



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SULU ORTAMLARDAKİ BAZI UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN KALİKSARENLER KULLANILARAK ALGILANMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ayşe Gül TÜRE

YÜKSEK LİSANS

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Haziran-2015
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

SULU ORTAMLARDAKİ BAZI UÇUCU ORGANİK BİLEŞİKLERİN KALİKSARENLER KULLANILARAK ALGILANMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Ayşe Gül TÜRE

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa TABAKCI

2015, 85 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
Doç. Dr. Hüseyin DEVECİ
Doç. Dr. Mustafa TABAKCI

Bu çalışmada Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) metoduyla, çeşitli kaliks[4]aren türevlerinin sulu ortamlardaki bazı uçucu organik bileşiklere (UOB) karşı algılama özellikleri incelenerek etkili ve verimli sensör-analit ikilisi belirlendi. Bu amaçla ilk olarak farklı fonksiyonel grupları olan kaliks[4]aren türevleri sentezlendi ve yapıları çeşitli spektroskopik metotlarla doğrulandı. Daha sonra sentezlenen kaliks[4]aren türevleri, kloroform içerisindeki çözeltileri halinde QCM kristal yüzeyine drop casting (damlatma) kaplama yöntemiyle kaplanarak kaliks[4]aren filmleri oluşturuldu. Elde edilen kaliks[4]aren kaplı QCM sensörlerin sulu ortamdaki toluen, aseton, etanol, *n*-hekzan, metanol, ksilen, kloroform, etilasetat, diklorometan, karbon tetraklorür gibi UOB buharlarına karşı tepkileri incelendi. Sonuçlar değerlendirildiğinde en etkili ve verimli sensör-analit ikilisinin benzoil grubu ihtiva eden **K7** türevi ile kaplanmış QCM sensörü ve karbon tetraklorür buharı ikilisi olduğu ortaya çıktı. Sonuç olarak hem kaliksaren türevlerinin boşluklu yapısının ve fonksiyonel gruplarının hem de UOB'lerin yapılarının algılamada önemli rol oynadığı ortaya çıktı.

Anahtar Kelimeler: Sensör, kaliksaren, kuartz kristal mikrobalans, uçucu organik bileşikler.

ABSTRACT

MS THESIS

EXAMINATION OF SENSING PROPERTIES FOR SOME VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS BY USING CALIXARENES

Ayşe Gül TÜRE

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE
IN CHEMICAL ENGINEERING

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

2015, 85 Pages

Jury
Prof. Dr. Bedrettin MERCİMEK
Assoc. Dr. Hüseyin DEVECİ
Assoc. Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

In this study, it was investigated that the gas sensing behaviours of various calixarene derivatives towards vapors of Volatile Organic Compounds (VOCs) in aqueous media using Quartz Crystal Microbalance (QCM) technique. Thus the sensor-analyte pair was specified. For this purpose, various calix[4]arene derivatives were firtly synthesized and their structures were confirmed. After that, the prepared calix[4]arene derivatives as their solutions in chloroform were coated on quartz crystal surface by using drop casting method to obtain calix[4]arene films. The obtained calix[4]arene-coated QCM sensors were used to determine responses of calix[4]arene films towards to VOCs such as toluene, acetone, ethanol, *n*-hexane, methanol, xylene, chloroform, ethyl acetate, dichloromethane, and carbon tetrachloride. From the results, it was revealed that QCM sensor coated with **K7** derivative possessing benzoyl group and carbon tetrachloride pair was most effective and efficient sensor-analyte pair. As a results, it was understood that both the calix[4]arene cavity and functionalities, and structures of VOCs played an important role in sensing.

Keywords: Sensor, calixarene, quartz crystal microbalance, volatile organic compounds.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerinden Doç. Dr. Mustafa TABAKCI'nın danışmanlığında hazırlanarak Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübesiyle beni yönlendiren, maddi ve manevi konularda her türlü desteği sağlayan saygıdeğer hocam Doç. Dr. Mustafa TABAKCI' ya,

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana laboratuar imkanı sağlayan Selçuk Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Prof. Dr. Gülnare AHMETLİ ve Kimya Mühendisliği Bölümü'nde görev yapan tüm hocalarıma,

Bu çalışmayı 14201027 nolu proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne,

Çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen Arş. Gör. Farabi Temel ve Doç. Dr. Begüm TABAKCI hocalarıma; arkadaşlarım Gülsevil GÖK ve Vahti ALADAĞLI'ya,

Beni bu günlere büyük emeklerle getiren, haklarını hiçbir şekilde ödeyemeyeceğim sevgili annem ve her zaman yanımda hissettiğim babama teşekkür etmeyi bir borç bilirim.

Ayşe Gül TÜRE
KONYA-2015

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **v**

ÖNSÖZ ..... **vi**

İÇİNDEKİLER ..... **vii**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xiii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Kaliksarenler 2
1.1.1. Kaliksarenlerin konformasyonları 5
1.1.2. Kaliksarenlerin türevlendirilmesi 6
1.1.3. Kaliksarenlerin Sentezi 8
1.1.3.1. Kaliksarenlerin çok basamaklı sentezi 8
1.1.3.2. Kaliksarenlerin tek basamaklı sentezi 9
1.2. Gaz Sensörleri 10
1.2.1. Gaz sensörü çeşitleri 11
1.2.1.1.Yarı iletken gaz sensörleri 12
1.2.1.2. Alan etki transistör (FET) gaz sensörleri 12
1.2.1.4.Elektrokimyasal gaz sensörleri 14
1.2.1.5. Katalitik gaz sensörleri 15
1.2.1.6. Piezoelektrik gaz sensörleri 16
1.2.2. Gaz sensörlerinin performans parametreleri 17
1.2.2.1. Seçicilik 17
1.2.2.2. Tekrarlanabilirlik 17
1.2.2.3. Kararlılık 17
1.2.2.4. Kalibrasyon gereksinimi 17
1.2.2.5. Geniş ölçüm aralığı 17
1.2.2.6. Hızlı cevap zamanı 18
1.2.2.7. Hızlı geriye dönme zamanı 18
1. 3. Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Gaz Sensörleri 19
1.3.1. QCM gaz sensörlerinin çalışma prensibi 20
1.3.2. Kuartz kristalinin elektronik eşdeğer devresi 25
1.4. Uçucu Organik Bileşikler 26
1.4.1. UOB'nin yayılma yolları 27
1.4.1.1. İnsan kaynaklı yayılma 28
1.4.1.2. Doğal kaynaklı yayılma 29
1.4.2. UOB'nin sağlık üzerine etkileri 29
1.4.3. UOB'nin giderim yöntemleri 29

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **31**

2.1. Kaliksaren Temelli Sensörler 31
2.2. QCM Temelli UOB Sensörleri 40

3. MATERYAL VE YÖNTEM 45

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar 45
3.2. Kaliksaren Temelli Bileşiklerin Sentezi 45
3.2.1. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,26,27,28-hidroksikaliks[4]aren (K1) 45
3.2.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin (1) dealkilasyonu (K2) 46
3.2.3. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-bis(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (K3) 47
3.2.4.25,27-bis(4-nitrobenziloksi)-26,28- dihidroksi kaliks[4]aren (K4) 47
3.2.5. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-Bis(3-bromopropoxy)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (K5) 48
3.2.6. 25,27-Bis(3-bromopropoxy)-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (K5) 49
3.2.7. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-26,28-bis[benzoiloksi]kaliks[4]-aren-25,27-diol(K7) 49
3.2.8. Kaliks-Polisiloksan (K8) 50
3.3. Algılama Çalışmaları 51
3.3.1. Drop casting (damlatarak kaplama) metodu 51
3.3.2. DCM'ye karşı frekans deneyleri 51

4. SONUÇ VE TARTIŞMA 53

4.1. Farklı Yapıdaki Kaliks[4]aren Bileşiklerinin Sentezi 53
4.2. UOB Algılama Çalışmaları 57

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 75

5.1. Sonuçlar 75
5.2. Öneriler 77

KAYNAKLAR 78

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Kaliks[n]aren moleküllerin farklı gösterimi ve kaliks[4]aren modelinin kupaya benzeyen görünümü 3
Şekil 1.2. *p-ter*-Bütilkaliks[n]aren ailesi 4
Şekil 1.3. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin yapı modelleri (n = 4, 6 ve 8)..... 4
Şekil 1.4. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin konformasyonları ve ^{1}H-NMR spektrumları..... 5
Şekil 1.5. Kaliksarenlerin fenolik oksijen ve *p*-pozisyonlarının gösterimi 6
Şekil 1.6. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin lower rim ve upper rim üzerinden türevlendirilmesi 7
Şekil 1.7. *p*-Metilkaliks[4]aren sentezi..... 8
Şekil 1.8. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi..... 9
Şekil 1.9. Canlı organizma ve bir sensörün sinyal işleme sürecinin şematik olarak karşılaştırılması..... 10
Şekil 1.10. Metal oksit tabanlı yarı iletken gaz sensörü temel bileşenleri..... 12
Şekil 1.11. Alan etki transistör (FET) cihazın temel yapısı..... 13
Şekil 1.12. NO_2 gaz sensörü çalışması için kullanılan optik düzenek..... 13
Şekil 1.13. Gaz sensörü çalışması için kullanılan elektrokimyasal düzenek..... 15
Şekil 1.14. Bir SAW cihazın şematik gösterimi..... 16
Şekil 1.15. Kuartz kristal mikrobalans ölçüm sistemi. 20
Şekil 1.16. QCM sensör yapısı 21
Şekil 1.17. AT- ve BT- kesimli kuartz kristalleri. 21
Şekil 1.18. TSM'de titreşen kuartz kristali (a) ve şematik gösterimi (b). 22
Şekil 1.19. Piezoelektrik kuartz kristalinin eşdeğer elektronik devre şeması. 26
Şekil 2.1. 1,3-karşılıklı kaliks[4]aren ve nitrozonyum kompleksi……..31
Şekil 2.2. Kaliksarenin koni (üstte) ve 1,3-karşılıklı (altta) konformasyonlarının NO_x gazları ile yaptığı kompleksler..... 32
Şekil 2.3. Kaliks-bağlı silika jel (a) ve mezoforlu silika(b)..... 32
Şekil 2.4. Kaliksaren-NO^+ kompleksi ile ikincil amitin etkileşmesi..... 33
Şekil 2.5. Hg^{2+} nin densil amit türevli kaliks[4]azacrown tarafından tutulması 33
Şekil 2.6. *p-ter*-Bütil kaliks[4]aren dietil 1,3-asit amitin disülfür türevi..... 34
Şekil 2.7. Paratiyon (a) ve *p-ter*-bütilkaliks[6]aren-1,4-crown-4-sol jel film (b)..... 34
Şekil 2.8. Porifin-bağlı kaliks[8]arenin yapısı..... 35
Şekil 2.9. Tetrakarboetoksi *p-ter*-Bütil-kaliks[4]aren 35
Şekil 2.10. Tiyakaliks[4]aren ve Ag^+ iyonu ile etkileşimi..... 36
Şekil 2.11. Kısmi kaliks[4]aren dansil karboksiamit-Ti^+ kompleksi..... 36
Şekil 2.12. LB film için kullanılan kaliks[8]aren 37
Şekil 2.13. Kaliks-4-rezorsinarenin kimyasal yapısı..... 38
Şekil 2.14. Kaliks-poli(fenilen etilen) çeşitleri..... 38
Şekil 2.17. Lutesyum içeren üç oksijen-bağlı ftalosiyaninlerin kimyasal formülü..... 40
Şekil 2.18. Duyarlı yüzey olarak kullanılan kaliksarenlerin kimyasal yapısı. 41
Şekil 2.19. 2,8,14,20-Tetraetil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksilkaliks[4]aren molekülü 42
Şekil 2.20. Tetrakarboksilkaliksaren türevlerinin sentezi. 43
Şekil 3.1. QCM sisteminin şematik gösterimi. 51
Şekil 4.1. Polisiloksan **K8**'in FTIR spektrumu……...56
Şekil 4.2. Polisiloksan **K8**'in SEM fotoğrafları (a): 100 µm (b): 1 µm…….56
Şekil 4.3. APS'nin SEM fotoğrafları (a): 50 µm (b): 10 µm……..56
Şekil 4.4. K1 bileşiği ile kaplı QCM sensörün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi..... 58

Şekil 4.5. K2 türevi ile kaplı QCM sensörün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi. 59
Şekil 4.6. K3 türevi ile kaplı QCM sensörün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi. 59
Şekil 4.7. K4 türevi ile kaplı QCM sensörün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi. 60
Şekil 4.8. K5 türevi ile kaplı QCM sensörün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi. 61
Şekil 4.9. K6 türevi ile kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi……..62
Şekil 4.10. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi……..62
Şekil 4.11. K8 polimeri kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi……..63
Şekil 4.12. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki aseton buharlarına karşı tepkisi. 65
Şekil 4.13. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki benzen buharlarına karşı tepkisi 65
Şekil 4.14. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki DCM buharlarına karşı tepkisi. 65
Şekil 4.15. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki etil asetat buharlarına karşı tepkisi. 66
Şekil 4.16. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki karbon tetraklorür buharlarına karşı tepkisi 66
Şekil 4.17. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki kloroform buharına karşı tepkisi……..……66
Şekil 4.18. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki ksilen buharına karşı tepkisi…..67
Şekil 4.19. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki metanol buharlarına karşı tepkisi. 67
Şekil 4.20. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi. 67
Şekil 4.21. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki toluen buharlarına karşı tepkisi. 68
Şekil 4.22. Aseton buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi 68
Şekil 4.23. Benzen buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi 69
Şekil 4.24. Diklorometan buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi 69
Şekil 4.25. Etil Asetat buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi 69
Şekil 4.26. Karbon tetraklorür buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi 70
Şekil 4.27. Kloroform buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi 70
Şekil 4.28. Ksilen buharı derişimi artışına karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi 70
Şekil 4.29. Metanol buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi 71

Şekil 4.30. *n*-Hekzan buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi 71
Şekil 4.31. Toluen buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi 71
Şekil 4.32. 1 mM **K7** türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki karbon tetraklorür buharına karşı tepkisi. 72
Şekil 4.33. 2 mM **K7** türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki karbon tetraklorür buharına karşı tepkisi. 73
Şekil 4.34. 3 mM **K7** türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki karbon tetraklorür buharına karşı tepkisi. 73
Şekil 4.35. 4 mM **K7** türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki karbon tetraklorür buharına karşı tepkisi. 73
Şekil 4.36. 5 mM **K7** türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki karbon tetraklorür buharına karşı tepkisi. 74

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. Gaz algılamada kullanılan katı hal sensör tiplerinin dayandığı fiziksel büyüklükler…….....11
Çizelge 1.2. UOB'lerin sıcaklık ve basınç özellikleri…….....27
Çizelge 1.3. Bazı UOB'lerin kaynama noktaları ve buhar basınçları.....27
Çizelge 1.4. Bazı endüstriyel prosesler ve yaydıkları UOB'ler.....28
Çizelge 1.5. Bina içinde karşılaşılan UOB'ler ve kaynaklar.....28
Çizelge 4.1. Kaplama malzemesi olarak farklı kaliksaren türevlerinin **K1**'e göre bağıl DCM algılama değerleri……..…….....64
Çizelge 4.2. K7 türevinin artan derişimdeki UOB'lere karşı regrasyon katsayıları…….....72
Çizelge 4.3. K7 türevinin artan derişimine bağlı olarak elektrotta biriken karbon tetraklorür kütle değerleri……..…….....74

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

^{o}A	: Ångstrom
^{o}C	: Derece santigrat
µL	: Mikrolitre
Ch	: Kiral Vektör
CO	: Karbon monoksit
CO_2	: Karbon dioksit
Cr	: Krom
Cs	: Sezyum
Cu	: Bakır
f_0	: QCM osilatörünün doğal titreşim frekansı
H_2	: Hidrojen
HCl	: Hidroklorikasit
In_2O_3	: Indiyum(III)oksit
KCl	: Potasyum klorür
Na	: Sodyum
$NaHCO_3$	: Sodyum bikarbonat
NiO	: Nikel(II)oksit
NH_3	: Amonyak
NO_2	: Azotdioksit
O_2	: Oksijen
ppm	: parts per million
ppb	: parts per billion
Pb	: Kurşun
Pt	: Platinyum
SiO_2	: Silisyumoksit
SO_2	: Kükürt dioksit
SnO_2	: Kalay oksit
SPR	: Surface Plasmon Resonance
TiO_2	: Titanyum dioksit
WO_3	: Tungsten trioksit
µ	: Kuartzın makaslama gerilimi
ρ	: Kuartz kristalin yoğunluğunu

Kısaltmalar

AC	: Alternatif Akım
FET	: Field Effect Transistor
MHz	: Megahertz
MOSFET	: Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
SAW	: Surface Acoustic Wave
TEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
TSM	: Kalınlık Makaslama Modu
UOB	: Uçucu Organik Bileşik
APS	: Aminopropil Silika Jel

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojinin yaşamımıza getirdiği konforun yanında, bu gelişmenin doğaya ve çevreye verdiği kirliliğin boyutu her geçen gün hızla artmaktadır. Endüstriyel işlemler sırasında bilinçli ve bilinçsiz olarak hava, toprak ve su kaynakları canlılar üzerinde olumsuz etkileri olan kimyasallar ile kirletilmektedir. Dünya yüzeyinin %80'nin sularla kaplı ve suyun canlılar için temel gereksinim olduğu göz önüne alındığında yeraltı ve içme sularındaki organik kirleticiler, diğer zararlı bileşikler ve atık sulardaki kirleticiler insan ve çevre sağlığı için büyük bir tehdit oluşturmaktadır.

Uçucu organik bileşikler normal oda ısısında buharlaşabilen çoğunlukla karbon ve hidrojenden oluşmuş kimyasallardır. Kimyasal yapılarına göre alifatik hidrokarbonlar (düz, dallanmış), aromatik hidrokarbonlar, halojenlenmiş hidrokarbonlar ve oksijenlenmiş hidrokarbonlar olarak sınıflandırılabilirler. Uçucu organik bileşikler kimya, petrokimya, ilaç ve kozmetik endüstrileri başta olmak üzere birçok endüstriyel işlemlerde kullanılmasının yanı sıra birçok evsel aktivitelerde de kullanılırlar. Uçucu organik bileşiklerin çoğu aynı zamanda zehirli ve bazıları kanserojenik, mutajenik ve teratojenikdir (Kosa, 2001).

Uçucu organiklerden oluşan tipik kirleticilere örnek olarak kloroform, trikloroetilen, toluen, benzen, etanol v.b. bileşikler verilebilir. Çevre ve insan sağlığının korunması için bu kirleticilerin detaylı analizlerinin yapılması gerekmektedir. Sulardaki kirleticileri analiz etmekte sıklıkla kullanılmakta olan yöntem, gaz ve sıvı faz kromatografi tekniğidir (Göpel 1994). Bu teknik, örnek toplama ve örnekleri laboratuara taşıyarak analiz etme esasına dayanır. Ancak, örnek laboratuara taşınırken özellikle uçucu organik örneklerinde bazı kayıplar olabilmekte ve bu da sonuçları olumsuz yönde etkilemektedir (Çoban 2005).

Günümüzde kirlilik tespitlerinin anlık olarak takibi, şüphelenilen bölgede numune almaya gerek kalmadan sahada ölçüm yapmak ve kirlenmiş alanlarda daha erken önlem almak bakımından oldukça önem kazanmıştır. Kimyasal sensörler bu ve benzeri uygulama alanlarında kullanıma oldukça uygundur. Bu tür sebeplerden dolayı örnek ile doğrudan etkileşen, örnek hazırlamayı gerektirmeyen, düşük maliyetli, küçük hacimli ve mikro elektroniğe uygunluğu nedeni ile kimyasal sensörlere olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır (Andreas ve ark. 1993).

Sıvı faz analizlerinde yaygın olarak kullanılan kimyasal sensör, akustik dalga tabanlı sensörler sınıfına ait quartz kristal mikrobalans (QCM) modudur. QCM'in

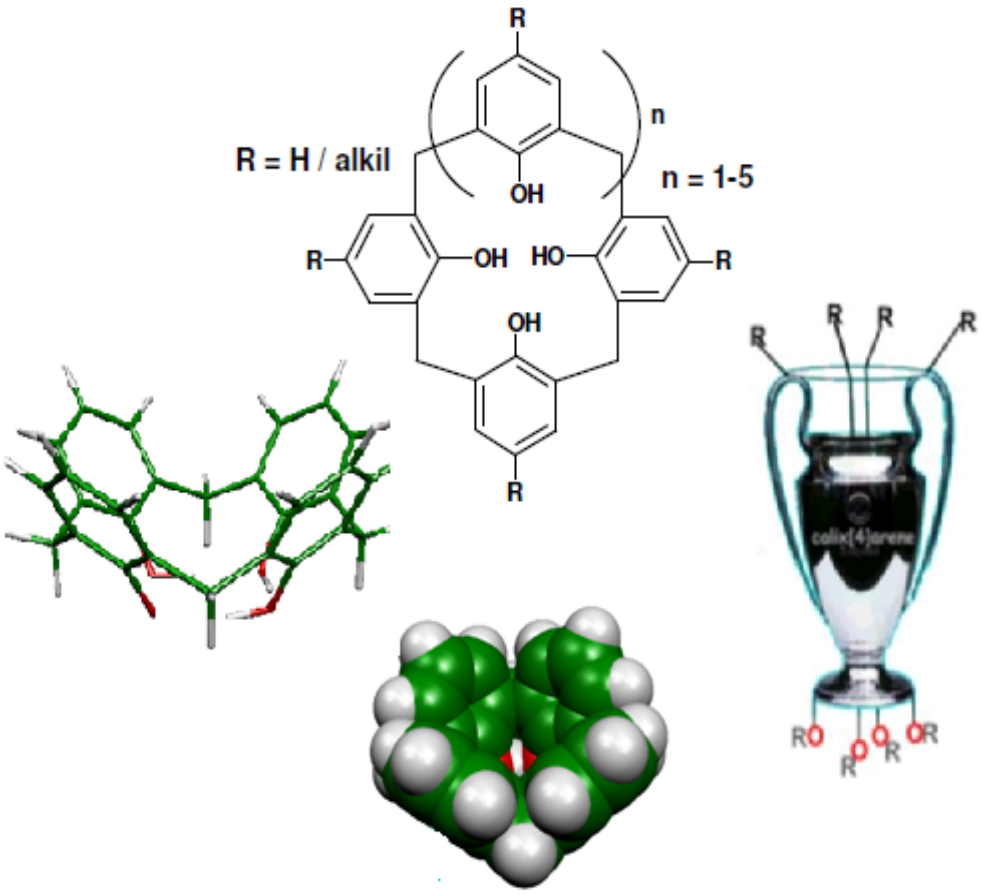
sensör uygulamalarında quartzın yüzeyi algılayıcı bir malzeme ile kaplanır, böylece yeterli duyarlılık ve seçiciliğe ulaşılır. Algılayıcı malzeme, gaz ya da sıvı ile temas ettiğinde malzemenin dielektrik sabiti, elektriksel iletkenliği, viskozitesi gibi fiziksel özellikleri değişeceğinden ve algılama mekanizması bu değişime bağlı olduğundan, algılayıcı seçimi önemlidir. Yüzeyi algılayıcı malzeme ile kaplanmış akustik tabanlı aygıtların gaz sensörü uygulamaları geniş bir yer tutarken, sıvı ortamdaki uçucu organik bileşikler ile metal iyonlarının direk belirlenmesi ile ilgili çok az çalışma bulunmaktadır. Sıvı faz için sensör araştırmaları, daha çok biyosensör uygulamaları ya da yoğunluk, viskozite, dielektrik sabit ve iletkenlik gibi sıvının bazı fiziksel özelliklerini karakterize etmede kullanılan kaplanmamış sensörleri içermektedir (Çoban, 2005).

Kaliksaren ve türevleri seçimliliği sayesinde yüksek moleküler reseptörlerin yeni bir jenerasyonu olarak tanımlanmaktadırlar (Mlika ve ark. 1997). Kaliksarenlerin bu özellikleri genellikle anyon ve katyon ekstraksiyonlarında, faz-transfer katalizörü olarak sıvı membran çalışmalarında, adsorpsiyon çalışmalarında, iyon seçici elektrot yapımında ve kromatografide kolon dolgu maddesi olarak kullanılmalarının yanı sıra sensör uygulamalarında da algılayıcı film olarak kullanılmalarına olanak sağlamaktadır.

1.1. Kaliksarenler

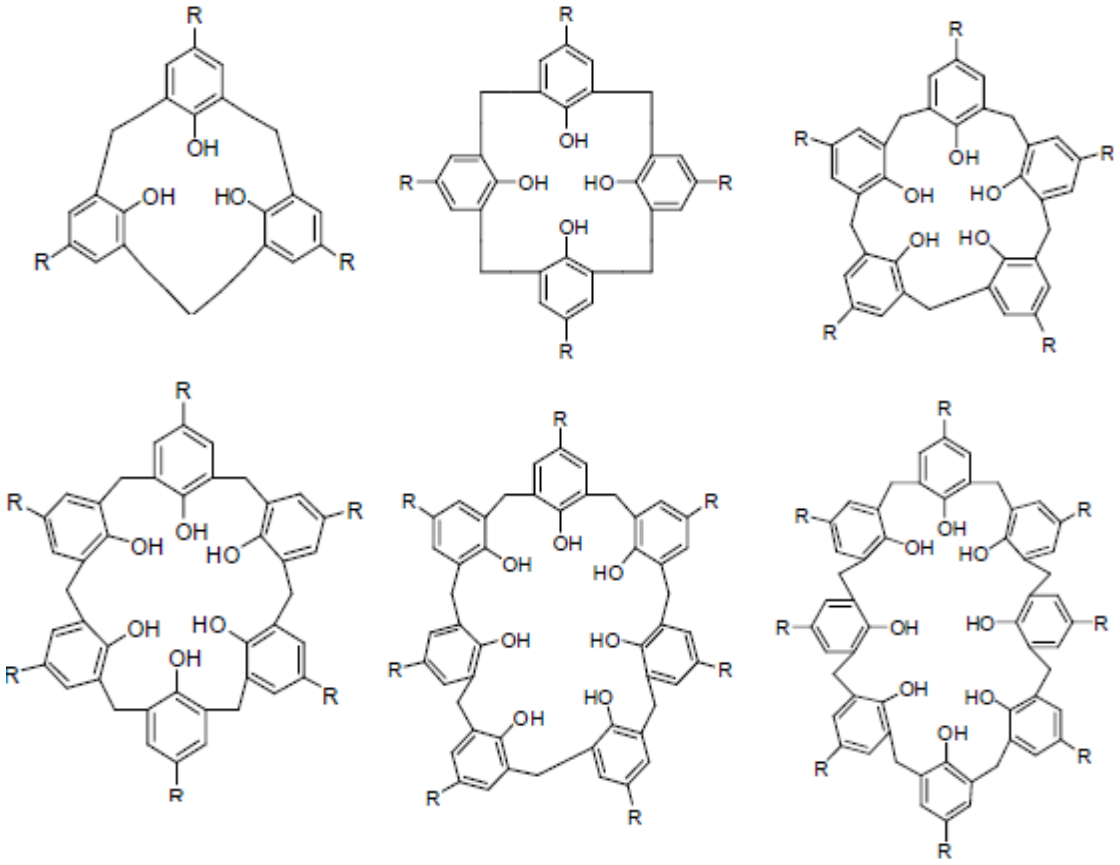
Kaliksarenler, değişik moleküllerle kompleks yapabilme kabiliyetine sahip hidrofobik bir boşluk oluşacak şekilde metilen köprüleriyle fenolik birimlerin birbirine bağlanmasıyla meydana gelen makrosiklik bileşiklerdir. Fenolik reçineler, ilk olarak Adolph von Baeyer tarafından kuvvetli asitler varlığında aldehitlerle fenollerin reaksiyonunun ürünleri olarak sentezlenmiştir (Baeyer 1872). Leo Bakeland, fenol-formaldehit reaksiyonlarını ticari anlamda değerlendirmiş ve "bakalit" adındaki reçinelerinin üretiminin patentini almıştır (Baekeland 1908). 1908'de piyasaya çıkan bu reçineler, ilk geniş çaptaki sentetik plastik üretiminin temelini oluşturmuş fakat bu reçinelerin yapısal ayrıntıları hala belirlenememişti. Avusturya Graz Üniversitesi Kimya Profesörü Alois Zinke'nin çalışma arkadaşı Erich Zeigler 1944'de *p-ter*-bütilfenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyon ürünü olan bir halkasal tetramerik yapı önermiştir (Zinke 1944). 1970'lerde C. David Gutsche'nin öncülüğünü yaptığı çalışma ise, fenol-formaldehit ürünlerinin kimyası üzerindeki ilginin yenilenmesine yol açmış ve böyle ürünler kaliksarenler (calixarenes) olarak isimlendirilmiştir (Gutsche 1981).

Farklı molekül büyüklüğünde sentezlenmiş olan kaliksarenlerde ‘calix’ kelimesi Yunanca ‘vazo’ anlamına gelirken; ‘arene’ kelimesi ise aromatik halkaların varlığına işaret etmektedir. Kaliks (calix) ve aren (arene) arasında parantez içindeki rakam ise molekül boşluğunu oluşturan metilen köprüleriyle birbirine bağlı fenolik birimlerin sayısını göstermektedir. Aromatik halkalara bağlı substitüentler, uygun öneklerle açık bir şekilde belirtilmektedir (Şekil 1.1).



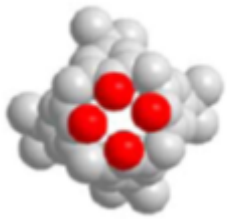
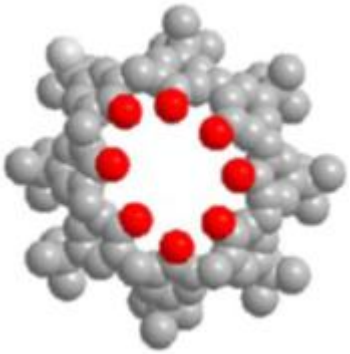
Şekil 1.1. Kaliks[n]aren moleküllerin farklı gösterimi ve kaliks[4]aren modelinin kupaya benzeyen görünümü

Kaliksarenlerin aşağıda gösterildiği gibi kararsız üçlü ve kısmen kararlı tetramerik kaliks[4]aren daha büyük hacimli olan beş, altı, yedi ve sekiz fenol halkası içeren türevleri de bulunmaktadır (Şekil 1.2). Aynı çerçeve içinde 9-20 aril halkası üyeli çok büyük hacimli kaliksarenler de izole edilmiş ve yapıları aydınlatılmıştır (Levard 2000).



Şekil 1.2. *p-ter*-bütilkaliks[n]aren ailesi

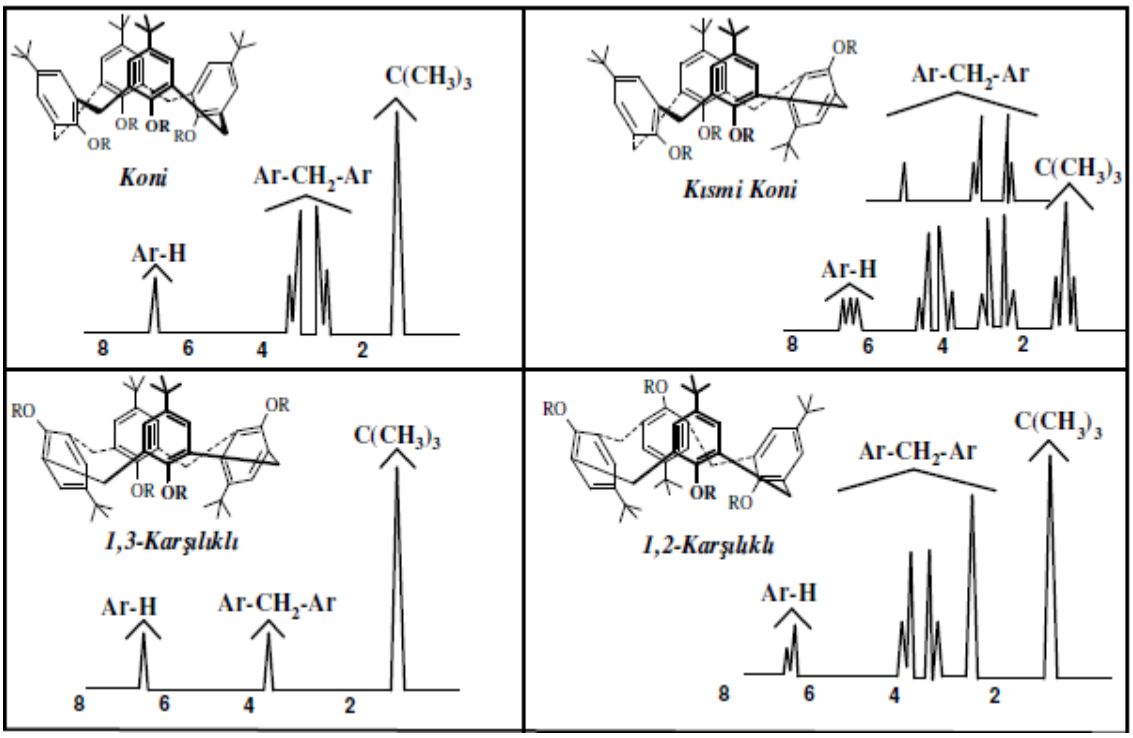
Fakat bu alandaki çalışmaların önemli bir kısmı kaliks[4]arenler, kaliks[6]arenler ve kaliks[8]arenler üzerine olmuştur. Bütün çalışmalarda yaygın faktör ise kaliksaren boşluğunun etkili olduğu yönünde olmuştur. Kaliks[4]aren, kaliks[6]aren ve kaliks[8]arenin boşluk hacimleri sırasıyla 3,0; 7,6 ve 11,7 Å' dür (Gutsche 1989) (Şekil 1.3)

		
p-ter-Bütilkaliks[4]aren	*p-ter*-Bütilkaliks[6]aren	*p-ter*-Bütilkaliks[8]aren

Şekil 1.3. *p-ter*-bütilkaliks[n]arenlerin yapı modelleri (n = 4, 6 ve 8)

1.1.1. Kaliksarenlerin konformasyonları

Sübstitüe olmamış kaliksarenler oda sıcaklığında ve çözelti içerisinde hareketli bir konformasyona sahiptirler. Kalikasarenlerin bu ilginç özellikleri aril halkalarının yukarı ve aşağı yönlenmelerinden kaynaklanır. Kaliks[4]arende konformasyonel izomeri ihtimaline ilk olarak Zinke tarafından değinilmiş (Zinke 1958), daha sonra Confort tarafından da bu sonuç doğrulanmıştır (Conforth 1973). Gutsche ve grubu ise bu dört konformasyonun koni, kısmi koni, 1,3-karşılıklı, 1,2-karşılıklı konformasyonları olduğunu belirtmiştir. Kaliks[4]arenin hangi konformasyonda olduğu bu bileşiğin, Ar-CH_2-Ar protonlarının ^{1}H-NMR sinyallerine bakılarak anlaşılabilmektedir (Şekil 1.4) (Gutsche 1989).



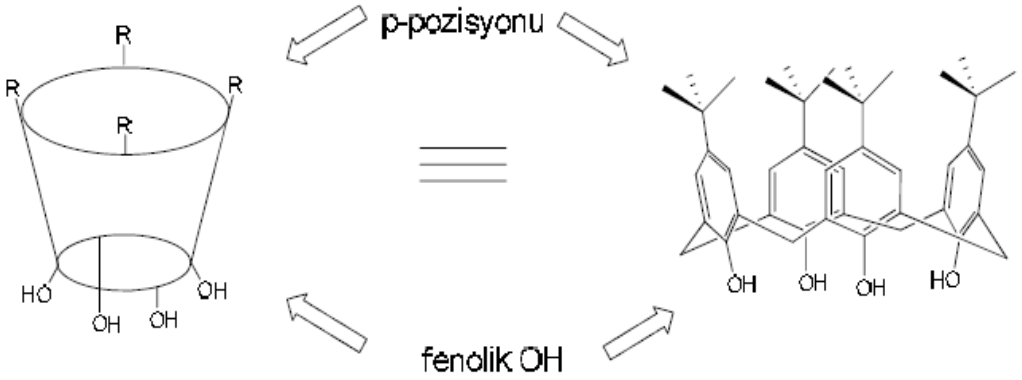
Şekil 1.4. *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin konformasyonları ve 1H-NMR spektrumları

Konformasyonlar arasındaki dönüşüm hızına sübstitüentler çok az etki etmesine rağmen, çözücüler daha fazla etki etmektedir. Kloroform, toluen, bromobenzen ve karbondisülfür gibi çözücüler konformasyon dönüşüm serbest enerjisini yükseltir. Bu da çözücünün kaliksarenle kompleks oluşturduğunu (endokaliks) gösterir. Aseton, asetonitril gibi polar çözücüler ve özellikle piridin molekül içi hidrojen bağlarını bozmaları sebebiyle konformasyon dönüşümüne etkisinin büyük olduğu düşünülmektedir (Gutsche 1981). Genellikle sübstitüe olmamış kaliks[4]arenler oda

sıcaklığında ve çözelti içerisinde hareketli bir konformasyona sahiptir. Fakat kristal halde ise genellikle koni konformasyonuna sahip olduğu görülmüştür. Burada konformasyonel hareketliliği azaltmak için ya fenolik oksijen üzerinden ya da p-pozisyonundan büyük hacimli gruplar bağlanmak suretiyle engellenebilir. Konformasyonel dönüşüm sıcaklığa da bağlıdır. Kaliks[4]arenin koni konformasyonuna sahip olduğu zaman metilen protonları yaklaşık 10^{o}C'da bir dublet verirken, 60^{o}C'da keskin bir singlet verir (Gutsche 1985).

