

Proje Ana Alanı : KİMYA

Proje Tematik Alanı : MALZEME VE NANOTEKNOLOJİ

Proje Adı (Başlığı) : ATIK PLASTİKLERDEN 5-AMİNO-2,3-DİHİDROFTALAZİN-1,4-DİON SENTEZİ

ÖZET

Lüminesans tepkimeler birçok alanda kullanılmaktadır. Luminol(5-Amino-2,3-dihidroftalazin-1,4-dion)'de en çok tercih edilen maddelerden bir tanesidir. Lüminesans çeşitleri ve doğadaki uygulamaları araştırılmıştır. Ülkemizde de adli bilimlerde kullanılmakta olan luminol, 3-nitroftalik asitten elde edilir. 3-nitroftalik asit molekülü üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda ftalik anhidritten sentezlenebileceği görülmüştür. Ftalik anhidrit yurt dışından temin edilen bir maddedir. Ftalik anhidrit elde edilmesinde çalışmamız Türkiye'de geri dönüşüm adına öncü bir yapıya sahiptir. Bu madde plastikleştirici olarak kullanılmaktadır. Amacımız ftalik bazlı atık plastiklerden elde edeceğimiz ftalik anhidriti başlangıç maddesi olarak kullanıp birçok uygulama alanı olan ve kemilüminesans madde olan luminolü sentezlemektir. Araştırmalarımız kontrollü deneylerle gerçekleştirilmiş ve tüm güvenlik önlemleri alınmıştır. Ftalik bazlı plastikler Soxhlet ekstaksiyon yöntemiyle çözücü olarak izopropanol kullanılarak özütlenmiş ve elde edilen dietilhekzil ftalat hidroliz ve yükseltgenme reaksiyonlarıyla ftalik anhidrite dönüştürülmüştür. Ftalik anhidrit süblimleştirilerek saflaştırılmıştır. Elde edilen ftalik anhidrit nitrolanarak, luminol sentezi için kullanılan 3-nitroftalik asite dönüştürülmüştür. Nitrolama tepkimesi için nitrik asit ve sülfürik asit saflaştırılmıştır, çıkan NO₂ gazından dolayı tepkime çeker ocakta yapılmıştır. 3-Nitroftalik asit çeker ocak içerisinde hidrazin ile reaksiyona sokulmuş ve luminol sentezlenmiştir. Ftalik bazlı plastiklerden elde edilen ftalik anhidritin verimi ilk önce %2 olarak tespit edilmiş, verimi arttırmak için değişik plastik çeşitleri üzerinde deneyler yapılmıştır. Verim %5'e kadar çıkarılabilmektedir. Elde edilen luminol kemilüminesans bir maddedir. Luminol ile ışık veren reaksiyon gerçekleştirilmiş ve karanlık ortamda ışık gözlemlenmiştir. Bu işlem Bohr'un teorisinde bahsettiği uyarılmış elektronların temel hallerine dönmeleriyle birlikte açığa çıkarttıkları enerjinin bir ürünüdür. Daha önce gönderdiğimiz ve bölge finalinde sergilenen projedeki eksiklikler tamamlanmış, gereksiz detaylar en aza indirgenmiş, bazı mekanizmalar değiştirilmiş ve deneyler yapılırken çekilen fotoğraflar eklenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Luminol, Ftalik anhidrit, Lüminesans, Atık Plastik, Geri dönüşüm

1. GİRİŞ

1.1. Lüminesansın Özellikleri ve Çeşitleri

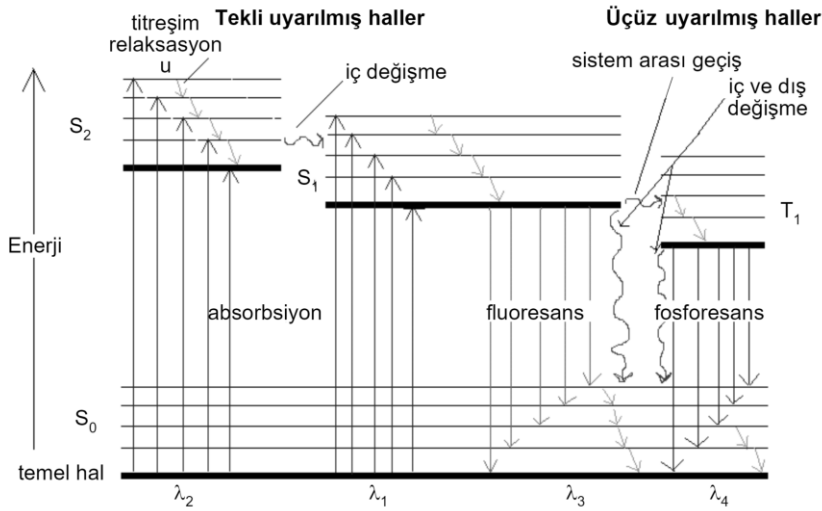
Lüminesans terimi, elektronik olarak uyarılmış türlerin yaptığı her türlü ışık emisyonuna verilen ad olup, floresans ve fosforesans (ışık absorpsiyonunu elektronik uyarmanın takip ettiği emisyonlar), kemilüminesans, elektronlarla çarpışma sonunda meydana gelen

lümİnesans (gaz boşalım tüpleri veya TV ekranlarında olduğu gibi), vb. prosesler dahildir.

([Levine, Ira N., \(2015\)](#))

1.1.1. Floresans ve Fosforesans

Floresans aynı spin kuantum sayılarına sahip durumlar arasındaki bir geçiş sırasında bir fotonun yayılmasıdır. Fosforesans farklı spin kuantum sayılarına sahip durumlar arasındaki bir geçiş sırasında bir fotonun yayılmasıdır. Floresans ve fosforesans genellikle az gözlenir. Moleküller çoğunlukla uyarılmış durumdan ışımasız geçişle temel durumuna döner. (Şekil-1) Floresansın ömrü 10^{-8} ile 10^{-4} s arasındadır. Fosforesansın ömrü ise daha uzundur (10^{-4} - 10^2 s) çünkü fosforesans çok da olası olmayan bir olay olup, spin kuantum sayılarında bir değişim (eşleşmemiş iki elektrondan, eşleşmiş elektronlara) içerir. Bir floresans lamba, cıva buharı ile doldurulmuş bir cam tüptür. Lambanın iç duvarları kırmızı ve yeşil fosforun (lümİnesans maddeler) karışımı ile kaplanmıştır. ([Harris, Daniel C. N \(2015\)](#))



Şekil-1: Bir fotoluminesans sistemi; absorpsiyon, floresans ve fosforesans için kısmi Jablonski(enerji) diyagramı. ([Beşergil, Bilsen \(2015\)](#))

1.1.2. Kemilüminesans

Bazı kimyasal tepkimeler uyarılmış elektronik hallerde ürünler verirler. Uyarılmış halin bozulması ışık emisyonuna yol açabilir; bu olaya **kemilüminesans** adı verilir.

Ateş böcekleri ve bazı derin-deniz balıkları kemilüminesans oluşturabilir.

