

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK MOLEKÜL TEMELLİ GAZ SENSÖRÜ ÇALIŞMALARI

Faruk ÖZEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

KONYA, 2010

T.C.
SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ORGANİK MOLEKÜL TEMELLİ GAZ SENSÖRÜ ÇALIŞMALARI

Faruk ÖZEL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

Bu tez, 22 / 06 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından
oybirliği ile kabul edilmiştir.

Yrd.Doç Dr. Mahmut KUŞ

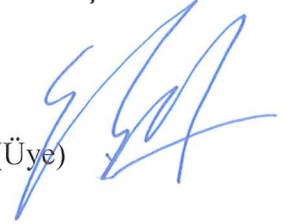
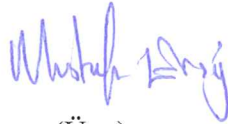
Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof.Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

(Danışman)

(Üye)

(Üye)



ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ORGANİK MOLEKÜL TEMELLİ GAZ SENSÖRÜ ÇALIŞMALARI

Faruk ÖZEL

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mahmut KUŞ

2010, 79 sayfa

Jüri: Yrd. Doç. Dr. Mahmut KUŞ

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

Bu çalışmada çeşitli kaliks[4]aren moleküllerinin bazı organik çözücü ve su moleküllerine karşı davranışları Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) tekniği ile incelenmiştir. QCM ile yapılan ölçümlerde kaliksaren çözeltisi damlatma (drop casting) ve döndürme (spin coater) kaplama teknikleri ile QCM kristaline kaplanmış ve özel bir düzenek yardımı ile buhar fazındaki su, toluen, DMF, metanol, aseton moleküllerine karşı tepkileri ve moleküler arası etkileşimler incelenmiştir. Denemelerde en iyi sonuç sülfonat ve karboksilat grubu içeren kaliksarenlerin su molekülleri ile etkileştirilmesinde elde edilmiştir. Ayrıca çalışma sonucunda elde edilen bilgi birikimi ile birçok sektöre fayda sağlanabilecektir.

Anahtar kelimeler: Kaliksaren, Kuartz kristal mikrobalans, Organik molekül, gaz sensörü

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

STUDIES ON ORGANIC MOLECULE BASED GAS SENSORS

Faruk ÖZEL

Selcuk University Science Institute

Department of Chemistry Engineering

Supervisor: Assit. Prof. Dr. Mahmut KUŞ

2010, 79 Page

Jury: Assist. Prof. Dr. Mahmut KUS

Prof. Dr. Mustafa ERSÖZ

Prof. Dr. Yunus ÇENGELÖĞLU

In this study, It was investigated that the behaviours of various calixarene molecules against some organic solvents vapour and water vapour molecules using Quartz Crystal Microbalance technique (QCM). Within measurements, The QCM crystal was coated with calixarene using drop casting technique and spin coating technique and its reactions against the vapour phase water, toluen, DMF, methanol, acetone molecules and finally the relationships in between molecular structures were studied. The best results were obtained from the interactions between sulphonate and carboxylate group containing calixaren molecules with water malocules.

Keywords: Calixaren, Quartz crystal microbalance, Organic molecule, Gas sensor

ÖNSÖZ

Çalışmalarında bilgi ve birikimini benden esirgemeyen ve maddi ve manevi konularda bana her türlü desteği sağlayan saygıdeğer hocam, abim ve danışmanım Yrd. Doç. Dr. Mahmut KUŞ' a en içten duygularıyla teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarında desteklerini esirgemeyen Sayın Hocam Doç. Dr. Salih Okur' a, katkılarından dolayı Prof. Dr. Mustafa Yılmaz ve Y. Doç. Dr. Mustafa Tabakçı' ya abim Emin ÖZEL' e, arkadaşlarım Çağlar SİVRİ, İlker AKIN' a teşekkür ederim.

Yoğun çalışmalarında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve her zaman benim yanımda olan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunmayı da bir borç bilirim.

Bu tezi Anneme ve Babama ithaf ediyorum.

Faruk ÖZEL
Haziran 2010
KONYA

İÇİNDEKİLER TABLOSU

ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
ÖNSÖZ.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
ÇİZELGELER	XII
KISALTMALAR.....	XIII
1 GİRİŞ.....	1
1.1 KALİKSARENLER.....	2
1.2 KALİKSARENLERİN GENEL YAPISI.....	2
1.3 KALİKSARENLERİN KULLANIM ALANLARI.....	4
1.3.1 Enzim mimik katalizörü olarak kaliksarenler.....	4
1.3.2 Molekül/İyon taşıyıcı kaliksarenler.....	5
1.3.3 Kaliksarenlerin sensör ve memebran tekniklerinde kullanılması.....	6
2 KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS (QCM) SENSÖRLER.....	9
2.1 PİEZOELEKTRİK ETKİ.....	9
2.2 KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS SENSÖRLER.....	11
2.3 KUARTZ KRİSTALİNİN ELEKTRONİK EŞDEĞER DEVRESİ.....	14
2.4 SAERBREY' İN TEKNİK YAKLAŞIMI.....	16
3 LİTERATÜR ÖZETİ.....	20
4 MATERYAL VE METOT.....	23
4.1 DENEYLERDE KULLANILAN KİMYASALLAR.....	23
4.2 KULLANILAN ALETLER.....	23
4.3 DENEYSEL BÖLÜM.....	23
4.3.1 Damlatma kaplama (drop casting) yöntemi.....	23
4.3.2 Döndürme kaplama (spin coater) yöntemi.....	30
4.3.3 Deneylerde kullanılan farklı kaliksaren yapılarının frekans cevapları.....	36
4.3.3.1 Mt-(2,5,7,17,18,19,20) molekülleri deneyleri.....	36
4.3.3.2 KaliksCOOH-pedot PSS karışımı deneyleri.....	60
5 SONUÇLAR.....	70
5.1 DAMLATMA (DROP CASTİNG) YÖNTEMİ KULLANILAN DENEYLERİN SONUÇLARI.....	70
5.2 DÖNDÜREREK KAPLAMA (SPİN CATER) YÖNTEMİ KULLANILAN DENEYLERİN SONUÇLARI.....	71
5.3 DENEYLERDE KULLANILAN FARKLI KALİKSAREN YAPILARININ SONUÇLARI.....	71

5.3.1	Mt molekülleri için sonuçlar ve yorum.....	72
5.3.2	KaliksCOOH-pedot PSS molekülleri için sonuçlar ve yorum.....	72
6	KAYNAKLAR.....	73
7	EKLER.....	79

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. 1 Kaliks[4]arenin moleküler yapısı.....	3
Şekil 1. 2 Kaliksarenlerin enzim modellerinin şematik olarak gösterimi	5
Şekil 1. 3 Kaliksarenlerin kompleks oluşturması.....	5
Şekil 1.4 Kaliks[4]aren ile toluen molekülünün kompleks oluşturması... ..	6
Şekil 1.5 Ag ⁺ ve Hg ²⁺ seçici PVC elektrotlarında kullanılan kaliks[4]arenler... ..	7
Şekil 1.6 Kaliksaren modifiyeli QCM sensör yapısı.....	7
Şekil 1.7 Sensör özelliği gösteren kaliksaren moleküllerinin gaz moleküllerini tutma mekanizmaları.....	8
Şekil 2.1 Piezoelektrik malzemelerin çalışma prensibi.....	10
Şekil 2.2 QCM sisteminin temel elemanları.....	11
Şekil 2.3 Altın elektrotlu QCM kristali.....	12
Şekil 2.4 AT kesilmiş kuartz kristal tabakası.....	12
Şekil 2.5 Kuartz kristaline enerji verildiğinde kristalin aldığı şekiller	13
Şekil 2.6 QCM Plakasının voltaj-zaman grafiği.....	14
Şekil 2.7 QCM sensörü görünümü.....	14
Şekil 2.8 Piezoelektrik kuartz kristalinin eşdeğer elektronik devre şeması.....	15
Şekil 2.9 QCM elektrodu ve frekans-iletkenlik mekanizması.....	18
Şekil 4.1 Damlatma (drop casting) ile yapılan deneylerin düzeneği.....	24
Şekil 4.2 Kaliks[4]aren filmlerinin % 45(a) ve % 95(b) bağıl nem altındaki optik mikroskop resimleri.....	25
Şekil 4.3 Damlatma yönteminde(drop casting) kullanılan kaliksaren molekülünün kimyasal yapısı.....	26
Şekil 4.4 % 29 ila % 80 bağıl nem aralığında boş(kırmızı) ve kaliksaren kaplı (mavi) QCM' e ait frekans cevapları.....	26
Şekil 4.5 % 22 ila % 84 bağıl nem aralığında sabitlenmiş noktada kaliksaren kaplı QCM' in adsorpsiyon-desorpsiyonuna ait frekans cevaparı.....	27
Şekil 4.6 Deneysel veriler (şekiller), eşitlik 4 ve 5' te verilen Langmuir adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm modeli; K _a ve K _d değerleri her bir döngüye karşılık gelen zaman için en küçük kareye uydurma yönteminden elde edildi.....	29
Şekil 4.7 Döndürerek kaplama (spin coater) yöntemi ile yapılan deneylerin düzeneği.....	31

Şekil 4.8 Şekil a' da % 11 ve çeşitli bağıl nem değerleri arasındaki adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüleri için QCM frekans cevapları, % 11 ve % 97 bağıl nem değerleri arasında artan ve azalan bağıl nem değerleri için QCM frekans cevaplarının (Hz) Zaman (s) fonksiyonu olarak ifadesi. Şekil c' de; 3a ve 3b' den alınan adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri frekans cevaplarının logaritması alındığında bağıl nem değerleri üzerinde doğrusal bir bağımlılık göstermektedir. Hata payı %15 olarak verilmiştir.....	32
Şekil 4.9 Şekil a; % 11 ve % 84 bağıl nem değerleri arasında adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesinin 3 döngüsü için deneysel QCM frekans cevaplarını, Şekil b; a' da verilen adsorpsiyon kısmının en küçük kareye uydurulmasının denklem 11' de verilen Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ile gösterilmesi	35
Şekil 4.10 Döndürerek kaplama (spin coater) yönteminde kullanılan sülfonat bağlı Kaliks[4]aren moleküllerinin kimyasal yapısı.....	36
Şekil 4.11 Deneylerde kullanılan QCM sistemi.....	38
Şekil 4.12 Mt-2 molekülünün kimyasal yapısı	38
Şekil 4.13 Mt-2 Kaliksaren molekülü nem testi.....	39
Şekil 4.14 Mt-2 Kaliksaren molekülü toluen testi.....	39
Şekil 4.15 Mt-2 Kaliksaren molekülü DMF testi.....	40
Şekil 4.16 Mt-2 Kaliksaren molekülü metanol testi.....	40
Şekil 4.17 Mt-2 Kaliksaren molekülü aseton testi.....	41
Şekil 4.18 Mt-5 molekülünün kimyasal yapısı.....	41
Şekil 4.19 Mt-5 Kaliksaren molekülü nem testi.....	42
Şekil 4.20 Mt-5 Kaliksaren molekülü toluen testi	42
Şekil 4.21 Mt-5 Kaliksaren molekülü DMF testi.....	43
Şekil 4.22 Mt-5 Kaliksaren molekülü metanol testi.....	43
Şekil 4.23 Mt-5 Kaliksaren molekülü aseton testi.....	44
Şekil 4.24 Mt-7 molekülünün kimyasal yapısı	44
Şekil 4.25 Mt-7 Kaliksaren molekülü nem testi.....	45
Şekil 4.26 Mt-7 Kaliksaren molekülü toluen testi	45
Şekil 4.27 Mt-7 Kaliksaren molekülü DMF testi.....	46
Şekil 4.28 Mt-7 Kaliksaren molekülü metanol testi.....	46
Şekil 4.29 Mt-7 Kaliksaren molekülü aseton testi.....	47
Şekil 4.30 Mt-17 molekülünün kimyasal yapısı	47

