkileşerek aktif bir oksijen anyonu oluşturup epoksit halkasının açılmasına yol açmaktadır. Bu arada, alkil karbonat anyonun meydana gelmesi için oksijen anyonu ve katalizör merkezi arasında CO₂ dahil olmaktadır. Daha sonra şekil 14'de görüldüğü üzere, halkalı karbonat ve katalizörü meydana getirmek üzere terminal karbona alkil karbonat anyon saldırısı ile halka kapanması meydana gelmektedir (Verma *et al.* 2018, Peng *et al.* 2018, Luo *et al.* 2017, Buttner *et al.* 2015, Aytar 2019, Aytar 2022).



Şekil 14. CO₂'nin halkalı karbonatlara dönüşümünde olası mekanizma (M, katalizör(PdL₂); B, Lewis bazını (DMAP)).

4. Tartışma ve Sonuç

Bu çalışmada, sterik engelli salisilaldimin ligandı ve Schiff bazı Pd(II) metal kompleks bileşiği sentezlendi. Bileşiğin yapı tayini, erime noktası, UV-VIS, FT-IR, elemental analiz, ¹H ve ¹³C-NMR ile karakterize edilerek aydınlatıldı. Kompleks için schiff bazının metal iyonuna imin azotu ve fenolik oksijeninden bağlanarak iki dişli şelat olarak davrandığı bulundu. Böylece metal-ligand oranı kompleks için 1: 2 olarak belirlendi. Daha sonra elde edilen Schiff bazı Pd(II) metal kompleks bileşiği CO₂'nin halkalı karbonatlara dönüşümünde ilk kez katalizör olarak test edildi. Aynı zamanda bu dönüşüm, hem uygun reaktör koşulları altında hem de atmosferik ortamda gerçekleştirildi.

Sonuçlar incelendiğinde, katalizör varlığının bu reaksiyon için gerekli olduğu tespit edilmiştir. Çizelge 1'de de görüldüğü üzere sıra 1 ve sıra 2 kıyaslandığında reaktör ortamında katalizör olmadan gerçekleşen reaksiyonda % 5.0 verim elde edilirken Schiff bazı PdL₂ katalizörü ile gerçekleştirilen reaksiyonda % 73.7 verim ile yüksek bir dönüşüm elde edildi. Buda katalizör varlığının önemini ortaya koymaktadır. Bununla birlikte bu katalizörün aynı zamanda atmosferik ortamda da gerçekleştirilen reaksiyonda 2 saatte % 36.7 gibi çok

iyi bir verim sağlaması da oldukça önemlidir (Çizelge 1, sıra 3). Çizelge 1, sıra 2 ve 3'ü karşılaştırdığımızda Schiff bazı PdL₂ katalizörü, 2 saatte reaktör ortamında yüksek basınç ile % 73.7 verim sağlarken atmosferik ortamda 2 saatte 1 atm CO₂ basıncında neredeyse reaktör ortamının yarısı olup % 36.7 verim elde edilmiştir. Böylece bu katalizörün atmosferik ortamda sağladığı bu dönüşüm oldukça umut vericidir. Literatür ile kıyaslandığında bu kadar kısa sürede atmosferik ortamda bu dönüşümün sağlanması da oldukça başarılıdır. Ayrıca CO₂'nin epiklorhidrin ile 4-klorometil-1,3-dioksolan-2-on eldesinde ilk kez katalizör olarak test edilen Schiff bazı PdL₂ bileşiği hem reaktör ortamında 2 saatte % 73.7 verim ile oldukça yüksek bir dönüşüm sağlamış hemde atmosferik ortamda % 36.7 verim ile iyi bir katalizör olduğunu ortaya koymuştur. Bu bağlamda Schiff bazları CO₂'nin kimyasal dönüşümünde iyi bir katalizör olarak umut vaat etmektedir.

Küresel ısınmaya sebep olan CO₂ gibi bir gazdan yararlı ürünlerin elde edilmesinde ideal katalizör yolunda Schiff bazı PdL₂ kompleks sonuçlar incelendiğinde oldukça başarılıdır. Bununla birlikte atmosferik ortamda gerçekleştirilen bu çalışma ve elde edilen yüksek dönüşümler ideal katalizör tasarımı ve dönüşüm sistemlerinin geliştirilmesi noktasında da önem arz etmektedir.