Kemilüminesans bir anlamda fotokimyasal bir tepkimenin tersidir. ([Ira N. Levine , \(2015\)](#))

Hidrojen peroksit klorla tepkime verdiğinde H_2O_2 'nin yükseltgenmesiyle oluşan O_2 , enerjice uyarılmış bir halde üretilebilir ve aşırı enerjii verirken ışık yayar. Bu işlem bir kimyasal tepkimede enerjice uyarılmış hallerde oluşan ürünler tarafından ışığın yayılması şeklinde gözlenen kemilüminesansın bir örneğidir (ŞEKİL 2). Acil durum aydınlatması için kullanılan ışık çubukları, kemilüminesans bir işlem sonucu parıldar. Biyoluminesans bir canlı organizmadan yayılan kemilüminesansın bir şeklidir. ([Peter Atkins, 2013](#))



ŞEKİL 2: Kemilüminesans, bir kimyasal tepkimenin sonucunda ışığın yayılmasıdır. Hidrojen peroksit organik perilen bileşiğine eklendiğinde oluşur. Hidrojen peroksidin kendisi floresans yapmasına karşın bu durumda ışık perilen tarafından yayılır. [\(Peter Atkins, Loretta Jones,\(2013\) : 223\)](#)

Projemizde sentezleyeceğimiz luminol kemilüminesans bir maddedir.

1.1.3. Tribolüminesans

Tribolüminesans bir kristaldeki mekanik şoklardan oluşan bir lüminesanstır. Çoğu kristal maddede gözlenir ve karanlık bir odada şeker kristallerini ezerken veya öğütürken fark edilebilir. Öğütme, elektronları yakalayan kristal kusurları yaratır. Bu elektronlar her zamanki yerlerine dönerken ışık yayılır. [\(Peter Atkins, Loretta Jones, 2013 : 223\)](#)

Amaç

Yapılan literatür çalışmaları sonucunda luminol sentezi gayet tabi mevcut bulunmaktadır. Ancak atık plastiklerden elde edilen ftalik anhidritten luminol sentezlenmesi hakkında bilimsel makaleye ve bilimsel araştırmaya rastlanmamıştır.

Luminol sentezlerinde 3-nitroftalik asit kullanıldığı görülmüştür. Çalışmamızda atık plastiklerden elde edeceğimiz ftalik anhidritten, 3-nitroftalik asit sentezleyip daha sonra luminol elde etmeyi amaçlamaktayız. Ülkemizin ftalik anhidriti büyük oranda yurt dışından karşılamakta olduğu görülmüştür. [\(Bağlantıya git\)](#) Ftalik anhidrit elde edilmesinde çalışmamız Türkiye’de geri dönüşüm adına öncü bir yapıya sahiptir.

Problem 1: Atık plastik malzemelerden ftalik anhidrit elde edilebilir mi?

Problem 2: Ftalik anhidrit kullanılarak luminol sentezlenebilir mi?

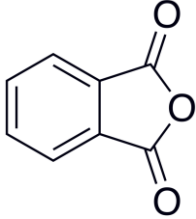
Hipotez 1: Plastikleştirici olarak kullanılan ftalik anhidrit plastiklerin geri dönüştürülmesiyle elde edilebilir.

Hipotez 2: Ftalik anhidritten 3-nitroftalik asit elde edilebilir, 3-nitroftalik asitten de hidrazin yardımıyla luminol sentezi mümkündür.

2. YÖNTEM

2.1 Ftalik Anhidrit (PA) ve Atık Plastiklerden Sentezi

2.1.1 Ftalik Anhidrit (PA)

	Şekil 5: Ftalik anhidrit Ftalik anhidrit (PA) orto ksilen (veya naftalin) in hava ile gaz (veya sıvı) fazda katalitik oksidasyonu ile üretilir. Kaynama noktasına kadar ısıtılmış olan ortoksilen, 160 °C' ye kadar ısıtılmış hava içine enjekte edilir. Ortoksilen/hava oranı 20 olan bu karışım 350-370°C'deki V₂O₅'li sabit yataklı tübüler reaktörden geçirilir. Reaktör gazları 150-160 °C 'ye kadar soğutulur ve ham ürün vakum distilasyon ile istenilen saflığa getirilmeden önce yoğunlaştırıcıda 60 - 65°C 'de desublime edilir. Kondense olan PA, sıcak yağ kullanılarak eritilir ve ham PA tankına alınır.
---	--

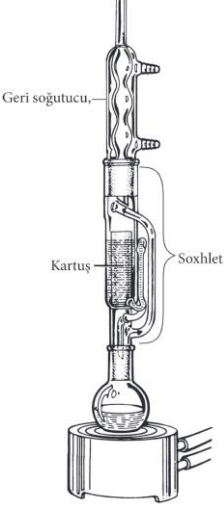
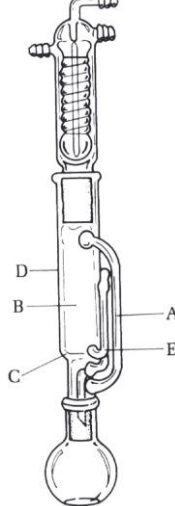
Son yıllarda orto-ksilen fiyatlarındaki aşırı yükselmesi nedeniyle orto-ksilen yerine sabit oranda (%20 - %40 gibi) naftalin ile ortoksilen karışımından PA üretimi yapılmaktadır. ([European Commission. \(2003\)](#))

PA, boya sanayinde, alkid reçinesi yapımında, çeşitli glikollerle kondenzasyon polimerizasyonu sonucunda polyester eldesinde, DOP vb. gibi plastifiyan üretiminde kullanılır. En fazla plastifiyan kullanan termoplastik PVC olduğu için PVC pazarı plastifiyan tüketimini belirleyen en önemli faktördür. ([T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu \(2008\).](#))

Projemizde luminol üretimi için kullanacağımız ftalik anhidrit maddesini atık plastiklerin içerisinde Soxhlet cihazı ile çekerek elde edeceğiz.

2.1.2 Özütleme (Çekme) ve Soxhlet Cihazı

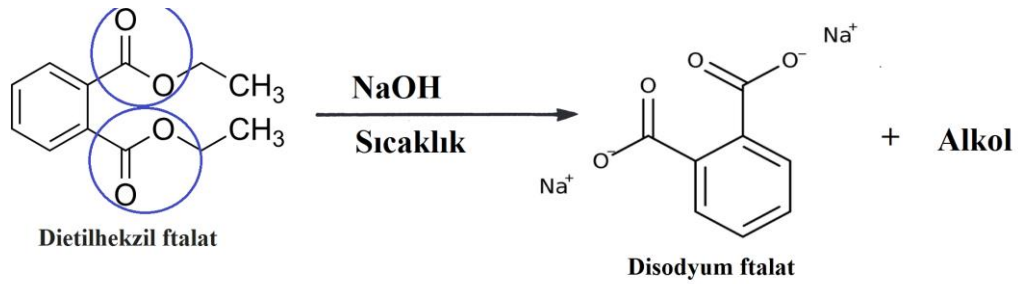
Özütleme (Çekme), insanoğlu tarafından bilinen en eski kimyasal işlemlerden biridir. Bir fincan kahve ya da çayın hazırlanması, aroma ve koku veren bileşenlerin, kurutulmuş sebze türlerinden sıcak su ile özütlenmesine dayanır. Defne yaprağı, çubuk tarçın, karabiber ve karanfil tanelerinin sulu özütleri, vanilya ve bademin alkollü özütleri ile birlikte, gıda aromaları olarak kullanılır. Son 150 yıl ya da daha öncesinden beri, organik kimyacılar, kinin, nane yağından mentol gibi bitkilerce üretilen çok sayıda maddeyi özütlemiş, ayırmış, saflaştırmış, tanımlamış ve yüzyıllarca ilaç ve parfüm olarak kullanmışlardır. Bu doğal ürünlerden bileşiklerin özütlenmesi, katı/sıvı özütlemesine bir örnektir. Katı, doğal ürün, sıvı ise özütlenecek bileşiğin çözücüsüdür. Araştırmalarda, katı/sıvı özütlemesi için sıkça Soxhlet cihazı kullanılır. ([Williamson, vd. 2013,](#))