Şekil 4.31 Mt-17 Kaliksaren molekülü nem testi.....	48
Şekil 4.32 Mt-17 Kaliksaren molekülü toluen testi.....	48
Şekil 4.33 Mt-17 Kaliksaren molekülü DMF testi.....	49
Şekil 4.34 Mt-17 Kaliksaren molekülü metanol testi.....	49
Şekil 4.35 Mt-17 Kaliksaren molekülü aseton testi.....	50
Şekil 4.36 Mt-18 molekülünün kimyasal yapısı	50
Şekil 4.37 Mt-18 Kaliksaren molekülü nemtesti.....	51
Şekil 4.38 Mt-18 Kaliksaren molekülü toluen testi.....	51
Şekil 4.39 Mt-18 Kaliksaren molekülü DMF testi.....	52
Şekil 4.40 Mt-18 Kaliksaren molekülü Metanol testi.....	52
Şekil 4.41 Mt-18 Kaliksaren molekülü Aseton testi.....	53
Şekil 4.42 Mt-19 molekülü kimyasal yapısı	53
Şekil 4.43 Mt-19 Kaliksaren molekülü nem testi	54
Şekil 4.44 Mt-19 Kaliksaren molekülü toluen testi	54
Şekil 4.45 Mt-19 Kaliksaren molekülü DMF testi.....	55
Şekil 4.46 Mt-19 Kaliksaren molekülü metanol testi	55
Şekil 4.47 Mt-19 Kaliksaren molekülü aseton testi.....	56
Şekil 4.48 Mt-20 molekülünün kimyasal yapısı	56
Şekil 4.49 Mt-20 Kaliksaren molekülü nem testi	57
Şekil 4.50 Mt-20 Kaliksaren molekülü toluen testi	57
Şekil 4.51 Mt-20 Kaliksaren molekülü DMF testi.....	58
Şekil 4.52 Mt-20 Kaliksaren molekülü metanol testi	58
Şekil 4.53 Mt-20 Kaliksaren molekülü aseton testi.....	59
Şekil 4.54 KaliksCOOH-PedotPSS (1/1) nem testi.....	61
Şekil 4.55 KaliksCOOH-PedotPSS (1/1) toluen testi.....	61
Şekil 4.56 KaliksCOOH-PedotPSS (1/1) DMF testi	62
Şekil 4.57 KaliksCOOH-PedotPSS (1/1) metanol testi.....	62
Şekil 4.58 KaliksCOOH-PedotPSS (1/1) aseton testi.....	63
Şekil 4.59 KaliksCOOH-PedotPSS (3/1) nem testi	63
Şekil 4.60 KaliksCOOH-PedotPSS (3/1) toluen testi	64
Şekil 4.61 KaliksCOOH-PedotPSS (3/1) DMF testi	64
Şekil 4.62 KaliksCOOH-PedotPSS (3/1) metanol testi.....	65
Şekil 4.63 KaliksCOOH-PedotPSS (3/1) aseton testi.....	65

Şekil 4.64 KaliksCOOH-PedotPSS (1/3) nem testi	66
Şekil 4.65 KaliksCOOH-PedotPSS (1/3) toluen testi	66
Şekil 4.66 KaliksCOOH-PedotPSS (1/3) DMF testi	67
Şekil 4.67 KaliksCOOH-PedotPSS (1/3) metanol testi	67
Şekil 4.68 KaliksCOOH-PedotPSS (1/3) aseton testi.....	68

ÇİZELGELER LİSTESİ

- Çizelge 4.1** İdeal gaz denklemi ($PV=nRT$) kullanılarak, denge noktasındaki bağıl nemlere karşı gelen basınçtaki buhar molar konsantrasyonları (C)-31-
- Çizelge 4.2** Mt kaliksaren moleküllerinin su ve organik çözücü buharlarına karşı gösterdikleri frekans değişimleri.....-60-
- Çizelge 4.3** KaliksCOOH-Pedot PSS karışımı moleküllerinin su ve organik çözücü buharlarına karşı gösterdikleri frekans değişimleri.....-69-

KISALTMALAR LİSTESİ

Simge	Açıklama
QCM	Kuartz kristal mikrobals
DMF	Dimetil formamid

i. GİRİŞ

Organik tabanlı elektronik devreler günümüz teknolojisinin en önünde gelen araştırma konuları arasındadır. Günümüzde organik malzemeler güneş pilleri, ışık veren diyot, transistör, sensörler ve lazer ışığı kaynağı gibi birçok alanda kullanılmaktadır. Organik malzemeler gerek sentez kolaylığı gerekse esnekliği açısından inorganik kökenli malzemelere göre ciddi avantajlara sahiptir. Bunun yanında organik yapıların fonksiyonel gruplara bağlı olarak çok farklı özellikler göstermesi kullanım alanını oldukça genişletmektedir. Örneğin sensör olarak kullanılacak bir ana organik yapı üzerinde fonksiyonel grupların değişmesi ile seçicilik değiştirilebilmekte ve istenen hedef moleküle uygun yapı sentezlenebilmektedir. Organik yapıların özellikle gaz sensörü olarak kullanımları da son zamanlarda artış göstermiştir.

Özellikle kimyasal malzemelerin bulunduğu ortamlarda oluşan çözücü buharları çalışanlar açısından güvenlik tehlikesi yanında ciddi sağlık tehlikeleri oluşturmaktadır. Bu tip malzemelere karşı sensör geliştirilmesi bu nedenle önem taşımaktadır. Bu çalışmada bu tip ortamlarda bulunabilecek özellikle organik çözücü buharlarına karşı sensör özelliği gösteren sistemler araştırılarak test edildi. Bu tip sensörlerin geliştirilmesi yukarıda bahsi geçen gerek güvenlik gerekse sağlık risklerini engellemek açısından ciddi önem arz etmektedir.

Bu çalışmada çeşitli kaliks[4]aren moleküllerinin bazı organik çözücü ve su moleküllerine karşı davranışları Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) tekniği ile incelenmiştir. QCM ile yapılan ölçümlerde kaliksaren çözeltisi damlatma (drop casting) ve döndürme (spin coater) kaplama teknikleri ile QCM kristaline kaplanmış ve özel bir düzenek yardımı ile buhar fazındaki su, toluen, DMF, metanol, aseton moleküllerine karşı tepkileri ve moleküler arası etkileşimler incelenmiştir.

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 oluşturmaktadır (Akkaya 2001).

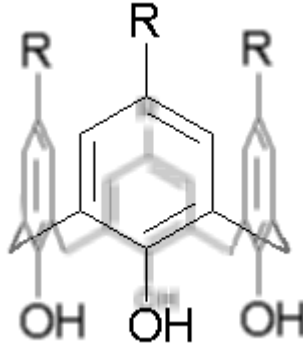
Supramoleküler kimyada önemli bir sınıf oluşturan ve üzerinde çok sayıda araştırmanın yapıldığı makrosiklik bir yapıya sahip olan kaliksarenler, anyon ve kation reseptörler olarak dizayn edilebilmektedirler. Bu bileşikler basit yollardan sentezlenebilmekte ve değişik guruplarla kolaylıkla fonksiyonlandırılabilirler.

Kaliksarenler ilk defa 1905'te nobel ödülü alan Johann Friedrich Wilhelm Adolph von Baeyer tarafından 1872 yılında sentezlenmiş fakat yapısı aydınlatılamamıştır (Gutsche 1989). 20. Yüzyılda Leo Hendrick Baekeland fenol ile sulu formaldehiti reaksiyona sokarak katı, esnek bir reçine elde etmiş ve "bakalit" adı altında ticari başarı sağlamıştır (Baekeland 1908). Bu gelişmelerden sonra bu bileşiklerin yapısının aydınlatılması ve izole edilmesi üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Zinke ve Ziegler isimli bilim adamları p-süstitüe fenoller ile formaldehiti reaksiyona sokarak elde ettikleri bu ürünün halkalı tetramer olduğunu iddia etmişlerdir. 1980' lerde Profesör David Gutsche ve gurubu 4,5,6,7 ve 8 fenolik birimden oluşan Kaliksarenleri sentezlemiş ve bu bileşikleri ayrı ayrı izole etmeyi başarmıştır (Gutsche 1990). Bu bileşiklerden tetramer, hegzamer ve oktamer yüksek verimlerle elde edilirken, pentamer ve heptamer oldukça düşük verimlerde elde edilmiştir. Günümüzde farklı sayıda aromatik birimlerden oluşan (3–20) Kaliksarenler sentezlenmektedir (MC Mahon 2002).

1.2 Kaliksarenlerin Genel Yapısı

Kaliksarenler fenol-formaldehit polimerizasyonu sürecinde ortaya çıkan ve koşulların hassas bir şekilde ayarlanmasıyla ana ürün olarak elde edilebilen fenol-

formaldehit oligomerleridir. Yapıları ilk olarak 1978'de kristalografik çalışmalar sonucunda anlaşılmıştır (Gutsche 1978). Bu fenol formaldehit oligomerleri, fenolden gelen aromatik halkaların sayısına göre guruplandırılırlar. Kaliks[4]aren'de bu sayı 4 'tür. Kaliks[4]aren' in 4 farklı konformasyonu vardır (Rizzoli 1982), ancak bunlar arasında en kararlı olan en yüksek simetrideki kesik koni konformasyonudur. Bu konformasyondaki kesik koninin dar olan ucunda fenolik hidroksiller vardır ve bunlar arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri bu konformasyonu stabilize eder. Kaliksarenlerin hem hidroksillerinin bulunduğu alt ucu (lower rim) hemde üst ucu (upper rim) seçici olarak modifiye edilebilir (Gutsche 1989). Alt ucunda modifikasyon oluşturacak reaksiyonlarla elde edilen fenoksiasetik ester türevleri bu fonksiyonel gurupların dar bir bölgede kümelenmesi sonucunda alkali metallere seçici etkileşim özelliği kazanırlar (Arduini 1984, Chang 1987).



Şekil 1.1 Kaliks[4]aren yapısı

(<http://www.cbte.group.shef.ac.uk/research/pics/calix-4-arene.png>)

Kaliksarenler, halkalı yapıda olması, kolaylıkla türevlendirilebilmesi ve farklı büyüklükte molekül boşluğu oluşturabilmesi sebebiyle katyon, anyon ve aynı zamanda nötral moleküller için iyi birer taşıyıcıdırlar (Böhmer 1995).