5. Kaynaklar

- Aida, T. and Inoue, S., 1983. Metal-ligand complexes and related methods of chemical CO₂ fixation. *Journal of the American Chemical Society*, **105**, 1304-1309.
- Aida, T., Ishikawa, M. and Inoue, S., 1986. Alternating copolymerization of carbon dioxide and epoxide catalyzed by the aluminum porphyrin-quaternary organic salt or -triphenylphosphine system. Synthesis of polycarbonate with well-controlled molecular weight. *Macromolecules*, **19**, 8-13.
- Aytar, E., 2022. Atmosferik basınçta imidazolyum tuzları ile CO₂'nin halkalı karbonatlara dönüşümü. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, **12**, **3**, 923-935.
- Aytar, E., 2013. İyonik sivilar ve NN tipi Zn-katalizörleri varlığında CO₂'in organik ürünlere dönüşümü. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, 127.

- Aytar, E., 2019. Konjuge NN kompleks bileşikleri ve katalitik uygulamaları. Doktora Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, 156.
- Aytar, E., Hartavi, S. and Kasım, V., 2022. Trimetil Anilin Temelinde Yeni Sterik Engelli Salisilaldiminlerin Cu(II) ve Pd(II) Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. *Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi (Accepted)*.
- Barthel, A., Saih, Y., Gimenez, M., Pelletier, J. D., Kühn, F.E., D'elia, V. and Basset, J.M., 2016. Highly integrated CO₂ capture and conversion: direct synthesis of cyclic carbonates from industrial flue gas. *Green Chemistry*, **18**, 3116-3123.
- Buttner, H., Lau, K., Spannenberg, A. and Werner, T., 2015. Bifunctional one-component catalysts for the addition of carbon dioxide to epoxides. *ChemCatChem*, **7**, 459-467.
- Cokoja, M., Wilhelm, M.E., Anthofer, M.H., Herrmann, W. A. and Kühn, F.E., 2015. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides and carbon dioxide by using organocatalysts. *Chemistry sustainability energy materials*, **8**, 15, 2436-2454.
- Comerford, J.W., Ingram, I.D.V., North, M. and Wu, X., 2015. Sustainable metal-based catalysts for the synthesis of cyclic carbonates containing five-membered rings. *Green Chemistry*, **17**, 1966-1987.
- Dirisio, R.J., Armstrong, J.E., Frank, M.A., Lake, W.R., McNamara, W.R., 2017. Cobalt Schiff-base complexes for electrocatalytic hydrogen generation. *Dalton Transactions*, **46**, 10418-10425.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1990. Organik Kimya. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, 16-192.
- Field, L.D., Shaw, W.J. and Turner, P., 2002. Functionalisation of Carbon Dioxide by an Iron(II) Complex. *Chemical Communications*, **1**, 46-47.
- Fiorani, G., Guo, W. and Kleij, A.W., 2015. Sustainable conversion of carbon dioxide: the advent of organocatalysis. *Green Chemistry*, **17**, **3**, 1375-1389.
- Fourier, J., 1824. Remarques Generales sur les Temperatures Du Globe Terrestre et des Espaces Planetaires. *Annales de Chemie et de Physique*, **27**, 136-67.
- Hartavi, S., 2019. Trimetil anilinler temelinde yeni sterik engelli salisilaldiminlerin Cu (II) ve Pd (II) komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Harran Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şanlıurfa, 53.
- Jung, J.H., Ree, M. and Chang, T., 1999. Copolymerization of Carbon Dioxide and Propylene Oxide Using An Aluminum Porphyrin System and Its Components. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **37**, 3329-3336.
- Kılıç, A., Durgun, M., Aytar, E. and Yavuz R., 2018. The synthesis and investigation of different cobaloximines by spectroscopic methods. *Journal of Organometallic Chemistry*, **858**, 78-88.
- Letcher, T.M., 2016. Climate change: observed impacts on planet earth 2nd ed. Oxford, Elsevier, 2-21, 21-340.
- Lu, X. B. and 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.
- Luo, R., Zhang, W., Yang, Z., Zhou, X. and Ji, H., 2017. Synthesis of cyclic carbonates from epoxides over bifunctional salen aluminum oligomers as a CO₂-philic catalyst: Catalytic and kinetic investigation. *Journal of CO₂ Utilization*, **19**, 257-265.
- Martin, C., Fiorani, G. and Kleij, A.W., 2015. Recent advances in the catalytic preparation of cyclic organic carbonates. *ACS Catalysis*, **5**, 1353-1370.
- Mirabaud, A., Martinez, A., Bayard, F., Dutasta, J.P. and 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.
- Nobili, L. and Melloni, M., 1831. Le Thermo-multiplicateur. *Annales de chimie et de physique*, **48**, 198-9.
- Özbülbul, A., 2006. Oligofenol esaslı yeni tip oligomer schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 95.
- Peng, J., Yang, H.J., Wang, S., Ban, B., Wei, Z., Lei, B. and Guo, C.Y., 2018. Efficient solvent-free fixation of CO₂ catalyzed by new recyclable bifunctional metal complexes. *Journal of CO₂ Utilization*, **24**, 1-9.
- Redshaw, C., 2017. Use of Metal Catalysts Bearing Schiff Base Macrocycles for the Ring Opening Polymerization (ROP) of Cyclic Esters. *Catalysts*, **7**, **5**, 165-176.