	
Şekil 6: Kurutulmuş yaprak ve tohumlar gibi katıların özütlenmesinde kullanılan Soxhlet cihazı. Katı madde filtre kağıdından bir kartuşa konur. Çözücü buharı sağda tüp içinde yükselir, yoğunlaşan çözücü kartuş üzerine damlar, çözünen madde filtreden geçer ve otomatik sifon başladıktan sonra, uçucu olmayan maddelerin biriktiği balona taşınır. Düşük çözünürlüklü maddeler, uzun süreli çalışma ile özütlenebilir. (Williamson, vd.,2013,)	Şekil 7: Araştırma amaçlı bir Soxhlet - özütleyici. Balondan gelen çözücü buharları yükselerek A dan geçer ve soğutucuya ulaşır. Onlar yoğunlaştıkça oluşan sıvı B ye döner, B de özütlenecek sıvı bulunur. (B nin dibini C de kapalıdır.) B deki sıvı D düzeyine kadar yükselir, tam o sırada otomatik sifon E çalışır. İşlem yinelenirken, oluşan saf sıvının buharlaşmasıyla özütlenen madde balonda birikir. (Williamson, vd.,2013,)

2.1.3 Ftalik Anhidrit'in Atık Plastiklerden Sentezi

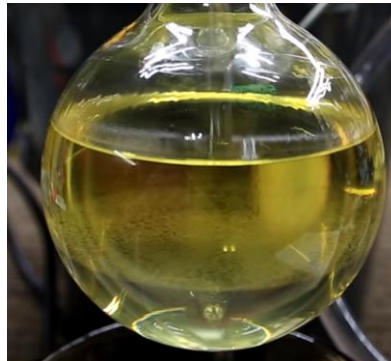
Kullanılan malzemeler: →100 gram ftalik anhidrit içeren atık plastik, →20 gram NaOH, →50 ml konsantre HCl, →Çözücü olarak 500ml izopropanol →500ml Soxhlet cihazı → Hassas terazi(0,001 gram hassaslığında) →Spatül → Deney düzeneği →Çeker ocak → Koruyucu önlük → Koruyucu gözlük → Koruyucu maske

Soxhlet cihazında yuvarlak kaynatma balonuna çözücü olarak izopropanol eklenir. Soxhlet bölümüne ftalik bazlı plastikler küçük parçacıklar haline getirilerek konulur. Soğutucu cihaza monte edilir. Ekstraksiyon işlemi 2 saat sürecektir. Bu süre sonucunda DEHP(Dietilhekzil ftalat)maddesi oluşmaktadır. Soxhlet balonu çıkarılır ve içerisine %4'lük 500ml NaOH çözeltisi eklenir. **Şekil 8'**de mavi yuvarlaklar ile gösterilmiş olan ester hidrolizi gerçekleşir ve disodyum ftalat oluşur.



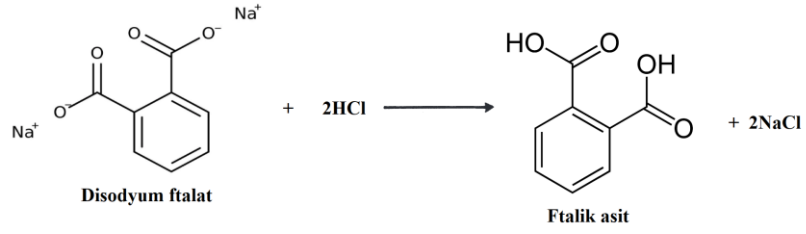
Şekil 8: Dihekzil ftalat molekülünden disodyum ftalat sentezi

Bu işlemin gerçekleşmesi için 2 saat boyunca kap ısıtılacak ve ester hidroliz reaksiyonunun tamamlanması beklenecektir. 2 saat sonunda ısıtıcı kapatılır ve kap soğutulur. Soğutma sonucunda renksiz faz aşağıda, renkli faz yukarıda olmak üzere iki faz oluşacaktır. (**Şekil 9**)

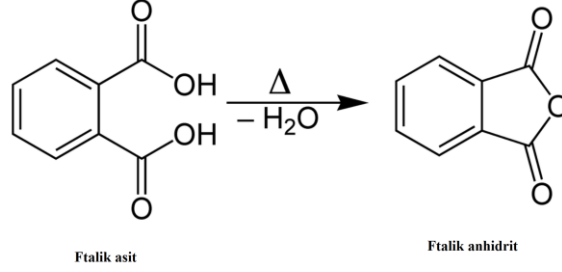


Şekil 9: Deneyden görünüm, iki farklı faz oluşumu

Reksiz(Şeffaf faz) faz disodyum ftalat içermektedir. Ayırma hunisi yardımıyla faz elde edilir. Bu noktadan sonra Disodyum ftalattan, ftalik asit sentezi için 50ml konsantre HCl kullanacağız. (**Şekil 10**) Oluşan çözelti soğumaya bırakılır. 0°C kadar soğutulan çözeltide kristaller görülür. Bu kristaller ftalik asite aittir. Sıradaki işlemimiz ftalik asiti, ftalik anhidrite dönüştürmektir. Ftalik asit yüksek sıcaklıklarda su çıkışıyla ftalik anhidrite dönüşür. (**Şekil 11**)



Şekil 10: Disodyum Ftalat'tan Ftalik asit oluşumu tepkimesi



Şekil 11: Ftalik Asit'ten Ftalik Anhidrit oluşumu tepkimesi

Ftalik anhidritin kaynama noktası 295⁰C dir. Bu sıcaklığa kadar ısıtılan kabın üzerine içerisinde soğuk su bulunan balon joje konulur. Bu şekilde buharlaşan ftalik anhidrit balon üzerinde süblimleşerek katı olarak elde edilecektir. (**Şekil 11**) Ftalik anhidritin kaynama noktası 295⁰C'de süblimleştirme düzeneği ve oluşan Ftalik anhidrit **Şekil 12'de** görünmektedir.



Şekil 12 : Ftalik anhidritin süblimleştirilerek saflaştırılması

Plastik malzemelerdeki ftalik anhidrit oranları bilinmediği için deney 3 değişik plastik malzeme üzerinde gerçekleştirildi. Tepkimeler sonucunda B-malzemesinde 2gram civarında ftalik anhidrit elde ettik. 100 gram plastikten 2 gram ftalik anhidrit elde edildi. Bu verimi yükseltmek için daha elastik malzemelerle deney tekrarlandı. Elastik malzemelerdeki ftalik anhidrit oranının daha yüksek olacağı düşünüldü. Tekrarlanan deneyler sonucunda C-malzemesinden 100 gram plastik kullanılarak 5gr Ftalik anhidrit elde edildi.

→A-malzemesi-Ftalik anhitrit içermeyen →B-malzemesi- Ftalik anhitrit içeren

→C-malzemesi-Ftalik anhitrit içeren

Bazı plastik malzeme türlerinde (A-malzemesi-Ftalik anhitrit içermeyen) ftalik anhidrit elde edilemedi. Bazı plastik malzeme türlerinde (B-malzemesi- Ftalik anhitrit içeren) ftalik anhidrit elde edildi ancak gerçek verim %2 olarak hesaplandı. Bazı plastik malzeme türlerinde (C-malzemesi- Ftalik anhitrit içeren) ftalik anhidrit elde edildi gerçek verim %5 olarak hesaplandı. Plastik malzemenin esnekliği arttıkça ftalik anhidrit içeriğinde artış olduğu kanaatine varıldı.

