

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2021-YL-002

**POLİETİLEN TEREFTALAT'TAN (PET) YENİ
AKTİF METİLEN KENETLEME BİLEŞENİNİN
VE AZO BOYASININ ELDE EDİLMESİ**

Mutlu ÇELİKEZ

Tez Danışmanı:
Dr. Öğr. Üyesi Fatih EYDURAN

AYDIN

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE
AYDIN

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Programı öğrencisi Mutlu ÇELİKEZ tarafından hazırlanan “Polietilen Tereftalat’tan (PET) Yeni Aktif Metilen Kenetleme Bileşeninin ve Azo Boyasının Elde Edilmesi” başlıklı tez, 29.12.2020 tarihinde yapılan savunma sonucunda aşağıda isimleri bulunan jüri üyelerince kabul edilmiştir.

	Ünvanı, Adı Soyadı	Kurumu	İmzası
Başkan:	Prof. Dr. Fikret KARCI	Pamukkale Üniversitesi	
Üye:	Doç. Dr. İlknur BABAHAN BİRCAN	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	
Üye:	Dr. Öğr. Üyesi Fatih EYDURAN	Aydın Adnan Menderes Üniversitesi	

Jüri üyeleri tarafından kabul edilen bu Yüksek Lisans tezi, Enstitü Yönetim KurulununSayılı kararıyla tarihinde onaylanmıştır.

Prof. Dr. Gönül AYDIN

Enstitü Müdürü

T.C.
AYDIN ADNAN MENDERES ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu tezde sunulan tüm bilgi ve sonuçların, bilimsel yöntemlerle yürütülen gerçek deney ve gözlemler çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, çalışmada bana ait olmayan tüm veri, düşünce, sonuç ve bilgilere bilimsel etik kuralların gereği olarak eksiksiz şekilde uygun atıf yaptığımı ve kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

.../.../20..

Mutlu ÇELİKEZ

ÖZET

POLİETİLEN TEREFTALAT'TAN (PET) YENİ AKTİF METİLEN KENETLEME BİLEŞENİNİN VE AZO BOYASININ ELDE EDİLMESİ

Mutlu ÇELİKEZ

Yüksek Lisans Tezi, Kimya anabilim dalı

Tez Danışmanı: Dr. Öğr. Üyesi Fatih EYDURAN

2021, 37 sayfa

Tez çalışmasında yeni azo boyarmaddelerin (ABM) sentezlenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla sırasıyla dimetil tereftalat (DMT), p-metoksikarbonil benzhidrazid (A) ve aktif bir metilen bileşiği olan kenetlenme bileşeni metil 4-(3-metil-5-okso-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karbonil)benzoat (KB) sentezlenmeye çalışılmıştır. Yeni kenetlenme bileşeni KB, etil aseto asetat (EAA) ve bileşik A ile kondenzasyonundan hazırlanmaya çalışılmıştır. KB sentezi su ve 4-metilmorfolin (4MM) ortamlarında denenmiş ancak sentezlerde KB yerine C2 (Dimetil 4,4'-[hidrazin-1,2-diildi(karbonil)] dibenzoat) veya bir diğer aktif metilen bileşiği olan (Metil 4-[2-(3-oksobütanoil) hidrazinkarbonil]benzoat (C1) + C2 içeren bir karışımı elde edilmiştir. C1'in varlığı bir azo boyarmadde (BM1) sentezi gerçekleştirilerek belirlenmiştir. Tüm elde edilen bileşiklerin kimyasal yapıları spektroskopik (NMR, FTIR) teknikler ve element analizi yöntemiyle aydınlatılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Pirazolon, Azo Boyarmaddeleri, Dimetil tereftalat, PET, Diazolama ve kenetlenme tepkimeleri

ABSTRACT

PREPERATION OF NEW ACTIVE METHYLENE COUPLING COMPONENT AND ITS AZO DYE FROM POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET)

Mutlu ÇELİKEZ

Master Thesis, Chemistry

Supervisor: Dr. Öğr. Üyesi Fatih EYDURAN

2021, 37 pages

In the thesis, it was aimed to synthesize novel azo dyes (ABM). For this purpose, dimethyl terephthalate (DMT), p-methoxycarbonyl benzhydrazide (Compound A) and coupling component 4-[(3-methyl-5-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrazol-1-yl) carbon-yl]benzo hydrazide (KB), which is active methylene compound, tried to be respectively synthesized. The novel coupling compound KB was tried to be prepared from its condensation with ethyl aceto acetate (EAA) and compound A. KB synthesis was tested in water and 4-methylmorpholine (4MM) media, but (Dimetil 4,4'-[hydrazine-1,2-diyl di(carbonyl)] dibenzoate) (C2) or C2 + (Metil 4-[(2-acetoacetylhydrazino) carbonyl] benzoate) (C1, which is another active methylene compound), mixture was obtained instead of KB in these works. The existence of C1 was determined by performing an azo dye (BM1) synthesis. The chemical structures of all the compounds obtained were defined by spectroscopic techniques (NMR, FTIR) and elemental analysis methods.

Key Words: Pyrazolone, Azo Dyes, Dimethyl terephthalate, PET, diazotization and coupling reactions.

ÖNSÖZ

Yüksek lisans ders ve tez çalışmalarında tüm desteğiyle bana yardımcı olan, çalışmalarında eksikliğimi özverili ve sabırlı olarak tamamlayan ve çalışmalarımı tamamlanmasında büyük payı olan sayın hocam Dr. Öğr. Üyesi Fatih EYDURAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans öğrenimim sürecinde derslere ve tez çalışmalarına devam edebilmem için haftalık çalışma saatlerimden izin kullanarak devam edebilmeme imkân sağlayan SÖKTAŞ A.Ş.'ye teşekkür ederim.

Mutlu ÇELİKEZ

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI.....	iii
BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	ix
ÖNSÖZ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xix
1. GİRİŞ	1
1.1. PET'in Kimyasal Geri Dönüşümü	1
1.1.1. Hidroliz, Alkoliz ve Glikoliz.....	1
1.1.2. Amonoliz ve Aminoliz	2
1.1.3. İyonik Sıvılar.....	2
1.1.4. Hint yağı (castor oil)	3
1.1.5. Enzimler	3
1.1.6. Kontrollü Depolimerizasyon	3
1.2. N-Açil Hidrazitler	4
1.3. N-Açil Pirazolonlar	4
1.4. Azo Boyarmaddeler.....	5
2. KAYNAK ÖZETLERİ	11
3. MATERYAL VE YÖNTEM	14
3.1. Kullanılan Kimyasallar	14
3.2. Kullanılan Cihazlar	14
3.3. Hidrotalsit sentezi.....	14
3.4. Dimetil Tereftalat'ın (DMT) Elde Edilmesi.....	15
3.4.1. PET'in oligomere dönüştürülmesi	15

3.4.2. Oligomerin dimetil tereftalata (DMT) dönüştürülmesi	15
3.5. p-Metoksikarbonil benzhidrazid'in (A) Elde Edilmesi	16
3.6. Metil 4-(3-metil-5-okso-4,5-dihydro-1H-pirazol-1-karbonil)benzoat'ın (KB) Elde Edilme Çalışmaları	16
3.6.1. Su İçinde KB'nin Sentez Çalışması	16
3.6.2. 4-Metil Morfolin (4MM) İçinde KB'nin Sentez Çalışması.....	17
3.6.3. Azo Boyarmadde Metil 4-({2-[(2E)-3-okso-2-(fenilhidrazon)butan- oil]hidrazino}karbonil)benzoat'ın (BM1) Sentez Çalışması.....	17
4. BULGULAR	18
4.1. DMT ve Bileşik A'nın Sentezleri.....	18
4.2. KB'nin Elde Edilme Çalışmaları.....	18
4.2.1. Su İçinde KB'nin Sentezi	18
4.2.1.1. KB3'ün yapısının aydınlatılması.....	18
4.2.1.2. KB2 ve KB1'in yapısının aydınlatılması.....	21
4.2.1.3. Azo Boyarmadde BM1'in Yapısının Aydınlatılması	24
4.2.2. 4MM İçinde KB'nin Sentezi	26
5. SONUÇ	26
KAYNAKLAR.....	29
ÖZGEÇMİŞ.....	36

KISALTMALAR DİZİNİ

ABM	: Azo Boyarmadde
PET	: Polietilen tereftalat
DMT	: Dimetil tereftalat
PEG	: Polietilen glikol
BHET	: Bis(2-hidroksietil) tereftalat
DGTP	: Dietilen glikol tereftalat
TPA	: Tereftalik asit
EAA	: Etil aseto asetat
TPDH	: Tereftaloildihidrazid
KB	: Metil 4-(3-metil-5-okso-4,5-dihydro-1H-pirazol-1-karbonil)benzoat
A	: p-metoksikarbonil benzhidrazid
4MM	: 4-Metilmorfolin
THF	: Tetrahidrofuran
DMSO	: Dimetil sülfoksit
C1	: Metil 4-[2-(3-oksobütanoil) hidrazinkarbonil]benzoat
C2	: Dimetil 4,4'-[hidrazin-1,2-diildi(karbonil)]dibenzoat
KB1	: C2 ve C1'in bir karışımı
KB2	: C2 ve C1'in bir karışımı
KB3	: C2 yapısı
BM1	: Metil 4-{2-(2E)-3-okso-2-(fenilhidraziniliden)butanoil]hidrazin-karbonil}benzoat
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
UV	: Ultra Violet

xvi

mL : Mililitre

cm⁻¹ : Dalga sayısı birimi

g : Gram

ppm : Kimyasal kayma birimi

nm : Nanometre



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. PET'in çeşitli O ve N içeren nükleofiller ile parçalanması tepkimesi ...	2
Şekil 1.2. Adipik asit kullanılarak PET'in zincir kesilmesinin bloke edilmesi	4
Şekil 1.3. N-Açıl hidrazitlerin genel sentez tepkimesi	4
Şekil 1.4. Bazı 3-metil-5-pirazolonların sentez tepkimesi	5
Şekil 1.5. Diazolama tepkime mekanizması	7
Şekil 1.6. Diazo-kenetlenme tepkime mekanizmaları	9
Şekil 1.7. PET'den azo boyarmaddeleri sentez tepkimesi	10
Şekil 3.1. PET'den oligomer oluşum tepkimesi	15
Şekil 3.2. Oligomer'den DMT'nin oluşum tepkimesi	15
Şekil 3.3. DMT'den p-Metoksikarbonil benzhidrazid'in (A) oluşum tepkimesi .	16
Şekil 3.4. p-Metoksikarbonil benzhidrazid ve EAA'ın tepkimesi	16
Şekil 4.1. KB3'ün FTIR spektrumu	19
Şekil 4.2. KB3'ün ¹ H-NMR spektrumu (DMSO- <i>d</i> ₆)	20
Şekil 4.3. KB3'ün ¹³ C-NMR spektrumu (DMSO- <i>d</i> ₆)	21
Şekil 4.4. C2'nin (KB3) kimyasal yapısı..	21
Şekil 4.5. KB1'in FTIR spektrumu.	22
Şekil 4.6. KB1'in ¹ H-NMR spektrumu.	23
Şekil 4.7. KB1'in ¹³ C-NMR spektrumu.	23
Şekil 4.8. KB1 karışımının oluşumu.	24
Şekil 4.9. Azo boyarmadde BM1'in ¹ H-NMR spektrumu.	25
Şekil 4.10. Azo boyarmadde BM1'in ¹³ C-NMR spektrumu.	25
Şekil 4.11. Azo boyarmadde BM1'in kimyasal yapısı	26

1. GİRİŞ

Renklendiriciler kullandığımız materyallerden besinlere kadar hemen hemen tüm nesnelere yapılarında bulunan ve hayatımızda var olması gerekli olan kimyasallardır. Renklendiricilerin sadece fiziksel özelliği olan renginden değil kimyasal, elektronik ve biyolojik gibi aktivitelerinden de yararlanılmaktadır.

1-Fenil-3-metil-5-pirazolon ve türevlerinin dispers azo boyarmaddeleri endüstride önemli yer tutmaktadır. Yeni pirazolon azo boyarmaddeleri çıkış bileşiği olarak dimetil tereftalat (DMT) üzerinden hazırlanabilir. DMT ise endüstride ve günlük yaşamımızda önemli kullanıma sahip olan polietilen tereftalat'ın (PET) çıkış bileşiğidir. DMT'nin PET'in kimyasal geri dönüşümüyle yüksek verimle elde edildiği literatürde ortaya konmuştur. Çevre birçok atık tarafından zarara uğramaya ve kirlenmeye devam etmektedir. Bu atıklar içerisinde milyon tonlar ile ifade edilen PET atığı önemli bir yer tutmaktadır. Bu tür atıkların endüstrinin ihtiyacı olan kimyasallara dönüştürülmesinin önemi çok büyüktür ve bu konuda çalışmalar devam etmektedir.

DMT'nin PET'in kimyasal dönüşümünden elde edilebildiği için burada PET'in kimyasal olarak bozundurulmasına yönelik ve renklendiricilerden azo boyarmaddeleri hakkında bilgiler verilmektedir.

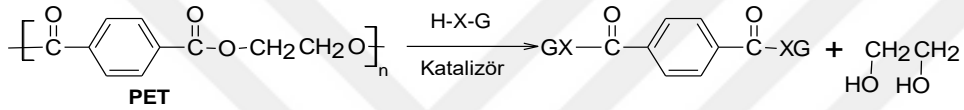
1.1. PET'in Kimyasal Geri Dönüşümü

PET'in kimyasal geri dönüşüm yöntemleriyle, O ve N nükleofili içeren kimyasallar ile tereftalik asit, tereftalik asit'in esterleri ve amidleri elde edilebilmektedir. PET'in kimyasal geri dönüşüm yöntemleri hidroliz, alkoliz ve glikoliz, amonoliz ve aminoliz, iyonik sıvılar, hint yağı (castor oil), enzimler ve kontrollü depolimerizasyon başlıklarını (Geyer vd., 2016) içermektedir ve aşağıda bu kimyasal yöntemler hakkında bilgiler sunulmuştur.