1.1.2. Kaliksarenlerin türevlendirilmesi

Kaliks[n]arenlerin *koni* şekilleri fenolik bir metasiklofan yapılarında olduklarından, bunların üst kenarları (upper-rim) aromatik halkanın para pozisyonlarını, alt kenarları (lower-rim) ise fenolik oksijen atomlarının olduğu yerlerdir. Bu sınıf bileşiklerin her iki kenarına değişik fonksiyonel grupların bağlanması ile türevlendirilebilir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Kaliksarenlerin fenolik oksijen ve *p*-pozisyonlarının gösterimi

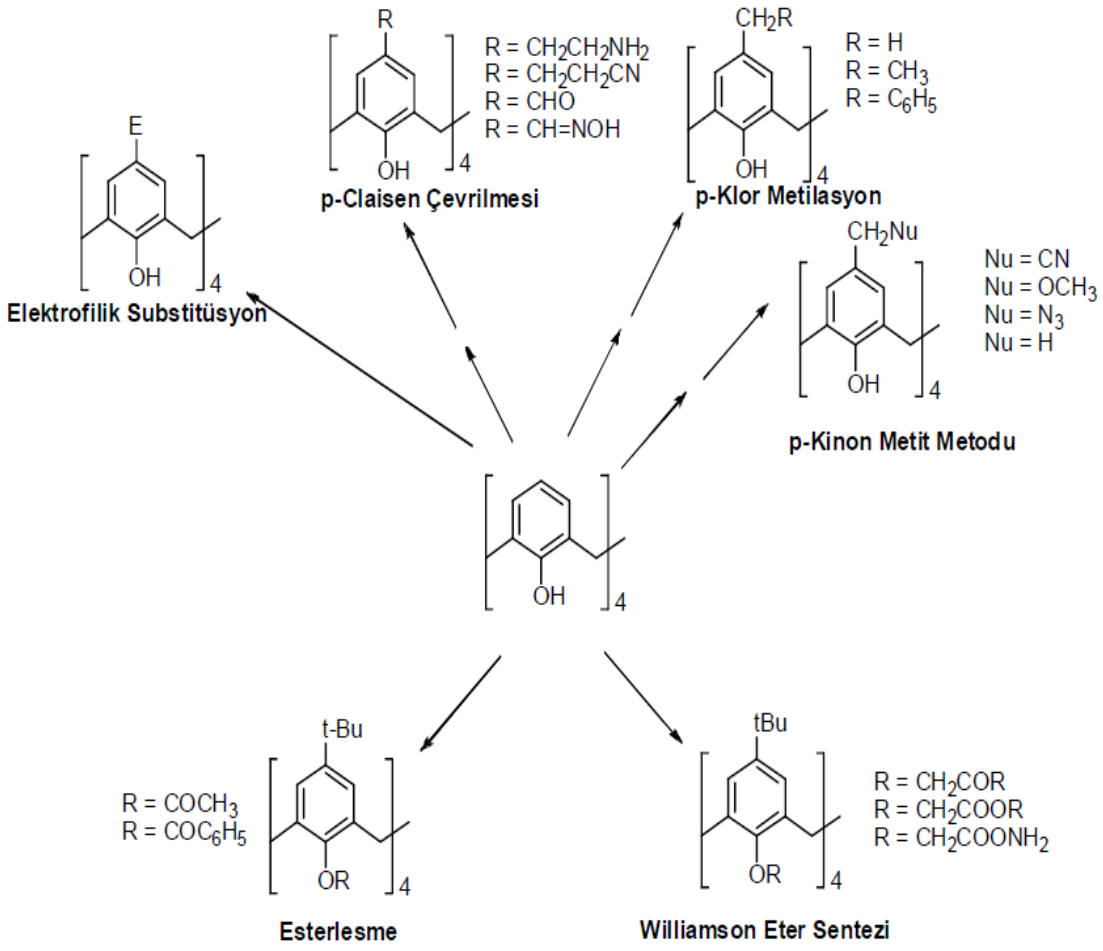
1.1.2.1.Kaliksarenlerin lower rim üzerinden türevlendirilmesi

Kaliksarenler fenollerin verdiği bütün tepkimeleri verirler. Bu nedenle de fenolik hidroksil gruplarından eter, ester, keton, fosfin, imin, oksim gruplarının bağlanmasıyla modifiye edilebilirler (Ting ve ark. 1990, Cameron 1997, Mc Kervey ve ark. 1997, Gutsche 1998, Yılmaz ve ark. 1999, Memon ve Yılmaz 2000). Ayrıca –OH gruplarının –H, -SH (Gibbs ve ark. 1995), -Br, -Cl (Van Gelder ve ark. 1996), - NH_2 (Ohseto ve ark. 1992, Aleksiuk ve ark. 1995) ve $–CH_3$ (Van Gelder ve ark. 1997) gibi gruplarla yer değiştirmesi de mümkündür (Yılmaz 2003).

1.1.2.1. Kaliksarenlerin upper rim üzerinden türevlendirilmesi

Kaliksarenlerin fenil halkasının para köşesine bağlı *ter*-bütil gruplarının giderilmesiyle dealkilleme gerçekleşir. Dealkilleme $AlCl_3$/toluen ortamında meydana gelir. Bu sayede kaliksarenlerin upper rim üzerinden fonksiyonlandırılması mümkün olur. Para konumundaki alkil grupları giderilen kaliksarenler açilleme (Gutsche 1986), sülfolama, diazolama (Shinkai ve ark. 1986, Deligöz ve Ercan 2002), bromlama (Hamada ve ark. 1990), formilleme (Arduini ve ark. 1991), nitrolama, klormetilleme (Nagasaki ve ark. 1993) gibi yer değiştirme tepkimeleriyle fonksiyonlandırılır.

Tüm bu metotları Şekil 1.6.'daki gibi özetleyebiliriz;

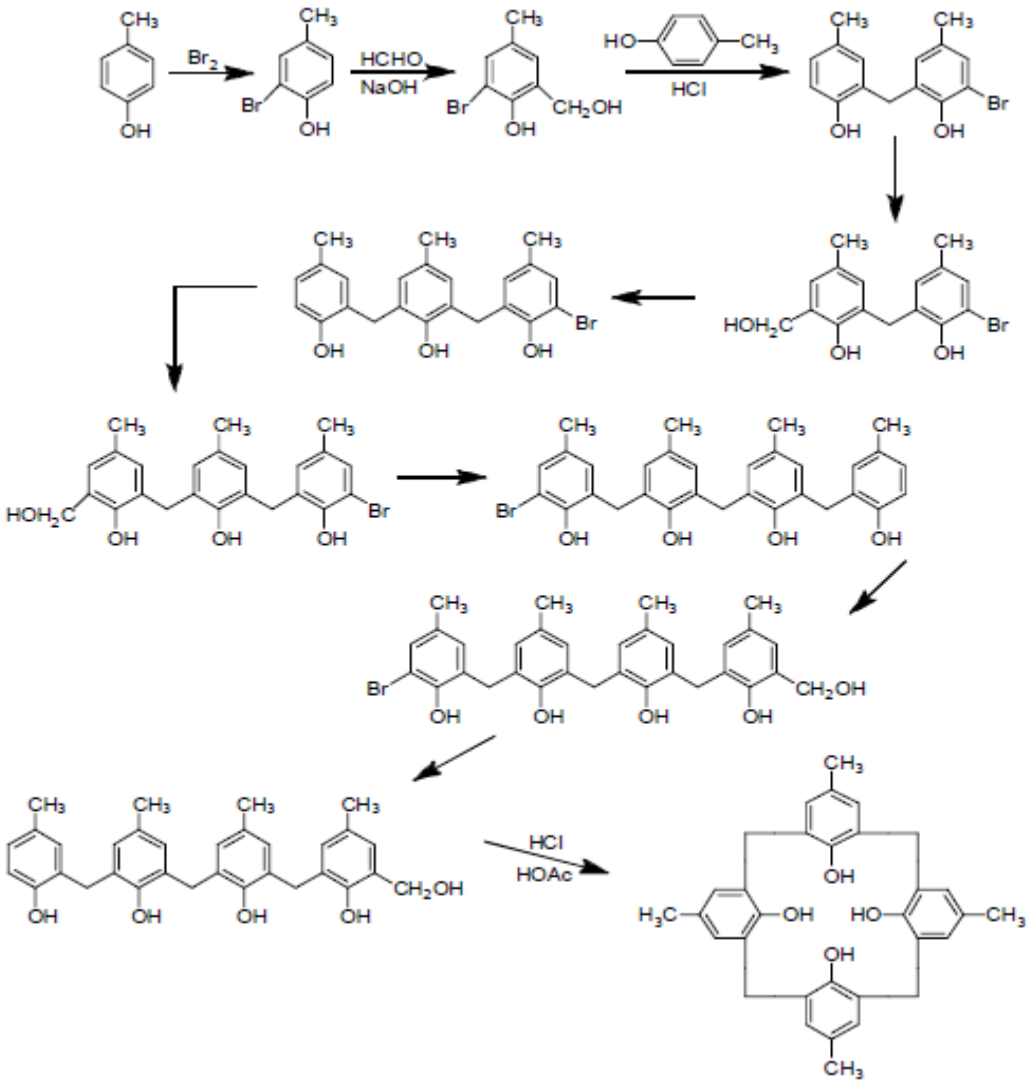


Şekil 1.6. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin lower rim ve upper rim üzerinden türevlendirilmesi

1.1.3. Kaliksarenlerin Sentezi

1.1.3.1. Kaliksarenlerin çok basamaklı sentezi

Kaliksarenlerin çok basamaklı sentezi ilk olarak 1956 yılında Hayes ve Hunter tarafından gerçekleştirilmiştir. Daha sonra Kammerer ve Happel bu yöntemi sistematik bir şekilde genişleterek çalışmalarını yapmışlardır (Gutsche 1989). Bu metoda göre çıkış maddesi olan *p*-krezolün orto konumlarından biri bromla korunur. Daha sonra hidroksimetilleme ve arilleme işlemleri ile lineer tetramer elde edilir. Oluşan lineer yapıdaki tetramer hidrojenleme ve debromlama işlemine tabi tutulur. Daha sonra seyreltik asit ortamında halkalaşma işlemiyle *p*-metilkaliks[4]aren elde edilir (Şekil1.7).



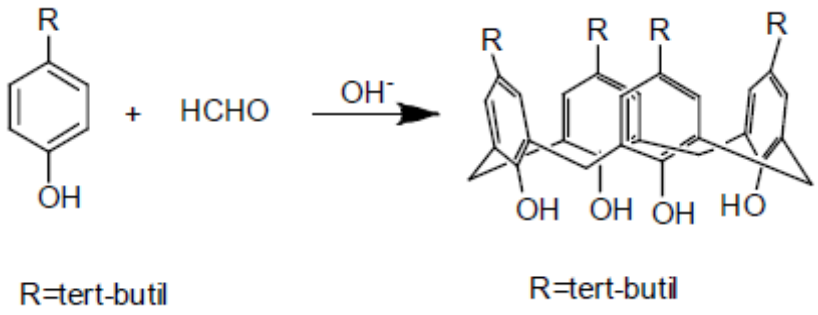
Şekil 1.7. *p*-Metilkaliks[4]aren sentezi

Çok kademeli sentezde; işlemlerin çok uzun ve yorucu olması, toplam verimin %10-20 gibi düşük düzeyde kalması sebebiyle tercih edilen ve kullanılagelen bir yöntem olmamıştır. Fakat yine de halojen ve nitro grubu bulunduran fenolik bileşiklerden oluşan kaliksarenlerin sentezlenmesi için kullanılabilmektedir (Gutsche 1987).

1.1.3.2. Kaliksarenlerin tek basamaklı sentezi

Gutsche kaliksarenleri tek basamakta sentezlemek için *p*-pozisyonunda değişik fonksiyonel grup bulunduran fenolleri 1A grubu metallerinin hidroksitleriyle etkileştirdiğinde, bu fenollerden sadece *p-ter*-bütilfenolden saf ürünler izole edilebileceğini bunun dışındaki fenoller kullanıldığında ise birden fazla ürün veya reçinemsi ürünler oluştuğunu gözlemlemiştir. Bu fenolün kullanılmasının diğer önemli bir avantajı ise *ter*-butil gruplarının kolaylıkla dealkilleme yapılarak kaliksarenden kolaylıkla ayrılabilmesidir (Gutsche 1986).

Bunun ışığında; Gutsche'nin dört (Gutsche ve Iqbal 1990), altı (Gutsche 1990) ve sekiz (Munch ve Gutsche 1990) tekrarlanan birimlere sahip *ter*-bütilkaliksarenler için tek basamaklı sentez (Şekil 1.8) metotlarının yayınlanması, literatürde yeni kaliksaren türevlerinin çoğalmasını sağlamıştır.

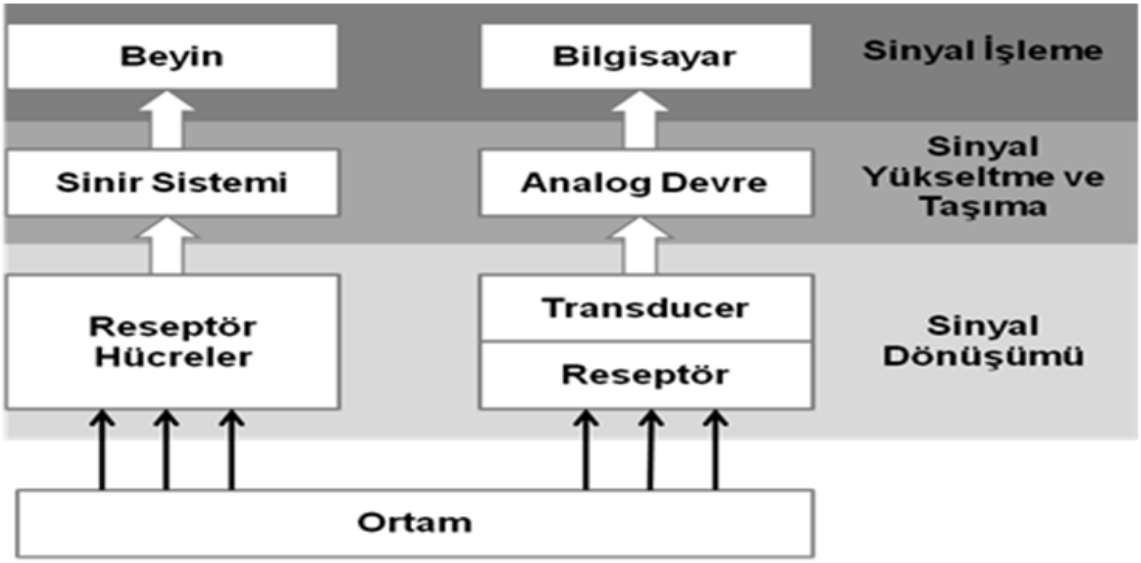


Şekil 1.8. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi

Bu prosedürlerin en önemli sonuçlarından biri, önemli ürünlerin mükemmel bir şekilde elde edilmesi olmuştur. Başlangıç maddesi, uygun reaksiyon şartları seçilerek *para* pozisyonlarından aynı sübstitüenti taşıyan halkasal tetramer, hekzamer ve oktamere dönüştürülebilmiştir. 1980'lerden bu yana kaliksarenlerin sentezinde önemli adımlar kaydedilmesi, başlangıç maddelerinin kolayca kullanılabildikleri gerçeğiyle bağdaşmaktadır (Tabakcı, 2006).

1.2. Gaz Sensörleri

Sensörler ölçülen fiziksel özellik, miktar ve koşulları kullanılabilir elektriksel miktara dönüştüren araçlar olarak tanımlanabilirler. İnsanlar çeşitli yöntemlerle bilgiye ulaşsalar da ancak duyu organları vasıtasıyla bunları algılayabilmektedirler. Bir fiziksel ya da kimyasal uyarım, genellikle canlı organizmalarda duyu organları ile kimyasal prensiplerle ölçülürken; elektriksel olmayan fiziksel ya da kimyasal uyarımın bulunduğu form, geliştirilen sensörler ile diğer bir forma ve genellikle de kolay işlenebilmesi açısından elektriksel işarete dönüştürülerek ölçülmektedir. Şekil 1.9.'da bir sensör sisteminin temel bileşenleri verilmiştir.



Şekil 1.9. Canlı organizma ve bir sensörün sinyal işleme sürecinin şematik olarak karşılaştırılması

Gaz sensörleri genel olarak iki temel ihtiyaç için geliştirilmektedirler.

- Çevre ve insan sağlığını tehdit eden gazların tespit edilip, doğaya tekrar kazandırılması,
- Bazı işlemler sonucu üretilen ya da tüketilen gazların kontrol edilmesidir.

Bu sebeplerden dolayı gaz sensörleri ile ilgili çalışmalar artmıştır. Gaz sensörü araştırmalarının bazıları mevcut sistemlerin iyileştirilmesi üzerine yapılırken, birçoğu da daha verimli ve hassas sistemlerin geliştirilmesi üzerine yapılmaktadır (Evyapan, 2005).

1.2.1. Gaz sensörü çeşitleri

Katı hal gaz sensörleri, ortamdaki gazı, algılama malzemesi olarak organik ya da inorganik bileşikler kullanarak, iletkenlik, kapasitans, iş fonksiyonu, kütle, optik karakteristik veya gaz/katı reaksiyon enerjisindeki değişimleri ile hedef gaz moleküllerinin konsantrasyonuna bağlı olarak sinyal üretir. Temel olarak, organik ve ya inorganik (yarı iletken metal oksit) malzemeler, cihazın algılama yüzeyi üzerinde film oluşacak şekilde kaplanarak gaza duyarlı aktif bölge oluşturulur. Sinyal okuma işlemi cihaz üzerindeki elektrotlar, diyot, transistör, yüzey dalga elemanları, kalınlık modu dönüştürücüler veya optik düzenekler vasıtasıyla gerçekleşir. Temelinde benzer fiziksel parametreleri ölçmelerine rağmen farklı yapıdaki sensör biçimleri farklı teknolojileri beraberinde getirmiştir.

Katı hal gaz sensörleri, tasarım ve gaz algılamada kullandığı fiziksel değişimlere göre temel olarak aşağıda Çizelge 1.1'de listelenen cihaz tiplerinde ticari ve araştırma amaçlı olarak kullanılmaktadır.

Çizelge 1.1. Gaz algılamada kullanılan katı hal sensör tiplerinin dayandığı fiziksel büyüklükler

Cihaz Tipi	**Fiziksel Değişim**
Yarı İletken Gaz Sensörü	Elektriksel iletkenlik
Alan Etkili Gaz Sensörü	İş fonksiyonu (elektriksel polarizasyon)
Piezoelektrik Sensörler	Kütle
Optik Gaz Sensörleri	Optik Parametreler: SPR, yansıma, interferometri, emilim, floresans, kırılma indeksi, optik yol uzunluğu
Katalitik Gaz Sensörleri	Isı, sıcaklık
Elektrokimyasal Gaz Sensörleri	Elektromotor kuvveti, elektrik akımı

1.2.1.1.Yarı iletken gaz sensörleri

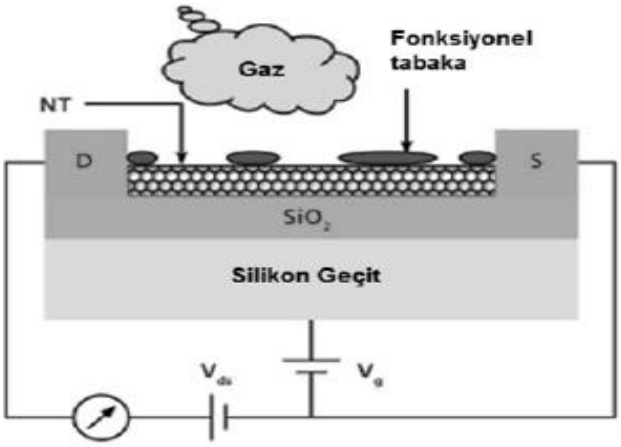
Yarı iletken gaz sensörleri genellikle metal oksit (SnO_2, TiO_2, In_2O_3, WO_3, NiO vb.) malzeme tabanlı gaz sensörleridir. Isıtılmış oksit altlık yüzeyinde gaz moleküllerinin tutunması prensibine göre çalışır (Şekil 1.10). Gaz moleküllerinin oksit tabaka üzerine tutunması, katalitik indirgenme tepkimesine neden olur ve bu tepkime sonucunda oksit malzemenin elektriksel direnci değişir. Değişim miktarı, tepkime hızına dolayısıyla gaz molekülü konsantrasyonuna bağlıdır. Sensor yüzeyi, kullanılan metal oksit malzemeye bağlı olarak, kimyasal tepkimenin aktif olması için belli bir sıcaklığa erişmesi gerekir. Genellikle bu sıcaklık 200-250°C'dir.



Şekil 1.10. Metal oksit tabanlı yarı iletken gaz sensörü temel bileşenleri.

1.2.1.2. Alan etki transistör (FET) gaz sensörleri

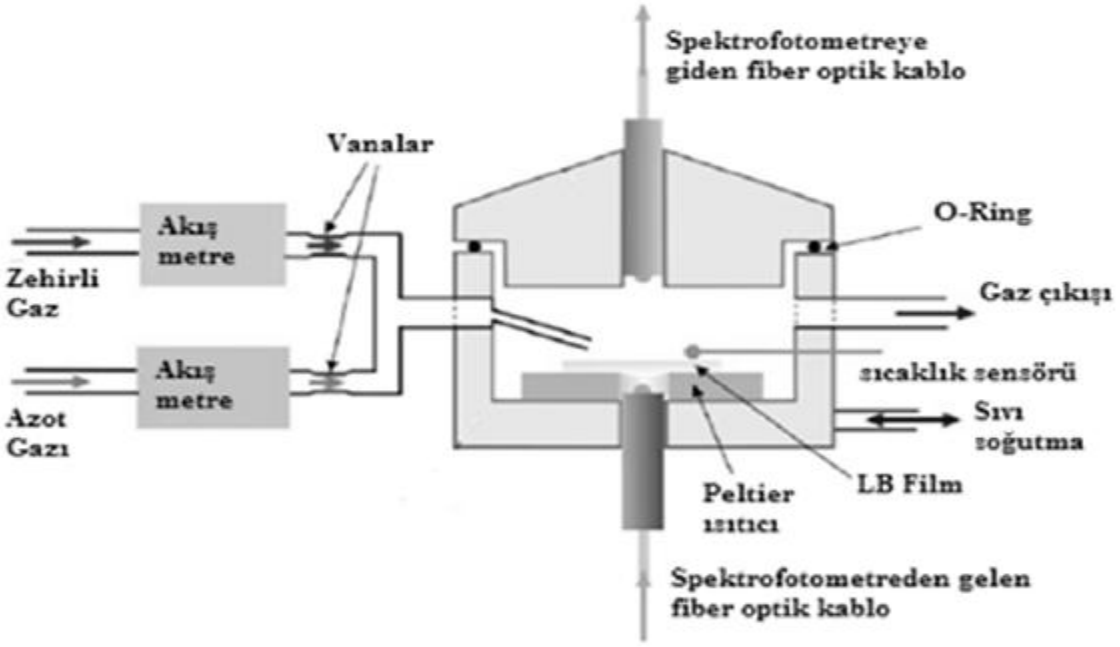
Alan etki transistör (FET) cihazlar, iki terminal arasında akan elektrik akımının üçüncü bir terminale uygulanan voltaj ile kontrol edilebildiği transistör yapısıdır. Dönüştürücü olarak FET cihazlar değişen fiziksel ve kimyasal sinyalleri ölçülebilir elektrik akımına çevirir (Şekil 1.11). Farklı amaçlar için geliştirilmiş birçok farklı FET cihaz bulunmakla beraber gaz sensörü amaçlı kullanımı daha çok metal oksit yarı iletken FET (MOSFET) cihazların kullanımı yaygındır.



Şekil 1.11. Alan etki transistör (FET) cihazın temel yapısı

1.2.1.3.Optik gaz sensörleri

Optik sensörler, kimyasal ve biyolojik niceliklerin hassas ölçümünde büyük rol oynamaktadır. İlk optik kimyasal sensör absorbans spektrumundaki değişimleri ölçme metodunu kullanmaktaydı. Şu an, elipsometri, spektroskopi, interferometri, yüzey plazmon cihazı (surface plasmon resonance), SPR metodları başta olmak birçok optik metot kimyasal algılama ve biyosensör uygulamalarında kullanılmaktadır (Şekil 1.12.) Bu sensörlerde değerler, analit moleküllerin kırılma indeksi, absorbans ve floresans özellikleri ölçülerek belirlenir.



Şekil 1.12. NO_2 gaz sensörü çalışması için kullanılan optik düzenek (Richardson ve ark., 2006)

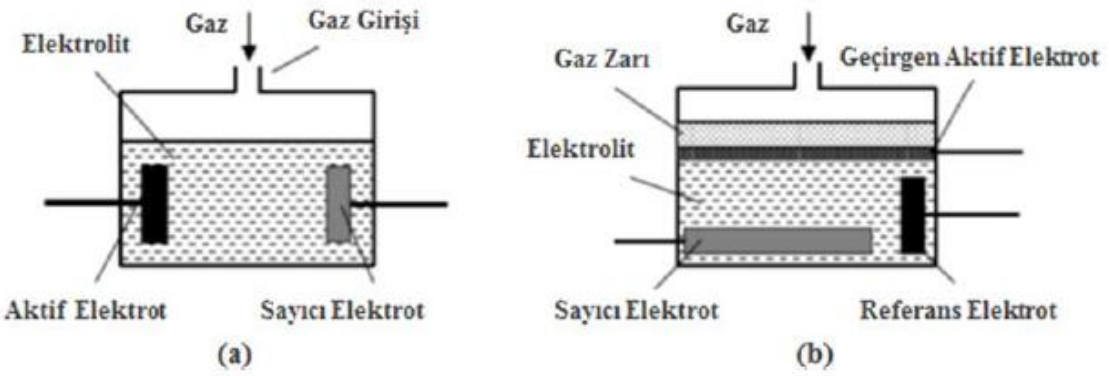
Literatürdeki bir çalışmada, izole edilmiş kapalı teflon içerisinde bulunan kaliksaren filmi üzerine fiber ile belli bir dalga boyunda ışık düşürülmüş ve değişen gaz ortamına bağlı olarak filmin absorbans ve transmitans gibi optik özelliklerinin değişimi gözlenmiştir (Richardson ve ark., 2006).

1.2.1.4.Elektrokimyasal gaz sensörleri

Elektrokimyasal gaz sensörleri, hedef gaz moleküllerinin elektrolit ile kimyasal tepkimeye girmesi sonucunda elektrotlar arasında gaz konsantrasyonuna bağlı olarak oluşan elektrik sinyalini ölçme esasına dayanır. Hidrofobik zarı geçen gaz molekülleri aktif elektrot ile reaksiyona girerek yükseltgenme indirgenme mekanizmasını başlatır. Elektrotlara bağlı bir devre üzerinden konsantrasyona bağlı oluşan elektrik sinyalleri işlenir.

Genel bir elektrokimyasal sensör hücresinde iki elektrot bulunur, biri aktif elektrot olarak adlandırılır ve burada kimyasal reaksiyonlar gerçekleşir. Diğer elektrot ise yardımcı elektrot denir. Elektrolit ve elektrotta oluşan elektrokimyasal potansiyel enerjiyi ölçmek için referans elektrot olarak üçüncü bir elektrot bulunabilir. Bu referans elektrot aktif elektrottan kaynaklanan hataları düzeltmek için kullanılır. Aktif elektrot genellikle soy metal ya da platinyum, palladyum, karbon kaplanmış malzemelerden üretilir. Ölçülebilir bir sinyal elde etmek için elektrotlar analit ile daha çok temas halinde olacak yeterince büyük yüzey alanına sahip olmalıdır.

Sensörün, doğru elektrolit seçimi ile gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda seçici olarak istenilen analitiğe hassasiyeti sağlanmalıdır. Elektrolit, elektrotlar ve sinyalleri işleyen mikroişlemcinin bulunduğu gaz sensörü sistemine elektrokimyasal hücre denir. Hücre elektrik sinyallerini akım, potansiyel, iletkenlik ve ya kapasitans olarak ölçebilir. Şekil 1.13'te örnek bir çalışmaya ait temel bir kimyasal gaz sensörü şematiği verilmiştir.



Şekil 1.13. Gaz sensörü çalışması için kullanılan elektrokimyasal düzenek (Richardson ve ark., 2006)

Basit, seri ve düşük maliyetli üretim ve yüksek gaz seçicilik avantajlarına sahip elektrokimyasal gaz sensörleri günümüzde evde ve endüstride sıklıkla kullanılmaktadır. Bu özellikleri, optik ve kütle gaz sensörlere kıyasla avantajlı yanlarının olmasına rağmen ömürlerinin kısa olması maliyet olarak kullanıcıya bir dezavantaj oluşturmaktadır. Çalışma biçimlerine göre elektrokimyasal gaz sensörleri potansiyometrik, amperometrik, iletkenlik olarak sınıflara ayrılmaktadır (Madou and Morrison, 1989)

1.2.1.5. Katalitik gaz sensörleri

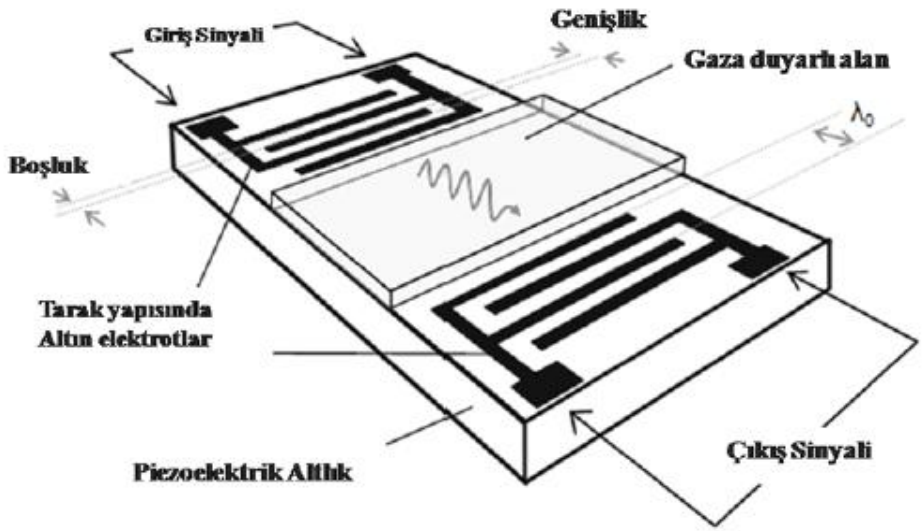
Pelistör olarak da adlandırılan katalitik gaz sensörleri ilk kimyasal gaz sensörü olarak bilinir. Birçok gaz sensörü uygulamalarında yarım asırı aşkındır kullanılmakta olan katalitik gaz sensörleri günümüzde hala aynı temelde çalışmaktadır. Modern katalitik gaz sensörleri, kullanılan platin tel sayesinde lineer sinyal çıkışı verir. Çalışır durumda pellet adı verilen topaç ve katalizör tabaka, bobinden geçen akım ile ısınmaya başlar. Ortamda yanıcı gaz ve ya buhar varsa ısınmış katalizör yanmaya benzer bir oksidasyon reaksiyonu başlatır. Aynen yanma reaksiyonu gibi, kataliz reaksiyonu ısı yayar ve bu ısı pellet ve bobinin ısınmasına yol açar. Bobinde sıcaklık artışına bağlı olarak değişen direnç değerleri sinyal olarak Wheatstone köprüsü ile kurulmuş devre ile ölçülür. Bu tip gaz sensörleri hidrokarbon kökenli yanıcı gazlara karşı duyarlıdır.

1.2.1.6. Piezoelektrik gaz sensörleri

Piezoelektrik kristalleri, kuartz kristal mikrobalans (QCM), Yüzey Akustik Dalga (SAW) metodu piezoelektrik doğasını kullanan gaz sensörü uygulamaları için kullanılmaktadır. SAW sensörleri COx, H_2, H_2O, NO_x ve uçucu organik gazları algılama uygularında kullanılmaktadır. 1885 yılında Rayleigh, yüzey akustik dalgaların, hava gibi düşük yoğunluğa sahip ortam ile temas halindeki katı bir yüzey üzerinde ilerleyebileceğini öngörmüştü. Bugün, Rayleigh dalgaları adı da verilen bu mekanik dalgalar, deprem biliminde, yapı statik analizlerinde, telekomünikasyon ve sinyal işleme uygulamalarında büyük öneme sahiptir. Fakat yüzey akustik dalgaların kimyasal gaz ve biyosensör olarak kullanılması da son yıllarda revaçta olan bir araştırma konusudur.

En basit SAW sensörü, fotolitografik tekniklerle üretilmiş iki adet taraklı yapıdaki altın elektrot arasında akustik dalgaları iletecek aktarıcı (transmitter) piezoelektrik osilatör bulunur (Şekil 1.14). Akustik mekanik dalgalar malzeme yüzeyi boyunca ilerler ve sensörün analit gaza cevabı, ilerleyen akustik dalganın faz hızındaki kaymalar hesaplanarak belirlenir (Sümer, 2011).

Diğer piezoelektrik tabanlı gaz sensörü metodu olan kuartz kristal mikrobalans tekniği Bölüm 3.1'de ayrıntılı biçimde anlatılmıştır.



Şekil 1.14. Bir SAW cihazın şematik gösterimi

1.2.2. Gaz sensörlerinin performans parametreleri

Gaz sensörlerinde en iyi ölçüm sistemini belirlemek için bazı genel fiziksel özellikler gereklidir. Bu özelliklerden en önemli olanları ve ideal sensörün karakteristik davranışları şunlardır:

1.2.2.1. Seçicilik

Bulunması gereken en önemli özelliklerin basında gelir. Eğer sensörün seçiciliği çok iyi değilse ek işlemler yapılması gerekeceğinden seçicilik sensörlerde daha fazla önem arz eder. Sensörün seçiciliği spesifik bir bilesene duyarlılığıyla ölçülür**.**

1.2.2.2. Tekrarlanabilirlik

İdeal bir gaz sensörde aynı koşullar altında ard arda yapılan ölçümlerde aşağı yukarı aynı sonuçları göstermesi istenir. Bir gaz sensörün çalışması yapılırken mutlaka tekrarlanabilirliğinin ölçülmesi gerekmektedir. Eğer tekrarlanabilirlik ne kadar fazla ise sensörün o denli iyi olduğu söylenebilir.

1.2.2.3. Kararlılık

Kararlılık kullanılan materyalin fiziksel dayanıklılığına bağlıdır. Ayrıca pH, nem, ortam, ısı, O_2 derişimi gibi etkenlerde kararlılığı etkilemektedir. Kararlılığın yüksek olması sensörün ideal gaz sensör olması için gereklidir.

1.2.2.4. Kalibrasyon gereksinimi

Normalinde bir sensörün ideal olması için ya hiç ya da en çok bir kere kalibrasyona ihtiyaç duyması istenir. Fakat teorikte ki bu olay pratikte pek mümkün olmamıştır. Kullanımları boyunca gaz sensörler sık sık kalibre edilmektedir**.**

1.2.2.5. Geniş ölçüm aralığı

Ölçüm aralığı olarak adlandırılan bölge gaz sensörden alınan akım derişim eğrilerinin lineer olduğu derişim aralığıdır.