1.3 Kaliksarenlerin Kullanım Alanları

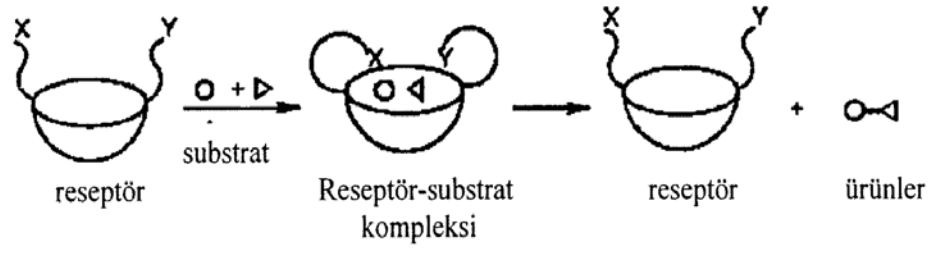
Kaliksarenlerin üst kenar ve alt kenarlarından türevlendirilmesi, birçok patent alınabilmesi ve ticari önemlerinin artmasına neden olmuştur. Kaliksarenler üniversitelerin araştırma konusu olması yanında özel enstitü ve şirketlerde; ağaç, deri, seramik, plastik ve metal sanayisinde kullanılmıştır. Nükleer atıklardan Cs'un kazanıldığı, deniz suyunda UO_2^{-2} un uzaklaştırıldığı laktik asidin geri kazanıldığı, iyon seçici alan transistörlerde kullanıldığı, saç boyalarında kullanıldığı, metallerin ekstraksiyon ile ayırma işlemlerinde kullanıldığı, kromotografide sabit faz olarak kullanıldığı, enzimatik tepkimelerde katalizör olarak kullanıldığı ve sıvı kristal olarak kullanıldığı literatür araştırmalarında görülmüştür (Beyoğlu 2008).

Ayrıca bu güne kadar yapılan çalışmalarda bazı kaliksaren türevleri alkali toprak alkali ve geçiş molekülleri için sensör olarak kullanılmıştır.

1.3.1 Enzim mimik katalizörü olarak kaliksarenler

Kaliksarenlere uygun fonksiyonel guruplar bağlanarak enzim mimik özelliği kazandırılabilir. Burada kaliksaren enzim aktif bölgesini teşkil ederek substratların katalitik olarak ürüne dönüşmesini sağlayabilmektedir. (şekil 1.11)

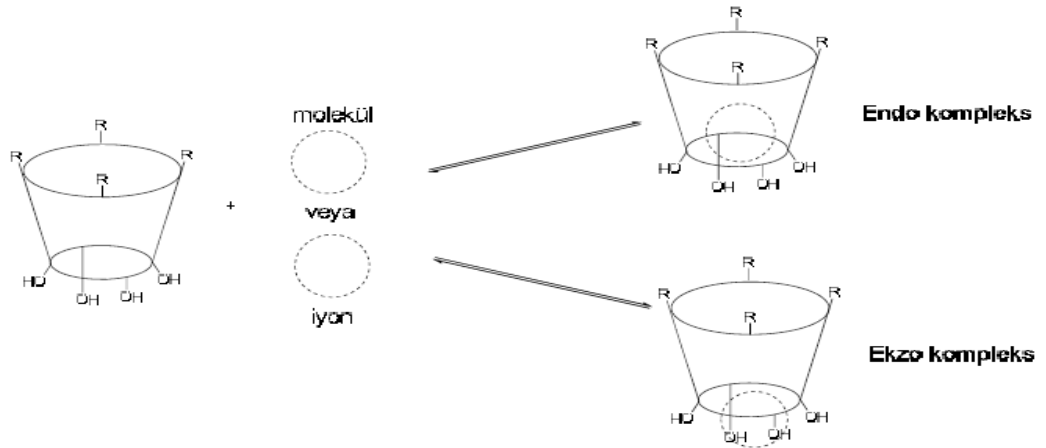
Enzim mimik yapısının temel fikri, enzimin aktif bölgesini kaliksaren bazlı sentetik bir model yapmaktır. Bu durumda enzim, diğer fonksiyonel gruplarla beraber bağlanan substratlar için bir boşluk içerecektir. Böylece aşağıda görüldüğü gibi substratlarla etkileşim, katalitik olarak substratların ürünlere dönüşmesini sağlayacaktır (Breslow 1995).



Şekil 1.2 Kaliksarenlerin enzim modellerinin şematik olarak gösterimi (Yılmaz ve ark. 2008)

1.3.2 Molekül/İyon taşıyıcı kaliksarenler

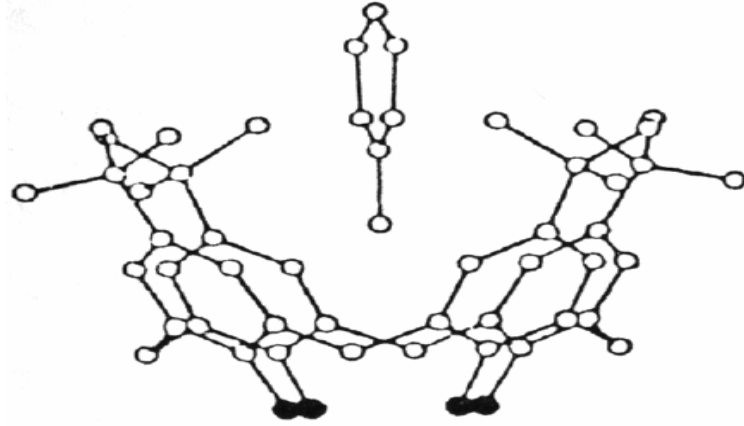
Kaliksarenler halkalı yapıya sahip olduklarından halka içerisinde boşluğa uygun molekül veya iyonlar yerleşerek kompleks oluşturabilmektedir. Kaliksarenler halkalı yapı ve özellikle sepet gibi boşluklara sahip olduklarından birçok organik bileşiklerle veya iyonlarla kompleks yapabilme özelliğine sahiptirler. Kompleksleşme şekil 1.12 de görüldüğü gibi endo veya ekzo tipinde olmaktadır.



Şekil 1.3 Kaliksarenlerin kompleks oluşturması (Beyoğlu 2008)

Kaliksarenlerden p-ter-bütikaliks[4]aren kloroform, toluen, benzen, ksilen, anisol veya piridin ile, p-ter-bütikaliks[6]aren kloroform veya metanol ile, p-ter-bütikaliks[8]aren kloroform molekülleri ile moleküler kompleks vermektedir. p-ter-

bütikaliks[8]aren kloroformu, atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında tekrar geri bırakırken kaliks[6]aren 1 mmHg basınç, 257°C sıcaklık ve 6 gün içinde bırakmaktadır (Gutsche 1983). P-ter-bütikaliks[4]arenin toluenle yaptığı kompleksin x-ray kristalografik (şekil 1.13) analiz sonucunda, toluen molekülünün p-ter-bütikaliks[4]aren molekülünün boşluk kısmında tutunduğu gözlenmiştir (Andretti ve Ark. 1979).

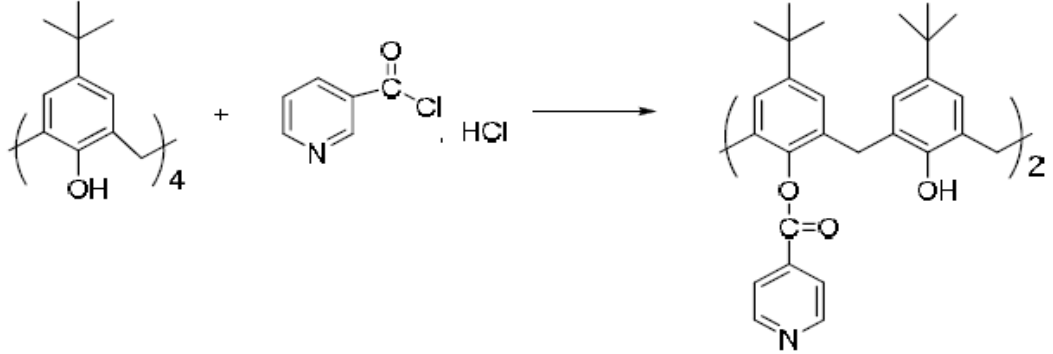


Şekil 1.4 Kaliks[4]aren ile toluen molekülün kompleks yapısı (Beyoğlu 2008)

1.3.3 Kaliksarenlerin sensör ve membran tekniklerinde kullanılması

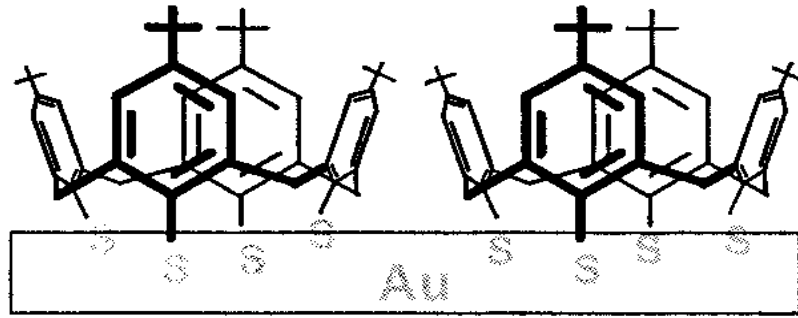
Kaliksarenler, p-konumunda veya Fenolik-O de bağlı hidrofilik gurupların oluşturulmasıyla, sulu fazda tabaka oluşturma özelliği kazanmaktadır. Butür bileşikler çapraz-bağlanma reaksiyonları sonucu tek ve çok tabakalı olarak kararlı hale getirilip (Markowitz, 1988,1989), langmuir-blodgett tekniği kullanılarak uygun taşıyıcılara dönüştürülebilmektedir.(Brake, 1993, Conner,1993). Ayrıca kaliksaren tek tabakalı polimerik taşıyıcı materyallere dönüştürülüp membranlar elde edilmektedir. Bu membranların gaz geçirgenliği, moleküler gözeneklerine göre ayarlanabilmektedir (Brake, 1993, Conner, 1993, Dedek, 1994).

Cioslowski ve arkadaşları (2000) yaptıkları bir çalışmada bis-(3 piridin karboksilat) kaliks[4]aren esaslı bileşiğin Ag^+ ve Hg^{2+} katyonlarına karşı seçici olan polivinil klorür (PVC) elektrotlarını incelemiştir.

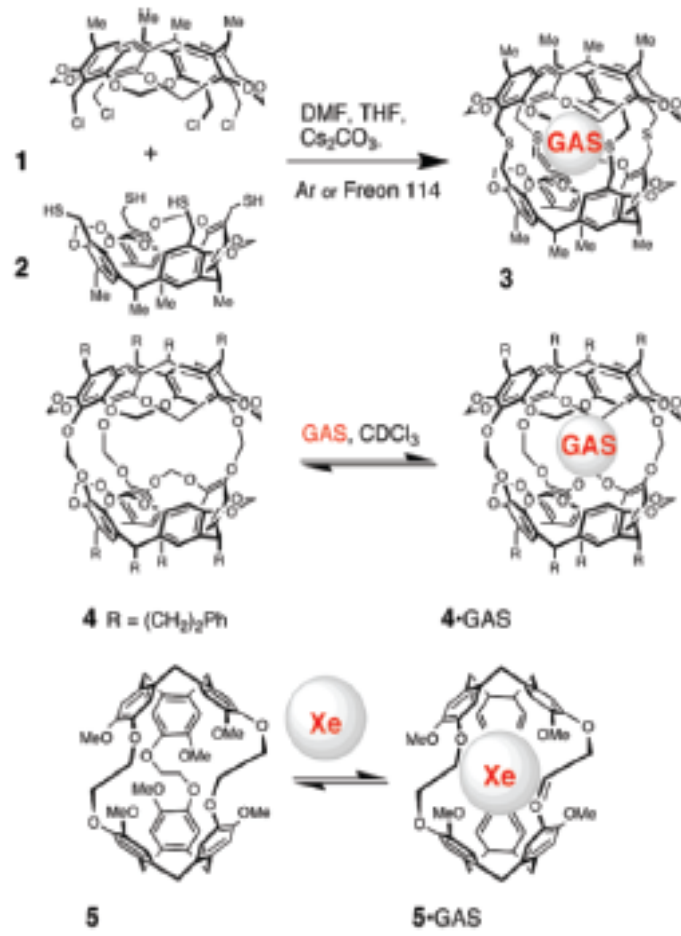


Şekil 1.5 Ag^+ ve Hg^{2+} seçici PVC elektrotlarında kullanılan kaliks[4]arenler (Beyoğlu 2008)

Cioslowski ve arkadaşları (2001) yaptıkları diğer bir çalışmada ise diamit fonksiyonel grupları taşıyan kaliks[4]aren esaslı kurşun seçici PVC elektrotlarını oluşturmuşlardır. Bu elektrotlar diğer alkali, toprak alkali ve geçiş metal iyonlarına göre Pb^{2+} na karşı daha iyi bir seçicilik göstermektedir.



