



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS (QCM)
SENSÖR SİSTEMİNDE KLORLU UÇUCU
ORGANİK BİLEŞİK (KUOB) TÜRLERİ İÇİN
ALGILAYICI OLABİLECEK
KALİKS[4]AREN TÜREVLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

Seda Büşra ÇANÇİN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan-2021
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Seda Būşra ÇANÇİN tarafından hazırlanan “Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Sensör Sisteminde Klorlu Uçucu Organik Bileşik (KUOB) Türleri İçin Algılayıcı Olabilecek Kaliks[4]Aren Türevlerinin Araştırılması” adlı tez çalışması 22/04/2021 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Danışman

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

Üye

Doç. Dr. Ezgi AKCEYLAN

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Koordinatörlüğü tarafından 201016069 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.

Seda Büşra ÇANÇİN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS (QCM) SENSÖR SİSTEMİNDE KLORLU UÇUCU ORGANİK BİLEŞİK (KUOB) TÜRLERİ İÇİN ALGILAYICI OLABİLECEK KALIKS[4]AREN TÜREVLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Seda Büşra ÇANÇİN

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

2021, 106 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ
Doç. Dr. Ezgi AKCEYLAN

Bu tez çalışmasında, amit fonksiyonlu kaliks[4]aren türevleri kullanılarak kaplanan QCM gaz sensörlerinin hazırlanması ve bazı klorlu uçucu organik bileşik (KUOB) türlerine (triklorometan (kloroform), diklorometan, karbon tetraklorür, etilen diklorür (1,2-dikloroetan), 1,1-dikloroetilen, trikloroetilen, perkloroetilen (tetrakloroetilen), 1,2-diklorobenzen) karşı gaz ortamında algılama özelliklerinin incelenmesi hedeflendi. QCM gaz sisteminde kullanılacak olan farklı amit grubu içeren kaliks[4]aren türevleri **KPRA**, **KİMA** ve **KANA** sentezlendi. Bu türevleri karşılaştırma amacıyla *p-ter-bütilkaliks[4]aren*, **K4** ve **KDES** türevleri de sentezlendi. Sentezlenmiş olan kaliks[4]aren türevlerinin yapı karakterizasyonları ¹H-NMR spektroskopisiyle gerçekleştirildi. Sentezlenmiş olan kaliks[4]aren türevleri, QCM kuartz kristallerinin yüzeyine çözeltide bekletme (soaking) yöntemi ile kaplanarak yeni QCM gaz sensörleri hazırlandı. Gaz ortamındaki QCM sistemi kullanılarak kaliks[4]aren **K4**, **KDES**, **KPRA**, **KİMA**, **KANA** türevleri ile kaplanan QCM kuartz kristalleri farklı konsantrasyonlarda KUOB türlerine karşı algılama çalışmaları gerçekleştirildi. Hem imidazolil hem de amit NH grubuna sahip kaliks[4]aren **KİMA** türevinin etilen diklorür (**EDK**) analitine karşı en etkili kaplama malzemesi olduğu görüldü. Kaliks[4]aren **KİMA** türevinden yararlanılarak, farklı konsantrasyonlarda EDK'ya karşı gerçekleştirilen algılama çalışmalarından yüzeydeki adsorpsiyonun özelliklerinin incelenmesi için Langmuir, Freundlich ve Scatchard izoterminden faydalandı. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplanan QCM gaz sensörü ile **EDK** analitine karşı tekrarlanabilirlik ve dayanıklılık çalışmaları gerçekleştirildi. Sonuçlar **KİMA** kaplı QCM sensörün **EDK** için iyi bir sensör olarak geliştirilebileceğini gösterdi. Ayrıca elde edilen sonuçlara bakılarak, amit gruplu kaliks[4]aren türevleri ile kaplanan QCM gaz sensörlerinin, gaz ortamında KUOB türlerinin algılanması için etkili oldukları da görüldü.

Anahtar Kelimeler: Amit, klorlu uçucu organik bileşik, kaliksaren, gaz sensör, kuartz kristal mikrobaleans.

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF CALIX[4]ARENE DERIVATIVES THAT CAN BE SENSITIVE FOR CHLORINATED VOLATILE ORGANIC COMPOUND (CVOC) SPECIES IN QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE (QCM) SENSOR SYSTEM

Seda Büşra ÇANÇİN

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

2021, 106 Pages

Jury
Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ
Doç. Dr. Ezgi AKCEYLAN

In this thesis study, we aimed to preparing QCM gaseous sensors which is coated with amide functionalized calix[4]arene derivative and investigating their sensing properties towards some chlorinated volatile organic compound (CVOC) species (chloroform, dichloromethane, carbon tetrachloride, 1,2-dichloroethane, 1,1-dichloroethylene, trichloroethylene, tetrachloroethylene, 1,2-dichlorobenzene). Several amide functionalized calix[4]arene derivatives **CPRA**, **CIMA**, and **CANA** are synthesized to use QCM gaseous system. Characterization of synthesized derivatives were performed by ¹H-NMR and FT-IR spectroscopy. QCM gaseous sensors are prepared by soaking method of coating on QCM surface with synthesized calix[4]arene derivatives **C4**, **CDES**, **CPRA**, **CIMA**, **CANA**. Calix[4]arene derivatives coated QCM sensors was performed towards chlorinated volatile organic compounds in gaseous media. Calix[4]arene **CIMA** derivative showed that higher stoichiometric ratio for all chlorinated volatile organic compound because of their imidazolyl and amide group, especially ethylene dichloride (**EDC**). Calix[4]arene **CIMA** derivative is performed to calculate parameter studies, Langmuir and Freundlich, Scatchard isotherms, which are towards different concentration value of 1,2-dichloroethane which has highest stoichiometric ratio to investigate adsorption properties, Repeatability and durability studies were performed toward **EDC** by calix[4]arene **CIMA** coated QCM sensor in gaseous media. The obtained results showed that amide functionalized calix[4]arene derivatives coated QCM gaseous sensors are effective to sensing of chlorinated volatile organic compounds.

Keywords: Amide, calixarene, chlorinated volatile organic compound, gaseous sensor, quartz crystal microbalance.

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.

Yüksek Lisans eğitimim süresince yanımda olan ve bu tez çalışmamı gerçekleştirirken, ihtiyaç duyduğum anlarda benimle bilgi, birikim ve tecrübesini paylaşmaktan kaçınmayan saygıdeğer danışmanım Prof. Dr. Mustafa TABAKCI'ya teşekkür ederim. Ayrıca çalışmalarımı gerçekleştirirken her konuda bana destek olan Arş. Gör. Dr. Farabi TEMEL'e teşekkür ederim.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana laboratuvar imkânı sağlayan Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Tez çalışmamın çeşitli yerlerinde yardımlarını benden esirgemeyen, varlıklarıyla hem maddi hem de manevi desteklerini her zaman yanımda hissettiğim değerli çalışma arkadaşlarım Egemen ÖZÇELİK ve Yasir DEMİR'e teşekkür ederim. Sevgisi, dostluğu ve tüm çalışmam boyunca beni hiçbir zaman yalnız bırakmayarak bana her zaman destek olduğu için İlker ŞENKUL'a teşekkür ederim.

Tüm hayatım boyunca attığım her adımda yanımda olan ve bu tez çalışmamı gerçekleştirecek maddi ve manevi gücü bana veren, çok sevdiğim, en kıymetlilerim değerli aile üyelerimden babam Şerif Nedim ÇANÇİN, annem Hatice ÇANÇİN ve ablam Eda Betül Soydan'a sonsuz teşekkür ederim.

Mustafa Kemal Atatürk'ün dediği gibi; **“Gençliği yetiştiriniz. Onlara bilim ve kültürün olumlu fikirlerini veriniz. Geleceğin aydınlığına onlarla kavuşacaksınız. Özgür fikirler uygulamaya geçtiği zaman, Türk Milleti yükselecektir.”**

Emek ve değerlerle oluşturulan bu çalışmamın, ileride yapılacak benzer çalışmalara ışık tutmasını temenni ederim. Bu tezi geleceğe ışık tutan tüm gençlere ithaf ediyorum.

Seda Büşra ÇANÇİN
KONYA-2021

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Kaliksarenler ve Tarihsel Gelişimi.....	2
1.1.1. Kaliksarenlerin bölgeleri ve konformasyonu.....	4
1.1.2. Kaliksarenlerin türevlendirilmesi	6
1.2. Gaz Sensörler	7
1.2.1. Gaz sensör çeşitleri	8
1.2.2. İdeal bir gaz sensöründe olması gereken özellikler	9
1.2.3. Gaz sensörlerinin uygulama alanları.....	10
1.3. Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Gaz Sensörü ve Çalışma Prensibi.....	10
1.4. Klorlu Uçucu Organik Bileşikler	14
1.4.1. Klorlu uçucu organik bileşiklerin yayılma yolları.....	16
1.4.2. KUOB'lerin insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri	17
1.4.3. Klorlu uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde kullanılan yöntemler ..	19
1.4.4. Algılanması istenen klorlu uçucu organik bileşikler	19
1.4.4.1. Triklorometan (Kloroform)	20
1.4.4.2. Diklorometan	20
1.4.4.3. Karbon tetraklorür	21
1.4.4.4. Etilen diklorür (1,2-Dikloroetan).....	21
1.4.4.5. 1,1-Dikloroetilen	22
1.4.4.6. Trikloroetilen	23
1.4.4.7. Perkloroetilen (Tetrakloroetilen)	23
1.4.4.8. 1,2-Diklorobenzen	24
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM	47
3.1. Çalışmada Kullanılan Ekipman ve Kimyasallar	47
3.2. Amit Fonksiyonlu Kaliks[4]aren Moleküllerinin Sentezi.....	47
3.2.1. 5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütil-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (1)....	49

3.2.2.	25,26,27,28-Tetrahidroksi kaliks[4]aren (K4)	50
3.2.3.	25,27-Di(metoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (KDES) 51	
3.2.4.	25,27-Bis(N-propilasetamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (KPRA)...	52
3.2.5.	25,27-Bis(N-(3-(1H-imidazolil)propil)asetamido)-26,28- dihidroksikaliks[4]aren (KİMA)	53
3.2.6.	25,27-Bis(N-fenilasetamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (KANA)	54
3.3.	KUOB'lerin Algılama Çalışmaları	55
3.3.1.	Amit türevli kaliks[4]aren kaplı QCM sensörlerinin hazırlanması	55
3.3.2.	QCM gaz sensör sistemi ve algılama metodu.....	56
4.	ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	58
4.1.	Amit Fonksiyonlu Kaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu ..	58
4.2.	KUOB Algılama Çalışmaları	62
4.2.1.	Kaliks[4]aren K4 türevi ile kaplı QCM sensörün KUOB türlerine karşı algılama çalışması.....	64
4.2.2.	Kaliks[4]aren KDES türevi ile kaplı QCM sensörün KUOB türlerine karşı algılama çalışması.....	65
4.2.3.	Kaliks[4]aren KPRA türevi ile kaplı QCM sensörün KUOB türlerine karşı algılama çalışması.....	66
4.2.4.	Kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplı QCM sensörün KUOB türlerine karşı algılama çalışması.....	67
4.2.5.	Kaliks[4]aren KANA türevi ile kaplı QCM sensörün KUOB türlerine karşı algılama çalışması	68
4.3.	Algılama Mekanizmasının Açıklanması	69
4.4.	Kaliks[4]aren KİMA Türevi Kaplı QCM Gaz Sensörün Parametre Çalışmaları 74	
4.4.1.	Konsantrasyon çalışması ve en düşük algılama limiti (LOD)	74
4.4.2.	Adsorpsiyon izotermi ve bağlanma sabiti	76
4.4.3.	Tekrarlanabilirlik ve dayanıklılık	80
4.5.	Yüzey Karakterizasyonu	82
5.	SONUÇLAR ve ÖNERİLER.....	84
5.1.	Sonuçlar.....	84
5.2.	Öneriler	86
KAYNAKLAR	87	
ÖZGEÇMİŞ	92	

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. <i>p-ter</i> -bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri.....	2
Şekil 1.2. <i>p-ter</i> -bütilkaliks[4,6,8]aren gösterilişleri.....	3
Şekil 1.3. <i>p-ter</i> -bütilkaliks[4]aren sentez şeması.....	4
Şekil 1.4. Kaliksaren molekülü bölgelerinin gösterimi	4
Şekil 1.5. <i>p-ter</i> -bütilkaliks[4]aren molekülünün dört farklı konformasyon gösterimi	5
Şekil 1.6. Kaliksarenlerin farklı birimlerle türevlendirilmesi.....	6
Şekil 1.7. Tipik bir gaz sensörünün temel bileşenleri.....	8
Şekil 1.8. QCM kuartz kristalleri yüzeyine tutturulan algılayıcı molekül ve algılanması istenen molekül gösterimi	12
Şekil 1.9. QCM sisteminde kullanılan kuartz kristal çipler	13
Şekil 1.10. Çevreye uzun mesafeler boyunca yayılan KUOB'lerin şematik gösterimi ..	15
Şekil 1.11. TKM'nin molekül yapısı	20
Şekil 1.12. DKM'nin molekül yapısı.....	21
Şekil 1.13. KTK'nin molekül yapısı	21
Şekil 1.14. EDK'nin molekül yapısı	22
Şekil 1.15. 1,1-DKE'nin molekül yapısı.....	22
Şekil 1.16. TKE'nin molekül yapısı	23
Şekil 1.17. PKE'nin molekül yapısı.....	24
Şekil 1.18. 1,2-DKB'nin molekül yapısı	24
Şekil 2.1. (A) Amorf morfoline sahip Schiff bazı ile fonksiyonelleştirilmiş kaliks[4]aren türevinin (SCC) sentez şeması, (B) SCC'nin QCM sensörü üzerine kaplanması ve HCHO'nun muhtemel algılama mekanizması	25
Şekil 2.2. (A) SCC modifiyeli QCM sensörünün %97 RH'ye ve farklı gazlara karşı frekans tepki değerleri, (B) altı haftalık dayanıklılık testine ait grafik.....	26
Şekil 2.3. Algılama materyali olarak kullanılan 9 adet kaliksaren türevinin yapısı	26
Şekil 2.4. Çalışmada kullanılan kaliksaren türevleri	28
Şekil 2.5. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevleri.....	29
Şekil 2.6. (a) Kaliks[4]aren moleküllerinin, (b) demir katkılı kaliks[4]arenlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesi için CO yanıtları.....	29
Şekil 2.7. Farklı disiklodipeptit içeren kaliks[4]aren türevlerinin sentez şeması	30
Şekil 2.8. Üç kaplama için aynı konsantrasyonda (<i>R</i>)- ve (<i>S</i>)-enantiyomerler için <i>K</i> (ayrım katsayısı) değerlerinin karşılaştırılması.....	30
Şekil 2.9. Kaliks[8]asidin kimyasal formülü	31
Şekil 2.10. Kaliks[8]asit LB filmlerine karşı UOB'lerin algılama değerleri; kloroform 205.000 ppm, benzen 106.000 ppm, toluen 28.700 ppm, etanol 57.700 ppm).....	31
Şekil 2.11. (a) Kaliks[4]aren (b) TBHC ve (c) NTBHC moleküllerinin kimyasal yapıları	32
Şekil 2.12. Nomura ve arkadaşlarının çalışmasında kullandıkları kaliks[4]aren molekülünün sentezi	33
Şekil 2.13. A (diklorometan, kloroform, karbon tetraklorür, 1-2-dikloroetan, perkloretilen), B (benzen, etilbenzen, toluen, ksilen, stiren), C (klorobenzen, o-, m- ve p-diklorobenzen) D (metanol, sikloheksanol, 2-propanol, 1-bütanol)	33
Şekil 2.14. CB = klorobenzen, o-DCB = diklorobenzen, m- DCB = diklorobenzen, p-diklorobenzen.....	33
Şekil 2.15. Mermer ve ark. yaptıkları çalışmada kullandıkları kaliks[4]aren molekülünün sentez şeması	34
Şekil 2.16. Çalışmada kullanılan farklı gazların frekans değişimleri	34
Şekil 2.17. Çalışmada kullanılan farklı kaliks[4]aren türevleri	35

Şekil 2.18. NO_2 gazının farklı ppm seviyelerindeki absorbanans değişim oranları	35
Şekil 2.19. Duyarlı yüzey olarak kullanılan kaliks[4]arenlerin kimyasal yapısı	36
Şekil 2.20. Resorsinol ile kaplı QCM sensörlerinin UOB'lere karşı algılama sonuçları	36
Şekil 2.21. "c" ve "e" ile kaplı QCM sensörlerinin UOB'lere karşı algılama sonuçları .	36
Şekil 2.22. Ferosen türevli kaliks[4]arenin sentezi.....	37
Şekil 2.23. <i>p</i> -terbütilkaliks[4]aren ve ferrosen kaplı QCM sensörlerinin CO_2 ve CO gazlarına karşı adsorpsiyon-desorpsiyon frekans değişimleri	37
Şekil 2.24. Kaliks[6]aren molekülü	38
Şekil 2.25. Kaliks[4,6,8]aren kaplı kuartz kristalinin DNT buharına karşı frekans değişimleri	38
Şekil 2.26. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevleri.....	39
Şekil 2.27. Kaliks[4]aren kaplı sensörlerin farklı konsantrasyonlarda MC buharına karşı frekans değişiklikleri.....	39
Şekil 2.28. LB filmler için kullanılan <i>p</i> -terbütil kaliks[6]aren ve kaliks[6]aren moleküllerinin kimyasal yapıları	40
Şekil 2.29. Kinetik ölçümler bir kaliksaren zamanın bir fonksiyonu olarak LB filmlerin: (a) <i>p</i> -terbütilkaliks[6]aren , (b) kaliks[6]aren	40
Şekil 2.30. Triazin kaliks[4]aren sentez şeması.....	41
Şekil 2.31. Triazin bazlı kaliksaren LB ince filminin çeşitli klorlu alifatik hidrokarbonlara karşı frekans değişimi.....	41
Şekil 2.32. LB filmler için kullanılan kaliks[4, 6, 8]aren moleküllerinin kimyasal yapıları	42
Şekil 2.33. Kaliks[4, 6, 8]aren tek tabakasının bir izoterm grafiği.....	42
Şekil 2.34. Langmuir-Blodgett filmlerinde kullanılan kaliks[4]aren moleküllerinin kimyasal yapıları.....	43
Şekil 2.35. Zamanın bir fonksiyonu olarak artan buhar konsantrasyonu ile bileşik 2 LB filminin frekans değişimleri.....	43
Şekil 2.36. a) GO-NS çözeltilisinin optik resmi ve QCM'nin altın elektrotu b) GO-NS'ler ile kaplama öncesi ve c) sonrası	44
Şekil 2.37. GO-NS kaplı QCM sensörünün oda sıcaklığında (a) SO_2 , (b) NO_2 , (c) NH_3 ve (d) CO'ya maruz kaldığında gerçek zamanlı yanıt eğrileri	44
Şekil 2.38. Çalışmada kullanılan adsorban DACTS'nin hazırlanması.....	45
Şekil 2.39. a) Dinamik adsorpsiyon kapasitelerinin ksilen ve toluen gazlarının uzaklaştırılması için beş döngü b) sırasında DACTS'nin tekrarlanabilirlik testinin karşılaştırılması.....	45
Şekil 2.40. Hassas bir kaplama malzemesi olan nano gözenekli MIL-101 (Cr) ve sensörün algılama frekansı gösterimi	46
Şekil 2.41. Farklı konsantrasyonlardaki formaldehit buharlarına gerçek zamanlı sensör tepkileri	46
Şekil 3.1. Amit fonksiyonlukaliks[4]aren moleküllerinin sentez şeması	48
Şekil 3.2. <i>p</i> -ter-Bütilkaliks[4]aren (1) bileşiğinin sentezi	50
Şekil 3.3. Kaliks[4]aren bileşiği K4'ün sentezi	51
Şekil 3.4. Kaliks[4]aren ester türevi KDES'nin sentezi	52
Şekil 3.5. Kaliks[4]aren propil amit türevi KPRA'nın sentezi.....	53
Şekil 3.6. Kaliks[4]aren imidazol amit türevi KİMA'nın sentezi	54
Şekil 3.7. Kaliks[4]aren anilin amit türevi KANA'nın sentezi	55
Şekil 3.8. Deneylerde kullanılan openQCM sisteminin ekipmanları	56
Şekil 3.9. KUOB'lerin algılama çalışmalarında kullanılan openQCM sisteminin şematik gösterimi	57
Şekil 4.1. Kaliks[4]aren ester türevi KDES'in 1H-NMR spektrumu	58

Şekil 4.2. Kaliks[4]aren amit türevi KPRA'nın 1H-NMR spektrumu	59
Şekil 4.3. Kaliks[4]aren amit türevi KİMA'nın 1H-NMR spektrumu	60
Şekil 4.4. 2-kloro-N-fenilasetamitin ¹ H-NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.5. Kaliks[4]aren amit türevi KANA'nın 1H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 4.6. Ester ve amit grubu içeren kaliks[4]aren türevlerinin FT-IR spektrumu	62
Şekil 4.7. Farklı kaliks[4]aren amit türevleri kaplı QCM gaz sensörlerin frekans değişimlerinin karşılaştırılması.....	63
Şekil 4.8. Kaliks[4]aren K4 türevinin gösterimi.....	65
Şekil 4.9. Kaliks[4]aren K4 türevi ile kaplı QCM gaz sensörün KUOB'lere karşı stokiyometrik oranlarının karşılaştırılması	65
Şekil 4.10. Kaliks[4]aren KDES türevinin gösterimi	66
Şekil 4.11. Kaliks[4]aren KDES türevi ile kaplı QCM gaz sensörün KUOB'lere karşı stokiyometrik oranların karşılaştırılması	66
Şekil 4.12. Kaliks[4]aren KPRA türevinin gösterimi	67
Şekil 4.13. Kaliks[4]aren KPRA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün KUOB'lere karşı stokiyometrik oranın karşılaştırılması	67
Şekil 4.14. Kaliks[4]aren KİMA türevinin gösterimi	68
Şekil 4.15. Kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün KUOB'lere karşı stokiyometrik oranların karşılaştırılması	68
Şekil 4.16. Kaliks[4]aren KANA türevinin gösterimi	69
Şekil 4.17. Kaliks[4]aren KANA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün KUOB'lere karşı stokiyometrik oranların karşılaştırılması	69
Şekil 4.18. Amit grubu içeren kaliks[4]aren türevleri kaplı QCM gaz sensörlerin farklı KUOB'lere karşı SO değerlerinin karşılaştırılması	70
Şekil 4.19. Kaliks[4]aren K4 türevi ile kaplı QCM gaz sensörün EDK ile olan muhtemel etkileşim mekanizması.....	72
Şekil 4.20. Kaliks[4]aren KDES türevi ile kaplı QCM gaz sensörün EDK ile olan muhtemel etkileşim mekanizması.....	72
Şekil 4.21. Kaliks[4]aren KPRA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün EDK ile olan muhtemel etkileşim mekanizması.....	73
Şekil 4.22. Kaliks[4]aren KANA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün EDK ile olan muhtemel etkileşim mekanizması.....	73
Şekil 4.23. Kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplı QCM gaz sensörünün EDK ile olan muhtemel etkileşim mekanizması.....	74
Şekil 4.24. Kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün EDK için algılama çalışmasının farklı konsantrasyonlar için A) frekans değerleri ve B) regresyon grafiği	75
Şekil 4.25. Kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün EDK için Langmuir izotermi	77
Şekil 4.26. Kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün EDK için Freundlich izotermi.....	78
Şekil 4.27. Kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün EDK için Scatchard izotermi	80
Şekil 4.28. Kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplanan QCM gaz sensörün 100 µL analit miktarında EDK karşı tekrarlanabilirlik çalışmasının frekans değişimleri (ΔHz).....	81
Şekil 4.29. Kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplanan QCM gaz sensörün 500 µL analit miktarında EDK karşı dayanıklılık çalışmasının frekans değerleri (ΔHz)	82
Şekil 4.30. (A) Kaplamasız QCM Kristali (0 Hz) (B) Kaliks[4]aren K4 türevi (1253,8 Hz), (C) kaliks[4]aren KDES türevi (1281,7 Hz), (D) kaliks[4]aren KPRA türevi (1240,7 Hz), (E) kaliks[4]aren KİMA türevi (1256,2 Hz), (F) kaliks[4]aren KANA türevi (1238,4 Hz).....	82

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. Sensörler tarafından kullanılan temel kimyasal ve fiziksel miktarlar	9
Çizelge 1.2. Bazı KUOB'lerin kaynama noktaları ve buhar basınçları	14
Çizelge 1.3. Bazı KUOB'ler ve endüstrideki kullanım alanları (Hess-Kosa, 2002)	17
Çizelge 1.4. LARC, USEPA sınıflandırmaları ve WHO'nun bazı KUOB'ler için sınır değerleri	18
Çizelge 2.1. Farklı analitlere karşı QCM sensörlerinin tespit limitleri.....	27
Çizelge 2.2. Farklı UOB'lere karşı QCM sensörlerinin frekans değişimleri.....	28
Çizelge 2.3. Çeşitli RH değerlerinde QCM üzerine kaplanmış TBHC ve NTBHC ince filmlerin hassasiyeti ve doğrusallığı	32
Çizelge 4.1. Farklı kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM gaz sensörlerin KUOB'lere karşı frekans değişim (Δ Hz) değerleri	64
Çizelge 4.2. Kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM gaz sensörlerin farklı KUOB'lere karşı SO değerleri	70
Çizelge 4.3. Kaliks[4]aren KİMA ile kaplanan QCM gaz sensörün EDK için LOD ve S değeri	76
Çizelge 4.4. Kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün EDK için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri	79
Çizelge 4.5. Kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplı QCM gaz sensörünün EDK için Scatchard denge izoterm değerleri.....	79
Çizelge 4.6. Kaliks[4]aren K4, KDES, KPRA, KİMA ve KANA türevlerinin AFM ve temas açısı değerleri.....	83

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μmol	: mikromol
μL	: mikrolitre
cm^3	: santimetreküp
cm^2	: santimetrekare
dk	: dakika
g	: gram
Hz	: hertz
M	: molarite
MHz	: megahertz
mL	: mililitre
mmol	: milimol
nmol	: nanomol
$^{\circ}\text{C}$: derece santigrat
s	: saniye

Kısaltmalar

AlCl_3	: Alüminyum Klorür
BaTiO_3	: Baryum Titanat
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi)
HCl	: Hidroklorik Asit
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
K_2CO_3	: Potasyum Karbonat
K_D	: Dağılım Katsayısı
KOH	: Potasyum Hidroksit
KUOB	: Klorlu Uçucu Organik Bileşik
LARC	: Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı
LOD	: Minimum Algılama Sınırı
MgSO_4	: Magnezyum Sülfat
NaI	: Sodyum İyodür
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NIOSH	: Mesleki Güvenlik ve Sağlık Ulusal Enstitüsü
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
PbTiO_3	: Kurşun Titanat
PbZrO_3	: Kurşun Zirkonat
QCM	: Kuartz Kristal Mikbalans
SD	: Standart Sapma
SiO_2	: Silisyum Dioksit
SO	: Stokiyometrik Oran
ter	: Tersiyer
U.S.EPA	: Amerika Bileşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Klorlu uçucu organik bileşik (KUOB) türleri dünya üzerinde yaygın olarak bulunan, özellikle yeraltı sularına karışabilen, kanserojen olabilme özelliğine sahip klorlu halojenlerdir. Bu klorlu halojenler, 1864 yılında ilk kez Alman kimyager Ernst Otto Fischer tarafından keşfedilmiştir. 1912 yılında ise ilk olarak Almanya'da tekstil atölyeleri, çamaşırhaneler ve yağlı parçaların temizliği için bu bileşiklerin kullanımı artmış ve zararlı etkileri de ortaya çıkmıştır. 1920'li yılların başlarında klorlu uçucu organik bileşikler ilk olarak Amerika Birleşik Devletleri'nde üretilmeye başlanmıştır. Böylece KUOB'lerin endüstriyel alanda kullanımları 1960'lı yıllarda giderek artmıştır. Bu kullanımın artmasıyla beraber çevreye ve insan sağlığına olan zararlı etkileri ortaya çıkmaya başlamıştır. Bu bileşiklerin üretimi ve kullanımı 1970 yılında en üst seviyeye ulaşmıştır (Kuhn ve Lederer, 1931).

USEPA'nın (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı), 1975 yılındaki yaptıkları bir çalışmanın sonucunda 100 taneden fazla organik kirletici bileşik bulunan liste yapmışlardır ve bu bileşiklerden 20 tanesi klorlu alkenlerdir (Patterson, 1985). Hem dünyada hem de Türkiye'de çevre ve insan sağlığı açısından önemli olan klorlu uçucu organik bileşiklerin zararlı etkilerinden korunmanın yolu, onların bulunduğu ortamlardan uzaklaştırılmasını sağlamaktır.

KUOB'lerin yapısında bulunan klor atomunun yerine hidrojen atomunun gelmesiyle hidrokarbonlara dönüşür ve çok çeşitli kullanım alanlarında ideal bir çözücü olarak kullanılırlar. Bu bileşiklerin hayatımızda sıkça kullanılması ve gerekli önlemleri almadan depolanması önemli boyutlarda çevre kirliliğe neden olur. Bunun yanı sıra, toksik maddelerdir ve kanserojen etkiye sahip olmalarından dolayı insan sağlığını ciddi boyutlarda etkiler. Ayrıca, bu KUOB'lerin suda çözünmeleri zordur, reaksiyona girme eğilimleri yüksek ve buharlaşma hızları fazladır.

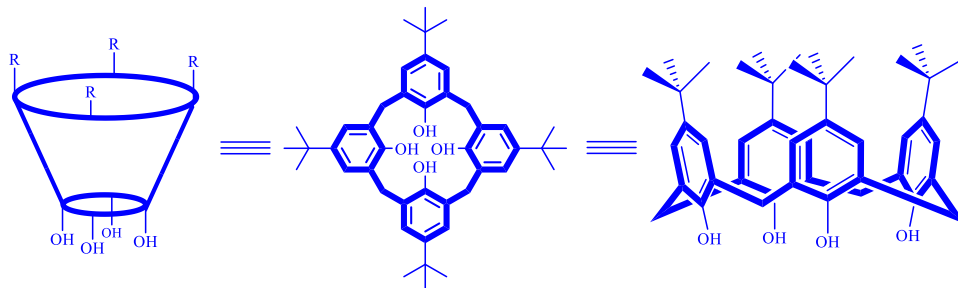
Bu tür KUOB türlerinin buldukları ortamı belirlemek ve kirletici kaynaklarını ortadan kaldırmak günümüzde pek mümkün olmamıştır. Bu bileşikler için bazı iyileştirme teknolojileri kullanılmaktadır. Fakat bu teknolojiler kirletici kaynakların üzerinde pek etkisini göstermeyen yöntemlerdendir ve maddi açıdan maliyetlidir. Bu sebeple daha uygun maliyetli, kısa bir süre içerisinde cevap verebilen bazı yöntemler geliştirilmektedir. Bu yöntemler arasında kütle hassasiyeti gösteren kuartz kristal mikrobalsans (QCM) gaz sensörleri, altın bir elektrot üzerinde çeşitli algılayıcı olabilen moleküller ile kaplanarak KUOB türleri için hassas, kolay ve seçimli olacak şekilde

kullanılabilir. QCM gaz sensörü sisteminde kullanılabilecek moleküller arasında kaliksarenler, KUOB türleri için iyi bir algılayıcı molekül olarak kullanılabilir. Kaliksarenler, üç boyutlu yapıları ve farklı reaksiyonları sayesinde kullanım amaçlarına göre farklı olarak tasarlanabilir ve sentezlenebilir. Bu nedenle, kaliksarenler tespit ve algılama çalışmaları için kullanılabilecek uygun moleküler yapılardan birisidir.

1.1. Kaliksarenler ve Tarihsel Gelişimi

Supramoleküler kimyanın temeli, kovalent bağlı olmayan moleküller arasındaki etkileşimlere dayanmaktadır. Supramoleküler kimya, taç eterler, siklodekstrinler ve kaliksarenler olmak üzere üç ana gruptan oluşmaktadır. Supramoleküler kimyanın ana gruplarından birisi olan kaliksarenler, kolay sentezlenebilmekte ve farklı birçok molekül grubuyla kompleks yapabilmektedirler. Kaliksarenler bu özelliklerinden dolayı, birçok uygulama alanında kullanılmış ve kullanılmaya devam edilmektedir.

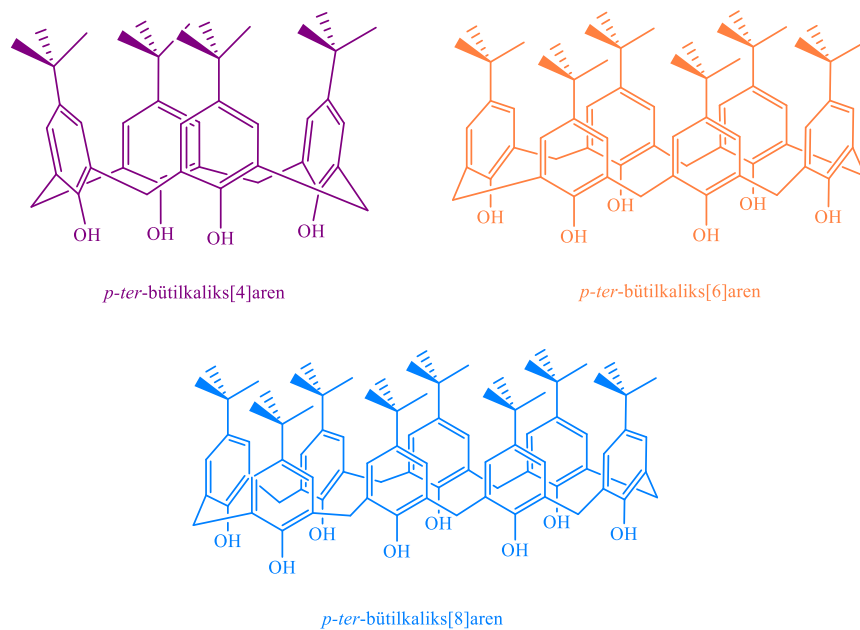
Kaliksarenler, bazik ortamda *p-ter*-bütilfenol ile formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan makrosiklik yapıdaki moleküllerdir (Şekil 1.1). Kaliksaren molekülünün oluşumu sırasında fenolik birimler, metilen köprüleriyle hidrofobik bir boşluk oluşabilecek şekilde bağlanırlar (Doğan, 2017). Kaliks[n]aren kelimesi “calix” ve “arene” kelimelerinden oluşmaktadır. Burada “calix” yunanca vazo anlamına gelirken “arene” kelimesi aromatik halkaları ifade etmektedir. Kaliksaren molekülleri normalde kaliks[n]aren olarak adlandırılırlar. Kaliks[n]aren kelimesindeki “n” metilen köprüleri ile birbirine bağlanarak hidrofobik boşluk oluşturan fenollerin sayısını göstermektedir (Gutsche, 2008).



Şekil 1.1. *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri

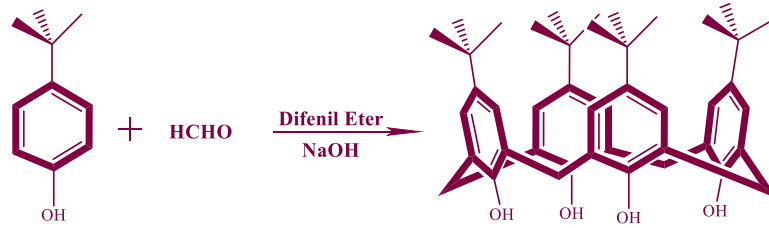
Kaliksaren molekülü, 1870’li yılların başlarında Johann Friedrich Wilhelm Adolf von Baeyer adlı Alman kimyager tarafından ilk defa sentezlenmiştir (Gutsche,

1989). Daha sonra Leo Hendrick Baekeland, fenol ve formaldehitten bir reaksiyon gerçekleştirerek katı ve aynı zamanda esnek bir reçine oluşturmuştur. Bu reçineye “bakalit” adı verilerek ticari bir boyut kazandırılmış ve üretilmeye başlanılmıştır (Baekeland, 1909). Bu ürünün ticari patentinin alınması ve üretiminin gerçekleşmesi plastik üretimi için önemli bir başlangıç olmuştur. 20. yüzyılın başlarında patenti alınmış olan bakalit reçinesine olan ilgi artmış ve çalışmalarına devam edilmiştir. Bu ürün için çalışmalar yapan Zinke ve Ziegler, *p*-süstitüe ile formaldehitin bazik ortamdaki reaksiyonu sonucunda elde edilen halkalı yapının tetramer yapısı olduğunu ispatlamışlardır (Zinke ve Ziegler, 1944). Daha sonra Cornforth ve arkadaşları yapmış oldukları çalışmaların sonucunda, Zinke ve Ziegler’in elde ettikleri ürünün bir karışım halinde olduğunu ileri sürmüşlerdir (Cornforth ve ark, 1955). 1978 yılında karışım halindeki bu ürünün üzerinde çalışan Gutsche ve arkadaşları ürüne yeni bir isim olan “kaliksaren” adını vermişlerdir (Gutsche ve Muthukrishnan, 1978). 1980’li yıllarda ise Gutsche ve arkadaşları, farklı fenolik birimlerden (4, 5, 6, 7, 8) oluşan kaliksaren moleküllerini sentezlemişler ve bu molekülleri ayrı ayrı izole etmişlerdir (Gutsche ve Iqbal, 2003). Gutsche ve arkadaşları, farklı fenolik birimden oluşan molekülleri *p-ter*-bütilkaliks[4]aren, *p-ter*-bütilkaliks[6]aren ve *p-ter*-bütilkaliks[8]aren yüksek verimle sentezlemişlerdir (Şekil 1.2). Fakat *p-ter*-bütilkaliks[7]aren ve *p-ter*-bütilkaliks[9]aren moleküllerini düşük verimle elde etmişlerdir.



