T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FARKLI YAPIDAKİ KALİKSAREN TÜREVLERİNİN GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FARABİ TEMEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

TEMMUZ-2013
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARKLI YAPIDAKİ KALİKSAREN TÜREVLERİNİN GAZ ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

FARABİ TEMEL

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Mustafa TABAKCI

2013, 134 Sayfa

Jüri
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Doç. Dr. Aydan YILMAZ
Doç. Dr. Mustafa TABAKCI

Bu çalışmada Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) metoduyla, çeşitli kaliks[4]aren moleküllerinin bazı uçucu organik bileşiklere (UOB) karşı gaz algılama özellikleri incelendi. QCM metodu ile ölçüme başlamadan önce sentezlenen kaliks[4]aren moleküllerinin kloroform içerisindeki çözeltileri hazırlandı. Hazırlanmış olan kaliks[4]aren çözeltileri QCM kristallerine drop casting (damlatarak) kaplama yöntemiyle damlatılarak kaliks[4]aren filmleri oluşturuldu. EQCM (Elektronik Kuartz Kristal Mikrobalans) cihazı kullanılarak kaliks[4]aren filmlerin UOB olarak toluen, aseton, etanol, *n*-hekzan, metanol, ksilen, kloroform, etilasetat, DMF, dioksan, diklorometan, CCl_4, asetonitril buharlarına karşı tepkiler incelendi. Sonuçlar, kalikarenin halkalı yapısının ve fonksiyonel gruplarının UOB'nin algılanmasında önemli olduğunu ortaya çıkardı.

Anahtar Kelimeler: Drop casting, gaz sensörleri, kaliks[4]aren, QCM, UOB

ABSTRACT

MS THESIS

INVESTIGATION OF GAS SENSING PROPERTIES OF CALIXARENE DERIVATIVES HAVING DIFFERENT STRUCTURE

FARABİ TEMEL

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

2013, 134 Pages

Jury
Prof. Dr. Erol PEHLİVAN
Assoc. Prof. Dr. Aydan YILMAZ
Assoc. Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

In this study, it was investigated that the gas sensing behaviours of various calixarene molecules against vapors of VOCs (Volatile Organic Compounds) using Quartz Crystal Microbalance (QCM) technique. Before starting measurements, prepared calix[4]arene molecules were dissolved in chloroform in order to make their solutions. Calix[4]arene solutions is dropped on quartz crystal by using drop casting method to obtain calix[4]arene films. EQCM (Electronic Quartz Crystal Microbalance) apparatus were used to investigate responses of calix[4]arene films towards to VOCs such as toluene, acetone, ethanol, *n*-hexane, methanol, xylene, chloroform, ethyl acetate, DMF, dioxane, dichloromethane, CCl_4, acetonitrile. The results revelaed that importance of the calix[4]arene structure and their functionalities in sensing of the VOCs.

Keywords: Drop casting, gas sensors, calix[4]arene, QCM, VOCs

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.

Çalışmalarımda bilgi ve birikimini benden esirgemeyen ve maddi ve manevi konularda bana her türlü desteği sağlayan saygıdeğer hocam, ağabeyim ve danışmanım Doç. Dr. Mustafa TABAKCI' ya en içten duygularımla teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana laboratuar imkanı sağlayan Selçuk Üniversitesi Mühendislik-Mimarlık Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Erol PEHLİVAN'a, Kimya Mühendisliği Bölümü'nde görev yapan hocalarıma teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmayı BAP 13101002 nolu Proje ile destekleyen Selçuk Üniversitesi Bilimsel Araştırma Proje Koordinatörlüğü'ne de teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen Doç.Dr. Mahmut KUŞ ve Arş. Gör. Dr. Begüm TABAKCI hocalarıma ve arkadaşlarım Gülsevil GÖK, Vahti ALADAĞLI, Ayşegül TÜRE ve Uzman Faruk ÖZEL'e ve diğer Kimya Mühendisliği Bölümü Araştırma Görevlisi arkadaşlarım ile Yüksek Lisans ve Doktora Öğrencilerine teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarımda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman benim yanımda olan eşim Lütfiye ÇİMEN TEMEL' e, kardeşlerim Ayşegül TEMEL ve T. Hilal TEMEL'e ve aileme sonsuz teşekkürlerimi sunmayı da bir borç bilirim.

Bu tezi Anneme, Babama ve Eşime ithaf ediyorum.

FARABİ TEMEL
KONYA-2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **vii**

ABSTRACT ..... **viii**

ÖNSÖZ ..... **ix**

İÇİNDEKİLER ..... **x**

ŞEKİLLER LİSTESİ ..... **x**

ÇİZELGELER LİSTESİ ..... **xv**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xix**

1. GİRİŞ **1**

1.1. Kaliksarenler 2
1.1.1. Kaliksarenlerin yapısal özellikleri 6
1.1.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi 7

2. SENSÖRLER **8**

2.1. İdeal Bir Sensörün Sahip Olması Gereken Özellikler 8
2.1.1. Tekrarlanılabilirlik 8
2.1.2. Kalibrasyon gereksinimi 9
2.1.3. Kullanım ömrü 9
2.1.4. Seçicilik 9
2.1.5. Kararlılık 9
2.1.6. Tepki süresi 9
2.1.7. Kullanılabilirlik ve ucuzluk 10
2.2. Fiziksel Sensörler 10
2.3. Biyosensörler 10
2.4. Kimyasal Sensörler 11
2.4.1. Kimyasal sensörlerin sınıflandırılması 12
2.4.2. Gaz sensörleri 12
2.4.2.1. Gaz sensörü bileşenleri 13
2.4.2.2. Gaz sensörü uygulama alanları 17
2.5. Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) 18
2.5.1. Kuartz kristalinin elektronik eşdeğer devresi 22
2.6. Uçucu Organik Bileşikler (UOB) 23
2.6.1. UOB'in yayılma yolları 25
2.6.1.1. İnsan kaynaklı 25
2.6.1.2. Doğal kaynaklı 26
2.6.2. UOB'nin sağlık üzerine etkileri 26
2.6.3. UOB'nin giderim yöntemleri 27

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI 28

3.1. Kaliksaren Temelli Gaz Sensörleri 28
3.1.1. NOx gazlarının algılanmasında kaliksaren temelli sensörler 28
3.1.2. QCM gaz sensörleri 31

4. MATERYAL VE METOD 37

4.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler 37
4.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar..... 37
4.3. Kaliksaren Temelli Bileşiklerin Sentezi 38
4.3.1. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,26,27,28-hidroksikaliks[4]aren(1) 38
4.3.2. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren(2)..... 39
4.3.3. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-di-propargil-26,28-dihidroksikaliks[4]aren(3)... 39
4.3.4. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25-(*p*-aminobenzoiloksi)-26,27,28-hidroksikaliks[4]aren(4)..... 40
4.3.5. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren(5).....41
4.3.6. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-dikarboksimetoksi-26,28-dihidroksikaliks[4]aren(6).....41
4.3.7. *p*-*ter*-Bütilkaliks[4]arenin(1) dealkilasyonu(7a).....42
4.3.8. 25,27-Dihidroksi-bis[(3-ftalimidopropil)oksi]kaliks[4]aren(7b).....42
4.3.9. 25,27- Dihidroksi-bis(3-aminopropiloksi)kaliks[4]aren(7).....43
4.3.10. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-26,28-dimetoksikaliks[4]aren-25,27-diol(8a)....43
4.3.11. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi-26,28-dimetoksikaliks[4]aren(8b).....44
4.3.12. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-dihidroksietoksi-26,28-dimetoksikaliks[4]aren(8c).....45
4.3.13. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-di-*p*-tosiletoksi-26,28-dimetoksikaliks[4]aren(8d).....46
4.3.14. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-di-[1-(3-aminopropiletoksi)imidazolil]-26,28-dimetoksikaliks[4]aren(8).....46
4.3.15. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27- di-(*ter*-bütilaminoetoksi)- 26,28-dimetoksi kaliks[4]aren(9).....47
4.3.16. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-bis(benzoiloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren(10a).....48
4.3.17. 5,17-Di-*ter*-Bütil-11,23-di-*H*-25,27-bis(benzoiloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren(10b).....48
4.3.18. 5,17-Di-*ter*-Bütil-11,23-di-*H*-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren(10c).....49
4.3.19. 5,17-Di-*ter*-Bütil-11,23-bis[(1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dekanil)metil]-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren(10).....49
4.3.20. *p*-*ter*-bütilfenil *p*-nirtobenzileter(11).....50
4.4. Gaz Algılama Çalışmaları.....50
4.4.1. Drop casting (Damlatarak kaplama) metodu.....51
4.4.2. UOB'ye karşı algılama deneyleri.....51

5. SONUÇ VE TARTIŞMA 53

5.1. Farklı Yapıdaki Kaliks[4]aren Bileşiklerinin Sentezi 53
5.2. Gaz Algılama Çalışmaları 53

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 123

KAYNAKLAR 126

ÖZGEÇMİŞ 133

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Moleküler ve supramoleküler kimya arasındaki ilişkinin şematik gösterimi..3
Şekil 1.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri.....4
Şekil 1.3. Kaliks[n]arenlerin isimlendirme şeması (sol) ve kaliks[4]arenin moleküler modelinin kupaya benzeyen görünümü (sağ).....5
Şekil 1.4. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılabilen uçlarının gösterimi.....5
Şekil 1.5. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin yapı modelleri (n = 4, 6 ve 8).....6
Şekil 1.6. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren'in konformasyonları.....7
Şekil 1.7. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi.....7
Şekil 2.1. Bir sensörün çalışma mekanizması.....8
Şekil 2.2. Bir biyosensörün genel çalışma prensibi.....11
Şekil 2.3. Bir kimyasal sensörün genel çalışma prensibi.....11
Şekil 2.4. Gaz geçirgen membran şekli.....14
Şekil 2.5. Standart hidrojen elektrodu.....14
Şekil 2.6. Kalomel elektrodu (a), gümüş/gümüş klorür elektrodu (b).....15
Şekil 2.7. Potansiyometrik analiz için tipik bir hücre.....15
Şekil 2.8. Çözeltilerde elektrik iletimi; elektrolit olmayan (a), zayıf elektrolit (b), kuvvetli elektrolit (c).....16
Şekil 2.9. Filtreli basit bir elektrokimyasal sensor.....16
Şekil 2.10. Gaz sensörlerinin uygulama alanları.....17
Şekil 2.11. AT- ve BT- kesimli kuartz kristalleri.....18
Şekil 2.12. TSM'de titresen kuartz kristali (a) ve şematik gösterimi (b).....19
Şekil 2.13. Piezoelektrik kuartz kristalinin eşdeğer elektronik devre şeması.....23
Şekil 3.1. NOx emisyonuna neden olan ana sebepler.....28
Şekil 3.2. NO^{+}'in kaliksaren tarafından tutulması.....29
Şekil 3.3. NO_2 ve N_2O_4 gazlarının tutulmasında kullanılan kaliksaren türevleri.....29
Şekil 3.4. Kaliksaren bazlı silikalı materyalin NO_X algılanmasında kullanımı.....30
Şekil 3.5. Nitrozolamada kullanılan ikincil amitler.....30
Şekil 3.6. NO_2 gazlarının algılanmasında kullanılan kaliksaren türevleri.....31
Şekil 3.7. Algılama materyali olarak kullanılan 9 adet kaliksarenin yapısı.....32
Şekil 3.8. (a) Sensör materyali olarak kullanılan malzemeler, (b) analit olarak kullanılan aminler.....32
Şekil 3.9. QCM bazlı sensörlerde kullanılan kaliks[8]aren türevleri.....33
Şekil 3.10. Karbon nanotüp yapımında kullanılan kaliks[4]aren türevleri.....33
Şekil 3.11. Duyarlı yüzey olarak kullanılan kaliksarenlerin kimyasal yapısı.....34
Şekil 3.12. 2,8,14,20-tetraetil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksilkaliks[4]aren molekülü.....34
Şekil 3.13. Kaliks[8]asidin kimyasal formülü.....35
Şekil 3.14. Farklı siklodipeptitli kaliksarenler.....35
Şekil 3.15. (a) PPS'nin kimyasal yapısı ve ozon ile yükseltgenmesi (b) amfifilik C-4-RA.....36
Şekil 3.16. Tetrakarboksilkaliksaren türevlerinin sentezi.....36
Şekil 4.1. Tipik QCM cihazının şematik gösterimi.....51
Şekil 4.2. Deneylerde kullanılan QCM sistemi.....52
Şekil 4.3. Deneylerde kullanılan elektrolitik hücre ve QCM kristali.....52
Şekil 5.1. Kaliks[4]aren **1**'in aseton buharlarına karşı tepkisi.....54
Şekil 5.2. Kaliks[4]aren **1**'in asetonitril buharlarına karşı tepkisi.....55
Şekil 5.3. Kaliks[4]aren **1**'in CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.....55

Şekil 5.4. Kaliks[4]aren **1**'in diklorometan buharlarına karşı tepkisi.....55
Şekil 5.5. Kaliks[4]aren **1**'in dioksan buharlarına karşı tepkisi.....56
Şekil 5.6. Kaliks[4]aren **1**'in DMF buharlarına karşı tepkisi.....56
Şekil 5.7. Kaliks[4]aren **1**'in etanol buharlarına karşı tepkisi.....56
Şekil 5.8. Kaliks[4]aren **1**'in etilasetat buharlarına karşı tepkisi.....57
Şekil 5.9. Kaliks[4]aren **1**'in kloroform buharlarına karşı tepkisi.....57
Şekil 5.10. Kaliks[4]aren **1**'in ksilen buharlarına karşı tepkisi.....57
Şekil 5.11. Kaliks[4]aren **1**'in metanol buharlarına karşı tepkisi.....58
Şekil 5.12. Kaliks[4]aren **1**'in *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.....58
Şekil 5.13. Kaliks[4]aren **1**'in toluen buharlarına karşı tepkisi.....58
Şekil 5.14. Kaliks[4]aren **2**'nin aseton buharlarına karşı tepkisi.....59
Şekil 5.15. Kaliks[4]aren **2**'nin asetonitril buharlarına karşı tepkisi.....60
Şekil 5.16. Kaliks[4]aren **2**'nin CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.....60
Şekil 5.17. Kaliks[4]aren **2**'nin diklorometan buharlarına karşı tepkisi.....60
Şekil 5.18. Kaliks[4]aren **2**'nin dioksan buharlarına karşı tepkisi..... 61
Şekil 5.19. Kaliks[4]aren **2**'nin DMF buharlarına karşı tepkisi.....61
Şekil 5.20. Kaliks[4]aren **2**'nin etanol buharlarına karşı tepkisi.....61
Şekil 5.21. Kaliks[4]aren **2**'nin etilasetat buharlarına karşı tepkisi.....62
Şekil 5.22. Kaliks[4]aren **2**'nin kloroform buharlarına karşı tepkisi.....62
Şekil 5.23. Kaliks[4]aren **2**'nin ksilen buharlarına karşı tepkisi.....62
Şekil 5.24. Kaliks[4]aren **2**'nin metanol buharlarına karşı tepkisi.....63
Şekil 5.25. Kaliks[4]aren **2**'nin *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.....63
Şekil 5.26. Kaliks[4]aren **2**'nin toluen buharlarına karşı tepkisi.....63
Şekil 5.27. Kaliks[4]aren **3**'ün aseton buharlarına karşı tepkisi.....64
Şekil 5.28. Kaliks[4]aren **3**'ün asetonitril buharlarına karşı tepkisi.....65
Şekil 5.29. Kaliks[4]aren **3**'ün CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.....65
Şekil 5.30. Kaliks[4]aren **3**'ün diklorometan buharlarına karşı tepkisi.....65
Şekil 5.31. Kaliks[4]aren **3**'ün dioksan buharlarına karşı tepkisi.....66
Şekil 5.32. Kaliks[4]aren **3**'ün DMF buharlarına karşı tepkisi.....66
Şekil 5.33. Kaliks[4]aren **3**'ün etanol buharlarına karşı tepkisi.....66
Şekil 5.34. Kaliks[4]aren **3**'ün etilasetat buharlarına karşı tepkisi.....67
Şekil 5.35. Kaliks[4]aren **3**'ün kloroform buharlarına karşı tepkisi.....67
Şekil 5.36. Kaliks[4]aren **3**'ün ksilen buharlarına karşı tepkisi.....67
Şekil 5.37. Kaliks[4]aren **3**'ün metanol buharlarına karşı tepkisi.....68
Şekil 5.38. Kaliks[4]aren **3**'ün *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.....68
Şekil 5.39. Kaliks[4]aren **3**'ün toluen buharlarına karşı tepkisi.....68
Şekil 5.40. Kaliks[4]aren **4**'ün aseton buharlarına karşı tepkisi.....69
Şekil 5.41. Kaliks[4]aren **4**'ün asetonitril buharlarına karşı tepkisi.....70
Şekil 5.42. Kaliks[4]aren **4**'ün CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.....70
Şekil 5.43. Kaliks[4]aren **4**'ün diklorometan buharlarına karşı tepkisi.....70
Şekil 5.44. Kaliks[4]aren **4**'ün dioksan buharlarına karşı tepkisi.....71
Şekil 5.45. Kaliks[4]aren **4**'ün DMF buharlarına karşı tepkisi.....71
Şekil 5.46. Kaliks[4]aren **4**'ün etanol buharlarına karşı tepkisi.....71
Şekil 5.47. Kaliks[4]aren **4**'ün etilasetat buharlarına karşı tepkisi.....72
Şekil 5.48. Kaliks[4]aren **4**'ün kloroform buharlarına karşı tepkisi.....72
Şekil 5.49. Kaliks[4]aren **4**'ün ksilen buharlarına karşı tepkisi.....72
Şekil 5.50. Kaliks[4]aren **4**'ün metanol buharlarına karşı tepkisi.....73
Şekil 5.51. Kaliks[4]aren **4**'ün *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.....73
Şekil 5.52. Kaliks[4]aren **4**'ün toluen buharlarına karşı tepkisi.....73
Şekil 5.53. Kaliks[4]aren **5**'in aseton buharlarına karşı tepkisi.....74

Şekil 5.54. Kaliks[4]aren **5**'in asetonitril buharlarına karşı tepkisi.....75
Şekil 5.55. Kaliks[4]aren **5**'in CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.....75
Şekil 5.56. Kaliks[4]aren **5**'in diklorometan buharlarına karşı tepkisi.....75
Şekil 5.57. Kaliks[4]aren **5**'in dioksan buharlarına karşı tepkisi.....76
Şekil 5.58. Kaliks[4]aren **5**'in DMF buharlarına karşı tepkisi.....76
Şekil 5.59. Kaliks[4]aren **5**'in etanol buharlarına karşı tepkisi.....76
Şekil 5.60. Kaliks[4]aren **5**'in etilasetat buharlarına karşı tepkisi.....77
Şekil 5.61. Kaliks[4]aren **5**'in kloroform buharlarına karşı tepkisi.....77
Şekil 5.62. Kaliks[4]aren **5**'in ksilen buharlarına karşı tepkisi.....77
Şekil 5.63. Kaliks[4]aren **5**'in metanol buharlarına karşı tepkisi.....78
Şekil 5.64. Kaliks[4]aren **5**'in *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.....78
Şekil 5.65. Kaliks[4]aren **5**'in toluen buharlarına karşı tepkisi.....78
Şekil 5.66. Kaliks[4]aren **6**'nın aseton buharlarına karşı tepkisi.....79
Şekil 5.67. Kaliks[4]aren **6**'nın asetonitril buharlarına karşı tepkisi.....80
Şekil 5.68. Kaliks[4]aren **6**'nın CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.....80
Şekil 5.69. Kaliks[4]aren **6**'nın diklorometan buharlarına karşı tepkisi.....80
Şekil 5.70. Kaliks[4]aren **6**'nın dioksan buharlarına karşı tepkisi.....81
Şekil 5.71. Kaliks[4]aren **6**'nın DMF buharlarına karşı tepkisi.....81
Şekil 5.72. Kaliks[4]aren **6**'nın etanol buharlarına karşı tepkisi.....81
Şekil 5.73. Kaliks[4]aren **6**'nın etilasetat buharlarına karşı tepkisi.....82
Şekil 5.74. Kaliks[4]aren **6**'nın kloroform buharlarına karşı tepkisi.....82
Şekil 5.75. Kaliks[4]aren **6**'nın ksilen buharlarına karşı tepkisi.....82
Şekil 5.76. Kaliks[4]aren **6**'nın metanol buharlarına karşı tepkisi.....83
Şekil 5.77. Kaliks[4]aren **6**'nın *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.....83
Şekil 5.78. Kaliks[4]aren **6**'nın toluen buharlarına karşı tepkisi.....83
Şekil 5.79. Kaliks[4]aren **7**'nin aseton buharlarına karşı tepkisi.....84
Şekil 5.80. Kaliks[4]aren **7**'nin asetonitril buharlarına karşı tepkisi.....85
Şekil 5.81. Kaliks[4]aren **7**'nin CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.....85
Şekil 5.82. Kaliks[4]aren **7**'nin diklorometan buharlarına karşı tepkisi.....85
Şekil 5.83. Kaliks[4]aren 7'nin dioksan buharlarına karşı tepkisi.....86
Şekil 5.84. Kaliks[4]aren **7**'nin DMF buharlarına karşı tepkisi.....86
Şekil 5.85. Kaliks[4]aren **7**'nin etanol buharlarına karşı tepkisi.....86
Şekil 5.86. Kaliks[4]aren **7**'nin etilasetat buharlarına karşı tepkisi.....87
Şekil 5.87. Kaliks[4]aren **7**'nin kloroform buharlarına karşı tepkisi.....87
Şekil 5.88. Kaliks[4]aren **7**'nin ksilen buharlarına karşı tepkisi.....87
Şekil 5.89. Kaliks[4]aren **7**'nin metanol buharlarına karşı tepkisi.....88
Şekil 5.90. Kaliks[4]aren **7**'nin *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.....88
Şekil 5.91. Kaliks[4]aren **7**'nin toluen buharlarına karşı tepkisi.....88
Şekil 5.92. Kaliks[4]aren **8**'in aseton buharlarına karşı tepkisi.....89
Şekil 5.93. Kaliks[4]aren **8**'in asetonitril buharlarına karşı tepkisi.....90
Şekil 5.94. Kaliks[4]aren **8**'in CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.....90
Şekil 5.95. Kaliks[4]aren **8**'in diklorometan buharlarına karşı tepkisi.....90
Şekil 5.96. Kaliks[4]aren **8**'in dioksan buharlarına karşı tepkisi.....91
Şekil 5.97. Kaliks[4]aren **8**'in DMF buharlarına karşı tepkisi.....91
Şekil 5.98. Kaliks[4]aren **8**'in etanol buharlarına karşı tepkisi.....91
Şekil 5.99. Kaliks[4]aren **8**'in etilasetat buharlarına karşı tepkisi.....92
Şekil 5.100. Kaliks[4]aren **8**'in kloroform buharlarına karşı tepkisi.....92
Şekil 5.101. Kaliks[4]aren **8**'in ksilen buharlarına karşı tepkisi.....92
Şekil 5.102. Kaliks[4]aren **8**'in metanol buharlarına karşı tepkisi.....93
Şekil 5.103. Kaliks[4]aren **8**'in *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.....93

Şekil 5.104. Kaliks[4]aren **8**'in toluen buharlarına karşı tepkisi.....93
Şekil 5.105. Kaliks[4]aren **9**'un aseton buharlarına karşı tepkisi.....94
Şekil 5.106. Kaliks[4]aren **9**'un asetonitril buharlarına karşı tepkisi.....95
Şekil 5.107. Kaliks[4]aren **9**'un CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.....95
Şekil 5.108. Kaliks[4]aren **9**'un diklorometan buharlarına karşı tepkisi.....95
Şekil 5.109. Kaliks[4]aren **9**'un dioksan buharlarına karşı tepkisi.....96
Şekil 5.110. Kaliks[4]aren **9**'un DMF buharlarına karşı tepkisi.....96
Şekil 5.111. Kaliks[4]aren **9**'un etanol buharlarına karşı tepkisi.....96
Şekil 5.112. Kaliks[4]aren **9**'un etilasetat buharlarına karşı tepkisi.....97
Şekil 5.113. Kaliks[4]aren **9**'un kloroform buharlarına karşı tepkisi.....97
Şekil 5.114. Kaliks[4]aren **9**'un ksilen buharlarına karşı tepkisi.....97
Şekil 5.115. Kaliks[4]aren **9**'un metanol buharlarına karşı tepkisi.....98
Şekil 5.116. Kaliks[4]aren **9**'un *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.....98
Şekil 5.117. Kaliks[4]aren **9**'un toluen buharlarına karşı tepkisi.....98
Şekil 5.118. Kaliks[4]aren **10**'un aseton buharlarına karşı tepkisi.....99
Şekil 5.119. Kaliks[4]aren **10**'un asetonitril buharlarına karşı tepkisi.....100
Şekil 5.120. Kaliks[4]aren **10**'un CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.....100
Şekil 5.121. Kaliks[4]aren **10**'un diklorometan buharlarına karşı tepkisi.....100
Şekil 5.122. Kaliks[4]aren **10**'un dioksan buharlarına karşı tepkisi.....101
Şekil 5.123. Kaliks[4]aren **10**'un DMF buharlarına karşı tepkisi.....101
Şekil 5.124. Kaliks[4]aren **10**'un etanol buharlarına karşı tepkisi.....101
Şekil 5.125. Kaliks[4]aren **10**'un etilasetat buharlarına karşı tepkisi.....102
Şekil 5.126. Kaliks[4]aren **10**'un kloroform buharlarına karşı tepkisi.....102
Şekil 5.127. Kaliks[4]aren **10**'un ksilen buharlarına karşı tepkisi.....102
Şekil 5.128. Kaliks[4]aren **10**'un metanol buharlarına karşı tepkisi.....103
Şekil 5.129. Kaliks[4]aren **10**'un *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.....103
Şekil 5.130. Kaliks[4]aren **10**'un toluen buharlarına karşı tepkisi.....103
Şekil 5.131. Kaliks[4]aren **1a**'nın aseton buharlarına karşı tepkisi.....104
Şekil 5.132. Kaliks[4]aren **1a**'nın asetonitril buharlarına karşı tepkisi.....105
Şekil 5.133. Kaliks[4]aren **1a**'nın CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.....105
Şekil 5.134. Kaliks[4]aren **1a**'nın diklorometan buharlarına karşı tepkisi.....105
Şekil 5.135. Kaliks[4]aren **1a**'nın dioksan buharlarına karşı tepkisi.....106
Şekil 5.136. Kaliks[4]aren **1a**'nın DMF buharlarına karşı tepkisi.....106
Şekil 5.137. Kaliks[4]aren **1a**'nın etanol buharlarına karşı tepkisi.....106
Şekil 5.138. Kaliks[4]aren **1a**'nın etilasetat buharlarına karşı tepkisi.....107
Şekil 5.139. Kaliks[4]aren **1a**'nın kloroform buharlarına karşı tepkisi.....107
Şekil 5.140. Kaliks[4]aren **1a**'nın ksilen buharlarına karşı tepkisi.....107
Şekil 5.141. Kaliks[4]aren **1a**'nın metanol buharlarına karşı tepkisi.....108
Şekil 5.142. Kaliks[4]aren **1a**'nın *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.....108
Şekil 5.143. Kaliks[4]aren **1a**'nın toluen buharlarına karşı tepkisi.....108
Şekil 5.144. Kaliks[4]aren **11**'in aseton buharlarına karşı tepkisi.....109
Şekil 5.145. Kaliks[4]aren **11**'in asetonitril buharlarına karşı tepkisi.....110
Şekil 5.146. Kaliks[4]aren **11**'in CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.....110
Şekil 5.147. Kaliks[4]aren **11**'in diklorometan buharlarına karşı tepkisi.....110
Şekil 5.148. Kaliks[4]aren **11**'in dioksan buharlarına karşı tepkisi.....111
Şekil 5.149. Kaliks[4]aren **11**'in DMF buharlarına karşı tepkisi.....111
Şekil 5.150. Kaliks[4]aren **11**'in etanol buharlarına karşı tepkisi.....111
Şekil 5.151. Kaliks[4]aren **11**'in etilasetat buharlarına karşı tepkisi.....112
Şekil 5.152. Kaliks[4]aren **11**'in kloroform buharlarına karşı tepkisi.....112
Şekil 5.153. Kaliks[4]aren **11**'in ksilen buharlarına karşı tepkisi.....112

Şekil 5.154. Kaliks[4]aren **11**'in metanol buharlarına karşı tepkisi.....113
Şekil 5.155. Kaliks[4]aren **11**'in *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.....113
Şekil 5.156. Kaliks[4]aren **11**'in toluen buharlarına karşı tepkisi.....113
Şekil 5.157. Kullanılan bileşiklerin aseton buharlarına karşı tepkileri.....115
Şekil 5.158. Kullanılan bileşiklerin asetonitril buharlarına karşı tepkileri.....115
Şekil 5.159. Kullanılan bileşiklerin CCl_4 buharlarına karşı tepkileri.....116
Şekil 5.160. Kullanılan bileşiklerin diklorometan buharlarına karşı tepkileri.....116
Şekil 5.161. Kullanılan bileşiklerin dioksan buharlarına karşı tepkileri.....117
Şekil 5.162. Kullanılan bileşiklerin DMF buharlarına karşı tepkileri.....117
Şekil 5.163. Kullanılan bileşiklerin etanol buharlarına karşı tepkileri.....118
Şekil 5.164. Kullanılan bileşiklerin etilasetat buharlarına karşı tepkileri.....118
Şekil 5.165. Kullanılan bileşiklerin kloroform buharlarına karşı tepkileri.....119
Şekil 5.166. Kullanılan bileşiklerin ksilen buharlarına karşı tepkileri.....119
Şekil 5.167. Kullanılan bileşiklerin metanol buharlarına karşı tepkileri.....120
Şekil 5.168. Kullanılan bileşiklerin *n*-hekzan buharlarına karşı tepkileri.....120
Şekil 5.169. Kullanılan bileşiklerin toluen buharlarına karşı tepkileri.....121

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 2.1. Fiziksel değişkenler ve sensörleri.....10
Çizelge 2.2. UOB'lerin sıcaklık ve basınç özellikleri.....24
Çizelge 2.3. Bazı UOB'lerin kaynama noktaları ve buhar basınçları.....24
Çizelge 2.4. Bazı endüstriyel prosesler ve yaydıkları UOB'ler.....25
Çizelge 2.5. Bina içinde karşılaşılan UOB'ler ve kaynaklar.....26
Çizelge 5.1. Kullanılan her bir molekülün UOB'ye karşı frekans cevapları.....114

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

^{o}C	: Derece santigrat
Ag	: Gümüş
AgCl	: Gümüş klorür
Ba	: Baryum
CO	: Karbon monoksit
CO_2	: Karbon dioksit
Cr	: Krom
Cs	: Sezyum
Cu	: Bakır
H_2	: Hidrojen
Hg	: Civa
HCl	: Hidroklorikasit
KCl	: Potasyum klorür
µm	: Mikrometre
mm	: Milimetre
Na	: Sodyum
$NaHCO_3$	: Sodyum bikarbonat
NH_3	: Amonyak
NO_2	: Azotdioksit
O_2	: Oksijen
Pt	: Platinyum
Pb	: Kurşun
SiO_2	: Silisyumoksit
SO_2	: Kükürt dioksit
Zn	: Çinko
mmHg	: Milimetreciva

Kısaltmalar

DMF	: Dimetilformamit
PVC	: Polivinilklorür
pH	: Tayin edilebilen hidrojen iyonu konsantrasyonunun eksi logaritması
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
TSM	: Kalınlık makaslama modu
Hz	: Hertz
MHz	: Megahertz
mbar	: Milibar

1. GİRİŞ

Sensörler, bulundukları ortamdaki fiziksel veya kimyasal değişimi elektrik sinyaline dönüştürebilen aygıtlardır. Gaz ortamında çalışan ve gazların ortamda varlığını ve konsantrasyonunu ölçmeye yönelik kullanılan aygıtlara ise "gaz sensörleri" denir (Mc Graw Hill 1999). Endüstriyel alan, fiziksel parametrelerin kaydı için devamlı ölçüm cihazlarına bağımlı kalmıştır. Bu nedenle, sensör teknolojisi uzun bir geçmişe sahiptir. 1860 yılında Wilhelm von Siemens ilk sensörü üretmişlerdir. Siemens, Bakır bir iletken telin sıcaklığa bağlı olan direncini kullanarak sıcaklık ölçümleri yapmıştır. 1900'lü yılların başında büyük çaplı işlemlerin gelişmesiyle ölçüm ve kontrol teknolojisinde ortaya çıkan problemler, iletkenlik teknolojisinin gelişmesine ivme kazandırmış ve elektronik sinyal işleme ve kontrol tekniklerinin gelişmesi alanlarında büyük adımlar atılmıştır (Uğur 2005).

Günümüzde enerji gereksiniminin % 80'i fosil yakıtlardan (petrol, doğal gaz, kömür) karşılanmaktadır. Ancak, fosil yakıtların kullanımının, hava kalitesi, canlılar, ormanlar, iklim değişikliği gibi çevreye olumsuz etkileri söz konusudur. Çünkü fosil yakıt kullanımı sonucunda çevreye zararlı yanma ürünleri ve kirleticiler oluşur. Fosil yakıtların üretilebilir rezerv ömürleri gün geçtikçe kısalmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, çevreye zararsız ve diğer enerji kaynaklarına kıyasla daha yüksek enerji verimine sahip enerji kaynağı arayışına girilmiştir (Dincer 2002).

Enerji ihtiyacının gün geçtikçe artmasıyla birlikte bu enerji gereksinimini karşılarken istenmeyen gazların kontrolünü yapmak, dünyanın yaşanılabilir bir yer olarak kalabilmesi açısından büyük öneme haizdir. Bu nedenledir ki verimli kimyasal sensörlerin geliştirilmesi artık bir zorunluluk halini almıştır.

İlerleyen teknoloji insanlık için yaşamı kolaylaştırmanın yanında yan etkileri ile de insanlığı ve çevreyi olumsuz etkilemeye devam etmektedir. Bu sebeple gelişen teknolojinin getirdiği bu istenmeyen durumların ortadan kaldırılması konusunda son zamanlarda birçok çalışma yapılmaktadır. Bunlardan en önemlilerinden birisi de toksik gazların algılanması üzerinedir. Toksik gazların algılanmasında kullanılan cihazların çok pahalı ve kullanımının oldukça zor olması araştırmacıları farklı metotlar bulmaya itmiştir. İşte bu amaçla araştırmacılar kondüktometrik yöntemler kullanarak sensörler geliştirmeye çalışmışlardır (Güre, 2005).

Supramoleküler kimyanın son yıllarda üzerinde çalışılan ve halen çalışılmakta olan en önemli konularından birisi de "kaliksarenler"dir. Kaliksarenleri bu kadar önemli

yapan başlıca sebepler; kolay sentezlenebilmesi ve yapıları itibariyle sınırsız sayıda türevlerinin sentezlenebilmesidir. Bu da onların çok farklı uygulamalar için kullanılabilmelerine olanak sağlamaktadır. Bu bileşikler organik kimyada yeni bir sınıfı temsil etmekle birlikte genellikle anyon ve katyon ekstraksiyonlarında, faz-transfer katalizörü olarak, sıvı membran çalışmalarında, adsorpsiyon çalışmalarında, iyon seçici elektrot yapımında ve kromatografide kolon dolgu maddesi olarak kullanılmaktadır.

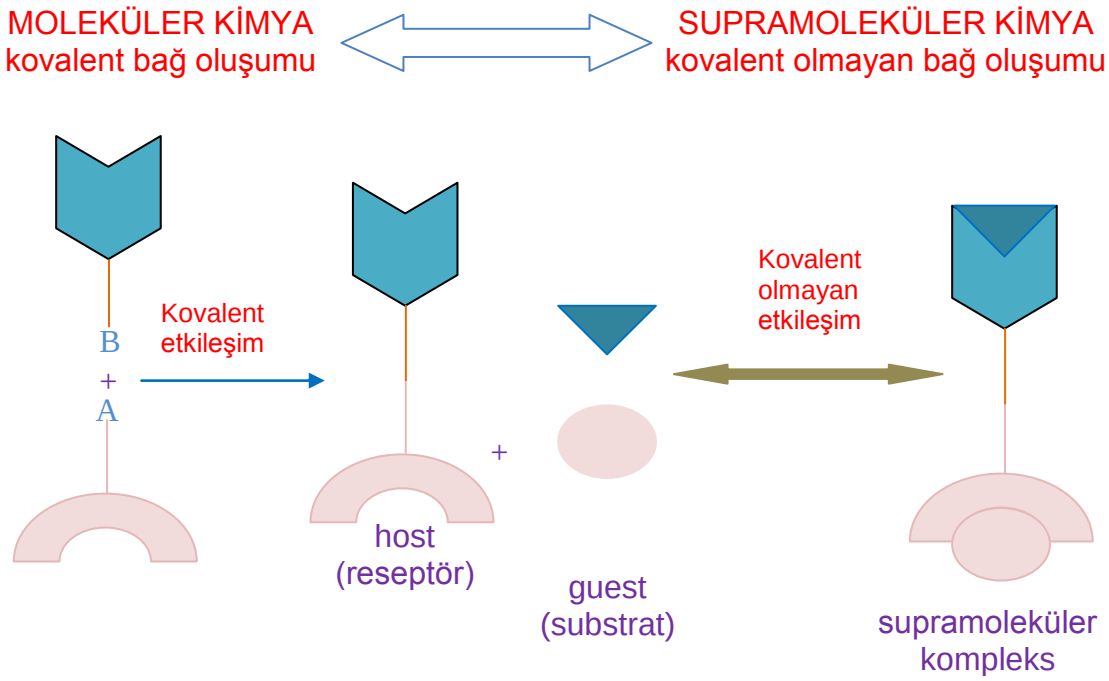
Kimyasal materyallerin çevresel etkileri endüstriyel uygulamaların ve teknolojinin gelişimiyle birlikte artmaktadır. Organik kimyasalların çevrede bozunmadan kalmaları, çevre ve insan sağlığı açısından problemlere neden olmaktadır. Bu çevresel sorunların bazılarını ortadan kaldırmanın veya en azından azaltmanın yollarından birisi de kaliksaren bileşiklerinin farklı yapısal özelliklerinden yararlanmaktır.

Gaz sensörleri, kokusuz ve gözle görülmeyen toksik gazların tespit edilebilmesi için hayati önem arz etmektedir (Ince ve ark., 2010). Bu amaçla zararlı organik moleküllerin varlığının tespitini sağlayan sensörlerin hazırlanması ve bu materyallerin hangi zararlı organiklerin tespitinde kullanılabileceği önemlidir. Kaliksaren ve türevleri seçimliliği yüksek moleküler reseptörlerin yeni bir jenerasyonudur (Mlika ve ark., 1997). Kaliksarenlerin bu özellikleri toksik gazlar için sensör olarak kullanılmasına imkân vermektedir.

1.1. Kaliksarenler

Tasarlanmış moleküller veya supramoleküler etkileşimlerin sonucunda seçici olarak iyon ve nötral moleküllerin algılanması oldukça aktif bir çalışma alanıdır. Supramoleküler kimya, tasarlanmış materyaller, yeni algılayıcılar, moleküler elektronik, yapay enzimler gibi birçok konuda önemli sonuçlar ortaya koymuştur (Akkaya 2001).

Kimya, moleküler kimya ve supramoleküler kimya (Şekil 1.1) olmak üzere iki geniş alana ayrılabilir (Steed ve Atwood 2000). Moleküler kimya, başlıca kompleks moleküllerin sentezinden bahsetmektedir. Birçok biyolojik proseste kovalent bağ oluşumu ya da kırılması gerçekleşmez ve kovalent olmayan moleküller arası etkileşimler meydana gelir. Bu kovalent olmayan moleküller arası etkileşimler de supramoleküler kimyanın temelini oluşturmaktadır.



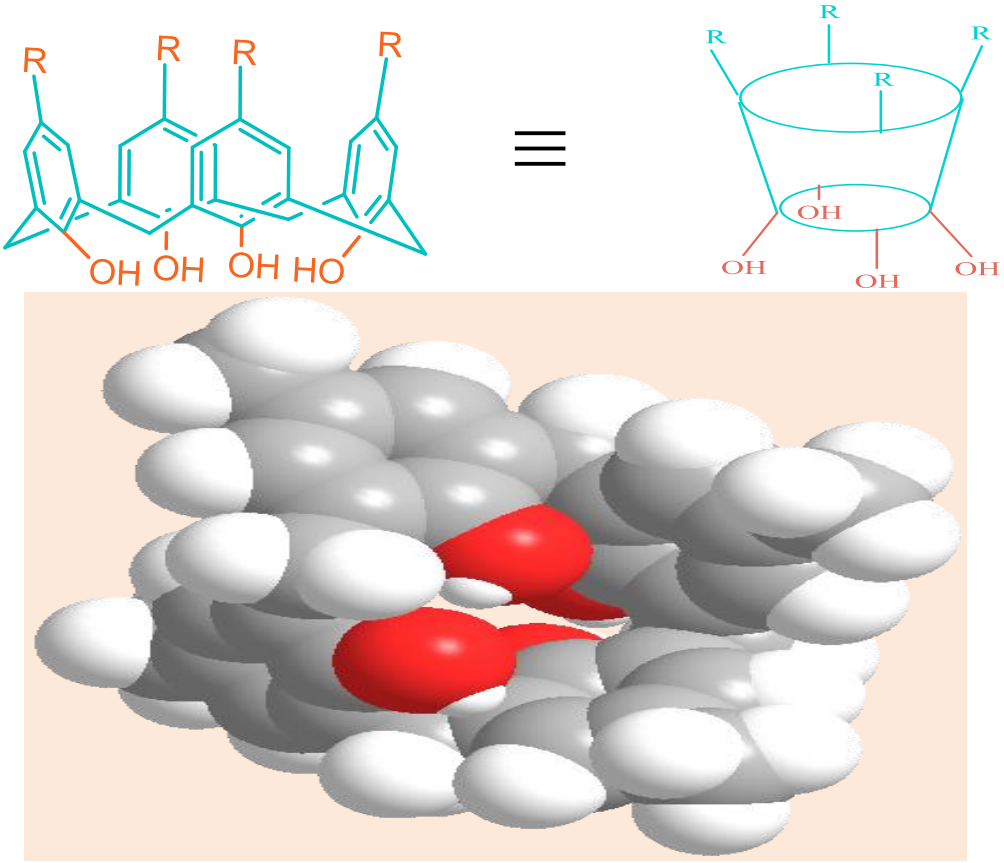
Şekil 1.1. Moleküler ve supramoleküler kimya arasındaki ilişkinin şematik gösterimi.

Supramoleküler kimyanın en önemli kollarından birisi de "kaliksarenler" dir ve üzerinde çok sayıda araştırma yapılmaktadır. Makrosiklik bir yapıya sahip olan kaliksarenler, anyon ve katyon reseptörler olarak dizayn edilebilmektedirler. Bu bileşikler basit yollardan sentezlenebilmekte ve değişik guruplarla kolaylıkla fonksiyonlandırılabilmektedir. Bu özellikleriyle kaliksarenler birçok uygulama alanında büyük ilgi çekmişlerdir.

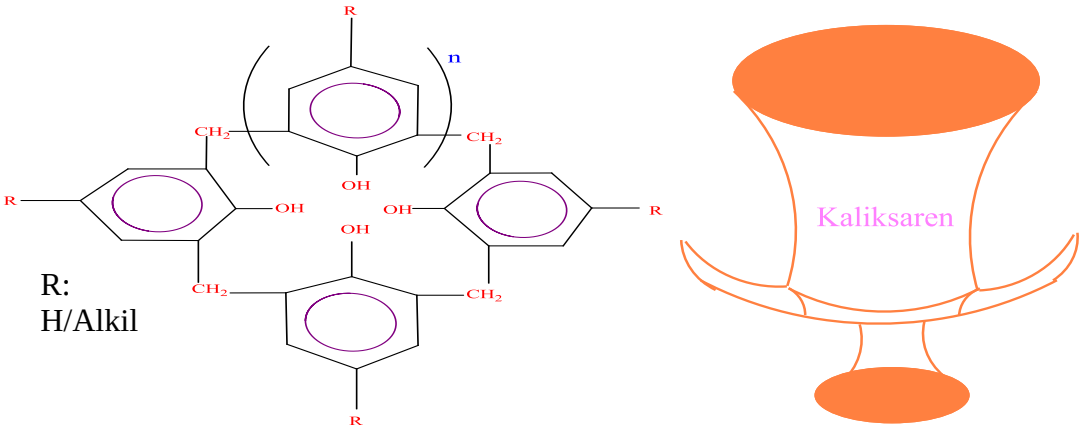
Kaliksarenler, değişik moleküllerle kompleks yapabilme kabiliyetine sahip hidrofobik bir boşluk oluşacak şekilde metilen köprüleriyle fenolik birimlerin birbirine bağlanmasıyla meydana gelen makrosiklik bileşiklerdir. Fenolik reçineler, ilk olarak Adolph von Baeyer tarafından kuvvetli asitler varlığında 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). Bu gelişmelerden sonra bu bileşiklerin yapısının aydınlatılması ve izole edilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Alois Zinke ve arkadaşı Erich Zeigler 1944'de p-ter-bütilfenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondensasyon ürünü olan bir halkasal tetramerik yapı ortaya koymuşlardır (Zinke 1944). Yetmiş'li yıllarda C.David Gutche'nin öncülük yaptığı çalışma, fenol-formaldehit ürünlerinin kimyası üzerindeki ilginin yenilenmesini sağlamış ve üretilmiş olan supramoleküler materyal kaliksarenler (calixarenes) olarak adlandırılmıştır

(Gutsche 1981). Kaliksarenler normalde kaliks[n]aren olarak adlandırılırlar ve "n" molekül boşluğunu oluşturan metilen köprüleriyle birbirine bağlı fenolik birimlerin sayısını göstermektedir. 1980'lerde David Gutsche ve grubu halkalı yapıda 4, 5, 6, 7 ve 8 fenolik birimden oluşan kaliksarenleri sentezlemiş ve bu bileşikleri ayrı ayrı izole etmeyi başarmışlardır (Gutsche 1990). Bu bileşiklerden tetramer, hekzamer ve oktamer yüksek verimlerle elde edilirken, pentamer ve heptamer oldukça düşük oranda elde edilmiştir. Günümüzde 3-20 arasında fenolik birimden oluşan kaliksarenler sentezlenebilmektedir (Mc Mahon 2002).

Farklı molekül büyüklüğünde sentezlenmiş olan kaliksarenlerde 'calix' kelimesi yunanca 'vazo' anlamına gelirken 'arene' kelimesi ise aromatik halkaların varlığına işaret etmektedir. Aromatik halkalara bağlı substitüenler, uygun örneklerle açık bir şekilde belirtilmektedir (Şekil 1.2 ve Şekil 1.3).

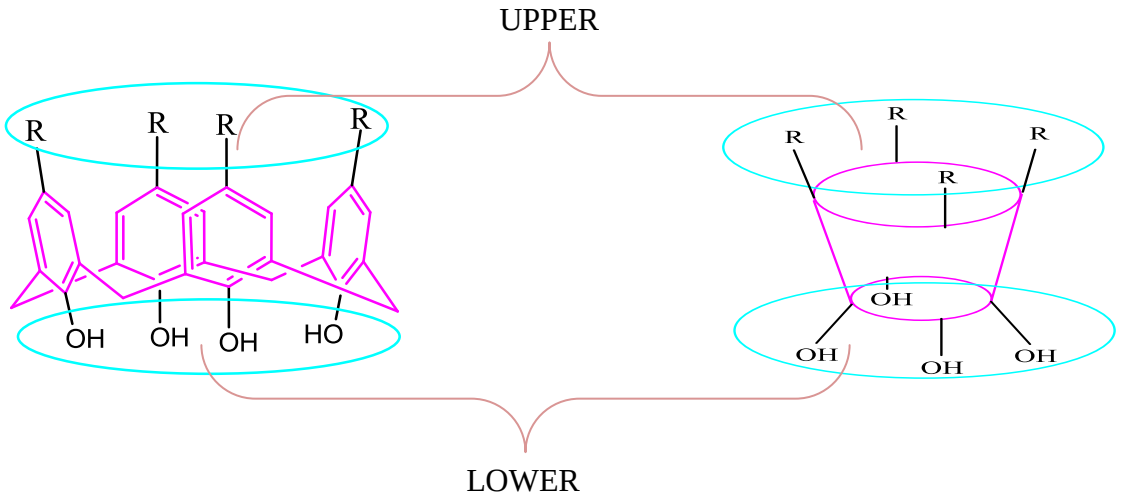


Şekil 1.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin farklı gösterimleri.



Şekil 1.3. Kaliks[n]arenlerin isimlendirme şeması (sol) ve kaliks[4]arenin moleküler modelinin kupaya benzeyen görünümü (sağ).

Gutsche'nin deneylerinin arkasındaki neden, kaliksarenlerin halkalı boşluk şekillerinin enzim-mimik yapısı için uygun olabilecekleri ihtimaliydi. Enzimler, hem katalizledikleri reaksiyonlarda hem de substratları seçmede oldukça spesifiktirler. Kaliksarenler ise hem polar (lower-rim, fenolik-O) hem de apolar (upper-rim, p-pozisyonu) özellikleri üzerinde taşıyan iyi tanımlanmış bir boşluğa sahiptirler (Şekil 1.4). Ayrıca kaliksarenler, kompleksler yapabilen iyon veya molekül seçimli bileşikler oluşturacak şekilde uygun boşluk hacmi ve fonksiyonel gruplarına türevlendirilebilirler (Tabakcı 2006).

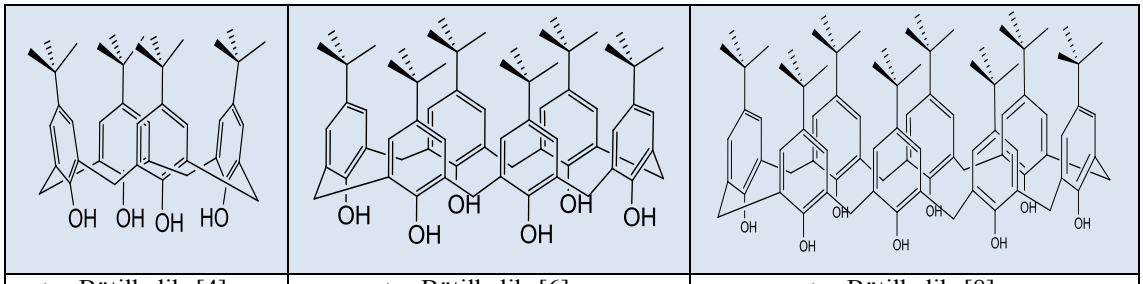


Şekil 1.4. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılabilen uçlarının gösterimi.

1.1.1. Kaliksarenlerin yapısal özellikleri

Kaliksarenin basit yapısı, belirli bir silindirik boşluk meydana gelecek şekilde metilen gruplarıyla bağlı fenolik birimlerin tekrarlanmasıyla oluşmaktadır. Boşluğun daha geniş tarafı 'upper rim' olarak, daha dar olan hidroksil tarafı ise 'lower rim' olarak tanımlanmıştır (Şekil 1.4) (Gutsche 1983).

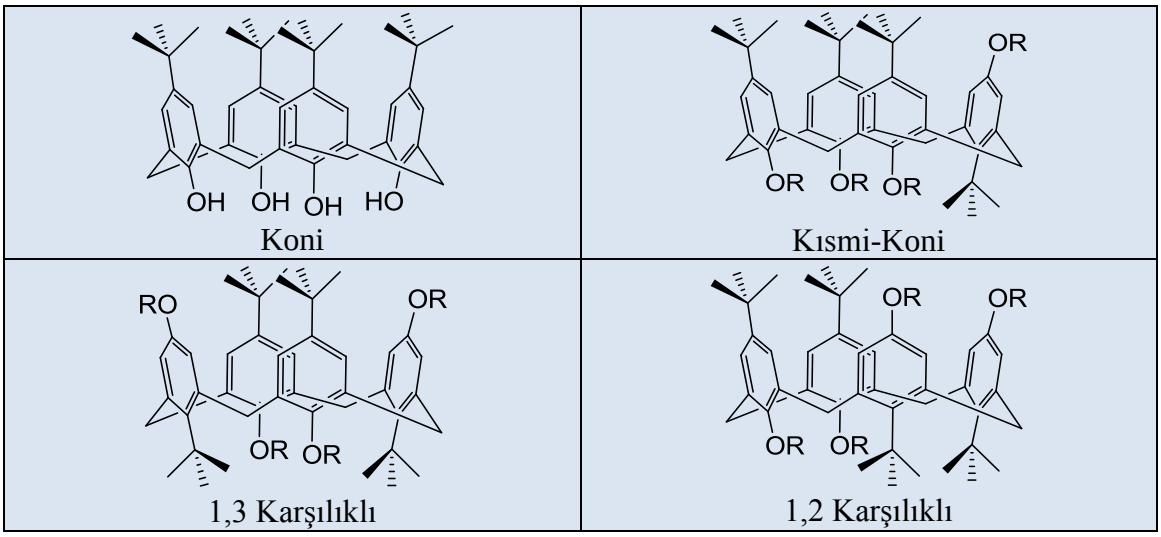
Kolaylıkla türevlendirilebilmeleri sebebiyle sayısız fonksiyonel grup ve kimyasal özellik taşıyan bileşiklerin sentezi ile ilgili bir çok makale yayınlanmıştır. Kaliksarenlerin en az üç, en fazla yirmi tekrarlanan birimden oluştuğu bilinmektedir (Stewart 1999). Fakat bu alandaki çalışmaların önemli bir 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 1.5).



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

Şekil 1.5. *p-ter*-Bütilkaliks[n]arenlerin yapı modelleri (n = 4, 6 ve 8).

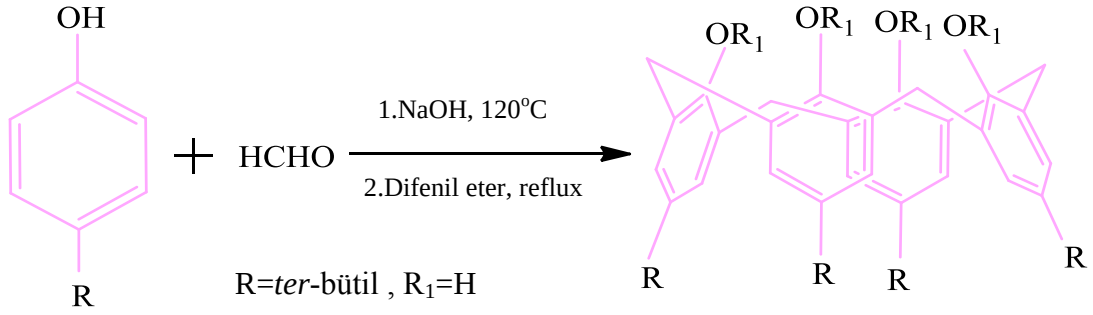
Her fenolik birimin uzaysal yönlenmesi, reaksiyon şartlarına göre fenolik birimlerin sayısı, sübstitüsyon derecesi ve bazen de fenoller arasındaki bağın uzunluğunu ifade eden bir konformasyon meydana getirir (Yamato 2001). Fonksiyonlandırılmış kaliksarenlerde fenoller arasındaki metilen gruplarının dönmeleri sonucu değişik konformasyon şekilleri meydana gelebilmektedir. Örneğin, *p-ter*-bütilkaliks[4]arenler koni, kısmi koni, 1,2-karşılıklı ve 1,3-karşılıklı konformasyonu alırlar (Gutsche 1983). Şekil 1.6'da bu konformasyonlar şematik olarak gösterilmiştir. Bütün fenolik halkalar, aynı yönde ise "koni" olarak ifade edilirken, biri veya ikisi aşağı diğerleri yukarı yönde ise "kısmi koni" şekillerinden (kısmi koni, 1,2-karşılıklı ve 1,3-karşılıklı konformasyonu) birisi ile ifade edilir (Tabakcı 2006).



Şekil 1.6. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren'in konformasyonları.

1.1.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi

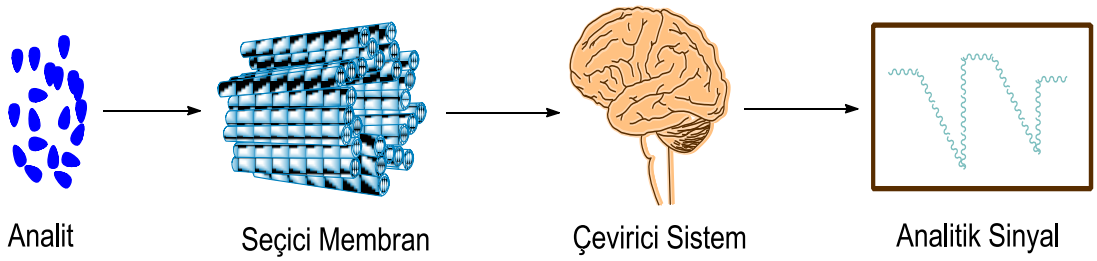
Gutsche'nin dört (Gutsche ve Iqbal 1990), altı (Gutsche ve Iqbal 1990) ve sekiz (Gutsche ve Iqbal 1990) tekrarlanan birimlere sahip *ter*-bütilkaliksarenler için tek-basamaklı sentez (Şekil 1.7) metotlarını yayınlaması, literatürde yeni kaliksaren türevlerinin hazırlanmasını sağlamıştır.



Şekil 1.7. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin sentezi.

2. SENSÖRLER

Sensörler fiziksel ortam ile endüstriyel amaçlı elektrik/elektronik cihazları birbirine bağlayan bir köprü vazifesi görürler. Endüstriyel proses sürecinde koruma ve görüntüleme gibi çok geniş bir alanda kullanılmaktadırlar. Günümüzde yüzlerce tip sensörün kullanıldığından bahsedilebilir. Teknolojide meydana gelen inanılmaz hızlı gelişmeler bu konuda her gün yeni buluş ya da yeni bir uygulama tipi geliştirilmesi konusunda insanlığa fikir ve kolaylık sağlamaktadır. Şekil 2.1'de bir sensörün nasıl bir mekanizma takibiyle bilgileri sinyallere dönüştürdüğünü görmekteyiz.



Şekil 2.1. Bir sensörün çalışma mekanizması.

Sensörler, fiziksel, kimyasal ve biosensörler olmak üzere üç farklı başlık altında incelenebilirler. Bu başlıklar kendi içlerinde sınıflandırılırken özellikleri, üretildikleri malzeme, ölçtükleri uyarım, kullandıkları dönüşüm mekanizması, uygulama alanları, çalıştıkları sıcaklık değerlendirmeye tabi tutulur (Gürdal 2000).

2.1. İdeal Bir Sensörün Sahip Olması Gereken Özellikler

2.1.1. Tekrarlanılabilirlik

İdeal bir sensörde olması gereken en önemli özelliklerden birisi de aynı şartlar altında birden fazla yapılan ölçümlerde benzer yada yakın değerleri verebilmesidir. Yeterince araştırıldıktan sonra kullanılan cihaz benzer sonuçları veriyor ise cihaz sensör olabilme özelliğindedir. Sensörün uygulamalarda çok iyi olduğundan bahsetmek, aynı ölçümü alırken göstermiş olduğu çok yakın tepkilerle kıyaslanabilir.

2.1.2. Kalibrasyon gereksinimi

Kullanılmakta olan çoğu teknolojik cihaz, bilindiği üzere sürekli kalibrasyona tabi tutulmak zorundadır. Kalibrasyona tabi tutulma gereksinimi o cihazın her zaman gerçek verileri yansıtamayacağını gösterir. Bu nedenle kalibrasyona ihtiyaç duyan tüm cihazlar gibi sensörlerin de mutlaka periyodik olarak kalibrasyonu yapılmalıdır. İdeal bir cihazdan kalibrasyon gereksinimi beklenmez fakat böyle bir durumun gerçekleşmesi teorikte planlananın dışına çıkamamıştır. Kullanıldıkları süre zarfında sensörler mutlaka kalibre edilmeli, yanlış ölçümler veriyorsa mutlaka değiştirilmelidir.

2.1.3. Kullanım ömrü

Bir sensörden beklenen en önemli özelliklerden birisi de kullanım ömrüdür. Hem zaman açısından hem de maliyat bakımından kullanım ömrü ne kadar uzun olursa o kadar verimli olacaktır. Kalibrasyon sıklığı, kararlılık ve tekrarlanılabilirlik özellikleri bir sensörün kullanım ömrünü etkileyebilen önemli özelliklerdendir.

2.1.4. Seçicilik

Bir sensörün seçimliliği, ölçüm yapılan yerde mevcut olan diğer türlerden etkilenmeden sadece hedef maddeye karşı tepki göstermesidir.

2.1.5. Kararlılık

İdeal sensörler için sensör kararlılığının yüksek olması gereklidir. Kararlılık, kullanılan biyolojik materyalin fiziksel dayanıklılığına bağlıdır. Ayrıca ısı, pH, ortam, nem, O_2 derişimi gibi parametrelerden de etkilenebilmektedir.

2.1.6. Tepki süresi

Yeni üretilmiş bir sensörün amacı gerçekte de uygulanabilirliğinin olmasıdır. Bu nedenle, sensörün analite vereceği tepki süresi oldukça önem arz eder. Çözelti viskozitesi, analitin difüzyon hızı, sensör materyalinin kalınlığı ve morfolojisi bu süreyi etkileyebilen önemli özelliklerdendir.

2.1.7. Kullanılabilirlik ve ucuzluk

Ekonomik ve kullanılabilme kolaylığı bir sensörde olması gereken özelliklerdendir. Eğer bir sensör kullanışlı ve ucuz ise çok fazla ilgi çeker. İlk üretilen sensörlerdeki karmaşıklık ve pahalılık teknolojinin de getirmiş olduğu bir takım kazançlar sayesinde bertaraf edilerek en kullanışlı ve ucuz haliyle üretilebilmektedir.

2.2. Fiziksel Sensörler

Bu sınıftaki sensörler, fiziksel büyüklükleri ölçmede insanlığa çok önemli konularda yardımcı olan sensörlerdir. Bir sistemde kütlesel akış debisi ölçümünü el yordamıyla yapmak hem vakit kaybı hem de prosesin verimliliği açısından birçok probleme neden olabilir. Bu nedenle fiziksel sensörler insanlık adına hem maddi açıdan hem de zaman konusunda çok faydalı araçlardır. Sıcaklık, akış ve hız kontrolü bunların başlıca örnekleri olarak gösterilebilir. Son zamanlarda fiziksel sensörlerin sayesinde proseslerin kontrolü çok kolaylaşmış her bir sistemin kendine ait proses kontrol ünitesi oluşturulmuştur. Çizelge 2.1'de çeşitli fiziksel değişkenler ile onların algılanması ve kontrolünde kullanılan sensörler görülmektedir.

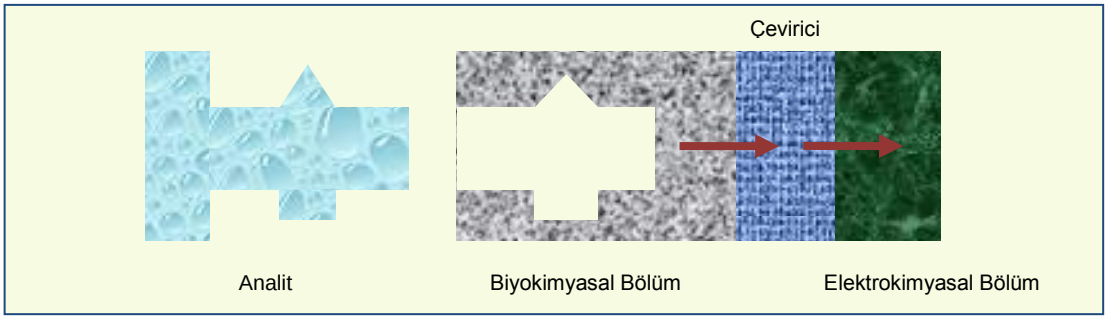
Çizelge 2.1. Fiziksel değişkenler ve ilgili sensörleri.

Fiziksel Nicelik	Sensör	Değişken
Akışkan	Basınç çevirici/Akış ölçer	Basınç/Debi
Kinematik	Hız ölçer/ İvme ölçer	Hız/İvme
Termal	Termometre/Isıl akı sensörü	Sıcaklık/Isı akısı

2.3. Biyosensörler

Herhangi bir biyolojik örnek içinde kimyasal bir maddenin miktarı ve/veya aktivitesine seçici ve tersinir olarak tepki gösteren ayrıca biyolojik aktivitelerde hedef analitleri denetlemek için kullanılan küçük algılayıcı cihazlardır. Birbiri içine geçmiş biri biyokimyasal diğeri elektrokimyasal özelliklere sahip iki çeviriciden oluşmaktadır. Biyokimyasal bölüm, analizi yapılacak olan numune ile etkileşerek onun nasıl bir madde olduğunu tanımaya çalışır. Şekil 2.2'de bir biyosensörün genel çalışma prensibi

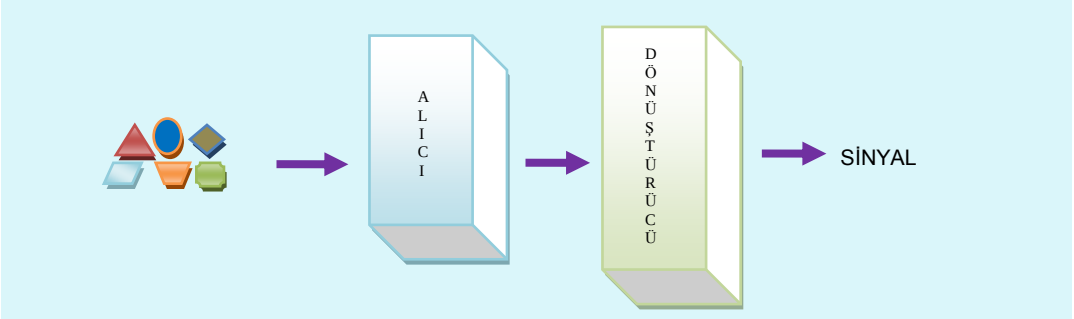
görülmektedir. Bu etkileşim biyokimyasal bir ürün oluşumuna da neden olabilmektedir. Elektrokimyasal bölüm ise bu tanıma olayını, kolaylıkla algılanılması için ölçülebilir bir değere çevirmekle yükümlüdür (Coulet 1991).



Şekil 2.2. Bir biyosensörün genel çalışma prensibi.

2.4. Kimyasal Sensörler

Kimyasal sensör bir kimyasal bilgiyi özel bir bileşenin konsantrasyonundan toplam kompozisyon analizine kadar geniş bir yelpazede aldığı bilgileri analitik sinyal olarak çalışanların algılayacağı şekilde dönüştüren sistemlerdir. IUPAC tarafından yayınlanmış olan tanıma göre; kimyasal bileşiklere ya da iyonlara seçici ve tersinir bir şekilde cevap verirken konsantrasyona dayalı elektriksel sinyaller oluşturan küçültülmüş cihazlara kimyasal sensörler adı verilir (Camman ve ark., 1991). Kimyasal sensörler bir tane alıcı bir tane de dönüştürücü olmak üzere iki temel parçadan meydana gelir (Şekil 2.3). Bazı sensörler ise membran gibi ayrıştırıcılar da içerebilir. Alıcının görevi kimyasal bilgiyi dönüştürücü tarafından ölçülebilecek olan bir enerji büyüklüğüne dönüştürmektir. Dönüştürücünün görevi ise, alıcı tarafından bir enerji büyüklüğüne dönüştürülmüş bilgiyi kullanıcı tarafından alınabilecek kullanışlı bir sinyale dönüştürmektir (Hulanicki ve ark., 1991).



Şekil 2.3. Bir kimyasal sensörün genel çalışma prensibi.

2.4.1. Kimyasal sensörlerin sınıflandırılması

Kimyasal sensörler, dönüşüm mekanizmalarına ve kullanım alanlarına göre iki farklı grupta incelenebilirler.

a) Dönüşüm mekanizmalara göre

- ✓ Kimyasal: Yoğunlaşma, içerik, reaksiyon hızı, pH miktarı,
- ✓ Termal: Sıcaklık, ısı akışı,
- ✓ Elektriksel: Voltaj, akım, direnç, kapasitans, frekans,
- ✓ Mekanik: Uzunluk, kuvvet, alan, hız, miktar, moment, ivme,
- ✓ Manyetik: Alan yoğunluğu, manyetik moment, geçirgenlik.

b) Kullanım alanlarına göre

Kullanım alanlarına göre kimyasal sensörler dört ana grupta incelenebilir.

1. Optik sensörler
   - İyonik sensörler
   - Gaz sensörler
   - Biyosensörler
   - Elektrooptik ve optomekanik sensörler
2. Kütle sensörler
3. Elektrokimyasal sensörler
   - Potansiyometrik sensörler
   - Amperometrik sensörler
   - Kondüktometrik sensörler
   - Voltametrik sensörler
4. Termal sensörler (Stetter ve ark. 2002)

2.4.2. Gaz sensörleri

Çevre ve insan sağlığı açısından özellikle zehirli ve tehlikeli gazların olabildiğince hızlı tespit edilmesi gerekmektedir. Gaz sensörleri genel olarak zararlı gazların yarattığı tehlikelerden korunmak ve bazı işlemlerde üretilen ya da tüketilen gazların kontrol altında tutulması niyetiyle kullanılır (Evyapan 2012). Bu nedenle geçen 30 yıl boyunca birçok gaz duyarlı elektrokimyasal düzenek piyasaya çıkmıştır. Üreticilere göre, bu düzenekler genellikle gaz duyarlı elektrotlar değil, gaz geçirgen ince bir membranla alıkonan iç çözelti içine daldırılmış bir referans elektrot ve bir özel

iyondan oluşan elektrokimyasal hücrelerdir. Bu nedenle, gaz duyarlı elektrot yerine gaz sensörleri ifadesi daha uygun bir isimdir.