TABLO 1: Plastik maddelerden Ftalik Anhidritin oluşma tablosu		
Plastik türü	Ftalik anhitrit	Gerçek Verim
A-malzemesi	Yok	%0
B-malzemesi	Var	%2
C-malzemesi	Var	%5

Problem 1: Atık plastik malzemelerden ftalik anhidrit elde edilebilir mi?

Hipotez 1: Plastikleştirici olarak kullanılan ftalik anhidrit, plastiklerin geri dönüştürülmesiyle elde edilebilir.

Bağımsız değişken: Plastik malzemeler. 3 farklı plastik malzeme üzerinde kontrollü deney gerçekleştirildi.

Bağımlı değişken : Ftalik anhidrit. Değiştirilen plastik türlerine göre elde edilen ftalik anhidrit miktarı değişiklik göstermiştir.

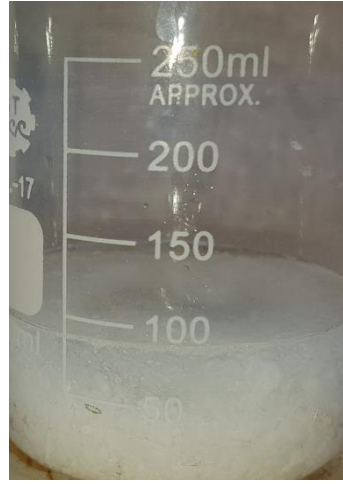
Kontrol değişkenleri: Soxhlet ekstraksiyonunda çözücü olarak kullanılan izopropanol (%90 lık) bütün deneylerde sabit tutuldu. Ortam sıcaklıkları ve soğutucuda kullanılan suyun sıcaklığı sabit tutulmuştur. Deneyler aynı koşullarda gerçekleştirilmiştir.

Çalışmamızda çevremizde bulunan plastiklerin hammaddeleri hiçbir firma tarafından açıkça belirtilmediği için evrenimiz plastik malzemeler olarak seçilmiştir. Daha sonra deneylerimizde ftalik anhidrit içeriğine göre sistemimizi elastik plastik malzemelere kadar indirgemiş bulunmaktayız. Plastik malzeme içerisindeki ftalik anhidrit miktarının plastiklerin elastik olmalarıyla doğru orantılı bir şekilde arttığı kanaatine varmış bulunmaktayız.

2.2 3-Nitroftalik Asit Sentezi

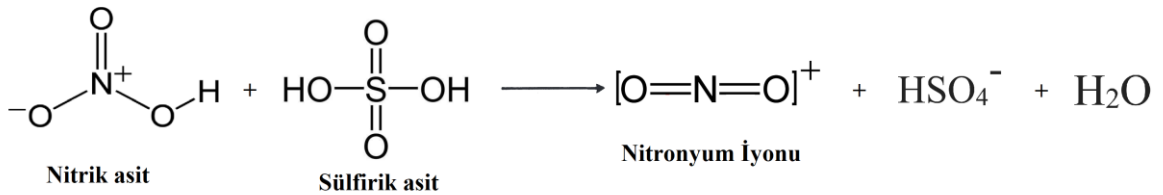
Kullanılan malzemeler: →30 gram ftalik anhidrit →28,4ml konsantre nitrik asit →28,4 ml konsantre sülfirik asit→Saf su → Hassas terazi(0,001gram hassaslığında) →Spatül → Deney düzeneği →Isıtıcı →Termometre →Kimyasal cam malzemeler(Erlenmayer, Geniş kap, Beherglas, Balon joje)→Çeker ocak → Koruyucu önlük → Koruyucu gözlük → Koruyucu maske

Erlenmayer içerisine 30 gram ftalik anhidrit konulur. Manyetik karıştırıcı erlenmayer içerisine atılır ve yavaşça nitrik asit eklenir. Şekil-13



Şekil 13- Nitrolama tepkimesinin başlangıcı, Nitrik asit eklendi, manyetik karıştırıcı çalıştırıldı.

Manyetik karıştırıcı çalıştırılır. Sülfirik asit 4ml lik periyotlarda olacak şekilde yavaşça karışıma ilave edilir. Ekzotermik bir tepkime gerçekleşeceği için dikkat edilmelidir. (**Şekil 14**)



Şekil 14: Nitronyum iyonunun oluşumu

Tepkimeler Şekil-15 de görüldüğü gibi çeker ocakta yapılmaktadır. Okul şartları dahilinde çeker ocak okulda yapılmıştır.



Şekil-15- Çeker ocak

Nitronyum iyonuna nitrolama tepkimesi için ihtiyacımız vardır. Sülfirik asit eklendikten sonra bu gaz oluşmaya başlar.

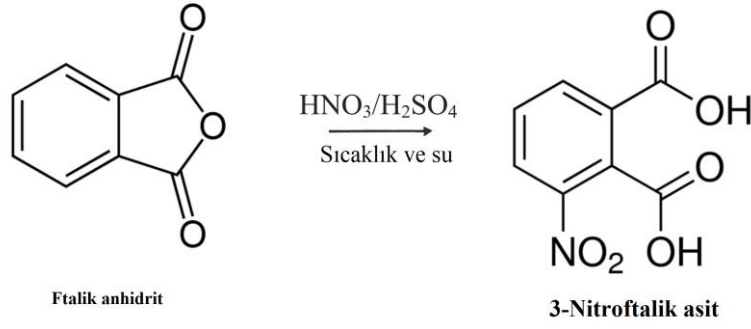
Şekil 14’te görülen tepkime **yüksek sıcaklıklarda** gerçekleştirilmesi **tehlikelidir**. Bu işlem Şekil-X de görüldüğü gibi **dereceli ısıtıcı ile sıcaklık kontrolü sağlanarak altında 70°C-90°C** arasında 2 saat gerçekleştirildi ve 3-Nitroftalik asit oluştu.



Şekil-16- Sülfirik ve nitrik asitle sıcaklık kontrollü nitrolama işlemi.

Kırmızı renkte NO₂ gazı çıkışı ve birikmesi çeker ocaktan dolayı gözlemlenmedi. Deneyler danışman öğretmen gözetiminde yapılmaktadır.

Bu işlem organik kimyada nitrolama tepkimesi olarak bilinmektedir. ([Ankara Üniversitesi](#))



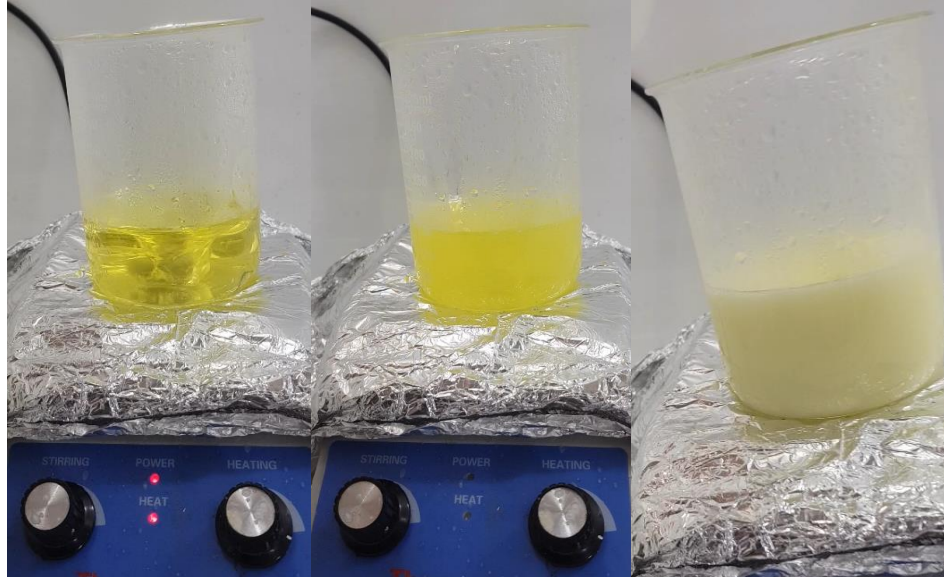
Şekil 17: Ftalik Anhidrit'ten 3-Nitroftalik asit oluşumu tepkimesi

2 saat süren nitrolama tepkimesi tamamlandıktan sonra elde edilen karışım şekil 18 de görülmektedir.