Şekil 1.6 Kaliksaren modifiyeli QCM sensör yapısı (Cygan ve Ark. 1999)



Şekil 1.7 Sensör özelliği gösteren Kaliksaren moleküllerin gaz moleküllerini tutma mekanizmaları

2. KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS (QCM) SENSÖRLER

Kuartz kristal mikrobalsans sensörler piezoelektrik ilkesine dayanarak çalışmaktadırlar.

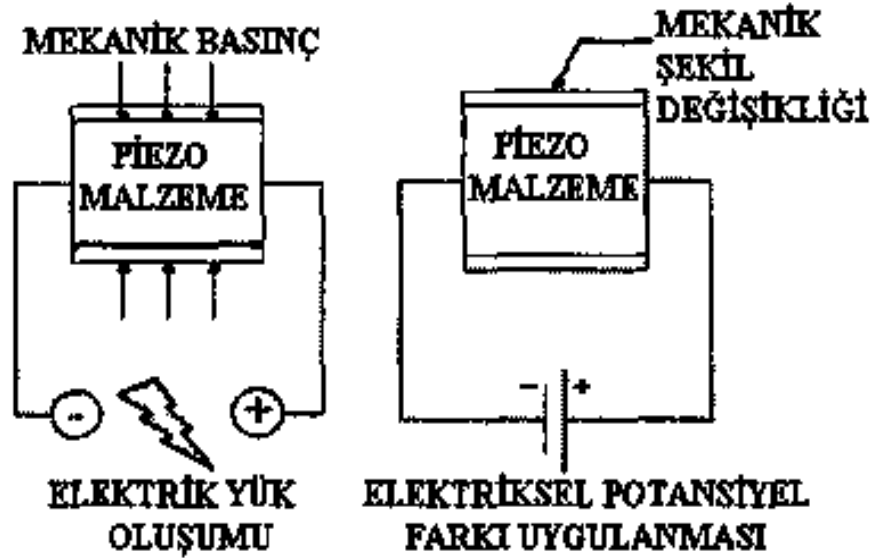
2.1 Piezoelektrik Etki:

Basıncın elektrik akımına dönüştürülme yollarından biri de piezoelektrik olayıdır. "Piezoelektrik etki" kavramı ilk kez Fransız mineralog René Just Haüy (1817) tarafından anılmış (Piefort, 2001) ve 1880 yılında Jacques- Pierre Curie kardeşlerin bazı kristaller üzerinde (kuartz, turmalin, topaz, Rouchelle tuzu vs.) yaptıkları çalışmalar sonucunda bilimsel olarak kanıtlanmıştır (Bottom, 2003). Piezoelektriklik; Kuartz (SiO_2), Turmalin, Lityum Sülfat, Kadmiyum sülfid, Çinko oksit (ZnO), Rochel tuzu ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$), Baryum titanat (BaTiO_3), Kurşun zirkonyum titanat (PZT) gibi tek kristal polar eksenine sahip maddelerde görülür. Amonyum dihidrojen fosfat (ADP), Lityum fosfat (LP), Etilen diamin tartarat (EDT), Dipotasyum tartarat (DPT) gibi suni kristallerde daha az oranlarda olmakla beraber piezoelektrik kristal yapımında kullanılır. Bu elemanlar üzerlerine gelen basınca göre küçük değerli bir elektrik gerilimi ve akımı üretir. Bu elektrik akımının değeri basıncın değeri ile doru orantılıdır. Piezoelektrik özellikli elemanlar hızlı tepki verdiklerinden ani basınç değişikliklerini ölçmede yaygın olarak kullanılır (Yazıcı ve Ark. 2004).

Piezoelektrik etki; bazı malzemelere uygulanan mekanik stres sonucunda, malzemenin elektrik alan ya da elektrik potansiyel yaratma yeteneğidir. Bu etki, malzemenin içindeki polarizasyon yoğunluğundaki değişimle doğrudan alakalıdır. Eğer malzeme kısa devre değilse, uygulanan stres malzemede bir voltaj meydana getirir. Piezoelektrik malzemeler terslenebilir; yani "direk piezoelektrik etki" sergileyen (stres uygulandığında elektrik potansiyel üreten) malzemeler, ters piezoelektrik etki de gösterirler. Örneğin, zirkonyum titanat kristalleri, orijinal boyutundan %0.1 oranına kadar şekil değiştirebilirler. Bu etkinin "sesin oluşturulması ve algılanması", "yüksek voltajlar oluşturulması", "elektronik frekans yaratılması" ve "Mikrobalsans" gibi kullanışlı uygulamaları vardır. Aynı zamanda

atomik çözünme sonucunda bilimsel birçok tekniğin (STM (Taramalı Tünel Mikroskopu) , AFM, MTA, SNOM gibi) temelini oluşturmakla birlikte, günlük kullanımda ateşleyici olarak çakmaktarda ve barbekülerde kullanılmaktadır (<http://tr.wikipedia.org/wiki/Piezoelektrik>).

Aşağıda Piezo malzemelerin çalışma prensibi gösterilmiştir.



Şekil 2.1 Piezoelektrik Malzemelerin çalışma prensibi (Yazıcı ve Ark. 2004)

Piezoelektrik malzemelerin kararlılık, sıcaklıktan ve nemden etkilenmeme, kolay şekil alma, yüksek çıkış, gibi özelliklere sahip olmaları istenir. Bu özelliklerden en önemlisi kararlılıktır. En kararlı piezoelektrik ve ferroelektrik olmayan malzemelerden birisi de kuartzdır (SiO_2). Oda sıcaklığında düşük sıcaklık katsayısına sahip kuartz malzemeler, çıkışları çok küçük olmalarına rağmen, kararlı olmaları nedeniyle osilatörlerde ve sensör uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır (Pastacı, 2003).

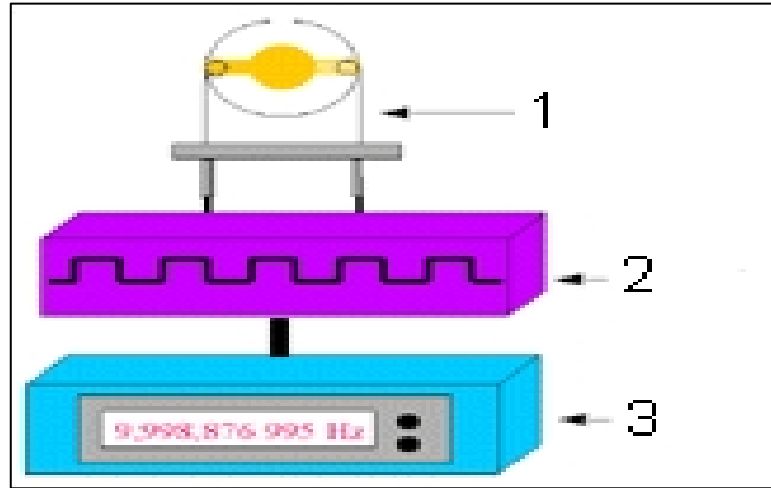
Kuartz kristal Mikrobalans (QCM) tekniği de piezoelektrik ilkesine dayanan, basit, yüksek çözünürlükte kütleye hassas ve geniş miktar tayin aralığına sahip bir yöntemdir (Bayramoğlu ve ark, 2006).

2.2 Kuartz kristal mikrobalsans (QCM) sensörler

QCM; algılayıcı kimyasal film tabakası ile kaplanmış elektrotların oluşturduğu, elektriksel enerjiyi mekanik enerjiye dönüştüren elektromekanik bir rezonatördür (Cattral 1997).

Kuartz kristal Mikrobalsans sistemi temel olarak 3 kısımdan oluşur:

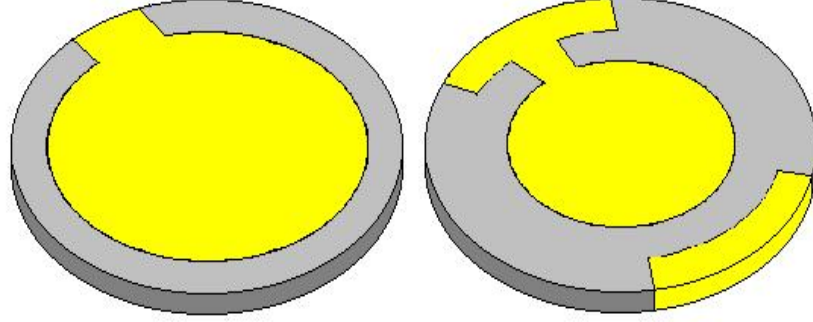
- 1- Kuartz kristali
- 2- Osilatör
- 3- Frekansmetre



Şekil 2.2 QCM sistemi temel elemanları (Nazır, 2009)

Kuartz kristali, her iki yüzeyinde eşit çaplı (4mm), dairesel, altın elektrotlar bulunan ince piezoelektrik kuvars kristallerden oluşmaktadır. Piezoelektrik kristal üzerinde oluşan kütle değişimine göre altın elektrotlar arasında frekans değişimi meydana gelir. Çalışma sırasında bu ilkeden yararlanarak immobilizasyon sırasında moleküllerin ne miktarda tutunduğu belirlenir.

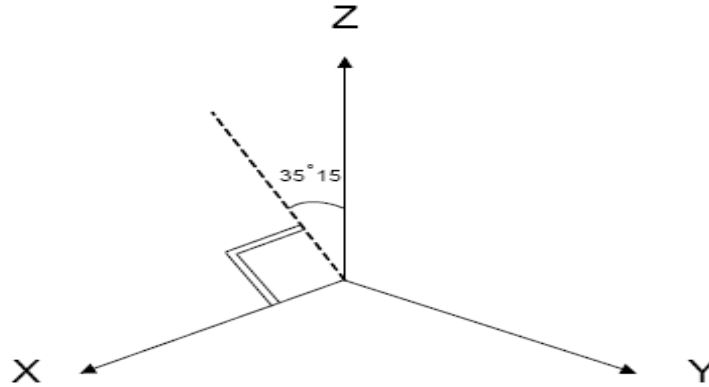
Aşağıda bir Altın elektrotlu QCM kristali gösterilmiştir.