Gaz sensörler, suda ve diğer çözücülerde çözünmüş gazların tayininde yaygın olarak kullanılmaktadır. Gaza duyarlı bir sensör, potansiyeli çözeltideki gazın konsantrasyonu ile ilgili olan galvanik bir hücredir. Gaz sensörlerin seçiciliği sadece gaz membranın geçirgenliğine bağlıdır (Güre 2005).

Gaz sensörleri; havadaki toksik gazların tayininde yaygın olarak kullanılan basit ve pahalı olmayan cihazlardır. Bu yüzden son yıllarda gaz sensörlerle ilgili çalışmalar hız kazanmıştır. Sıvı elektrolit hücrelerde amperometrik ölçümler için farklı tip gaz sensörler geliştirilmiştir. En yaygın kullanılan gaz sensörleri CO, CO_2, SO_2 ve NH_3'tır (Varan 2005).

2.4.2.1. Gaz sensörü bileşenleri

Bir gaz sensör dört bileşenden oluşmuştur. Bunlar;

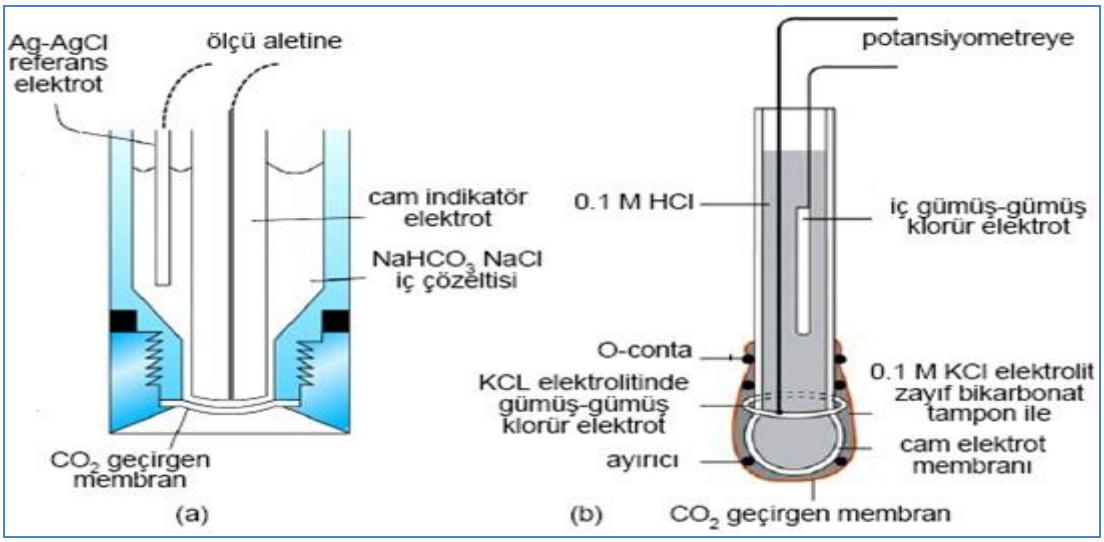
i. Gaz geçirgen membran
ii. Elektrot
iii. Elektrolit
iv. Filtre

2.4.2.1.1. Gaz geçirgen membran

Mikrogözenekli ve homojen olmak üzere iki tip membran malzemesi vardır. Mikrogözenekli malzemeler politetrafloroetilen veya polipropilen gibi hidrofobik polimerlerden yapılmıştır. Bunların gözenekliği (boş hacmi) % 70 civarındadır ve bir gözenek boyutu 1 μm'den daha küçüktür. Filmin su-itici özelliği nedeniyle, su molekülleri ve elektrolit iyonlar gözeneklerin dışında kalır. Öte yandan gaz molekülleri efüzyon yoluyla gözeneklerin içinde ve dışında serbest olarak hareket ederler yani bu engeli geçerler. Tipik mikrogözenekli membranlar 0,1 mm kalınlığındadır (Güre 2005).

Homojen filmler ise, analit gazın membrandan çözünerek geçtiği, difüzlendiği ve sonra iç çözeltide desolvatize olduğu katı polimerik maddelerdir. Silikon lastiği bunların yapımı için yaygın olarak kullanılan bir malzemedir. Homojen filmler genellikle, gaz aktarımını ve böylece sistemin cevabını hızlandırmak için

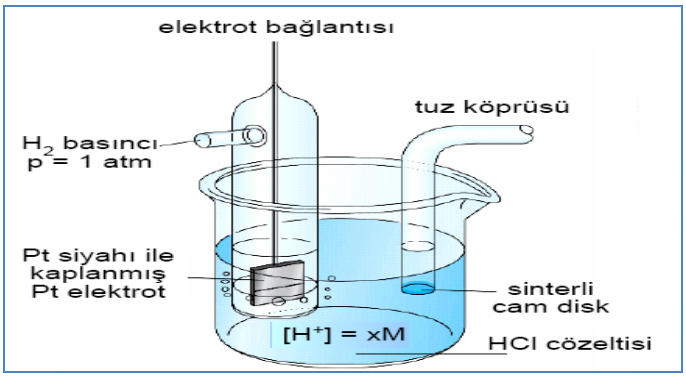
mikrogözenekli yapılardan daha incedir (0,01-0,03 mm). Şekil 2.4'te (Beşergil 2012[a]) CO_2 geçirgen membran örnekleri görülmektedir (Skoog ve ark. 1990).



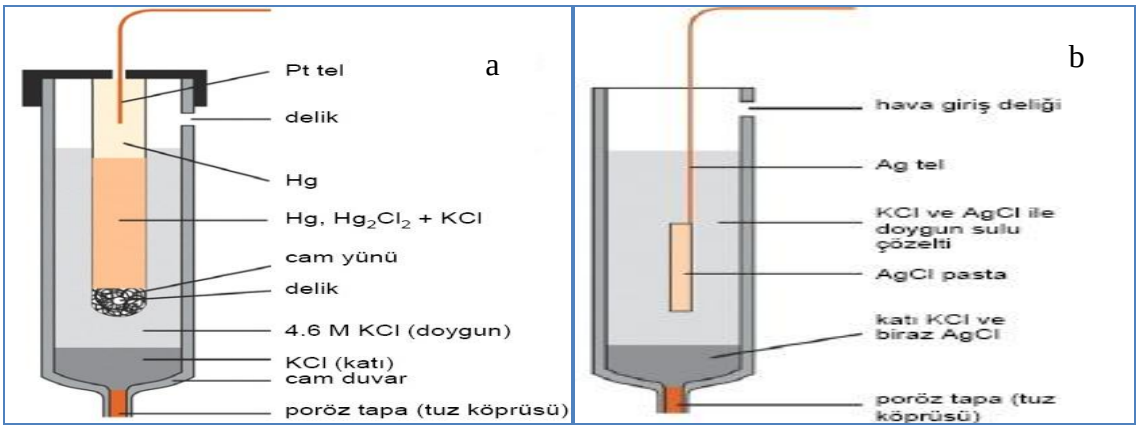
Şekil 2.4. Gaz geçirgen membran şekli.

2.4.2.1.2. Elektrot

Çoğu elektroanalitik uygulamada, yarı-hücre potansiyeli sabit olup ortamdan etkilenmeyen elektrotlara referans elektrot adı verilir. Referans elektrotlar, Şekil 2.5'te gösterilen standart hidrojen elektrodu (SHE) (Anonymous 2011), Şekil 2.6a'da gösterilen kalomel elektrodu (Beşergil 2012[b]) ve Şekil 2.6b'de gösterilen gümüş/gümüş klorür elektrodu (Beşergil 2012[b]) olmak üzere üç kısımda incelenir.

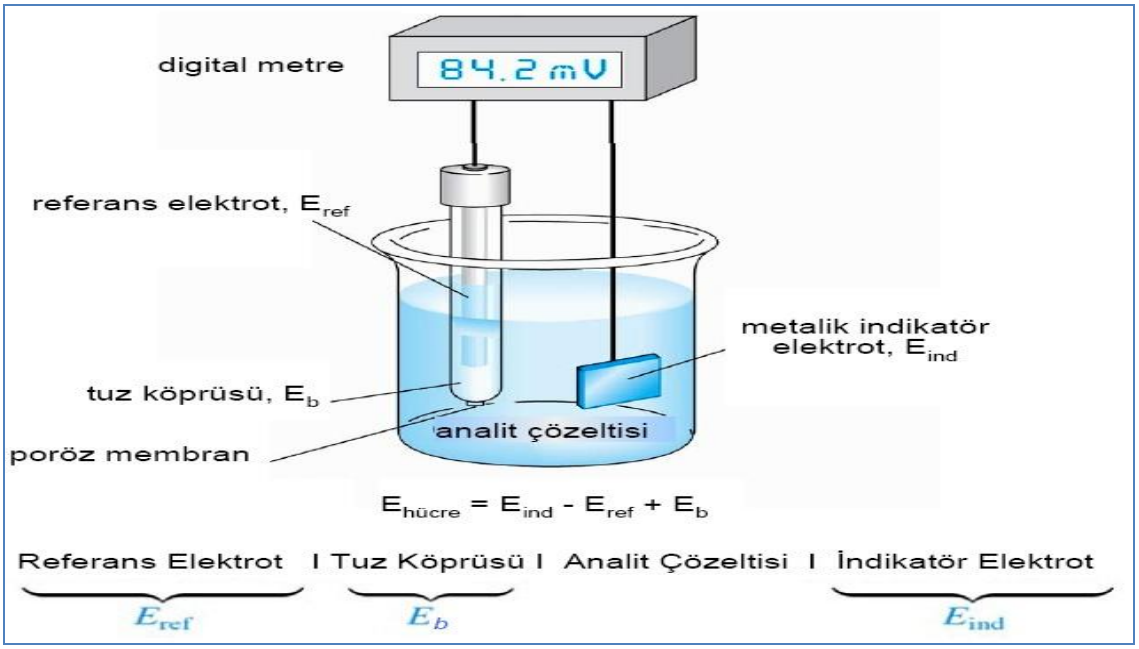


Şekil 2.5. Standart hidrojen elektrodu.



Şekil 2.6. Kalomel elektrodu (a), gümüş/gümüş klorür elektrodu (b).

Referans elektrodun aksine değişken potansiyele sahip elektrotlara indikatör elektrot (Şekil 2.7) adı verilir (Beşergil 2012[a]). İndikatör elektrot, analit çözeltisine daldırıldığı zaman mevcut iyon veya iyonların konsantrasyonuna bağlı olarak bir potansiyel değişimi meydana gelir. Potansiyel değişimi iyonların konsantrasyonu ile ilişkili olduğundan konsantrasyonların tespitinin yapılmasını sağlar.

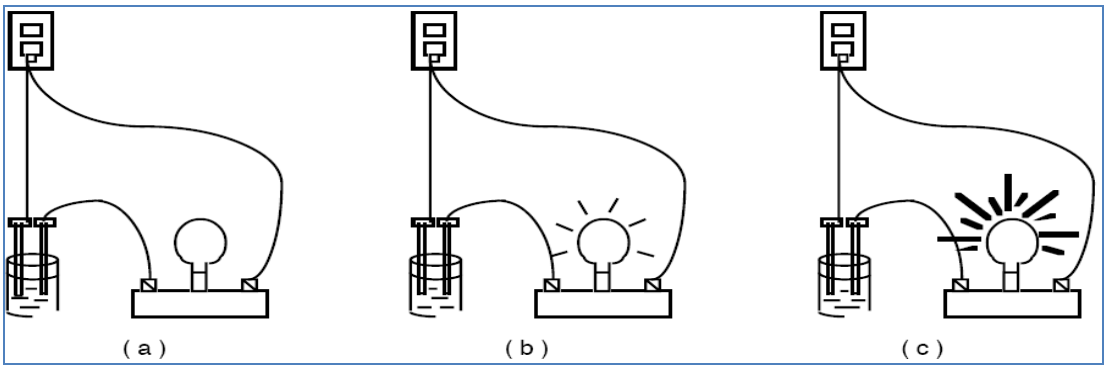


Şekil 2.7. Potansiyometrik analiz için tipik bir hücre.

2.4.2.1.3. Elektrolit

Sodyum klorür (tuz), potasyum klorür gibi elektrik akımını ileten ya da elektrik akımı etkisiyle ayrışabilen çözeltilere elektrolit denir.

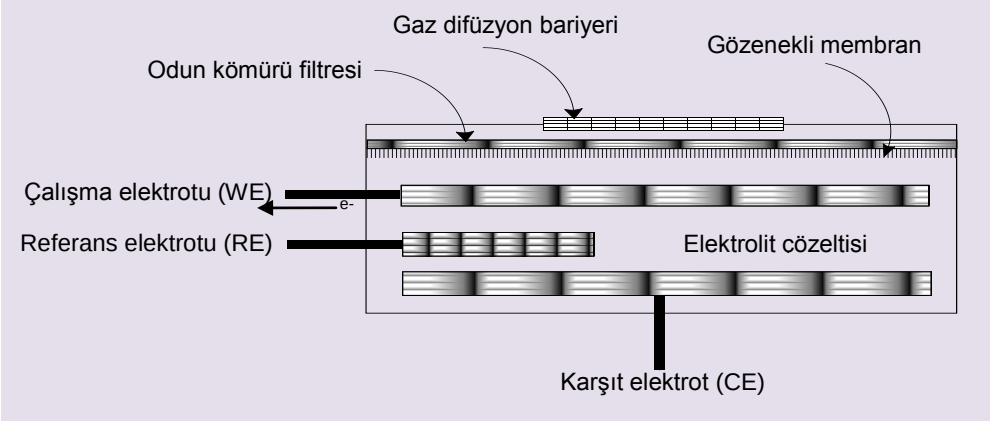
Şekil 2.8'de gösterildiği gibi, elektrolitler çözeltide oluşturdukları yüklü iyonik türlerin sayısına bağlı olarak "kuvvetli" veya "zayıf elektrolit" olarak sınıflandırılabilirler (Anonim 2007).



Şekil 2.8. Çözeltilerde elektrik iletimi; elektrolit olmayan (a), zayıf elektrolit (b), kuvvetli elektrolit (c).

2.4.2.1.4.Filtre

Filtre sensörün önüne yerleştirilerek istenmeyen gazların içeriye girmesine engel olunur. Her filtrenin kendine özgü seçme limitleri vardır. Şekil 2.9'da (Anonymous 2010) görülen odun kömürü filtresi en yaygın kullanılanıdır. İlgili gaza karşı sensörü daha seçici hale getiren filtreler kullanılmalıdır.



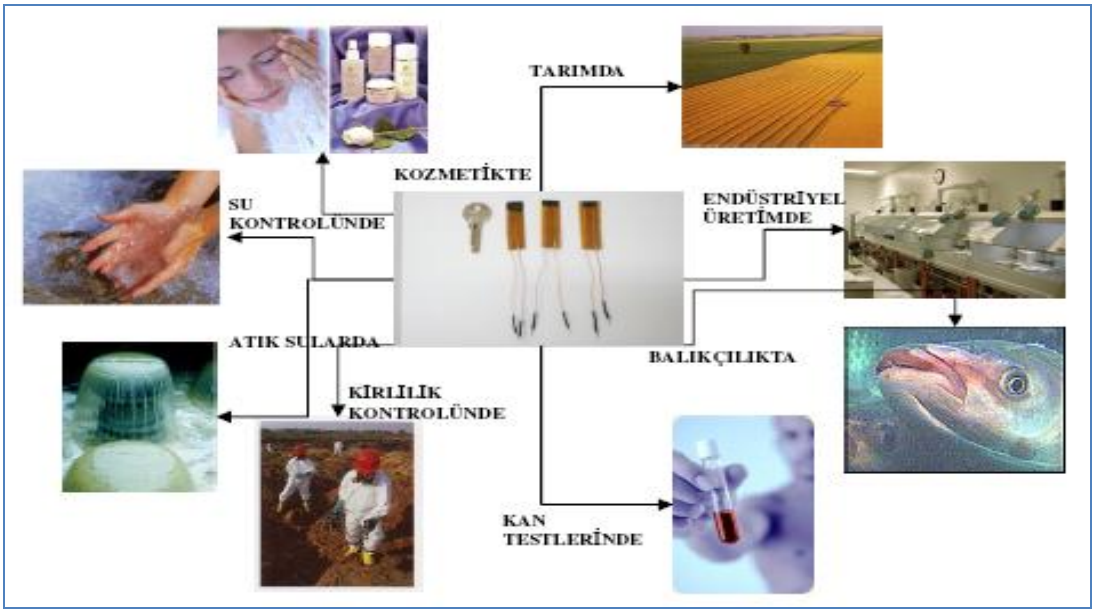
Şekil 2.9. Filtreli basit bir elektrokimyasal sensor.

2.4.2.2. 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 (Ampuero ve Bosset, 2003; Kohl, 200; Docquier ve Candel, 2002; Riegel ve ark., 2002)

Şekil 2.10 (Kreuzberg ve ark., 2003), gaz sensörlerinin uygulama alanlarını resimlerle göstermektedir.



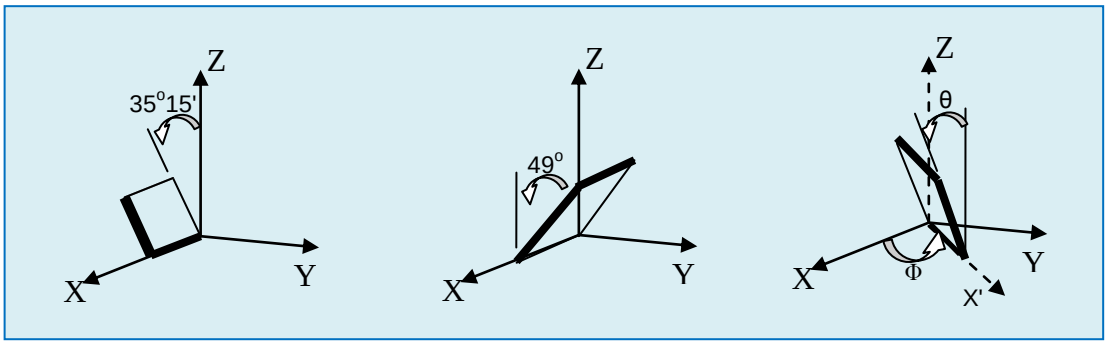
Şekil 2.10. Gaz sensörlerinin uygulama alanları.

2.5. Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM)

QCM algılayıcı kimyasal film tabakası ile kaplanmış elektrotların oluşturduğu, elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştüren elektromekanik bir rezanatördür (Cattrall 1997). QCM her iki yüzeyinde eşit yarıçaplı dairesel metal elektrotları bulunan bir kuartz kristalinden oluşur. QCM sensörler piezoelektrik ilkesine dayanarak çalışırlar.

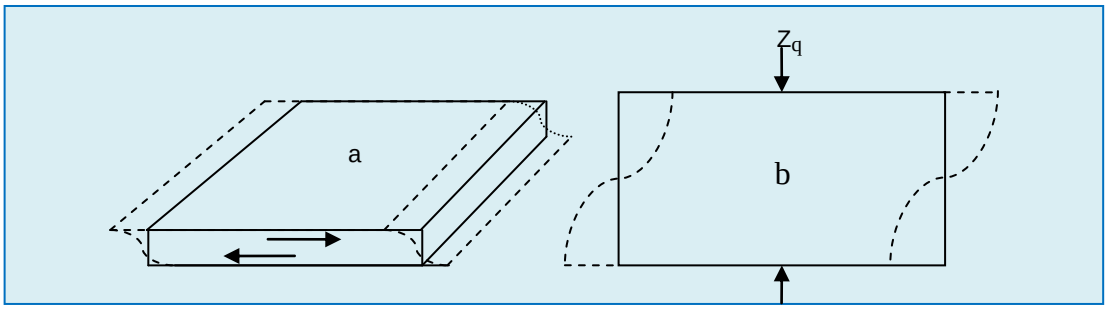
Kuartz Kristal Rezonatör (QCR) veya QCM olarak da bilinen kalınlık makaslama mod (TSM-Thicness Shear Mode) aygıt yüzeylerinde simetrik olarak oluşturulmuş metal elektrotlar bulunan piezoelektrik bir malzemeden oluşur. Metal elektrotlara alternatif (AC) bir gerilim uygulandığında piezoelektrik malzeme içerisinde zorlanmalar (strains) olur bunun sonucunda da akustik dalgalar meydana gelir (Borngräber ve ark., 2000).

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 2.11'de görüldüğü gibi AT ve BT kesimleridir.



Şekil 2.11. 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 2.12a'da, aynı kristalin şematik gösterimi de Şekil 1.41b'de görülmektedir (Lu ve Czanderna, 1984).



Şekil 2.12. 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;

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

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;

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

olarak bulunur ve parçacık yer değiştirmesi;

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

olarak hesaplanır. k=Nπ/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;

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

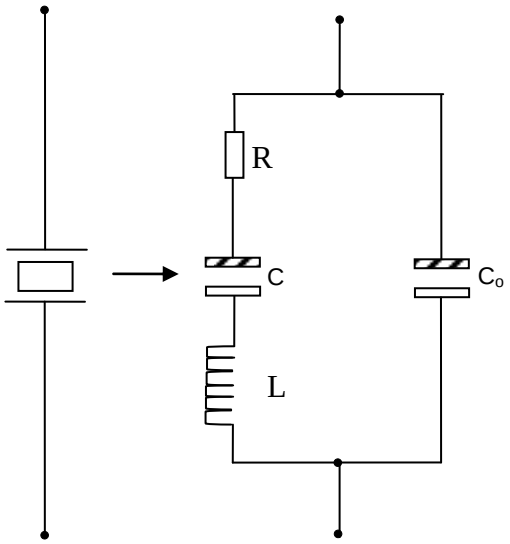
şeklinde yazılır. Kütleye karsı duyarlılık fonksiyonunun belirli alan üzerinden integrali alınırsa yüzey alan kütle duyarlılığı;

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

şeklinde ifade edilir. r: kristale kaplı olan maddenin dairesel alanının yarıçapı.

2.5.1. 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 2.13'te (Martin ve ark., 1991) görülmektedir (Özel 2010).



Şekil 2.13. 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).

$$f_s = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \tag{25}$$

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

2.6. Uçucu Organik Bileşikler (UOB)

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 bir çok 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°C'daki buhar basınçları (Spicer ve ark., 2002) Çizelge 2.2'de gösterilmiştir. Bazı UOB'nin basınç ve sıcaklık değerleri Çizelge 2.3'te (Anonim 1999) gösterilmiştir.

Çizelge 2.2. UOB'lerin sıcaklık ve basınç özellikleri.

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

Çizelge 2.3. Bazı UOB'lerin kaynama noktaları ve buhar basınçları.

UOB	K.N.(°C)	Buhar Basıncı (mbar) (20°C
Aseton	56,2	233
Asetonitril	81,6	97
CCl_4	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

Uçucu organik bileşikler kimyasal yapılarına göre;

- ✓ Alifatik hidrokarbonlar (düz, dallanmış)
- ✓ Aromatik hidrokarbonlar
- ✓ Halojenlenmiş hidrokarbonlar
- ✓ Oksijenlenmiş hidrokarbonlar (keton, aldehit, eter, ester, asit)

olarak sınıflandırılabilir.

2.6.1. 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.

2.6.1.1. 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 Çizelge 2.3'te (Yılmaz 2006) görülmektedir. EPA'nın yapmış olduğu bir başka çalışmaya göre, USA'nın farklı bölgelerinde bulunan evlerde 300 den fazla UOB'e rastlanmıştır. Bina içinde en fazla karşılaşılan UOB ve onların neler olduğu Çizelge 2.4'te (Hess-Kosa 2001) gösterilmiştir.

Çizelge 2.4. 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 2.5. 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

2.6.1.2. Doğal kaynaklı yayılma

Heinsohn ve Kabel'in (1999)'daki yayınına 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.

2.6.2. 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).

2.6.3. 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).

3. KAYNAK ARAŞTIRMASI

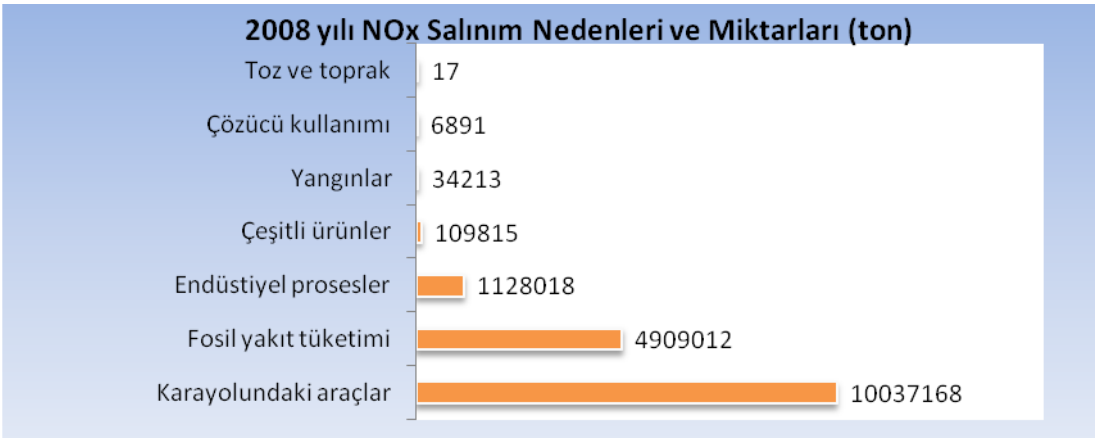
3.1. Kaliksaren Temelli Gaz Sensörleri

3.1.1. NOx gazlarının algılanmasında kaliksaren temelli sensörler

Gazların moleküler olarak algılanması kimyanın yeni alanlarından birisidir. Son zamanlarda birçok çalışma ile supramoleküler kimyada gazların ve toksik özelliğe sahip iyonların algılanması konusunda yeni gelişmeler ortaya konulmuştur.

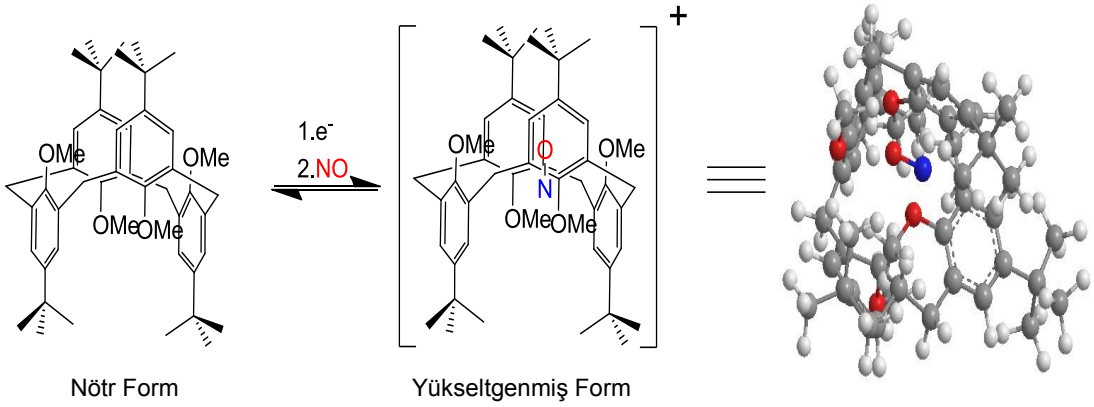
NO_X gazları büyük ölçekli endüstriyel prosesler, güç santralleri, fosil yakıtlardan kaynaklanan zehirli kirleticilerdir. Bu nedenle, NO_X gazlarının tutulması ve algılanması hayati önem arz etmektedir (Schlesinger 2009). NO_X gazları küresel ısınma ve çevre kirliliğine neden olabilen çok önemli kimyasallardandır. NO_X gazlarına başlıca nitrojen dioksit (NO_2), dinitrojen tetraoksit (N_2O_4), dinitrojen pentoksit (N_2O_5) ve nitrik oksit (NO) örnek verilebilir. Şekil 3.1, NO_X gazlarının ortaya çıktığı prosesleri göstermektedir (EPA 2008).

EPA kayıtlarına göre, dünya genelinde yıllık NO_X emisyonu yaklaşık $50x10^6$ milyon tondur. NO_X gazlarının depolanması ya da kontrolü, çevresel etkilere neden olduğundan çok önemlidir. Bu kadar önemli olduğu için toksit olan bu gazların tutulması ve depolanması açısından supramoleküler kimyada önemli ilerlemeler ortaya çıkmıştır. Bunlardan birisi de kaliksarenlerin bu gazlara karşı sensör olabilme özelliklerinin incelenmeye başlanmasıdır.



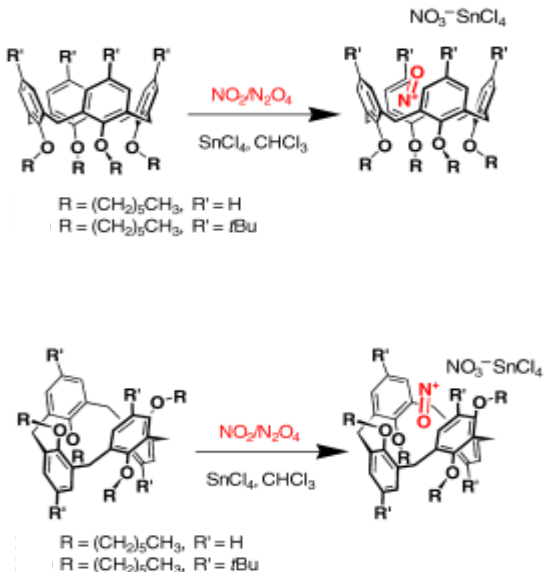
Şekil 3.1. NOx emisyonuna neden olan ana sebepler.

Rathore ve ark. (2000), 1,3 karşılıklı kaliks[4]arentetrametoksinin NO_X'lere karşı sensör olarak nasıl davrandıklarını (Şekil 2.2) incelemişlerdir. Başlangıçta kaliks[4]arenin Na(Hg) ile reaksiyonu sonucu kaliks[4]aren radikal katyona yükseltgendiğini ve bu sırada kaliks[4]arenin NO_X ile kaliks[4]aren-nitrozonyum kompleksinin oluştuğunu göstermişlerdir.



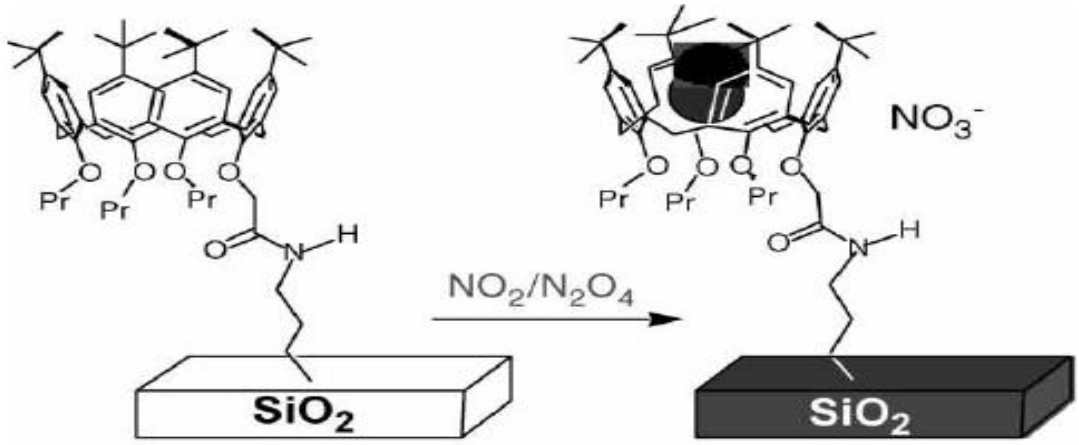
Şekil 3.2. NO^+'in kaliksaren tarafından tutulması.

Zyryanov ve ark. (2002), tetrakis-*O*-alkilli kaliks[4]arenlerin NO_2/N_2O_4 ile tersinir reaksiyona girdiklerini (Şekil 3.3) ve boşluklarında yüksek reaktif NO^+ iyonunu tuttuklarını göstermişlerdir. NO^+, N_2O_4'ten meydana geldiğini ve N_2O_4'ün aromatik bileşiklere maruz bırakıldığında $NO^+NO_3^-$'e ayrıştığını ortaya koymuşlardır.



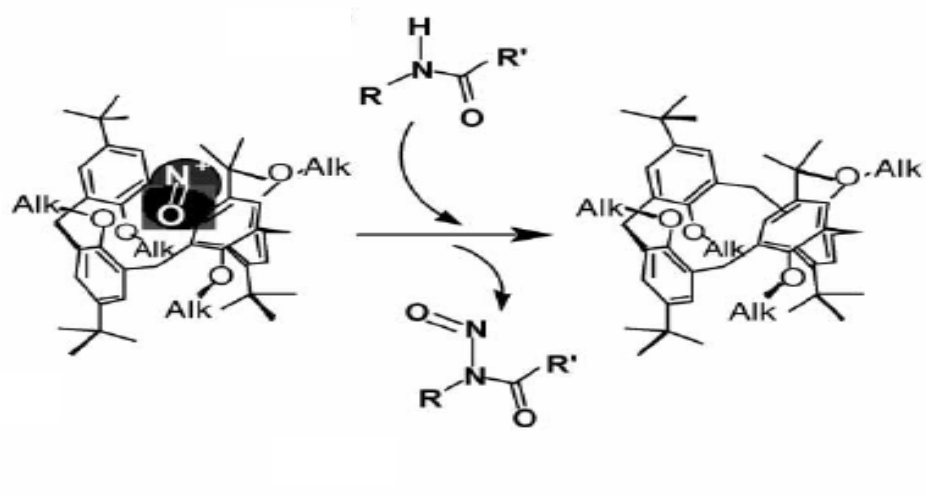
Şekil 3.3. NO_2 ve N_2O_4 gazlarının tutulmasında kullanılan kaliksaren türevleri.

Zyryanov ve ark. (2003), NO_X gazlarının algılanması ve tutulması konusundaki kaliksaren temelli materyallere ilişkin ilk çalışmalarda silika kullanmışlardır. Kullandıkları silika, aminopropil silikajel olup kaliksaren imobilizasyonu için kullanmışlardır. Hazırlamış oldukları malzemenin ise (Şekil 3.4) NO_X gazlarına karşı duyarlılığını incelemişlerdir.



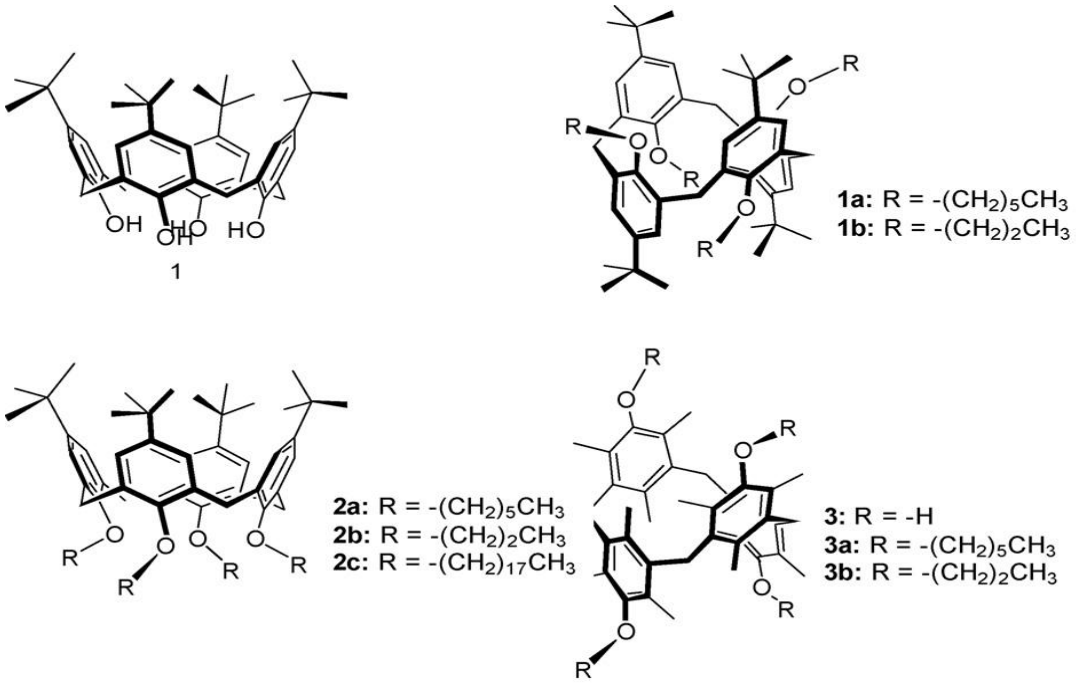
Şekil 3.4. Kaliksaren bazlı silikalı materyalin NO_X algılanmasında kullanımı.

Rudkevich ve ark. (2005), kaliks[4]aren molekülünün oldukça reaktif olan NO^+ iyonu boşluklarında uzun süre tutabildiklerini ve oluşan kaliks[4]aren-NO^+ kompleksinin bol miktarda alkol veya suyla bozunduklarından bahsetmişlerdir. Kloroform içinde bulunan R'C(O)NHR (ikincil amit) ile kaliks[4]aren-NO^+ kompleksinin eşdeğer etkileşimi sonucu N-nitrozamitin oluştuğunu göstermişlerdir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. Nitrozolamada kullanılan ikincil amitler.

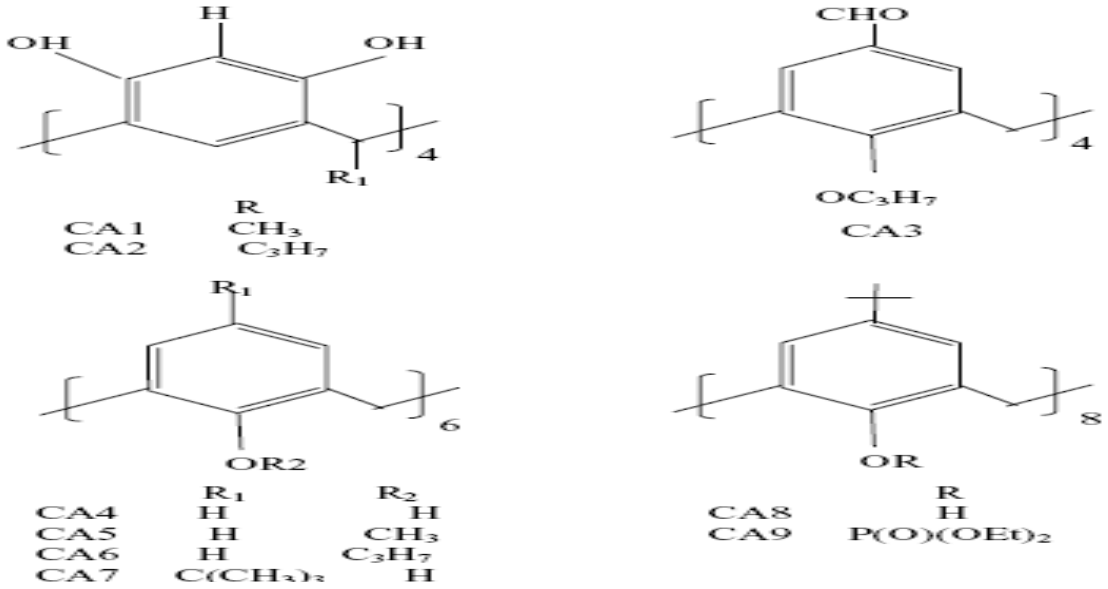
Ohira ve ark. (2009), NO_2 sensörleri olarak alkilli kaliksarenleri kullanmışlardır. Alkilli kaliksarenler ile NO_2'nin reaksiyonu sonucu oluşan kaliksaren-NO^+ kompleksinin koyu mor renk ortaya çıkardığından bahsetmişlerdir. Bu renkli kompleksi fiber optik bazlı kolorometrik NO_2 sensörünün geliştirilmesinde kullanmışlardır. Birçok alkilli kaliksaren türevini (Şekil 3.6) algılama materyali olarak kullanmışlar ve test etmişlerdir.



Şekil 3.6. NO_2 gazlarının algılanmasında kullanılan kaliksaren türevleri.

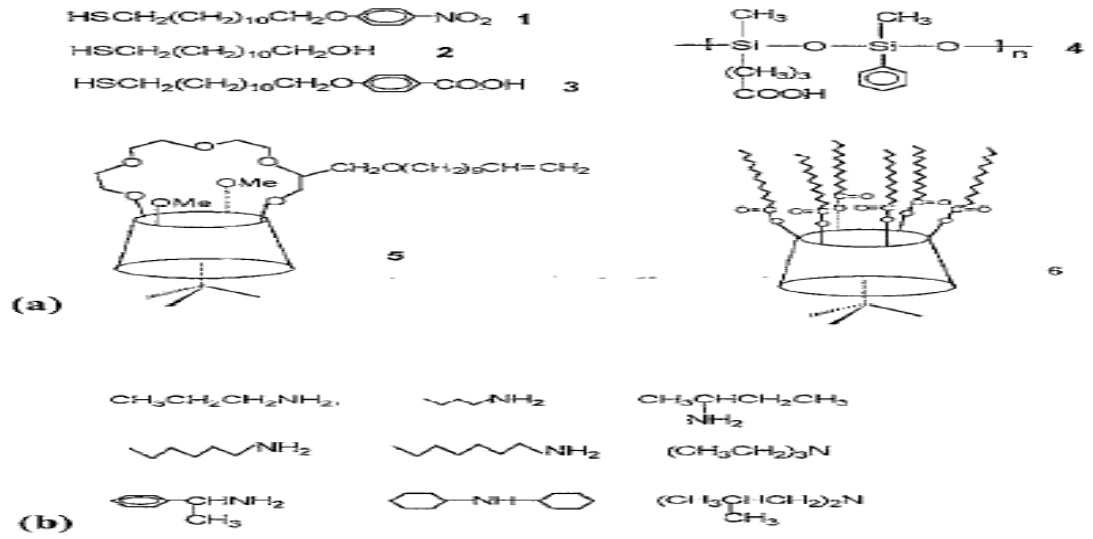
3.1.2. QCM gaz sensörleri

Koshets ve ark. (2005), QCM temelli gaz sensörleri için kaliksarenleri kullanmışlardır. Aril ve fonkiyonel grupları birbirinden farklı olması nedeniyle seçimliliği ve duyarlılığı farklı olan kaliksarenlerin (Şekil 3.7) bazı UOB'lere (aromatikler ve klorlu organikler, ketonlar ve alkoller) karşı olan algılama özelliklerini çalışmışlardır. Fosfor içerikli kaliksaren kaplı sensörlerin en fazla seçimliliğe sahip olduğunu göstermişlerdir. Sensörlerin algılama konusundaki eşik değerlerini bulmuşlardır.



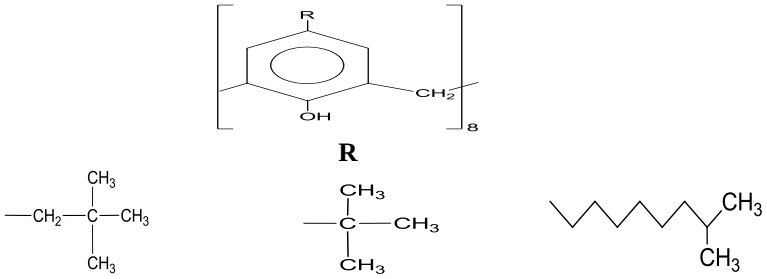
Şekil 3.7. Algılama materyali olarak kullanılan 9 adet kaliksarenin yapısı.

Zhou ve ark. (1997), sonlandırılmış fonksiyonel gruplu 3 adet farklı tek tabaka, bir tanesi asit grupları içeren polimerik yapı ve 2 tanesi kaliksaren molekülü içeren 6 çeşit maddeyi (Şekil 3.8) sıvı fazda organik aminlerin tanınmasında QCM kaplama malzemesi olarak kullanmışlardır. Analitler ve dolgu materyalleri arasındaki kompleksleşme etkileşimleri, asit baz etkileşimleri gibi etkileşmeler bu materyaller ile kaplı olan QCM'i sulu fazdaki organik aminlere karşı seçimli kıldığından bahsetmişlerdir. Algılama materyali olarak kullanılan supramoleküllerin içinde bulunan boşlukları sayesinde farklı şekilli analitlerin algılanmasını başardıklarını göstermişlerdir.



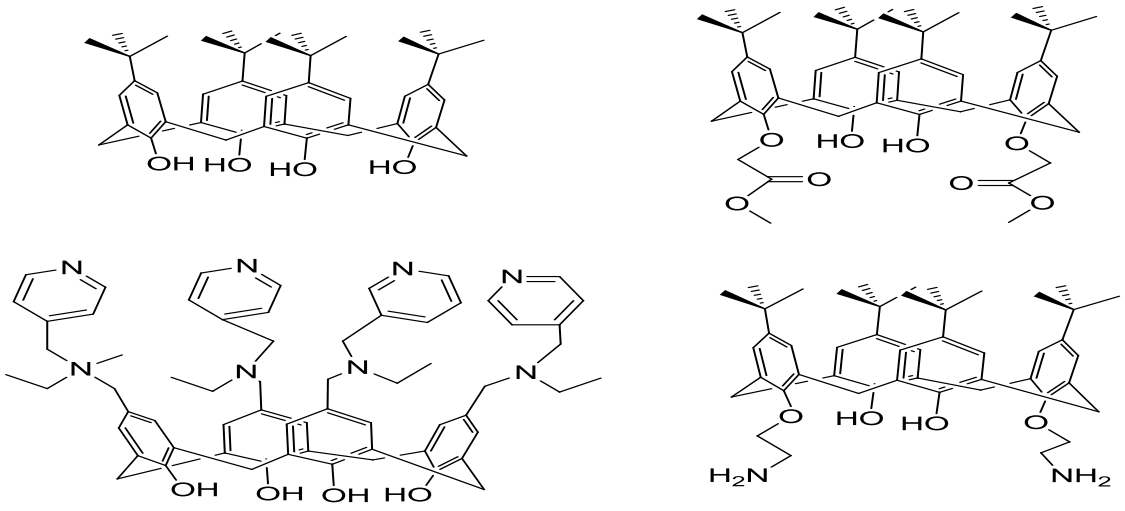
Şekil 3.8. (a) Sensör materyali olarak kullanılan malzemeler, (b) analit olarak kullanılan aminler.

Rösler ve ark. (1998), içme sularında bulunan organik kirleticilerin tanınması amacıyla QCM bazlı bir sensör sistemi kurmuşlardır. QCM yüzeyinde katı algılama malzemesi olarak makro halkalı kaliksarenler (Şekil 3.9) ve hidrofobik polimerleri test etmişler. Çalışma sıcaklığının altında camsı geçiş sıcaklığına sahip olan polimerlerin tersinir ve hızlı tepki gösterdiğini, mikro gözenekli kaliksaren yüzeylerin yüksek yayılım parametreleriyle analitlere karşı çok seçimli ve duyarlı olduklarını göstermişlerdir.



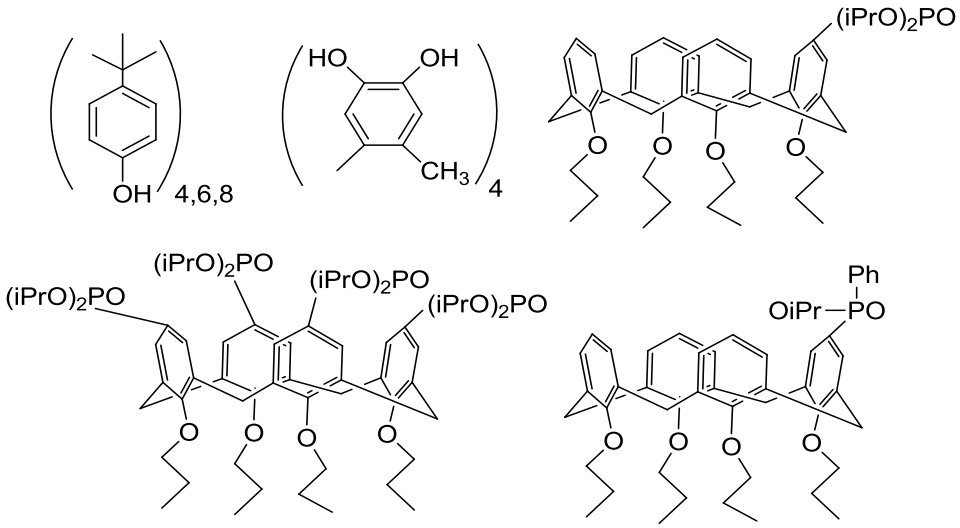
Şekil 3.9. QCM bazlı sensörlerde kullanılan kaliks[8]aren türevleri.

Mermer ve ark. (2012), gaz algılamada kaliksaren modifiyeli karbon nanotüplerin optimizasyonu ve karakterizasyonu üzerinde çalışmışlar. Kaliksaren modifiyeli karbon nanotüp sensörleri (Şekil 3.10), QCM üzerine drop casting metodunu kullanılarak hazırlamışlardır. Aktif gazlar olarak adsorpsiyon prosesinde CO, CO_2, O_2 ve kuru hava kullanırlarken, desorpsiyon prosesinde yüksek saflıkta azot gazı kullanmışlardır. Fonksiyonel olan kaliksaren modifiyeli karbon nanotüpün oda sıcaklığında CO_2 gazına karşı daha seçimli ve duyarlı olduğunu bulmuşlardır.



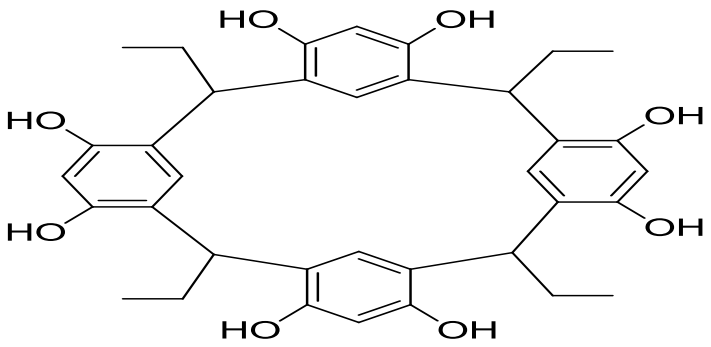
Şekil 3.10. Karbon nanotüp yapımında kullanılan kaliks[4]aren türevleri.

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 bir çok kaliksaren türevi (Şekil 3.11) duyarlı yüzey olarak kullanılmış ve ayrıca iyi bir film ortaya koymak amacıyla çeşitli kaplama tekniklerini kullanmışlardır.



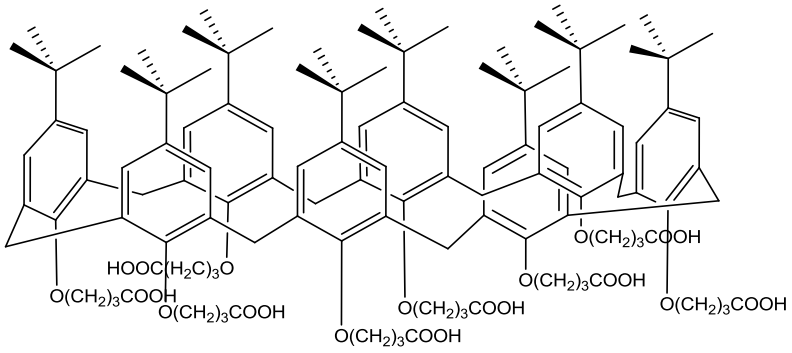
Şekil 3.11. Duyarlı yüzey olarak kullanılan kaliksarenlerin kimyasal yapısı.

Cao ve ark. (2007), kaliksaren türevli TSM akustik sensör temelli alkil keton moleküllerinin tanınması üzerine çalışmışlardır. 4 farklı kaliksaren türevi ile kaplı TSM akustik sensörler tarafından 20 organik buhar için frekans tepkilerini araştırmışlardır. Bunlar arasında Şekil 3.12'deki molekülün 2-bütanon ve aseton gibi alkil keton moleküllerinin tanınmasında adsorplayıcı materyal olarak en verimli olduğunu göstermişlerdir.



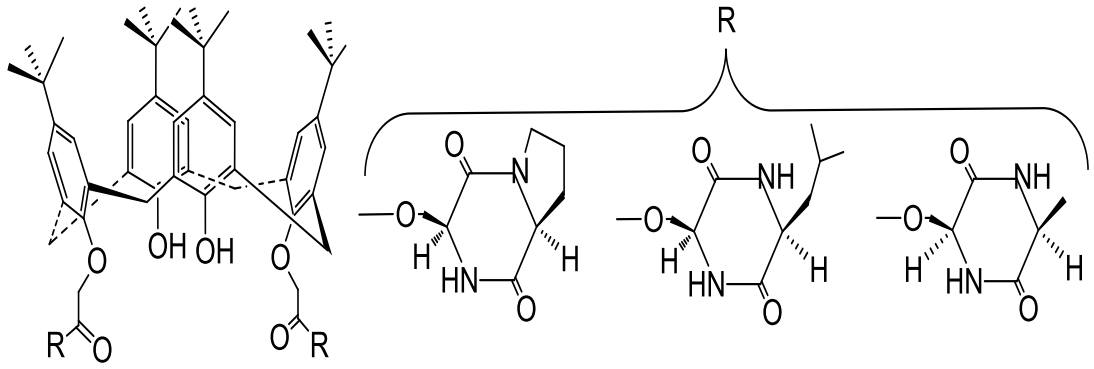
Şekil 3.12. 2,8,14,20-tetraetil-4,6,10,12,16,18,22,24-oktahidroksilkaliks[4]aren molekülü.

Çapan ve ark. (2010), kaliks[8]aren (Şekil 3.13) moleküllerinin LB (Langmuir-Blodgett) filmlerini hazırlayarak onların organik buhar algılama özelliklerini incelemişlerdir. LB filmleri farklı substratlarla kaplayarak ve herbirini UV, QCM, SPR (surface plasmon resonance) ve AFM (atomic force microscopy) ile karakterize etmişlerdir. Yüzey sayısı arttıkça, kuartz kristal üzerinde birikmiş olan kütlenin 693 ng'dan 204 ng'a düştüğünü göstermişler ve bu birikme kalitesindeki azalma sebebini kaplanan yüzeylerin yüzey morfolojisinden kaynaklanabileceği sonucuna varmışlardır.



Şekil 3.13. Kaliks[8]asidin kimyasal formülü.

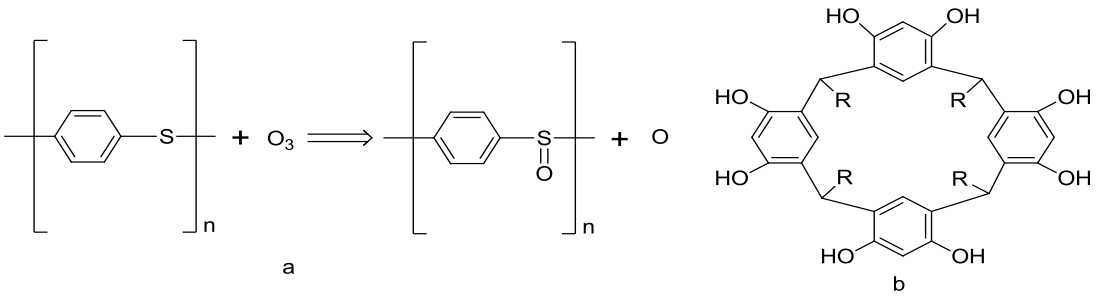
Guo ve ark. (2002), 3 farklı disiklodipeptitli kaliks[4]aren sentezlemişlerdir (Şekil 3.14). QCM sonuçlarına göre, bu oluşan host molekülün özellikle düşük analit konsantrasyonlarında (S)-metil laktatlara nazaran (R)-metil laktatlara karşı daha iyi tepki verdiklerini göstermişlerdir. Bu kaliksaren türevlerinin kiral gaz sensörü olarak kullanılabileceği sonucuna varmışlardır.



Şekil 3.14. Farklı siklodipeptitli kaliksarenler.

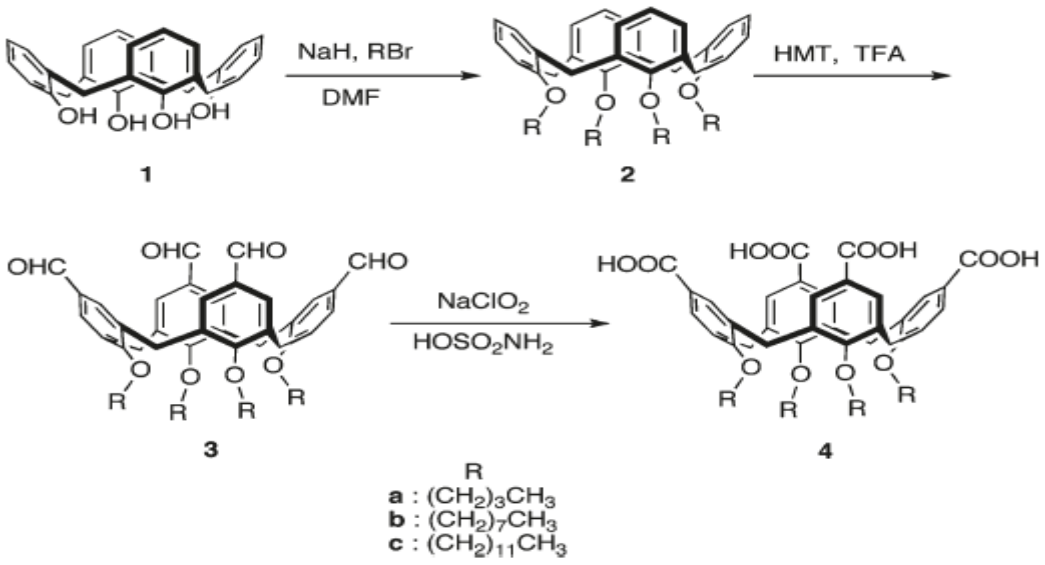
Nabok ve ark. (2002), polifenilsülfit/kaliks[4]resorsinaren (PPS/C-4-RA) (Şekil 3.15), farklı oranlarla karıştırılarak kuartz kristal üzerine kaplamışlar ve kaplanan

yüzeyin sayısı ile film kütlesi ve kalınlığının lineer olarak arttığını bulmuşlar. En büyük tepkiyi PPS/C-4-RA oranının 1/3 olarak kullanıldığında gözlemlemişlerdir. Ozona tabi tutuldukça tepki şiddetinin düştüğünü ortaya çıkarmışlardır.



Şekil 3.15. (a) PPS'nin kimyasal yapısı ve ozon ile yükseltgenmesi (b) amfifilik C-4-RA.

Nomura ve ark. (2010), alt kısmında karboksil grupları üst kısmında ise alkil grupları olan kaliks[4]aren türevlerini (Şekil 3.16) sentezlemişlerdir. Yüksek nem altında, kaliksaren türevleri içeren polistirenin kloroform çözeltisinin uçurulmasıyla, mikrometre ölçekli bal peteği benzeri filmler hazırlamışlar ve QCM'in kuartz kristaline kaplayarak, diklorobenzen gibi UOB'nin tanınmasında oldukça yüksek tepkiler verdiklerini ortaya çıkarmışlardır.



Şekil 3.16. Tetrakarboksilkaliksaren türevlerinin sentezi.

Bu çalışmada yukarıda bahsedilen literatürlerin ışığı altında özellikle çevre ve insan sağlığı açısından tehlikeli olan UOB'ye karşı bazı kaliksaren türevlerinin sensör özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

4. MATERYAL VE METOT

4.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneylerde kullanılan UOB kimyasal gruplarına göre aşağıdaki gibi sınıflandırılarak kullanılmıştır.

- ✓ **Aromatikler**
  - a. Ksilen [C_6H_4-$(CH_3)_2$]
  - b. Toluen [C_6H_5-CH_3]
- ✓ **Klorlu Organikler**
  - a. Kloroform [$CHCl_3$]
  - b. Diklorometan [CH_2Cl]
  - c. Karbontetraklorür [CCl_4]
- ✓ **Ketonlar**
  - a. Aseton [CH_3COCH_3]
- ✓ **Esterler**
  - a. Etilasetat [$CH_3COOC_2H_5$]
- ✓ **Eterler**
  - a. Dioksan [$C_4H_8O_2$]
- ✓ **Alkoller**
  - a. Etanol [C_2H_5OH]
  - b. Metanol [CH_3OH]
- ✓ **Amitler**
  - a. DMF [$(CH_3)_2NC(O)H$]
- ✓ **Nitriller**
  - a. Asetonitril [CH_3CN]
- ✓ **Alkanlar**
  - a. *n*-Hekzan [C_6H_{14}]

4.2. Deneylerde Kullanılan Cihazlar

QCM (model CHI400B Austin, USA) cihazı filmleri hazırlanan kaliks[4]aren moleküllerinin UOB'ye karşı vermiş olduğu tepkileri ölçmek için kullanılmıştır. 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) 2,947×10^{11} g/cm s^{2}dir.

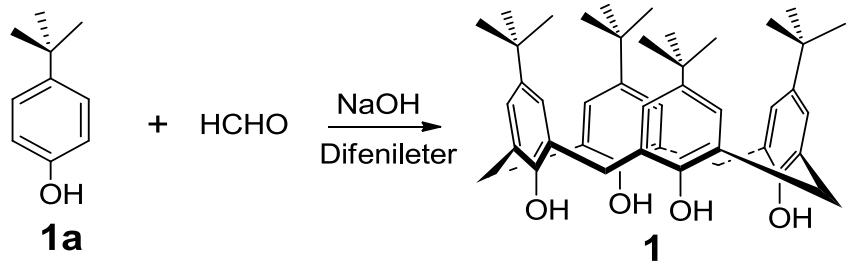
İnce tabaka kromatografisi, silika jel (SiO_2, Merck 60 F_{254}) ile kaplanmış alüminyum plakalar kullanılarak yapıldı. Deneylerde kullanılan maddeler analitik saflıkta olup, Merck ya da Aldrich firmasından alındı.

4.3. Kaliksaren Temelli Bileşiklerin Sentezi

Bu çalışmada bir kısmı literatürdeki metotlara, diğerleri ise yeni geliştirilen metotlara göre olmak üzere 11 bileşik sentezlendi ve bu bileşiklerin genel sentetik prosedürleri aşağıda verildi.

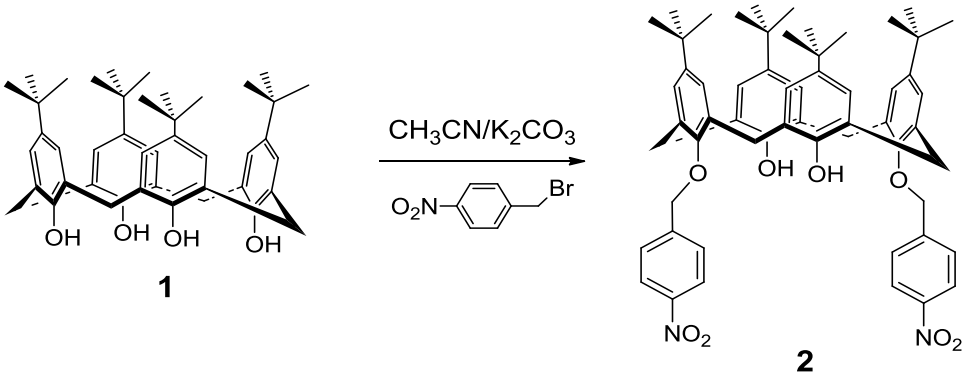
4.3.1. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,26,27,28-hidroksikaliks[4]aren (1)

1 L'lik çift boyunlu balon içerisine 50 g (0,333 mol) *p-ter*-bütil fenol (**1a**), 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 **1** elde edilir. E.n.: 344^{o}C (Lit., 344-346^{o}C) (Gutsche 1990).



4.3.2. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-bis(4-nitrobenziloksi)-26,28-dihidroksi kaliks [4]aren (2)

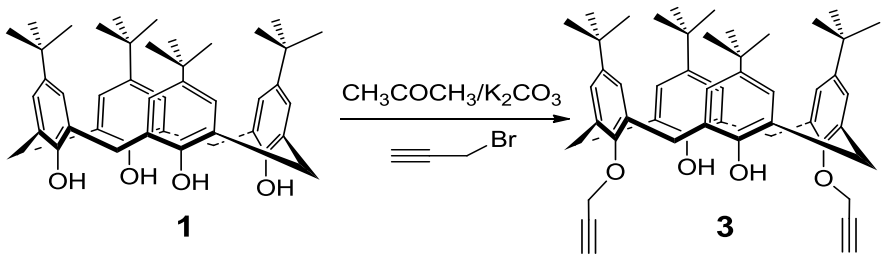
2,50 g (3,86 mmol) bileşik **1** 100 mL'lik asetonitrildeki çözeltisine 0,53 g K_2CO_3 (3,86 mmol) eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırılır. Sonra bu karışıma 1,676 g *p*-nitrobenzil bromür (7,71 mmol) ilave edilip 3 saat kaynatılır. Sentez tamamlandıktan sonra çözücü uzaklaştırılır. Elde edilen 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 bileşik **2**, %65 (7,85 g) verimle elde edilir. E.n.: >148^oC (bozunma) (Tabakci ve ark., 2004).



4.3.3. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-di-propargil-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (3)

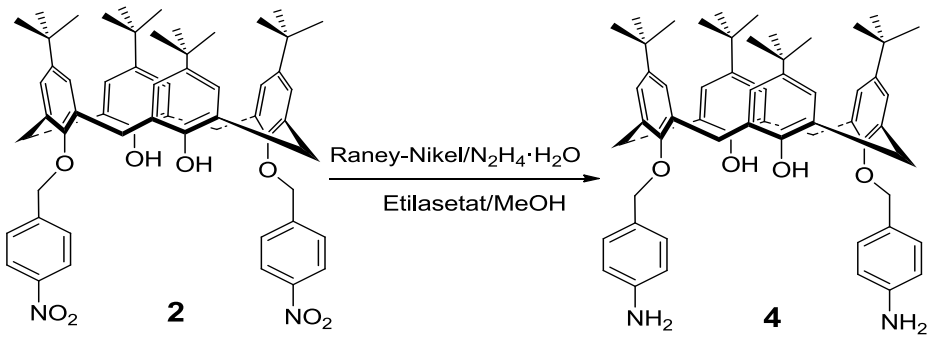
3,86 g (5,90 mmol) bileşik **1** 100 mL'lik aseton çözeltisine 1,97 g K_2CO_3 (14,3 mmol) eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırılır. Sonra bu karışıma 2,3 mL *p*-nitrobenzil bromür (20,3 mmol) ilave edilip 15 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı süzülür. Süzüntünün çözücüsü kuruluğa kadar uzaklaştırılır. Geriye kalan katı

madde $CHCl_3$ ile bir kaç defa yıkanır ve süzüntüye birkaç damla metanol ilave edilerek bileşik **3**, %80 (3,45 g) verimle elde edilir. E.n.: 215-216°C (Asfari ve ark., 2006).



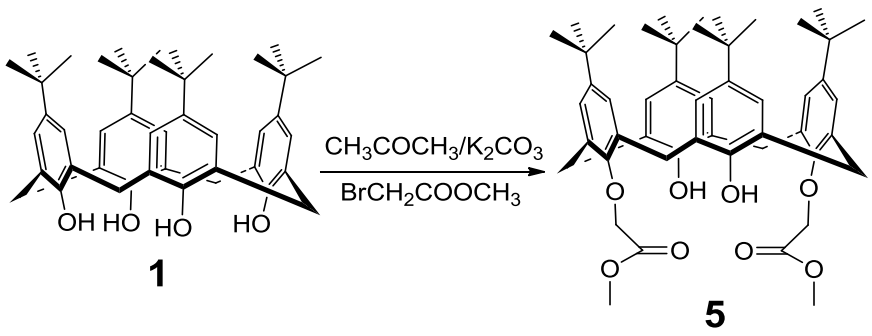
4.3.4. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25-(*p*-aminobenzoiloksi)-26,27,28-hidroksi kaliks[4]aren (4)

2,344 g (2,55 mmol) bileşik **2** ve Raney-nikelin (6,375 g) etil asetat-metanol çözücü karışımındaki (120:60 mL) çözeltisine $N_2H_4 \cdot H_2O$ (10 mL) ilave edilir. Reaksiyon karışımı, 1 saat oda sıcaklığında ve daha sonra da 5 saat geri soğutucu altında kaynatılarak karıştırılır. Daha sonra karışıma bir daha $N_2H_4 \cdot H_2O$ (20 mL) ilave edilerek 6 saat daha geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. Soğutulan karışım süzülür ve kalıntı, diklorometan ve asetonla yıkanır. Süzüntünün çözücüleri indirgenmiş basınçta uzaklaştırılarak konsantre edilir ve damla damla buzlu su içerisine karıştırılarak dökülür. Oluşan beyaz çökelekler süzülür, kurutulur ve metanol ile muamele edildikten sonra bileşik **4**, %91 (1,75 g) verimle elde edilir. E.n.: >135°C (bozunma) (Tabakci ve ark., 2004).