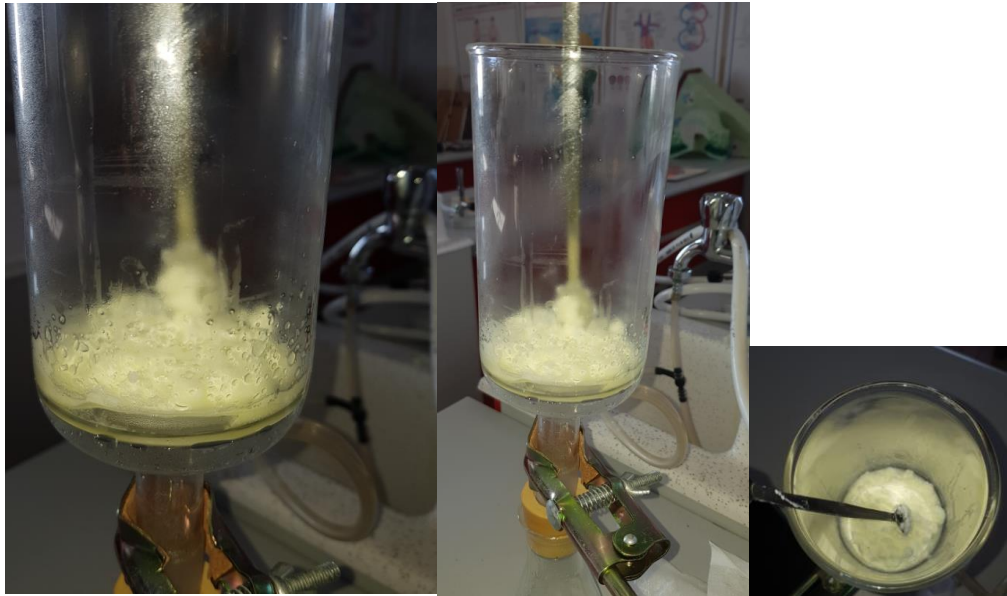
Şekil 18: Oluşan 3-Nitroftalik asit.

75ml saf su içerisine alınan karışım soğutuldu. Nitrolama tepkimesinin yan ürünü olarak 4-nitroftalik asitte oluşmaktadır. Bizim istediğimiz ürün olan 3-Nitro ftalik asit suda çözünmezken 4-nitro ftalik asit suda iyi çözünmektedir. Çözerek ayırdığımız karışım 3 defa Vakum filtrasyonundan geçirildi. Buna rağmen hala karışımın içerisinde 3-Nitro ftalik asit olduğu düşünülerek karışım sıcak su içerisinde tekrar çözüldü.



Şekil 19- 3-Nitroftalik asitin suda tekrar kristallendirilmesi.

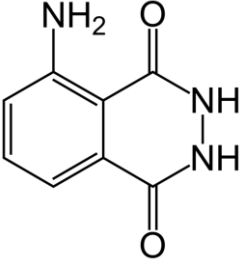
Şekil 19’ de görüldüğü gibi tekrar kristallendirildi ve Şekil 20’de görüldüğü gibi tekrar vakumdan geçirildi.



Şekil 20- Vakumda süzme işlemi gerçekleştirildi.

3-Nitroftalik asit süzgeç kağıdında elde edildi. 30 gram ftalik anhidritten 12 gram 3-nitroftalik asit sentezlenmiştir. Tepkimenin gerçek verimi %40 olarak hesaplanmıştır.

2.3.Luminol (5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazindion)

 Luminol (5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazindion)	Şekil 21 : Erime noktası :319°C Molekül kütlesi : 117,16 g/mol Luminol (5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazindion), sarı renkli kristal katı toz formunda bir maddedir. Suda çözünmez ancak birçok organik çözücüde çözünmektedir. Luminol, kullanılabilirliği ve düşük maliyeti nedeniyle en çok kullanılan kemilüminesans bileşiklerden biridir. Luminol ayrıca, yaban turpu peroksidaz, laktoperoksidaz ve miyeloperoksidaz, vs. gibi katalizörlerin varlığında diğer oksitleyici maddeler tarafından da oksitlenebilir. Hidrojen peroksit, lüminolün ışıltama yoğunluğunu arttıran en önemli oksitleyici maddedir. Luminolün kemilüminesans özelliği ilk olarak 1928'de Albrecht tarafından keşfedilmiştir. (Appl Biochem Biotechnol. 2014)
--	--

2.3.1 Luminol Sentezi

Not: Tüm deneyler çeker ocak içerisinde ve bütün güvenlik önlemleri sağlanarak yapılmıştır.

Problem 2: Ftalik anhidrit kullanılarak luminol sentezlenebilir mi?

Hipotez 2: Ftalik anhidritten 3-nitroftalik asit elde edilebilir, 3-nitroftalik asitten de hidrazin yardımıyla luminol sentezi mümkündür.

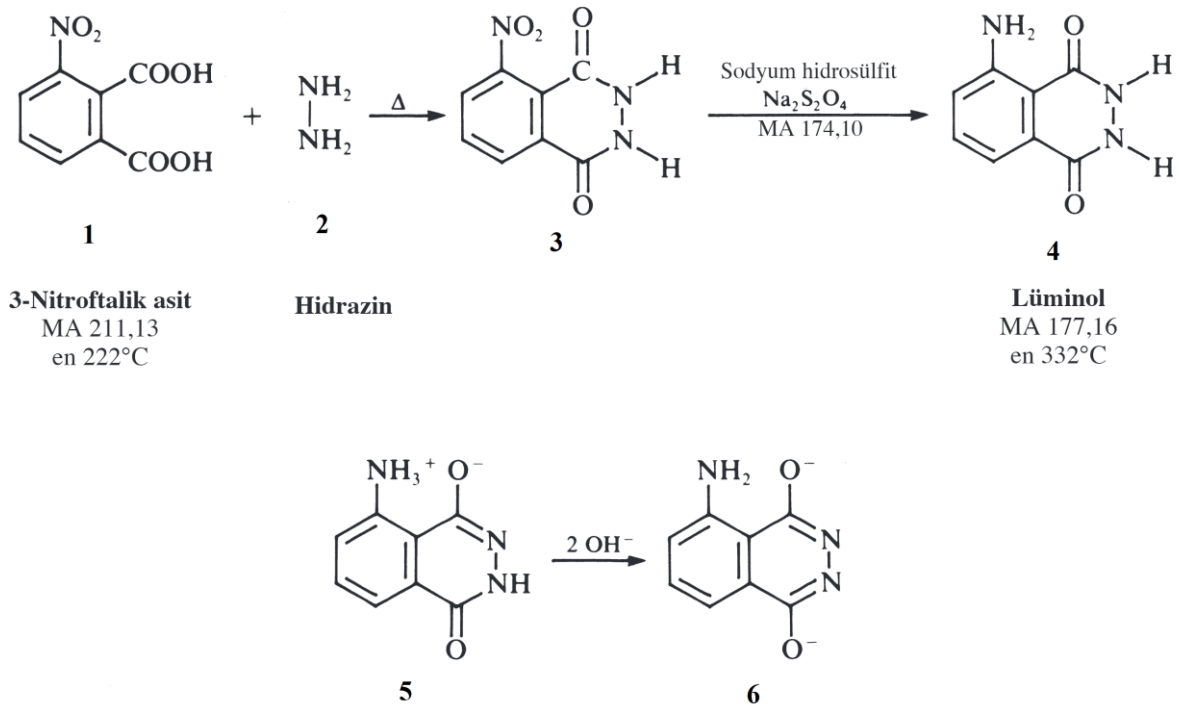
Bağımsız değişken: 3-nitroftalik asittir. Deney kontrollü şartlarda 3 kez tekrarlanmıştır.