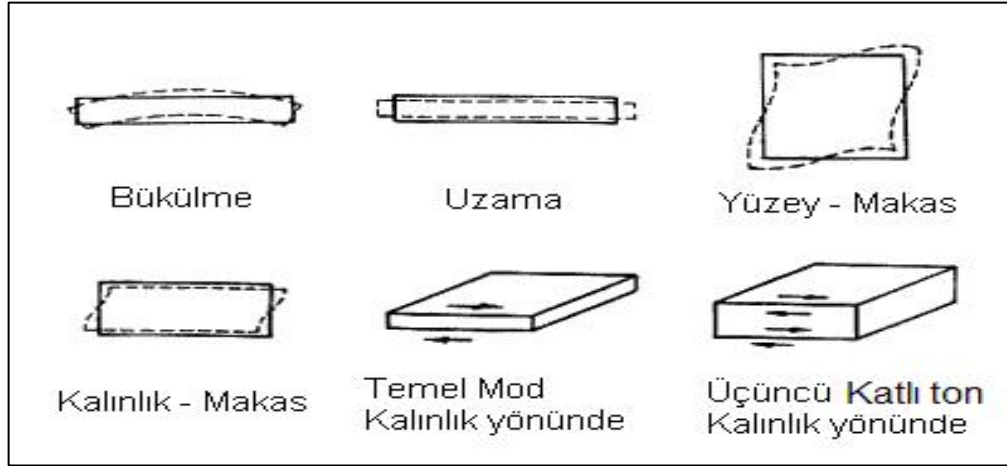
Şekil 2.3 Altın Elektrotlu QCM kristali
(<httpwww.inano.au.dkfileadmininanoiNANO-systemresearchkrystaller.jpg>)

Kuartz kristaline enerji verilecek olursa, kristal belli frekansta ve belli modlarda titreşmeye başlar. Bu titreşim frekansının enerjisi çok düşük olduğu için frekans, geri dönüşümlü bir osilatör ile yükseltilir. Osilatörün yükselttiği frekans, frekansmetre tarafından ölçülerek çeşitli yazılımlarla grafiğe dönüştürülür.

Yapılan araştırmalar kristalin titreşim frekansının, kristalin kesim açılarıyla ilişkili olduğunu ve bu kesim açılarının kristalin frekansını belirlediğini göstermiştir. Kristallerin frekanslarının sıcaklıkla değişimi incelendiğinde, AT kesim kristallerin oda sıcaklığında en kararlı titreşim frekansına sahip olduğu bulunmuştur.



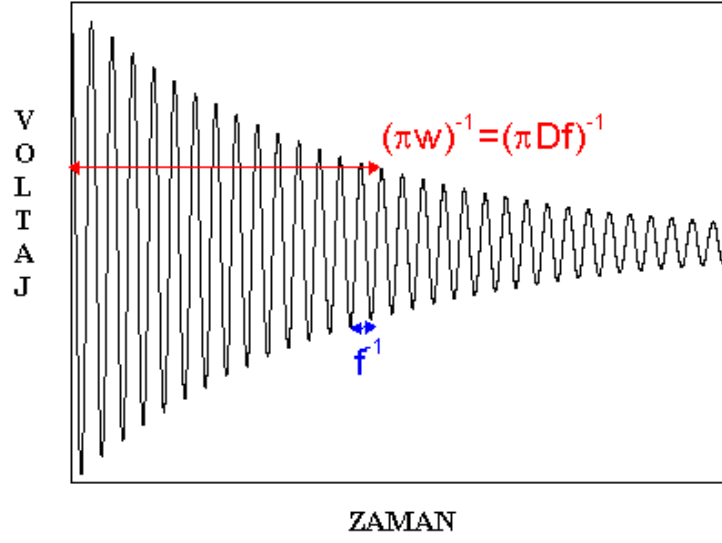
Şekil 2.4 AT kesilmiş kuartz kristal tabakası (Tekbıyık, 2007)



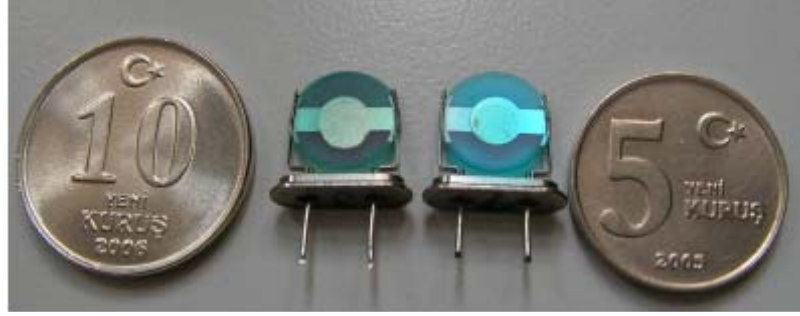
Şekil 2.5 Kuartz kristaline enerji verildiğinde kristalin aldığı şekiller (Nazır, 2009)

QCM, kullanılan kaplama çeşidine göre değişen nanometrik boşluklara sahiptir. Bu boşluklarla kendi çapından daha küçük olan molekülleri zapt eder. Zapt edilen molekül miktarına göre QCM'in kütlesi değişmektedir. Değişen kütle ile beraber QCM'in rezonans frekansı da değişmektedir. Bu dönüştürücü (transdüser)'de 1 Hz'lik bir frekans değişimi, cm^2 'de 1 ng'lık soğurulan kütleye karşılık gelmektedir. QCM üzerine kaplanan seçici bir kimyasal ara yüzle istenen gaz algılanabilmektedir. Genellikle moleküllerin boyutu, kaplama boşluklarının boyutuna ne kadar yakın olursa moleküllerin o boşluktan kaçması o kadar güç olacaktır (Özmen ve Ark. 2007, Öztürk 2005, Saroğlu ve Ark 2005, Sullivan 1999).

Bir kuvars malzeme x, y, z eksenlerinin her birinde boyuna, yanal ve burulma olmak üzere üç farklı şekilde titreşim yapabilir. Bu temel modlara ek olarak sistem aynı zamanda, her bir temel modun harmoniklerinde de titreşim yapabilir. Bu akustik titreşimlerin genliği elektrotlu bölgenin merkezinde maksimumdur. Titreşim genliği elektrotlardan uzaklaştıkça azalır (Saroğlu ve Ark. 2006).



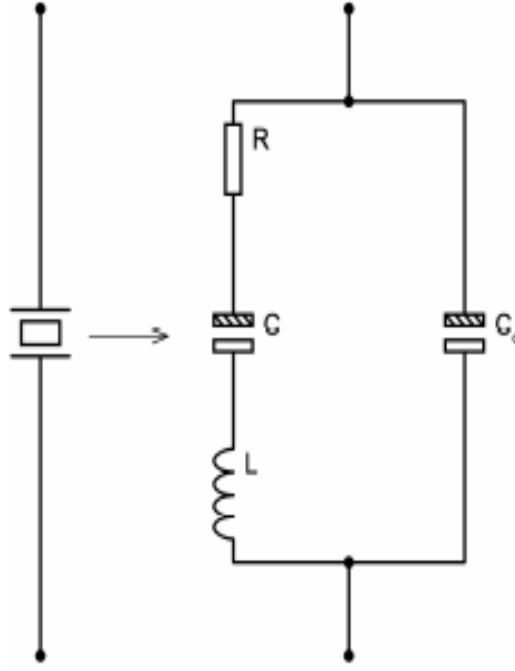
Şekil 2.6 QCM Plakasının Voltaj-Zaman grafiği
(http://en.wikipedia.org/wiki/Quartz_crystal_microbalance)



Şekil 2.7 QCM sensörü Görünümü (Saroğlu ve Ark. 2006)

2.3 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 2.8'de görülmektedir.



Şekil 2.8 Piezoelektrik kuartz kristalinin eşdeğer elektronik devre seması (Lu ve ark. 1984)

Şekilde; C hareketli kısmın mekanik esnekliğini, L kristalin hareketli kısmının ölçüsünü, R sürtünmeler nedeniyle ortamda yok olan mekanik enerji kayıplarını simgeler, C₀ hem kuvars 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).

$$f_s = \frac{1}{2\pi} \times \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (1)$$

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

Tipik piezoelektrik kristalin rezonatörleri için aşağıdaki varsayımlar yapılabilir:

$$\frac{1}{LC_0} \gg \left(\frac{R}{L}\right)^2 \quad \text{ve} \quad \frac{C}{C_0} \ll 1 \quad (3)$$

f_p yaklaşık olarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

$$f_p = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \left(1 + \frac{C}{2C_0}\right) = f_s \left(1 + \frac{C}{2C_0}\right) \quad (4)$$

Rezonatörün fiziksel özellikleri nedeniyle L ve C'nin tam değerleri bilinemediği için yukarıdaki basit bağıntı hiçbir nicel analizde kullanılamaz. Eşdeğer elektrik modeli sadece kristal osilatör devrelerinde ve onların çalışma analizlerinde kullanılabilir (John Wiley ve Sons 1994).

İlk olarak Sauerbrey ince metal film kaplamada film kalınlığını belirlemek için kuartz kristal kullanmıştır. Kuartz kristal üzerindeki kütle değişimi ile kristalin rezonans frekansındaki değişim arasındaki ilişkiyi veren matematiksel ifade Sauerbrey tarafından geliştirilmiştir.

2.4 Sauerbrey'in Teorik Yaklaşımı

Bir kuartz kristalinin salınım frekansı kristalin yüzeyindeki elektrotların kütlesi ile kristalin kütlesine bağlıdır. Gazın kesin olarak bulunması ve izlenmesi işleminde frekans duyarlılığındaki değişim, kütleden başka; yardımcı elemanlar, sıcaklıktaki artış ve azalma, rezonans frekansındaki değişimi (Δf) kütle toplamına dönüştürmede kullanılan matematiksel modelin doğruluğu gibi etkenlere de bağlı olmaktadır. Kinetik çalışmalar gibi birçok dinamik kütle ölçümünde, kütle değişim oranı yüksek önem taşımaktadır. Böylece Δf ' in zamanla değişimi, kütle değişimi ve yer alan kinetiklerin birleştirilmesiyle izlenebilmektedir. 1950' ye kadar frekans kayması Δf sadece nitel olarak tanımlanmış bir olguydu. Küçük kütle değişimlerinin izlenmesine olan gereksinim, sonradan araştırmacılara daha dikkatli araştırma yapmaları için yol göstermiştir. 1960'da bir kuvars kristalin rezonans frekansının kuvars tabakasının geometrik boyutlarına ve elektrotların kalınlığına bağlı olduğu

anlaşıldı. Bu nedenle imalatçılar istenen değerden daha yüksek rezonans frekansına sahip kuvars kristalleri hazırlayıp daha sonra mevcut kuvars elektrotlarının kalınlıklarını kontrol ederek frekansı denetlemişlerdir (Winefordner 1975).

Gaz moleküllerinin QCM sensör tarafından algılanması sayesinde oluşan $\Delta m(\text{g})$ kütle değişimleri arasındaki ilişki Sauerbey Eşitliği (Bkz. Eşitlik 5) yardımıyla $\Delta f(\text{Hz})$ frekans değişimlerine dönüştürülmektedir (Saroğlu ve Ark. 2005).

$$\Delta f = \frac{C_f \cdot C_0^2}{A} \cdot \Delta m \quad (5)$$

Burada;

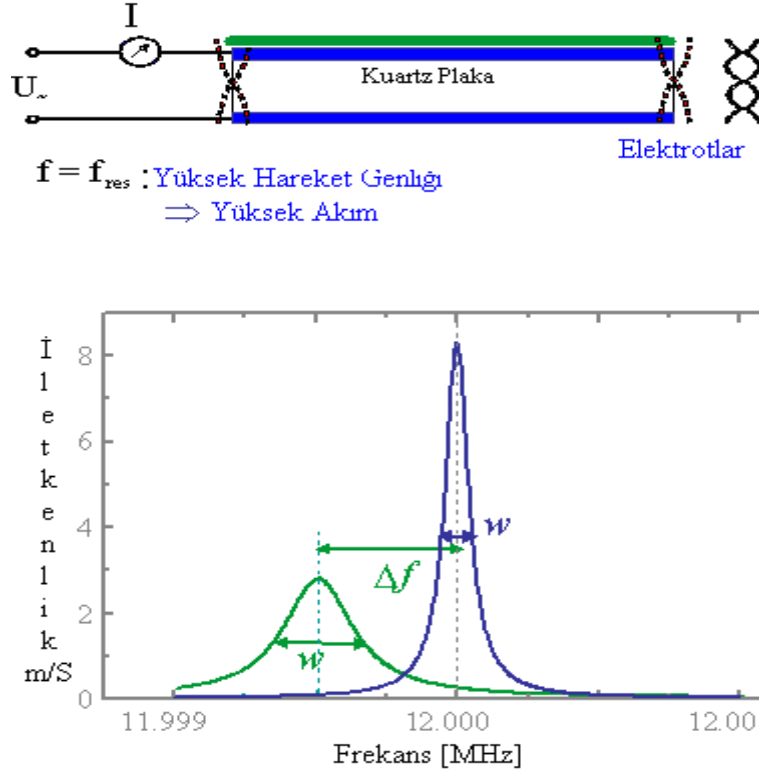
$A (\text{cm}^2)$: Algılama yüzey alanı

C_f : Kuartz kristalin kütle algılama sabiti

$\Delta f(\text{Hz})$: Frekans değişimi

$\Delta m(\text{g})$: Kütle değişimi (Saroğlu ve Ark. 2005,2006)

Aşağıdaki şekilde bir QCM mekanizması ve salınımın grafiksel değişimi gösterilmiştir.