1.2.2.6. Hızlı cevap zamanı

Sensörün cevap zamanı elde edilen eğrilerden anlaşılabilir. Örneğin elde edilen eğride basamakların şekli yayvan ve geniş ise cevap zamanı uzun (yavaş), tersi söz konusu ise cevap zamanı kısa (hızlı) dır.

1.2.2.7. Hızlı geriye dönme zamanı

İlk örnekten sonra ikinci örneğin ne kadar zaman sonra ölçüleceğini gösterir. Yani ilk örnekten sonra sabit değer gözlendikten sonra ikinci örnekte aynı süre sonra ilave edilmelidir.

1.2.2.8. Kullanım ömrü

Bir gaz sensörün ömrü; sıcaklık, nem, toz ve yüksek gaz konsantrasyonu gibi faktörlerden etkilenir. Normal çalışma şartları altında, sensörler en az bir yıl, çoğu durumda ise iki yıl dayanır. Yüksek gaz konsantrasyonuna maruz bırakılırsa, sensörün performansı kısalır. Ayrıca sensörün ömrü gaz sensörün kalibrasyon sıklığı, kararlılık, tekrarlanabilirlik gibi diğer parametrelerini de etkilemektedir.

1.2.2.9. Basit ve ucuzluk

Tasarımı basit ve ucuz, kullanımı rahat olan gaz sensörler ideal gaz sensörlerdir. Son yıllarda yapılan çalışmalarla gaz sensörde bu uygunluğu yakalamıştır.

1.2.2.10. Minyatürizasyon ve sterilize edilebilirlik

Sensörlerin sterilize edilmesi ve boyutlarının küçültülmesi sensör tasarımında önemlidir. Buna karşın; sensör yapısına giren materyalin fiziksel dayanıklılığı, sterilizasyonu kısıtlayan en önemli parametredir.

1.2.2.11. Yüksek duyarlılık

Sensörlere tutunmuş olan materyalin yalnız belirli maddelere karsı duyarlı olması ideal sensör özelliklerindendir. Tüm bu özellikleri sağlayan ve girişimlerin olmadığı bir sensörün yapılması oldukça zordur. Ancak, bu özelliklerin bazılarını sağlayan sensörler elde edilebilmektedir.

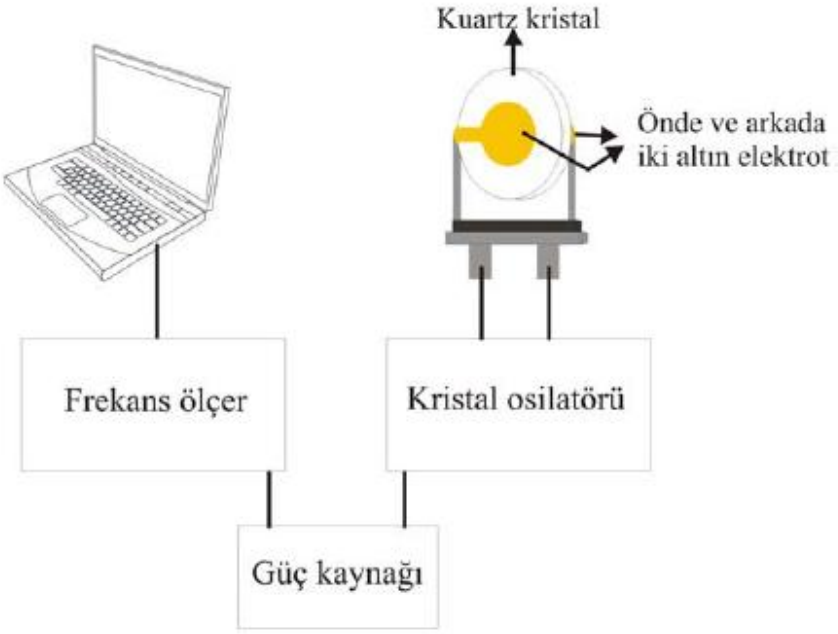
1.2.3. Gaz sensörü uygulama alanları

Gaz sensörleri birçok alanda kendisine uygulama alanı bulmuştur. Bunlardan bazıları;

- ✓ Su analizlerinde
- ✓ Kimyasalların teşhisinde
- ✓ Kimyasal isletmelerde
- ✓ Yiyecek ve içecek sanayisinde
- ✓ Atık su arıtımında
- ✓ Uzay Sanayisinde
- ✓ Hastalıkların bulunması ve tedavisinde
- ✓ Ev, işyeri, otomobil vb. yerlerin havalandırma tesisatlarında
- ✓ İlaç sanayisinde
- ✓ Alkol kontrollerinde
- ✓ Havalandırma kontrol sistemlerinde
- ✓ Mikrodalga fırınlarda otomatik pişirme kontrollerinde
- ✓ Otomotiv endüstrisinde (Kreuzberg ve ark., 2003)

1. 3. Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Gaz Sensörleri

QCM algılayıcı kimyasal film tabakası ile kaplanmış elektrotların oluşturduğu, elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştüren elektromekanik bir rezanatördür (Cattrall 1997). QCM sensörler piezoelektrik ilkesine dayanarak çalışırlar. QCM sistemi, Şekil 1.15'daki gibi iki metal elektrot arasına yerleştirilmiş kuartz kristalin uygun bir elektronik devreye bağlanmasından oluşur. Kuartzın rezonans frekansı oda sıcaklığı civarında neredeyse tamamen sabittir. Bu özelliğinden dolayı oda sıcaklığında çalışan uygulamalarda sıkça tercih edilmektedir (Çoban, 2005) .

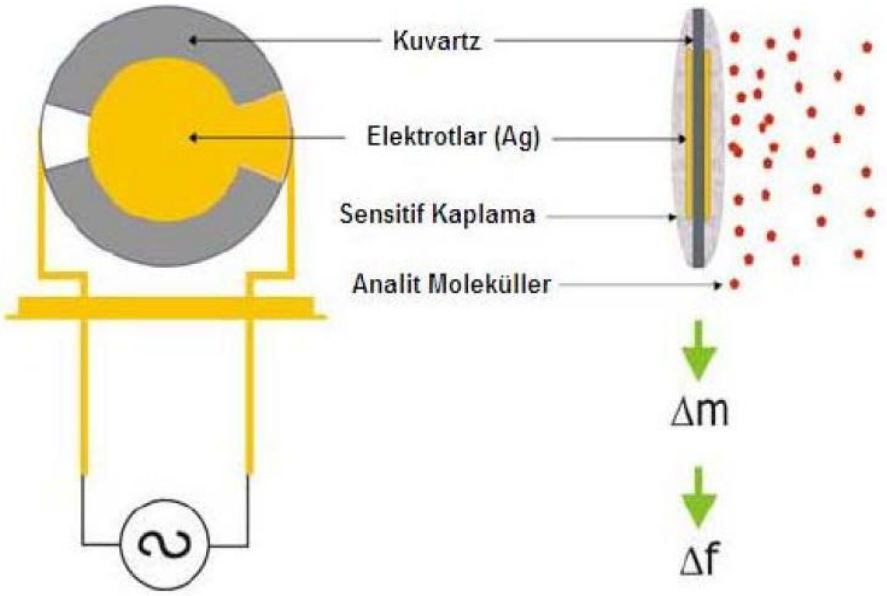


Şekil 1.15. Kuartz kristal mikrobalans ölçüm sistemi.

QCM tekniği gaz sensörü uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır (Kang ve ark., 2001). Kuartzın çok küçük kütle değişimini dahi tespit edebilme kabiliyeti, nicel ölçüm açısından çok önemli olan gaz sensörlerinde bu tekniğe büyük avantaj sağlamaktadır. QCM yönteminin gaz sensörü uygulamalarında, film ile kaplanmış (sensör maddesi) kuartz kristal bir sensör olarak çalışmakta ve film ile gaz molekülleri arasındaki en küçük etkileşimi bile tespit edebilmektedir. Yüzeye uygulanan filmler, QCM sisteminde gaza maruz bırakıldığında soğurulan gaz molekülleriyle doğru orantılı olarak kuartzın frekansı değişimine bağlı olarak gazların tespiti yapılır (Lingge ve ark., 2002).

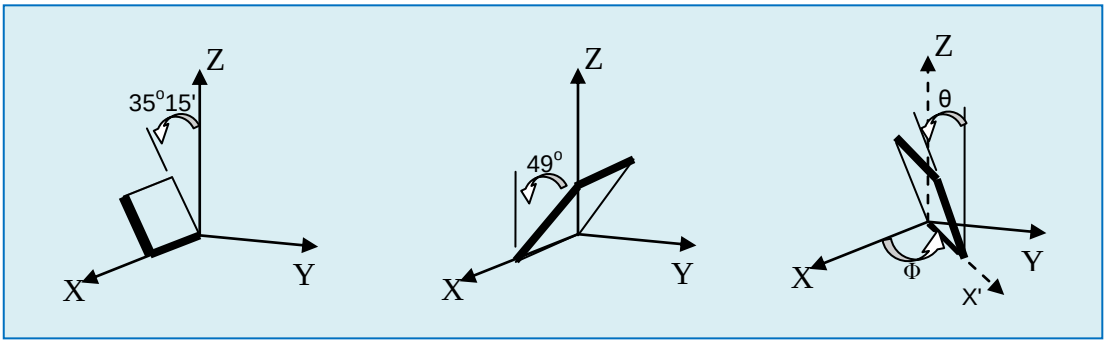
1.3.1. QCM gaz sensörlerinin çalışma prensibi

Kuartz Kristal Rezonatör (QCR) veya QCM olarak da bilinen bir kalınlık makaslama mod (TSM) quartz kristal rezonatör her iki yüzeyinde dairesel elektrotlar bulunan AT-kesimli ince bir quartz malzemeden oluşur. Şekil 1.16'da QCM sensörün yapısı gösterilmiştir. Metal elektrotlara alternatif bir gerilim (AC) uygulandığında piezoelektrik malzeme içerisinde zorlanmalar (strains) olur bunun sonucunda da akustik dalgalar meydana gelir (Borngräber ve ark., 2000).



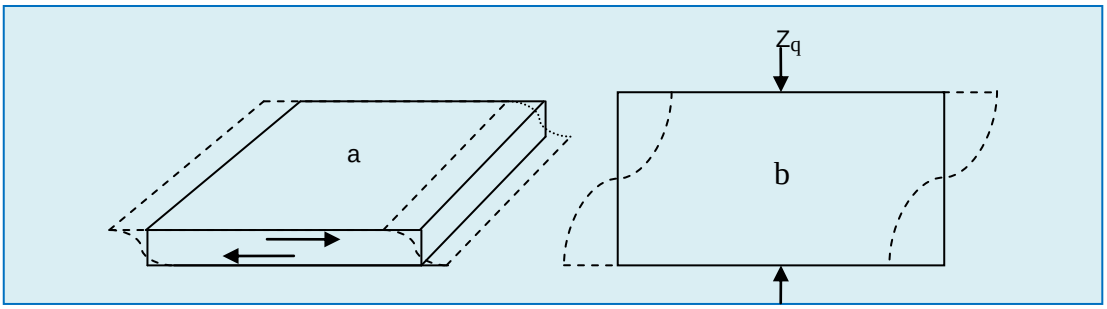
Şekil 1.16. QCM sensör yapısı

Kütle değişimlerine en duyarlı mod, TSM'dir ve bu sensör üretiminde son derece önemlidir. Kuartz tabakanın hareketleri tek boyutta olduğundan, TSM deki bir rezonatörün analizi oldukça kolaydır. Bir kuartz kristalinin TSM'de titreşmesi için, kuartzın kristal eksenine göre belirli bir doğrultuda kesilmesi gerekir. Bunlar Şekil 1.17'de görüldüğü gibi AT ve BT kesimleridir.



Şekil 17. AT- ve BT- kesimli kuartz kristalleri.

AT-kesimli bir kuartzın kalınlığı y yönünde, uzunluğu da x yönündedir ve kuartz x ekseni doğrultusunda saat yönünün tersi yönde $31^{o}15'$ döndürülmüştür. BT-kesimli bir kuartz ise AT-kesimli bir kuartzın tersine saat yönünde 49^{o} döndürülmüştür. TSM'de titresen kuartz kristali Şekil 1.18a'da, aynı kristalin şematik gösterimi de Şekil 1.18b'de görülmektedir (Lu ve Czanderna, 1984).



Şekil 1.18. TSM'de titreşen kuartz kristali (a) ve şematik gösterimi (b).

Dalgalar kuartzın alt ve üst yüzeylerinde, iki elektrot arasındaki bölgede oluşur. Elektrotlara alternatif akım gerilimi uygulandığı zaman oluşan yüzey akustik dalgasının frekansı, gerilim kaynağının frekansına eşitlenir. Sınır şartlarını belirleyici alt ve üst yüzeydeki elektrotlar olduğundan, kuartz tabakanın bu iki bölgesi arasında rezonans frekansı oluşur. Piezoelektrik bir tabaka için sınır şartlarının, mekanik ve elektriksel kısımları mevcuttur. Tabaka piezoelektrik değilse sınır şartları değişeceğinden, artık sınırlar alt ve üst yüzeylerde değildir. Bir hacimsel akustik dalga rezonansı ortaya çıkar ve alt ve üst sınırlardan yansımalar şeklinde gözlenir (Çoban 2005). Bundan dolayı, rezonans frekansında iki sınır arasında bir durağan dalga oluşumu söz konusudur. Durağan dalganın dalga boyu tabaka kalınlığının iki katıdır ve

$$Z_p = \frac{\lambda_p}{2} \tag{1}$$

şeklinde yazılır (Lu ve Czanderna, 1984). Burada Z_p kuartz tabakasının kalınlığı, λ_p ise TSM'nin dalga boyudur. Denklem kuartzın rezonans frekansı ve dalga hızı cinsinden;

$$Z_p f = \frac{\nu_p}{2} \tag{2}$$

şeklinde ifade edilir. Burada f: frekans; υ_p; dalga hızıdır. Buna göre frekans hız cinsinden;

$$f = \frac{\nu_p}{2Z_p} \tag{3}$$

şeklinde bulunur. Rezonans durumu temel frekansın harmoniklerinde de ortaya çıkar. Bu sırada rezonans frekansı serisi oluşarak;

$$f = \frac{\nu_p N}{2Z_p} \tag{4}$$

şeklinde ifade edilebilir. N herhangi bir tam sayıdır ve;

$$\nu_p = \left(\frac{\mu_p}{\rho_p} \right)^{1/2} \tag{5}$$

şeklinde verilir (Lu ve Czanderna, 1984). Burada ifade edilen μ_p: piezoelektrik tabakanın makaslama sertliğini; ρ_p: piezoelektrik tabakanın yoğunluğunu ifade eder. Kuartzın rezonansa ulaşması kalınlığının akustik dalga boyunun yarısının tam katlarına eşit olmasıyla mümkün olur. Rezonans frekansı kuartzın kalınlığına bağlı olduğundan, elektrotlu bölgeyle elektrotsuz bölgenin rezonans frekansları farklıdır (Çoban 2005). N sadece tek sayıyken, yüzeydeki elektrotlar ile rezonans durumuna ulaşılır ve bu sırada kristaldeki parçacık yer değiştirmesi havada veya boşluktaki bir QCM için alt ve üst yüzeylerdeki sınır koşulları kullanılarak hesaplanabilir. Alt ve üst yüzeylerdeki sınır koşulları;

$$\frac{\partial \mathrm{Ux}}{\partial \mathrm{y}} = 0 \tag{6}$$

şeklinde ifade edilir. U: parçacık yer değiştirme fonksiyonu olarak ifade edilir. Akustik dalgaların oluşmasıyla, kristaldeki parçacık yer değiştirmesi aşağıdaki denklemle ifade edilebilir (Reed ve ark., 1990).

$$U_x(y,t) = \left(Ae^{iky} + Be^{-iky} \right) e^{i\omega t} \tag{7}$$

sınır koşullarına göre;

$$\frac{\partial \mathrm{Ux}}{\partial \mathrm{y}} = \left(\mathrm{Aike}^{iky} - \mathrm{Bike}^{-iky} \right) e^{i\omega t} = 0 \tag{8}$$

olarak bulunur ve parçacık yer değiştirmesi;

$$U_x(y,t) = U_{xo} \cos(ky) e^{i\omega t} \tag{9}$$

olarak hesaplanır. $k=N\pi/h$ şeklindedir ve dalga sayısıdır (Çoban 2005).

TSM, kütle değişimlerine en duyarlı moddur. Sauerbrey tarafından ilk kez, kuartzın yüzeyinde meydana gelen kütle artışının rezonans frekansındaki değişime neden olduğunu ortaya koymuştur (Sauerbrey 1959). Temel TSM'de titreşen kuartz kristalinin kalınlığı;

$$Z_q = \frac{\lambda_{TSM}}{2} \tag{10}$$

şeklinde ifade edilir (Lu ve Czanderna, 1984). z_q: kuartzın kalınlığını ifade ederken, λ_{TSM} ise TSM deki dalganın dalga boyunu ifade eder. Rezonans frekansı (f_o) ile dalganın hızı (υ_{TSM}) arasında;

$$f_o Z_q = \frac{\upsilon_{TSM}}{2} \tag{11}$$

şeklinde bir bağıntı vardır. Denklem 11'de bulunan Z_q'nun yerine denklem 10'da verilen eşitlik konursa;

$$f_o \lambda_{TSM} = \upsilon_{TSM} \tag{12}$$

denklemi elde edilir.

Kuartzın yüzeyinde kütle birikimi meydana geldiğinde, kristal kalınlığındaki değişimi şu şekilde;

$$\frac{df_o}{f_o} = -\frac{dZ_q}{Z_q} \tag{13}$$

ifade edebiliriz. (-) İşareti, kalınlık artarken, rezonans frekansının azaldığını ifade etmektedir. Kalınlık değişimi kütle değişimi ile doğru orantılıdır. Bu yüzden denklem 10 kütlesel olarak;

$$\frac{df_o}{f_o} = -\frac{dm_q}{m_q} \tag{14}$$

şeklinde de yazılabilir. m_q: kuartzın kütlesini ifade eder. Sauerbrey (1959), kuartzın üzerine kaplanan maddenin kütlesindeki küçük değişmeler kuartz kristalinin kendi kütlesindeki değişimlerle örtüşeceğini düşünerek denklem 11'i;

$$\frac{df_o}{f_o} = -\frac{dm}{m_q} \tag{15}$$

şeklinde ifade etmiştir. (Lu ve Czanderna, 1984). dm, kristal yüzeyine homojen olarak dağılan maddenin kütlesindeki değişimi ifade eder. Şayet kuartz kristalin yüzeyi mf kütleli bir film ile kaplanırsa denklem 12;

$$\frac{(f_k - f_o)}{f_o} = -\frac{m_f}{m_q} \tag{16}$$

ifadesine dönüşür. fk: üzerinde kütle birikmiş olan kuartzın resonans frekansıdır. Film ve kuartz kütlelerini kalınlığın fonksiyonu olarak;

$$m_f = Z_f \rho_f \qquad m_q = Z_q \rho_q \tag{17}$$

şeklinde yazabiliriz. ρ_q: kuartzın yoğunluğunu, ρ_f: filmin yoğunluğunu h_f: filmin kalınlığını ifade eder. Denklem 11, denklem 16 ve denklem 17 kullanılarak;

$$m_f = -\frac{\rho_q \Delta f \upsilon_{TSM}}{2 f_o^{\,2}} \tag{18}$$

denklemi çıkartılır. Film kütlesindeki değişim ile rezonans frekansındaki değişim arasındaki bağıntı;

$$\Delta f = -C_f \Delta m_f \tag{19}$$

şeklinde yazılır. Bu denkleme Sauerbrey denklemi adı verilir (Çoban 2005). C_f: sonsuz kalınlıktaki kuartz için duyarlılık sabitini ifade eder. C_f;

$$C_f = \frac{2f_o^{\,2}}{\rho_q \upsilon_{TSM}} \tag{20}$$

şeklinde ifade edilir. Eğer kütlenin hepsi tüm yüzeye değil de tak bir noktaya ilave ediliyorsa diferansiyel kütle duyarlılığı söz konusudur ve denklem 19;

$$\Delta f = -C_f (r,\theta) \Delta m_f \tag{21}$$

şeklinde yazılabilir. C_f diferansiyel kütle duyarlılığını, (r,θ) kütlenin eklendiği noktanın kutupsal koordinatlarını verir. Diferansiyel kütle duyarlılığını;

$$C_f (r) = \frac{|U_1(r)|^2}{2\pi \int_0^{\infty} r |U_1(r)|^2 dr} C_f \tag{22}$$

şeklinde verilir (Cumpson ve Seah, 1990). $U_1(r)$ yer değiştirme fonksiyonunun sadece radyal doğrultudaki bileşenidir. Yer değiştirme fonksiyonunun radyal ve açısal doğrultudaki bileşenini içeren genel denklem ise;

$$C_f (r,\theta) = \frac{|U_1(r,\theta)|^2}{\int_0^{\infty}\int_0^{2\pi} r |U_1(r,\theta)|^2 \, d\theta dr} C_f \tag{23}$$

şeklinde yazılır. Kütleye karsı duyarlılık fonksiyonunun belirli alan üzerinden integrali alınırsa yüzey alan kütle duyarlılığı;

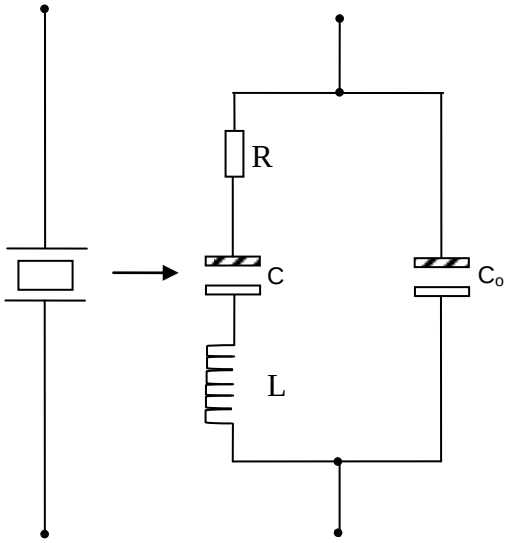
$$C_s = \int_{r_1}^{r_2} C_f \, 2\pi r dr \tag{24}$$

şeklinde ifade edilir. Burada r, kristale kaplı olan maddenin dairesel alanının yarıçapıdır.

1.3.2. Kuartz kristalinin elektronik eşdeğer devresi

QCM rezonatörün elektriksel özelliğinin incelenebilmesi için elektriksel olan bir eşdeğer devre ile temsil edilmesi gerekmektedir. Bu şekilde farklı frekanslar

tanımlanarak, bu frekanslar eşdeğer devre ile temsil edilebilir. Piezoelektrik kuartz kristali rezonatörünün eşdeğer devresi Şekil 1.19'da görülmektedir (Özel, 2010).



Şekil 1.19. Piezoelektrik kuartz kristalinin eşdeğer elektronik devre şeması.

C: hareketli kısmın mekanik esnekliğini, L: kristalin hareketli kısmının ölçüsünü, R: ortamda sürtünmelerden kaynaklanan mekanik enerji kayıplarını simgeler, C_o: hem kuartz yüzeylerindeki elektrotların hem de mekanik yapının kapasitesini simgeler.

Kuartz kristalinin empedansı tamamen rezistif ise rezonans çok düşüktür. Bu durumda rezonans empedansının tamamen rezistif olmasına bağlı olarak iki farklı frekans vardır. Bunlar f_s ve f_p sırasıyla seri ve paralel rezonans frekanslarıdır (Tekbıyık, 2007).

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{L.C}} \tag{25}$$

$$f_p = \frac{1}{2\pi}\left[\frac{1}{LC} + \frac{1}{LC_0} + \left(\frac{R}{L}\right)^2\right]^{1/2} \tag{26}$$

1. 4. Uçucu Organik Bileşikler

Son yıllarda artan çevre konusundaki bilinçlenme, kimyasalların üretiminden tüketimine kadar olan tüm evrelerinde çevre uyumlu olmasını ve sürdürülebilir bir

yaşam için temiz teknolojileri gerektirmektedir. Bundan dolayıdır ki, ekosisteme çok fazla zarar veren uçucu buharların giderimi konusunda birçok çalışma yapılmaktadır.

UOB birçoğu endüstriden ve taşıtlardan çevreye yayılan hava kirleticilerinin önemli bir grubudur. Kimya, petrokimya, ilaç ve kozmetik endüstrileri başta olmak üzere birçok endüstriyel işlemlerden atmosfere uçucu organik bileşik yayımı olmaktadır. UOB oda sıcaklıklarında bile buharlaşabilen çoğunluğu karbon ve hidrojenden oluşan kimyasallardır. Uçucu organik bileşiklerin buharlaşma sınırları (Hess-Kosa 2001) ve 25^{o}C'daki buhar basınçları (Spicer ve ark., 2002) Çizelge 1.2'de gösterilmiştir. Bazı UOB'nin basınç ve sıcaklık değerleri Çizelge 1.3'te (Anonim 1999) gösterilmiştir.

Çizelge 1.2. UOB'lerin sıcaklık ve basınç özellikleri.

Uçucu Özellikleri	Buharlaşma Sınırları (^{o}C)	25^{o}C Buhar Basınçları (mmHg)
Yüksek Uçucular	0-100	> 380
UOB	50-150	0-380
Yarı Uçucular	240-400	10^{-7}-0,1

Çizelge 1.3. Bazı UOB'lerin kaynama noktaları ve buhar basınçları.

UOB	K.N. (^{o}C)	Buhar Basıncı (mbar) (20^{o}C)
Aseton	56,2	233
Asetonitril	81,6	97
Karbon tetraklorür	76,5	120
Diklorometan	40	453
Dioksan	101	41
DMF	169	5,03
Etanol	78,5	59
Etilasetat	77,1	97
Kloroform	61,7	210
Ksilen	136	6,89
Metanol	65	128
***n*-Hekzan**	68,9	160
Toluen	110,6	29

1.4.1. UOB'nin yayılma yolları

UOB birçok kaynaktan atmosfere yayılır. Yapılarda kullanılan boya vb. kimyasallardan yayılmasının yanı sıra endüstride üretim, taşıma ve boşaltma esnasında da yayılmaktadır. Görüldüğü gibi, UOB genellikle insan faaliyetleri sonucu çevreye ve atmosfere yayılmaktadırlar. UOB insan kaynaklı ve doğal kaynaklı olmak üzere iki farklı şekilde yayılır.

1.4.1.1. İnsan kaynaklı yayılma

UOB endüstriyel işlemlerde ya üretilirler, ya da kullanılırlar. Ayrıca UOB düşük sıcaklıklarda kolaylıkla buharlaşabildiklerinden özellikle doldurma ve boşaltma esnasında atmosfere kolaylıkla ve önemli ölçüde yayılabilmektedirler. Taşıtlara yakıt dolum esnasında ve araçların çalışma sürelerinde yeterince kirlilik yaratacak UOB yayılır (Broderick ve Marnane, 2002; Colon ve ark., 2001; Schmitz ve ark., 2000).

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansına (EPA) göre, USA'da çevreye yayılan UOB'nin %40'ı ulaşım ağında hareket eden araçlardan %60'lık kısım ise endüstriyel proseslerden (çözücü üretimi, kullanımı) kaynaklanmaktadır (Yılmaz 2006). UOB'lerin üretildiği ve tüketildiği bazı prosesler ve yayılan UOB'ler Çizelge 1.4'te (Yılmaz 2006) görülmektedir. EPA'nın yapmış olduğu bir başka çalışmaya göre, USA'nın farklı bölgelerinde bulunan evlerde 300 den fazla UOB'ye rastlanmıştır. Bina içinde en fazla karşılaşılan UOB ve onların neler olduğu Çizelge 1.5'te (Hess-Kosa 2001) gösterilmiştir.

Çizelge 1.4. Bazı endüstriyel prosesler ve yaydıkları UOB'ler.

ENDÜSTRİ	UOB, TİPİK ÇÖZÜCÜLER, BAZI GAZLAR
Pişirme fırınları	Etanol
Kutu kaplama	Eterler, ketonlar, alkoller,
Formaldehit	Formaldehit, metanol, CO
Kauçuk üretimi	Benzen, toluen, etilen, ksilen
Reçine üretimi	Fenoller, formaldehit
Farmakolojik	İzopropanol, toluen, hidrokarbonlar

Çizelge 1.5. Bina içinde karşılaşılan UOB'ler ve kaynakları.

UOB	KAYNAKLARI
Kloroform	Çözücüler, kumaş boyaları, faks makineleri, yazıcılar, koltuk iç dolgu malzemesi
Toluen	Çözücüler, parfümler, deterjanlar, elbise boyaları, su kökenli yapıştırıcılar
Benzen	Sigara dumanı, çözücüler, boyalar, cilalar, faks makineleri, yazıcılar, yapıştırıcılar, ahşap paneller, kumaş temizleyiciler, plastik köpük ve sentetik
Ksilen	Çözücüler, elbise boyaları, insektisitler, polyester fiberler, yapıştırıcılar, tutkallar, duvar kağıdı, macunlu maddeler, cilalar

1.4.1.2. Doğal kaynaklı yayılma

Heinsohn ve Kabel'in (1999) çalışmasına göre, UOB emisyonunun yaklaşık olarak yarısı yeşil bitkilerden kaynaklanmaktadır. Sulak alanlardan, çürüyen gübrelerden, kanalizasyon ve atık sularda meydana gelen oksidasyon nedeniyle organik bileşikler oluşmakta ve bu kimyasallarda atmosfere yayılmaktadır. Guenther ve ark. (1995), biyolojik kaynaklı yıllık 1150 milyon ton UOB'nin atmosfere yayıldığını ve bu miktar da insan kaynaklı salınımların yaklaşık bir misline tekabül ettiğini göstermişlerdir.

1.4.2. UOB'nin sağlık üzerine etkileri

UOB arasında taşıdıkları sağlık riskleri nedeniyle çok önem arz ederler; benzen, toluen, etilbenzen, ksilen ve stirendir (Lee ve Ark.,2001; Leovic ve Ark.,1998). Maruz kalınan konsantrasyon yükseldikçe etkilerin ağırlaştığı, koma ve ölüme kadar gidebildiği görülmüştür (Sandmeyer 1982).

UOB'ye maruz kalmak akut ve kronik sağlık etkileri oluşturmaktadır. Düşük dozlardaki UOB'ler, astıma ve diğer bazı solunum yolu hastalıklarına sebep olur. İsveç'te yapılan bir araştırmada 20-45 yaşları arasındaki 88 astım hastasında UOB'ye maruziyet nefes darlığı şikayetlerini artırdığı gözlenmiştir (Norback ve Ark., 1995).

UOB'nin yüksek konsantrasyonlarına maruz kalınması merkezi sinir sistemi üzerinde narkotik etkiye yol açmanın yanında gözlerde ve soluk borusunda tahrişe sebep olur (Maroni ve ark., 1995).

1.4.3. UOB'nin giderim yöntemleri

UOB'nin canlıların sağlığı üzerine olan etkilerinin belirlenmesinin ardından bu maddelerin atmosfere emisyonunun önlenmesi ön plana çıkmıştır. 1990 yılında imzalanan temiz hava sözleşmesine göre, EPA tarafından belirlenen yaklaşık 200'e yakın zararlı maddenin 1998'e kadar %90 oranında azaltılması gerekmekteydi. Bu tehlikeli hava kirleticilerin %80'ini organik ve organik karışım olan maddeler oluşturmaktaydı.

UOB ile kirletilmiş havanın atmosfere yayılmasını kontrol etmek amacıyla bazı yöntemler geliştirilmiştir. Bunları şu şekilde sıralayabiliriz;

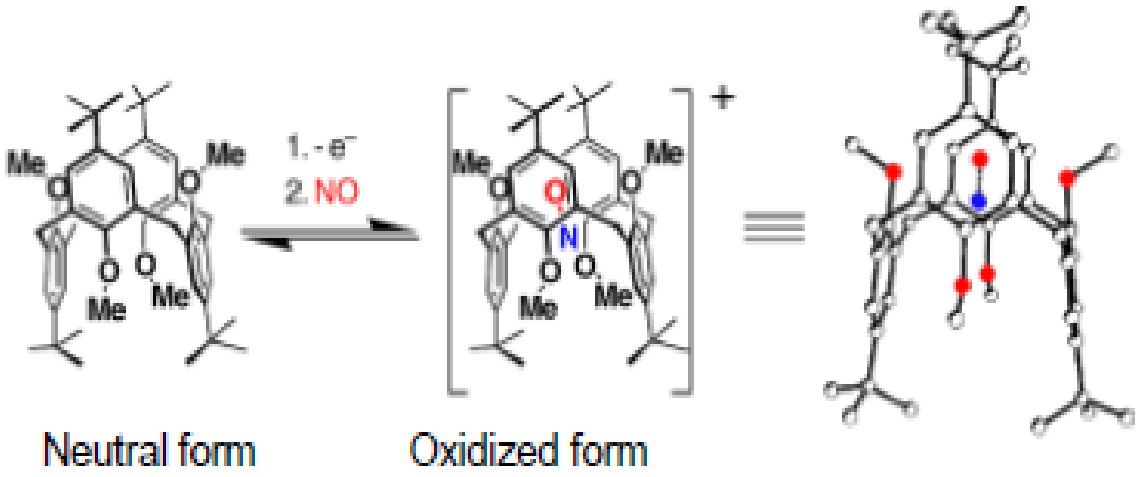
- ✓ absorpsiyon
- ✓ adsorpsiyon
- ✓ biyofiltrasyon
- ✓ yoğunlaştırma
- ✓ membran absorpsiyonu
- ✓ yakma (termal ve katalitik) prosesleridir.

Kontrol yöntemlerinin seçilmesi gazın sıcaklığına, içeriğine, mevcut uçucu organik madde ve maddelerin konsantrasyonuna, organik maddelerin ekonomik değerine, kontrol sisteminin kurulumunun sağlanması için mevcut şartların olup olmaması, kirli gazın debisine, gazda mevcut olan karışımdaki organiklerin fiziksel ve kimyasal özelliklerine bağlıdır (Yılmaz 2006).

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

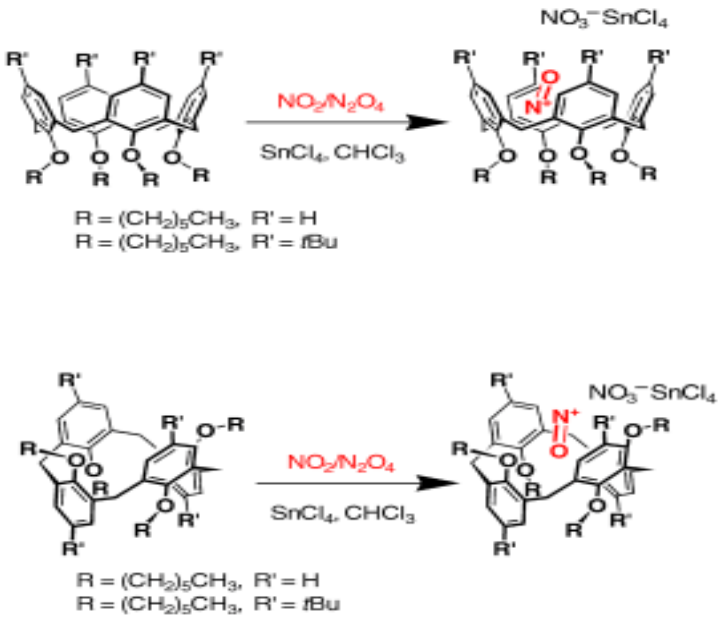
2.1. Kaliksaren Temelli Sensörler

Bu çalışmaların ilk örneklerinden birisi de Rathore ve ark. (2000) tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmada 1,3-karşılıklı kaliks[4]aren kullanılarak toksit özellikli NO gazının tutulmasını sağlamıştır (Şekil 2.1). İlk durumda 1,3-karşılıklı kaliksaren molekülü nötral formdayken içerisinde NO gazını tutarak yükseltgenmiş forma dönüşmüştür. Kaliksarenin elektronca zengin iç bölgesi ve NO^+ arasındaki güçlü yük transfer etkileşimi sonucunda gaz molekülünün karşılıklı aromatik halkalardan 2,4Å'luk uzaklıktaki mesafeye yerleşmesine neden olmuştur.