Şekil 1.2. *p-ter*-bütilkaliks[4,6,8]aren gösterilişleri

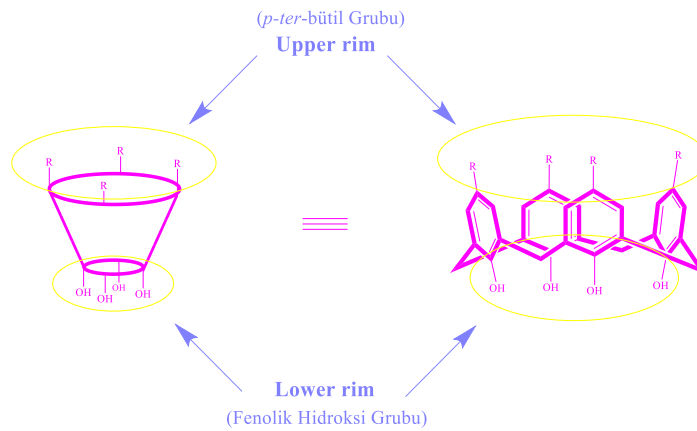
Günümüzdeki çalışmalara baktığımızda 3-20 aralığında farklı sayılarda aromatik halkalardan oluşan çok fazla kaliksaren çeşidi sentezlenebilmektedir (McMahon ve ark, 2002). Bu kaliksaren çeşitleri arasında en çok sentezlenen kaliks[4]aren molekülü oldukça geniş kullanım alanına sahiptir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3. *p-ter*-bütilkaliks[4]aren sentez şeması

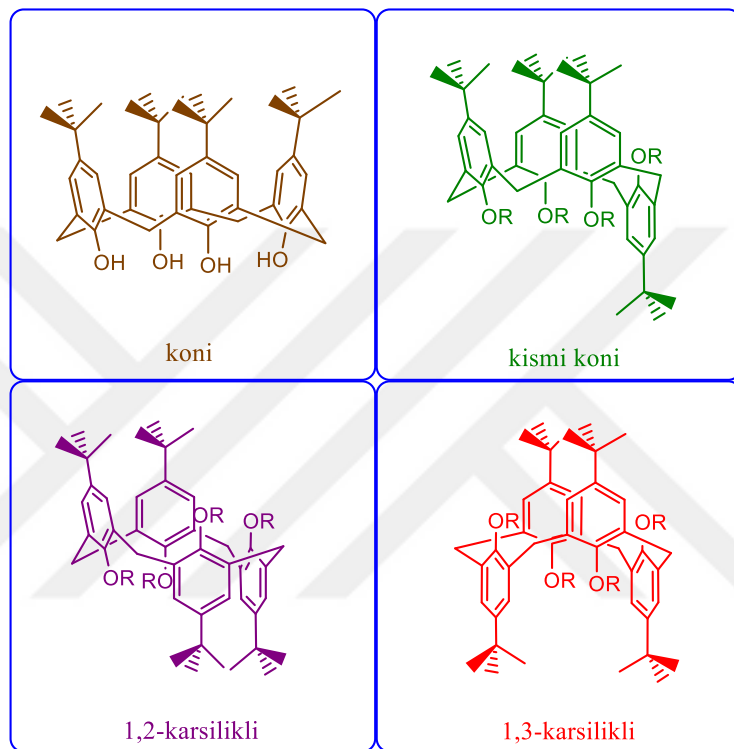
1.1.1. Kaliksarenlerin bölgeleri ve konformasyonu

Kaliksaren molekülü yapısında farklı üç ana bölge bulunmaktadır (Şekil 1.4). Kaliksaren molekülünün bu bölgeleri adlandırılacak olursa *p-ter*-bütil grubu üst bölge (upper-rim), arada kalan bölge hidrofobik boşluk (annulus) ve fenolik hidroksi grubu alt bölge (lower-rim) şeklindedir. Kaliksaren molekülleri hem polar (lower-rim, fenolik hidroksi grubu) hem de apolar (upper-rim, *p-ter*-bütil grubu) özelliklere sahip, iyi tanımlanmış bir hidrofobik boşluk oluştururlar. Aynı zamanda kaliksaren molekülleri, kompleks yapabilme kabiliyetine sahip iyon veya molekül seçimli bileşiklerle orantılı boşluk hacmi oluşturabilirler ve fonksiyonel gruplarla türevlendirilebilirler (Tabakcı, 2006).



Şekil 1.4. Kaliksaren molekülü bölgelerinin gösterimi

Kaliksarenler, fenolik hidroksi grubunun bağıl hareketlerinden dolayı farklı iki dönüş şekline sahiptir. İlk dönüş şekli, bir veya birden çok fenolik grubun halka boşluğuna doğru ilerlemesi, ikinci dönüş şekli ise bir veya birden çok p-süstitüentin boşluk içerisine doğru ilerlemesidir. Kaliksarenlerin esnek davranışları farklı konformasyonların oluşmasını sağlamaktadır. Kaliksarenler bu esneklik nedeniyle, dört farklı görünüme sahip konformasyonlar göstermektedir (Tabakcı, 2010) (Şekil 1.5).

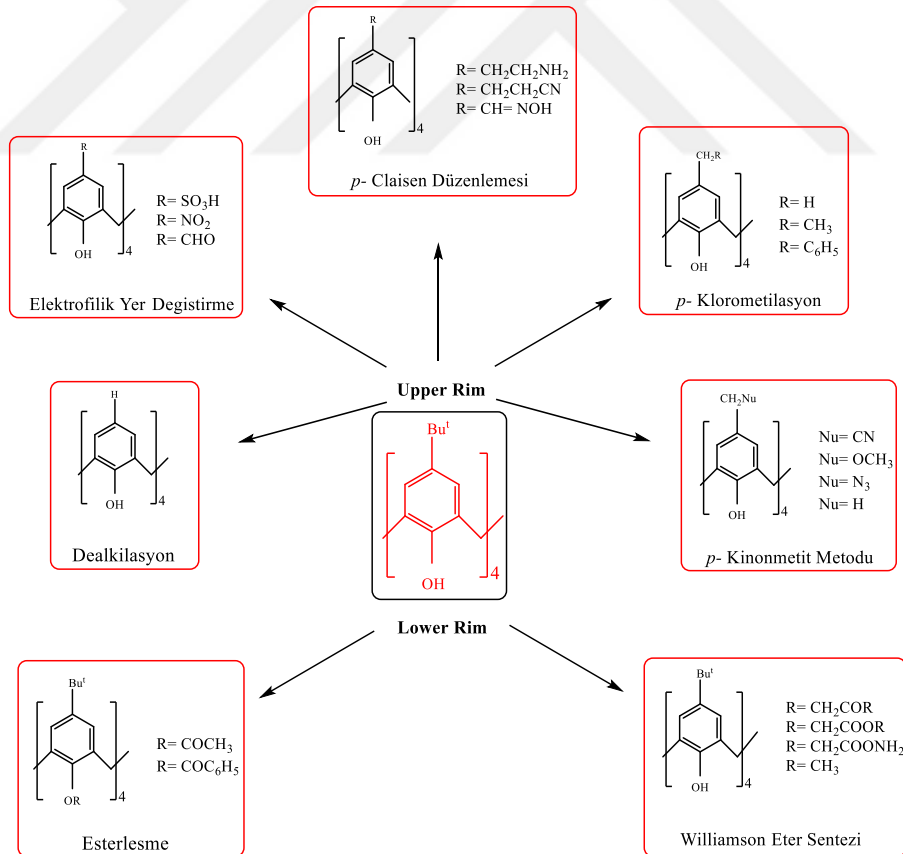


Şekil 1.5. *p-ter*-bütilkaliks[4]aren molekülünün dört farklı konformasyon gösterimi

Bu konformasyonlardan biri, dört tane aril grubunun tümünün aynı yönlere bulunduğu “koni”dir. İkinci konformasyon ise, üç tane aril grubunun aynı ve diğer aril grubunun farklı bir yönde bulunduğu “kısmi koni” konformasyonu olarak adlandırılır. Birbirleriyle yan yana olan ve olmayan aril gruplarının aynı yöne bulunduğu konformasyonlar, “1,2-karşılıklı” ve “1,3-karşılıklı” konformasyonlar olarak adlandırılır (Gutsche, 1983). Birçok durumda “koni” konformasyonu, termodinamik açıdan en kararlı konformasyon olarak bilinmektedir. Bu kararlı konformasyon durumu, fenolik birimlerin dönüşlerine engel olan fenolik hidroksi gruplarının aralarındaki hidrojen bağlarının oluşumundan kaynaklı olduğu düşünülmektedir (Iwamoto ve ark, 1991).

1.1.2. Kaliksarenlerin türevlendirilmesi

Kaliksarenler ile yapılan çalışmalar, supramoleküler kimyanın daha önemli bir yere sahip olmasına katkı sağlamaktadır. Kaliksarenlerin, birçok farklı organik çözücüdeki çözünürlükleri oldukça azdır. Bu yüzden kaliksarenler, türevlendirildiklerinde hem çözünürlükleri hem de özellikleri artmaktadır. Kaliksarenler, kolay türevlendirilmeleri ve yüksek verimle ile sentezlenmeleri gibi özelliklerinden dolayı birçok uygulama alanında kullanılmaktadır. Kaliksaren moleküllerinin yapısındaki kararlılık, esneklik, hidrofobik boşluk nedeniyle molekül veya iyon taşıyıcı olarak, enantiyomerlerin ayrılmasında, sensör ve membran teknikleri gibi çalışma alanlarında sıklıkla kullanılmaktadır. Kaliksarenlerin türevlendirilebildiği iki farklı bölge bulunmaktadır. Bu bölgelerden biri fenolik hidroksi grubunun yer aldığı “lower rim” ve diğeri ise *p-ter*-bütil grubunun yer aldığı “upper rim” olarak adlandırılır (Sap ve ark, 2012) (Şekil 1.6).

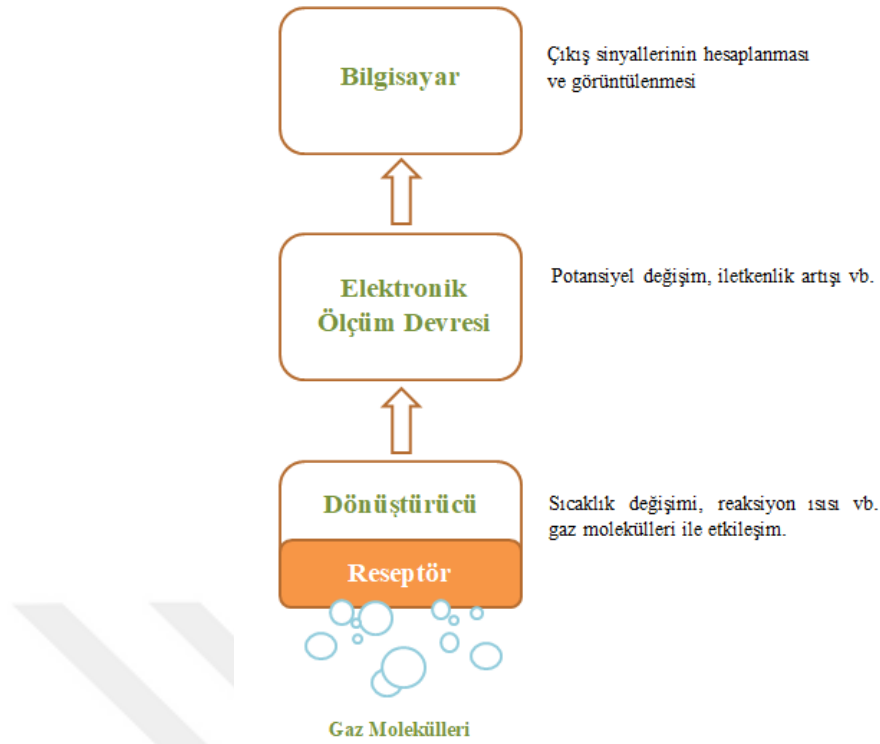


Şekil 1.6. Kaliksarenlerin farklı birimlerle türevlendirilmesi

1.2. Gaz Sensörler

Sensörler, anlamlı bir sinyal üretebilen özel bir analitin fiziksel ve kimyasal değişikliklerini gösterebilen, ölçen ve bunları okunabilen bir elektrik sinyaline dönüştüren cihazlardır. Tüm sensörlerin ana bileşenleri, diğer tüm türlerin (moleküller, vb.) yanı sıra hedef analit ile reaksiyona girebilen bir reseptör ve reseptörün sinyalini makul bir sinyale dönüştürebilen bir dönüştürücü ve son olarak sinyali anlamlı bir şekilde ölçebilen ve gösterebilen sinyal işleme sisteminden oluşmaktadır (Genç, 2018).

Gaz ortamında çalışan, ortamdaki gazların varlığını ve konsantrasyonunu ölçmek için kullanılan cihazlar "gaz sensörler" olarak adlandırılır. Sensörlerin temeline bakıldığında, canlı organizmaları ve insanları taklit eden yapay duyu organları gibi davranan aygıtlar şeklinde tanımlanabilir. Buna örnek verilecek olursa, mukoza yapısındaki koku reseptörleri havadaki koku molekülleriyle temas ettiğinde, reseptör hücreleri bu koku moleküllerini tespit eder ve bunları nöronlar yardımıyla elektrik sinyali olarak iletirler. Nöronlar, koku sinyallerini beyne iletir ve beyin bu sinyallere cevap verdikten sonra algılama mekanizması tamamlanır. Canlıların burnu, seçicilik açısından bakıldığında doğada bilinen tüm gaz ve koku sensörlerinden daha üstün bir algılama yeteneğine sahip olmasına rağmen; algılama kapasitesi, kokuyu öğrenme yeteneği (ya da algılama yeteneği), koku alma bozukluğu sadece su veya yağda çözünen molekülleri algılama gibi bazı zayıf yönleri vardır. Bu zayıflıkların olduğu ortamlarda kritik ölçümler yapılırken gaz sensörleri kullanılabilir. Gaz sensörleri, tıpkı bir duyu organı gibi, ortamdaki molekülleri bir algılama materyali ile algılar ve daha sonra bir sinyal amplifikatörü ve taşıyıcı devre (nöron) yardımıyla sinyalin değerlendirildiği bir mikroişlemciye (beyne) iletir. Şekil 1.7’de tipik bir gaz sensörü temel bileşenleri verilmiştir (Özbek, 2013).



Şekil 1.7. Tipik bir gaz sensörünün temel bileşenleri

1.2.1. Gaz sensör çeşitleri

Sensör sistemlerinde reseptör, sensör üzerine farklı kaplama teknikleri ile kaplanan organik veya inorganik olan duyarlı bir malzemedir. Reseptör malzemeleri dış ortam ile temas etmektedir ve analit molekülleriyle de etkileşim halindedir. Böylece algılama mekanizması analit-reseptör etkileşimi ile başlamış olur. Reseptör malzemesi, ortamda mevcut olan hedef analit ile etkileşime girerek oluşan fiziksel ve kimyasal değişimleri sensör sistemindeki dönüştürücüye iletir. Sensör sistemindeki temel bileşenlerden biri olan dönüştürücü, enerjiyi farklı bir enerji biçimine dönüştürebilen bir cihazdır. Çizelge 1.1'de görüldüğü gibi bu tür farklı enerji çeşitlerinin nicel miktarlarının kimyasal ve fiziksel türleri şu şekilde sıralanır;

- Mekanik
- Termal
- Elektrik
- Manyetik
- Optik
- Kimyasal (Fraden, 2004).

Çizelge 1.1. Sensörler tarafından kullanılan temel kimyasal ve fiziksel miktarlar

TÜR	MİKTAR
Mekanik	Uzunluk, alan, hacim, hız, ivme, kuvvet, tork, basınç, ses dalga boyu, yoğunluk vb.
Termal	Sıcaklık, ısı, entropi, ısı, ısı akışı vb.
Elektrik	Gerilim, akım, direnç, yük, indüksiyon, direnç, dielektrik sabiti, polarizasyon, elektrik alanı, frekans, dipol moment vb.
Manyetik	Akı yoğunluğu, manyetik moment, manyetik geçirgenlik vb.
Optik	Yoğunluk, faz değişimi, dalga boyu, polarizasyon, kırılma indisi vb.
Kimyasal	Konsantrasyon, reaksiyon hızı, pH, oksidasyon/indirgeme potansiyelleri vb.

1.2.2. İdeal bir gaz sensöründe olması gereken özellikler

Son yıllarda sensörler, gelişen teknolojiyle birlikte fiziksel, kimyasal ve biyolojik algılama ihtiyacı nedeniyle daha da önemli hale gelmiştir. Bir sensörün ideal olabilmesi performansına bağlı olup, yapılan algılama sonunda değerlerin ne kadar doğru ölçülebileceğiyle ilgilidir. Aynı ortam koşullarında birden fazla yapılan ölçümlerin benzer veya birbirine yakın değerlerde olması, ideal bir gaz sensörünün sahip olması gereken en önemli özelliklerden birisidir. Bu nedenle, bir gaz sensörünün ideal olabilmesi için bazı özelliklere sahip olması istenir. Bu özellikler şu şekilde sıralanabilir;

- Ölçülecek olan madde ile doğrudan temas halinde olması,
- Elektriksel olmayan bilgilerin elektrik sinyaline dönüştürülmesi,
- Hızlı cevap verebilmesi,
- Kararlı olması,
- Seçiciliğinin olması,
- Sürekliliğinin olması,
- Kullanım ömrünün uzun olması,
- Üretilebilir ve ucuz olması.

Dolayısıyla, ideal bir gaz sensörü bu tür özelliklere sahipse; bu sensörü kullanışlı, verimli ve daha çok tercih edilebilir yapar (Gründler, 2007).

1.2.3. Gaz sensörlerinin uygulama alanları

Sensörler günümüzde birçok uygulama alanında önemli derecede verim alınan cihazlardır. Bu da sensörlerin uygulama alanlarının artmasına ve daha sık kullanılır hale gelmesine yol açmıştır. Sensörlerin uygulama alanlarını şu şekilde sıralayabiliriz;

- Su analiz sistemlerinde,
- Kimyasal maddelerin tanımlanmasında,
- Kimya işletmelerinde,
- Gıda endüstrisinde,
- Atık su arıtma sistemlerinde,
- Uzay teknolojisinde,
- Tıbbi tanımlama ve tedavide,
- Kapalı ortamların havalandırma sistemlerinde,
- İlaç endüstrisinde,
- Alkol kontrollerinin yapılmasında,
- Elektronik eşyaların otomatik kontrollerinde,
- Otomotiv endüstrisi,
- Savunma sanayisinde (Kreuzberg ve ark, 2003).

1.3. Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Gaz Sensörü ve Çalışma Prensibi

Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM), günümüzde pek çok farklı sensör uygulama alanlarında yer alan yüksek frekanslı cihazlardır. QCM, basit çalışan bir teknik ile beraber, düşük maliyetli ve yüksek çözünürlüğe sahiptir. Bu cihazların temel olarak çalışma prensibi piezoelektrik (basınç) etkisine dayanmaktadır. Piezoelektrik etkisi, bir malzemenin (polimer, seramik gibi malzemelerin) elektrik sinyallerini mekanik enerjiye ve mekanik enerjiyi de elektrik sinyaline dönüştürebilme özelliğidir. Piezo kelimesi, Yunanca bir kelime olup "basınç" anlamına gelmektedir. Piezoelektrik etkisi ilk olarak 1880-1881'de Pierre ve Paul-Jacques Curie kardeşler tarafından keşfedildi. Kuartz (SiO_2) gibi bazı özel malzemelere aynı kristal yüzey doğrultusunda bir kuvvet

uygulandığında, kristaller üzerinde ilgili malzemeye uygulanan mekanik basınç ile orantılı bir yüzey yükü oluşturduklarını fark ettiler (Currie ve Currie, 1880).

Bu yöntemde kullanılan kuartz, doğada en bol bulunan minerallerden birisidir. Saf haldeki silikon (silisyum dioksit) kristalleri (SiO_2) kuartz olarak adlandırılır. Yoğunluğu $2,65 \text{ g/cm}^3$, erime sıcaklığı 1650°C 'dir. Silisyum dioksitin kristal yapısı 573°C ' ye ısıtıldığında değişir. Bu geçiş sıcaklığından daha fazla ısınan kuartz, beta-kuartz bu sıcaklığın altındaki kuartz ise alfa-kuartz olarak adlandırılır. Alfa-kuartzlar mekanik ve piezoelektrik özellikler açısından üstün olduklarından genellikle rezonatör uygulamalarında tercih edilirler (Özbek, 2013).

Kurşun, titanyum ve zirkonyum oksitlerinden sentezlenen BaTiO_3 , PbTiO_3 - PbZrO_3 iyi bilinen piezoseramiklerdir. Bu malzemeler, Curie sıcaklığı olarak bilinen karakteristik bir sıcaklığın üzerinde ferroelektrik değildir. Curie sıcaklığı, bir ferromanyetik (mıktanıstan en çok etkilenen) malzemenin özelliğini (yani mıknatıs özelliğini) yitirip paramanyetik hale dönüştüğü kritik sıcaklık olarak tanımlanır. Ferroelektrik, dielektrik (paraelektrik) ve piezoelektriklerin hepsinin elektriksel polarizasyona sahip olduğu bilinmektedir. Piezoelektrik malzemeler, malzemenin yapısının uygulanan basınç ile deformasyona uğraması nedeniyle elektriksel polarizasyona sahiptir (Guinier ve Remi, 1989, Meyers ve Myers, 1997, Hook ve Hall, 2001).

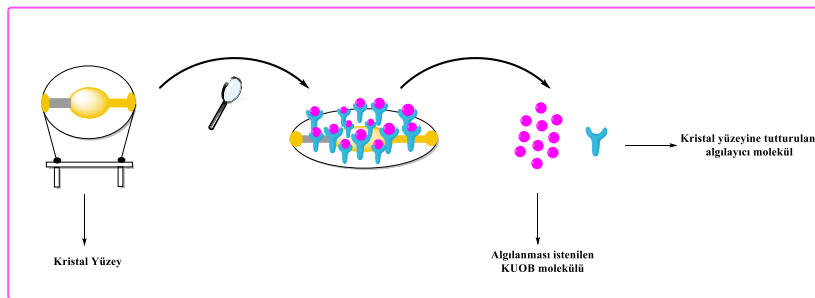
Piezoelektrik etkisini bir kütle sensörü olarak kullanma düşüncesi ve hala birçok sensör uygulamasının temelini oluşturan Alman bir fizikçi olan Günter Hans Sauerbrey'den geliyor. Sauerbrey, rezonans frekans değişimlerinin kristal yüzeyinde tutunan maddelerin kütle değişimlerinden kaynaklı olduğunu buldu ve bu frekans değişimlerinin kaplanmış olan maddenin fiziksel özelliklerinden bağımsız olduğunu belirtti (Sauerbrey, 1959). Piezoelektrik etkiye bağlı olarak çalışan Kuartz Kristal Mikro Terazî tekniği, uygulanması kolay bir teknik olduğundan, birçok algılama uygulamalarında, ince film kaplama sistemlerinde ve kalınlık belirleme çalışmalarında kullanılmaktadır. Kuartz Kristal Mikro Terazî tekniği, ilk olarak 1959'da Günter Hans Sauerbrey tarafından metal kaplı bir film tabakası üzerindeki filmin kalınlığını bulmak amacıyla kullanılmıştır. Aynı zamanda Sauerbrey, kuartz kristali üzerindeki oluşacak olan kütle değişimi nedeniyle frekans değişiminin aralarındaki etkileşimini bir matematiksel ifade ile kanıtlamıştır. Sauerbrey'in, Kuartz kristal yüzeyinde oluşan kütle değişiminin frekans değişimiyle ilgili geliştirdiği matematiksel ifadesi Eşitlik 1.1'de verilmiştir (Özçelik, 2017).

$$\Delta m = - \frac{A \sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2} \Delta f \quad (\text{Denklem 1.1})$$

Sauerbrey eşitliğinde;

- Δm : Kristal yüzeyinde meydana gelen kütle değişimi (g),
 A : Kristal yüzeyindeki filmin aktif kullanım alanı (cm²),
 ρ_q : Kuartz kristalin yoğunluğu (2,648 g/cm³),
 μ_q : Kuartz kristale ait yüzey gerilimi (2,947 x 10¹¹ dyne/cm²)
 Δf : Kristal yüzeyinde kütle değişimine bağlı frekans değişimi (Hz)
 f_0 : Kuartz kristalin ana frekans değeri (Hz) şeklinde ifade edilmektedir.

Bir Kuartz Kristal Mikro Terazisi (QCM), her iki yüzeyi eşit yarıçaplı dairesel metal uyarma elektrotu arasına sıkıştırılmış ince bir kuartz kristalden oluşur. QCM'in çalışma metodu, kuartz kristal yüzeyine kaplanan malzeme tarafından moleküllerin adsorpsiyonu veya desorpsiyonundan kaynaklanan frekans kaymasına dayanır. QCM'ler, 1960'lı ve 70'li yıllarda vakumlu kaplama sistemlerinde film kalınlığının takibi amacıyla kullanılmaya başlanmış ve gün geçtikçe önem kazanmıştır. Kütle algılayıcı bir sensör çeşidi olan QCM, enerjiden tasarruf etmesi ve kolay kütle ölçümüne dayanan bir analiz metodu olması özelliğiyle, sıvıların hızlı analizi için yaygın olarak kullanılmaktadır. Benzer bir şekilde, elektrotlar üzerindeki hassas reseptör, ortamdaki moleküllerin adsorpsiyonu temelinde gaz sensörleri olarak da kullanılabilir (Janshoff ve ark, 2000, Buck ve ark, 2004). Şekil 1.8'de görüldüğü gibi kuartz kristallerin yüzeyine tutturulan algılayıcı molekül ile algılanması istenen molekül birbirleriyle temas halindedir. Temas halindeki bu moleküller kuartz kristal üzerinde etkileşim göstererek kütle değişimine neden olur.

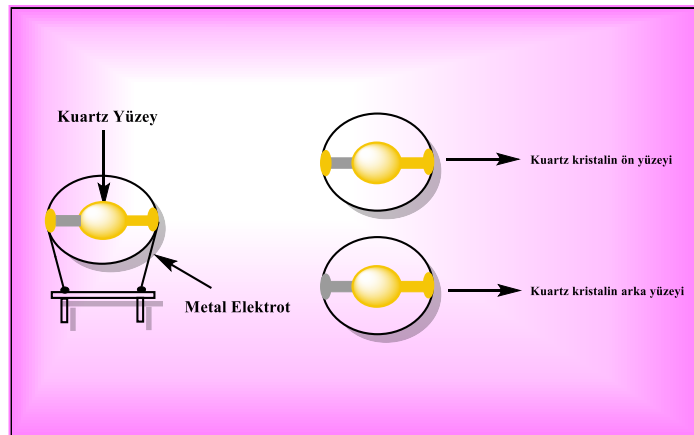


Şekil 1.8. QCM kuartz kristalleri yüzeyine tutturulan algılayıcı molekül ve algılanması istenen molekül gösterimi

QCM'in uygulama alanları incelendiğinde ise, gaz ve sıvı fazı analizlerinde farklı sensör sistemleri olarak kullanılmıştır. Biyosensör ve kimyasal sensör analizlerinde sıklıkla karşılaştığımız QCM, toksik metal, pestisit, patlayıcı maddeler, hidrokarbonlu moleküller ve çevreye zararlı birçok kimyasalın tespit çalışmalarında kullanılmaktadır (Yüksel, 2018). Sensör uygulama alanlarına genel olarak bakarsak, kimya, biyokimya, çevre, sağlık ve gıda gibi çeşitli analizlerde çok sık kullanılmaktadır. Kuartz kristalinin yüzeyine immobilize edilmiş olan antikorlar ile bazı QCM sensörleri, virüs, bakteri ve DNA'nın tespiti için kullanılmaktadır (Yang ve Zhang, 2009).

Kuartz kristali üzerine gaz fazı cinsinden bağlanabilen bileşiklerin kütle ölçümlerinin kimyasal sensör uygulamaları ilk kez QCM ile yapılmıştır. Bu gaz fazı türleri; nem, uçucu organik bileşikler, çevreyi kirleten kimyasallar ve gaz fazı kromatografisi dedektörleri gibi birçok kimyasal sensörün birkaç örneği olabilir (Konash ve Bastiaans, 1980).

Şekil 1.9'da görülen kuartz kristaller, QCM gaz ve sıvı fazı sensör uygulamalarında kullanılmakta olup, belirli açılara göre kesilerek hazırlanmaktadır. Kesilen Kuartz kristallerinin karakteristik kısmı ile kesme tabakası arasındaki açılar AT ve BT kesme şekillerinde sırası ile $35^{\circ} 15'$ ve $-49^{\circ} 00'$ olarak verilmektedir. QCM'in gaz ve sıvı uygulamalarındaki çalışmaları genellikle 0,15 mm kalınlığında olup $35^{\circ} 10'$ açısıyla z eksenine yönünde kesilmiş olan kuartz kristalleri ile yapılmaktadır (O'sullivan ve Guilbault, 1999). QCM sistemi ile yapılan çalışmalarda, Altın (Au) elektrotların kullanımı daha çok tercih edilmektedir. Kullanılan Altın elektrotlar dışında Titanyum (Ti), Nikel (Ni), Platin (Pt) gibi birçok farklı elektrotta kullanılmaktadır (Şenkul, 2020).



Şekil 1.9. QCM sisteminde kullanılan kuartz kristal çipler

1.4. Klorlu Uçucu Organik Bileşikler

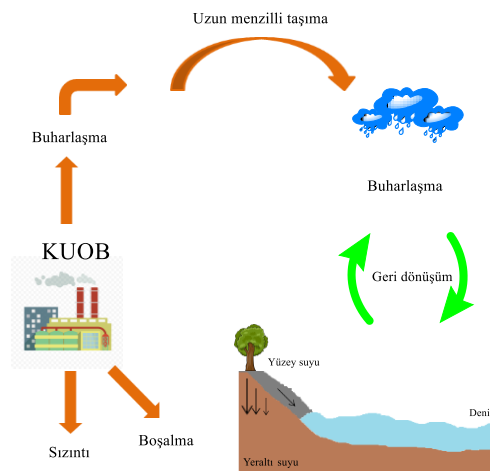
Özellikle son birkaç yılda hızla artmakta olan çevre kirliliği nedeniyle, çevreye olan duyarlılık ön planda tutulmaktadır. Çevre kirleticileri sınıfından olan uçucu organik bileşiklerin giderilmesi konusunda önemli çalışmalar yapılmaktadır. Uçucu organik bileşikler, yapılarında en az birer karbon ve hidrojen atomu bulunduran alifatik ya da aromatik bileşiklerdir. Uçucu organik bileşiklerin kaynama noktaları 30-250°C aralığında buhar basınçları ise 2-3800 mmHg olup, oda sıcaklığı gibi düşük sıcaklıklarda ve yüksek buhar basınçlarında buharlaşabilirler. Böylece uçucu organik bileşikler kolaylıkla ortama yayılabilir ve ortamda zararlı gaz halinde bulunabilirler (Baytöre, 2013). Bu bileşikler arasında Klorlu Uçucu Organik Bileşik (KUOB) türleri önemli yer tutmaktadır. Çizelge 1.2’de bazı KUOB’lerin kaynama sıcaklıkları ve buhar basınçları yer almaktadır.

Çizelge 1.2. Bazı KUOB’lerin kaynama noktaları ve buhar basınçları

Uçucu Organik Bileşik	Formül	Kaynama Noktası (°C)	Buhar Basıncı (mmHg)
Kloroform	CHCl ₃	61,2	160 (20 °C)
Diklorometan	CH ₂ Cl ₂	39,8	353,2 (20 °C)
Karbon tetraklorür	CCl ₄	76,72	91 (20 °C)
Klorometan	CH ₃ Cl	-24,2	3796 (20 °C)
Kloroetan	C ₂ H ₅ Cl	12	1342 (20 °C)
Kloroetilen	C ₂ H ₃ Cl	-13,4	2580 (20 °C)
1,1-Dikloroetan	C ₂ H ₄ Cl ₂	57,3	182 (20 °C)
1,2-Dikloroetan	C ₂ H ₄ Cl ₂	83	87 (25 °C)
1,1,2-Trikloroetan	C ₂ H ₃ Cl ₃	115	19 (20 °C)
Hekzakloroetan	C ₂ Cl ₆	187	0,4 (20 °C)
1,1-Dikloroetilen	C ₂ H ₂ Cl ₂	32	500,6 (20 °C)
1,2-Dikloroetilen	C ₂ H ₂ Cl ₂	48,5	258,9 (20 °C)
Trikloroetilen	C ₂ HCl ₃	86,7	61 (20 °C)
Tetrakloroetilen	C ₂ Cl ₄	121	19 (25 °C)
1,2-Diklorobenzen	C ₆ H ₄ Cl ₂	178	1,2 (20 °C)

KUOB'ler, yapısında bulunan hidrojen atomlarının yerine bir veya daha fazla klor atomunun gelmesi ile oluşan hidrokarbonlardır (Elibol, 2011). Klorlu uçucu organik bileşikler, iç ve dış mekân kaynaklarından kaynaklanan hava kirletici bileşikler olarak bilinirler. Dış mekân KUOB kirleticileri yağdan arındırma, kuru temizleme, sentetik reçineler, ilaç üretiminde kullanılan çözücüler, boyalar ve endüstriyel proseslerden kaynaklanır. KUOB'lerin çevreye ve insan sağlığına zararlı olduğu bilinmektedir. En tehlikeli KUOB'ler olarak bilinen bir ile üç karbon atomu içeren klorlu alkanlar ve alkenlerdir. İç mekân KUOB'ler ise daha çok ofis malzemeleri, yalıtım malzemeleri, temizlik ürünleri ve ahşap gibi ev ürünleridir (Aliha ve ark, 2013). Modern dünyanın getirmiş olduğu teknolojinin gelişmesiyle beraber, günümüzde insanlar kapalı ortamlarda daha çok zaman geçirmektedir. Kapalı ortamlardaki yetersiz havalandırmalardan dolayı iç mekânların dış mekânlara oranla daha çok kirli hava barındırdığı bir gerçektir. Bunun sonucunda ise insanların kapalı ortamlardaki klorlu uçucu organik bileşiklere maruz kalma sınırları artması sonucunda tahriş, mide bulantısı, baş ağrısı ve hatta kanser gibi sağlık sorunlarına yol açar (Herberger ve ark, 2010).

KUOB'ler, son yıllarda çevrede yaygın olarak tespit edilen kirleticilerdir. Bu bileşikler, yüksek uçuculuğa sahip, biyolojik bozunmaya karşı çok dirençlidir ve çevrede çok kalıcıdır (Iranpour ve ark, 2005). Örneğin; karbon tetraklorür ve 1,1,1-trikloroetanın atmosferik ömrü 100 yıla kadar ulaşabilir. Şekil 1.10'da görüldüğü gibi, bu bileşikler farklı yollarla (rüzgâr, yağmur vb.) çevreye bırakıldıktan sonra uzun mesafeler boyunca taşınırlar (Huang ve ark, 2014).