1.1.1. Hidroliz, Alkoliz ve Glikoliz

Hidroliz, alkoliz ve glikoliz bertaraf işlemlerinde; Hidroliz basınç altında H_2O ve H_2SO_4 veya $NaOH$ çözeltisiyle, alkoliz ve glikoliz ise çeşitli metal asetatlar, bikarbonat, sülfat tuzları, metal oksitler gibi bir katalizör varlığında serbest -OH grup(ları) bulunan sıvı bir O nükleofillik reaktifleri ile gerçekleştirilir. Hidroliz, alkoliz ve glikoliz tepkimeleri (Şekil 1.1), PET monomerinde tekrar eden birim bir

ester olduğundan dolayı, esterlerin alkoller ile bilinen sırasıyla hidroliz, ester değişimi veya tamamı ester solvoliz tepkimeleridir. Alkoliz tepkimelerinde O nükleofil olarak metanol gibi küçük moleküllü alkoller, glikoliz tepkimelerinde ise bazı glisoller, dioller, eterik yapı (PEG gibi) dioller ve trioller kullanılmaktadır (Geyer vd., 2016). PET bozunurması üzerinde en çok durulan reaktif etilen glikoldür ve bis(hidroksietilen) tereftalat önemli (BHET) bertaraf ürünüdür.



X = O; G = H; R (R = CH₃; (CH₂)_nCH₃ (n = 1,2,3,4,5,6); CH₂OHCH₂OH; CH₂OHCH₂OHCH₂OH;
CH₂CH₂OCH₂CH₂OH; CH₂C(CH₂OH)₃; CH₂CH₂N(CH₂CH₂OH)₂;
CH₂(CH₂)₂CH₂OH; CH₂CH₂O(CH₂CH₂O)_nCH₂CH₂OH) n=1,2
X = NH; G = H; CH₃; NH₂, NH(CH₂CH₂OH)_n, (n = 1, 2); NHCH₃; OH

Şekil 1.1. PET'in çeşitli O ve N içeren nükleofiller ile parçalanması tepkimesi.

1.1.2. Amonoliz ve Aminoliz

Amonoliz ve Aminoliz (Geyer vd., 2016) bertaraf işlemlerinde amonolizde N nükleofil olarak basınç altında NH₃, aminolizde ise metil amin, trietilen tetramin, tetraetilen pentamin, etilen diamin, etanol amin, dietanol amin, allil amin ve hidrazin gibi serbest amino grubu bulunan bir N içeren nükleofiller ile gerçekleştirilir. Amonoliz ve Aminoliz esterlerin aminler ile bilinen amitleşme veya tamamı solvoliz tepkimesidir (Şekil 1.1).

1.1.3. İyonik Sıvılar

İyonik sıvılar alkolize, glikolize, asidik ve alkali hidrolize göre çevre dostu, ılımlı ve dezavantajı olmayan bir depolimerizasyon sağlanmak amacıyla geliştirilmiştir (Adams vd., 2000). İyonik sıvılar ile PET'in bozunurması tepkimesi alkoliz veya glikolizde olduğu gibi >C=O grubuna bilinen katılma ve ayrılma şeklinde yürüyen mekanizma (Şekil 1.1) ile gerçekleşir (Wang vd., 2009) ancak tepkimede atık ürün yoktur.

1.1.4. Hint yağı (castor oil)

Hint yağı ile PET'in depolimerizasyon uygulaması bu tepkime ürünlerinin üzerinden poliüretan hazırlanmasına yönelik glikollerin sağlanması için geliştirilmiştir (Kržan, 1999). Mikrodalga destekli PET'in hint yağı ile depolimerizasyon tepkimesinde optimum sıcaklık 230 ila 240 °C arasındadır ve bu değerlerin altında tepkime oluşmamakta, üzerinde ise istenmeyen yan reaksiyonlar oluşmaktadır. Hassas sıcaklık kontrolü yapıldığında bile heterojen tepkime ürün karışımı elde edilmektedir. Bu tepkimede çinko asetat, sodyum karbonat veya sodyum hidrojen karbonat verimli bir katalizör işlevi görebilmektedir (Beneš vd., 2013).

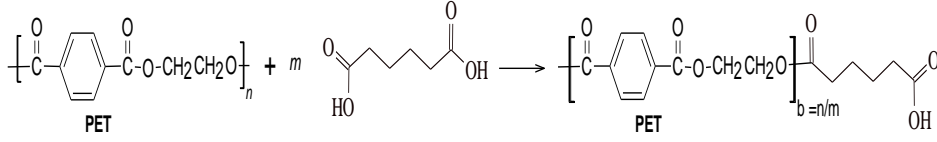
1.1.5. Enzimler

Enzimleri kullanarak polimerlerin bozundurulması (Tokiwa ve Suzuki, 1977) geleneksel kimyasal yöntemlerin aksine çevre dostu bir polimer geri dönüşüm işlemi sağlamak için geliştirilmiştir. PET, enzimatik çözelti içinde 30-60 °C aralığında 3-14 gün süre içinde bekletilir ve geriye kalan PET ve çözelti ayrılır (Kawai vd., 2014; Mueller 2006; Donelli vd., 2010; Zhang vd., 2004).

PET degradasyonu için sakkaromonospora viridis kütinaz poliesterez, termobifidia fusca hidrolaz, kütinaz ve lipaz gibi farklı enzimler uygulanmıştır. Bunlar içinde Lipaz enzimi dietilen glikol tereftalat'ı (DGTP) tereftalik aside (TPA) tamamen dönüştürebilirken, PET'i TPA'ya dönüştürmesi ihmal edilebilir boyuttadır (Zhang vd., 2004).

1.1.6. Kontrollü Depolimerizasyon

Bu yöntem, kontrolsüz depolimerizasyonu önlemek amacıyla kimyasal geri dönüşüm yöntemi olarak geliştirilmiştir (Geyer vd., 2016). Bu yöntem yukarıda bahsedilen yöntemlerin yüksek sıcaklık ve yüksek basınç gerekliliği, toksik ve çevresel olarak sorunlu katalizör ve önemli miktarda çözücü kullanımı gibi bazı dezavantajlarını giderebilmiştir. Adipik asit kullanılarak PET'in zincir kesilmesini bloke edici genel reaksiyonu Şekil 1.2'de (Geyer vd., 2014) görülmektedir. Bu yöntemle PET'den, stokiyometrik miktarlarda adipik asit ile PET'in eritilmesiyle özel oligomerler elde edilmekte ve bu oligomerden de bir kopolimer hazırlanabilmektedir.



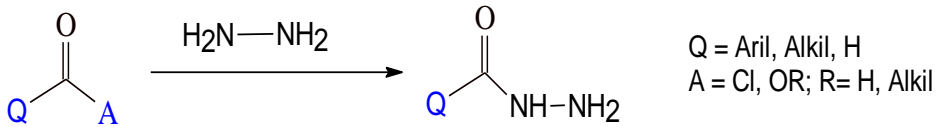
Şekil 1.2. Adipik asit kullanılarak PET'in zincir kesilmesinin bloke edilmesi.

1.2. N-Açıl Hidrazitler

N-Açıl hidrazitler (Ar/R-CO-NHNH_2), N-açıl azidlerin (Ar/R-N_3) elde edilmesinde kullanılan ara bileşikleridir. N-Açıl azidlerin karşılık gelen N-açıl hidrazitlerin nitroz asit (NaNO_2+HCl) ile diazolama tepkimesi sonucunda hızlıca hazırlanır (Montalbetti vd., 2005).

N-Açıl hidrazidlerinden hazırlanan isonikotinoil hidrazidhidrazonların anti-tüberküler özelliğinin belirlenmesinden sonra bazı tek ve iki halkalı heterosiklik yapıları N-Açıl hidrazidhidrazonların (Ar/R-CO-NHN=CH-) farmasötik öneme sahip bileşikler olarak sentezlenmesi önem kazanmıştır (Narang vd., 2012; Padmini vd., 2013; Huang vd., 2016; Khan vd., 2017).

Bazı biyolojik 1,3,4-oksadiazollerin N-açıl hidrazidlerin karboksilli asitlerden sentezi için ılımlı ve tek kap sentez yöntemi geliştirilmiştir (Rajapakse vd., 2006; Oliveira vd., 2012). N-Açıl hidrazitlerin karboksilli asitlerden veya açıl halajenürlerinden, esterlerinden olan genel sentez tepkimesi Şekil 1.3'de verilmiştir.



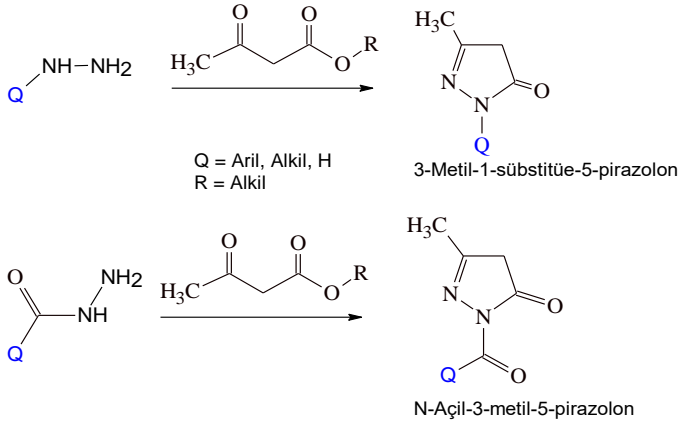
Şekil 1.3. N-Açıl hidrazitlerin genel sentez tepkimesi

1.3. N-Açıl Pirazolonlar

Pirazolonların birçok biyolojik aktivite çeşitliğine sahip bazı önemli kimyasalları vardır (Parajuli vd., 2015; Dar ve Shamsuzzaman 2015).

Azo grubu içeren N-Fenil-5-pirazolon türevleri biyolojik ve endüstriyel alanda gelişme sağlamışlardır (Metwally vd., 2012; Gupta vd., 2015). Bazı 1,3-disübstitüe-5-pirazolon türevleri tromboprotein reseptör aktive edici olarak patentlidir (Miyaji, vd.,2006).

N-Açıl-pirazolonlar (Şekil 1.4) ise kondense halkalı tiazino türevleri (Dwivedi vd., 2008), azo boyarmaddeleri (Hunger, 2003; Gregory P, 2009; Elgemeie vd., 2001; Mostafa vd., 2013; Chudgar ve Oakes J, 2014; Zhao vd, 2020) ve çeşitli shift bazları (Ibraheem vd., 2018) gibi birçok sentezde çıkış bileşikleri olarak kullanılır. Bazı N-Açıl-pirazolonların çeşitli biyolojik aktive amaçlı sentezleri gerçekleştirilmiştir (Dumitrascu ve Oniscu 2006; Ailawadi vd., 2012; Bassyouni vd., 2012). Bazı karboksilik asit, yağ asit türevleri veya hidrazit türevlerinden elde edilen N-açıl pirazolonlar biyolojik alan kadar endüstriyel alanda da yer alır (Ahmad vd., 2014). N-açıl pirazolonlar, N-fenil-5-pirazolonlar (Şekil 1.4) gibi N-açıl hidrazitlerin etil aseto asetat (EAA) gibi bir 1,3-dikarbonil bileşiği ile tepkimesinden elde edilirler (Şekil 1.4).



Şekil 1.4. Bazı 3-metil-5-pirazolonların sentez tepkimesi.

1.3. Azo Boyarmaddeler

Boyarmaddeler ve pigmentler renklendiricilerin temel iki sınıfını oluşturur ve bazen pigmentler boyarmaddelerin bir grubu olarak kabul edilir. Pigmentler, uygulandıkları ortamda hiç çözünmeyen bileşiklerdir ve partikülleri substrata polimer, plastik gibi bir katkı maddesiyle bağlanır. Boyarmaddeler, materyallere

tamamen ya da kısmen çözüldüğü bir sıvı içinden uygulanır ve kullanıldıkları substratlara karşı bir ilgisi vardır (Gordon ve Gregory, 1983). Boyarmaddeler, tekstil, saç, gıda, deri, kâğıt, kozmetik ve plastik gibi maddeleri renklendirmede kullanılan ve kimyasal yapılarına göre azo, nitro ve nitrozo, polimetin, arilmetin, aza [18]annulen, kükürt ve karbonil boyarmaddeleri ya da uygulama yöntemlerine göre anyonik, katyonik, doğrudan, dispers, vat ve reaktif boyarmaddeler olarak sınıflandırılmaktadır.

Azo boyarmaddeleri yapısında bir veya birkaç $-N=N-$ (azo) grubu olan bileşiklerdir ve sayısına bağlı olarak mono-azo, di-azo, tri-azo ve poli-azo boyarmaddeler olarak isimlendirilmektedirler (Christie, 2001). Azo grubuna bağlanan diazo bileşeni aromatik (benzen, naftalen ve türevleri veya heterohalkalı), kenetlenme bileşeni aromatik veya enolleşebilen alifatik zincire bağlı gruplar olabilir. Azo boyarmaddelerin fiziksel özelliklerinden, kimyasal özelliklerinden, biyolojik aktivilerinden dolayı azo boyarmaddelerin önemli ölçüde çeşitli disipline hizmet eden yapıları elde edilebilmiştir. Azo boyarmaddelerinin en geniş sınıfı oluşturmasının nedenleri boyama gücü, ucuz ve kolayca sentezlenmesi, renk aralığının genişliği ve haslıklarının iyi olmasıdır. Azo boyarmaddelerinde heterohalkalı kenetlenme ve diazo bileşenlerinin kullanılması, haslık özelliklerinde önemli gelişmeler yaratmıştır (Waring ve Hallas, 1990; Zhao vd., 2011). Violet-mavi renk aralığında parlak renkli azo boyarmaddeler, heterohalkalı bileşiklerin kullanılmasıyla elde edilmiştir.

