



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



**KALİKSAREN ESASLI EKSTRAKTANLAR
İLE DİSPERSİF SIVI-SIVI
MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ
KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN
BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ**

Fatma Nagihan KARACA

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ocak-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Fatma Nagihan Karaca tarafından hazırlanan “Kaliksaren Esaslı Ekstraktantlar ile Dispersif Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon Yöntemi Kullanılarak Sulu Çözeltilerden Boyar Maddelerin Giderilmesi” adlı tez çalışması 09/01/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Serkan ERDEMİR

Danışman

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

Üye

Doç. Dr. Farabi TEMEL

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 122Y247 nolu proje ve Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü tarafından 221016017 nolu proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Fatma Nagihan KARACA

09/01/2023

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KALİKSAREN ESASLI EKSTRAKTANTLAR İLE DİSPERSİF SIVI-SIVI MİKROEKSTRAKSİYON YÖNTEMİ KULLANILARAK SULU ÇÖZELTİLERDEN BOYAR MADDELERİN GİDERİLMESİ

Fatma Nagihan KARACA

**Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı**

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

2023, 54 Sayfa

Jüri

**Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Prof. Dr. Serkan ERDEMİR
Doç. Dr. Farabi TEMEL**

Endüstrinin hızla gelişmesi ile boyar madde içeren atık su üretimi zamanla artmıştır. Boya atık suları çok çeşitli sanayi kuruluşlarından kaynaklanmaktadır. Su kaynaklarını kirleten önemli miktarda atık su üreten ve tüketen endüstrilerin başında boya ve tekstil endüstrileri gelmektedir. Bu kaynaklardan yayılan atık sular çevre kirliliğine en çok sebep olan faktörlerden biridir. Boyar madde bileşimleri kompleks yapıdadır, biyolojik olarak parçalanması zordur ve toksik olmaları dolayısıyla doğal çevreye ve insan sağlığına zarar verirler. Bu nedenle boyaların atık sulardan uzaklaştırılması büyük önem arz etmektedir. Bu tez çalışması da bu amaçla seçilmiş bazı boyar maddelerin (Asit Mavi 25, Chicago Gök Mavisi, Direkt Mavi 71, Direkt Kırmızı 23, Direkt Viyole 51, Metilen Mavisi, Metil Oranj, Naftol Mavi Siyah, Reaktif Siyah 5 ve Rodamin B) kaliksaren esaslı ekstraktanlarla dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, DLLME) yöntemi ile giderilmesi üzerine gerçekleştirildi. Bu amaçla ekstraktant olarak kullanılmak üzere ester, asit ve amit grupları içeren kaliks[4]aren türevleri, ilgili literatür metotlarına göre sentezlendi. Sentezlenen kaliks[4]aren türevlerinin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR yöntemleri ile karakterize edildi. Daha sonra bu bileşikler DLLME yöntemi ile seçilmiş boyar maddelerin ekstraksiyonu için ekstraktant olarak kullanıldı. Yapılan ön çalışmalar kullanılan kaliksaren esaslı ekstraktanların Asit Mavi 25 (Acid Blue 25, AB25) boyar maddesi için etkin olduğunu gösterdi. Bu nedenle sonraki çalışmalar AB25 boyar maddesi ile gerçekleştirildi. Bu amaçla en verimli pH değeri, ekstraksiyon çözücüsü türü ve hacmi, dağıtıcı çözücü türü ve hacmi, ekstraksiyon üzerine tuz etkisi ve boyar madde konsantrasyonu gibi bazı önemli parametreler detaylı olarak araştırıldı. AB25 için en uygun ekstraktant, yapısında tetraimidazolil amit grubu bulunduran kaliks[4]aren türevi, bileşik 6 olarak belirlendi. Optimum mikroekstraksiyon parametreleri olarak; pH değeri, 6; ekstraksiyon çözücüsü, kloroform; ekstraksiyon çözücü hacmi, 200 µL; dağıtıcı çözücü, asetonitril; dağıtıcı çözücü hacmi, 0.1 mL; boya konsantrasyonu, 10 ppm olarak belirlendi. Ekstraksiyon verimine tuz etkisi incelendiğinde önemli bir değişim gözlemlenmemekle beraber 10 mL boya çözeltisi içinde 40 mg tuz miktarı kullanıldığında en yüksek giderim sağlandı.

Anahtar Kelimeler: Asit Mavi 25, atık su, boyar madde, dispersif sıvı-sıvı mikroekstraksiyon, kaliksaren

ABSTRACT

MS THESIS

REMOVAL OF DYESTUFF FROM AQUEOUS SOLUTION BY USING THE DISPERSIVE LIQUID LIQUID MICRO EXTRACTION METHOD

Fatma Nagihan KARACA

**Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering**

Advisor: Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

2023, 54 Pages

**Jury
Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Prof. Dr. Serkan ERDEMİR
Doç. Dr. Farabi TEMEL**

With the rapid development of the industry, the production of waste water containing dyestuffs has increased over time. Dyestuff wastewater originates from a wide variety of industrial establishments. The dye and textile industries are the leading industries that produce and consume a significant amount of wastewater that pollutes water resources. Waste water emitted from these sources is one of the factors that cause environmental pollution the most. Dyestuff compositions are complex, difficult to biodegrade, and are toxic to the natural environment and human health. For this reason, it is of great importance to remove dyes from wastewater. In this thesis, some dyestuffs (Acid Blue 25, Chicago Sky Blue, Direct Blue 71, Direct Red 23, Direct Viola 51, Methylene Blue, Methyl Orange, Naphthol Blue Black, Reactive Black 5 and Rhodamine B) are based on calixarene. The extraction was carried out by Dispersive Liquid-Liquid Microextraction (DLLME) method with extractants. For this purpose, calix[4]arene derivatives containing ester, acid and amide groups to be used as extractants were synthesized according to the methods of the relevant literature. The structures of the synthesized calix[4]arene derivatives were characterized by FT-IR and ¹H-NMR methods. Then, these compounds were used as extractants for the extraction of dyestuffs selected by DLLME method. Preliminary studies showed that calixarene-based extractants used were effective for Acid Blue 25 (AB25) dyestuff. Therefore, subsequent studies were carried out with AB25 dyestuff. For this purpose, some important parameters such as the most efficient pH value, type and volume of extraction solvent, type and volume of dispersant solvent, salt effect on extraction and dyestuff concentration were investigated in detail. The most suitable extractant for AB25 was determined as compound 6, a calix[4]arene derivative containing tetraimidazolyl amide group in its structure. As the optimum microextraction parameters; pH value, 6; extraction solvent, chloroform; extraction solvent volume, 200 µL; dispersant solvent, acetonitrile; dispersant solvent volume, 0.1 mL; dye concentration was determined as 10 ppm. When the effect of salt on the extraction yield was examined, no significant change was observed, but the highest removal was achieved when 40 mg of salt was used in 10 mL of dye solution.

Keywords: Acid Blue 25, Calixarene, Dye Stuff, Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, Wastewater

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa TABAKCI'nın danışmanlığında hazırlanarak Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarımın hazırlanması ve yürütülmesinde desteğini esirgemeyen, bilgi birikimi ve tecrübesiyle yönlendiren saygı değer hocam, danışmanım Prof. Dr. Mustafa TABAKCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı 122Y247 numaralı proje ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu'na (TÜBİTAK) ve 221016017 nolu proje ile destekleyen Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana laboratuvar imkanı sağlayan Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Çalışmalarımda desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Begüm TABAKCI'ya teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Doç. Dr. Farabi TEMEL'e, arkadaşlarım doktora öğrencisi Egemen ÖZÇELİK'e, yüksek lisans öğrencileri Zehra TOSUN ve Kaan KARAKAYA'ya yardımlarından dolayı teşekkürü borç bilirim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü destek veren, sabır ve sevgisiyle her zaman yanımda olan yakınlarıma; kıymetli dayım MEHMET TURAN, annem Leman KARACA, babam Yaşar KARACA, maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen ablam Gülay TURAN'a, Mehtap ablama ve Mehmet abime, sevgili kardeşim Hasan Baki KARACA ve diğer büyüklerim ve kardeşlerimle birlikte ailemizin tüm üyelerine sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Fatma Nagihan KARACA
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR	xii
1. GİRİŞ	1
1.1. Kaliksarenler	2
1.1.1. Kaliksarenlerin bölgeleri ve konformasyonu	3
1.1.2. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılma işlemleri	5
1.2. Boyar Maddeler	6
1.2.1. Metil Oranj	6
1.2.2. Metilen Mavisi	6
1.2.3. Asit Mavi 25	7
1.2.4. Reaktif Siyah 5	8
1.2.5. Direkt Kırmızı 23	8
1.2.6. Direkt Viyole 51	9
1.2.7. Kongo Kırmızısı	9
1.2.8. Direkt Mavi 71	10
1.2.9. Rodamin B	11
1.2.10. Naftol Mavi Siyah	11
1.2.11. Chicago Gök Mavisi	12
1.3. Mikroekstraksiyon Yöntemleri	12
1.4. Dispersive Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon	13
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	15
3. MATERYAL VE YÖNTEM	27
3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar	27
3.2. Kaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi	27
3.2.1. 5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1).....	28
3.2.2. 5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (2)	28
3.2.3. 5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütil-25,27-Bis(N-3-(1-H-imidazol)propil)asetamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3)	29
3.2.4. 5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütil-25,27-dihidroksiformil-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (4)	30

3.2.5. 5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütil-25,26,27,28-tetrametoksikarbonilmetoksikaliks[4]-aren (5).....	31
3.2.6. 5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütil-25,26,27,28-tetra(N-3-(1-H-imidazol)propil)aset-amido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (6)	31
3.2.7. 5,11,17,23-tetra- <i>ter</i> -bütil-25,27-dihidroksiformil-25,26,27,28-dihidroksikaliks[4]aren (7)	32
3.3. DLLME Çalışmaları	33
3.3.1. Dalga boyu belirlemesi	34
3.3.2. Ekstraktant olarak kaliks[4]aren türevlerinin incelenmesi	34
3.3.3. pH etkisi	34
3.3.4. Ekstraksiyon çözücüsü tipi ve hacminin etkisi	34
3.3.5. Dağıtıcı çözücü tipi ve hacminin etkisi.....	35
3.3.6. Boya konsantrasyonunun etkisi	35
3.3.7. Tuz etkisi.....	35
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	36
4.1. Kaliks[4]aren Temelli Bileşiklerin Sentezi.....	36
4.2. Dalga Boyu Belirlenmesi.....	38
4.3. Ekstraktant olarak kaliks[4]aren türevlerinin değerlendirilmesi	38
4.4. pH etkisi.....	40
4.5. Ekstraksiyon Çözücüsü Türünün ve Hacminin Etkisi	41
4.6. Dağıtıcı çözücü tipi ve hacminin etkisi.....	43
4.7. Boya Konsantrasyonunun Etkisi.....	45
4.8. Tuz Etkisi.....	46
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	48
5.1 Sonuçlar	48
5.2 Öneriler	48
KAYNAKLAR	50

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin sentez reaksiyonu	2
Şekil 1.2. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin farklı gösterimleri.....	3
Şekil 1.3. Kaliksarenin bölgelerinin şematik gösterimi.....	4
Şekil 1.4. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]arenin farklı konformasyonları.....	4
Şekil 1.5. Kaliksarenlerin <i>p</i> -konumundan ve fenolik-OH kısmından fonksiyonlandırılmasının şematik gösterimi.....	5
Şekil 1.6. Metil Oranj boyasının kimyasal formülü	6
Şekil 1.7. Metilen Mavisi'nin kimyasal formülü.....	7
Şekil 1.8. Asit Mavi 25'in kimyasal formülü	7
Şekil 1.9. Reaktif Siyah 5'in kimyasal formülü	8
Şekil 1.10. Direkt Kırmızı 23'ün kimyasal formülü.....	9
Şekil 1.11. Direkt Viyole 51'in boyasının kimyasal formülü.....	9
Şekil 1.12. Kongo Kırmızısı'nın kimyasal formülü	10
Şekil 1.13. Direkt Mavi 71'in kimyasal formülü.....	10
Şekil 1.14. Rodamin B'nin kimyasal formülü.....	11
Şekil 1.15. Naftol Mavi Siyah'in kimyasal formülü	12
Şekil 1.16. Chicago Gök Mavisi kimyasal formülü	12
Şekil 1.17. Başlıca çözücü mikro ekstraksiyon (SME) modları için 2010 ortası ile 2012 ortası arasındaki dönemde yayınlanan makalelerin sıklığı: dağıtıcı sıvı-sıvı mikro özütleme (DLLME), içi boş elyaf korumalı mikro ekstraksiyon (HFME), tek damla mikro ekstraksiyon/headspace-tek damla mikro ekstraksiyon (SDME/HS-SDME) ve sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon/sıvı-sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (LLME/LLLME) (Kokosa, 2013).....	13
Şekil 2.1. Çalışmada kullanılan DLLME yönteminin şematik gösterimi.....	15
Şekil 2.2. Çalışmada farklı pH'lardaki ekstraksiyon oranları	16
Şekil 2.3. Çalışmada kullanılan kalikspirol türevi.....	16
Şekil 2.4. Pik alanına karşı ekstraksiyon çözücü tipleri	17
Şekil 2.5. IL tipinin ve hacminin IL-DLLME üzerindeki etkisi.....	18
Şekil 2.6. Çalışmada ekstraksiyon çözücüsü seçimi.....	18
Şekil 2.7. Çalışmada pH ve APDC konsantrasyon değerlerinin optimizasyonunun kontur grafiği	19
Şekil 2.8. Çalışmada uygulanan DLLME prosedürünün şematik gösterimi	20
Şekil 2.9. Çalışmada dağıtıcı ve ekstraksiyon çözücüleri arasındaki kombinasyonun etkisi.....	20
Şekil 2.10. Çalışmadaki I-DLLME şeması.....	21
Şekil 2.11. Çalışmada incelenen ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücülerin etkisi	22
Şekil 2.12. Çalışmada dağıtıcı ve ekstraksiyon çözücülerinin hacimlerine karşı toplam bileşiklerin ortalama alanının yüzey grafiği	22
Şekil 2.13. Çalışmada dağıtıcı çözücünün optimizasyonu (ACN; Aseton; Etil asetat; MeOH; IPA)	23
Şekil 2.14. Çalışmada uygulanan Pb tayini için AA-ST-DLLME prosedürü	23
Şekil 2.15. Çalışmadaki kompleksin oluşum reaksiyonu	24
Şekil 2.16. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevinin CAS ile önerilen etkileşimleri (A: HCr_2O_7^- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, netlik için sadece iki imidazol bağlama bölgesi gösterilmiştir) ..	24
Şekil 2.17. Çalışmada kaliks[4]aren türevinin azo boya ile etkileşimleri	25
Şekil 2.18. Çalışmada kaliks[4]aren türevi ile sulu çözeltiden azo boyanın çıkarılmasının şematik gösterimi	26
Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevlerinin genel sentez şeması.....	27
Şekil 3.2. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]aren (1) bileşiğinin sentez reaksiyonu.....	29

Şekil 3.3. Kaliks[4]aren 2 türevinin sentez reaksiyonu	29
Şekil 3.4. Kaliks[4]aren 3 türevinin sentez reaksiyonu	30
Şekil 3.5. Kaliks[4]aren 4 türevinin sentez reaksiyonu	30
Şekil 3.6. Kaliks[4]aren 5 türevinin sentez reaksiyonu	31
Şekil 3.7. Kaliks[4]aren 6 türevinin sentez reaksiyonu	32
Şekil 3.8. Kaliks[4]aren 7 türevinin sentez reaksiyonu	33
Şekil 4.1. Kaliks[4]aren 2, 3 ve 4 türevlerinin FT-IR spektrumları	36
Şekil 4.2. Kaliks[4]aren 2 ve 5 türevlerinin FT-IR spektrumları	37
Şekil 4.3. Kaliks[4]aren 5, 6 ve 7 türevlerinin FT-IR spektrumları	38
Şekil 4.4. Farklı pH şartlarının AB25 ekstraksiyonuna etkisi	40
Şekil 4.5. Ekstraksiyon çözücüsünün AB25 ekstraksiyonuna etkisinin grafik gösterimi	42
Şekil 4.6. Ekstraksiyon çözücüsü hacminin AB25 ekstraksiyonuna etkisinin grafik gösterimi	43
Şekil 4.7. Farklı dağıtıcı çözücülerin AB25 ekstraksiyonuna etkisinin grafik gösterimi	44
Şekil 4.8. Dağıtıcı hacminin AB25 ekstraksiyonuna etkisinin grafik gösterimi	45
Şekil 4.9. AB25 boya konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi	46
Şekil 4.10. Farklı tuz (NaCl) miktarlarının AB25 ekstraksiyona etkisinin grafik gösterimi	47

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevi ile seçilen amino asit metil esterlerinin ekstraksiyon yüzdeleri	25
Çizelge 4.1. Sentezlenen ekstraktantların farklı boyar maddeler için %ekstraksiyon değerleri*	39
Çizelge 4.2. Ekstraktant 3 ve ekstrakt 6'nın farklı pH'larda AB25 ekstraksiyonuna etkisi*	41
Çizelge 4.3. Ekstraksiyon çözücüsünün AB25 ekstraksiyonuna etkisi*	42
Çizelge 4.4. Ekstraksiyon çözücüsü hacminin AB25 ekstraksiyonuna etkisi*	43
Çizelge 4.5. Farklı dağıtıcı çözücülerin AB25 ekstraksiyonuna etkisi*	44
Çizelge 4.6. Dağıtıcı hacminin AB25 ekstraksiyonuna etkisi*	45
Çizelge 4.7. Farklı boya konsantrasyonlarının ekstraksiyon verimine etkisi*	46
Çizelge 4.8. Farklı tuz (NaCl) miktarlarının AB25 ekstraksiyona etkisi*	47

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

°C	: Derece santigrat
g	: Gram
mg	: Miligram
mL	: Mililitre
µL	: Mikrolitre
M	: Molar
mmol	: Milimol

Kısaltmalar

AAS	: Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi
AB25	: Asit Mavi 25
CSB	: Chicago Gök Mavisi
DLLME	: Dağıtıcı Sıvı Sıvı Mikroekstraksiyon
DB71	: Direkt Mavi 71
DR23	: Direkt Kırmızı 23
DV51	: Direkt Viyole 51
GC-MS	: Gaz Kromatografi Kütle Spektrometri
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
LLE	: Sıvı-Sıvı Ekstraksiyon
LLME	: Sıvı-Sıvı Mikro Ekstraksiyon
MB	: Metilen Mavisi
MO	: Metil Oranj
NBB	: Naftol Mavi Siyah
RB5	: Reaktif Siyah 5
RhB	: Rodamin B
SPE	: Katı Faz Ekstraksiyonu
<i>ter</i>	: Tersiyer
UV	: UV-Görünür Bölge Spektrometre

1. GİRİŞ

Endüstrinin hızla gelişmesi ile boyar madde içeren atık su üretimi zamanla artmıştır. Boya atık suları boya sanayi, matbaa ve boyama fabrikaları, yün iplik fabrikaları, tekstil fabrikaları ve diğer sanayi kuruluşlarından kaynaklanmaktadır. Su kaynaklarını kirleten önemli miktarda atık su üreten ve tüketen endüstrilerin başında boya ve tekstil endüstrileri gelmektedir. Bu atık sular çevre kirliliğine en çok sebep olan faktörlerden biridir. Boya bileşimleri kompleks yapıdadır, biyolojik olarak parçalanmaları zordur ve boyaların toksik olması dolayısıyla doğal çevreye ve insan sağlığına zarar verirler. Bu yüzden boyaların atık sulardan uzaklaştırılması büyük önem arz etmektedir. Boya atık suyunun arıtma yöntemleri arasında, fiziksel yöntemler, kimyasal yöntemler ve biyolojik yöntemler yer almaktadır (Qiang, 2020).

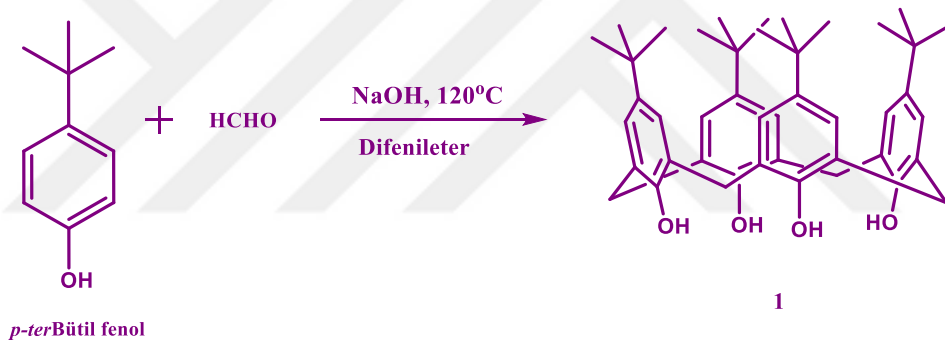
Ekstraksiyon, analitleri matriksten izole etme, müdahale edici etkileri azaltma ve analitleri ölçülebilir miktarlara konsantre etmedeki etkinliği nedeniyle farklı matrislerde birkaç analiz için kullanılan en yaygın zenginleştirme tekniklerinden biridir (Balçık ve diğerleri, 2020).

Ekstraksiyon yöntemleri içerisinde Sıvı-Sıvı Ekstraksiyonu (Liquid-Liquid Extraction, LLE) en yaygın olarak kullanılan ayırma tekniğidir ve genellikle boya giderimi için teşvik edici olmuştur. Bununla birlikte, hekzan, heptan vb. gibi tehlikeli organik çözücülerin yüksek miktarda gereksinimi, büyük hacimli ikincil kirleticiler üretimi ve daha uzun ekstraksiyon süresi, LLE sürecini ekosistem için sorunlu ve maliyetli hale getirir. Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (Liquid-Liquid Microextraction, LLME) tekniği ise, organik çözücü miktarını azaltarak bahsi geçen yöntemlerle ilişkili dezavantajların üstesinden gelir (Mahajan ve diğerleri, 2019).

Mikroekstraksiyon yöntemleri, hızlı olmaları, düşük hacimlerde toksik kimyasallar içermeleri ve yüksek zenginleştirme faktörleri sağlamaları nedeniyle klasik ekstraksiyon yöntemleri yerine tercih edilmektedir. Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, DLLME) basitliği, yüksek ekstraksiyon verimliliği, yüksek analit geri kazanımı ve çevre dostu olması nedeniyle hem organik hem de inorganik analitler için yaygın olarak kullanılan bir mikroekstraksiyon yöntemidir. DLLME'nin yüksek verimliliği, daha büyük ekstraksiyon yüzey alanı sağlamak için ekstraksiyon çözücülerini numune çözeltisi boyunca çok ince damlacıklar halinde dağıtan dağıtıcı çözücülerin kullanımından kaynaklanmaktadır (Balçık ve diğerleri, 2020).

Bu tez çalışmasında ekstraktant olarak kullanılacak olan ‘kaliksarenler’, makrosiklik yapıda oligomerlerdir ve supramoleküler kimya üyesidirler. Sentezlerinde formaldehit ile *p-ter*-bütilfenol arasında bazik ortamda kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilerek farklı fenolik birimlerin *orto* pozisyonundan metilen köprüleri aracılığıyla birbirlerine bağlanmasıyla kendilerine özgü üç boyutlu kaliksaren bileşikleri sentezlenir. Halkalı yapılu kaliksarenler, yapısında bulunan fonksiyonel gruplara göre anyonlar, katyonlar ve nötral moleküller ile iyi kompleksleşme yeteneğine sahiptir. (Kurşun, 2020; Şenkul, 2020). Kaliksarenler, üç boyutlu yapıları ve çeşitli reaksiyonları verebilme yetenekleri sayesinde kullanılmak istenen amaca göre çeşitli formlarda sentezlenebilirler. Bu sayede, kaliksarenler ekstraksiyon çalışmalarında kullanılabilirler (Çançin, 2021).