Şekil 1.10. Çevreye uzun mesafeler boyunca yayılan KUOB'lerin şematik gösterimi

KUOB'ler hava, su, toprak ve her türlü su kütlesinin (yeraltı suyu ve yüzey suyu; nehirler, göller vb.) kirliliğine yol açan başlıca kaynaklardan birisidir. Her yıl yaklaşık 1,5 milyon ton klorlu organik bileşik atmosfere salınır. Bu bileşiklerin atmosfere salınımı, ozon tabakasını tahrip etmekle birlikte küresel ısınmaya katkıda bulunur. Son yıllarda birçok ülkede, KUOB'lerin salınımları ile ilgili endişeler giderek artmaktadır. Tüm olumsuz etkiler göz önünde bulundurulduğunda bu tür organik bileşiklerin tespit edilerek bertaraf edilmesi gerekmektedir (Valdés ve ark, 2021).

1.4.1. Klorlu uçucu organik bileşiklerin yayılma yolları

KUOB'lerin tespit edilebilmesi için, türü ve yayılma yollarının bilinmesi önemlidir. KUOB'lerin insan faaliyetlerinin bir sonucu olan antropojenik kaynaklı ve doğal kaynaklı olmak üzere iki farklı yayılma yolları vardır.

Doğal kaynaklı olarak KUOB'lerin atmosfere yayılması biyolojik bir olay sonucu gerçekleşir ve önemli bir kısmı yeşil bitkilerden kaynaklanmaktadır. Sulak alanlar (bataklık vb.), çürük gübre yığınları, katı atıklar (deponiler), kanalizasyon ve atık sularından kaynaklı olarak birçok klorlu uçucu organik bileşikler oluşarak atmosfere salınmaktadır. Dünyada bir yılda atmosfere salınan KUOB'lerin miktarlarına bakıldığında antropojenik (insan) kaynaklı olarak üretilen bileşiklerin doğal kaynaklı olarak üretilen bileşikler ile aynı olduğu görülmüştür (Yılmaz, 2006).

İnsan kaynaklı olarak atmosfere yayılan KUOB'ler daha çok endüstriyel faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Klorlu uçucu organik bileşikler, ç ve reaktif olarak kullanılan kimya ve ilaç endüstrisinde önemli bir rol oynar. Birçok endüstriyel imalat işlemlerinde, aerosollerde, yapıştırıcılarda, yağ gidericilerde ve kuru temizleme işlemlerinde kullanılmaktadırlar (Lemus ve ark, 2012). Bu kullanım alanları dışında kimyasal reaksiyonlarda ara ürünler olarak çokça kullanılırlar. Endüstride en yaygın kullanım alanına sahip bazı klorlu uçucu organik bileşikler ve kullandıkları alanlar Çizelge 1.3'te gösterilmiştir.

Çizelge 1.3. Bazı KUOB'ler ve endüstrideki kullanım alanları (Hess-Kosa, 2002)

KUOB	Kullanım Alanları
Kloroform	Tekstil boyaları, pestisitler, çözücüler, klorlu sular, faks makinası ve yazıcı.
Karbon tetraklorür	Çözücüler, soğutucu ekipmanlar, aerosoller, yangın söndürücü ekipmanlar ve yağ gidericiler.
1,1-Dikloroetan	PVC ve vinilklorür üretimi, çözücüler
1,1,1-Trikloroetan	Çözücüler ve kuru temizleme.
Trikloroetilen	Çözücü, boya, yapıştırıcı, kozmetik, boya sökücü, kuru temizleme, yağ alma çözeltileri, tekstil ürünleri.
Tetrakloroetilen	Kuru temizleme, tekstil ürünlerinin temizlik malzemeleri, faks makinası ve yazıcı.
1,2-Diklorobenzen	Kuru temizleme çözücüleri, yağ gidericiler, gresler, bazı yapıştırıcılar.

1920'li yıllarda Amerika Birleşik Devletleri tarafından KUOB'lerin üretimine başlanmıştır. 1960'lı yıllarda ise KUOB'lerin endüstriyel faaliyetlerdeki kullanımının artmasıyla çevreye daha çok zarar vermişlerdir. Bu bileşikler 1970 yıllarında üretimde en üst seviyede yerini almıştır. Böylece KUOB'lerin tüm dünya ülkelerinde yayılma hızları artmış ve tehlike oluşturmaya başlamıştır (Field ve Sierra-Alvarez, 2004).

1.4.2. KUOB'lerin insan sağlığı üzerindeki zararlı etkileri

KUOB'lerin son 10 yıldaki salınımları, uygun olmayan şekillerde bertaraf edilmeleri, hava kirliliğinin artmasına ve insan sağlığına zarar vermesine neden olmuştur. KUOB'lerin çoğu toksik olmaları, çevrede kalıcı olmaları ve kansorejen etki bırakmaları nedeniyle USEPA tarafından öncelikli kirleticiler olarak tanımlanmıştır (Lei ve ark, 2019). KUOB'lere yüksek miktarlarda maruz kalındığında solunum sistemi, böbrekler yıkıcı bir etki yaratarak insan ve hayvan ölümüne neden olur. Düşük miktarlarda maruz kalındığında ise genetik bozukluğa neden olarak insan sağlığına zarar vermektedir. Klorlu hidrokarbonlar olarak da bilinen KUOB'lerin biyolojik bozulmaları ile ilgili çalışmalar hem teorik hem de pratik olarak devam etmektedir (Elibol, 2011).

Doğada çok az miktarlarda bulunmalarına rağmen çevre ve insan sağlığını tehdit eden KUOB'lerin Danimarka'da yapılan araştırmalarda maksimum kirlilik oluşturma seviyeleri her bir klorlu bileşik için 1 µg/L ve vinil klorür (VC) için 0,2 µg/L olarak belirlenmiştir. Vinil klorür, klorlu uçucu organik bileşikler arasından en toksik ve zararlı bileşik olarak bilinmektedir. USEPA yeraltı sularında bulunan klorlu bileşikler için olması gereken maksimum değerleri her bileşik için belirlemiştir. Tetrakloroetilen ve cis-dikloroetilen değerlerine bakıldığında sırasıyla 5 µg/L, 70 µg/L ve vinil klorür için 2 µg/L'dir (Barrier ve ark, 1998, Elibol, 2011). KUOB'lerden kaynaklanan riskin çok kolay bir şekilde gerçekleşeceğinden, bu kanserojen etki yaratan bileşiklerin tespit edilmesi ve giderilmesi insan sağlığı açısından önem taşımaktadır. Çevre ve insan sağlığının korunması amacıyla kurulmuş olan iki büyük ajans LARC (Uluslararası Kanseri Araştırma Ajansı) ve USEPA (Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı), KUOB'lerin de içerisinde yer aldığı bir takım kimyasal bileşikleri kanserojen etki özellikleri açısından sınıflandırmıştır. LARC, USEPA sınıflandırmaları ve WHO (Dünya Sağlık Örgütü)'nün 1992 yılında bazı KUOB'ler için belirledikleri maksimum değerler Çizelge 1.4'te verilmiştir (Berbenni, 1994)

Çizelge 1.4. LARC, USEPA sınıflandırmaları ve WHO'nun bazı KUOB'ler için sınır değerleri

KUOB	WHO (µg/L)	LARC	USEPA
Karbon Tetraklorür	2	2B	B
Diklorometan	20	2B	B ₂
1,2-Dikloroetan	30	2B	B ₂
1,1,1-Trikloroetan	2000	3	D
Vinil Klorür	5	1	A
Trikloroetilen	70	3	B ₂
Tetrakloroetilen	40	2B	B ₂

LARC'nin 1987 yılında yaptığı sınıflandırma:

- 2A** : Kanserojen olma ihtimali yüksek.
- 2B** : Kanserojen olabilme ihtimali var.
- 3** : Kanserojen olarak sınıflandırılmamıştır.

USEPA'nın 1990 yılında yaptığı sınıflandırma:

- A** : Kanserojen olduğu kanıtlanmıştır.
- B** : Bir takım hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda, insanlar için kanserojen olma ihtimali yüksek.
- B₂** : Kanserojen etki yapma kanıtının yetersiz durumunda olanlar.
- D** : Bir takım hayvanlar üzerinde yapılan araştırmalar sonucunda, insanlar için kanserojen yapma ihtimali olmayan.

1.4.3. Klorlu uçucu organik bileşiklerin giderilmesinde kullanılan yöntemler

KUOB'lerin doğaya yayılmasını önlemek veya kontrol altına almak amacıyla birden fazla metot geliştirilmiştir. Bu metotlar arasında KUOB'lerin proses ve ekipman modifikasyonu yani kontrol prosesleri yer almaktadır. Bu kontrol prosesleri giderme (yıkım) ve geri kazanma olmak üzere ikiye ayrılır. Giderme; KUOB'lerin aerobik şartlarda farklı oksidasyon çeşitlerinde (termal, katalitik oksidasyon vb.) mikroorganizmalar tarafından sindirilerek giderilirler. Geri kazanma kısmında ise KUOB'ler absorpsiyon, adsorpsiyon, biyofiltrasyon, yoğunlaştırma, membran absorpsiyonu prosesleriyle giderme işlemi gerçekleştirilmektedir (Dalkılıç, 2019).

Genel olarak tüm KUOB'lerin bulunduğu ortamların kuvvetli bir havalandırma sistemi ile havalandırılması gerekmektedir. Bunun etkin bir havalandırma sistemi olması için ortamdaki havanın dışarıya verilmesinden önce filtre sistemi kullanılmalıdır. Literatüre bakıldığında KUOB'lerin giderim proseslerinden olan oksidasyon ve absorpsiyon işlemlerine sıkça bahsedilmiştir. Aynı zamanda KUOB'lerin giderimi için ozonlama sistemi de kullanılmaktadır (Türker ve ark, 2015).

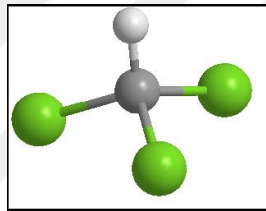
1.4.4. Algılanması istenen klorlu uçucu organik bileşikler

Bu çalışmada kullanılacak olan hedef KUOB'ler sırasıyla triklorometan (TKM) (kloroform), diklorometan (DKM), karbon tetraklorür (KTK), etilen diklorür (EDK) (1,2-dikloroetan), 1,1-dikloroetilen (1,1-DKE), trikloroetilen (TKE), perkloroetilen (tetrakloroetilen) (PKE), 1,2-diklorobenzen (1,2-DKB)'dir. Yapılan bazı çalışmalarda KUOB'lerin gaz sensör sisteminde algılama özellikleri incelenmiştir. Bu çalışmada ise çevre ve insan sağlığı açısından tehdit oluşturan bazı KUOB türleri için algılama özelliklerinin QCM sensör sistemi kullanılarak araştırılması yapılmıştır.

1.4.4.1. Triklorometan (Kloroform)

Triklorometan (TKM) bir diğerk adıyla kloroform olarak bilinir. Renksiz, keskin bir kokusu olan, zehirli ve uçucu organik bir sıvıdır. Genellikle kimyasal ürünlerin sentez aşamalarında çözücü olarak kullanılırlar. Kısa süreli uyuşturucu etkiye sahiptir. Yağ ve türevlerini kolayca çözebilir. Çözücü, tekstil boyası, pestisit, faks cihazları, bilgisayar ve yazıcılar gibi birçok kullanım alanına sahiptirler. TKM'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri diğerk bazı KUOB'lerle beraber Çizelge 1.2'de, molekül yapısı da Şekil 1.11'de gösterilmiştir.

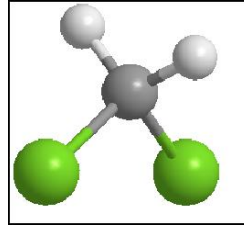
TKM'nin 1000 ppm gibi yüksek konsantrasyonlarda solunması durumunda baş dönmesi ve baş ağrısı, kan basıncının düşmesine, kalp ritminin bozulmasına ve merkezi sinir sisteminin olumsuz yönde etkilenmesine neden olur. Aynı zamanda kalp, karaciğerk ve böbrek gibi organların fonksiyonlarına zararlı yan etkileri de vardır (Luxon, 1992).



Şekil 1.11. TKM'nin molekül yapısı

1.4.4.2. Diklorometan

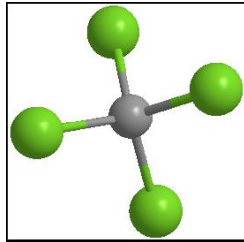
Diğerk bir ismiyle metilen klorür olan diklorometan (DKM), renksiz ve oda sıcaklığında sıvı haldedir. Düşük kaynama noktasına ve yüksek buhar basıncına sahiptir. DKM'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri diğerk bazı KUOB'lerle beraber Çizelge 1.2'de, molekül yapısı da Şekil 1.12'de gösterilmiştir. Farklı organik çözücülerde çözünebilirken suda kolay kolay çözünmez. DKM, böcek ilaçlarının içeriğinde, otomotiv sektöründe, boya ve tiner bazlı ürünlerde ve metal temizleme çözeltilerinde kullanılmaktadır. DKM'nin 150-200 ppm konsantrasyonlarında solunması halinde, sağlık problemlerine yol açmaktadır. Aynı zamanda DKM ozon tabakasının tükenmesinde de etkilidir. DKM, USEPA tarafından oluşturulan kanserojen yapabilen maddeler listesinde yer almaktadır (Baytöre, 2013).



Şekil 1.12. DKM'nin molekül yapısı

1.4.4.3. Karbon tetraklorür

Karbon tetraklorür (KTK), atmosferde gaz halinde bulunan, tatlı bir kokusu olan renksiz uçucu bir sıvıdır. KTK'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri diğer bazı KUOB'lerle beraber Çizelge 1.2'de, molekül yapısı da Şekil 1.13'te gösterilmiştir. Kimya endüstrisinde yağ giderici, balmumu, gibi çeşitli ticari ürünler olarak yaygın kullanım alanları vardır. Geniş kullanım alanı ve uygun olmayan imha yöntemleriyle, KTK çevrede en sık tespit edilebilen KUOB'lerden biridir. KTK, toksik kirleticiler arasında yer alan, maruz kalındığında insan sağlığı üzerinde ciddi zararlı etkilere neden olabilen, karaciğer, böbrek ve merkezi sinir sistemini olumsuz etkileyen KUOB'ler arasındadır (Zhan ve ark, 2020).

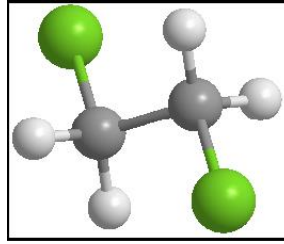


Şekil 1.13. KTK'nın molekül yapısı

1.4.4.4. Etilen diklorür (1,2-Dikloroetan)

1,2-Dikloroetan olarak da bilinen etilen diklorür (EDK) klorlanmış hidrokarbon grubunda yer alan renksiz bir sıvıdır. EDK'nın fiziksel ve kimyasal özellikleri diğer bazı klorlu uçucu organik bileşiklerle beraber Çizelge 1.2'de, molekül yapısı da Şekil 1.14'te gösterilmiştir. En yaygın kullanım alanı ise polivinil klorürün (PVC) ana maddesi olan vinil klorür (VC) üretiminde kullanılmasıdır. EDK'nın farmasötik ve

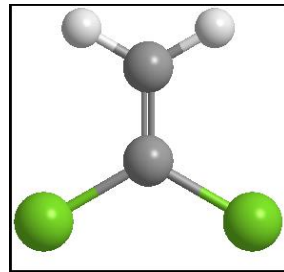
petrokimya endüstrisinde yaygın olarak kullanılan KUOB'lerdendir. Genellikle endüstride yağ giderici, boyalar için çözücü, fotoğraf makinelerindeki filmlerin üretiminde sıklıkla kullanılır. Doğada kolay bozunmaması, uçuculuğunun yüksek olması, insan sağlığına zararlı olması ve atmosferik kirliliğe neden olmasından dolayı en zararlı KUOB'lerden biri olarak bilinir (Zhang ve ark, 2021).



Şekil 1.14. EDK'nın molekül yapısı

1.4.4.5. 1,1-Dikloroetilen

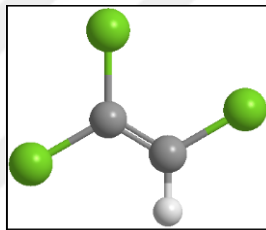
Vinil klorür ve 1,1-dikloroetan (1,1-DKE) adlarıyla da bilinen keskin kokuya sahip renksiz bir sıvıdır. Birçok KUOB gibi suda çözünmesi zordur. Fakat organik çözücülerde kolaylıkla çözünebilir. Endüstride birçok alanda yaygın olarak kullanılan bileşik genellikle streç filmlerin yapımında kullanılmaktadır. 1,1-DKE'ye yüksek konsantrasyonlarda maruz kalındığında merkezi sinir sistemini olumsuz etkileyerek bilinç kaybına neden olabilmektedir. İnsan üzerindeki etkileri incelendiğinde, Mesleki Güvenlik ve Sağlık Ulusal Enstitüsü (NIOSH) bu bileşiği kanserojen olarak kabul etmektedir. 1,1-DKE'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri diğer bazı KUOB'lerle beraber Çizelge 1.2'de, molekül yapısı da Şekil 1.15'te gösterilmiştir.



Şekil 1.15. 1,1-DKE'nin molekül yapısı

1.4.4.6. Trikloroetilen

Trikloroetilen (TKE) endüstride yaygın olarak kullanılan, tatlı bir kokuya sahip renksiz, klorlu bir sıvıdır. TKE'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri diğer bazı KUOB'lerle beraber Çizelge 1.2'de, molekül yapısı da Şekil 1.16'da gösterilmiştir. TKE, endüstriyel ölçekte kuru temizleme gibi alanlarda çözücü olarak kullanılmaktadır. Tehlikeli kirleticiler arasında yer alan TKE, yutulması ve solunması durumunda akut zehirlenmelere neden olmaktadır. TKE yağda çözünebilir bir bileşik olarak yağ dokusunda birikir ve vücut tarafından yavaş saflaştırılmaktadır. Önemli miktarda metabolize edilmemiş TKE, akciğerler tarafından 20-100 ppm miktarlarında hızla elimine edilir (State ve ark, 2017).

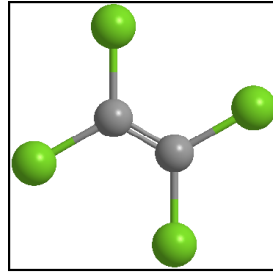


Şekil 1.16. TKE'nin molekül yapısı

1.4.4.7. Perkloroetilen (Tetrakloroetilen)

Perkloroetilen (PKE), bir diğer adıyla (tetrakloroetilen), kuru temizleme işleminde çözücü olarak kullanılan berrak bir sıvıdır. PKE'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri diğer bazı KUOB'lerle beraber Çizelge 1.2'de, molekül yapısı da Şekil 1.17'de gösterilmiştir. USEPA tarafından (PKE), büyük ölçülerde üretilen ve çevreye en fazla salınımda bulunan kirletici bir klorlu uçucu organik bileşiktir. PKE), yüksek çözücü gücüne sahip olması sebebiyle farklı endüstri alanlarında (tekstil boyası, kuru temizleme, metallerde yağ giderici çözücü vb.) çok fazla kullanılmaktadır. Beraberinde yüksek toksikliğe sahip olması, çevreye salınması durumunda kalıcı olmasıyla en tehlikeli kirleticilerden biri olarak kabul edilmektedir. Bu sebeple, ortamdaki

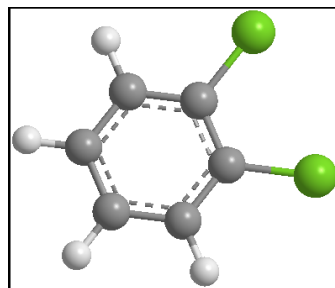
uzaklaştırılması için uygun maliyetli ve çevresel olarak kabul gören teknikler geliştirmek bir ihtiyaç olmuştur (Sellaoui ve ark, 2016).



Şekil 1.17. PKE'nin molekül yapısı

1.4.4.8. 1,2-Diklorobenzen

1,2-Diklorobenzen (1,2-DKB), iki klor atomu taşıyan bir benzen türevidir. Suda az çözünebilir, organik çözücülerde tamamen çözünebilir keskin kokulu, renksiz bir sıvıdır. 1,2-DKB'nin fiziksel ve kimyasal özellikleri diğer bazı KUOB'lerle beraber Çizelge 1.2'de, molekül yapısı da Şekil 1.18'de gösterilmiştir. 1,2-DKB, endüstriyel alanda çok fazla kullanılan ve tercih edilen bir hammaddedir. Isı transfer maddesi, böcek ilaçları, yağ giderici, çözücü, ve boyaların üretiminde ara ürün olarak sıkça kullanılmaktadır. İnsan ve biyokimyasal faaliyetlerden kaynaklı olarak 1,2-DKB su kirliliğe neden olmaktadır. Bu nedenle de 1,2-DKB besin zinciri yoluyla insan vücudunda kolayca birikmekte ve insan sağlığını tehdit etmektedir. Bu nedenle 1,2-DKB, USEPA (ABD Çevre Koruma Ajansı) tarafından öncelikli çevresel kirleticiler olarak kabul edilmiştir (Abu-Zied ve ark, 2019).

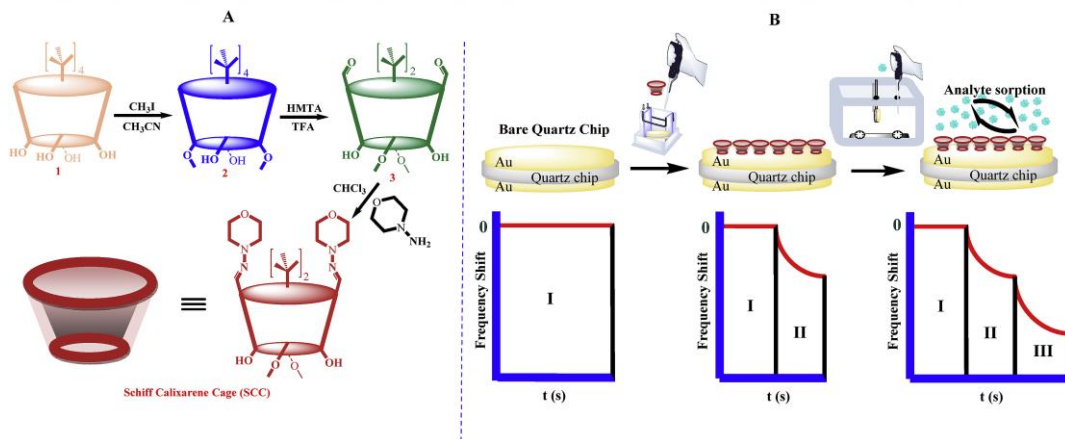


Şekil 1.18. 1,2-DKB'nin molekül yapısı

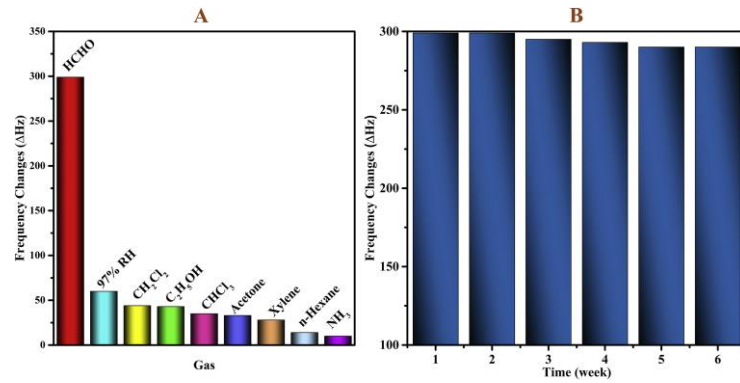
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Son yıllarda kaliksarenlerin farklı kullanım alanlarının artması ile gaz sensör sistemlerinde kullanımları da artmıştır. Literatürde kaliksarenlerin farklı uçucu organik bileşik (UOB) türlerinin gaz sensör sistemlerinde algılanması ile ilgili birçok çalışma bulunmaktadır.

Temel, yapmış olduğu bir çalışmada UOB'lerden, formaldehitin (HCHO) algılanması için kaliksaren esaslı bir QCM sensör sistemi kullanmıştır (Şekil 2.1). Bu sistemde algılama malzemesi olarak bir amino morfolin grubu taşıyan Schiff bazlı kaliks[4]aren türevi (SCC) kullanılmış ve hazırlanan sensör, HCHO, %97 RH (doymuş K_2SO_4 (potasyum sülfat) çözeltisi), kloroform, diklorometan, aseton, *n*-hekzan, metanol, ksilen ve amonyak gibi bir dizi UOB'nin algılanması çalışmalarında kullanılmıştır. Sonuçlar hazırlanan QCM sensörün HCHO için önemli bir seçicilik gösterdiğini ortaya çıkarmıştır. Ayrıca elde edilen sonuçlara göre sensör tepkisi ile HCHO konsantrasyonları arasında iyi bir doğrusal ilişki olduğu gösterilmiştir. Sonuç olarak bu çalışmada HCHO'nun gerçek zamanlı, hassas, seçici ve etkili bir şekilde tanınması SCC kaplı QCM tarafından gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.2) (Temel, 2020).

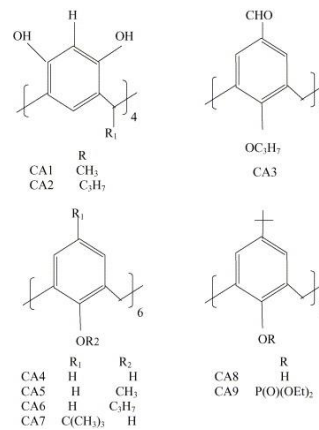


Şekil 2.1. (A) Amorf morfoline sahip Schiff bazı ile fonksiyonelleştirilmiş kaliks[4]aren türevinin (SCC) sentez şeması, (B) SCC'nin QCM sensörü üzerine kaplanması ve HCHO'nun muhtemel algılama mekanizması



Şekil 2.2. (A) SCC modifiyeli QCM sensörünün %97 RH'ye ve farklı gazlara karşı frekans tepki değerleri, (B) altı haftalık dayanıklılık testine ait grafik

Koshets ve ark. yaptıkları çalışmada, QCM temelli gaz sensörleri için 9 farklı kaliksaren türevlerini kaplama mazemesi olarak kullanmışlardır (Şekil 2.3). Aril ve fonkiyonel grupları birbirinden farklı olması nedeniyle seçimliliği ve duyarlılığı farklı olan kaliksarenlerin bazı UOB'lere (aromatikler (benzen, toluen, *n*-ksilen) klorlu organikler (kloroform, dikloroetan, diklorometan, karbontetraklorür, klorobenzen), ketonlar (aseton, metiletilketon), esterler (etilasetat, dioksan) ve alkoller (etanol, propanol, bütanol, pentanol) karşı algılama özellikleri çalışılmıştır. Fosfor içerikli kaliksaren türevleri (CA2, CA6 ve CA9) kaplı sensörlerin en fazla seçimliliğe sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak CA2 (tetrapropilkaliks[4]resorsinaren), CA6 (heksapropilkaliks[6]aren) ve CA9 (dietoksifosforikaliks[8]aren) türevli kaliksaren molekülleri ile kaplı QCM sensörler UOB'lere karşı iyi bir algılama göstermişlerdir (Şekil 2.4) (Koshets ve ark, 2005).

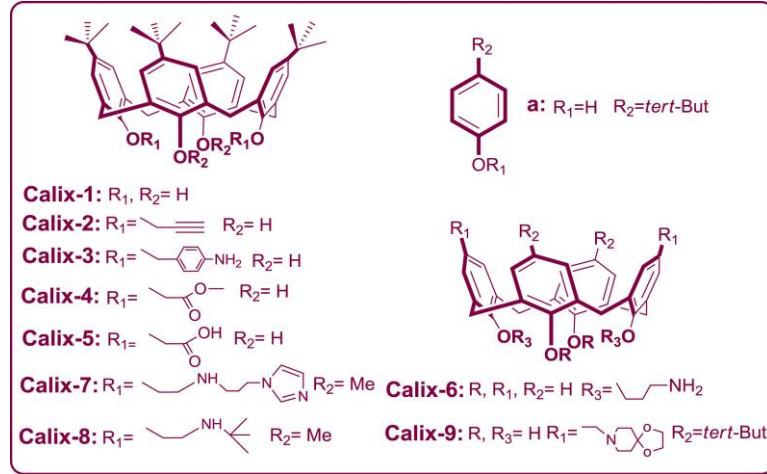


Şekil 2.3. Algılama materyali olarak kullanılan 9 adet kaliksaren türevinin yapısı

Çizelge 2.1. Farklı analitlere karşı QCM sensörlerinin tespit limitleri

Analit	Analit konsantrasyonu (ppm)								
	CA1	CA2	CA3	CA4	CA5	CA6	CA7	CA8	CA9
Benzen	1000	200	300	500	n/s	<1000	500	500	<200
Toluen	1000	<200	300	500	1000	<500	300	500	<200
n-Ksilen	n/s	1000	1000	n/s	n/s	<100	100	200	100
Kloroform	n/s	200	<500	1000	1000	300	300	500	<100
Dikloroetan	n/s	<100	<200	500	n/s	<200	300	500	<100
Diklorometan	n/s	<100	500	500	n/s	500	<100	300	200
CCl ₄	n/s	1000	1000	n/s	n/s	500	n/s	500	200
Klorobenzen	n/s	<300	200	<300	1000	100	100	500	<100
Aseton	<300	<300	200	500	n/s	300	200	<300	<300
MEK	<500	500	200	1000	n/s	500	500	<500	<500
Etil asetat	<300	500	500	1000	n/s	500	500	500	<100
Dioksan	<500	500	500	n/s	n/s	500	500	500	300
Etanol	1000	200	<200	1000	5000	500	300	300	200
Propanol	500	<200	300	1000	5000	500	500	500	200
Bütanol	500	200	<200	1000	5000	200	300	300	200
Pentanaol	200	500	500	1000	1000	300	1000	1000	100

Temel ve Tabakcı, yaptıkları çalışmada farklı fonksiyonel grupları bulunan 9 farklı kaliks[4]aren türevi sentezleyerek bazı UOB'lere karşı algılama çalışmaları yapmışlardır (Şekil 2.5). Bu çalışmada UOB olarak aseton, asetonitril, karbon tetraklorür, kloroform, metilen klorür (MC), N,N- dimetilformamit, 1,4-dioksan, etanol, etil asetat, ksilen, metanol, *n*-hekzan ve toluen kullanmışlardır. Yapılan ilk çalışmanın sonucunda ise tüm kaliks[4]aren türevleri farklı UOB'lere karşı algılama sonuçları elde edilmiş ve MC'ye karşı en iyi algılama sonucu verdiği görülmüştür. Sonraki çalışmada ise hem amino hem de imidazol grupları taşıyan Calix-7 türevi ile kaplanmış olan QCM sensörünün 54,1 ppm tespit limiti ile MC için en kullanışlı sensör olduğu ortaya konulmuştur (Şekil 2.6). Bu algılama çalışmasında kaliksaren türevinin siklik yapısının ve hidrojen bağı yapma kapasitelerinin UOB'lerin algılanmasında önemli rol oynadığını ortaya koymuşlardır. Bu da kaliks[4]aren türevlerinin QCM gaz algılama çalışmaları için önem taşıdığını göstermektedir (Temel ve Tabakci, 2016).



Şekil 2.4. Çalışmada kullanılan kaliksaren türevleri

Çizelge 2.2. Farklı UOB'lere karşı QCM sensörlerinin frekans değişimleri

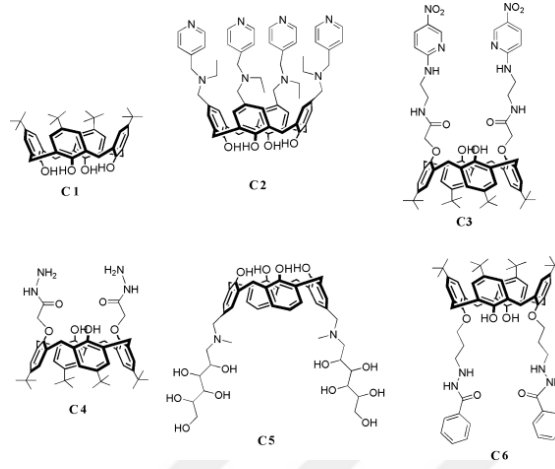
UOB'ler	Kaplama Malzemesi									Döngüsel olmayan-a
	Calix -1	Calix -2	Calix -3	Calix -4	Calix -5	Calix -6	Calix -7	Calix -8	Calix -9	
Aseton	30.4	64	33	60	255	121	314	291	233	24.5
Asetonitril	30.1	205	24.5	90	100	42	195	174	100	14
CTC	80	310	49	177	287	79	410	453	230	30
MC	170^b	617^b	78^b	510^b	472^b	219^b	1047^b	1190^b	1001^b	56
Dioksan	32.1	89	40	26	156	31	142	155	114	15
DMF	15.5	43	46	62.5	70	41	62	105	92	4.5
Etanol	65.6	68	13.8	22.4	82	39.5	61.5	48	102.5	8.5
Etil asetat	27	275	24	74.5	160	38	258	415	177	15
Kloroform	65.6	400	62.4	106	288	114	798	861	611	73^b
Ksilen	14.8	135	18.5	40	42	35	100	61.5	27.5	12
Metanol	31	42	25	49	90	40.5	56	75.5	88	10.5
n-Hekzan	40.5	140	26	63.5	115	18.5	144	227	61.5	24.5
Toluen	37.2	59	22	125	85	36.5	85	197	133	12.5

a: [Kaplama malzemesi]: 1.0 mM ve V_{UOB} : 2 mL testlerde kullanılmıştır.

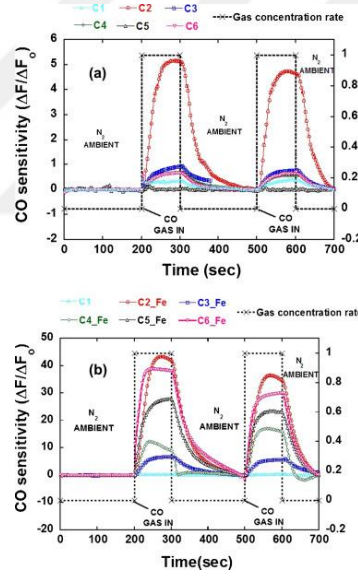
b: Tüm UOB'ler arasında ilgili malzeme ile kaplanmış QCM sensörünün en yüksek frekans değişimine sahip olan UOB'yi işaret eder

Özbek ve ark. yaptıkları çalışmada 6 farklı kaliks[4]aren türevini ve bu türevlerin demir (Fe) katkılanmış halinin karbonmonoksit (CO) karşı seçiciliği nasıl etkilediğini araştırmışlardır (Şekil 2.7). Demir katkısız ve demir katkılı çeşitli kaliks[4]arenlerin CO'ya karşı adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiğini analiz etmek için QCM tekniği kullanılmıştır. QCM tekniğinin kullanıldığı bu çalışmada Fe katkılanmış kaliks[4]aren türevlerinin CO'ya karşı duyarlılığının çok iyi olduğu

görülmüştür (Şekil 2.8). Ayrıca, her kaliks[4]aren molekülünün demir ile katkılandıktan sonra CO'ya karşı yanıtı dikkate değer bir artış göstermiştir (Özbek ve ark, 2015).