- Roberts, D.W., Schultz, T.W. and Api, A.M. 2017. Skin Sensitization QMM for HRIPT NOEL Data: Aldehyde Schiff-Base Domain. *Chemical Research in Toxicology*, 30, 6, 1309- 1316.
- Sella, A., 2018. Melloni's thermomultiplier. *Chemistry World*, 15, 70.
- Serin, S. ve Gök, Y., 1980. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanılabilirliğinin İncelenmesi. *Türk Kimya Derneği*, 12, 3, 325-331.
- Shen, Y. M., Duan, W. L. and Shi, M., 2003. Chemical Fixation of Carbon Dioxide Catalyzed by Binaphthyldiamino Zn, Cu, and Co Salen-Type Complexes. *Journal of Organic Chemistry*, 68, 1559-1562.
- Takeda, N. and Inoue, S., 1978. Polymerization of 1,2-epoxypropane and copolymerization with carbon dioxide catalyzed by metalloporphyrins. *Macromolecular Chemistry*, 179, 1377-1381.
- Tyndall, J., 1861. On the Absorption and Radiation of Heat by Gases and Vapours. *Philosophical Magazine*, 22, 273-285.
- Tyndall, J., 1863. On radiation through the Earth's atmosphere. *Philosophical Magazine*, 25, 200-6.
- Upadhyay, K.K., Kumar, A., Upadhyay, S. and Mishra, P.C., 2008. Synthesis, characterization, structural optimization using density functional theory and superoxide ion scavenging activity of some Schiff bases. *Journal of Molecular Structure*, 873, 5-16.
- Verma, S., Nazish, M., Kureshy, R. I. and Khan, N. H., 2018. Bi-functional heterogeneous iron complexes for catalytic conversion of epoxides to cyclic carbonates and their application in the synthesis of polyurethane. *Sustainable Energy Fuels*, 2, 1312-1322.
- Yamaguchi, K., Ebitani, K., Yoshida, T., Yoshida, H. and 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.
- Yang, Z.Z., Zhao, Y.N. and He, L.N., 2011. CO₂ chemistry: task-specific ionic liquids for CO₂ capture/activation and subsequent conversion. *Rsc Advances*, 1, 4, 545-567.
- Zhang, Z., Gao, H., Wu, H., Qian, Y., Chen, L. and 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.
- Wang, J. and 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.
- Xu, B.H., Wang, J.Q., Sun, J., Huang, Y., Zhang, J.P., Zhang, X.P. and Zhang, S.J., 2015. Fixation of CO₂ into cyclic carbonates catalyzed by ionic liquids: a multi-scale approach. *Green Chemistry*, 17, 1, 108-122.

İnternet kaynakları

- 1- <https://www.co2.earth/daily-co2> (24.07.2022)