1.1. Kaliksarenler

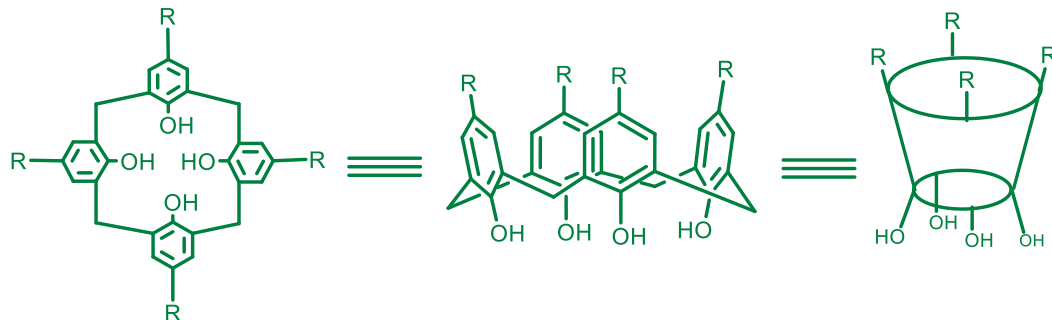


Şekil 1.1. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentez reaksiyonu

1872’de Adolph Von Baeyer, sulu formaldehiti fenol ile ısıtarak sert, reçineli, kristal olmayan bir sentez gerçekleştirmiş ancak, o günün kimyası, bu tür malzemelerin karakterizasyonuna izin verecek kadar gelişmediğinden yapı detaylı olarak incelenmeden bırakılmıştır. 30 yıl sonra 1905-1909 yılları arasında Leo Baekeland, fenol-formaldehit reaksiyonunu kullanarak ‘bakalit’ denilen sert, esnek bir reçine (fenoplast) üretmiştir. Böylece hem endüstriyel hem de akademik araştırma laboratuvarlarında fenol-formaldehit prosesinin kimyası üzerine bir çalışmaya dikkat çekilmiş ve fenoplastlarla ilgili önemli bir literatür ortaya çıkarılmıştır.

Kaliks[n]arenler, benzen halkalarından oluşurlar ve makrosiklik molekül yapısında olan oligomerik bileşiklerdir (Genç, 2018). Formaldehit ve fenol bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonunun ürünleri olan kaliksaren molekülleri, taç eterler ve doğal

siklodekstrin yapılarından sonra çok yüksek türevlendirilme imkanına sahiptirler (Şekil 1.1) (Genç, 2018).



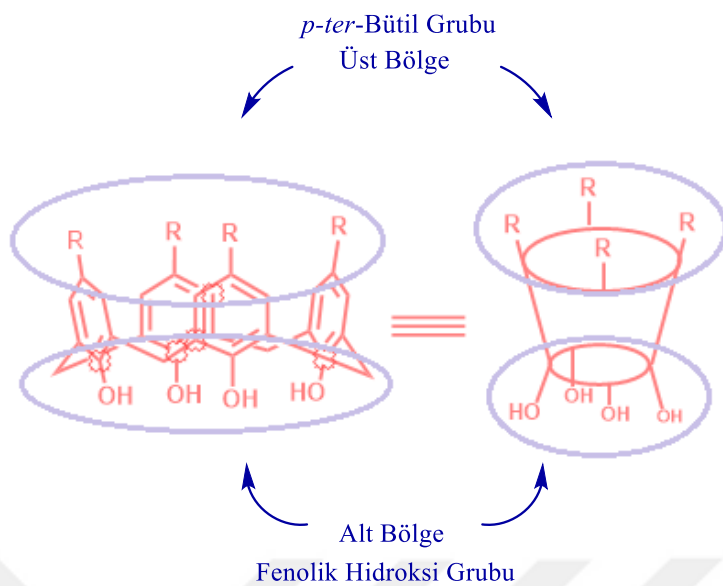
Şekil 1.2. *p-ter*-Bütikaliks[4]arenin farklı gösterimleri

Gutsche, formaldehit ve *p*-alkil fenollerin reaksiyonundan türetilen halkalı tetramerler için Latince vazo anlamına gelen ‘kaliks’ten türetilen ‘kaliks[4]aren’ adını vermiştir (Şekil 1.2).

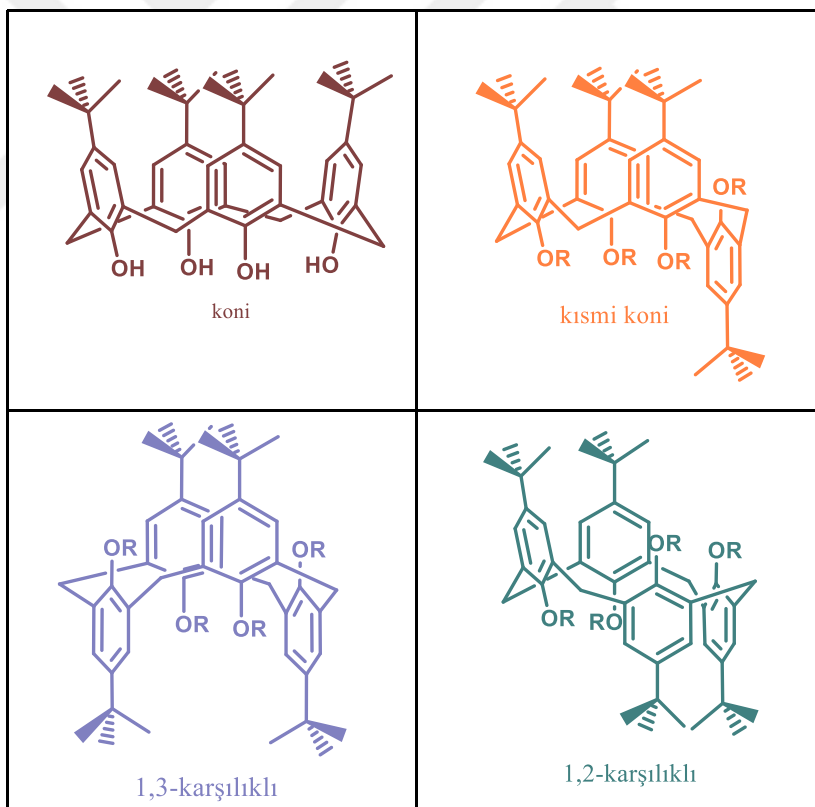
Dört aril grubunun aynı yönde bulunduğu konformasyona sahip yapı fincan şeklindedir. Bu koni tipi konformasyon genellikle katı halde bulunmaktadır. Bileşiğin ismi, daha büyük makrohalkalı bileşiklerin üretilmesi ile, kaliks ve aren arasında parantez içerisinde bir sayı verilerek makrosikliliğin boyutu belirtilmekte ve para kısmının adı da, kaliksarenin türetildiği fenolü belirtmek için eklenmektedir (Kurşun, 2020; Mandolini ve Ungaro, 2000; Van Veggel, 2000).

1.1.1. Kaliksarenlerin bölgeleri ve konformasyonu

Kaliksarenler, metilen köprüleri ile orto konumlarından bağlanan fenolik birimlerden oluşur. Boşluğun daha dar hidroksil tarafı alt kenar olarak tanımlanır ve daha geniş taraf üst kenardır. Bir kaliksaren molekülü temelde yapısında *p-ter*-bütıl grup olan bir üst bölge (upper), fenolik hidroksi grup olan alt bölge (lower) ve annulus olarak adlandırılan merkez bölge yani hidrofobik boşluk olarak üç bölge ihtiva eder. Bu bölgeler Şekil 1.3’te gösterilmiştir. Kaliksarenler *p-ter*-bütıl grubunun apolar olması ve fenolik hidroksi grubunun polar olması sayesinde birçok farklı tip molekülle kompleks oluşturma yeteneğine sahip hidrofobik bir boşluk oluştururlar ve çeşitli fonksiyonel gruplar ile türevlendirilebilirler (Genç, 2018; Gutsche, 1983).



Şekil 1.3. Kaliksarenin bölgelerinin şematik gösterimi



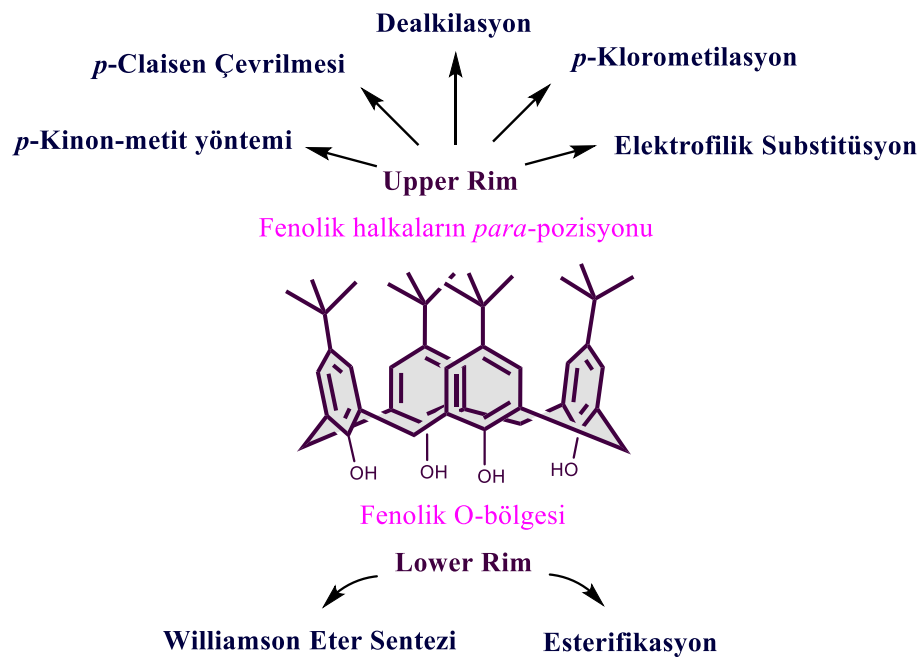
Şekil 1.4. *p-ter*-Bütılkaliks[4]arenin farklı konformasyonları

Kaliksarenler fonksiyonlandırılırken fenoller arasındaki metilen gruplarının dönmesi ile farklı konformasyonlar meydana gelebilmektedir. *p-ter*-Bütılkaliks[4]arenlerin, kısmi koni, 1,2-karşılıklı, 1,3-karşılıklı ve koni konformasyonları

vardır (Sekil 1.4)(Gutsche, 1983). Fenolik halkalar (aril gruplar) aynı yönde ise konformasyon koni, fenolik halkaların biri ya da ikisi aşağı diğerleri yukarı yönde ise konformasyon kısmi konidir. Kaliks[4]arenin iki komşu aril grubunun diğer iki aril grupları ile farklı yöne baktığı konformasyon 1,2-karşılıklı konformasyon iken birbirlerinin komşusu olmayan aril grupları ile diğer aril gruplarının farklı yöne baktığı konformasyon 1,3-karşılıklı konformasyondur. En kararlı konformasyon koni konformasyonudur. Kaliksarenin alt bölgesinde bulunan hidroksi grupları arasında molekül içi hidrojen bağları oluşması yapının fenolik birimler üzerinden dönmesini engeller ve yapı kararlı hale gelir (Apaydın, 2017; Özçelik, 2017; B. Tabakci, 2010). Kaliksarenlerde halka sayısı arttıkça konformasyon sayısı artar. Kaliks[4]aren ve kaliks[5]arenin dört, kaliks[6]arenin sekiz, kaliks[8]arenin on altı farklı konformasyonu vardır (Gutsche, 1989).

1.1.2. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılma işlemleri

Literatürde kaliksarenlerin fonksiyonlandırılmasıyla ilgili birçok çalışma bulunmaktadır. Kaliksarenler, fenolik halkanın para konumundan (upper rim) veya fenolik oksijen (lower rim) üzerinden değişik fonksiyonel gruplarla fonksiyonlandırılabilirler (Şekil 1.5)(Erdemir, 2009).



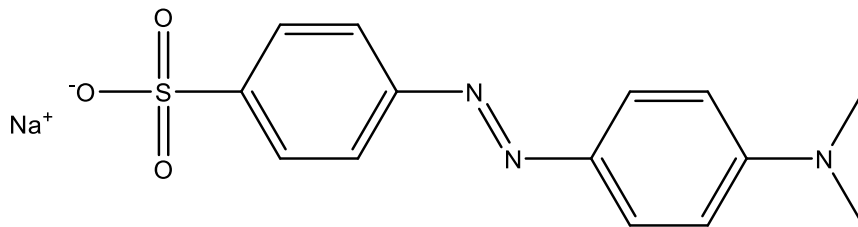
Şekil 1.5. Kaliksarenlerin *p*-konumundan ve fenolik-OH kısmından fonksiyonlandırılmasının şematik gösterimi

Kaliksarenlerin fenolik hidroksil gruplarının esterleşme ve eterleşme reaksiyonları oldukça yaygındır. *p*-pozisyonunda *ter*-Bütil gruplarının dışında farklı sübstütientler kullanıldığı zaman sentez reaksiyonu, çok basamakta gerçekleşmektedir. Bu yolla verim düşüktür, ayrıca uzun bir sentez yolu olması sebebiyle tercih edilmemektedir (Tabakci, 2010).

1.2. Boyar Maddeler

1.2.1. Metil Oranj

IUPAC adı 4-dimetilaminoazobenzen-4'-sülfonik asit sodyum tuzu Olan Metil Oranj (Methyl Orange, MO) (Şekil 1), tipik bir suda çözünür anyonik azo boyadır. Kimyasal formülü $C_{14}H_{14}N_3O_3SNaSNa$ şeklindedir. Ayrıca asidik bir boya olarak sınıflandırılır ve toksik özelliğindedir. MO, ishal ve mide bulantısına neden olabilir. Yüksek dozlarda Metil Oranj boyaya maruz kalmak ölümcül olabilir. MO stabil olduğundan, biyolojik olarak parçalanamadığından ve suda çözünebildiğinden geleneksel su arıtma yöntemleri kullanılarak sulu ortamdan uzaklaştırılması zordur (Mohammadi ve diğerleri, 2011; Shah, 2022) .

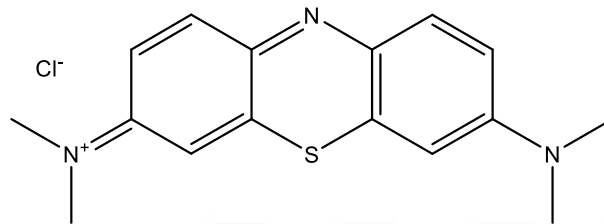


Şekil 1.6. Metil Oranj boyasının kimyasal formülü

1.2.2. Metilen Mavisi

Metilen Mavisi (Methylene Blue, MB) boyası çok yaygın kullanılan ve $C_{16}H_{18}N_3SCl$ kimyasal formülüne sahip heterosiklik bir bileşiktir (Şekil 1.7). Oda sıcaklığında, suda mavi bir renk oluşturan koyu yeşil bir toz olarak görünür. Yaklaşık 665 nm dalga boyunda maksimum ışık Emilimi gösterir (Mashkoor ve Nasar, 2020). MB' nin molekül ağırlığı 319.85 g/mol'dür. MB'nin sularda çok düşük konsantrasyonlarda bulunması halinde bile toksik etkilere sahip olan katyonik bir boyar maddedir (Bayar, 2018). MB ile temas gözde yanmalara sebep olabilir, yutulduğunda gastrointestinal sisteme zarar vererek ishale ve bulantıya sebep olur. Ayrıca uzun süre solunması, siyanoz

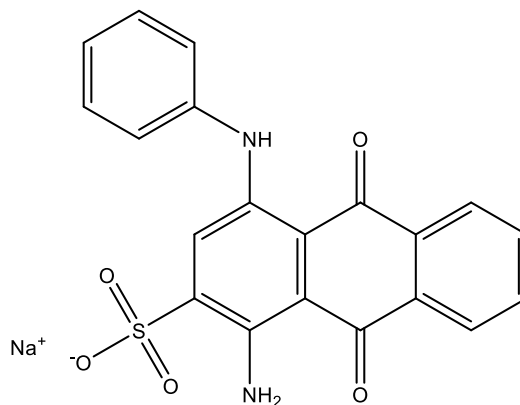
(morarma hastalığı), methemoglobinemi, nefes darlığı gibi hastalıklara yol açar (Akkaya, 2012). MB, ultraviyole görünür bölgede (UV-GB) aktif bir türdür ve UV-GB spektrumunda karakteristik pikler sergiler. Herhangi bir sulu ortamda MB'nin, UV-GB spektroskopisi kullanılarak kalitatif analizi kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Oksitlenmiş halde mavi renk gösterir. Bu nedenle MB'nin herhangi bir ortamdaki varlığı görsel olarak da gözlemlenebilir (Din ve diğerleri, 2021).



Şekil 1.7. Metilen Mavisi'nin kimyasal formülü

1.2.3. Asit Mavi 25

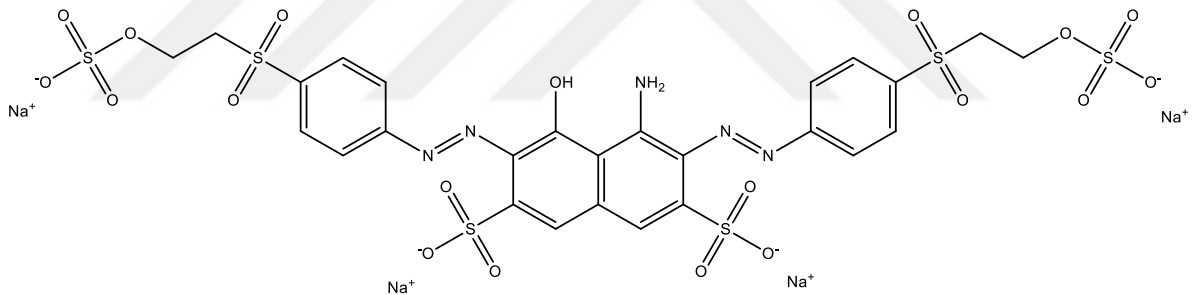
Asit Mavi 25 (Acid Blue 25, AB25) boyası, antrakinon yapıya sahip anyonik bir bileşiktir (Şekil 1.8). Kimyasal formülü $C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$ şeklindedir. Moleküler ağırlığı 416.308 g/mol'dür. Karmaşık yapısı ve yüksek moleküler ağırlığı sebebiyle bu boyanın parçalanması zordur. Bu boya soluma, yutma veya deri emilimi ile zararlıdır. Soluma yoluyla maruz kalma, öksürüğe ve mukoza zarlarında ve üst solunum yollarında tahrişe, ishale, mide/bağırsak mukozasında tahrişe ve hayati organlarda hasara neden olabilir. Ayrıca temas halinde ciltte kızarıklık/kaşıntı ve/veya alerjik cilt reaksiyonlarına, ciddi göz veya cilt tahrişine neden olabilir. AB25, suda çözünür ve bozulmaya karşı dirençlidir, su kütlelerine deşarj olması durumunda, ışığın su ortamlarına girmesini engeller (Ahmadi ve Ganjidoust, 2021; Messaoudi ve diğerleri, 2022).



Şekil 1.8. Asit Mavi 25'in kimyasal formülü

1.2.4. Reaktif Siyah 5

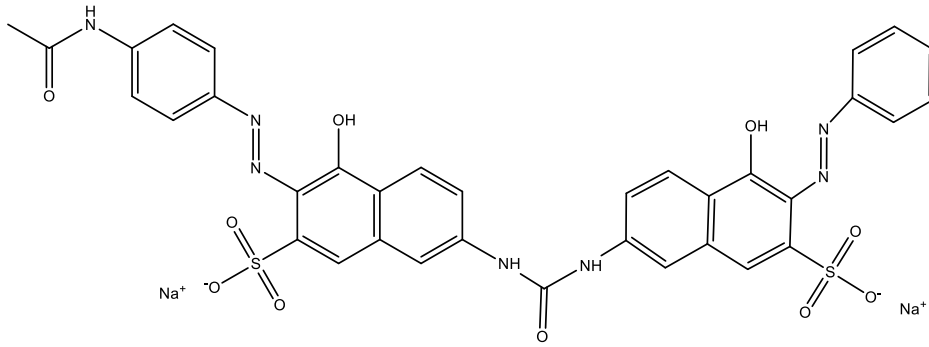
Reaktif Siyah 5 (Reactive Black 5, RB5) kimyasal formülü $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$ olan ve tekstil endüstrisinde kumaş boyamak için yaygın olarak kullanılan sentetik, reaktif, anyonik bir azo boyadır (Şekil 1.9). RB5 bir diazo bileşiği olup, yapısında sulu çözeltide iyonlaştığı zaman negatif yük oluşturan iki sülfonat ve iki sülfatoetilsülfon grupları içermektedir. RB5, kararlı kimyasal özellikleri olan ve güçlü biyolojik toksisiteye sahip bir boyadır. Biyolojik olarak parçalanamamaları nedeniyle doğal ekosistemler ve insan sağlığı üzerinde olumsuz etkileri olan tehlikeli bir boyadır. RB5'in uzun süreli kullanımı, kansere ve solunum sisteminde alerjik reaksiyonlara neden olabilir. Sonuç olarak, doğal ortama salıverilmeden önce RB5'in atık sudan etkili ve ekonomik bir şekilde uzaklaştırılması büyük önem arz etmektedir (Alaguprathana ve diğerleri, 2022; Harfaoui ve diğerleri, 2022).



Şekil 1.9. Reaktif Siyah 5'in kimyasal formülü

1.2.5. Direkt Kırmızı 23

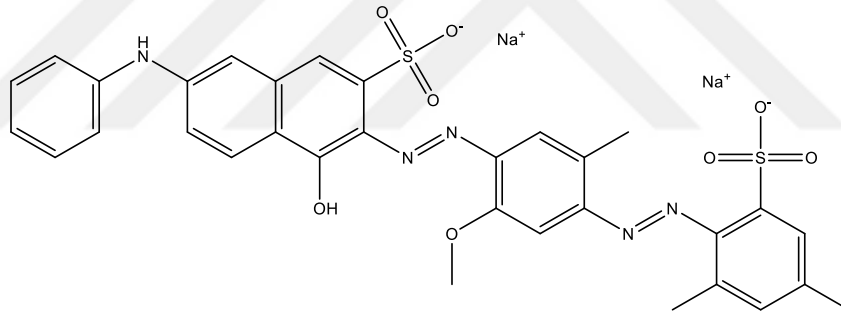
Direkt Kırmızı 23 (Direct Red 23, DR23) yapısında diazo grubu içeren $C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$ molekül formülüne sahip bir boyar madde olup, zehirli ve kanserojen özelliktedir (Fathi, Asfaram ve Farhangi, 2015). DR23 tekstilde sıkça kullanılan anyonik bir boyadır (Şekil 1.10)(Liu, Wang, Weng ve Hwang, 2018). Moleküler ağırlığı 813.7 g/mol'dür. DR23'ün maksimum absorbanı veren dalga boyu yaklaşık 503 nm'dir (Apaydın, 2017).



Şekil 1.10. Direkt Kırmızı 23'ün kimyasal formülü

1.2.6. Direkt Viyole 51

Direkt Viyole 51 (Direct Violet, DV51) boyası $C_{32}H_{27}N_5Na_2O_8S$ molekül formülüne ve 719.7 g/mol molekül ağırlığına sahiptir (Şekil 1.11). DV51 karmaşık, makroskopik bir yapıya sahip olup, göze ciddi zarar verir ve su ortamına yani sudaki yaşama uzun vadede zarara sebep olur (Utara ve Phataib, 2013; Anonim, 2020).

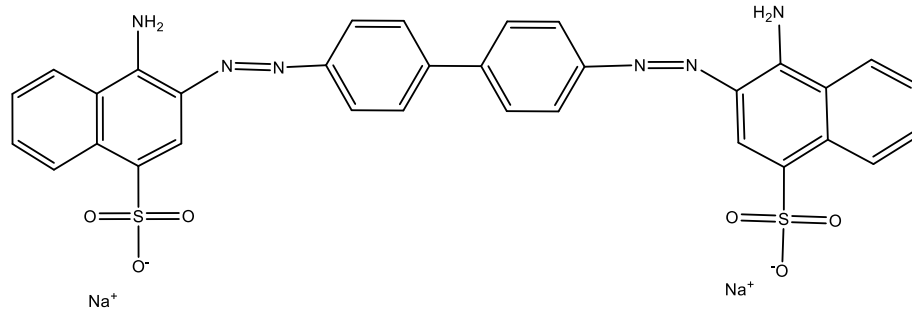


Şekil 1.11. Direkt Viyole 51'in boyasının kimyasal formülü

1.2.7. Kongo Kırmızısı

Kongo Kırmızısı (Congo Red, CR), anyonik bir boya olup bir bifenil grubu ve iki naftalin birimi içerir (D. Wang ve diğerleri, 2023). Karmaşık aromatik yapısından dolayı oldukça kararlı ve biyolojik olarak parçalanmayan bir diazo tipi boyadır (Şekil 1.12). CR, suda çok iyi çözünür ve sudan ayrılması zordur. Kanserojen olması sebebiyle cilt, göz, üreme ve solunum sistemleri üzerinde etkileri ile ölümcül sonuçlara sahiptir. CR, gıda, ipek, yün ve tekstil endüstrilerinde kullanılmaktadır. Ayrıca CR, tıpta amiloidoz tanısında biyolojik boya ve asidik ortamda indikatör olarak kullanılmaktadır (Hokonya ve diğerleri,

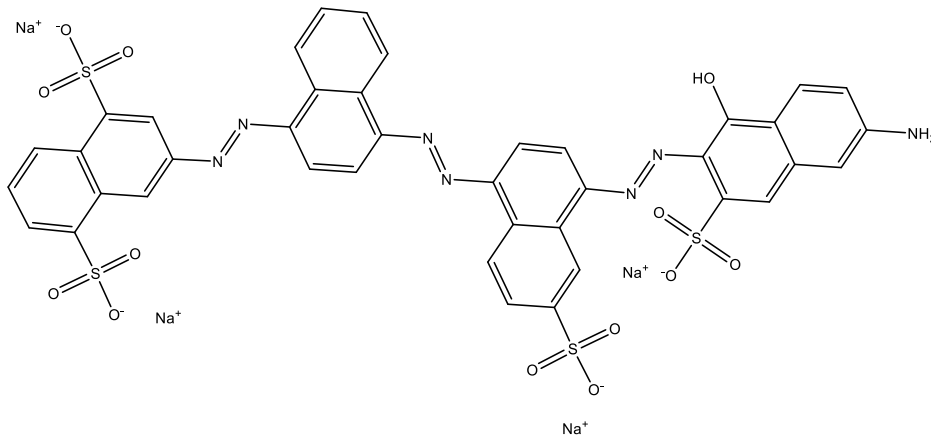
2022). Moleküler formülü $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ olup 696.7 g/mol molekül ağırlığına sahiptir.