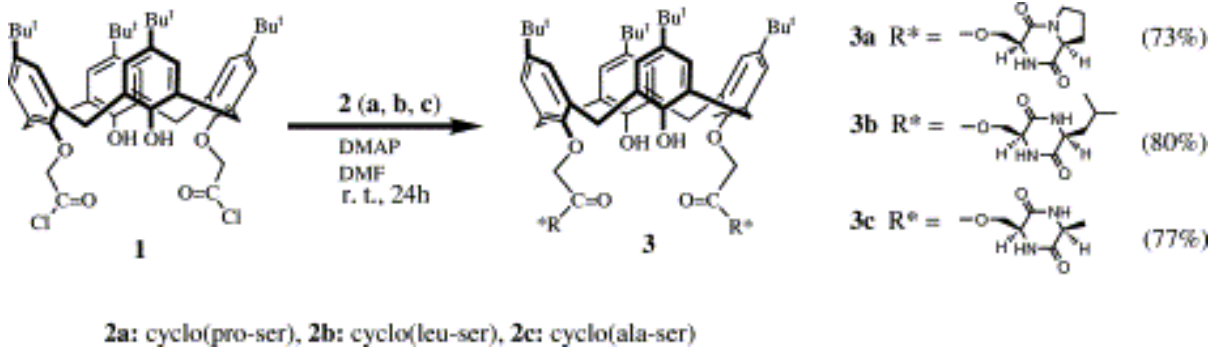
Şekil 2.5. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevleri



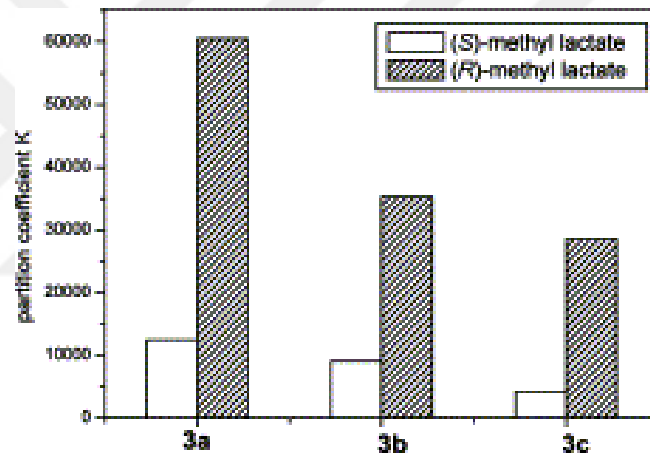
Şekil 2.6. (a) Kaliks[4]aren moleküllerinin, (b) demir katkılı kaliks[4]arenlerin adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesi için CO yanıtları

Guo ve ark. yapmış oldukları çalışmada, 3 farklı disiklodipeptitli kaliks[4]aren türevi sentezlemişlerdir (Şekil 2.9). Yapılan bu çalışmada QCM sensörü kullanılarak (R)-(S)- metil laktatlar üzerine algılama özelliklerini incelenmişlerdir. QCM sonuçlarına göre, bu oluşan host molekülün özellikle düşük analit konsantrasyonlarında (S)-metil laktatlara nazaran (R)-metil laktatlara karşı daha iyi tepki verdiklerini görmüşlerdir. (R)-enantiomerler için (S)-enantiyomerlerden daha büyük K değerleri, bu kaplamaların (R)-

enantiyomer için daha duyarlı olduğunu ortaya koymuştur (Şekil 2.10). Buradan kaliks[4]aren türevlerinin kiral gaz sensörü olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır (Guo ve ark, 2002).

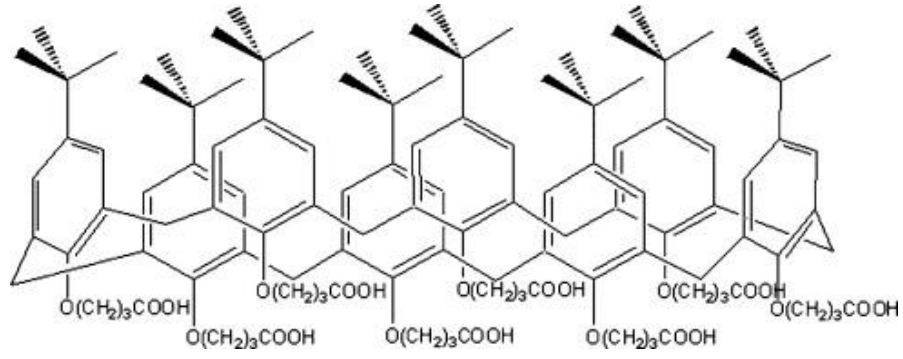


Şekil 2.7. Farklı disiklodipeptit içeren kaliks[4]aren türevlerinin sentez şeması

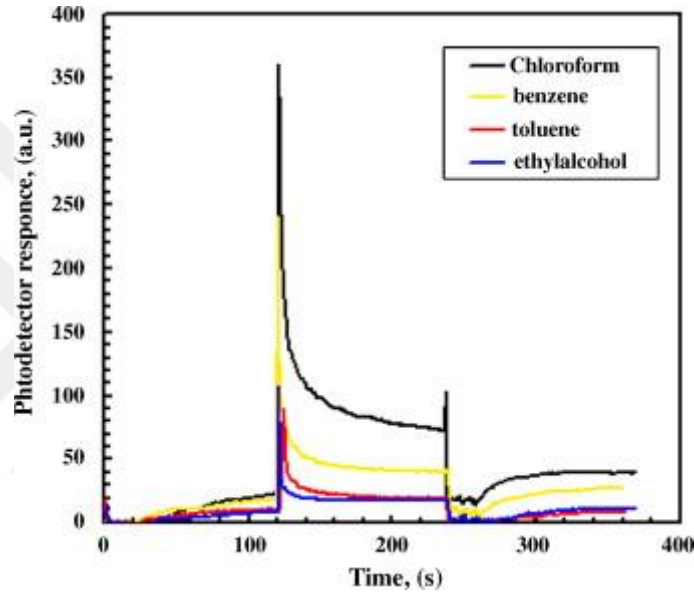


Şekil 2.8. Üç kaplama için aynı konsantrasyonda (*R*)- ve (*S*)-enantiyomerler için *K* (ayırım katsayısı) değerlerinin karşılaştırılması

Çapan ve ark. yaptıkları bu çalışmada kaliks[8]aren moleküllerinin LB (Langmuir-Blodgett) filmlerini hazırlamışlardır (Şekil 2.11). Çalışmada QCM sistemi kullanılarak kaliks[8]asidin UOB'lere (kloroform, benzen, toluen ve etil alkol) karşı algılama özelliklerini incelenmişlerdir. Sonuç olarak bu LB filmlerin doymuş kloroform buharına yanıtı, diğer buharlardan çok daha yüksek çıkmıştır (Şekil 2.12). Kaliks[8]asit LB filmlerinin kloroform buharı için mükemmel bir duyarlılığa ve seçiciliğe sahip olduğu ve oda sıcaklığında organik buhar algılama cihazlarının geliştirilmesinde potansiyel uygulamalar bulabileceği önerilmiştir (Çapan ve ark, 2010).



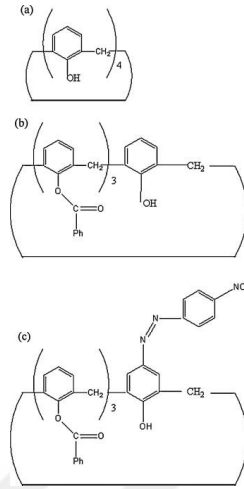
Şekil 2.9. Kaliks[8]asidin kimyasal formülü



Şekil 2.10. Kaliks[8]asit LB filmlerine karşı UOB'lerin algılama değerleri; kloroform 205.000 ppm, benzen 106.000 ppm, toluen 28.700 ppm, etanol 57.700 ppm)

Pi-Guey Su ve ark. yaptıkları çalışmada, QCM üzerine nem sensörleri olarak 25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksialiks[4]aren (TBHC) ve 5-(4'-nitrofenil)azo-25,26,27-tribenzoiloksi-28-hidroksikalik[4]arenin (NTBHC) kaplanması yapmışlardır (Şekil 2.13). Duyarlılık, duyarlılık doğrusallığı, çapraz duyarlılık etkileri ve uzun süreli kararlılık gibi nem algılama özellikleri de araştırılmıştır. Su buharı (NTBHC) ince film üzerine adsorbe edilen moleküller, (TBHC) ince filmlere adsorbe edilenlerden daha büyük bir frekans kayması sergilemiştir. QCM elektrotu üzerine kaplanan NTBHC ince filmde, yüksek hassasiyet (özellikle düşük RH seviyelerinde), frekans değişimi ($-\Delta Hz$)

ve RH arasındaki ilişkinin % 20-90 RH aralığında kabul edilebilir olduğu görülmüştür (Su ve ark, 2013).



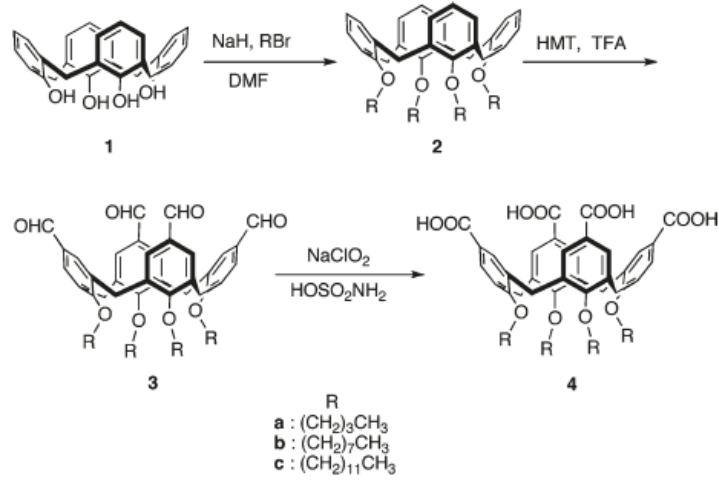
Şekil 2.11. (a) Kaliks[4]aren (b) TBHC ve (c) NTBHC moleküllerinin kimyasal yapıları

Çizelge 2.3. Çeşitli RH değerlerinde QCM üzerine kaplanmış TBHC ve NTBHC ince filmlerin hassasiyeti ve doğrusalılığı

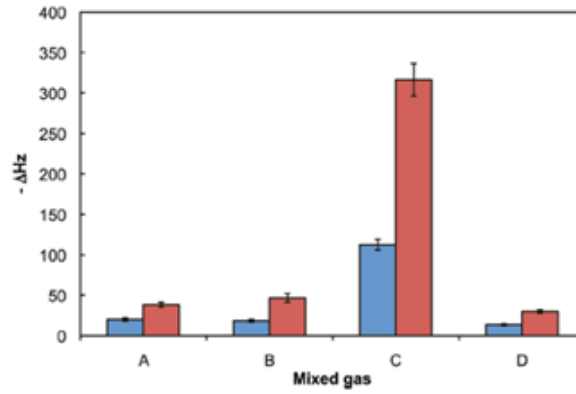
Algılama özellikleri				
	% 20-70 bağıl nem		% 20-90 bağıl nem	
	Eğim (logZ/%RH)	Korelasyon katsayısı (R ²)	Eğim (logZ/%RH)	Korelasyon katsayısı (R ²)
	a	b	a	b
TBHC	3,776	0,8912	9,217	0,7900
NTBHC	5,140	0,9621	6,004	0,9679
a: % 20 ila% 90 bağıl nem aralığında doğrusal bağlantı korelasyonunun eğimi olarak tanımlanır.				
b: % 20 ila% 90 bağıl nem aralığında doğrusal bir korelasyonunun R kare değeri olarak tanımlanır.				

Nomura ve ark. yaptıkları çalışmada, UOB'lere karşı para bölgesinde karboksil grupları, fenolik oksijen kısımlarında ise alkil grupları olan kaliks[4]aren molekülleriyle gaz algılama çalışması yapmışlardır (Şekil 2.15). Çalışmada kullanılan UOB'ler sırasıyla metilen klorür, kloroform, karbon tetraklorür, dikloroetan, tetrakloroetilen, benzen, etil benzen, toluen, ksilen, stiren, klorobenzen, *o*-, *m*- ve *p*-diklorobenzen, metanol, sikloheksanol, 2-propanol, 1- bütanol'dür. Yüksek nem altında, QCM kristali üzerine kaliks[4]aren molekülü kaplanarak UOB'lere karşı frekanslar ölçülmüş ve karşılaştırması yapılmıştır. Çalışmanın sonuçlarına bakıldığında 4c türevli kaliks[4]aren

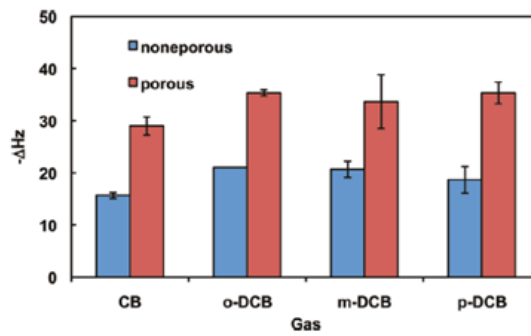
molekülü *p*-diklorobenzen için iyi bir algılama sonucu vermiştir (Şekil 2.16) (Şekil 2.17) (Nomura ve ark, 2010).



Şekil 2.12. Nomura ve arkadaşlarının çalışmasında kullandıkları kaliks[4]aren molekülünün sentezi

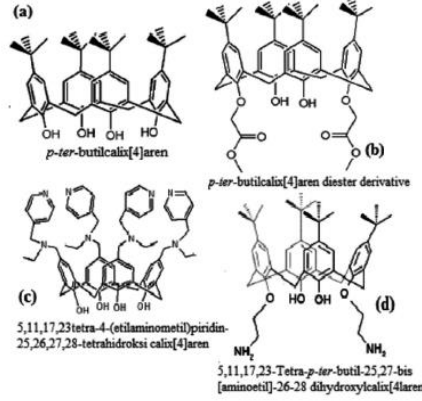


Şekil 2.13. A (diklorometan, kloroform, karbon tetraklorür, 1-2-dikloroetan, perkloretilen), B (benzen, etilbenzen, toluen, ksilen, stiren), C (klorobenzen, *o*-, *m*- ve *p*-diklorobenzen) D (metanol, sikloheksanol, 2-propanol, 1-bütanol)

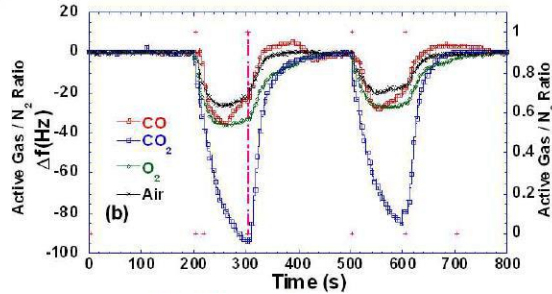


Şekil 2.14. CB = klorobenzen, *o*-DCB = diklorobenzen, *m*-DCB = diklorobenzen, *p*-diklorobenzen

Mermer ve ark. yaptıkları çalışma kaliks[4]aren modifiyeli karbon nanotüplerin optimizasyonu ve karakterizasyonu üzerine olmuştur. QCM kristali üzerine damlatarak kaplama (drop casting) yöntemiyle kaplanan farklı kaliks[4]aren türevleri ile CO, CO₂, O₂ ve kuru hava gazları ile çalışılmıştır (Şekil 2.18). Fonksiyonel olan kaliks[4]aren modifiyeli karbon nanotüpün oda sıcaklığında karbondioksit (CO₂) gazına karşı daha seçici ve duyarlı olduğu görülmüştür (Şekil 2.19) (Mermer ve ark, 2012).



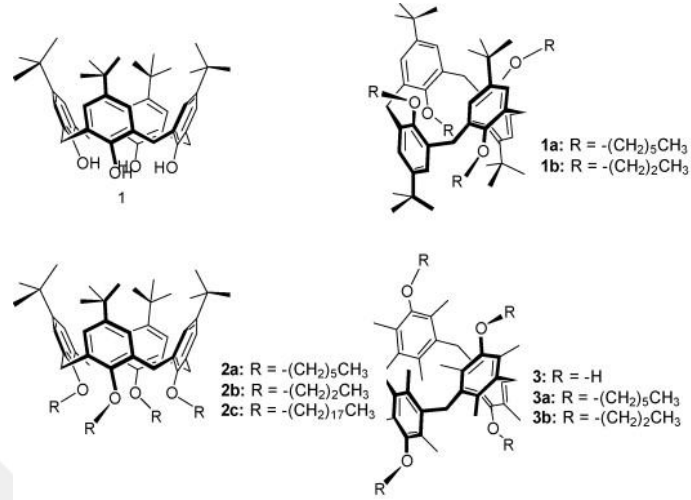
Şekil 2.15. Mermer ve ark. yaptıkları çalışmada kullandıkları kaliks[4]aren molekülünün sentez şeması



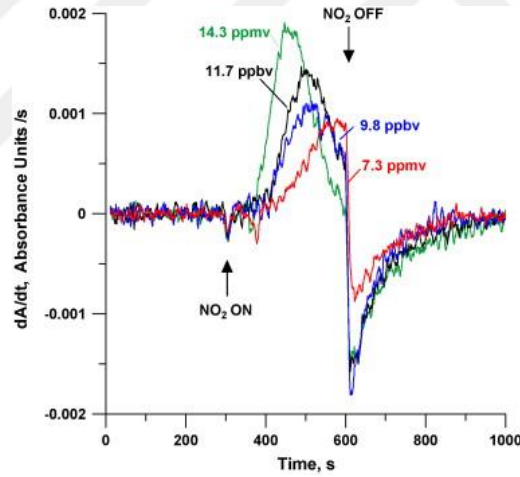
Şekil 2.16. Çalışmada kullanılan farklı gazların frekans değişimleri

Shin-Ichi Ohira ve ark. yaptıkları çalışmada, NO₂ sensörleri olarak alkilli kaliks[4]arenleri kullanmışlardır (Şekil 2.20). Alkilli kaliks[4]arenler ile NO₂'nin reaksiyonu sonucu oluşan kaliks[4]aren-NO⁺ kompleksinin koyu mor renk ortaya çıkardığından bahsetmişlerdir. Bu renkli kompleksi fiber optik bazlı klorometrik NO₂ sensörünün geliştirilmesinde kullanmışlardır. Birçok alkilli kaliks[4]aren türevini algılama materyali olarak kullanmışlar ve test etmişlerdir. Sonuç olarak NO₂ molekülü düşük ppm seviyelerinde iyi bir duyarlılık göstermiştir. Aynı zamanda farklı ppm

seviyelerinde yapılan konsantrasyon çalışmasında ise absorbands değişimlerinde doğrusallık görülmüştür (Şekil 2.21) (Ohira ve ark, 2009).



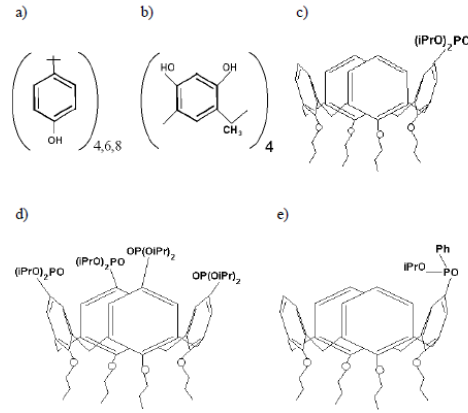
Şekil 2.17. Çalışmada kullanılan farklı kaliks[4]aren türevleri



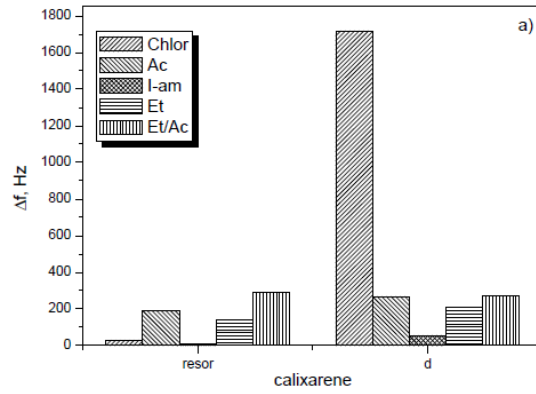
Şekil 2.18. NO_2 gazının farklı ppm seviyelerindeki absorbands değişim oranları

Kalchenko ve ark. yaptıkları çalışmada, UOB'lere karşı QCM sensör dizisinin tepkilerini incelemişlerdir (Şekil 2.22). UOB'ler olarak etanol, toluen, kloroform, izoamil alkol ve aseton kullanmışlardır. Çalışmada farklı tipte birçok kaliks[4]aren türevi etkili bir yüzey oluşturmak ve iyi bir film ortaya koymak amacıyla çeşitli kaplama teknikleri kullanılarak kaplanmışlardır. Çalışmada 4 adet İzopropil grubuna sahip olan kaliksaren (2d yapılı molekül) iyi bir kloroform algılama özelliği gösterdiği görülmüştür (Şekil 2.23). 1 adet İzopropil grubuna sahip olan kaliks[4]aren (2c), bir

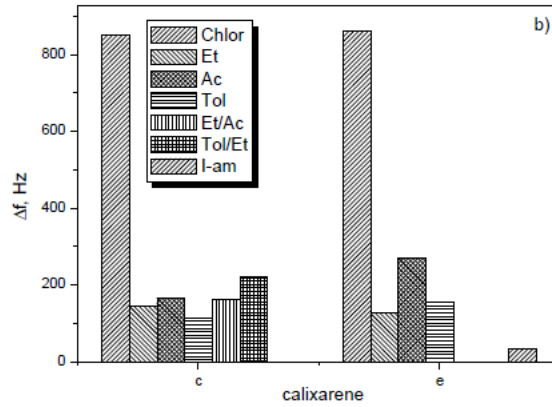
izopropil bir fenil grubuna sahip kaliks[4]aren (2e)'den nispeten daha iyi bir kloroform algılama özelliği göstermiştir (Şekil 2.24) (Kalchenko ve ark, 2002).



Şekil 2.19. Duyarlı yüzey olarak kullanılan kaliks[4]arenlerin kimyasal yapısı

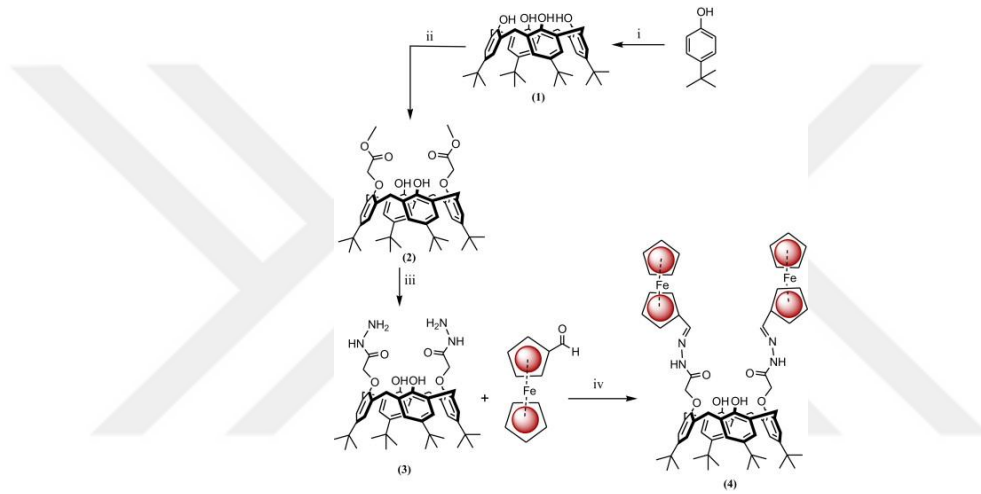


Şekil 2.20. Resorsinol ile kaplı QCM sensörlerinin UOB'lere karşı algılama sonuçları

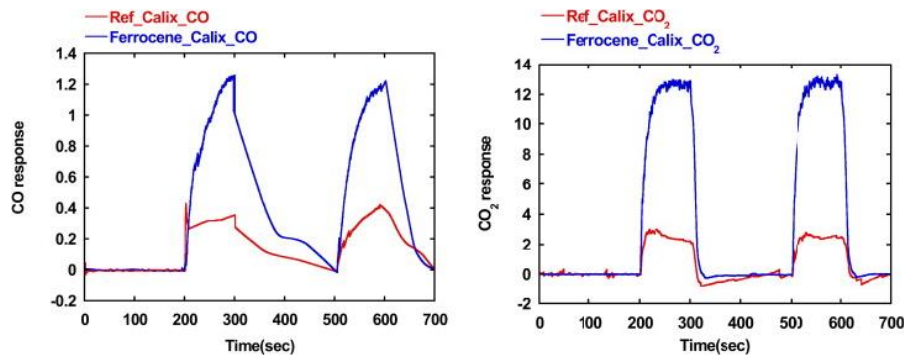


Şekil 2.21. "c" ve "e" ile kaplı QCM sensörlerinin UOB'lere karşı algılama sonuçları

Sayın ve ark. yaptıkları çalışmada, yeni bir kaliks[4]aren türevi geliştirerek bunu QCM gaz sensörü olarak kullanmışlardır (Şekil 2.25). Kaliks[4]aren bazlı QCM sensörünün tepkisi karbondioksit (CO₂) ve karbon monoksit (CO) karşı algılama çalışması yapmışlardır. Algılama ve seçicilik çalışmaları sonucunda, ferrosen türevli kaliks[4]aren bazlı QCM sensörünün hem karbondioksit hem de karbon monoksit karşı etkili bir gaz sensörü olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, ferrosen türevli kaliks[4]aren ile kaplanmış QCM elektrodu, *p*-terbütilkaliks[4]aren ile kaplı QCM elektrodundan daha yüksek algılama afinitesi sergilemiştir (Şekil 2.26) (Sayın ve ark, 2014).



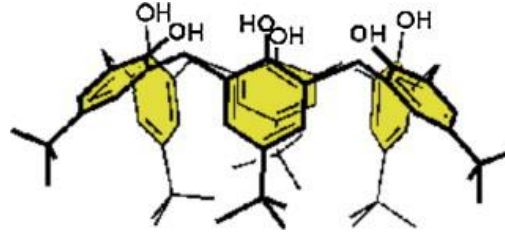
Şekil 2.22. Ferrosen türevli kaliks[4]arenin sentezi



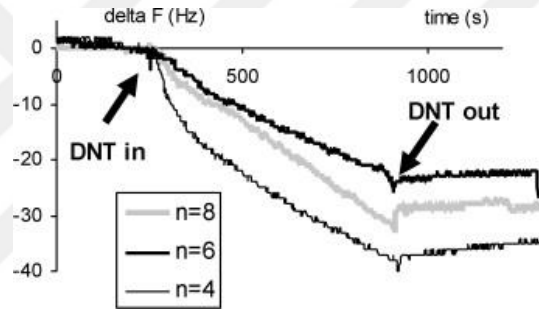
Şekil 2.23. *p*-terbütilkaliks[4]aren ve ferrosen kaplı QCM sensörlerinin CO₂ ve CO gazlarına karşı adsorpsiyon-desorpsiyon frekans değişimleri

Montmeat ve ark. yaptıkları çalışmada, kaliks[4,6,8]aren moleküllerini QCM kimyasal sensör olarak kullanmışlardır (Şekil 2.27). Kaliks[4,6,8]aren molekülleri

dinitrotoluen (DNT) buharına maruz bırakılarak hem frekans değişiklikleri hem de IR spektrumları ölçülerek DNT algılama testleri gerçekleştirilmişlerdir. QCM gaz sensörü olarak kullanılan kaliksarenler, DNT buharına karşı mükemmel bir hassasiyet gösterdiği görülmüştür. Aynı zamanda üç tip kaliksarenin DNT buharına karşı verdiği tepkiler birbirine eşit olduğunu kanıtlamışlardır (Şekil 2.28) (Montmeat ve ark, 2014).

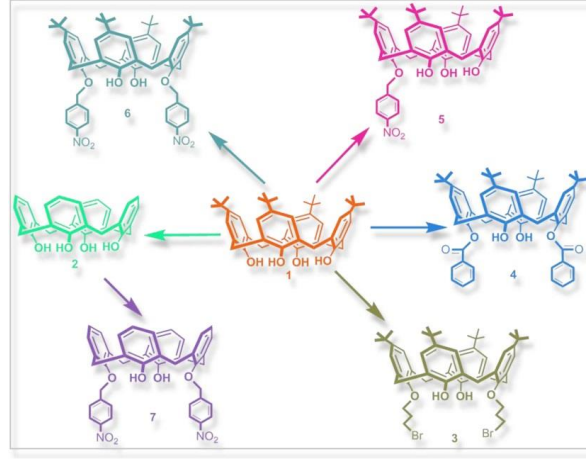


Şekil 2.24. Kaliks[6]aren molekülü

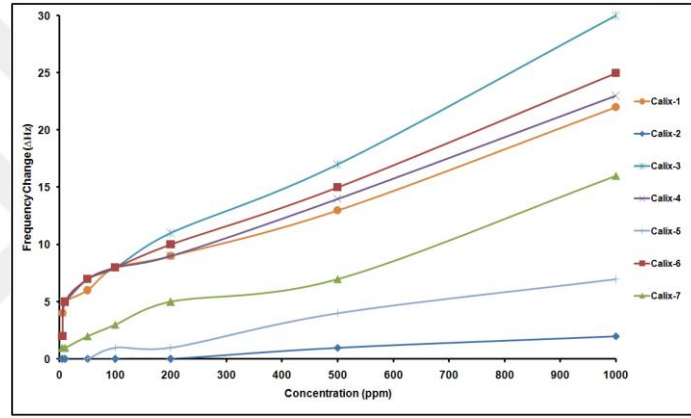


Şekil 2.25. Kaliks[4,6,8]aren kaplı kuartz kristalinin DNT buharına karşı frekans değişimleri

Temel ve ark. seçilen bazı (UOB)'lere yönelik farklı fonksiyonel gruplar taşıyan kaliks[4]aren türevleri ile kaplanmış QCM sensörlerinin algılama çalışması yapmışlardır (Şekil 2.29). Çalışmada kullanılan UOB'ler benzen (BZN), karbon tetraklorür, kloroform, etil asetat, n-hekzan, metilen klorür ve toluen şeklindedir. Çalışmada kaliks-3 kaplı QCM sensörü, metilen klorür (MC) buharı için yüksek algılama kabiliyetine sahip olduğu görülmüştür. Sonuç olarak kaliks-3 kaplı sensörün toluen emisyonları için en yüksek algılama yeteneğine sahip olduğunu ortaya koymuşlardır (Şekil 2.30) (Temel ve ark, 2017).

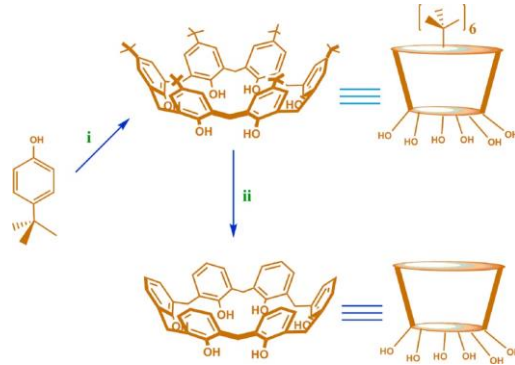


Şekil 2.26. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevleri

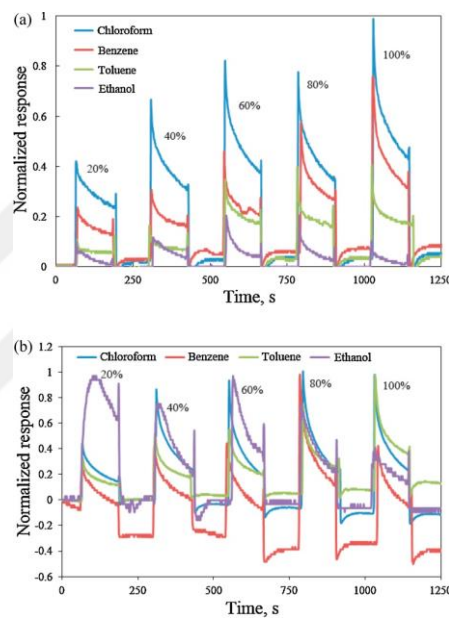


Şekil 2.27. Kaliks[4]aren kaplı sensörlerin farklı konsantrasyonlarda MC buharına karşı frekans değişiklikleri

Özmen ve ark. yaptıkları çalışmada, Langmuir-Blodgett (LB) *p*-terbütilkaliks[6]aren ve kaliks[6]aren ince filmlerinin organik buhar algılama özelliklerini ve bunların belirli karakterizasyonlarını incelemiştir (Şekil 2.31). Kaliks[6]aren LB filmleri, temas açısı ölçümü, (QCM), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile karakterize etmişlerdir. Kloroform, benzen, toluen ve etanol buharlarına karşı sensör tepkisinin ölçümü için QCM sistemi kullanmışlardır. Çalışmanın sonucuna bakıldığında, *p*-terbütilkaliks[6]aren ve kaliks[6]aren molekülleri en iyi algılama sonucunu kloroforma karşı gösterdiği görülmüştür (Şekil 2.32) (Ozmen ve ark, 2015).

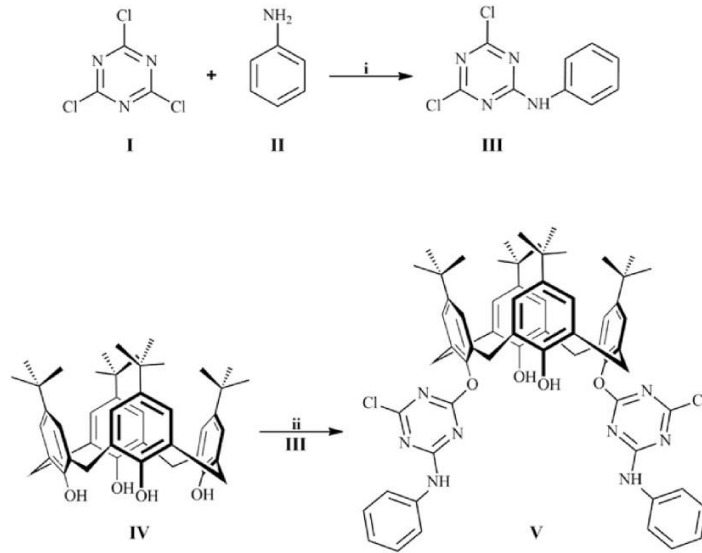


Şekil 2.28. LB filmler için kullanılan *p*-terbütil kaliks[6]aren ve kaliks[6]aren moleküllerinin kimyasal yapıları

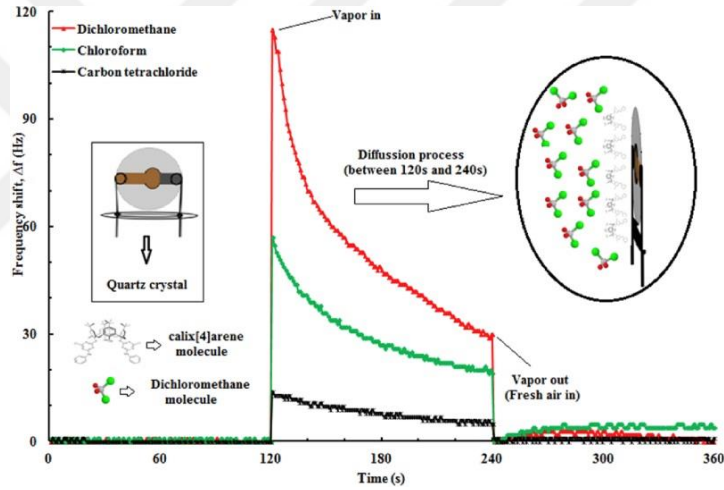


Şekil 2.29. Kinetik ölçümler bir kaliksaren zamanın bir fonksiyonu olarak LB filmlerin: (a) *p*-terbütilkaliks[6]aren , (b) kaliks[6]aren

Halay ve ark. yaptıkları çalışmada, diklorometan, kloroform ve karbon tetraklorür gibi uçucu organik bileşiklere (UOB) karşı gaz algılamasını incelemek amacıyla yeni bir triazin kaliks[4]aren tasarlanmışlar ve sentezlemişlerdir (Şekil 2.33). Triazin bazlı kaliks[4]aren organik materyalleri, Langmuir-Blodgett (LB) tekniği kullanılarak ince film kimyasal sensör elementi oluşturmak için kuartz kristal üzerine kaplamışlar ve (QCM) tekniği kullanılarak yapılan çalışmada, yeni triazin kaliks[4]aren türevinin, diklorometan buharına büyük bir tepki ile etkili bir kimyasal gaz sensörü özelliği sergilediğini ortaya koymuşlardır (Şekil 2.34) (Halay ve ark, 2019).

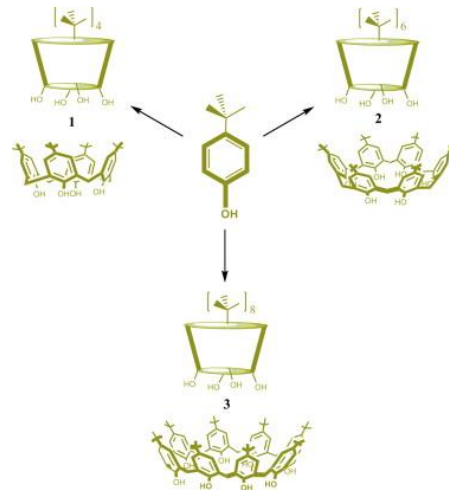


Şekil 2.30. Triazin kaliks[4]aren sentez şeması

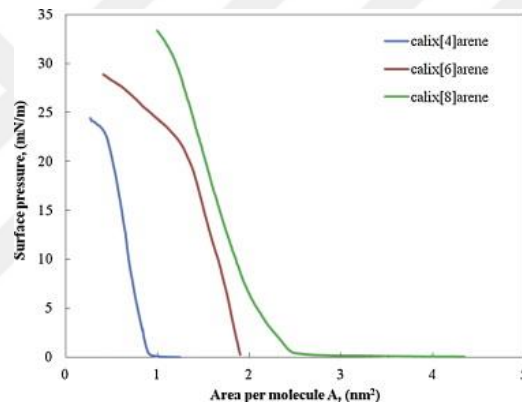


Şekil 2.31. Triazin bazlı kaliksaren LB ince filminin çeşitli klorlu alifatik hidrokarbonlara karşı frekans değişimi

Özmen ve ark. yaptıkları çalışmada kaliks[n]aren ($n = 4, 6, 8$) türevlerinin Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerinin karakterizasyonu ve organik buhar algılama özellikleri incelemiştir (Şekil 2.35). Kloroform, benzen, toluen ve etanol buharlarına karşı sensör tepkisinin ölçülmesi için QCM sistemi kullanmışlardır. Bunların arasında, kaliks[8]aren LB filmi, geniş boşluk boyutu nedeniyle organik buharlara karşı daha yüksek hassasiyet göstermiştir. Bu çalışmanın sonucuna bakıldığında, kaliks[n]aren molekülünün boşluk boyutunun, oda sıcaklığı buhar algılama cihazlarının araştırma alanında önemli bir role sahip olabileceği görülmüştür (Şekil 2.36) (Ozmen ve ark, 2014).