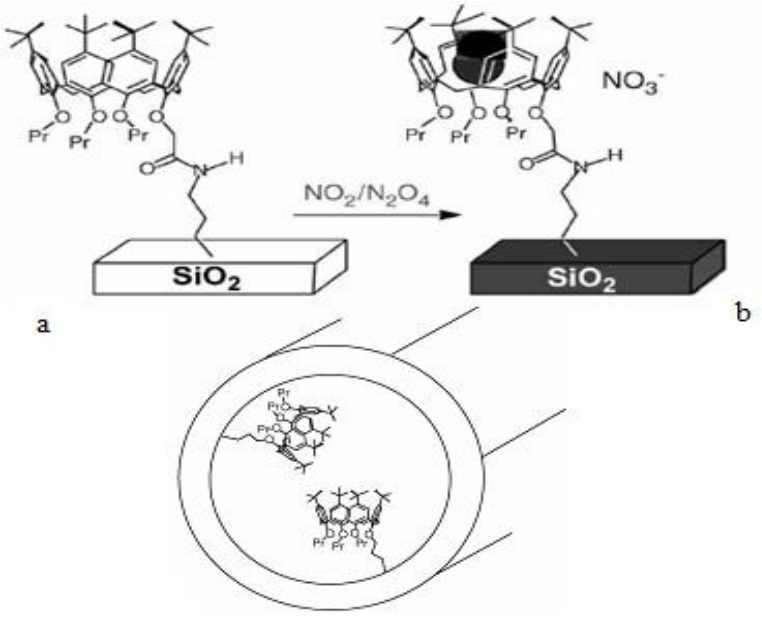
Şekil 2.1. 1,3-karşılıklı kaliks[4]aren ve nitrozonyum kompleksi

Zyryanov ve ark. (2002), tetrakis-O- alkilli koni ve 1,3 kaliks[4]arenlerin NO_2/N_2O_4 gazları ile tersinir bir şekilde etkileştiğini ve bunun sonucunda da kaliks[4]arenin boşluğu içinde reaktif olan NO^+ 'u tuttuğunu göstermişlerdir (Şekil 2.2). NO^+ aromatik bileşiklere maruz bırakıldığı zaman NO^+/NO_3^- şeklinde parçalanan N_2O_4'den meydana gelmiştir.



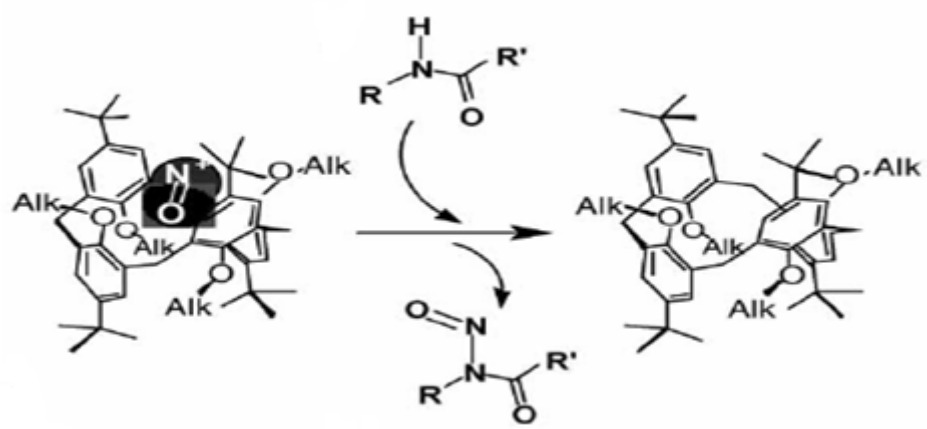
Şekil 2.2. Kaliksarenin koni (üstte) ve 1,3 karşılıklı (altta) konformasyonlarının NO_x gazları ile yaptığı kompleksler

Zyryanov ve ark. (2003), ticari aminopropilli silika jel kullanarak kaliks-bağlı silika hazırlamışlardır. Bu yapının NO^+'e karşı davranışlarını incelediklerinde ise 17%'lik verime ulaştığını görmüşlerdir (Şekil 2.3a). Liu ve ark.(2004) ise kaliks[4]aren bazlı periyodik mezoforlu silika hazırlamışlar ve özelliklerini incelemişlerdir. Adsoprsiyon/desorpsiyon çalışmaları ve TEM çalışmaları sonucuna göre maksimum gözenek boyutunu 2,9 nm olarak bulmuşlardır (Şekil 2.3b).



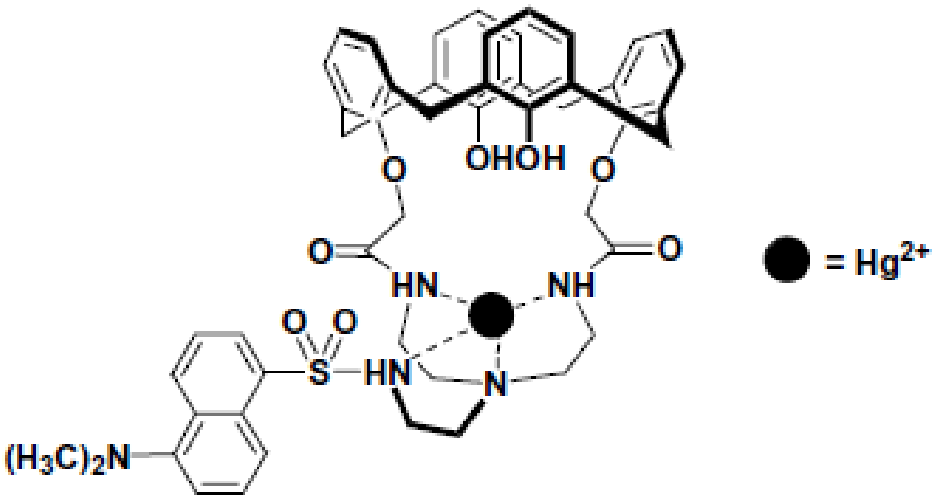
Şekil 2.3. Kaliks-bağlı silika jel (a) ve mezoforlu silika(b)

Rudkevich ve ark. (2005), kaliksaren tarafından tutulan NO^+ moleküllerinin tekrardan zararsız hale gelebilmesi ve kaliksarenin geri kazanılması amacıyla kaliksaren-NO^+ kompleksini ikincil amitlerle etkileştirmişlerdir (Şekil 2.4). Bu işlem sonucunda da NO^+'un kaliksaren tarafından salındığını ve ikincil amitlerle reaksiyon vererek %95'lik verimle N-nitrozamid oluştuğunu gözlemlemişlerdir.



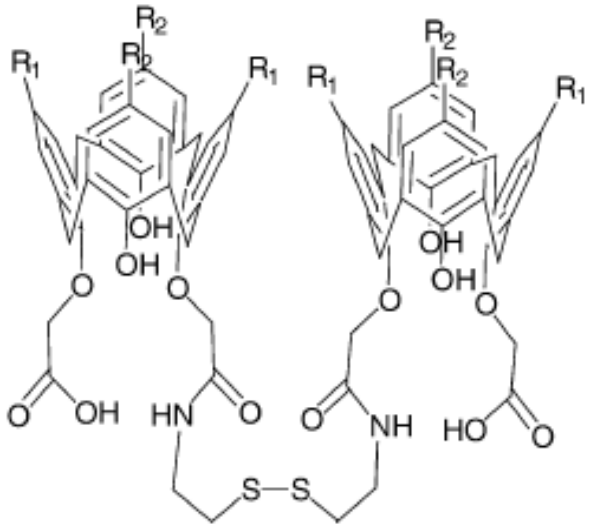
Şekil 2.4. Kaliksaren-NO^+ kompleksi ile ikincil amitin etkileşmesi

Toksik gazların giderilmesinin yanında kaliksarenlerin iyon seçici elektrotlar olarak sensör özelliklerine ilişkin birçok çalışma bulunmaktadır. Chen ve ark. (2005), densil amit kollu kaliks[4]azacrown temelli yeni bir tane Hg^{2+} seçimli floresans sensör hazırlamışlardır (Şekil 2.5). MeCN-H_2O (4:1, v/v) içindeki metal iyonları içerisinden Hg^{2+} ya karşı yüksek seçimliliğe sahip olduğunu gözlemlemişlerdir.



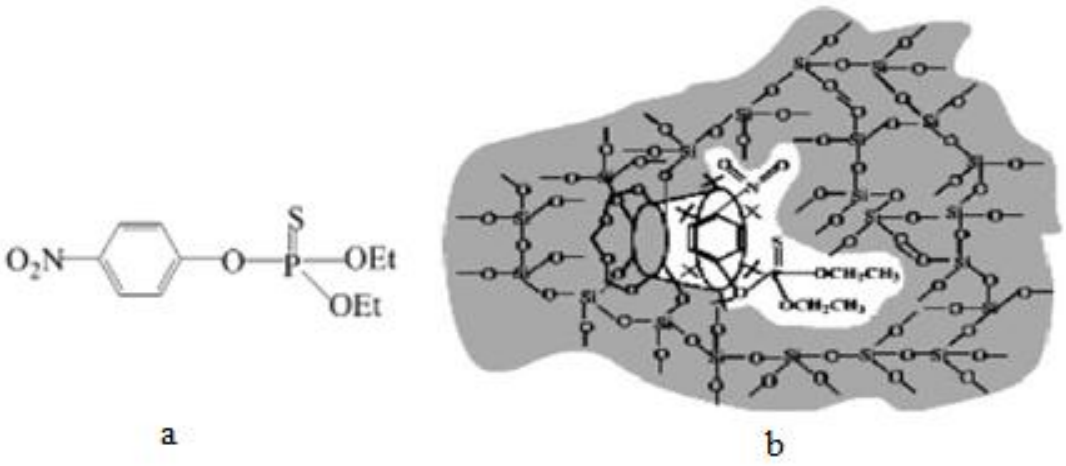
Şekil 2.5. Hg^{2+} nin densil amit türevli kaliks[4]azacrown tarafından tutulması

Evans ve ark. (2005), uranyum için elektrokimyasal sensör hazırlamışlardır. Polikristalin altın üzerindeki para tersiyer bütil kaliksaren dietil 1,3-asit amitin disülfür (Şekil 2.6) türevinin çözelti içerisindeki uranyuma karşı önemli ölçüde tepki gösterdiğini gözlemlemişlerdir.



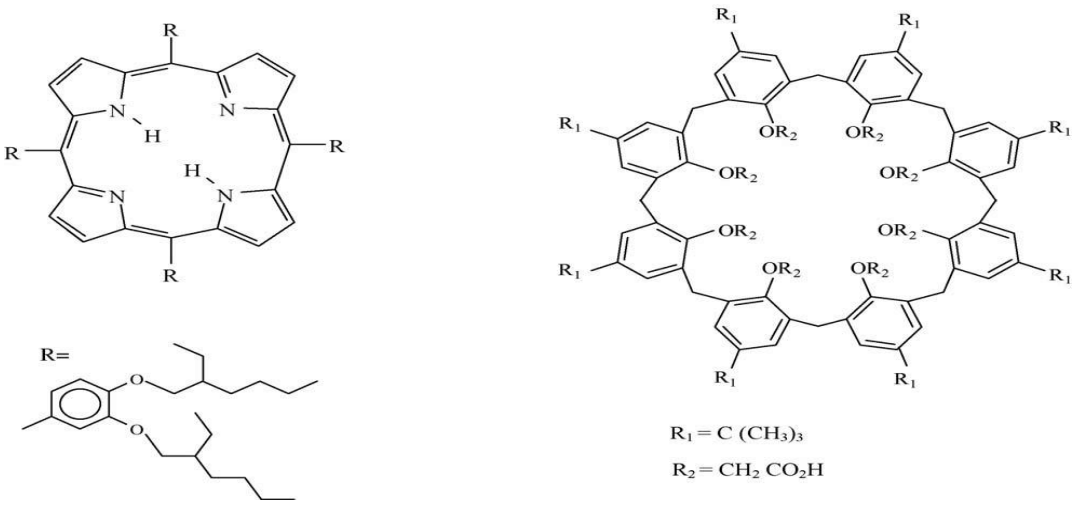
Şekil 2.6. *p-ter*-Bütil kaliks[4]aren dietil 1,3-asit amitin disülfür türevi

Li ve ark. (2005), moleküller baskı teknolojisi kullanarak paratiyonun saptanması için sol-jel metoduyla *p-ter*-bütilkaliks[6]aren-1,4-crown-4-sol jel film temelli elektrokimyasal sensörler hazırlamışlardır (Şekil 2.7). Bu elektrokimyasal sensörün paratiyona karşı davranışlarını cyclic voltammetry, lineer sweep voltammetry, chronoamperometry ve alternating current impedance sprectroscopy ile karakterize etmişlerdir.



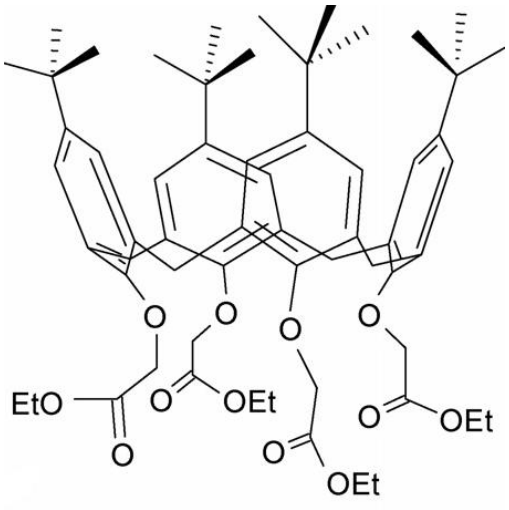
Şekil 2.7. Paratiyon (a) ve *p-ter*-bütilkaliks[6]aren-1,4-crown-4-sol jel film (b)

Richardson ve ark. (2006), 0,13-4,6 ppm konsantrasyonları aralığında kaliks[8]aren/porfirin Langmuir-Blodgett (LB) filmlerin (Şekil 2.8) NO_2 gazına karşı sensör özelliklerini incelemişlerdir. Yaklaşık 10-15s'lik (t_{50}) hızlı bir tepki süresi ölçmüşlerdir ve 70-90^oC'lık hafif bir ısıtmadan sonra sistemin geri kazanıldığını görmüşlerdir.



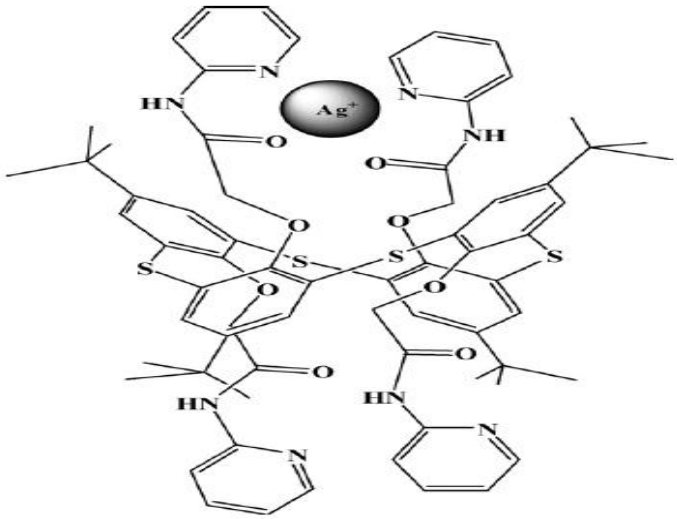
Şekil 2.8. Porifin-bağlı kaliks[8]arenin yapısı

Leyton ve ark.(2007), sensör cihazlarında potansiyel uygulamaları ile host molekülü olarak tetrakarboetoksi *p-ter*-bütil-kaliks[4]arenin (Şekil 2.9) reflection-absorption IR ve surface-enhanced IR spektroskopisi ile çalışmalar yapmışlardır. Bu çalışmalar metallerin ester fonksiyonlu kaliksarenlerle etkileşimini daha iyi anlamak ve policyclic hidrokarbonlara karşı seçimli sensör filmler hazırlamada ışık tutmuştur.



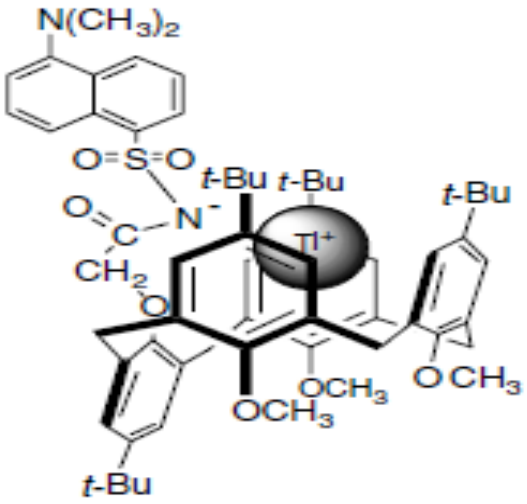
Şekil 2.9. Tetrakarboetoksi *p-ter*-bütil-kaliks[4]aren

Evtugyn ve ark.(2007), nötral taşıyıcı olarak tiyakaliks[4]aren ve polianilin ile kaplı camsı karbon elektrodu temelli Ag^+ seçimli elektrot hazırlamışlar (Şekil 2.10) ve 12s'lik tepki süreleriyle $1,0x10^{-2}$ den $5,0x10^{-7}$ ye kadar Ag^+ iyonları için verdiği tepkileri ölçmüşlerdir.



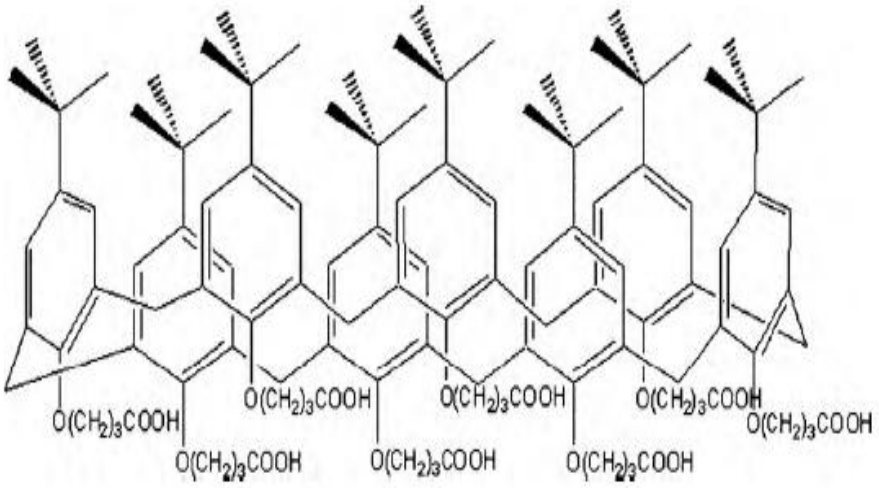
Şekil 2.10. Tiyakaliks[4]aren ve Ag^+ iyonu ile etkileşimi

Talanov ve ark. (2007), Ti^+ ve Hg^{2+} metal iyonlarına karşı seçimli kimyasal sensör olarak florejenik iyonlaşabilen kaliks[4]aren dansil karboksiamit bileşiği hazırlamışlar (Şekil 2.11). Yüksek miktarda Na^+ içeren sulu çözeltiden Ti^+ ve Hg^{2+} için görsel olarak seçimli olduğunu belirlemişlerdir. Kısmi koni konformasyonunun Ti^+ lu komplekste daha baskın olduğunu gözlemlemişlerdir.



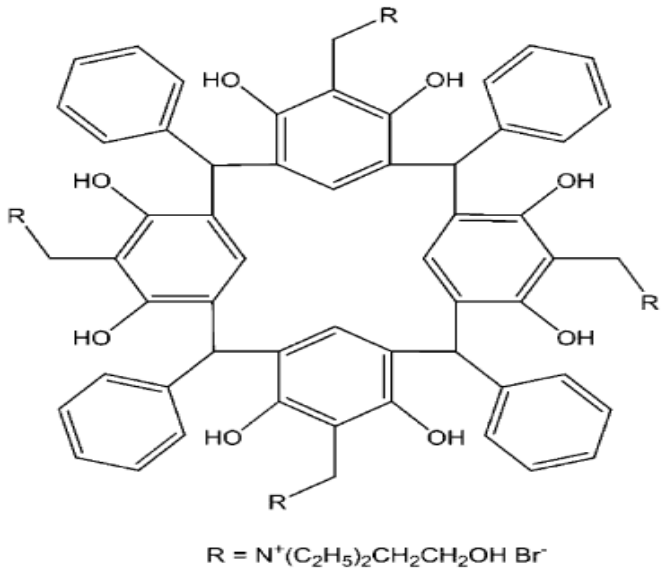
Şekil 2.11. Kısmi kaliks[4]aren dansil karboksiamit-Ti^+ kompleksi

Çapan ve ark. (2010), bir kaliks[8]aren türevinin LB filmlerinin (Şekil 2.12) karakterizasyonu ve uçucu buharlara karşı sensör özelliklerini incelemişlerdir. LB filmlerin çeşitli buharlara karşı vermiş olduğu tepkinin hızlı ve tersinir olduğunu gözlemlemişlerdir. LB filmin diğer buharlara nazaran kloroforma karşı çok daha hassas olduğunu görmüşlerdir. Bu filmi oda sıcaklıklarında buhar sensörü cihazlar için potansiyel bir uygulama alanı olarak görmüşlerdir.



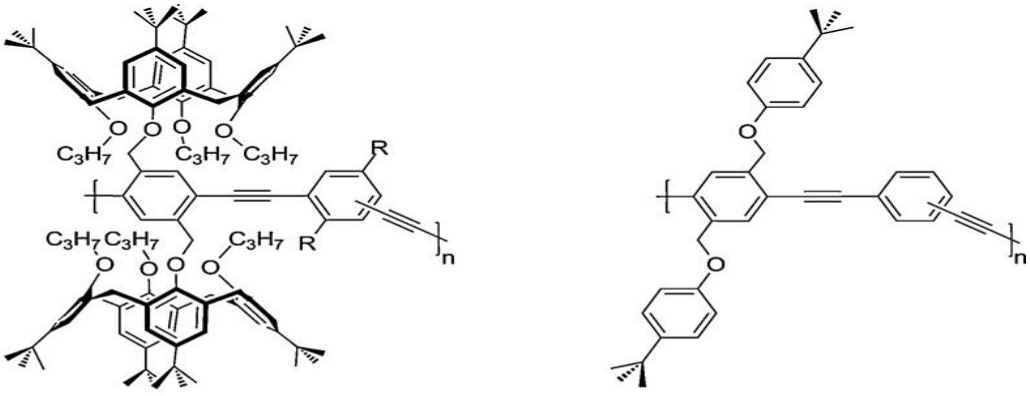
Şekil 2.12. LB film için kullanılan kaliks[8]aren

Özbek ve ark. (2011), amfifilik kaliks-4-rezorsinareni (Şekil 2.13) LB ince film tekniği ile kuvars, altın kaplı cam ve kuvars kristal gibi farklı yüzeylere kaplamışlardır. Kaliks-LB filmleri karakterizasyonunda UV–görünür spektroskopisi, QCM and SPR teknikleri kullanılmış ve film kalınlığı 1,14 mm, kırılma indisi 1,6 ve transfer oranı %95 olarak belirtilmiştir. Elde edilen filmlerin kloroform, benzen, toluen ve etanol gibi uçucu organik buharlara karşı tepkileri değerlendirildiğinde kloroforma ait verilerin daha yüksek olduğu ve altın kaplı cam yüzeylerin kloroform buharına karşı daha hassas ve seçici olduğu belirlenmiştir. Bunun sonucunda da bu materyalin oda sıcaklığındaki organik uçucu buharların tespitinde kullanılacak sensörler için potansiyel uygulamalarda önemli bir yere sahip olacağı kanıtlanmıştır.



Şekil 2.13. Kaliks-4-rezorsinarenin kimyasal yapısı

Costa ve ark. (2012), nitro aromatik patlayıcılara karşı kaliks-poli(fenilen etilen) (Şekil 2.14) katı hal sensörlerin özelliklerini incelemişlerdir. Kaliks[4]aren-poli(para fenilen etilen)'in, nitrobenzen, 2,4-dinitrotoluen ve 2,4,6-trinitrotoluen (TNT)'e karşı yüksek seçimliliğe sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. 25-60 nm'lik filmlerin TNT buharlarına (10 ppb) karşı maruz bırakıldıklarında önemli ölçüde tepki verdiklerini ve yarıdan fazla ışınırlık sönümü için 10s'nin yeterli olduğunu görmüşlerdir.

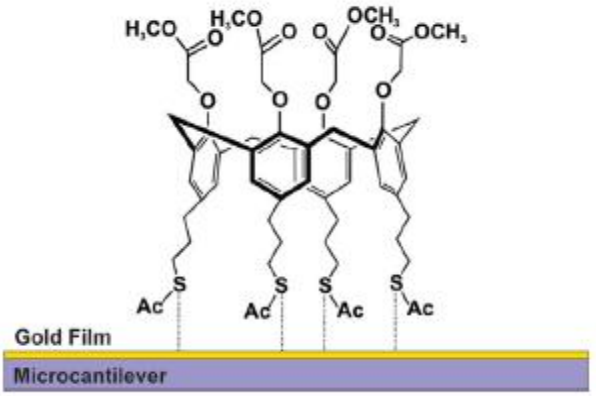


CALIX-*p*-PPE: R=H; *para*-linkage
CALIX-*m*-PPE: R=H; *meta*-linkage
CALIX-*p*-PPE-OC$_3$: R=$OCH_2CH_2CH_3$; *para*-linkage
CALIX-*p*-PPE-OC$_6$: R=$OCH_2(CH_2)_4CH_3$; *para*-linkage
CALIX-*p*-PPE-OC$_{10}$: R=$OCH_2(CH_2)_8CH_3$; *para*-linkage

TBP-*p*-PPE: *para*-linkage
TBP-*m*-PPE: *meta-linkage*

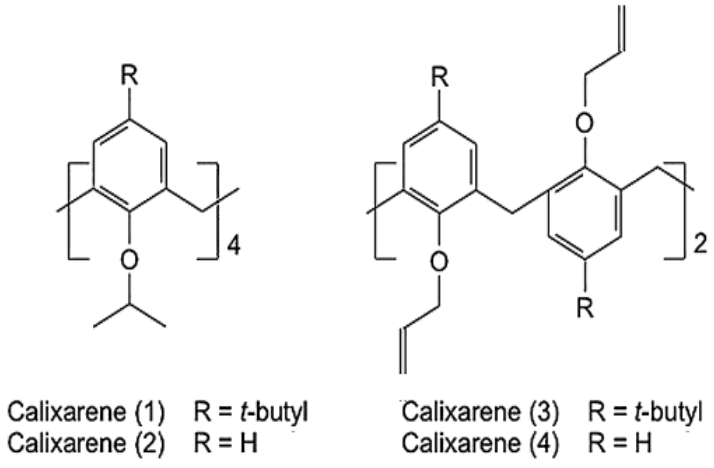
Şekil 2.14. Kaliks-poli(fenilen etilen) çeşitleri

Alodhayb ve ark. (2014), çift modlu kaliks[4]aren kullanılarak elde ettikleri mikrotabakalı sensörlerin (Şekil 2.15) sulu ortamlardaki iyonların seçiciliğini inceledikleri çalışmada, algılayıcı tabakaları (5 nm ınconel alaşımı-40 nm Au) 1:9 oranında diklorometan:etanol ilave edilmiş kaliksaren çözeltisinde 1 saat süre ile inkübe etmişlerdir. Bu işlem sonucunda elde edilen mikrotabakalı sensörle yapılam ölçümlerde düşük derişimlerdeki Ca^{+} iyonunu tespit ettiğini görmüşlerdir. Bunun yanı sıra elde edilen sensörün diğer iyonik bileşenlerin tespitinde de kullanılabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 2.15. Çift modlu kaliksaren temelli mikrotabakalı sensör

Chester ve ark.(2014), dört farklı talyum kaliksaren talyum iyonoforu (Şekil 2.16) kullanarak sandviç membran tekniği ile gerçekleştirdiği çalışmada Zn^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} ve Al^{3+} iyonlarına karşı mükemmel sonuçlar elde etmesinin yanı sıra, makul oranlarda da Pb^{2+}, Li^{+}, Na^{+}, H^{+}, K^{+}, NH_4^{+} ve Cs^{+} iyonlarına karşı hassasiyet gösterdiği sonucuna ulaşmıştır.

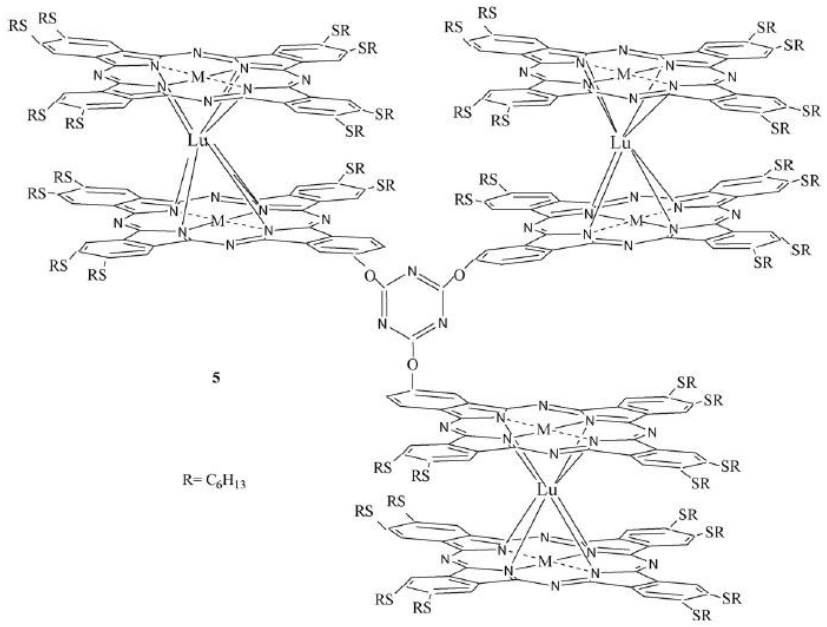


Şekil 2.16. Sentezlenen talyum kaliksaren iyonofor yapıları

2.2. QCM Temelli UOB Sensörleri

Çoban (2005), Türkiye'de ilk kez yüzeyi suda çözünmeyen ftalosiyanin algılayıcı malzemeleriyle kaplanmış bir sensör ile sudaki bazı uçucu organik bileşik ve ağır metaller algılanmasına yönelik yürüttüğü çalışmada; suda çözünmeyen, merkezlerinde birer metal atomu (Zn, Ni) bulunan, dallanmış alkil zincirlerine sahip, ikisi tetra, üçüncüsü okta katkılı üç ayrı ftalosiyanin malzemeyi QCM sisteminde algılayıcı malzeme olarak kullanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre; sensörlerin, gerçekleşen adsorpsiyon neticesinde metal iyonları ve uçucu organiklere hızlı ve tersinir bir şekilde cevap verdiği gözlenmiş ve sonuçlar adsorpsiyon izotermleriyle açıklamıştır. Elde edilen sensör cevapları ise suda çözünmeyen ftalosiyaninlerin sıvı ortam sensör uygulamaları için uygun olduğunu göstermiştir.

Açıkbaş ve ark. (2009) lutesyum içeren üç oksijen-bağlı ftalosiyaninler (Pc2Lu) (Şekil 2.17) kullanarak elde ettikleri yüksek kalitede ve kararlı LB ince filmlerin çeşitli organik buharlara karşı algılama özelliklerini inceledikleri çalışmada, filmlerin karakterizasyonu için UV-görünür spektroskopisi ve QCM yöntemlerini kullanmışlardır. Pc2Lu materyalinin ~0,95 transfer oranında yüzeye kaplandığını; bu filmin kloroform ve izopropil alkol buharlarına karşılık daha seçici olduğunu belirlemişlerdir. Bu buharlara karşılık elde edilen yanıtların ise daha hızlı, geniş ölçüm aralığına sahip ve tersinir olduğunu belirtilmiştir.

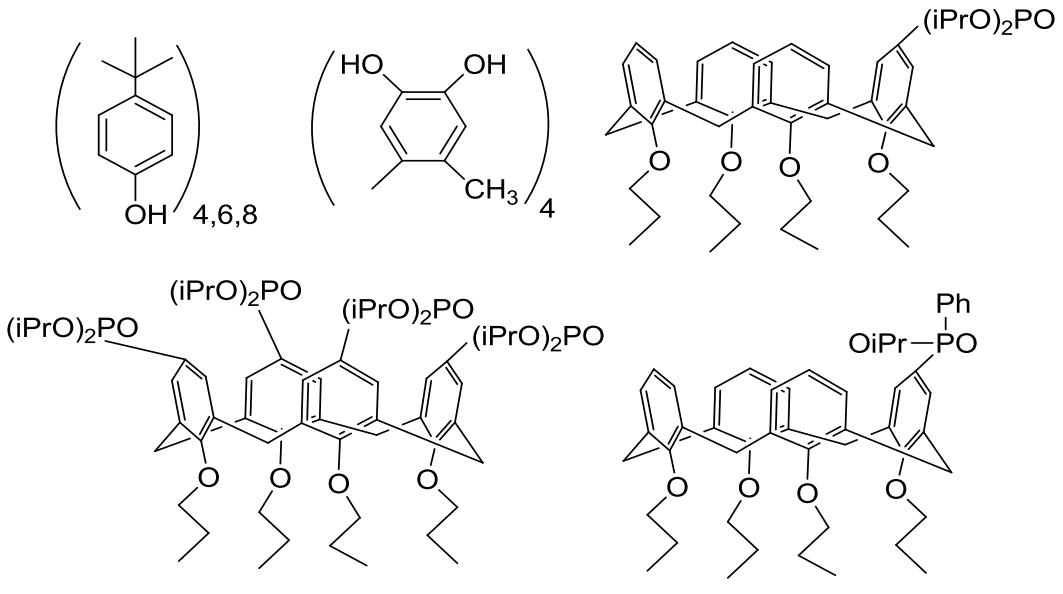


Şekil 2.17. Lutesyum içeren üç oksijen-bağlı ftalosiyaninlerin kimyasal formülü

Çapan ve ark. (2007), araşit asidi standart LB ince film tekniği ile kuvars kristal üzerine kaplayarak kloroform, toluen, benzen, etil alkol ve izopropil alkol gibi organik buharlara karşılık algılama özelliklerini QCM ile incelemişlerdir. Elde edilen sonuçlar araşit asidin kuvars kristal üzerine tek tabakalı olarak başarılı bir şekilde kaplandığını ve elde edilen ince filmin oda sıcaklığında diğer gazlara kıyasla kloroform için daha hassas ve seçici olduğunu göstermiştir.

Evyapan (2012), çalışmasında beş farklı borik asit maddesi sensör maddesi olarak seçmiş ve bunların organik buhar ile etkileşmesindeki kütle değişimini QCM sistemi ile takip etmiştir. Sensör maddesi üretimi için LB ince film tekniğini kullanmış ve LB filmlerinin kloroform, benzen, toluen ve etil alkol buharlarına karşı hassasiyetini ölçmüştür. Bütün buharlara verilen tepkiler çok hızlı (3s) ve tepkiler geri dönüşümlü olarak belirlemiş, ancak yüzde tepkileri karşılaştırıldığında seçicilik açısından kloroform buharına ait tepkilerin diğer buharlardan yüksek olduğunu tespit etmiştir.

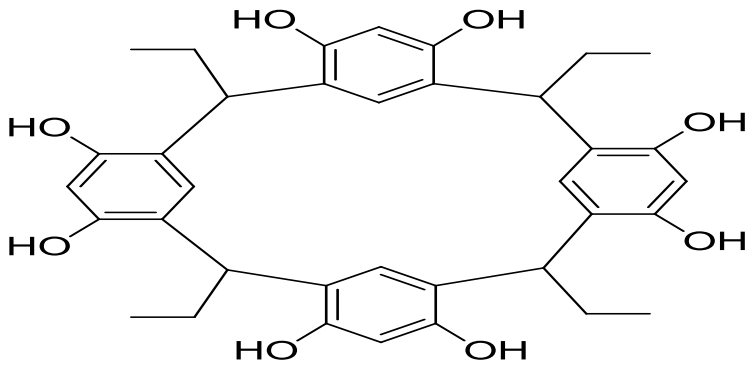
Kalchenko ve ark. (2002), UOB'ye karşı QCM sensör dizisinin tepkilerini incelemişlerdir. Çalışmalarında farklı gaz sağlayıcı sistem kullanmışlardır. Sensörlerin kinetik tepkilerinin büyüklük ve şekilleri gaz hücre büyüklüğüne ve seçilen ölçüm rejimlerine bağlı olarak sonuçlanmıştır. Çalışmalarında farklı tipte birçok kaliksaren türevi (Şekil 2.18) duyarlı yüzey olarak kullanılmış ve ayrıca iyi bir film ortaya koymak amacıyla çeşitli kaplama tekniklerini kullanmışlardır.