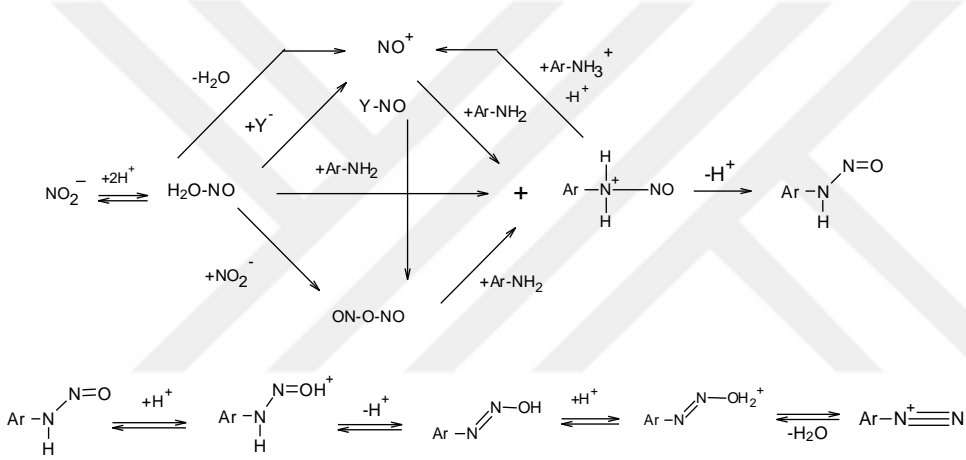
1.3.1. Azo Boyar Maddelerin Sentez Yöntemleri

Azo bileşiklerinin sentezinde en önemli yöntem diazo-kenetleme tepkimesidir. Aminlere nitro bileşiklerin katılması, nitro bileşiklerin indirgenmesi ve amino bileşiklerin oksidasyonu gibi diğer yöntemlere göre de sentezlenmektedir. Diazo-kenetleme tepkime yöntemi bir diazonyum tuzunun bir kenetlenme bileşeni ile kenetlenme tepkimesidir (Başer ve İnanıcı, 1990).

1.3.1.1. Diazolama tepkimeleri

Bir birincil aromatik amin, genellikle asidik sulu çözeltide $0-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de NaNO_2 ile tepkimesi sonucunda diazonyum tuzuna dönüşür (Şekil 1.5). Aromatik birincil aminin nitrozolanması diazolamanın temel basamağıdır. Tepkimede oluşan nitrozamin ortamda hızlıca diazonyum tuzuna dönüşürken, ikincil

alifatik/aromatik amin ile oluşan nitrozoamin diazonyum tuzuna dönüşmez. Nitrozolama türü ortamın asitliğine bağlı olarak değişir. Protonlanan nitroz asitten, sadece derişik H_2SO_4 gibi çok kuvvetli asidik ortamda nitrozonyum iyonu (NO^+) oluşur. Seyreltik HCl çözeltilerinde nitrozolama reaktifi nitrozilklorür, sulu perklorik ve sülfürik asitte ise, diazotriksit'dir (nitroz asit anhidrit). Çok derişik asit koşullarında nitrozolama reaktifi ile reaksiyona giren amonyum iyonudur (Şekil 1.5)



Şekil 1.5. Diazolama tepkime mekanizması.

Diazolama tepkimelerinde aromatik birincil amin olarak anilinler, naftilaminler, çeşitli amino (benzo)tiyazoller örnek olarak verilebilir (Başer ve İnanıcı, 1990). Doğrudan diazolama, dolaylı diazolama, zayıf aminlerin diazolanması ve organik çözücülerde diazolama olarak derişik teknikler kullanılarak diazolama yapılabilir (Hunger 2003).

Doğrudan diazolama birincil aromatik amin, sulu HCl veya H_2SO_4 içerisinde çözünmesi veya süspansiyon edilmesi sonrasında yaklaşık $0\text{ }^\circ\text{C}$ 'lik bir sıcaklıkta sodyum nitrit çözeltisi ilave edilerek yapılır. Birincil aromatik amin başına 2.5 eşdeğer asit gereklidir (Gordon ve Gregory, 1983; Zollinger, 1991; Christie, 2001).

Dolaylı Diazolama suda çözünürlüğü az olan birincil aromatik aminler (sülfonik veya karboksilik asit gruplarına sahip) zayıf sulu bazik çözeltide çözülür, eşdeğer miktarda sodyum nitrit çözeltisi eklenir ve sonra soğukta amin çözeltisine asit ilave edilerek yapılır (Başer ve İnanıcı, 1990; Christie, 2001). Zayıf aminlerin

diazolanması zayıf bazik aminlerin derişik H_2SO_4 içerisinde çözeltisi hazırlanır ve üzerine nitrosilsülfurik asit ($NaNO_2 + der.H_2SO_4, 70\text{ }^\circ C$) ilave edilerek yapılır (Başer ve İnanıcı, 1990; Christie, 2001).

Organik çözücülerde diazolama suda çözünmeyen veya az çözünür olan pirimer aromatik aminin buzlu asetik asit veya başka organik çözücüler içinde çözeltisi (gerektiğinde su ile seyreltilir) hazırlanır ve $NaNO_2$ çözeltisi eklenerek gerçekleştirilir. Sodyum $NaNO_2$ yerine nitrosilsülfurik asit, nitrosil klorür, alkil nitritler veya azotlu gazlar sodyum $NaNO_2$ yerine kullanılabilir. Genellikle diazolanmanın ilerlemesi üzerinde sıcaklık, pH ve diazolama çözeltisinin derişimi önemli bir etkiye sahiptir. Fiziksel özellikler (dağılım, parçacık büyüklüğü) ve emülsifiye edici ve dağıtıcı maddelerin eklenmesi hafif çözünür aminlerin diazolanmasını etkiler (Gordon ve Gregory, 1983 sayfa 60; Başer ve İnanıcı, 1990).

Diazolamada, diazonyum nitratlar $CHCl_3$ içerisinde N_2O_4 'ün fenil izosiyanatlarla etkileşmesinden (Bachman ve Michalowicz, 1958) elde edilerek veya doğrudan alkil nitratların kullanıldığı bir metod geliştirilmiştir (Kagima vd., 1997).

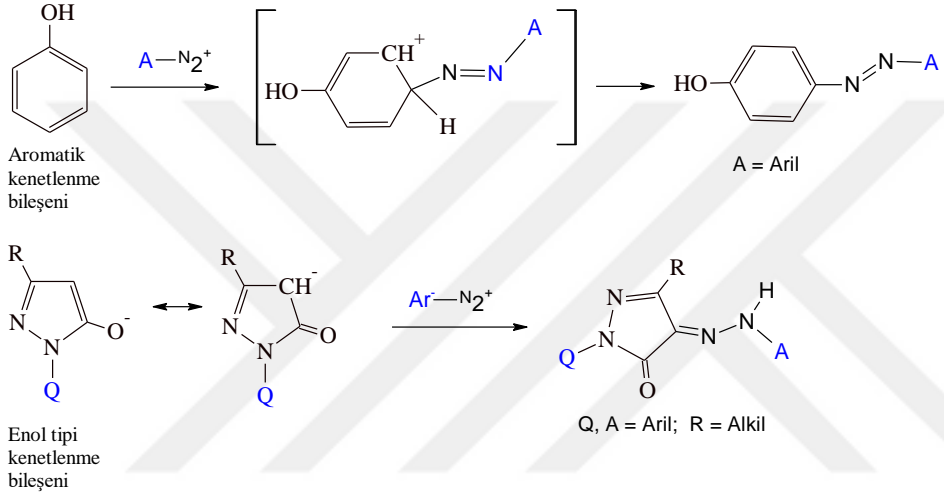
PEG-300'ün etkili bir NO_2 tutucu özelliği sayesinde sodyum nitrat ve sülfürik asitten PEG- NO_2 ürünü hazırlanmıştır ve bu PEG- NO_2 ürünü susuz şartlar altında yüksek saflıkta ve iyi bir verimle aromatik aminleri kuru diazonyum nitratlara dönüştüren yeni bir diazolama ajanı olmuştur (Zhang vd.,2002).

1.3.1.2. Kenetleme tepkimeleri

Kenetlenme bileşenleri benzen, heterohalkalı aromatik ve alifatik yapılardan oluşturmaktadır. Schwander (1981) tarafından heterohalkalı kenetlenme bileşenleri enol tipi, çeşitli amino grup taşıyanlar, mavi dispers boyarmaddeler ve katyonik boyarmaddeler olmak üzere dört ayrı sınıfa ayrılmıştır.

Azo boyar maddeler, Lewis asidi olan bir diazonyum tuzunun (zayıf elektrofil) bir kenetlenme bileşeni ile tepkimesinden oluşur. Kenetleme bileşeni olarak $-OH, -NH_2, -NHR$ vb. gibi elektron-verici yan gruplara sahip aromatik bileşikler ya da piridon (Ertan ve Eydurun, 1995), pirazon (Metwally vd., 2012) gibi bazı enol tipi bir kenetlenme bileşikleri kullanılır (Başer ve İnanıcı, 1990). Diazonyum tuzunun diazo-kenetlenme tepkimesi kullanılan kenetlenme bileşeni aromatik bir bileşik ise nitrolama, halojenleme ve sülfolama tepkimelerindeki gibi aromatik elektron seven yer değiştirme (S_E2 mekanizması) (Zollinger, 1955) enol tipi bir

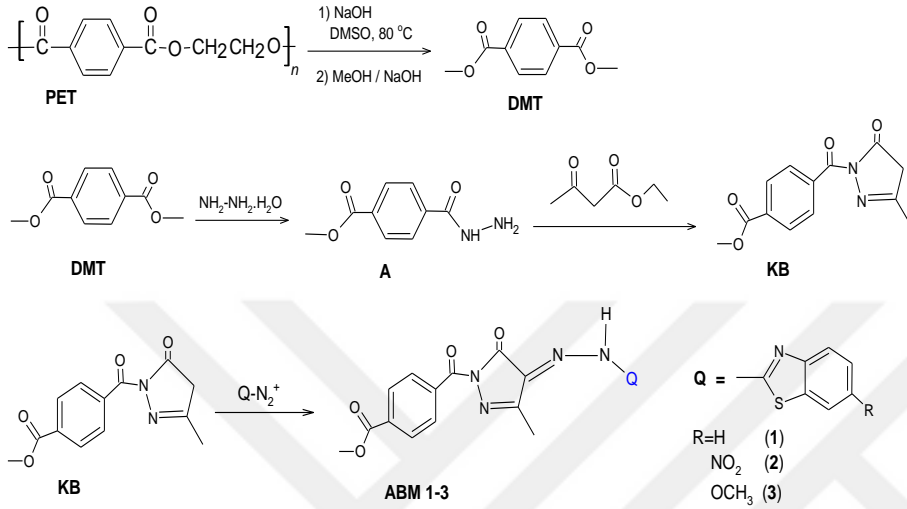
kenetleme bileşeni ise doğrudan kenetleme (Christie, 2001) mekanizmasıyla yürümektedir (Şekil 1.6). Elektrofil ve nükleofil kuvveti arttıkça kenetlenme o kadar kolay olur. Aromatik aminler için pH 4-9, enoller için pH 7-9 ve fenollerde ise pH 9 diazolama ve kenetlenme için optimum değerlerdir (Zollinger, 1991).



Şekil 1.6. Diazo-kenetlenme tepkime mekanizmaları

EAA'nın kondenzasyonlarından sırasıyla endüstriyel öneme sahip kenetlenme bileşenleri olan çeşitli piridonlar ve pirazolonlar (Gregory, 2009; Ragavan vd., 2013) elde edilmiştir.

PET'den kimyasal yöntemle bir kenetlenme bileşeni üzerinden azo boyarmadde elde edilmesini amaçlayan bir çalışma Savran (2019) tarafından denenmiştir. Ancak azo boyar madde sentezi için kenetlenme bileşeni olan pirazolon bileşiğinin oluşmadığı ve tepkime sonucunda tereftaloildihidrazid'in (TPDH) dimerleşme ürünü oluşturduğu belirtilmiştir. Azo boyarmaddelerinde kenetlenme bileşenleri sınırlı sayıdadır. Buradan hareketle, tez çalışmasında öncelikle kenetlenme bileşeni sayısını arttırmak için yeni kenetlenme bileşeni olarak aktif metilen bileşiği olan metil 4-(3-metil-5-okso-4,5-dihydro-1H-pirazol-1-karbonil)benzoat'ın (KB) elde edilmesi ve bu bileşen üzerinden de çeşitli azo boyarmaddelerinin (ABM) elde edilmesi amaçlanmıştır (Şekil 1.7). Bu amaçla PET'den ilk olarak DMT ve sonrasında sırasıyla p-metoksikarbonil benzhidrazid (A), KB ve ABM sentezlenmeye çalışılmıştır.