Şekil 1.12. Kongo Kırmızısı'nın kimyasal formülü

1.2.8. Direkt Mavi 71

Tekstil, plastik ve kağıt endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Direkt Mavi 71 (Direct Blue 1, DB 71), yapısında çift bağ nitrojen ve aromatik gruplar içeren $C_{40}H_{27}N_7O_{13}S_4$ moleküler formülüne sahiptir (Şekil 1.13). Yapısında benzen halkaları sebebiyle yaygın azo boyalardan farklı olarak, dört naftalin halkası ve sülfonat grubu içeren, biyolojik olarak güçlükle parçalanabilen bir triazo boyadır. Kararlı yapıdadır, toksik ve kanserojendir. Aerobik şartlarda biyolojik olarak parçalanamaz ve DB71 doğrudan veya dolaylı olarak çevre kirliliğine neden olduğundan, bu kirleticiyi endüstriyel atık sulardan uzaklaştırmak için nanokompozit kataliz bozunması, fotokatalitik bozunma, Fenton oksidasyonu ve adsorpsiyon gibi çeşitli arıtma teknolojileri uygulanmıştır (Chowdhury ve diğerleri, 2022; Xu ve diğerleri, 2022).

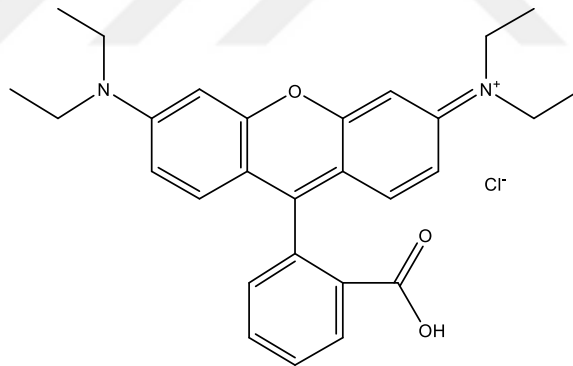


Şekil 1.13. Direkt Mavi 71'in kimyasal formülü

1.2.9. Rodamin B

Rodamin B (Rhodamine B, RhB), aynı zamanda Rodamin 610 olarak da bilinen bir tür ksanten boyasıdır (Şekil 1.14). Ayrıca floresan özellikler gösterir ve su, metanol ve etanol içinde çözünme kabiliyetine sahiptir. RhB en eski boyalardan biri olmasına rağmen hala yaygın olarak kullanılmaktadır. Su kirliliği çalışmalarında izleme ajanı olarak, hücre floresans çalışmalarında boyama reaktifi olarak, yün, ipek, pamuk, renkli cam, sprelerde renk belirteci olarak ve kağıt, gıda ve kozmetik ürünlerde renklendirici olarak kullanılmaktadır (Dalmaz ve Sivrikaya Özak, 2022).

RhB, yüksek kararlılığı ve biyolojik olarak parçalanmaması nedeniyle tekstil atık suyundaki en toksik boyarmaddeler arasında yer alır. Renkli bir katyon üreten zayıf bazik nitrojenli bir moleküldür. RhB, tükenmez kalem, boya, deri, boya lazerleri, karbon levhalar, kaşe mürekkebi, havai fişek ve kraker üretiminde kullanılır. RhB, insan ve hayvanlarda göz ve solunum sistemi enfeksiyonuna, cilt ve gastrointestinal tahrişe, ayrıca gelişimsel ve simülasyon toksisitesine neden olan kanserojen ve nörotoksik bir boyadır (Amalina ve diğerleri, 2022; Sharma ve diğerleri, 2022).

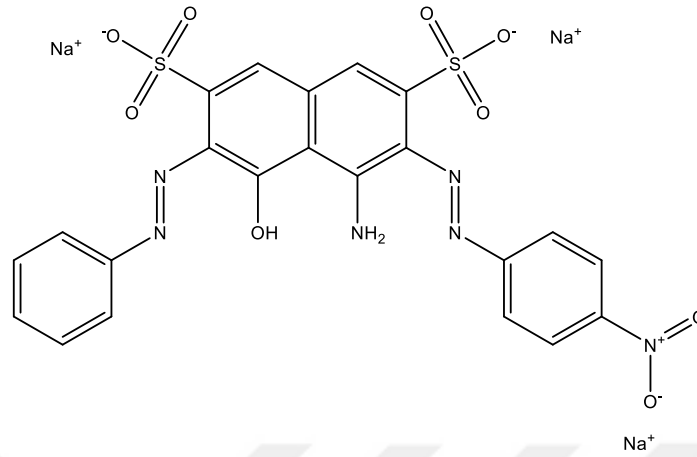


Şekil 1.14. Rodamin B'nin kimyasal formülü

1.2.10. Naftol Mavi Siyah

Naftol Mavi Siyah (Naphtol Blue Black, NBB), iki azo grubu içeren asidik ve sentetik bir boyadır (Şekil 1.15). Molekül formülü $C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$ olup moleküler ağırlığı 616.5 g/mol'dür. NBB yün, ipek ve naylon gibi tekstil ürünlerinin boyanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. NBB, foto ve termal ayrışmaya dayanıklıdır (Özcan ve Özcan, 2018). NBB, yüksek stabilitesi nedeniyle farklı endüstriyel sektörler tarafından kullanılan

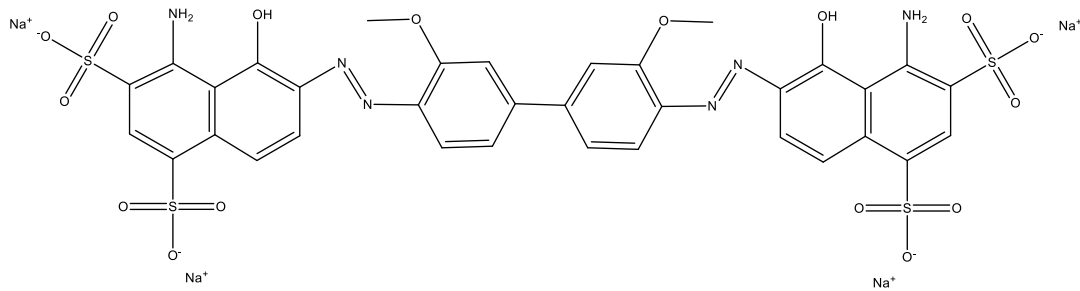
hidrofilik azoik bir boyadır. Yan ürünleri mutajen ve kanserojen aromatik bileşiklerdir (Dalhatou ve diğerleri, 2019).



Şekil 1.15. Naftol Mavi Siyah'ın kimyasal formülü

1.2.11. Chicago Gök Mavisi

Chicago Gök Mavisi (Chicago Sky Blue, CSB) boyası $C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{16}S_4$ kimyasal formülüne sahip anyonik bir diazo boyadır (Şekil 1.16). CSB simetrik, rijit ve polar bir moleküldür (Dias ve diğerleri, 2022). Moleküler ağırlığı 992.8 g/mol'dür. CSB, kağıt, deri, pamuk endüstrileri ve tıpta kullanılmaktadır ("National Center for Biotechnology Information", 2022).



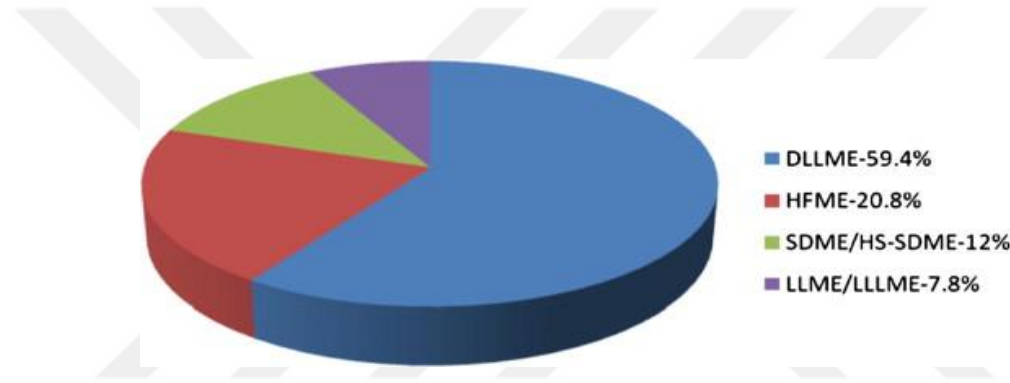
Şekil 1.16. Chicago Gök Mavisi kimyasal formülü

1.3. Mikroekstraksiyon Yöntemleri

Klasik numune hazırlama tekniklerinin, LLE ve katı faz ekstraksiyonunun (Solid Phase Extraction, SPE), yüksek miktarda çözücü kullanımı, zaman alıcı ekstraksiyon prosedürleri ve atık üretiminin fazla olması gibi çeşitli dezavantajları vardır. Son otuz

yılda tehlikeli organik çözücülerin kullanımını azaltmak için LLE ve SPE'nin birçok minyatür versiyonu geliştirilmiştir. Ayrıca bu yeni yöntemler düşük maliyetleri, çevreci olmaları ve daha yüksek ekstraksiyon verimliliği sağlamaları gibi nedenlerle daha avantajlıdır (Sajid, 2022).

SPE ve LLE'nin dezavantajlarının üstesinden gelmek için, ekstraksiyon verimini artırmak ve kullanılan organik çözücü miktarını düşürmek için LLME yöntemleri geliştirilmiştir. Bu yöntemler arasında, düşük organik çözücü tüketimi, yüksek zenginleştirme verimliliği, ekstraksiyon süresinin kısa sürmesi hatta çok hızlı gerçekleşmesi ve işlemin basit olması gibi avantajlarıyla, sulu numunelerdeki hedef bileşenlerin ekstraksiyonu için Dağıtıcı Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon (DLLME) yöntemi giderek daha fazla kullanılmaktadır (Şekil 1.17)(Zhou ve diğerleri, 2022).



Şekil 1.17. Başlıca çözücü mikro ekstraksiyon (SME) modları için 2010 ortası ile 2012 ortası arasındaki dönemde yayınlanan makalelerin sıklığı: dağıtıcı sıvı-sıvı mikro özütleme (DLLME), içi boş elyaf korumalı mikro ekstraksiyon (HFME), tek damla mikro ekstraksiyon/headspace-tek damla mikro ekstraksiyon (SDME/HS-SDME) ve sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon/sıvı-sıvı-sıvı mikro ekstraksiyon (LLME/LLLME) (Kokosa, 2013)

1.4. Dispersive Sıvı-Sıvı Mikroekstraksiyon

Dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (DLLME), üçlü bir çözücü sisteminden oluşan en çok kabul gören tekniklerden biridir. DLLME'de, organik faz ile sulu faz arasındaki ara yüzey alanını artırmak için, sulu numunelere organik çözücüye ek olarak dağıtıcı (dispersif) çözücü eklenir. Dağıtıcı çözücü ekstraksiyon çözücüsünün daha fazla miktarda ve mikro damlacıklar halinde sulu numuneye yayılmasını sağlar ve bu sayede organik çözücü ve ekstraktant ile numunenin temas ettiği yüzey alanında ciddi miktarda artış olur. Bununla birlikte, dağıtıcı çözücünün (etanol, aseton, metanol, asetonitril vb.) eklenmesi, sulu fazdan hedef bileşiklerin elde edilmesini teşvik ederken ekstraksiyon veriminin düşmesine de neden olur (Zhou ve diğerleri, 2022).

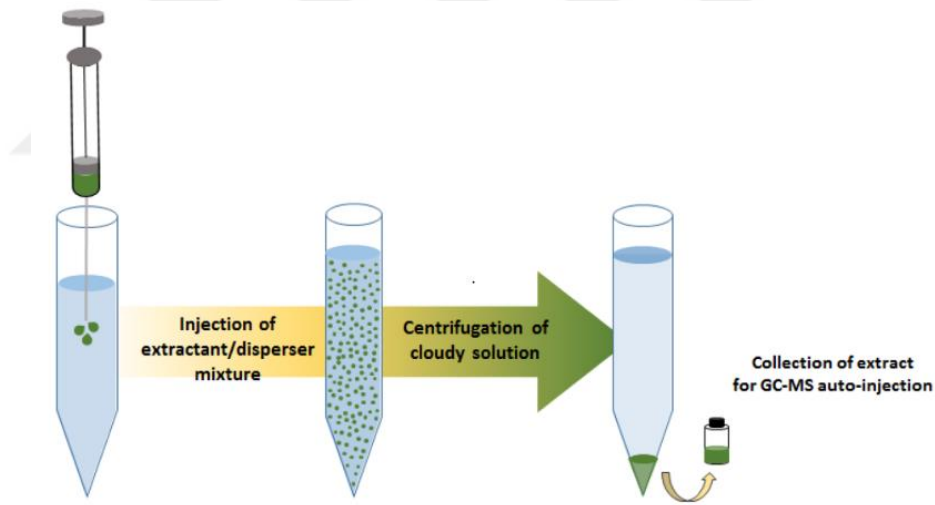
DLLME sulu numunelerden organik bileşiklerin ekstrakte edilmesi için basit ve hızlı bir yöntem olarak geliştirilmiştir. Ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücünün bir karışımı, sulu numuneye hızlı bir şekilde verilir, karışım ince damlacıklar halinde sulu faz boyunca dağılır ve bulutsu bir yapı oluşur, çözelti bulanıklaşır. Çözeltinin karışması için yardımcı işlemler ya da metotlar kullanılabilir. Bu yöntem etkili ekstraksiyon alanını artırarak denge durumuna hızlı ulaşır, daha yüksek ekstraksiyon hızı ve iyileştirilmiş zenginleştirme faktörleri (EF'ler) sağlar. DLLME'nin çok tercih edilmesi, düşük maliyetli ve kolay uygulanmasından kaynaklanmaktadır, mikro litre seviyesinde organik ekstraksiyon çözücüsü ile yüksek EF'ler elde edilir (Isazad ve diğerleri, 2022; Mousavi ve diğerleri, 2018; Sajid, 2022).

Bu teknikte ekstraksiyon çözücüsü, dağıtıcı çözücü ve sulu faz (analitin bulunduğu faz) olarak üç faz kullanılır. Ekstraksiyon çözücüsünün yoğunluğuyla suyun yoğunluğu birbirinden farklı olmalı ve ekstraksiyon çözücüsü, su ile az karışabilir olmalı, böylece iyi ekstraksiyon verimliliği ve uygun seçicilik sağlanır. Dağıtıcı çözücünün hem ekstraksiyon çözücüsünde hem de sulu fazda yüksek çözünürlüğe sahip olması temel özelliğidir. Bu teknikte, ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücülerinin uygun bir karışımı sulu faza bir şırınga ile hızlı bir şekilde enjekte edilebilir. Daha sonra analiti içeren ekstraksiyon çözücüsü santrifüjlemeyle sulu fazdan kolayca izole edilebilir. Basitlik, yüksek hız, düşük numune hacmi, düşük maliyet, yüksek verimlilik, yüksek zenginleştirme faktörü ve çevreci olması bu yöntemin en önemli avantajlarıdır (Mousavi ve diğerleri, 2018).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Literatürde DLLME ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır ve bu çalışmalardan bazıları aşağıda özetlenmiştir.

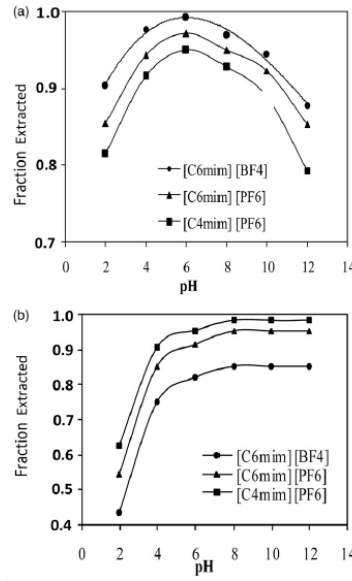
Balçık ve arkadaşları (2020), gaz kromatografisi kütle spektrometresinde (GC-MS) spektrometri sisteminde 22 aromatik aminin zenginleştirmek için DLLME yöntemini uyguladıkları bir çalışma yapmışlardır (Şekil 2.1). Dağıtıcı çözücü, ekstraksiyon çözücüsü ve tuz etkisi dahil DLLME parametreleri, yöntemin optimum koşullarını elde etmek için tek değişkenli bir yaklaşımla optimize edilmiş ve parametre değerleri, ekstraksiyonun verimliliğini artırmak ve analitlerin tespit limitlerini düşürmek için optimize edilmiştir. Farklı konsantrasyonlarda eklenen musluk suyu ve atık su numuneleri için elde edilen sonuçlar sırasıyla %91-109 ve %91-110 aralığında çıkmıştır. Geri kazanım sonuçlarıyla, yöntemin doğruluğunu ve gerçek örneklere uygulanabilirliğini ortaya koymuşlardır.



Şekil 2.1. Çalışmada kullanılan DLLME yönteminin şematik gösterimi

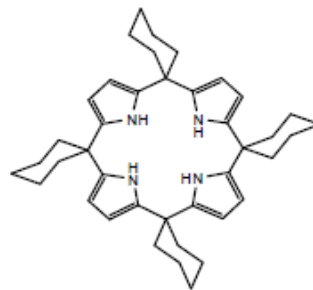
Mahajan ve arkadaşları (2019), Eriochrome Black T ve Crystal Violet'in sulu çözeltiden DLLME tekniği kullanarak ekstraksiyonu için ekstraksiyon çözücüsü olarak 1-heksil-3-metilimidazolyum tetrafloroborat ([C6mim][BF₄]), 1-bütül-3-metilimidazolyum heksaflorofosfat ([C4mim][PF₆]) ve 1-heksil gibi üç farklı imidazolyum bazlı iyonik sıvı kullanmışlardır. Başlangıç boya konsantrasyonu, sulu fazın pH'sı ve iyonik sıvı dozu gibi çeşitli parametrelerin ekstraksiyon ve boyaların dağılım

oranı üzerindeki etkilerini incelemişlerdir (Şekil 2.2). Bu çalışmada dağıtıcı olarak aseton kullanılmıştır.



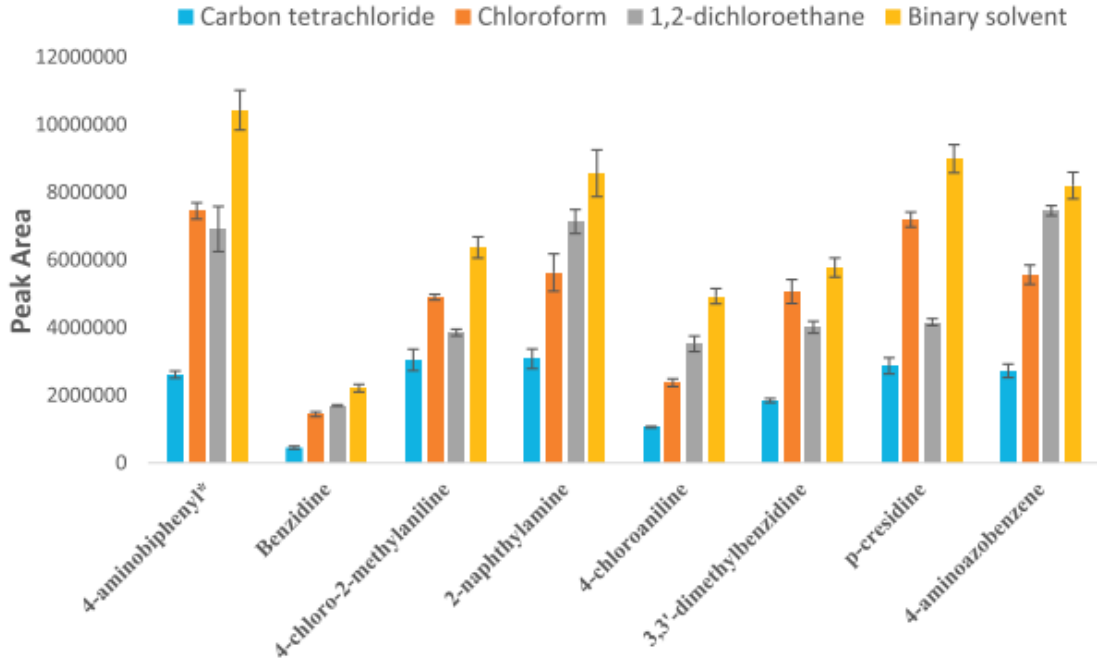
Şekil 2.2. Çalışmada farklı pH'lardaki ekstraksiyon oranları

Ghiasvand ve ark. (2015) Ag(I)'in ultra-eser miktarlarını belirlemek için atomik absorpsiyon spektrometrisini (GF-AAS) kullanarak DLLME yöntemini uygulamışlardır. Ekstraktant olarak sentezlenmiş bir kalikspirol (mezotetraspirosikloheksilikaliks[4]pirol, TSCC4P) kullanarak optimal deney koşullarını, numune hacmi, 5 mL; dağıtıcı çözücü tipi ve hacmi metanol, 715 μ L; ekstraksiyon çözücüsü ve hacmi, 1,2-diklorobenzen, 25 μ L; TSCC4P miktarı, 127.1 μ g ve numune çözeltisinin pH'sı: 6.5 olarak belirlemişlerdir (Şekil 2.3). Zenginleştirme faktörü ve ekstraksiyon geri kazanımı sırasıyla %292 ve %96 olarak bulmuşlardır. Bu çalışmada DLLME-GF-AAS yöntemi, farklı gerçek su numunelerinde Ag(I) iyonlarının ekstraksiyonuna ve tayinine başarıyla uygulanmıştır.



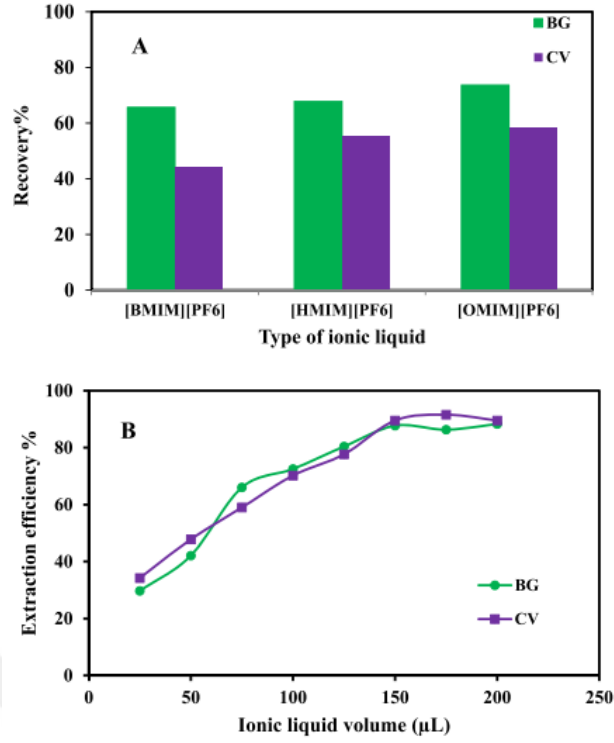
Şekil 2.3. Çalışmada kullanılan kalikspirol türevidir

Özkan ve ark. (2019), azo boyaların sekiz tehlikeli aromatik amin ürününü DLLME yöntemi ile ön-konsantre ettikten sonra atık su ve tekstil numunelerinde GC-MS ile belirlemişlerdir (Şekil 2.4). Ana parametrelerin etkilerini ve birbirleriyle etkileşimlerini tespit etmek için deneysel sonuçlardan geliştirilen bir model kullanmışlardır. Modelden elde edilen optimum parametreler kloroform (100 µL), 1,2-dikloroetan (100 µL), etanol (2.0 mL) ve vorteks (15s) olmuştur.