Şekil 2.18. Duyarlı yüzey olarak kullanılan kaliksarenlerin kimyasal yapısı.

Fu ve ark. (2003), bu çalışmada moleküler baskılı polimer ile amorf polimerlerin küçük organik molekülerin buharlarını algılamadaki hassasiyet ve seçiciliklerinin QCM kullanarak kıyaslamışlardır. Hidrokinon ve fenol, poliakrilik ya da polimetakrilik polimer matriks içerisine ilave edilerek şekil-seçici boşluklar oluşturularak baskılı polimerler elde edilmiş ve baskılı polimerler poliizobütilen kaplı piezoelektrik kristal yüzeyine immobilize edilmiştir. Organik buharların tespitinde QCM ile yapılan ölçümlerin sonucunda; hidrokinon baskılı ve fenol baskılı (daha az bir ölçüde) polimerlerin amorf polimerlere oranla daha yüksek seçicilik ve duyarlılık gösterdiği gözlenmiştir. Bunu sonucunda da moleküler baskılanmış polimerlerin organik buhar tespiti için seçici piezoelektrik sensörlerin geliştirilmesinde umut verici olduğunu belirtilmiştir.

Cao ve ark. (2007), kaliksaren türevli TSM akustik sensör temelli alkil keton moleküllerinin tanınması üzerine çalışmışlardır. Dört farklı kaliksaren türevi ile kaplı TSM akustik sensörler tarafından 20 organik buhar için frekans tepkilerini araştırmışlardır. Bunlar arasında Şekil 2.19'daki molekülün 2-bütanon ve aseton gibi alkil keton moleküllerinin tanınmasında adsorplayıcı materyal olarak en verimli olduğunu göstermişlerdir.

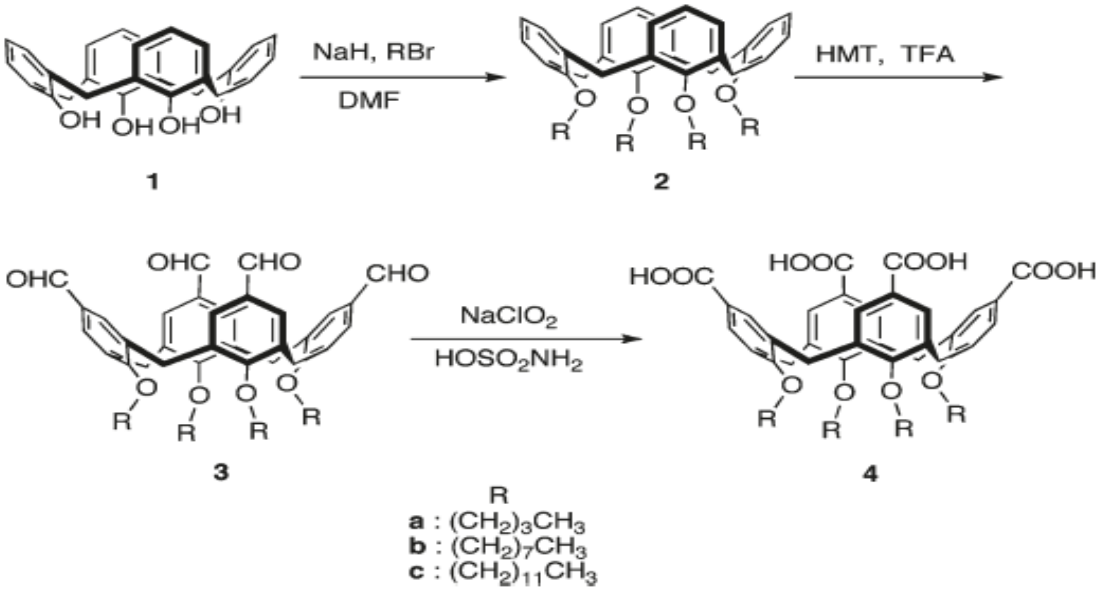


Şekil 2.19. 2,8,14,20-tetraetil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksilkaliks[4]aren molekülü

Matsuguchi ve ark. (2006), metil metakrilat monomerler ve divinil benzenin geleneksel çapraz bağlama polimerizasyonu sonucunda elde edilen toluen ve p-ksilen baskılı polimerleri (MIP), polimetil metakrilat (PMMA) ile etkileştirerek QCM tabanlı uçucu organik bileşik sensörleri hazırlamak amacıyla bir piezoelektrik kuvars kristali üzerinde kaplanmışlardır. Algılama deneyleri 30 ^{0}C'de gerçekleştirilmiş ve toluen ile p-ksilene ait tepkilerin geri dönüşümlü olduğu belirlenmiştir. Uçucu organik buharların

tamamına ait yanıt süresinin ise MIP parçacıklarının etrafında matris polimerin varlığı nedeniyle yavaş olduğu belirtilmiştir.

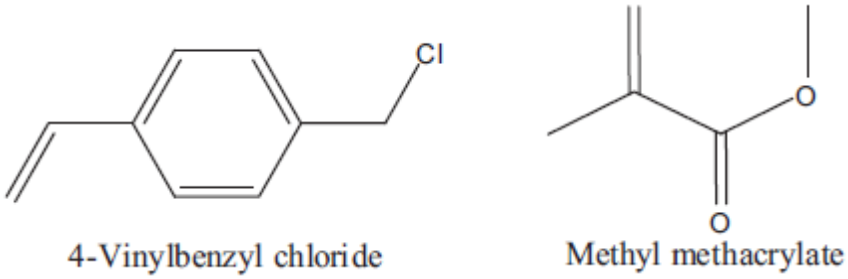
Nomura ve ark. (2010), alt kısmında karboksil grupları üst kısmında ise alkil grupları olan kaliks[4]aren türevlerini (Şekil 2.20) sentezlemişlerdir. Yüksek nem altında, kaliksaren türevleri içeren polistirenin kloroform çözeltisinin uçurulmasıyla, mikrometre ölçekli bal peteği benzeri filmler hazırlanmışlar ve QCM'in kuartz kristaline kaplayarak, diklorobenzen gibi UOB'lerin tanınmasında oldukça yüksek tepkiler verdiklerini ortaya çıkarmışlardır.



Şekil 2.20. Tetrakarboksilkaliksaren türevlerinin sentezi.

Si ve ark. (2007), politiyofen ve politiyofen kaplı iletken polimerler kullanarak elde ettikleri QCM gaz sensörlerinin uçucu organik buhar karışımlarına ait algılama özelliklerini test ettikleri çalışmaları sonucunda yapılan analizler, QCM sensörlerinin polar ve düşük polar/nonpolar özelliğe sahip uçucu organik buharları birbirinden ayırt etmede kalitatif özelliklere sahip olduklarını göstermiştir. Ayrıca sensörlerin artan konsanstrasyon miktarlarına karşılık hassasiyet, seçicilik, tekrar kullanılabilirlik ve dedeksiyon limitleri incelendiğinde ise asetik asit, toluen, aseton, p-ksilen, etanol, 1-oktanol, asetonitril ve su buharına karşı farklı seçicilik ve hassasiyetlerde tepkiler verdiği görülmüştür.

Fan ve ark. (2012), iki farklı polimerin (poli(4-vinilbenzil klorür) (PVBC) ve poli(4-vinilbenzil klorür-co-metil metaakrilat) (P(VBCco-MMA)) sensör özelliklerini QCM kullanarak incelemişlerdir (Şekil 2.21). Ölçümler sonucunda elde ettikleri veriler, her iki polimere ait *p*-ksilen algılama özelliklerinin toluen, bütil asetat ve bütanole nazaran daha seçici, hassas ve kararlı olduğu sonucuna varmışlardır. En düşük dedeksiyon limiti, 19 nm P(VBC-co- MMA) kaplı elektrotun kullanıldığı ölçümde 54 ppm olarak belirlenmiştir. Bu verilerin ışığında her iki polimerinde güneş pili serilerin arka yüzey kaplamalarında ve güneş pili üretim tesislerinde insan sağlığını tehdit eden bu gazların tespitinde kullanılabileceğini belirtmişlerdir.



Şekil 2.21. Çalışmada kullanılan polimerlere ait monemerlerin kimyasal yapısı

Ihdene ve ark. (2014), polianilin emeraldin tuzunun uçucu organik bileşiklere karşı sensör özelliklerini incelemişlerdir. Tuzu üç farklı asit (hidroklorik asit, dodesil benzen sülfonoik asit ve 1,5- naftalen disülfonoik asit) ile dopladıktan sonra QCM elektrotların yüzeyine drop casting metoduyla kaplamışlardır. Elde edilen filmlerin uçucu organiklere karşı frekans değişini gözlemlediklerinde; frekansın dopant ile buhar molekülleri arsındaki elektrostatik değişime bağlı olarak değişim gösterdiği sonuna varmışlardır. Dodesil benzen sülfonoik asit ile doplanmış tuzun toulen ve benzene nazaran ksilene karşı daha yüksek hassasiyet gösterdiği sonucuna ulaşmış ve dedeksiyon limitini de 3 ppm olarak tespit ettiklerini belirtmişlerdir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasallar ve Cihazlar

Deneylerde kimyasal olarak sentezlenen kaliks[4]aren türevleri, aseton, asetonitril, benzen, diklorometan, etanol, etil asetat, formaldehit, karbon tetraklorür, ksilen, metanol, *n*-hekzan, toluen, azot gazı ve saf su kullanıldı.

İnce tabaka kromatografisi, silika jel (SiO_2, Merck 60 F_{254}) ile kaplanmış alüminyum plakalar kullanılarak yapıldı. Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck veya Aldrich firmalarından alındı.

Filmleri hazırlanan kaliks[4]aren türevlerinin UOB'ye karşı vermiş olduğu tepkileri ölçmek için CHI serisi CHI400A QCM sistemi kullanıldı. Bilgisayar kontrolü altında ölçüm sonuçlarının sağlandığı sistemde titreşim frekansı 7,995 MHz ve 7,950 MHz arasında değişmektedir. Filmlerin kaplandığı kristalin yoğunluğu 2,684 g/cm^3, kesme modülü (shear modulus-μ) $2{,}947\times10^{11}$ g/cm s^2 ve elektrot alanı 0,196 cm^2 'dir

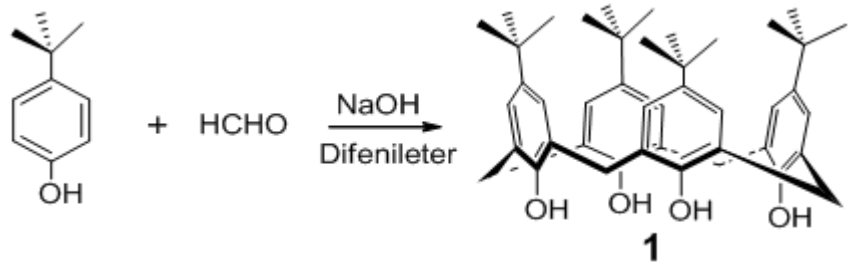
3.2. Kaliksaren Temelli Bileşiklerin Sentezi

Bu çalışmada bir kısmı literatürdeki metotlara, diğerleri ise yeni geliştirilen metotlara göre olmak üzere 8 bileşik sentezlendi ve bu bileşiklerin sentez prosedürleri aşağıda verildi.

3.2.1. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,26,27,28-hidroksikaliks[4]aren (K1)

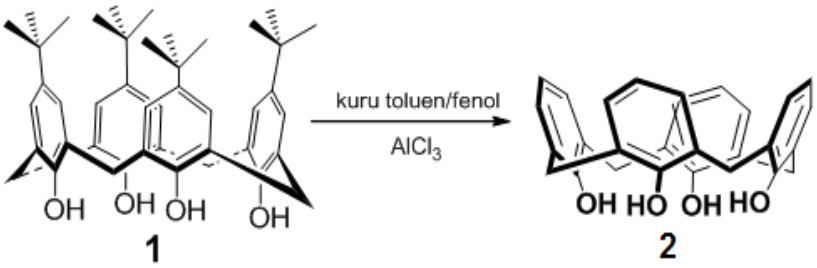
1 L'lik iki boyunlu bir balon içerisine 50 g (0,333 mol) *p-ter*-bütil fenol, 31,15 mL (0,415 mol) %37'lik formaldehit ve 0,6 g (0,015 mol) NaOH eklenir. Reaksiyon karışımı, bir mantolu ısıtıcı içerisinde sıcaklığı 110-120^{o}C'da sabit tutularak ksilol başlığı takılı bir geri soğutucu sisteminde, azot gazı altında 1,5-2 saat ısıtılır. Bu süre zarfında, reaksiyon karışımı viskoz bir halden önce turuncu renge daha sonra da katı sarı bir kütleye dönüşür. Bu noktada karışım oda sıcaklığına kadar soğutulur ve 800-1000 mL difenil eter ile süspanse edilip 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır, azot girişi ve bir ksilol başlığı takılır, balon ısıtılarak suyun ortamdan uzaklaştırılması ve karışımın berraklaşması sağlanır. Su çıkışı tamamlandığında karışım bir geri soğutucu takılarak 1,5-2 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak üzerine

1 L etil asetat ilave edilerek 1 saat karıştırılır ve sonra da çökmenin tamamlanması beklenir. Oluşan beyazımsı çökelek süzülüp iki kez 100 mL etil asetatla, bir kez 200 mL asetik asitle ve son olarak su ile yıkanır. Kurutulan 66,5 g (%62) ham ürün toluenden yeniden kristallendirilerek 61,6 g parlak, beyaz kristal yapıda başlangıç maddesi **K1** bileşiği elde edilir. Erime noktası: 344^{o}C (Lit., 344-346^{o}C) (Gutsche 1990). ^{1}H-NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1,20 (s, 36H, *ter*-Büt); 3,45 (d, 4H, $ArCH_2Ar$); 4,25 (d, 4H, $ArCH_2Ar$); 7,05 (s, 8H, ArH); 10,35 (s, 4H, OH).



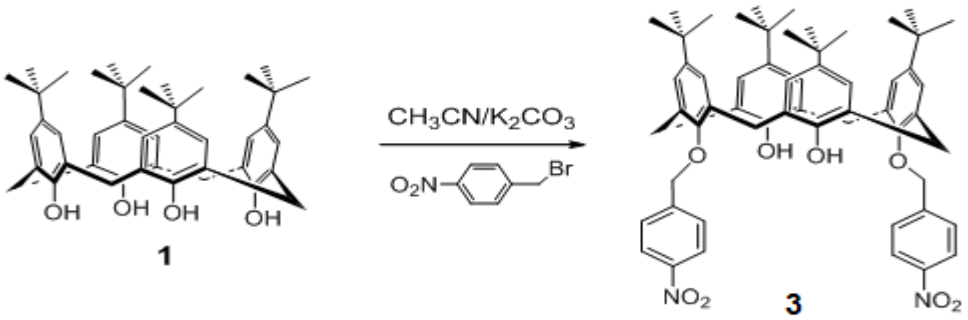
3.2.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin (1) dealkilasyonu (K2)

52,4 g (70,71 mmol) **K1**, kuru toluende (675 mL) çözülür ve üzerine fenol (32 g; 340 mmol) ilave edilir. $AlCl_3$ (76 g; 570 mmol) 10 dakika ara ile üç kısımda ilave edilir. Son $AlCl_3$ ilavesinden sonra 4 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılır. Buz banyosu içerisindeki balona 0,2 M HCl ilave edilir. Organik faz ayrıldıktan sonra nötralize edilir ve $MgSO_4$ ile kurutulur. Oluşan sarı renkli çözelti distillenir ve üzerine 500 mL metanol ilave edilir. Metanol ilavesi ile çöken bej renkli madde süzülür, kurutulur. Kloroform–metanol sisteminde kristallendirilir ve %78 verimle beyaz renkli kristaller halinde **K2** elde edilir. Erime noktası: 313-315^{o}C (Lit., 315-318^{o}C) (Tabakcı, 2006). ^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3,35 (d, 4H, *J* = 13 Hz); 4,23 (d, 4H, *J* = 13 Hz, $ArCH_2Ar$); 6,67 (t, 4H, *J* = 7 Hz, ArH); 7,45 (d, 4H, *J* = 7 Hz, ArH); 10,16 (s, 4H, OH).



3.2.3. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-bis(4-nitrobenziloksi)-26,28- dihidroksi kaliks[4]aren (K3)

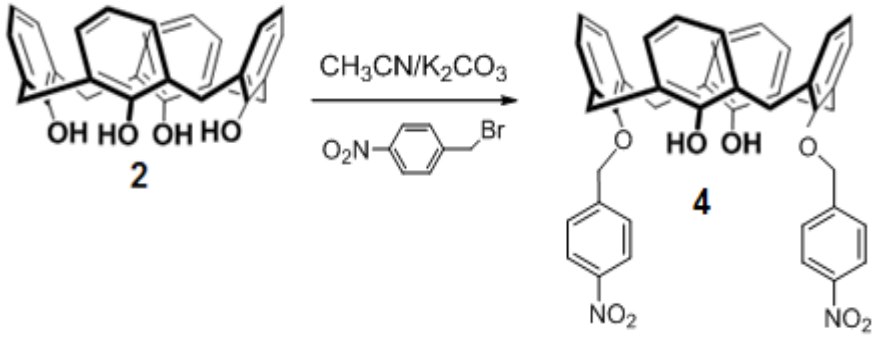
2,5 g (3,86 mmol) **K1**, 100 mL asetonitrilde çözülür ve üzerine 0,533 g K_2CO_3 (3,86 mmol) eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırılır. Sonra bu karışıma 1,676 g *p*-nitrobenzil bromür (7,71 mmol) ilave edilip 3 saat kaynatılır. Sentez tamamlandıktan sonra çözücü uzaklaştırılır. Elde edilen reaksiyon karışımı 1,0 M HCl çözeltisine damla damla ilave edilir ve oluşan çökelekler süzülür asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır. Asitliği giden çökelekler sıcak metanol ile yıkanır ve kurutulur. Katı ürün, kolon kromatografisi (etil asetat:*n*-hekzan) ile saflaştırılarak **K3**, %65 (7,85 g) verimle elde edilir. Erime noktası: >148^oC (bozunma) (Tabakci ve ark., 2004). ^1H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 0,98 (s, 18H, *ter*-Büt); 1,32 (s, 18H, *ter*-Büt); 3,36 (d, *J* = 14 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 4,26 (d, *J* = 14 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 5,19 (s, 4H, OCH_2Ar); 6,85 (s, 4H, ArH); 7,10 (s, 4H, ArH); 7,14 (s, 2H, ArOH); 7,28 (d, *J* = 8 Hz, 4H, *4*-nitrofenil-$H_{3,5}$); 8,19 (d, *J* = 9 Hz, 4H, *4*-nitrofenil-$H_{2,6}$).



3.2.4. 25,27-bis(4-nitrobenziloksi)-26,28- dihidroksi kaliks[4]aren (K4)

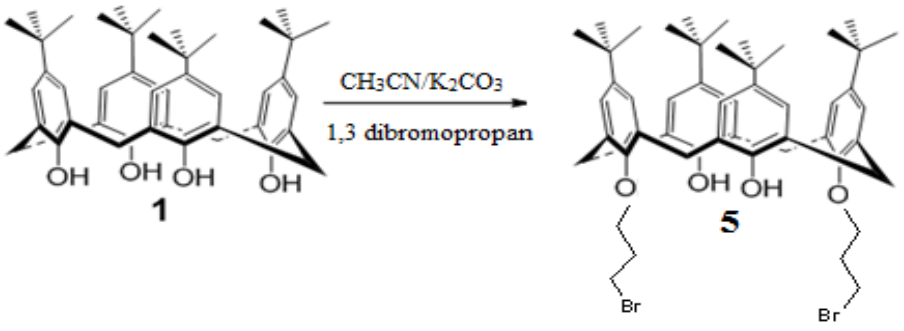
10,0 g (23,5 mmol) **K2** bileşiği, 500 mL asetonitrilde çözülür. Üzerine 4,225 g (30,6 mmol) K_2CO_3 eklenip oda sıcaklığında yarım saat karıştırılır. Sonra bu karışıma 11,2 g (51,8 mmol) *p*-nitrobenzil bromür ilave edilip 4 saat kaynatılır ve bu süre sonunda çözücü uzaklaştırılır. 1 M HCl çözeltisi eklenip katı madde süzülür ve sıcak metanol ile yıkanır. Ürün (**K4**) %79,4 verimle açık sarı renkli kristaller halinde elde edilir. Erime noktası: 264^oC (Sahin ve ark., 2010). ^1H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 3,34 (d, *J* =13 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 4,20 (d, *J* =13 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 5,10 (s, 4H, OCH_2Ar); 6,62 (t, *J* = 7 Hz, 2H, ArH_4); 6,72 (t, *J* =7 Hz, 2H, ArH_4); 6,85 (d, *J* =7,5 Hz, 4H,

$ArH_{2,6}$); 7,01 (d, *J* = Hz, 4H, $ArH_{2,6}$); 7,56 (s, 2H, ArOH); 7,86 (d, *J* =8,5 Hz, 4H, *4*-nitrofenil-$H_{3,5}$); 8,06 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, *4*-nitrofenil-$H_{2,6}$).



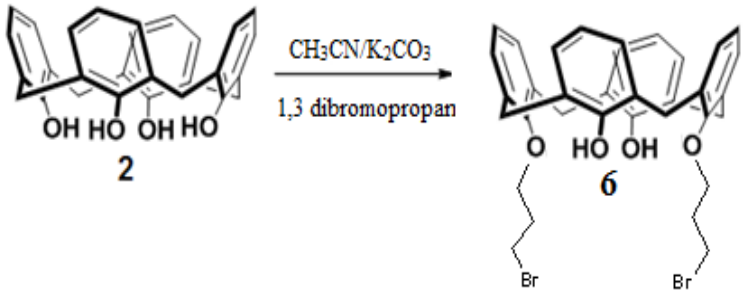
3.2.5. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-Bis(3-bromopropoxy)-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (K5)

6,46 g (10,0 mmol) **K1**, 250 mL asetonitrilde çözüldükten sonra üzerine 20 g (20,2 mmol) 1,3-dibromopropan ve 3,45 g (25,0 mmol) K_2CO_3 ilave edilerek refluks olacak şekilde 48 saat karıştırılır. Ardından çözücü ve reaksiyona girmemiş 1,3-dibromopropan vakum altında tamamen uzaklaştırılır. Elde edilen kalıntı %5'lik 200 mL HCl çözeltisi ve 200 mL kloroform ile yıkanır. Organik faz ayrılarak nötralleştilir ve kurutulur. Yağlı katı ürün, kolon kromatografisi (kloroform/petrol eteri) ile saflaştırılarak %70 verimle beyaz kristaller halinde **K5** elde edilir. Erime noktası: 288-290^oC (Li ve ark., 1999); ^1H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1,02 (s, 18H, *ter*-Büt); 1.27 (s, 18H, *ter*-Büt); 2,53 (m, 4H, $BrCH_2C\underline{H_2}\text{-}CH_2$); 3,35 (d, *J* = 13,0 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 4,01 (t, *J* = 8,0 Hz, 4H, $BrC\underline{H_2}CH_2CH_2$); 4,12 (t, *J* = 7,8 Hz, 4H, $OCH_2CH_2CH_2$); 4,27 (d, *J* = 13,0 Hz, 4H, $BrCH_2CH_2CH_2$); 7,15 ve 6,88 (s, 4H, ArH); 7,70 (s, 2H, OH).



3.2.6. 25,27-Bis(3-bromopropoxy)-26,28-dihidroksi-kaliks[4]aren (K5)

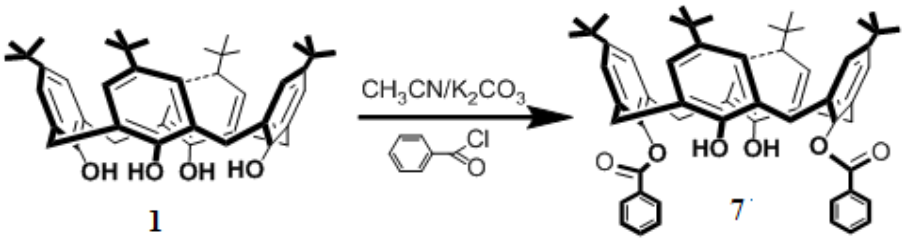
4,24 g (10,0 mmol) **K2** bileşiği, 250 mL asetonitrilde çözülür; 5,05 g (5,10 mmol) 1,3-dibromopropan ve 3,45 g (25,0 mmol) K_2CO_3 ilave edilerek refluks olacak şekilde 48 saat karıştırılır. Ardından çözücü ve reaksiyona girmemiş 1,3-dibromopropan vakum altında tamamen uzaklaştırılır. Elde edilen katı %5'lik 200 mL HCl çözeltisi ve 200 mL kloroform ile yıkanır. Organik faz ayrılarak nötralize edilir ve kurutulur. Yağlı katlı ürün, kolon kromatografisi (kloroform/petrol eteri) ile saflaştırılarak %68 verimle beyaz kristaller halinde **K6** elde edilir. Erime noktası: 220-222^{o}C (Li ve ark., 1999). ^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 2,58 (m, 4H, $BrCH_2C\underline{H_2}CH_2$); 3,44 (d, *J* = 12.9 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 4.06 (t, *J* = 7,2 Hz, 4H, $BrC\underline{H_2}$-CH_2CH_2); 4,16 (t, *J* = 8,0 Hz, 4H, $OC\underline{H_2}CH_2CH_2$); 4,32 (d, *J* = 12,9 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 6,77 ve 6.70 (4, *J* = 6,2 Hz, *J* = 6,4 Hz, 4H, ArH_4); 7,10 ve 6,94 (d, *J* = 6,2 Hz ve *J* = 6,5 Hz, 8H, $ArH_{3,5}$); 8,05 (s, 2H, OH),



3.2.7. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütil-26,28-bis[benzoiloksi]kaliks[4]-aren-25,27-diol (K7)

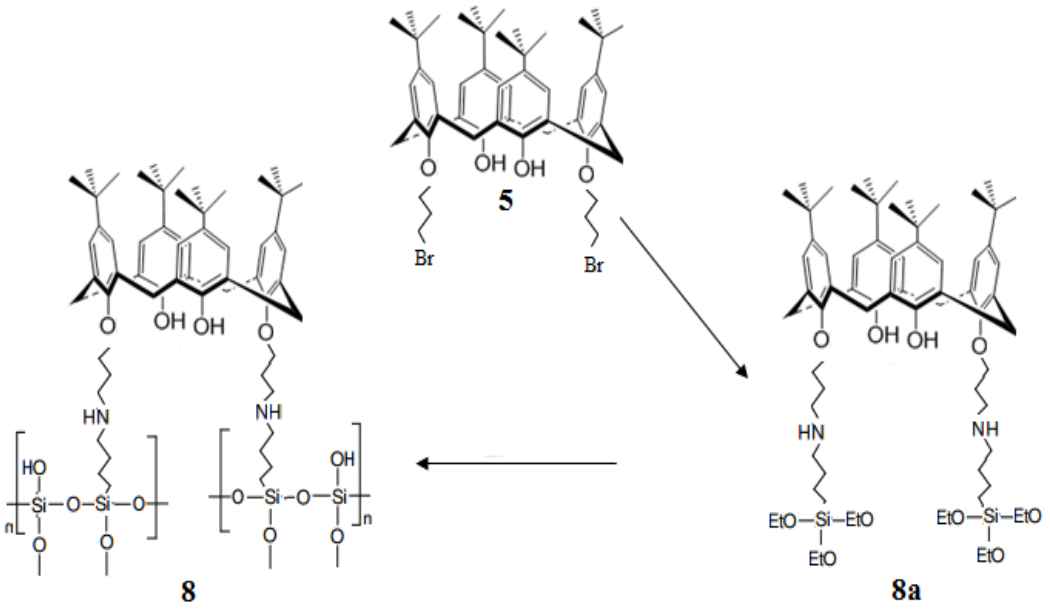
5,0 g (7,7 mmol) **K1** bileşiği, 2,33 g (17 mmol) potasyum karbonat ve 250 mL asetonitril 80^{o}C da 30 dakika karıştırılır. Daha sonra 1,8 mL (15,4 mmol) benzoil klorür karıştırılarak damlalar halinde ilave edilir ve 4 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Soğutulan karışım içerisinden çözücü evoparatörde kuruluğa kadar destillenir. Geriye kalan kısım 100 mL diklorometan içerisine alınır ve 3x50 mL su ile yıkanır, sodyum sülfat üzerinden kurutulur ve daha sonra da 40 mL kalana kadar evoparatörde konsantre edilir. Oluşan ürün içerisine 300 mL metanol ilave edilir ve vakum altında konsantre hale getirilir. Ürün (**K7**), 6 g (%91) beyaz toz madde halinde elde edilir. E.n.: 320-330^{o}C (bozunma) (Lit., 320-330^{o}C, bozunma) (Dalbavie 2000). IR (KBr): 1730 cm^{-1} (C=O). ^{1}H NMR ($CDCl_3$), δ (ppm): 1,01 (s, 18H, *ter*-Büt); 1,15 (s, 18H, *ter*-Büt); 3,49

(d, *J* =14,1 Hz, 4H, Ar-CH_2-Ar); 3,97 (d, *J* =14,1 Hz, 4H, Ar-CH_2-Ar); 6,91 (s, 4H, ArH); 7,02 (s, 4H, ArH); 7,49 (t, *J* = 7, 4 Hz, 4H, C_6H_5); 7,70 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, C_6H_5); 8,33 (d, *J* = 7,1 Hz, 4H, C_6H_5).



3.2.8. Kaliks-Polisiloksan (K8)

1,6 g (1,66 mmol) **K1** bileşiğinin kuru THF'deki (20 mL) çözeltisine 3-aminopropil trietoksisilan (7,8 mL; 3,32 mmol) ilave edilir. Karışım oda sıcaklığında 10 saat azot atmosferi altında karıştırıldıktan sonra (**K8a**) içerisine 2,02 mmol tetraetoksisilan, THF (10 mL) ve KOH (0,2 mL; 1,0 M) ilave edilir ve oda sıcaklığında 5 saat azot atmosferi altında karıştırılır. Karışım, daha sonra kuru azot akışı ve geri soğutucu altında 24 saat karıştırılarak kaynatılır. Soğutulan karışım süzülür ve sırasıyla ılık toluen, aseton, metanol ve distile su ile üç kez yıkanır. Katı ürün, 120^oC'da vakum altında 3 saat kurutulduktan sonra kaliks-polisiloksan ve **K8** (0,8 g) elde edilir ve kullanılıncaya kadar desikatörde tutulur. IR (KBr): 1123 cm^{-1} (Si-O) ve 3406 cm^{-1} (OH).



3.3. Algılama Çalışmaları

Bu çalışmada kaliks[4]aren temelli bileşiklerin UOB'lere karşı algılama özellikleri QCM yöntemi kullanarak incelenmiştir. Algılayıcı filmlerin hazırlanması ve ölçüm sistemi Bölüm 3.4.1 ve 3.4.2'de detaylı şekilde anlatılmıştır.

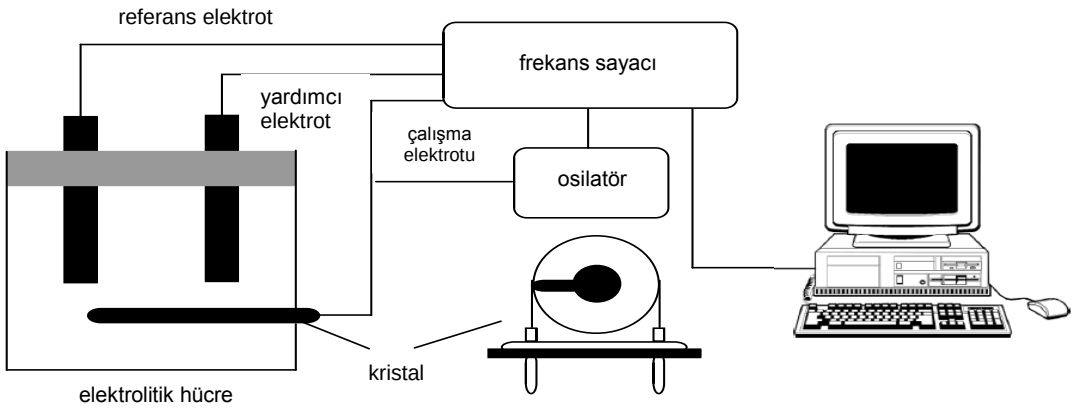
3.3.1. Drop casting (damlatarak kaplama) metodu

Algılayıcı filmleri hazırlamak için QCM'nin altın kaplı kristal etanol ve aseton ile temizlenerek argon gazı ile kurutuldu. Ardından ölçüm yapılacak elektrolitik hücreye yerleştirildi.

Sentezlenmiş olan kaliks[4]aren moleküllerinin kloroform içerisinde ayrı ayrı 1 mM'lık çözeltileri hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler her bir deney için 5 µL alınarak elektrotların aktif alanı olan altın yüzeyine damlatılarak drop casting (damlatılarak kaplama) yöntemi ile algılayıcı filmler elde edildi. Kloroformun tamamen buharlaşması için QCM'nin altın kaplı kristali 60^{o}C'da etüvde yarım saat süre ile bekletildi. Bu yöntem her bir kaliks[4]aren molekülü için ayrı ayrı yapıldı.

3.3.2. DCM'ye karşı frekans deneyleri

Farklı yapıdaki kaliks[4]aren moleküllerinin UOB'ye karşı algılama deneyleri Şekil 3.1' de görülen bilgisayar kontrollü ölçüm sisteminde gerçekleştirildi.



Şekil 3.1. QCM sisteminin şematik gösterimi.

Drop-casting metoduyla kaplanan kristal, elektrolitik hücreye yerleştirildi. Ardından elektrolitik hücre ile elektrotların bağlantısı sağlanarak cihaz ölçüm için hazır hale getirildi. Ölçümler sırasında; elektrolitik hücre 250 s'lik periyotlarla önce oda koşullarına ardından da farklı derişimlerdeki UOB çözelti buharına maruz bırakıldı. Elektrolit hücrenin 250 s'lik periyotlarla sırasıyla oda koşullara ve çözelti buharına maruz bırakılması periyodik ölçüm olarak adlandırıldı. Frekans deneyleri boyunca periyodik ölçüm 5000 s'ye kadar tekrarlandı. Bu periyodik test işlemi, kıyaslama yapmak için standart olarak tüm malzemelere aşağıdaki şekilde uygulanmıştır.

Periodik Test işlemi:

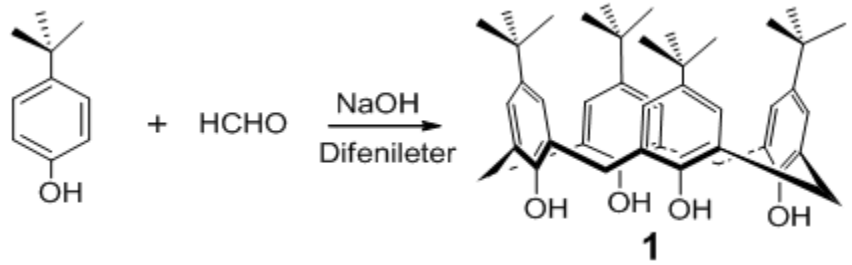
- 0-250 s: oda koşulları
- 250-500 s: saf su
- 500-750 s: oda koşulları
- 750-1000 s: 10 ppm'lik UOB çözeltisi
- 1000-1250 s: oda koşulları
- 1250-1500 s: 100 ppm'lik UOB çözeltisi
- 1500-1750 s: oda koşulları
- 1750-2000 s: 500 ppm'lik UOB çözeltisi
- 2000-2250 s: oda koşulları
- 2250-2500 s: 1000 ppm'lik UOB çözeltisi
- 2500-2750 s: oda koşulları
- 2750-3000 s: 2000 ppm'lik UOB çözeltisi
- 3000-3250 s: oda koşulları
- 3250-3500 s: 3000 ppm'lik UOB çözeltisi
- 3500-3750 s: oda koşulları
- 3750-4000 s: 4000 ppm'lik UOB çözeltisi
- 4000-4250 s: oda koşulları
- 4250-4500 s: 5000 ppm'lik UOB çözeltisi
- 4500-5000 s: oda koşulları

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

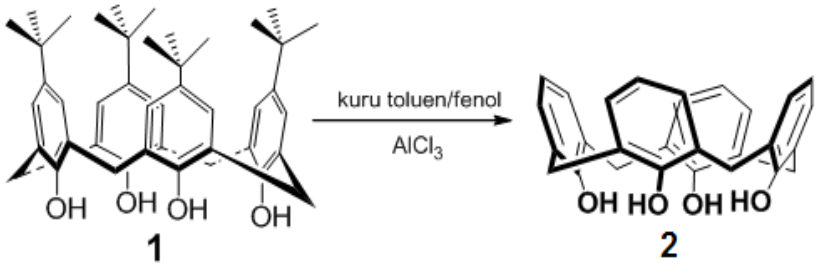
4.1. Farklı Yapıdaki Kaliks[4]aren Bileşiklerinin Sentezi

Makrosiklik bileşiklerin önemi, yaygın kullanım alanları sebebiyle her geçen gün artmaktadır. Bu bileşikler içerisinden de son yıllarda en çok kullanılanı kaliksarenlerdir. Kaliksarenler diğerlerine göre daha kolay ve daha yüksek verimle sentezlenebilmeleri, daha kolay modifiye edilebilmeleri ve bünyelerinde barındırdıkları boşluk sayesinde kimyasal sensör çalışmalarında da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu çalışmada ise farklı fonksiyonel gruplara sahip olan kaliks[4]aren bileşikleri, literatürde bilinen metotlara göre sentezlenmiş, reaksiyonlar ince tabaka kromatografisi ile izlenmiş ve yapıları bazı spektroskopik yöntemlerle (FTIR, NMR) doğrulanmıştır.