Şekil 2.9 QCM elektrodu ve frekans-iletkenlik mekanizması (http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0d/QCM_principle.gif)

Bir kuartz kristal tabakası aşağıdaki eşitliğe uygun temel Δt moduna göre osilasyon yapmaktadır.

$$Z_q = \lambda_q / 2 \quad (6)$$

Burada Z_q kuvars tabakasının kalınlığı λ_q ise kalınlık kontrolündeki değişken dalğanın kesim modunun dalga boyudur. Kesim dalga hızı V_q :

$$V_q = \lambda_q \cdot f \quad (7)$$

İki eşitliğin birleştirilmesinden:

$$f \cdot Z_q = V_q / 2 \quad (8)$$

Rezonans frekansındaki kaymanın kristalin kalınlığında sebep olduğu çok küçük ΔZ_q değişim miktarı:

$$\Delta f / f = -\Delta Z_q / Z_q \quad (9)$$

Eşitliği ile bulunabilmektedir. Eşitlik 2.4'teki negatif işaret kristal tabakasının kalınlığındaki artmanın rezonans frekansını azalttığını belirtmektedir. Kalınlık- kütle bağıntısından dolayı aynı eşitlik M_q kristal kaplamasının kütlesi olmak üzere;

$$\Delta f / f = -\Delta M_q / M_q \quad (10)$$

olarak da yazılabilmektedir. Sauerbrey'in temel yaklaşımına göre küçük kütle değişimleri kristalin kendi eşdeğer kütlesindeki değişimleri olarak ele alınırsa;

$$\Delta f / f = -\Delta m / m_q \quad (11)$$

yazılabilir. Δm gaz moleküllerini soğuran kristal elektrotların yüzeyinde düzensiz dağılmış çok küçük miktardaki bir yabancı kütleyi belirtmektedir. Kuvars kristalin kütlesi $M_q=A.p.z$ olduğundan aşağıdaki Eşitlik yazılabilmektedir:

$$\Delta f / f = -\Delta m / A.p.z \quad (12)$$

Burada; A, toplam yüzey alanını (cm^2), p ise kuvars yoğunluğunu (2.6 gcm^{-3}) simgelemektedir (Kindlund ve Ark. 1984). AT kesimi için aşağıdaki eşitlik yazılabilmektedir. Bu eşitlik Sauerbrey eşitliği olarak adlandırılmaktadır.

$$\Delta f(\text{Hz}) = -2,3 \times 10^6 f^2 \Delta m / A \quad (13)$$

f = Gaz soğurma işleminin bulunmadığı durum için rezonans frekansı

Δm = Soğurulan gaz moleküllerinin kütlesi (John Wiley ve Sons, 1994)

3. LİTERATÜR ÖZETİ:

İnce film kaliksarenler zeolit benzeri seçiciliğinden dolayı kimyasal sensör çalışmalarında genişçe kullanılmaktadır. Kaliksarenlerin üst ve alt kısmındaki fonksiyonel guruplar, kaliksarenlerin; seçiciliklerini, konuk-konak etkileşimlerini ve fiziksel özelliklerini belirler (Ohira ve ark, 2009, Tabakcı ve ark, 2005). Kaliksarenler gaz ve organik çözücü buharlarına karşı sensör olarak kullanılmaktadır (Filenko ve Ark, 2005–2006). Kaliksarenlerin sensör uygulamalarından aşağıda bahsedilmiştir.

Abdolreza Mirmohseni ve Kobra Rostamizadeh (2006) polisitiren kaplı QCM in benzen, toluen, etil benzen ve ksilen çözücülerinin denemelerini yapmışlardır ve polisitiren modifiyeli QCM in çözücülere karşı iyi frekans cevapları verdiğini gözlemlemiştir.

D. Filenko, Z. Kazantseva ve arkadaşları (2004) kimyasal tanıma sensör sistemleri için altın film üzerine Kaliksaren nanopartikül film kaplama çalışmalarını yapmışlardır. Çalışmalarında sensörleri, birçok alkol ve su buharına maruz bırakarak tepkilerini ve dinamik sensör cevaplarını incelenmiştir. Yine D. Filenko, T. Gotszalk ve arkadaşları (2005) kaliksaren kaplı kimyasal gaz sensör çalışmaları yapmışlardır. Çalışmalarında sensör farklı kaliksaren türevleri denenmiştir.

Propil ve fenil fonksiyonel guruplu P-ter-bütikaliks[4–6–8]aren türevlerini algılayıcı tabaka olarak kullanan V.I. Kalchenko ve arkadaşları (2002) gerçekleştirdikleri çalışmada QCM sensörlerde Kaliksarenlerin kloroform, aseton, toluen organik çözücülerin buharlarına karşı tepkilerini incelemiştirler. Çalışmalarında propil fonksiyonel guruplu kaliksarenlerin kloroforma karşı iyi frekans cevabı verdiğini gözlemlemiştirler. Ayrıca, I.A. Koshets ve arkadaşları (2005) algılayıcı tabaka olarak; Tetrametikaliks[4]resorcinaren, Tetrapropilikaliks[4]resorcinaren, Tetraformiltetrapropoksikaliks[4]aren, kaliks[6]aren, heksametoksikaliks[6]aren, heksapropoksikaliks[6]aren, ter-

bütılheksametoksikaliks[6]aren, ter-bütılkaliks[8]aren, dietoksifosforil-kaliks[8]aren filmlerinin;

Aromatiklerden; benzen, toluen, n-ksilen

Klororganiklerden; kloroform, dikloretan, diklormetan, CCl₄, klorbenzen

Ketonlardan; aseton, metiletilketon

Esterlerden; etilasetat, dioksan

Alkollerden; etanol, propanol, bütanol, pentanol' a karşı algılama ve seçicilik özellikleri incelenmiştir.

Steffen Rösler ve arkadaşları (1998), içme suyundaki organik kirleticilerin belirlenmesi için hidrofobik polimerler ve Kaliksarenlerin algılayıcı tabaka olarak kullanıldığı QCM sensör çalışmaları yapmışlardır. Çalışmalarında ter-bütıl; ter-amil ve i-nonil kaliks[8]aren türevlerini kullanmışlardır ve kaliksaren filmlerinin polimerlerden daha iyi algılayıcı olduklarını gözlemlemişleridir.

X.C Xhou ve arkadaşları (1997) seçici tabak olarak kaliks[4]aren ve kaliks[6] türevlerinin sulu faz organik aminlere karşı tepkileri araştırmalarını yapmışlardır.

M. T. Cygan ve arkadaşları (1999); tetrahidrofuran, siklohegzan, nitrobenzen, benzen, m-n-0 ksilen, toluen, dihidroksibenzen, fenol, 1-2-3 trihidroksibenzen moleküllerine karşı algılayıcı tabaka olarak p-ter-bütılkaliks[4]aren ve p-ter-bütılkaliks[4]arentettriolat kaliksarenlerini kullanmışlardır. M.T. Cygan ve arkadaşları araştırma sonuçlarında p-ter-bütılkaliks[4]arentettriolat kaliksareninin en iyi frekans cevaplarını ksilen ve toluen moleküllerine karşı olduğunu ve 1-2-3 trihidroksi benzen moleküllerine karşı ise duyarsız olduğunu, p-ter-bütılkaliks[4]aren kaliksareninin ise p-ter-bütılkaliks[4]arentettriolat kaliksarenine göre benzer özellikler göstermesine karşı daha az duyarlı olduğunu gözlemlemişleridir.

Nabok ve arkadaşları (2000); nanoporoz kaliks[4]resorcinaren türevlerinin benzene, toluen, p-ksilen, anilin, hegzan and kloroform moleküllerine karşı davranışlarını incelemişlerdir.

Wang ve arkadaşları (2002); P-ter-bütikaliks[n]arenler (n=4,6,8)den Kaliks[8]arenin, n-bütülamın, izo-bütülamın, ter-bütülamın, n-propilamin ve dietilamin moleküllerine karşı, Kaliks[4] ve Kaliks[6]arene göre yüksek esnekliğinden dolayı daha seçici olduğunu gözlemlemişlerdir.

4. MATERYAL VE METOT:

4.1 Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler:

Deneyleer esnasında; sentezlenen Kaliks[4]aren molekülleri, toluen, metanol, aseton, dimetil formamit (DMF) ve saf su kullanılmıştır.

4.2 Kullanılan Aletler:

- a) Kuartz kristal mikrobalsn (QCM) (CH istruments; model CHI400A)
- b) Optik mikroskop (Olympus)
- c) Spin coater
- d) Profilometre (veeco)
- g) Ticari nem sensörü (sensiron)

4.3 Deneysel bölüm:

Organik molekül temelli gaz sensörü çalışmalarında Kuartz kristal mikrobalsn (QCM) sistemi kullanılmıştır. Kullanılan sistemler konu başlıkları altında gösterilmiştir.

4.3.1 Damlatma (drop casting) kaplama yöntemi:

QCM kullanılmaya başlanılmadan önce; QCM plakası altın plakası etanol ile ultrasonik banyoda temizlenmiş, ardından saf su ile yıkanmış ve son olarak ta argon gazı ile kurutulmuştur. Son olarak referans alacağımız frekans değeri kaydedilerek QCM plakası deney yapmaya hazır hale getirilmiştir.

1 Mg/MI lık kaliks[4]aren çözeltisi saf su ile hazırlandı ve çözeltiden 5 mikrolitre alınarak damlatma kaplama (drop casting) ile QCM kristali üzerine kaplandı. Su molekülleri oda sıcaklığında tamamen buharlaştıktan sonra; QCM

kristali oda sıcaklığında desikatör içinde ortalama 3 saat bekletilmiştir. Kaplama kalınlığı profilometre ile 300 nm olarak ölçülmüştür.