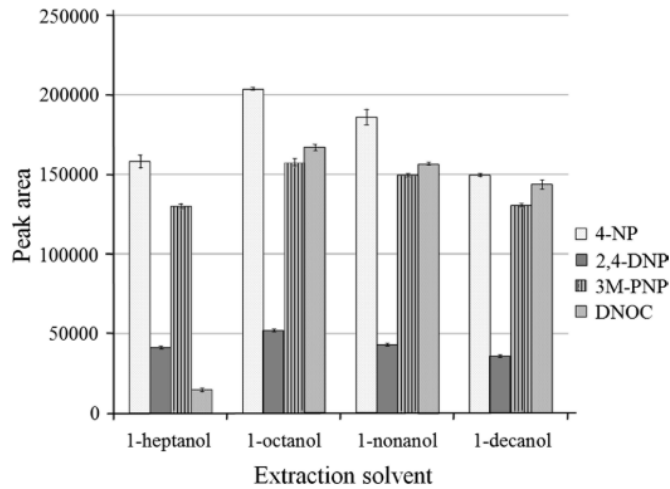
Şekil 2.4. Pik alanına karşı ekstraksiyon çözücü tipleri

Başka bir çalışmada ise, ikili karışımlarda trifenilmetan boyaların kantitatif tayini için sıfır geçişli birinci türev spektrofotometrik yöntemle birleştirilmiş iyonik sıvılı DLLME (IL-DLLME) yöntemi uygulanmıştır. 1-Metil-3-oktilimidazolium heksaflorofosfat [OMIM][PF6] iyonik sıvısı, sulu çözeltilerden Brilliant Green (BG) ve Crystal Violet (CV) boyaalarını çıkarmak için kullanılmış ve 670 nm ve 532 nm'de sıfır geçiş birinci türev spektrumunun genliği, sırasıyla BG ve CV'nin belirlenmesi için seçilmiştir. Numune pH'sı, ekstraksiyon çözücüsü türü, ekstraktant miktarı, ekstraksiyon ve santrifüj süreleri ve iyonik güç gibi BG ve CV ekstraksiyonunu etkileyen önemli faktörler araştırılmıştır (Şekil 2.5). Balık ve su numunelerinde kantitatif geri kazanımlarla birlikte BG ve CV'nin eş zamanlı analizi için IL-DLLME yöntemi ile birleştirilmiş hızlı, kolay, ucuz, etkili, sağlam ve güvenli ekstraksiyona dayalı numune hazırlama ve sıfır geçiş birinci türev spektrofotometrik algılama uygulanmıştır (Sadeghi ve Nasehi, 2018).



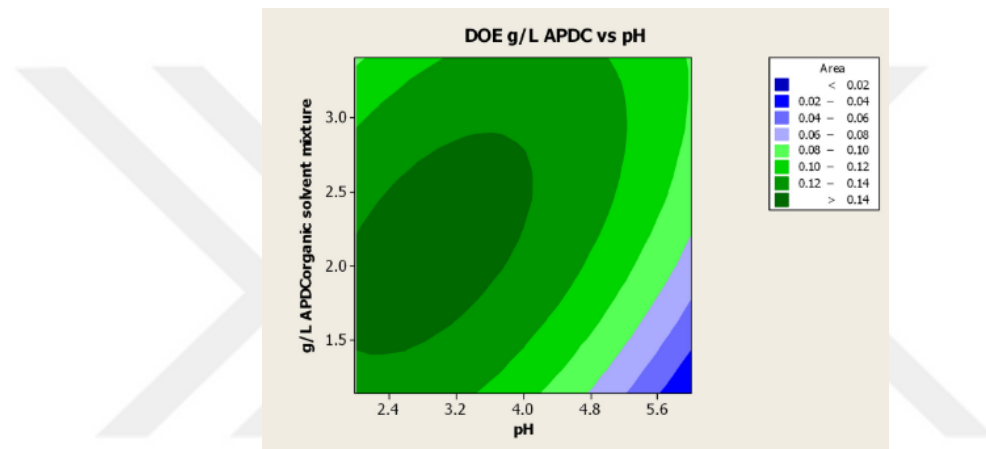
Şekil 2.5. IL tipinin ve hacminin IL-DLLME üzerindeki etkisi

Wang ve ark. (2019), nehir, göl ve tarla suyundaki dört farklı nitrofenolü tespit etmek için (1) yüzey aktif madde destekli dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (SADLLME) ve (2) yukarı-aşağı çalkalayıcı destekli dağıtıcı sıvı-sıvı mikroekstraksiyon (UDSA-DLLME) olmak üzere iki yöntem çalışmışlardır. Her iki yöntemde de fotodiyot dizi algılamalı (UPLC-PDA) ultra yüksek performanslı sıvı kromatografisi kullanmışlardır. Önerilen yöntemler, yüksek hassasiyet ve minimum organik çözücü tüketimi sağlamışlardır (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Çalışmada ekstraksiyon çözücüsü seçimi

Sixto ve ark. (2019) tarafından yapılan bir çalışmada ise balda eser kadmiyum tayini için yeni bir yöntem sunulmuştur. DLLME ve alevli AAS ile ölçüme dayalı bir ön konsantrasyon adımından oluşmuştur. Numuneler suda çözülür ve kompleks oluşturucu madde olarak amonyum pirolidin ditiyokarbamat (APDC) içeren bir karbon tetraklorür (ekstraksiyon çözücüsü) ve asetonitril (dispersiyon çözücüsü) karışımı, bir şırınga vasıtasıyla çözünmüş numuneye hızla enjekte edilir. Sonuçlar, DLLME/FAAS yöntemi için %82 ila %125 arasında değişen geri kazanımlar halindedir. (Şekil 2.7). Önerilen yöntemde, basit numune hazırlama gerektirmesi ve pahalı ekipman kullanılmaması gibi nedenlerle baldaki kadmiyum içeriği için bir tarama yöntemi olarak kullanılabilir olduğu görülmüştür.

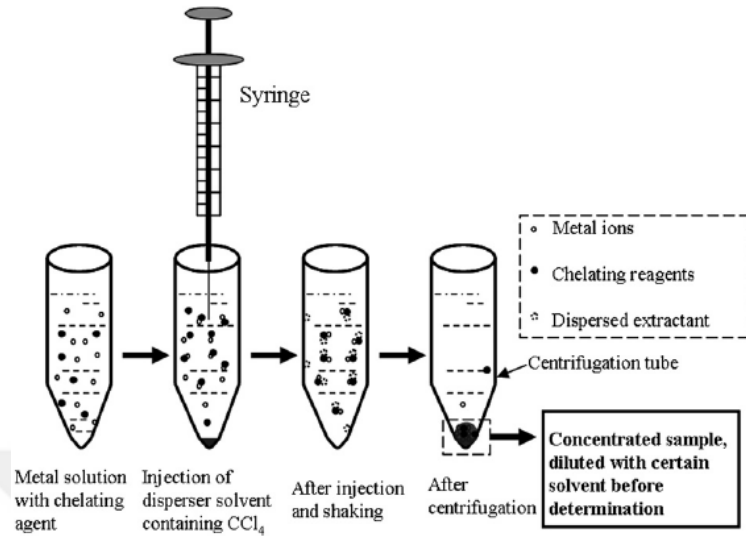


Şekil 2.7. Çalışmada pH ve APDC konsantrasyon değerlerinin optimizasyonunun kontur grafiği

Wen ve arkadaşları (2011) su ve gıda numunelerinde kadmiyum ve bakırın spektrofotometrik tayini için ekstraksiyon çözücüsü olarak tetraklorometan kullanarak DLLME ile ön konsantrasyona dayalı yeni bir yöntem önermişlerdir (Şekil 2.8). Ekstraktant ve dağıtıcı çözücünün tipi ve hacmi, şelatlama reaktiflerinin konsantrasyonu, pH, tuz etkisi gibi DLLME ile ilgili etki faktörleri optimize edilmiş ve optimal koşullar altında, kadmiyum ve bakır için saptama limitleri sırasıyla 3458 ve 10 zenginleştirme faktörleri ile 0.01 ng/L ve 0.5 µg/L olduğu görülmüştür. Bu yöntem, özellikle kadmiyum tespiti için basit, hızlı, düşük maliyetli ve duyarlı olmuştur.

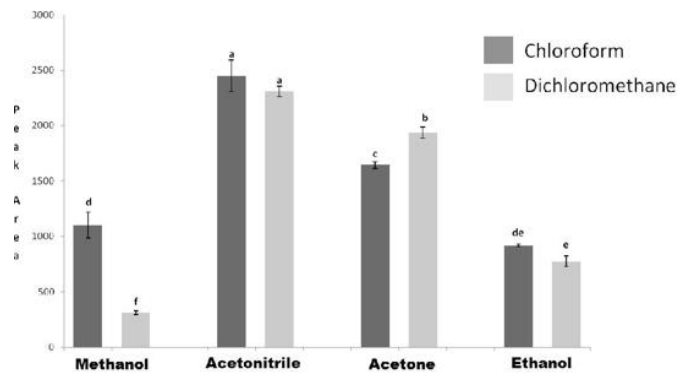
Çabuk ve Köktürk (2013), ultraviyole algılama ile yüksek performanslı sıvı kromatografisiyle birlikte DLLME yöntemini kullanarak içeceklerdeki sentetik antioksidanların belirlenmesi için basit ve etkili bir yöntem rapor etmişlerdir. Antioksidan olarak bütillenmiş hidroksi toluen, bütillenmiş hidroksi anizol ve *tert*-bütillhidrokinonu değerlendirmişlerdir. Ekstraksiyon çözücüsü, dağıtıcı çözücü, numune çözeltisinin pH'sı, tuz konsantrasyonu ve ekstraksiyon süresini içeren deneysel parametreleri optimize

etmişler ve optimal koşullar altında, ekstraksiyon geri kazanımları %53-96 arasında değişmiştir. Yöntemi, tatmin edici geri kazanımlarla seyreltilmemiş içecek numunelerinde sentetik antioksidanları belirlemek için başarıyla uygulamışlardır.



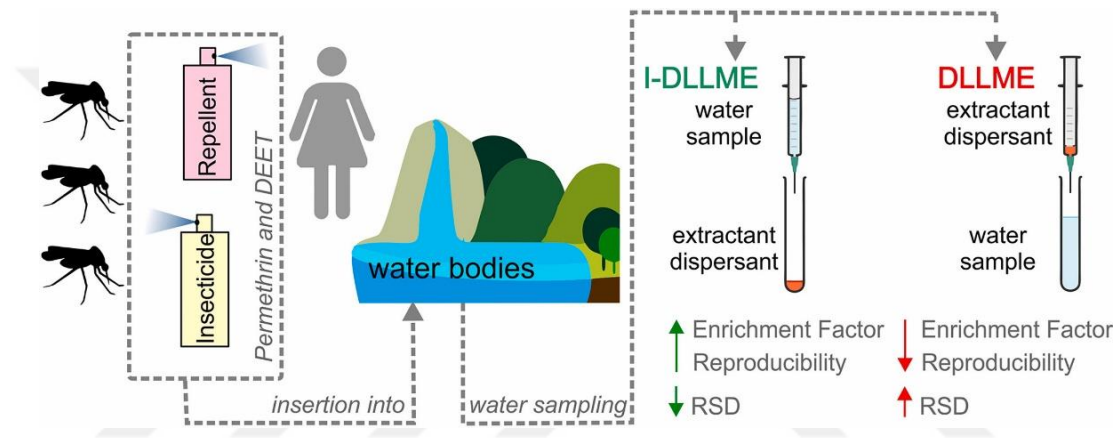
Şekil 2.8. Çalışmada uygulanan DLLME prosedürünün şematik gösterimi

Galuch ve ark. (2019) yaptığı çalışmada ultra performanslı sıvı kromatografi tandem kütle spektrometrisi (UPLC-MS/MS) kullanarak, demlenmiş kahve numunelerinden akrilamidi çıkarmak için DLLME yöntemini kullanmışlardır (Şekil 2.9). Çalışmada 300 μL demlenmiş kahve, 100 μL diklorometan, 400 μL asetonitril kullanarak ve sodyum klorür ilavesi olmadan üstün sonuçlar elde etmişlerdir. Geri kazanımlar %97 ile %106 arasında olmuş ve yöntem, filtre kahve makinesinde hazırlanmış ve akrilamid miktarları 10.5 ile 28.5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ arasında değişen on yedi demlenmiş kahve örneğine uygulanmıştır. Sonuç olarak önerilen DLLME-UPLC-MS/MS yöntemi, demlenmiş kahvede akrilamidin kalite kontrolünü garanti altına almak için olumlu sonuçlar vermiştir.



Şekil 2.9. Çalışmada dağıtıcı ve ekstraksiyon çözücüleri arasındaki kombinasyonun etkisi

Diğer çalışmalardan farklı olarak Parente ve ark. (2022), su kütlelerinde rapor edilen N,N-dietil-m-toluamid (DEET) ve permetrin böcek ilaçlarını, ekstraksiyon-dağıtıcı çözücülerin enjeksiyon sırasını tersine çevirerek çevreci bir ekstraksiyon tekniği olan DLLME yöntemini farklı uygulamışlardır (Şekil 2.10). Ters dağılımlı sıvı-sıvı mikroekstraksiyonunda (I-DLLME), DEET ve permetrin izomerleri (trans=PERM-1) ve (cis=PERM-2) ile zenginleştirilmiş deiyonize su veya tatlı su numuneleri bir mikro şırınga ile ekstraksiyon-dağıtıcı çözücülerini üzerine enjekte edilmiş ve optimum I-DLLME-HPLC-DAD koşulu altında DEET, PERM-1 ve PERM-2 için EF sırasıyla 67, 170 ve 179 olmuş ve yeniden üretilebilirlikte önemli kazanımlar elde edilmiştir.

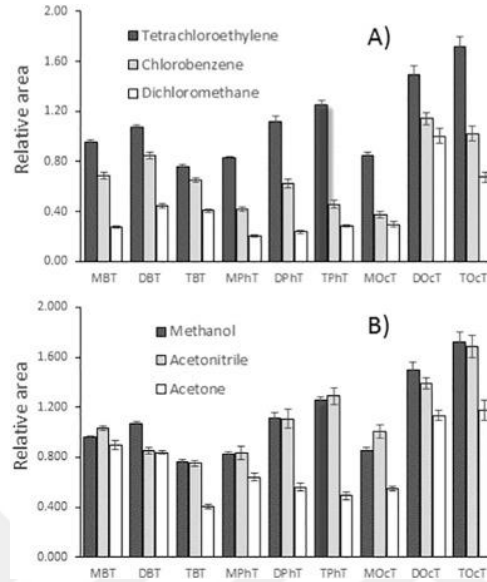


Şekil 2.10. Çalışmadaki I-DLLME şeması

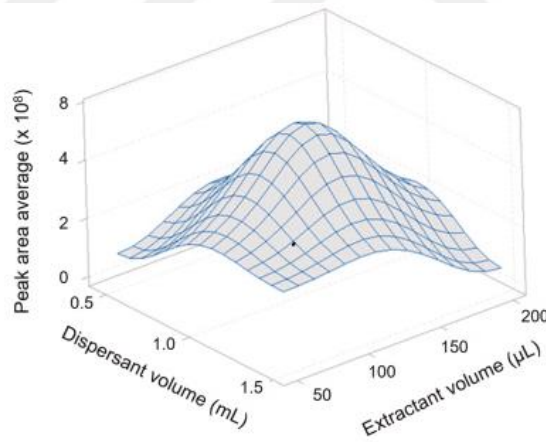
Bravo ve ark. (2017), tortu numunelerinde bütül-, fenil- ve oktil-kalay bileşiklerini belirlemek için DLLME yöntemini kullanmıştır (Şekil 2.11). Prosedüründeki en önemli faktörler, ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücülerinin türü ve hacmi olmuş ve optimum koşullara sırasıyla 413 ve 34 μL metanol ve tetrakloroetilen kullandıklarında ulaşmışlardır. Bu çalışmada yöntem, sertifikalı bir referans malzeme ve katkılı deniz suyu ve deniz tortu örneklerinin analizi için kayda değer sonuçlarla doğrulanmıştır. Geliştirilen yöntemin çevredeki organokalay bileşiklerinin tayininde uygulanabilirliğini göstermek için Şili kıyı bölgesinden toplanan liman sediman örnekleri analiz edilmiştir.

Penalver ve ark. (2022), Mar Menor lagününden (SE İspanya) deniz suyunun tarımsal ve endüstriyel uygulamalarından, plastiklerinden ve farmasötik ürünlerinden kaynaklanan organik kirleticileri izlemek için DLLME ve GC-MS kullanmışlardır. İlk önce, farklı ekosistemlerde varlığı zaten bildirilen 118 çevresel organik kirleticiyi içeren ev yapımı bir MS veri tabanı oluşturmuşlar ve 42 numunenin analizi için analitik yöntem uygulayıp, toplam 18 kirletici tespit ederek tanımlamışlardır. Optimum koşulları

belirlemek için bir tepki yüzeyi tasarımı yapılmış ve Şekil 2.12’de verildiği gibi, tüm bileşiklerin toplam alanı olarak ifade edilen en yüksek ekstraksiyon verimini, 1 mL etanol ve 150 μ L kloroform ile elde etmişlerdir. Çalışmada pH sonucu etkilemediğinden pH 6’da çalışmışlardır.

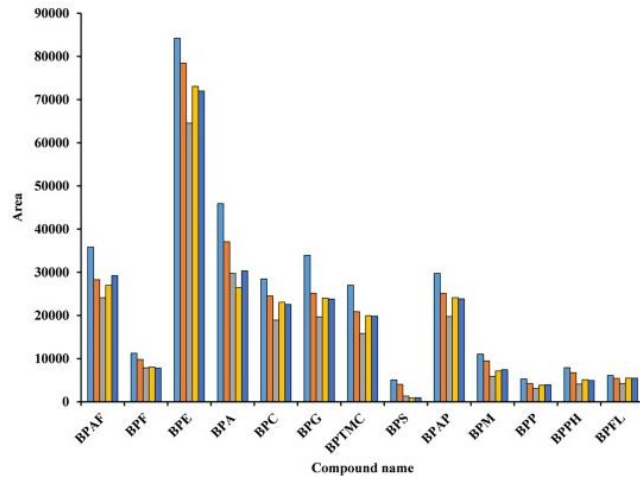


Şekil 2.11. Çalışmada incelenen ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücülerin etkisi



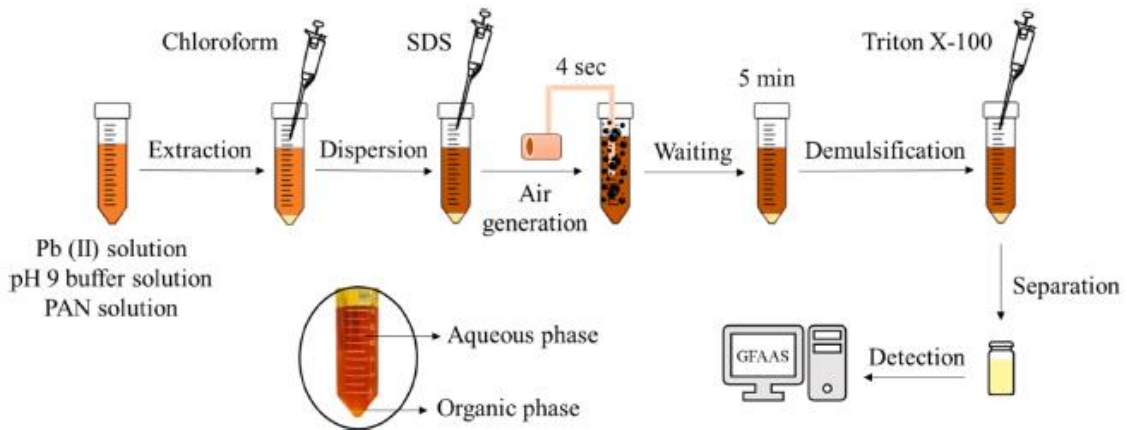
Şekil 2.12. Çalışmada dağıtıcı ve ekstraksiyon çözücülerinin hacimlerine karşı toplam bileşiklerin ortalama alanının yüzey grafiği

Seetha ve ark. (2023) otomatik enjektör portu sililasyonu (IPS) içeren IPS-GC-MS/MS ile gıda ürünlerinde 13 bisfenolün belirlemek için ekstraksiyon çözücüsü olarak timol ve kafur ve dağıtıcı çözücü olarak asetoneitril içeren iyonik olmayan hidrofobik derin ötektik çözücü bazlı DLLME yöntemini geliştirmişlerdir. Bu çevreci analitik yöntem, rutin analiz için gıda ürünlerinde 13 bisfenolün hızlı bir şekilde saptanması için oldukça uygun sonuçlar vermiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Çalışmada dağıtıcı çözücünün optimizasyonu (ACN; Aseton; Etil asetat; MeOH; IPA)

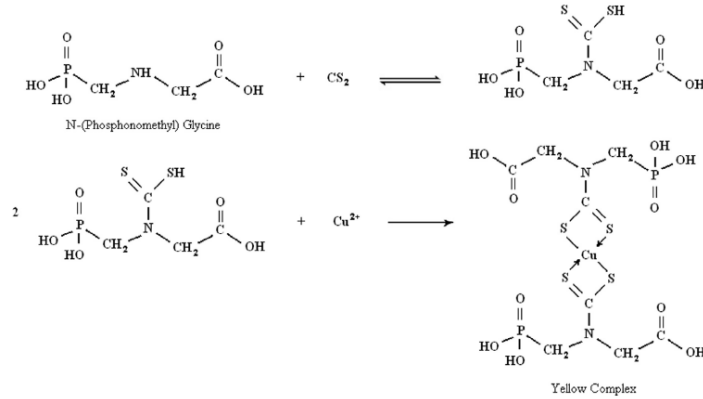
Chaikhan ve ark. (2021), su, meyve suyu ve içecek numunelerindeki eser miktardaki Pb miktarını belirlemek için GFAAS ve ev tipi bir tank pompasını kabarcık üretici olarak kullanarak yeni bir hibrit hava destekli çözücüyle DLLME'ye (AA-ST-DLLME) dayalı bir yöntem geliştirmişlerdir (Şekil 2.14). DLLME işlemi için önemli parametreleri (pH, kompleks oluşturucu maddenin konsantrasyonu, ekstraksiyon ve dağıtıcı çözücü türü, emülsiyon önleyici türü, hava destekli süre ve özütleme süresi) optimize etmişler ve ekstraksiyon verimliliğini %98.2 bulmuşlardır.



Şekil 2.14. Çalışmada uygulanan Pb tayini için AA-ST-DLLME prosedürü

Çetin ve ark. yaptığı (2017) çalışmada, baklagil numunelerinde bulunan glifosat herbisidin analizi için ditiokarbamat ve bakır kompleksinin oluşum reaksiyonundan faydalanarak DLLME gerçekleştirmişlerdir. Glifosatın amin grubu (herbisidin aktif gruplarından biri), CS₂ reaksiyonu ile ditiokarbamik aside dönüştürülmüş ve ditiyokarbamik asit, amonyak varlığında bakır metal iyonu ile reaksiyonu sağlamıştır

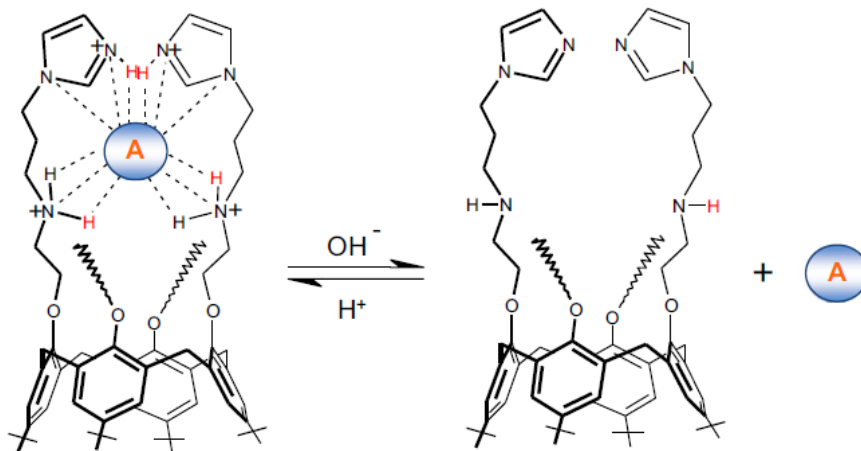
(Şekil 2.15). Bu kompleksin maksimum absorpsiyonu, 430-440 nm aralığında belirlenmiştir. Cu (II) iyonları ditiokarbamik asitle reaksiyona girerek sarı bir kompleks oluşturmuş ve spektrofotometrik tayini yapılmıştır.