Çalışmanın ilk basamağında başlangıç maddesi olarak *p*-*ter*-bütilkaliks[4]aren (**K1)** literatüre göre fenol ile formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyon reaksiyonu sonucu sentezlendi (Gutsche 1990).



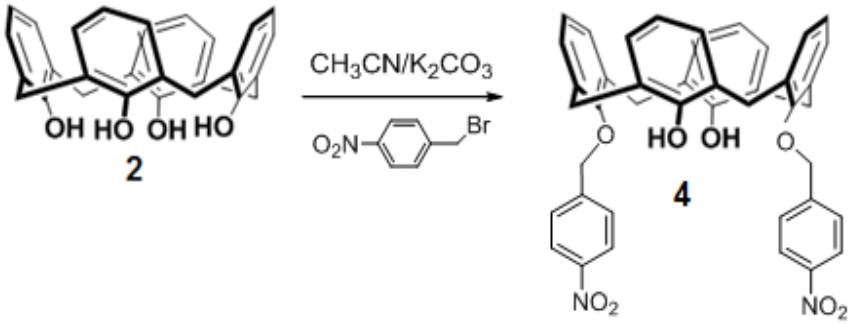
K1 molekülünün literatürde yer alan metoda uygun olarak metanol/toluen ortamında $AlCl_3$ ile etkileştirilmesi sonucunda bünyesindeki *ter*-bütil gruplarının giderilmesiyle **K2** elde edildi (Gutsche 1986). *ter*-Bütil gruplarının tamamının uzaklaştığı ^{1}H-NMR analizi sonucunda anlaşıldı.



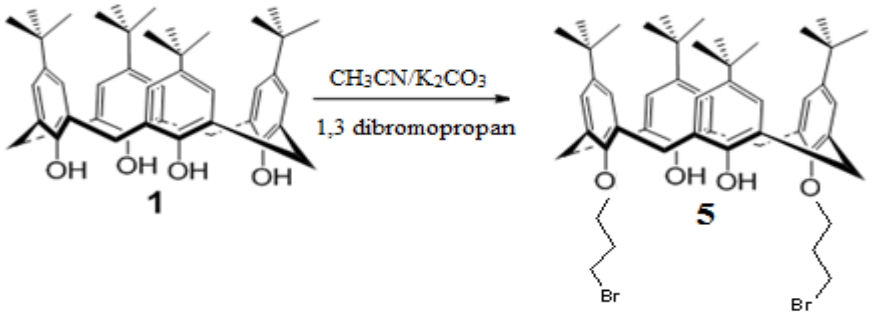
K1 ve **K2** bileşikleri kuru asetonitril içerisinde K_2CO_3 varlığında *p*-nitrobenzil bromür ile etkileştirildi. Reaksiyon ince tabaka kromatografisi ile izlendi ve son ürün

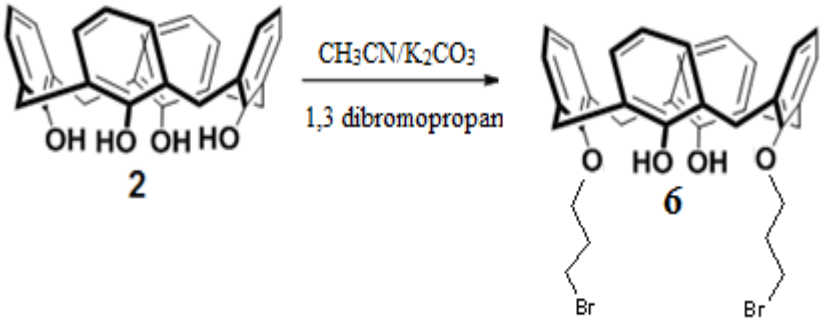
kolon kromatografisi ile saflaştırılarak %65 verimle sırasıyla **K3 ve K4** türevleri elde edildi. IR spektrumunda 1323 cm^{-1} ve 1525 cm^{-1}'de nitro gruplarına ait bantlarının gözlenmesi *p*-nitrobenzil grubunun bağladığını doğrulamıştır. Ayrıca K3 ve K4'ün ^{1}H-NMR spektrumlarında sırasıyla 3,36 ppm ve 4,26 ppm ile 3,34 ppm ve 4,20 ppm'de pik vermesi bileşiğin koni konformasyonunda olduğunu ortaya çıkardı.



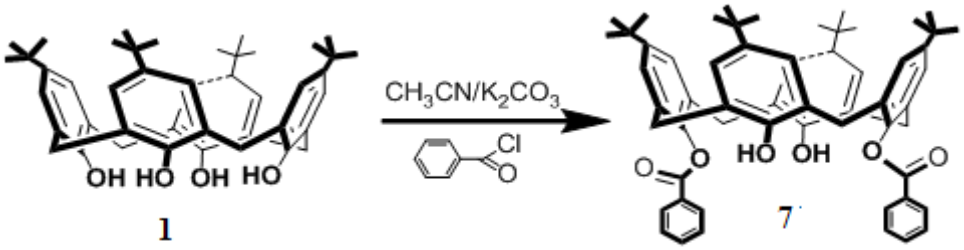


K1 ve **K2** bileşikleri asetonitril ortamında ve K_2CO_3 varlığında 1,3-dibromopropan ile etkileştirildi. Yağlı katı ürün, kolon kromatografisi (kloroform/petrol eteri) ile saflaştırılarak %70 verimle beyaz kristaller halinde sırasıyla **K5** ve **K6** elde edildi. Bileşikler ^{1}H NMR spektroskopisiyle karakterize edildi.

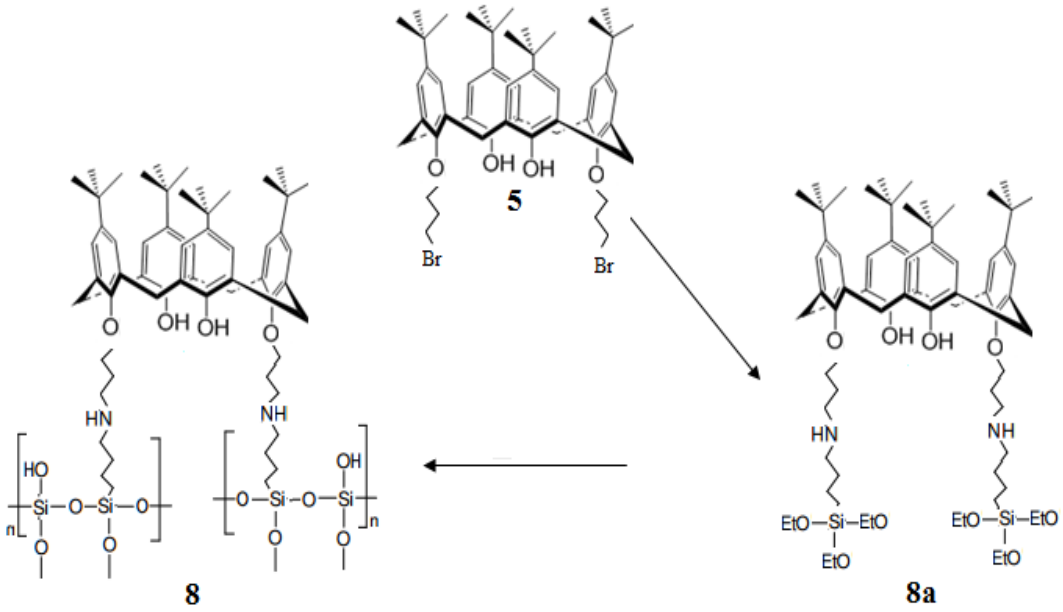


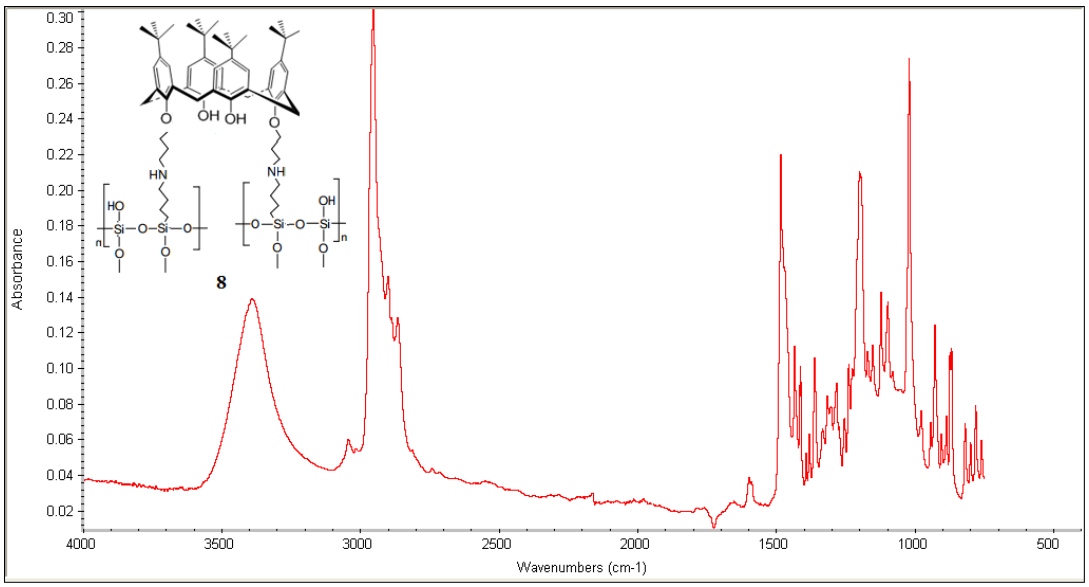


Başlangıç maddesi **K1** bileşiği, benzoil klorür ile 1:2 eşdeğer oranında asetonitrilin çözücü olduğu seyreltik ortamda ve K_2CO_3 varlığında reaksiyona sokularak %85 verimle bileşik **K7** sentezlendi (Dalbavie ve ark. 2000). Sentezlenen bu bileşiğin IR spektrumunda 1730 cm^{-1} de benzoil grubunun karboniline ait bant gözlenirken, bileşiğin yapısının karakterizasyonu, ^1H NMR spektroskopisi ile desteklenmiştir.



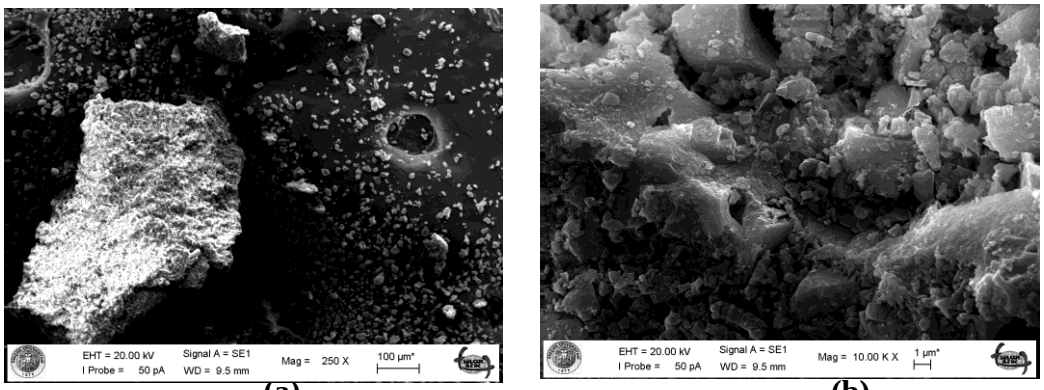
K5 bileşiği, önce kuru THF içerisinde 3-aminopropil trietoksisilan (APTES) ile etkileştirilerek **K8a** nolu bileşiğe dönüştürüldükten sonra ortama tetraetoksisilan (TEOS) ilave edildi ve **K8** nolu polisiloksan türevi elde edildi. **K8**'in IR spektrumunda 1123 cm^{-1} deki Si-O bağlarına ve 3406 cm^{-1} deki hidroksil grubuna ait bantların oluşması reaksiyonun gerçekleştiğini doğruladı.



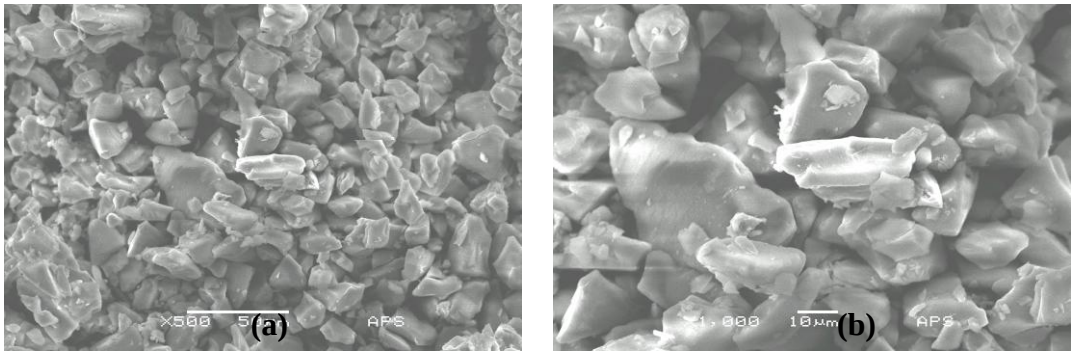


Şekil 4.1. Polisiloksan **K8**'in FTIR spektrumu

Hazırlanan polisiloksan **K8**'in yüzey yapısını incelemek amacıyla SEM fotoğrafı alındı. Polisiloksan **K8**'in SEM fotoğrafı ise Şekil 4.2'de görülmektedir. Resimden yüzeyin düzensiz ve bol miktarda gözenek sayısına sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca fotoğrafların benzer yapılı Aminopropil silika jel (APS) destekli polimerlerin fotoğraflarına (Şekil 4.3) da benzediği görülmektedir.



Şekil 4.2. Polisiloksan **K8**'in SEM fotoğrafları (a): 100 µm (b): 1 µm



Şekil 4.3. APS'nin SEM fotoğrafları (a): 50 µm (b): 10 µm

4.2. UOB Algılama Çalışmaları

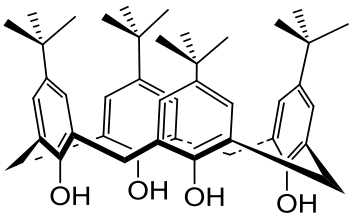
QCM ölçüm tekniği, maddelerin farklı UOB'ye karşı duyarlılığının belirlenmesinde kullanılan tekniklerdendir. QCM, farklı fonksiyonel grupları olan maddelerin adsorpsiyonun ve UOB ile bu maddelerin etkileşimlerinin araştırılmasında da kullanılmakta olan iyi bir adsorpsiyon ölçme tekniğidir. Çok sayıda sensör özelliğine sahip malzemenin gaz ortamındaki moleküllerle etkileşiminde verdiği tepki, adsorpsiyondan kaynaklanmakta ve sonuçlar çeşitli modellerle açıklanmaktadır.

QCM ölçüm tekniği, yüzeyi sensör özelliği olan bir malzeme ile kaplanmış olan quartz kristali, ortamda bulunan uçucu özellikteki moleküller ile etkileştiği zaman, kaplı olan yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon sonucunda rezonans frekansındaki değişimlerin belirlenmesi esasına dayanır. Kaplı olan yüzeyde meydana gelen kütle miktarındaki değişimler moleküller arası veya molekül içi iyon-proton değişiminden kaynaklanmaktadır.

Çalışmada kullanılan tüm kaliksaren yapıları, farklı prosedürler ile *p-ter*-bütilkaliks[4]aren'den üretildiği için, ana malzeme olarak tabir edilebilecek *p-ter*-bütilkaliks[4]aren yapısının uçucu organik buhara olan cevabı referans niteliğindedir. Bu sebeple ölçümlerin ilk aşamasında en temel kaliks[4]aren molekülü *p-ter*-bütilkaliks[4]aren'in sulu ortamlardaki diklorometana (Temel, 2013) karşı QCM cevabı incelenmiştir. Ardından fonksiyonelleştirilmiş kaliks[4]arenlerin sulu ortamlardaki diklorometana karşı cevabı ana maddeye göre kıyaslanmış ve iyileşmeleri rapor edilmiştir. Dikolorometana karşı yapılan ölçümlerde; QCM sensörünün rezonans frekansındaki değişimin oluşturulan her bir film için farklı olduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra kaliks[4]aren filmleri, farklı derişimlerdeki UOB çözeltilerine maruz bırakıldığında frekans değerinin hızlı bir şekilde yükseldiği; çevreye maruz bırakıldığı durumlarda ise frekans değerinin başlangıç değerine geri döndüğü gözlenmiştir.

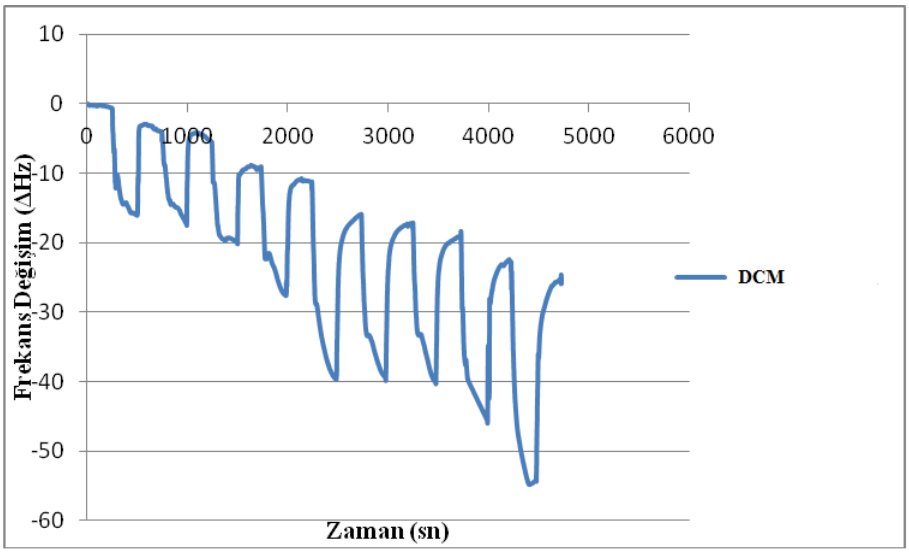
Fonksiyonel grupların algılama özelliği üzerindeki etkisini görmek amacıyla molekül türüne göre elde edilen frekans cevapları değerlendirildiğinde aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

- **Kaliks[4]aren 1 (K1)**



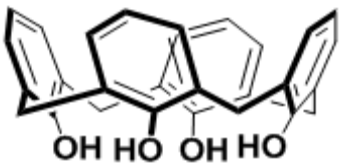
1

K1, türevlendirilmemiş başlangıç maddesi olarak kullanılan temel kaliks[4]aren bileşiğidir. **K1** bileşiği ile kaplanmış QCM sensörünün farklı derişimlerdeki diklorometan sulu numunelerine karşı frekans değişimi Şekil 4.4' te gösterilmiştir.



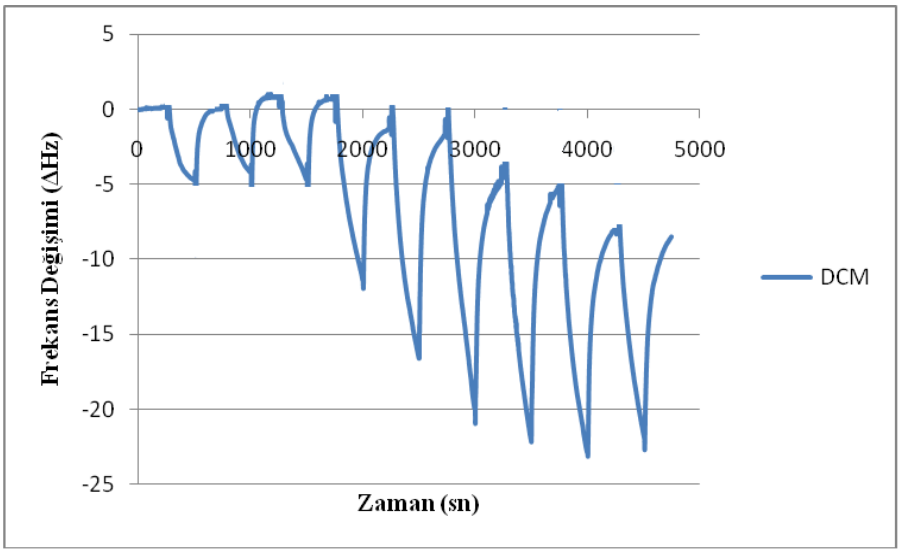
Şekil 4.4. K1 bileşiği ile kaplı QCM sensörün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi.

- **Kaliks[4]aren 2 (K2)**



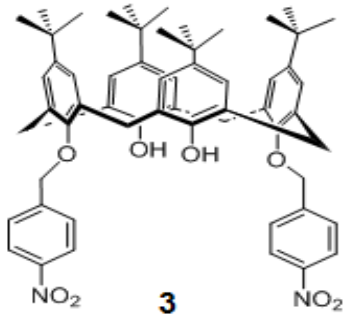
2

K2 bileşiği, *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin dealkilasyonu sonucunda elde edilen kaliks[4]aren türevidir. **K2** türevi ile kaplanmış QCM sensörünün farklı derişimlerdeki diklorometan sulu numunelerine karşı frekans değişimi Şekil 4.5' te gösterilmiştir.

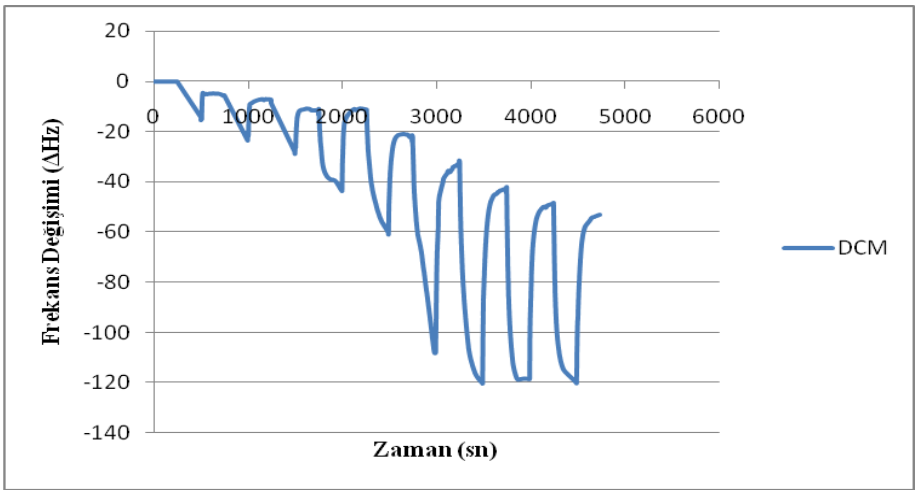


Şekil 4.5. K2 türevi ile kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi.

- **Kaliks[4]aren 3 (K3)**

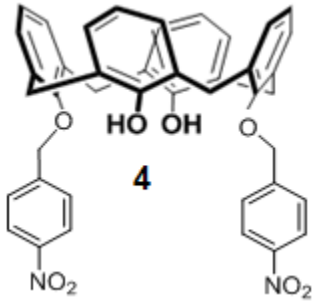


K3 bileşiği, lower rim (OH gruplarının bağlı olduğu) bölgesinde *p*-nitrobenzil grupları bağlı olan bir *p-ter*-bütilkaliks[4]aren türevidir. **K3** türevi ile kaplanmış QCM sensörünün farklı derişimlerdeki diklorometan sulu numunelerine karşı frekans değişimi Şekil 4.6' da gösterilmiştir.

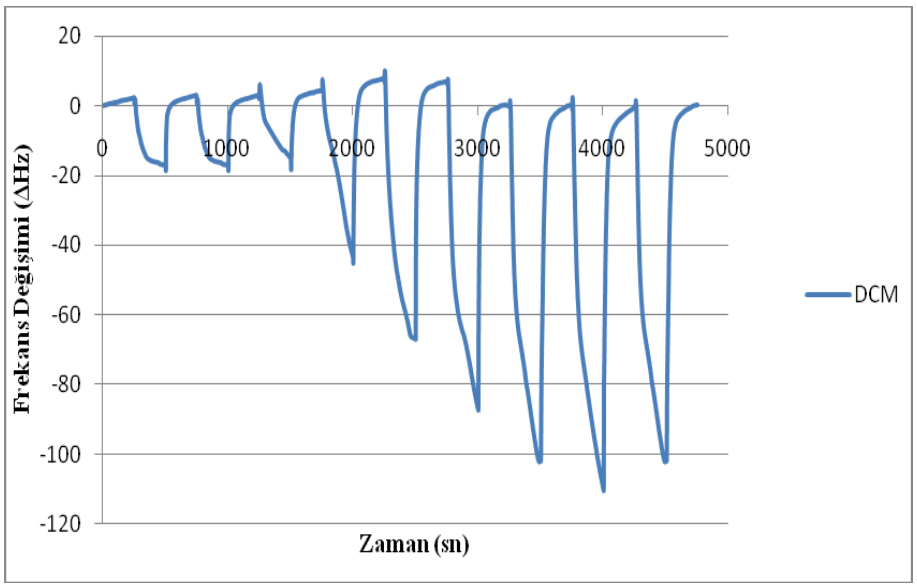


Şekil 4.6. K3 türevi ile kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi.

- **Kaliks[4]aren 4 (K4)**

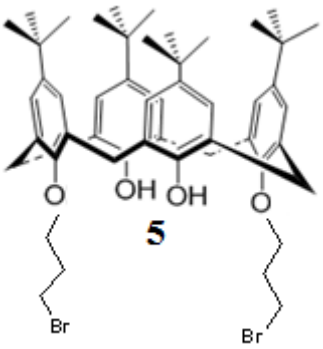


K4 bileşiği, lower rim bölgesinde *p*-nitrobenzil grupları bağlı olan bir kaliks[4]aren türevidir. **K4** türevi ile kaplanmış QCM sensörünün farklı derişimlerdeki diklorometan sulu numunelerine karşı frekans değişimi Şekil 4.7' de gösterilmiştir.

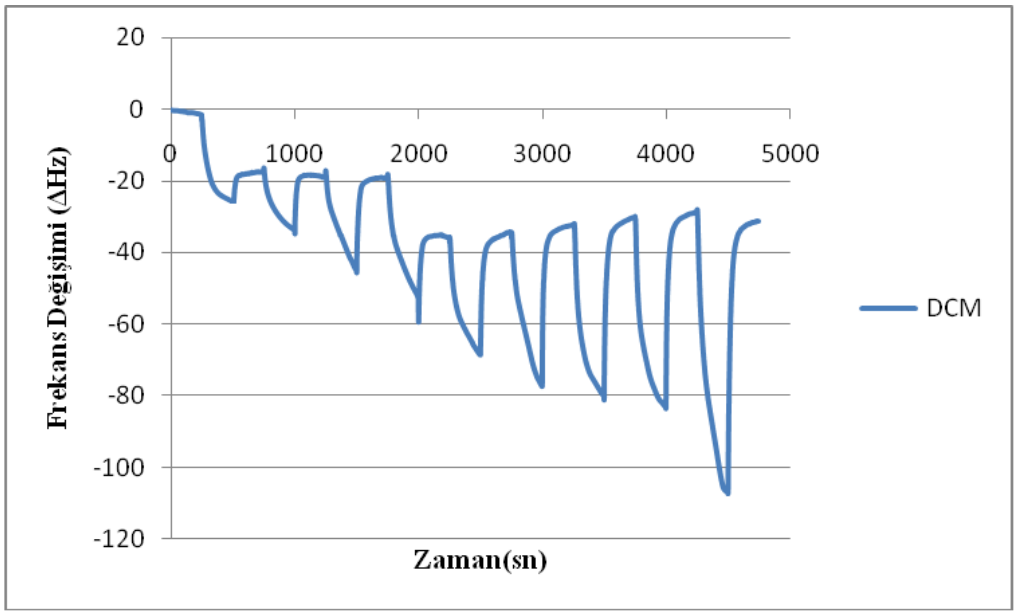


Şekil 4.7. K4 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi.

- **Kaliks[4]aren 5 (K5)**

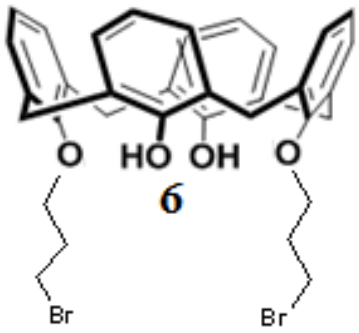


K5 bileşiği, lower rim bölgesinde bromopropil grupları bağlı olan bir *p-ter*-bütilkaliks[4]aren türevidir. **K5** türevi ile kaplanmış QCM sensörünün farklı derişimlerdeki diklorometan sulu numunelerine karşı frekans değişimi Şekil 4.8' de gösterilmiştir.

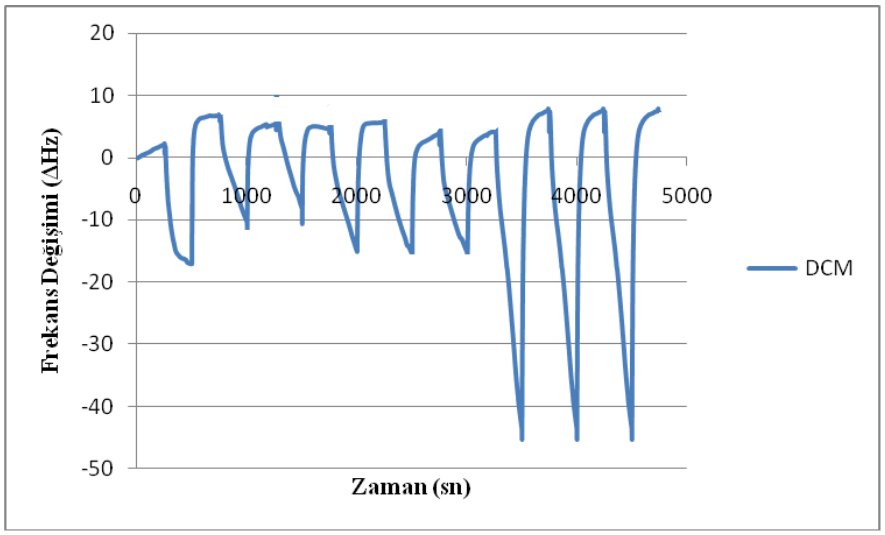


Şekil 4.8. K5 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi.

- **Kaliks[4]aren 6 (K6)**

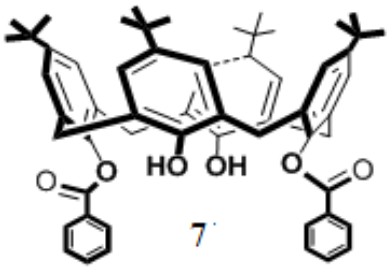


K6 bileşiği, lower rim bölgesinde bromopropil grupları bağlı olan bir kaliks[4]aren türevidir. **K6** türevi ile kaplanmış QCM sensörünün farklı derişimlerdeki diklorometan sulu numunelerine karşı frekans değişimi Şekil 4.9' da gösterilmiştir.

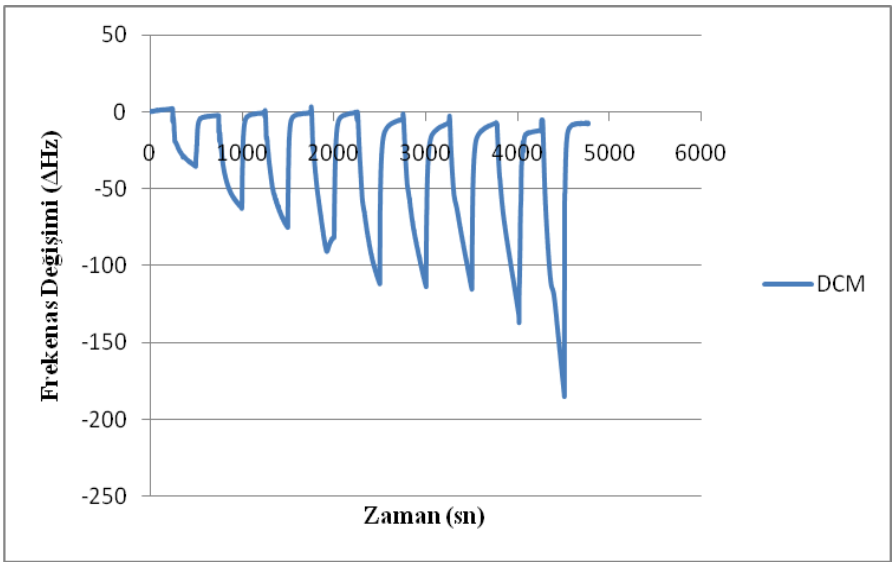


Şekil 4.9. K6 türevi ile kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi.

- **Kaliks[4]aren 7 (K7)**

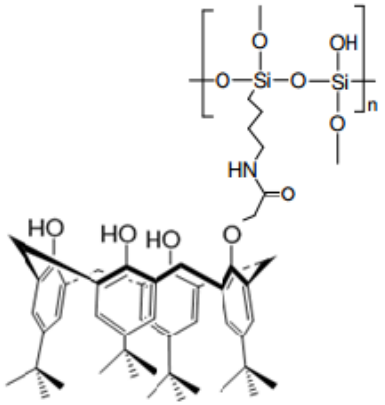


K7 bileşiği, lower rim bölgesinde benzoil gruplarının bağlı olan bir *p-ter*-bütilkaliks[4]aren türevidir. **K7** türevi ile kaplı QCM sensörünün farklı derişimlerdeki diklorometan sulu numunelerine karşı frekans değişimi Şekil 4.10' da gösterilmiştir.



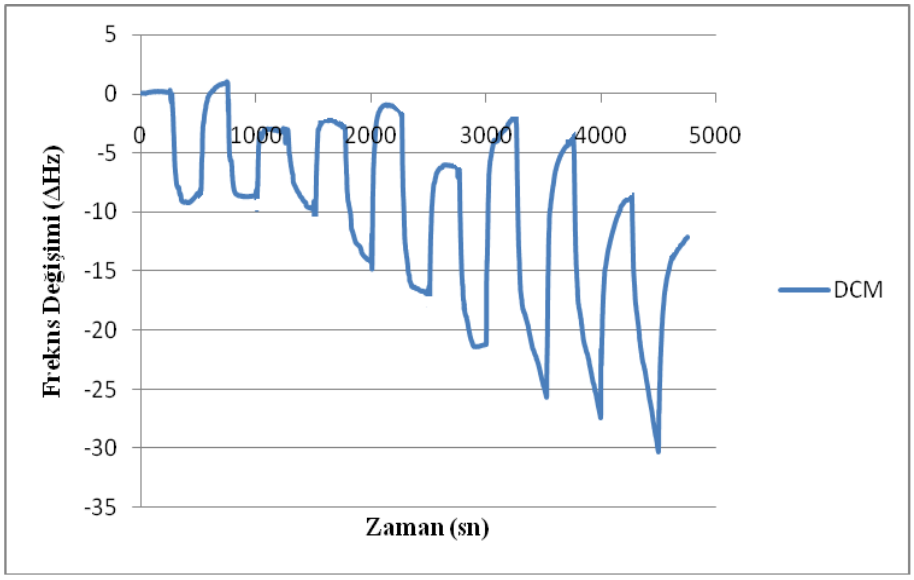
Şekil 4.10. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi.