Bağımlı değişken : Luminol. Oluşan luminol miktarı 3-nitroftalik asite bağlı olarak değişmektedir.

Kontrol değişkenleri: Hidrazin çözeltisi miktarı, sodyum hidrosülfid miktarı her 3 deneyde de sabit tutulmuştur. Deneyler aynı koşullarda(Sıcaklık, basınç...) gerçekleştirilmiştir.

Kullanılan malzemeler: →20 g 3-nitroftalik asit →40 mL % 8 lik sulu hidrazin çözeltisi →60mL di etilen glikol →Saf su → Hassas terazi(0,001 gram hassaslığında) →Spatül → Deney düzeneği →Isıtıcı →Termometre →Kimyasal cam malzemeler(Erlenmayer, Geniş kap, Beherglas, Balon joje)→Çeker ocak → Koruyucu önlük → Koruyucu gözlük → Koruyucu maske

Bu deneyde nitroftalik asit, hidrazinin sulu çözeltisinde çözülür. Çözeltiye, yüksek kaynama noktasına sahip trietilen glikol çözücüsü eklenir. Tepkimenin yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi için, su, damıtılarak uzaklaştırılır. Tepkime karışımının sıcak su ile seyreltilmesi nitroftalhidrazitin kristallenmesine yol açar. Süzülerek alınan ıslak ürün, sodyum hidrosülfid kullanılarak bazik çözeltide indirgenir. Tepkimenin tamamlanabilmesi için çözelti ısıtılır, ardından ortamda bulunan baz, asetik asit ile nötrleştirilir. Çözelti soğutulduğunda ürün lüminol (3-aminofthalhidrazit) kristallenir ve süzülerek ayrılır.



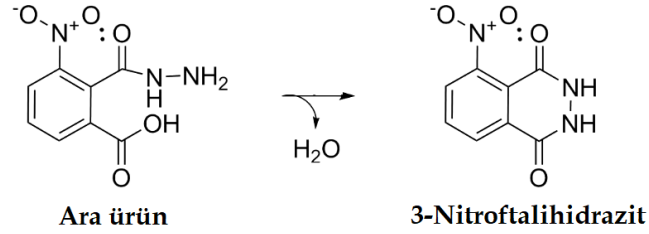
Şekil 22: 3-Nitroftalik asitten luminol oluşumu tepkimesi (Williamson, vd.,2007,)

400 ml'lik erlenmayer içerisine 20 gram 3-nitroftalik asit ve 40 mL % 8'lik sulu hidrazin çözeltisi eklenerek ısıtıldı. Şekil 23



Şekil 23- Çeker ocak içerisinde gaz maskesi takılarak %80 lik hidrazin çözeltisinden 40ml %8 lik çözelti hazırlandı ve 3-nitroftalik asit ile manyetik karıştırıcıda katı çözününceye kadar karıştırıldı.

Katı çözüldükten sonra erlenmayer içerisine 60ml di etilen glikol eklendi. Şekil 24.



Şekil 27- 3-Nitroftalidhidrazit oluşumu

Aynı şekilde hidrazinin 2. Azot atomu diğer karbon atomuna bağlanırken bir su molekülü çıkışı daha gerçekleşir. Toplamda 2 su molekülü çıkışı olur.



Şekil 28- 3-Nitroftalidhidrazit oluşumu teokimesinde renk değişiklikleri

Tepkime gerçekleştikten sonra erlenmayer yaklaşık 100 °C ye kadar soğutulur ve ortama 300 mL sıcak su eklendi. Tüp musluk suyu altında soğutulur ve oluşan açık-sarı tanecikli 3-Nitroftalidhidrazit bileşiği (**Şekil 22-3**) süzerek alındı. Ürünün kuru ağırlığı 14 gramdır. Soğuk su yerine sıcak su ekleyip sonra soğutmaktaki amaç, kolay süzülen bir katı elde etmektir. ([Williamson, vd.,2007](#))



Şekil 29-3-Nitroftalidhidrazit çözeltisinin soğutulması ve çökelek oluşumu.

Nitro bileşiğini kurutmaya gerek yoktur; indirgenme işlemi, elde edildiği temizlenmemiş aynı erlen içerisinde yapılabilir. Çökeleği daha büyük bir erlenmayer içerisine aktardıktan sonra, üzerine 3 M lik sodyum hidroksit çözeltisinden 100 mL ekledik ve bir bagetle karıştırdık.



Şekil 30- Oluşan kırmızı kahverengi çözelti.

Oluşan kahverengi-kırmızı çözeltiye 60 gr sodyum hidrosülfite dihidrat eklenir. Az miktarda su tüpün çeperlerinden aşağı doğru akıtılarak oluşan katı yıkanır. ([Williamson, vd.,2007](#))

Karışım kaynama noktasına kadar ısıtılır, karıştırılır ve 5 dakika boyunca sıcak tutulur. Bu sırada indirgenme ürününün bir kısmı çökerek karışımdan ayrılabilir. Daha sonra karışıma, asetik asit eklenir ve tüp musluk suyu altında karıştırılarak soğutulur. Oluşan lüminol (**Şekil 22-4**) çökeleği süzerek alınır. Süzüntü gece boyunca bırakıldığında, çoğu kez bir miktar lüminol daha çöker. ([Williamson, vd.,2007](#))

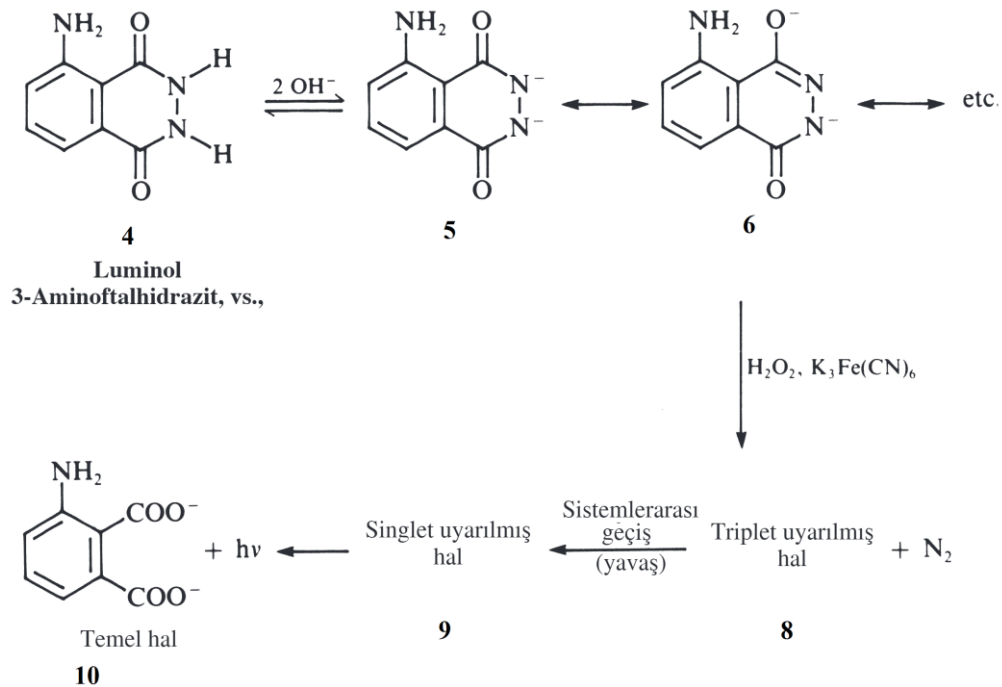


Şekil-31. Elde edilen lüminol.