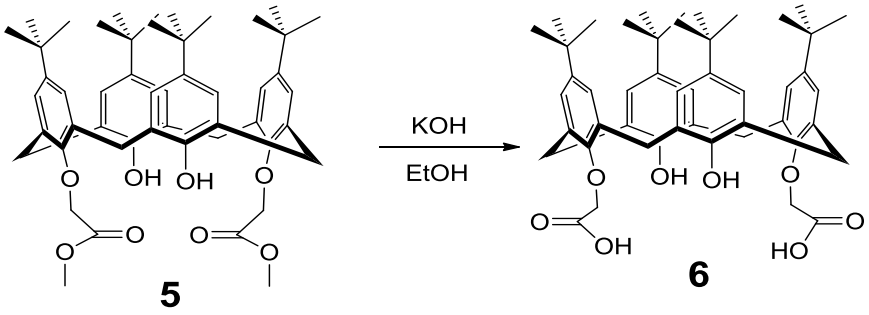
4.3.5. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi-26,28-dihidroksi kaliks[4]aren (5)

5 g (7,71 mmol) bileşik **1**, 2,1 g (15,21 mmol) potasyum karbonat ve 250 mL aseton 1 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra 1,4 mL (15,23 mmol) metil bromasetat ilave edilir. 24 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Reaksiyon karışımından çözücü evoparatörde kuruluğa kadar destile edilir, kalan kısım diklormetan ile çözülür ve seyreltik HCl (pH=2) ile asitlendirildikten sonra ekstrakte edilir. İki kez 50 mL su ile yıkandıktan sonra organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulur ve metanol:diklormetan ile kristallendirilerek bileşik **5** beyaz bir ürün olarak elde edilir. E.n.: 218^{o}C (Collins ve ark., 1991).



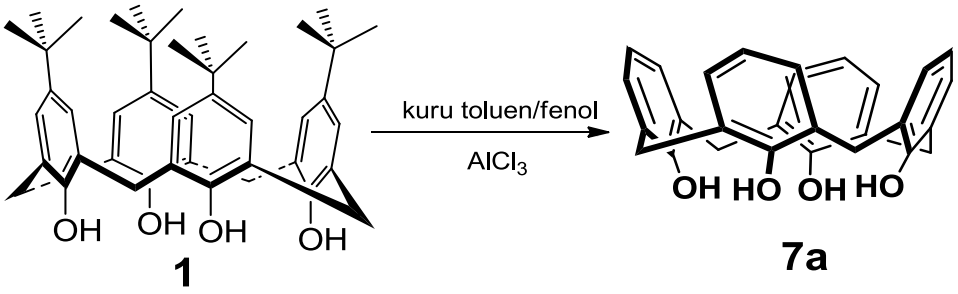
4.3.6. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-dikarboksimetoksi-26,28-dihidroksi kaliks-[4]aren (6)

100 mL' lik bir balonda bileşik **5** (2 g; 2,43 mmol) KOH' ın sulu çözeltisi ile etkileştirilerek 1:1 oranında etanol (60 mL) içerisinde 3 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Etanolun büyük bir kısmı indirgenmiş basınç altında alınır ve kalan kısım çöktürülür. Çökelek, distile su (3x100 mL) ile yıkanır ve süzülüp kurutulduktan sonra bileşik **6** (1,7 g; %92) elde edilir. E.n.: >220 ^{o}C (bozunma) (Lit. >220 ^{o}C) (Collins ve ark., 1991).



4.3.7. *p-ter*-Bütilkaliks[4]arenin (1) dealkilasyonu (7a)

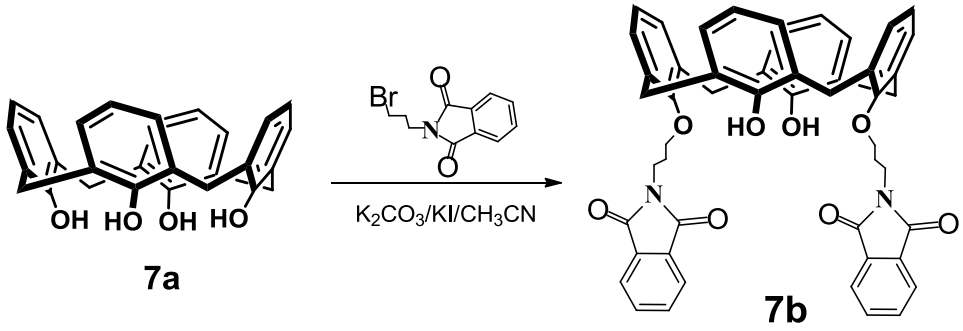
52,4 g (70,71 mmol) bileşik **1**, kuru toluende (675 mL) çözülür ve üzerine fenol (32 g; 340 mmol) ilave edilir. $AlCl_3$ (76 g; 570 mmol) 10 dakika ara ile üç kısımda ilave edilir. Son $AlCl_3$ ilavesinden sonra 4 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılır. Buz banyosu içerisindeki balona 0,2 M HCl ilave edilir. Organik ve sulu faz ayrılır ve nötralleştirilir. Organik faz $MgSO_4$ 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 bileşik **7a** elde edilir. E.n.: 313-315^oC (Lit., 315-318^oC). (Tabakcı, 2006) ^1H 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).



4.3.8. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis[(3-ftalimidopropil)oksi]kaliks[4]aren (7b)

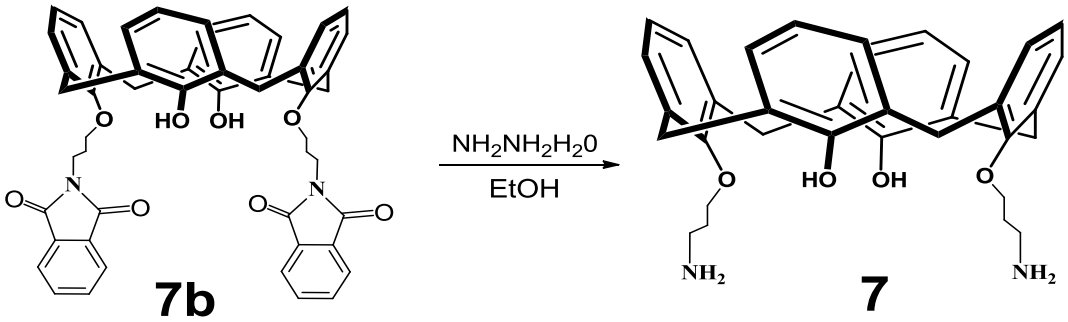
1 g (2,35 mmol) bileşik **7a**, 1,32 g (4,94 mmol) N-(3-bromopropil)ftalimit, 0,39 g (2,82 mmol) K_2CO_3 ve katalitik miktarında KI 30 mL kuru CH_3CN içerisinde 60 saat karıştırılır. Reaksiyon ortamının çözücüsü indirgenmiş basınçta uzaklaştırılır. Geriye kalan katı 100 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözülerek, 1M'lık NH_4Cl (2x25 mL) ile yıkanır.

Organik faz ayrılarak, $MgSO_4$ ile kurutularak çözücüsünün uçması için kurumaya bırakılır. Geriye kalan katı CH_3CN ile muamele edilerek beyaz renkli kristaller halinde **7b** %80 verimle elde edilir. E.n.: 302-304 ^oC. (Chrisstoffels ve ark., 1999)



4.3.9. 25,27-Dihidroksi-26,28-bis(3-aminopropiloksi)kaliks[4]aren (7)

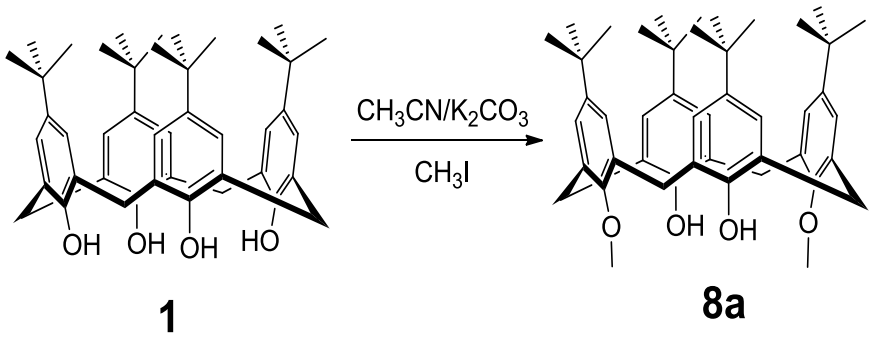
100 mL' lik bir balonda bileşik **7b** (0,2 g; 0,23 mmol) ve 0,22 g (4,5 mmol) $NH_2NH_2H_2O$ 30 mL etanol içinde 110-120^{o}C'da 8 saat karıştırılır. Deney sonlandırıldıktan sonra çözücü indirgenmiş basınçta uzaklaştırılır. Geri kalan katı 30 mL CH_2Cl_2 içerinde çözülür. Çözünen çözelti NH_4OH (pH≈9) çözeltisi ile yıkanır (3x15 mL). Organik faz ayrılarak $MgSO_4$ ile kurutulur. Kurutulan organik fazın çözücüsü uzaklaştırılarak %96 verim ile bileşik **7** elde edilir. E.n.: 195-198^{o}C (Chrisstoffels ve ark., 1999).



4.3.10. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-26,28-dimetoksikaliks[4]aren-25,27-diol (8a)

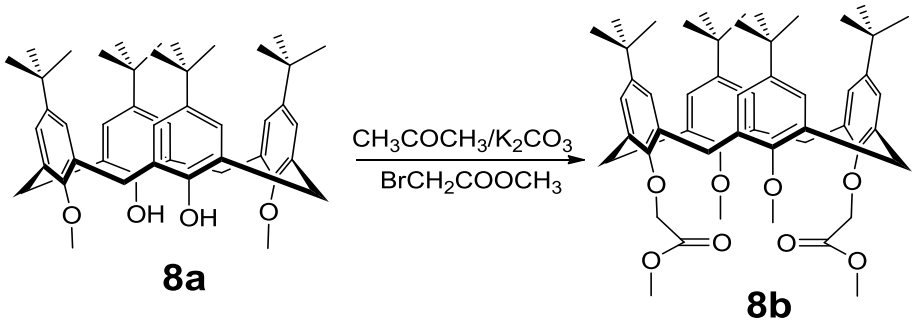
5 g (7,71 mmol) **1** nolu bileşik, 220 mL asetonitril içerisinde oda sıcaklığında çözülür. Karışıma 4,2 g (30 mmol) K_2CO_3 ilave edildikten sonra 30 dk geri soğutucu altında refluks edilir. Soğutulan karışıma 1 mL (15,7 mmol) CH_3I ilave edilir. Karışım

72 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Daha sonra K_2CO_3 süzülerek alınır. Kalan çözücü vakum altında uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün diklorometan : metanol karışımından kristallendirilir. Son olarak ürün (**8a**) vakum altında kurutulur. Ürün: 3,10 g (%59). Erime noktası: 250^oC (Tabakci ve ark., 2012). ^1H NMR ($CDCl_3$): 0,99 (s, 18H, Bu^t); 1,35 (s, 18H, Bu^t); 3,35 (d, *J*= 13,1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 4,01 (s, 6H, OCH_3); 4,35 (d, *J*= 13,1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 6,82 (s, 4H, ArH); 7,11 (s, 4H, ArH); 7,65 (s, 2H, OH). $C_{46}H_{60}O_4$ için hesaplanan (%): C, 81,61; H, 8,93. Bulunan (%): C, 81,12; H, 8,21.



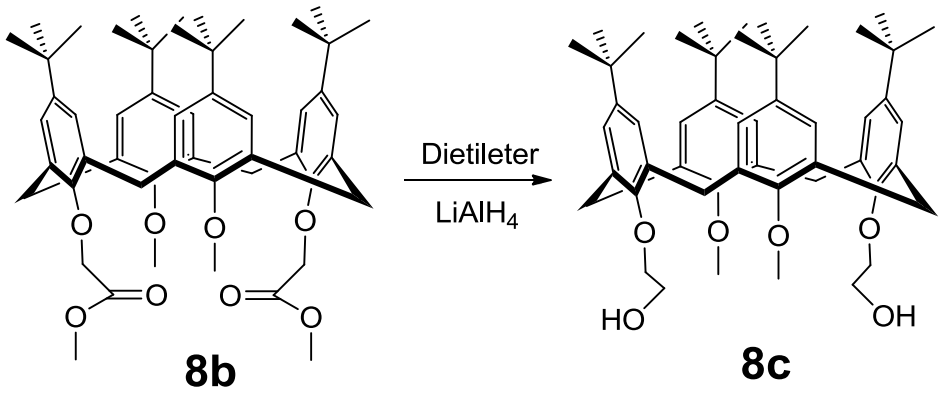
4.3.11. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-dimetoksikarbonilmetoksi-26,28-dimetoksikaliks[4]aren (8b)

3 g (4,32 mmol) **8a** nolu bileşik 1,79 g (12,96 mmol) K_2CO_3 ve 60 mL kuru aseton, 1 saat azot atmosferinde oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra reaksiyon karışımına 1,23 mL (12,96 mmol) metil bromoasetat ilave edilir ve geri soğutucu altında 24 saat kaynatılır. Reaksiyon karışımından çözücü kuruluğa kadar destile edilir. Kalan kısım diklorometan ile çözülür, seyreltik HCl ile asitlendirildikten sonra (pH: 2) ekstrakte edilir ve iki kez 50 mL su ile yıkanır. Organik faz sodyum sülfat üzerinden kurutulur ve ürün (**8b**) diklorometandan kristallendirilerek beyaz kristaller halinde elde edilir. Ürün: 2,75 g (%78). E.n.: 169^oC (Lit.: 170-172^oC) (Kerdpaiboon, 2005). IR: 1762 cm^{-1}(C=O). ^1H NMR ($CDCl_3$): 0,96 (s, 18H, Bu^t); 1,31 (s, 18H, Bu^t); 3,35 (d, *J*= 12,9 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 3,77 (brs, 6H, OCH_3); 3,96 (brs, 6H, $COOCH_3$); 4,30 (d, *J*= 13,0 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 5,06 (brs, 4H, $ArOCH_2$); 6,80 (s, 4H, ArH); 7,08 (s, 4H, ArH). $C_{52}H_{68}O_8$ için hesaplanan (%): C, 76,06; H, 8,35. Bulunan (%): C, 76,14; H, 8,18.



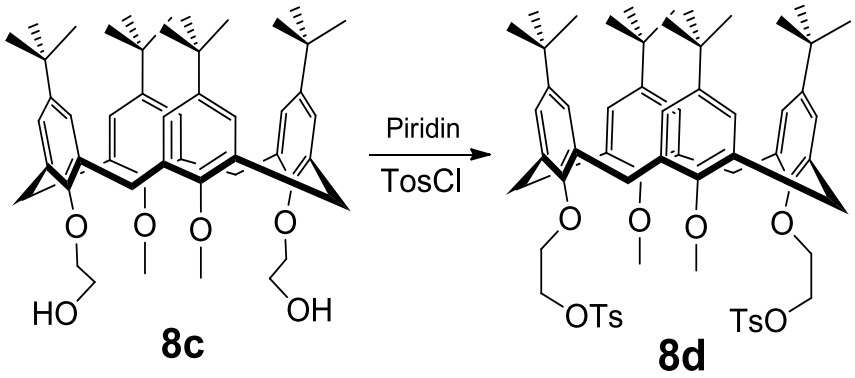
4.3.12. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-dihidroksietoksi-26,28-dimetoksikaliks[4]-aren (8c)

2 g (2,44 mmol) **8b** nolu bileşik 50 mL dietil eterde çözülerek üzerine 0,46 g (12,18 mmol) $LiAlH_4$ 5 dk. ara ile kısım kısım ilave edilir. Daha sonra karışım 16 saat geri soğutucu altında kaynatılır. Refluks işleminden sonra fazla $LiAlH_4$ gidermek için karışıma soğuk 2 M HCl (5 mL) ilave edilir. Organik faz ayrılarak, önce HCl (2x20 mL) ile daha sonra tuzlu su ile yıkanır. Organik faz sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücünün uzaklaştırılmasıyla 1,47 g (%79) ürün (**8c**) elde edilir. E.n.: 133^oC (Lit.: 135^oC) (Kerdpaiboon, 2005). IR (KBr): 3420 cm^{-1} (OH). ^1H NMR ($CDCl_3$): 0,90 (s, 18H, Bu^t); 1,30 (s, 18H, Bu^t); 3,33 (d, *J*= 13,1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 3,73 (m, 6H, OCH_3); 3,94 (brs, 8H, OCH_2CH_2O); 4,28 (d, *J*= 13,1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 5,17 (brs, 2H, OH); 6,78 (s, 4H, ArH); 7,07 (s, 4H, ArH). $C_{50}H_{68}O_6$ için hesaplanan (%): C, 78,49; H, 8,96. Bulunan (%): C, 78,41; H, 8,88.



4.3.13. 5,11,17,23 -*ter*-Bütil-25,27-di-*p*-tosiletoksi-26,28-dimetoksikaliks[4]aren (8d)

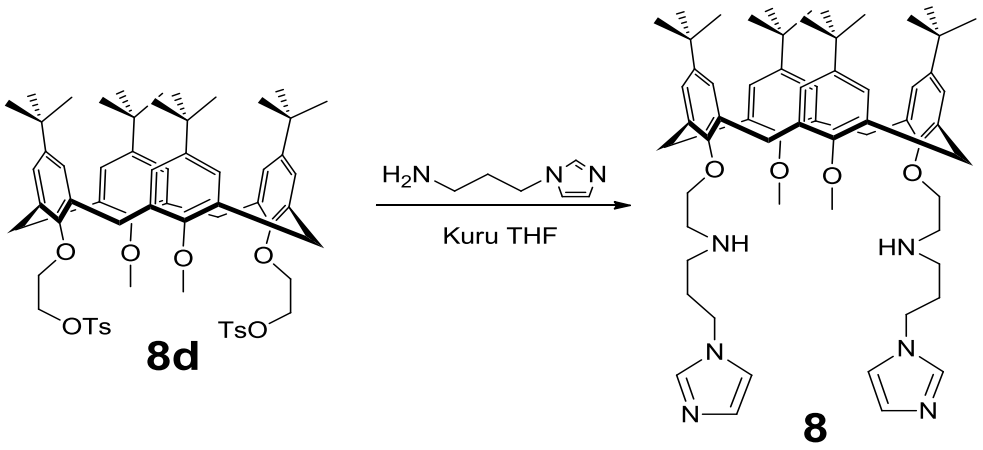
1 g (1,31 mmol) **8c** nolu bileşik, 25 mL piridinde çözülür ve -4°C da 1,5 g (7,86 mmol) *p*-toluensülfonil klorür ile muamele edilerek homojen bir çözelti elde edilinceye kadar karıştırılır. Daha sonra bu çözelti 5 gün -4°C da tutulur. Bu işlemden sonra çözeltiye beyaz çökelek oluşuncaya kadar 2 M HCI ilave edilir. Çökelek süzülür ve diklorometan ile çözülür. Diklorometan çözeltisi önce (2x10 mL) HCI çözeltisiyle, daha sonrada (2x10 mL) tuzlu ile muamele edilir. Organik faz ayrılarak sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücünün uçurulmasıyla ürün **8d** %83 verimle elde edilir. E.n.: 123^{o}C (Tabakci ve ark., 2012). IR (KBr): 920 cm^{-1} (S=O), 1176 ve 1189 cm^{-1} (S-O). ^{1}H NMR ($CDCl_3$): 0,92 (s, 18H, Bu^{t}); 1,29 (s, 18H, Bu^{t}); 2,44 (brs, 6H, $ArCH_3$); 3,32 (d, *J*= 13,1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 3,60-3,90 (m, 6H, OCH_3); 3,94 (brs, 8H, OCH_2CH_2O); 4,27 (d, *J*= 13,1 Hz, 4H, $ArCH_2Ar$); 6,76 (s, 4H, ArH); 7,06 (s, 4H, ArH); 7,15-7,45 (m, 8H, ArH_{tosil}). $C_{64}H_{80}O_{10}S_2$ için hesaplanan (%): C, 71,61; H, 7,51. Bulunan (%): C, 71,53; H, 7,45.



4.3.14. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-di-[1-(3-aminopropiletoksi)imidazolil]-26,28-dimetoksikaliks[4]aren (8)

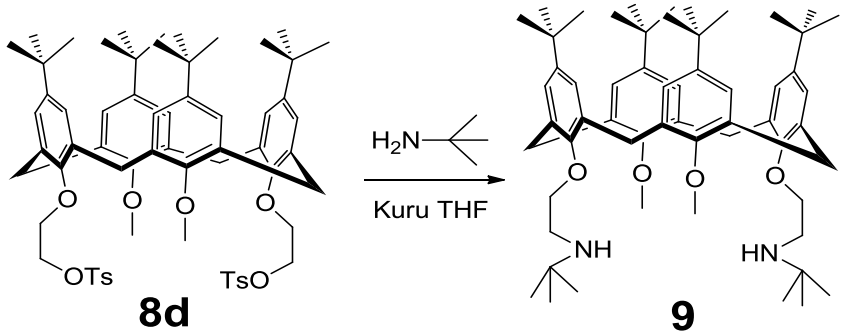
100 mL' lik bir balonda 1 mmol bileşik **8d** ile 1-(3-aminopropil)imidazol (2,05 mmol) 20 mL kuru THF içerisinde çözülür. Karışım oda sıcaklığında 5 saat karıştırılır. Karışıma 10 mL distile su ilave edilir. Daha sonra karışım CH_2Cl_2 ile ekstraksiyon yapılır ve bu arada 2 kez 50 mL distile su ile yıkanır. Önce 2x50 mL kadar sodyum sülfatın sulu çözeltisi ile daha sonra kuru sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücü vakum

altında uzaklaştırılarak CH_2Cl_2 ile kristallendirilerek beyaz kristal olarak %68 verimle bileşik **8** elde edilir. E.n: 158 ^oC (Tabakci ve ark., 2012).



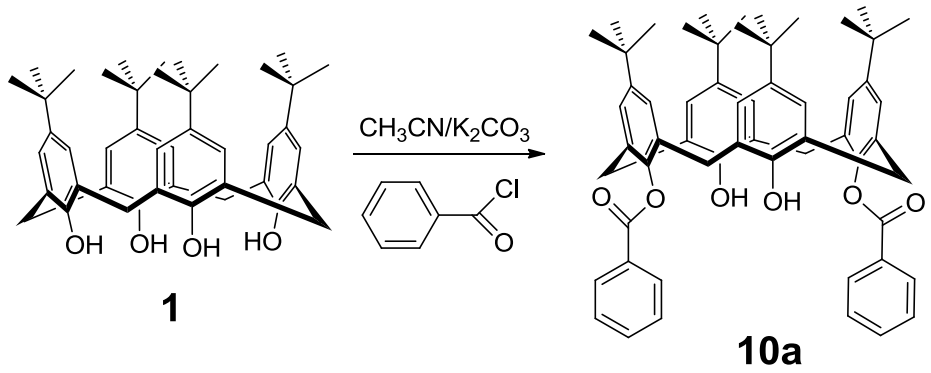
4.3.15. 5,11,17,23-tetra-*ter*-Bütil-25,27-di-(*ter*-bütilaminoetoksi)-26,28-dimetoksi kaliks[4]aren (9)

100 mL' lik bir balonda 1 mmol bileşik **8d** ile *ter*-bütilamin (4,1 mmol) 20 mL kuru THF içerisinde çözülür. Karışım oda sıcaklığında 5 saat karıştırılır. Karışıma 10 mL distile su ilave edilir. Daha sonra karışım CH_2Cl_2 ile ekstraksiyon yapılır ve bu arada 2 kez 50 mL distile su ile yıkanır. Önce 2x50 mL kadar sodyum sülfatın sulu çözeltisi ile daha sonra kuru sodyum sülfat ile kurutulur. Çözücü vakum altında uzaklaştırılarak CH_2Cl_2 ile kristallendirilerek beyaz kristal olarak %52 verimle bileşik **9** elde edilir. E.n: 142^oC (Tabakci ve ark., 2012).



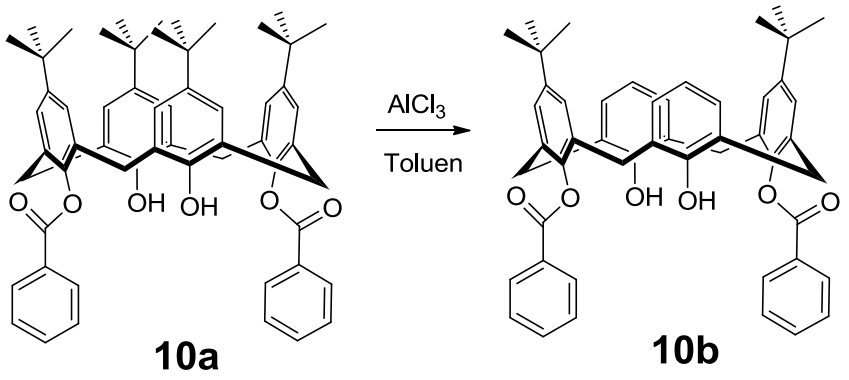
4.3.16. 5,11,17,23-*ter*-Bütil-25,27-bis(benzoiloksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (10a)

5 g (7,7 mmol) bileşik **1** ve 2,33 g (17 mmol) K_2CO_3 250 mL CH_3CN içerisinde 80^oC'da 30 dakika karıştırılır. Reaksiyon karışımına, 1,8 mL (15,4 mmol) benzoil klorür ilave edilerek 4 saat kaynatılmaya devam edilir. Reaksiyon bittikten sonra, çözücü uzaklaştırılır ve organik katı 100 mL CH_2Cl_2 içerisinde çözülür. Çözelti ortamı su ile (3x50mL) yıkanır ve sodyum sülfat ile kurutularak 40 mL'ye kadar döner buharlaştırıcıda konsantre edilir. Geri kalan çözeltiye 300 mL EtOH ilave edilir ve oluşan çözelti vakum altında kurutularak **10a** %91 verimle elde edilir. E.n.: 320-330^oC (Dalbavie ve ark. 2000).



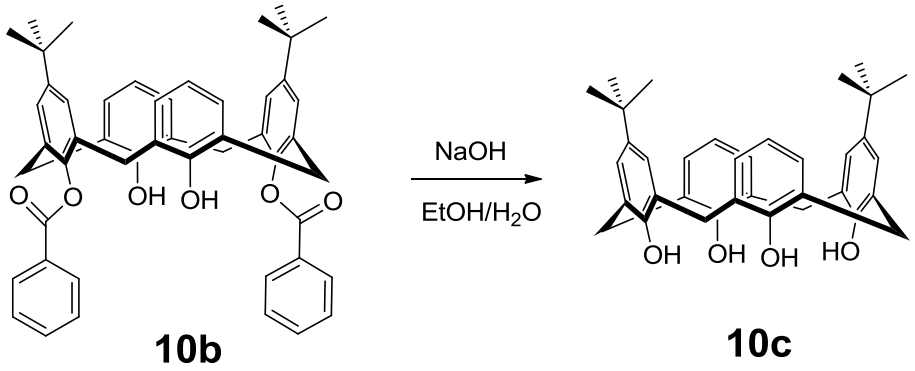
4.3.17. 5,17-Di-*ter*-Bütil-11,23-di-*H*-25,27-bis(benzoiloksi)-26,28-dihidroksikaliks-[4]aren (10b)

6 g (7 mmol) bileşik **10a** ve 4,7 g (35 mmol) $AlCl_3$, 300 mL toluen içerisinde kırmızı renk devam edene kadar ısıtılır ve sonra oda sıcaklığında 2 saat karıştırılır. 100 mL H_2O ilave edilerek oluşan emülsiyon karışım 30 dakika karıştırılır. Toluen fazı su ile (3x100 mL) yıkanır ve CH_2Cl_2 ile ekstrakte edilir. Organik faz kurutulur. Oluşan sarı madde CH_2Cl_2 (50 mL), MeOH (250 mL) karışımında çözülür. Vakum altında konsantre edilerek beyaz çökelek olarak %80 verimle **10b** elde edilir. E.n.: 320^oC (Dalbavie ve ark. 2000).



4.3.18. 5,17-Di-*ter*-Bütil-11,23-di-*H*-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (10c)

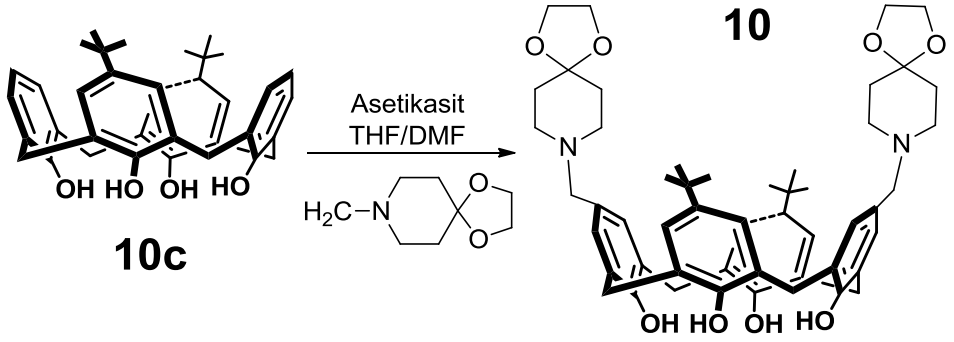
4,2 g (5,6 mmol) bileşik **10b** ve 8 g (200 mmol) NaOH, 120 mL etanol ve 40 mL su içerisinde 12 saat kaynatılır. Reaksiyon soğuduktan sonra, çözelti pH'ı 5-6 olacak şekilde HCl ile asitlendirilir ve beyaz çökelekler oluşur. Oluşan çökelek CH_2Cl_2 içerisinde çözülür. Çözeltiye MeOH ilavesi ile %99 verimle **10c** çöktürülerek elde edilir. E.n.: 300^oC (Dalbavie ve ark. 2000).



4.3.19. 5,17-Di-*ter*-Bütil-11,23-bis[(1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dekanil)metil]-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (10)

100 mL' lik bir balona, 70 mL THF/DMF (5:2) karışımı içinde bulunan 1,5 g bileşik (**10c**) (4,6 mmol) alınır. Daha sonra balona 2,66 mL asetik asit, 1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dekan ve 0,31mL %37'lik sulu formaldehit ilave edilir. Reaksiyon ortamı 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Reaksiyon ortamının çözücüsü vakum ortamında uzaklaştırılarak 75 mL distile su içerisinde çözülür. Sulu çözelti, 50 mL dietil eter ile 2 kez ekstrakte edilir. %10'luk sulu K_2CO_3 ile organik faz nötralleştirilir. Vakum

filtrasyonu ile çöktürme gerçekleştirilir. Vakum altında ürün kurutulur ve kloroform/metanol ile kristallendirilerek %51 verimle bileşik **10** elde edilir. E.n.: 209^{o}C (Sap ve ark., 2012).



4.3.20. *p-ter*-Bütilfenil *p*-nitrobenzil eter (11)

1 g (6,66 mmol) *p-ter*-Bütilfenol (**1a**) 100 mL'lik asetonitrildeki çözeltisine 0,92 g K_2CO_3 (6,66 mmol) eklenerek oda sıcaklığında yarım saat karıştırılır. Sonra bu karışıma 1,44 g *p*-nitrobenzil bromür (6,66 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 ve asitliği gidene kadar saf su ile yıkanır. Asitliği giden çökelekler sıcak metanol ile yıkanır, kurutulur ve bileşik **11** %60 verimle elde edilir.

4.4. Gaz Algılama Çalışmaları

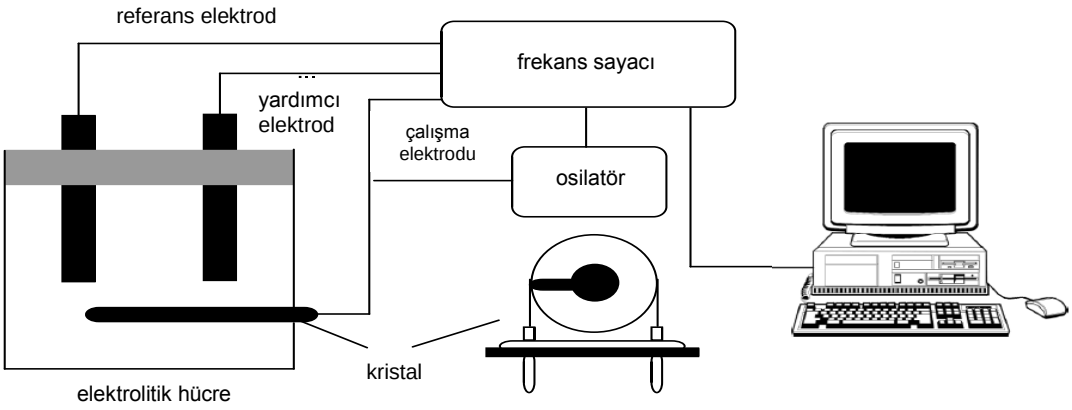
Kaliks[4]aren temelli bileşikler kullanılarak yapılan gaz algılama çalışmalarında QCM sistemi kullanılmıştır.

4.4.1. Drop casting (damlatarak kaplama) metodu

QCM kullanılmaya başlanılmadan önce; QCM'nin altın kaplı kristali (Şekil 4.1) etanol ve aseton ile temizlenerek yüksek saflıktaki aseton gazı ile kurutuldu ve ölçüm için elektrolitik hücreye (Şekil 4.1) 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 drop casting (damlatılarak kaplama) ile QCM'nin kristali üzerine kaplandı. Kloroformun

tamamen buharlaşması için QCM'nin kristali 60^{o}C'da etüvde yarım saat bekletildi. Bu yöntem her bir kaliks[4]aren molekülü için ayrı ayrı yapıldı.



Şekil 4.1. Tipik QCM cihazının şematik gösterimi.

Farklı yapıdaki kaliks[4]aren moleküllerinin, kaliks[4]arenin temel bileşeni olan *p-ter*-bütilfenolun ve *p-ter*-bütilfenil-*p*-nitrobenzileter bileşiğinin UOB'ye karşı algılama davranışları aşağıdaki gibi incelendi.

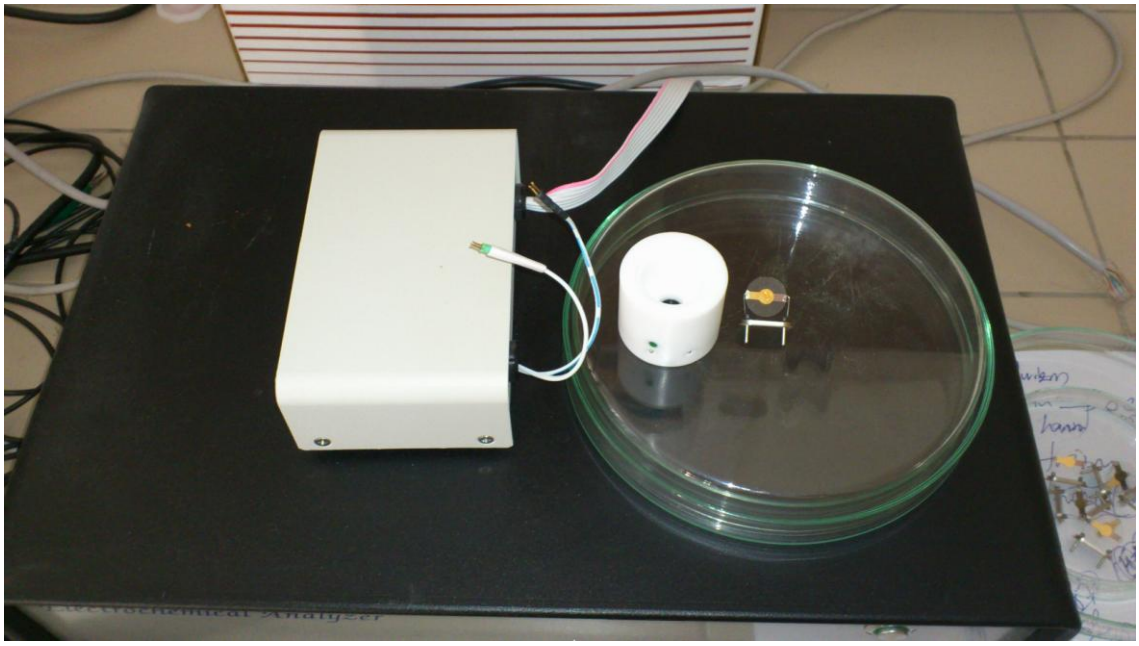
4.4.2. UOB'ye karşı algılama deneyleri

Deneyde kullanılan QCM cihazının yapısı Şekil 4.2'de görülmektedir. Yukarıda da bahsedildiği gibi ölçümler öncesinde QCM'nin altın kaplı elektroduna drop casting metodu uygulanarak kristaller hazırlanır.

QCM cihazı açıldıktan sonra bilgisayara QCM bağlandı ve program çalıştırıldı. Kaplanmış halde bulunan kristal Şekil 4.3'teki elektrolitik hücreye yerleştirildi. Elektrolitik hücre ile elektrotların bağlantısı sağlanarak ölçüm için cihaz hazır hale getirilmiş oldu. Ölçüm boyunca, elektrolitik hücre 150 s oda koşullarına maruz bırakıldı ve 150 s'den sonra 300 s'ye ye kadar UOB'ye maruz bırakıldı. Bu ölçümlere bahsedilen zaman aralıkları içinde 750 s'ye ye kadar sırasıyla devam edildi.



Şekil 4.2. Deneylerde kullanılan QCM sistemi.



Şekil 4.3. Deneylerde kullanılan elektrolitik hücre ve QCM kristali.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

5.1. Farklı Yapıdaki Kaliks[4]aren Bileşiklerinin Sentezi

Kaliksarenlerin, değişik moleküllerle kompleks yapabilme kabiliyetine sahip hidrofobik bir boşluk oluşacak şekilde metilen köprüleriyle fenolik birimlerin birbirine bağlanmasıyla meydana gelen makrosiklik bileşikler olması nedeniyle sensör uygulamalarında algılayıcı malzeme olarak kulanımlarıyla ilgili bazı çalışmalar yapılmıştır. Yapılan bu çalışmalarda, bazı kaliksaren türevleri ile yüzeyi kaplanmış QCM kuartz kristali, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan UOB'ye maruz bırakıldığında hızlı sensör cevapları elde edilmiş, hızlı sensör cevaplarınında yüzeydeki algılayıcı film ile UOB çözelti molekülleri arasındaki adsorpsiyondan kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Kaliksaren moleküllerinde adsorplama özelliğinin, lower ve upper bölgelerinde bulunan farklı fonksiyonel gruplar ile değiştirilebileceği rapor edilmiştir (Koshets 2005). Bu çalışmada ise farklı fonksiyonel gruplara sahip olan kaliks[4]aren bileşikleri, literatürden bilinen metotlara göre sentezlenmiş ve bazı spektroskopik yöntemlerle yapıları doğrulanmıştır. Daha sonra elde edilen bu bileşiklerin UOB'ye karşı algılama özellikleri incelenmiştir.

5.2. Gaz Algılama Çalışmaları

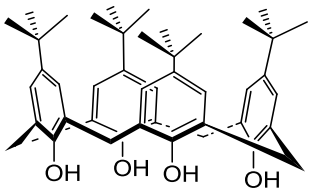
QCM ölçüm tekniği, maddelerin farklı UOB'ye karşı duyarlılığının belirlenmesinde kullanılan tekniklerdendir. QCM, farklı fonksiyonel grupları olan maddelerin adsorpsiyonun ve UOB ile bu maddelerin etkileşimlerinin araştırılmasında da kullanılmakta olan iyi bir adsorpsiyon tekniğidir. Çok sayıda sensör özelliğine sahip malzemenin gaz ortamındaki moleküllerle etkileşiminde verdiği tepki adsorpsiyondan kaynaklanmakta ve sonuçlar çesitli 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 moleküllerarası veya molekül içi iyon-proton değişiminden kaynaklanmaktadır.

Bu çalışmada farklı kaliks[4]aren molekülleri ile oluşturulan filmlerin UOB'ye karşı algılama özellikleri incelenmiş ve elde edilen ölçüm sonuçları aşağıda verilmiştir. Yapılan testlerde UOB'ye karşı QCM sensörünün rezonans frekansındaki değişimin oluşturulan herbir film için farklı olduğu görülmüştür. Oluşturulan kaliks[4]aren filmlerinin, UOB'ye maruz bırakıldığında frekans değerinin hızlı bir şekilde yükseldiği ve çevreye maruz bırakıldığında ise frekans değerinin başlangıç değerine geri döndüğü gözlenmiştir.

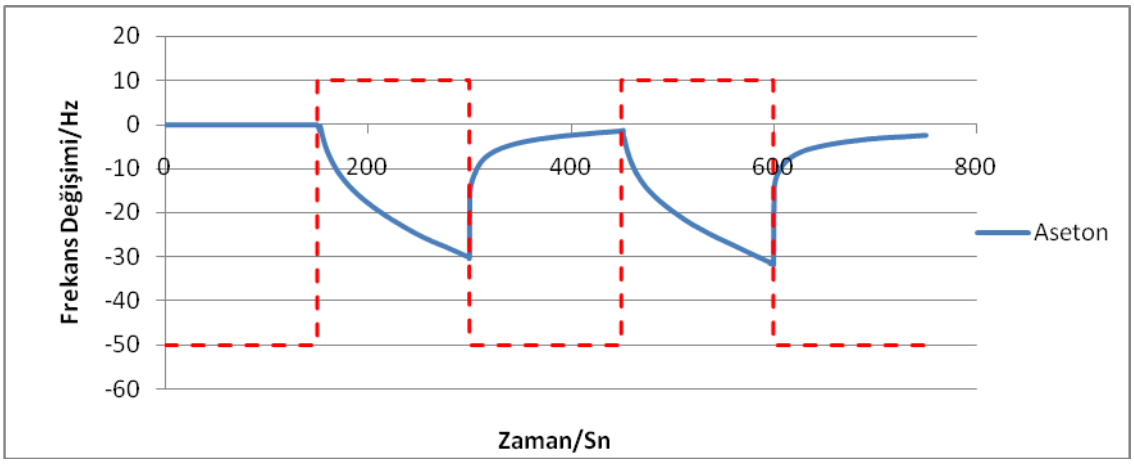
Molekül türüne göre frekans cevapları değerlendirildiğinde aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmıştır.

- **Kaliks[4]aren 1**

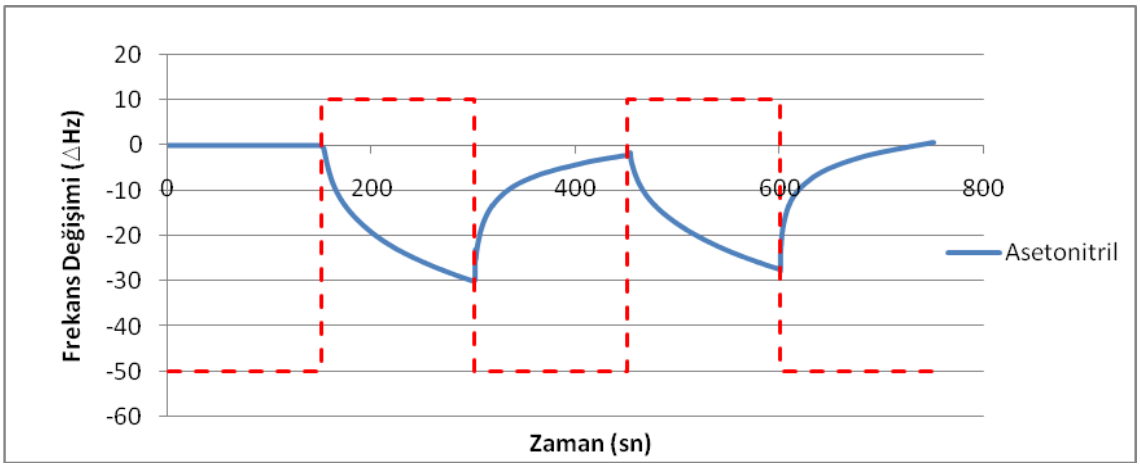


1

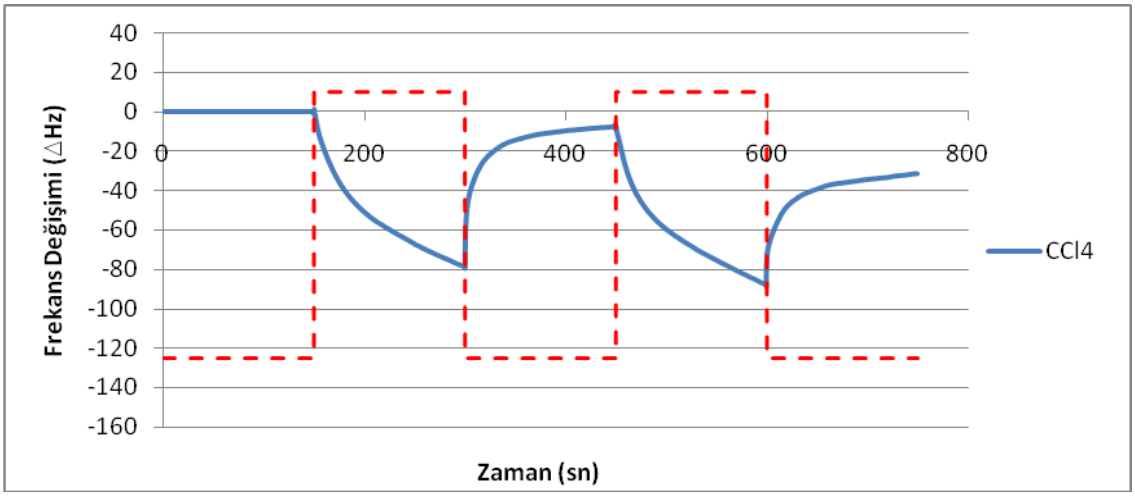
Kaliks[4]aren **1**, türevlendirilmemiş temel kaliks[4]aren bileşiğidir ve UOB için yapılan algılama testlerinde (Şekil 5.1-5.13) en fazla frekans cevabını diklorometan buharına (Şekil 5.4), en az frekans cevabını ise ksilen buharına (Şekil 5.10) karşı verdi.



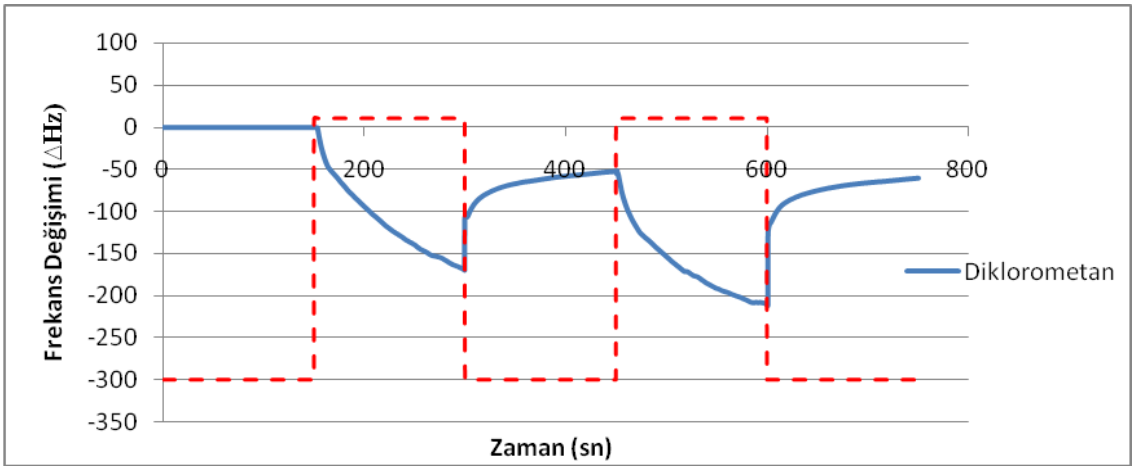
Şekil 5.1. Kaliks[4]aren **1**'in aseton buharlarına karşı tepkisi.



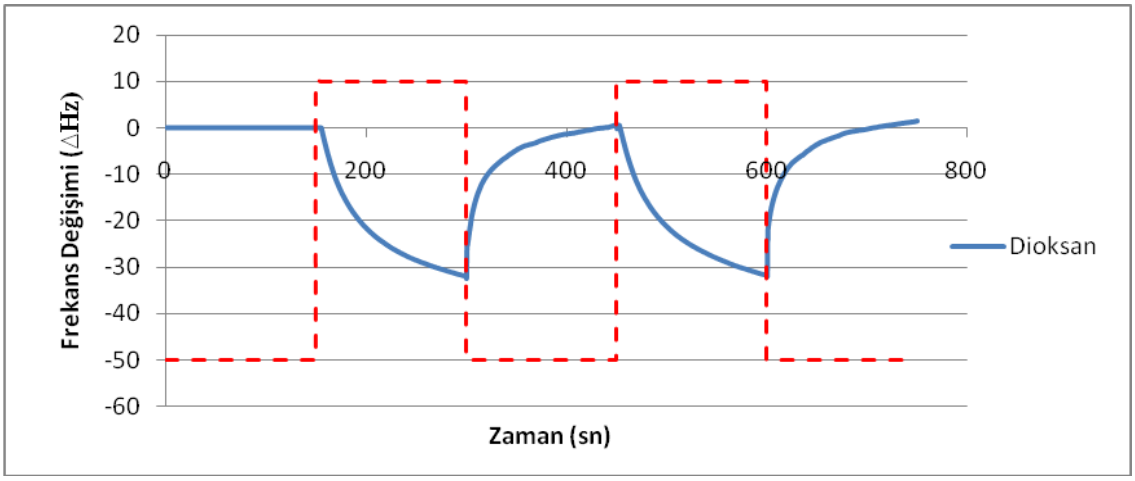
Şekil 5.2. Kaliks[4]aren **1**'in asetonitril buharlarına karşı tepkisi.



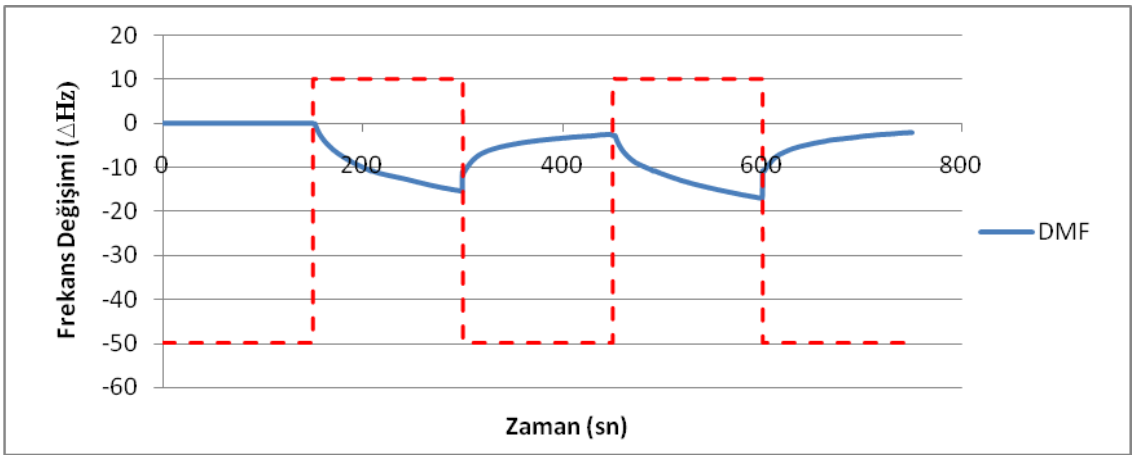
Şekil 5.3. Kaliks[4]aren **1**'in CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.



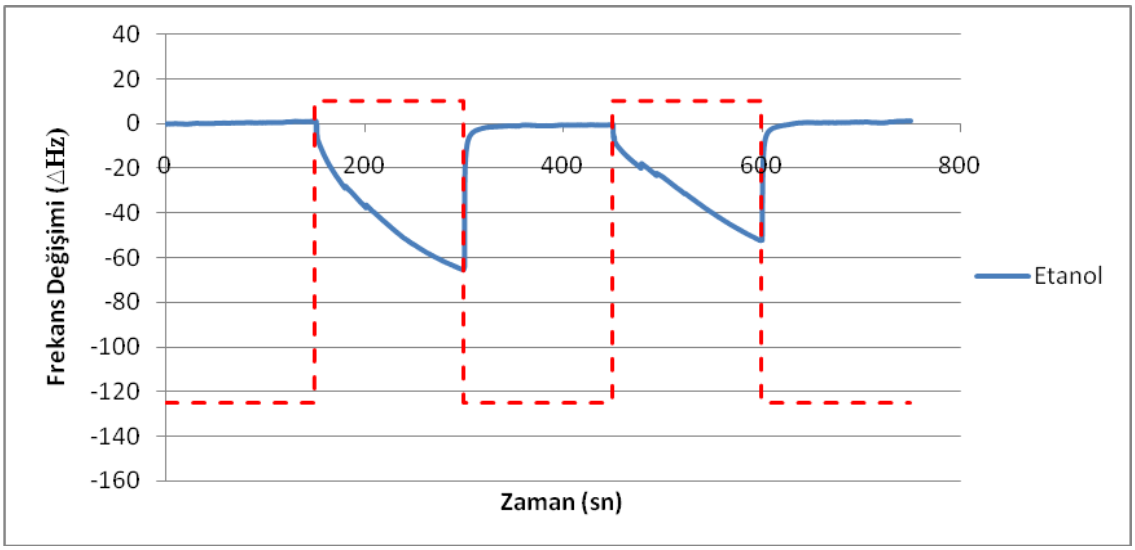
Şekil 5.4. Kaliks[4]aren **1**'in diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



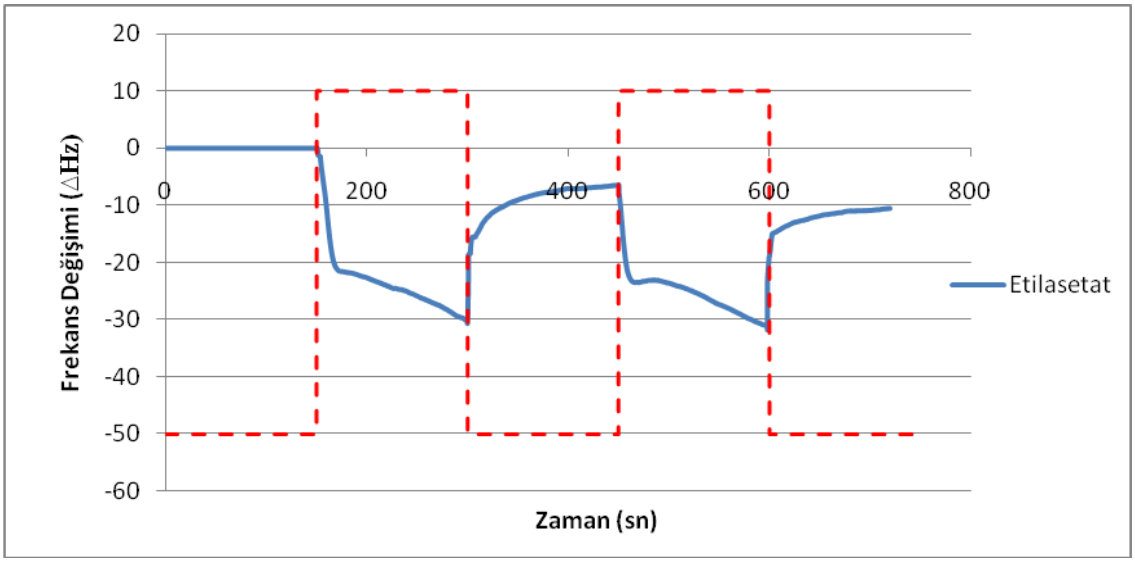
Şekil 5.5. Kaliks[4]aren **1**'in dioksan buharlarına karşı tepkisi.



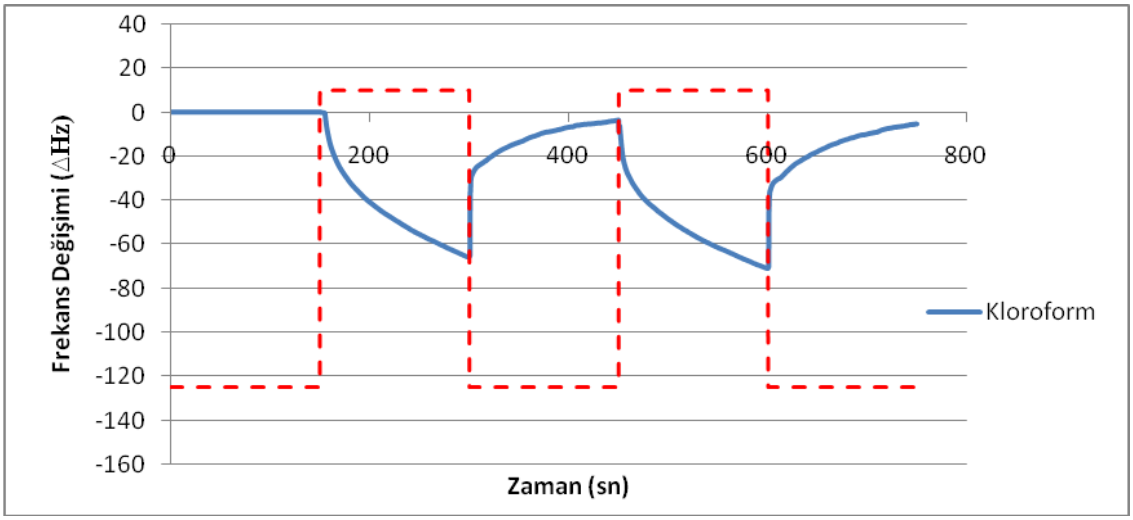
Şekil 5.6. Kaliks[4]aren **1**'in DMF buharlarına karşı tepkisi.



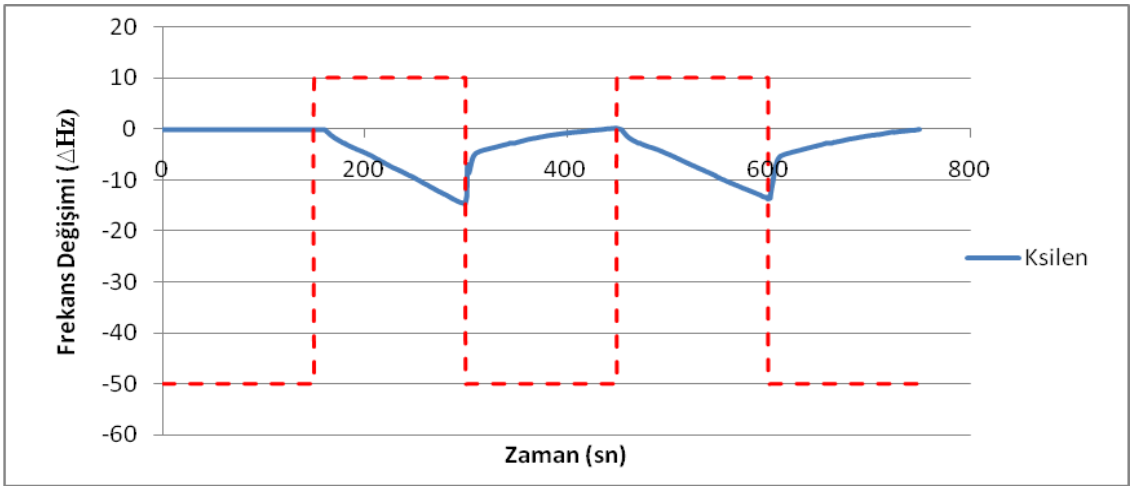
Şekil 5.7. Kaliks[4]aren **1**'in etanol buharlarına karşı tepkisi.



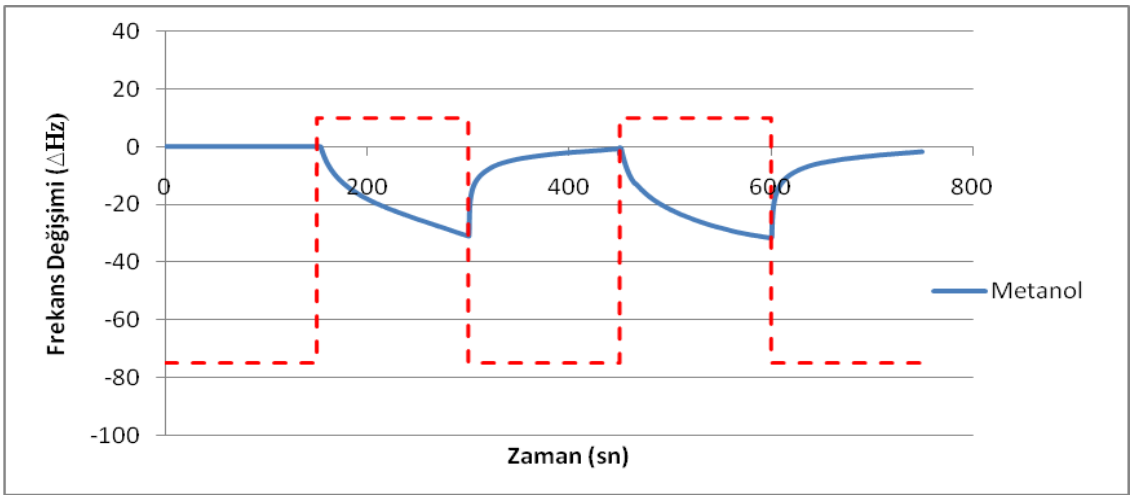
Şekil 5.8. Kaliks[4]aren **1**'in etilasetat buharlarına karşı tepkisi.



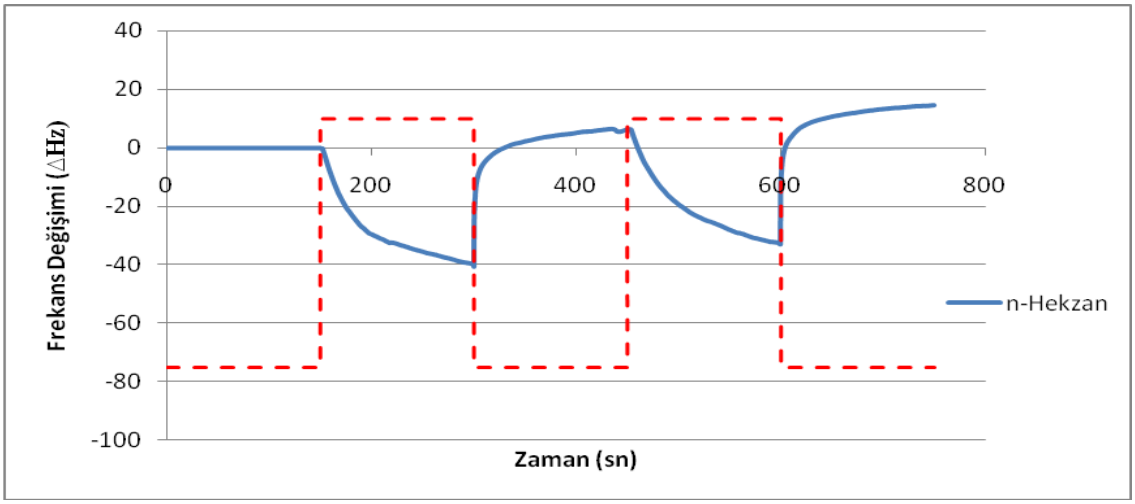
Şekil 5.9. Kaliks[4]aren **1**'in kloroform buharlarına karşı tepkisi.



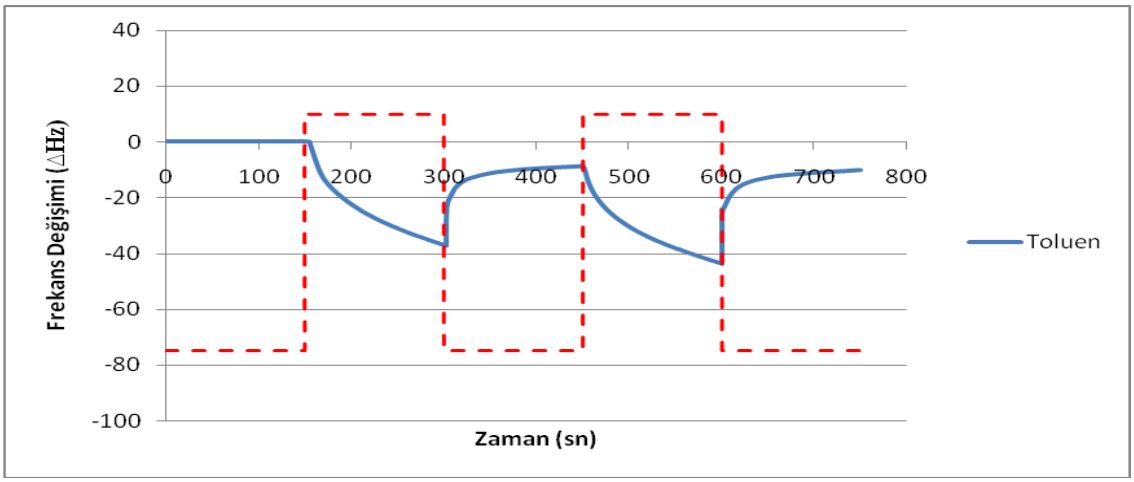
Şekil 5.10. Kaliks[4]aren **1**'in ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.11. Kaliks[4]aren **1**'in metanol buharlarına karşı tepkisi.

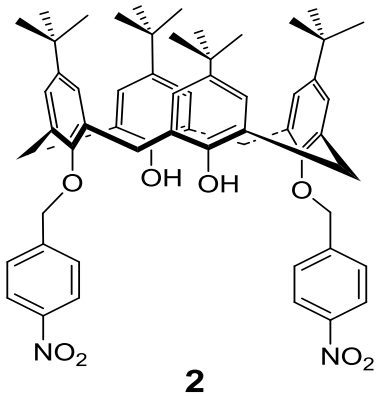


Şekil 5.12. Kaliks[4]aren **1**'in *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.



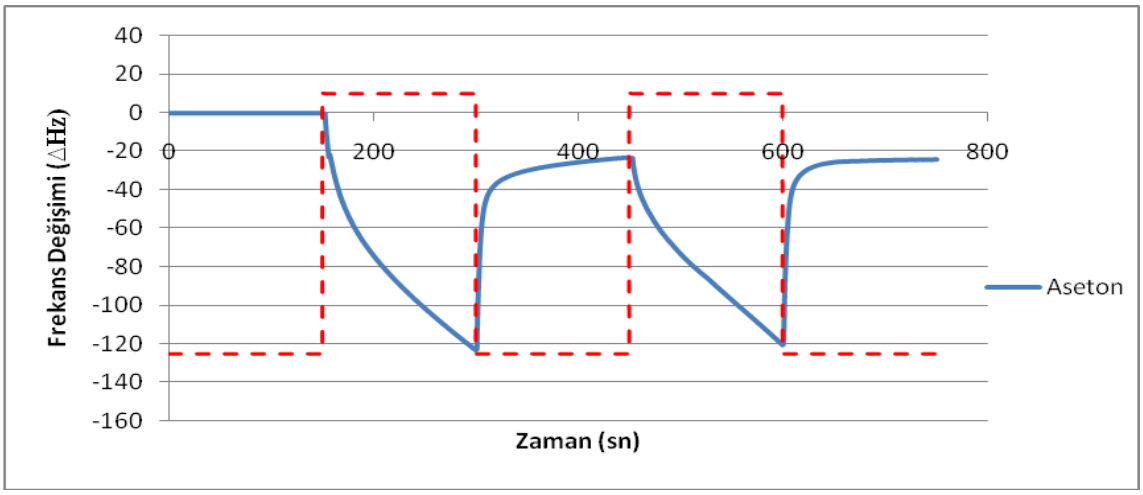
Şekil 5.13. Kaliks[4]aren **1**'in toluen buharlarına karşı tepkisi.