Şekil 2.15. Çalışmadaki kompleksin oluşum reaksiyonu

Kaliksarenler literatürde çok çeşitli alanlarda çalışılmıştır. Bunlardan bazıları ve boya gideriminde kullanıma ilişkin çalışmalar aşağıda özetlenmiştir.

Tabakcı ve arkadaşları (2012) imidazol grupları taşıyan kaliks[4]aren aminlerin, Cr(IV) anyonik türlerine (CAS) karşı ekstraksiyonu için daha önce çalışılanlardan daha etkili ligandlar olacağını düşünerek imidazol grupları ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren aminleri sentezleyip karakterize ederek CAS'a yönelik ekstraksiyon yeteneklerini incelemişlerdir (Şekil 2.16). Sonuçlar, CAS'ın imidazol kısımlarına sahip tetraamin türevli kaliks[4]aren ile ekstraksiyonunun çoğunlukla oldukça yüksek verimle (%90) gerçekleştiğini ve karşılık gelen *ter*-bütil amin türevli analoglarından ve ayrıca pH 3.5'te diimidazol fonksiyonlu bir türevinden %64 daha büyük olduğunu göstermiştir.



Şekil 2.16. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevinin CAS ile önerilen etkileşimleri (A: HCr_2O_7^- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, netlik için sadece iki imidazol bağlama bölgesi gösterilmiştir).

Erdemir ve arkadaşları ise (2007) bazı kiral kaliks[4]aren triamid türevlerinin bazı seçilmiş amino asit metilesterlerine karşı ekstraksiyon özelliklerini sıvı-sıvı ekstraksiyonu ile incelenmiş ve sonuçlar, bu kiral kaliks[4]aren triamid türevlerinin belirgin bir ayırım olmaksızın tüm amino asit türlerine karşı iyi bir afinite sergilediğini göstermiştir (Çizelge 2.1).

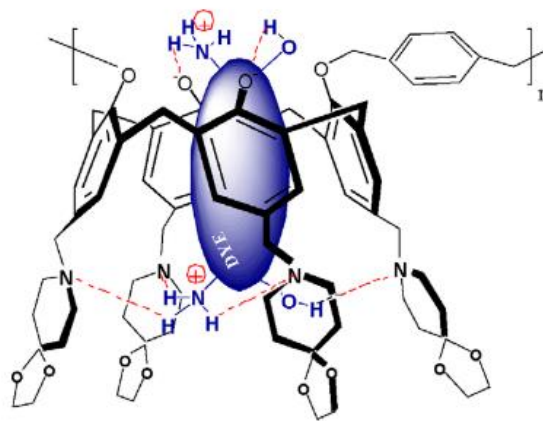
Çizelge 2.1. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevi ile seçilen amino asit metil esterlerinin ekstraksiyon yüzdeleri

Ligand	D-AlaOMe	L-AlaOMe	D-PheOMe	L-PheOMe	D-TrpOMe	L-TrpOMe
1 ^b	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
2	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
3	54.1	56.5	71.3	68.5	68.4	69.7
4	59.5	57.4	65.8	67.5	62.6	68.3

^a Aqueous phase, [ammonium picrate] = 2.0×10^{-5} M; organic phase, dichloromethane, [ligand] = 1.0×10^{-3} ; at 25 °C, for 1 h

^b Chloroform was used as organic phase

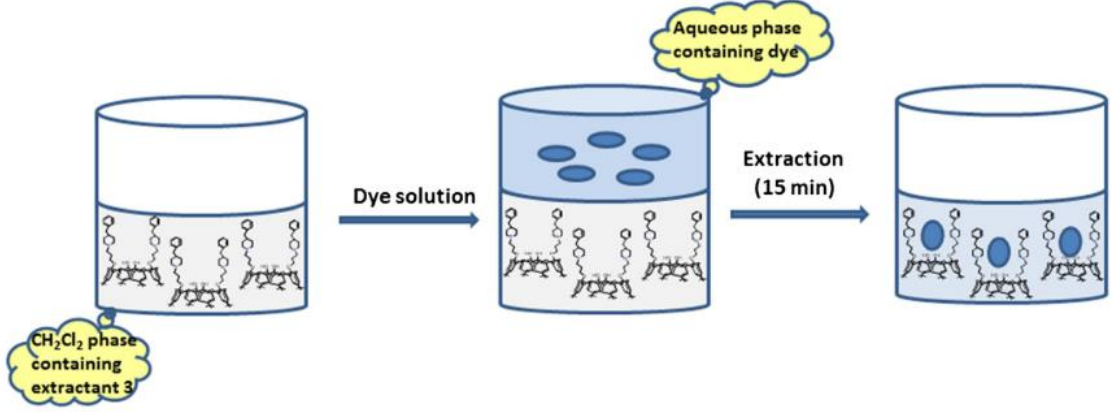
Suda çözünür kanserojen direkt azo boyalar ve aromatik aminlerin kaliks[4]aren bazlı polimerle giderim etkinliğinin incelendiği çalışmalardan birinde boya çözeltilisinin pH'ı 2.0-8.0 aralığında olduğunda, azo boya ekstraksiyon yüzdesinin bileşik 3 için %95-99 ve bileşik 4 için %83-97 olduğu gözlenmiş ve azo boyaların ve aromatik aminlerin kaliks[4]aren bazlı bileşikler tarafından adsorpsiyonu, amino gruplarının hidrojen bağlarının oluşumunda ve elektrostatik etkileşimlerde ana rolü oynadığı gösterilmiştir (Şekil 2.17)(Akceylan, Bahadır ve Yılmaz, 2009).



Şekil 2.17. Çalışmada kaliks[4]aren türevinin azo boya ile etkileşimleri

Akceylan ve Erdemir'in (2015) yaptığı çalışmada ise, amino-fonksiyonelleştirilmiş kaliks[4]aren türevlerinin sentezini ve azo boya ekstraksiyon etkinliğini içermektedir. Üst ve alt kenarlarında alkil amino grupları taşıyan iki

kaliks[4]aren türevi başarıyla sentezlenmiş ve sıvı-sıvı ekstraksiyon sisteminde boya giderimi için ekstraktant olarak kullanılmıştır (Şekil 2.18). Tüm kaliksaren türevleri için elektrolit konsantrasyonu, temas süresi ve pH'nın azo boya ekstraksiyonu üzerindeki etkisi de araştırılmış ve sonuçlardan, amino işlevli kaliks[4]arenlerin, seçilen azo boylarına karşı diğer ana kaliks[4]arenlerden daha iyi bir afinite gösterdiği sonucuna varılmıştır.



Şekil 2.18. Çalışmada kaliks[4]aren türevi ile sulu çözülden azo boyanın çıkarılmasının şematik gösterimi

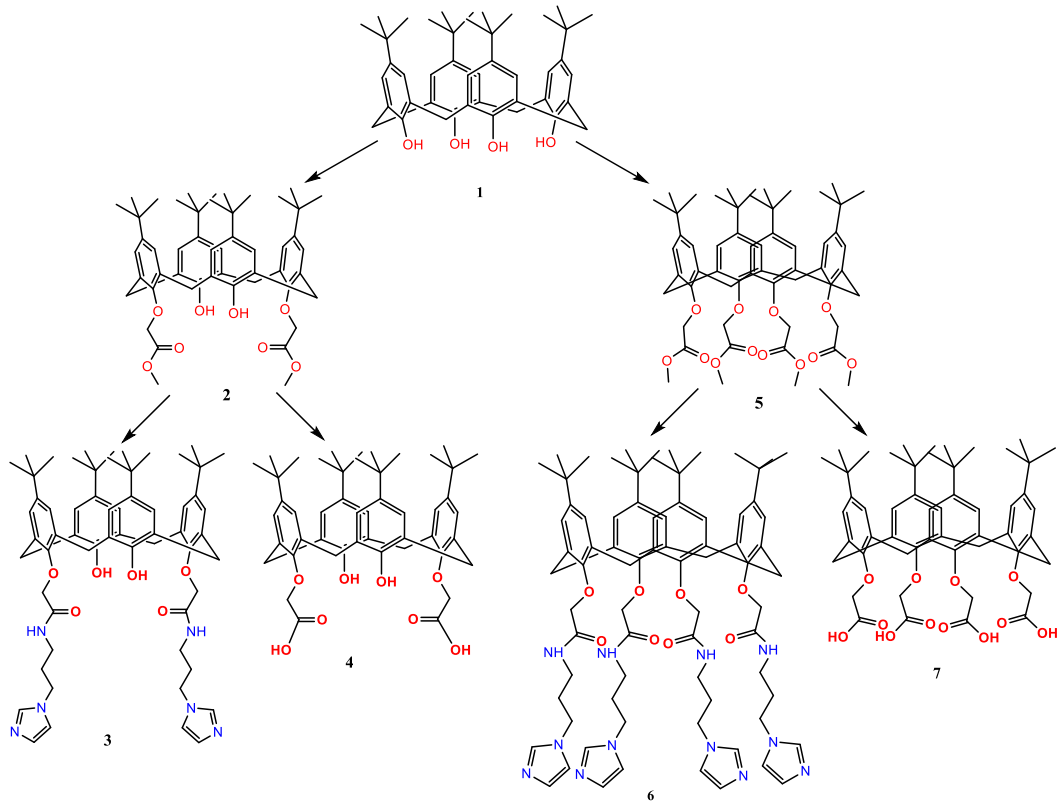
Literatüre bakıldığı zaman kaliksaren türevleri çok çeşitli yöntemlerde farklı amaçlar için kullanılmış ve etkili sonuçlar vermişlerdir. Kaliksarenlerin literatürde DLLME yöntemi ile kullanımına ilişkin bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla bu tez çalışması kaliks[4]arenlerin azo boyar maddeler için DLLME yönteminde kullanımının incelendiği ilk çalışma niteliği taşımaktadır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Cihazlar ve Kimyasallar

Sentezleri takip etmek amacıyla ince tabaka kromatografisi (İTK), (SiO₂, Merck 60 F254) alüminyum tabakalara kaplanmış silika jel kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezler için kullanılan kimyasallar ve deneylerde kullanılan boyar maddeler Merck ve Sigma-Aldrich, firmalarından temin edildi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu için bileşiklerin Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrum analizleri yapıldı, erime noktası tayinleri gerçekleştirildi. NMR için Varian 400 MHz, FT-IR için Perkin Elmer Spektrum 100 cihazları kullanıldı. Erime noktası tayini için Gallenkamp marka cihaz kullanıldı. NMR spektrumunda kimyasal kayma değeri (δ) ppm cinsinden verildi. Mikroekstraksiyon çalışmaları için santrifüj cihazı ve Velp ZX3 vorteks cihazı karıştırma amaçlı kullanıldı. Absorbans ölçümleri için PG Instruments T80+ UV-GB spektrofotometre kullanıldı.

3.2. Kaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi



Şekil 3.1. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevlerinin genel sentez şeması

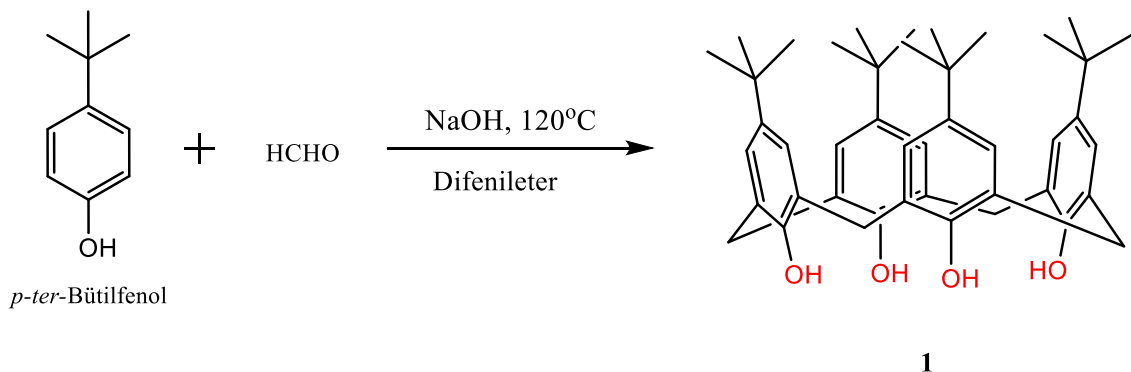
Bu tez çalışmasında sentezlenen tüm kaliks[4]aren türevleri için genel sentez şeması Şekil 3.1'de verilmiştir.

3.2.1. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (1)

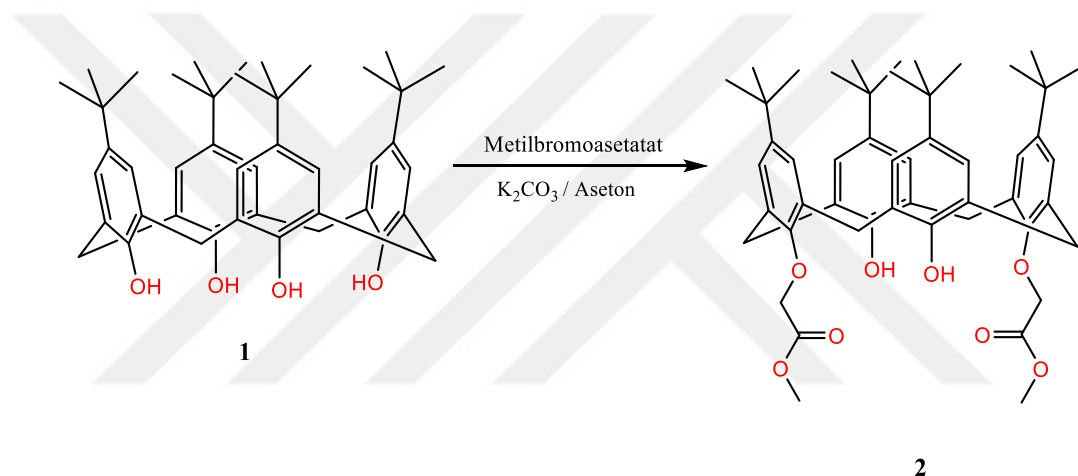
1 L'lik bir balona 50 g (0.34 mol) *p-ter*-bütil fenol, formaldehit (%37; 31.15 mL; 0.42 mol) ve NaOH (0.6 g; 0.015 mol) alınır. Reaksiyon karışımı, bir yağ banyosu içerisinde sıcaklığı 110-120°C'de sabit tutularak ksilol başlığı takılı bir geri soğutucu sisteminde, azot gazı altında 1.5-2 saat ısıtılır. Bu sırada reaksiyon karışımı viskoz bir halden önce turuncu renge daha sonra da katı sarı bir kütleye dönüşür. Karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 800-1000 mL difenil eter ile süspanse edilip 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Azot girişi ve bir ksilol başlığı takılır. Balon ısıtılarak suyun ortamdan uzaklaştırılması ve karışımın berraklaşması sağlanır. Su çıkışı tamamlandığında karışım bir geri soğutucu takılarak 1.5-2 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak üzerine 1 L etil asetat ilave edilir ve 1 saat karıştırılır. Çökmenin tamamlanması beklenir. Oluşan beyazımsı çökelek süzülüp iki kez 100 mL etil asetatla, bir kez 200 mL asetik asitle ve en son su ile yıkanır. Kurutulan ürün toluenden yeniden kristallendirilerek 30 g parlak, beyaz kristal yapıda başlangıç maddesi bileşik 1, %56 verimle elde edilir (Gutsche 1990). E.n.: 344°C (Lit., 344-346°C) ¹H NMR (CDCl₃), δ (ppm): 1.20 (s, 36H, But); 3.45 (d, 4H, ArCH₂Ar); 4.25 (d, 4H, ArCH₂Ar); 7.05 (s, 8H, ArH); 10.35 (s, 4H, OH).

3.2.2. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (2)

1 g (1.54 mmol) 1 numaralı bileşik ve 0.26 g (1.85 mmol) K₂CO₃, yaklaşık 75-80 mL asetonunda çözdürülür ve 300 µL (3.16 mmol) metilbromoasetat eklenir. Karışım geri soğutucuya bağlı bir şekilde 24 saat kaynamaya bırakılır. Sentez tamamlandıktan sonra aseton uzaklaştırılır ve oda sıcaklığına getirilerek HCl çözeltisi ile çöktürülür ve çökelek saf su ile yıkanarak asitliği giderilir. Süzüntü oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. Kurutulduktan sonra %83.3 verimle bileşik 2 elde edilir. E.n.: 218°C (lit. 207°C) (Collins, 1990). FT-IR: 1753 cm⁻¹ (C=O) ¹H NMR (CDCl₃): δ 0.97 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.27 (s, 18H, C(CH₃)₃), 3.35 (d, *J* = 13.1 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 3.85 (s, 6H, OCH₃) 4.48 (d, *J* = 13.1 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 4.75 (s, 4H, OCH₂CO), 6.81 (s, 4H, ArH), 6.97 (s, 2H, ArOH), 7.03 (s, 4H, ArH).



Şekil 3.2. *p-ter*-Bütikaliks[4]aren (1) bileşiğinin sentez reaksiyonu

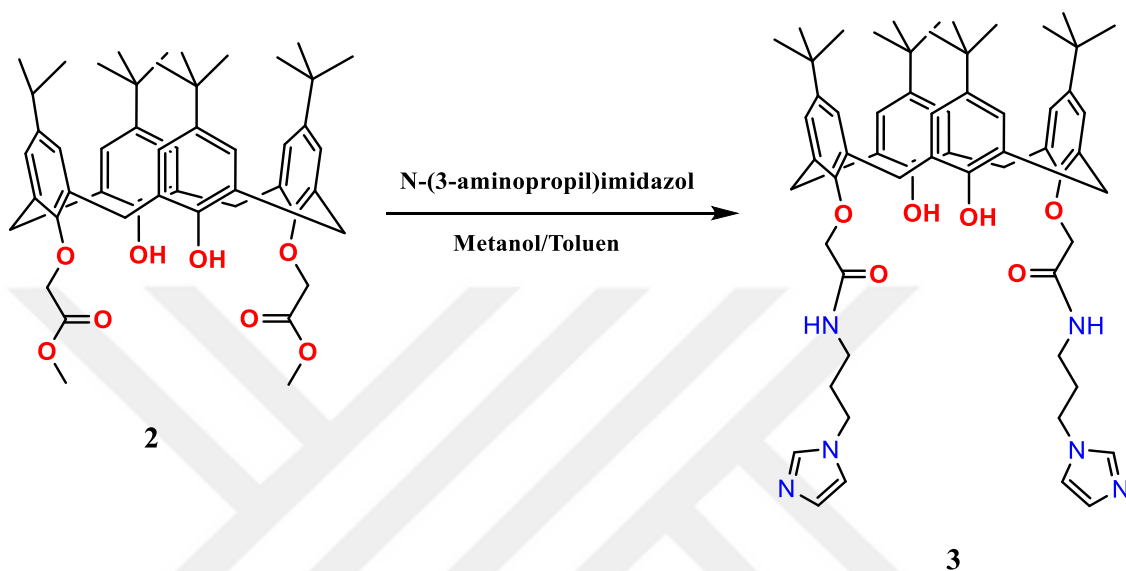


Şekil 3.3. Kaliks[4]aren 2 türevinin sentez reaksiyonu

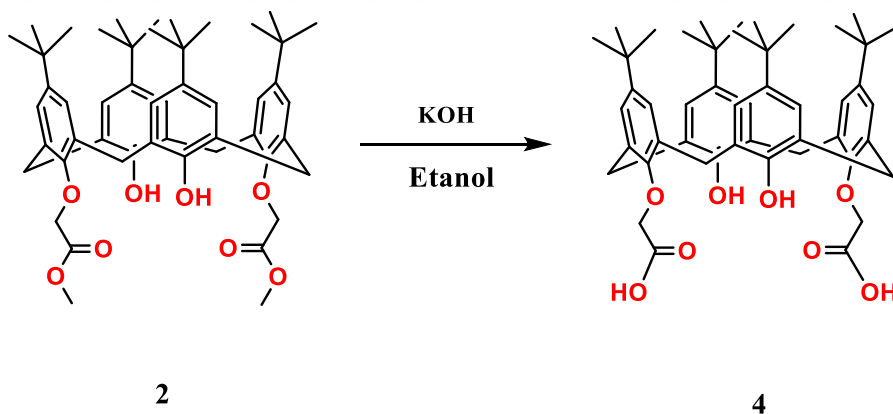
3.2.3. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-Bis(N-3-(1-H-imidazol)propil)asetamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3)

Farklı primer amin içeren fonksiyonel gruplar ile NH grubunun etkinliğini incelemek için amit türevi elde edilmesi için toluen/metanol ortamında 2 numaralı türeve bağlanarak bis olarak fonksiyonlandırılan kaliks[4]aren 3 türevi elde edildi (Erdemir ve diğerleri, 2007). Bu amaçla 0.4 g bileşik 2 (0.5 mmol), toluen ve metanol çözücü ortamında (v/v:1/1) 1200 µL 1-(3-aminopropil)imidazol (10.1 mmol) eklenerek geri soğutucuya bağlı olarak 120°C sıcaklıkta 5 gün kaynatılır. Reaksiyon takibi İTK ile yapılır. İTK’da reaktantlar tükendiğinde, çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Kalan katı metanol içerisinde çözüldükten sonra asitli su ile çöktürülür. Süzülür, saf su ile yıkanarak asitliği giderilir. Kurutulduktan sonra %79 verimle bileşik 3 elde edilir. FT-IR: 1669 cm⁻¹

¹ (NHC=O). ¹H NMR (CDCl₃): δ 1.07 (s, 18H, C(CH₃)₃) 1.18 (s, 18H, C(CH₃)₃), 2.01 ve 2.07 (t, 4H, CH₂-imidazol), 3.31-3.57 (m, 8H, ArCH₂Ar ve NHCH₂CH₂-imidazol), 4.27 (d, 4H, *J* = 13.3 Hz ArCH₂Ar), 4.51 (s, 4H, ArOCH₂), 7.07 (s, 2H, CH imidazolil), 7.11 (s, 4H, ArH), 7.18 (s, 4H, ArH), 7.27 (s, 2H, CH imidazolil), 7.91 (s, 2H, OH), 8.77 (br t, 2H, CONH).



Şekil 3.4. Kaliks[4]aren 3 türevinin sentez reaksiyonu



Şekil 3.5. Kaliks[4]aren 4 türevinin sentez reaksiyonu

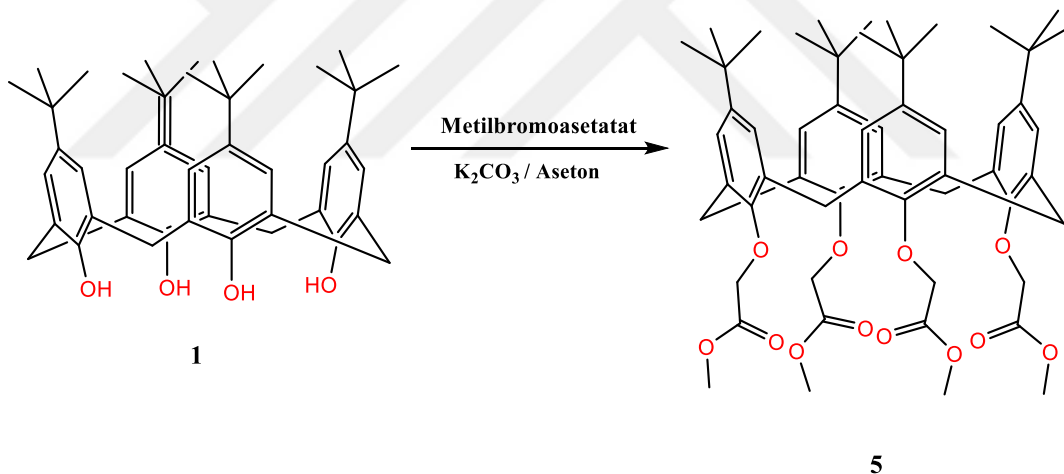
3.2.4. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,27-dihidroksiformil-26,28-dihidroksikaliks[4]-aren (4)

Amit grubu içeren kaliks[4]aren 3 türevindeki NH grubunun etkinliğini karşılaştırmak amacıyla ester grubunun karboksilik asit grubuna dönüştürülmesi ile bis olarak fonksiyonlandırılan karboksilik asit grubu içeren kaliks[4]aren 4 türevi elde

edilecektir (Collins ve diğeri, 1991). Bu amaçla 0.4 g bileşik 2 (0.5 mmol), 0.06 g KOH (1.03 mmol) ve çözücü olarak 80 mL etanol kullanılarak 120°C sıcaklıkta 24 saat kaynamaya bırakılır. Sentez İTK ile takip edilir ve reaksiyon tamamlandıca asitlendirilerek çöktürülür. Çökelekler süzülür ve asitliği gidermek için saf suyla yıkanır. Kurutulduktan sonra %87 verimle bileşik 4 elde edilir. FT-IR: 1746 cm⁻¹ (C=O).