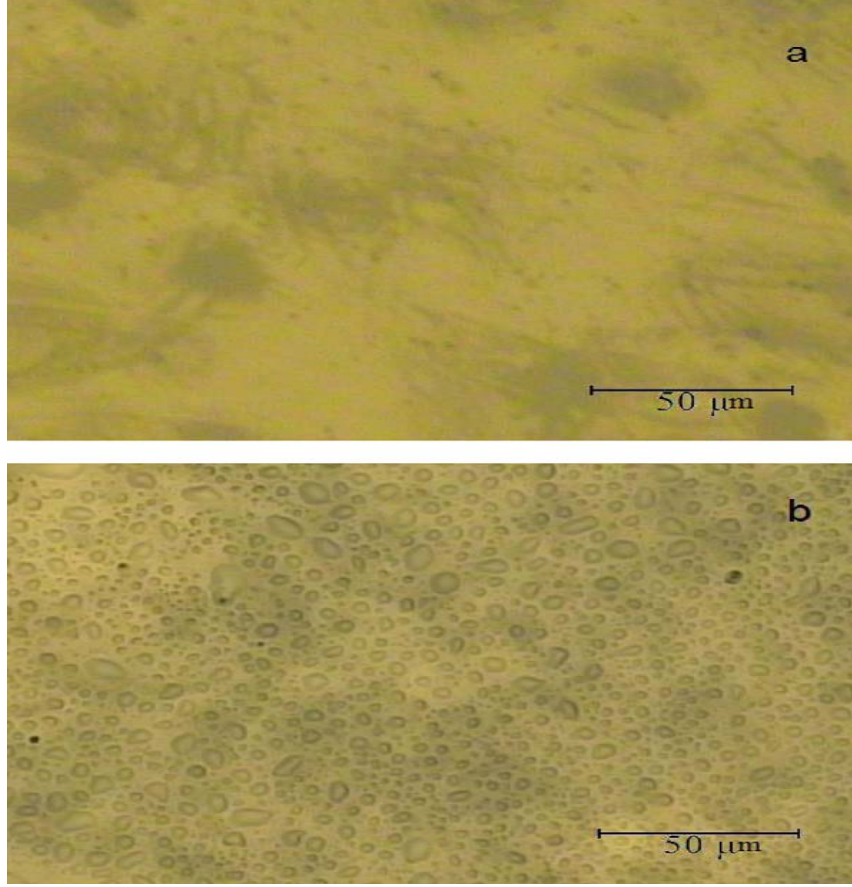
Şekil 4.1' de, Bir ticari nem sensörü ve QCM elektroduna ait hibrit sistemi kullanan yarı-dolu kapalı bir kap içerisindeki doymuş LiCl (30%BN) and KCl (%80BN)sulu çözelti seviyesinin üzerinde kaliks[4]aren filmlerinin adsorpsiyon kinetiklerini ölçmek için kullanılan deneysel düzenek görülmektedir. Deney esnasında; QCM ve Bağıl nem sensörlerden gelen sinyaller adsorpsiyon prosesi süresince eş zamanlı olarak ölçüldü, bununla beraber bağıl nem ve sıcaklık da, deney sıcaklığını korumak için sürekli ölçüldü. Bu amaçla, bir El-1050 dijital bağıl nem ve sıcaklık probu 4 saniyelik cevap süresi ve % 0.03 bağıl nem çözünürlülüğüyle birlikte Sensirion tarafından üretilen Labjack U12 USB kontrollü basit çip sensör modülü ile kombine edilmiş ADC sistem kullanıldı.



Şekil 4.1 Damlatma (drop casting) yöntemi ile yapılan deneylerin düzeni

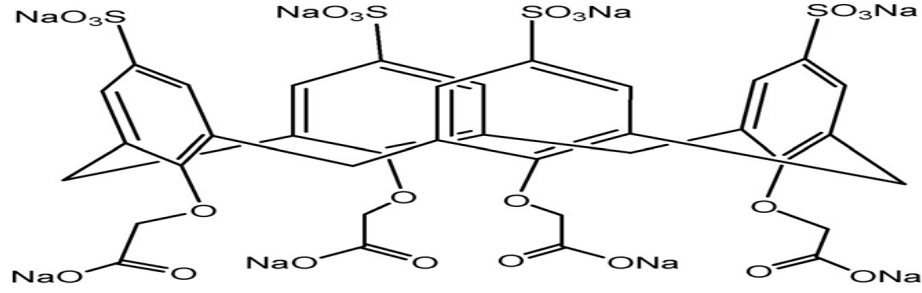
Şekil 4.2' de Kaliks[4]aren filmlerinin optik mikroskop resmi görülmektedir. Optik resimler bağıl nemim %45 ten %95 artırılması esnasında eş zamanlı olarak alınmıştır. Kaliksaren filmi optik olarak %45 bağıl nem koşulları altında düzgün bir

yüzeyle sahip olmasına rağmen ,%95 bağıl nem altında su tabakasının hızlı bir kondenzasyonunu gösteren pürüzlü bir yüzey gözlemlenmiştir.



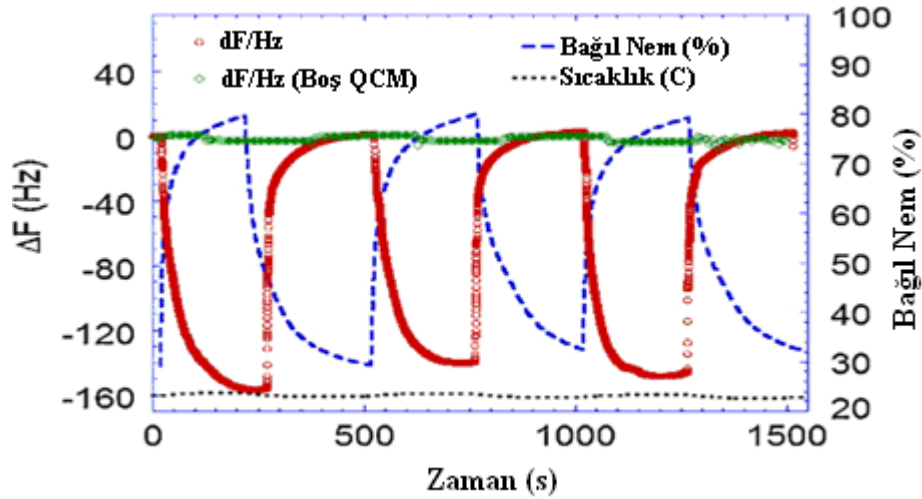
Şekil 4.2 Kaliks[4]aren filmlerinin %45(a) ve %95(b) bağıl nem altındaki optik mikroskop resimleri

Kaliksaren filmleri kısa zaman periyodunda nem değişimlerine karşı oldukça hızlı adsorpsiyon ve desorpsiyon göstermiştir. Bu özellik büyük olasılıkla hem karboksilat hemde sülfonat guruplarından kaynaklanmaktadır. Su molekülleri kaliksaren molekülleri ile kolay bir şekilde kompleks yapabilir niteliktedir ki bunlar karboksilat ve sülfonat gurupları ile fonksiyonelleşebilir niteliktedir. Aşağıdaki şekilde deneylerde kullanılan bir kaliks[4]aren yapısı görülmektedir.



Şekil 4.3 Damlatma (drop casting) yönteminde kullanılan kaliks[4]aren molekülü kimyasal yapısı

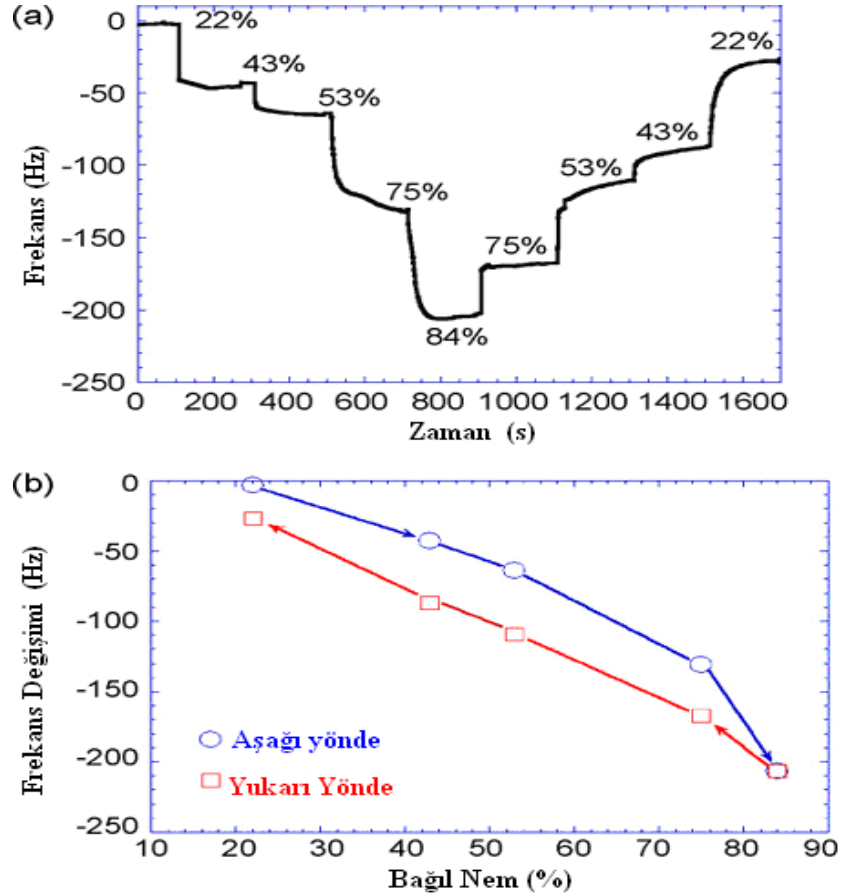
Şekil 4.4'da boş ve kaliks[4]aren kaplı QCM e ait frekans cevapları %29 ila %80 bağıl nem aralığında uygulanmış 4 farklı adsorpsiyon-desorpsiyon döngüleri için kullanılan ticari bir sensörün nem değerleri ile karşılaştırılması gösterilmiştir. Kaliks[4]aren kaplı QCM dikkate değer derecede frekans cevabı değişimi göstermiştir.



Şekil 4.4 %29 ila %80 bağıl nem aralığında Boş (kırmızı) ve kaliks[4]aren kaplı (mavi) QCM e ait frekans cevapları

Şekil 4.5a ve 4.5b kaliks[4]aren kaplı QCM in, adsorpsiyon-desorpsiyon prosesinin bağıl nem koşulları %22 ve %84 olarak sabitlenmiş bir noktada frekans cevabını göstermektedir. %22 ve %75 bağıl nem aralığında adsorpsiyon ve

desorpsiyon yaklaşık olarak doğrusaldır. Fakat daha yüksek bağıl nem değerlerinde frekans, adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesinden önce ve sonraki 25 Hz lik frekans değişimine karşılık gelen ölçüde film üzerinde kalıcı emilmiş su kütlesi bırakarak hızlı bir şekilde artmaktadır.



Şekil 4.5 %22 ila %84 bağıl nem aralığında sabitlenmiş noktada kaliks[4]aren kaplı QCM in adsorpsiyon-desorpsiyonuna ait frekans cevapları

Gaz moleküllerinin organik ya da inorganik filmler üzerindeki adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiklerini belirlemek için Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli sıklıkla kullanılmaktadır. Bu model yüzeyde tek bir tabak oluşturmak için gerekli reaksiyon hızını aşağıdaki şekilde ifade etmektedir.

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1 - \theta)C - k_d\theta \quad (1)$$

Burada θ birimsizdir ve yüzey örtücülük fraksiyonunu, C havadaki su buharı konsantrasyonunu, k_a ve k_d adsorpsiyon ve desorpsiyon için kullanılan hız sabitlerini göstermektedir. Ölçümler sırasında sıcaklık sabit tutulduğundan dolayı (23 °C) standart buhar tabloları, ilgili sıcaklıktaki su buharının kısmi basıncını belirlemek için kullanılmıştır. Buhar molar konsantrasyonu C (M) denge noktasında ölçülen bağıl nem değeri için kısmi basınca karşılık gelen ideal gaz denkleminde hesaplanmıştır.