➢ **Kaliks[4]aren 2**

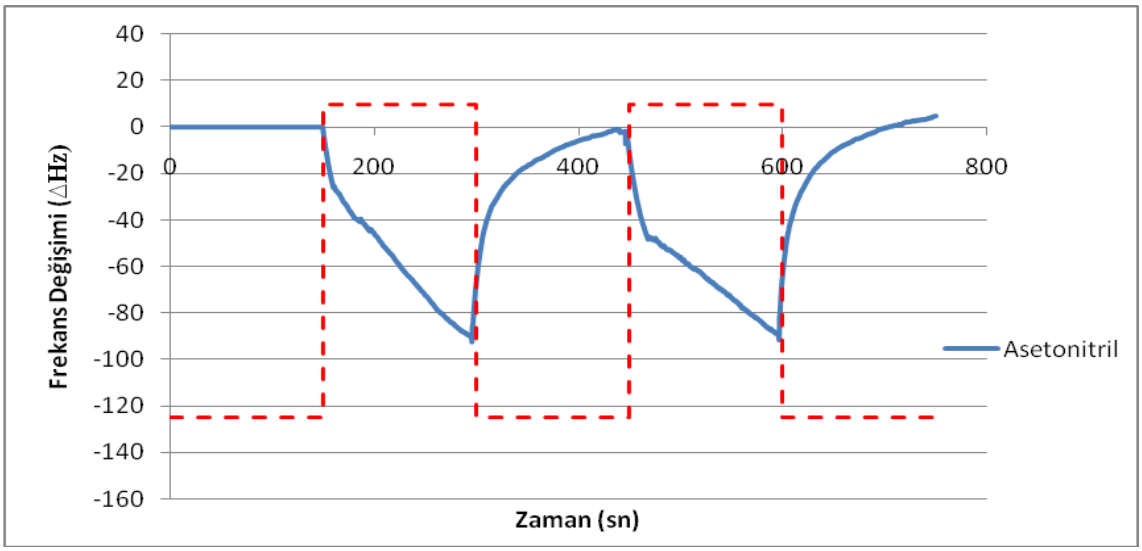


2

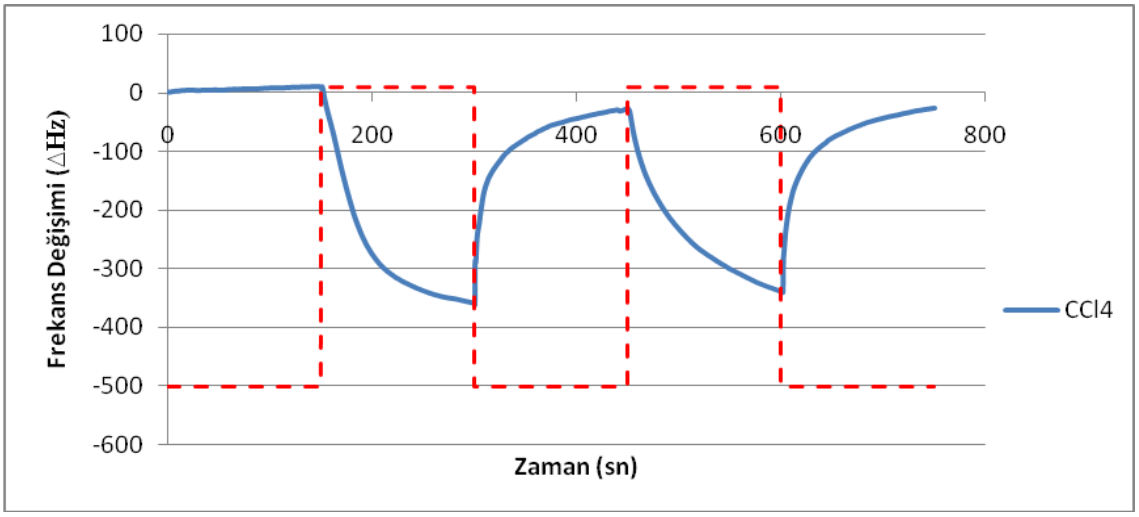
Kaliks[4]aren **2**, lower rim (OH gruplarının bağlı olduğu) bölgesinde *p*-nitrobenzil grubu bağlı olan bir kaliks[4]aren türevidir ve UOB için yapılan algılama testlerinde (Şekil 5.14-5.26) en fazla frekans cevabını diklorometan buharına (Şekil 5.17), en az frekans cevabını ise DMF buharına (Şekil 5.19) karşı verdi.



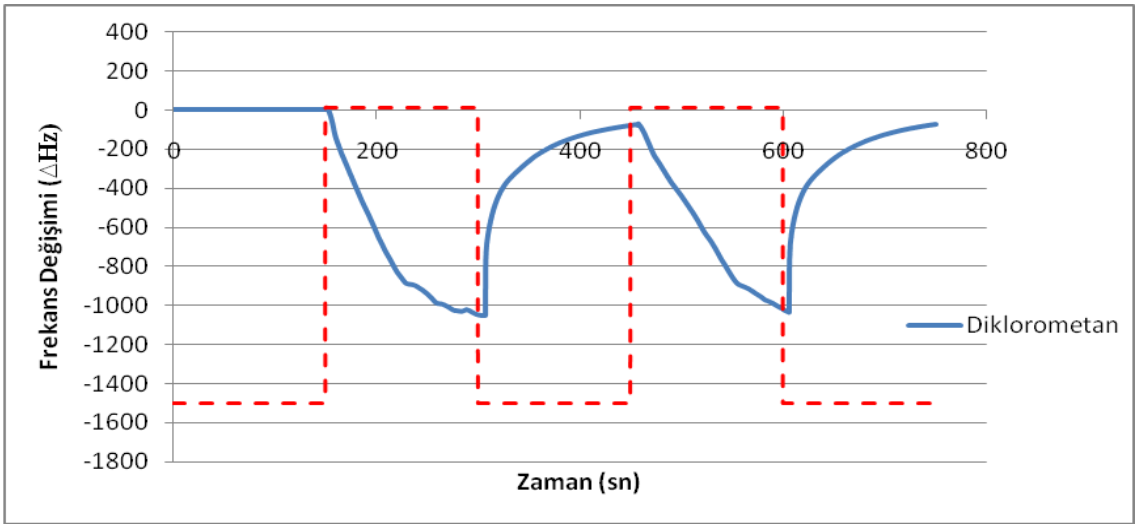
Şekil 5.14. Kaliks[4]aren **2**'nin aseton buharlarına karşı tepkisi.



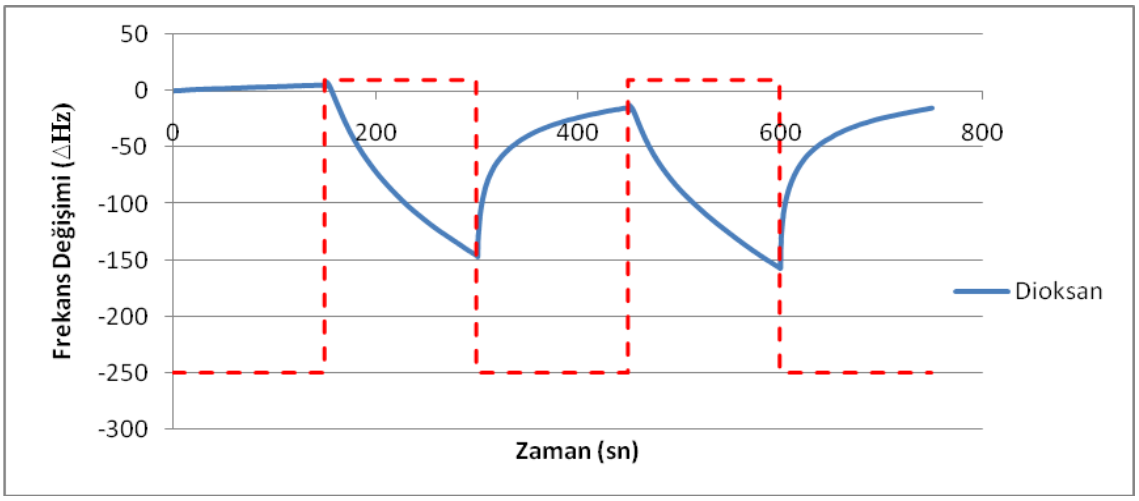
Şekil 5.15. Kaliks[4]aren **2**'nin asetonitril buharlarına karşı tepkisi.



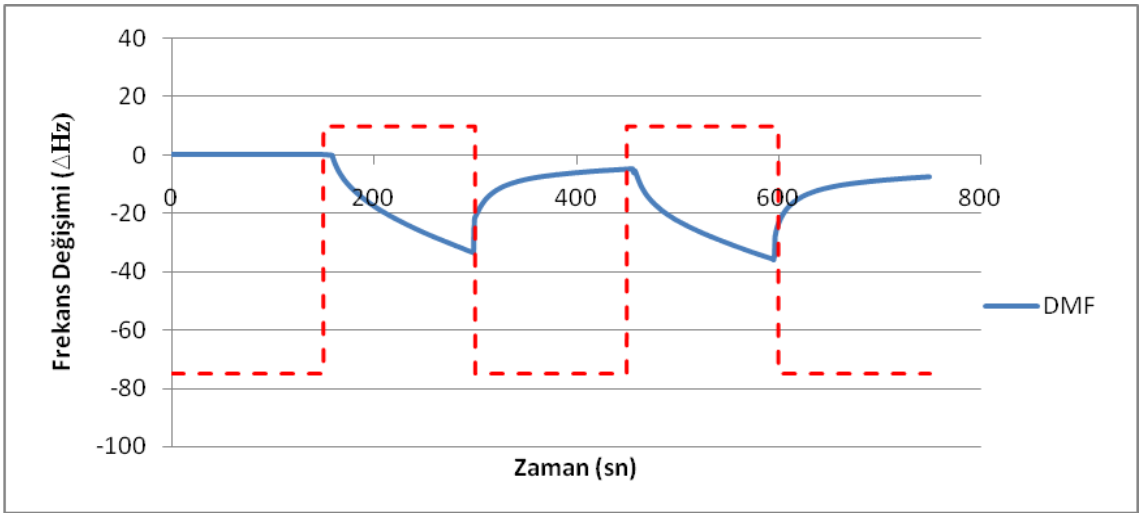
Şekil 5.16. Kaliks[4]aren **2**'nin molekülünün CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.



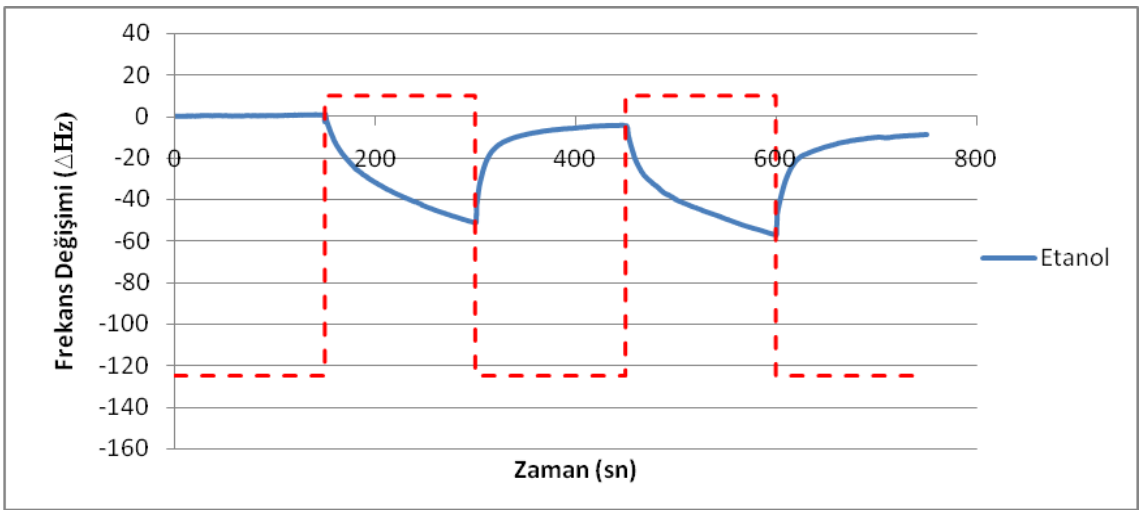
Şekil 5.17. Kaliks[4]aren **2**'nin diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



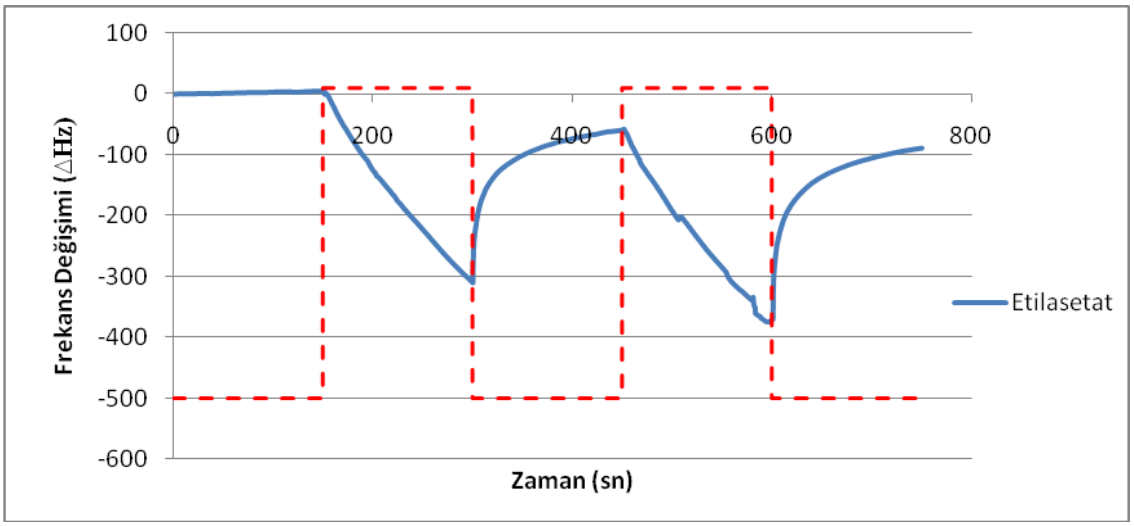
Şekil 5.18 Kaliks[4]aren **2**'nin dioksan buharlarına karşı tepkisi.



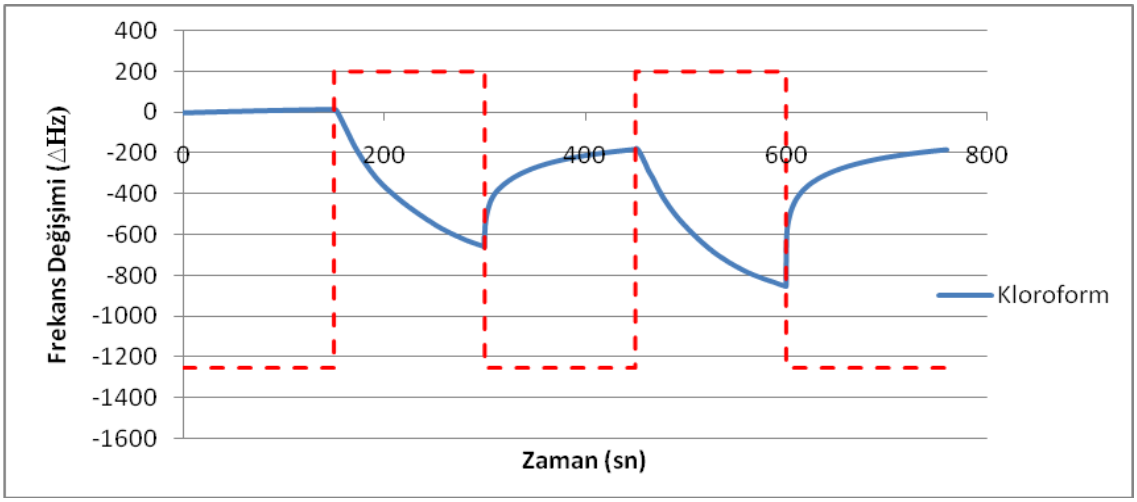
Şekil 5.19. Kaliks[4]aren **2**'nin DMF buharlarına karşı tepkisi.



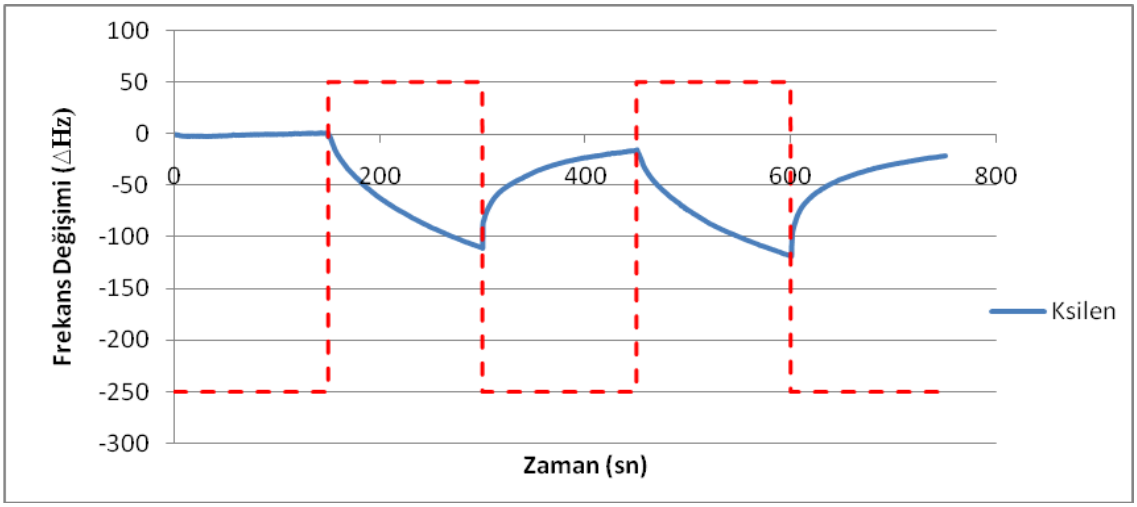
Şekil 5.20. Kaliks[4]aren **2**'nin etanol buharlarına karşı tepkisi.



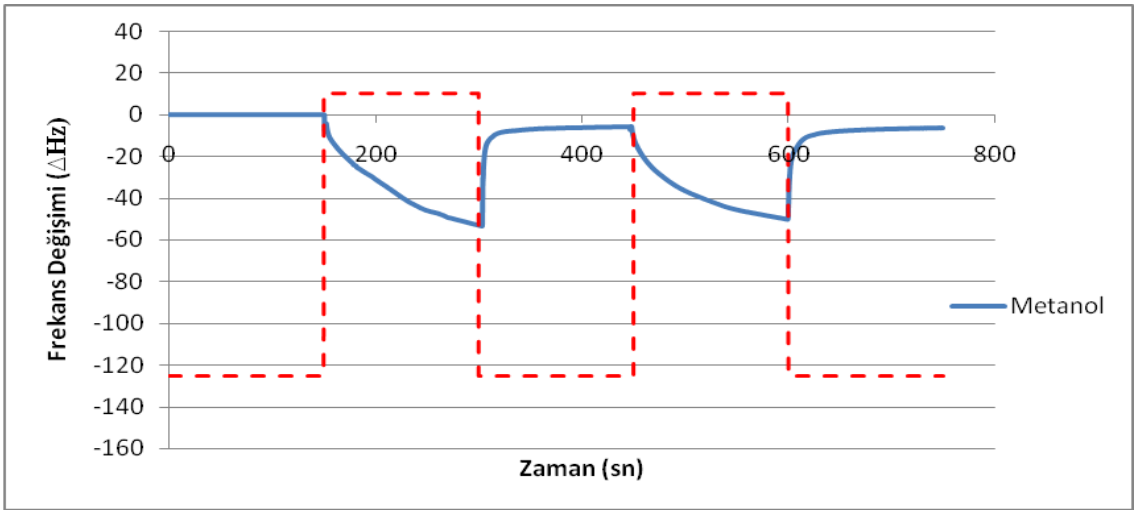
Şekil 5.21. Kaliks[4]aren **2**'nin etilasetat buharlarına karşı tepkisi.



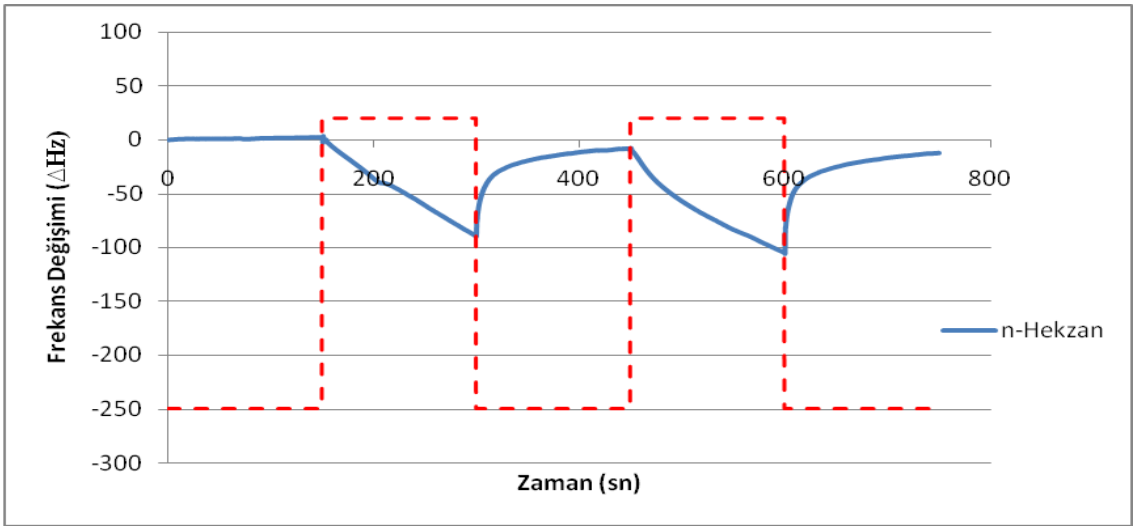
Şekil 5.22. Kaliks[4]aren **2**'nin kloroform buharlarına karşı tepkisi.



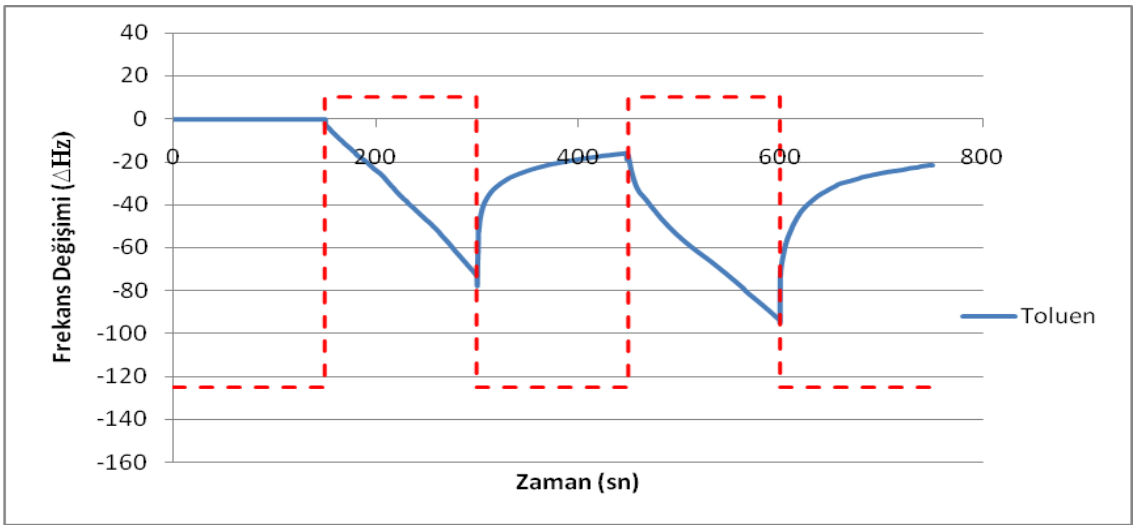
Şekil 5.23 Kaliks[4]aren **2**'nin ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.24. Kaliks[4]aren **2**'nin metanol buharlarına karşı tepkisi.

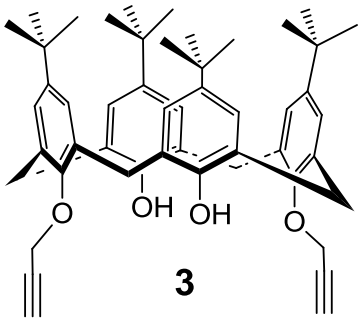


Şekil 5.25. Kaliks[4]aren **2**'nin *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.



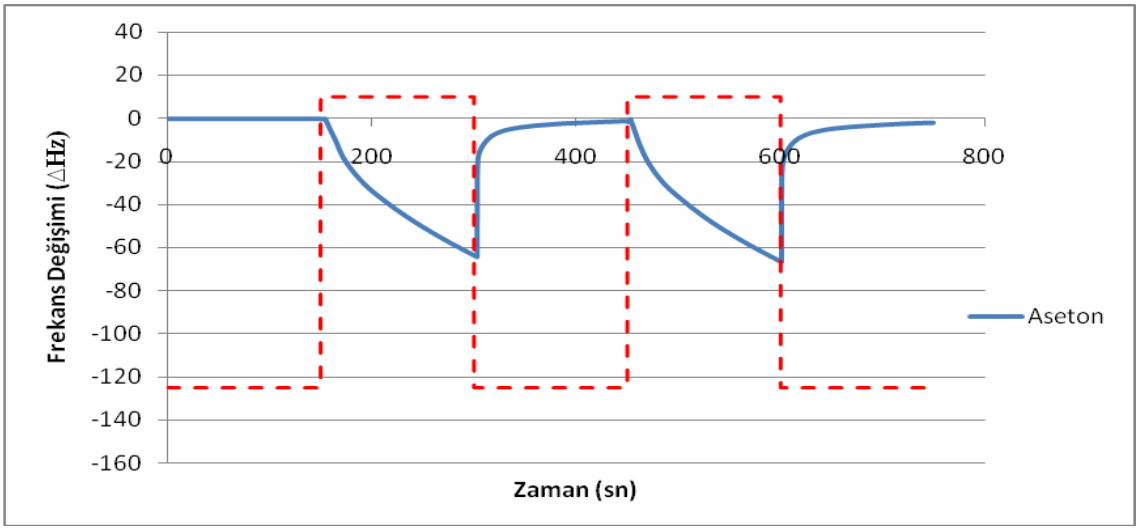
Şekil 5.26. Kaliks[4]aren **2**'nin toluen buharlarına karşı tepkisi.

- **Kaliks[4]aren 3**

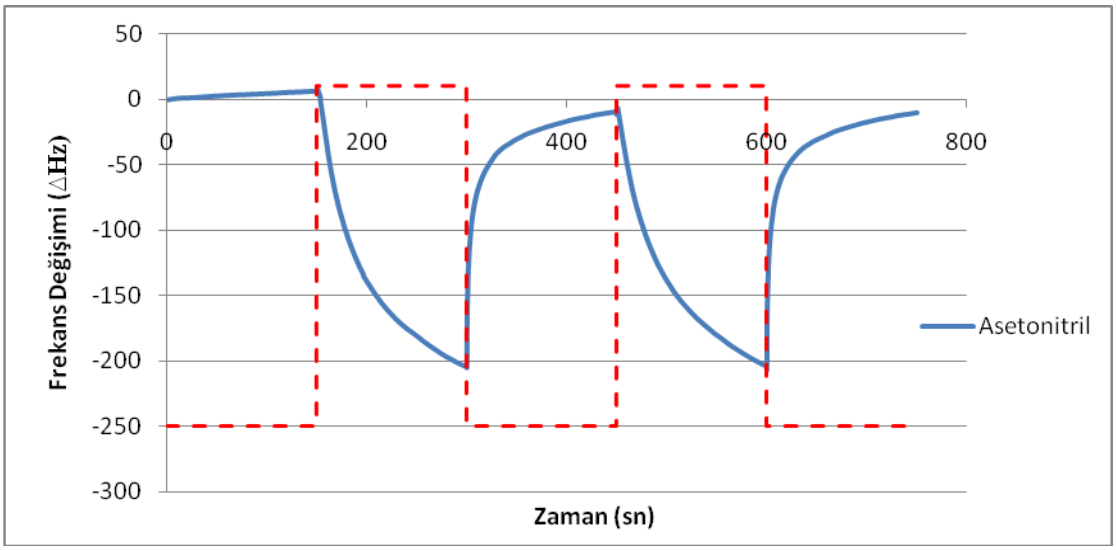


3

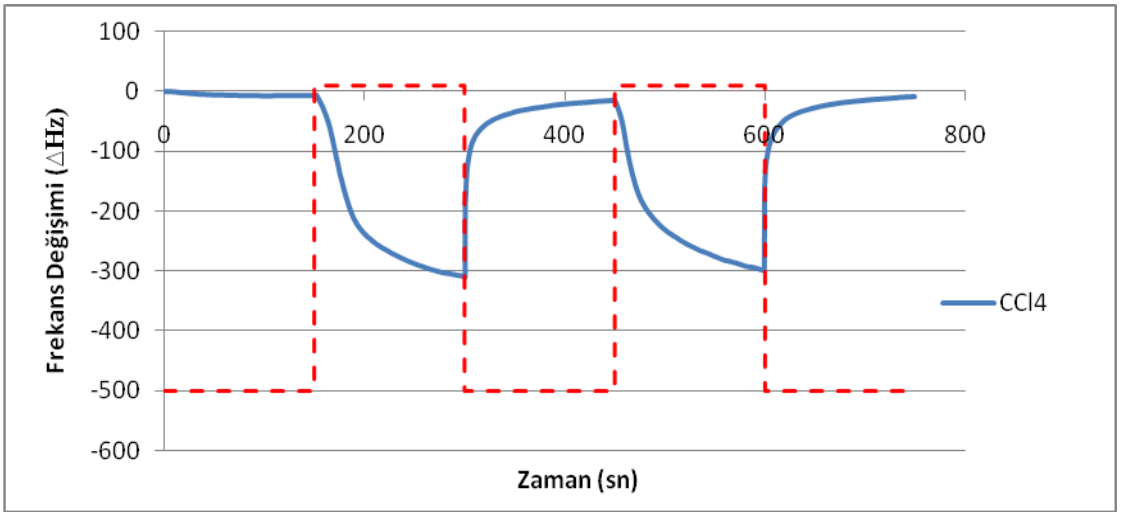
Kaliks[4]aren **3**, lower rim (OH gruplarının bağlı olduğu) bölgesinde nitril grubu bağlı olan bir kaliks[4]aren türevidir ve UOB için yapılan algılama testlerinde (Şekil 5.27-5.39) en fazla frekans cevabını diklorometan buharına (Şekil 5.30), en az frekans cevabını ise metanol buharına (Şekil 5.37) karşı verdi.



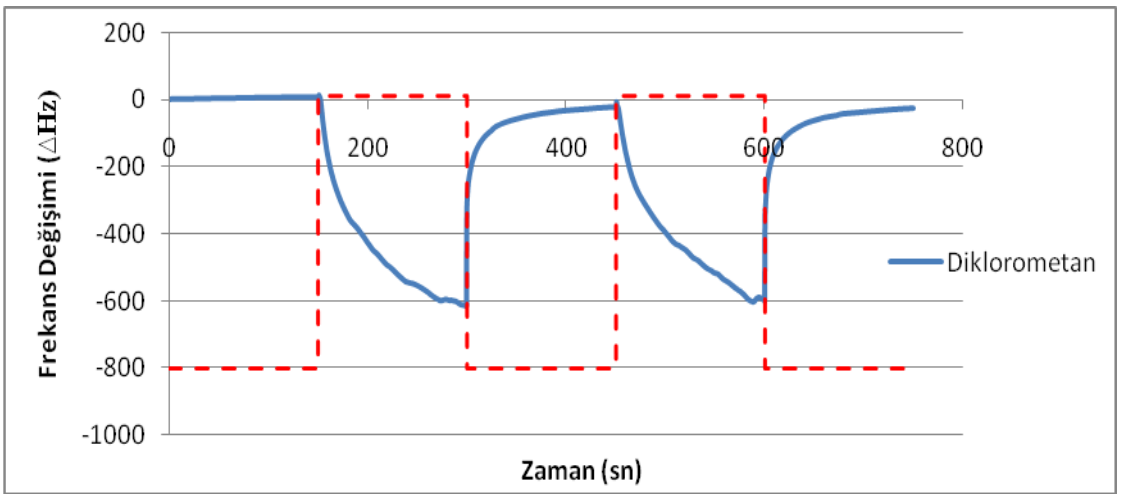
Şekil 5.27. Kaliks[4]aren **3**'ün aseton buharlarına karşı tepkisi.



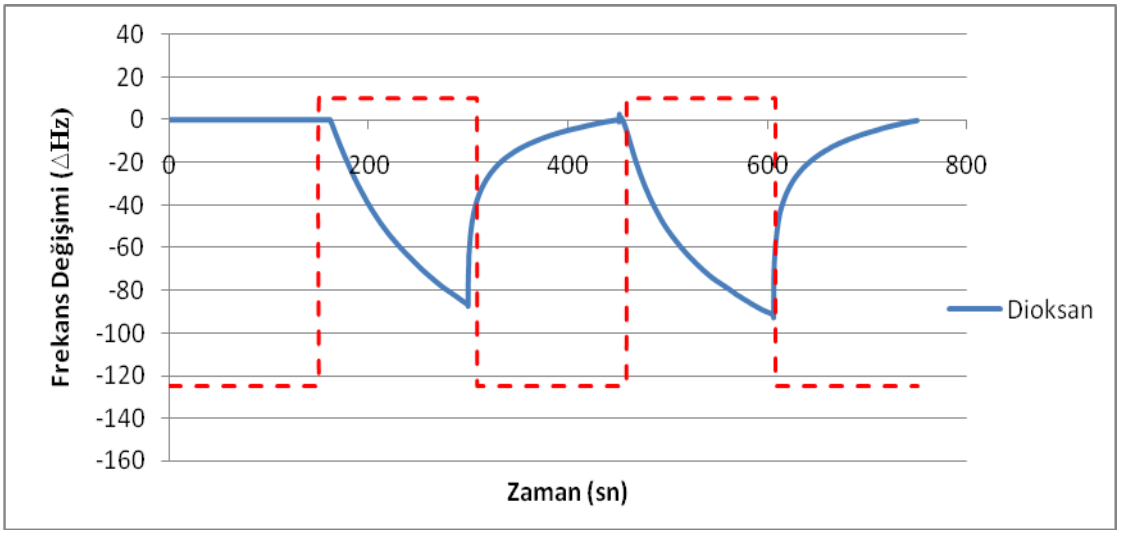
Şekil 5.28. Kaliks[4]aren **3**'ün asetonitril buharlarına karşı tepkisi.



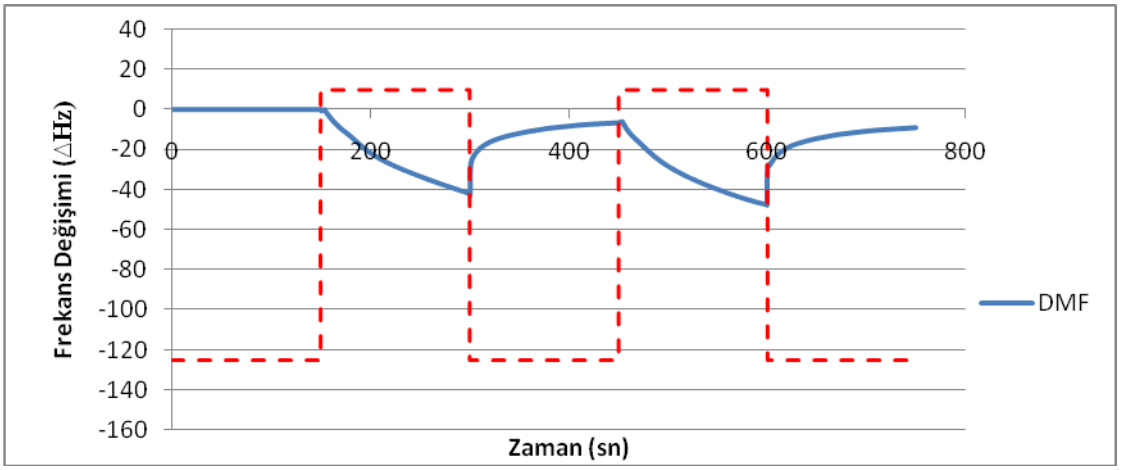
Şekil 5.29. Kaliks[4]aren **3**'ün CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.



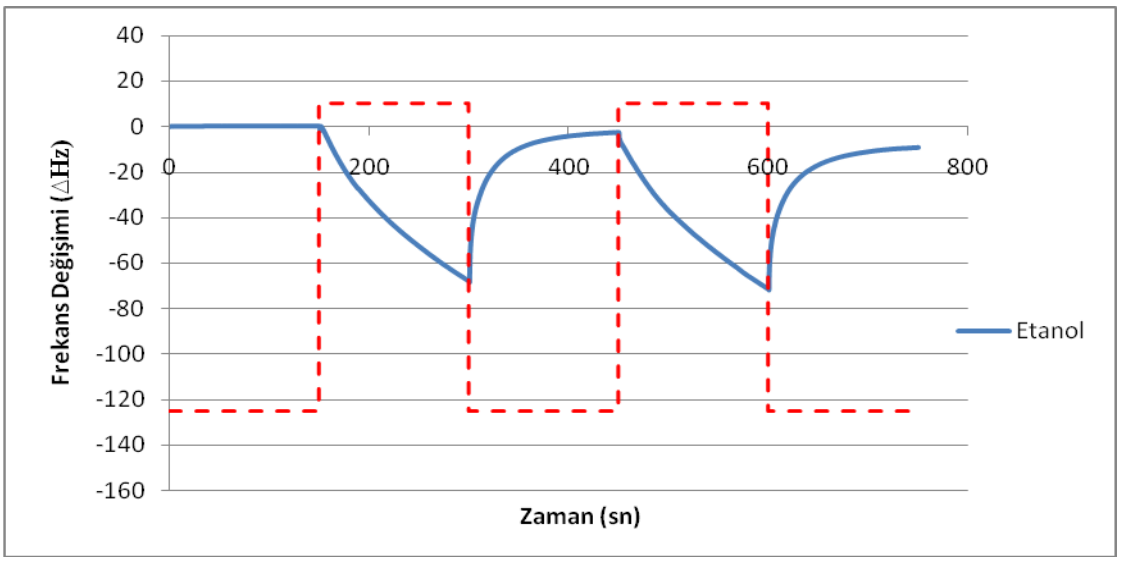
Şekil 5.30. Kaliks[4]aren **3**'ün diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



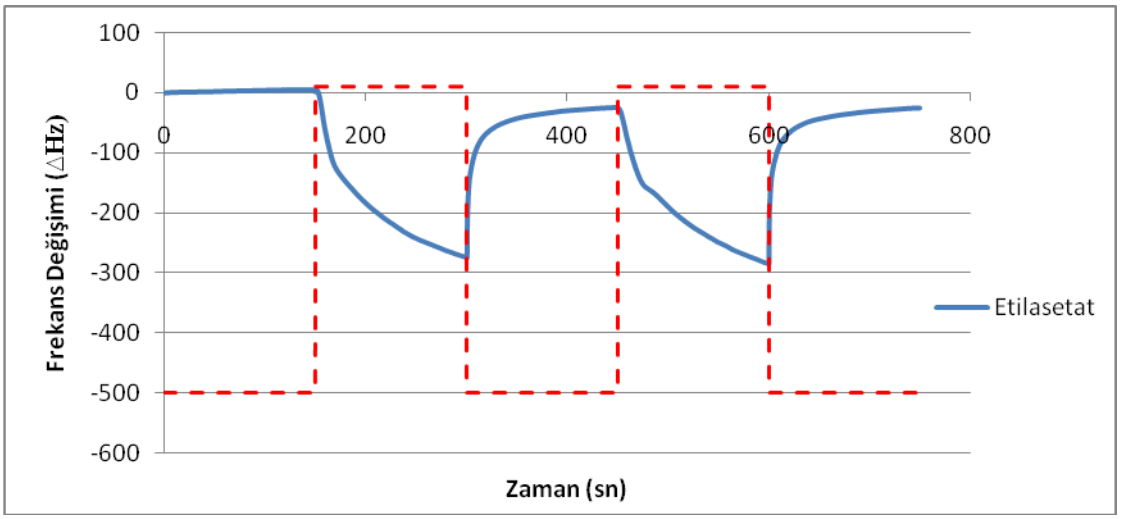
Şekil 5.31. Kaliks[4]aren **3**'ün dioksan buharlarına karşı tepkisi.



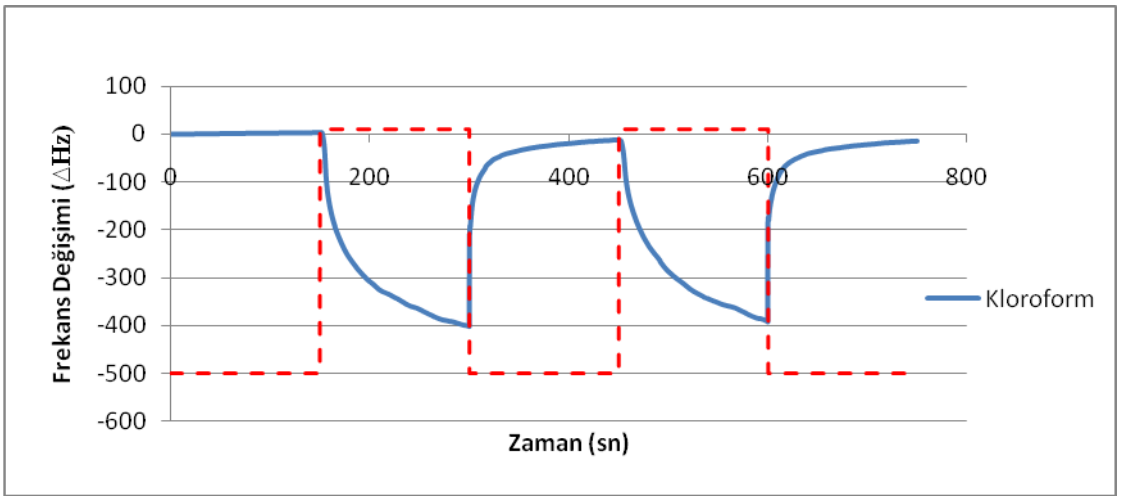
Şekil 5.32. Kaliks[4]aren **3**'ün DMF buharlarına karşı tepkisi.



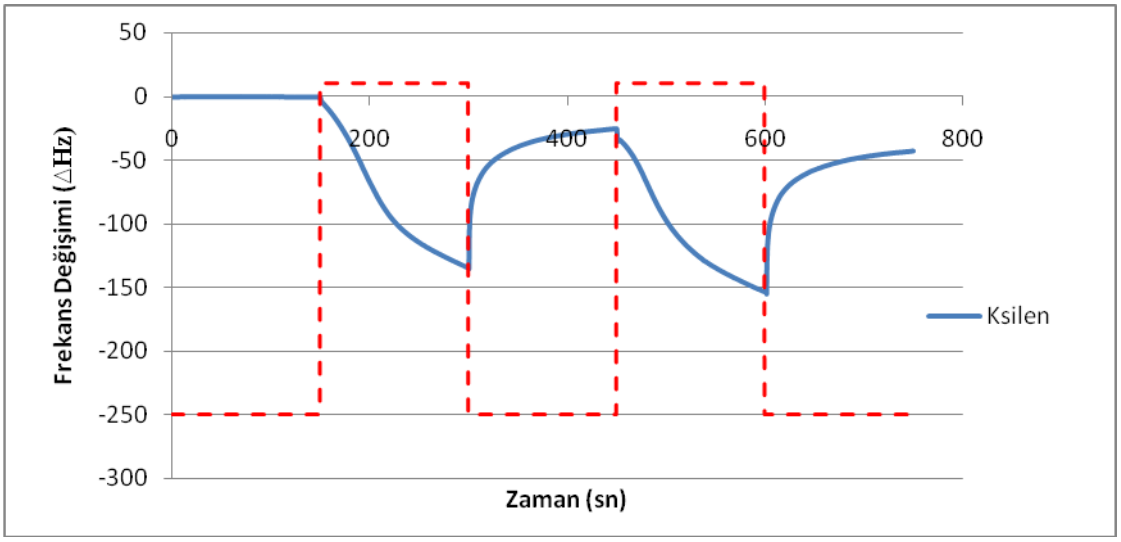
Şekil 5.33. Kaliks[4]aren **3**'ün etanol buharlarına karşı tepkisi.



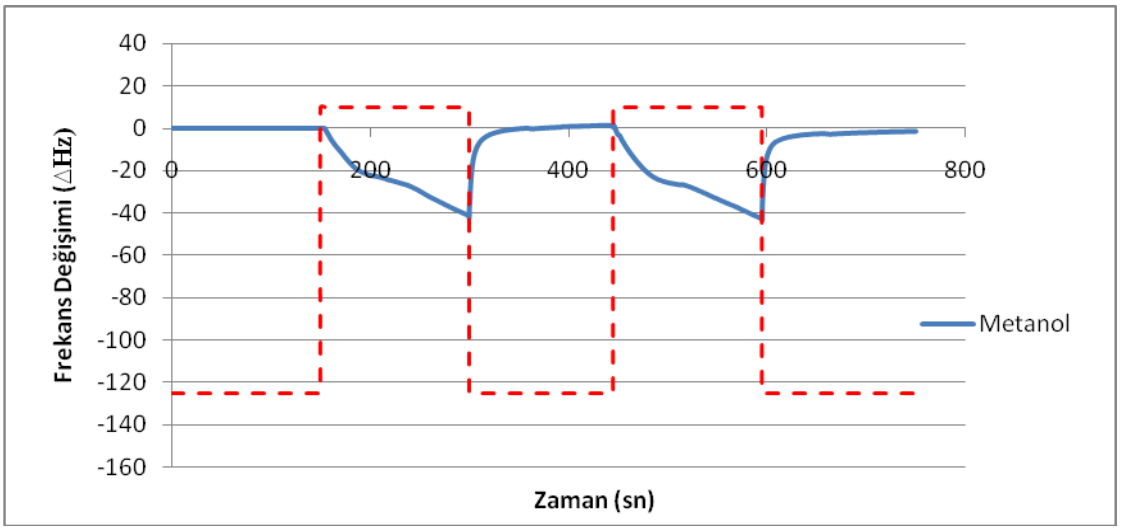
Şekil 5.34. Kaliks[4]aren **3**'ün etilasetat buharlarına karşı tepkisi.



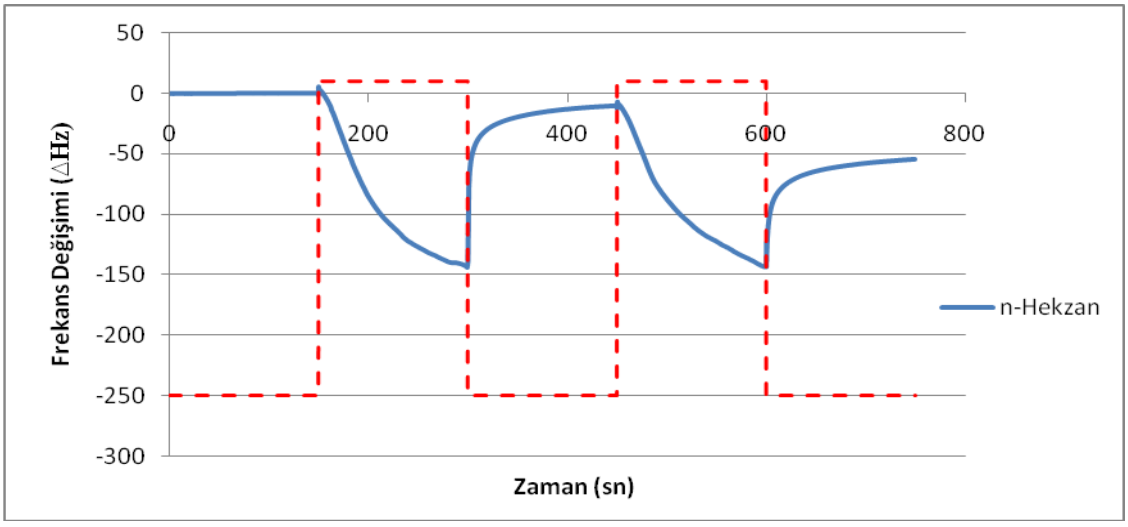
Şekil 5.35. Kaliks[4]aren **3**'ün kloroform buharlarına karşı tepkisi.



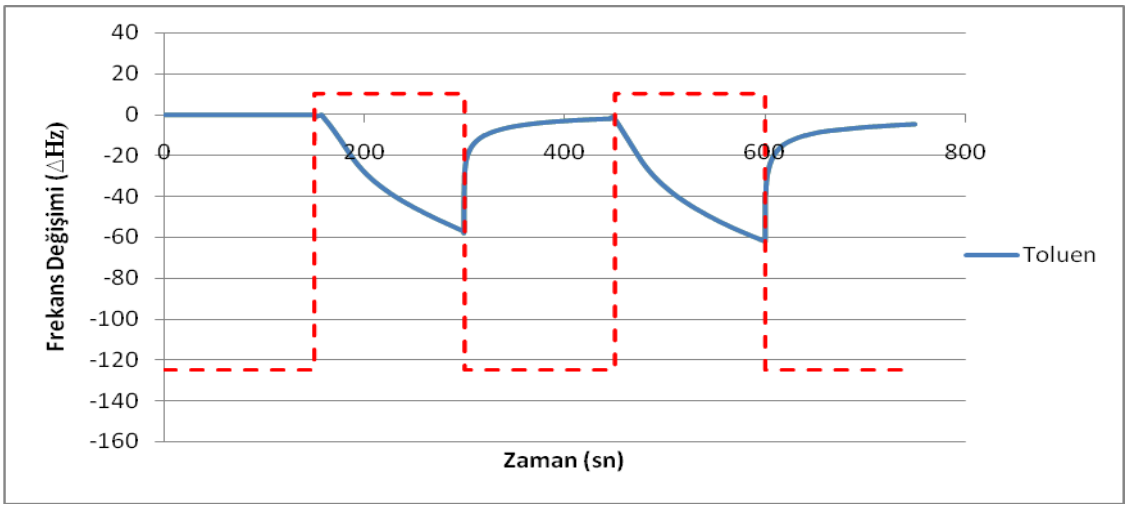
Şekil 5.36. Kaliks[4]aren **3**'ün ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.37. Kaliks[4]aren **3**'ün metanol buharlarına karşı tepkisi.

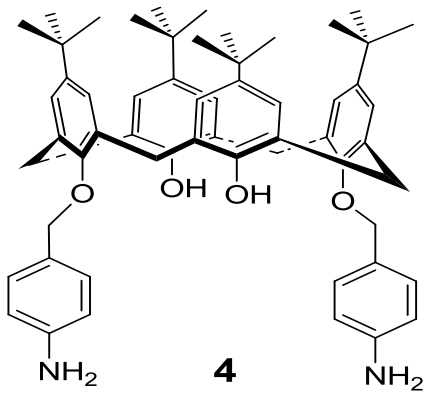


Şekil 5.38. Kaliks[4]aren **3**'ün *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.



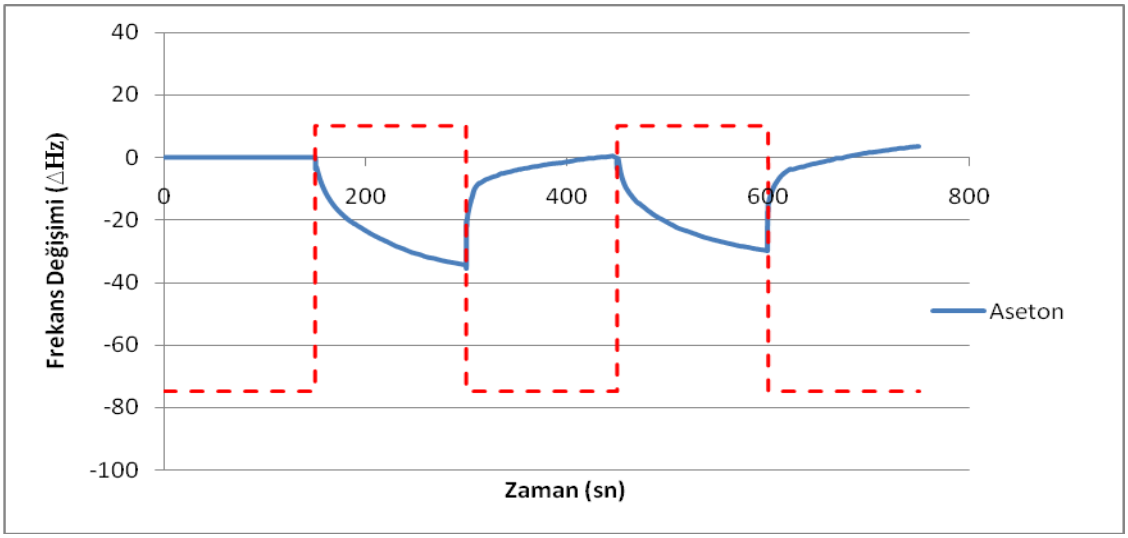
Şekil 5.39. Kaliks[4]aren **3**'ün toluen buharlarına karşı tepkisi.

➢ **Kaliks[4]aren 4**

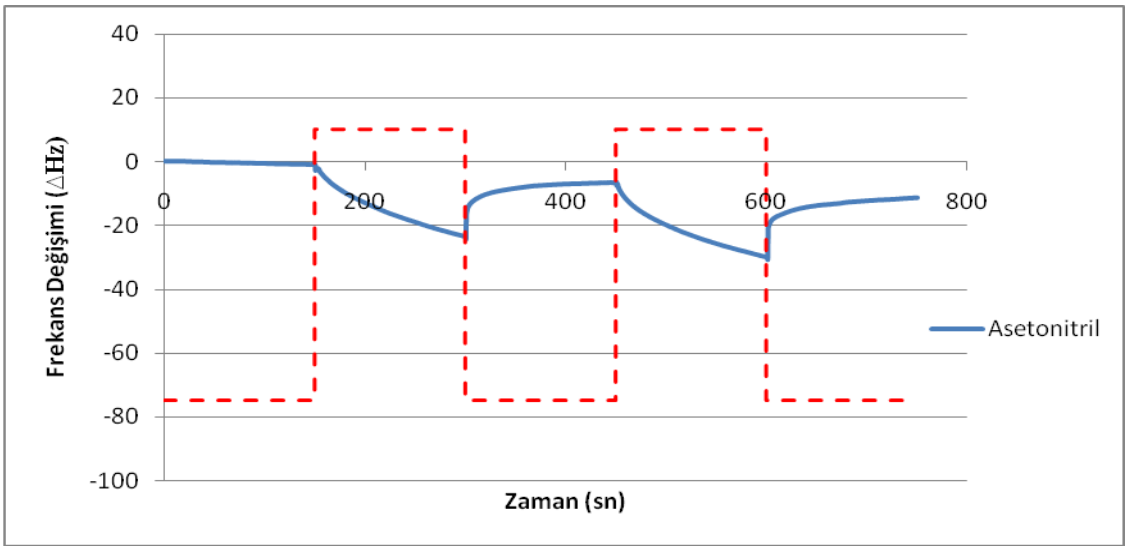


4

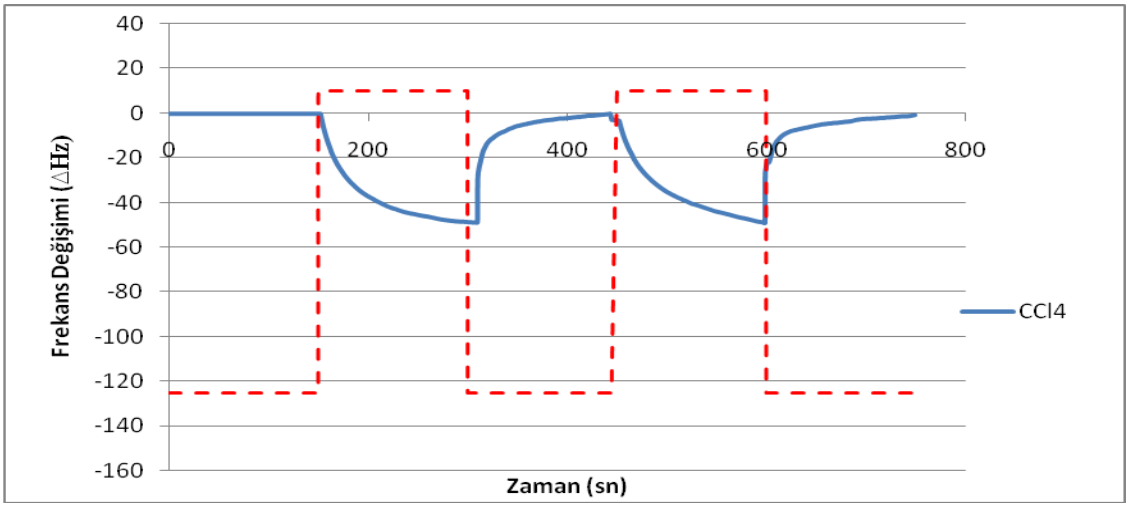
Kaliks[4]aren **4**, lower rim (OH gruplarının bağlı olduğu) bölgesinde *p*-aminobenzil grubu bağlı olan bir kaliks[4]aren türevidir ve UOB için yapılan algılama testlerinde (Şekil 5.40-5.52) en fazla frekans cevabını diklorometan buharına (Şekil 5.43), en az frekans cevabını ise etanol buharına (Şekil 5.46) karşı verdi.



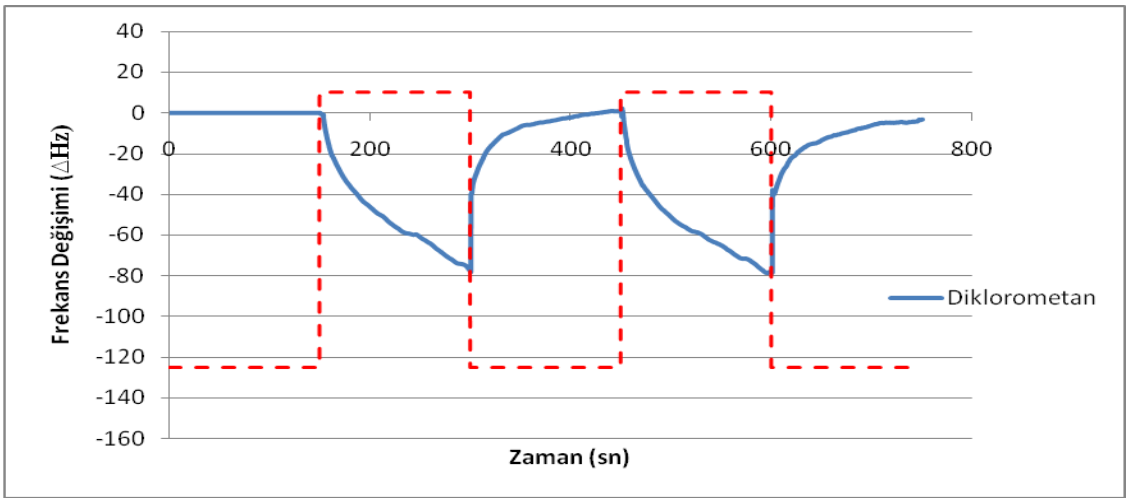
Şekil 5.40. Kaliks[4]aren **4**'ün aseton buharlarına karşı tepkisi.



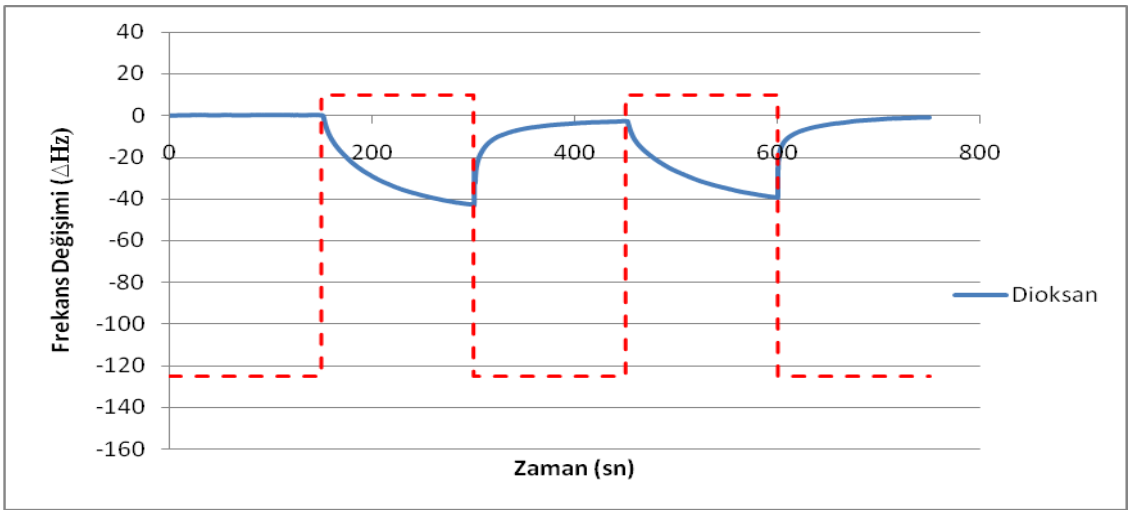
Şekil 5.41. Kaliks[4]aren **4**'ün asetonitril buharlarına karşı tepkisi.



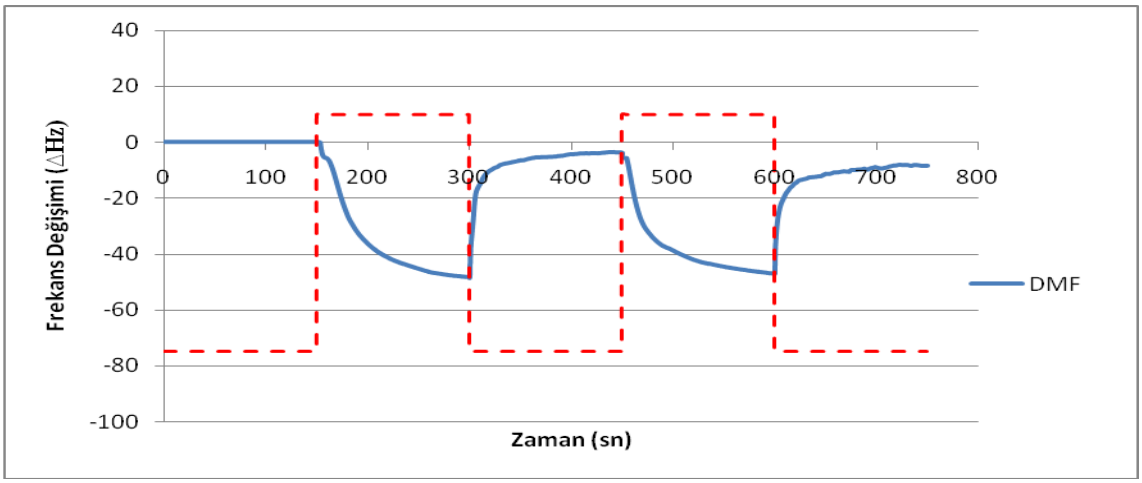
Şekil 5.42. Kaliks[4]aren **4**'ün CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.



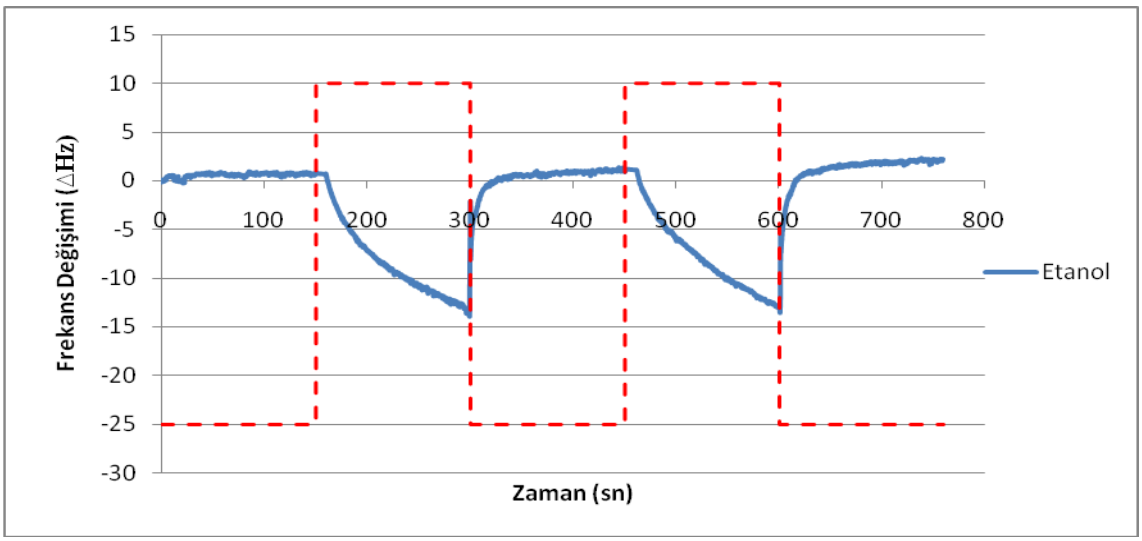
Şekil 5.43. Kaliks[4]aren **4**'ün diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



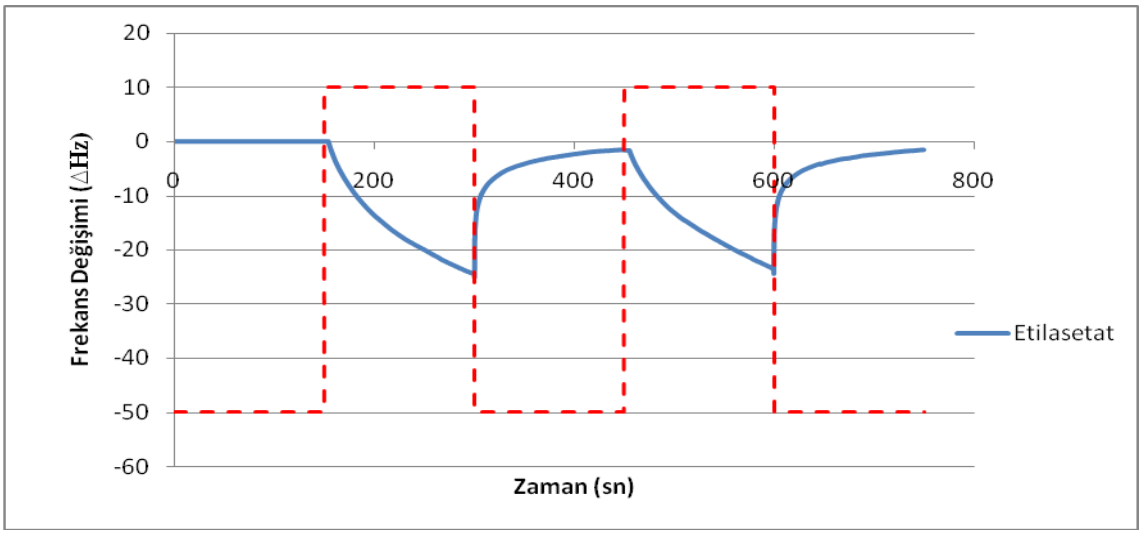
Şekil 5.44. Kaliks[4]aren **4**'ün dioksan buharlarına karşı tepkisi.



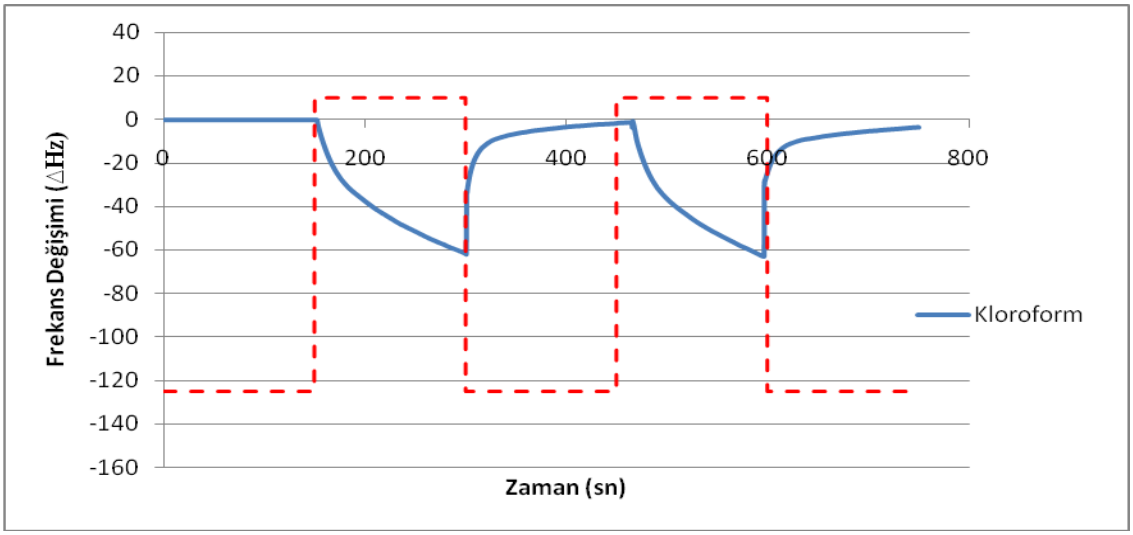
Şekil 5.45. Kaliks[4]aren **4**'ün DMF buharlarına karşı tepkisi.



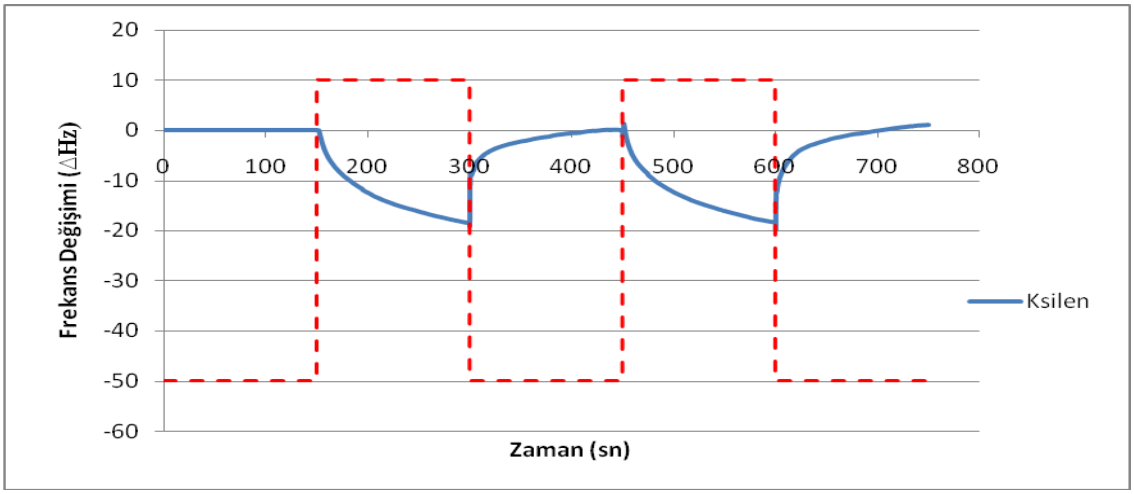
Şekil 5.46. Kaliks[4]aren **4**'ün etanol buharlarına karşı tepkisi.