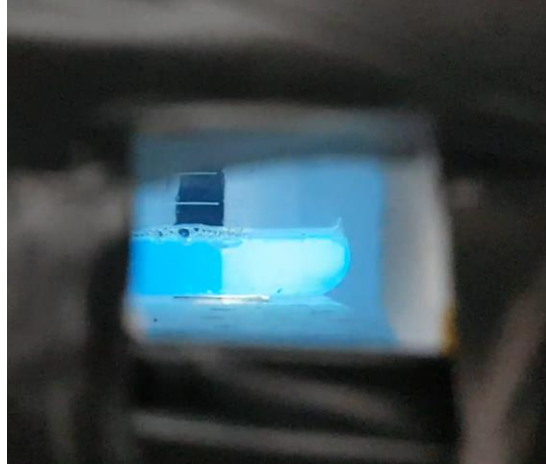
TABLO 2: 3-Nitroftalik Asit'ten Lüminol elde edilme tablosu		
Kullanılan 3-Nitroftalik Asit miktarı	Elde edilen Lüminol miktarı	Gerçek Verim
20 gram	2,08 gram	%10,4
20 gram	1,96 gram	%9,8
20 gram	2,16 gram	%10,8

Temizlik. Birinci ve ikinci tepkimelerin süzüntülerini birleştirdikten sonra, karışım birkaç mililitre su ile seyreltilir. Elde edilen çözelti sodyum karbonat ile nötrleştirilir ve 40 mL çamaşır suyu (sulu sodyum hipoklorit çözeltisi) eklenir. Karışım 50 °C de 1 saat ısıtılır. Bu işlem, tepkimeye girmemiş hidrazin ve hidrosülfite yükseltgenmesini sağlayacaktır. Karışım seyreltilir ve lavaboya dökülür. ([Williamson, vd.,2007](#))

Luminolün yükseltgenmesi sırasında belirgin bir mavi-yeşil ışık yayıldığı görülür. Bileşiğin bazik çözeltisi, hidrojen peroksit ve potasyum ferrisiyanür karışımı ile tepkimeye girer. Dianyon (**Şekil 32-5,6**), amino ftalat iyonunun triplet uyarılmış hal seviyesine (aynı spinli iki eşleşmemiş elektron çifti) yükseltgenir. Daha sonra, uyarılmış triplet hal, sistemler arası geçiş ile yavaş bir şekilde uyarılmış singlet hale geçer. Uyarılmış singlet hal, molekül başına 1 ışık kuantumu (1 foton) yayarak temel haldeki iyon (**Şekil 32-10**) bozunur.

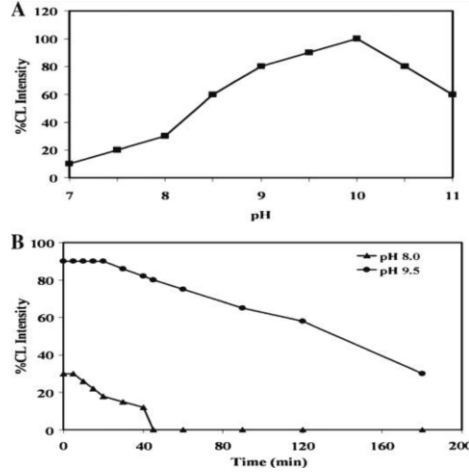


2.3.2 Luminol'ün Kemilüminesansı



Şekil-33- Elde ettiğimiz lüminol le gerçekleştirdiğimiz lüminesans deneyi. Bölge finallerine çağrıldığımız taktirde lüminesans deneyi katılımcılara sunulacaktır. Jüriye yapılacak sunum sırasında laboratuvarda gerçekleştirdiğimiz bütün mekanizmaların adımları kendi çektiğimiz videolarla gösterilecektir.

Temizlik. Karışıma 2 mL 3 M hidroklorik asit eklenir, su ile seyrelir ve lavaboya dökülür. ([Williamson, vd.,2007](#))



Şekil 34 : Luminolün kimyasal ışınma yoğunluğu. **a .** Farklı pH'larda kemilüminesans yoğunluğu. Maksimum kemilüminesans yoğunluğu pH 9.5 ile pH 10.0 arasındaydı. **b.** Kemilüminesans yoğunluğu ve stabilitesi, pH 8.0 ve pH 9.5'te farklı zamanlarda belirlenmiştir. PH 8.0'daki kemilüminesans yoğunluğu pH 9.5'ten daha düşüktü ve pH 8.0'daki kemilüminesans yoğunluğu pH 9.5'e göre daha hızlı azaldı. ([Appl Biochem Biotechnol. 2014](#))

Luminol, ticari bir ürün değildir. Luminolün kemilüminesansı, tepkimenin mekanizması ve peroksiokzalat kimyası çeşitli bilimsel dergilerdeki makalelerde sunulmuştur. ([Huntress, 1934, 11, 142. VVwhite, E. H1964, 86, 940, 942. Mohan, A. G.; Turro, N. J. J. 1974, \)](#)

3. BULGULAR

3.1 Ftalik Anhidrit'in Atık Plastiklerden Sentezi Bulguları

→A-malzemesi-Ftalik anhidrit içermeyen→B-malzemesi- Ftalik anhidrit içeren

→C-malzemesi-Ftalik anhidrit içeren

Bazı plastik malzeme türlerinde (A-malzemesi-Ftalik anhidrit içermeyen) ftalik anhidrit elde edilemedi. Bazı plastik malzeme türlerinde (B-malzemesi- Ftalik anhidrit içeren) ftalik anhidrit elde edildi ancak gerçek verim %2 olarak hesaplandı. Bazı plastik malzeme türlerinde (C-malzemesi- Ftalik anhidrit içeren) ftalik anhidrit elde edildi, gerçek verim %5 olarak hesaplandı. Plastik malzemenin esnekliği arttıkça ftalik anhidrit içeriğinde artış olduğu kanaatine varıldı.

TABLO 1: Plastik maddelerden Ftalik anhidritin oluşma tablosu		
Plastik türü	Ftalik anhidrit	Gerçek Verim
A-malzemesi	Yok	%0
B-malzemesi	Var	%2
C-malzemesi	Var	%5

Plastik malzemelerden ftalik anhidrit Tablo 1’de görüleceği üzere sentezlenmiştir. Hipotez-1 gerçekleştirdiğimiz deney ile kanıtlanmıştır.