3.2.5. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetrametoksikarbonilmetoksikaliks[4]-aren (5)

0.2 g (0.31 mmol) 1 numaralı bileşik ve 0.22 g (1.54 mmol) K₂CO₃, yaklaşık 75-80 mL asetonda çözdürülür ve 292 µL (3.08 mmol) metilbromoasetat eklenir. Karışım geri soğutucuya bağlı bir şekilde 24 saat kaynamaya bırakılır. Sentez tamamlandıktan sonra aseton uzaklaştırılır ve oda sıcaklığına getirilerek asitlendirilerek çöktürülür ve çökelek saf su ile yıkanarak asitliği giderilir. Süzüntü oda sıcaklığında kurumaya bırakılır. Kurutulduktan sonra bileşik 6, %78.93 verimle elde edilir. FT-IR: 1753 cm⁻¹ (C=O).

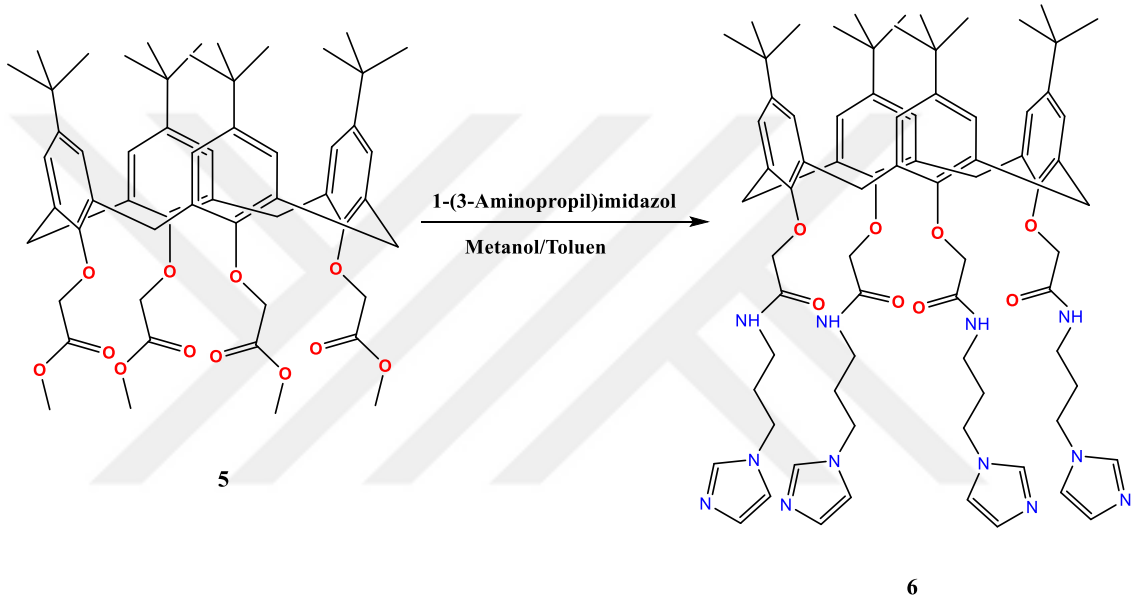


Şekil 3.6. Kaliks[4]aren 5 türevinin sentez reaksiyonu

3.2.6. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-25,26,27,28-tetra(N-3-(1-H-imidazol)propil)aset-amido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (6)

Farklı primer amin içeren fonksiyonel gruplar ile NH grubunun etkinliğini incelemek amacıyla amit türevi elde edilmesi için toluen/metanol ortamında 5 numaralı türeve bağlanarak kaliks[4]aren 6 türevi elde edilecektir (Erdemir ve diğeri, 2007). Bu amaçla 0.2 g bileşik 5 (0.21 mmol), toluen ve metanol çözücü ortamında (v/v:1/1) 1200 µL 1-(3-aminopropil)imidazol (10.1 mmol) eklenerek geri soğutucuya bağlı olarak 120°C

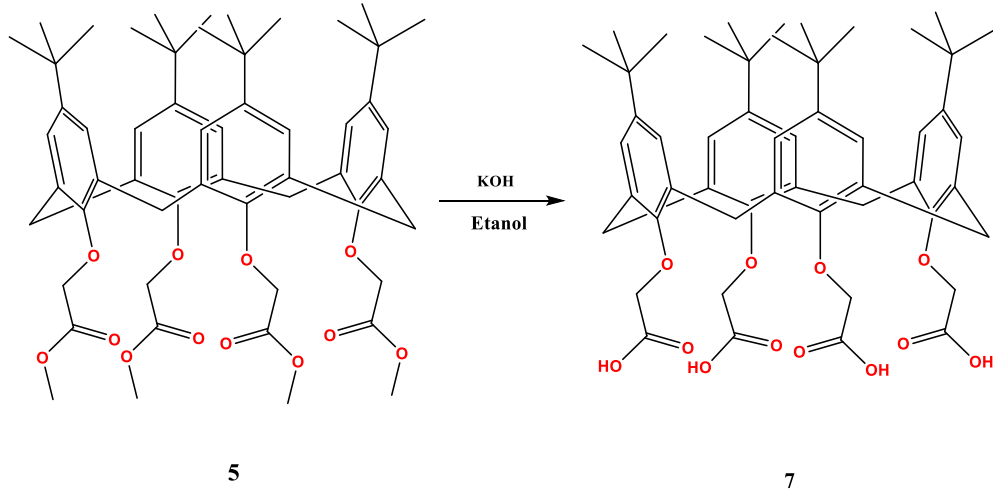
sıcaklıkta 5 gün kaynatılır. Reaksiyon takibi İTK ile yapılır. İTK'da reaktantlar tükendiğinde, çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Kalan katı metanol içerisinde çözüldükten sonra asitli su ile çöktürülür. Süzülür, saf su ile yıkanarak asitliği giderilir. Kurutulduktan sonra saf beyaz bir katı olarak bileşik 6 elde edilir. FT-IR: 1660 cm^{-1} (NHC=O), Verim: %83.34, E.n.: $243\text{-}248^\circ\text{C}$ (lit. $244\text{-}250^\circ\text{C}$) (Akin, 2012). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 1.10 (s, 36H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.0 (p, 8H, NHCH_2CH_2), 3.15 (t, 8H, NHCH_2CH_2), 3.9 (t, 8H, NCH_2CH), 3.2 (d, 4H, ArCH_2Ar), 4.4 (d, 4H, ArCH_2Ar), 4.42 (s, 8H, OCH_2), 6.8 (s, 8H, ArH), 6.90-7.10 (m, 8H, CH , imidazolil), 7.45 (s, 4H, CH , imidazolil), 8.15 (s, 4H, CONH).



Şekil 3.7. Kaliks[4]aren 6 türevinin sentez reaksiyonu

3.2.7. 5,11,17,23-tetra-*ter*-bütil-25,27-dihidroksiformil-25,26,27,28-dihidroksikaliks[4]aren (7)

Amit grubu içeren kaliks[4]aren 5 türevindeki NH grubunun etkinliğini karşılaştırmak amacıyla ester grubunun karboksilik asit grubuna dönüştürülmesi karboksilik asit grubu içeren kaliks[4]aren 7 türevi elde edilecektir (Collins ve diğerleri, 1991). 0.2 g bileşik 5 (0.21 mmol), 0.05 g KOH (0.52 /1.03 mmol) 80 mL etanol ve çözücü olarak 80 mL etanol kullanılarak 120°C sıcaklıkta 24 saat kaynamaya bırakılır. Sentez İTK ile takip edilir ve reaksiyon tamamlanınca asitlendirilerek çöktürülür. Çökelekler süzülür ve asitliği gidermek için saf suyla yıkanır. Kurutulduktan sonra 0.16 g bileşik 7 elde edilir. FT-IR: 1660 cm^{-1} (C=O), Verim: %61.43.



Şekil 3.8. Kaliks[4]aren 7 türevinin sentez reaksiyonu

3.3. DLLME Çalışmaları

Boya çözeltileri 100 ppm olarak hazırlandı ve istenen konsantrasyonlara seyreltildi.

DLLME çalışmaları aşağıda sırayla belirtildiği gibi yapıldı;

1. Kalik[4]saren türevleri ekstraksiyon çözücüsünde çözülerek ekstraktant çözeltisi hazırlanır.
2. Belirli konsantrasyonda ve miktarda boya çözeltileri 14 mL'lik plastik tüplere alınır.
3. Bir eppendorf içerisine belirli hacimde kaliksaren içeren ekstraksiyon çözeltisi alınır ve içerisine 1 mL'lik enjektörle dağıtıcı çözücü aynı ependorfa hızla eklenir. Karışım bir enjektörle birkaç kez (toplamda 3 kez karışmış olur) çekip bırakılarak iyice karıştırılır ve iğne ucuyla boya çözeltisinin içine verilir ve böylece bu işlem yayılmayı artırır.
4. Karışım boya çözeltisine verildikten sonra vorteks kullanılarak karıştırılır.
5. Karıştırmadan sonra santrifüj işlemi gerçekleştirilerek faz ayrımı sağlanır.
6. UV-GB spektrometresi kullanılarak sulu faz absorbans değerleri ölçülür ve ekstraksiyon yüzdesi belirlenir.
7. Ekstraksiyon yüzdesi aşağıdaki gibi hesaplanır;

$$\%Ekstraksiyon = \frac{A_0 - A}{A_0} \times 100 \quad (3.1)$$

A_0 = Ekstraksiyondan önce boya çözeltisinin (standart) absorbansını ifade eder.

A = Ekstraksiyon sonrası okutulan sulu faz absorbansını ifade eder.

İlk denemeler doğal pH şartlarında, 200 µL kloroform ile hazırlanmış 10^{-2} M ekstraksiyon çözeltisi ve dağıtıcı olarak 1 mL etanol ile yapıldı. Boyar madde çözelti konsantrasyonları RhB ve MB boyaları için 2.5 ppm diğerleri için 10 ppm olarak çalışıldı.

3.3.1. Dalga boyu belirlemesi

Dalga boyunu belirlerken önce içinde boya olmayan saf su ve dağıtıcı çözücü karışımı UV-GB spektrofotometresinde baseline olarak okutulur. Boya çözeltileri içine dağıtıcı çözücü eklenir ve bu standart çözeltiler UV-GB spektrofotometresinde okutulur. En yüksek absorbans verdiği dalga boyu sonraki okumalar için seçilir.

3.3.2. Ekstraktant olarak kaliks[4]aren türevlerinin incelenmesi

Aynı konsantrasyonda olmak üzere belirlenen miktarlarda kaliks[4]aren türevleri kloroformda çözülerek ekstraksiyon çözeltileri hazırlandı ve her bir boyar madde için DLLME prosedürü uygulandı. Sonrasında yüzde ekstraksiyon değerleri formül 3.1'deki gibi hesaplandı.

3.3.3. pH etkisi

Boya çözeltilerinin pH'sı 2, 6 ve 10 olacak şekilde HCl ve NaOH çözeltileri kullanılarak ayarlandı ve belirlenen çözücülerle ve ekstraktant ile ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirildi.

3.3.4. Ekstraksiyon çözücüsü tipi ve hacminin etkisi

Ekstraksiyon çözücüsü olarak suyla karışmayan ve sudan daha yoğun çözücüler tercih edildi. Bu amaçla diklorometan, karbon tetraklorür ve kloroform ekstraksiyon çözücüsü olarak çalışıldı. Çözücü belirlendikten sonra belirlenen çözücünün aynı miktarda ekstraktant bulunan 100, 150, 200 ve 250 µL hacimleri ile çalışmalar yapılarak uygun çözücü hacmi belirlendi.

3.3.5. Dağıtıcı çözücü tipi ve hacminin etkisi

Dağıtıcı çözücünün hem suyla hem ekstraksiyon çözücüsü ile karışabilir olması gerekmektedir (Mousavi ve diğerleri, 2018). Dağıtıcı çözücü olarak aseton, asetonitril, metanol ve etanol 1 mL dağıtıcı hacmiyle çalışıldı. Uygun olan dağıtıcı belirlendikten sonra 0.1, 0.5, 1, 1.5 mL dağıtıcı miktarlarında çalışılarak uygun dağıtıcı hacmi belirlendi.

3.3.6. Boya konsantrasyonunun etkisi

Belirlenen parametrelerle AB25'in 10, 20, 30, 40 ve 50 ppm boya konsantrasyonları için DLLME çalışmaları gerçekleştirilerek uygun boya konsantrasyonu belirlendi.

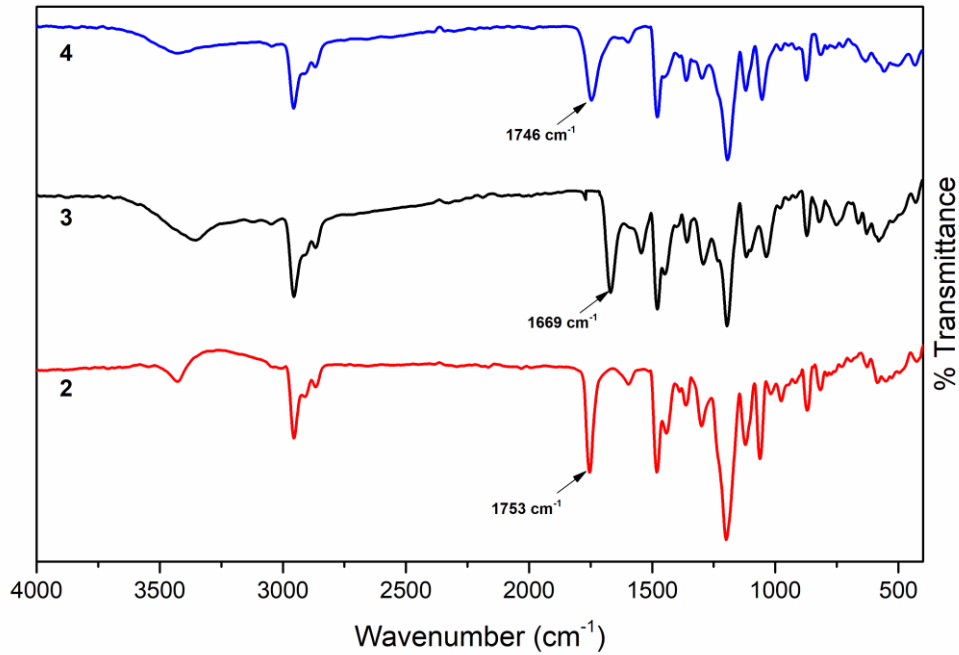
3.3.7. Tuz etkisi

Sulu ortamın doygunluğunun ve iyonikliğinin incelenmesi adına AB25'in 10 ppm çözeltisi için 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 mg NaCl tuzu 10 mL çözeltilere ilave edilerek ekstraksiyon verimine tuz etkisi araştırıldı.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Kaliks[4]aren Temelli Bileşiklerin Sentezi

Tez projesi kapsamında yapılması hedeflenen kaliks[4]aren türevleri literatürdeki gibi sentezlendi ve yapıları ^1H NMR ve FT-IR analizinde karbonil gruplarına ait pikler değerlendirilerek aydınlatıldı. *p-ter*-Bütilfenol ve formaldehitin bazık ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu sonucunda temel kaliks[4]aren 1 bileşiği elde edildi. Distal olarak iki ester grubu içeren kalik[4]aren türevlerini elde etmek için aseton ortamında, metil bromoasetat ile reaksiyonu sonucunda kaliks[4]aren 2 türevi elde edildi. Amit fonksiyonlu yapının elde edilmesi için kaliks[4]aren 2 türevi ile 1-(3-aminopropil)imidazol grubu ile metanol/toluen ortamındaki reaksiyonu sonucunda kaliks[4]aren 3 türevi elde edildi. Karboksilik asit grubu içeren yapının elde edilmesi için kaliks[4]aren 2 türevinin KOH ile hidrolizi sonucun kaliks[4]aren 4 türevi elde edildi. Elde edilen yapıların FT-IR spektrumu Şekil 4.1 ve 4.2’de verildi.

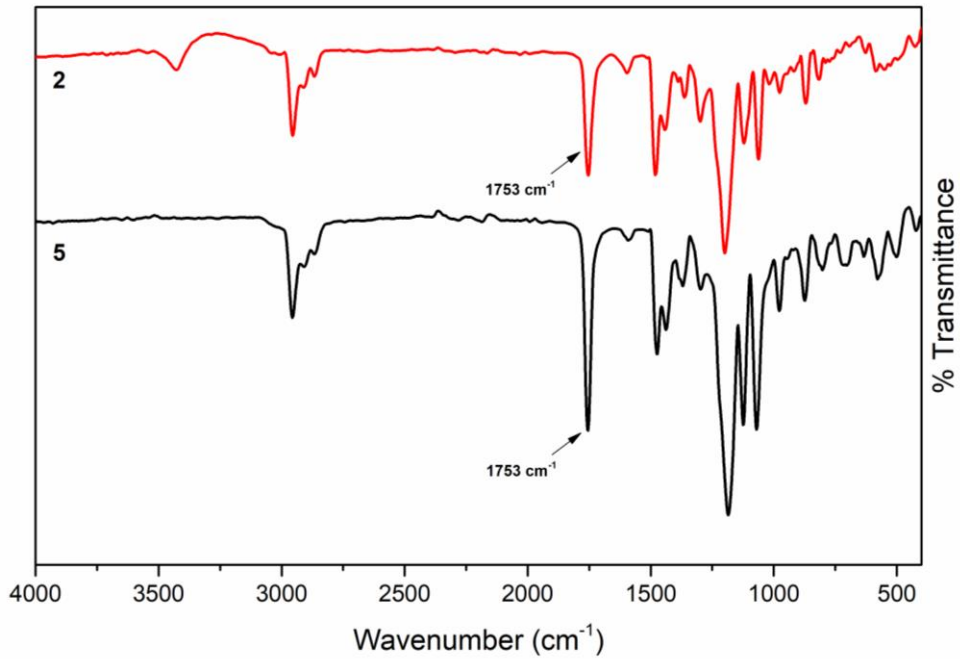


Şekil 4.1. Kaliks[4]aren 2, 3 ve 4 türevlerinin FT-IR spektrumları

Şekil 4.1’de ikili olarak fonksiyonlandırılmış yapılar olan kaliks[4]aren 2, 3 ve 4 türevlerinin FT-IR spektrumları verildi. Her üç yapıda da ortak olan karbonil gruplarına ait olan karakteristik piklerin durumuna göre karakterizasyonları gerçekleştirildi. Ester

grubu içeren kaliks[4]aren 2 türevinin 1753 cm^{-1} deki ester karbonil grubuna ait bandın kaybolması ve yerine kalik[4]aren 3 türevi için 1669 cm^{-1} de amit karbonil grubuna ait bandın oluşması ve kalik[4]aren 4 türevi için 1746 cm^{-1} de karboksilik asit karbonil grubuna ait bandın oluşması yapıları doğrulamıştır.

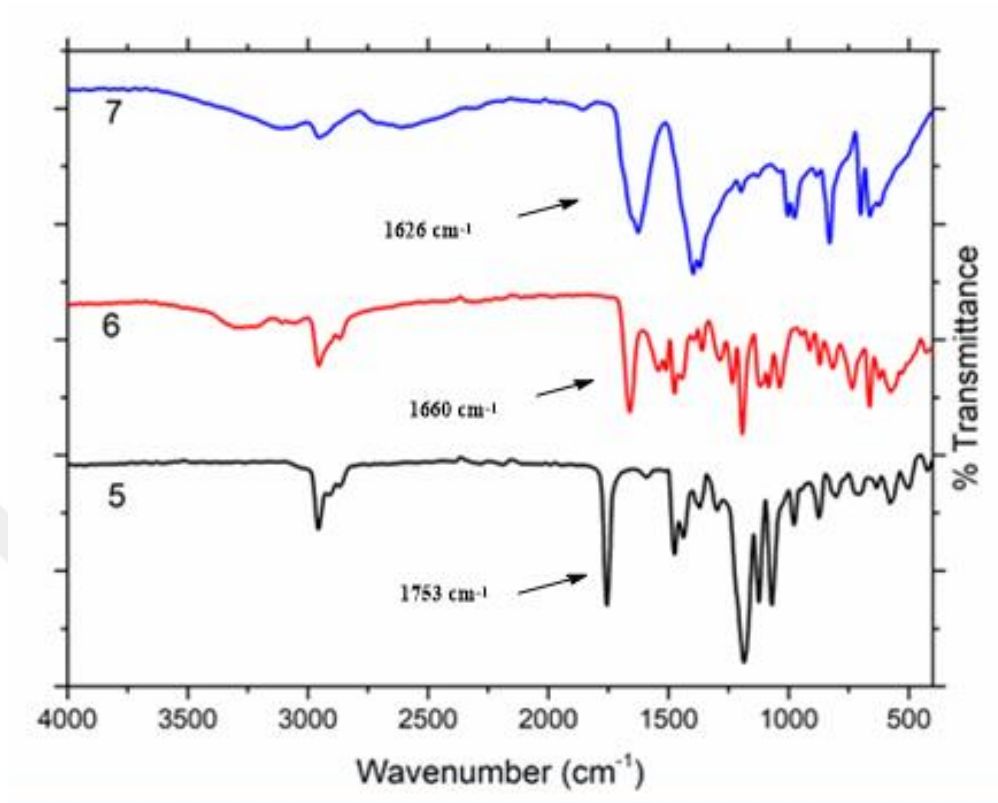
Tez çalışması kapsamında ikili olarak fonksiyonlandırılan kaliks[4]aren türevlerinin içerdiği fonksiyonel grupların sayısının etkinliğinin araştırılması için dörtlü olarak fonksiyonlandırılan kaliks[4]aren türevleri de sentezlendi. Bu amaçla öncelikle elde edilen tetraester grubu içeren kaliks[4]aren 5 türevinin karşılaştırmalı olarak diester grubu içeren kaliks[4]aren 2 türevi ile FT-IR grafiği Şekil 4.2’de verildi. Spektrumları karşılaştırıldığında her iki türevinde 1753 cm^{-1} de ester grubuna ait karbonil bandlarının olması yapıda ester olduğunu doğrulamaktadır. FT-IR analizlerinde tam olarak kaç fonksiyonel grubun bağlandığı ile ilgili olarak yorum yapmak zordur. Ancak kaliks[4]aren yapısında bulunan dört OH bölgesinin reaksiyona girmesi sonucunda OH bölgesinin tamamen giderilmesi beklenilmektedir. Dörtlü ester grubu içeren kaliks[4]aren 5 türevine ait FT-IR spektrumu incelendiğinde OH bölgesindeki bandın tamamen kaybolmuş olması yapının dörtlü olarak fonksiyonlandırıldığını doğrulamıştır.



Şekil 4.2. Kaliks[4]aren 2 ve 5 türevlerinin FT-IR spektrumları

Ester grubu içeren kaliks[4]aren 5 türevinin 1753 cm^{-1} deki ester karbonil grubuna ait bandın kaybolması ve yerine kalik[4]aren 6 türevi için 1660 cm^{-1} ’de amit karbonil

grubuna ait bandın oluşması ve kaliks[4]aren 7 türevi için 1626 cm^{-1} de karboksilik asit karbonil grubuna ait bandın oluşması yapıları doğrulamıştır.



Şekil 4.3. Kaliks[4]aren 5, 6 ve 7 türevlerinin FT-IR spektrumları

4.2. Dalga Boyu Belirlenmesi

Tüm boyar maddeler için standart olarak nitelendirilen boyar madde çözeltisi ve dağıtıcı çözücü karışımından oluşan numuneler için spektrum taramaları yapıldı ve konsantrasyonlar ve absorpsiyon değerleri kontrol edildi. Konsantrasyonlar RhB ve MB boya için 2.5 ppm değerleri için 10 ppm olarak belirlendi ve UV-GB spektrumları alınarak dalga boyu değerleri belirlendi.