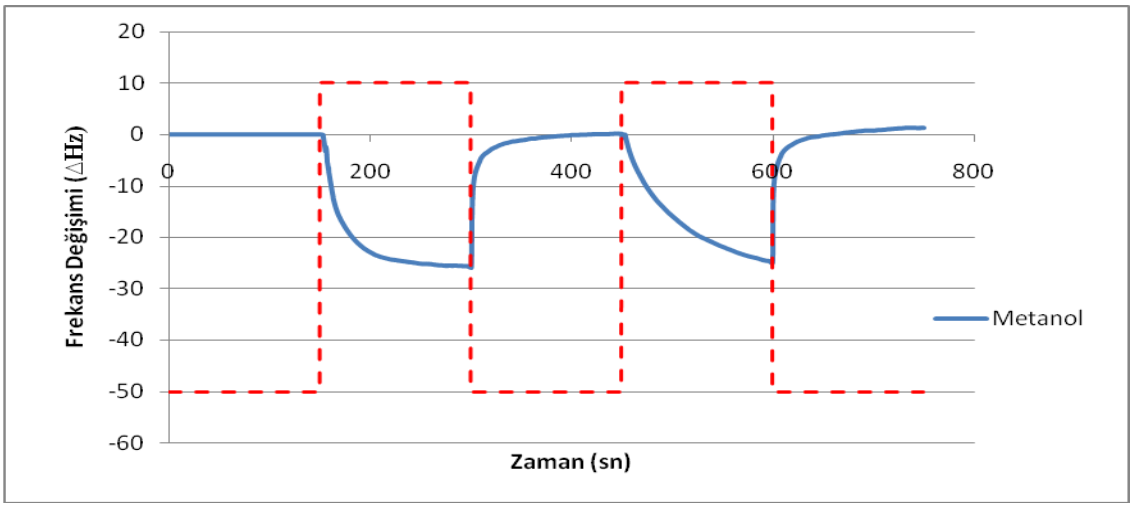
Şekil 5.47. Kaliks[4]aren **4**'ün etilasetat buharlarına karşı tepkisi.



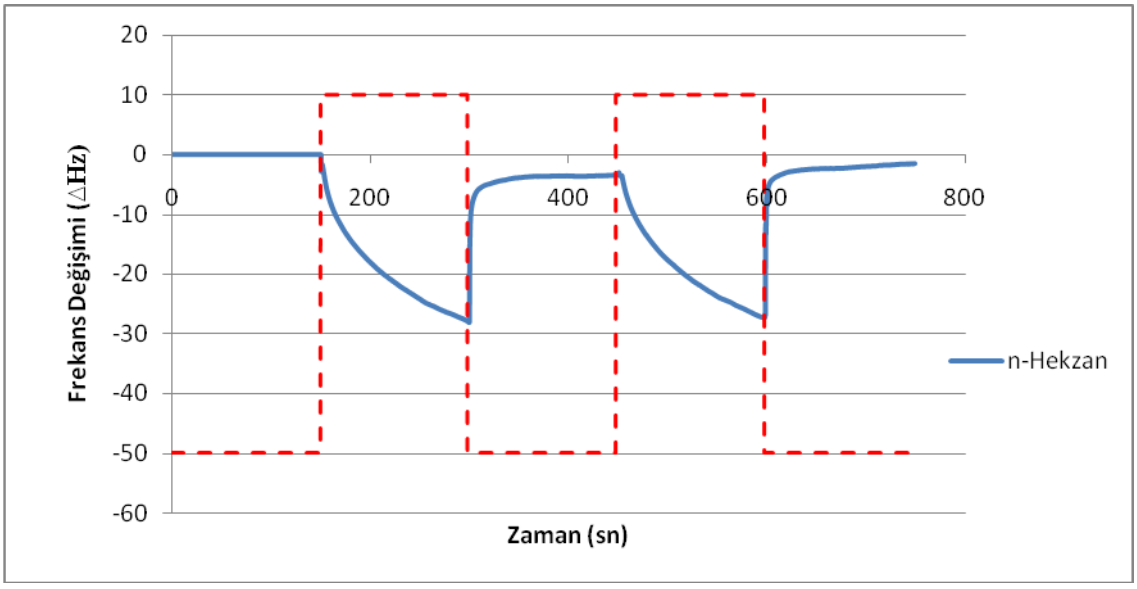
Şekil 5.48. Kaliks[4]aren **4**'ün kloroform buharlarına karşı tepkisi.



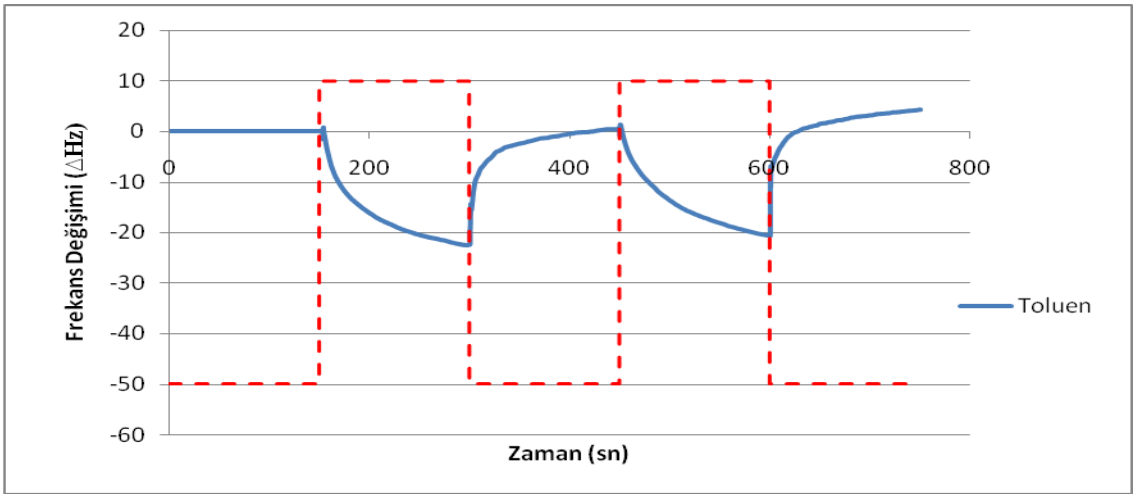
Şekil 5.49. Kaliks[4]aren **4**'ün ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.50. Kaliks[4]aren **4**'ün metanol buharlarına karşı tepkisi.

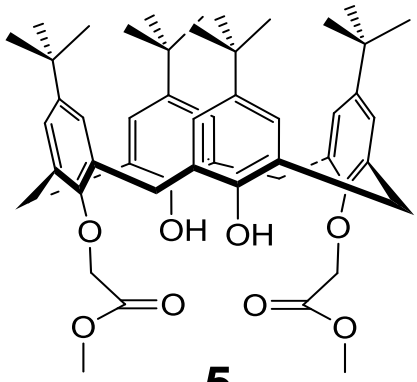


Şekil 5.51. Kaliks[4]aren **4**'ün *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.



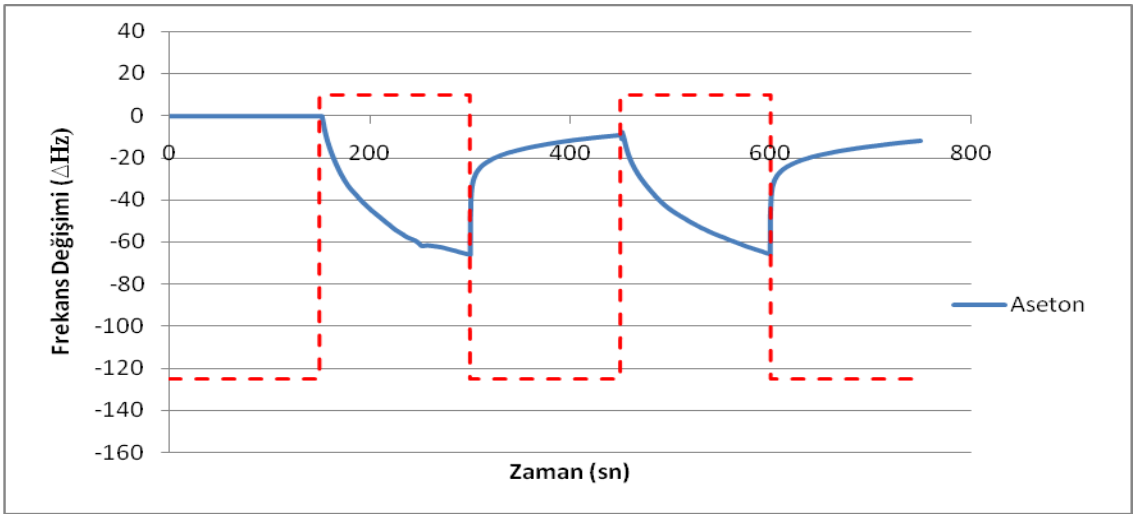
Şekil 5.52. Kaliks[4]aren **4**'ün toluen buharlarına karşı tepkisi.

➢ **Kaliks[4]aren 5**

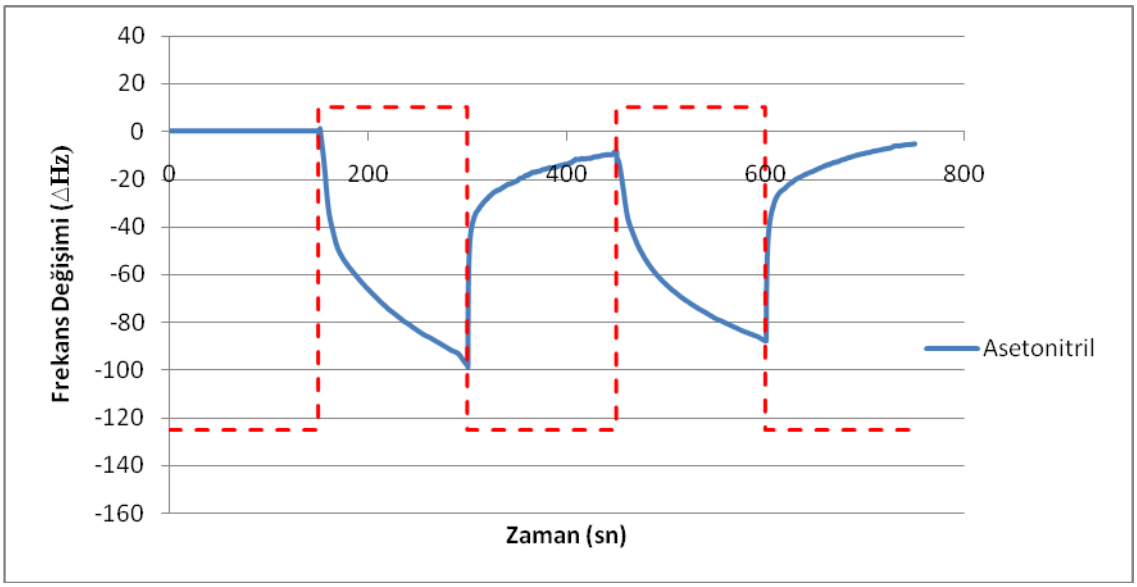


5

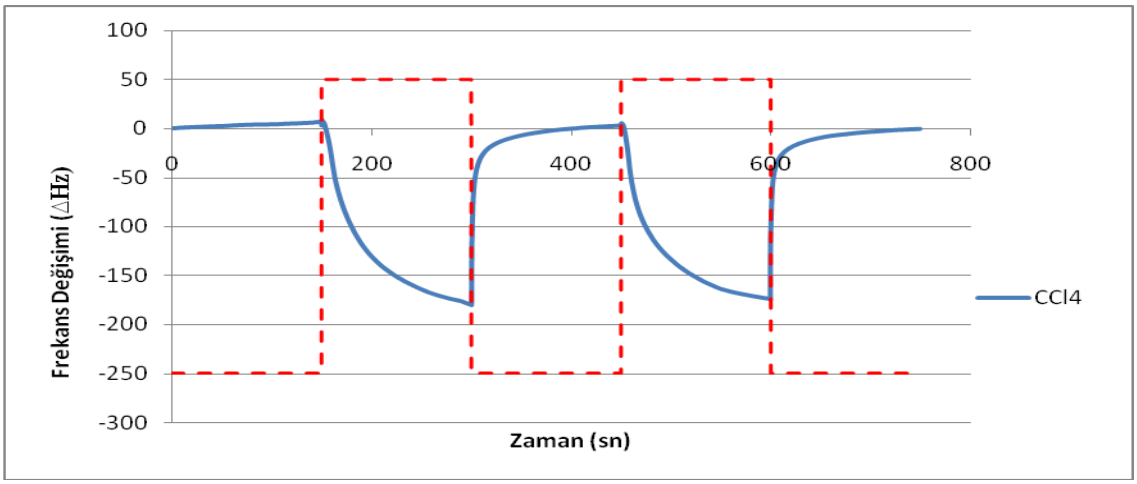
Kaliks[4]aren **5**, lower rim (OH gruplarının bağlı olduğu) bölgesinde ester grubu bağlı olan bir kaliks[4]aren türevidir ve UOB için yapılan algılama testlerinde (Şekil 5.53-5.65) en fazla frekans cevabını diklorometan buharına (Şekil 5.56), en az frekans cevabını ise etanol buharına (Şekil 5.59) karşı verdi.



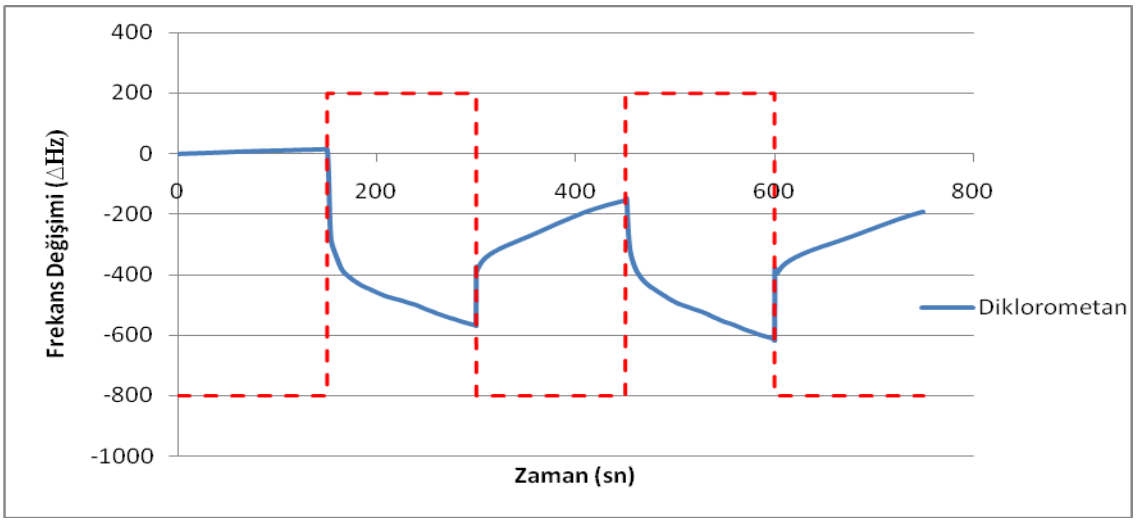
Şekil 5.53. Kaliks[4]aren **5**'in aseton buharlarına karşı tepkisi.



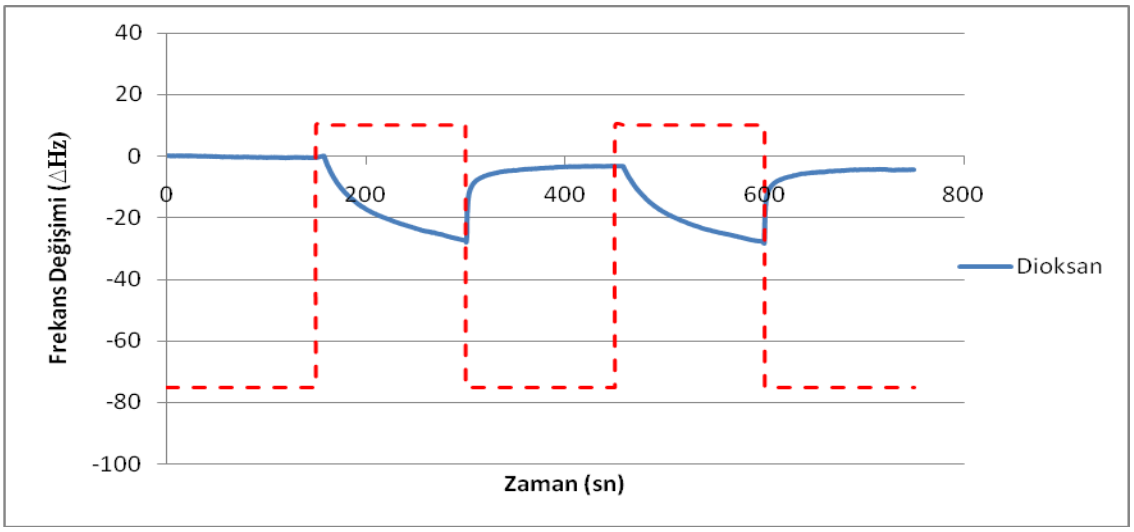
Şekil 5.54. Kaliks[4]aren **5**'in asetonitril buharlarına karşı tepkisi.



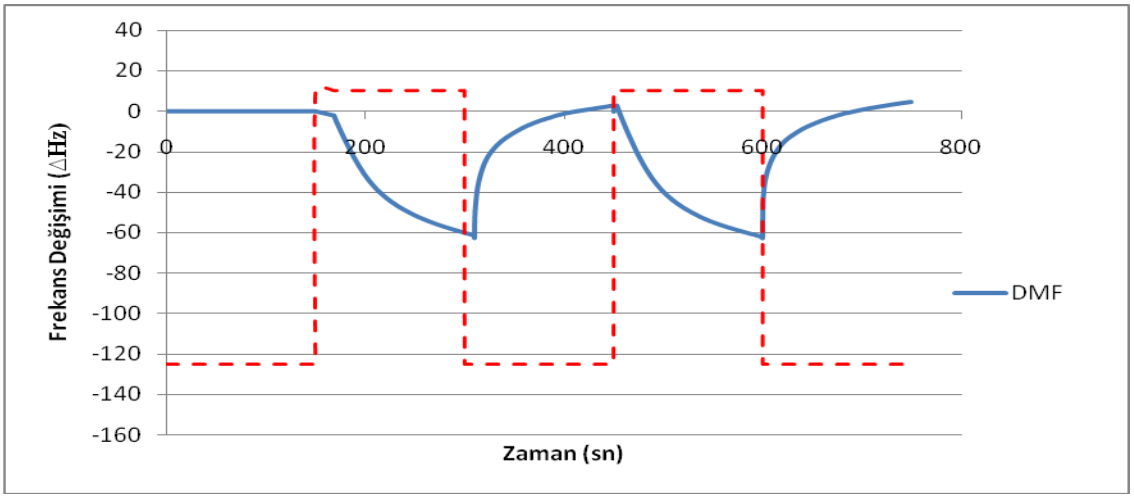
Şekil 5.55. Kaliks[4]aren **5**'in CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.



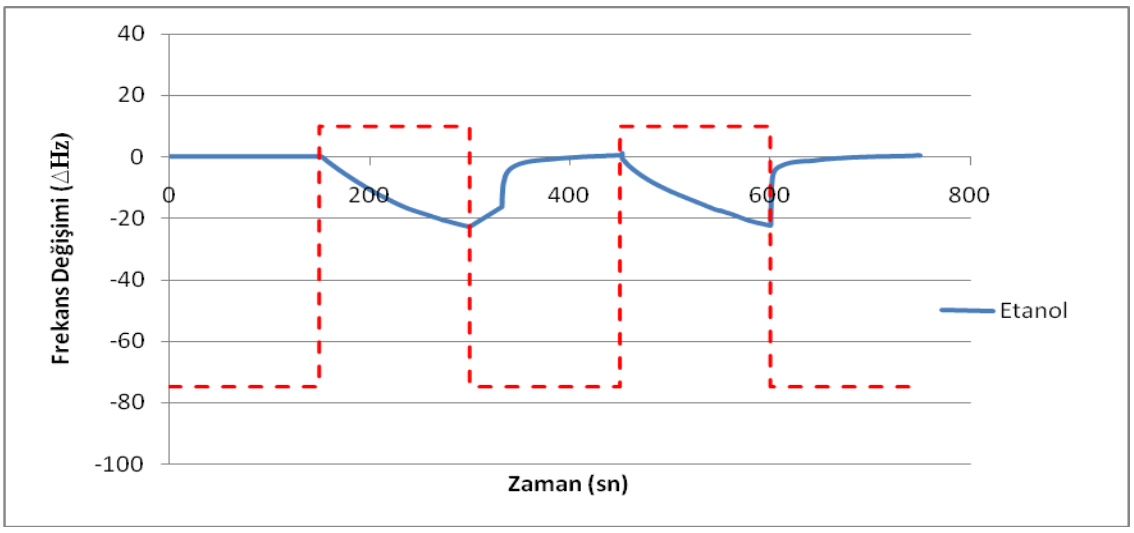
Şekil 5.56. Kaliks[4]aren **5**'in diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



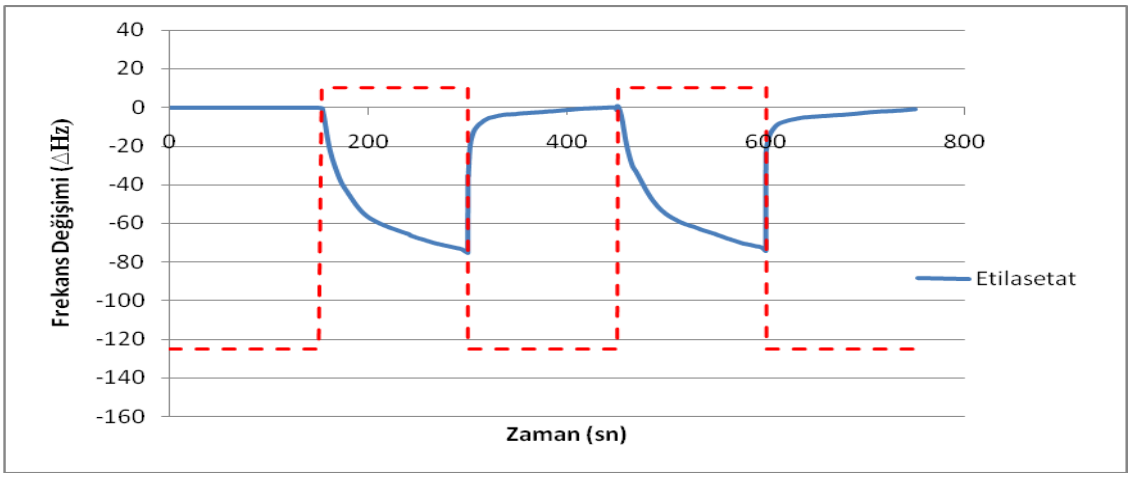
Şekil 5.57. Kaliks[4]aren **5**'in dioksan buharlarına karşı tepkisi.



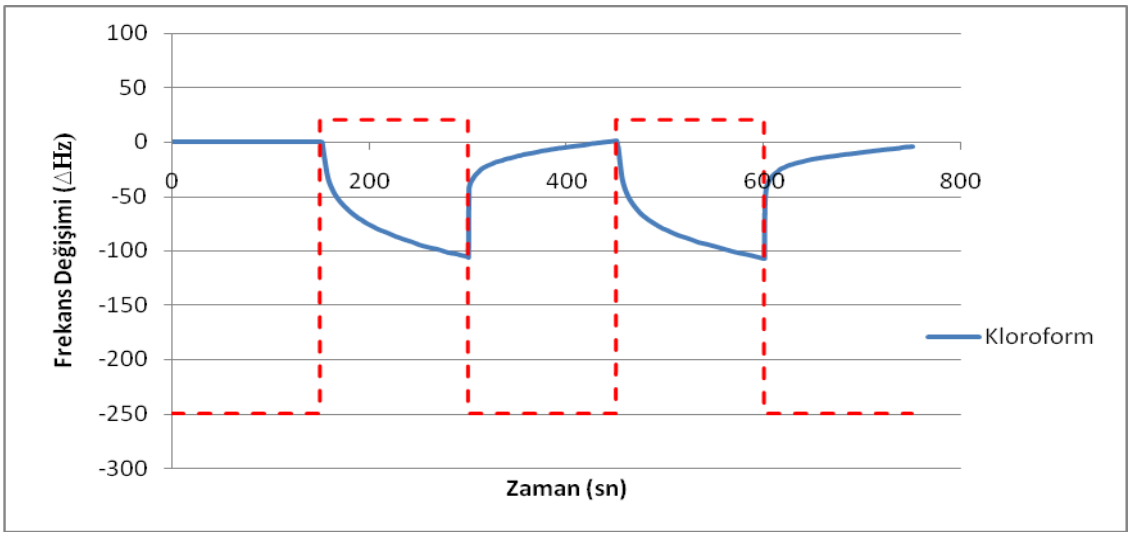
Şekil 5.58. Kaliks[4]aren **5**'in DMF buharlarına karşı tepkisi.



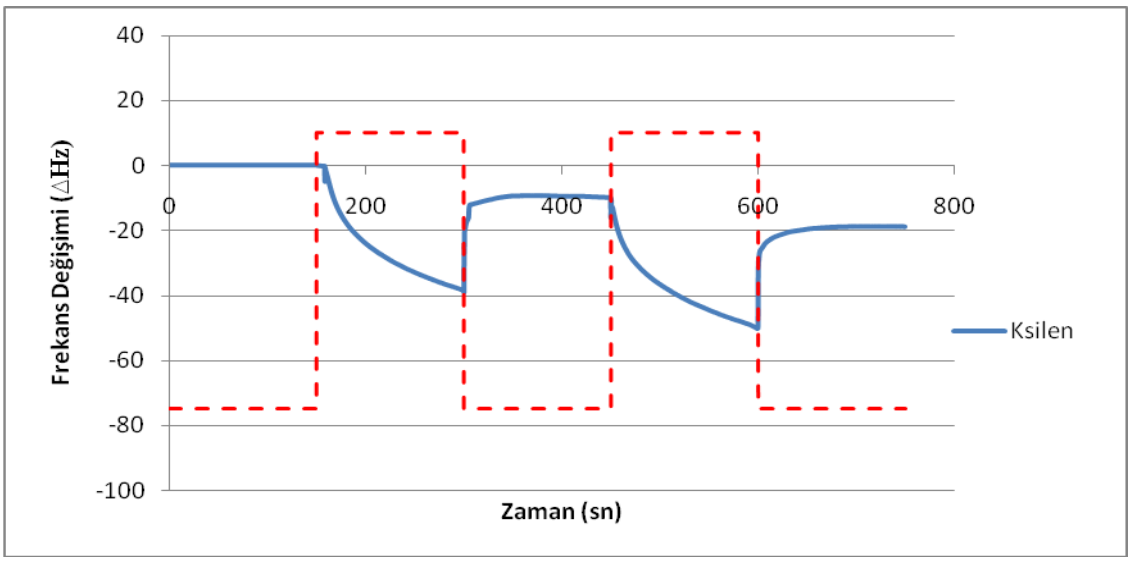
Şekil 5.59. Kaliks[4]aren **5**'in etanol buharlarına karşı tepkisi.



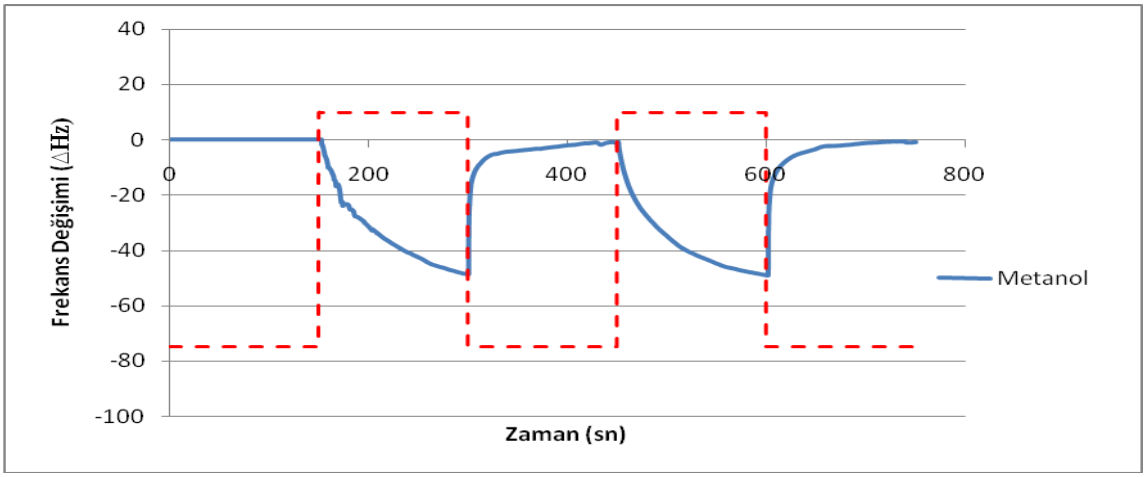
Şekil 5.60. Kaliks[4]aren **5**'in etilasetat buharlarına karşı tepkisi.



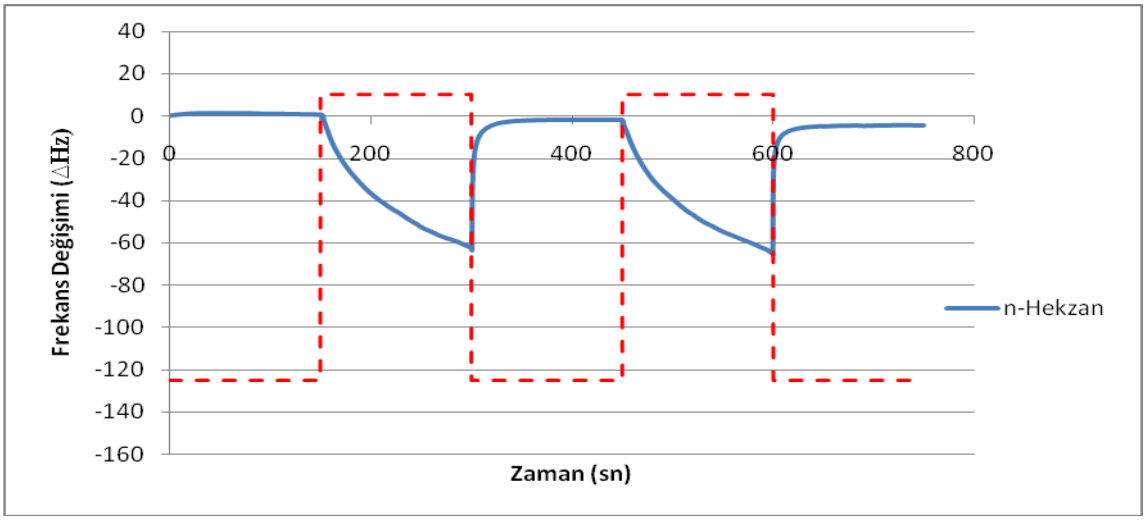
Şekil 5.61. Kaliks[4]aren **5**'in kloroform buharlarına karşı tepkisi.



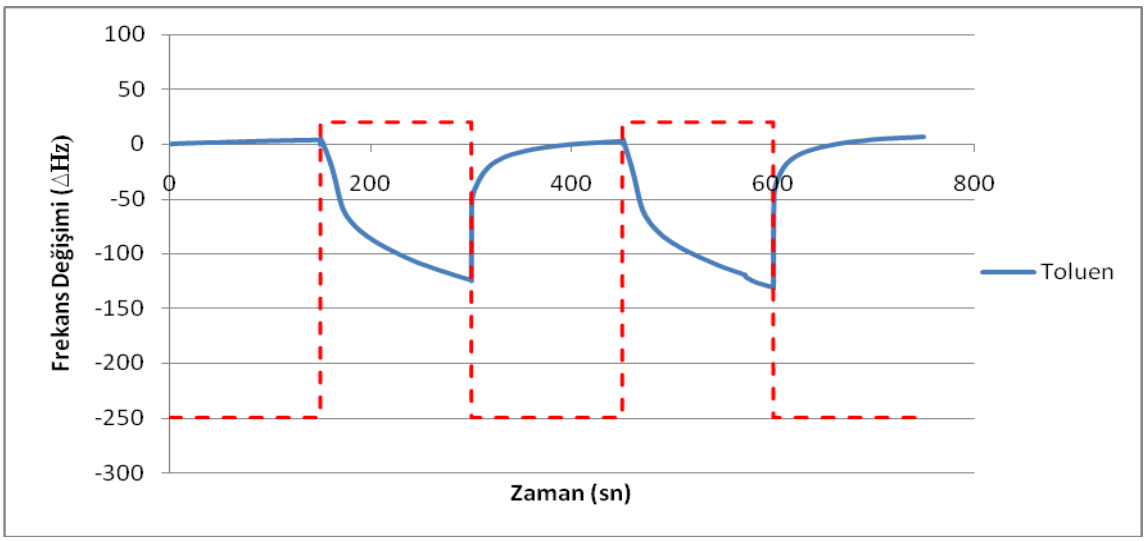
Şekil 5.62. Kaliks[4]aren **5**'in ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.63. Kaliks[4]aren **5**'in metanol buharlarına karşı tepkisi.

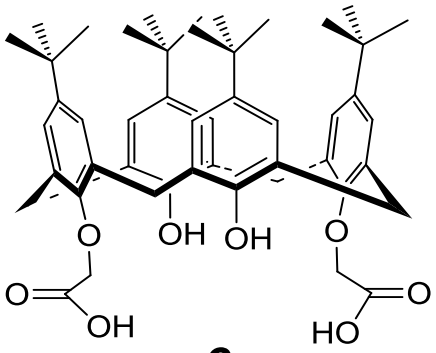


Şekil 5.64. Kaliks[4]aren **5**'in *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.



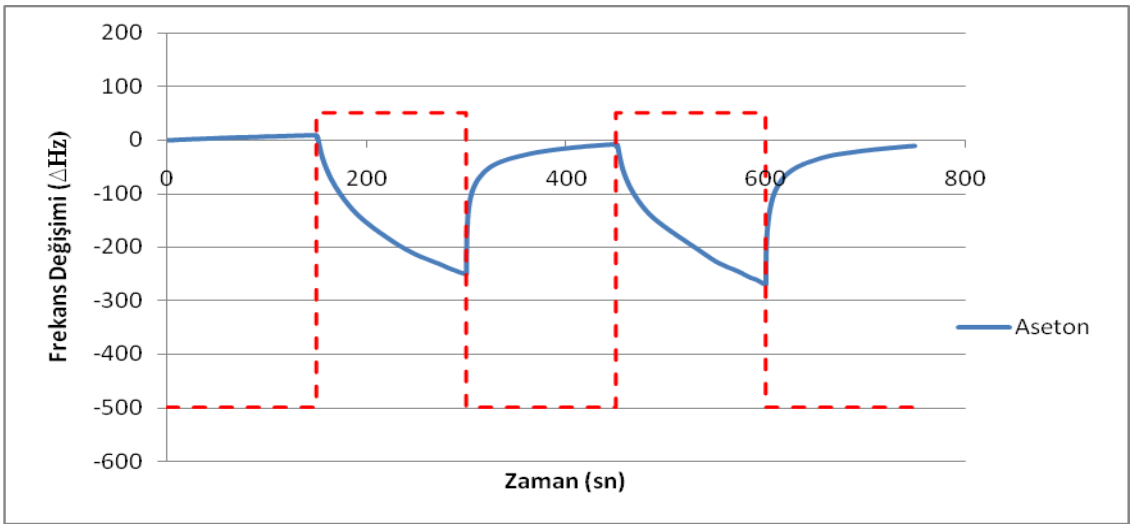
Şekil 5.65. Kaliks[4]aren **5**'in toluen buharlarına karşı tepkisi.

- **Kaliks[4]aren 6**

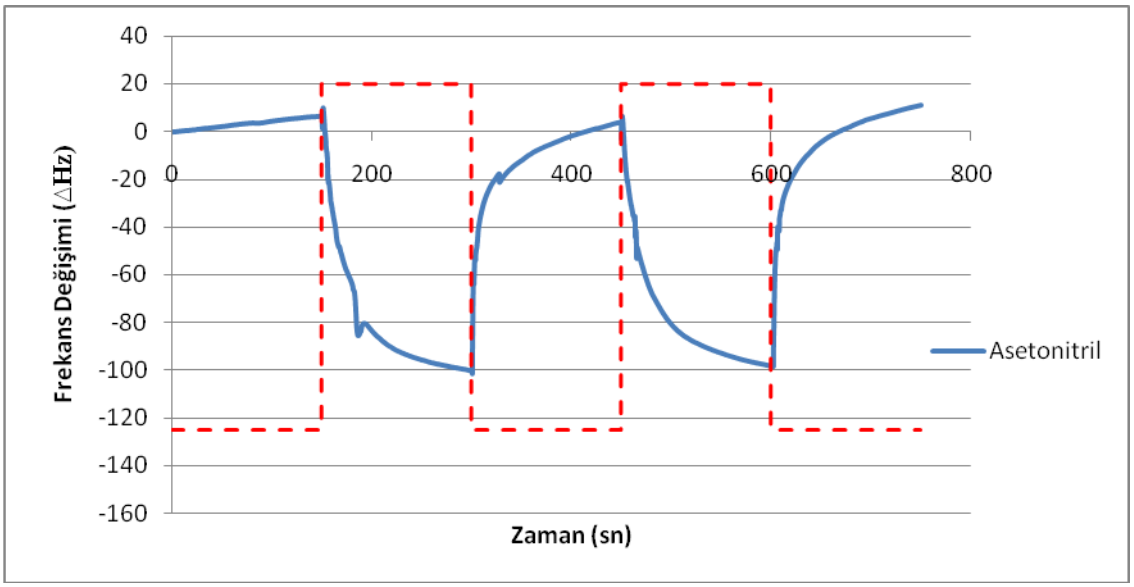


6

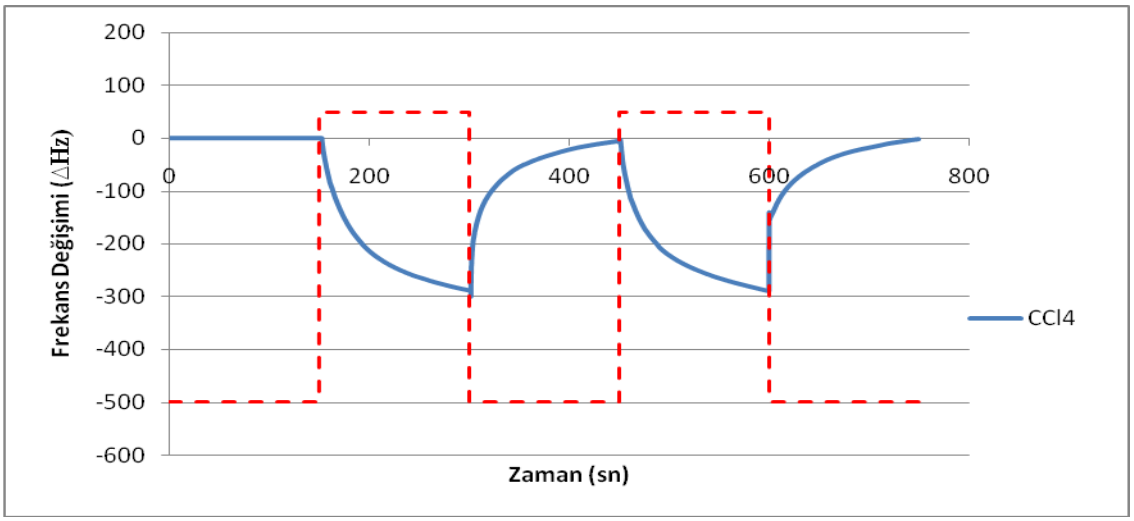
Kaliks[4]aren **6**, lower rim (OH gruplarının bağlı olduğu) bölgesinde karboksilli asit grubu bağlı olan bir kaliks[4]aren türevidir ve UOB için yapılan algılama testlerinde (Şekil 5.66-5.78) en fazla frekans cevabı diklorometan buharına (Şekil 5.69), en az frekans cevabını ise ksilen buharına (Şekil 5.75) karşı görüldü.



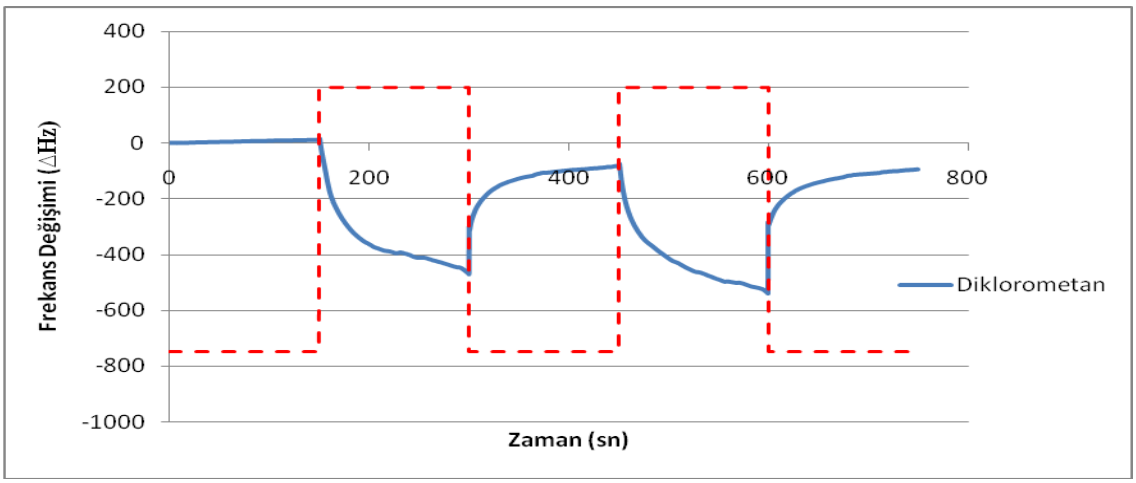
Şekil 5.66. Kaliks[4]aren **6**'nın aseton buharlarına karşı tepkisi.



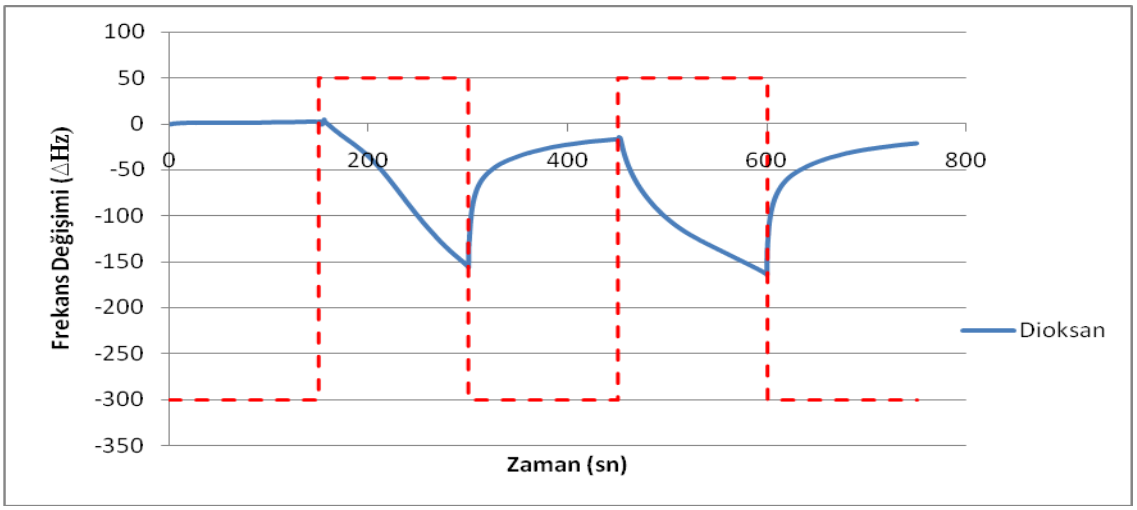
Şekil 5.67. Kaliks[4]aren **6**'nın asetonitril buharlarına karşı tepkisi.



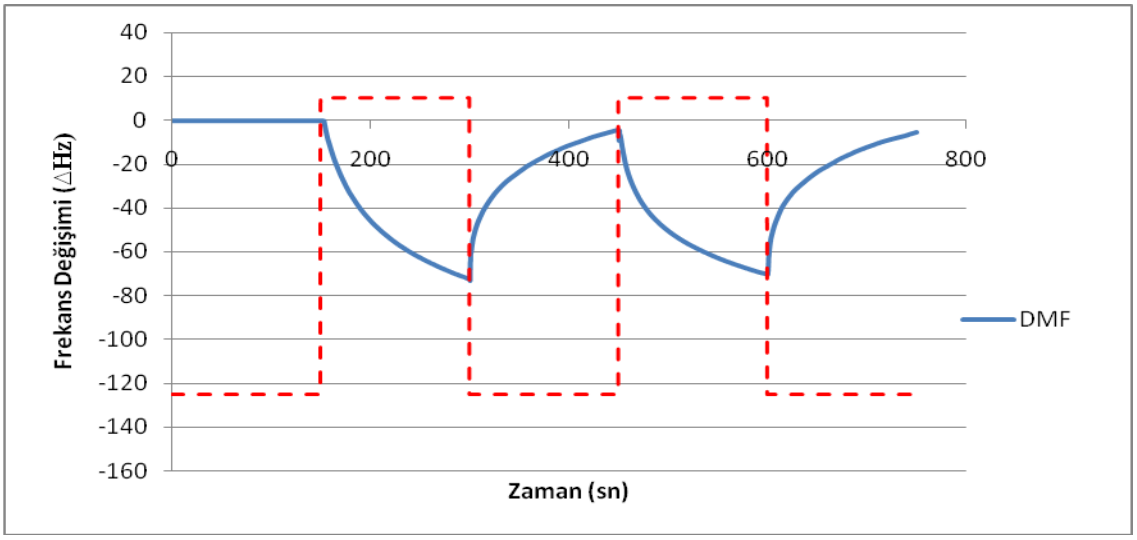
Şekil 5.68. Kaliks[4]aren **6**'nın CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.



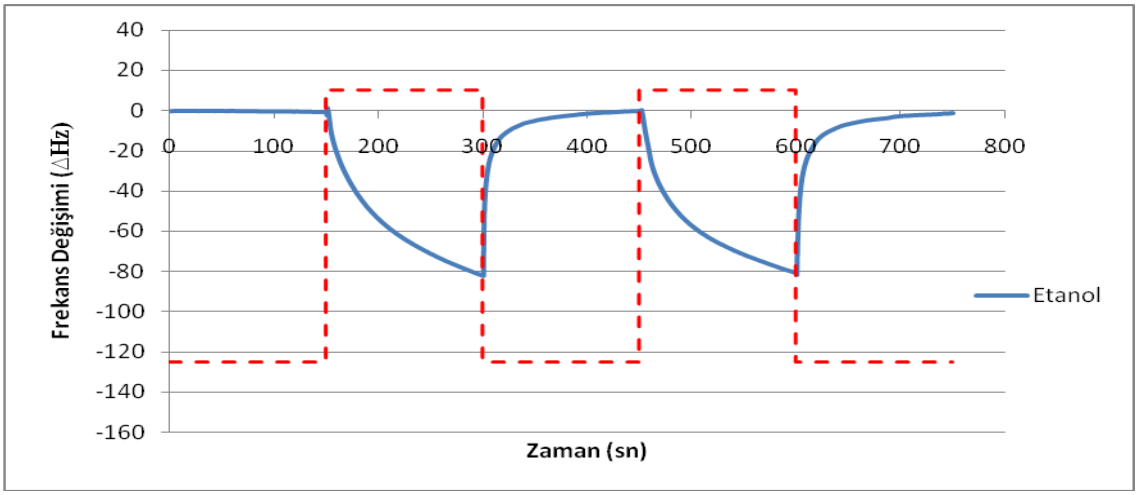
Şekil 5.69. Kaliks[4]aren **6**'nın diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



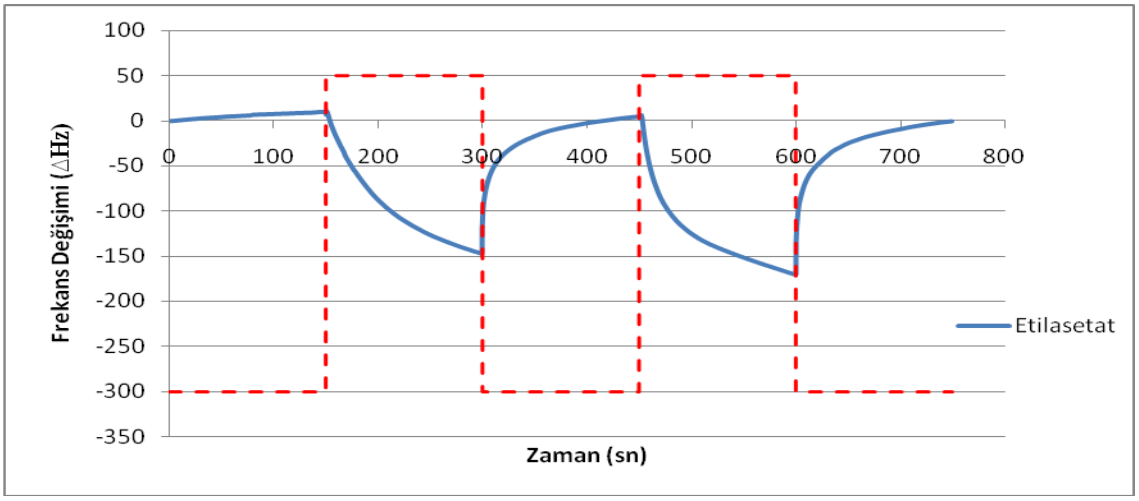
Şekil 5.70. Kaliks[4]aren **6**'nın dioksan buharlarına karşı tepkisi.



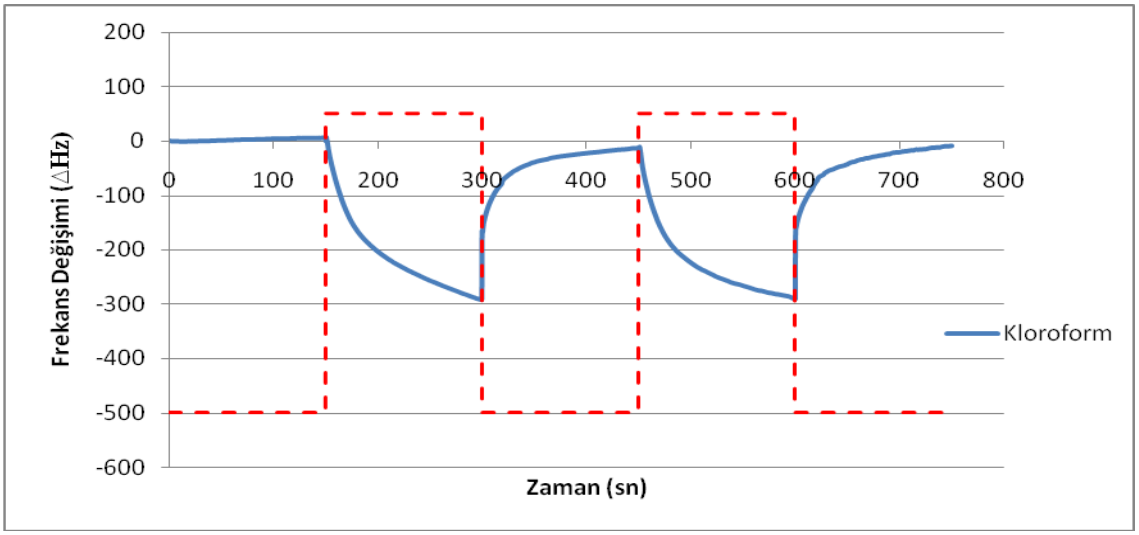
Şekil 5.71. Kaliks[4]aren **6**'nın DMF buharlarına karşı tepkisi.



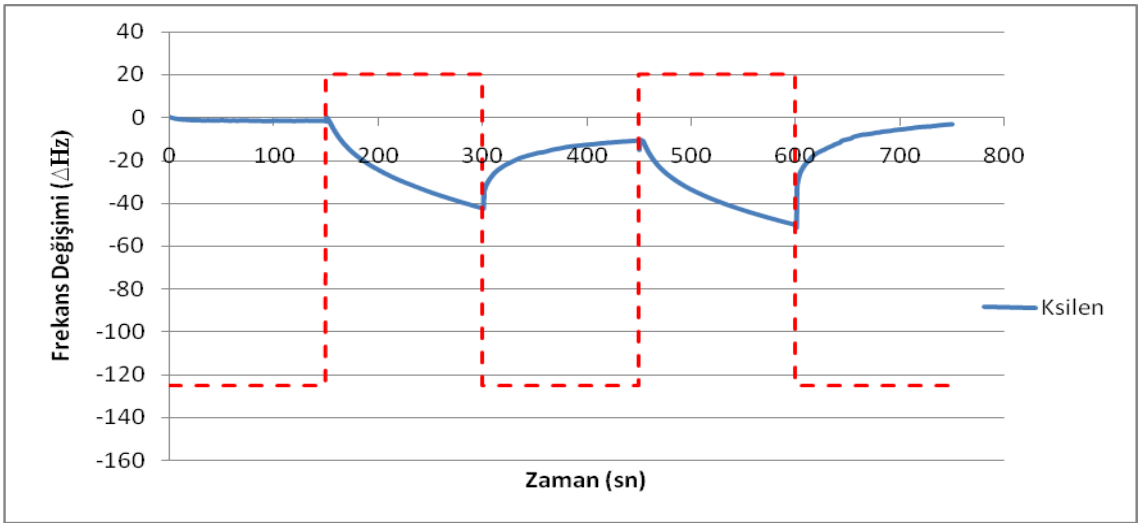
Şekil 5.72. Kaliks[4]aren **6**'nın etanol buharlarına karşı tepkisi.



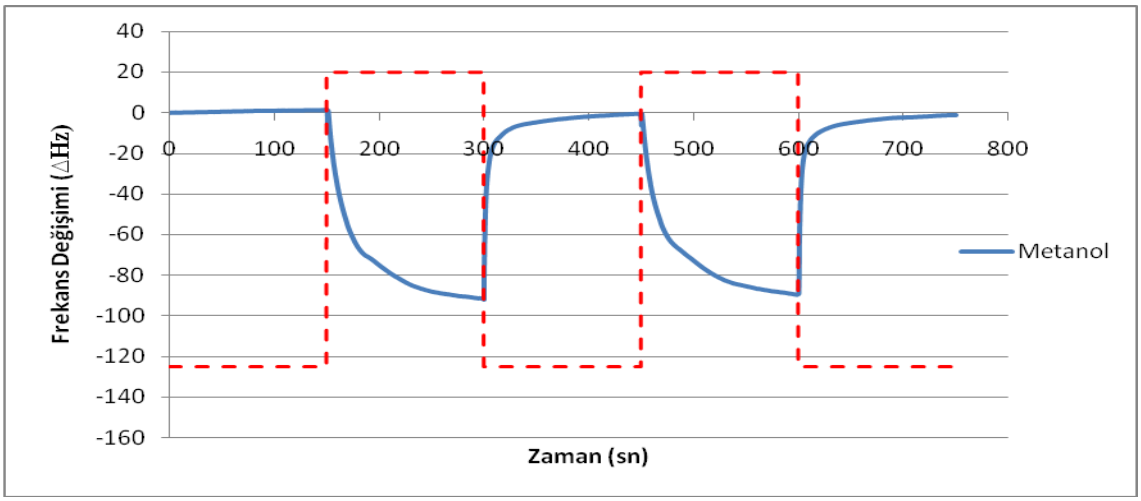
Şekil 5.73. Kaliks[4]aren **6**'nın etilasetat buharlarına karşı tepkisi.



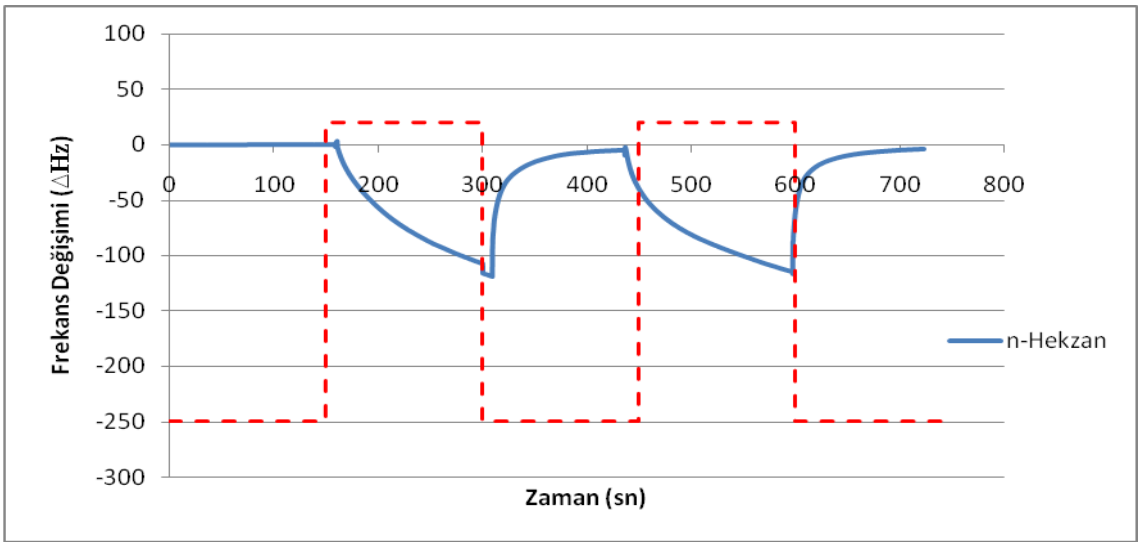
Şekil 5.74. Kaliks[4]aren **6**'nın kloroform buharlarına karşı tepkisi.



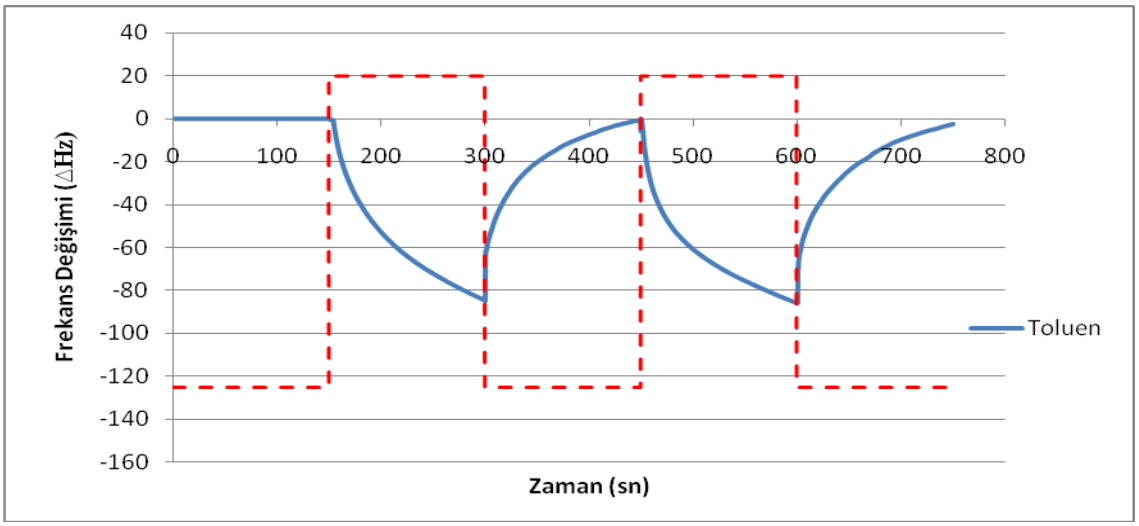
Şekil 5.75. Kaliks[4]aren **6**'nın ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.76. Kaliks[4]aren **6**'nın metanol buharlarına karşı tepkisi.

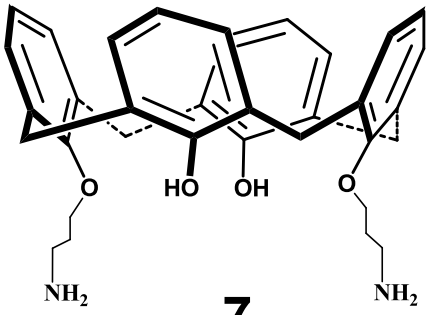


Şekil 5.77. Kaliks[4]aren **6**'nın *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.



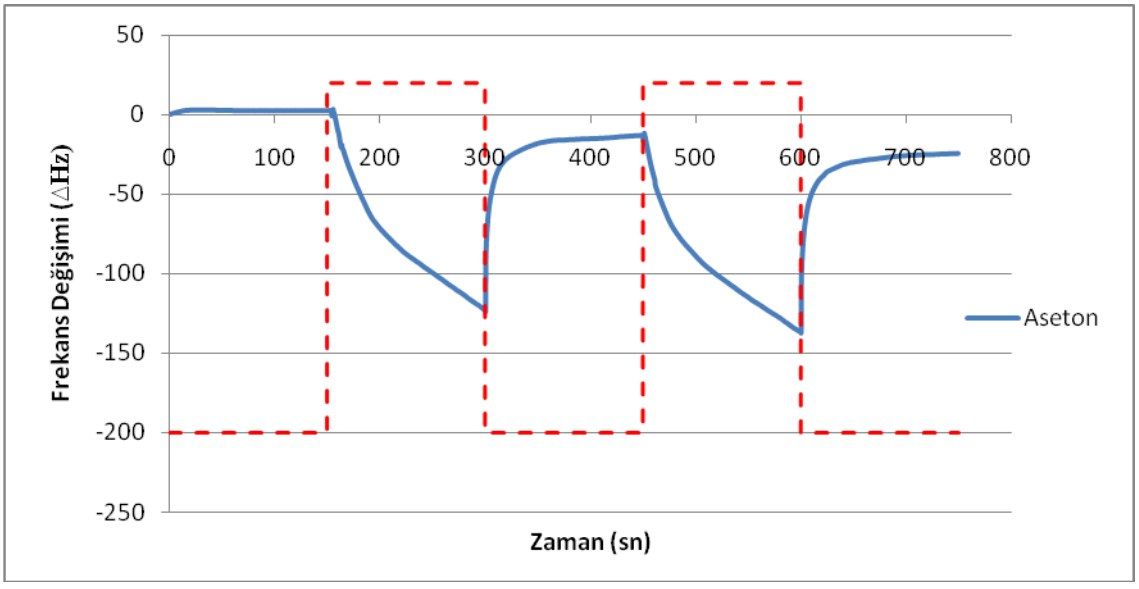
Şekil 5.78. Kaliks[4]aren **6**'nın toluen buharlarına karşı tepkisi.

➢ **Kaliks[4]aren 7**

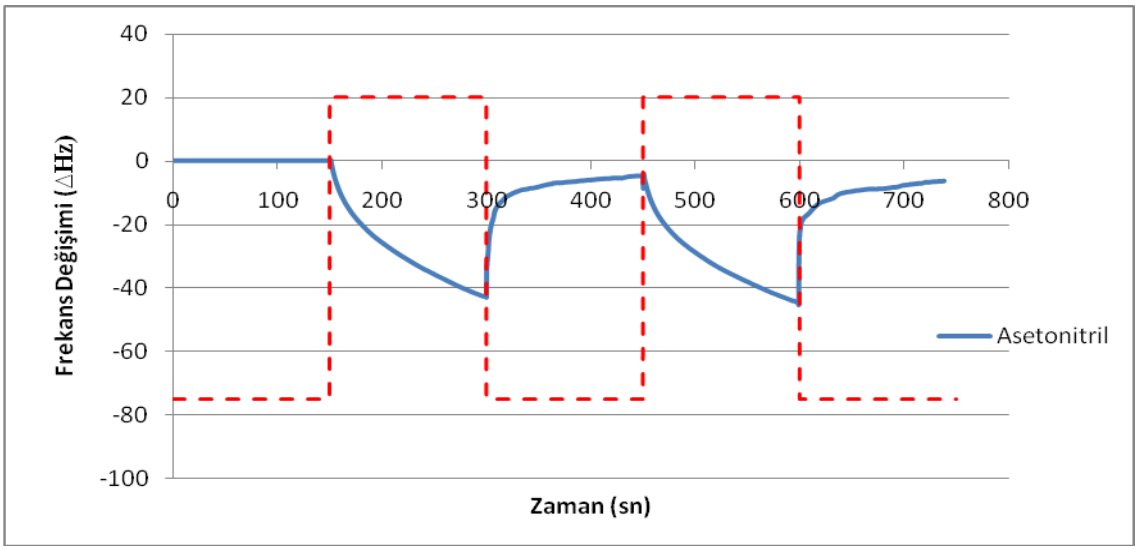


7

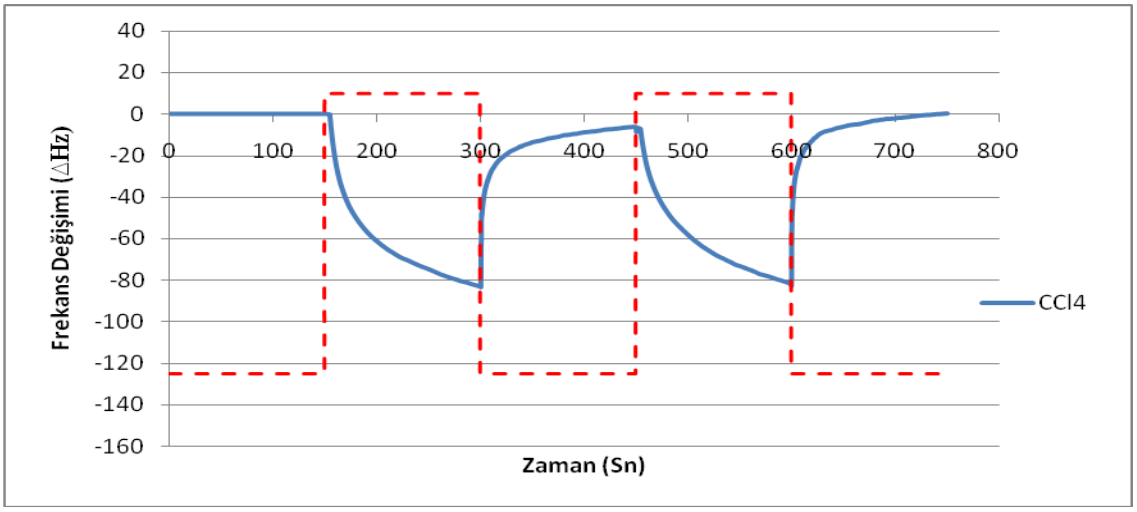
Kaliks[4]aren **7**, upper rim (*ter*-bütil gruplarının bağlı olduğu) bölgesinde *ter*-bütil grupları olmayan, lower rim (OH gruplarının bağlı olduğu) bölgesinde ise amino grubu bağlı olan bir kaliks[4]aren türevidir ve UOB için yapılan algılama testlerinde (Şekil 5.79-5.91) en fazla frekans cevabını diklorometan buharına (Şekil 5.82), en az frekans cevabını ise *n*-hekzan buharına (Şekil 5.90) karşı verdi.



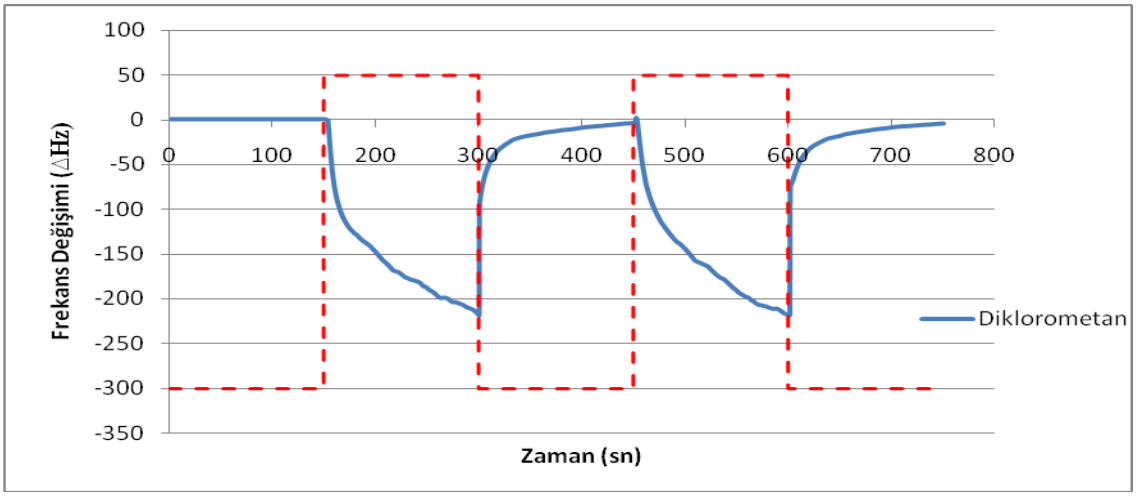
Şekil 5.79. Kaliks[4]aren **7**'nin aseton buharlarına karşı tepkisi.