Şekil 1.7. PET'den azo boyarmaddeleri sentez tepkimesi

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Tez çalışması aktif metilen bileşiği olan yeni kenetlenme bileşeni N-açıl pirazolon (KB) ve azo boyarmadde türevlerinin sentezini içermektedir. Kenetlenme bileşeni KB için çıkış bileşiği DMT doğrudan temin edilerek veya PET'den elde edilebilir. KB'nin sentezi satın alınan ve PET'den elde edilen DMT ve bileşik A üzerinden sentez çalışmalarını kapsamaktadır. Burada, KB'nin sentez basamaklarında yer alan benzer bileşiklerin ve kenetlenme bileşeni KB'e benzer yapıların azo boyarmadde türevlerine ait Literatür çalışmaları aşağıda özetlenmektedir.

PET'in çevre kirliliği hakkında çeşitli öneriler bazı Literatürlerde sunulmaktadır (Awaja ve Pavel, 2005); Tayyar ve Üstün, 2009; Bartolome vd., 2012; Hoang ve Dang, 2013).

Dünya çapında üretilen PET atığı miktarı milyon tonlar ile ifade edilmektedir (Wei vd, 2019) ve ülkemizde PET'in çok azının geri dönüştürüldüğü kaydedilmiştir (Tayyar ve Üstün, 2009).

PET atığının geri dönüşümünde fiziksel metotlar sınırlıdır ve kimyasal metotlarda ise O, N nükleofilli reaktifler ile PET'in HOCH₂CH₂- grubu ve N nükleofilli yapılarla reaktivitesi oldukça dikkat çekicidir.

PET fiziksel ve kimyasal (Geyer vd., 2016) olarak bertaraf edilmesinin yanı sıra son zamanlarda bakteriyel veya enzimatik (Wei vd, 2019, Papadopoulou vd.2019) olarak da bertaraf edilmesi Literatürlerde yer almıştır.

PET'in kimyasal yöntemlerle bozundurulmasını içeren çalışmalar incelendiğinde; PET'in kimyasal geri dönüşüm işlemleri metanoliz, glikoliz, hidroliz, amonoliz, aminoliz ve diğer yöntemler olmak üzere altı grupta toplamaktadır. Dönüşüme ait çalışmalarda hedefin reaksiyon süresini azaltmak, ılıman koşullarda reaksiyonu gerçekleştirmek ve monomer verimini arttırmak olduğu ve ayrıca katalizörlerin gelişme etkisi vurgulanmaktadır (Al-Sabagh vd., 2016; Geyer vd., 2016).

PET su, su-sodyum hidroksit, titanyum alkoksit, alkoller, glikoller ve hint yağı (castor oil) gibi O nükleofili içeren reaktiflerle tereftalik asit (ya da tuzu) ve ester yapılı oligomerlerine, N nükleofili içeren reaktiflerle ftalamid'e, karşılık gelen amidlerine ve tereftaldihidrazid'e dönüştürülebilmektedir (Geyer vd., 2016).

PET'in hizrazin ile olan bozundurma çalışmalarına bakıldığında; TPDH sentezinin (Zahn ve Pfeifer 1963); Goje vd. (2004) (Yamaye vd., 2002; Soni vd., 2009; Palekar vd., 2010; Parab vd., 2012) çeşitli ileri sentezlerde (Shaker vd., 2005) kullanılmak için yüksek verimle elde edildiği görülmektedir. Atık PET'den elde edilen TPDH'ı (Palekar vd., 2010) ve bis(2-hidroksietil) tereftalat'ı (**BHET**) (Li vd., 2014'a, 2014b) azo boyarmadde diazolan bileşik A olan aromatik aminlerin elde edilmesinde çıkış bileşikleri olarak kullanılmıştır.

Annen vd, (1987) antrakinon boyarmaddelerinin teknik olarak eşdeğer ve daha ekonomik boyarmaddeler ile değiştirilmesi üzerine çalışma yapmışlar ve heterohalkalı azo boyarmaddelere dikkat çekmişlerdir.

Amino uç gruplu birçok azo boyarmaddeleri patentli bileşiklerdir (Wolfrum vd., 1973; Gottschlich vd., 1978).

Hamon vd. (2009) tarafından azo benzen türevlerinin ve azobenzen karbonhidralarının sentezlerine üzerine önemli özet çalışma yapılmıştır.

Zhao vd., (2011) tarafından aromatik azo bileşiklerinin sentezi yükseltgeme ve indirgenme içeren yöntemden farklı olarak amino ve nitro gruplu bileşiklerinden tek basamaklı bir genel ve etkili sentez yöntemiyle gerçekleştirilmiştir.

Benkhaya vd. (2020) tarafından azo boyarmaddelerinin sınıflandırılması, özellikleri, son sentezi ve uygulamaları kapsayan özet çalışma ele alınmış ve azo boyalarının farklı sınıflandırmasını, reaktivite, izomerizasyon ve tatomerizm gibi bazı kimyasal özelliklerine dikkat çekmişler ve ayrıca azo boyalarının bazı yeni sentezlerini ve azo boyarmadde/polimer konjugasyon mekanizmasını özetlemişlerdir.

Çeşitli Pirazollere ait özet çalışmalar Literatürde mevcuttur (Dar ve Shamsuzzaman, 2015).

Bir pirazol türevi olan pirazonlar birçok biyolojik aktivite çeşitliğine sahiptir. Çeşitli önemli kimyasallarında pirazon yapıda olduğu belirtilmiştir (Parajuli vd., 2015).

Bazı 1,3-disübstitüe-5-pirazolon türevleri tromboprotein reseptör aktive edici olarak patentlidir (Miyaji, vd.,2006).

Azo grubu içeren 1-fenil-5-pirazolon türevlerinin biyolojik ve endüstriyel alanda gelişme sağladıkları ifade edilmiştir (Metwally vd., 2012). 1-Fenil-5-pirazolon türevlerinin sentezleri ve biyolojik özellikleri Gupta vd. (2015) tarafından ele alınmıştır.

Çeşitli N-(aril/alkil)-5-pirazolon azo boyarmadde türevlerinin sentezlerine literatürde sıklıkla rastlanmaktadır (Hunger, 2003; Gregory P, 2009; Elgemeie vd., 2001; Chudgar ve Oakes, 2014; Zhao vd, 2020).

N-açıl Pirazolonların sentez çalışmaları incelendiğinde; bunların genellikle N-açıl hidrazitler üzerine gerçekleştirildiği görülmektedir. Bazı N-açıl-pirazolonların sentezi ve çeşitli biyolojik aktive amaçlı sentezleri gerçekleştirilmiştir (Dumitrascu ve Oniscu 2006; Ailawadi vd., 2012; Bassyouni vd., 2012).

Bazı N-açıl-pirazolonlar kondense halkalı tiazino türevlerinin sentezinde (Dwivedi vd., 2008), azo boyarmaddeleri (Mostafa vd., 2013) ve çeşitli shift bazlarının sentezinde (Ibraheem vd., 2018) çıkış bileşikleri olarak kullanılmıştır.

Bazı karboksilik asit, yağ asit türevleri ve hidrazit türevlerinden elde edilen N-açıl pirazolonların biyolojik alan kadar endüstriyel alanda da kullanılabilir oldukları ifade edilmektedir (Ahmad vd., 2014).

Tez çalışmamızdaki kenetlenme bileşeni KB'nin DMT'den ve PET'den elde edilmesine ait bir çalışmanın literatürde olmadığı görülmektedir. p-metoksikarbonil benzhidrazid (A)'in PET'den sentezlenen dimetil tereftalat (DMT) üzerinden gerçekleştirilebilir. Bileşik A'nın ticari satılan DMT ile hidrazinden sentezine ait literatürde bir çalışma vardır (Mnatsakanova and Shvaika, 1969).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar

Tez çalışmasında DMT'den çıkılarak aktif metilen grup içeren kenetlenme bileşeni KB ve KB'nin azo boyarmadde türevleri sentezlenmeye çalışılmıştır. Bu amaçla çıkış maddesi olarak DMT atık PET şişelerden elde edilmiştir ve ayrıca satın alınmıştır. PET parçaları ticari satılmış ve kullanılmış PET şişelerden elde edilmiştir. Atık PET şişeler önce bulaşık deterjanı ile yıkandı, kurutuldu ve yaklaşık 2x2 cm ebadında kesilmiş halde DMT'in sentezlenmesinde kullanıldı. DMT'nin sentezi Literatürde verilen yönteme göre (Sharma vd., 2012) kesilmiş PET parçalarından iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Bileşik A ise Literatürde verilen yönteme göre (Mnatsakanova and Shvaika, 1969) metanol içinde DMT'nin hidrazin hidrat ile etkileştirilmesiyle elde edilmiştir. Metanol, hidrazin hidrat (%80), NaNO₂, derişik HCl çözeltisi (%36), 4-metil morfolin (4MM), tetrahidrofuran (THF), CaO, dimetil sülfoksit (DMSO), Mg(OH)₂, Al₂O₃, NaHCO₃, NaOH SIGMA-ALDRICH firmasından ileri saflaştırma yapılmadan sentezlerde kullanılmıştır.

3.2. Kullanılan Cihazlar

- 1) ¹H ve ¹³C-NMR spektrumları **Bruker Ultrashield 300 MHz** cihazında alınmıştır.
- 2) FT-IR spektrumları **Mattson-1000** spektrofotometresi ile alınmıştır.
- 3) Elde edilen bileşiklerin erime noktaları STVART Melting Point SMP30 cihazında kapiler içinde kaydedilmiştir.

3.3. Hidrotalsit sentezi

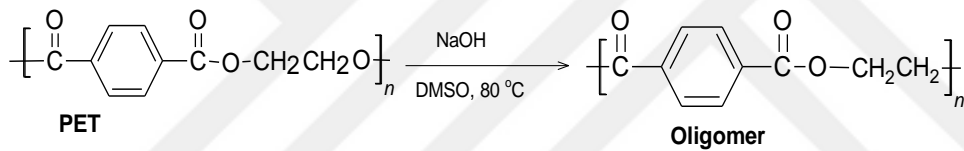
Dibi yuvarlak bir balonda Mg(OH)₂ (2,33 g) ve Al₂O₃ (0,52 g) damıtılmış su (100 mL) içinde süspanse edildi ve karıştırıldı. Sodyum bikarbonat çözeltisi (0,1 N), çözelti pH'ı 9-10'a ulaşana kadar karıştırılarak damla damla ilave edildi. Daha sonra karışım, 80°C'de 3 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Elde edilen beyaz katı ürün süzüldü ve tekrar tekrar damıtılmış su ile yıkandı ve 100 °C fırında 10 saat kurutuldu.

3.4. Dimetil Tereftalat'ın (DMT) Elde Edilmesi

Kesilmiş atık PET parçalarının DMT dönüştürülmesi aşağıda belirtilen iki aşamada gerçekleştirilmiştir (Sharma vd., 2012).

3.4.1. PET'in oligomere dönüştürülmesi

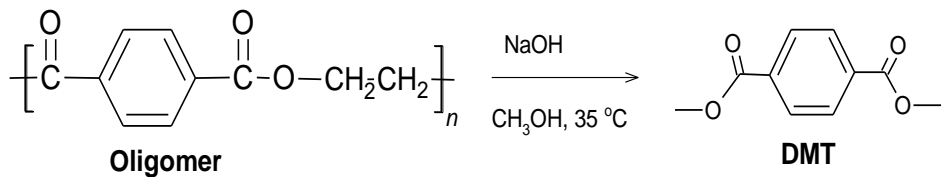
Hidrotalsit (Al: Mg:CO₃) (0,5 g), 20 mL DMSO içeren dibi yuvarlak bir balona kesilmiş atık PET şişe parçaları (5 g) eklendi. Elde edilen karışım 10 dakika geri soğutucu altında (yaklaşık 190 °C) ısıtıldı. Polimer parçaları bozunduğu zaman karışım hidrotalsiti uzaklaştırmak için dekante edildi ve oligomer soğumayla ayrıldı. Oligomer (Şekil 3.1) süzüldü, suyla yıkandı ve kurutuldu.



Şekil 3.1. PET'den oligomer oluşum tepkimesi

3.4.2. Oligomerin dimetil tereftalata (DMT) dönüştürülmesi

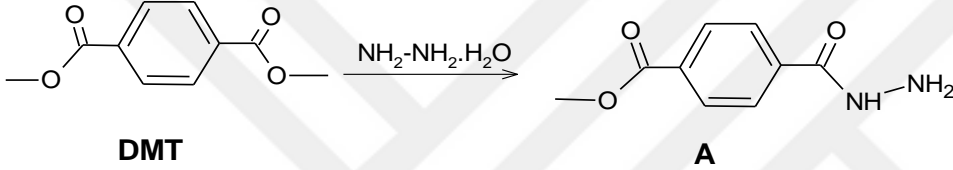
100 mL'lik dibi yuvarlak bir balonda sodyum hidroksit (0.6 g) ve metanol (20 mL) karıştırıldı. Üzerine oligomer (5 g) karıştırılarak eklendi. Karışım 1 saat 35 °C sıcaklıkta karıştırıldı ve sonucunda beyaz DMT (Şekil 3.2) çökeltisi oluştu. Çökelti süzüldü, suyla yıkandı ve kurutuldu. Elde edilen DMT'nin erime noktası satın alınan ile uyum içindedir.