4.3. Ekstraktant olarak kaliks[4]aren türevlerinin değerlendirilmesi

Seçilmiş boyar maddelerin maddelerin (Asit Mavi 25, Chicago Gök Mavisi, Direkt Mavi 71, Direkt Kırmızı 23, Direkt Viyole 51, Metilen Mavisi, Metil Oranj, Naftol Mavi Siyah, Reaktif Siyah 5 ve Rodamin B) DLLME yöntemi ile giderimi için kaliks[4]aren türevleri 1, 2, 3, 4, 5,6 ve 7 ekstraktant olarak incelendi ve sonuçlar Çizelge

4.1’de verildi. DLLME çalışmaları sırasında vorteks ile 2400 rpm hızlarında, santrifüjde ise 6000 rpm hızında ve 3 dk çalışıldı.

Çizelge 4.1. Sentezlenen ekstraktantların farklı boyar maddeler için %ekstraksiyon değerleri*

Boya	%Ekstraksiyon							
	Kloroform	Bileşik 1	Bileşik 2	Bileşik 3	Bileşik 4	Bileşik 5	Bileşik 6	Bileşik 7
AB25	19,1	14,2	11,7	71,6	9,9	35,2	79,8	25,9
MM	3,3	5,7	20,6	0,3	78,5	5,3	15,6	81,9
RhB	73,9	89	93,8	92,8	93,8	94,6	95,5	94,4
DV51	4,5	4,5	3,4	38,5	2,4	15	71,8	3,6
NBB	7	7,4	3,5	51	4,7	4,6	19,2	6,1
CSB	4,7	3,4	2,2	52,4	2,7	2,3	42,6	1,2
DB71	4,8	1,8	2,3	44,8	1,8	4,6	60	2,5
MO	3,4	1,7	1,8	66,7	1,3	1,6	12,5	0,5
DR23	6,8	13,8	0	34,5	0	1,6	73,7	0
RB5	6,5	6,9	4	54,3	0,8	6,5	22,6	5,7
CR	6,5	6,9	4	54,3	0,8	11	66,6	33,1

*DLLME şartları: Ekstraksiyon çözücüsü ve hacmi, 200 μ L kloroform; Dağıtıcı ve hacmi, 1.0 mL etanol; [Ekstraktant]: 10^{-2} M; pH: 6.0; Sıcaklık:25°C.

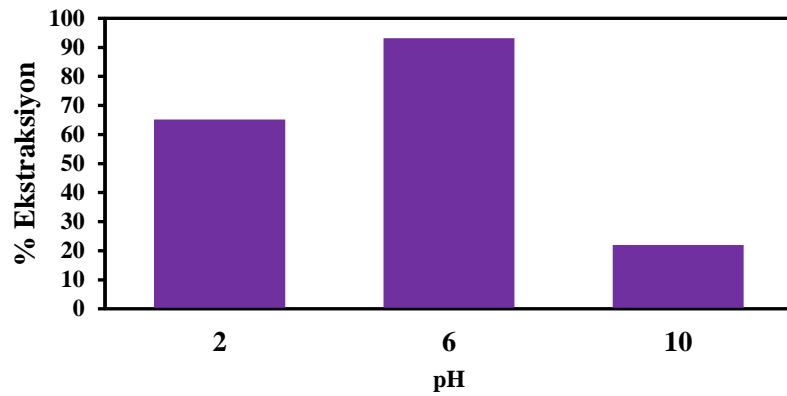
Çizelge 4.1’deki değerler incelendiğinde ekstraktant olarak kullanılan kaliks[4]aren türevlerinin anyonik özellikteki boyalar için benzer eğilimler sergilediği ve en yüksek ekstraksiyon veriminin bileşik 6 türevi ile AB25 için elde edildiği görüldü. AB25 boyasının diğer anyonik boyalara göre daha yüksek ekstraksiyonunun yapısal olarak kaliks[4]aren esaslı türevin imidazol grupları ile çoklu hidrojen bağı etkileşimleri ve π - π etkileşimleri yapmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Çizelge 4.1’deki verilere göre AB25 ile benzer gruplar taşıyan boyaların (DV51, DB71, DR23 ve CR) da yüksek ekstraksiyon verimine sahip olmaları bu durumu doğrular niteliktedir.

Sonraki aşamalarda ekstraksiyon çözücüsü tipi ve hacmi etkisi çalışması hariç tüm çalışmalar ekstraktant olarak bileşik 6 türevi, boya olarak AB25 ile gerçekleştirildi.

Ekstraksiyon çözücüsü tipi ve hacmini belirlemek için ise ekstraktant olarak bileşik 3 ile çalışıldı.

4.4. pH etkisi

Ortamın pH değeri, analitlerin ve ekstraktantların mevcut durumunu değiştirerek ekstraksiyon verimini etkileyen önemli bir faktördür. Farklı pH şartlarının ekstraksiyon verimine etkisini görmek amacıyla farklı pH değerlerine (2.0, 6.0 ve 10.0) sahip AB25 çözeltileri hazırlanarak DLLME yöntemi uygulandı. Deneyler, ekstraktant 6 ile 10^{-3} M konsantrasyonunda, 200 μ L kloroform, 10 ppm boya konsantrasyonu ve dağıtıcı olarak 0.1 mL asetonitril varlığında gerçekleştirildi. Şekil 4.4'te görülen sonuçlara göre %93.1 oranında bir ekstraksiyon verimi ile pH 6 değeri optimum pH olarak belirlendi.



Şekil 4.4. Farklı pH şartlarının AB25 ekstraksiyonuna etkisi

Ayrıca ekstraktant 3 ve ekstraktant 6'nın AB25 ile farklı pH değerlerinde DLLME çalışmaları yapılarak imidazolil amit gruplarının ekstraksiyon verimine etkisi değerlendirildi. Çizelge 4.2'deki sonuçlara göre ekstraktant 3, %96.8 verimle pH 2.0'de etkili olurken ekstraktant 6, %93.1 verimle pH 6.0 da etkisini gösterdi. Bu durum şu şekilde değerlendirildi. Öncelikle belirtilmelidir ki yukarıda da belirtildiği gibi AB25 ile kaliks[4]aren esaslı ekstraktantların imidazolil amit grupları ile çoklu hidrojen bağı etkileşimleri ve π - π etkileşimleri yapması ekstraksiyon verimini etkileyen en önemli faktörlerdir. Diğer taraftan, AB25, negatif yüklü, pKa'sı 6.1 olan bir anyonik boya olduğundan, giderek daha asidik koşullar altında yapıdaki N-asetil gruplarının tamamen protonlanmış hale gelmesi ve benzer şekilde ekstraktant imidazolil amit gruplarının da

protonlanması, pozitif uçlar arasında itişmeye neden olacağından ekstraksiyon verimini olumsuz yönde etkileyecektir. Dolayısıyla pH 2.0 durumunda ekstraktant 3, ekstraktant 6'dan daha az imidazolil grubu ihtiva etmesi nedeniyle nispeten daha az protonlanmakta ve bu olumsuz etkiye daha az maruz kalmaktadır. Bunun aksine pH 6.0 durumunda ise söz konusu protonlanmalar etkisini kaybetmekte ve böylece yukarıda belirtilen etkileşimlerden dolayı imidazolil amit gruplarının gerçek etkisi ortaya çıkmaktadır. Böylece daha fazla imidazolil amit grubu taşıyan ekstraktant 6, daha yüksek ekstraksiyon kapasitesine ulaşmaktadır.

Çizelge 4.2. Ekstraktant 3 ve ekstrakt 6'nın farklı pH'larda AB25 ekstraksiyonuna etkisi*

pH	% Ekstraksiyon	
	Bileşik 3	Bileşik 6
2	96.8	65.1
6	59.3	93.1
11	6.9	22

*DLLME şartları: Ekstraksiyon çözücüsü ve hacmi, 200 μ L kloroform; Dağıtıcı ve hacmi, 1.0 mL etanol; [Ekstraktant]: 10^{-3} M; pH: 6.0; Sıcaklık:25°C.

4.5. Ekstraksiyon Çözücüsü Türünün ve Hacminin Etkisi

Uygun ekstraksiyon çözücüsünün seçiminde organik çözücülerin çözünürlük ve polarite indeksleri kılavuz olarak kullanılmıştır. Ekstraksiyon işleminden sonra çözücü kaybını (uçuculuk) önlemek için, bu optimizasyon adımında yalnızca yoğunluğu 1,0'dan büyük olan organik çözücüler test edildi. Bu amaçla karbon tetraklorür ($\rho = 1,59$), diklorometan ($\rho = 1,33$) ve kloroform ($\rho = 1,56$) çözücü olarak belirlenerek ekstraksiyon etkinlikleri açısından test edildi. Böylece farklı ekstraksiyon çözücülerinin ekstraksiyon verimine etkisi belirlemek için belirlenen ekstraksiyon çözücülerini (diklorometan, CCl_4 ve kloroform) ile DLLME yöntemi uygulandı. Çizelge 4.3'te verilen sonuçlara göre çalışılan çözücüler arasından CCl_4 ve kloroform çözücülerini birbirine oldukça yakın ekstraksiyon verimlerine sahip oldu (Şekil 4.5). Ancak diklorometan durumunda faz ayrımı gerçekleşmediği için ölçüm alınamadı. Bu durumun etanol ile diklorometan arasındaki kuvvetli etkileşimden kaynaklandığı düşünülmektedir. Diğer taraftan diğer çalışılan

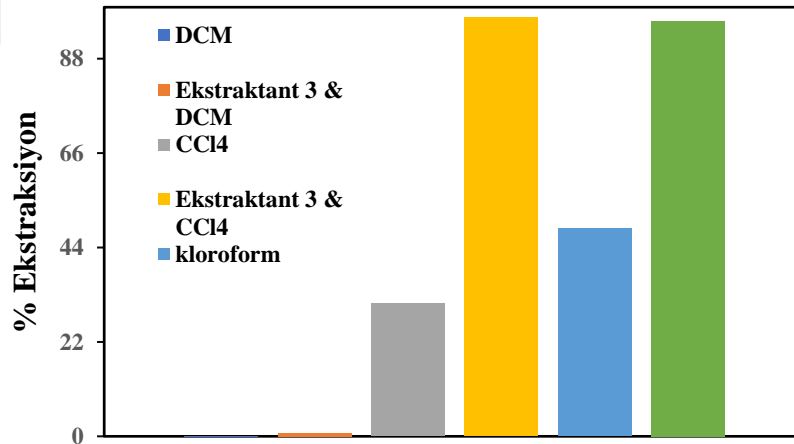
çözücülerden kloroform, CCl_4 'e göre yapısında daha az sayıda klor atomu bulundurması ve daha az zararlı olmasından dolayı devam eden çalışmalar için ekstraksiyon çözücüsü olarak kloroform tercih edildi. Deneyler, 10^{-3} M ekstraktant 3 konsantrasyonu, 200 μ L ekstraksiyon çözücüsü hacmi, 10 ppm AB25 konsantrasyonunda ve 1 mL etanol dağıtıcı çözücüsü varlığında ve pH 6 şartlarında gerçekleştirildi.

Çizelge 4.3. Ekstraksiyon çözücüsünün AB25 ekstraksiyonuna etkisi*

Çözücü Adı	%Ekstraksiyon	
	Çözücü	Çözelti
Diklorometan	~**	~**
CCl_4	30.95	97.6
Kloroform	48.4	96.8

* DLLME şartları: Ekstraktant: Bileşik 3; [Bileşik 3]: 10^{-3} M; Boya: AB25; [AB25]: 10 ppm; Ekstraksiyon çözücü hacmi: 200 μ L; Dağıtıcı çözücü: Etanol; Dağıtıcı çözücü hacmi: 1 mL; pH: 6.0; Sıcaklık: 25°C.

**Ölçülemedi.



Şekil 4.5. Ekstraksiyon çözücüsünün AB25 ekstraksiyonuna etkisinin grafik gösterimi

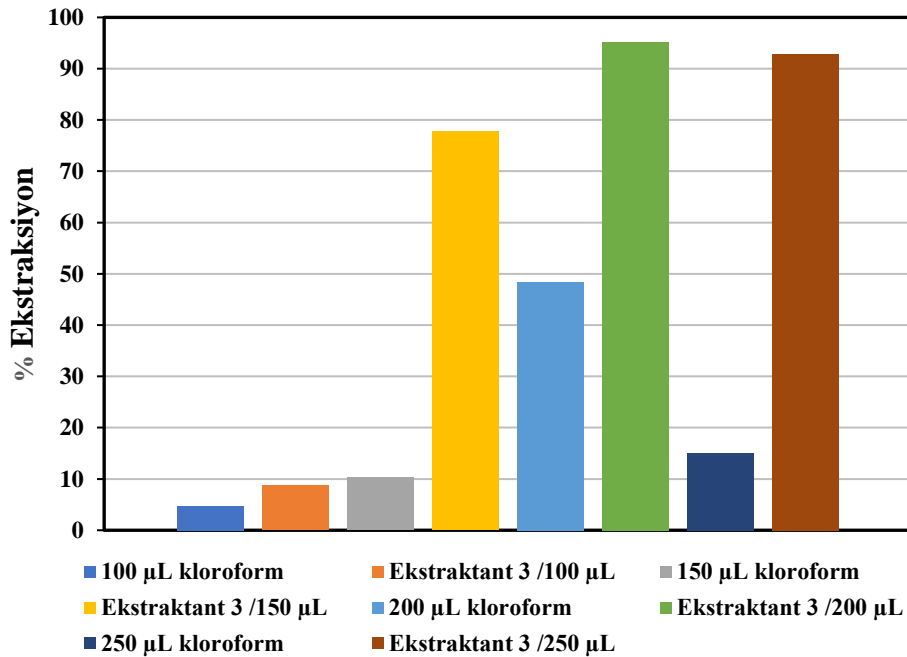
Ekstraksiyon çözücüsü, kloroform olarak belirlendikten sonra 100, 150, 200 ve 250 μ L kloroform içerisinde aynı miktarda ekstraktant 3 içeren çözeltiler hazırlandı ve böylece ekstraktant miktarı sabit tutularak farklı hacimlerin ekstraksiyon verimine etkisi belirlemek için DLLME yöntemi uygulandı. Deneyler, ekstraksiyon çözücü olarak kloroform, 10^{-3} M ekstraktant 3 konsantrasyonu, 1 mL etanol dağıtıcı çözücüsü varlığında ve pH 6 şartlarında gerçekleştirildi. Çizelge 4.4'teki sonuçlara göre 200 μ L ekstraksiyon

çözücüsü kullanımı durumunda %95.2'lik en yüksek ekstraksiyon değeri elde edildi. Böylece 200 µL optimum çözücü hacmi olarak belirlendi. Buraya kadar gerçekleştirilen çalışmalar ekstraktant 6 ile tekrarlandı ve aynı optimum şartlar elde edildi. Dolayısıyla bundan sonraki aşamalarda ekstraktant olarak ekstraktant 6 kullanıldı.

Çizelge 4.4. Ekstraksiyon çözücüsü hacminin AB25 ekstraksiyonuna etkisi*

Çözücü Hacmi	%Ekstraksiyon	
	Çözücü	Çözelti
100 µL	4.7	8.7
150 µL	10.3	77.8
200 µL	48.4	95.2
250 µL	15.1	92.8

* DLLME şartları: Ekstraktant: Bileşik 3; [Bileşik 3]: 10^{-3} M; Boya: AB25; [AB25]: 10 ppm; Ekstraksiyon çözücüsü: Kloroform; Dağıtıcı çözücü: Etanol; Dağıtıcı çözücü hacmi: 1 mL; pH: 6.0; Sıcaklık: 25°C.



Şekil 4.6. Ekstraksiyon çözücüsü hacminin AB25 ekstraksiyonuna etkisinin grafik gösterimi

4.6. Dağıtıcı çözücü tipi ve hacminin etkisi

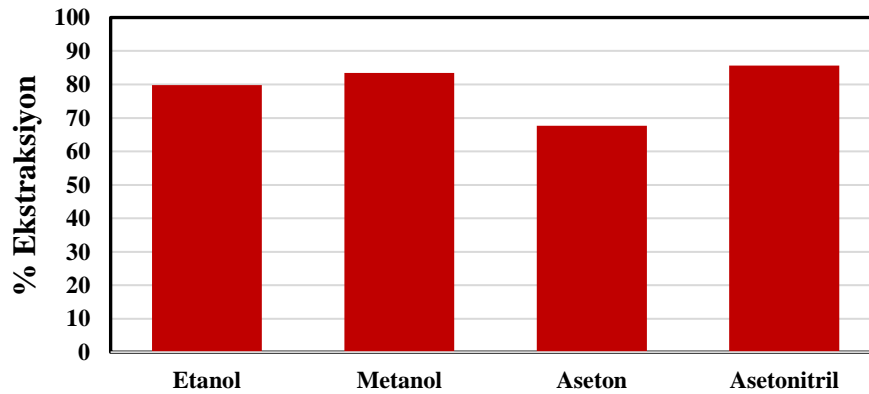
Daha önce DLLME ilkesinde bahsedildiği gibi, dağıtıcı çözücüler ekstraksiyon yüzey alanını arttırmaktadır. Uygun ekstraksiyon çözücüsü olarak seçilen kloroform için

daha etkili bir dağılım elde etmek amacıyla aseton, asetonitril, metanol ve etanolün hem kloroform hem de su ile karışabilirliği değerlendirilmiştir. Bu aşamada pH 6'da, ekstraksiyon çözücüsü ve hacmin belirlendiği şekilde DLLME yöntemi uygulanarak 10^{-3} M ekstraktant 6 konsantrasyonu, ekstraksiyon çözücüsü olarak 200 μ L kloroform, 10 ppm AB25 konsantrasyonu ve 1 mL dağıtıcı çözücü şartlarında çalışıldı. Çizelge 4.5'te verilen sonuçlara göre test edilen çözücüler içerisinde asetonitril, %85.6 ekstraksiyon verimi ile dağıtıcı çözücü olarak en verimli çözücü olarak belirlendi (Şekil 4.7). Sonraki aşamada ise farklı hacimlerde (0.1, 0.5, 1.0 ve 1.5 mL) asetonitril ile DLLME yöntemi uygulanarak dağıtıcı hacminin ekstraksiyon verimine etkisi incelendi. Çizelge 4.6'da verilen sonuçlara göre dağıtıcı çözücü olarak 0.1 mL hacimde asetonitril kullanıldığı durumda %92.5 oranında en yüksek ekstraksiyon verimine ulaşıldığı görüldü (Şekil 4.8). Böylece optimum dağıtıcı çözücü hacmi 0.1 mL olarak belirlendi.

Çizelge 4.5. Farklı dağıtıcı çözücülerin AB25 ekstraksiyonuna etkisi*

Dağıtıcı Çözücü Tipi	% Ekstraksiyon
Etanol	79.8
Metanol	83.5
Aseton	67.6
Asetonitril	85.6

*DLLME şartları: Ekstraktant: Bileşik 6; [Bileşik 6]: 10^{-3} M; Boya: AB25; [AB25]: 10 ppm; Ekstraksiyon çözücüsü: Kloroform; Dağıtıcı çözücü hacmi: 1 mL; pH: 6.0; Sıcaklık: 25°C.

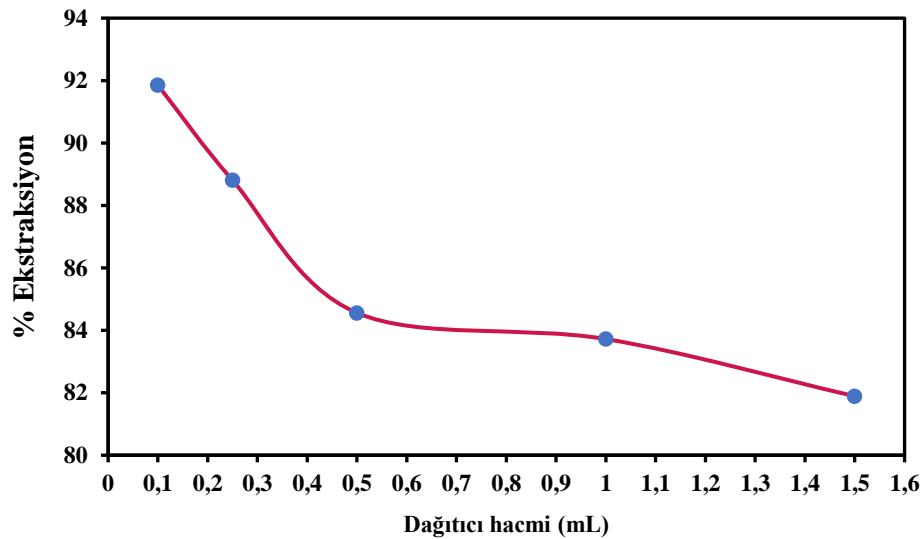


Şekil 4.7. Farklı dağıtıcı çözücülerin AB25 ekstraksiyonuna etkisinin grafik gösterimi

Çizelge 4.6. Dağıtıcı hacminin AB25 ekstraksiyonuna etkisi*

Dağıtıcı miktarı	% Ekstraksiyon
0.1 mL	92.5
0.25 mL	88.8
0.5 mL	84.5
1 mL	83.7
1.5 mL	81.9

*DLLME şartları: Ekstraktant: Bileşik 6; [Bileşik 6]: 10^{-3} M; Boya: AB25; [AB25]: 10 ppm; Ekstraksiyon çözücüsü: Kloroform; Dağıtıcı çözücü: Asetonitril; pH: 6.0; Sıcaklık: 25°C.



Şekil 4.8. Dağıtıcı hacminin AB25 ekstraksiyonuna etkisinin grafik gösterimi

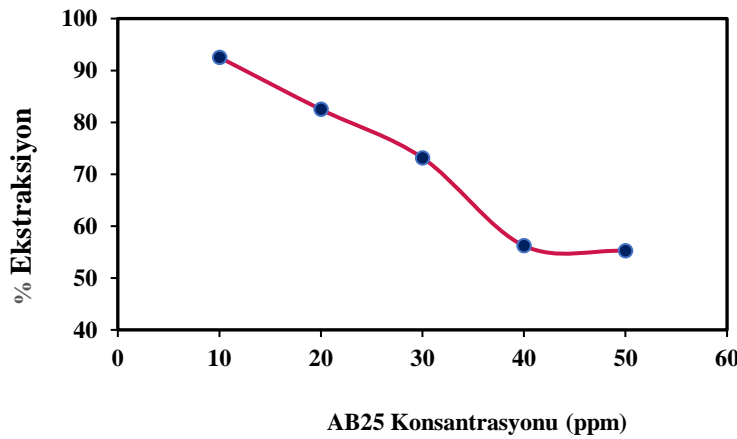
4.7. Boya Konsantrasyonunun Etkisi

Boya konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi görmek amacıyla farklı konsantrasyonlarda (10, 20, 30, 40 ve 50 ppm) AB25 çözeltileri kullanılarak DLLME yöntemi uygulandı. Deneyler, 10^{-3} M ekstraktant 6 konsantrasyonu, 200 μ L kloroform, 0.1 mL asetonitril varlığında ve pH 6 şartlarında gerçekleştirildi. Çizelge 4.7'deki sonuçlara göre 10 ppm AB25 konsantrasyonu durumunda %92.5'lik en yüksek ekstraksiyon değeri elde edildi. Böylece 10 ppm AB25 konsantrasyonu optimum boya konsantrasyonu olarak belirlendi (Şekil 4.9).

Çizelge 4.7. Farklı boya konsantrasyonlarının ekstraksiyon verimine etkisi*

Boya Konsantrasyonu	% Ekstraksiyon
10 ppm	92.5
20 ppm	82.5
30 ppm	73.2
40 ppm	56.2
50 ppm	55.2

*DLLME şartları: Ekstraktant: Bileşik 6; [Bileşik 6]: 10^{-3} M; Boya: AB25; Ekstraksiyon çözücüsü: Kloroform; Dağıtıcı çözücü: Asetonitril; Dağıtıcı çözücü hacmi: 0.1 mL; pH: 6.0; Sıcaklık: 25°C.