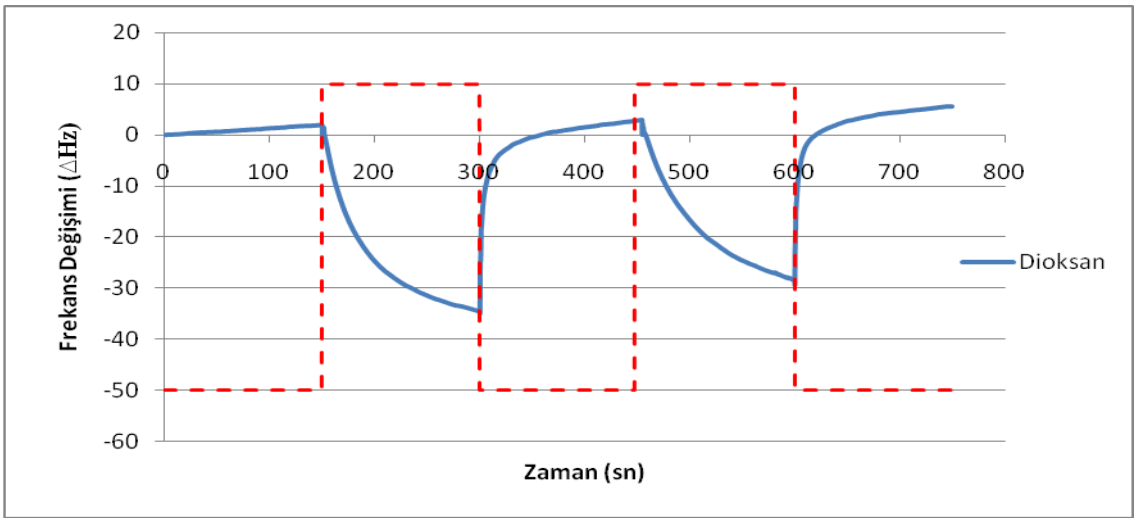
Şekil 5.80. Kaliks[4]aren **7**'nin asetonitril buharlarına karşı tepkisi.



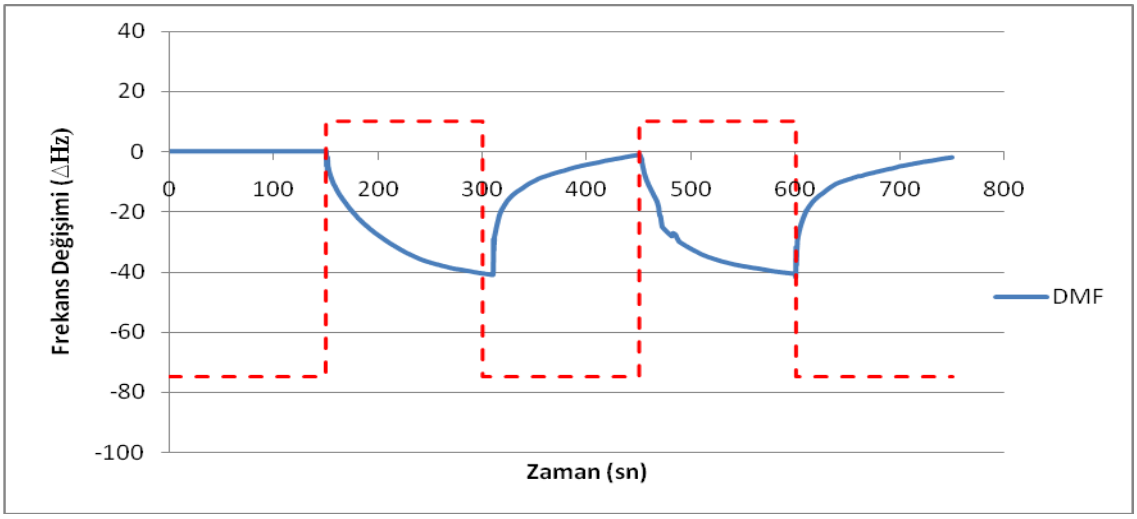
Şekil 5.81. Kaliks[4]aren **7**'nin CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.



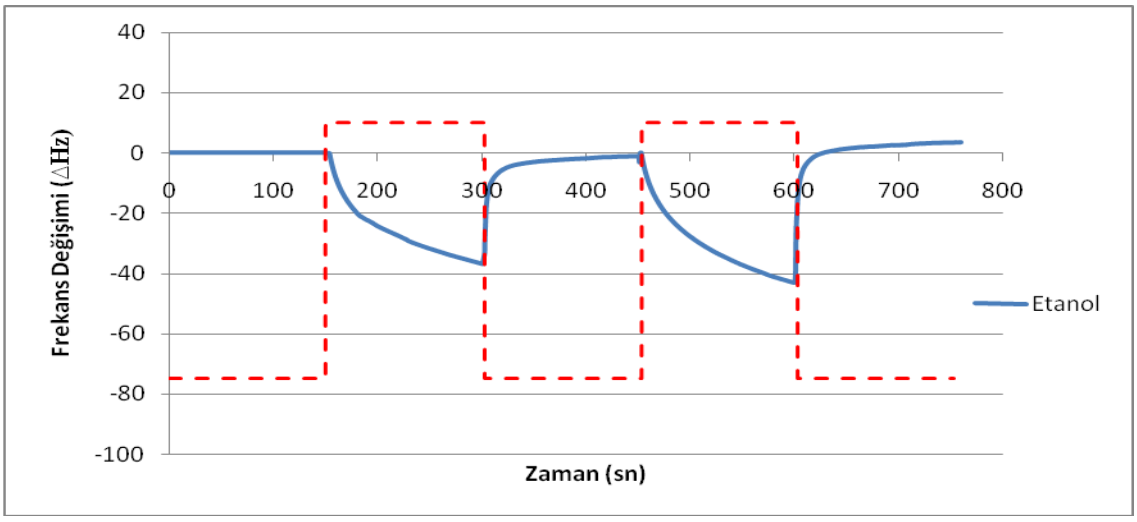
Şekil 5.82. Kaliks[4]aren **7**'nin diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



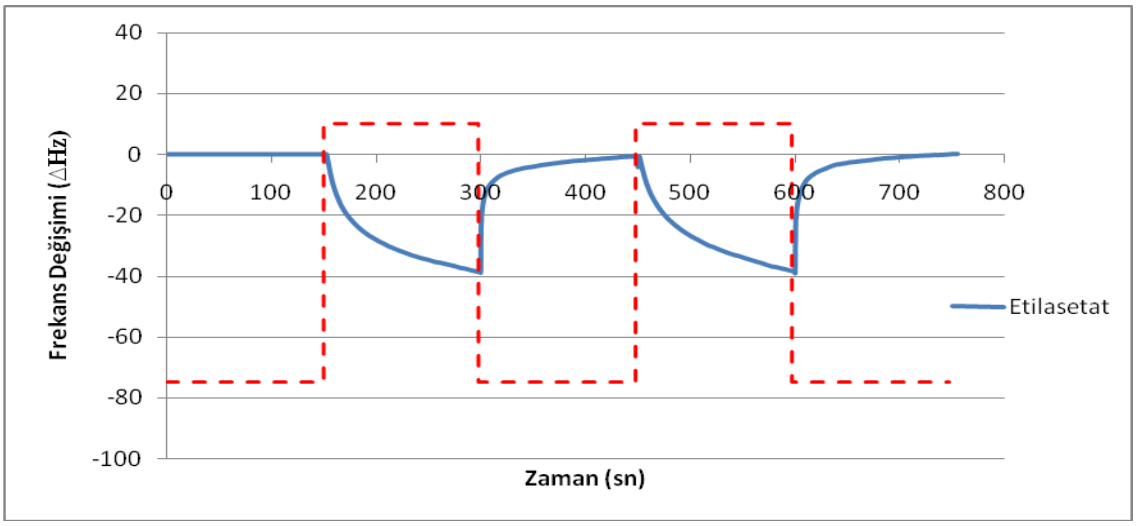
Şekil 5.83. Kaliks[4]aren **7**'nin dioksan buharlarına karşı tepkisi.



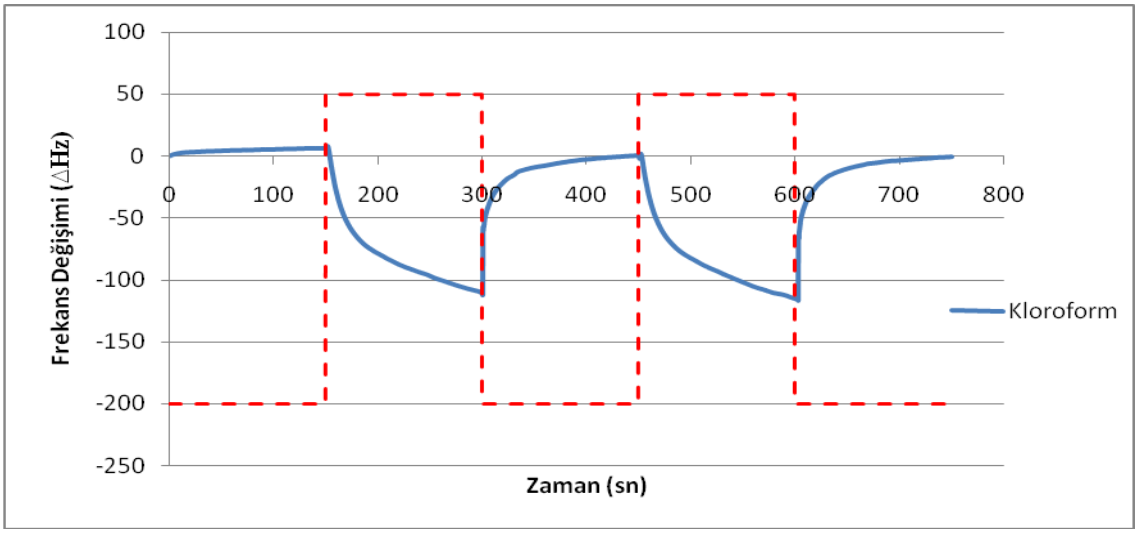
Şekil 5.84. Kaliks[4]aren **7**'nin DMF buharlarına karşı tepkisi.



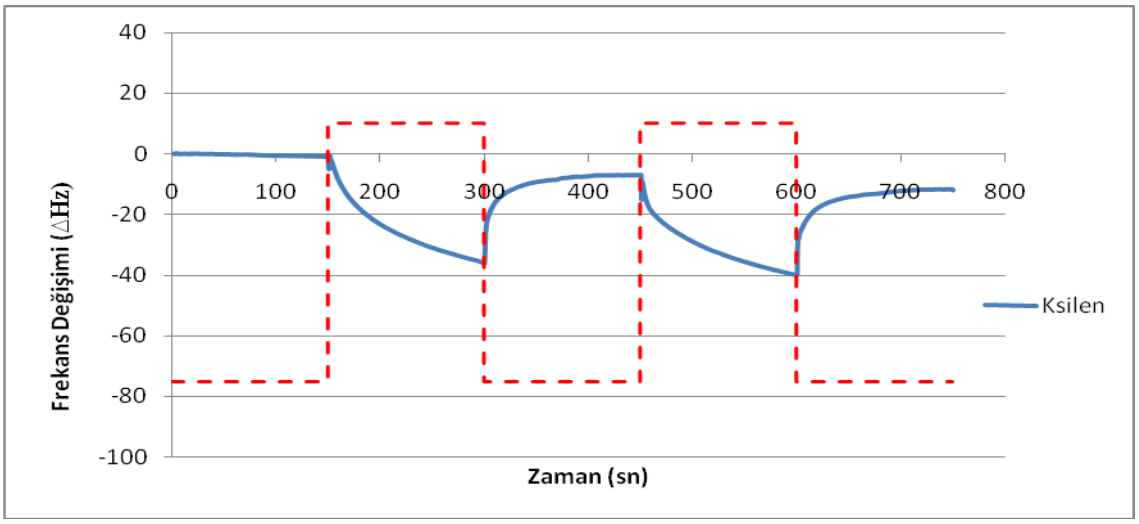
Şekil 5.85. Kaliks[4]aren **7**'nin etanol buharlarına karşı tepkisi.



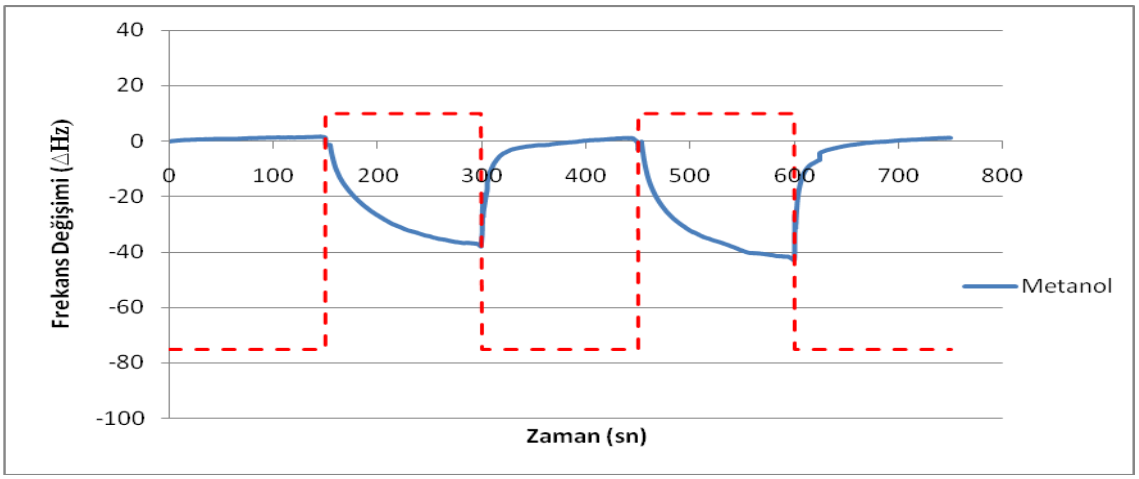
Şekil 5.86. Kaliks[4]aren **7**'nin etilasetat buharlarına karşı tepkisi.



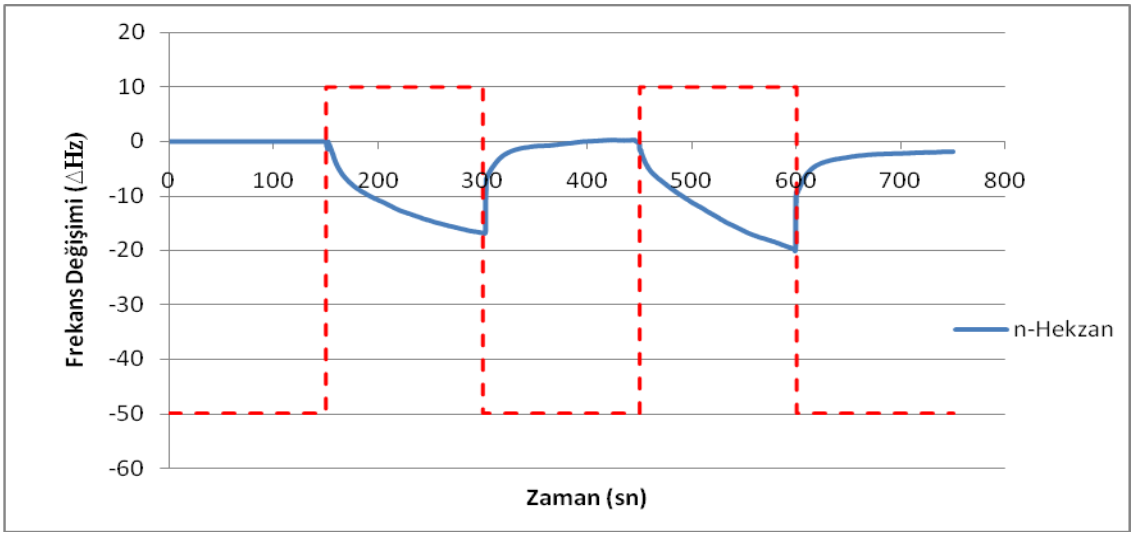
Şekil 5.87. Kaliks[4]aren **7**'nin kloroform buharlarına karşı tepkisi.



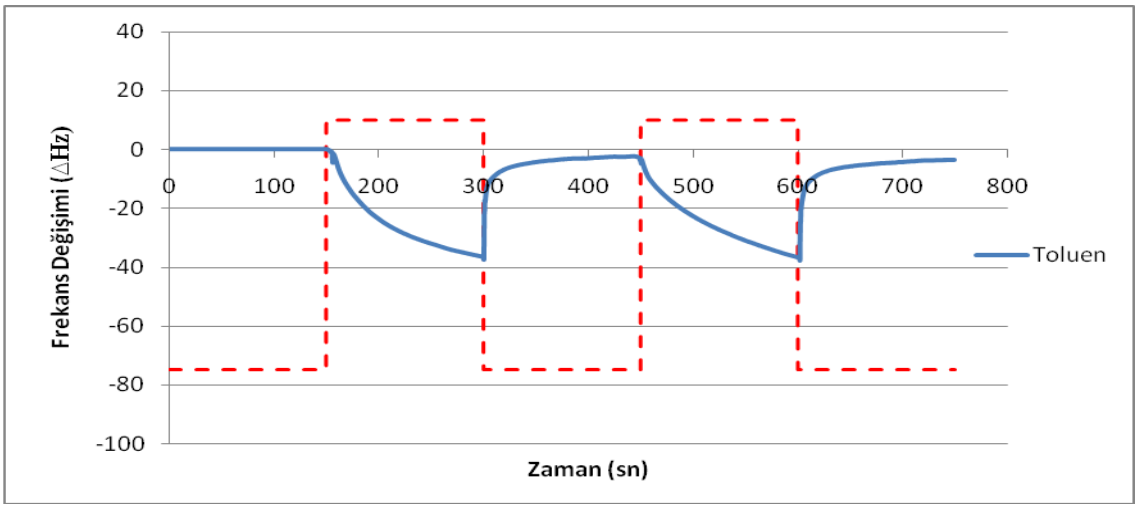
Şekil 5.88. Kaliks[4]aren **7**'nin ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.89. Kaliks[4]aren **7**'nin metanol buharlarına karşı tepkisi.

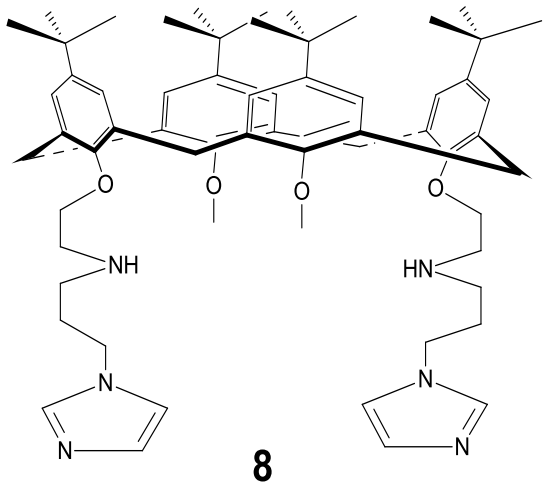


Şekil 5.90. Kaliks[4]aren **7**'nin *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.



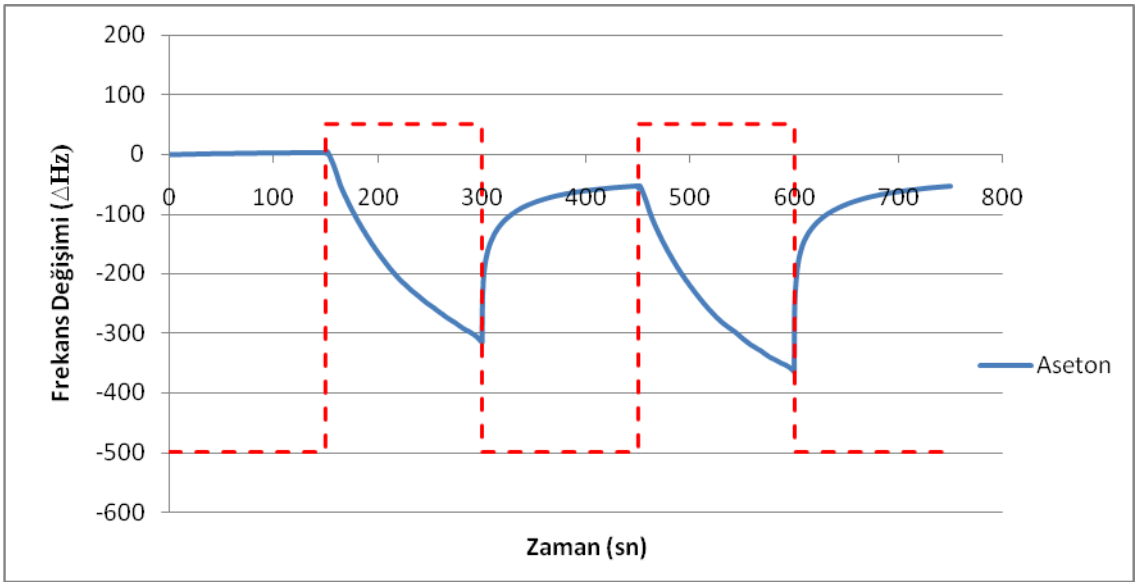
Şekil 5.91. Kaliks[4]aren **7**'nin toluen buharlarına karşı tepkisi.

➢ **Kaliks[4]aren 8**

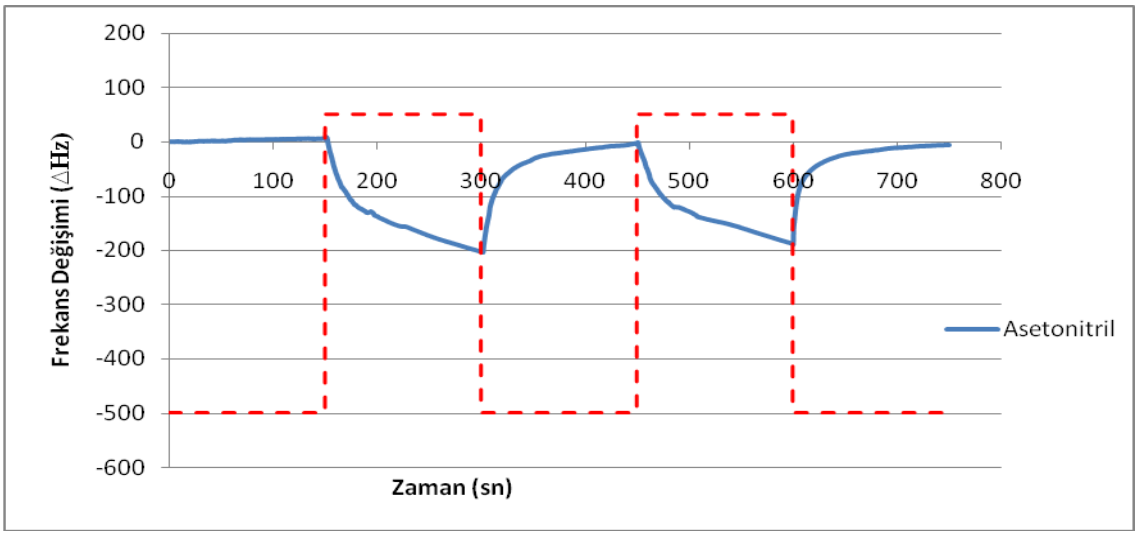


8

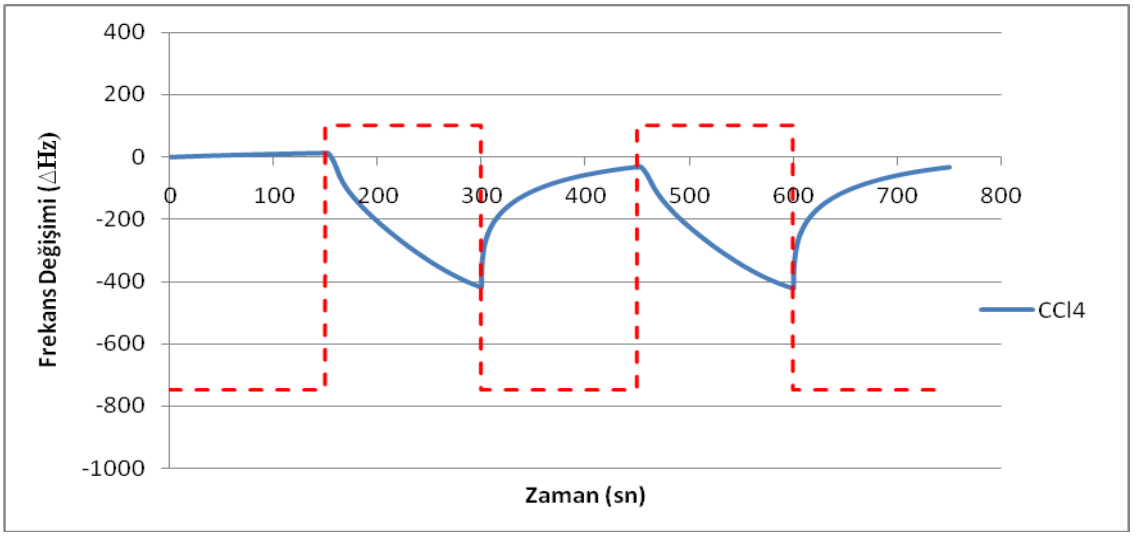
Kaliks[4]aren **8**, lower rim (OH gruplarının bağlı olduğu) bölgesinde imidazol amino grubu bağlı olan bir kaliks[4]aren türevidir ve UOB için yapılan algılama testlerinde (Şekil 5.92-5.104) en fazla frekans cevabını diklorometan buharına (Şekil 5.95), en az frekans cevabını ise metanol buharına (Şekil 5.102) karşı verdi.



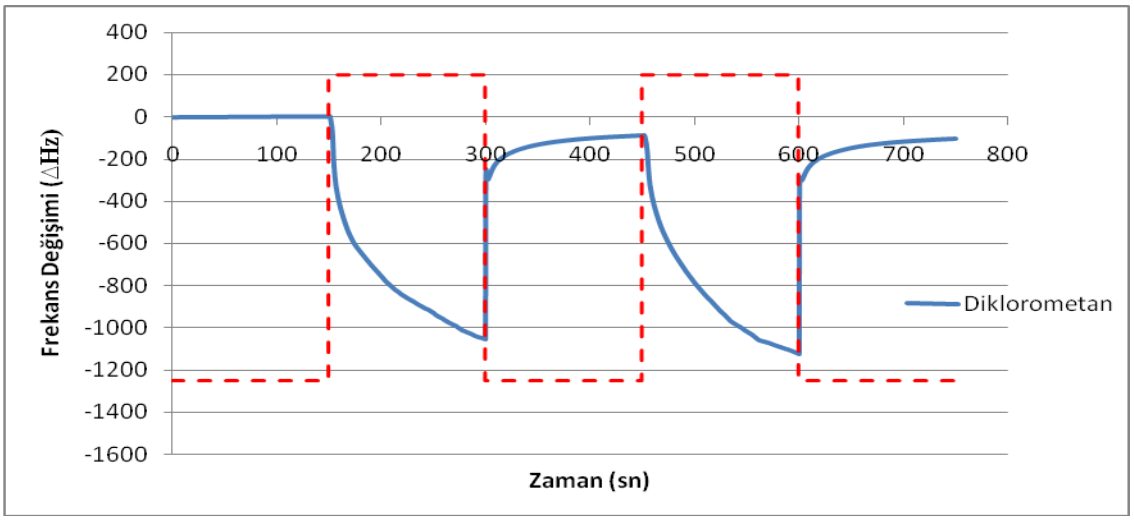
Şekil 5.92. Kaliks[4]aren **8**'in aseton buharlarına karşı tepkisi.



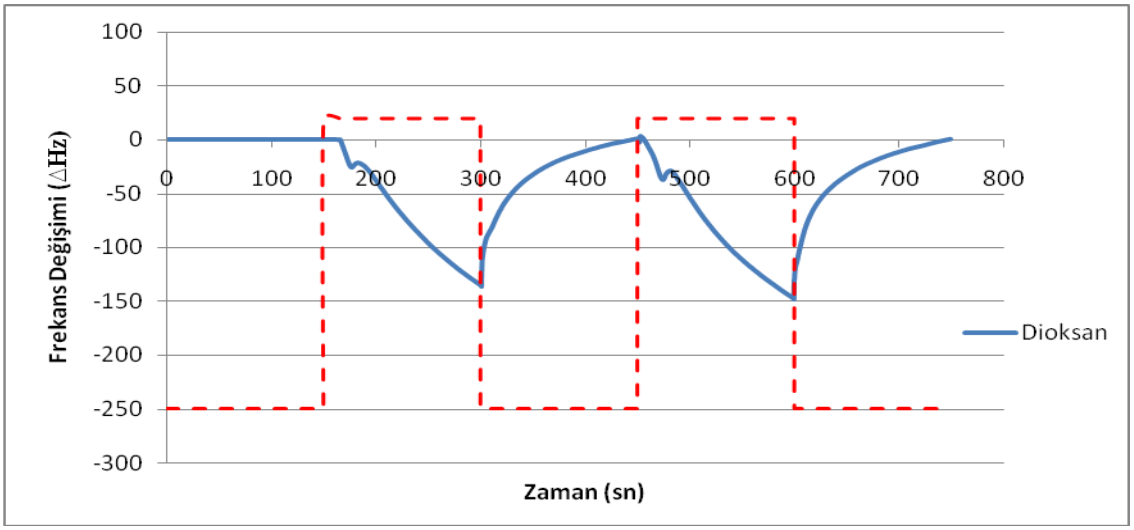
Şekil 5.93. Kaliks[4]aren **8**'in asetonitril buharlarına karşı tepkisi.



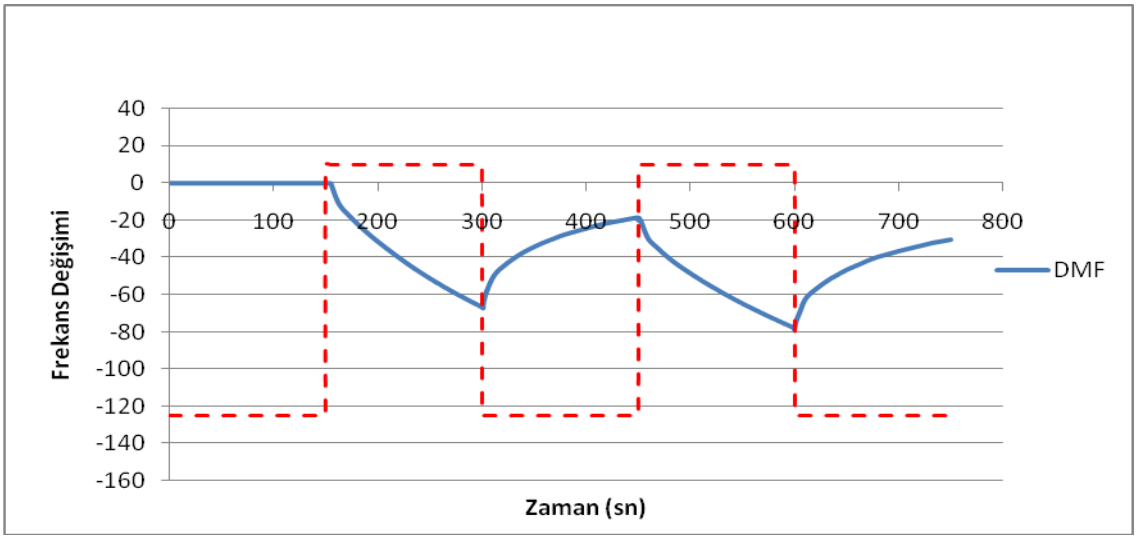
Şekil 5.94. Kaliks[4]aren **8**'in CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.



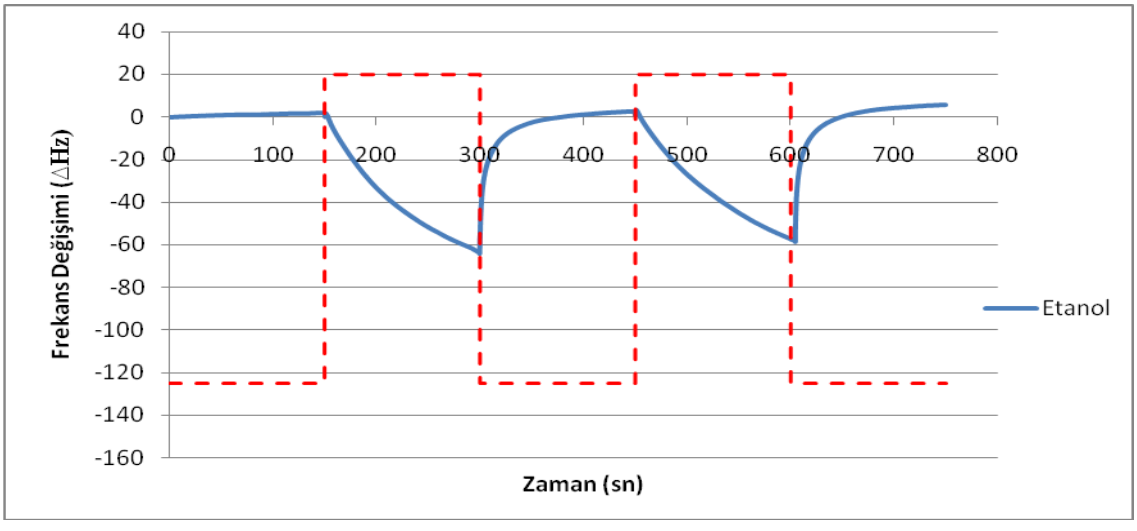
Şekil 5.95. Kaliks[4]aren **8**'in diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



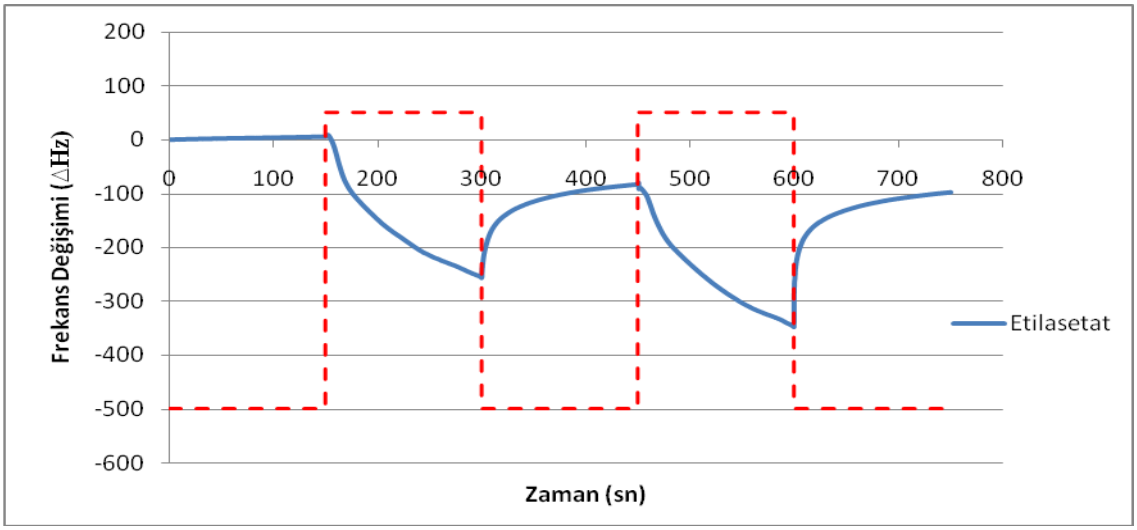
Şekil 5.96. Kaliks[4]aren **8**'in dioksan buharlarına karşı tepkisi.



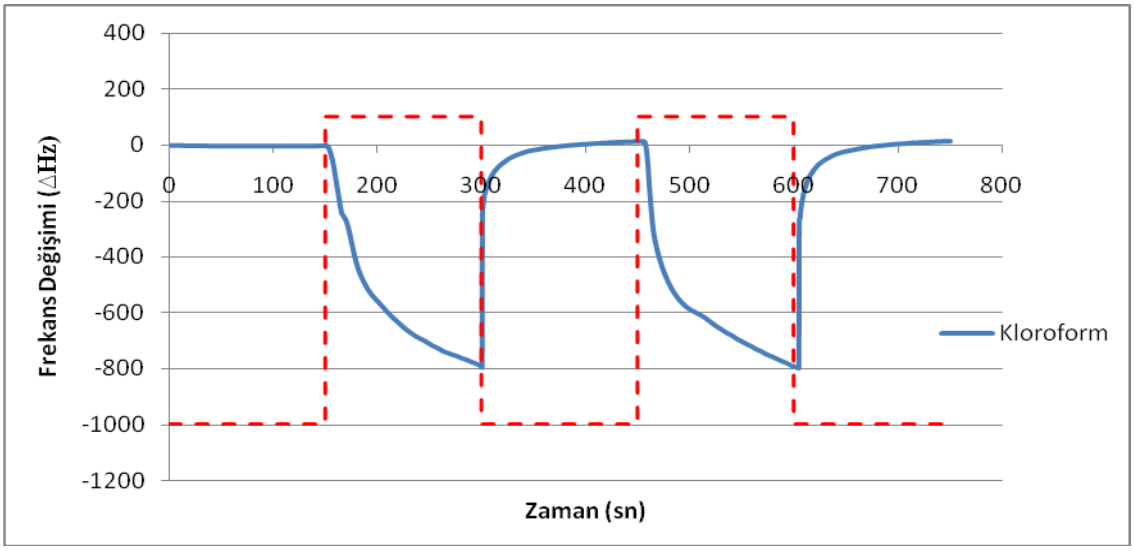
Şekil 5.97. Kaliks[4]aren **8**'in DMF buharlarına karşı tepkisi.



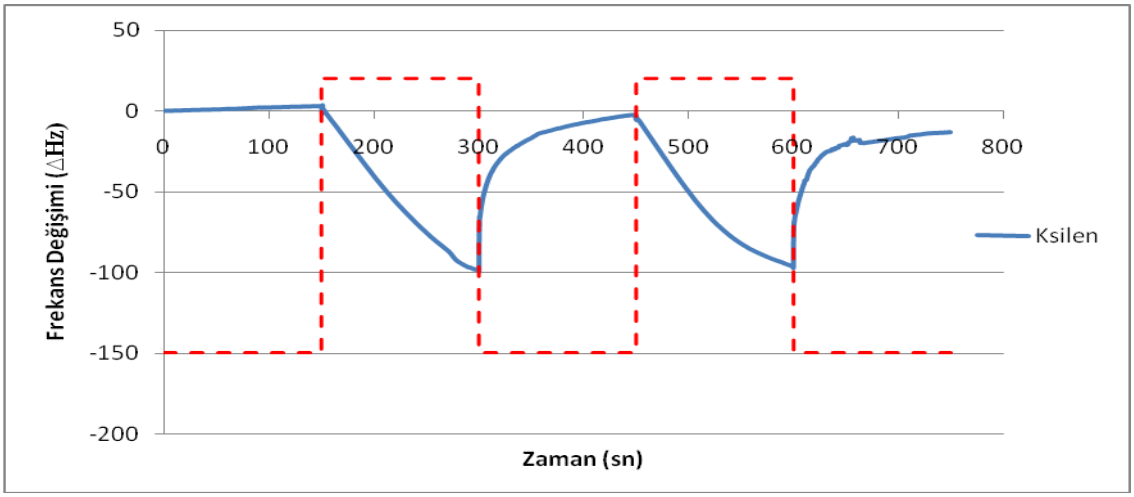
Şekil 5.98. Kaliks[4]aren **8**'in etanol buharlarına karşı tepkisi.



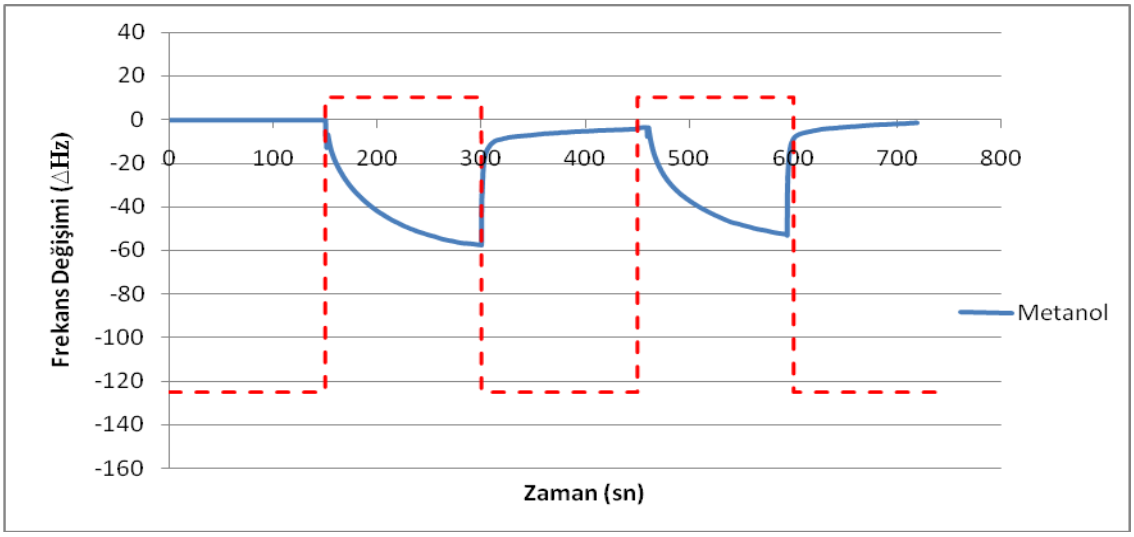
Şekil 5.99. Kaliks[4]aren **8**'in etanol buharlarına karşı tepkisi.



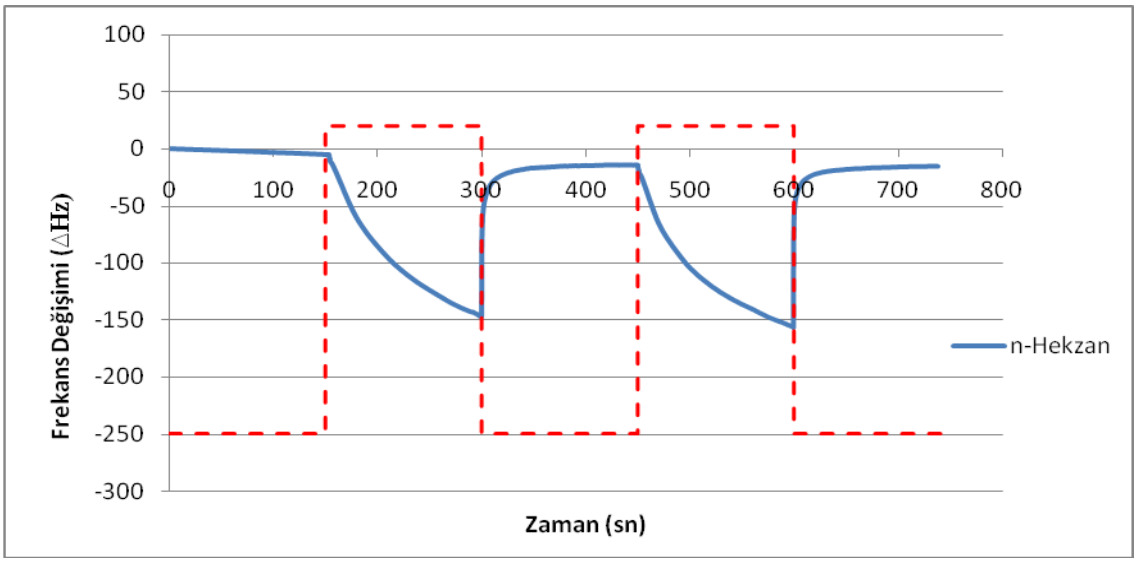
Şekil 5.100. Kaliks[4]aren **8**'in kloroform buharlarına karşı tepkisi.



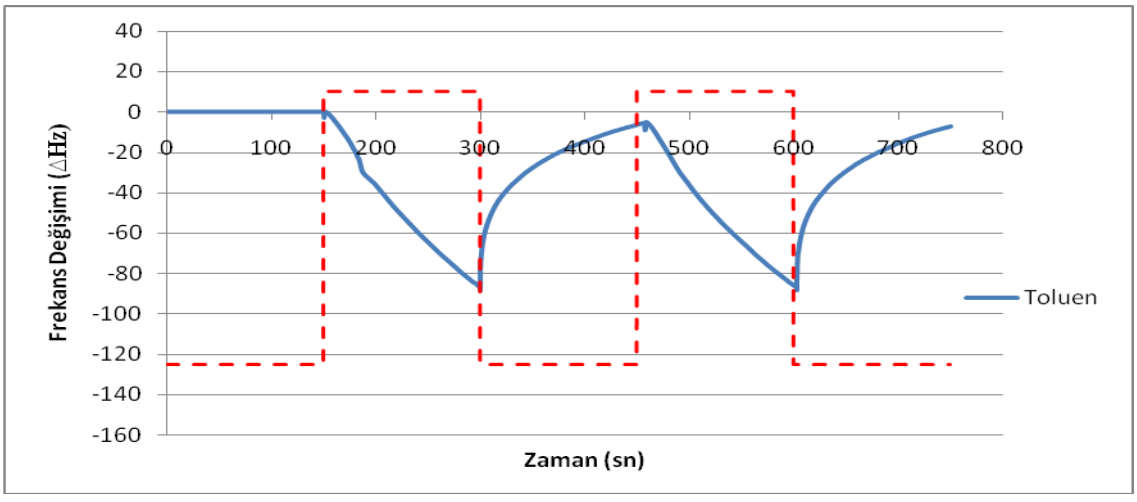
Şekil 5.101. Kaliks[4]aren **8**'in ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.102. Kaliks[4]aren **8**'in metanol buharlarına karşı tepkisi.

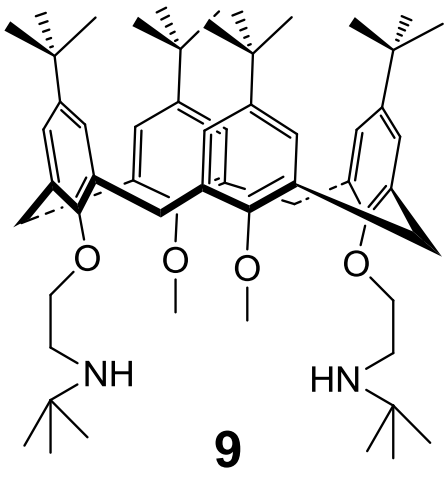


Şekil 5.103. Kaliks[4]aren **8**'in *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.



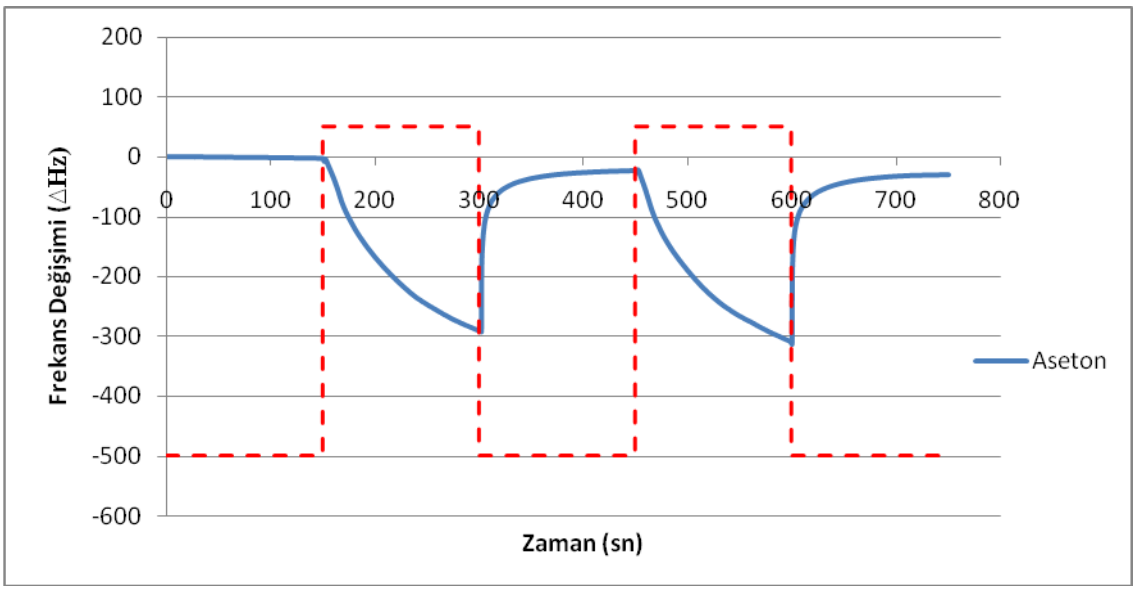
Şekil 5.104. Kaliks[4]aren **8**'in toluen buharlarına karşı tepkisi.

➢ **Kaliks[4]aren 9**

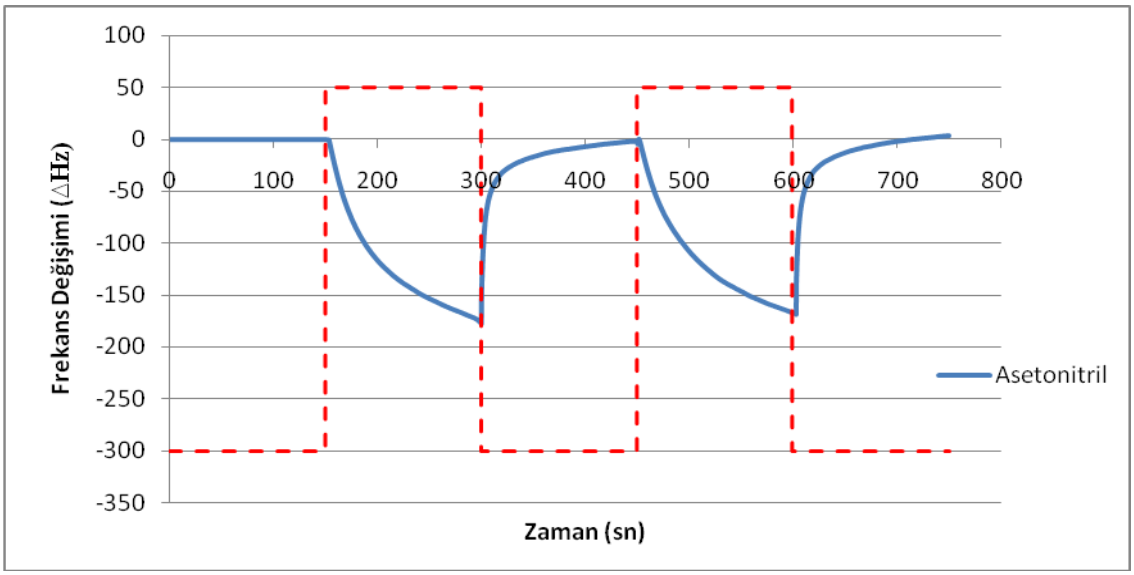


9

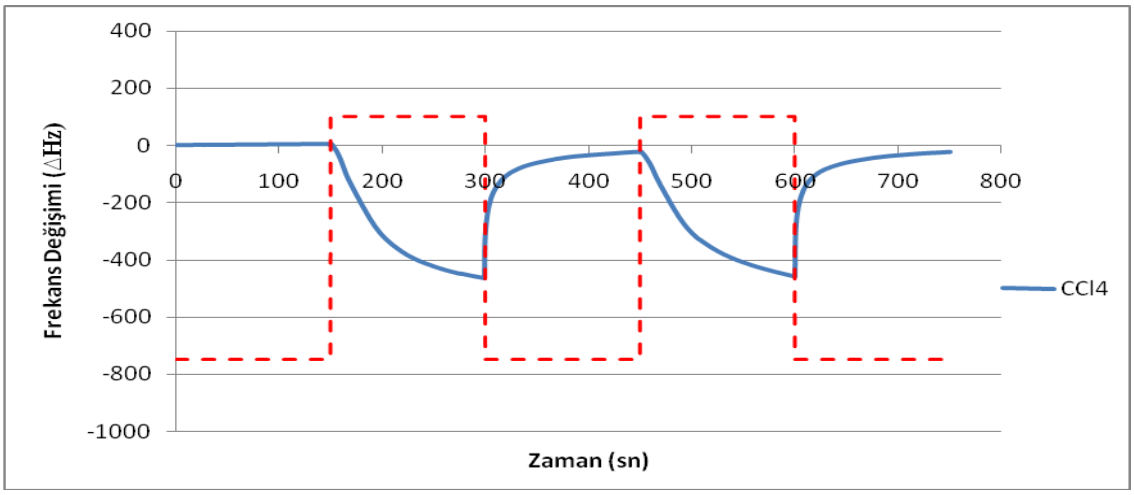
Kaliks[4]aren **9**, lower rim (OH gruplarının bağlı olduğu) bölgesinde *ter*-bütil amino grubu bağlı olan bir kaliks[4]aren türevidir ve UOB için yapılan algılama testlerinde (Şekil 5.105-5.117) en fazla frekans cevabını diklorometan buharına (Şekil 5.108), en az frekans cevabını ise etanol buharına (Şekil 5.111) karşı verdi.



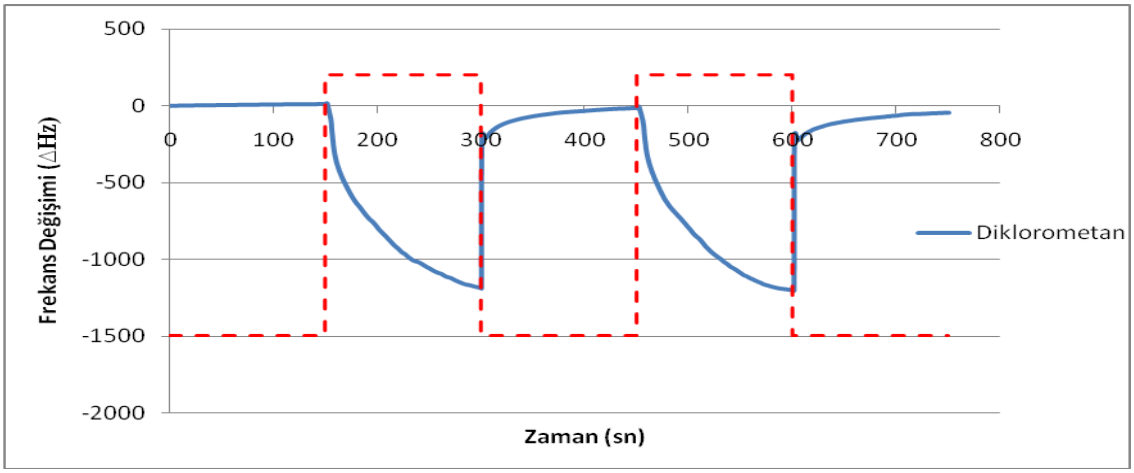
Şekil 5.105. Kaliks[4]aren **9**'un aseton buharlarına karşı tepkisi.



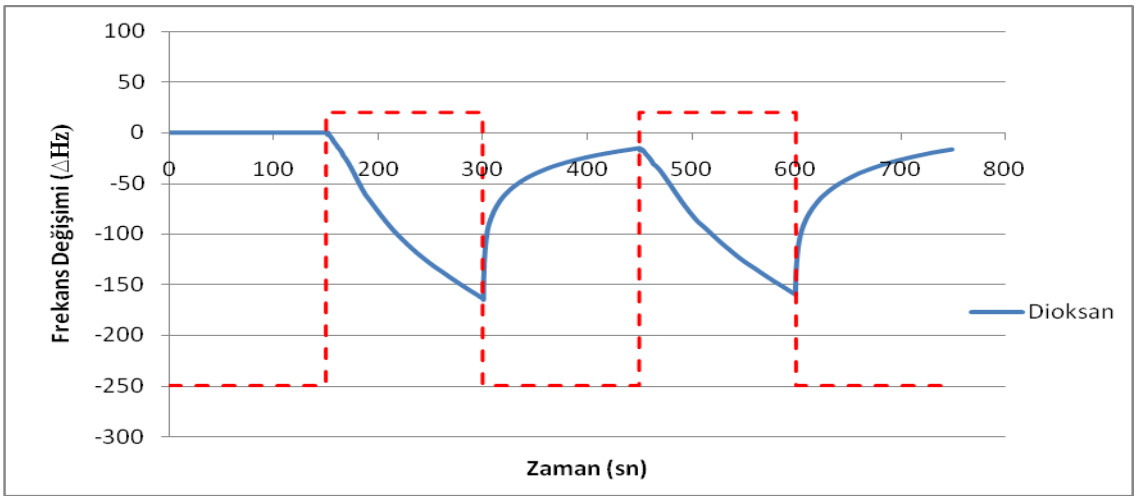
Şekil 5.106. Kaliks[4]aren **9**'un asetonitril buharlarına karşı tepkisi.



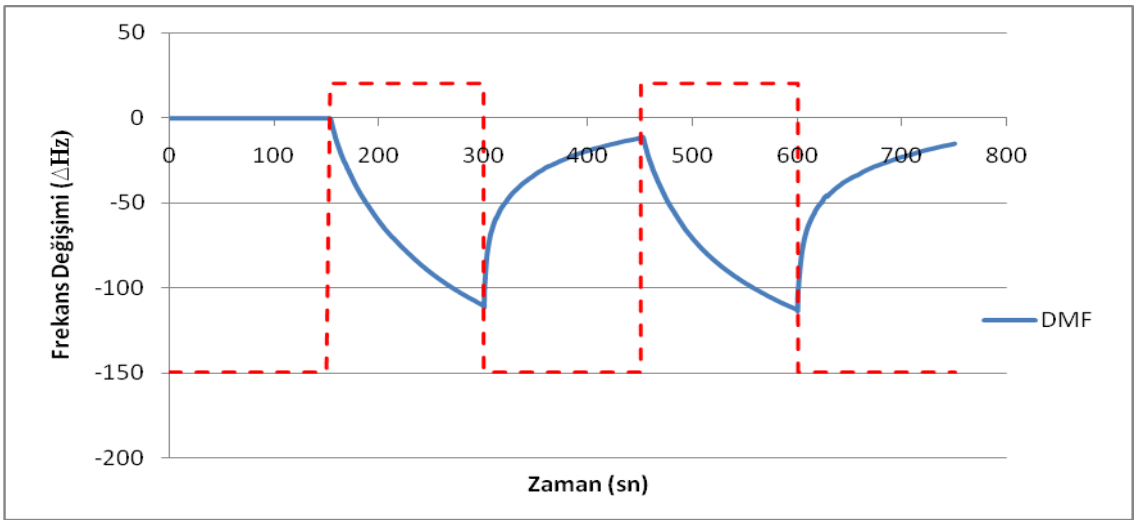
Şekil 5.107. Kaliks[4]aren **9**'un CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.



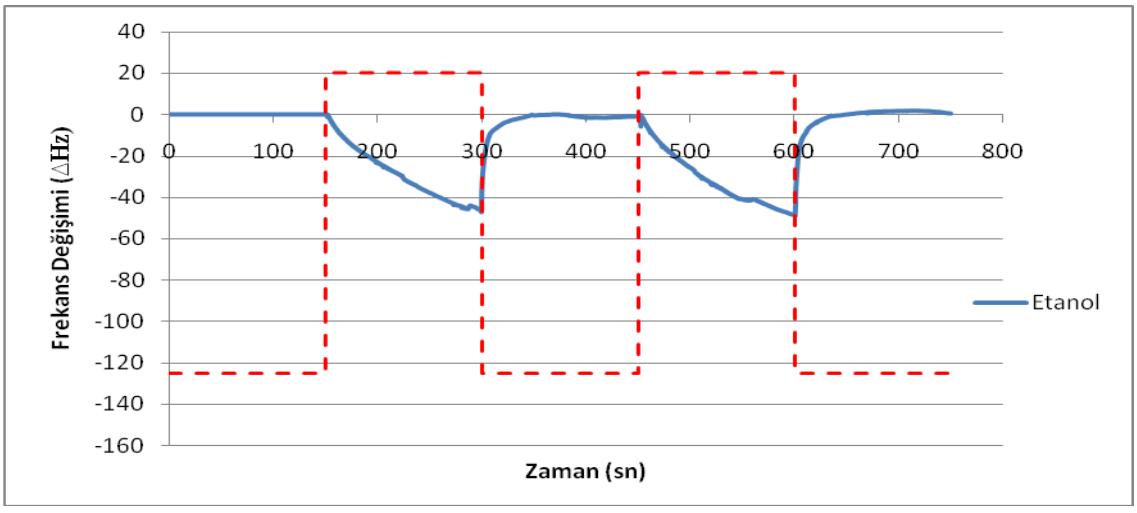
Şekil 5.108. Kaliks[4]aren **9**'un diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



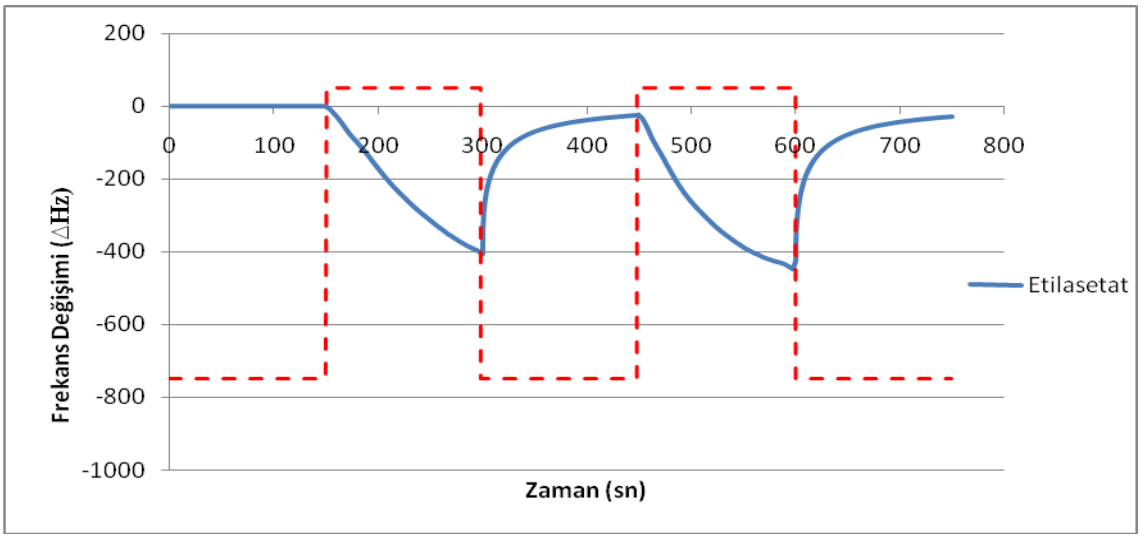
Şekil 5.109. Kaliks[4]aren **9**'un dioksan buharlarına karşı tepkisi.



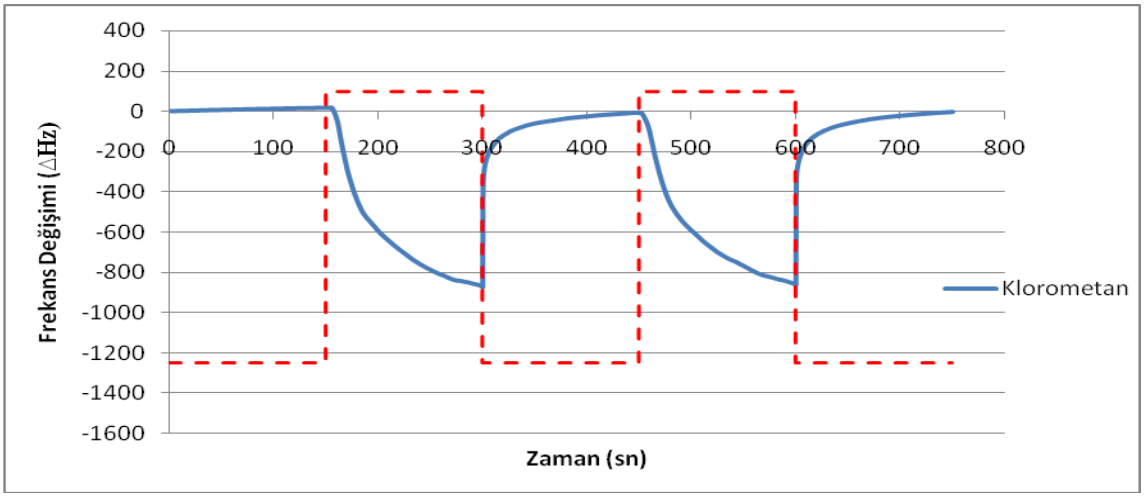
Şekil 5.110. Kaliks[4]aren **9**'un DMF buharlarına karşı tepkisi.



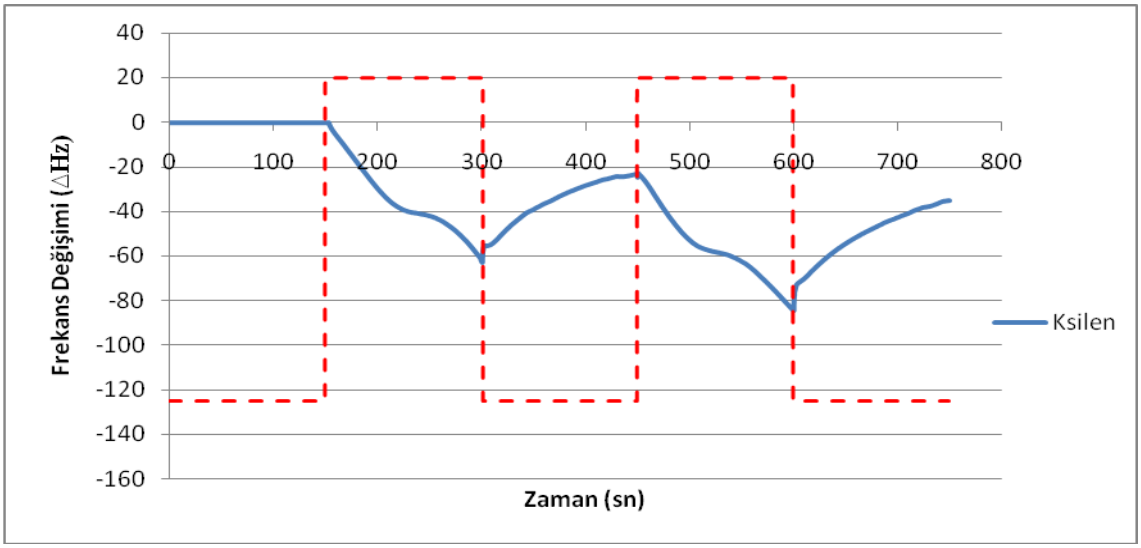
Şekil 5.111. Kaliks[4]aren **9**'un etanol buharlarına karşı tepkisi.



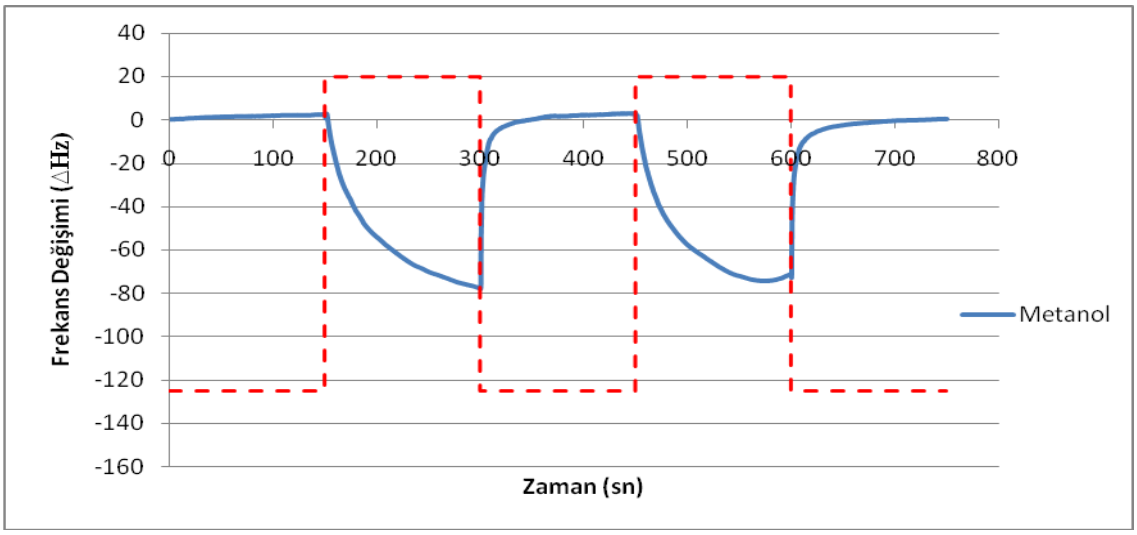
Şekil 5.112. Kaliks[4]aren **9**'un etilasetat buharlarına karşı tepkisi.