Şekil 3.2. Oligomer'den DMT'nin oluşum tepkimesi

3.5. p-Metoksikarbonil benzhidrazid'in (A) Elde Edilmesi

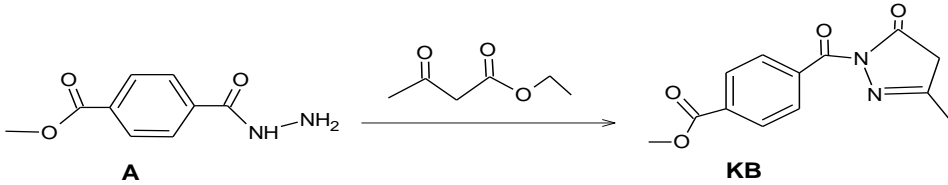
250 mL bir dibi yuvarlak balon içerisinde 13.6 g (0.072 mol) DMT, 150 ml metanol ve 7 ml (0.22 mol) hidrazin hidrat karıştırıldı ve karışım 5 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Soğutulduktan sonra biriken çökelti filtre edildi. Oluşan bileşik A (Şekil 3.3) metanol ve dioksan (1:1) karışımından kristallendirildi. e.n:204 °C (Mnatsakanova ve Shvaika, 1969).



Şekil 3.3. DMT'den p-metoksikarbonil benzhidrazid'in (A) oluşum tepkimesi

3.6. Metil 4-(3-metil-5-okso-4,5-dihidro-1H-pirazol-1-karbonil)benzoat'ın (KB) Elde Edilme Çalışmaları

Bileşik A'nın EAA ile tepkimesinden (Şekil 3.4) KB elde edilmesine yönelik aşağıda değişik ortamlarda sentez denemeleri verilmiştir. Denemelerden bileşik A'nın erime noktasından farklı olanlarda oluşan katıların yapısal analizleri için bazı spektroskopik analizler yapılmıştır.



Şekil 3.4 p-metoksikarbonil benzhidrazid ve EAA'ın tepkimesi

3.6.1. Su İçinde KB'nin Sentez Çalışması

KB'nin sentezi aşağıda belirtilen 300 mL suyu kullanıldığı deneysel çalışmaya göre 200 ve 100 mL su kullanılarak tekrarlanmıştır. Tepkimelerde elde edilen katı bileşikler sırasıyla KB3, KB2 ve KB1 olarak kodlanmış ve yapıları aydınlatılmıştır. KB2 ve KB1'in kimyasal analizlerinin aynı sonuçları verdiğiinden elde edilen bulgular sadece KB1 için verilmiştir.

250 mL dibi yuvarlak balonda 5,00 g (0,026 mol) bileşik A, 6,58 ml (0,052 mol) EAA ve 300 mL su karıştırıldı. Karışım manyetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında 8 saat karıştırılarak kaynatıldı. Karışım soğutulduğunda KB3 kodlu oluşan katı süzüldü, kurutuldu. Katı KB3 etanolde kaynatılıp süzüldü ve kurutuldu.

KB3: FTIR (cm^{-1}): 3326, 3251, 3066, 3029, 2968, 1722, 1637,1614, 1550. $^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm, DMSO- d_6): 10,81 (s, 2H, N-H), 8,13-8,10, 8,06-8,03 (d-d, 8H, ArCH), 3,90 (s, 6H, OCH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (δ =ppm, DMSO- d_6): 166,09 (CO-O), 165,51 (CO-N), 136,96 (ArC-COO), 132,87 (ArC-CON), 129,83 (ArCH-COO), 128,28(ArCH-CON), 52,92 (OCH₃). C₁₈H₁₆N₂O₆ Bulunan (%): C=57,26, H=5,01, N=7,11; Hesaplanan (%): C=60.67, H=4.53, N=7.86. E.n: 265-273 °C (bozunma)

KB1: FTIR (cm^{-1}): 3204-3165, 3024, 2959, 1720, 1678, 1655, 1594, 1568. $^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm, DMSO- d_6): 10,63 (s, N-H), 10,27 (s, N-H), 8,12-7,98 (m, ArCH), 3,90 (s, OCH₃), 3,88 (CH₂). $^{13}\text{C-NMR}$ (δ =ppm, DMSO- d_6): 167,63, 165,65, 165,08, 164,73 (CO), 136,54, 132,44, 129,39, 129,31, 127,93, 127,90 (ArC), 52,46 (OCH₃), 43,68 (CH₂), 17,12 (CH₃).

3.6.2. 4-Metil Morfolin (4MM) İçinde KB'nin Sentez Çalışması

250 mL dibi yuvarlak balonda 5,00 g (0,026 mol) bileşik A, 6,58 ml (0,052 mol) EAA ve 100 mL 4MM karıştırıldı. Karışım manyetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında 8 saat karıştırılarak kaynatıldı. Karışım soğutulduğunda katı oluşmadığı gözlemlendi

3.6.3. Azo Boyarmadde Metil 4-({2-[(2E)-3-okso-2-(fenilhidrazon) butanoil]-hidrazino} karbonil) benzoat'ın (BM1) Sentez Çalışması

250 mL dibi yuvarlak balonda 5,00 g (0,026 mol) bileşik A, 6,58 ml (0,052 mol) EAA ve 100 mL 4MM karıştırıldı. Karışım manyetik karıştırıcı ile geri soğutucu altında 4 saat karıştırılarak kaynatıldı. Karışım soğutulduğunda TPM100 kodlu oluşan katı süzüldü, kurutuldu. Katı BM1 etanolde kaynatılıp süzüldü ve kurutuldu. $^1\text{H-NMR}$ (δ =ppm, DMSO- d_6): 13,62 (s, =N-N-H), 11,06, 11,02, 10,81, 10,63, 10,52, 10,22, 10,08 (s, N-H ve O-H), 8,05, 8,01, 7,54, 7,52, 7,45, 7,44, 7,22, 7,17 (ArCH), 3,45 (s, OCH₃), 2,23 (CH₃). $^{13}\text{C-NMR}$ (δ =ppm, DMSO- d_6): 197,93, 165,36, 164,69, 162,54 (CO), 141, 97 (C=N), 135,28, 134,72, 129,64, 127,84, 127,77, 127,70, 124,81, 115,65 (ArCH), 49,46 (OCH₃), 25,47 (CH₃).

4. BULGULAR

Atık PET'den yeni azo boyarmaddelerin elde edilmesinde öngörülen deneysel çalışmalar bileşik A'nın ve bileşik A'nın azo boyarmaddelerinin sentezlenmesi olarak iki aşama olarak planlanmıştır. Bu çalışmalardan elde edilen bulgular aşağıda verilmiş ve bulgular yorumlanmıştır.

4.1. DMT ve Bileşik A'nın Sentezleri

PET'den DMT ve bileşik A'nın sentezleri Literatürlerde verilen deneysel çalışmalara göre yapılmış ve kimyasal yapıları aydınlatılmıştır. Sentezlenen DMT ve bileşik A'nın fiziksel verileri Literatür değerleri ile uyum içinde oldukları belirlenmiştir ve kimyasal yapıları aydınlatılmamıştır.

4.2. KB'nin Elde Edilme Çalışmaları

Bileşik A'dan KB'nin sentezine ait deneysel çalışmalardan elde edilen katı maddelerin kimyasal yapılarının aydınlatılması için yapılan analizler ve yorumları aşağıda verilmiştir.

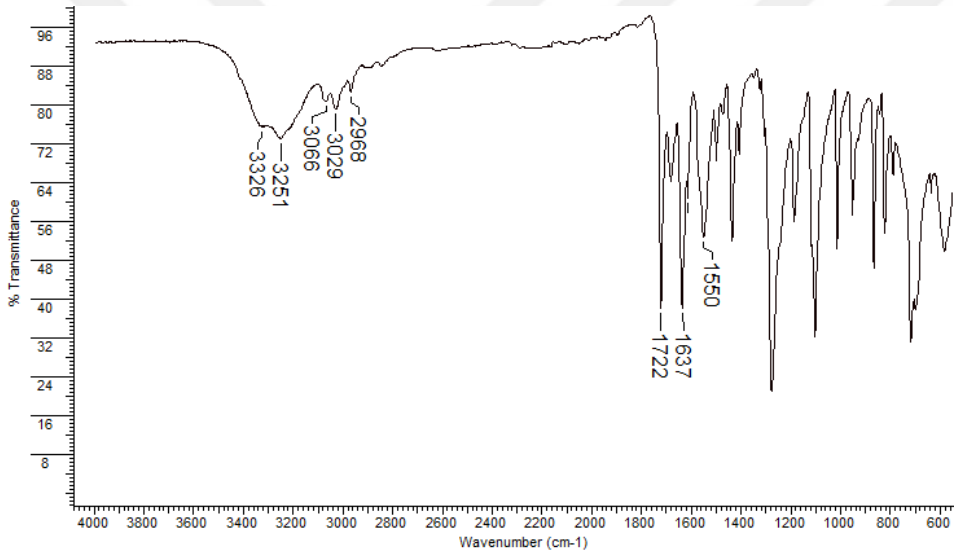
4.2.1 Su İçinde KB'nin Sentezi

Bileşik A'dan KB'nin sentezi su ortamında 100, 200 ve 300 mL kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Denemeler sonunda elde edilen katıların (KB1, KB2 ve KB3) kimyasal yapıları spektroskopik yöntemler kullanılarak aydınlatılmaya çalışılmıştır.

4.2.1.1. KB3'ün Yapısının Aydınlatılması

KB3'ün FTIR spektrumu Şekil 4.1'de görülmektedir. KB'nin kimyasal yapısında bakıldığında bileşik kararlı keto veya enol formunda olabilir. KB'nin fonksiyonel gruplarına ait beklenen olası gerilme bantları keto formu için C=O, CO-N, C=N ve aromatik C=C, enol formu için =COH, C=O, CO-N, C=N ve aromatik ve alifatik C=C gruplarından kaynaklı olmalıdır. Spektrumda 3326 ve 3251 cm^{-1} 'de gözlenen gerilme bantları bileşikteki moleküller arası hidrojen bağlı N-H veya O-H gerilmesine karşılık gelen bantlar olabilir. 3066, 3029 ve 2968 cm^{-1} 'deki bantlar bileşikteki aromatik =C-H ve alifatik C-H gruplarına karşılık gelebilir. 1722, 1637, 1614 ve 1550 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar ise sırasıyla C=O, CO-N, C=N ve

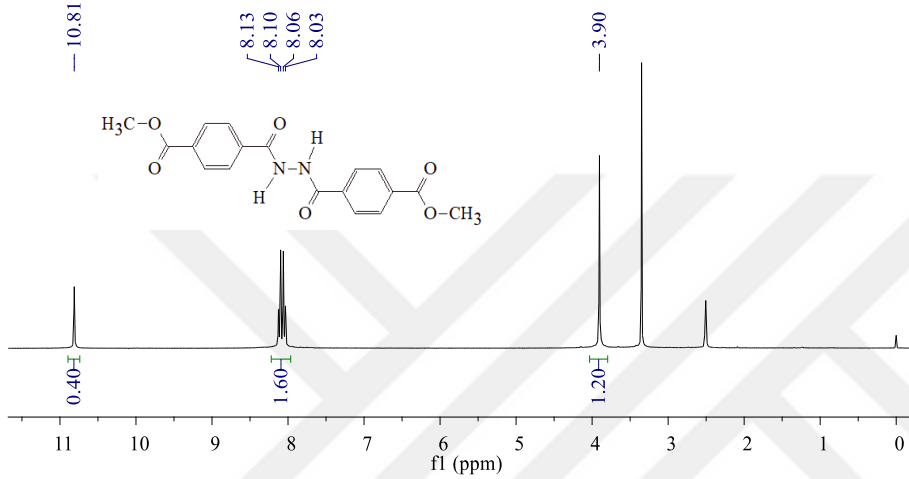
aromatik ve alifatik C=C gruplarından kaynaklı olabilir. 1722 cm⁻¹'deki gerilme ester C=O grubundan kaynaklandığı söylenebilir. Bazı enol formdaki pirazonların =COH grubuna ait gerilme bantları 1600 cm⁻¹ civarında gözlenmektedir. 1722 ve 1637 cm⁻¹'deki bantların varlığı bileşiğin enol yapıda olmadığını göstermektedir. Bu elde edilen gerilme batları KB'nin keto formu için beklenen gruplarının gerilme bantlarını karşılamaktadır. KB3'ün yapısında ester C=O, CO-N, C=N ve aromatik C=C gruplarını bulunduğu söylenebilir.



Şekil 4.1 KB3'ün FTIR spektrumu.

KB3'ün DMSO-*d*₆ içinde alınan ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.2'de görülmektedir. KB kararlı keto veya enol tautomerik formlarında olabilir. KB'nin keto formun için protonlarının beklenen olası sinyaller ArC-H, alifatik C-H ve enol formu için ArC-H, alifatik C-H ve =COH proton sinyalleridir. Spektrum incelendiğinde beklenen sinyaller gibi görülse de inceleme sonucunda KB'nin yapısını açıklayabilecek sinyaller olmadığı anlaşılmaktadır. Spektrumdan KB yapısında beklenen OCH₃ grubuna ait singlet sinyalin var olduğu ancak =C-CH₃ grubuna ait singlet sinyalin olmadığı görülmektedir. Ayrıca spektrumda çıkış bileği olan bileşik A'nın NH-NH₂ gruplarından NH'a karşık gelen sinyalin mevcut olduğu, ancak yaklaşık 4-5 ppm civarında beklenen NH₂ grubuna karşılık gelen sinyalin var olmadığı da görülmektedir. Spektrumdaki 8,13-8,03 arasında ArC-H protonları ait dublet-dublet yarıma şeklinde gözlenen sinyaller ancak bileşikteki benzen halkasının 1 ve 4 konumunda farklı iki grup bağlı olması durumunda gözlenebilir.