- **Polimerik Kaliks[4]aren 8 (K8)**



8

Polimerik bir kaliksaren türevinin algılamadaki etkisini görmek amacıyla **K8** polimeri sentezlenmiştir. **K8** polimeri, polisiloksan gruplarının bağlı olduğu bir polimerik *p-ter*-bütilkaliks[4]aren türevidir. **K8** polimeri kaplı QCM sensörlerinin farklı derişimlerdeki diklorometan sulu numunelerine karşı frekans değişimi Şekil 4.11' de gösterilmiştir.



Şekil 4.11. K8 polimeri kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi.

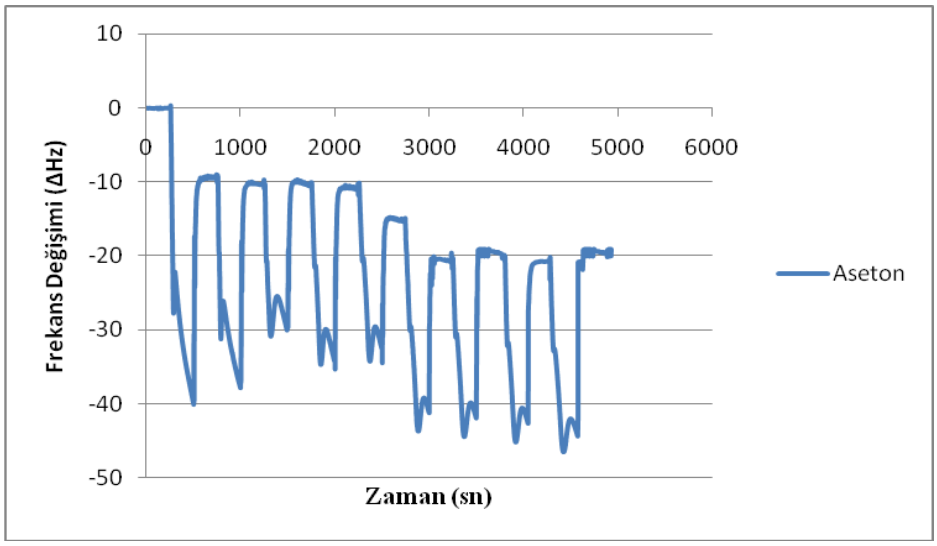
Fonksiyonel grupların algılama üzerine etkilerini belirlemek amacıyla farklı kaliksaren türevleri ile kaplı QCM sensörlerinin DCM'ye karşı frekans cevapları, tüm türevlerin başlangıç maddesi olan **K1** bileşiği ile kaplı QCM sensörünün DCM'ye karşı frekans cevabı referans alınarak Çizelge 4.1' de listelenmiştir. Buna göre benzoil grubu

taşıyan **K7** bileşiği DCM buharı için en yüksek algılamayı sağlarken, **K1** bileşiğinin dealkilasyonu sonucunda elde edilen **K2** bileşiğinin ise en düşük algılama değerine sahip olduğu görülmüştür. Başka bir ifadeyle başlangıç bileşiği **K1**'in *p-ter*-bütil gruplarının uzaklaştırılmasının algılama üzerinde olumsuz etki gösterdiği anlaşılmıştır. Diğer taraftan başlangıç bileşiği **K1**'e bağlanan fonksiyonel grupların DCM buharı algılama kabiliyeti üzerine olumlu etkileri, sırasıyla benzoil > *p*-nitrobenzil > 1-bromopropil gruplarının bağlı olduğu kaliks[4]aren türevleri şeklinde olmuştur. Ayrıca aromatik yapıdaki fonksiyonel grupların aromatik olmayan fonksiyonel gruplara göre, nispeten DCM buharlarını algılamada daha etkili olduğu görülmüştür. Aromatik yapıdaki benzoil grupları yerine aromatik *p*-nitrobenzil gruplarının bağlanmasının, DCM buharı algılama kabiliyeti üzerine olumsuz etki yaptığı da ortaya çıkmıştır.

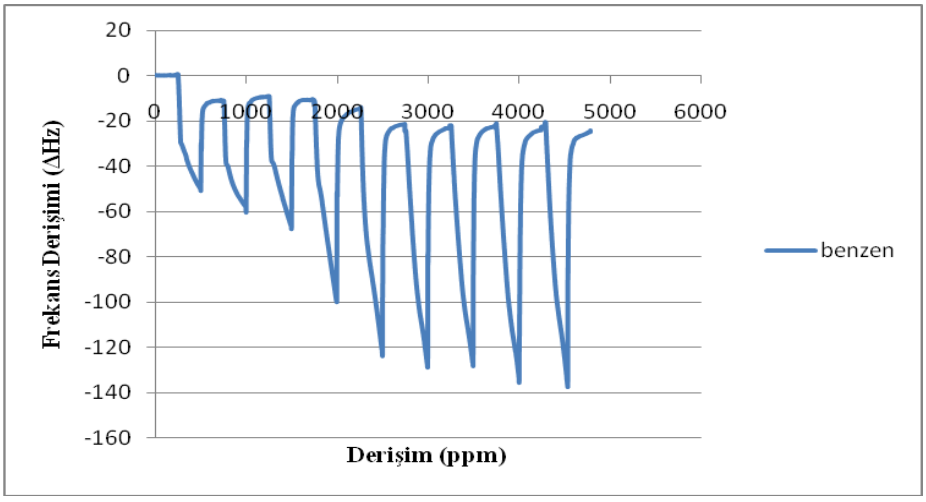
Çizelge 4.1. Kaplama malzemesi olarak farklı kaliksaren türevlerinin **K1**'e göre bağıl DCM algılama değerleri.

ΔHz / ppm	**K1**	**K2**	**K3**	**K4**	**K5**	**K6**	**K7**	**K8**
0	16,04	4,78	18,29	18,42	26,63	17,02	33,95	8,45
10	17,56	4,92	24,52	18,57	33,42	10,07	62,42	9,78
100	20,13	5,02	28,8	19,32	45,48	10,99	75,29	10,52
500	27,58	14,01	43,98	45,12	53,56	14,13	82,14	14,27
1000	39,66	17,34	60,84	67,07	68,44	14,26	111,99	17,72
2000	39,5	22,32	108	87,45	77,26	15,08	112,55	21,22
3000	40,12	24,53	118,38	102,06	80,96	43,99	115,48	24,98
4000	45,95	25,07	120,02	110,52	83,38	45,17	136,86	27,41
5000	54,28	25,21	120,17	105,16	107,2	45,98	185,31	30,29
Ort.%ΔHz	-	-56,01%	95,63%	73,26%	91,71%	-29,33%	203,71%	-45,72%

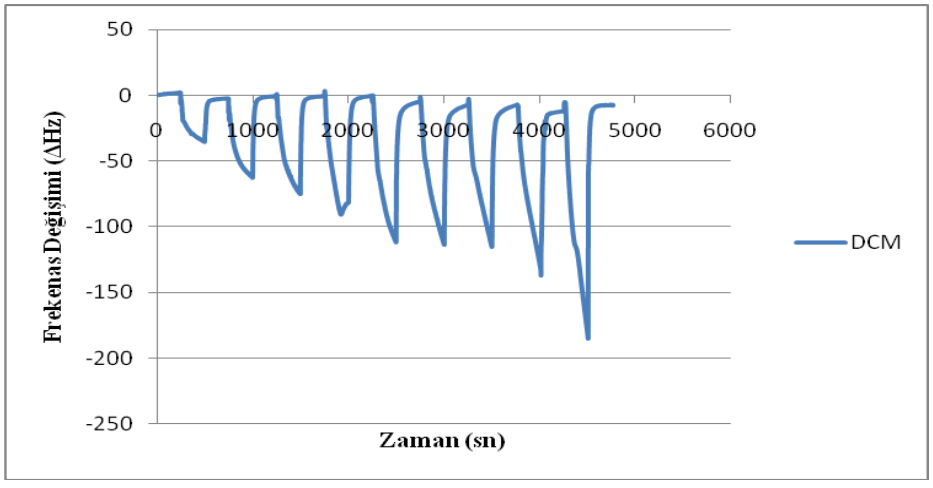
Çalışmanın sonraki aşamasında ise DCM'ye karşı maksimum algılama gösteren **K7** türevi kaplı QCM sensörünün diğer UOB'ler için algılama özelliklerini belirlemek amacıyla bu sensörün farklı derişimlerde (5, 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 ve 5000 ppm) aseton, benzen, DCM, etil asetat, karbon tetraklorür, kloroform, ksilen, metanol, *n*-hekzan ve toluen içeren sulu numunelerdeki algılama özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.12-21).



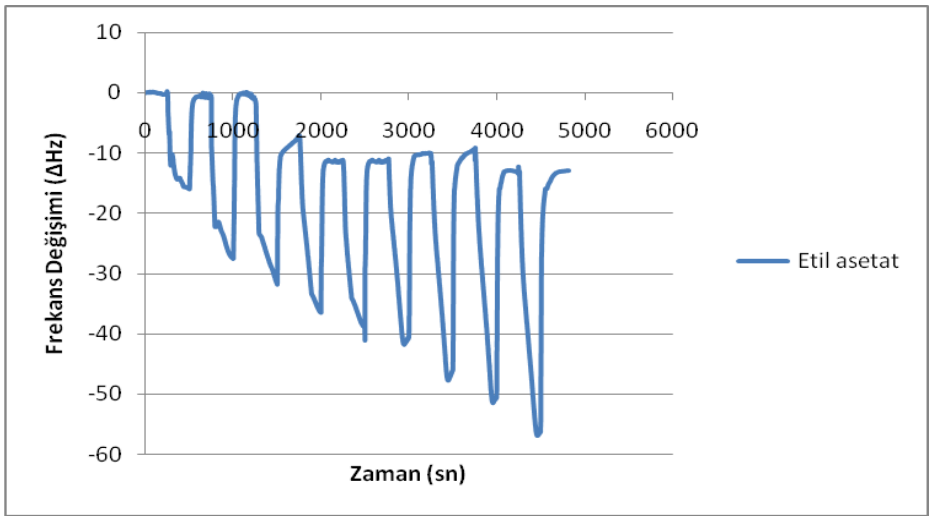
Şekil 4.12. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki aseton buharlarına karşı tepkisi.



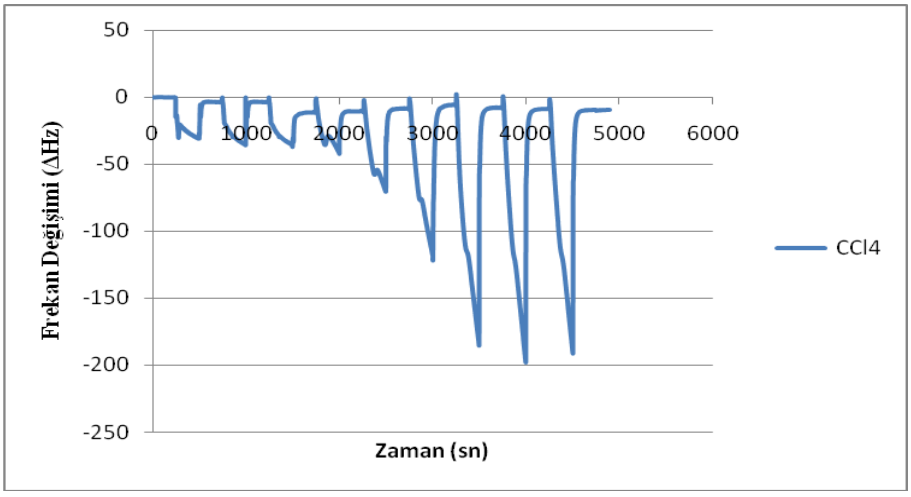
Şekil 4.13. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki benzen buharına karşı tepkisi



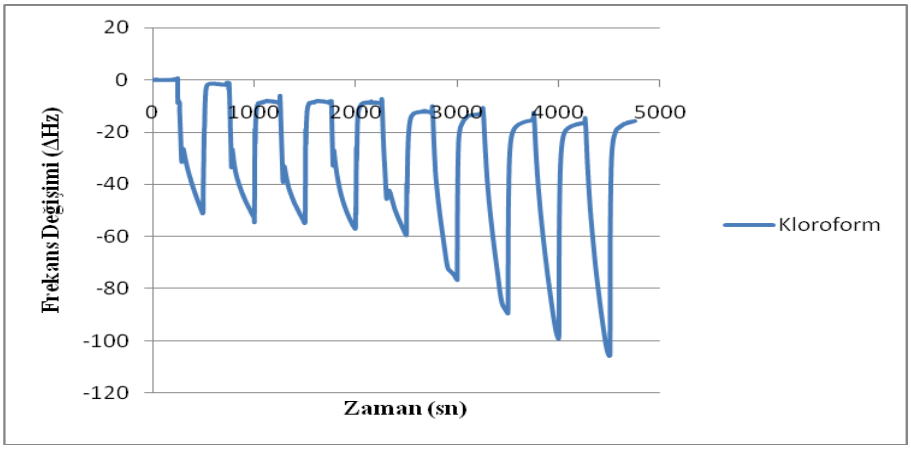
Şekil 4.14. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki DCM buharına karşı tepkisi.



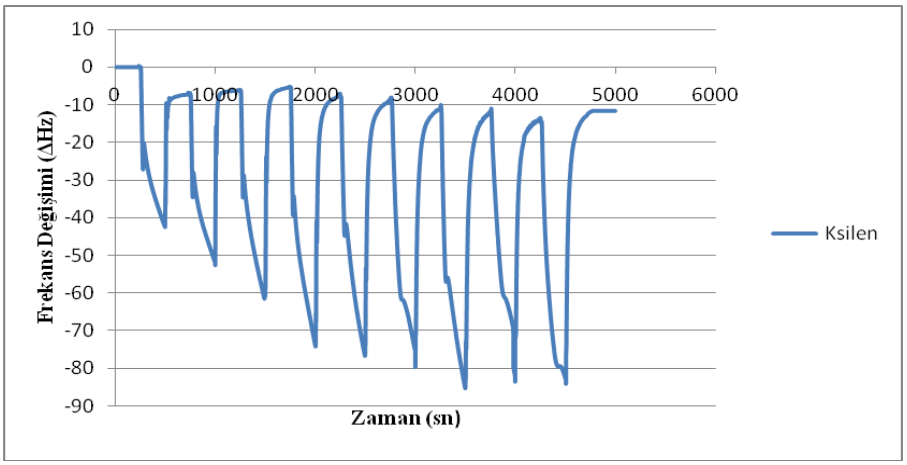
Şekil 4.15. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki etil asetat buharına karşı tepkisi.



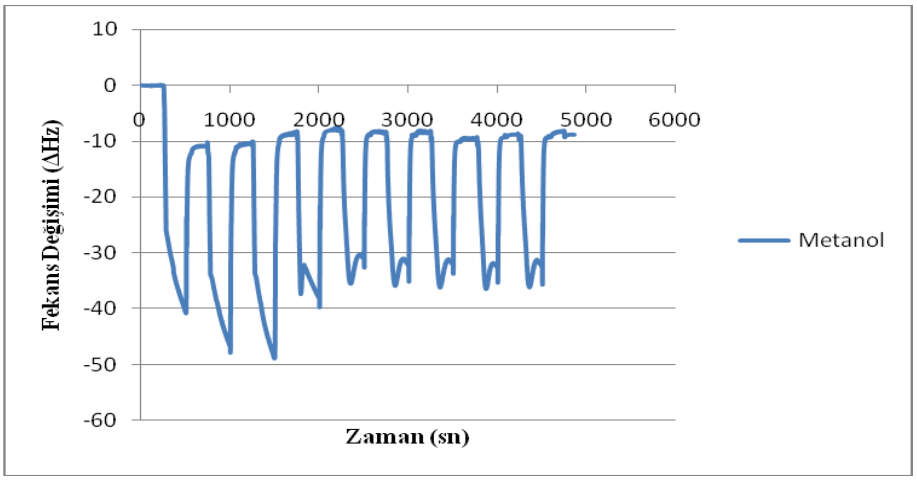
Şekil 4.16. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki karbon tetraklorür buharlarına karşı tepkisi.



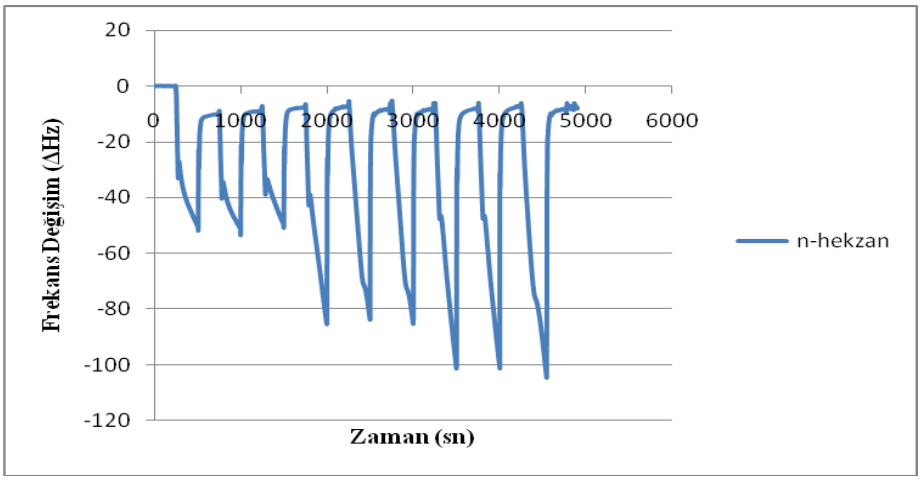
Şekil 4.17. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki kloroform buharına karşı tepkisi.



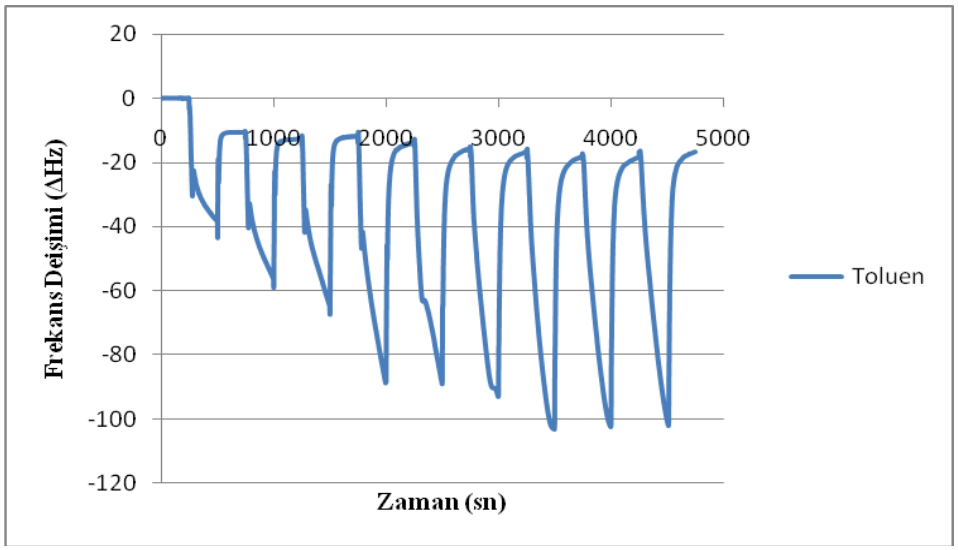
Şekil 4.18. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki ksilen buharına karşı tepkisi.



Şekil 4.19. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki metanol buharlarına karşı tepkisi.



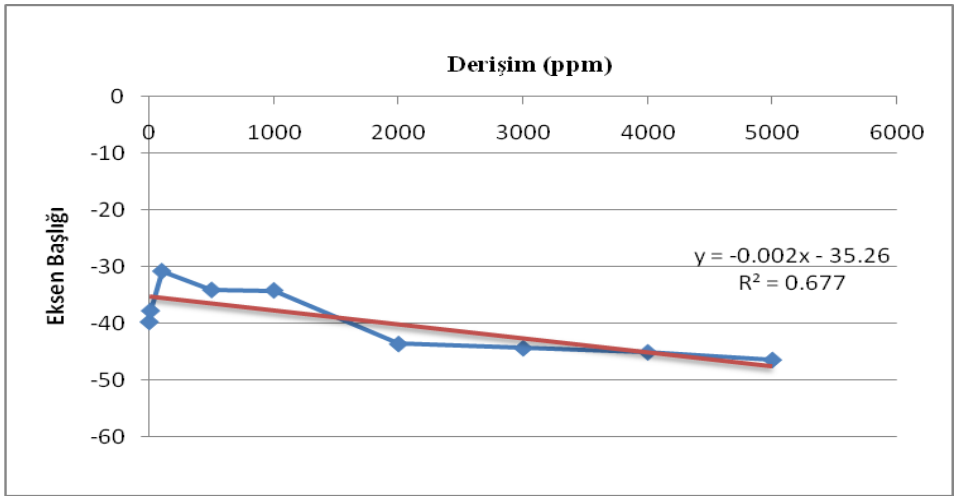
Şekil 4.20. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki *n*-hekzan buharına karşı tepkisi.



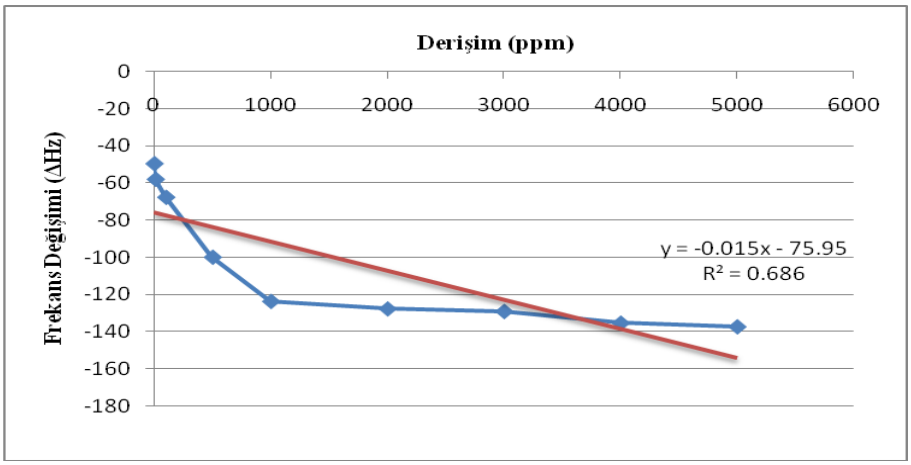
Şekil 4.21. K7 türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki toluen buharına karşı tepkisi.

UOB türüne göre **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans cevapları değerlendirildiğinde aşağıdaki grafiklerde görülen sonuçlar ortaya çıkmıştır. Buna göre maksimum frekans cevabı, "karbon tetraklorür" buharlarına karşı olurken minimum frekans cevabı ise "metanol" buharlarına karşı olmuştur.

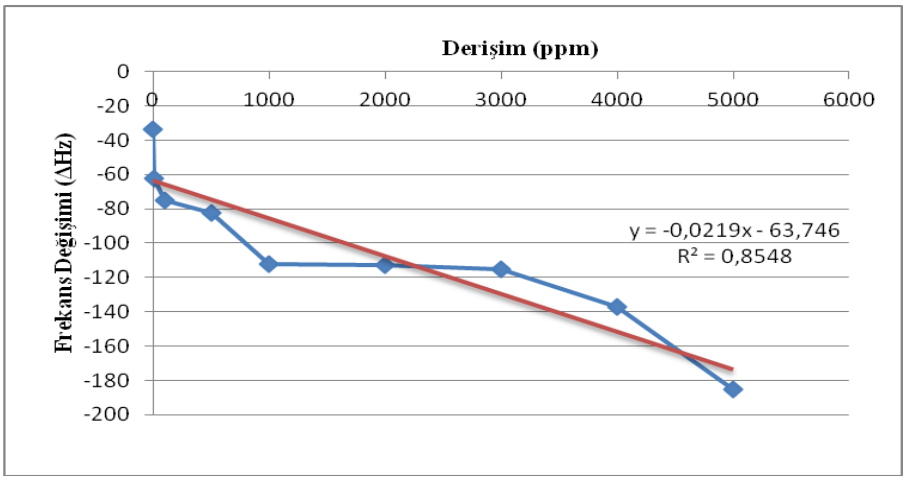
Artan UOB derişimine bağlı olarak **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans cevapları değerlendirildiğinde ise aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmıştır (Şekil 4.22-32).



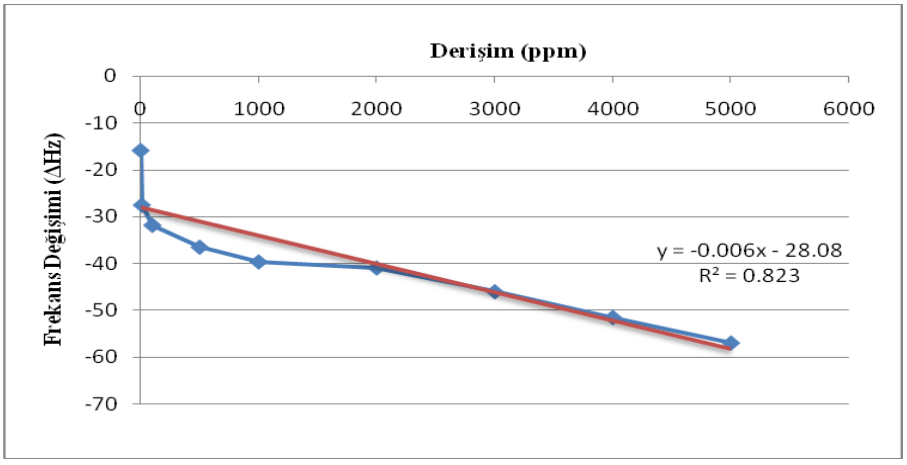
Şekil 4.22. Aseton buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi



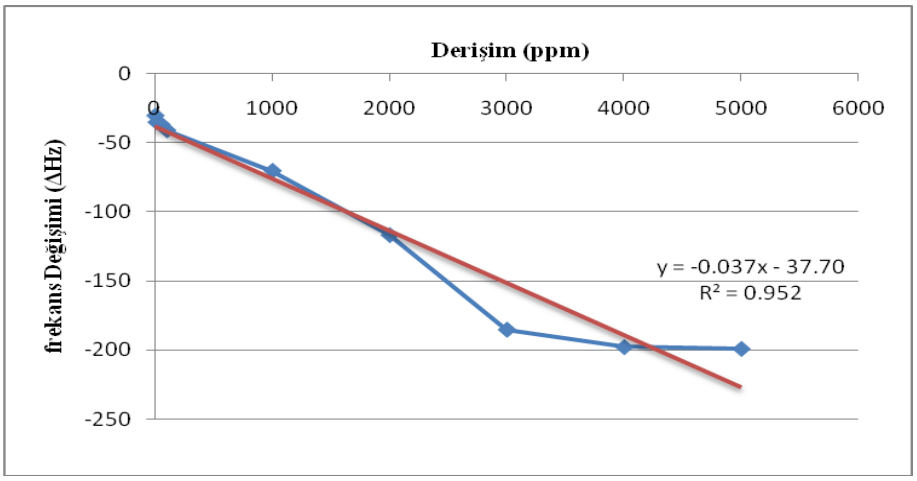
Şekil 4.23. Benzen buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi



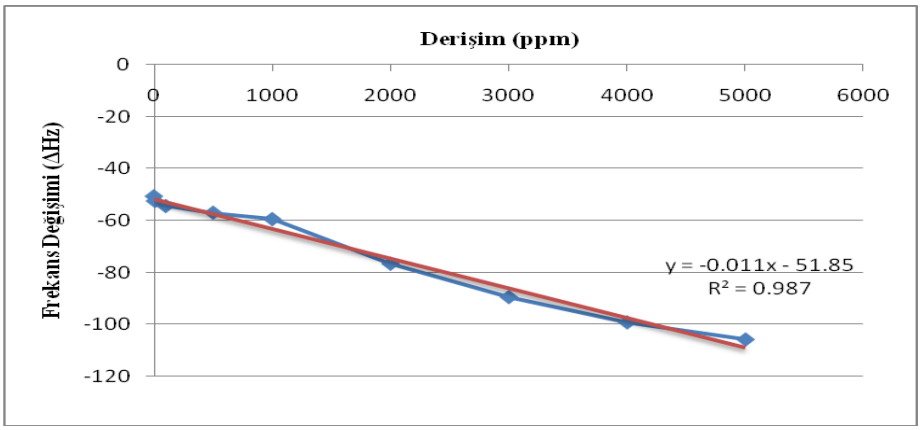
Şekil 4.24. Diklorometan buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi



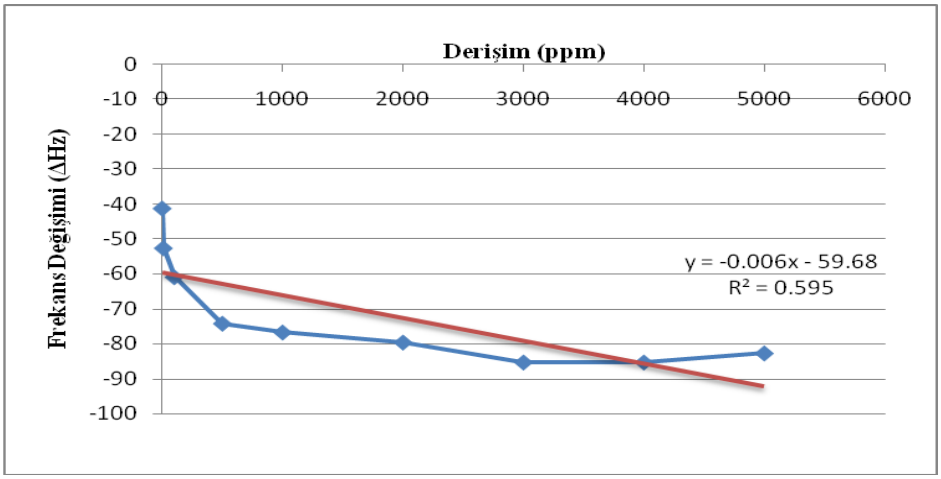
Şekil 4.25. Etil asetat buharı derişimi artışına karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi



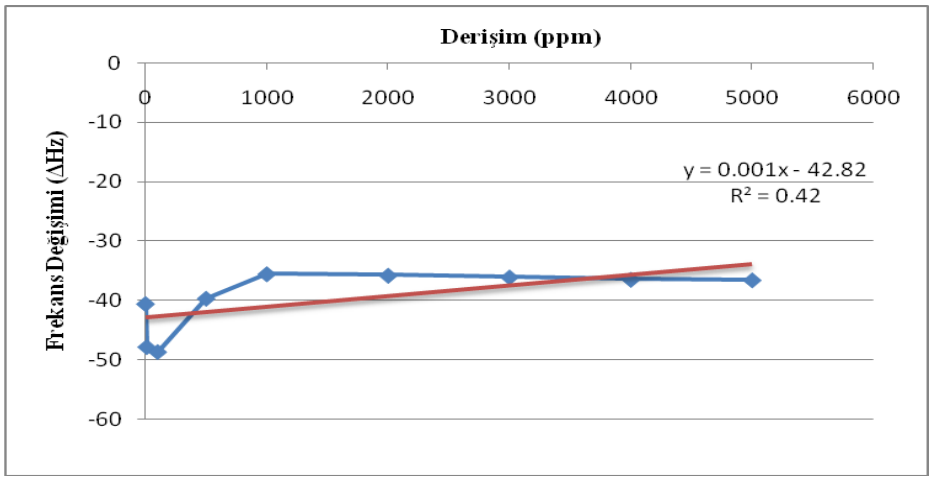
Şekil 4.26. Karbon tetraklorür buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi.



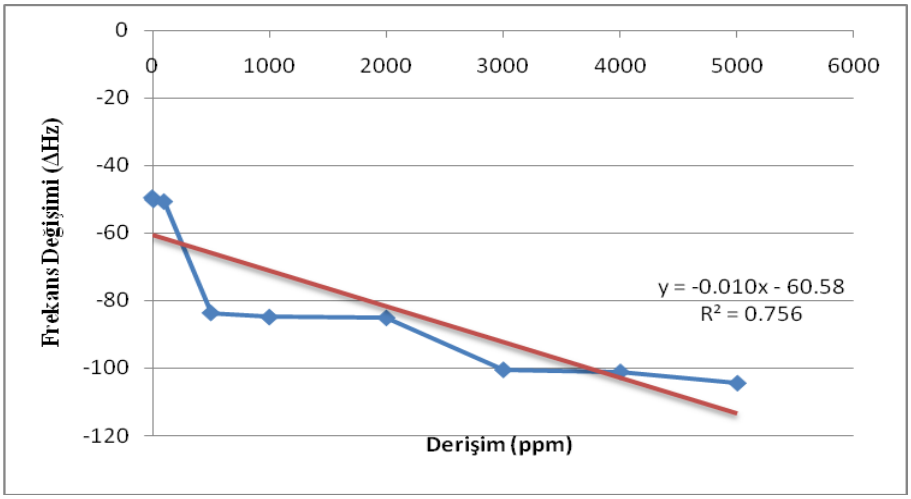
Şekil 4.27. Kloroform buharı derişimi artışına karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi



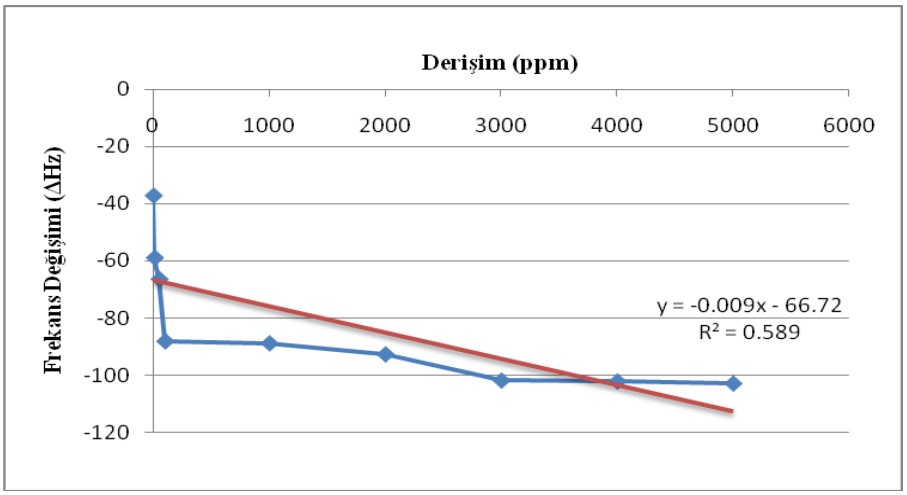
Şekil 4.28. Ksilen buharı derişimi artışına karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi



Şekil 4.29. Metanol buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi



Şekil 4.30. *n*-Hekzan buharı derişimindeki artışa karşılık **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi



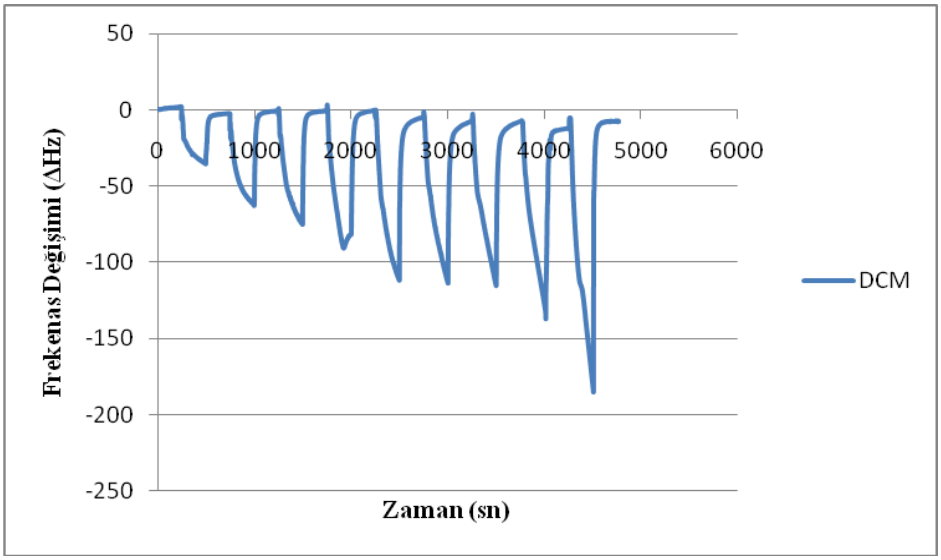
Şekil 4.31. Toluen buharı derişimi artışına karşılık **K7** molekülünün türevi kaplı QCM sensörünün frekans değişimi

K7 türevi kaplı QCM sensörünün artan UOB derişimine bağlı olarak frekans değişimi grafiğe döküldüğünde elde edilen doğrulara ait regresyon katsayıları hesaplanmıştır. Çizelge 4.2' de görüldüğü gibi **K7** türevi kaplı QCM sensörünün artan derişimdeki UOB'lere karşı frekans değişiminden elde edilen en yüksek regrasyon katsayısı "kloroform" buharlarına aittir. Ölçüm sırasında **K7** türevi kaplı QCM sensörü ile elde edilen frekans değişim değerlerinin artan kloroform buharı derişimine bağlı olarak aynı oranda artış göstermesi, bu bileşiğin sulu ortamlardaki kloroformun tespitinde geniş ölçüm aralığına sahip olduğunun bir göstergesi olmuştur.