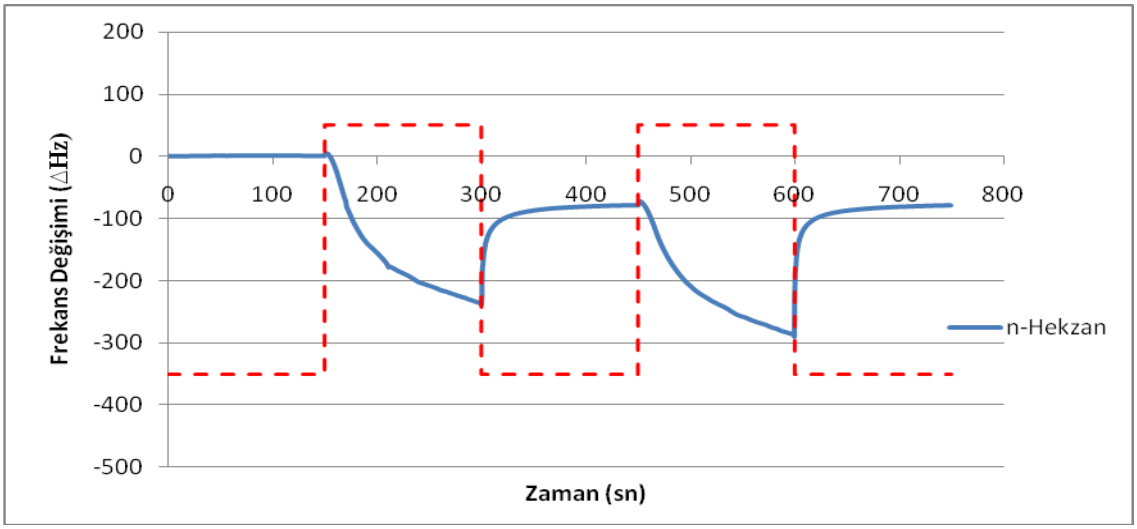
Şekil 5.113. Kaliks[4]aren **9**'un klorometan buharlarına karşı tepkisi.



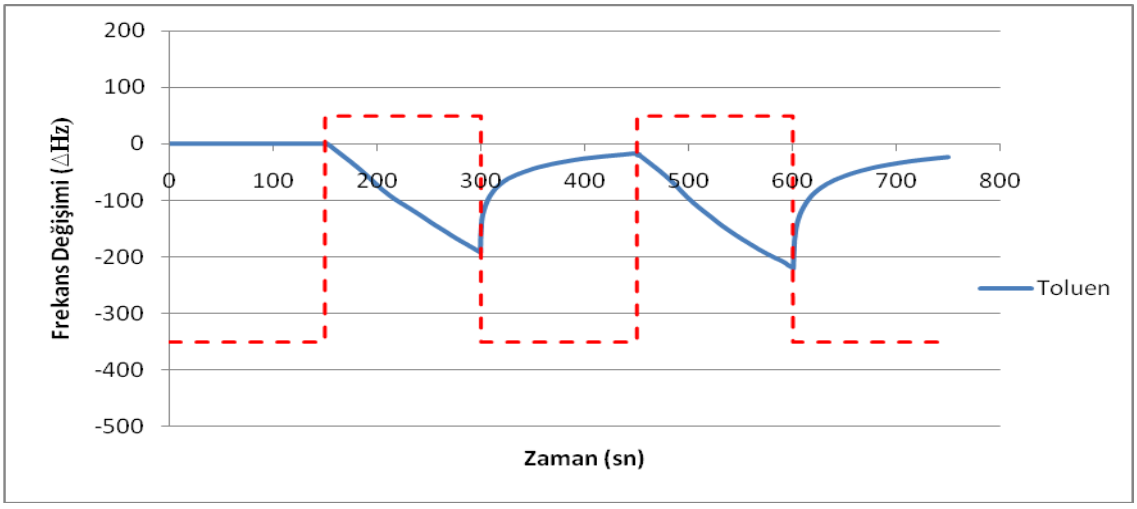
Şekil 5.114. Kaliks[4]aren **9**'un ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.115. Kaliks[4]aren **9**'un metanol buharlarına karşı tepkisi.

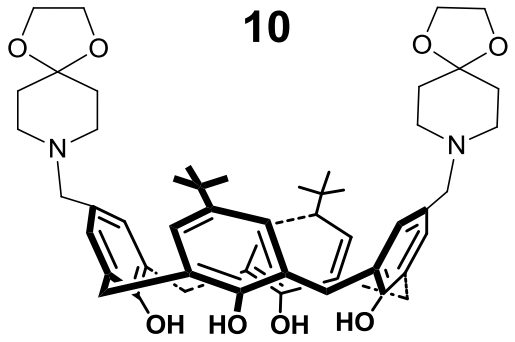


Şekil 5.116. Kaliks[4]aren **9**'un *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.

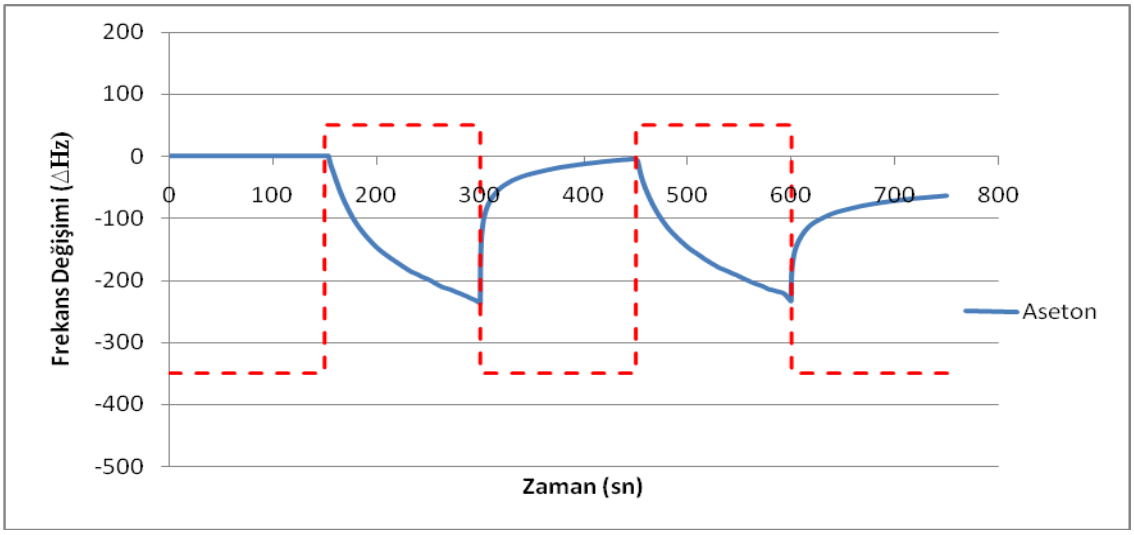


Şekil 5.117. Kaliks[4]aren **9**'un toluen buharlarına karşı tepkisi.

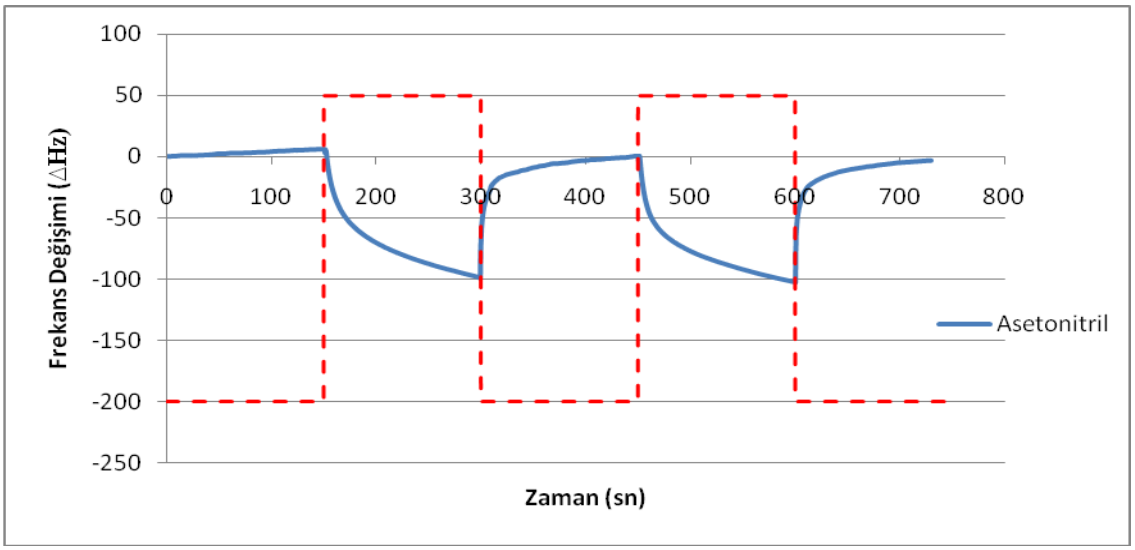
➢ **Kaliks[4]aren 10**



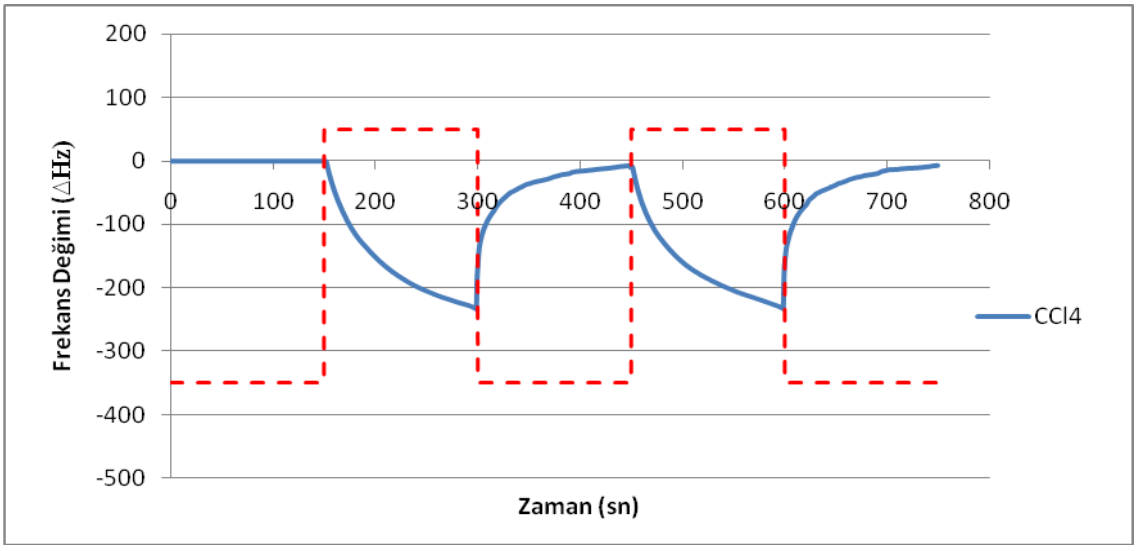
Kaliks[4]aren **10**, upper rim (*ter*-bütil gruplarının bağlı olduğu) bölgesinde 1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dekan grubu bağlı olan bir kaliks[4]aren türevidir ve UOB için yapılan algılama testlerinde (Şekil 5.118-5.130) en fazla frekans cevabını diklorometan buharına (Şekil 5.121), en az frekans cevabını ise ksilen buharına (Şekil 5.127) karşı verdi.



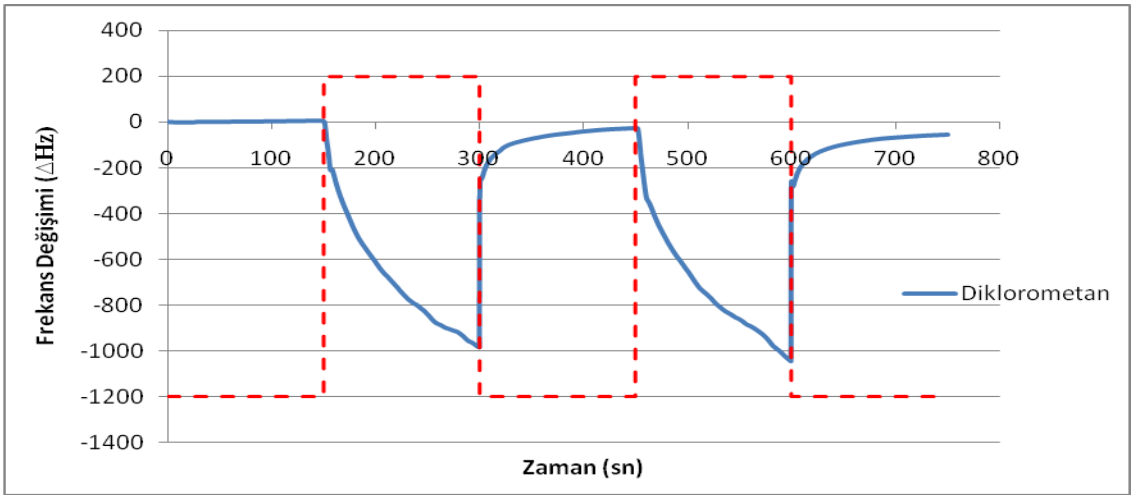
Şekil 5.118. Kaliks[4]aren **10**'un aseton buharlarına karşı tepkisi.



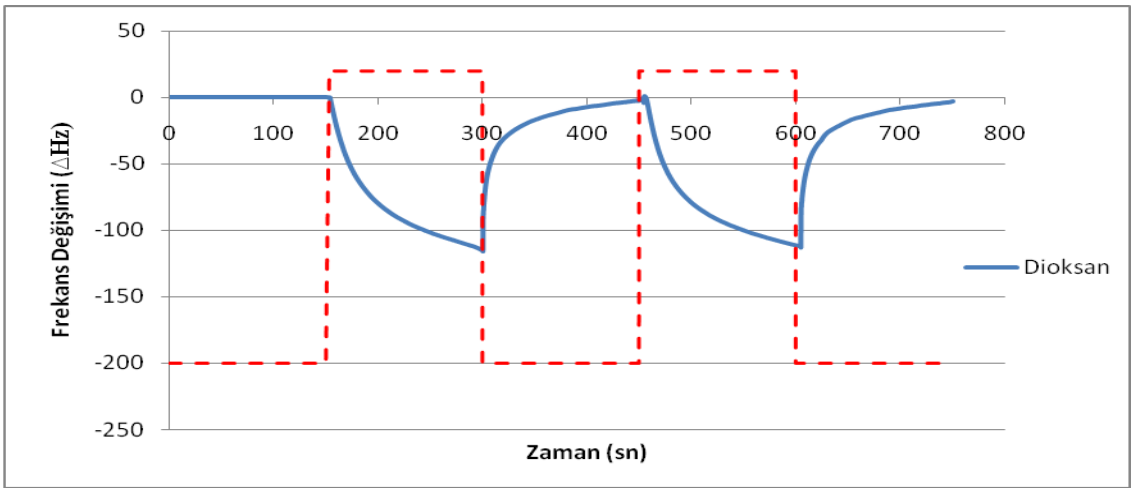
Şekil 5.119. Kaliks[4]aren **10**'un asetonitril buharlarına karşı tepkisi.



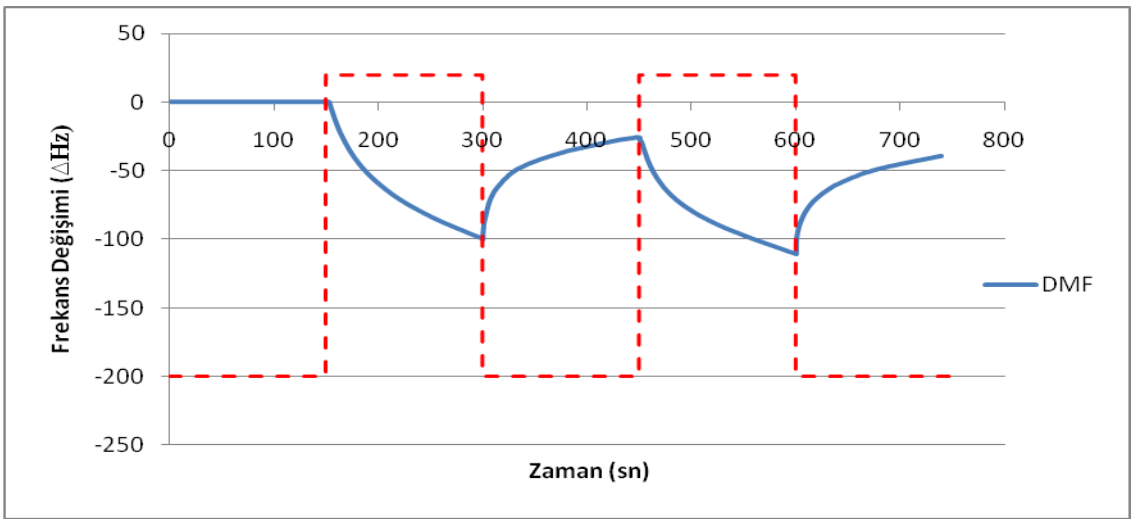
Şekil 5.120. Kaliks[4]aren **10**'un CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.



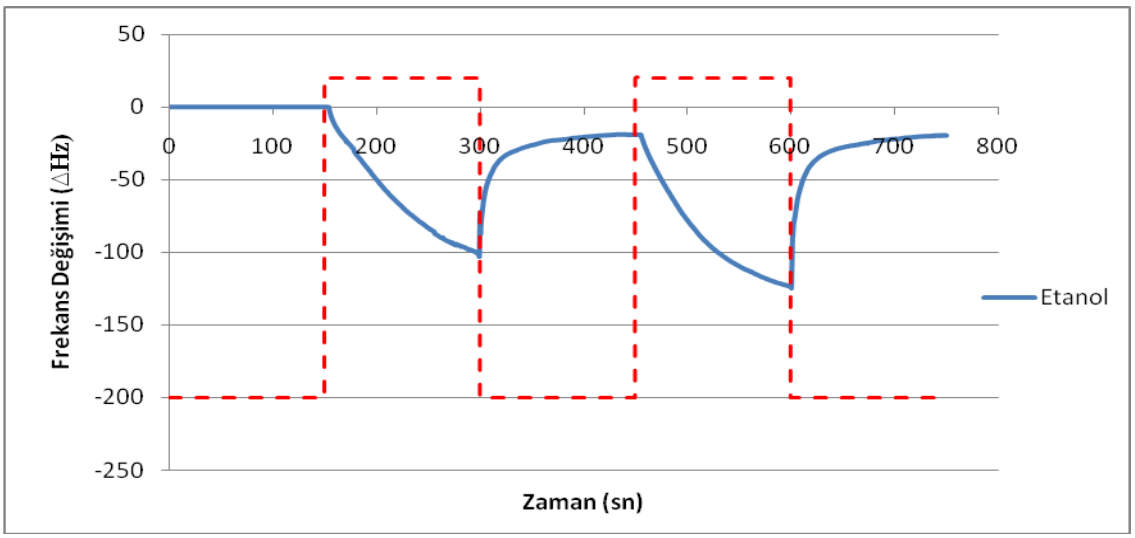
Şekil 5.121. Kaliks[4]aren **10**'un diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



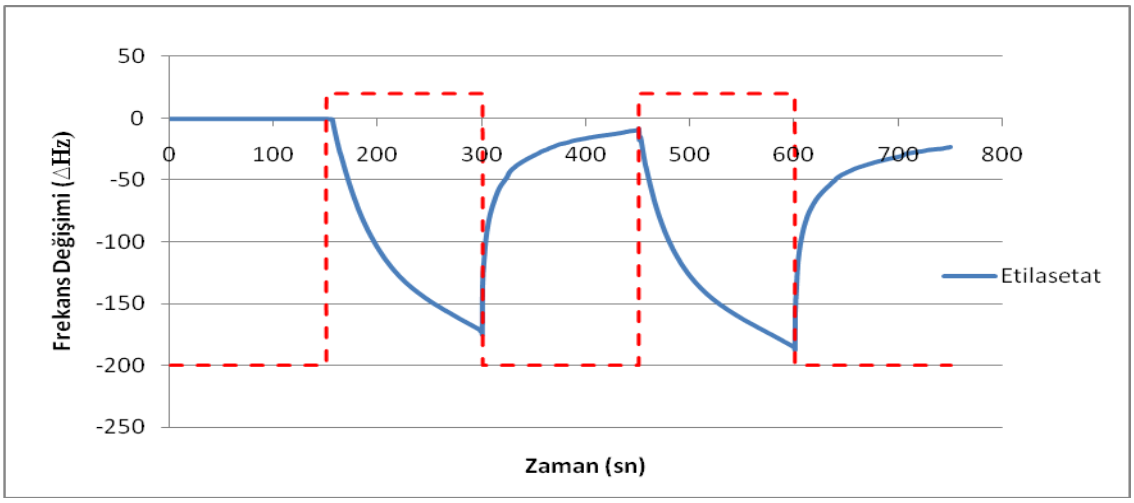
Şekil 5.122. Kaliks[4]aren **10**'un diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



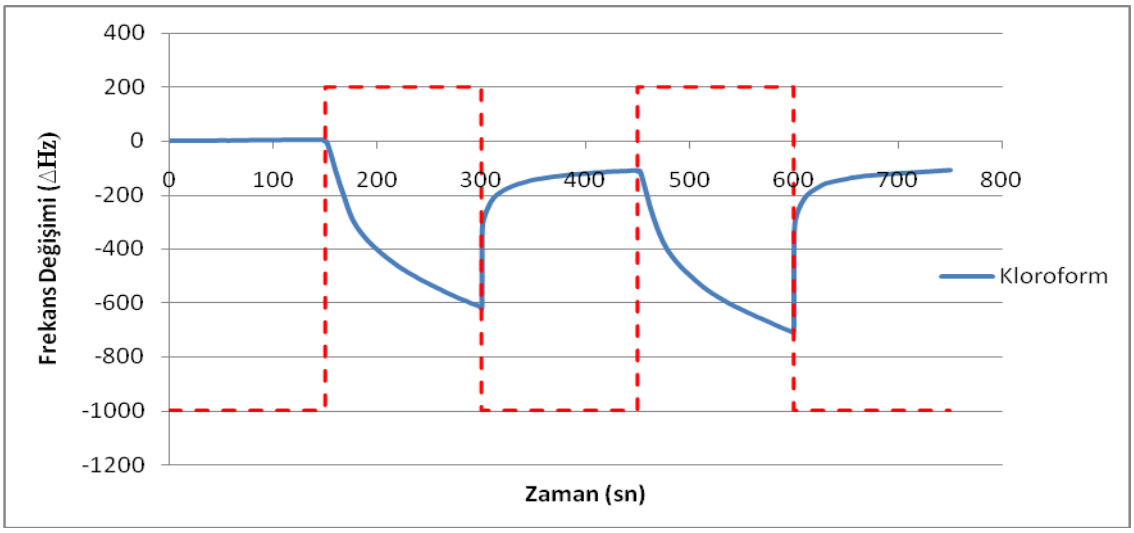
Şekil 5.123. Kaliks[4]aren **10**'un DMF buharlarına karşı tepkisi.



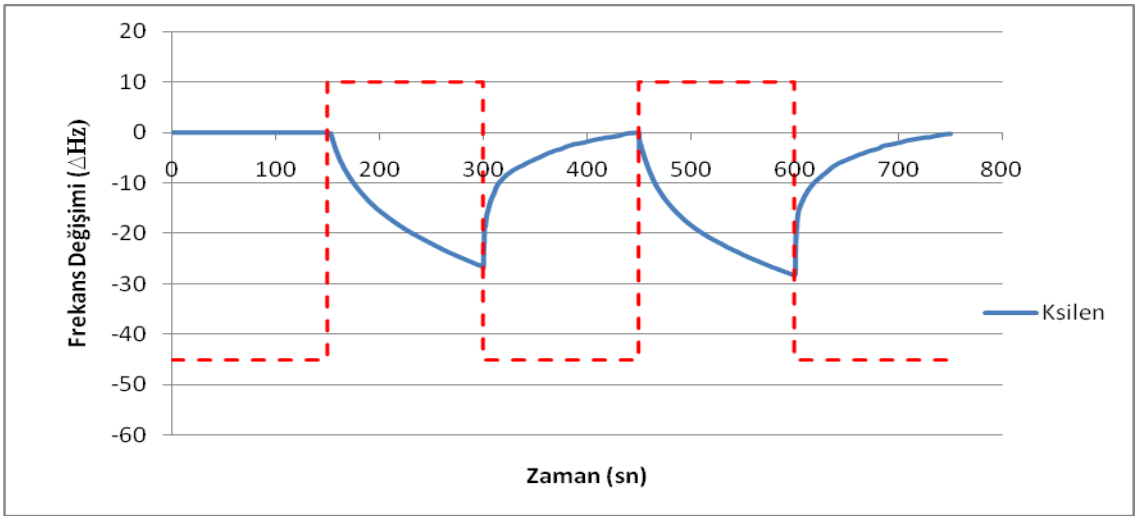
Şekil 5.124. Kaliks[4]aren **10**'un etanol buharlarına karşı tepkisi.



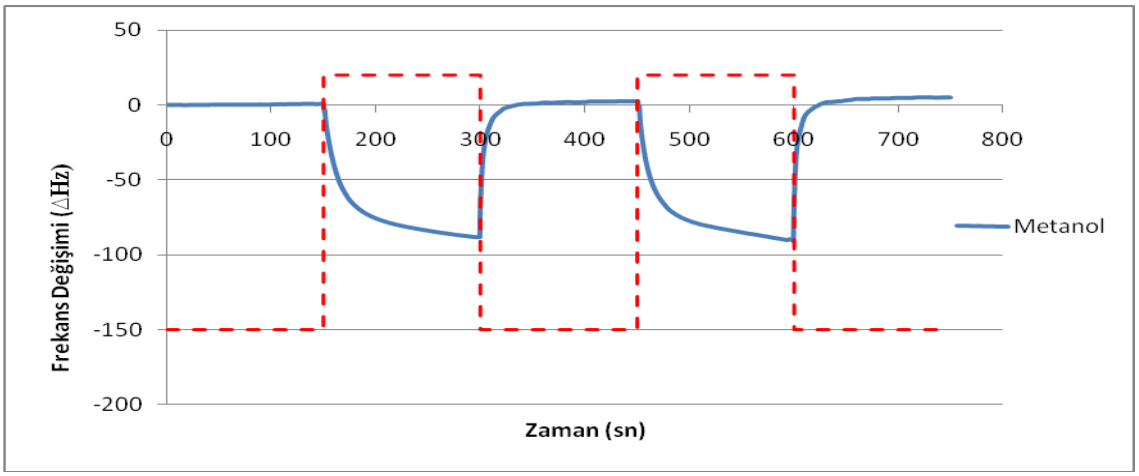
Şekil 5.125. Kaliks[4]aren **10**'un etilasetat buharlarına karşı tepkisi.



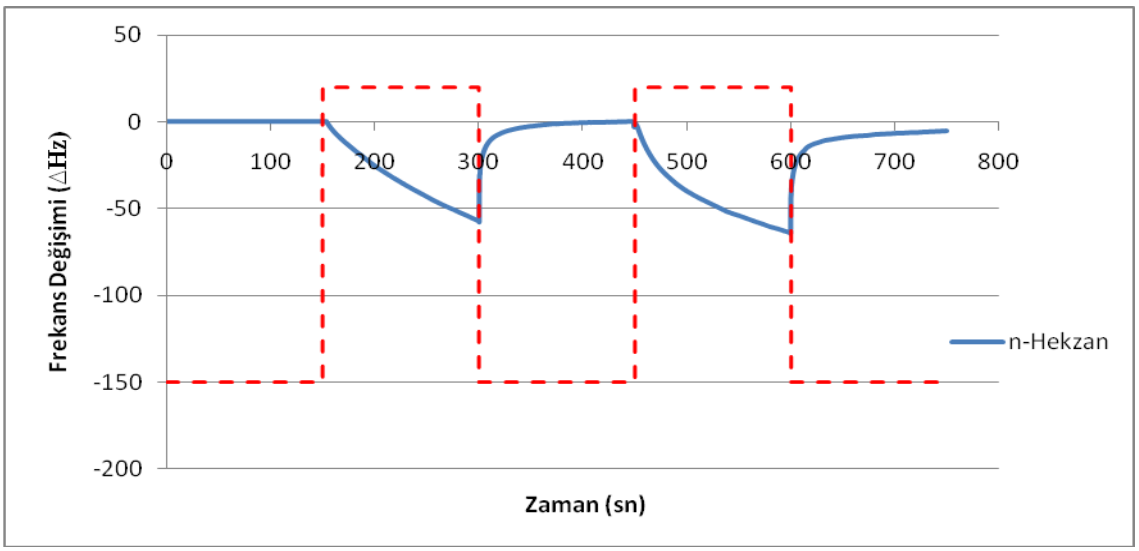
Şekil 5.126. Kaliks[4]aren **10**'un kloroform buharlarına karşı tepkisi.



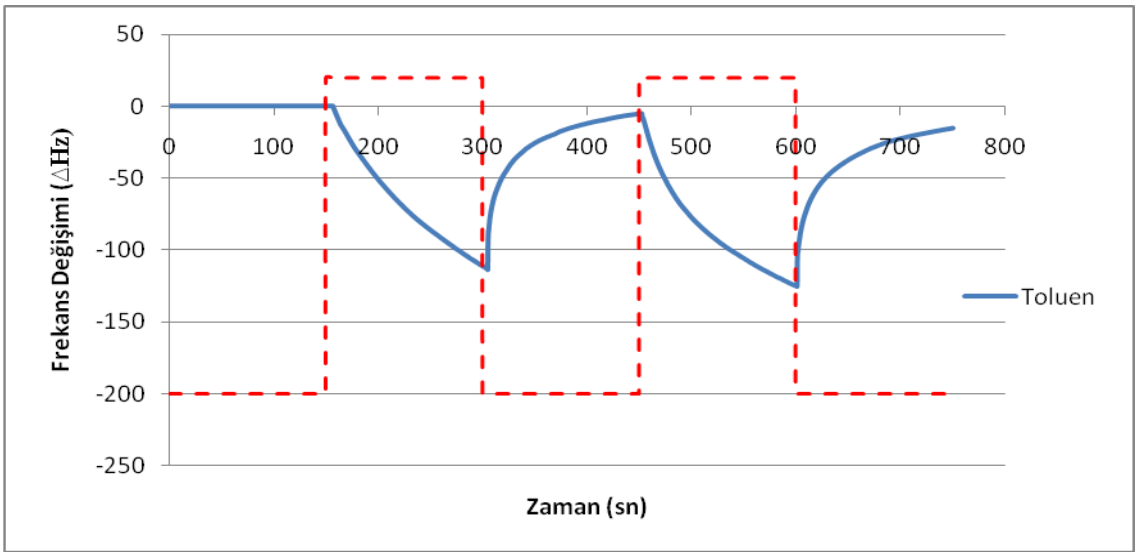
Şekil 5.127. Kaliks[4]aren **10**'un ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.128. Kaliks[4]aren **10**'un metanol buharlarına karşı tepkisi.

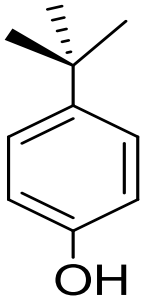


Şekil 5.129. Kaliks[4]aren **10**'un *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.



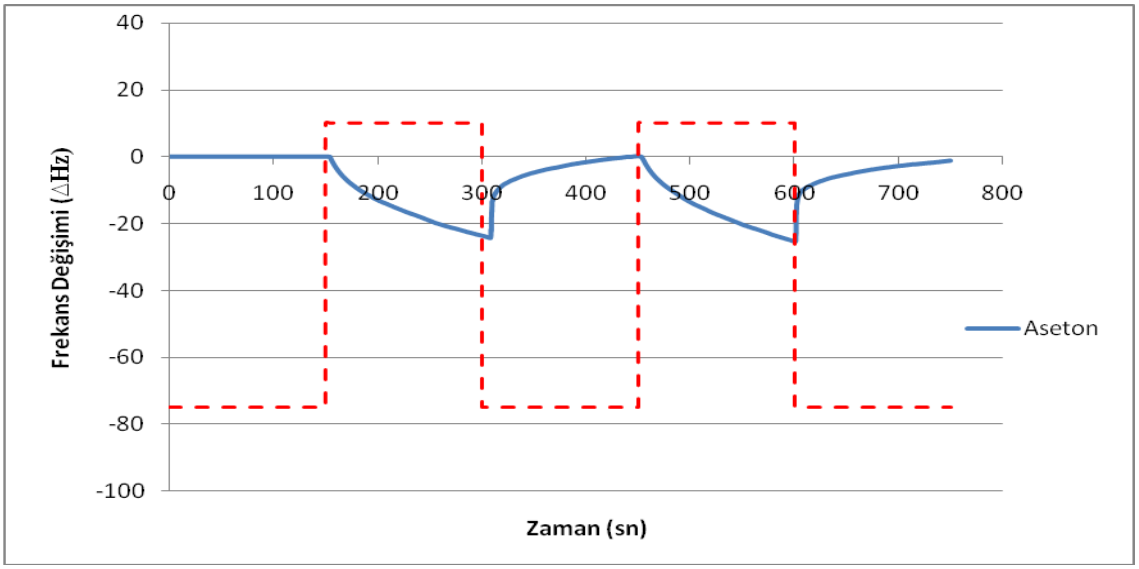
Şekil 5.130. Kaliks[4]aren **10**'un toluen buharlarına karşı tepkisi.

➢ ***p-ter*-Bütilfenol (1a)**

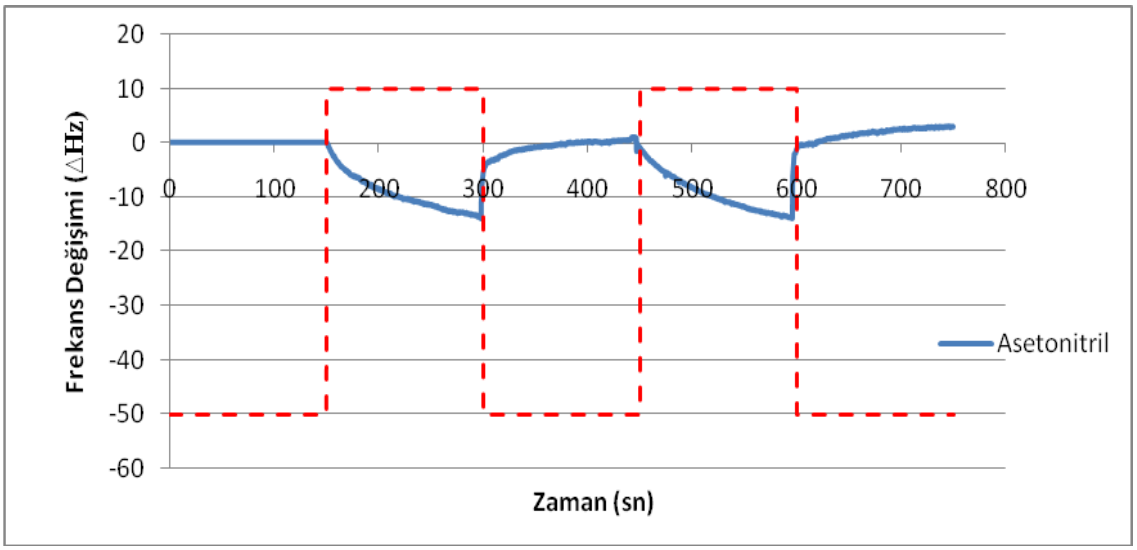


1a

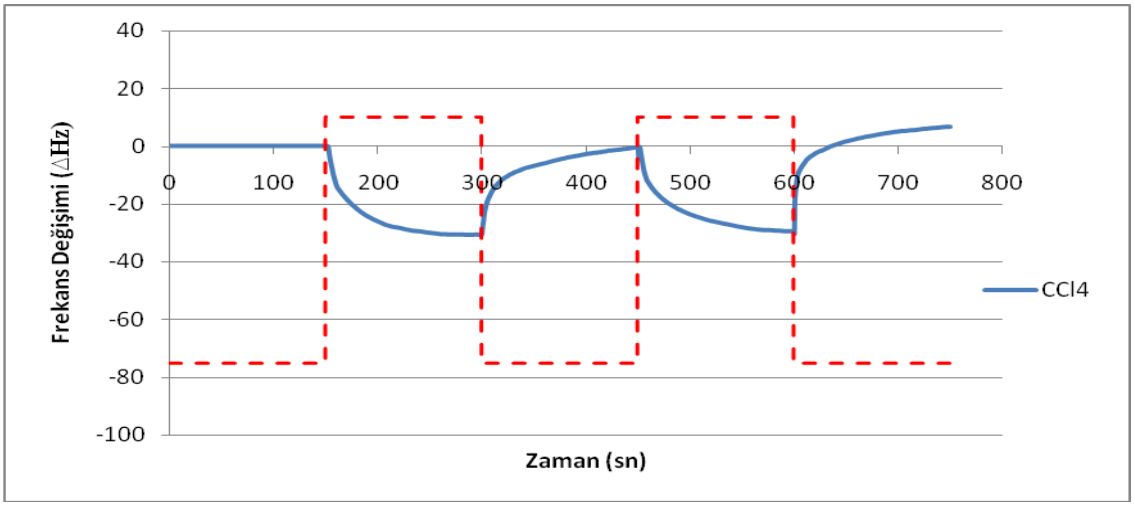
p-ter-Bütilfenol (**1a)**, kaliks[4]aren sentezinde kullanılan temel reaktiflerden birisidir ve UOB için yapılan algılama testlerinde (Şekil 5.131-5.143) en fazla frekans cevabını kloroform buharına (Şekil 5.139), en az frekans cevabını ise DMF buharına (Şekil 5.136) karşı verdi.



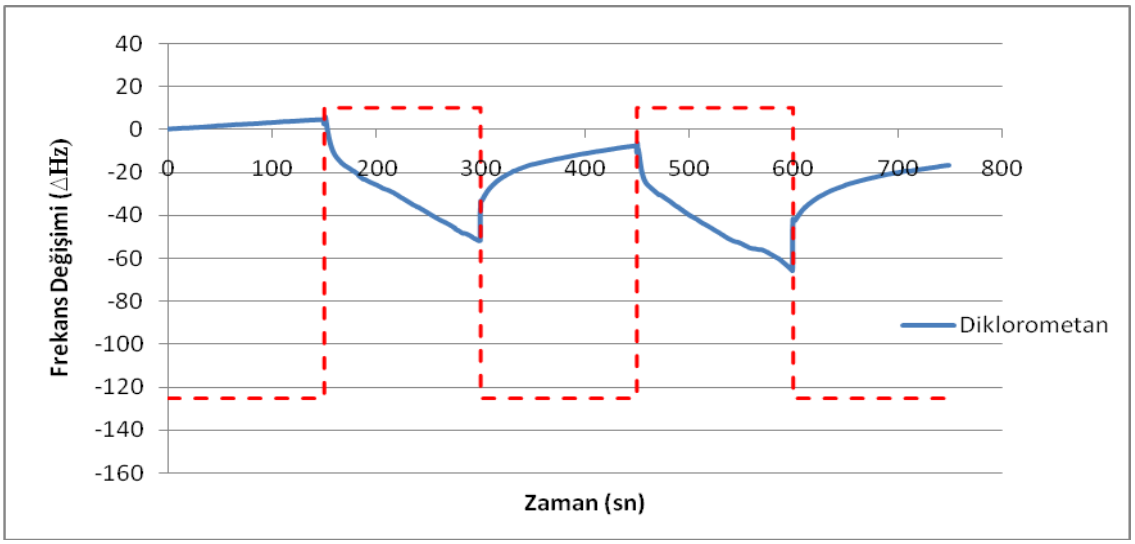
Şekil 5.131. Bileşik **1a**'nın aseton buharlarına karşı tepkisi.



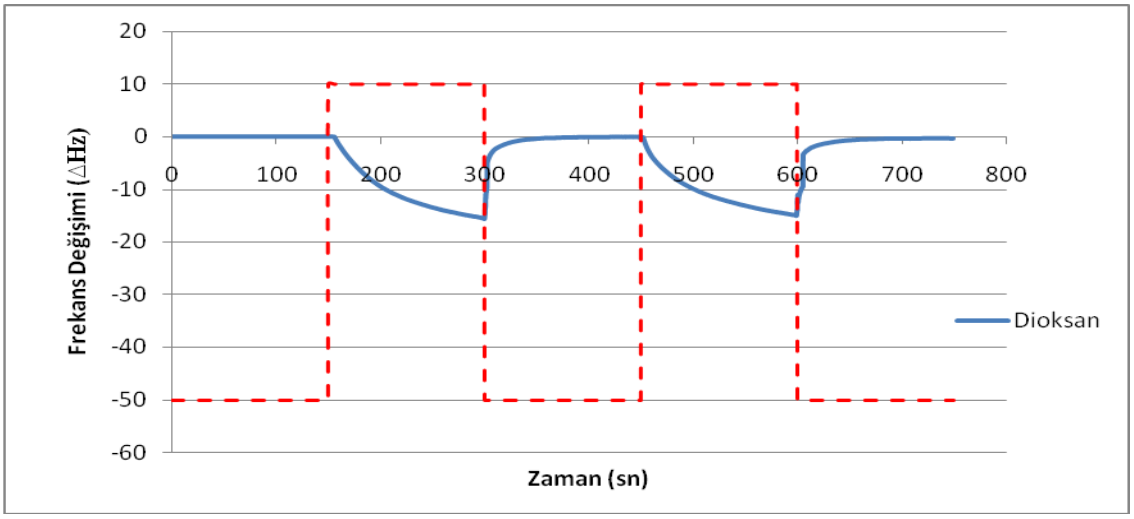
Şekil 5.132. Bileşik **1a**'nın asetonitril buharlarına karşı tepkisi.



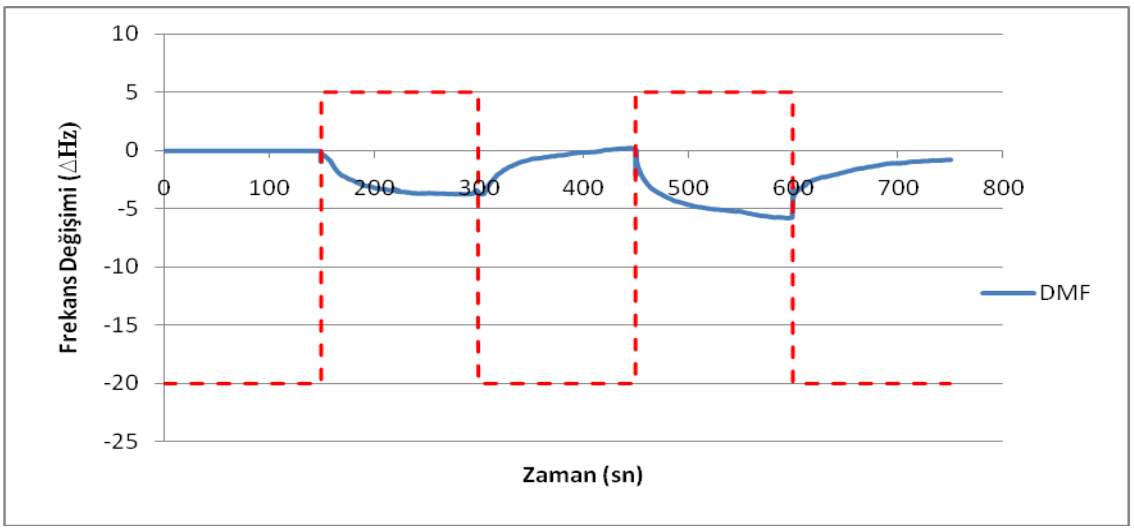
Şekil 5.133. Bileşik **1a**'nın CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.



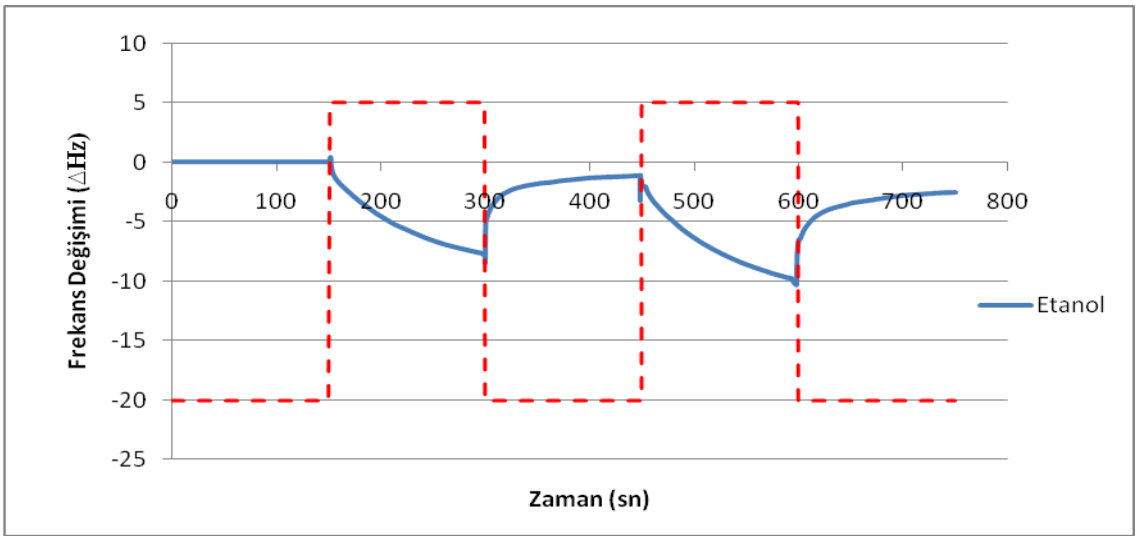
Şekil 5.134. Bileşik **1a**'nın diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



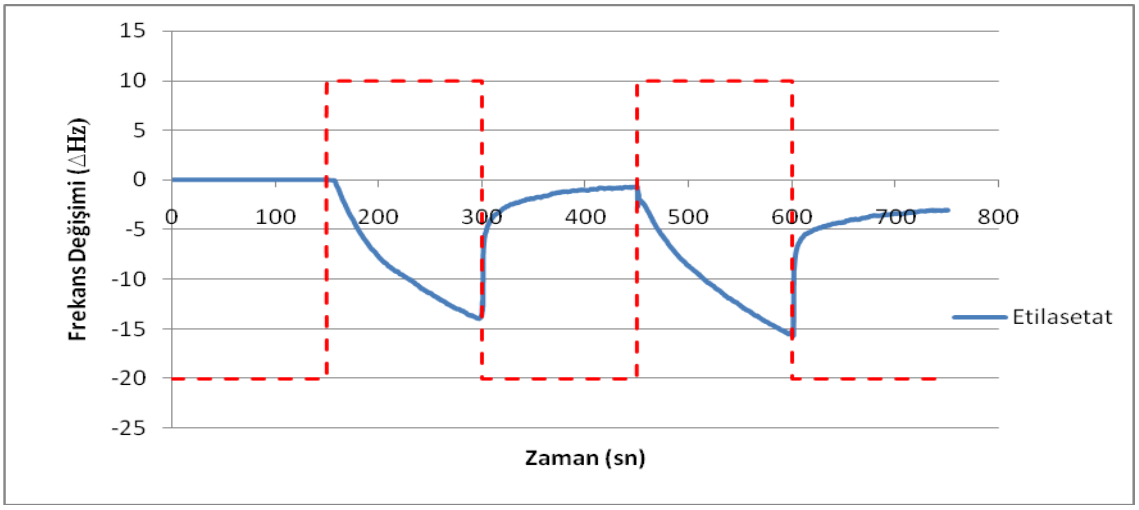
Şekil 5.135. Bileşik **1a**'nın dioksan buharlarına karşı tepkisi.



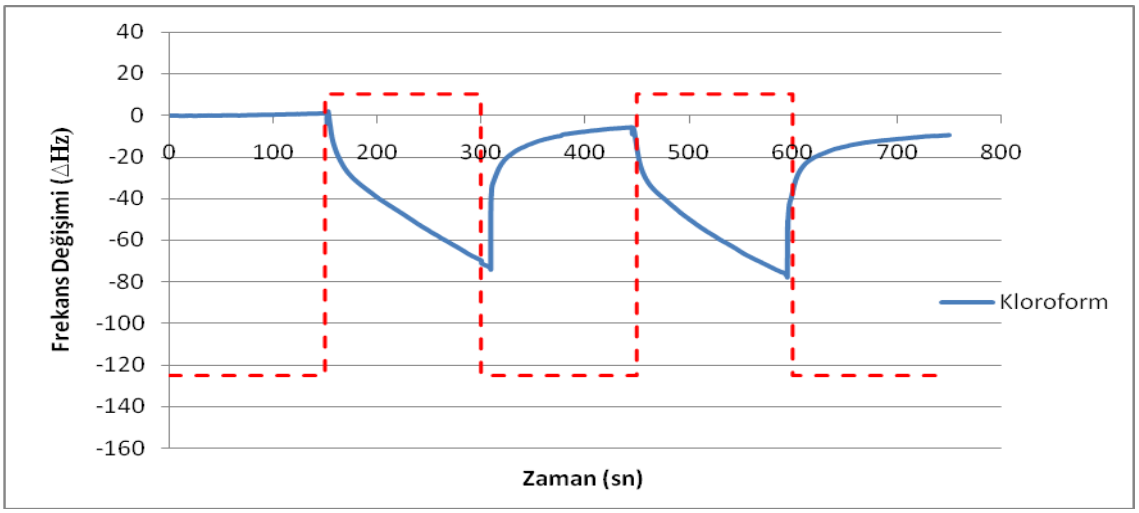
Şekil 5.136. Bileşik **1a**'nın DMF buharlarına karşı tepkisi.



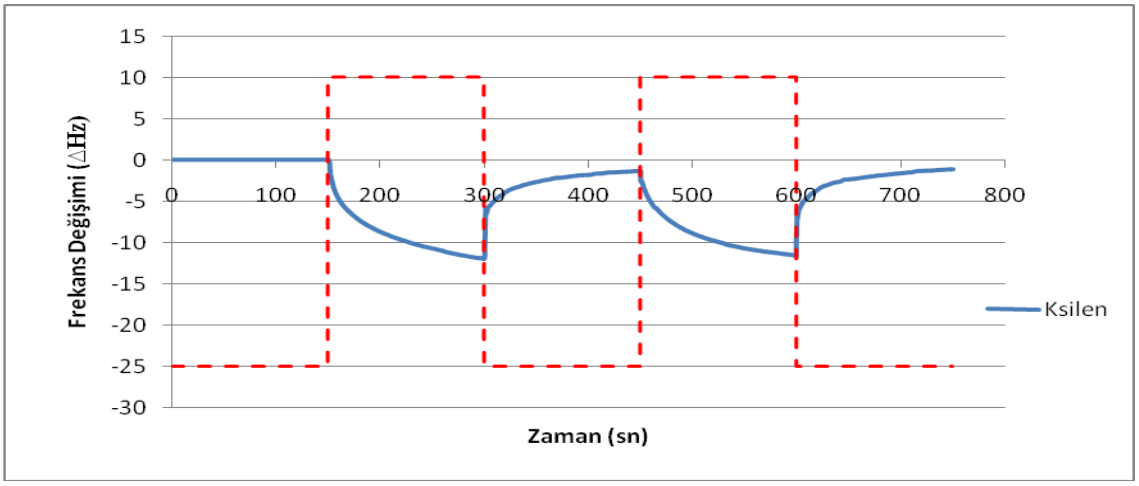
Şekil 5.137. Bileşik **1a**'nın etanol buharlarına karşı tepkisi.



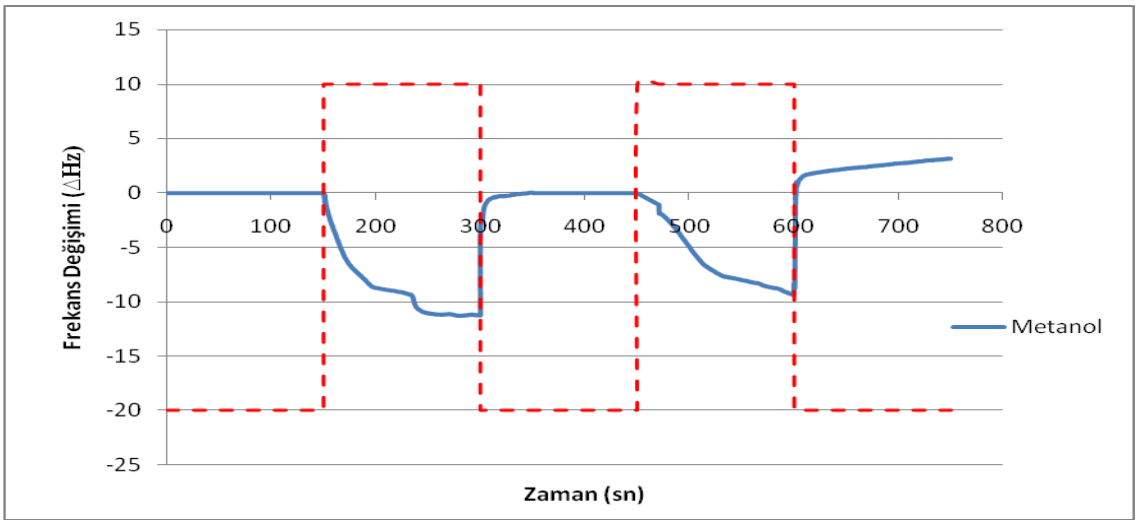
Şekil 5.138. Bileşik **1a**'nın etilasetat buharlarına karşı tepkisi.



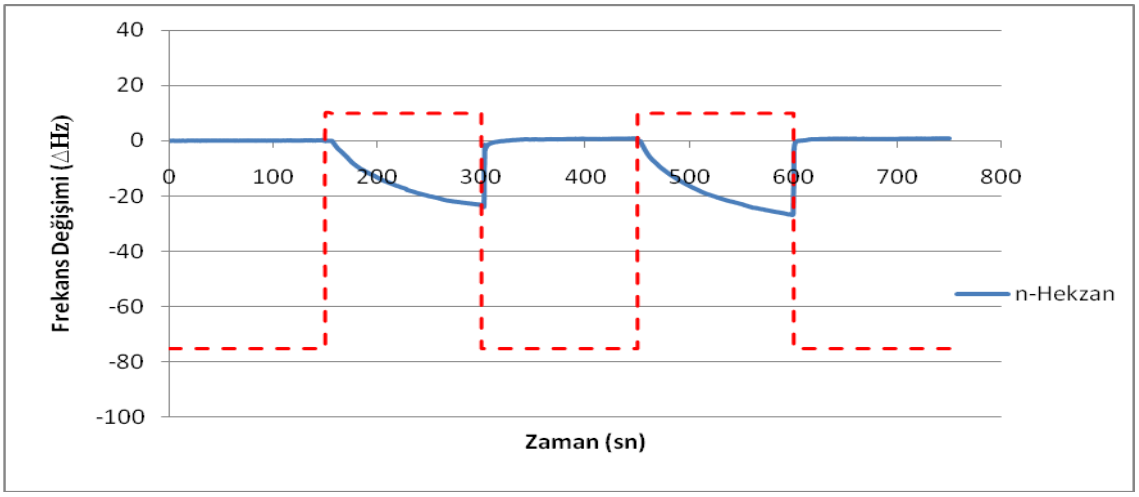
Şekil 5.139. Bileşik **1a**'nın kloroform buharlarına karşı tepkisi.



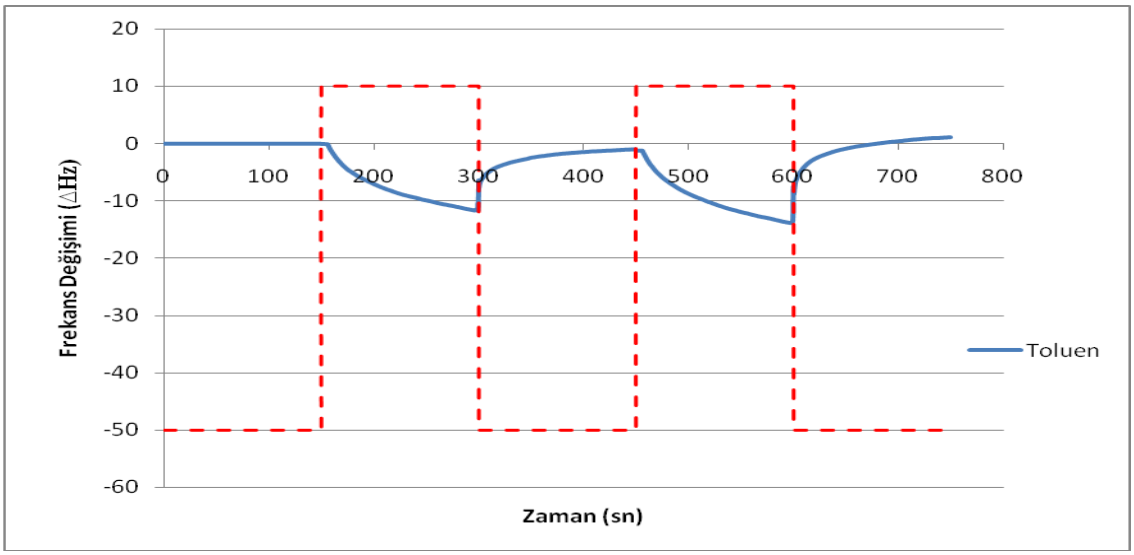
Şekil 5.140. Bileşik **1a**'nın ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.141. Bileşik **1a**'nın metanol buharlarına karşı tepkisi.

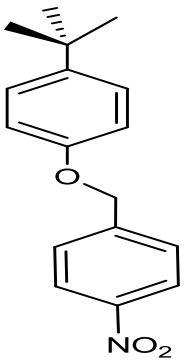


Şekil 5.142. Bileşik **1a**'nın *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.



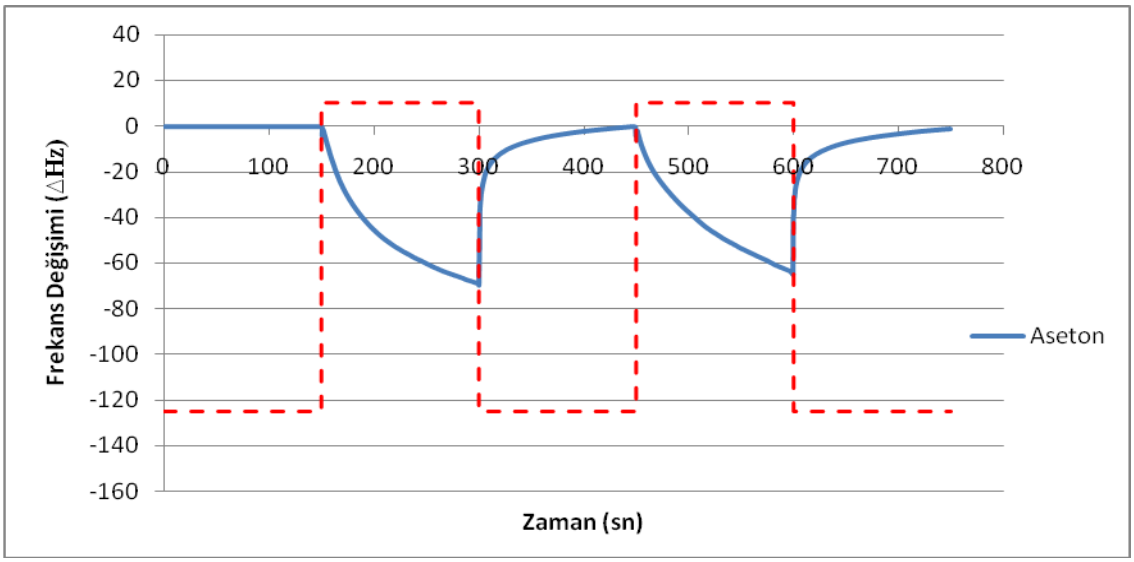
Şekil 5.143. Bileşik **1a**'nın toluen buharlarına karşı tepkisi.

➢ ***p-ter*-Bütilfenil *p*-nitrobenzil eter (11)**

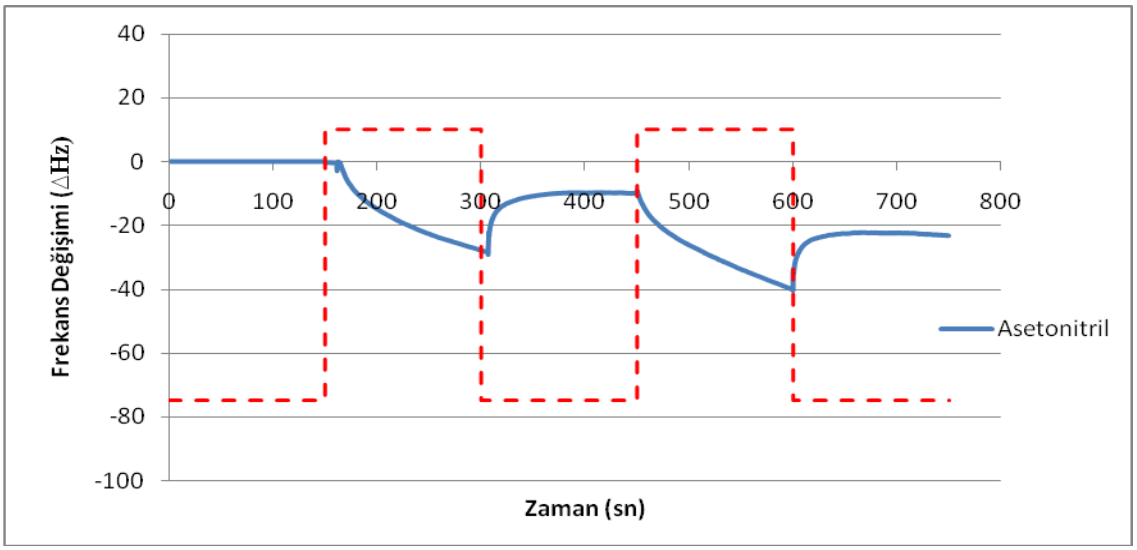


11

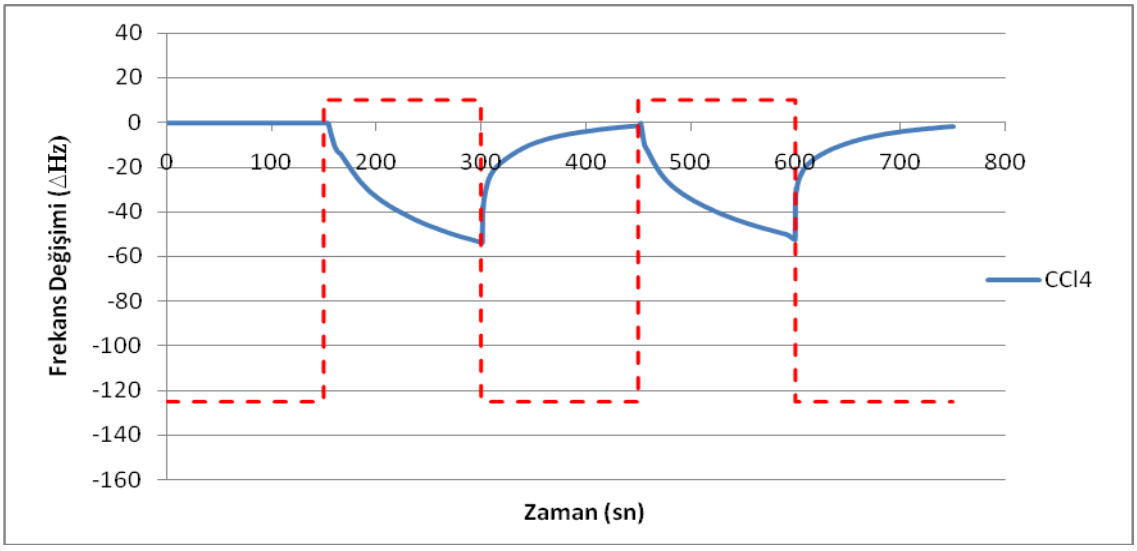
p-ter-Bütilfenil *p*-nitrobenzil eter **(11)**, kaliks[4]aren **2**'nin halkalı yapıda olmayan şeklidir ve UOB için yapılan algılama testlerinde (Şekil 5.144-5.156) en fazla frekans cevabını diklorometan buharına (Şekil 5.147), en az frekans cevabını ise etanol buharına (Şekil 5.150) karşı verdi.



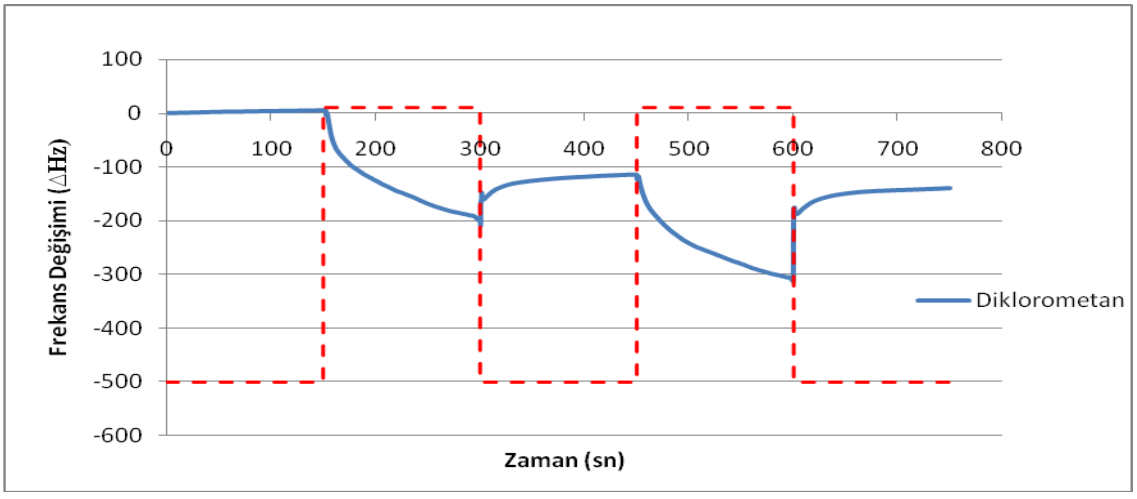
Şekil 5.144. Bileşik **11**'in aseton buharlarına karşı tepkisi.



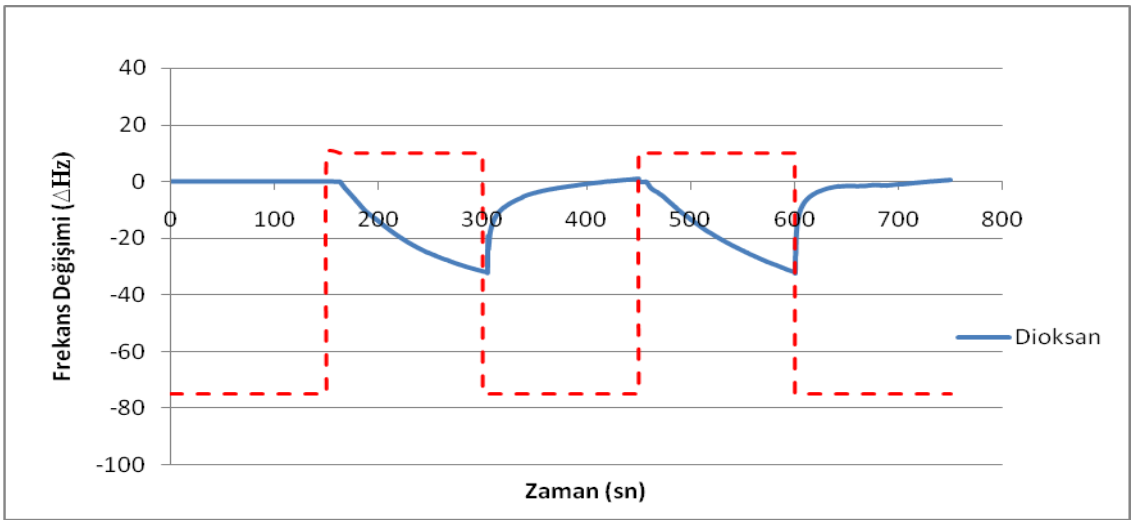
Şekil 5.145. Bileşik **11**'in asetonitril buharlarına karşı tepkisi.



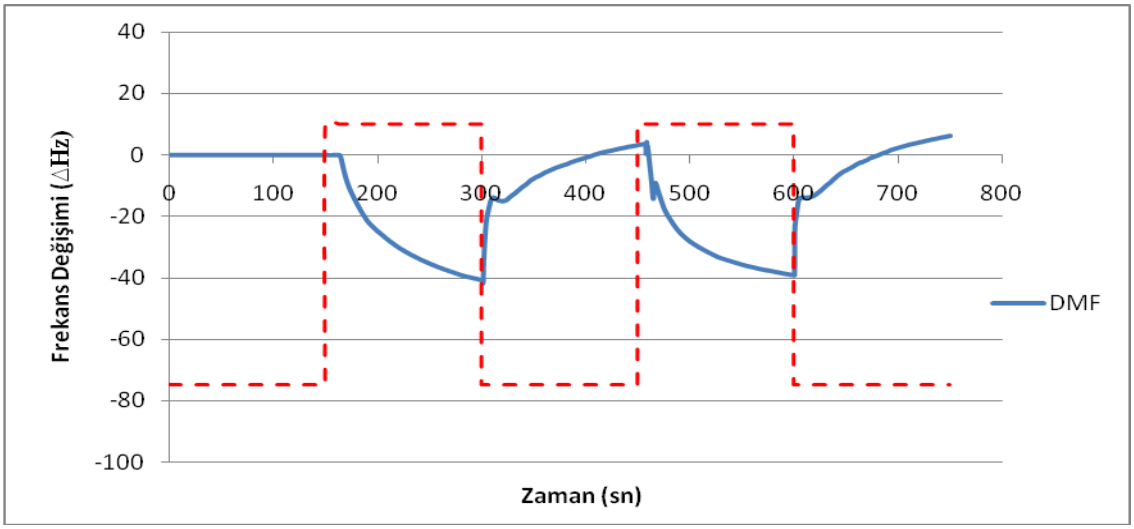
Şekil 5.146. Bileşik **11**'in CCl_4 buharlarına karşı tepkisi.