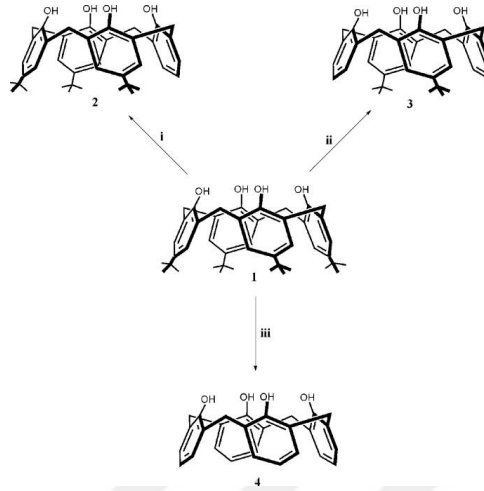
Şekil 2.32. LB filmler için kullanılan kaliks[4, 6, 8]aren moleküllerinin kimyasal yapıları



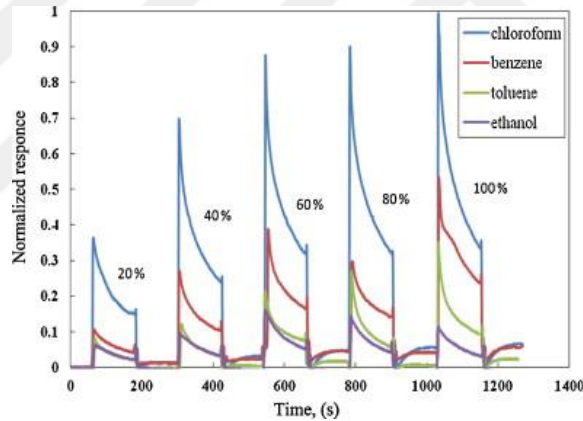
Şekil 2.33. Kaliks[4, 6, 8]aren tek tabakasının bir izoterm grafiği

Özmen ve ark. yaptıkları bir diğer çalışmada, üst kenarlarında farklı sayıda *terbütil* grupları içeren kaliks[4]aren türevlerinin Langmuir-Blodgett (LB) ince filmlerinin karakterizasyonunu ve organik buhar algılama özelliklerini incelemiştir (Şekil 2.37). *p-terbütil* grupları içeren ve *p-terbütil* grupları içermeyen kaliks[4]arenlerin bir LB filmi olarak kloroform, benzen, toluen ve etanol buharlarına kinetik tepkisi zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Kaliks[4]aren yapısına *p-terbütil* grupları eklendikten sonra, LB filmin kloroform buharına tepkisi arttığı görülmüştür. Bileşik 2'nin LB filmleri tüm buharlara yanıt verdiği ve daha büyük, daha hızlı ve daha tekrarlanabilir yanıtla kloroformu seçtiği görülmüştür. Bu nedenle, bu

kaliks[4]arenin oda sıcaklığında çalışan buhar algılama çalışmalarında ilgili araştırmalara uygulanabileceği görülmüştür (Şekil 2.38) (Ozmen ve ark, 2014).

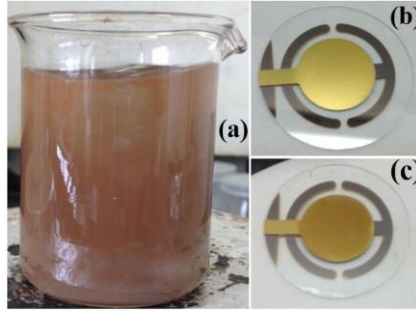


Şekil 2.34. Langmuir-Blodgett filmlerinde kullanılan kaliks[4]aren moleküllerinin kimyasal yapıları

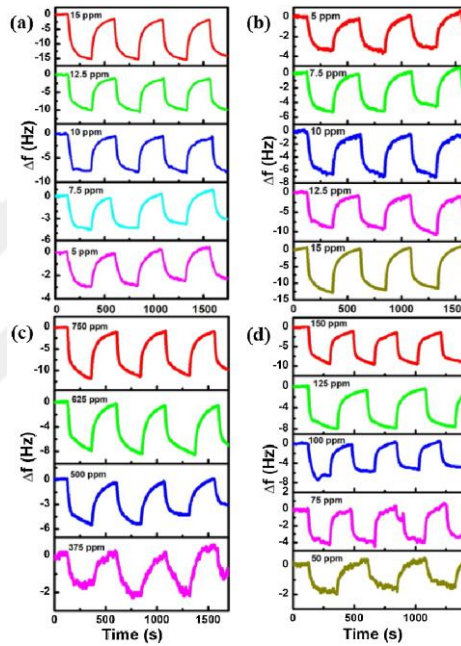


Şekil 2.35. Zamanın bir fonksiyonu olarak artan buhar konsantrasyonu ile bileşik 2 LB filminin frekans değişimleri

Van Cat ve ark. yaptıkları çalışmada grafen oksit nano parçacıklı bir malzemeden (GO-NS) QCM altın kristaline kaplama yaparak gaz algılama çalışması yapmışlardır (Şekil 2.39). QCM sensörünün gaz algılama özellikleri, NO₂, SO₂, CO ve NH₃ olmak üzere çeşitli toksik gaz konsantrasyonlarını incelemiştir. Sonuçlara bakıldığında, hazırlanan GO-NS'lerin adsorpsiyon potansiyelinin, onları toksik gazları tespit etmek için kütle tipi gaz sensörlerinin algılama katmanı için uygun bir aday haline getirdiği görülmüştür (Şekil 2.40). Bu çalışmadaki algılama sonuçları, GO-NS'lerin gaz adsorpsiyon kabiliyetinin diğer birçok gaz tipini algılamak için kullanılabileceğini göstermektedir (Van Cat ve ark, 2020).

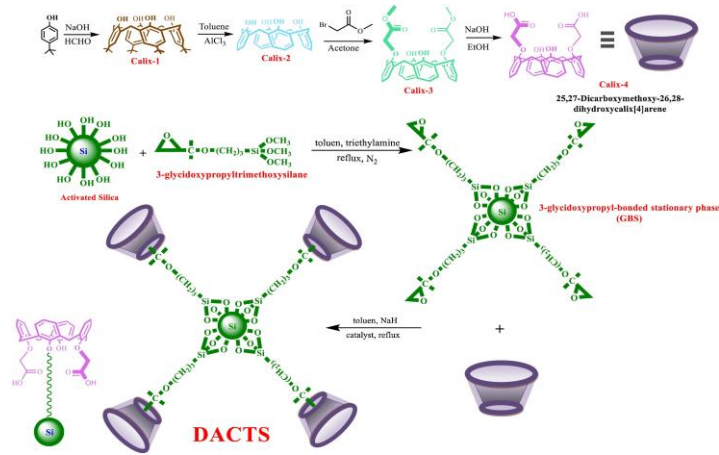


Şekil 2.36. a) GO-NS çözeltisinin optik resmi ve QCM'nin altın elektrotu b) GO-NS'ler ile kaplama öncesi ve c) sonrası

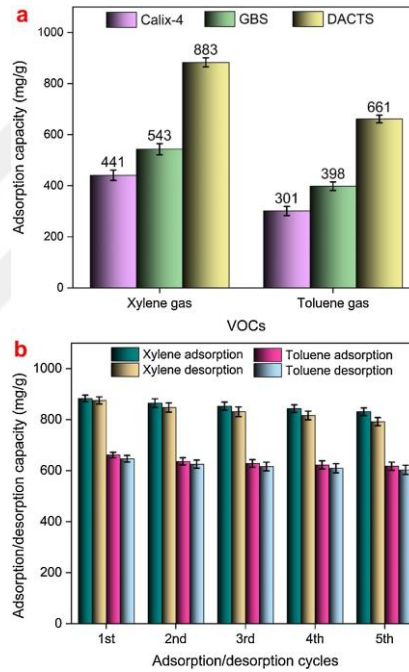


Şekil 2.37. GO-NS kaplı QCM sensörünün oda sıcaklığında (a) SO₂, (b) NO₂, (c) NH₃ ve (d) CO'ya maruz kaldığında gerçek zamanlı yanıt eğrileri

Kutluay ve Temel yaptıkları çalışmada, bir adsorban olarak diasit kaliks[4]aren bağlı silika (DACTS) türevini sentezlemişler ve 3-glisidoksipropil bağlı sabit faz (GBS) üzerine bağlanmasını sağlamışlardır (Şekil 2.41). Hazırlanan adsorbanın adsorpsiyon davranışı, ksilen ve toluen gazları gibi (UOB)'lere karşı incelenmiştir. Adsorpsiyon sonuçları kinetik ve izotermal koşullar açısından değerlendirmişlerdir. Bu nedenle DACTS, ksilen ve toluen gazlarına karşı önemli adsorpsiyon performansı gösterdiği görülmüştür (Şekil 2.42) (Kutluay ve Temel, 2021).

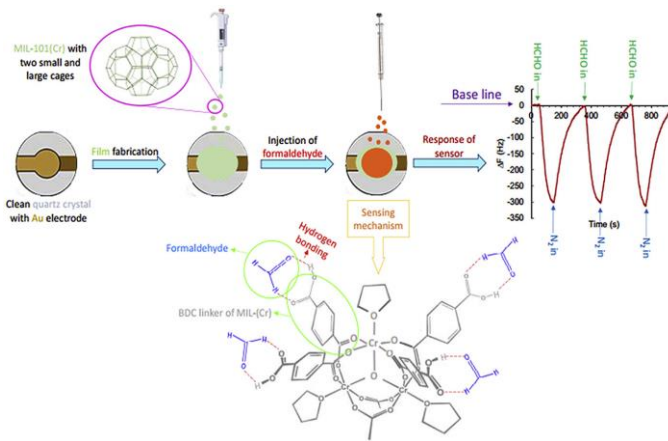


Şekil 2.38. Çalışmada kullanılan adsorban DACTS'nin hazırlanması

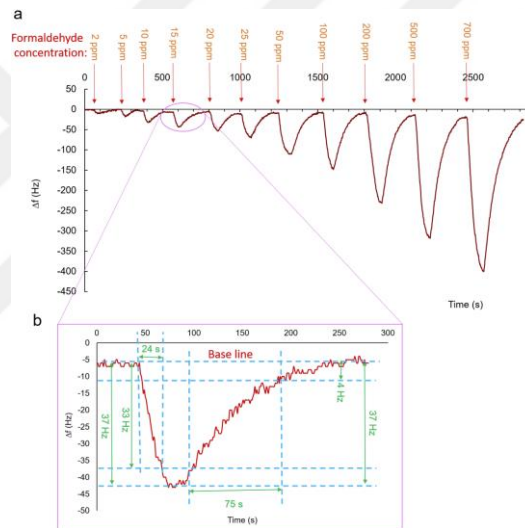


Şekil 2.39. a) Dinamik adsorpsiyon kapasitelerinin ksilen ve toluen gazlarının uzaklaştırılması için beş döngü b) sırasında DACTS'nin tekrarlanabilirlik testinin karşılaştırılması

Haghighi ve Zeinali yaptıkları çalışmada, formaldehit buharının tespiti için hassas bir kaplama malzemesi olarak nano gözenekli MIL-101 (Cr) sentezlemişler ve QCM kristali üzerine bir kaplama gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.43). QCM gaz sensörü kullanılarak yapılan çalışmada formaldehit buharının ortam koşullarındaki tepkisini araştırmışlardır. Geliştirilen formaldehit sensörü, formaldehit buharlarına karşı hızlı ve kısa yanıt süresi, geri kazanım süresi, düşük saptama sınırı, tam tersine çevrilebilirlik ve tekrarlanabilirlik gösterdiği görülmüştür (Şekil 2.44) (Haghighi ve Zeinali, 2020).



Şekil 2.40. Hassas bir kaplama malzemesi olan nano gözenekli MIL-101 (Cr) ve sensörün algılama frekansı gösterimi



Şekil 2.41. Farklı konsantrasyonlardaki formaldehit buharlarına gerçek zamanlı sensör tepkileri

Literatürdeki çalışmalara bakıldığında kaplama malzemesi olarak farklı gruplarla türevlendirilmiş kaliks[4]aren molekülleri kullanılarak QCM sisteminde gaz ortamında uçucu organik bileşiklerle algılama çalışmaları yapıldığı ancak KUOB'lerin algılanmasını esas alan herhangi bir çalışmanın yapılmadığı görülmektedir. Diğer taraftan hidrojen bağı etkileşimlerinin algılamada önemli bir faktör olduğu da anlaşılmaktadır. Dolayısıyla bu tez çalışmasında da, hidrojen bağı yapma eğilimi yüksek olmaları ve kararlı yapıları sebebiyle amit fonksiyonlu kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM gaz sensörleri hazırlanması ve bazı seçilmiş KUOB (TKM, DKM, KTK, EDK, 1,1-DKE, TKE, PKE, 1,2-DKB) türlerine karşı algılama özelliklerinin araştırılması amaçlandı.

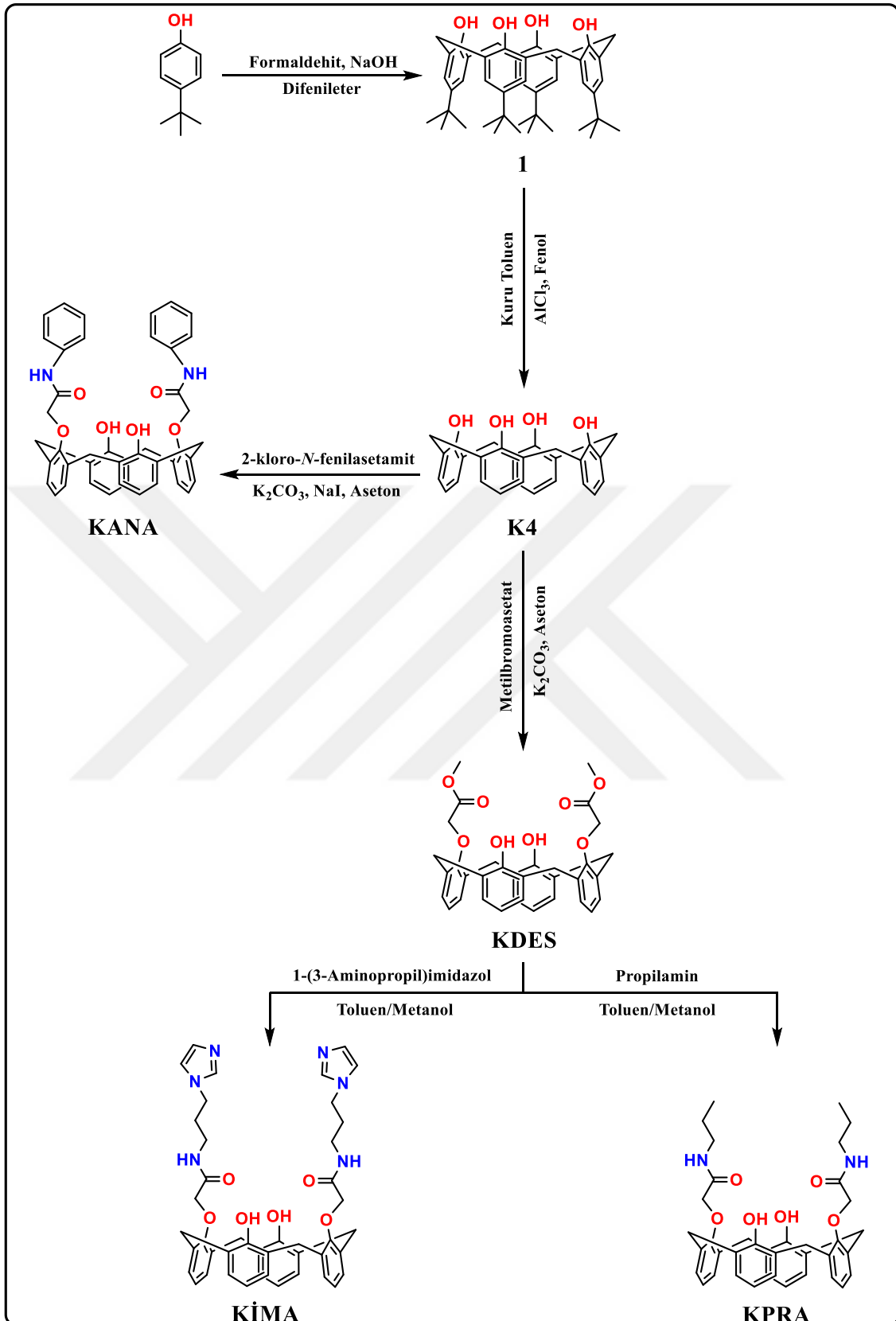
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Ekipman ve Kimyasallar

Şekil 3.1’de görülen amit fonksiyonlu kaliks[4]aren bileşiklerinin KUOB’lere karşı algılama özelliklerinin incelenmesi için openQCM (openQCM, İtalya) cihazı kullanıldı. Kullanılan openQCM cihazında sensör kristallerinin frekans salınımları 10 MHz’de ölçüldü. Kuartz kristallerinin 1 Hz’lik kütle başına düşen kesme modülü (shear modulus- μ) ve yoğunluğu sırası ile $4,42 \times 10^{-9} \mu\text{g}/\text{cm}^2$ ve $2,648 \text{ g}/\text{cm}^3$ ’tür. Sentezlenen moleküllerin reaksiyon aşamalarının kontrolü ince tabaka kromatografisi (SiO_2 , Merck F₂₅₄) ile gerçekleştirildi. Sentezlenmiş olan moleküllerin karakterizasyonları için moleküllerin Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları alındı ve erime noktası tayinleri yapıldı. Hazırlanmış olan QCM altın kristallerinin yüzey karakterizasyonları için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizleri NT-MDT marka NTegra Solaris model ile yarı temaslı sistemde NSG30 probu (Resonans frekansı 240-440 kHz; Kuvvet Sabiti 22-100 N/m) ile gerçekleştirdi. Temas açısı ölçümleri için Dataphysics marka Oca50Micro model cihaz ile damla büyüklüğü 5 μL ve ölçüm süresi 5 sn olarak gerçekleştirildi. NMR analizi için Varian 400 MHz, FT-IR analizi için Perkin Elmer Spektrum 100, erime noktası tayinleri için Gallenkamp marka cihazlar kullanıldı. NMR cihazı için kayma değerleri ppm olarak verildi. Sentez aşamasında kullanılan bazı kimyasallar ise Merck, Sigma-Aldrich, Acros, Fluka, Alfa Aesar, IsoLab, Baker, VWR ve Thermo Fisher Scientific firmalarından satın alındı.

3.2. Amit Fonksiyonlu Kaliks[4]aren Moleküllerinin Sentezi

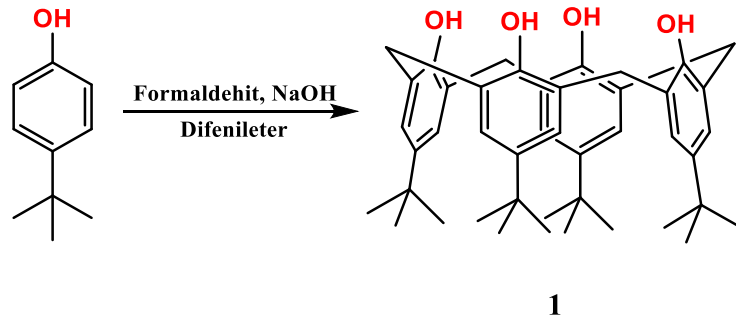
KUOB’lerin gaz algılama çalışması için bazı amit fonksiyonlu kaliks[4]aren bileşikleri sentezlenmiştir. Şekil 3.1’de görülen amit fonksiyonlu kaliks[4]aren bileşikleri kaliksarenlerin kolay fonksiyonlandırılmasından yararlanılarak fenolik grup (lower-rim) türevlendirilerek sentezlendi. Tez çalışması yapılırken sentezlenmiş olan moleküller, hem literatürde bulunan yöntemlerle hem de bu yöntemlerin geliştirilmesiyle yeni metotlar oluşturularak sentezlendi.



Şekil 3.1. Amit fonksiyonlulukalıks[4]aren moleküllerinin sentez şeması

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

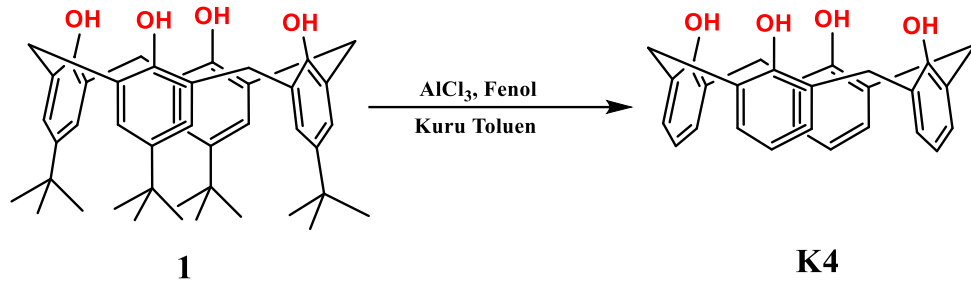
1,500 mL'lik üç boyunlu bir balona sırası ile 60 g (399,41 mmol) *p-ter*-bütilfenol, 37,5 mL (498,00 mmol) %37 formaldehit ve son olarak 0,72 g (18,00 mmol) NaOH tartılıp eklendikten sonra ceketli ısıtıcıya yerleştirilir. Balonun üzerine dean stark aparatı yerleştirilir ve geri soğutucu sistemine bağlanır. Ceketli ısıtıcının sıcaklığı 108°C'de sabit tutularak 1-2 saat arasında azot gazı altında reaksiyon karışımı ısıtılır. Başlangıçta renksiz haldeki karışım ilk olarak sıvı bir hal alır ardından viskoz bir hale gelerek rengi turuncuya yakın bir renge döner belirtilen sürenin sonunda katı hale geçerek rengi sarıya yakın bir renge döner. Karışım katı hali alınca oda sıcaklığına soğutulur, üzerine 700-800 mL difenileter eklenir ve 1,5 saat oda sıcaklığında karıştırılarak süspanse edilir. Bu sırada dean stark aparatı yerleştirilmiş olan üç boyunlu balona azot gazı girişi devam eder, karıştırma süresi tamamlandıktan sonra balon yeniden yüksek sıcaklıklara ısıtılarak suyun reaksiyon ortamından uzaklaştırılması ve reaksiyon karışımındaki bulanıklığın giderilerek berraklaşması sağlanır. Reaksiyon ortamından suyu uzaklaştırılan balon oda sıcaklığına tekrar soğutulur ve balon içerisine 600 mL etil asetat eklenip 1,5 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak çökme işleminin tamamlanması sağlanır. Balon içerisinde oluşan sarımtırak renkli çökelek süzülür, dört defa 50 mL etil asetat, bir defa 200 mL asetik asit ile son olarak saf su ile yıkanarak, %63 verim ile 40 g kristal yapıdaki nihai ürün elde edilir. Kristal yapıdaki katı nihai madde toluen içerisinde yeniden kristallendirilir, 36 g parlak beyaz renkli *p-ter*-bütilkaliks[4]aren **1** elde edilir (Gutsche ve ark, 1986). Erime noktası: 345°C (Lit., 344-346°C). ¹H-NMR (CDCl₃): 10.35 (s, 4H, OH), 7.05 (s, 8H, ArH), 4.25 (d, 4H, ArCH₂Ar), 3.45 (d, 4H, ArCH₂Ar), 1.20 (s, 36H, But).



Şekil 3.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren (1) bileşiğinin sentezi

3.2.2. 25,26,27,28-Tetrahidroksi kaliks[4]aren (K4)

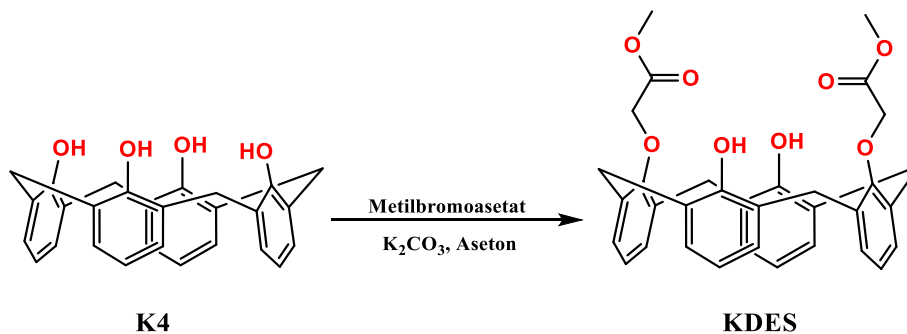
20 g (30,81 mmol) **1** numaralı bileşikten çift boyunlu bir balon içerisine tartılır, üzerine 255 mL kuru toluen ilave edilerek çözülür. Daha sonra balonun içerisine 12,21 g (130,00 mmol) fenol tartılarak ilave edilir. 29 g (217,50 mmol) AlCl_3 üç eşit miktara bölünür, ilk miktar balona eklendiği andan itibaren 15 dakika ara ile eklenecek şekilde reaksiyon ortamına eklenir. AlCl_3 ekleme işlemi bittiğinde balon içerisinde bulunan karışım 4 saat boyunca 25°C 'de azot gazı varlığında karıştırılır. Süre tamamlandığında çift boyunlu balon buz banyosunun içerisine alınır, içerisine 0,2 M HCl çözeltisi eklenir. Balon içerisinde organik ve sulu fazlar oluşur, oluşan organik faz alınır saf su ile asitliği giderilene kadar ekstraksiyon işlemi yapılır. Ardından MgSO_4 ile kurutularak tek boyunlu balona süzülür. Balon içerisindeki çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Balonun içerisine 300-350 mL metanol ilave edilip çöktürme işlemi uygulanır, bej rengindeki madde süzülüp alınır. Elde edilen maddeye kloroform-metanol karışımı içerisinde kristallendirme işlemi uygulanarak beyaz renkli kaliks[4]aren **K4** bileşiği %71 verim ile elde edilir (Tabakcı, 2006). Erime noktası: 313°C (Lit., 314°C). $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 10.16 (s, 4H, OH), 7.45 (d, 8H, $J = 7.56$ Hz, ArH), 6.67 (t, 4H, $J = 7.44$, ArH), 4.23 (d, 4H, $J = 13.5$, ArCH_2Ar), 3.35 (d, 4H, $J = 13.5$ ArCH_2Ar).



Şekil 3.3. Kaliks[4]aren bileşiği **K4**'ün sentezi

3.2.3. 25,27-Di(metoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (KDES)

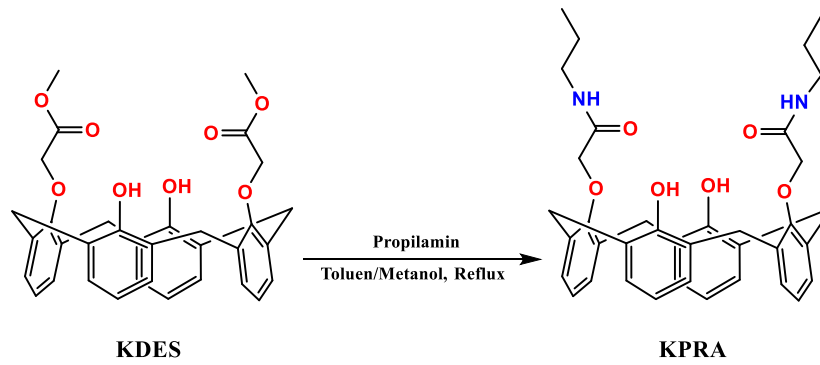
100 mL'lik bir balon içerisine 1,5 g (3,53 mmol) **K4** numaralı bileşik ve 0,98 g (7,06 mmol) K_2CO_3 tartılarak eklenir. Balonun içerisine 80 mL kuru aseton eklenip 1-1,5 saat boyunca 25°C 'de karıştırılır. Daha sonra 30 dakika boyunca damlayacak şekilde 0,685 mL (7,24 mmol) metilbromoasetat damlatma hunisine koyularak damla damla balon içerisine damlatılır ve 24 saat boyunca geri soğutucu varlığında karıştırılarak kaynatılır. Sürenin sonunda, çözücünün bir kısmı vakum altında uzaklaştırılır. Balonun içerisinde kalan çözücü içerisine seyreltik HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürülür. Çöken maddenin asitliği giderilene kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilmiş olan ürün son olarak diklorometan/*n*-hekzan çözücüsü ile kristallendirilerek %73 verim ile kaliks[4]aren **KDES** türevi elde edilir (Collins ve ark, 1991). Erime noktası: 206°C (Lit., 214°C). IR (cm^{-1}): 3353 (-OH), 1758 (C=O). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) 7.61 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, OH), 7.06 (dd, $J = 7.5, 2.5$ Hz, 4H, ArH), 6.91 (dd, $J = 7.6, 2.5$ Hz, 4H, ArH), 6.75 (td, $J = 7.6, 2.5$ Hz, 2H, ArH), 6.67 (td, $J = 7.5, 2.6$ Hz, 2H, ArH), 4.76 (d, $J = 2.5$ Hz, 4H, OCH_2), 4.47 (dd, $J = 13.2, 2.5$ Hz, 4H, ArCH_2Ar), 3.87 (d, $J = 2.7$ Hz, 6H, OCH_3), 3.41 (dd, $J = 13.1, 2.4$ Hz, 4H, ArCH_2Ar).



Şekil 3.4. Kaliks[4]aren ester türevi **KDES**'nin sentezi

3.2.4. 25,27-Bis(N-propilasetamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**KPRA**)

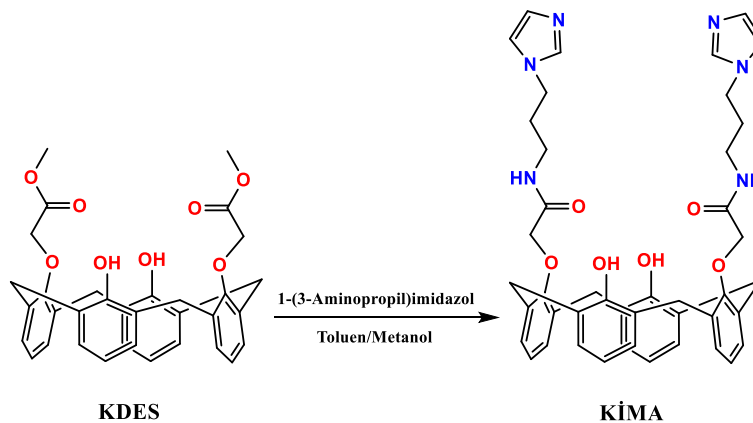
250 mL'lik tek boyunlu bir balonun içerisine 1,5 g (2,64 mmol) **KDES** numaralı bileşikten tartılır. Balonun içerisine 120 mL 1:1 toluen-metanol çözücüsü ilave edilip 10 dakika 25°C'de karıştırılır. Ardından balonun içerisine 4,35 mL (52,76 mmol) propil amin yavaş bir şekilde eklenir. Reaksiyonun sıcaklığı 105°C'ye getirilerek geri soğutucu varlığında kaynatılarak karıştırılır. Reaksiyonun süresi İTK ile kontrol edilir. Reaksiyon tamamlandığında balon içerisinde bulunan çözücü vakum altında uzaklaştırılır, kalan katı maddeye 10-15 mL metanol ilave edilip çözülür. Daha sonra balonun içerisine 0,2 M HCl çözeltisi eklenerek ürün çöktürülür. Balon içerisindeki katı ürün süzülerek alınır, asitliği giderilene kadar saf su ile yıkanır ve kurutulur. Beyaz renge sahip kaliks[4]aren **KPRA** amit türevi %75 verim ile elde edilir. (Şenkul, 2020). Erime noktası: 241°C. IR (cm⁻¹): 3336 (-OH), 1675 (O=C-NH). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO) 8.56–8.48 (m, 2H, NH), 8.35 (s, 2H, OH), 7.16 (d, *J* = 7.6 Hz, 4H, ArH), 7.05 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H, ArH), 6.80 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, ArH), 6.61 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H, ArH), 4.52 (s, 4H, OCH₂), 4.21 (d, *J* = 13.0 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 3.47 (d, *J* = 13.0 Hz, 4H, NCH₂CH₂), 3.30 (t, *J* = 6.8 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 1.61–1.50 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.94–0.86 (m, 6H, CH₂CH₃).



Şekil 3.5. Kaliks[4]aren propil amit türevi **KPRA**'nın sentezi

3.2.5. 25,27-Bis(N-(3-(1H-imidazolil)propil)asetamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**KİMA**)

1,5 g (2,64 mmol) **KDES** numaralı bileşik 100 mL'lik tek boyunlu bir balon içerisine tartılır. Üzerine 80 mL 1:1 toluen-metanol ilave edilerek çözülür. Ardından balonun içerisine 6,29 mL (52,00 mmol) 1-(3-aminopropil)imidazol yavaş bir şekilde eklenir. Reaksiyon sıcaklığı $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 'de sabit tutularak 120 saat boyunca geri soğutucu varlığında kaynatılıp karıştırılır. 120 saat sürenin sonunda balonda çökelekler meydana gelir ve reaksiyonun sonlandığı, ürünün oluştuğu gözlenir. Balon içerisinde bulunan çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra, balon içerisine 10-15 mL kloroform ilave edilerek çözülür. Ardından ayırma hunisine alınıp saf su ile 2-3 defa ekstraksiyon yapılarak safsızlıklar giderilir. Daha sonra kloroform fazı temiz bir petri kabına dökülür ve oda sıcaklığında uzaklaştırılır. Petri kabı içerisinde bulunan sarımsak renkli kaliks[4]aren **KİMA** türevi %80 verim ile elde edilir (Durmaz ve ark, 2007). Erime noktası: $134-140^{\circ}\text{C}$. IR (cm^{-1}): 3341 (-OH), 1670 ($\text{O}=\text{C}-\text{NH}$). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9.01 (t, $J = 5.8$ Hz, 2H, NH), 8.21 (s, 2H, OH), 7.32 (s, 2H, ArH), 7.26 (s, 1H, ArH), 7.13 (d, $J = 7.4$ Hz, 4H, ArH), 7.02 (s, 2H, ArH), 6.98 (d, $J = 7.4$ Hz, 4H, ArH), 6.88 – 6.76 (m, 5H, ArH), 4.58 (s, 4H, OCH_2), 4.09 (d, $J = 13.3$ Hz, 4H, ArCH_2Ar), 3.96 (t, $J = 7.0$ Hz, 4H, NHCH_2CH_2), 3.53 (d, $J = 13.3$ Hz, 4H, ArCH_2Ar), 3.38 (q, $J = 6.6$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.08 (p, $J = 6.9$ Hz, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$).