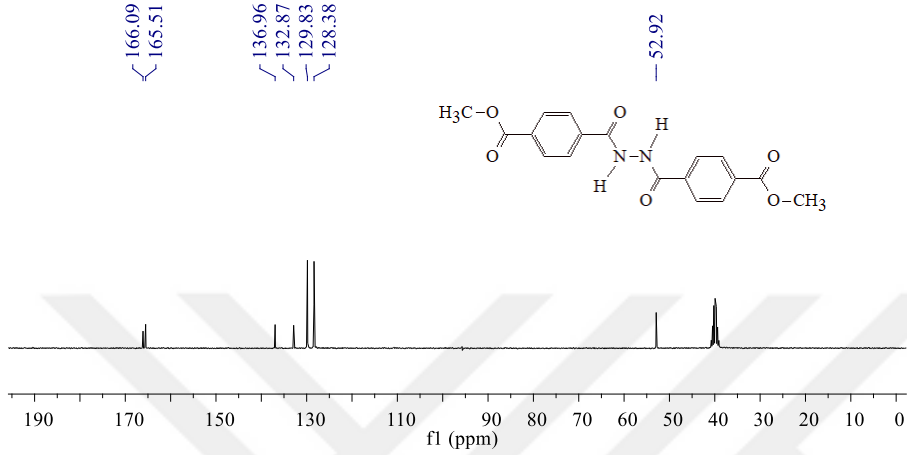
Bu elde edilen tüm sonuçlar hem KB hem de bileşik A yapısı ile uyuşmadığını ve KB3'ün başka bir yapıda olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.2. KB3'ün ¹H-NMR spektrumu (DMSO-*d*₆).

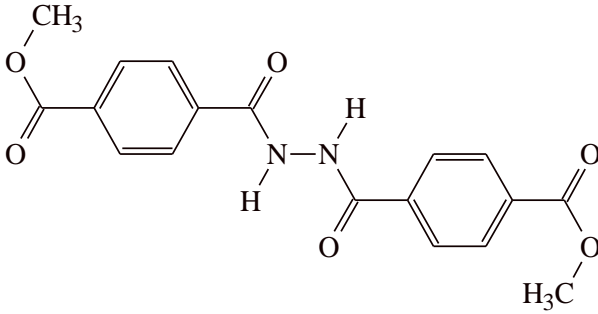
KB3'ün DMSO-*d*₆ içinde alınan ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.3'de görülmektedir. 166,09 ppm'deki sinyal benzen halkasına bağlı CO-O grubu C atomundan, 165,51 halkasına bağlı CO-N grubu C atomundan, 136,96, 132,87 129,83 ve 128,28 ppm'lerdeki sinyaller benzen halkası C atomlarından ve 52,92 ppm'deki sinyal ise OCH₃ grubu C atomundan kaynaklı sinyaller olabilir. KB3'ün ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde C=O, ArCH ve OCH₃ gruplarına ait olabilecek sinyaller gözlenirken KB3'ün ¹H-NMR spektrumunda olduğu gibi =C-CH₃ grubuna ait sinyalin olmadığı görülmektedir.

KB3'ün hem ¹H hem de ¹³C-NMR spektrumları birlikte değerlendirildiğinde KB3'ün kimyasal yapısının hedeflenen kenetlenme bileşeni olan KB uyumlu olmadığı görülmektedir. KB3'ün ¹H ve ¹³C-NMR spektrumlarında =C-CH₃ grubuna ait sinyallerin olmamasını, OCH₃ sinyallerinin olmasını, yapısında farklı üç adet H yedi adet C atomlarına sahip olmasını ve ¹H-NMR spektrumunda ise N-H grubuna ait bir singlet sinyal bulunmasını bileşik A'nın EEA ile değil kendisi arasında tepkimesi sonucu dimerik bir yapıyı oluşturmasıyla açıklanabilir.



Şekil 4.3. KB3'ün ^{13}C -NMR spektrumu ($\text{DMSO-}d_6$).

Sonuç olarak KB3 elde edilen katının alınan tüm spektrumları KB yapısına uymamaktadır ve KB3'ün kimyasal yapısının Şekil 4.4'de gösterilen kimyasal yapıya (C2) sahip olduğu rahatça anlaşılmaktadır.



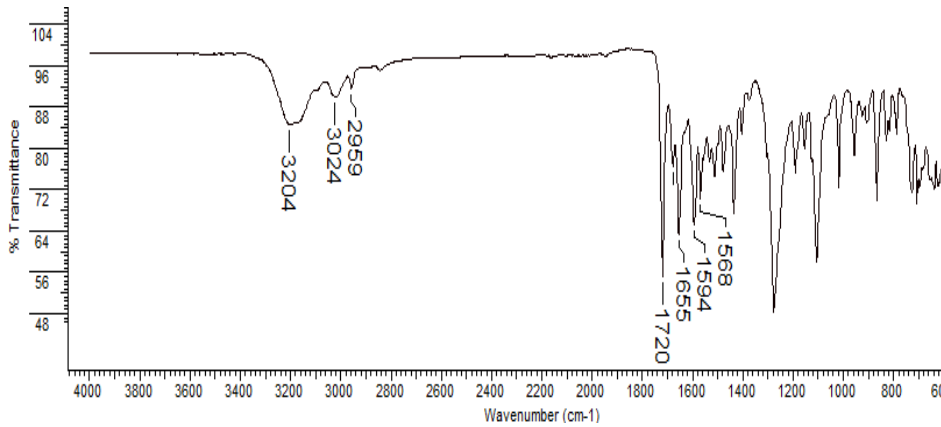
Şekil 4.4. C2'nin (KB3) kimyasal yapısı.

4.2.1.2. KB2 ve KB1'in Yapısının Aydınlatılması

KB sentezinde 200 ve 100 mL su içinde yapılan sentez denemelerinden elde edilen KB2 ve KB1 kodlu katıların spektroskopik verilen aynı olduğundan aşağıda sadece KB1'in spektroskopik verileri yorumlanmıştır.

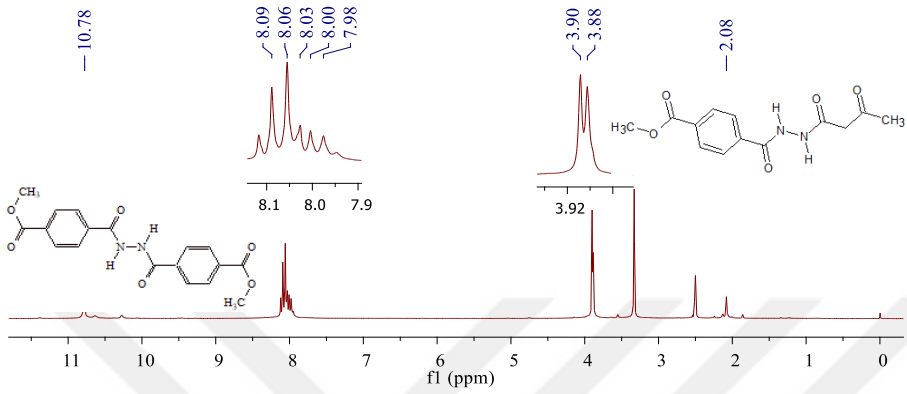
KB1'in FTIR spektrumu Şekil 4.5'de görülmektedir. Spektrumda $3204\text{-}3165\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen gerilme bandı bileşikteki moleküller arası hidrojen bağlı N-H veya O-H gerilmesine karşılık gelen bantlar olabilir. 3024 ve 2959 cm^{-1} 'deki bantlar

bileşikteki aromatik =C-H ve alifatik C-H gruplarına karşılık gelebilir. 1720, 1678, 1655, 1594 ve 1568 cm^{-1} 'de gözlenen bantlar ise sırasıyla C=O, CO-N, C=N ve aromatik ve alifatik C=C gruplarından kaynaklı olabilir. KB1'in FTIR spektrumunda gözlenen gerilme batları KB'nin keto formu için beklenen gruplarının gerilme bantlarını karşılamaktadır. KB1'in yapısında ester C=O, CO-N, C=N ve aromatik C=C gruplarını bulunduğu söylenebilir.



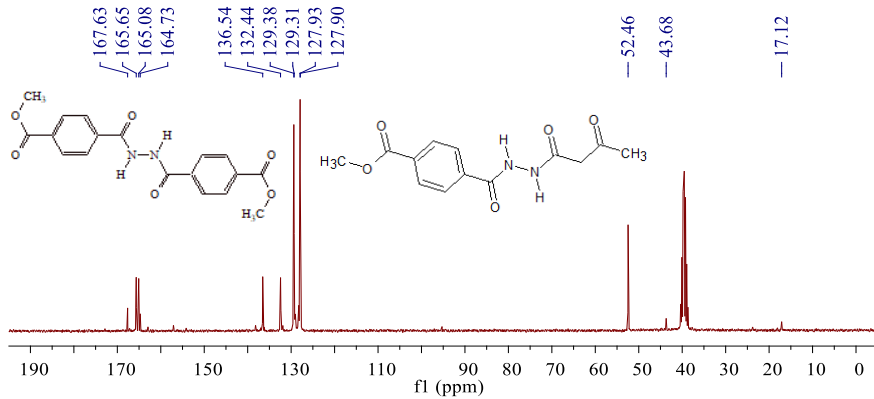
Şekil 4.5. KB1'in FTIR spektrumu.

KB1'in DMSO- d_6 içinde alınan $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.6'da görülmektedir. Spektrum incelendiğinde KB1 katısının bir karışım olduğu, KB3'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen bandların olması ve yanı sıra 3,90 ppm'deki OCH_3 grubunun sinyalinin yanında 3,88 ppm'de ikinci bir sinlet sinyalin varlığından söylenebilir. Spektrumda 10,63 ve 10,27 ppm'de iki singlet sinyaller yapıda kimyasal çevresi farklı olan iki adet N-H grubunun da bulunduğu işaret etmektedir. mevcuttur. Ayrıca spektrumda çıkış bileği olan bileşik A'nın NH-NH_2 grubunun Spektrumda 2,08 ppm'de $=\text{C-CH}_3$ grubuna ait singlet ve 3,88 ppm'de ise $-\text{CO-CH}_2-\text{CO}$ grubuna ait olabilecek singlet NH 'a karşık gelen sinyalin mevcut olduğu, ancak yaklaşık 4-5 ppm civarında beklenen NH_2 grubuna karşık gelen sinyalin var olmadığı da görülmektedir, yani bileşik A'nın NH-NH_2 grubunun değiştiğini göstermektedir. Spektrumdaki 8,12-8,03 ppm arasında ArC-H protonları ait dublet-dublet yarıлма KB3 bileşiginden ve 8,06-7,98 ppm arasındaki sinyaller ise karışımındaki diğer bir maddeden kaynakladığı söylenebilir. Bu elde edilen tüm sonuçlar KB1'in tamamen hem KB hem de bileşik A yapısı ile uyuşmadığını, KB1'in bir karışım olduğu göstermektedir. Karışımın C2 ve bileşik A'dan oluştuğu ihtimali yüksektir.

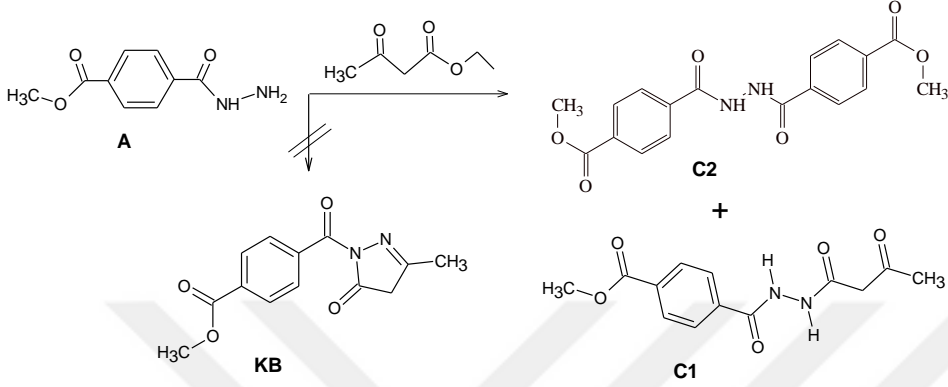


Şekil 4.6. KB1'in ^1H -NMR spektrumu.

Karışımında bileşik A'nın bulunduğu KB1'in hem ^1H -NMR hem de ^{13}C -NMR spektrumları birlikte değerlendirilmesinden anlaşılabilir. Şekil 4.6 ve Şekil 4.7'de görülen spektrumlarda KB3 katısının ^1H ve ^{13}C atomlarının sinyalleri görülmektedir. Bu sinyallerin yanı sıra $=\text{C}-\text{CH}_3$ ve OCH_3 grubu ait olabilecek sinyaller de gözlenmektedir. Ayrıca, spektrumlardan kimyasal çevresi farklı yedi adet H on bir adet C atomu bulunduğu, N-H grubuna ait iki singlet sinyal olduğu ve $\text{C}=\text{N}$ grubunun olmadığı görülmektedir. Bu verilere göre, KB1 karışımının bileşik A'nın EEA arasındaki tepkime sonucu KB'nin halka kapanmasından önceki hali olan Şekil 4.8'de gösterilen C1 bileşiğini içerdiği söylenebilir.



Şekil 4.7. KB1'in ^{13}C -NMR spektrumu.



Şekil 4.8. KB1 karışımının oluşumu.