Şekil 4.9. AB25 boya konsantrasyonunun ekstraksiyon verimine etkisi

4.8. Tuz Etkisi

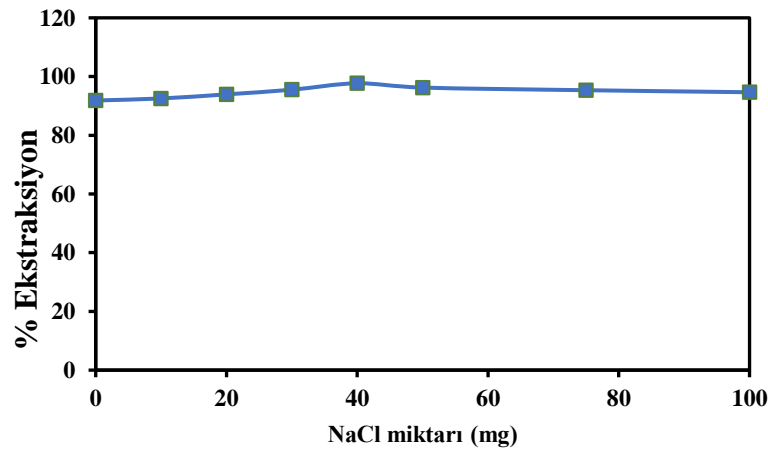
Boya içeren atık sular, iyonik kuvvette artışa yol açan ve böylece ekstraksiyon performansını etkileyen çeşitli tipte tuzlar içermektedir. Dolayısıyla tuz etkisi, sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemlerinde geleneksel bir uygulamadır ve numune solüsyonunu yüksek oranda çözünür tuzlarla doyurmak, ilgilenilen analitleri yerinden oynatmak ve ekstraktant içine taşınımlarını kolaylaştırmak amacıyla gerçekleştirilmektedir. Bu optimizasyon aşamasında tuz olarak sodyum klorür seçildi. Tuz ilavesinin etkisini doğru bir şekilde tespit etmek için, tuz ilave edilmeden bir ekstraksiyon yapıldı ve tuz ilave edilen ekstraksiyonlarla karşılaştırıldı. Tuz içeriğinin ekstraksiyon verimine etkisini görmek amacıyla AB25'in 10 ppm konsantrasyonu için farklı miktarlarda (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 ve 100 mg) NaCl tuzları 10 mL çözeltilere ilave edilerek DLLME prosedürü

uygulandı. Deneyler, 10^{-3} M ekstraktant 6 konsantrasyonu, 200 μ L kloroform, 0.1 mL asetonitril varlığında ve pH 6 şartlarında gerçekleştirildi. Çizelge 4.8'deki sonuçlara göre her ne kadar 40 mg tuz miktarı en yüksek ekstraksiyon verimini sağlamış görünse de genel olarak bakıldığında eklenen tuz miktarının ekstraksiyon verimi üzerinde kayda değer bir etkisinin olmadığı sonucuna varıldı.

Çizelge 4.8. Farklı tuz (NaCl) miktarlarının AB25 ekstraksiyona etkisi*

Tuz (NaCl) miktarı	% Ekstraksiyon
0	92.5
10 mg	92.5
20 mg	93.9
30 mg	95.5
40 mg	97.7
50 mg	96.2
75 mg	95.3
100 mg	94.6

*DLLME şartları: Ekstraktant: Bileşik 6; [Bileşik 6]: 10^{-3} M; [AB25]: 10 ppm, Boya: AB25; Ekstraksiyon çözücüsü: Kloroform; Dağıtıcı çözücü: Asetonitril; Dağıtıcı çözücü hacmi: 0.1 mL; pH: 6.0; Sıcaklık: 25°C.



Şekil 4.10. Farklı tuz (NaCl) miktarlarının AB25 ekstraksiyona etkisinin grafik gösterimi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

DLLME yönteminin basit olması, ucuz olması, yüksek zenginleştirme faktörüne ve yüksek verime sahip olması, mikrolitre seviyesi kadar az miktarda organik çözücü ve az örnek hacmi gerektirmesi çok önemli avantajları arasında ön plana çıkmaktadır.

Bu çalışmada çevresel olarak ve dolayısıyla canlı sağlığını olumsuz etkileyen çeşitli boyar maddelerin DLLME yöntemi ile ekstraksiyonu için ester, karboksilik asit ve imidazolil amit grupları içeren kaliks[4]aren türevleri sentezlendi. Sentezlenen kaliks[4]aren türevlerinin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı.

- İlk olarak kaliks[4]aren türevleri ekstraktant olarak kullanılarak DLLME yöntemi ile seçilen boyar maddelerin ekstraksiyon çalışmaları gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlardan çalışılan anyonik boya türleri içerisinde Asit Mavi 25 boyası en yüksek verimle imidazolil amit grubu içeren ekstraktant 3 ve ekstraktant 6 ile ekstrakte edildi. Bu iki ekstraktant arasında en iyi giderim ise ekstraktant 6 ile pH 6.0 da elde edildi.
- Yapılan parametre çalışmaları sonucunda en yüksek giderimi sağlamaları nedeniyle ekstraksiyon çözücüsü ve hacmi olarak 200 µL kloroform, dağıtıcı çözücü ve hacmi olarak 0.1 mL asetonitril belirlendi.
- Ekstraktant 6 ile 10⁻³ M ekstraktant konsantrasyonu, 200 µl kloroform hacmi, 0.1 mL asetonitril ve pH 6 şartlarında %92.5 gibi yüksek giderim elde edildi.
- 10 ppm ve üzeri AB25 konsantrasyonlarında çalışıldı ve 10 ppm en yüksek verimle optimize edildi.
- 10 mL numune çözeltisi için 10-100 mg arası tuz varlığı etkisi de incelendi ve 40 mg tuz miktarı %97.7 giderimle en yüksek ekstraksiyon verimi görülse de genel olarak tuz miktarının AB25 ekstraksiyonuna kayda değer bir etkisi görülmedi.

5.2 Öneriler

Kaliksarenlerin kolay türevlendirilebilme özellikleri sayesinde ekstraktant olarak kullanılabilmesi değerlendirilerek daha farklı mikroekstraksiyon yöntemlerinde de kullanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca DLLME yönteminin farklı versiyonları

geliştirilerek ekstraksiyon verimlerinin arttırılabilmesi ve çevreye zararı çok daha az olan başka yöntemler de geliştirilmesi mümkün olabilir.



KAYNAKLAR

- Ahmadi, S. ve Ganjidoust, H. (2021). Using banana peel waste to synthesize BPAC/ZnO nanocomposite for photocatalytic degradation of Acid Blue 25: Influential parameters, mineralization, biodegradability studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(5), 106010. doi:10.1016/j.jece.2021.106010
- Akceylan, E., Bahadir, M. ve Yilmaz, M. (2009). Removal efficiency of a calix[4]arene-based polymer for water-soluble carcinogenic direct azo dyes and aromatic amines. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 960–966. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.05.127
- Akceylan, E. ve Erdemir, S. (2015). Carcinogenic direct azo dye removal from aqueous solution by amino-functionalized calix[4]arenes. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 82(3), 471–478. doi:10.1007/s10847-015-0518-7
- Akin, İ. Erdemir, S., Yilmaz, M. ve Ersoz, M. (2012). Calix[4]arene derivative bearing imidazole groups as carrier for the transport of palladium by using bulk liquid membrane. *Journal of Hazardous Materials*, 223-224, 24-30. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.03.043
- Akkaya, G. (2012). *Sulu Çözeltilerden Bazı Boyarmadde ve Ağır Metallerin Adsorpsiyonu İçin Çeşitli Bitkisel Atıklardan Yeni Tür Biyosorplayıcılar Hazırlanması ve Karakterize Edilmesi*. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora, Dicle Üniversitesi.
- Alaguprathana, M., Poonkothai, M., Ameen, F., Ahmad Bhat, S., Mythili, R. ve Sudhakar, C. (2022). Sodium hydroxide pre-treated *Aspergillus flavus* biomass for the removal of reactive black 5 and its toxicity evaluation. *Environmental Research*, 214, 113859. doi:10.1016/j.envres.2022.113859
- Amalina, F., Abd Razak, A. S., Krishnan, S., Zularisam, A. W. ve Nasrullah, M. (2022). A review of eco-sustainable techniques for the removal of Rhodamine B dye utilizing biomass residue adsorbents. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 128, 103267. doi:10.1016/j.pce.2022.103267
- Anonim. (2020). National Center for Biotechnology Information. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Direct-Violet-51> adresinden erişildi.
- Apaydın, M. (2017). *Deinococcus radiodurans* ile Azo Tekstil Boyalarının Biyogiderimi. *Fen Bilimleri Enstitüsü*. Yüksek Lisans, Erzincan Üniversitesi.
- Balçık, U., Chormey, D. S., Ayyıldız, M. F. ve Bakırdere, S. (2020). Liquid phase microextraction based sensitive analytical strategy for the determination of 22 hazardous aromatic amine products of azo dyes in wastewater and tap water samples by GC-MS system. *Microchemical Journal*, 155(June 2020), 104712. doi:10.1016/j.microc.2020.104712
- Bayar, S. (2018). Metilen Mavisinin Doğal Kil Üzerine Adsorpsiyonu. *Gümüşhane Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8, 264–272. doi:10.17714/gumusfenbil.344748
- Bravo, M. A., Parra, S., Vargas, C. ve Quiroz, W. (2017). Determination of organotin compounds in sediment samples by dispersive liquid-liquid microextraction followed by gas chromatography – Pulsed flame photometric detection (DLLME-GC-PFPD). *Microchemical Journal*, 134, 49–53. doi:10.1016/j.microc.2017.05.009
- Çabuk, H. ve Köktürk, M. (2013). Low density solvent-based dispersive liquid-liquid microextraction for the determination of synthetic antioxidants in beverages by high-performance liquid chromatography. *The Scientific World Journal*, 2013. doi:10.1155/2013/414398
- Çançın, S. B. (2021). *Kuartz kristal mikrobalaans (qcm) sensör sisteminde klorlu uçucu organik bileşik (kuob) türleri için algılayıcı olabilecek kaliks[4]aren türevlerinin*

- araştırılması. *Lisansüstü Eğitim Enstitüsü*. Yüksek Lisans, Konya Teknik Üniversitesi.
- Çetin, E., Şahan, S., Ülgen, A. ve Şahin, U. (2017). DLLME-spectrophotometric determination of glyphosate residue in legumes. *Food Chemistry*, 230, 567–571. doi:10.1016/j.foodchem.2017.03.063
- Chaikhan, P., Udnan, Y., Ampiah-Bonney, R. J. ve Chaiyasith, W. C. (2021). Air-assisted solvent terminated dispersive liquid–liquid microextraction (AA-ST-DLLME) for the determination of lead in water and beverage samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal*, 162, 105828. doi:10.1016/j.microc.2020.105828
- Chowdhury, A. P., Anantharaju, K. S., Umare, S. S. ve Dhar, S. S. (2022). Facile fabrication of binary BiOCl-Cu₂CoSnS₄ and ternary BiOCl-Cu₂CoSnS₄-TiO₂ heterojunction nano photocatalyst for efficient sunlight-driven removal of direct blue 71 in an aqueous medium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 652(June), 129841. doi:10.1016/j.colsurfa.2022.129841
- Collins, E. M., McKervey, M. A., Madigan, E., Moran, M. B., Owens, M., Ferguson, G. ve Harris, S. J. (1991). Chemically modified calix[4]arenes. Regioselective synthesis of 1,3-(distal) derivatives and related compounds. X-ray crystal structure of a diphenol-dinitrile. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 3(12), 3137–3142. doi:10.1039/p19910003137
- Dalhatou, S., Laminsi, S., Pétrier, C. ve Baup, S. (2019). Competition in sonochemical degradation of Naphthol Blue Black: Presence of an organic (nonylphenol) and a mineral (bicarbonate ions) matrix. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102819. doi:10.1016/j.jece.2018.102819
- Dalmaz, A. ve Sivrikaya Özak, S. (2022). Development of clinoptilolite zeolite-coated magnetic nanocomposite-based solid phase microextraction method for the determination of Rhodamine B in cosmetic products. *Journal of Chromatography A*, 1680, 463433. doi:10.1016/j.chroma.2022.463433
- Dias, Y. J., Sinha-Ray, S., Pourdeyhimi, B. ve Yarin, A. L. (2022). Chicago Sky Blue diazo-dye release from poly(methyl methacrylate) (PMMA) electrospun nanofibers. *Journal of Molecular Liquids*, 345, 117771. doi:10.1016/j.molliq.2021.117771
- Din, M. I., Khalid, R., Najeeb, J. ve Hussain, Z. (2021). Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 298, 126567. doi:10.1016/j.jclepro.2021.126567
- Erdemir, S. (2009). *Bazı kiral ve akiral kaliks[4,6]aren bazlı polimerlerin sentezi ve kolon dolgu maddesi olarak kullanılması*. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora, Selçuk Üniversitesi.
- Erdemir, S., Tabakci, M. ve Yilmaz, M. (2007). Synthesis and amino acid extraction abilities of chiral calix[4]arene triamides containing amino alcohol units. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 59(3–4), 197–202. doi:10.1007/s10847-007-9336-x
- Fathi, M. R., Asfaram, A. ve Farhangi, A. (2015). Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 135(January 2015), 364–372. doi:10.1016/j.saa.2014.07.008
- Galuch, M. B., Magon, T. F. S., Silveira, R., Nicácio, A. E., Pizzo, J. S., Bonafe, E. G., ... Visentainer, J. V. (2019). Determination of acrylamide in brewed coffee by dispersive liquid–liquid microextraction (DLLME) and ultra-performance liquid

- chromatography tandem mass spectrometry (UPLC-MS/MS). *Food Chemistry*, 282, 120–126. doi:10.1016/j.foodchem.2018.12.114
- Genç, Z. (2018, Mayıs). *Synthesis, characterization of pvc-graft-calixarene molecules and investigation of interactions of saw transducers with volatile organic compounds*. *Fen Bilimleri Enstitüsü*. Yüksek Lisans, İstanbul Teknik Üniversitesi.
- Ghiasvand, A. R., Shadabi, S., Hajipour, S., Nasirian, A. ve Sharghi, H. (2015). A new dispersive liquid-liquid microextraction method followed by direct GFAAS determination optimized with experimental design and response surface methodology for determination of Ag(I) in water samples. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, 2(1), 60–71. doi:10.22036/abcr.2015.9817
- Gutsche, C. D. (1983). Calixarenes. *Accounts of Chemical Research* içinde (C. 16, ss. 161–170). doi:10.1021/ar00089a003
- Gutsche, C. D. (1989). *Monographs in supramolecular chemistry*.
- Harfaoui, S. EL, Driouich, A., Mohssine, A., Belouafa, S., Zmirli, Z., Mountacer, H., ... Chaair, H. (2022). Modelization and optimization of the treatment of the reactive black-5 dye from industry effluents using experimental design methodology. *Scientific African*, 16, e01229. doi:10.1016/j.sciaf.2022.e01229
- Hokonya, N., Mahamadi, C., Mukaratirwa-Muchanyereyi, N., Gutu, T. ve Zvinowanda, C. (2022). Green synthesis of P – ZrO₂CeO₂ZnO nanoparticles using leaf extracts of *Flacourtia indica* and their application for the photocatalytic degradation of a model toxic dye, Congo red. *Heliyon*, 8(8), e10277. doi:10.1016/j.heliyon.2022.e10277
- Isazad, M., Amirzehni, M. ve Akhgari, M. (2022). Highly efficient dispersive liquid-liquid microextraction assisted by magnetic porous carbon composite-based dispersive micro solid-phase extraction for determination of tramadol and methadone in urine samples by gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1670, 462989. doi:10.1016/j.chroma.2022.462989
- Kokosa, J. M. (2013). Advances in solvent-microextraction techniques. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 43, 2–13. doi:10.1016/j.trac.2012.09.020
- Kurşun, A. (2020). *Kaliksarenlerin Bazı Azol Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Biyolojik Özelliklerinin İncelenmesi*. *Fen Bilimleri Enstitüsü*. Yüksek Lisans, Selçuk Üniversitesi.
- Liu, N., Wang, H., Weng, C. H. ve Hwang, C. C. (2018). Adsorption characteristics of Direct Red 23 azo dye onto powdered tourmaline. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1281–1291. doi:10.1016/j.arabjc.2016.04.010
- Mahajan, S., Singh, N., Kushwaha, J. P. ve Rajor, A. (2019). Evaluation and mechanism of cationic/anionic dyes extraction from water by ionic liquids. *Chemical Engineering Communications*, 206(6), 697–707. doi:10.1080/00986445.2018.1520706
- Mandolini, L. ve Ungaro, R. (2000). *Calixarenes in action*. world scientific. [https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=s_e3CgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=Mandolini,+L.,+%26+Ungaro,+R.+\(Eds.\).+&ots=f4G_ESCI42&sig=hqEOFYyR6jNEgfRKGwsH7eJOJsU&redir_esc=y#v=onepage&q=Mandolini%2CL.%2C%26Ungaro%2CR.\(Eds.\).&f=false](https://books.google.com.tr/books?hl=tr&lr=&id=s_e3CgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR5&dq=Mandolini,+L.,+%26+Ungaro,+R.+(Eds.).+&ots=f4G_ESCI42&sig=hqEOFYyR6jNEgfRKGwsH7eJOJsU&redir_esc=y#v=onepage&q=Mandolini%2CL.%2C%26Ungaro%2CR.(Eds.).&f=false) adresinden erişildi.
- Mashkoo, F. ve Nasar, A. (2020). Magsorbents: Potential candidates in wastewater treatment technology – A review on the removal of methylene blue dye. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 500(September 2019), 166408. doi:10.1016/j.jmmm.2020.166408
- Messaoudi, N. El, Mouden, A. El, Khomri, M. El, Bouich, A., Fernine, Y., Ciğeroğlu, Z., ... Lacherai, A. (2022). Experimental study and theoretical statistical modeling of

- acid blue 25 remediation using activated carbon from *Citrus sinensis* leaf. *Fluid Phase Equilibria*, 563, 113585. doi:10.1016/j.fluid.2022.113585
- Mohammadi, N., Khani, H., Gupta, V. K., Amerah, E. ve Agarwal, S. (2011). Adsorption process of methyl orange dye onto mesoporous carbon material-kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 362(2), 457–462. doi:10.1016/j.jcis.2011.06.067
- Mousavi, L., Tamiji, Z. ve Khoshayand, M. R. (2018). Applications and opportunities of experimental design for the dispersive liquid–liquid microextraction method – A review. *Talanta*, 190(May), 335–356. doi:10.1016/j.talanta.2018.08.002
- National Center for Biotechnology Information. (2022). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chicago-Sky-Blue-6B> adresinden erişildi.
- Özcan, A. A. ve Özcan, A. (2018). Investigation of applicability of Electro-Fenton method for the mineralization of naphthol blue black in water. *Chemosphere*, 202, 618–625. doi:10.1016/j.chemosphere.2018.03.125
- Özçelik, E. (2017). *Kaliksaren Türevli Qcm Biyosensörlerinin Hazırlanması ve Kiral Aminler İçin Algılama Özelliklerinin İncelenmesi*. Fen Bilimleri Enstitüsü. Yüksek lisans, Selçuk Üniversitesi.
- Özkan, B. Ç., Fırat, M., Chormey, D. S. ve Bakırdere, S. (2019). Accurate and sensitive determination of harmful aromatic amine products of azo dyes in wastewater and textile samples by GC–MS after multivariate optimization of binary solvent dispersive liquid-liquid microextraction. *Microchemical Journal*, 145(October 2018), 84–89. doi:10.1016/j.microc.2018.10.023
- Parente, C., Torgan, N., Calixto, L. A., Lemos, S. G., Leite de Moraes, M. L., Vasconcelos Martins Carrilho, E. N. ve Labuto, G. (2022). Inverse dispersive liquid-liquid microextraction(I-DLLME) for the simultaneous and green preconcentration of DEET and permethrin from freshwater. *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 27, 100669. doi:10.1016/j.scp.2022.100669
- Peñalver, R., Ortiz, A., Arroyo-Manzanares, N., Campillo, N., López-García, I. ve Viñas, P. (2022). Non-targeted analysis by DLLME-GC-MS for the monitoring of pollutants in the Mar Menor lagoon. *Chemosphere*, 286, 131588. doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131588
- Qiang, L. (2020). Pollution and Treatment of Dye Waste-Water. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 514(5), 052001. doi:10.1088/1755-1315/514/5/052001
- Sadeghi, S. ve Nasehi, Z. (2018). Simultaneous determination of Brilliant Green and Crystal Violet dyes in fish and water samples with dispersive liquid-liquid microextraction using ionic liquid followed by zero crossing first derivative spectrophotometric analysis method. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 201, 134–142. doi:10.1016/j.saa.2018.04.061
- Sajid, M. (2022, Temmuz). Dispersive liquid-liquid microextraction: Evolution in design, application areas, and green aspects. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. doi:10.1016/j.trac.2022.116636
- Seetha, B. S., Ganneru, S., Thati, R. ve Mudiam, M. K. R. (2023). Experimental design of non-ionic hydrophobic DES-DLLME coupled with injector port silylation-GC–MS/MS for the quantitative determination of 13 bisphenols in food samples. *Food Chemistry*, 405, 134778. doi:10.1016/j.foodchem.2022.134778
- Şenkul, İ. (2020). *Amit fonksiyonlu kaliks[4]aren tabanlı kuartz kristal mikrobalsans (qcm) sensörlerin hazırlanması ve bazı anyonlara karşı algılama özelliklerinin*

- incelenmesi. Lisansüstü eğitim enstitüsü. Yüksek lisans, Konya Teknik Üniversitesi, 1-2.*
- Shah, R. K. (2022). Efficient photocatalytic degradation of methyl orange dye using facilely synthesized α -Fe₂O₃ nanoparticles. *Arabian Journal of Chemistry*, 104444. doi:10.1016/j.arabjc.2022.104444
- Sharma, J., Sharma, S., Bhatt, U. ve Soni, V. (2022). Toxic effects of Rhodamine B on antioxidant system and photosynthesis of *Hydrilla verticillata*. *Journal of Hazardous Materials Letters*, 3, 100069. doi:10.1016/j.hazl.2022.100069
- Sixto, A., Mollo, A. ve Knochen, M. (2019). Fast and simple method using DLLME and FAAS for the determination of trace cadmium in honey. *Journal of Food Composition and Analysis*, 82(November 2018), 103229. doi:10.1016/j.jfca.2019.06.001
- Tabakci, B. (2010). *Bazı monomerik ve polimerik kaliksarenlerin sentezi ve enzim-mimik özelliklerinin incelenmesi. Fen Bilimleri Enstitüsü. Doktora, Selçuk Üniversitesi.*
- Tabakci, M., Tabakci, B. ve Beduk, A. D. (2012). Synthesis and application of an efficient calix[4]arene-based anion receptor bearing imidazole groups for Cr(VI) anionic species. *Tetrahedron*, 68(22), 4182–4186. doi:10.1016/j.tet.2012.03.103
- Utara, S. ve Phataib, P. (2013). Adsorption Characteristics of Direct Violet Dye by Natural Rubber Chips. *Advanced Materials Research*, 844, 391–394. doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.844.391
- Van Veggel, F. C. J. M. (2000). Molecular modeling of calixarenes and their host-guest complexes. *Calixarenes in Action* içinde (ss. 11–36). PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO. doi:10.1142/9781848160354_0002
- Wang, D., Li, Z., Lv, F., Guan, M., Chen, J., Wu, C., ... Zhang, W. (2023). Characterization of microspheres γ -AlOOH and the excellent removal efficiency of Congo red. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 174(July 2022), 111043. doi:10.1016/j.jpics.2022.111043
- Wang, W.-T., Chen, P.-S. ve Huang, S.-D. (2019). Characterization of nitrophenols in river, lake, and field water samples using dispersive liquid-liquid microextraction. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(4), 1945–1954. doi:10.1007/s13762-018-1806-8
- Wen, X., Yang, Q., Yan, Z. ve Deng, Q. (2011). Determination of cadmium and copper in water and food samples by dispersive liquid-liquid microextraction combined with UV-vis spectrophotometry. *Microchemical Journal*, 97(2), 249–254. doi:10.1016/j.microc.2010.09.010
- Xu, J., Sun, M., Zhang, C., Wu, M. ve Fu, D. (2022). Electrochemical mineralization of direct blue 71 with boron-doped diamond anodes: Factor analysis and mechanisms study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 10(1), 107031. doi:10.1016/j.jece.2021.107031
- Zhou, Q., Zhang, J., Zhao, J., Mao, L., Zhao, S., Wang, B., ... Sun, J. (2022). Ultrasound-enhanced air-assisted liquid-liquid microextraction for the UPLC determination of organophosphorus pesticides in river water. *Microchemical Journal*, 183(June), 108046. doi:10.1016/j.microc.2022.108046