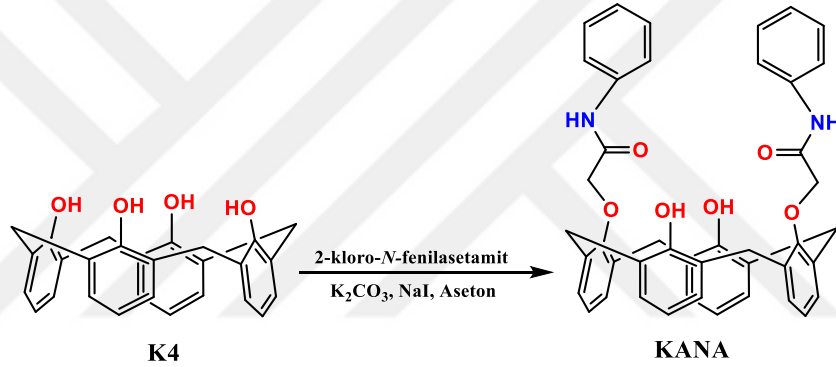
Şekil 3.6. Kaliks[4]aren imidazol amit türevi **KİMA**'nın sentezi

3.2.6. 25,27-Bis(N-fenilasetamido)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (KANA)

KANA'nın sentezinde kullanılmak üzere öncelikle 2-kloro-*N*-fenilasetamit bileşiği sentezlendi. Buna göre; 100 mL'lik bir tek boyunlu balon içerisine ilk olarak 40 mL diklorometan ilave edilir ve üzerine 4 mL (43,90 mmol) anilin eklenir. Elde edilen karışımın içerisine yavaş bir şekilde 10,5 mL (131,90 mmol) kloroasetil klorür ilave edilir. Ardından 2-3 damla trietilamin balon içerisindeki karışıma damlatılarak oda sıcaklığında 2 saat karıştırılır. Toplam sürenin sonunda balon içerisindeki karışım ayırma hunisine alınır ve saf su ile pH nötr oluncaya kadar ekstraksiyon yapılır. Ekstraksiyon işleminin sonunda diklorometan fazı temiz bir beher içerisine alınıp $MgSO_4$ ile kurutulur, temiz bir balon içerisine süzülür. Balon içerisindeki çözücü miktarı 5-10 mL kalıncaya kadar vakum altında uzaklaştırılır ve temiz bir petri kabına dökülerek oda sıcaklığında kalan çözücünün uçması sağlanır. Pembemsi renkli kristal dikloro anilinamit (2-kloro-*N*-fenilasetamit) maddesi %95 verim ile elde edilir. (Liu ve ark, 2016). Erime noktası: 135°C. 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$) δ 10.33 – 10.20 (s, 1H, NH), 7.62 – 7.50 (ddt, $J = 8.4, 2.3, 1.3$ Hz, 2H, ArH), 7.35 – 7.23 (dddd, $J = 8.6, 7.5, 2.7, 1.5$ Hz, 2H, ArH), 7.12 – 7.00 (tdt, $J = 7.4, 2.9, 1.2$ Hz, 1H, ArH), 4.30 – 4.14 (m, 2H, $ClCH_2$). Daha sonra **KANA**'nın sentezi aşağıdaki prosedüre göre gerçekleştirildi.

250 mL'lik bir balona 1,5 g (3,53 mmol) **K4** numaralı kaliks[4]aren bileşiğinden tartılarak eklenir. Üzerine 1,8 g (10,60 mmol) (2-kloro-*N*-fenilasetamit) maddesi, 2 g (14,48 mmol) K_2CO_3 maddesi ve son olarak 2,17 g (14,48 mmol) NaI maddesi tartılarak eklenir. Balona 150 mL aseton ilave edilerek reaksiyon 80°C'de 60 saat boyunca geri

soğutucu varlığında kaynatılarak karıştırılır. Reaksiyon süresi İTK ile kontrol edilir ve reaksiyon tamamlandığında balon içerisinde bulunan aseton çözücüsü vakum altında uzaklaştırılır. Balonun içerisine 0,1 M HCl çözeltisi ilave edilerek süzülür. Ardından pH nötr oluncaya kadar saf su ile yıkanıp kurutulur. Kurutulan madde son olarak metanol ile bir kez daha yıkanır, süzülür ve tekrar kurutulur, oluşan katı ürün tartılır. Beyaz renkli kaliks[4]aren **KANA** türevi %65 verim ile elde edilir (Alekseeva ve ark, 2013). Erime noktası: 290-300°C. IR (cm⁻¹): 3307 (-OH), 1692 (O=C-NH). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ 10.20 (s, 2H, NH), 8.31 (s, 2H, OH), 7.62 – 7.53 (m, 4H, ArH), 7.27 – 7.18 (m, 8H, ArH), 7.13 – 7.02 (m, 6H, ArH), 6.84 (td, *J* = 7.5, 2.5 Hz, 2H, ArH), 6.67 – 6.62 (m, 2H, ArH), 4.74 (d, *J* = 2.5 Hz, 4H, OCH₂), 4.34 (d, *J* = 13.1 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 3.56 – 3.48 (m, 4H, ArCH₂Ar).



Şekil 3.7. Kaliks[4]aren anilin amit türevi **KANA**'nın sentezi

3.3. KUOB'lerin Algılama Çalışmaları

3.3.1. Amit türevli kaliks[4]aren kaplı QCM sensörlerinin hazırlanması

KUOB'lerin gaz algılama çalışmaları için ilk olarak hazırlanmış olan amit grupları ile tüvendirilen kaliks[4]aren bileşikleriyle kaplanmış QCM gaz sensörünün kuartz kristal çiplerinin temizlenmesi gerekmektedir. Bu amaçla QCM kuartz kristalleri, ultrasonik banyoda kloroform içerisinde yaklaşık 5-10 dakika bekletilerek temizlendi. Kuartz kristaller temizlendikten sonra ilk olarak sırasıyla etanol ve saf su ile yıkandı ve daha sonra kristaller yüksek saflıkta olan azot gazı ile kurutuldu. Temizliği yapılan QCM gaz sensörünün kuartz kristal çipleri, temel frekans değerlerinin belirlenmesi için Şekil 3.8'de görülen QCM gaz sensörüne takıldı.



Şekil 3.8. Deneysel olarak kullanılan openQCM sisteminin ekipmanları

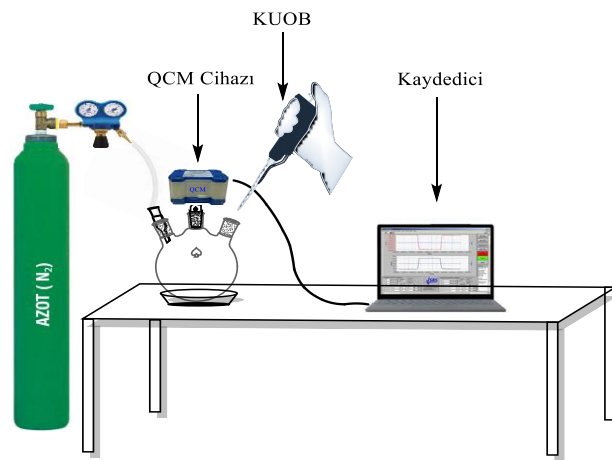
Temizlenmiş olan ve temel frekans değerleri ölçülmüş QCM kuartz kristal çiplerinin yüzeyine amit grubu ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren türevlerinin kaplama işlemi yapılmadan önce kloroform ile 1 mM'lık çözeltileri hazırlandı. Ardından QCM kuartz kristallerinin yüzeyinde çözeltide bekletme (soaking) metoduyla kaliks[4]aren türevleri ile kaplanarak sensör filmleri oluşturuldu. Sensör filmlerinin elde edilmesi işlemi, bir beher içerisinde yaklaşık 3 mL kloroform ve 3 μ L amit grubu ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren türevi ilave edilerek oluşan çözelti ortamına QCM kuartz kristali bırakılarak yapıldı. Bir gün bekletilen çözelti içerisindeki Beherdeki kloroformun uzaklaştırılmasıyla amit gruplu kaliks[4]aren türevi ile kaplanmış yeni QCM sensörleri elde edildi. QCM kuartz kristallerinin yüzeyine kaliks[4]aren türevlerinin kaplanmasıyla meydana gelen kütle farkının ölçülmesi için QCM kuartz kristal çipleri Şekil 3.8'de görülen QCM sistemine tekrar yerleştirildi ve frekans farkı ölçülerek kaydedildi. İlk başta ölçülen frekans değeri ile son ölçülen frekans değerleri arasındaki fark hesaplanarak kaydedildi. Böylelikle, tüm amit gruplu kaliks[4]aren türevli kuartz kristal çiplerinin kaplama kalınlıkları belirlendi.

3.3.2. QCM gaz sensör sistemi ve algılama metodu

KUOB'lerin gaz algılama çalışmalarında Şekil 3.9'da gösterilen QCM sistemi kullanıldı. Öncelikle, QCM'in bilgisayar ile bağlantısı kuruldu ve sonrasında sistemden alınan veriler bilgisayara kaydedildi. Tüm amit gruplu kaliks[4]aren türevli QCM sensörleri oluşturulurken kaplama yapılmadan önce ve kaplama yapıldıktan sonra frekans değerleri Hz (Hertz) birimi olarak kaydedildi. Amit gruplu kaliks[4]aren türevli QCM sensör filmlerinin kaplama miktarları frekans değerlerinin arasındaki fark hesaplanarak bulundu. Amit gruplu kaliks[4]aren kaplı QCM sensör filmlerinin frekans

ölçümleri yapıldıktan sonra, kuartz kristal çipler elektrota takılarak, gaz ortamında algılama çalışmalarının yapılması için QCM sistemine yerleştirildi. Gaz algılama çalışmaları amit gruplu kaliks[4]aren kaplı QCM sensör yüzeyine KUOB'lerin temas edebileceği şekilde yapıldı. Gaz algılama çalışmasında kullanılan QCM sistem düzeneği Şekil 3.9'da görülmektedir. QCM sensörler KUOB'ler ile etkileşebilmesi için 1000 mL'lik bir balon içerisine uygun şekilde yerleştirildi. QCM'in kararlı hale gelmesi için sistemden yüksek saflıktaki azot gazı geçirildi. Kararlı hale gelen QCM sistemine KUOB'ler belirli miktarlarda doğrudan olarak ilave edildi ve QCM sensöründe meydana gelen frekans değişimleri bilgisayar yazılımıyla takip edilerek kaydedildi. QCM sensörü ile KUOB'ler arasında meydana gelen etkileşim sonucunda frekans değerlerinde bir azalma meydana geldi. Bu azalma, kuartz kristal çiplerinin yüzeyinde KUOB'lerin algılanmasıyla meydana gelen kütle artışından kaynaklanmaktadır. Sauerbrey denkleminde yararlanılarak, frekans değişimleri kütle değişimine dönüştürüldü. Böylece QCM yüzeyinde meydana gelen adsorpsiyon ve KUOB'lerin algılama miktarları hesaplandı. KUOB'lerin algılanmasından sonra tekrar sistemden yüksek saflıkta azot geçirilerek adsorpsiyondan sonra desorpsiyon sağlandı. Böylece, openQCM gaz sensör sisteminde birçok çalışma ardı ardına yapılabilir.

KUOB'lerin algılama çalışmaları sonucunda QCM sisteminin çalışma prensibi olan Sauerbrey denklemini kullanılarak kaplama yüzeyine tutunan KUOB'lerin miktarları hesaplandı. Denklem içerisinde bulunan kütleli adsorpsiyon verileri (Δm) de hesaplanarak stokiyometrik oran (SO), adsorpsiyon izotermi, algılama sınırı (LOD) ve Scatchard bağlanma katsayısı parametreleri hesaplandı.

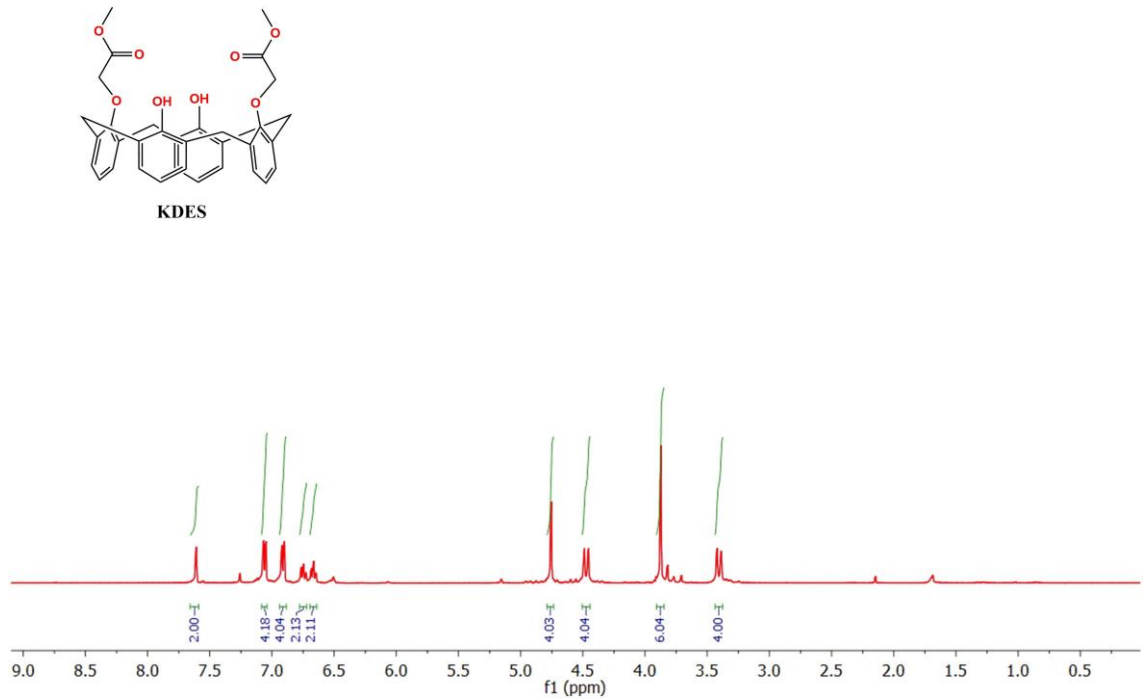


Şekil 3.9. KUOB'lerin algılama çalışmalarında kullanılan openQCM sisteminin şematik gösterimi

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Amit Fonksiyonlu Kaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

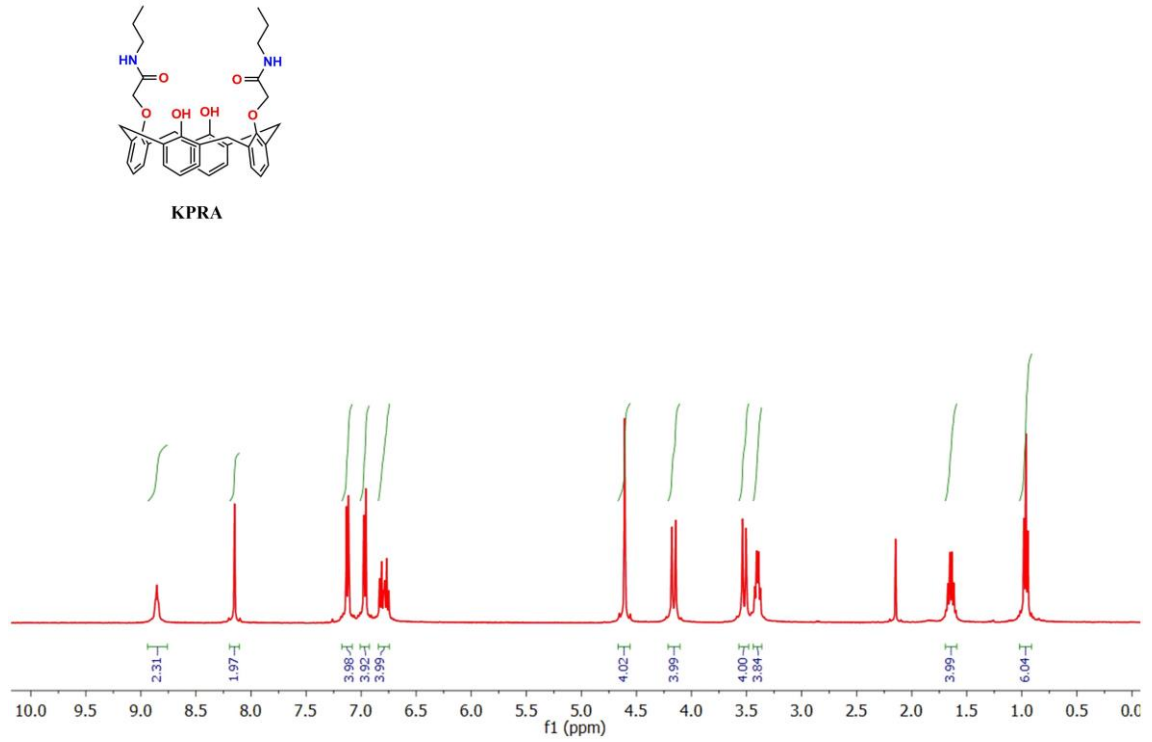
Kaliksarenler, üç boyutlu yapısı, farklı fonksiyonel gruplar ile fonksiyonlandırılarak farklı özellikler kazanmasından dolayı, iyonik ve nötral bileşikler ile kompleks yapabilme yeteneğine sahip bileşiklerdir. Bu çalışmada da, farklı amit grupları taşıyan kaliks[4]aren türevleri sentezlendi ve yapılarının karakterizasyonu ¹H-NMR spektroskopisi ve FT-IR spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirildi. Daha sonra bu amit grupları taşıyan kaliks[4]aren türevlerinin QCM kristali yüzeyine kaplama işlemi gerçekleştirildi. Böylece hazırlanan yeni QCM sensörlerin farklı KUOB'ler (TKM, DKM, KTK, EDK, 1,1-DKE, TKE, PKE, 1,2-DKB) için algılama çalışmaları gerçekleştirildi.



Şekil 4.1. Kaliks[4]aren ester türevi **KDES**'in ¹H-NMR spektrogramu

KUOB'lere karşı algılama çalışmalarında kullanılacak olan farklı amit grupları içeren kaliks[4]aren türevlerinin sentez şeması Şekil 3.1'de verildi. Sentezler literatürdeki sentez yöntemlerine göre gerçekleştirildi. İlk olarak bazik ortamda *p-ter-*

bütilfenol ile formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen temel *p-ter*-bütilkaliks[4]aren **1** bileşiği literatüre göre elde edildi (Gutsche ve Iqbal, 2003). Elde edilen temel bileşiğin $AlCl_3$ ve fenol varlığında kuru toluen ortamındaki dealkilasyon reaksiyonu sonucunda üst kısımda bulunan *ter*-bütil gruplarının giderilmesi sonucunda kaliks[4]aren **K4** türevi elde edildi (Tabakcı, 2006). Dealkilasyon sonucunda elde edilen kaliks[4]aren **K4** türevinin alt kısmındaki fenolik hidroksi gruplarından metil bromoasetat ile reaksiyonu sonucunda ester grubu içeren kaliks[4]aren **KDES** türevi elde edildi (Collins ve ark, 1991) ve 1H -NMR spektrumu Şekil 4.1’de verildi.

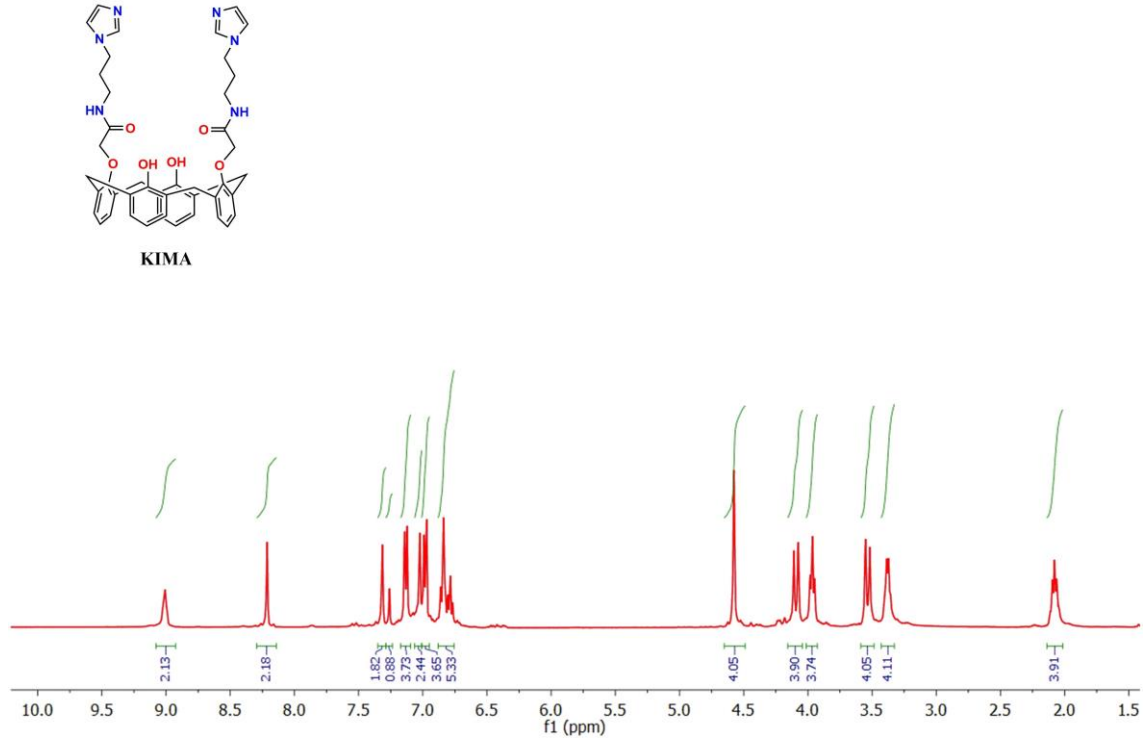


Şekil 4.2. Kaliks[4]aren amit türevi **Kpra**’nın 1H -NMR spektrumu

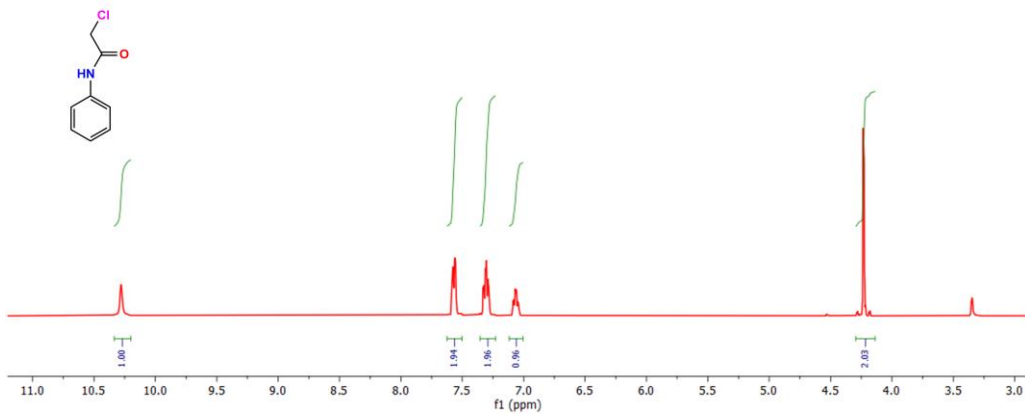
Kaliks[4]aren ester türevi **KDES**’in ester grubunun $O-CH_3$ protonlarına ait pikin 3,87 ppm’de 6H şiddetinde ve OCH_2 protonlarına ait pikin de 4,76 ppm’de 4H şiddetinde olması yapıyı doğrulamıştır. Elde edilen ester grubu içeren kaliks[4]aren **KDES** türevinin propilamin ve 1-(3-aminopropil)imidazol grupları ile reaksiyonu sonucunda amit grubu içeren kaliks[4]aren **Kpra** ve **KİMA** türevleri literatürdeki metotlar adapte edilerek elde edildi (Şenkul, 2020;Durmaz ve ark, 2007) ve 1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.2 ve 4.3’te verildi. Alkil grubu içeren amit türevi

kaliks[4]aren **KPRA** için ester grubuna ait 3,87 ppm'deki pikin kaybolmasından sonra 8,86 ppm'deki amit pikinin ortaya çıkmasıyla yapı doğrulandı.

İmidazol grubu içeren amit türevi kaliks[4]aren **KİMA**'nın yapısı ester grubuna ait 3,87 ppm'deki pikin kaybolması ve 9,01 ppm'de amit pikinin ortaya çıkmasıyla doğrulandı.



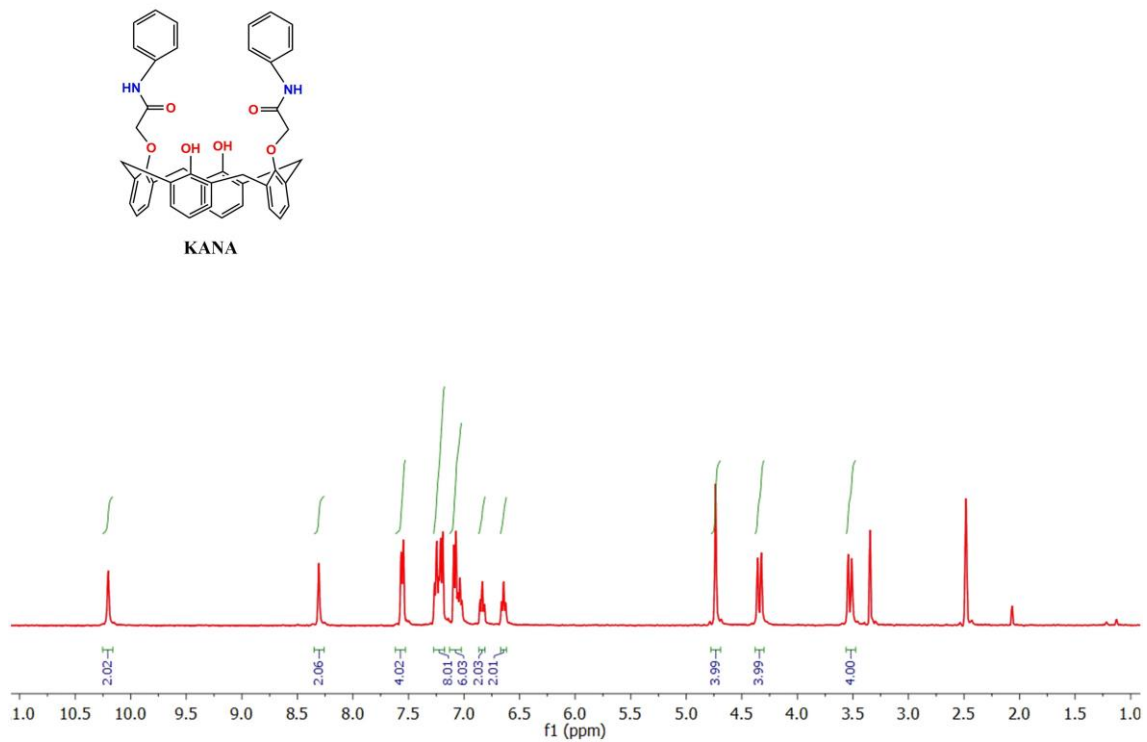
Şekil 4.3. Kaliks[4]aren amit türevi **KİMA**'nın ¹H-NMR spektrumu



Şekil 4.4. 2-kloro-N-fenilasetaminin ¹H-NMR spektrumu

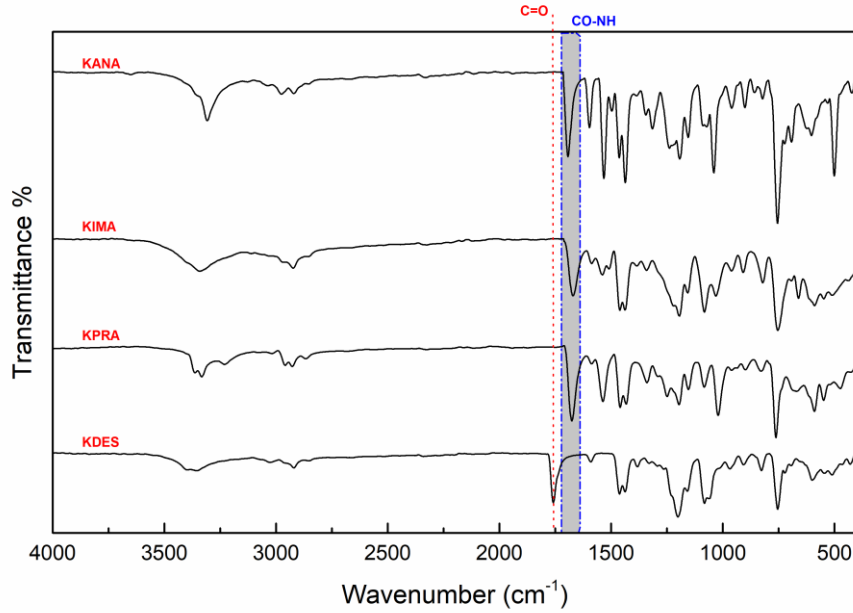
Aromatik yapının algılamadaki etkisini görmek için fenilasetamido grubu içeren kaliks[4]aren türevi **KANA** sentezlendi. Bu amaçla öncelikle anilin ile kloroasetilklorür reaksiyonu sonucunda 2-kloro-N-fenilasetamit yapısı literatüre göre sentezlendi (Liu ve ark, 2016) ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.4'te verildi.

Elde edilen 2-kloro-N-fenilasetamit ile kaliks[4]aren **K4** türevinin reaksiyonu sonucunda fenilasetamido grubu içeren kaliks[4]aren amit türevi **KANA** literatüre göre sentezlendi (Alekseeva ve ark, 2013) ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.5'te verildi. $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde amit NH pikinin 10,20 ppm'de ortaya çıkmasıyla yapı doğrulandı.



Şekil 4.5. Kaliks[4]aren amit türevi **KANA**'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Amit gruplarının karakterizasyonunda ayrıca FT-IR spektroskopisi de kullanıldı ve elde edilen spektrumlar Şekil 4.6'da verildi. Ester grubu içeren kaliks[4]aren **KDES** türevi için ester karbonil grubu ($\text{O}=\text{C}$) 1758 cm^{-1} de şiddetli bir pik vermektedir. Farklı amit grubu içeren kaliks[4]aren **KPRA**, **KİMA** ve **KANA** türevlerinin FT-IR spektrumunda var olan amit karbonil grubuna ait (OC-NH) sırasıyla 1675 cm^{-1} , 1670 cm^{-1} ve 1692 cm^{-1} deki piklerin ortaya çıkması ve ester gruplarına ait piklerin kaybolması amit türevlerinin yapılarını doğruladı.



Şekil 4.6. Ester ve amit grubu içeren kaliks[4]aren türevlerinin FT-IR spektrumu

4.2. KUOB Algılama Çalışmaları

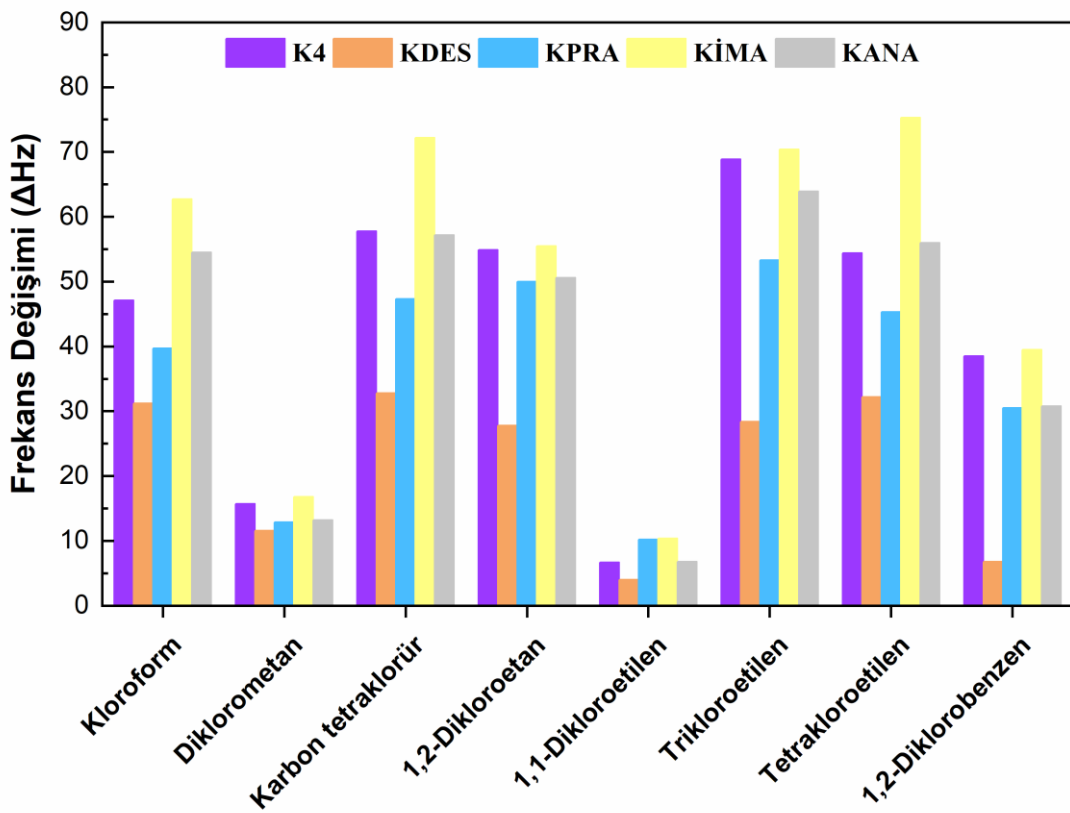
Algılayıcı özelliğe sahip maddeler ile kaplı olan QCM kuartz kristalleri yüzeyinde, KUOB'lere karşı algılama özelliklerinin araştırılmasında kullanılan QCM sisteminin çalışma prensibi, yüzeydeki algılayıcı malzeme ve analit etkileşimi sonucu kütle artışının gerçekleşmesi Sauerbrey eşitliğiyle frekans değişimlerinin hesaplanmasına dayanmaktadır (Özçelik, 2017).

Bu tez çalışmasında sentezlenmiş olan temel *p-ter*-bütilkaliks[4]aren, **K4**, **KDES** ve farklı kaliks[4]aren amit türevleri **KPRA**, **KİMA**, **KANA** QCM gaz sensör kuartz kristalleri üzerine kapanarak elde edilen QCM sensörlerinin farklı KUOB'lere karşı algılama özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla, KUOB'ler olarak TKM, DKM, KTK, EDK, 1,1-DKE, TKE, PKE ve 1,2-DKB maddeleri 500 μ L olarak kullanıldı.

QCM gaz sensörleri ile yapılan çalışmada bazı KUOB'lere karşı yapılan tüm algılama çalışmalarının sonuçları aşağıda ayrıntılı bir şekilde verilmiştir.

Gaz ortamında yapılan KUOB'lerin algılama özelliklerinin incelenmesi amacıyla kaliks[4]aren **K4**, **KDES**, **KPRA**, **KİMA**, **KANA** türevleri çözeltide bekletme yöntemi ile kaplanarak yeni QCM gaz sensörleri hazırlandı. Hazırlanmış olan QCM gaz sensörlerinin kaplama kalınlıkları (frekans değişimi) sırasıyla 1253,8 Hz, 1281,7 Hz,

1240,7 Hz, 1256,2 Hz, 1238,4 Hz olarak ölçüldü ve kaydedildi. Analit buharına maruz bırakılan QCM gaz sensörlerinin bazı KUOB türlerine karşı yapılan algılama çalışmasında elde edilen frekans değişimi sonuçları Şekil 4.7’de verildi. Sonuçlar incelendiğinde ise tüm KUOB türlerine karşı makul oranlarda frekans değişimlerinin olduğu gözlemlendi. Buna göre TKE, PKE, KTK ve **EDK** analitlerinin diğer tüm analitlere göre daha yüksek algılama değerlerine sahip olduğu görüldü. Ayrıca, kaliks[4]aren türevleri karşılaştırıldığında ise en iyi algılama (frekans değişimi) gösteren türevin **KİMA**, olduğu belirlendi.



Şekil 4.7. Farklı kaliks[4]aren amit türevleri kaplı QCM gaz sensörlerin frekans değişimlerinin karşılaştırılması

KUOB türlerine karşı yapılan algılama çalışmalarına ait frekans değişimleri (Δ Hz) Çizelge 4.1’de toplu olarak verilmiştir. Bu frekans değişim sonuçlarına bakıldığında, amit grubu taşıyan kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün tüm KUOB’ler için diğer sensörlere nazaran en iyi algılama (frekans değişimi) değerine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.7).