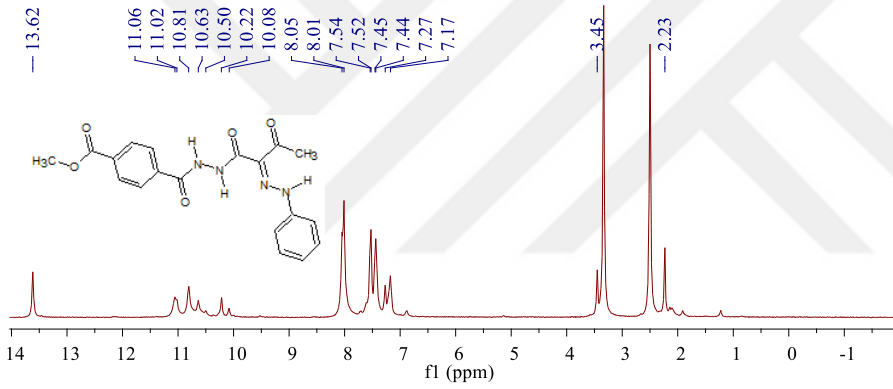
4.2.1.3. Azo Boyarmadde BM1'in Yapısının Aydınlatılması

Bileşik A'nın EAA ve su çözücü ortamında muamele edilmesiyle KB bileşiğini oluşmadığı, bunun yerine çözücü miktarına bağlı olarak dimerleşerek ya C2 ya da C2 ile beraber C1 karışımı oluştuğu görülmüştür. C1 yapısının elde edildiğini KB1 karışımının diazolanmış anilin ile kenetlenmesinden BM1 kodlu azo boyarmaddesini oluşturmasıyla anlaşılabilir. C2 diazolanmış anilin ile kenetlenme ürünü vermeyecektir.

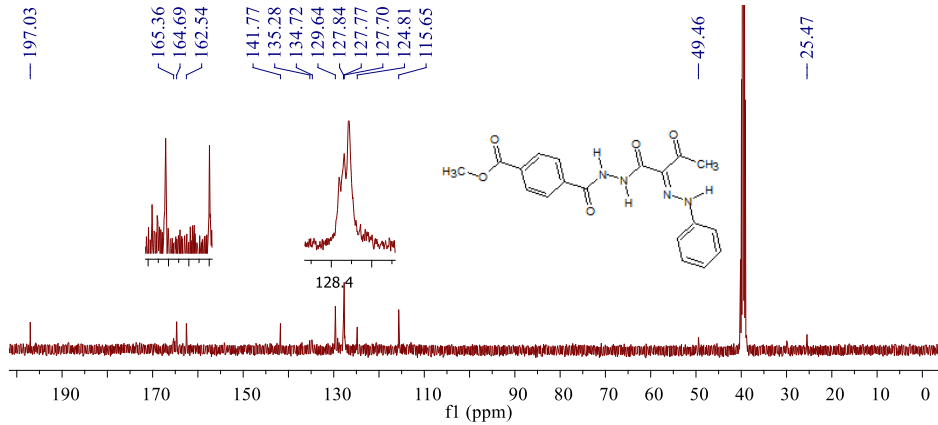
Şekil 4.9'da azo boyarmadde BM1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu görülmektedir. BM1'in oluştuğuna dair önemli bir kanıt spektrumda 13,62 ppm'de gözlenen tekli sinyaldir. Bu sinyal yapıdaki bir hidrazon grubu ($\text{HN-N}=\text{C}$) NH protonundan kaynaklanabilir. C1'in $-\text{OCH}_3$ grubuna ait sinyal 3,45 ve COCH_3 grubuna ait 2.08 ppm'deki tekli sinyallerin sırasıyla 3.90 ve 2,23 ppm'e kaymış oldukları görülmektedir. Diğer bir kanıt ise spektrumda 11,06-10,08 ppm'de gözlenen sinyaldir. Bu sinyaller olası keto ve enol tautomerik yapıların iki N-H ve OH gruplarından kaynaklanabilir. Spektrumda iki ayrı aromatik C-H protonlarına ait sinyaller ayrı ayrı gözlenmektedir. Önemli son kanıt ise bileşik A'nın 3.88 ppm'de CH_2 grubuna ait sinyalin spektrumda gözlenmemesidir. Bu gözlem yapıda $\text{C}=\text{N}$ grubunun olabileceğine ve hidrazon formunun varlığına işaret etmektedir. Sonuç olarak elde edilen tüm veriler C1'in diazolanmış anilin ile beklenen kenetlenme ürünü olan BM1'in yapısının oluştuğunu göstermektedir.

Şekil 4.10'da BM1'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu görülmektedir. Spektrumda beklenen 15 adet farklı C atomlarına ait sinyal mevcutken dört adet $\text{C}=\text{O}$ gruplarına ait C

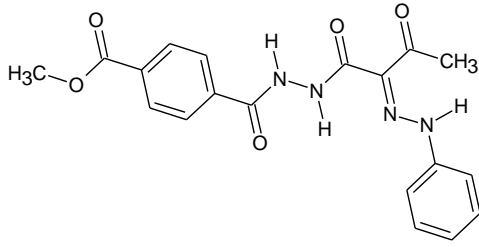
atomlarının sinyalleri sırasıyla 197,03, 165,36, 164,69 ve 162,54 ppm'de gözlenmektedir. Spektrumda 141,77 ppm'de gözlenen sinyalin (çıkış bileşiklerinde yoktur) BM1'in keto formunda var olabilecek bir C=N grubu C atomuna ait olduğu bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ verilerine dayanarak söylenebilir. Yapısında bulunan iki benzen halkalarının sekiz adet aromatik halka C atomlarının sinyalleri 135,28-115,65 ppm aralığında ve OCH_3 ve CO-CH_3 gruplarının C atomlarına ait sinyaller 49,46 ve 25,47 ppm'de görülmektedir. Sonuç olarak elde edilen tüm NMR verileri BM1'in Şekil 4.11'de gösterilen yapısını doğrulamaktadır. Bu da KB1 karışımında C1'in varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 4.9. Azo boyarmadde BM1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.



Şekil 4.10. Azo boyarmadde BM1'in $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.



Şekil 4.11. Azo boyarmadde BM1'in kimyasal yapısı.

4.2.2. 4MM İçinde KB'nin Sentezi

Bileşik A'nın su ortamından EAA ile C2'nin kısmen oluştuğu KB'nin oluşmadığı görülmüştür. Esterlerin aminlerle amidleşme tepkimelerinde ve hidrazitlerden pirazolonların sentez tepkimelerinde üçüncül amin olarak trietil amin varlığında gerçekleştirildiği bilinmektedir. Buradan hareketle bileşik A'dan KB'nin sentezi üçüncül amin yapıdaki 4MM çözücü ortamında denenmiştir. Bileşik A'nın 4MM ortamından EAA ile tepkime denemesi sonucunda renkli çözelti oluştuğu ve katı bir maddenin oluşmadığı gözlenmiştir. Bu renklenme EAA'nın kendisi arasında aldol tipi bir kondenzasyon tepkimesi sonucunda oluşabilir. Bu gözlem ve katı bir madde oluşmaması KB'nin oluşmadığını göstermektedir.

5. SONUÇ

Azo boyarmaddelerinde kenetlenme bileşenleri sınırlı sayıdadır. Buradan hareketle tez çalışmasında öncelikle kenetleme bileşeni sayısını artırmak için yeni kenetlenme bileşeni olarak aktif kenetlenme bileşeni olan metil 4-(3-metil-5-okso-4,5-dihydro-1H-pirazol-1-karbonil)benzoat'ın (KB) elde edilmesi ve bu bileşen üzerinden de çeşitli azo boyarmaddelerinin ABM elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçlar aşağıda verilmiştir.

Çıkış bileşiği DMT satın alınmış ve aynı zamanda Literatüre göre PET'den de elde edilmiştir. Sentezlenen ve satın alınan DMT ile benzer sonuçlara ulaşılmıştır. DMT'den çıkılarak sırasıyla bileşik A ve KB sentezlenmeye çalışılmıştır. DMT Literatürde verilen yöntemle göre makul bir verimle PET'den iki aşamada elde edilmiştir. Bu yönüyle PET sentezinin çıkış bileşiği olan DMT'ye olan endüstriyel ihtiyacı kullanılmış PET şişe gibi materyallerin geri dönüşümü karşılayabilir.

Bileşik A'nın Literatürde sentez verimi düşük sayılabilir. Verim artışı için bazı çalışmalar gerçekleştirildi. Ancak verim değerinde bir artış sağlanamamıştır ve bileşik A'nın yüksek verimle elde edilebilmesi gereklidir.

KB'nin sentezi bileşik A'nın EAA ile tepkimesinde su ve 4MM ortamlarında denenmiştir. Bileşik A aşırı su ortamında EAA ile tepkimeye girmeyerek dimeri olan C2 bileşiğini oluşturması ve az su kullanıldığında ise KB1 karışımını (C2+C1) oluşturması yüzünden bileşik A'dan hedef bileşiğimiz KB su ortamında ve 4MM ortamında da elde edilememiştir. Bundan dolayı KB'nin azo boyarmaddeleri ABM sentezlenememiştir. Yöntem olarak ele aldığımız tepkimede C1 yapısının ortamda oluşması ve doğrudan KB yapısına dönüşmesi öngörüldüğünden dolayı C1 yapısı üzerinde durulmamıştır. Tepkime ortamında C1'in oluştuğunu kanıtlamak için C1'in bir azo boyarmaddesi olan türevi BM1 elde edilmiş ve yapısı spektroskopik olarak aydınlatılmıştır.

Metil 4-[2-(3-oksobütanoil) hidrazinkarbonil] benzoat (C1), hedef bileşiğimiz aktif metilen grubu içeren kenetlenme bileşeni olan metil 4-(3-metil-5-okso-4,5-dihydro-1H-pirazol-1-karbonil)benzoat'ın (KB) pirazolon halkasının kapanmamış halidir ve asetil aseton azo boyarmaddelerin (örneğin BM1 gibi) aktif metilen grup içeren bir kenetlenme bileşeni yapısındadır. Sentez çalışmasında tepkime ortamında aktif metilen grup içeren bir kenetlenme bileşeni olan KB'nin

oluşmadığı, tepkime ortamında C1'in oluştuğu ve C1'in de KB'ye dönüşmediği anlaşılmıştır. Doğrudan KB'nin sentezi gerçekleştirilemediği için KB'nin C1 üzerinden doğrudan yeni bir sentez yönteminin geliştirilmesi gereklidir ve burada C1'in sentez veriminin artırılması da gerekmektedir. p-Metoksi karbonilbenzhydrazid (A) yeni asetil aseton azo boyarmaddelerinin (BM'nin çeşitli türevleri) sentezinde çıkış bileşiği olarak kullanılarak aktif metilen grubu içeren kenetlenme bileşeni olan C1 için yeni sentez yöntemi geliştirilebilirse, PET'den aktif metilen grubu içeren kenetlenme bileşeni olan C1'den çeşitli BM1 yapısına benzer azo boyarmaddelerinin sentezleri mümkün olacaktır. Bu BM1 yapısına benzer boyarmaddelerin ışık, çözücü, asit-baz gibi bazı önemli haslık özelliklerinde (bilinen asetil aseton ve 1-fenil-3-metil-5-pirazolon azo boyar maddelerinin haslık özelliklerine göre) daha iyi sonuç alınması olasıdır.

KAYNAKLAR

Adams, C. J., Earle, M. J., Seddon, K. R. 2000. Catalytic cracking reactions of polyethylene to light alkanes in ionic liquids. **Green Chemistry**, 2: 21–24.

Ahmad, A., Varshney, H., Rauf, A., Husain, F. M., Ahmad, I. 2014. Journal of King Saud University Science. Synthesis, biological screening of novel long chain derivatives of 1,3-disubstituted-1H-pyrazol-5(4H)-one and 2-substituted-3H-1,4-phthalazin-1,4-dione: **Structure-activity relationship studies**, 26:, 290–299.

Ailawadi, S. J., Yadav, M., Pathak, D. 2011. Synthesis and characterization of some substituted pyrazoles as analgesics and anti inflammatory agents. **Der pharma chemica**, 3(1): 215-222.

Al-Sabagh, A.M., Yehia, F.Z., Eshaq, Gh., Rabie, A.M., El-Metwally, A.E. 2016. Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Petroleum Research Institute**, 25:53-64.

Annen,O., Egli, R., Hasler, R., Henzi, B., Jakob, H., Matzinger, P. 1987. Replacement of disperse anthraquinonedyes. **Coloration technology**, 17(1): 72-85.

Awaja, F., Pavel, D. 2005. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, 41:1453-1477.

Bachman, G. B., Michalowicz, W. 1958. Nitration Studies. X. Reaction of Dinitrogen Tetroxide with Hydrazides and Isocyanates. **J. Org. Chem.**, 23, 1800-802.

Bartolome, L., Imran, M., Cho, B.G., Al-Masry, W.A., Kim, D.H. 2012. Recent Developments in the Chemical Recycling of PET”, in “**Material Recycling – Trends and Perspectives**”, D. S. Achilias (Ed.), **InTech**, Rijeka, Croatia, , 65-84.

Bassyounia, F. A., Abdel, Alla, A. S., Haggag, W. M., Mahmoud, M., Sarhand, M. M.A., Mohamed, Abdel-Rehim. 2012. Synthesis of triazole, pyrazole, oxadiazine, oxadiazole, and sugar hydrazone-5-nitroindolin-2-one derivatives: part I, **Egyptian Pharmaceutical Journal**, 11(2), 129-135.

Başer, İ., İnanıcı, Y. 1990. Azo boyarmaddeleri. **Boyarmadde kimyası**, Marmara Üniversitesi Teknik Eğitim Fakültesi Tekstil Eğitimi Bölümü, pp.55-65, İstanbul.