3.2 Luminol Sentezi Bulguları

TABLO 2: 3-Nitroftalik asitten luminol elde edilme tablosu		
Kullanılan 3-Nitroftalik asit miktarı	Elde edilen luminol miktarı	Gerçek Verim
20 gram	2,08 gram	%10,4
20 gram	1,96 gram	%9,8
20 gram	2,16 gram	%10,8

Ftalik anhidritten sentezlenen 3-nitroftalik asitten luminol molekülü Tablo 2’de görüleceği üzere sentezlenmiştir. Hipotez-2 gerçekleştirdiğimiz deney ile kanıtlanmıştır.

4. SONUÇLAR

Atık plastiklerden ftalik anhidrit elde edilmiştir. Elde edilen ftalik anhidritten 3-nitroftalik asit sentezlenmiş, bu molekülün hidrazinle reaksiyonu sonucunda luminol molekülü elde edilmiştir. Atık plastiklerden ftalik anhidrit elde edilmesi düşük verimi dolayısıyla zorlayıcı olmuştur. Yaptığımız çalışmalar sonrası atık plastiklerden en fazla %5 gerçek verim ile ftalik anhidrit elde ettik. Verimin düşük çıkacağı önceden tahmin edilebilmektedir. Çünkü kullanılan plastik içerisinde az miktarda ftalik anhidrit bulunmaktadır. Ancak bu geri dönüşümün endüstriyel sanayiye aktarılmasıyla başarılı sonuçlar elde edilebilir.

Luminol sentezi için ftalik anhidritten başarılı bir şekilde (%40 gerçek verimle) 3-nitroftalik asit elde edilmiştir. Bu reaksiyonların yüksek sıcaklıklarda ve azot dioksit gazı açığa çıkarması dolayısıyla güvenlik önlemleri alınarak yapılması gerekliliği görülmüştür. Çeker ocak içerisinde gerçekleştirdiğimiz reaksiyonlarda ters giden bir duruma rastlanmamıştır.

3-nitroftalik asitten luminol sentezi için kullanılan hidrazin molekülünde bir başka dikkat edilecek husustur. Çeker ocakta gerekli önlemler alınarak gerçekleştirilmesi zorunludur. Aynı şekilde bu reaksiyonda da ters giden bir durum karşımıza çıkmamıştır. 3-nitroftalik asitten yaklaşık olarak %10 gerçek verimle reaksiyonumuz tamamlanmıştır.

Problemlerimize çözüm bulmak ve hipotezlerimizi kanıtlamak için gerçekleştirdiğimiz kontrollü deneyler sonucunda başarılı bir sonuç elde ettik. Problemlerimiz çözüldü, hipotezlerimiz kanıtlandı.

5. ÖNERİLER

Deneyler gerçekleştirilirken güvenlik önlemlerine dikkat edilmelidir. Biz deneylerimizi çeker ocakta gerçekleştirdik. Kuvvetli asitlerle çalışılırken güvenlik önlemleri alınmalı, gözlük, önlük ve eldivenler kullanılmalıdır.

Plastik malzemelerden ftalik anhidrit elde ederken plastikler Soxhlet cihazına konmadan küçük parçacıklara ayrılmalıdır. Çözücü buharı bu parçacıklara ne kadar çok temas ederse deneyin verimi o ölçüde artacaktır. İzopropanol çözücüsü yerine başka organik çözücüler denenerek verim artırılabilir.

Luminolün kemilüminesans tepkimesini gözlemlemek için ortam iyice karartılmalıdır. Bu tepkimenin daha iyi gözlemi için şartlar dahilinde lüminesans katalizörleri kullanılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Levine, Ira N., (2015) Fizikokimya. Editörler: Nursel Pekel Bayramgil, Gülsen Asman, 796-800, Palme Yayıncılık, Ankara.
- Harris, Daniel C. Nicel Kimyasal Analiz 8th (2015), Çeviri editörü: Ali Rehber Somyürek, Palme Yayınları-Ankara, 406-407
- Prof. Dr. Beşergil, Bilsen (2015), Enstrümantal Analiz, Temel İlkeler, Gazi Kitapevi-Ankara 322-323
- Peter Atkins, Loretta Jones, Genel Kimya-İlkeler ve İçyüzünü Kavrama 5th, Çeviri editörü: Ali Rehber Türker, Palme Yayıncılık-Ankara-2013 – 223
- Madigan, Michael T.; Martinko, John M.; Bender, Kelly S.; Buckley, Daniel H.; Stahl David A. ; Mikroorganizmaların Biyolojisi 14th (2015) Çeviri editörü: Prof. Dr. Cumhur Çökmüş, Palme Yayınları-Ankara 574
- Nelson, David L.; - Cox, Michael M. (2005) Lehninger Biyokimyanın ilkeleri 3th, Çeviri Editörü: Prof Dr. Nedret Kılıç, Palme Yayınları- Ankara-509-1144
- Vollhardt, Peter – Schore, Neil ; Organik Kimya-Yapı ve işlev, Çeviri Editörleri: Prof. Dr. Talisin Uyar, Prof. Dr. Fatma Sevim Düz, Palme Yayıncılık – 2011-351
<https://ticaret.gov.tr/data/5bb76abd13b87713d83fe951/9eafc3b90d34abd5649396b29146c142.pdf>
- (European Commission. (2003). IPPC Reference Document on Best Available Techniques in the Large Volume Organic Chemical Industry.http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/BREF/lvo_bref_0203.pdf .
- T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı Kimya Sanayi Özel İhtisas Komisyonu (2008). *Petrokimya Sanayii-Klor Alkali-Sentetik Elyafve İplik Çalışma Grubu Raporu*. Ankara : T.C. Başbakanlık Devlet Planlama Teşkilatı.) (T.C Çevre ve Şehircilik Bakanlığı, Sektörel Atık Khavuzları ,ODTÜ, Çevre Mühendisliği Bölümü-2016, Ankara Proje Yöneticisi:Prof. Dr. Ülkü Yetiş -23-24
- Williamson, Kenneth L.;Minard, Robert; Masters, Katherine M.; 2007 ; Büyük Ölçekli ve Küçük Ölçekli Organik Kimya Deneyleri-Palme Yayıncılık-2013 Sayfa:752-753
- Appl Biochem Biotechnol. 2014 Mayıs; 173 (2): 333-355.
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4426882/>
- Lüminol'ün kemilüminesansı için; Huntress, E. H.; Stanley, L. N.; Parker, A. S. *J. Chem. Educ.* 1934, 11, 142. Tepkimenin mekanizması için; White, E. H. Et al. *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 940, 942. Peroksiokzalat kimyası için; Mohan, A. G.; Turro, N. J. *J. Chem. Educ.* 1974, 51,528.
- Thorpe GH, Kricka LJ. Enzimolojide Yöntemler. 1986; 133 : 331-353. [[ARAŞTIRMAYI GÖR](#)]
- Matthews JA, Batki A, Hynds C, Kricka LJ. Analitik Biyokimya. 1985; 151 (1): 205–209. [[ARAŞTIRMAYI GÖR](#)]
- Lin Z, Sun X, Lin Y, Chen G. *Analist*. 2013; 138 (8): 2269 - 2278. [[ARAŞTIRMAYI GÖR](#)]
- Luppa P, Bruckner C, Schwab I, Hauck S, Schmidmayr S, Birkmayer C, Paulus B, Hauptmann H. *Klinik Kimyası*. 1997; 43 (12): 2345–2352. [[ARAŞTIRMAYI GÖR](#)]
- <https://acikders.ankara.edu.tr/mod/resource/view.php?id=7172>