Çizelge 4.1. Farklı kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM gaz sensörlerin KUOB'lere karşı frekans değişim (Δ Hz) değerleri

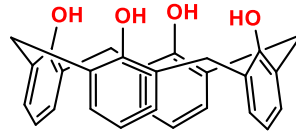
KUOB'ler	QCM Sensörler				
	K4	KDES	KPRA	KİMA	KANA
	1253,8 Hz	1281,7 Hz	1240,7 Hz	1256,2 Hz	1238,4 Hz
Triklorometan	47,1	31,2	39,7	62,7	54,5
Diklorometan	15,7	11,6	12,9	16,8	13,2
Karbon Tetraklorür	57,8	32,8	47,3	72,2	57,2
Etilen Diklorür	54,9	27,8	50	55,5	50,6
1,1-Dikloroetilen	6,7	4	10,2	10,4	6,8
Trikloroetilen	68,9	28,4	53,3	70,4	63,9
Perkloroetilen	54,4	32,2	45,3	75,3	56
1,1-Diklorobenzen	38,5	6,8	30,5	39,5	30,8

KİMA türevi ile kaplı olan QCM gaz sensörü, frekans değişim verilerine göre en iyi algılamaya sahip olan algılayıcı türevidir. Fakat en doğru sonuca ulaşmak için sensör ve analit arasındaki etkileşimi kullanılan kaliks[4]aren türevi ile kullanılan analite özgü değerlendirmeyi doğrulayan stokiyometrik oran (SO) verilerinin hesaplanması gerekmektedir. Stokiyometrik oran (SO), bir mol algılama yapan molekülün kaç mol analit ile etkileştiğini ifade eden değerdir (Denklem 4.1).

$$SO = \frac{n_{\text{Analit}}}{n_{\text{Algılayıcı Madde}}} \quad (\text{Denklem 4.1})$$

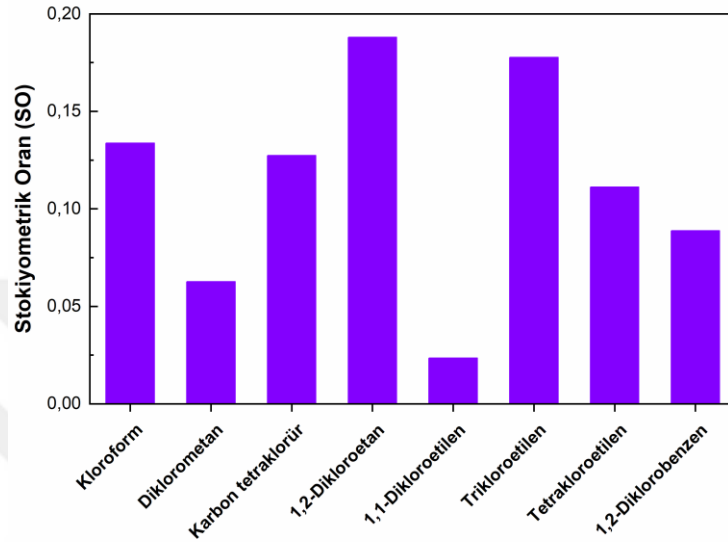
4.2.1. Kaliks[4]aren K4 türevi ile kaplı QCM sensörün KUOB türlerine karşı algılama çalışması

Gaz ortamında yapılan KUOB'lerin algılama özelliklerinin incelenmesi hedeflenerek kaliks[4]aren K4 türevi ile kaplanan bir QCM gaz sensörü hazırlandı. Analit buharına maruz bırakılan QCM gaz sensör kuartz kristalinin bazı KUOB türlerine karşı yapılan algılama çalışmasında elde edilen SO sonuçları Şekil 4.9'da verilmiştir. Sonuçlar incelendiğinde ise tüm KUOB türlerine karşı yüksek frekans değişimlerinin olduğu gözlenmiş, EDK (0,188) ve TKE (0,178) analitlerinin diğer tüm analitlere göre daha yüksek stokiyometrik orana sahip olduğu görülmüştür.



K4

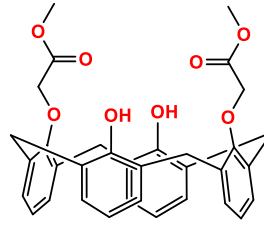
Şekil 4.8. Kaliks[4]aren K4 türevinin gösterimi



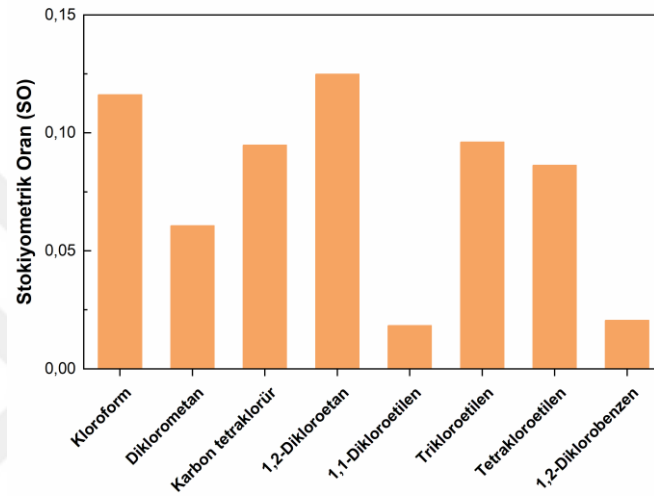
Şekil 4.9. Kaliks[4]aren K4 türevi ile kaplı QCM gaz sensörün KUOB'lere karşı stokiyometrik oranlarının karşılaştırılması

4.2.2. Kaliks[4]aren KDES türevi ile kaplı QCM sensörün KUOB türlerine karşı algılama çalışması

Gaz ortamında yapılan KUOB'lerin algılama özelliklerinin incelenmesi amaçlanarak kaliks[4]aren KDES türevi ile kaplanmış QCM gaz sensörü hazırlandı. Analit buharına maruz bırakılan QCM gaz sensör kuartz kristalinin bazı KUOB türlerine karşı yapılan algılama çalışmasında elde edilen SO sonuçları Şekil 4.11'de verilmiştir. Bu sonuçlara bakıldığında, kaliks[4]aren KDES türevinin K4 türevine göre tüm KUOB türlerine karşı daha düşük frekans değişimlerinin olduğu gözlenmiştir. Ek olarak, KDES türevi tek başına incelendiğinde ise TKM (0,116) ve EDK (0,125) analitlerinin diğer tüm analitlere göre daha yüksek stokiyometrik orana sahip olduğu görülmüştür.

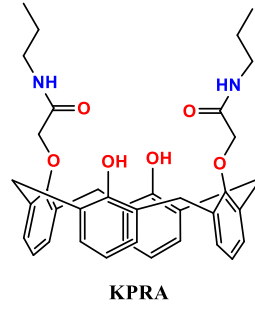


KDES

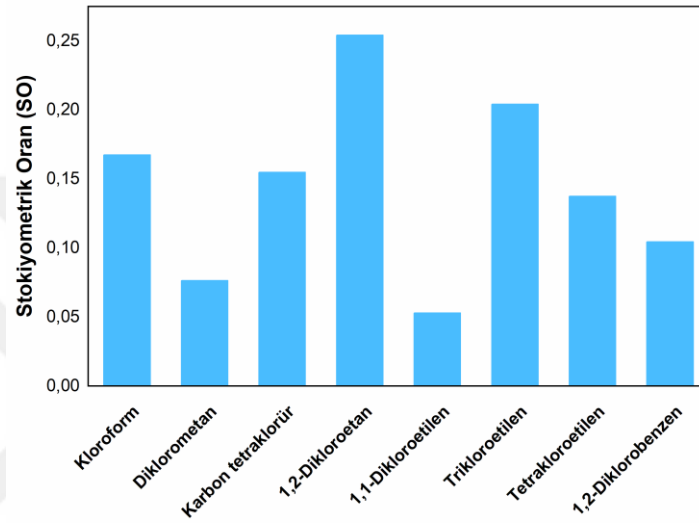
Şekil 4.10. Kaliks[4]aren **KDES** türevinin gösterimiŞekil 4.11. Kaliks[4]aren **KDES** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün KUOB'lere karşı stokiyometrik oranların karşılaştırılması

4.2.3. Kaliks[4]aren **KPRA** türevi ile kaplı QCM sensörün KUOB türlerine karşı algılama çalışması

Gaz ortamında yapılan KUOB'lerin algılama özelliklerinin incelenmesi amaçlanarak kaliks[4]aren **KPRA** türevi ile kaplanmış bir QCM gaz sensörü hazırlandı. Analit buharına maruz bırakılan QCM gaz sensör kuartz kristalinin bazı klorlu uçucu organik bileşik türlerine karşı yapılan algılama çalışmasında elde edilen sonuçlar Şekil 4.13'te verilmiştir. Buna göre kuartz kristal yüzeyine kaliks[4]aren **KPRA** türevinin kapanmasıyla elde edilen QCM gaz sensörü ile bir önceki kaliks[4]aren **KDES** türeviyle kaplı QCM gaz sensörleri karşılaştırıldığında kaliks[4]aren **KPRA** türevinin daha yüksek frekans değişimlerinin olduğu gözlenmiştir. Kaliks[4]aren **KPRA** türevi tek olarak incelendiğinde ise en iyi stokiyometrik oranın **EDK** (0,254) analitine karşı göstermiştir.



Şekil 4.12. Kaliks[4]aren **Kpra** türevinin gösterimi

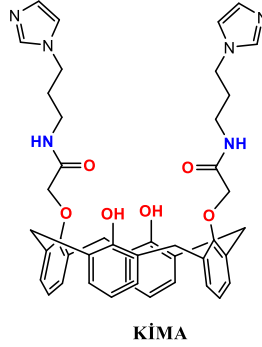


Şekil 4.13. Kaliks[4]aren **Kpra** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün KUOB'lere karşı stokiyometrik oranın karşılaştırılması

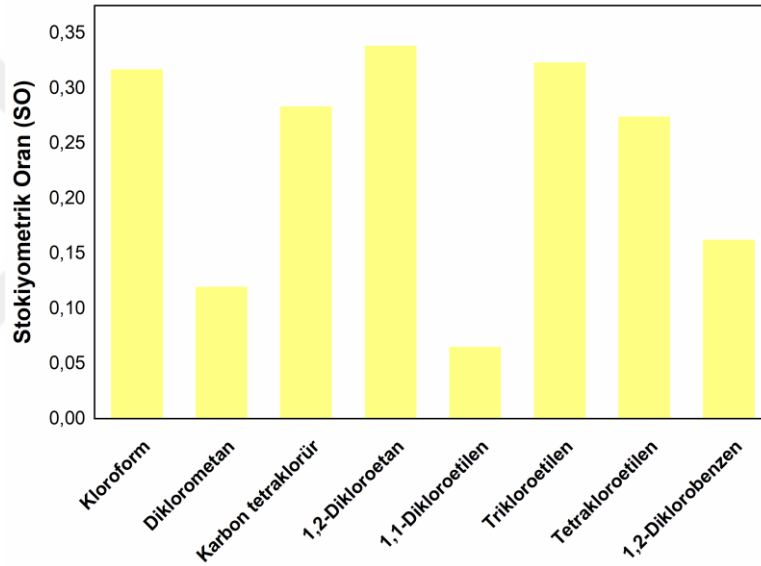
4.2.4. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM sensörün KUOB türlerine karşı algılama çalışması

Gaz ortamında yapılan KUOB'lerin algılama özelliklerinin incelenmesi amaçlanarak kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplanan bir QCM gaz sensörü hazırlandı. Analit buharına maruz bırakılan QCM gaz sensör kuartz kristalinin bazı KUOB türlerine karşı yapılan algılama çalışmasında elde edilen sonuçlar Şekil 4.15'te verilmiştir. Buna göre sonuçlar incelendiğinde, kuartz kristal yüzeyine kaliks[4]aren **KİMA** türevinin kapanmasıyla elde edilen QCM gaz sensörü ile bir önceki kaliks[4]aren **Kpra** türeviyle kaplı QCM gaz sensörleri karşılaştırıldığında kaliks[4]aren **KİMA** türevinin kayda değer bir farkla daha yüksek frekans değişimlerinin olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, kaliks[4]aren **KİMA** türevi tek başına

değerlendirildiğinde ise en iyi stokiyometrik oranı **EDK** (0,338), **TKE** (0,323) ve **TKM** (0,317) analitlerine karşı göstermiştir.



Şekil 4.14. Kaliks[4]aren **KİMA** türevinin gösterimi

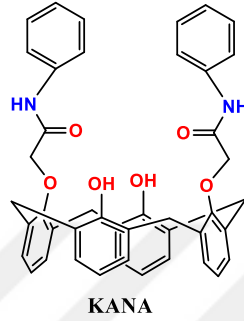


Şekil 4.15. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün KUOB'lere karşı stokiyometrik oranların karşılaştırılması

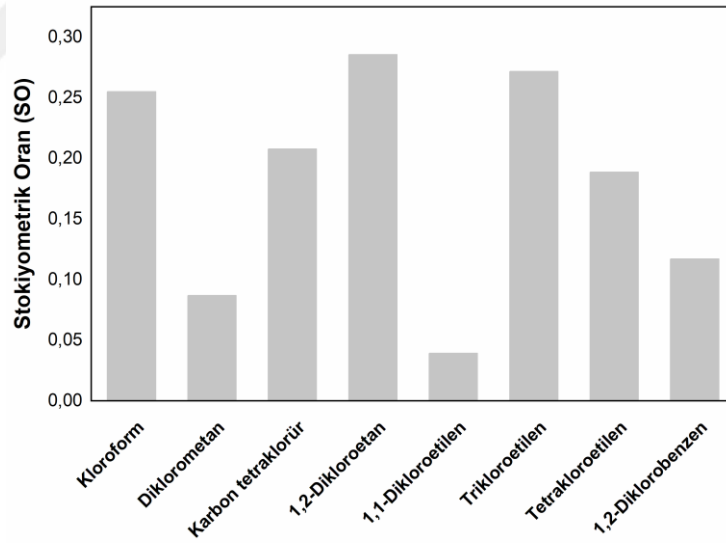
4.2.5. Kaliks[4]aren **KANA** türevi ile kaplı QCM sensörün KUOB türlerine karşı algılama çalışması

Gaz ortamında yapılan KUOB'lerin algılama özelliklerinin incelenmesi hedeflenerek kaliks[4]aren **KANA** türevi ile kaplanan bir QCM gaz sensörü hazırlandı. Analit buharına maruz bırakılan QCM gaz sensör kuartz kristalinin KUOB türlerine karşı yapılan algılama çalışmasında elde edilen sonuçlar Şekil 4.17'de verilmiştir.

Sonuçlar incelendiğinde, kuartz kristal yüzeyine kaliks[4]aren **KANA** türevinin kapanmasıyla elde edilen QCM gaz sensörü ile bir önceki kaliks[4]aren **KİMA** türeviyle kaplı QCM gaz sensörleri karşılaştırıldığında kaliks[4]aren **KANA** türevinin **KİMA** türevine kıyasla daha düşük stokiyometrik oranları olduğu gözlenmiştir. Ayrıca, kaliks[4]aren **KANA** türevi tek başına değerlendirildiğinde ise en iyi stokiyometrik oranı **EDK** (0,286), **TKE** (0,272) ve **TKM** (0,255) analitlerine karşı göstermiştir.



Şekil 4.16. Kaliks[4]aren **KANA** türevinin gösterimi



Şekil 4.17. Kaliks[4]aren **KANA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün KUOB'lere karşı stokiyometrik oranların karşılaştırılması

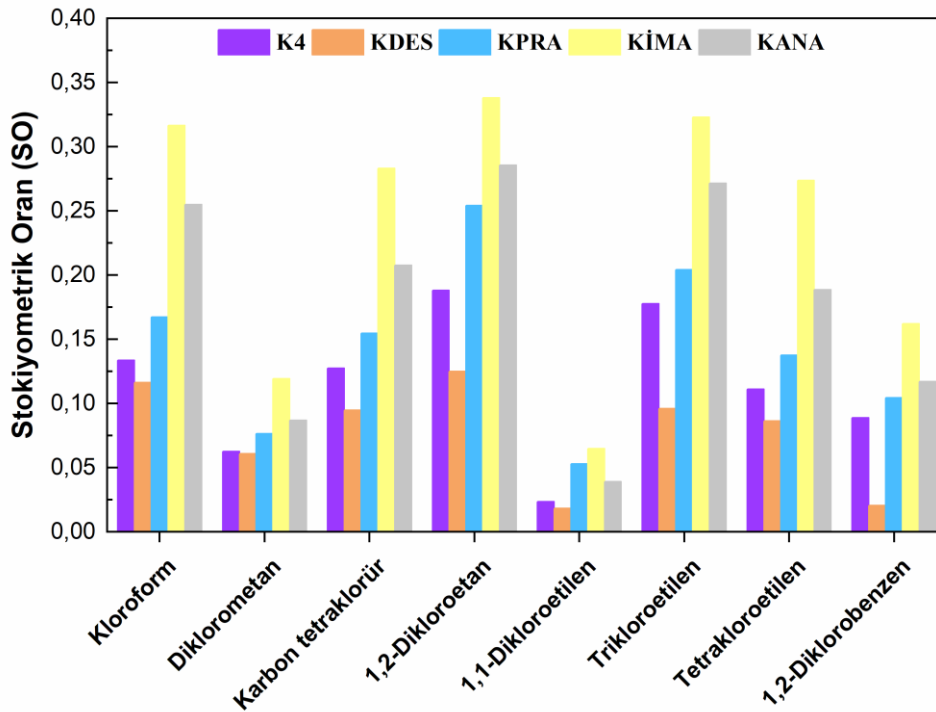
4.3. Algılama Mekanizmasının Açıklanması

Hesaplanan stokiyometrik oran verileri Çizelge 4.2'de yer almaktadır. Tüm kaliks[4]aren türevleri için SO'lar hesaplandı ve grafikler oluşturuldu. Stokiyometrik

oranlara bakıldığında **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörünün tüm KUOB'ler için en etkili sensör olduğu net bir şekilde görülmektedir.

Çizelge 4.2. Kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM gaz sensörlerin farklı KUOB'lere karşı SO değerleri

KUOB'ler	QCM Sensörler				
	K4	KDES	KPRA	KİMA	KANA
	1253,8 Hz	1281,7 Hz	1240,7 Hz	1256,2 Hz	1238,4 Hz
Triklorometan	0,134	0,116	0,167	0,317	0,255
Diklorometan	0,063	0,061	0,076	0,119	0,087
Karbon Tetraklorür	0,127	0,095	0,155	0,283	0,208
Etilen Diklorür	0,188	0,125	0,254	0,338	0,286
1,1-Dikloroetilen	0,023	0,018	0,053	0,065	0,039
Trikloroetilen	0,178	0,096	0,204	0,323	0,272
Perkloroetilen	0,111	0,086	0,137	0,274	0,189
1,1-Diklorobenzen	0,089	0,021	0,104	0,162	0,117



Şekil 4.18. Amit grubu içeren kaliks[4]aren türevleri kaplı QCM gaz sensörlerin farklı KUOB'lere karşı SO değerlerinin karşılaştırılması

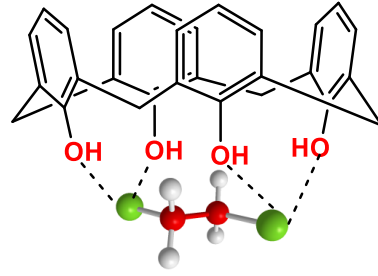
Tüm stokiyometrik oran sonuçları incelendiğinde, yapısal olarak daha küçük bir molekül olan **K4** molekülü düzenli dağılım olmamasına rağmen hidroksi gruplarının fazlalığı ve aromatik boşluğun bulunması nedeniyle hidrojen bağı ve elektrostatik etkileşimlere açık olduğu görüldü. Ester grubu bağlanmış **KDES** türevidir, yapının büyümesi nedeniyle düzenli dağılımı gerçekleşmemiş, etkileşim yapabilecek bölgelerin kapanması ya da azalması ile algılamanın da azaldığı görülmektedir.

Propil amin ile amit yapısı elde edilerek hazırlanan **KPRA** yapısı ile kaplanmış QCM gaz sensöründe, amit yapısında bulunan NH gruplarının devreye girmesiyle yapıda etkileşim yapabilen grupların artması ile algılama özellikleri stokiyometrik oran açısından **K4** ve **KDES** türevinden daha iyi olduğu görüldü. Fakat frekans değişimi açısından alkil gruplarının etkisiz olmasından kaynaklı olarak düşük frekans değişimi verdiği görülmektedir.

Fenilasetamid yapısı ile reaksiyon sonucunda elde edilen **KANA** yapısı ile kaplı QCM gaz sensörü ile **K4**, **KDES** ve **KPRA** türevleri karşılaştırıldığında, **K4** ve **KDES** türevlerine karşılık olarak amit NH grubunun yapıya eklenmesiyle birlikte daha iyi etkileşim yapan gruplar sayesinde de stokiyometrik oran açısından daha yüksek sonuçlar elde edildi. Frekans değişimi açısından inceleyecek olursak, yapıya katılan aromatik halkanın algılaması ve etkileşimi bazı analitler için atarken bazı analitler için azalmıştır. 1-3aminopropil imidazol yapısı kullanılarak elde edilen **KİMA** türevidir amit NH grubunu bulundurmasının yanı sıra imidazol halkası içererek iki azot grubunun daha etkileşime katılması sağlandı. SO ve frekans değişimi açısından incelendiğinde, en iyi algılama sağlayan algılayıcı türev olduğu belirlendi.

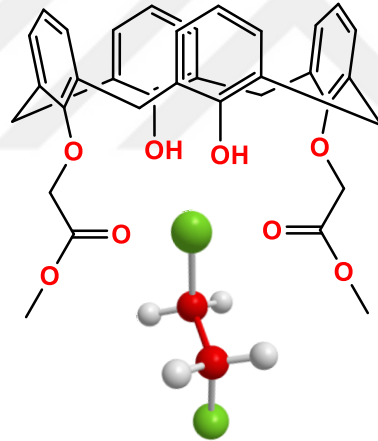
Tüm moleküller göz önüne alındığında KUOB algılanması için önemli olan grupların amit NH ve yapıda ortaklaşmamış elektron çifti bulunduran azot gruplarının temel algılama mekanizmasında önemli rol oynadığı düşünülmektedir. Şekil 4.18'de görülen SO değerlerine bakılarak, en iyi stokiyometrik orana sahip **EDK** yapısı ile tüm kaliks[4]aren yapılarına karşı muhtemel algılama mekanizmaları açıklandı.

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi **K4** yapısı ile ilgili olarak yapıda yalnızca aromatik boşluk ve hidroksi grupları bulunmaktadır. **K4** yapısının **EDK** ile etkileşimi sonucunda stokiyometrik oran 0,188 olarak hesaplandı.



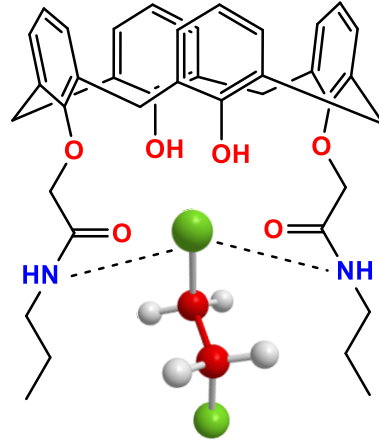
Şekil 4.19. Kaliks[4]aren **K4** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün **EDK** ile olan muhtemel etkileşim mekanizması

K4 türevine ester grubunun eklenmesi ile oluşan **KDES** türevinde azalan miktarda hidroksil grubu ve aromatik boşluk olmasının yanında yapıya yeni karbonil ve metoksi grubu eklendi. Bu grupların eklenmesinin ardından **KDES** türevi ile **EDK** analitin etkileşimi sonrasında stokiyometrik oran 0,125 olarak hesaplandı. Hidroksil sayısının azalması, karbonil ve OCH_3 gruplarının olması etkileşimi zayıflatmıştır. Şekil 4.20’de **KDES** türevi ile **EDK** etkileşim mekanizması gösterilmiştir.



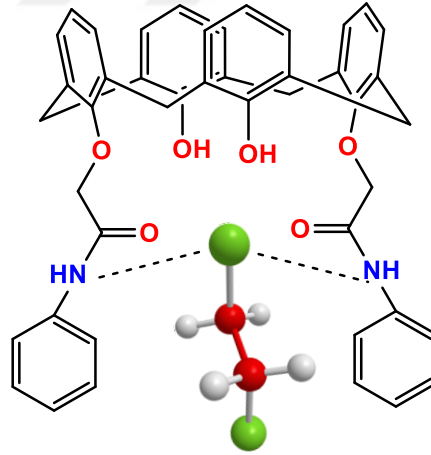
Şekil 4.20. Kaliks[4]aren **KDES** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün **EDK** ile olan muhtemel etkileşim mekanizması

Propilamin ile etkileşimi sonucunda elde edilen **KPRA** türevinden **KDES** yapısındaki OCH_3 grubunun giderilip amit NH grubunun gelmesi ile etkileşim mekanizması değişmiştir. Şekil 4.21’de görüldüğü gibi **KPRA** türevinin **EDK** ile etkileşimi sonucu stokiyometrik oran 0,254 olarak hesaplandı. Daha önceki iki grup ile karşılaştırıldığında amit NH grubunun algılamada önemli rol oynadığı belirlendi.



Şekil 4.21. Kaliks[4]aren **KPRA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün **EDK** ile olan muhtemel etkileşim mekanizması

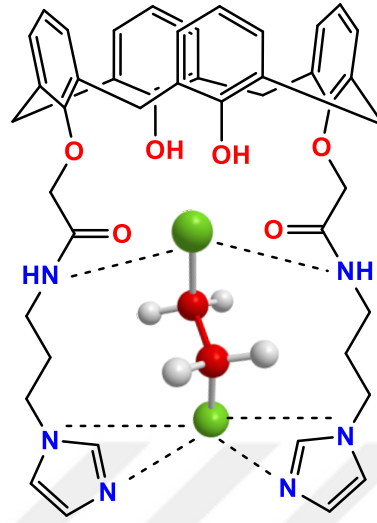
Fenilasetamit yapısı ile etkileştirilerek oluşan **KANA** yapısında, **KPRA** yapısına ek olarak iki aromatik halka yapıya dahil oldu. Bu yapının **EDK**'ya karşı stokiyometrik oran değeri 0,286 olarak hesaplandı. Burada iki amit grubunun etkisi olmasının yanı sıra aromatik halkada π elektronlarının da etkileşime katkı sağladığı düşünülmektedir. **KANA** yapısının **EDK** ile olan etkileşim mekanizması Şekil 4.22'de görülmektedir.



Şekil 4.22. Kaliks[4]aren **KANA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün **EDK** ile olan muhtemel etkileşim mekanizması

Aminopropil imidazol grubu ile reaksiyon sonucunda elde edilen **KİMA** yapısında, **KANA** yapısına nazaran imidazol halkası ile birlikte iki azot atomu bulunmaktadır. **KİMA** yapısının **EDK** ile muhtemel etkileşimi Şekil 4.23'te verildi ve stokiyometrik oranı 0,338 olarak hesaplandı. Buna göre **KİMA** türevi diğer tüm türevler ile karşılaştırıldığında amit grubunun etkili olmasının yanı sıra yapıdaki imidazol π

elektronları ve azot atomlarının ortaklaşmamış elektronlarının katkısı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.23. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörünün **EDK** ile olan muhtemel etkileşim mekanizması

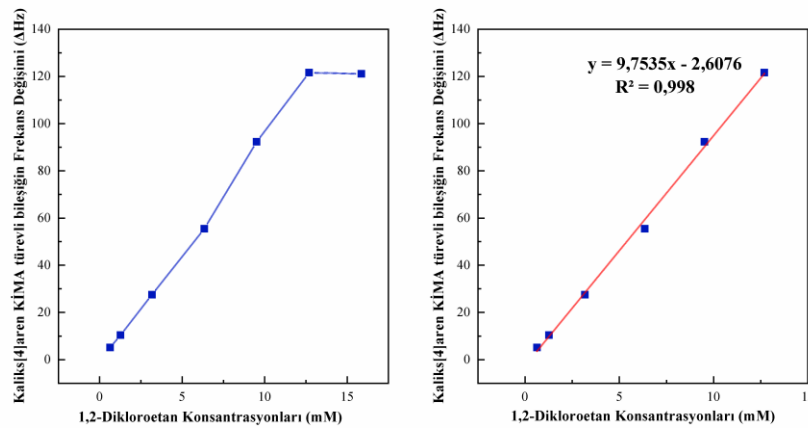
4.4. Kaliks[4]aren **KİMA** Türevi Kaplı QCM Gaz Sensörün Parametre Çalışmaları

Yapılan algılama çalışmalarının sonucunda tüm KUOB'ler ile birlikte tüm gaz sensörler değerlendirildiğinde SO değerlere göre en etkili QCM gaz sensörün **EDK** analitine karşı amit grubu taşıyan kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörü olduğu ortaya konuldu. Bundan dolayı bir sonraki aşamada, **EDK** analiti için amit grubu içeren kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörü ile farklı konsantrasyonlar kullanılarak algılama çalışmaları gerçekleştirildi ve en düşük algılama limiti (LOD), adsorpsiyon izotermeleri, bağlanma sabiti, tekrarlanabilirlik ve dayanıklılık gibi gaz sensörler için önemli parametreler incelendi.

4.4.1. Konsantrasyon çalışması ve en düşük algılama limiti (LOD)

Amit grubu içeren kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün **EDK** analiti ile yapılan konsantrasyon çalışmasında sırasıyla 50-1250 μL 'lik miktarlarda analit kullanıldı. Farklı konsantrasyonlardaki **EDK** analitine karşı kaliks[4]aren **KİMA** ile kaplı QCM gaz sensörün algılama sonuçları Şekil 4.24A'da verildi. Farklı

konsantrasyonlarda yapılan çalışmanın sonucunda elde edilen doğrusallığı göstermek amacıyla regresyon grafiği konsantrasyon grafiğinin lineer kısmı alınarak çizildi ve **EDK** için Şekil 4.24B’de verildi. Konsantrasyon grafiği incelendiğinde kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün 1000 µL’lik analit miktarından sonra aynı frekans değişim değerini verdiği görüldü.



Şekil 4.24. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün **EDK** için algılama çalışmasının farklı konsantrasyonlar için A) frekans değerleri ve B) regresyon grafiği

Gaz ortamındaki **EDK**'nın kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörünün farklı konsantrasyonlardaki algılama çalışması sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.3'te özet şeklinde verilmiştir. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörünün **EDK** için konsantrasyon çalışması sonucunda elde edilen regresyon grafiği denklemi $y=9,7535x-2,6076$ ve R^2 değeri 0,998 olarak hesaplandı.

Hassasiyet değeri (Sensitivity, S), analitlerin farklı konsantrasyonlara karşı hazırlanmış olan sensörlerin vermiş olduğu frekans değişim verilerine göre çizilebilen konsantrasyon grafiğinin eğimi olarak tanımlanmaktadır (Temel, 2018). Yapılan çalışmadaki konsantrasyon grafiğinin eğimi incelendiğinde ise kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplanan QCM gaz sensörünün algılama özelliği **EDK** gazına karşı hassas olduğu görüldü. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplanan QCM gaz sensörün LOD değeri konsantrasyon grafiğinden yararlanılarak literatürdeki şekliyle (Denklem 4.2) hesaplandı (Long ve Winefordner, 1983, Ozcelik ve ark, 2019). Denklemdeki, konsantrasyon grafiğinin standart sapması (SD) ve konsantrasyon (m) grafiğinin eğimi şeklinde tanımlanmıştır. Bu denkleme göre hesaplanan kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplanmış QCM gaz sensörünün LOD değeri **EDK** için 1,175 mM olarak hesaplandı.

$$\text{LOD (mM)} = 3 \frac{SD}{m} \quad (\text{Denklem 4.2})$$

Çizelge 4.3. Kaliks[4]aren **KİMA** ile kaplanan QCM gaz sensörün **EDK** için LOD ve S değeri

Değer	EDK
LOD (mM)	1,175
S (Hz/mM)	9,7535

4.4.2. Adsorpsiyon izotermi ve bağlanma sabiti

QCM gaz sensörlerinde bazı KUOB türlere karşı algılama çalışmasının temeli, KUOB'lerin QCM kuartz kristali üzerine kaplanmış algılayıcı moleküllerle olan etkileşimine dayanmaktadır. QCM kuartz kristali üzerine kaplanmış algılayıcı moleküller ile KUOB'lerin etkileşimleri, QCM gaz sensörün yüzeyindeki analitlerin adsorpsiyon olduğunu ifade etmektedir. Bu sebeple, hazırlanmış olan kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün **EDK** için adsorpsiyon özellikleri incelendi ve adsorpsiyon verileri oluşturuldu. Böylece, konsantrasyon çalışmasından elde edilen veriler kullanılarak Langmuir ve Freundlich izotermi çizildi.

Langmuir izotermi; tek tabakalı, adsorpsiyon bölgeleri eşit olarak yüzeyi düzgün, analitlerin adsorpsiyon yetenekleri çevrelerindeki adsorpsiyon bölgelerinden bağımsız olarak gerçekleşir (Atkins ve de Paula, 2009).

Konsantrasyon çalışmasından elde edilen verilerin kullanılmasıyla Langmuir izotermi Denklem 4.3'ten hesaplanarak çizildi. Denklemdeki q_e (mg analit/g adsorbent), C_e (mg analit/L çözelti), q_0 (mg analit/g adsorbent) adsorpsiyon kapasitesi ve b ise Langmuir sabiti olarak ifade edilmektedir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_0} + \frac{1}{b \cdot q_0} \quad (\text{Denklem 4.3})$$

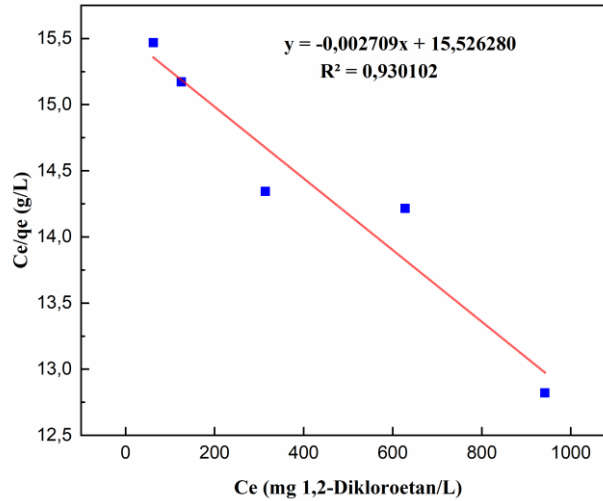
Konsantrasyon çalışmasından elde edilen veriler kullanılarak C_e/q_e değerine karşılık C_e çizildi ve q_0 grafiğin eğimi, b ise kesme noktası olarak hesaplandı. Gerçekleşen adsorpsiyonun elverişli olduğunu bulmak için R_L değeri Denklem 4.4'ten hesaplandı. Denklem 4.4'teki C_0 değeri analitin başlangıçtaki konsantrasyonudur.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{Denklem 4.4})$$

R_L değerleri için adsorpsiyon izoterminin değerlendirilmesi şu şekildedir;

- $R_L > 1$ için elverişli olmayan izoterm,
- $R_L = 1$ lineer,
- $1 > R_L > 0$ elverişli,
- $R_L = 0$ tersinmez.

Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörüne ait Langmuir izotermi **EDK** analiti için Şekil 4.25'te verilmiştir.



Şekil 4.25. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün **EDK** için Langmuir izotermi

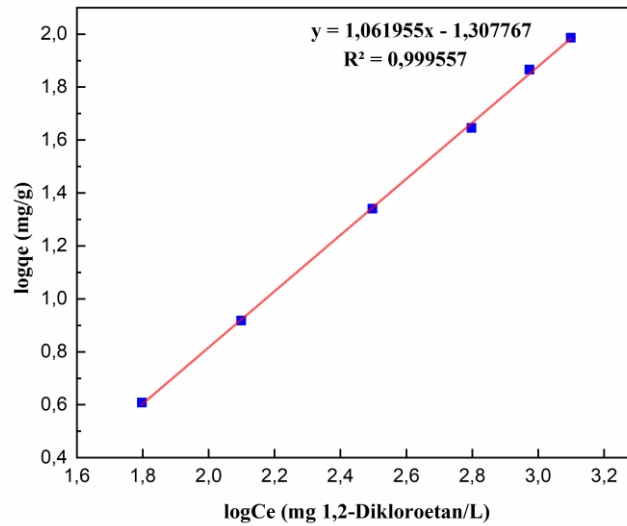
Adsorpsiyon çalışmalarından elde edilen sonuçlara göre, adsorbent yüzeyinin homojen olmaması analit moleküllerinin birbirleriyle olan etkileşimlerinden kaynaklı olarak Langmuir izoterminde sapmalar oluşabilir. Bu nedenle, adsorpsiyon çalışmasından elde edilen sonuçlar Freundlich izotermi için uyumlu olabilir. Freundlich izotermi, kullanılan analit ile çözelti konsantrasyonunun arasındaki ilişki Denklem 4.5'teki gibi ifade edilmektedir.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Denklem 4.5})$$

Denklem 4.5'teki q_e (mg analit/g adsorbent) denge durumundaki adsorplanmış analit miktarı, C_e (mg analit/L çözelti) denge durumundaki analit konsantrasyonu, K_f adsorpsiyon kapasitesi, n ise adsorpsiyon derecesi olarak ifade edilir. Denklem 4.5'in lineer hale dönüştürülmüş hali ise Denklem 4.6'da verilmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Denklem 4.6})$$

Denklem 4.6'ya göre $\log q_e$ değerine karşılık $\log C_e$ çizilerek oluşturulan grafiğin kesim noktası K_f değerini, eğimi ise $1/n$ değerini verir. Bu değerlere göre kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün Freundlich izotermi **EDK** için Şekil 4.26'da verilmiştir.