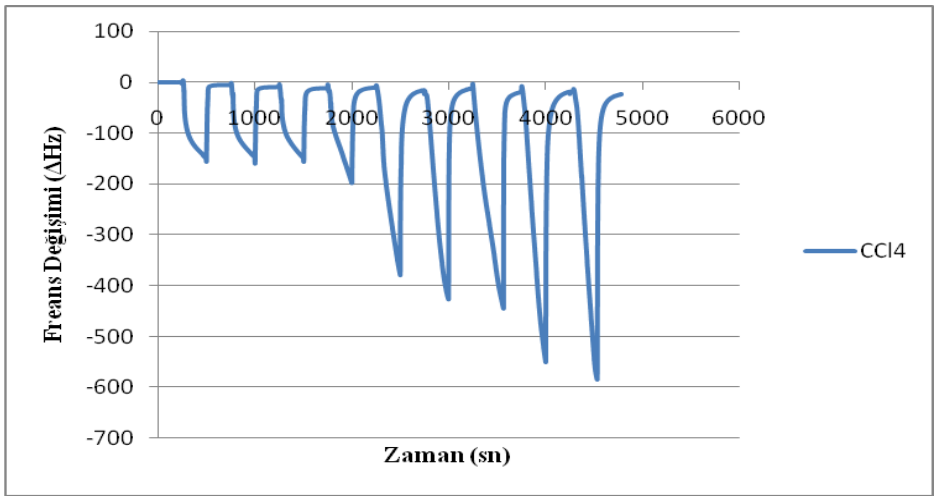
Çizelge 4.2. K7 türevinin artan derişimdeki UOB'lere karşı regrasyon katsayıları

UOB	**R^2**
Aseton	0,677
Benzen	0,686
Diklorometan	0,855
Etil asetat	0,823
Karbon tetraklorür	0,952
Kloroform	0,987
Ksilen	0,595
Metanol	0,42
n-Hekzan	0,756
Toluen	0,589

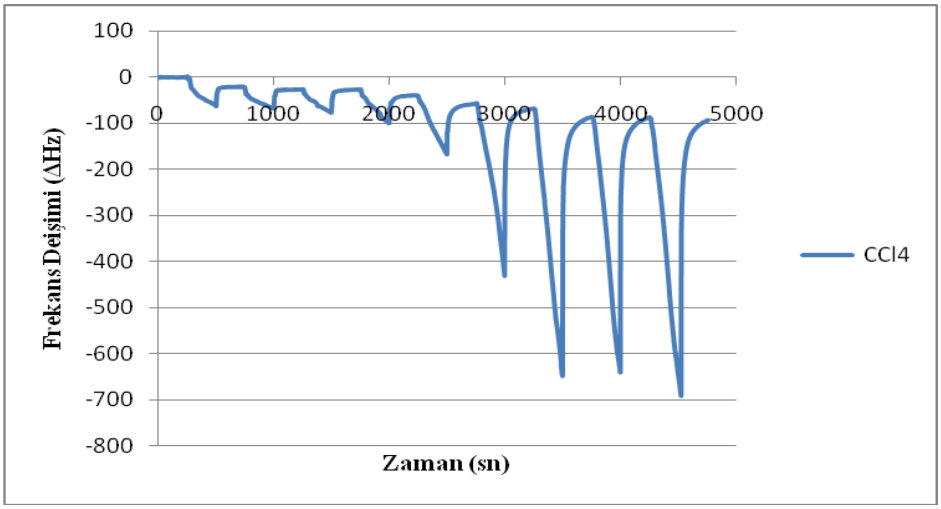
Sulu ortamlardaki karbon tetraklorür buharlarının algılanmasında farklı derişimlerdeki **K7** türevi kaplı QCM sensörünün frekans cevapları değerlendirildiğinde ise aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmıştır (Şekil 4.32-36).



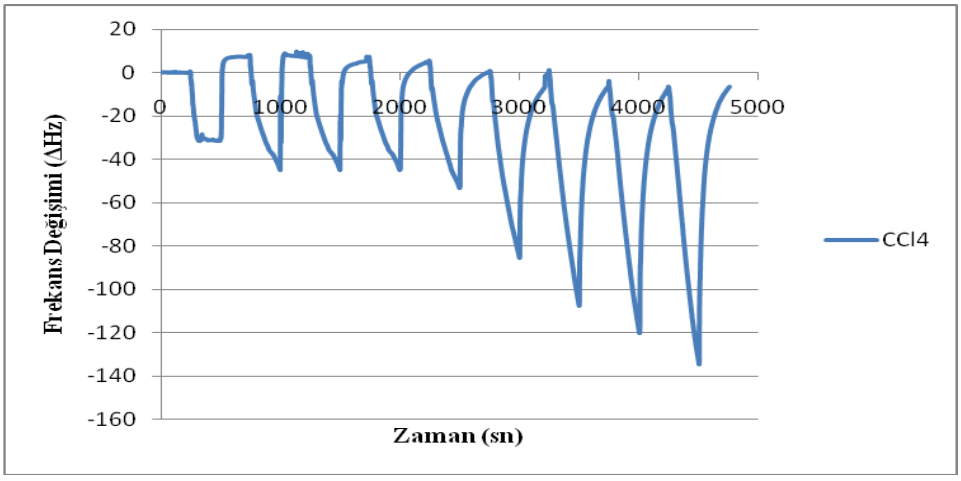
Şekil 4.32. 1 mM **K7** türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki karbon tetraklorür buharına karşı tepkisi.



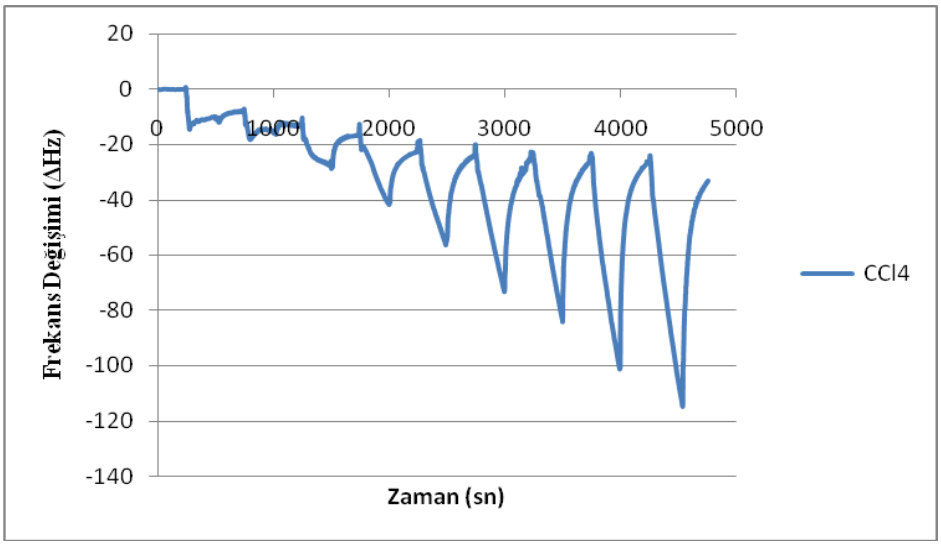
Şekil 4.33. 2 mM **K7** türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki karbon tetraklorür buharına karşı tepkisi.



Şekil 4.34. 3 mM **K7** türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki karbon tetraklorür buharına karşı tepkisi.



Şekil 4.35. 4 mM **K7** türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki karbon tetraklorür buharına karşı tepkisi.



Şekil 4.36. 5 mM **K7** türevi kaplı QCM sensörünün sulu ortamdaki karbon tetraklorür buharına karşı tepkisi.

QCM elektrotların, **K7** türevi ile kaplamadan önce ve kapladıktan sonra sistem boşta iken rezonans frekansları kaydedilmiştir. Frekans değişimi ile elektrot üzerindeki kütle değişimi arasındaki ilişki, sistem parametreleri göz önüne alınarak Sauerbrey denklemi ile hesaplandığında kütle değişiminin ng boyutunda olduğu belirlenmiştir. Elektrot üzerinde biriken malzeme kütleleri yaklaşık olarak hesaplanmış ve Çizelge 4.3'te özetlenmiştir.

1-5 mM aralığında artan algılayıcı tabaka derişime bağlı olarak frekans değişimi incelendiğinde 1-3 mM derişim aralığında düzenli frekans artış gözlenirken 3-5 mM aralığında ise azalma gözlenmiştir. Böylece 3 mM **K7** türevi ile kaplı QCM sensörünün kullanıldığı ölçümde maksimum algı değerine ulaşılmıştır.

Çizelge 4.3. **K7** türevinin artan derişimine bağlı olarak elektrotta biriken karbon tetraklorür kütle değerleri

	1 mM		2 mM		3 mM		4 mM		5 mM	
Derişim (ppm)	Δf (ΔHz)	Δm (ng)	Δf (ΔHz)	Δm (ng)	Δf (ΔHz)	Δm (ng)	Δf (ΔHz)	Δm (ng)	Δf (ΔHz)	Δm (ng)
0	28,99	39,39628	60,93	82,80149	62,42	84,82634	23,25	31,59584	10,7	14,54088
10	32,57	44,26136	46,67	63,42271	66,93	90,95525	31,57	42,9024	11,73	15,94061
100	34,87	47,38697	49,82	67,70343	76,43	103,8654	32,28	43,86726	21,74	29,54381
500	37,06	50,36309	130,75	177,6841	99,28	134,9176	44,99	61,13965	34,77	47,25107
1000	65,33	88,78092	138,34	187,9987	166,79	226,6611	52,83	71,79391	35,26	47,91696
2000	116,8	158,7266	222,32	302,1242	429,88	584,1901	85,29	115,9058	54,38	73,90029
3000	180,28	244,9935	313,79	426,4283	646,87	879,0711	107,33	145,8573	65,28	88,71297
4000	186,19	253,0249	319,01	433,5221	638,95	868,3081	119,91	162,953	81,86	111,2445
5000	192,91	262,1572	337,11	458,1193	689,86	937,4928	134,3	182,5085	87,95	119,5206

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada 8 farklı kaliks[4]aren bileşiğinin sulu ortamlardaki bazı uçucu organik bileşiklere (UOB) karşı algılama özellikleri QCM metoduyla incelenmiştir. Bu amaçla gaz karışımları oluşturmayı sağlayan bir gaz ölçüm sistemi tasarlanmıştır. Uygun çözücü içerisinde çözeltileri hazırlanan kaliksaren türevlerinin drop casting kaplama metoduyla QCM sisteminin quartz elektrotları üzerinde ince filmleri oluşturulmuştur. Böylece elde edilen kaliks[4]aren kaplı QCM sensörlerinin ortam koşulları altında seçilmiş bazı UOB'ler için algılama özellikleri incelenmiştir.

Elde edilen algılama sonuçlarına göre;

1) Kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM sensörlerinin frekans cevapları, başlangıç maddesi **K1** bileşiği ile kaplı QCM sensörünün DCM'ye karşı QCM frekans cevabı referans alınarak fonksiyonel grupların algılama üzerine etkileri incelendiğinde;

- Benzoil gruplarına sahip **K7** türevi ile kaplı QCM sensörü en yüksek algılamayı sağlarken, **K1** bileşiğinin dealkilasyonu sonucunda elde edilen **K2** bileşiği ile kaplı QCM sensörünün ise en düşük algılama değerine sahip olduğu görülmüştür. Bu da başlangıç bileşiği **K1**'in *p-ter*-bütil gruplarının uzaklaştırılmasının algılamayı olumsuz yönde etkilediğini göstermiştir.
- Başlangıç bileşiği **K1**'e bağlanan fonksiyonel grupların DCM buharı algılama kabiliyeti üzerine olumlu etkileri, sırasıyla benzoil > *p*-nitrobenzil > 1-bromopropil gruplarının bağlı olduğu kaliks[4]aren türevleri şeklinde olmuştur. Ayrıca aromatik yapıdaki fonksiyonel grupların, aromatik olmayan fonksiyonel gruplara göre DCM buharlarını algılamada nispeten daha etkili olduğu görülmüştür. Aromatik yapıdaki benzoil grupları yerine aromatik *p*-nitrobenzil gruplarının bağlanmasının ise DCM buharı algılama kabiliyeti üzerine olumsuz etki yaptığı anlaşılmıştır.

2) Diklorometan buharına karşı maksimum algı gösteren **K7** türevi kaplı QCM sensörünün farklı derişimlerdeki (5, 100, 500, 1000, 2000, 3000, 4000 ve 5000 ppm) aseton, benzen, etil asetat, diklorometan, karbon tetraklorür, kloroform, ksilen, metanol, *n*-hekzan ve toluen gibi UOB'lere karşı algılama özellikleri incelendiğinde;

- **K7** türevi ile kaplı QCM sensörü, en fazla "kloroforma" karşı algılama gösterirken en az algılamayı ise "metanole" karşı göstermiştir.
- Ayrıca UOB türüne göre **K7** türevi ile kaplı QCM sensörünün frekans cevapları değerlendirildiğinde; genel olarak algılamanın klor içeren UOB'lere (kloroform, karbon tetraklorür, diklorometan) karşı nispeten daha fazla olduğu görülmüştür. Ayrıca algılamanın sırasıyla aromatik yapıya sahip UOB'lerden düz zincirli UOB'lere karşı azaldığı ve oksijen içeren UOB'lerde ise minimum değere ulaştığı sonucuna varılmıştır. Özellikle metanol gibi polar özellikteki buharların su ile H-bağları yapmasının algılanabilecek buhar miktarını olumsuz etkilediği düşünülmüştür.

3) Artan UOB derişimine bağlı olarak **K7** türevi ile kaplı QCM sensörünün frekans cevapları sonucunda elde edilen regresyon katsayıları değerlendirildiğinde ise;

- Regrasyon katsayısı değerleri sırasıyla kloroform > karbon tetraklorür > diklorometan > etil asetat > *n*-hekzan > benzen > aseton > ksilen > toluen > metanol şeklinde elde edilmiştir. Buna göre; **K7** türevi ile kaplı QCM sensörünün artan UOB'lere karşı frekans değişiminden elde edilen en yüksek regrasyon katsayısı değeri kloroform buharları için olmuştur. Böylece ölçüm sırasında **K7** türevi ile kaplı QCM sensörüne ait frekans değişiminin artan kloroform derişimi ile bu derecede doğrusallığa sahip olması, bu sensörün sulu ortamlardaki kloroform buharlarının algılanmasında geniş ölçüm aralığına sahip olduğunu göstermiştir. Bunun aksine ölçüm sırasında bileşik **K7** türevi ile kaplı QCM sensörüne ait frekansın artan metanol derişimine bağlı olarak aynı oranda artış gösterememesi, bu sensörün sulu ortamlardaki metanol tespitinde dar bir ölçüm aralığına sahip olduğunu ortaya çıkarmıştır.

4) Sulu ortamlardaki karbon tetraklorür buharlarının algılanmasında farklı derişimlerdeki **K7** türevi ile kaplı QCM sensörünün frekans cevapları değerlendirildiğinde ise;

- Frekans değişimi ile elektrot üzerindeki kütle değişimi arasındaki ilişki, sistem parametreleri göz önüne alınarak Sauerbrey denklemi ile hesaplanmış ve kütle değişiminin ng boyutunda olduğu belirlenmiştir.

- Artan **K7** derişimine bağlı olarak sensör üzerinde adsorplanan karbon tetraklorür miktarları için 1-3 mM derişim aralığında düzenli frekans artışı gözlenirken 3-5 mM aralığında ise azalma gözlenmiştir.
- Maksimum algılama değerlerine 3 mM'lık **K7** türevi ile kaplı QCM sensörünün kullanıldığı ölçümlerde ulaşılırken, minimum değerler 5 mM'lık **K7** türevi ile kaplı QCM sensörünün kullanıldığı ölçümde elde edilmiştir.
- Artan UOB derişimlerinde frekans düşüşünün algılayıcı tabaka üzerinde UOB'lerin yığılma göstermesiyle algılanacak UOB kapasitesinin azalmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.

Sonuç olarak hem kaliksaren türevlerinin boşluklu yapısının ve fonksiyonel gruplarının hem de UOB'lerin yapılarının algılamada önemli rol oynadığı ortaya çıktı.

5.2. Öneriler

- Yüzey kaplama teknikleri geliştirilerek kaliks[4]aren moleküllerinin kuartz kristal yüzeyine homojen dağılması sağlanabilir. Örneğin termal buharlaştırma yöntemi ile oluşturulacak homojen bir yüzey veya Langmuir Blodgett metoduyla elde edilecek ince bir filmin kullanıldığı sensörde elde edilen cevapların güçlenmesi muhtemeldir.
- Tez çalışmasında elde edilen veriler, kaliks[4]aren türevlerinin sulu ortamlardaki UOB'lerin tespitinde QCM yüzeyi için kaplama malzemesi olarak kullanılabielceğini göstermiştir. Bu sebeple tez çalışmasında kullanılan deney düzeneği geliştirilerek mikroelektriğe uygun bir elektronik burun yapısı oluşturulabilir.

KAYNAKLAR

Açıkbaş, Y., Evyapan, M., Ceyhan, T., Çapan, R., Bekaroğlu, Ö., 2009, Characterization and organic vapor sensing properties of Langmuir–Blodgett film using a new three oxygen-linked phthalocyanine incorporating lutetium, *Sensors and Actuators B*, 135, 426-429.

Aleksiuk, O., Cohen, S., Biali, S.E., 1995, Selective hydroxyl replacement in calixarenes: amino-, azo-, and xanthenocalixarene derivatives, *Journal of American Chemical Society*, 117, 9645-9652.

Alodhayb, A., Rahman, S.M.S, Rahman,S., Valluru,G.P., Georghiou, P.E, Beaulieu, L.Y., 2014, Detection of calcium ions using gold-coated micro-cantilever sensorsusing upper- and lower-rim functionalized calix[4]arenes, *Sensors and Actuators B*, 203, 766–773.

Andreas, M., Constanstinos, C., 1993, Physics, Chemistry and Technology Solid State Gas Sensor Devices.

Arduini, A., Manfredi, G., Pochini, A., Sicuri, A.R., Ungaro, R., 1991, Selective formylation of calix[4larenes at the 'upper rim' and synthesis of new cavitands, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 936-937.

Baekeland, L. H., 1908, Method of Making Insoluble Products of Phenol and Formaldehyde, U. S. Patent Number(s) 942, 699.

Baeyer, A., 1872, Berlin, 5, 25.

Borngräber, R., Hartmann, J., Lucklum, R., Rösler, S., Hauptmann, P., 2000, Detection of ionic compounds in water with a new poly-carbon acid coated quartz crystal resonator, *Sensors and Actuators B*, 65, 273-276.

Broderick, B. and Marnane, I., 2002, A comparison of the C_2–C_9 hydrocarbon compositions of vehicle fuels and urban air in Dublin, Ireland, *Atmospheric Environment*, 36(6), 975-986.

Cameron, B.R., Loeb S.J., 1997, Bis(amido)calix[4]arenes in the pinched cone conformation as tuneable hydrojen-bonding anion receptor, *Chemical Communications*, 6, 573-574.

Cao, Z., Zheng, Y.L., Gong, F.C., Long, S., Chen, P., He, X.C., 2007, Recognition of alkyl ketone molecules based on thickness-shear-mode acoustic sensors with calixarene derivatives, *Microchemical Journal*, 86, 71-79.

Cattrall, R.W., 1997, Chemical Sensors, *Oxford University Pres*, Oxford.

Chester, R., Sohail M., Ogden, M.I., Mocerino, M., Pretsch, E., Marco, R., 2014, Calixarene-based ion-selective electrode for thallium(I) detection, *Analytica Chimica Acta*, 851, 78–86.

Colón, M., Pleil, J.D., Hartlage, T.A., Guardani, M., Martins, H.M., 2001, Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of Sao Paulo, Brazil, *Atmospheric Environment*, 35(23), 4017-4031.

Costa, A.I., Pintoa, H.D., Ferreira, L.H.V., Prata, J.V., 2012, Solid-state sensory properties of calix-poly(phenylene ethynylene)s toward nitroaromatic explosives, *Sensors and Actuators B*, 161, 702-713.

Cumpson, P.J., Seah, M.P., 1990, The quartz microbalance; radial/polar dependence of mass sensitivity both on and off the electrodes, *Measurement Science and Technology*, 1, 544-555.

Çapan, R., Açıkbaş, Y., Evyapan, M., 2007, A study of Langmuir–Blodgett thin film for organic vapor detection, *Materials Letters*, 61, 417-420.

Çapan, R., Özbek, Z., Göktaş, H., Şen, S., İnce, F. G., Özel, M. E., Stanciu, G. A., Davis, F., 2010, Characterization of Langmuir–Blodgett films of a calix[8]arene and sensing properties towards volatile organic vapors, *Sensors and Actuators B,* 148, 358-365.

Çoban, C., 2005, Sudaki Bazı Uçucu Organik Bileşikler ve Ağır Metallerin Ftalosiyanin Kaplanmış Bir Sensör ile Algılanma Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, *Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İstanbul.

Conforth, J.W., Morgan, E.D., Potts K.T., Rees R.J.W., 1973, *Tetrahedron*, 29, 1659-1667.

Dalbavie, J.O., Regnouf-de-Vains, J.B., Lamartine, R., Lecocq, S., Perrin, M., 2000, Complexation of cobalt(II) at the upper rim of two new calix[4]arene/bipyridine-based podands, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000, 683-691.

Deligöz, H., Ercan, N., 2002, The synthesis of some new derivatives of calix[4]arene containing azo groups, *Tetrahedron*, 58, 2881-2884.

Evans, C. J., Nicholson, G. P., 2005, A self-assembled electrochemical sensor for uranium, *Sensors and Actuators B*, 105, 204-207.

Evtugyn, G.A., Stoikov, I.I., Beljyakova, S.V., Shamagsumova, R.V., Stoikova, E.E., Zhukov, A.Yu., Antipin, I.S., Budnikov, H.C., 2007, Ag selective electrode based on glassy carbon electrode covered with polyaniline and thiacalix[4]arene as neutral carrier, *Talanta*, 71, 1720-1727.

Evyapan, M., 2005, Organik Gaz Sensör Maddelerinin Langmuir-Blodgett (LB) İnce Film Tekniği İle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.

Evyapan, M., 2012, Bor İçerikli Langmuir–Blodgett İnce Filmlerin Elektrik Özelliklerinin ve Organik Buharlara Karşı Duyarlılıklarının İncelenmesi, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir.

Fan, X., Du, B., 2014, Selective detection of trace *p*-xylene by polymer-coated QCM sensors, *Sensors and Actuators B*, 166– 167, 753– 760.

Fu, Y., Finklea, H.O., 2003, Quartz crystal microbalance sensor for organic vapor detection based on molecularly ımprinted polymers, *Analytical Chemistry*, 75, 5387-5393.

Göpel, W., 1994, New materials and transducers for chemical sensors, *Sensors and Actuators B*, 18-19, 1-21.

Guenther, A., Hewitt, C. N., Erickson, D., Fall, R., Geron, C., Graedel, T., Harley, P., Klinger, L., Lerdau, M., McKay, W. A., Pierce, T., Scholes, B., Steinbrecher, R. Tallamraju, R., Taylor, J. and Zimmerman, P., 1995, A global model of natural volatile organic compound emissions, *Journal of Geophysical Research*, 100 (D5), 8873-8892.

Gutsche, C. D., Dhawan, B., No, K. H., Muthukrishnan, R., 1981, Calixarenes. 4. The synthesis, characterization and properties of the calixarenes from *p-tert*-butylphenol, *Journal of American Chemical Society*, 103, 3782-92.

Gutsche, C. D., 1983, Calixarenes, *Accounts of Chemical Research*, 16, 161-170.

Gutsche, C. D., Bauer, L. J., 1985, Calixarenes. 14. The conformational properties of the ethers and esters of the calix[6]arene and the calix[8]arene, *Journal of American Chemical Society*, 107, 6059-6063.

Gutsche, C.D., Alam, I., 1988, Calixarenes 23. The complexation and catalytic properties of water-soluble calixarenes, *Tetrahedron*, 44, 4689-4694.

Gutsche, C.D., 1989, Monograph in supramolecular Chemsitry: Calixarenes, *The Royal Society of Chemsitry*, Cambridge, London, 1-26.

Gutsche, C.D., Iqbal, M. 1990, *p-tert*-Butylcalix[4]arene, *Organic Syntheses*, 68, 234-237.

Gutsche, C.D. 1998 Calixarenes revisited, *The Royal Society of Chemistry*, Cambridge.

Hamada, F., Bott, S. G., Orr, G. W., Coleman, A. W., Zhang, H., Atwood, J. L., 1990, Thiocalix[4] arenes. I. Synthesis and structure of ethylthiocalix[4]arene methyl ether and the related structure of bromocalix[4]arene methyl ether, *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry*, 9 (3), 195-206.

Heinsohn, R. J., Kabel, R. L., 1999 Sources and Control of Air Pollution, Prentice-Hall, New Jersey.

Ihdene, Z., Mekki, A Mettai B, Mahmoud, R., Hamada B., Chehimi, M.M., 2014, Quartz crystal microbalance VOCs sensor based on dip coatedpolyaniline emeraldine salt thin films, *Sensors and Actuators B*, 203, 647–654.

Kalchenko, V. I., Koshets, I. A., Matsas, E. P., Kopylov, O. N., Solovyov, A., Kazantseva, Z. I., Shırshov, Yu. M., 2002, Calixarene-based QCM sensors array and its response to volatile organic vapours, *Materials Science*, 20 (3), 73-88.

Kong, J., Chapline, M. G., & Dai, H., 2001, Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors, *Advanced Materials*, 13(18), 1384-1386.

Kosa, K.,2001, Indoor Air Quality: Sampling Methodologies, *Lewis Publishers*, CRS Press, New York.

Kreuzberg, H., Barve, S., Barve, A., Rundle, C., 2003, Introducing the New Range of PC-based Ion-Analysers, London, UK.

Leyton, P., Domingo, C., Sanchez-Cortes, S., Campos-Vallette, M., Dı´az, G.F., Garcia-Ramos, J.V., 2007, Reflection–absorption IR and surface-enhanced IR spectroscopy of tetracarboethoxy t-butyl-calix[4]arene, as a host molecule with potential applications in sensor devices, *Vibrational Spectroscopy*, 43, 358-365.

Li, Z.T., Ji, G.Z., Yuan, S.D., Ding, H., Huang, C., Du, A.L., Wei, M., 1999, Self-assembling calix[4]arene [2]catenanes. preorganization, conformation, selectivity and efficiency, *Journal of Organic Chemistry*, 64, 3572-3584.

Lingge, X., Xiao, H., Yee, T.L., Subramanian, V. S.,2002, Organic vapor adsorption behavior of poly(3-butoxythiophene) LB films on quartz crystal microbalance, *Thin Solid Films*, 417, 90-94.

Liu, Y., Zhao, B. –T., Chen, L. –X., He, X. –W., 2000, Liquid membrane transport and silver selective electrode based on novel bis(3-pyridinecarboxylate) calix[4]arene as ionophore, *Microchemical Journal*, 65, 75.

Lu, C., Czanderna, A. W., 1984, Applications of Piezoelectric Quartz Crystal Microbalances, *Elsevier Science Publishers*, Netherlans, 20-80.

Madou, M. J., & Morrison, S. R., 1989, Chemical sensing with solid state devices, Boston: Academic Press.

Matsuguchi, M., Uno, T., 2006, Molecular imprinting strategy for solvent molecules and its application for QCM-based VOC vapor sensing, *Sensors and Actuators B*, 113, 94-99.

Mc Kervey, M.A., Schwing-Weill, M.J., Arnaud-Neu, F., Gokel, G.W., 1997, Cation Binding By Calixarenes, *Comprehensive supramolecular chemistry*, 1, 537-603.

Mc Kervey, M.A., Schwing-Will, M.J., Arnaud-Neu, F. 1997, Comprehensive Supramolecular Chemistry. 1: 537.Gokel G.W. (ed), Pergamon.

Memon, S., Yılmaz, M., 2000, Synthesis and complexation studies of 1,3- Dialkylated *p-tert*-Butylcalix[4]arene telomers, *Reactive and Functional Polymers*, 44, 227-233.

Mlika, R., Dumazet, I., Gamoudi, M., Lamartine, R., Ben OuAda, H., Jaffrezic-Renault, N., Guillaud, G., 1997, Membranes containing new large size calixarenes on semiconductor substrates for chemical microsensors, *Analytica Chimica Acta*, 354, 283-289.

Munch, J.H., Gutsche, C.D. 1990, *p-tert*-Butylcalix[8]arene, *Organic Syntheses*, 68, 243-246.

Nagasaki T., Tajiri Y., Shinkai S., 1993, New water-soluble calixarenes modified with amino acids at the upper rim, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 112 (6), 407-411.

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), 10266-10270.

Ohseto, F., Murakami, H., Araki, K., Shinkai, S., 1992, Substitution of OH with NH_2 in Calix[4]arenes an approach to synthesis of aminocalixarenes, *Tetrahedron Letters*, 33 (9), 1217-1220.

Özel, F., 2010, Organik Molekül Temelli Gaz Sensörü Çalışmaları, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Rathore, R., Lindeman, S. V., Rao, K. S. S. P., Sun, D., Kochi, J. R., 2000, Guest penetration deep within the cavity of calix[4]arene hosts: the tight binding of nitric oxide to distal (cofacial) aromatic groups, *Angewandte Chemie International Edition*, 39, 2123-2127.

Richardson, T. H., Brook, R. a, Davis, F., & Hunter, C. a., 2006, The NO_2 gas sensing properties of calixarene/porphyrin mixed LB films, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 284-285 (2), 320-325.

Rudkevich, D., Kang, Y., Leontive A.V., Organo, V.G., Zyryanov, G. V., 2005, Molecular containers for NO_x gases, *Supramolecular Chemistry*, 17 (1-2), 93-99.

Sahin, O., Memon, S., Yilmaz, M., 2010, Synthesis of Chiral Calix[4]arene Derivative and Evaluation of its Recognition Properties, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 47, 20-25.

Sauerbrey, G., 1959, Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünder Schichten und zur Mikrowägung, *Zeitschrift für Physik*, 155, 206-222.

Schmitz, T., Hassel, D. and Weber, F.-J., 2000, Determination of VOC components in the exhaust of gasoline and diesel passenger cars, *Atmospheric Environment*, 34 (27), 4639-4647.

Shinkai, S., Mori, S., Tsubaki, T., Sone, T., Manabe, O., 1984, New Water-Soluble Host Molecules Derived from Calix[6]arene, *Tetrahedron Letters*, 25, 5315-5318.

Shinkai, S., 1986, Calixarenes As New Functionalized Host Molecule, Pure.

Si, P., Mortensen, J., Komolov, A., Denborg, J., Møller, P.J., 2007, Polymer coated quartz crystal microbalance sensors for detection of volatile organic compounds in gas mixtures, *Analytica Chimica Acta*, 597, 223-230.

Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M., 2003, Synthesis and extraction studies of a versatile calix[4]arene-based "proton-switchable extractant" for toxic metals and dichromate anions, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 45, 265-270.

Tabakci, M., Memon, S., Yilmaz, M., Roundhill, D.M., 2004, Synthesis and evaluation of extraction ability of calix[4]-crown-6 cone conformer and its oligomeric analogues, *Reactive and Functional Polymers*, 58, 27-34.

Tabakci, M., 2006, Toksik Anyon ve Katyonların Kaliksarenler Kullanılarak Nanofiltrasyon ve Adsorpsiyon Teknikleriyle Giderilmesi, Doktora Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,* Konya.

Tabakci, M., Tabakci, B., Dincer Beduk, A., 2012, Synthesis and application of an efficient calix[4]arene-based anion receptor bearing imidazole groups for Cr(VI) anionic species, *Tetrahedron*, 68, 4182-4186.

Talanov, V.S., Roper, E.D., Buie, N.M., Talanova, G.G., 2007, A new fluorogenic mono-ionizable calix[4]arene dansylcarboxamide as a selective chemosensor of soft metal ions, Ti^{+} and Hg^{2+}, *Tetrahedron Letters*, 48, 8022-8025.

Temel, F., 2013, Farklı Yapıdaki Kaliksaren Türevlerinin Gaz Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Konya.

Tekbıyık, P., 2007, Nefes Kokusundan Diyabet Tanısı İçin QCM Tabanlı Sistem Tasarımı, Yüksek Lisans Tezi, *Dumlupınar Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Kütahya.

Ting, Y., Verboom, W., Groenen, L.C., Van Loon, J.D., Reinhoudt, D.N., 1990, Selectively dehydroxylated calix[4]arenes and 1,3-dithiocalix[4]arenes-novel classes of calix[4]arenes, *Journal of Chemical Society, Chemical Communications*, 20, 1432-1433.

Van Gelder, J.M., Aleksiuk, O., Biali, E., 1996, Preparation and Conformation of Monohalotetrahydroxycalix[5]arenes, *Journal of Organic Chemistry*, 61, 8419-8424.

Van Gelder, J. M., Brenn, J., Thondorf, I., Biali, S. E., 1997, Partial OH→Me replacement in the calixarene scaffold: preparation, conformation, and stereodynamics of tetra-tert-butyl-25,27-dihydroxy-26,28-dimethylcalix[4]arene and ıts dimethyl ether derivative, *Journal of Organic Chemistry*, 62, 3511-3519.

Yılmaz, D., 2006, Bazı Uçucu Organik Bileşiklerin Absorbsiyonla Giderimi, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun.

Yilmaz, M., 1999, Synthesis of An Oligomer-Supported Calix[4]arene and Selective Extraction of Li^+, *Reactive and Functional Polymers*, 40, 129-133.

Zinke, A., Ziegler, E., 1944, Zur Kenntnis Des Hartungs-Prozesses Von Phenol-Formaldehyd-Harzen , X. Mitteilung, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, Berlin, 77 (B), 264.

Zinke, A., Ott, R., Garrona, F.H, 1958, *Monatsh. Chem.*, 89, 135.

Zyryanov, G.V., Kang, Y., Stampp, S.P., Rudkevich, D.M., 2002, Supramolecular fixation of NO_2 with calix[4]arenes, *Chemical Communications*, 2792-2793.

Zyryanov, G.V., Kang, Y., Rudkevich, D.M., 2003, Sensing and fixation of NO_2/N_2O_4 by calix[4]arenes, *Journal of American Chemical Society*, 125, 2997-3007.

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ayşe Gül TÜRE
Uyruğu : TC
Doğum Yeri ve Tarihi : Çanakkale / 07.12.1989
Telefon : 0 (542) 793 37 30
e-mail : aysglture@gmail.com

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Mehmet Akif Ersoy Lisesi (YDA), Biga, Çanakkale	**2007**
Üniversite	:	Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Afyonkarahisar	**2012**

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2015	Bursa Teknik Üniversitesi	Araştırma Görevlisi

UZMANLIK ALANI

Kaliksarenler, QCM Gaz Sensörleri

YABANCI DİLLER

İngilizce

YAYINLAR

Farabi Temel, Ayşe Gül Türe, Mustafa Tabakcı, 2014, 'Calixarenes as Sensitive Coating Materials for QCM sensors: Sensing Studies of Ammonia in Aqueous Media', NanoFunMat2014, Poster Sunumu, Warsaw-Pultusk, POLONYA.

Farabi Temel**,** Gülsevil Gök, Ayşe Gül Türe, Mustafa Tabakcı, 2013, 'Gas Sensing Properties of Different Calixarene Derivatives', 3rd International Conference of Ecosystems (ICE 2013), Sözlü Sunum, Tiran, ARNAVUTLUK.

Deniz Akın, Ayşe Gül Türe, İpek Şahin, Berna Deniz, 'Elektroeğirme (Electrospinning) Yöntemiyle Nanolif Üretimi ve Uygulamaları', 1. Ulusal Kimya Mühendisliği Öğrenci Kongresi (UKMÖK-1, 2011), Poster Sunum, Çorum.