Beneš, H., Slabá, J., Walterová, Z., Rais, D. 2013. Recycling of waste poly (ethylene terephthalate) with castor oil using microwave heating. **Polymer Degradation and Stability**, 98: 2232–2243.

Benkhaya, S., M'rabet, S., El Harfi, A., 2020. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. **Heliyon**, 6, e03271.

Christie, R. 2001. Azo dyes and pigments. Colour chemistry. (Franks, F.) **Royal society of chemistry**, pp.49-58, Cambridge.

Casas, J. S., Garcia-Tasende, M. S., Sanchez, A., Sordo, J., Touceda, A. 2007. Coordination modes of 5-pyrazolones: A solid-state overview. **Coordination Chemistry Reviews** 251: 1561–1589.

Chudgar, R. J., Oakes, J. 2014. Dyes, Azo, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology John Wiley & Sons.

Dar, A. R., Shamsuzzaman. 2015. A Concise Review on the Synthesis of Pyrazole Heterocycles. **J. Nucl. Med. Radiat. Ther.**, 6(4), 5.

Donelli I., Freddi G., Nierstrasz V. A., Taddei P. 2010. Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase. **Polymer Degradation and Stability**, 95: 1542–1550.

Dumitrascu, Oniscu, C., 2006. New 1-amidosulphonyl- phenoxyacetyl- 3-methyl-pyrazolin-5-one derivatives. **Roumanian biotechnological letters** 11,3, 2767-2772.

Elgemeie, G. H., Helal, M. H., El-Sayed, H. M. 2001. Recent trends in synthesis and application of nitrogen heterocyclic azo dyes. **Pigment & Resin Technology** 30(4). pp. 210-228.

Ertan, N., Eydurhan, F. 1995. The synthesis of some hetarylazopyridone dyes and solvent effects on their absorption spectra. **Dyes and Pigments**, 27: 313-320.

Geyer, B., Rohner, S., Lorenz, G., Kandelbauer, A. 2014. Designing oligomeric ethylene terephthalate building blocks by chemical recycling of polyethylene terephthalate. **Journal of Applied Polymer Science**, 131: 39786/1–39786/12.

Goje, A.S., Thakur, S.A., Diware, V.R., Chauhan, Y.P., Mishra, S. 2004. Aminolysis of poly (ethylene terephthalate) waste for recovery of value added comonomeric product. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, 43: 407-426.

Gordon, P. F, Gregory, P. 1983. Organic Chemistry in Colour, **Springer Verlag**, pp.322, Berlin, Heidelberg, New York.

Gottschlich, A., Leverenz, K. 1978. Phenylazo Orthocyno Phenylazo or Orthocyno Phenylazo Phenylazo Containing Dyestuffs. 4,105,655.

Gregory, P. 2009. Dyes and Dye Intermediates. **Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 9: 238-300.

Gupta, P., Gupta, J. K., Halve, A. K. 2015. Synthesis and biological significance of pyrazolones: a review. **IJPSR**, 6(6): 2291-2310.

Hamon, F., Djedaini-Pilard, F., Barbot, F. Len, C. 2009. Azobenzenes-synthesis and carbohydrate applications. **Tetrahedron**, 65: 10105–10123.

Hoang, C.N., Dang, Y.H. 2013. Aminolysis of poly(ethylene terephthalate) waste with ethylenediamine and characterization of α,ω -diamine products. **Polymer Degradation and Stability**, 98: 697-708.

Huang, Y.C., Fang, G. M., Liu, L. 2016. Chemical synthesis of proteins using hydrazide intermediates. **National Science Review**, 3: 107–116.

Hunger, K. 2003. Azo chromophore. Industrial Dyes: Chemistry, properties, applications, **Wiley-VCH**, pp.29-35, Germany.

Kagima, N., Tsurushima, M. 1997. **Chem abstr.** Jpn Kokai Tokkyo Koho, Japan 09, 176, 104 [97,176,104], 127, 121571m.

Kawai, F., Oda, M., Tamashiro, T., Waku, T., Tanaka, N., Yamamoto, M., Mizushima, H., Miyakawa, T., Tanokura, M. 2014. A novel Ca^{2+} -activated,

thermostabilized polyesterase capable of hydrolyzing polyethylene terephthalate from *saccharomonospora viridis* AHK190. **Applied Microbiology and Biotechnology**, 98: 10053–10064.

Khan, M.S., Siddiqui, S.P Tarannum, N. 2017. A systematic review on the synthesis and biological activity of hydrazide derivatives, *Hygeia*. **J.D.Med.** 9(1): 165-61-79.

Kržan, A. 1999: Poly (ethylene terephthalate) glycolysis under microwave irradiation. **Polymers for Advanced Technologies**, 10: 603–606.

Li, M., Huang, Y., Yu, T., Chen, S., Ju, A., Ge, M. 2014a. Chemical recycling of waste poly(ethylene terephthalate) fibers into azo dyestuffs. **Royal Society of Chemistry**, 4: 46476-46840.

Li, M.J., Huang, Y.H., Ju, A, Q., Yu, T.S., Ge, M.Q. 2014b. Synthesis and characterization of azo dyestuff based on bis(2-hydroxyethyl) terephthalate derived from depolymerized waste poly(ethylene terephthalate) fibers. **Chinese Chemical Letters**, 25: 1550-1554.

Metwally, M.A, Bondock, S. A., El-Desouky, S.I., Abdou, M.M. 2012. Pyrazol-5-ones: Tautomerism, Synthesis and Reactions. **International Journal of Modern Organic Chemistry**, 1(1): 19-54.

Miyaji, K., Ishiwata, N., Nakamura, T. 2006. **Pyrazolone compounds and thrombopoietin receptor activator**. US Patent, US20060069140A1

Mnatsakanova, T. R., Shvaika, O. P. 1969. Studies in the field of oxadiazole derivatives III. Preparation and Properties of Some Substituted 1, 3, 4-Oxadiazoles. **Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii**, 5(2): 212-214.

Montalbetti, C. A. G. N., Falque, V. 2005. **Amide bond formation and peptide coupling** **Tetrahedron**, 61: 10827–10852.

Mostafa, M. S., Abd, El-Salam, N. M., Alothman, O.Y. 2013. Synthesis and Microbial Activity of Novel 3-Methyl-2-pyrazolin-5-one derivatives, **Journal of Chemistry**, Article ID: 183130, 1-7.

Mueller, R.J. 2006. Biological degradation of synthetic poly-esters—Enzymes as potential catalysts for polyester recycling. **Process Biochemistry**, 41: 2124–2128.

Narang, R., Narasimhan B., Sharma S. 2012. A Review on Biological Activities and Chemical Synthesis of Hydrazone Derivatives, **Current Medicinal Chemistry**, 19: 569-612.

Oliveira, C. S., Lira, B. F., Barbosa-Filho, J. M., Lorenzo, J. G. F., Athayde-Filho, P. F. 2012. Synthetic Approaches and Pharmacological Activity of 1,3,4-Oxadiazoles: A Review of the Literature from 2000–2012. **Molecules**, 17: 10192-10231.

Padmini, K., P. Preethi Jaya, Divya, M., Rohini, P., Lohita, M., Swetha, K., Kaladar, P. 2013. A Review on Biological Importance of Hydrazones. **International Journal of Pharma Research & Review**, August, 2(8):43-58.

Palekar, V. S., Pingale, N. D., Shukla, S. R. 2010. Synthesis, spectral properties and application of novel disazo disperse dyes derived from polyester waste. **Coloration Technology**, 126: 86-91.

Papadopoulou, A., Hecht, K., Buller, R. 2019. Enzymatic PET Degradation. **Chimia**, 73: 743–749.

Parab, Y.S., Pingale, N.D., Shukla, S.R. 2012. Aminolytic depolymerization of poly (ethylene terephthalate) bottle waste by conventional and microwave irradiation heating. **Journal of Applied Polymer Science**, 125: 1103-1107.

Parajuli, R., Banerjee, J., Khanal, H. 2015. Synthesis of some pyrazolone derivatives and evaluation of its antibacterial and cytotoxic activity. **Oriental journal of chemistry**, 31(4): 2099-2106.

Ragavan, R. V., Kumar, K. M., Vijayakumar, V., Sarveswari, S., Ramaiah, S., Anbarasu, A., Karthikeyan, S., Giridharan, P., Kumari, N. S. 2013. β -Keto esters from ketones and ethylchloroformate: a rapid, general, efficient synthesis of pyrazolones and their antimicrobial, in silico and in vitro cytotoxicity studies. **Organic and Medicinal Chemistry Letters**, 3(1), 6.

Rajapakse, H. A., Zhu, H., Young, M. B., Mott, B. T., 2006. A mild and efficient one pot synthesis of 1,3,4-oxadiazoles from carboxylic acids and acyl hydrazides. **Tetrahedron Letters**, 47(28): 4827-4830.

Savran, S. 2019. **Polietilen tereftalat (pet)'dan açıl pirazon azo boyarmaddelerin sentezi**. Aydın adnan menderes üniversitesi fen bilimleri enstitüsü.

Schwander, H. 1981. Heterocyclic azo coupling components. **Dyes and pigments**, 3: 133-160.

Sharma, V., Parashar, P., Srivastava, P., Kumar, S., Agarwal, D. D., Richharia, N. 2012. Recycling of waste pet-bottles using dimethyl sulfoxide and hydrotalcite catalyst. **J. Appl. Polym. Sci**, 1513-1519.

Shaker, R. M., Mahmoud, A. F., Abdel-Latif, F. F. 2005. Synthesis and biological activities of novel 1,4-bridged bis-1,2,4-triazoles, bis-1,3,4-thiadiazoles oxadiazoles. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon*, 180:397-406.

Soni, R.K., Dutt, K., Jain, A., Soam, S., Sing, S. 2009. A novel route of synthesis, characterization of terephthalic dihydrazide from polyethylene terephthalate waste and it's application in PVC compounding as plasticizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 113: 1090-1096.

Tayyar, A.E., Üstün, S. 2010. Geri kazanılmış PET'in kullanımı. **Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi**, 1: 53-62.

Tokiwa, Y., Suzuki, T. 1977. Hydrolysis of polyesters by lipases. **Nature**, 270: 76-78.

Wang, H., Li, Z., Liu, Y., Zhang, X., Zhang, S. 2009. Degradation of poly(ethylene terephthalate) using ionic liquids. **Green Chemistry**, 11: 1568-1575.

Waring, D.R., Hallas, G. 1990. **The chemistry and application of dyes**. New York: Plenum.

Wei, R., Breite, D., Song, C., Gräsing, D., Ploss, T., Hille, P., Schwerdtfeger, R., Matsysik, J., Schulze, A., Zimmermann, W. 2019. **Biocatalytic Degradation Efficiency of Postconsumer Polyethylene Terephthalate Packaging Determined by Their Polymer Microstructures** *Adv. Sci.*, 6, 1900491.

Wolfrum, G., Neefly, R., Kruckenberg, W. 1973. **Continuous Dyeing of Polyester Fibres With Azo Dyestuffs Soluble in Water-immiscible Halogenated Hydrocarbons**. Germany 3,775,049.

Yamaye, M., Hashime, T., Yamamoto, K., Kosugi, Y., Cho, N., Ichiki, T., Kito, T. 2002. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). 2. Preparation of terephthalohydroxamic acid and terephthalohydrazide. **Ind. Eng. Chem. Res.**, 41: 3993-3998.

Zahn, H., Pfeifer, H. 1963. Aminolysis of polyethylene terephthalate. **Polymer**, 4: 429-432.

Zhang, Q. Zhang, S. Liu, X. Zhang, J. Xu, L. Wang, Y. 2002. A new method for the synthesis of dry diazonium nitrates in nonaqueous condition. **Indian Journal of Chemistry**, 41: 1531-1534.

Zhang, J., Wang, X., Gong, J., Gu, Z. 2004. A study on the bio-degradability of polyethylene terephthalate fiber and diethylene glycol terephthalate. **Journal of Applied Polymer Science**, 93: 1089-1096.

Zhao, R., Tan, C., Xie, Y., Gao, C., Liu, H., Jiang, Y. 2011. One step synthesis of azo compounds from nitroaromatics and anilines. **Tetrahedron Letters**, 52: 3805-3809

Zhao, Z., Dai, X., Li, C., Wang, X., Tian, J., Feng, Y., Xie, J., Ma, C., Nie, Z., Fan, P., Qian, M., He, X., Wu, S., Zhang, Y., Zheng, X. 2020. Pyrazolone structural motif in medicinal chemistry: Retrospect and prospect. **European Journal of Medicinal Chemistry** 186, 111893

Zefeng, Dai, X., Li, C., Wang, X., Tian, J., Feng, Y., Xie, J., Ma, C., Nie, Z., Fan, P., Qian, M., He, X., Wu, S., Zhang, Y., Zheng, X. 2020. Pyrazolone structural

motif in medicinal chemistry: Retrospect and prospect. **European Journal of Medicinal Chemistry**, 186: 111893.

Zollinger, H. 1955. Kinetische wasserstoffisotopeneffekte und allgemeine basenkatalyse der azokupplung. Zur kenntnis der kupplungsreaktion, 9. Mitteilung. **Helvetica Chimica Acta**, 38: 1597-1616.

Zollinger, H. 1991. Azo dyes and pigments. Dr. Christina Dyllick-Brenzinger, **VCH**, pp. 109-126, Weinheim, New York.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mutlu Çelikez

Doğum Yeri Ve Tarihi: Söke/ 16.01.1991

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi : Adnan Menderes Üniversitesi

Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

A) Bildiriler

-

-

-

İLETİŞİM

E-Posta Adresi : mutlu.celikez@hotmail.com

Tarih :08/01/2021