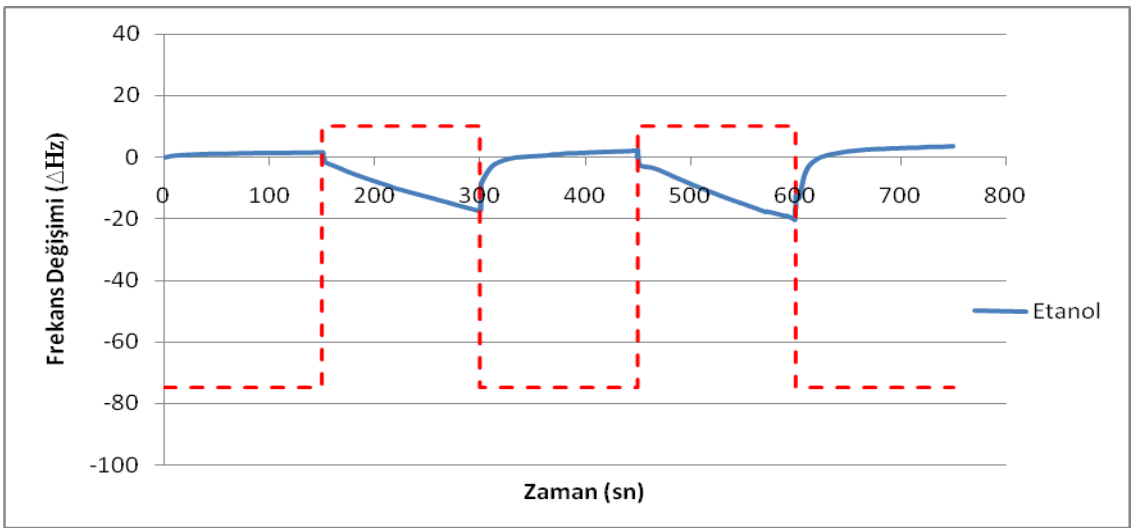
Şekil 5.147. Bileşik **11**'in diklorometan buharlarına karşı tepkisi.



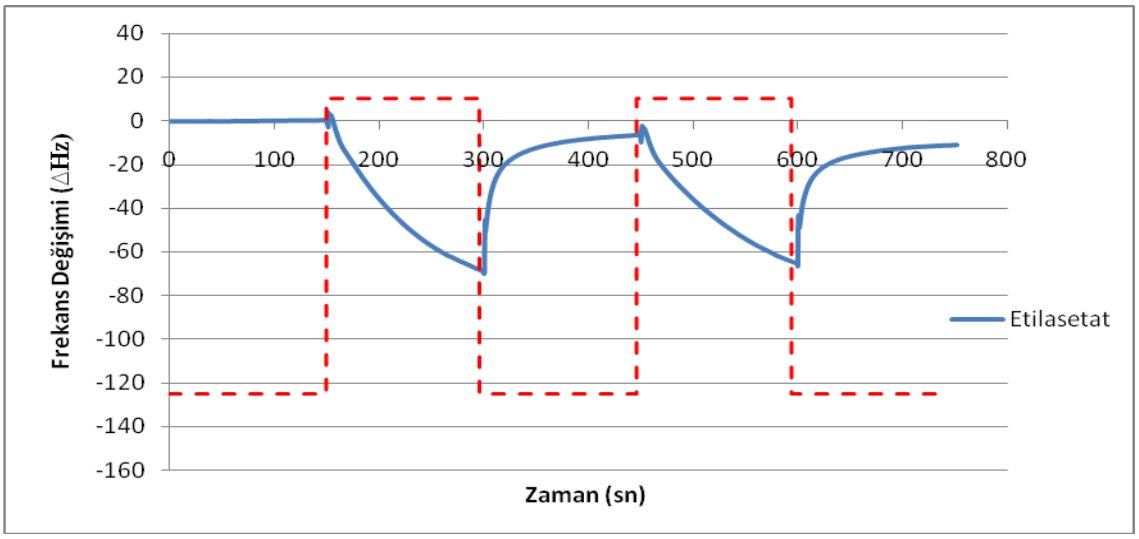
Şekil 5.148. Bileşik **11**'in dioksan buharlarına karşı tepkisi.



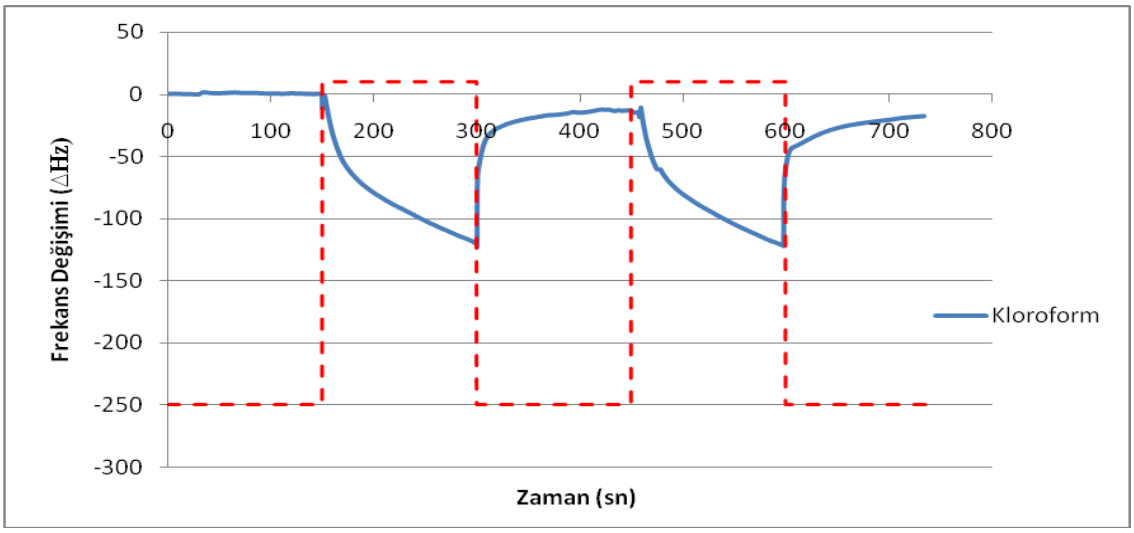
Şekil 5.149. Bileşik **11**'in DMF buharlarına karşı tepkisi.



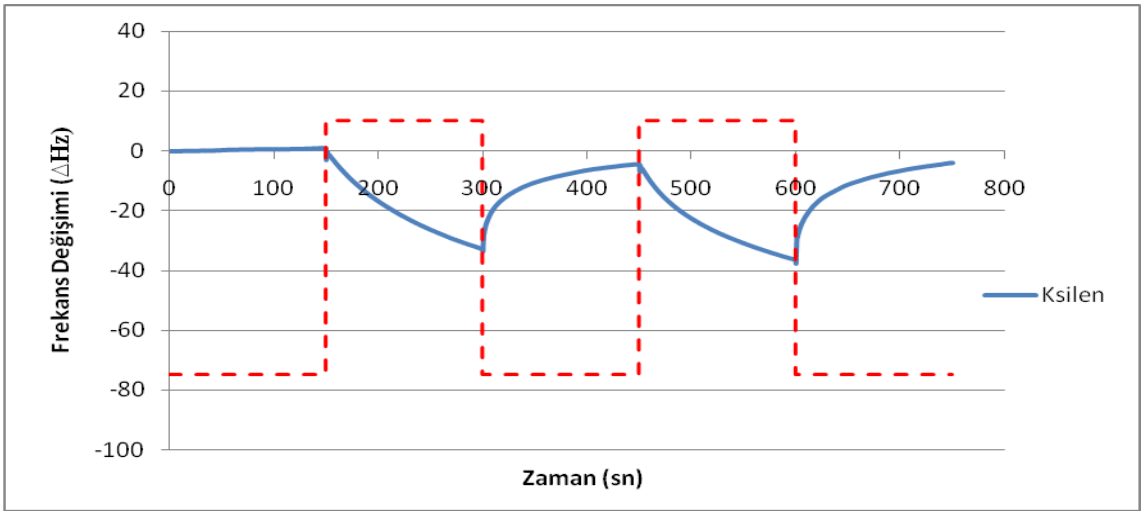
Şekil 5.150. Bileşik **11**'in etanol buharlarına karşı tepkisi.



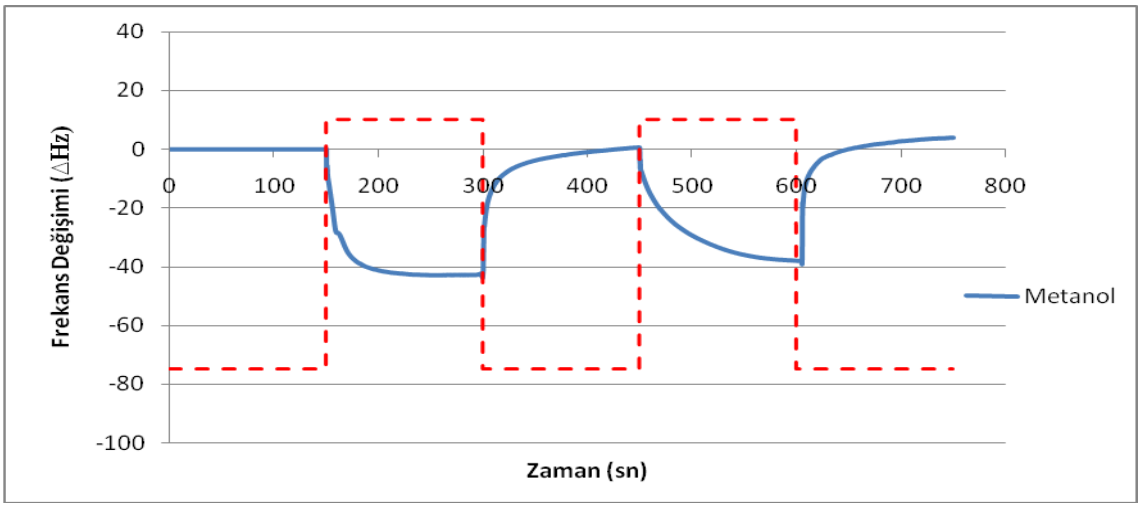
Şekil 5.151. Bileşik **11**'in etilasetat buharlarına karşı tepkisi.



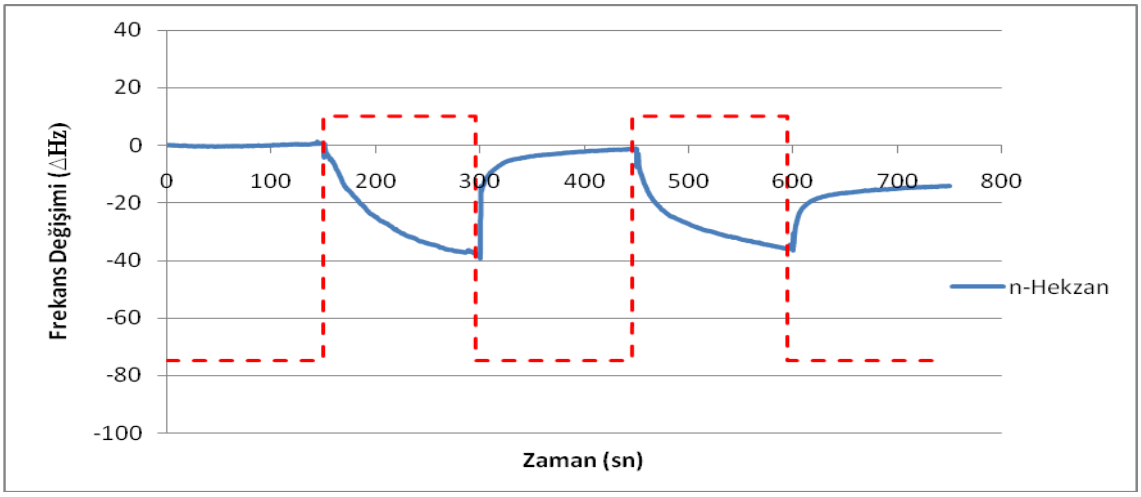
Şekil 5.152. Bileşik **11**'in kloroform buharlarına karşı tepkisi.



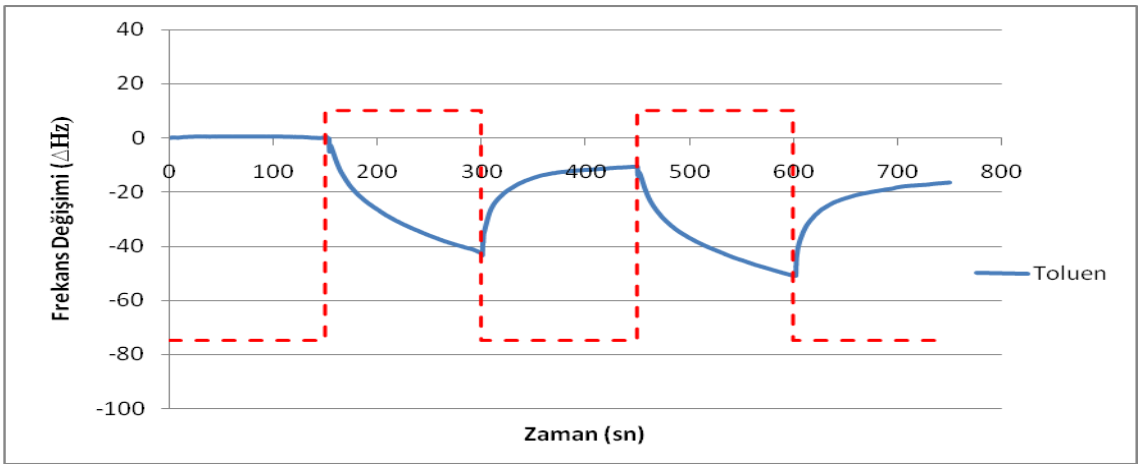
Şekil 5.153. Bileşik **11**'in ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.154. Bileşik **11**'in metanol buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.155. Bileşik **11**'in *n*-hekzan buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 5.156. Bileşik **11**'in toluen buharlarına karşı tepkisi.

QCM frekans değişim sonuçları Çizelge 5.1.'de toplu olarak gösterildi.

Çizelge 5.1. Kullanılan her bir molekülün UOB'ye karşı frekans cevapları

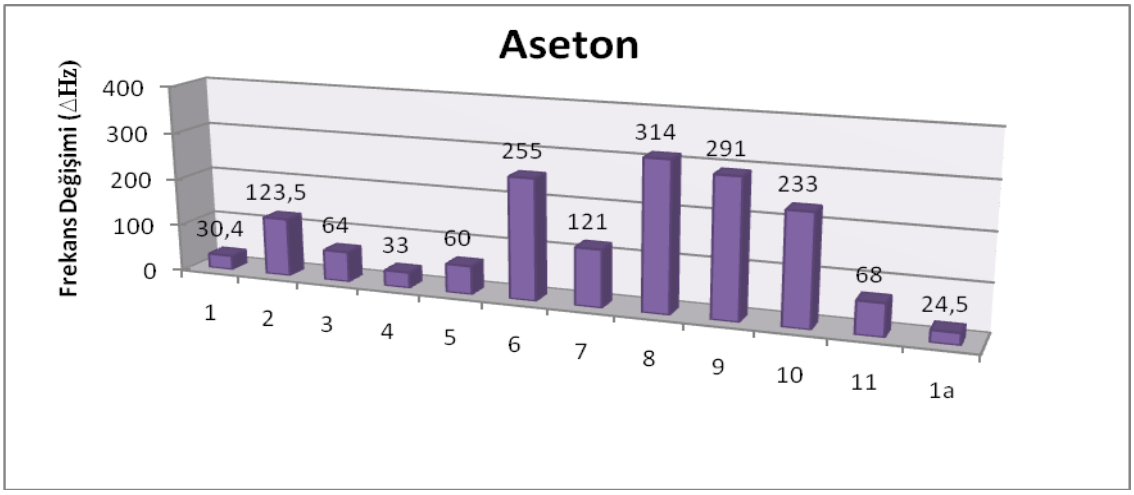
UOB	FREKANS DEĞİŞİMİ (ΔHz)											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1a
Aseton	30.4	123.5	64	33	60	255	121	314	291	233	68	24.5
Asetonitril	30.1	92.6	205	24.5	90	100	42	195	174	100	29	14
CCl_4	80	330	310	49	177	287	79	410	453	230	53.5	30
Diklorometan	170	1050	617	78	510	472	219	1047	1190	1001	204	56
Dioksan	32.1	147	89	40	26	156	31	142	155	114	32	15
DMF	15.5	33	43	46	62.5	70	41	62	105	92	41	4.5
Etanol	65.6	51	68	13.8	22.4	82	39.5	61.5	48	102.5	17.5	8.5
Etilasetat	27	310	275	24	74.5	160	38	258	415	177	68	15
Kloroform	65.6	656	400	62.4	106	288	114	798	861	611	116	73
Ksilen	14.8	111	135	18.5	40	42	35	100	61.5	27.5	33	12
Metanol	31	54	42	25	49	90	40.5	56	75.5	88	41.5	10.5
n-Hekzan	40.5	90	140	26	63.5	115	18.5	144	227	61.5	38	24.5
Toluen	37.2	77	59	22	125	85	36.5	85	197	113	41.5	12.5

Not: En fazla frekans cevapları mavi renk, en az frekans cevapları yeşil renk ile gösterilmiştir.

Buhar türüne göre frekans cevapları değerlendirildiğinde ise aşağıdaki sonuçlar ortaya çıkmıştır.

- **Aseton**

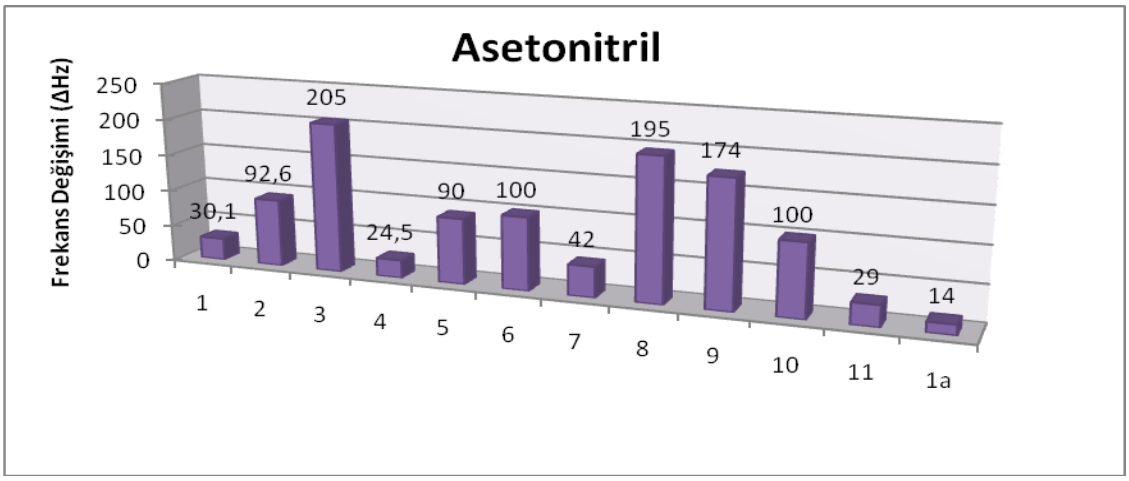
Aseton buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **8** nolu bileşik verirken en az frekans cevabını ise **1a** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.157. Kullanılan bileşiklerin aseton buharlarına karşı tepkileri.

- **Asetonitril**

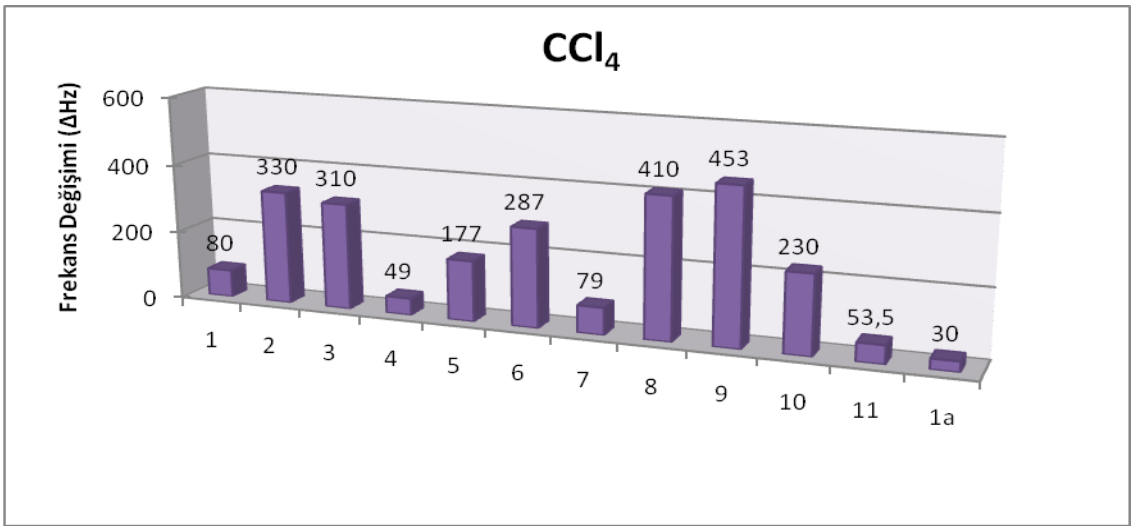
Asetonitril buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **3** nolu bileşik verirken en az frekans cevabını ise **1a** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.158. Kullanılan bileşiklerin asetonitril buharlarına karşı tepkileri.

- **Karbon tetraklorür**

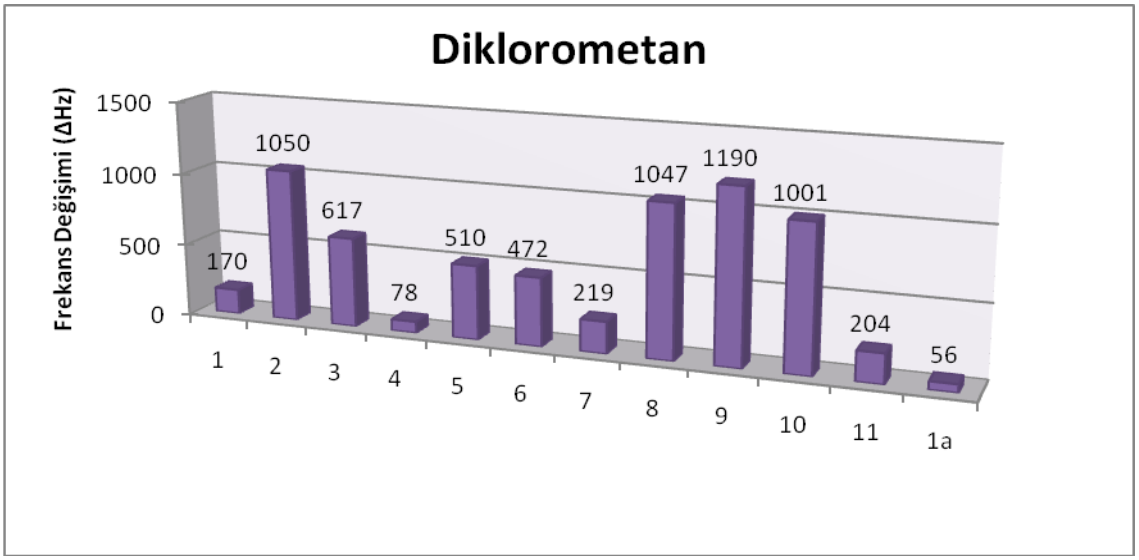
Karbon tetraklorür (CCl_4) buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **9** nolu bileşik verirken en az frekans cevabını ise **1a** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.159. Kullanılan bileşiklerin CCl_4 buharlarına karşı tepkileri.

- **Diklorometan**

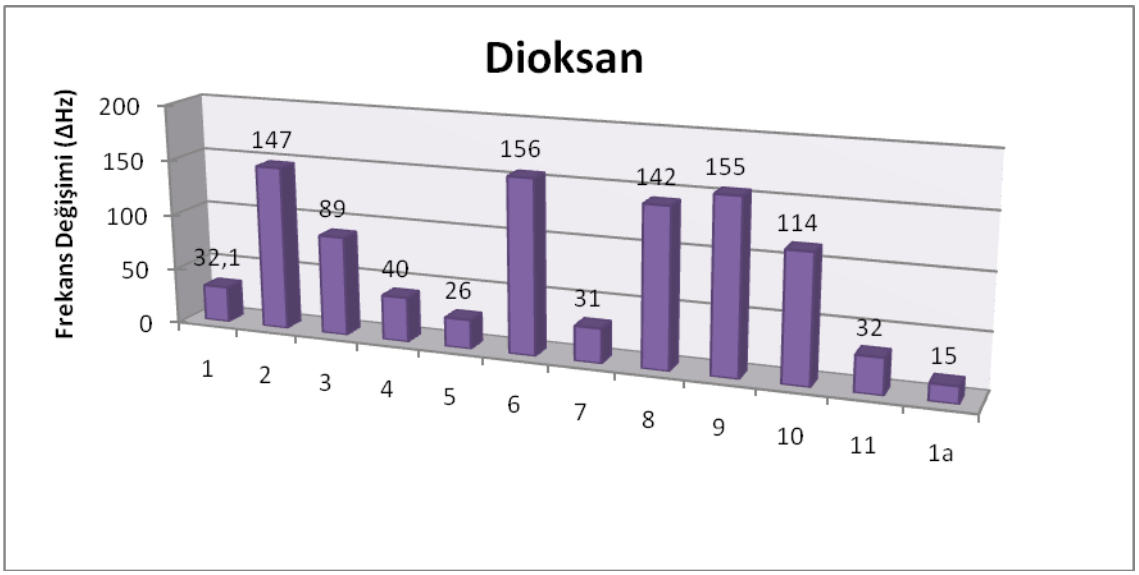
Diklorometan buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **9** nolu bileşik verirken en az frekans cevabını ise **1a** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.160. Kullanılan bileşiklerin diklorometan buharlarına karşı tepkileri.

- **Dioksan**

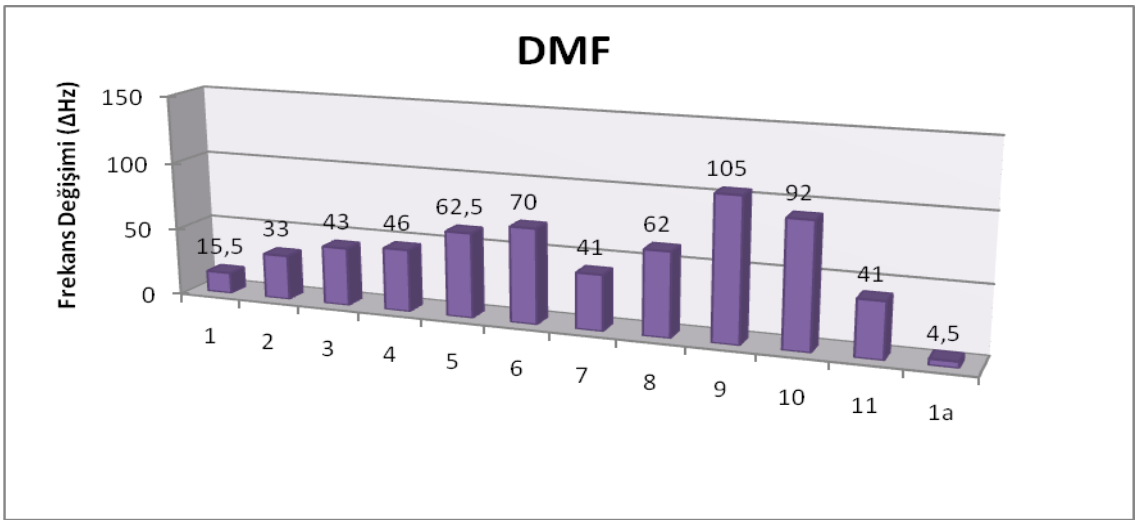
Dioksan buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **6** ve **9** nolu bileşikler verirken en az frekans cevabını ise **1a** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.161. Kullanılan bileşiklerin dioksan buharlarına karşı tepkileri.

- **DMF**

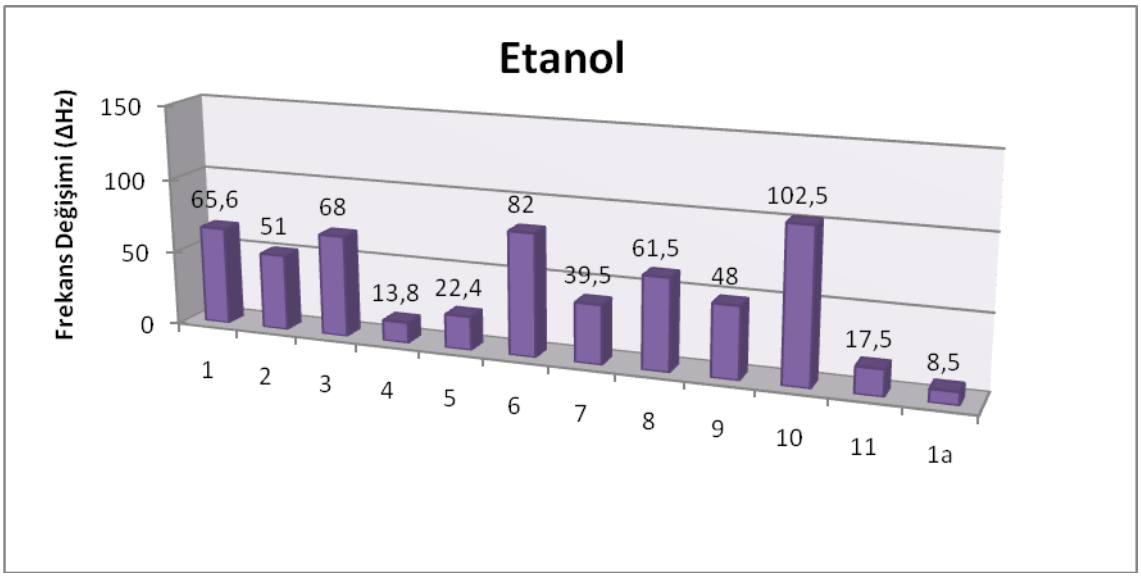
DMF buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **9** nolu bileşik verirken en az frekans cevabını ise **1a** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.162. Kullanılan bileşiklerin DMF buharlarına karşı tepkileri.

- **Etanol**

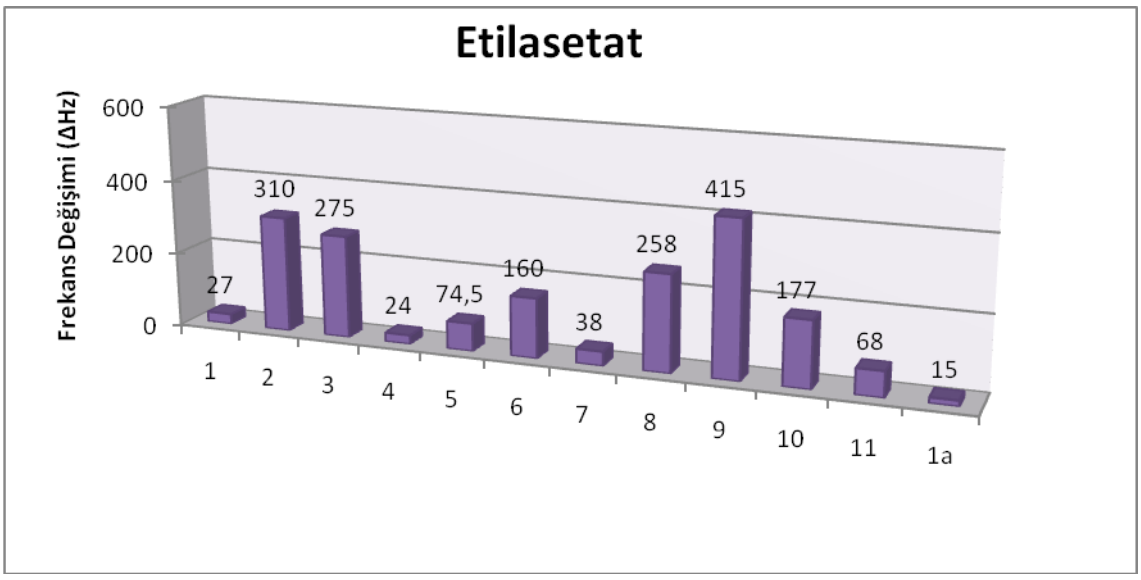
Etanol buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **10** nolu bileşik verirken en az frekans cevabını ise **1a** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.163. Kullanılan bileşiklerin etanol buharlarına karşı tepkileri.

- **Etilasetat**

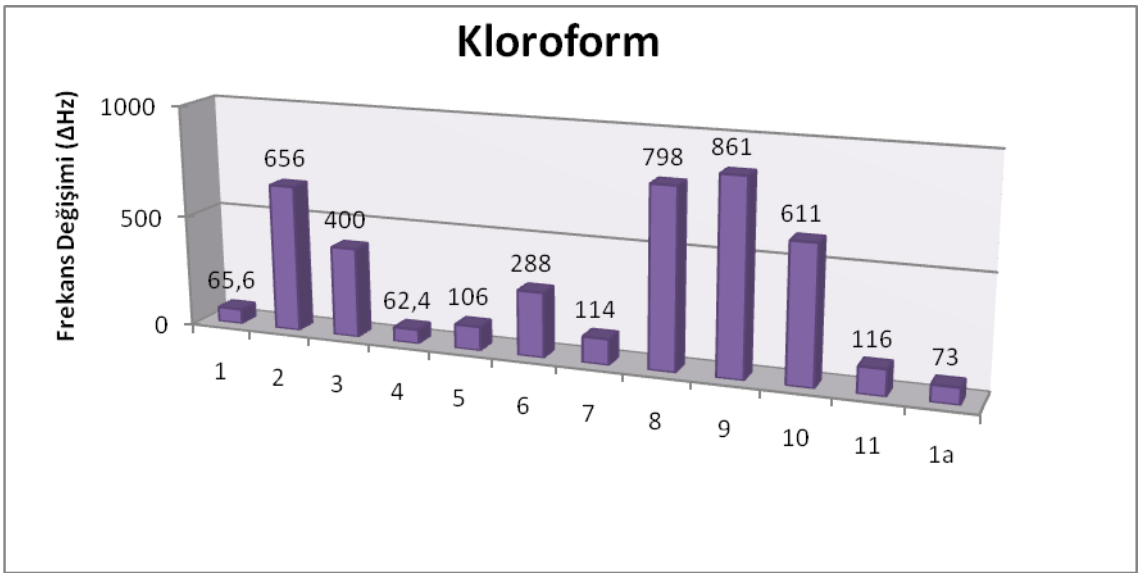
Etilasetat buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **9** nolu bileşik verirken en az frekans cevabını ise **1a** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.164. Kullanılan bileşiklerin etilasetat buharlarına karşı tepkileri.

- **Kloroform**

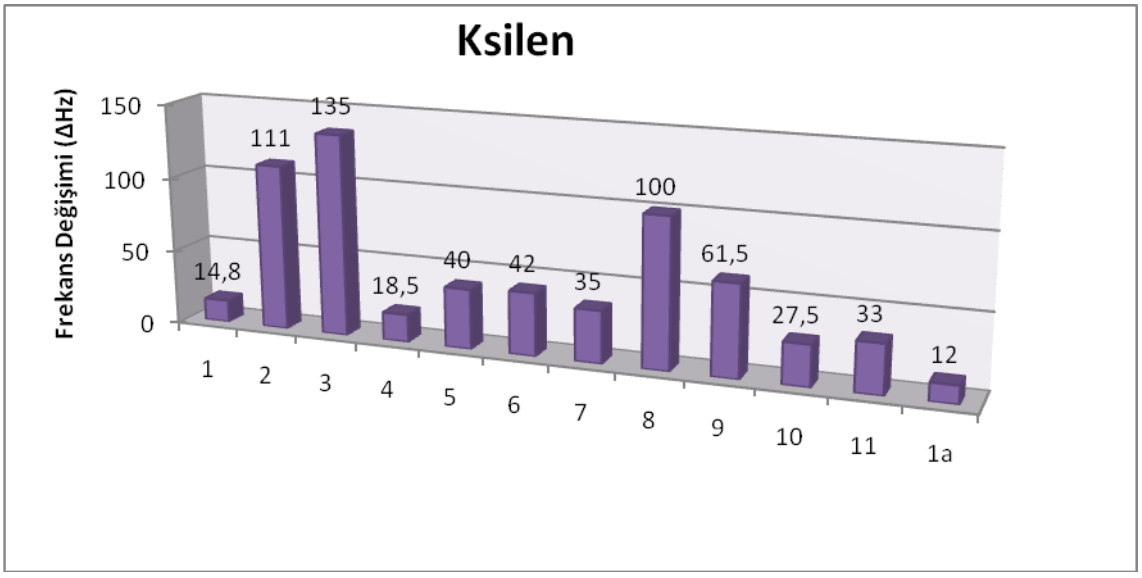
Kloroform buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **9** nolu bileşik verirken en az frekans cevabını ise **4** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.165. Kullanılan bileşiklerin kloroform buharlarına karşı tepkileri.

- **Ksilen**

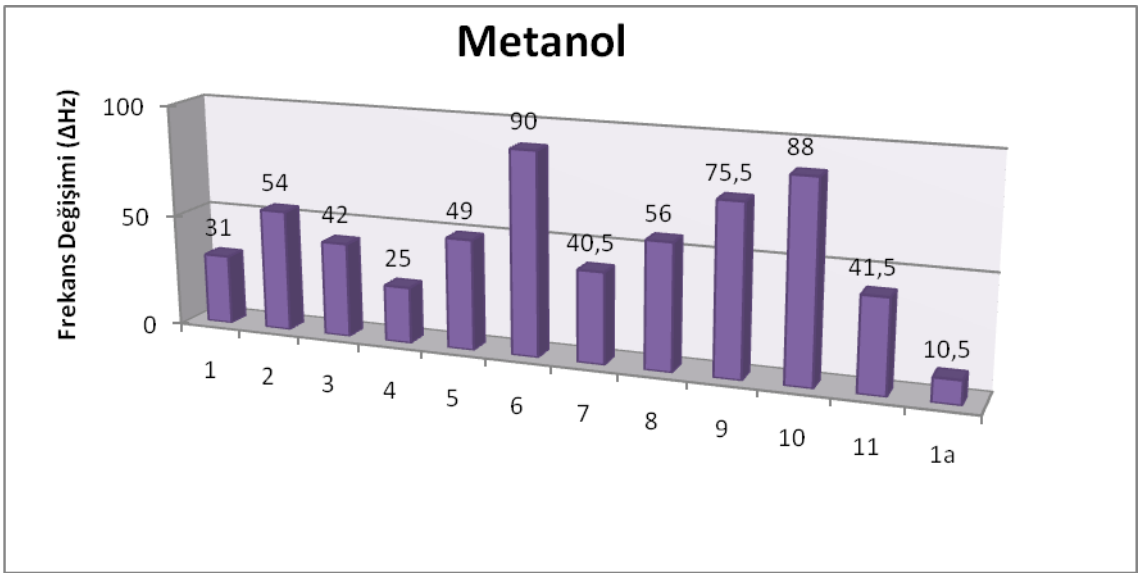
Ksilen buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **3** nolu bileşik verirken en az frekans cevabını ise **1a** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.166. Kullanılan bileşiklerin ksilen buharlarına karşı tepkileri.

- **Metanol**

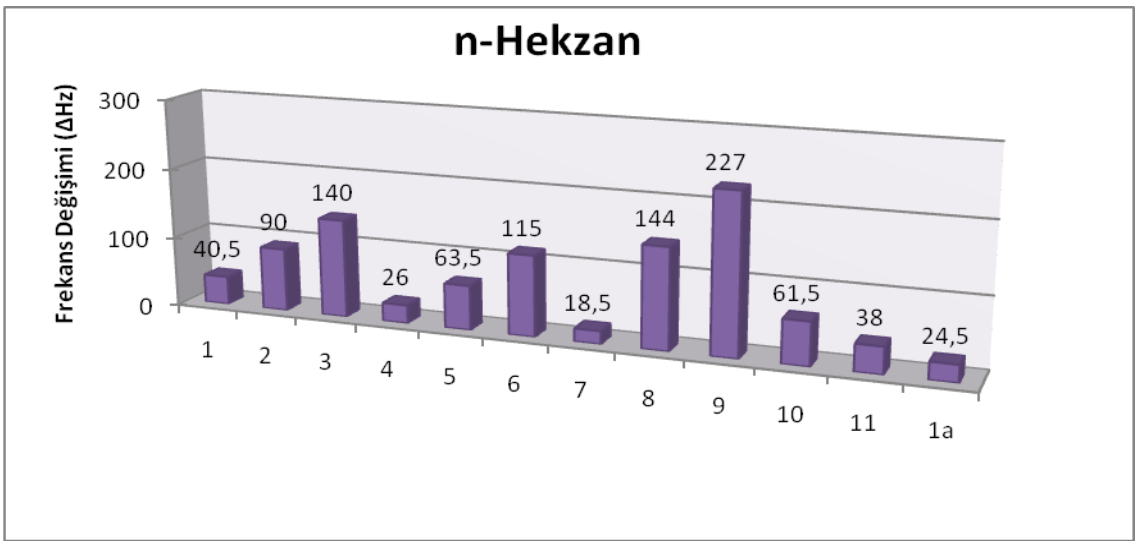
Metanol buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **6** ve **10** nolu bileşikler verirken en az frekans cevabını ise **1a** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.167. Kullanılan bileşiklerin metanol buharlarına karşı tepkileri.

- ***n*-Hekzan**

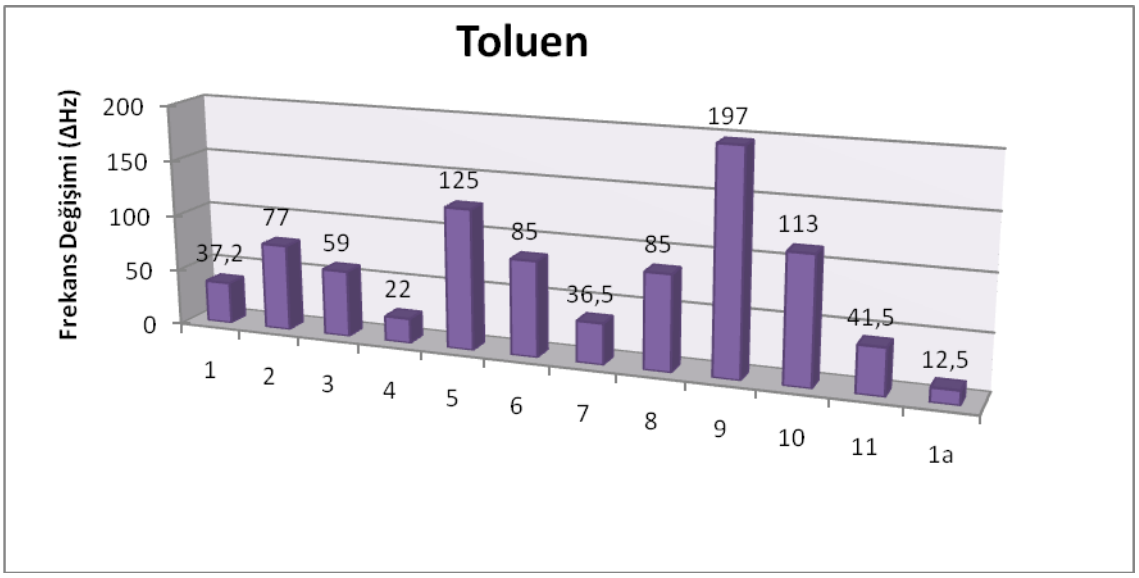
n-Hekzan buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **9** nolu bileşik verirken en az frekans cevabını ise **7** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.168. Kullanılan bileşiklerin *n*-hekzan buharlarına karşı tepkileri.

- **Toluen**

Toluen buharlarına karşı en fazla frekans cevabını **9** nolu bileşik verirken en az frekans cevabını ise **1a** nolu bileşik verdi.



Şekil 5.169. Kullanılan bileşiklerin toluen buharlarına karşı tepkileri.

Sonuçlardan görülmektedir ki, kullanılan moleküllerden en fazla frekans cevapları fonksiyonel grupları olan kaliks[4]aren türevleri gösterirken, en az frekans cevaplarını ise kaliks[4]aren sentezinin temel bileşeni olan bileşik **1a** göstermiştir.

Kaliks[4]aren **1** ile **1a** bileşiği (halkalı ve halkalı olmayan iki yapı) karşılaştırıldığında (Çizelge 5.1) kloroform buharı haricinde en fazla tepkiyi halkalı yapıdaki kaliks[4]aren **1** göstermiştir. Bu nedenle, kaliksarenler halkalı yapıda olmayan bileşik **1a**'dan daha verimli sensör özelliği göstermektedirler. Bileşik **2** ile halkalı olmayan şekli olan bileşik **11** karşılaştırıldığında da (Çizelge 5.1) benzer durum ortaya çıkmıştır ve DMF buharları haricinde en fazla tepkiyi halkalı yapıdaki bileşik **2** göstermiştir. Bu nedenle, kaliksarenin sahip olduğu halkalı yapının buharların adsorplanmasında dolayısıyla da bileşiğin algısında etkili olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca kaliks[4]aren **1** ile onun türevleri olan diğer kaliks[4]aren bileşikleri karşılaştırıldığında fonksiyonel grupların adsorpsiyon ve algılama açısından ne kadar önemli olduğu da açıkça görülmektedir. Bu da kaliksarenlerin hidrofobik boşlukları ve fonksiyonel grupları ile iyon ve küçük moleküllerin π-π, elektrostatik, donor-akseptör ve hidrofobik etkileşimler tarafından supramoleküler kompleksler yapabilme

kabiliyetine sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca kaliksarenlerin fonksiyonel gruplarla birlikte mevcut boşluğunu daha da genişletmesi, bu uçucu türlerle daha kararlı bir adsorpsiyon gerçekleştirmesini ve dolayısıyla daha verimli bir algılama kapasitesine ulaşmasına neden olmaktadır.

Diğer taraftan hazırlanan filmlerin en fazla frekans cevapları, diklorometan buharlarına karşı olmuştur. Diklorometanın buhar basıncının yüksek olması ilk bakışta bunun önemli sebeplerinden birisi gibi görünse de Çizelge 2.3'teki değerlere bakıldığında buhar basıncı büyüklüklerine göre bir frekans cevabının olmadığı rahatlıkla anlaşılmaktadır. Öyleki frekans cevabı sadece UOB'nin buhar basınçlarına bağlı olsaydı en az frekans cevapları ksilen veya DMF buharlarına karşı olurdu.

Sonuç olarak farklı yapıdaki kalik[4]aren moleküllerinin UOB'ye karşı göstermiş olduğu gaz algılama değerleri, onların verimli bir sensör olabilme kapasitesini ortaya çıkarmıştır. Böylece bu çalışma ile kolay türevlendirilebilme özellikleri sayesinde farklı kaliksaren türevlerinden verimli sensörler hazırlanabileceği anlaşılmaktadır.

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, on adet farklı kaliks[4]aren bileşiği (**1**-**10**) ile *p-ter*-bütilfenil *p*-nitrobenzil eter bileşiği (**11**) sentezlendi ve bu bileşikler, *p-ter*-bütilkaliks[4]arenin (**1**) halkalı olmayan şekli olan ve üretiminde kullanılan *p-ter*-bütilfenol (**1a**) ile birlikte QCM sisteminde gaz algılayıcı madde olarak kullanıldı. Burada, **1a** ve **11** bileşikleri kaliks[4]aren türevleri ile yani halkalı ve halkalı olmayan iki yapıyı karşılaştırma yapmak amacıyla kullanıldı. Kloroform içerisinde çözeltileri hazırlanan maddelerin, QCM kuartz kristali üzerine drop casting yöntemiyle oluşturulan ince filmlerinin UOB'yi algılama özellikleri, rezonans frekansındaki değişimler ölçülerek bulundu. Böylece kaliks[4]aren bileşikleri ile oluşturulan filmlerin UOB'ye karşı göstermiş oldukları algılama sonuçları aşağıdaki gibi oldu. Buna göre;

1) Türevlendirilmemiş kaliks[4]aren **1** bileşiğinin en fazla frekans cevabı diklorometan buharına, en az frekans cevabı ise ksilen buharına karşı oldu.
2) *p*-Nitrobenzil grubu bağlı olan kaliks[4]aren **2**'nin testlerinde; en fazla frekans cevabı diklorometan buharına karşı gözlenirken en az frekans cevabı ise DMF buharına karşı oldu.
3) Lower rim bölgesinden iki adet nitril grubu ile fonkiyonladırılmış olan kaliks[4]aren **3** bileşiği; en fazla frekans cevabını diklorometan, en az frekans cevabını ise metanol buharına karşı verdi.
4) Kaliks[4]aren **2** bileşiğinin lower rim bölgesinde bulunan nitro gruplarının amino gruplarına indirgenmesiyle oluşan bileşik **4**'ün en fazla frekans cevabı diklorometan, en az frekans cevabı ise etanol buharına karşı oldu.
5) Lower rim bölgesinde ester grubu bağlı olan bileşik **5**'in en fazla frekans cevabı diklorometan, en az frekans cevabı ise etanol buharına karşı oldu.
6) Lower rim bölgesinde asit grubu bağlı olan bileşik **6**'nın en fazla frekans cevabı diklorometan, en az frekans cevabı ise ksilen buharına karşı oldu.
7) Upper rim bölgesinde *ter-bütil* grupları olmayan lower rim bölgesinde ise alifatik amino grubu bağlı olan bileşik **7,** en fazla frekans cevabını diklorometan, en az frekans cevabını ise *n*-hekzan buharına karşı verdi.
8) Lower rim bölgesinde imidazol amin fonksiyonel grupları ile metoksi grupları bağlı olan bileşik **8**'in en fazla frekans cevabı diklorometan, en az frekans cevabı ise metanol buharına karşı oldu.

9) Lower rim bölgesinden *ter*-bütilamin grupları ve metoksi grupları ile fonksiyonlandırılmış olan bileşik **9**'un en fazla frekans cevabı diklorometan, en az frekans cevabı ise etanol buharına karşı oldu.
10) Lower rim bölgesinden fonksiyonlandırılmamış fakat upper rim bölgesinden 1,4-dioksa-8-azaspiro[4.5]dekan fonksiyonel gruplarıyla fonksiyonlandırılmış olan bileşik **10,** en fazla frekans cevabını diklorometan, en az frekans cevabını ise ksilen buharına karşı verdi.

Ayrıca halkalı yapıda olmayan **1a** ve **11** bileşiklerinin kullanılmasıyla oluşturulan filmlerin UOB'ye karşı göstermiş oldukları algılama sonuçları aşağıdaki gibi oldu. Buna göre;

1) Kaliks[4]aren **1** bileşiğinin sentezinde kullanılan temel bileşiklerden olan bileşik **1a**'nın en fazla frekans cevabı kloroform, en az frekans cevabı ise DMF buharlarına karşı oldu.
2) *p-ter*-Bütilfenil *p*-nitrobenzil eter (**11**) bileşiğinin en fazla frekans cevabı diklorometan, en az frekans cevabı ise etanol buharlarına karşı oldu.

Frekans cevapları değerlendirildiğinde herbir buhara karşı hangi bileşiğin en fazla frekans cevabı verdiği ya da sensör olabilme özelliği gösterdiği ise aşağıdaki gibi oluştu.

1) Aseton buharlarına karşı en fazla cevabı bileşik **8,** en az frekans cevabını ise bileşik **1a** verdi.
2) Asetonitril buharlarına karşı en fazla cevabı bileşik **3,** en az frekans cevabını ise bileşik **1a** verdi.
3) CCl_4 buharlarına karşı en fazla cevabı bileşik **9,** en az frekans cevabını ise bileşik **1a** verdi.
4) Diklorometan buharlarına karşı en fazla cevabı bileşik **9,** en az frekans cevabını ise bileşik **1a** verdi.
5) Dioksan buharlarına karşı en fazla cevabı bileşik **6** ve **9,** en az frekans cevabını ise bileşik **1a** verdi.
6) DMF buharlarına karşı en fazla cevabı bileşik **9,** en az frekans cevabını ise bileşik **1a** verdi.
7) Etanol buharlarına karşı en fazla cevabı bileşik **10,** en az frekans cevabını ise bileşik **1a** verdi.

8) Etilasetat buharlarına karşı en fazla cevabı bileşik **9,** en az frekans cevabını ise bileşik **1a** verdi.
9) Kloroform buharlarına karşı en fazla cevabı bileşik **9,** en az frekans cevabını ise bileşik **4** verdi.
10) Ksilen buharlarına karşı en fazla cevabı bileşik **3,** en az frekans cevabını ise bileşik **1a** verdi.
11) Metanol buharlarına karşı en fazla cevabı bileşik **6** ve **10,** en az frekans cevabını ise bileşik **1a** verdi.

Bu frekans cevaplarından;

1) Kalikarenin halkalı yapısının UOB'nin algılanmasındaki önemi ortaya çıkmış oldu.
2) Fonsiyonel grupların UOB'nin algılanmasındaki önemi ortaya çıkmış oldu.
3) Buhar basınçlarının UOB'nin algılanmasında belirleyici bir özellik olmadığı ortaya çıkmış oldu.

Sonuç olarak, farklı yapıdaki kalik[4]aren bileşiklerinin UOB'yi algılamadaki üstün özellikleri, onların iyi bir sensör adayı olduklarını göstermiştir. Kolay türevlendirilebilme özellikleri nedeniyle kaliksarenler birçok alanda ilgi uyandırdığı ve kullanıldığı gibi UOB konusunda göstermiş oldukları bu sensör özellikleri ile de farklı sensör uygulamaları için bir temel oluşturacaktır.

KAYNAKLAR

Akdemir, B., Güneş, S., Genç, A., 2009, "Artificial Neural Network Training Models in Prediction of Concrete Compressive Strength Using Euclidean Normalization Method", *3rd Int. Conf. on Complex Systems and Applications-ICCSA 2009*, Le Havre-France, 160-165.

Akkaya, E., Baytekin, T., Öztürk, G. 2001, "Kaliks[4]aren Tabanlı Moleküler Algılayıcıların Sentez ve Karakterizasyonu", Tübitak-Temel Bilimler Araştırma Grubu, Ankara.

Ampuero, S., Bosset, J. O., 2003, "The Electronic Nose Applied to Dairy Products; a Review", Sensors and Actuators B, 94, 1-12.

Anonim, 1999, Organik Çözücülerin Özellikleri, Kimyaevi, http://www.kimyaevi.org/TR/Genel/BelgeGenis.aspx?F6E10F8892433CFF8007620E7D5602E86F57F2D04F86C330 [Ziyaret tarihi: 16 Temmuz 2013]

Anonim, 2007, Çözeltiler, Anadolu Üniversitesi, http://w2.anadolu.edu.tr/aos/kitap/ehsm/1222/unite09.pdf [Ziyaret tarihi: 15 Haziran 2013]

Anonymous, 2010, Sensible Sensors, Electronicdesign, http://electronicdesign.com/components/sensible-sensors-it-s-control-thing [Ziyaret tarihi: 15 Haziran 2013]

Anonymous, 2011, Introduction to Electrochemistry, Chaoyang University of Technology, http://www.cyut.edu.tw/teacher/ft00008/Introduction%20to%20Electrochemistry.ppt#7 [Ziyaret tarihi: 15 Haziran 2013]

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.

Beşergil, B., 2012[a], Elektroanalitik Kimya, Celal Bayar Üniversitesi, http://www.bayar.edu.tr/besergil/eak_2_2_indikator.pdf [Ziyaret tarihi: 15 Haziran 2013].

Beşergil, B., 2012[b], Elektroanalitik Kimya, Celal Bayar Üniversitesi, http://www.bayar.edu.tr/besergil/eak_2_1_referans.pdf [Ziyaret tarihi: 15 Haziran 2013].

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. M., Marnane, I. S., 2002, "A Comparison of The C2-C9 Hydrocarbon Compositions of Vehicle Fuels and Urban Air in Dublini Ireland", Atmospheric Environment, 36, 975-986.

Cao, Zhong., 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, Chapter 9", Oxford Chemistry Primers, New York, 30.

Chrisstoffels, L. A. J., Jong, F., Reinhoudt, D. N., Sivelli, S., Gazzola, L., Casnati, A., Ungaro, R., 1999, "Facilitated Transport of Hydrophilic Salts by Mixtures of Anion and Cation Carriers and by Ditopic Carriers", Journal of the American Chemical Society, 121,10142-10151.

Collins, E. M., McKervey, M. A., Madigan, E., Moran, M. B., Owens, M., Ferguson G., Harris, S. J., 1991, "Chemically Modified Calix[4]arenes. Regioselective Synthesis of 1,3-(distal) Derivatives and Related Compounds. X-ray Crystal Structure of a Diphenoldinitrile", Journal of Chemical Society, Perkin Transactions I, 3137.

Colon, M., Pleil, J. D., Hartlage, T. A., Guardani, M. L. and Martins, M. H., 2001, "Survey of Volatile Organic Compounds Associated with Automotive Emissions in the Urban Airshed of Sao Paulo, Brazil", Atmospheric Environment, 35, 4017-4031.

Coulet, P. R., 1991, "What is a Biosensor? Chapter 1; Biosensor Principles and Applications", Ed: Blum, L. J., Coulet, P. R., Marcel Dekker Inc., New York, 1-6.

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., 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, Konya.

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, 683-691.

Dincer, I., 2002, "Technical, Environmental and Exergetic Aspects of Hydrogen Energy Systems", International Journal of Hydrogen Energy 27, 265-285.

Docquier, N., Candel, S., 2002, "Combustion Control and Sensors", A Review, Progress in Energy and Combustion Science, 28, 107-150.

EPA, 2008, Nitrogen Oxides Emissions By Source Sector, Environmental Protection Agency, http://www.epa.gov/cgi-bin/broker?_service=data&_debug=0&_program=dataprog.national_1.sas&polchoice=NOX [Ziyaret tarihi: 26.06.2013]

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.

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.

Guo, W., Wang, J., Wang, C., He, J., He, X., Cheng, J., 2002, "Design, Synthesis and Enantiomeric Recognition of Dicyclodipeptide-Bearing Calix[4]Arenes: A Promising Family for Chiral Gas Sensor Coatings", Tetrahedron Letters, 43, 5665-5667.

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 the American Chemical Society, 103, 3782-92.

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

Gutsche, C. D., 1989, "Monograph in Supramolecular Chemistry: Calixarenes", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, London.

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

Gutsche, C. D., Iqbal, M., 1990, "p-tert-Butylcalix[6]arene", Organic Synthesis, 68, 238-242.

Gutsche, C. D., Iqbal, M., 1990, "p-tert-Butylcalix[8]arene", Organic Synthesis, 68, 243-246.

Gürdal, O., 2000, "Algılayıcılar ve Dönüştürücüler: Fiziksel Prensipler, Tasarım, Uygulama Pratiği (2.Baskı) ", Nobel Yayın Dağıtım, Ankara.

Güre, R., 2005, "Düşük Sıcaklık Amonyak Gaz Sensörlerin Geliştirilmesi ve Uygulamaları", Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

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

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

Hulanicki, A., Glab, S., Ingman, F., 1991, "Chemical Sensors Definitions and Classification", Pure & Applied Chemistry, 63, 9, 1247-1250.

Ince, F. G., Goktas, H., Ozbek, Z., Capan, R., Davis, F., 2010, "Plasma Polymerized Calixarene Thin Films and Their Sensing Properties to Chloroform Vapors", Molelcular Crystals and Liquid Crystals, 521, 104-111.

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, Vol. 20, No.3., 73-88.

Kerdpaiboon, N., Tomapatanaget, B., Chailapakul, O., Tuntulani, T., 2005, "Calix[4]quinones Derived from Double Calix[4]arenes: Synthesis, Complexation, and Electrochemical Properties toward Alkali Metal Ions", Journal of Organic Chemistry, 70, 4794-4804

Kohl, D., 2001, "Function and Application of Gas Sensors", Topical Review, Journal of Physics D, 34 R 125-R 149.

Koshets, I. A., Kazantseva, Z. I., Shirshov, Yu. M., Cherenok, S.A., Kalchenko, V. I., 2005, "Calixarene Films as Sensitive Coatings for QCM-Based Gas Sensors", Sensors and Actuators B, 106, 177–181.

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

Lee, S. C., Lam, S., Fai H. K., 2001, "Characterization of UOBs, Ozone, and PM10 Emissions from Office Equipment in an Environmental Chamber", Building and Environment. 36, 837-842.

Leovic, K. W., Whitaker, D. A., Northeim, C., Sheldon L. S., 1998, "Evaluation of Test Method for Measuring Indoor Air Emission from Dry-Process Photocopiers", Journal of the Air & Waste Management Association, 48, 915-923.

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

Maroni, M., Seifert, B., Lindvall, T., 1995 "Indoor Air Quality", A Comprehensive Reference Book, Elsevier, Amsterdam.

Martin, S. J., Granstaff, V. E., Frye, C., 1991, "Characterization of a Quartz Crystal Microbalance with Simultaneous Mass and Liquid Loading", Analytical Chemistry, 63, 2272-2281.

Mc Mahon, G., Wall, R., Nolan, K., Diamond, D., 2002, "Characterisation of The Ester-Substitued Products of The Reaction of *p-t*-Butyl Calix[4]Arene and Ethyl Bromoacetate Using LC-UV-MS And LC-DAD", Talanta, 57, 1119–1132.

Mermer, Ö., Okur, S., Sümer, F., Özbek, C., Sayın, S., Yılmaz, M., 2012, "Gas Sensing Properties of Carbon Nanotubes Modified with Calixarene Molecules Measured by QCM Techniques", Acta Physica Polonica A, Vol. 121, 240-242.

Mlika, R., Dumazet, I., Gamoudi, M., Lamartine, R., Ben Ouada, H., Jaffrezic-Renault, N., Guillaud, G., 1, 1997, "Membranes Containing New Large Size Calixarenes on Semiconductor Substrates for Chemical Microsensors", Analytica Chimica Acta, 354, 283-289.

Nabok, A.V., Hassan, A. K., Ray, A. K., Travis, J., Hofton, M., Dalley, A., 2000, "Langmuir-Blodgett Films of Composite Calixarene/Polyphenylsulphide Compounds for Ozone Sensing", IEE Proceedings.-Science Measurement Technology, Vol. 147, No.4, 153-157.

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", American Chemical Society Publications/Langmuir, 26(12), 10266-10270.

Norback, D., Bjornsson, E., Janson, C., Widstrom, J., Boman, G,. 1995, "Asthma and The Indoor Environment: The Significance of Emission of Formaldehyde and Volatile Organic Compounds from Newly Painted Indoor Surfaces", Occupational and Environmental Medicine. 52(69), 388-395.

Ohira, S. I., Wanigasekara, E., Rudkevich, D. M., Dasgupta, P. K., 2009, "Sensing Parts Per Million Levels of Gaseous NO_2 by a Optical Fiber Transducer Based on Calix[4]Arenes", Talanta 77, 1814–1820.

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 Calixa[4]arene Hosts. The Tight Binding of Nitric Oxide to Distal (Cofacial) Aromatic Groups", Angewandte Chemie International Edition, 39, 2123-2127.

Reed, C. E., Kanazawa, K. K., Kaufman, J. H., 1990, "Physical Description of a Viscoelastically Loaded AT-cut Quartz Resonator", Journal of Applied Physics, 68, 1993-2001.

Riegel, J., Neumann, H., Wiedenmann, H. M., 2002, "Exhaust Gas Sensors for Automotive Emission Control", Solid State Ionics, 152/153, 783-800.

Rösler, S., Lucklum, R., Borngräber, R., Hartmann, J., Hauptmann, P., 1998, "Sensor System for The Detection of Organic Pollutants in Water by Thickness Shear Mode Resonators", Sensors and Actuators B, 48, 415-424.

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.

Sandmeyer, E. E., 1982, "Aromatic Hydrocarbons. In: Clayton, G. D., Clayton, F. E., eds., Patty's Industrial Hygiene and Toxicology", 3rd ed. New York, Wiley, p. 3253-431.

Sap, A., Tabakci, B., Yilmaz, A., 2012, "Calix[4]Arene-Based Mannich and Schiff Bases as Versatile Receptors for Dichromate Anion Extraction: Synthesis And Comparative Studies", Tetrahedron 68, 8739-8745.

Sauerbrey, G., 1959, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung", Journal of Physics, 155, 206-222.

Schlesinger, R. B., 2009, "In Nitrogen oxides, Section Title: Toxicology", pp. 823-868.

Schmitz, T., Hassel, D., Weber, F. S., 2000, "Determination of VOC-Components in The Exhaust of Gasoline and Diesel Pessenger Cars", Atmospheric Environment, 34, 4639-4647.

Semiconductor Material and Device Characterization, Mc Graw Hill, New York, (1999) 1-5.

Skoog, D. A., West, D. M., Holler, F. J., 1990, "Fundamentals of Analytical Chemistry", Saunders College Publishing, Rinehart and Winston Inc., p. 496.

Spicer, C. W., Gordon, S. M., Holdren, M. W., Kelly, T. J., Mukond, R., 2002 "Hazardous Air Pollutant Handbook: Measurements, Properties, and Fate in Ambient Air", Lewis Publishers, CRC Pres, Florida.

Steed, J. W., Atwood, J. L., 2000, "Supramolecular Chemistry", 1st ed., J. Wiley & Sons, Chichester.

Stetter, J., Penrose, W., 2002, "Understanding Chemical Sensors and Chemical Sensors Arrays; Past, Present and Future", Sensors Update, Vol. 10, 189-229

Stewart, D. R., Gutsche, C. D., 1999, "Isolation, Characterization, and Conformational Characteristics of *p-tert*-Butylcalix[9-20]arenes", Journal of the American Chemical Society, 121, 4136-4146.

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.

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

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 & Functional Polymers 58, 27-34.

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

Uğur, N., 2005, "Metal/Yalıtkan/n-GaAs Hidrojen Sensörlerinin Araştırılması ve Geliştirilmesi", Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Varan, S., 2005, "Düşük Sıcaklık Kompozit Amonyak Gaz Sensörler", Yüksek Lisans Tezi, Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Samsun.

Yamato, T., Kumamaru, K., Tsuzuki, H., 2001, "The Metal Template Effect on O-Alkylation of Tetrahydroxy[3.1.3.1]Metacyclophane with 4-(Chloromethyl)Pyridine to Afford Tetrakis-[(4-Pyridylmethyl)Oxy]-[3.1.3.1]Metacyclophanes and Their Conformational Studies", Canadian Journal of Chemistry, 79, 1422-1430.

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

Zinke, A., Ziegler, E., 1944, "Zur Kenntnis Des Hartungs-Prozesses Von Phenol-Formaldehyd-Harzen, X. Mitteilung", Journal of the American Chemical Society, Berlin, 77 (B), 264.

Zhou, X. C., Ng, S. C., Chan, H. S. O., Li, S. F. Y., 1997, "Detection of Organic Amines in Liquid with Chemically Coated Quartz Crystal Microbalance Devices", Sensors and Actuators B 42, 137-144.

Zyryanov, G. V., Kang, Y., Stampp, S. P., Rudkevich, D. M., 2002, "Supramolecular fixation of NO_2 with calix[4]arenes", Chemical Communications, Cambridge, U. K. , 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 the American Chemical Society, 125, 2997.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	**:**	Farabi TEMEL
Uyruğu	**:**	T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi	**:**	Sarayönü / 03.03.1988
Telefon	**:**	0 (505)760 66 69
Faks	**:**	
e-mail	**:**	farabitemel42@selcuk.edu.tr

EĞİTİM

Derece		**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	:	Özel Büyükkoyuncu Lisesi, Selçuklu, Konya	**2005**
Üniversite	:	Ege Üniversitesi, Kimya Müh. Bölümü	**2011**
Yüksek Lisans	:		
Doktora	:		

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	**Kurum**	**Görevi**
2011	Gürtarım Tarım İlaçları	Laboratuar Sorumlusu

UZMANLIK ALANI

Kaliksarenler, Gaz Sensörleri

YABANCI DİLLER

İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR*

Farabi Temel*, Gulsevil Gok, Aysegul Ture, Mustafa Tabakci, 2013, "GAS SENSING PROPERTIES OF DIFFERENT CALIXARENE DERIVATIVES", 3rd International Conference of Ecosystems (ICE 2013), Sözlü Sunum, Tiran, ARNAVUTLUK. (Yüksek Lisans Tezimden Yapılmıştır.)

Farabi Temel, Begüm Tabakci, Mustafa Tabakci, Vahti Aladagli, 2012, "MERRIFIELD RESIN APPENDED CALIXARENES FOR ADSORPTION OF p-NITROPHENOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS", WARWİCK 2012 POLYMER CONFERENCE, Poster, Warwick, İNGİLTERE.

Mustafa Tabakci, **Farabi Temel**, Begüm Tabakci, Gulsevil Gok, 2012 "IMMOBILIZED CALIXARENES ONTO SILICA SUPPORT FOR ADSORPTION OF PHENOLIC SUBSTANCES FROM AQUEOUS SOLUTIONS", WARWİCK 2012 POLYMER CONFERENCE, Poster, Warwick, İNGİLTERE.

Farabi Temel, Begüm Tabakci, Gulsevil Gok, Mustafa Tabakci, 2012, "POLYMERIC CALIX[4]ARENE CONTAINING IMIDAZOLE GROUPS FOR SORPTION OF p-NITROPHENOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS", Nanotr VIII, Poster, Hacettepe, ANKARA.