Şekil 4.26. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün **EDK** için Freundlich izotermi

Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün **EDK** analiti için yapılan Langmuir ve Freundlich izotermelerinin hesaplamaları özet şeklinde Çizelge 4.4'te verilmiştir. Langmuir izotermi için adsorpsiyon kapasitesi 369,2 mg **EDK**/g adsorbent olarak hesaplandı. Langmuir izoterminden elde edilen R_L değeri Çizelge 4.4'te gösterildiği üzere 1,280 olarak hesaplandı. Bu sonuca göre algılayıcı molekül ve analit arasında gerçekleşen adsorpsiyonun Langmuir izotermi için elverişli olmadığı, Freundlich izotermine daha uygun olduğu belirlendi.

Çizelge 4.4. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün **EDK** için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

QCM Gaz Sensör	Analit	Langmuir				Freundlich		
		q_0 (mg/g)	b (L/mmol)	R^2	R_L	K_F (mg/g)	n	R^2
KİMA	EDK	369,2	0,017	0,930	1,280	0,046	0,941	0,999

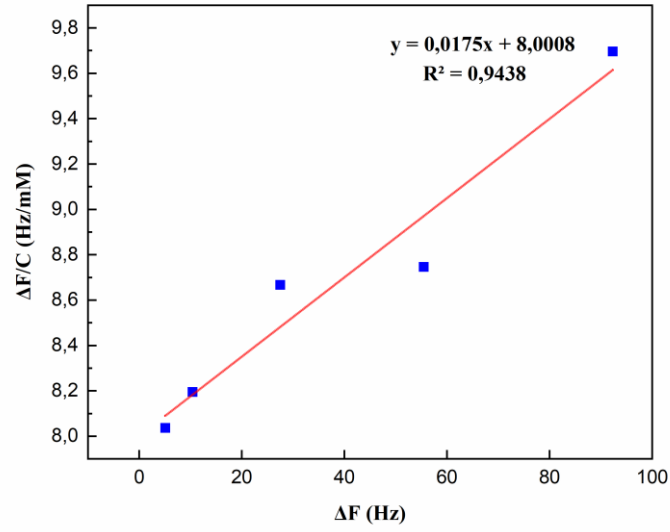
Denge durumunda olan bağlanma katsayısı hesabı için literatüre bakıldığında Scatchard denge izoterm modelinden kullanılarak kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörünün **EDK** analiti için farklı konsantrasyonlarda yapılan çalışmalardan yararlanıldı. Scatchard denge izoterm modeli Denklem 4.7’de verilmektedir (Bayramoglu ve ark, 2019).

$$\frac{\Delta F}{C} = \frac{(\Delta F_{max} - \Delta F)}{K_D} \quad (\text{Denklem 4.7})$$

Denklem 4.7’deki ΔF_{max} değeri kaliks[4]aren molekülünün doymuş hale geldiği andaki maximum frekans değişimi (ΔF), C (mM) analit konsantrasyonunu, K_D (mM) değeri ise ayrılma katsayısını ifade etmektedir. Denge bağlanma katsayısı K_A değeri, $1/K_D$ ifadesinden hesaplandı. Konsantrasyon çalışması sonuçlarından elde edilen veriler ile ΔF değerine karşılık gelen $\Delta F/C$ çizilerek oluşturulan grafik, kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörün **EDK** için Şekil 4.27’de verilmiştir. K_D değeri kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörünün **EDK** analiti için 57,20 mM ve ΔF_{max} değeri ise 457,6 Hz olarak hesaplandı. Elde edilen Scatchard denge izoterm değerleri Çizelge 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı QCM gaz sensörünün **EDK** için Scatchard denge izoterm değerleri

QCM Gaz Sensör	Analit	Scatchard			
		K_D (mmol/L)	K_A (L/mmol)	ΔF_{max} (Hz)	R^2
KİMA	EDK	57,20	0,017	457,6	0,943

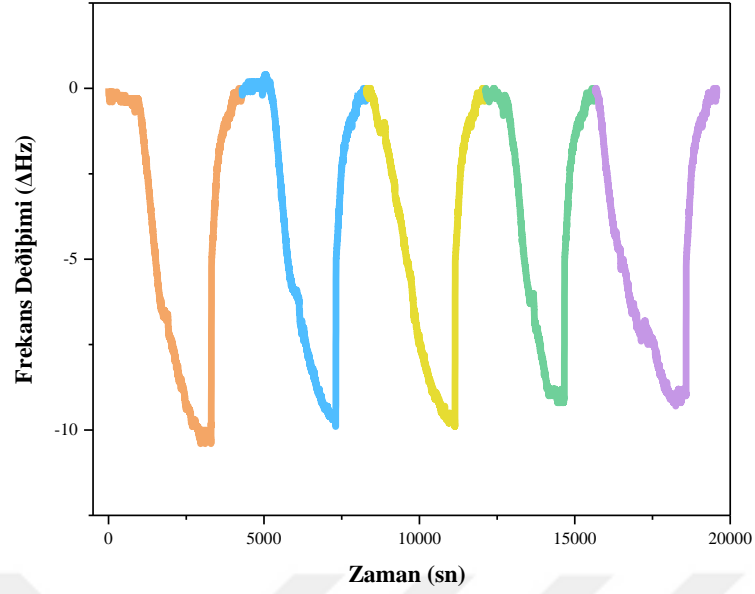


Şekil 4.27. Kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün EDK için Scatchard izotermi

4.4.3. Tekrarlanabilirlik ve dayanıklılık

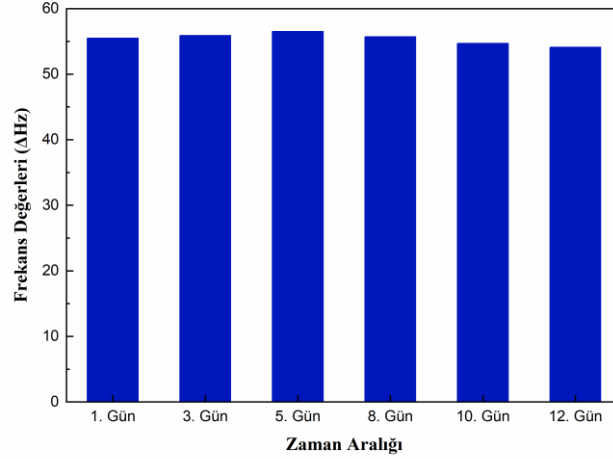
QCM sensörlerinde istenen sensörlerin tekrar tekrar kullanılması yani tekrarlanabilirlik özelliğine sahip olmasıdır. Yapılan bu tez çalışmasında, en iyi algılama özelliğine sahip kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün EDK analiti ile 100 µL miktarında tekrarlanabilirlik çalışması yapıldı.

Tez çalışmasında gerçekleştirilen tekrarlanabilirlik, QCM gaz sensör sistemine verilen analitin çalışma devam ederken art arda beş defa algılama sonucu alınarak ardından sisteme azot gazı verilerek yapıldı. Şekil 4.28'deki sonuçlarda görüldüğü üzere kaliks[4]aren KİMA türevi ile kaplı QCM gaz sensörün EDK analitine karşı yaklaşık olarak aynı sonuçları vererek KUOB türleri için tekrarlanabilirlik özelliğine sahip bir QCM gaz sensörü olduğunu kanıtladı. Aynı zamanda, bu QCM gaz sensörün adsorpsiyon olmasının ardından iyi bir desorpsiyon olduğu da görüldü.



Şekil 4.28. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplanan QCM gaz sensörün 100 μ L analit miktarında **EDK** karşı tekrarlanabilirlik çalışmasının frekans değişimleri (Δ Hz)

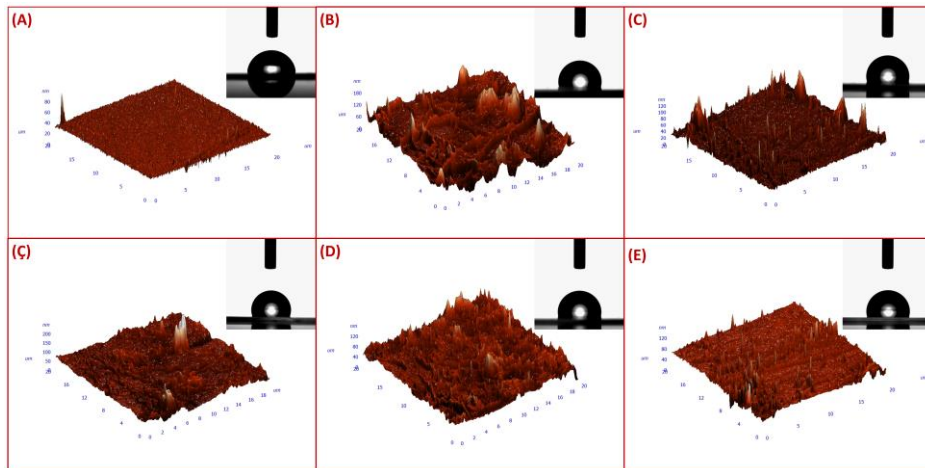
QCM sensörlerinde aranan bir diğer özellik ise sensörün belli bir süre sonra bile algılama sonuçlarında farklılık göstermemesi yani dayanıklılığıdır. Yapılan bir diğer çalışmada, en iyi algılama sonucuna veren kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı olan QCM gaz sensörün 500 μ L analit miktarında kullanılan **EDK** analitine karşı 12 günlük dayanıklılık çalışması yapıldı. Yapılan dayanıklılık çalışması, kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplı olan QCM gaz sensörün 500 μ L konsantrasyonda kullanılarak **EDK** analitinin birer gün aralıklarla sistem yeniden başlatılarak yapıldı. Şekil 4.29'daki sonuçlarda da görüldüğü üzere farklı günlerde yapılan çalışmada QCM gaz sensörün dayanıklılık özelliğine sahip olduğu belirlendi.



Şekil 4.29. Kaliks[4]aren **KİMA** türevi ile kaplanan QCM gaz sensörün 500 μ L analit miktarında **EDK** karşı dayanıklılık çalışmasının frekans değerleri (Δ Hz)

4.5. Yüzey Karakterizasyonu

Amit grubu içeren kaliks[4]aren türevleri kullanılarak çözeltide bekletme yöntemi ile hazırlanan QCM kristalleri üzerindeki ince filmlerin yüzey morfolojisini incelemek için atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscope = AFM) ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi. İnce film bulundurmayan QCM kristali ve çalışması gerçekleştirilen tüm ince filmlerin AFM ve temas açısı görüntüleri Şekil 4.30'da verildi, ortalama kalınlığı ve temas açısının değeri ise Çizelge 4.6'da verildi.



Şekil 4.30. (A) Kaplamasız QCM Kristali (0 Hz) (B) Kaliks[4]aren **K4** türevi (1253,8 Hz), (C) kaliks[4]aren **KDES** türevi (1281,7 Hz), (D) kaliks[4]aren **KPRA** türevi (1240,7 Hz), (E) kaliks[4]aren **KİMA** türevi (1256,2 Hz), (F) kaliks[4]aren **KANA** türevi (1238,4 Hz)

Şekil 4.30’da verilen görüntüler incelendiğinde çözeltilerde bekletme yöntemi ile farklı grupların ince filmlerinin oluşturulması ile farklı yüzey morfolojisinin oluştuğu, bazı birikimlerin oluştuğu bölgelerin dışında düzgün bir yüzey oluştuğu görülmektedir. Amit grubu içeren kaliks[4]aren türevleri **KPRA**, **KİMA** ve **KANA** ile hazırlanan QCM sensörlerin ortalama kalınlığı birbirilerine yakındır. Bu durumda da algılama üzerinde fonksiyonel grupların önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.

Çizelge 4.6. Kaliks[4]aren **K4**, **KDES**, **KPRA**, **KİMA** ve **KANA** türevlerinin AFM ve temas açısı değerleri

	Kaliks[4]aren Türevi	Kaplama Miktarı (Hz)	Ortalama Kalınlık (nm)	Temas Açısı (°)
A	Kaplamasız	0	32.35	84.7
B	K4	1253,8	59.43	104.5
C	KDES	1281,7	32.22	104.8
Ç	KPRA	1240,7	47.54	107.8
D	KİMA	1256,2	45.54	103.9
E	KANA	1238,4	59.14	105.2

Temas açısı derecelerine bakıldığında literatürde, temas açısı ölçüm değerlerinin 90° altında olması durumunda hidrofilik ve 90° üstünde olması durumunda da hidrofobik olduğu bilinmektedir (Yuan ve Lee, 2013, Temel, 2018). Elde edilen ölçümlerde tüm değerlerin 100° üzerinde olması ile hazırlanan tüm kristallerin hidrofilik yapıda olduğuna işaret etmektedir.

5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu tez çalışmasında, farklı fonksiyonel gruplar ile türevlendirilerek elde edilen amit grubu içeren kaliks[4]aren türevleri, gaz ortamında farklı KUOB'lere karşı algılama özelliklerinin incelenmesi amaçlandı. Bu amaçla amit grubu içeren kaliks[4]aren **KPRA**, **KANA** ve **KİMA** türevleri, literatürdeki metotlar kullanılarak sentezlendi ve yapılarının karakterizasyonu gerçekleştirildi. KUOB'lerin algılanması amacıyla QCM sensör sistemi kullanıldı. QCM sensörün elektrodu üzerine, hazırlanan amit grubu içeren kaliks[4]aren türevlerinin çözeltileri hazırlanarak çözeltide bekletme (soaking) yöntemi ile ince film tabakaları oluşturularak kaliks[4]aren türevleri kaplı QCM sensörleri elde edildi. Gaz ortamında farklı KUOB'lere (TKM, DKM, KTK, EDK, 1,1-DKE, TKE, PKE, 1,2-DKB) karşı algılama özellikleri incelendi. Elde edilen sonuçlara göre;

- 1) Dealkilasyon sonucunda *ter*-bütil gruplarının giderilmesi ile elde edilen kaliks[4]aren **K4** türevi ile kaplanan QCM sensörün farklı KUOB'lere karşı algılama özellikleri incelendi. En iyi stokiyometrik orana sahip olan KUOB'nin **EDK** olduğu belirlendi. Yapıda bulunan hidroksil grupları ile bileşiğin klor uçlarının etkileşimde hidrojen bağı yoluyla etkili olduğu düşünüldü.
- 2) Ester grubu içeren kaliks[4]aren **KDES** türevi ile kaplanan QCM sensörün farklı KUOB'lere karşı algılama özellikleri incelendi. En iyi stokiyometrik orana sahip olan KUOB'nin yine **EDK** olduğu belirlendi. **K4** türevi ile karşılaştırıldığında yapıya katılan karbonil grubu ile OCH₃ yapısının algılama özelliklerini doğrudan etkilediği görülmektedir. Yapıdaki hidroksil gruplarının sayısının azalması nedeniyle hidrojen bağı etkileşimlerinin azalması hidroksil gruplarının algılamada önemli bir rol oynadığı düşünüldü.
- 3) Propilamin ile **KDES** türevinin reaksiyonu sonucunda elde edilen amit grubu içeren **KPRA** türevi ile kaplanan QCM sensörünün farklı KUOB'lere karşı algılama özellikleri incelendi. En iyi stokiyometrik orana sahip olan KUOB'nin yine **EDK** olduğu belirlendi. **KDES** türevi ile karşılaştırıldığında OCH₃ grubunun yerine gelen **amit NH** grubunun varlığının hidrojen bağı etkileşimlere katkısı ile stokiyometrik oranın arttığı, ancak alkil gruplarının varlığı nedeniyle de frekans değişiminin düşük kaldığı düşünüldü.

- 4) Fenilasetamit türevi ile **KDES** türevinin reaksiyonu sonucunda elde edilen **KANA** türevi ile kaplanan QCM sensörün farklı KUOB'lere karşı algılama özellikleri incelendi. En iyi stokiyometrik orana sahip olan KUOB'nin yine **EDK** olduğu belirlendi. **KPRA** türevi ile karşılaştırıldığında, **amit NH** grubunun hidrojen bağı etkileşimine katkısının yanı sıra aromatik halkanın yapıya rijitlik kazandırmasıyla algılama ve stokiyometrik oranın arttığı düşünüldü.
- 5) 1-(3-aminopropil)imidazol ile **KDES** türevinin reaksiyonu sonucunda elde edilen **KİMA** türevi ile kaplanan QCM sensörü farklı KUOB'lere karşı algılama özellikleri incelendi. En iyi stokiyometrik oranın yine **EDK** bileşiği olduğu belirlendi. **KPRA** ve **KANA** türevleri ile karşılaştırıldığında, yapıda bulunan imidazol grubundaki π elektronları ve iki azot grubu üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftlerinin hidrojen bağı etkileşimine katkısı ile algılamanın arttığı ve böylece stokiyometrik oran açısından en yüksek değere ulaştığı düşünüldü.
- 6) En iyi stokiyometrik orana sahip olan **KİMA** türevi ile kaplı QCM sensör ile **EDK** KUOB türevi kullanılarak parametre çalışmaları gerçekleştirildi. Farklı konsantrasyonlardaki **EDK** çözeltilerinin **KİMA** türevi ile kaplanan QCM sensörü ile algılama çalışmasında lineer artış gösteren değerler elde edildi. Algılama limit değeri (LOD) 1,175 mM ve hassasiyet değeri (S) ise 0,1238 Hz/mM olarak hesaplandı.
- 7) **KİMA** türevi ile kaplı QCM sensörün **EDK** için adsorpsiyon izotermi değerlendirildi. Elde edilen değerlere göre Langmuir izotermi için q_0 değeri 369,2 mg analit/g adsorbent ve Freundlich izotermine göre K_F değeri 0,046 mg analit/g adsorbent olarak hesaplandı. İzotermi incelendiğinde adsorpsiyon mekanizmasının Freundlich izotermine daha uygun olduğu görülmektedir.
- 8) **KİMA** türevi ile kaplı QCM sensörün **EDK** için Scatchard denge izotermine göre bağlanma sabiti 57,2 mmol/L ve maksimum algılama değeri 457,6 Hz olarak hesaplandı.
- 9) **KİMA** türevi ile kaplı QCM sensörün **EDK** için algılama özellikleri incelenirken tekrarlanabilir olması ve zamana bağlı olarak dayanıklı olabilmesi görmek için çalışmalar da gerçekleştirildi. Sonuçlara göre hazırlanan QCM sensörün tekrarlanabilirlik ve dayanıklılık açısından da etkili olduğu görüldü.

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında sentezlenen amit grubu içeren kaliks[4]aren türevleri ile kaplanmış QCM sensörlerin her ne kadar gaz ortamında KUOB'lere karşı etkili bir sensör olduğu belirlense de bu sensörler içerisinde özellikle **KİMA** kaplı QCM sensörün KUOB'ler içerisinde **EDK** için etkili ve verimli bir sensör olarak kullanılabilmesi sonucuna varıldı.

5.2. Öneriler

Çalışmada elde edilen veriler incelendiğinde amit grubu içeren kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM sensörlerinin klorlu uçucu organik bileşiklere karşı algılama özelliklerinin oldukça yüksek olduğu belirlendi.

Sanayide oldukça sık kullanılan klorlu uçucu organik bileşikler sayesinde oluşan hava kirliliğinin tespitinde kullanılması için mevcut yöntemin, hem analit tespiti hem de miktarının tespiti için geliştirilmesi ile oldukça yaygın kullanılan bir molekül haline gelebilir.

KAYNAKLAR

- Abu-Zied BM, Alam MM, Asiri AM, Schwieger W, Rahman MM, 2019. Fabrication of 1,2-dichlorobenzene sensor based on mesoporous MCM-41 material. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 562, 161-169.
- Alekseeva EA, Basok SS, Rakipov IM, Mazepa AV, Gren' AI, 2013. Specific features of the reduction of disubstituted amide derivatives of p-tert-butylcalix[4]arene. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 49, 7, 1035-1041.
- Aliha HM, Khodadadi AA, Mortazavi Y, 2013. The sensing behaviour of metal oxides (ZnO, CuO and Sm₂O₃) doped-SnO₂ for detection of low concentrations of chlorinated volatile organic compounds. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 637-643.
- Atkins P, de Paula J, 2009. *Physical Chemistry*, W. H. Freeman, p.
- Baekeland LH, (1909). Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde, Google Patents.
- Barrier PR, Table W, Water T, Flow G, 1998. Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation. 600R98125.
- Baytöre C, 2013. Değişik Fonksiyonel Gruplara Sahip Kaliksaren Molekülleri Kullanılarak Organik Uçucu Gaz Sensörlerinin Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İzmir, 135.
- Berbenni P, 1994. La contaminazione delle acque sotterranee da parte di composti organici ed inorganici. *Inquinamento (Milano)*, 36, 5, 50-59.
- Buck RP, Lindner E, Kutner W, Inzelt G, 2004. Piezoelectric chemical sensors (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 76, 6, 1139-1160.
- Collins EM, McKervey MA, Madigan E, Moran MB, Owens M, Ferguson G, Harris SJ, 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*, 12, 3137-3142.
- Cornforth J, Hart PA, Nicholls G, Rees R, Stock J, 1955. Antituberculous effects of certain surface-active polyoxyethylene ethers. *British journal of pharmacology and chemotherapy*, 10, 1, 73.
- Currie J, Currie P, 1880. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémihédres à faces inclinées, *Comptes rendus*. 91, 294-295.
- Çapan R, Özbek Z, Göktaş H, Şen S, İnce FG, Özel ME, Stanciu GA, Davis F, 2010. Characterization of Langmuir–Blodgett films of a calix[8]arene and sensing properties towards volatile organic vapors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 148, 2, 358-365.
- Dalkılıç E, 2019. Endüstriyel Ortam Havasında Uçucu Organik Bileşiklerin Tespiti, Yüksek Lisans Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya, 68.
- Doğan M, 2017. p-Nitrofenolün Polimerik Yapıdaki Kaliksaren Türevi Kullanılarak Adsorpsiyon Tekniği ile Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Necmettin Erbakan Üniversitesi, Konya, 69.
- Durmaz M, Bozkurt S, Sirit A, Yilmaz M, 2007. Synthesis of 1,3-(distal) Diamide Substituted Calix[4]arene Based Receptors for Extraction of Chromium (VI). *Supramolecular Chemistry*, 19, 3, 159-165.
- Elibol S, 2011. Klorlu Organik Bileşiklerle Kirletilmiş Yeraltı Sularının Sıfır Değerlikli Demir İçeren Geçirgen Reaktif Bariyerlerle Arıtılması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 144.

- Field J, Sierra-Alvarez R, 2004. Biodegradability of chlorinated solvents and related chlorinated aliphatic compounds. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 3, 3, 185-254.
- Fraden J, 2004. Physical principles of sensing. *Handbook of Modern Sensors: Physics, Designs, and Applications*, 37-121.
- Genç Z, 2018. Synthesis, Characterization of PVC-Graft-Calixarene Molecules and Investigation of Interactions of Saw Transducers with Volatile Organic Compounds, İstanbul Technical University, Graduate School of Science Engineering and Technology, İstanbul, 61.
- Gründler P, 2007. *Chemical sensors: an introduction for scientists and engineers*, Springer Science & Business Media, p.
- Guinier A, Remi J, 1989. *The solid state*.
- Guo W, Wang J, Wang C, He J-Q, He X-w, Cheng J-P, 2002. Design, synthesis, and enantiomeric recognition of dicyclodipeptide-bearing Calix[4]arenes: a promising family for chiral gas sensor coatings. *Tetrahedron Letters - TETRAHEDRON LETT*, 43, 5665-5667.
- Gutsche CD, 1983. Calixarenes. *Accounts of Chemical Research*, 16, 5, 161-170.
- Gutsche CD, 1989. *Monographs in Supramolecular Chemistry*, p.
- Gutsche CD, 2008. *Calixarenes: an introduction*, Royal Society of Chemistry., p.
- Gutsche CD, Iqbal M, 2003. p-tert-Butylcalix [4] arene. *Organic Syntheses*, 68, 234-234.
- Gutsche CD, Iqbal M, Stewart D, 1986. Calixarenes. 19. Syntheses procedures for p-tert-butylcalix [4] arene. *The Journal of Organic Chemistry*, 51, 5, 742-745.
- Gutsche CD, Muthukrishnan R, 1978. Calixarenes. 1. Analysis of the product mixtures produced by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with para-substituted phenols. *The Journal of Organic Chemistry*, 43, 25, 4905-4906.
- Haghighi E, Zeinali S, 2020. Formaldehyde detection using quartz crystal microbalance (QCM) nanosensor coated by nanoporous MIL-101(Cr) film. *Microporous and Mesoporous Materials*, 300.
- Halay E, Acikbas Y, Capan R, Bozkurt S, Erdogan M, Unal R, 2019. A novel triazine-bearing calix[4]arene: Design, synthesis and gas sensing affinity for volatile organic compounds. *Tetrahedron*, 75, 17, 2521-2528.
- Herberger S, Herold M, Ulmer H, Burdack-Freitag A, Mayer F, 2010. Detection of human effluents by a MOS gas sensor in correlation to VOC quantification by GC/MS. *Building and Environment*, 45, 11, 2430-2439.
- Hess-Kosa K, 2002. *Indoor Air Quality: Sampling Methodologies*. *Environmental Geology*, 42, 704.
- Hook J, Hall H, (2001). *Solid state physics 2nd Edition*, John Wiley & Sons Ltd.
- Huang B, Lei C, Wei C, Zeng G, 2014. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment - sources, potential human health impacts, and current remediation technologies. *Environ Int*, 71, 118-38.
- Iranpour R, Cox HHJ, Deshusses MA, Schroeder ED, 2005. Literature review of air pollution control biofilters and biotrickling filters for odor and volatile organic compound removal. *Environmental Progress*, 24, 3, 254-267.
- Iwamoto K, Araki K, Shinkai S, 1991. Conformations and structures of tetra-O-alkyl-p-tert-butylcalix [4] arenes. How is the conformation of calix [4] arenes immobilized? *The Journal of Organic Chemistry*, 56, 16, 4955-4962.
- Janshoff A, Galla HJ, Steinem C, 2000. Piezoelectric mass-sensing devices as biosensors—an alternative to optical biosensors? *Angewandte Chemie International Edition*, 39, 22, 4004-4032.

- Kalchenko V, Koshets I, Matsas E, Kopylov O, Solovyov A, Kazantseva Z, Shirshov YM, 2002. Calixarene-based QCM sensors array and its response to volatile organic vapours. *Materials Science*, 20, 3, 73-88.
- Konash PL, Bastiaans GJ, 1980. Piezoelectric crystals as detectors in liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 52, 12, 1929-1931.
- Koshets IA, Kazantseva ZI, Shirshov YM, Cherenok SA, Kalchenko VI, 2005. Calixarene films as sensitive coatings for QCM-based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106, 1, 177-181.
- Kreuzberg H, Barve S, Barve A, Rundle C, 2003. *Introducing The New Range of PC-based Ion-Analysers*. London, UK.
- Kuhn R, Lederer E, 1931. Zerlegung des Carotins in seine Komponenten.(Über das Vitamin des Wachstums, I. Mitteil). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 64, 6, 1349-1357.
- Kutluay S, Temel F, 2021. Silica gel based new adsorbent having enhanced VOC dynamic adsorption/desorption performance. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 609.
- Lei C, Liang F, Li J, Chen W, Huang B, 2019. Electrochemical reductive dechlorination of chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs): Effects of molecular structure on the dehalogenation reactivity and mechanisms. *Chemical Engineering Journal*, 358, 1054-1064.
- Lemus J, Martin-Martinez M, Palomar J, Gomez-Sainero L, Gilarranz MA, Rodriguez JJ, 2012. Removal of chlorinated organic volatile compounds by gas phase adsorption with activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, 211-212, 246-254.
- Liu Y, Kong W, Yang Z, Dai M, Shi L, Guo D, 2016. Synthesis and Fluorescence Properties of Eu(3+), Tb(3+) Complexes with Schiff Base Derivatives. *J Fluoresc*, 26, 2, 567-76.
- Long GL, Winefordner JD, 1983. Limit of Detection A Closer Look at the IUPAC Definition. *Analytical Chemistry*, 55, 07, 712A-724A.
- Luxon SG, 1992. *Hazards in the chemical laboratory*, p.
- McMahon G, Wall R, Nolan K, Diamond D, 2002. Characterisation of the ester-substituted products of the reaction of pt-butyl calix [4] arene and ethyl bromoacetate using LC-UV-MS and LC-DAD. *Talanta*, 57, 6, 1119-1132.
- Mermer Ö, Okur S, Sümer F, Özbek C, Sayın S, Yılmaz M, 2012. Gas sensing properties of carbon nanotubes modified with calixarene molecules measured by QCM techniques.
- Meyers H, Myers H, 1997. *Introductory solid state physics*, CRC press, p.
- Montmeat P, Veignal F, Methivier C, Pradier CM, Hairault L, 2014. Study of calixarenes thin films as chemical sensors for the detection of explosives. *Applied Surface Science*, 292, 137-141.
- Nomura E, Hosoda A, Takagaki M, Mori H, Miyake Y, Shibakami M, Taniguchi H, 2010. Self-organized honeycomb-patterned microporous polystyrene thin films fabricated by calix[4]arene derivatives. *Langmuir*, 26, 12, 10266-70.
- O'sullivan C, Guilbault G, 1999. Commercial quartz crystal microbalances—theory and applications. *Biosensors and bioelectronics*, 14, 8-9, 663-670.
- Ohira S-I, Wanigasekara E, Rudkevich DM, Dasgupta PK, 2009. Sensing parts per million levels of gaseous NO₂ by an optical fiber transducer based on calix [4] arenes. *Talanta*, 77, 5, 1814-1820.
- Ozcelik E, Temel F, Erdemir S, Tabakci B, Tabakci M, 2019. QCM sensors coated with calix[4]arenes bearing sensitive chiral moieties for chiral discrimination of 1-

- phenylethylamine enantiomers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 95, 1-2, 35-48.
- Ozmen M, Ozbek Z, Bayrakci M, Ertul S, Ersoz M, Capan R, 2014. Preparation and gas sensing properties of Langmuir–Blodgett thin films of calix[n]arenes: Investigation of cavity effect. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 195, 156-164.
- Ozmen M, Ozbek Z, Bayrakci M, Ertul S, Ersoz M, Capan R, 2015. Preparation of Langmuir–Blodgett thin films of calix[6]arenes and p-tert butyl group effect on their gas sensing properties. *Applied Surface Science*, 359, 364-371.
- Ozmen M, Ozbek Z, Buyukcelebi S, Bayrakci M, Ertul S, Ersoz M, Capan R, 2014. Fabrication of Langmuir–Blodgett thin films of calix[4]arenes and their gas sensing properties: Investigation of upper rim para substituent effect. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 190, 502-511.
- Özbek C, 2013. CO Gas Sensor Applications of Fe Doped Calix[4]arene Molecules, Master of Science, İzmir Institute of Technology in Partial Fulfilment of the Requirement,, İzmir, 84.
- Özbek C, Okur S, Mermer Ö, Kurt M, Sayın S, Yılmaz M, 2015. Effect of Fe doping on the CO gas sensing of functional calixarene molecules measured with quartz crystal microbalance technique. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 215, 464-470.
- Özçelik E, 2017. Kaliksaren Türevli Qcm Biyosensörlerinin Hazırlanması Ve Kiral Aminler İçin Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 88.
- Patterson JW, 1985. *Industrial wastewater treatment technology*.
- Sap A, Tabakci B, Yılmaz A, 2012. Calix [4] arene-based Mannich and Schiff bases as versatile receptors for dichromate anion extraction: synthesis and comparative studies. *Tetrahedron*, 68, 42, 8739-8745.
- Sauerbrey G, 1959. *The Use of Quartz Crystal Oscillators for Weighing Thin Layers and for Microweighing Applications*.
- Sayin S, Ozbek C, Okur S, Yılmaz M, 2014. Preparation of the ferrocene-substituted 1,3-distal p-tert-butylcalix[4]arene based QCM sensors array and utilization of its gas-sensing affinities. *Journal of Organometallic Chemistry*, 771, 9-13.
- Sellaoui L, Knani S, Erto A, Hachicha MA, Ben Lamine A, 2016. Equilibrium isotherm simulation of tetrachlorethylene on activated carbon using the double layer model with two energies: Steric and energetic interpretations. *Fluid Phase Equilibria*, 408, 259-264.
- State R, Papa F, Tabakova T, Atkinson I, Negrila C, Balint I, 2017. Photocatalytic abatement of trichlorethylene over Au and Pd–Au supported on TiO₂ by combined photomineralization/hydrodechlorination reactions under simulated solar irradiation. *Journal of Catalysis*, 346, 101-108.
- Su P-G, Lin L-G, Tzou W-H, 2013. Humidity sensing properties of calix[4]arene and functionalized calix[4]arene measured using a quartz-crystal microbalance. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181, 795-801.
- Şenkul İ, 2020. Amit Fonksiyonlu Kaliks[4]Aren Tabanlı Kuartz Kristal Mikrobalans (Qcm) Sensörlerin Hazırlanması ve Bazı Anyonlara Karşı Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Konya Teknik Üniversitesi, Lisansüstü Eğitim Enstitüsü, Konya, 87.
- Tabakcı B, 2010. Bazı Monomerik ve Polimerik Kaliksarenlerin Sentezi ve Enzim-Mimik Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstirüsü, Konya, 164.

- Tabakcı M, 2006. Toksik Anyon Ve Katyonların Kaliksarenler Kullanılarak Nanofiltrasyon Ve Adsorpsiyon Teknikleriyle Giderilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 170.
- Temel F, 2018. Kaliksaren Türevli Qcm Biyosensörlerin Hazırlanması Ve Aminoasitler İçin Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya, 165.
- Temel F, 2020. One novel calix[4]arene based QCM sensor for sensitive, selective and high performance-sensing of formaldehyde at room temperature. *Talanta*, 211, 120725.
- Temel F, Ozcelik E, Ture AG, Tabakci M, 2017. Sensing abilities of functionalized calix[4]arene coated QCM sensors towards volatile organic compounds in aqueous media. *Applied Surface Science*, 412, 238-251.
- Temel F, Tabakci M, 2016. Calix[4]arene coated QCM sensors for detection of VOC emissions: Methylene chloride sensing studies. *Talanta*, 153, 221-7.
- Türker M, KARADAĞ S, IŞIK Y, ERTAN İ, 2015. MAYA ENDÜSTRİSİ KOKU PROBLEMİ VE ÇÖZÜMLERİ: PAKMAYA DENEYİMİ. Ulus. Hava Kirliliği Kontrolü Sempozyumu İzmir Turkey.
- Valdés H, Riquelme AL, Solar VA, Azzolina-Jury F, Thibault-Starzyk F, 2021. Removal of chlorinated volatile organic compounds onto natural and Cu-modified zeolite: The role of chemical surface characteristics in the adsorption mechanism. *Separation and Purification Technology*, 258.
- Van Cat V, Dinh NX, Ngoc Phan V, Le AT, Nam MH, Dinh Lam V, Dang TV, Quy NV, 2020. Realization of graphene oxide nanosheets as a potential mass-type gas sensor for detecting NO₂, SO₂, CO, and NH₃. *Materials Today Communications*, 25.
- Yang Z-p, Zhang C-j, 2009. Designing of MIP-based QCM sensor for the determination of Cu (II) ions in solution. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 142, 1, 210-215.
- Yılmaz D, 2006. Bazı Uçucu Organik Bileşiklerin Adsorpsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun, 61.
- Yuan Y, Lee TR, 2013. Contact angle and wetting properties. In: *Surface science techniques*. Eds: Springer, p. 3-34.
- Yüksel N, 2018. Schiff Bazı Fonksiyonlu Kaliksaren Kaplı Kuartz Kristal Mikrobalans (Qcm) Sensörlerin Hazırlanması Ve Bazı Katyonlara Karşı Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri, Konya, 82.
- Zhan K, Xing Y, Zhu Y, Yan J, Chen Y, 2020. Carbon tetrachloride vapor sensing based on ZIF-8@ZnO/TiO₂ one-dimensional top-defect photonic crystals. *Sensors and Actuators A: Physical*, 314.
- Zhang X, Dai L, Liu Y, Deng J, Jing L, Wang Z, Pei W, Yu X, Wang J, Dai H, 2021. Effect of support nature on catalytic activity of the bimetallic RuCo nanoparticles for the oxidative removal of 1,2-dichloroethane. *Applied Catalysis B: Environmental*, 285.
- Zinke A, Ziegler E, 1944. Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 77, 3-4, 264-272.