Bu çalışmada QCM fraksiyonel örtücülük θ' yı kaliksaren filminden kaynaklanan su moleküllerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon süresince bir zaman fonksiyonu olarak ölçmek için kullanılırken, frekandaki artış moleküler kütle artışı veya kaybını yansıtmaktadır. Bu yüzden kaplanmış ve kaplanmamış QCM arasındaki osilasyon frekans artış farkı, su moleküllerinin adsorbe edilmiş kütlesi ile doğrudan orantılıdır. Yüzey adsorpsiyon kinetiği ve QCM frekans artışı Δf aşağıdaki eşitlik kullanılarak ifade edilir.

$$\frac{d\Delta f}{dt} = -(k_a C + k_d)\Delta f + k_a C \cdot \Delta f_{\max} \quad (2)$$

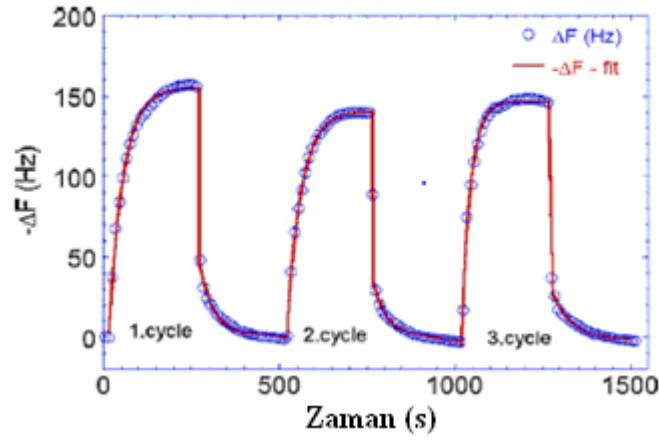
Adsorpsiyon prosesi boyunca Δf , Δf_{\max} 'a çok uzun zaman periyotları için eşittir. Bu yüzden diferansiyel denklemin çözümü aşağıdaki gibidir.

$$\Delta f = \Delta f_{\max} \frac{k_a C_{\max}}{k_a C_{\max} + k_d} (1 - e^{-(k_a C_{\max} + k_d)t}) \quad (3)$$

Desorpsiyon süresince, Δf ilk olarak Δf_{\max} ile başlar ve sonra çok uzun zaman periyotları için $\Delta f_{\min} = \Delta f_{\max} (k_a C_{\min} / (k_a C_{\min} + k_d))$ olur. Bu durumda desorpsiyon prosesi için diferansiyel denklem çözümü aşağıdaki gibidir.

$$\Delta f = \frac{\Delta f_{\max}}{k_a C_{\min} + k_d} [k_a C_{\min} + k_d e^{-(k_a C_{\min} + k_d)t}] \quad (4)$$

Burada, Δf , Δf_{\min} ve Δf_{\max} QCM rezonans sıklık artışlarını, t zamanı C_{\max} ve C_{\min} yüksek ve alçak bağıl nem koşullarındaki su molekülü konsantrasyonlarını, K_a ve K_d adsorpsiyon ve desorpsiyon hız sabitlerini göstermektedir. Deney verileri denklem 3 ve denklem 4 te verilen adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterminden elde edilen veri ile birlikte şekil 4.6 da görülen her bir zaman döngüsü için kullanılan en küçük kareye uydurma yönteminden elde edilen K_a ve K_d değerleri için karşılaştırılmıştır.



Şekil 4.6 Deneysel veriler (şekiller), eşitlik 4 ve 5 te verilen langmuir adsorpsiyon ve desorpsiyon izoterm modeli K_a ve K_d değerleri herbir döngüye karşılık gelen zaman için en küçük kareye uydurma yönteminden elde edildi

Ek-1'de gösterilen veriler denge sabiti K_{equ} , yu kaliksaren film için hesaplayabilmemiz için aşağıdaki denklem kullanılır.

$$K_{equ} = k_a / k_d \quad (5)$$

Adsorpsiyon desorpsiyon prosesinin gibbs serbest enerjisi ΔG , belirtilen bir sıcaklıktaki K_{equ} türünden değeri aşağıdaki gibi tanımlanmaktadır.

$$\Delta G = -RT \ln K_{equ} \quad (6)$$

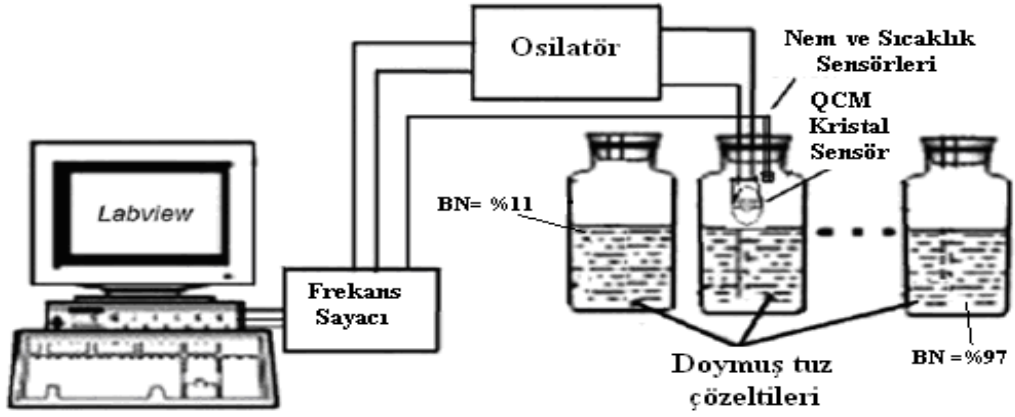
Ek-1'de verilen her bir döngü ve sonuçlar için gibbs serbest enerjisi hem adsorpsiyon hemde desorpsiyon prosesi için denklem 6 kullanılarak hesaplanmaktadır. 3 döngüye ait adsorpsiyon ve desorpsiyon için ortalama gibbs serbest enerjisi sırasıyla -27.20 ve -10.51 kJ/mol olarak elde edilmiştir. Bağlı neme maruz kalındığında adsorpsiyon prosesi süresince su molekülleri kaliksaren film üzerinde yoğunlaşır, bu yüzden kaliksaren film üzerindeki su molekülleri için enerji kaybı söz konusudur.

4.3.2 Döndürme kaplama (spin coater) yöntemi:

QCM kullanılmaya başlanılmadan önce; QCM altın plakası etanol ile ultrasonik banyoda temizlenmiş, ardından saf su ile yıkanmış ve son olarak argon gazı ile kurutulmuştur. Son olarak referans alacağımız frekans değeri kaydedilerek QCM plakası deney yapmaya hazır hale getirilmiştir.

1 Mg/ML lık kaliks[4]aren çözeltisi saf su ile hazırlandı ve çözeltilerden 5 mikrolitre alınarak döndürme kaplama (spin coater) ile QCM kristali üzerine kaplandı. Su molekülleri oda sıcaklığında tamamen buharlaştıktan sonra; QCM kristali oda sıcaklığında desikatör içinde ortalama 3 saat bekletilmiştir. Kaplama kalınlığı profilometre ile 40 nm olarak ölçülmüştür.

Doymuş tuz çözeltisiyle kısmi olarak doldurulmuş kapalı bir kutu, kutunun içindeki boş bölgede iyi duyarlılık için bağıl nem oluşturur. Buradaki bağıl nem değeri Çizelge 4.2' de verilen tuzun türüne bağlıdır. Burada yapılan deneylerde, damlatma (drop casting) yönteminde kullanılan sistem benzeri bir hibrit sistem kullanılmıştır. Damlatma yönteminden farklı olarak deneylerde doymuş LiCl (%11BN) ve K₂SO₄ (%97BN) sulu çözeltileri kullanılmıştır.

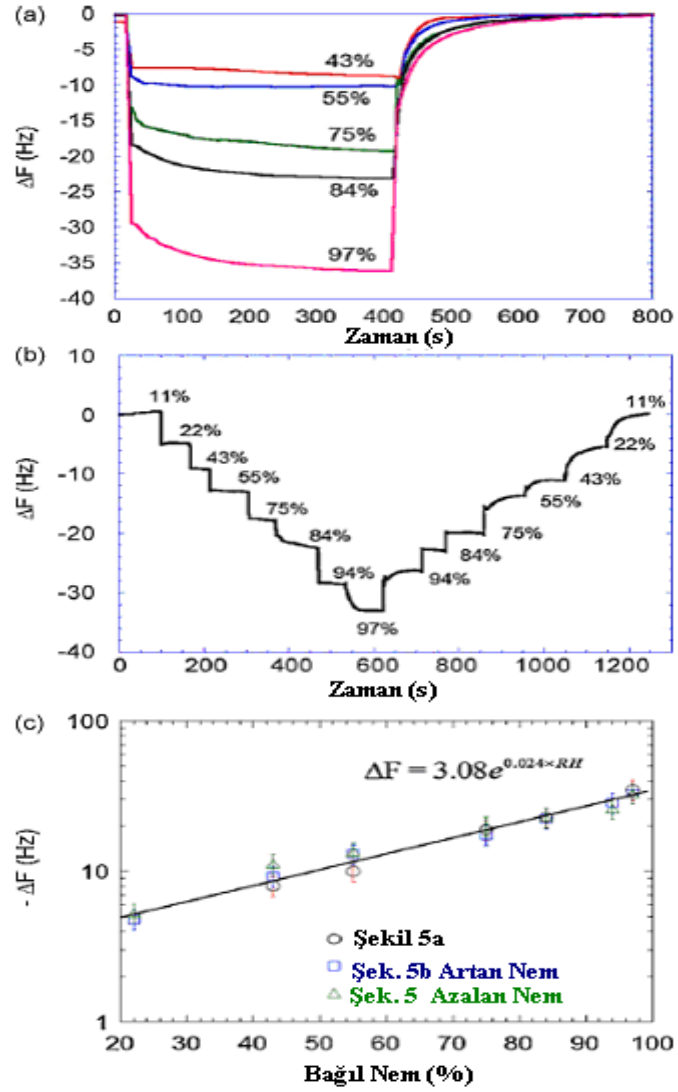


Şekil 4.7 Döndürme kaplama (spin coater) yöntemi ile yapılan deneylerin düzeneği

Çizelge 4.1 İdeal gaz denklemi ($PV=nRT$) kullanılarak, denge noktasındaki bağıl nemlere karşı gelen basınçtaki buhar molar konsantrasyonları (C)

Doymuş Çözelti	Bağıl Nem (%)	Konsantrasyon(M)
LiCl	11	1.06E-04
KAc	22	2.11E-04
K ₂ O ₃	43	4.13E-04
Mg(NO ₃) ₂	55	5.28E-04
NaCl	75	7.20E-04
KCl	84	8.06E-04
KNO ₃	94	8.37E-04
K ₂ SO ₄	97	9.31E-04

Şekil 4.8(a) ve 4.8(b) % 11 ve % 97 arasında bağıl nem koşullarında sabitlenmiş bir noktadaki adsorbsiyon prosesi sırasında kaliksaren film kaplı QCM in frekans cevaplarını göstermektedir. Şekil 4.8(a)'da % 11 den % 97'ye kadar çeşitli aralıklarda değişen bağıl nemlerde adsorbsiyon ve desorpsiyon döngülerinden sonra QCM frekansının arttığı ve daha sonra başladığı yere geri döndüğü görülmektedir. Şekil 4.8(b)'de kaliksaren film üzerinde adsorbe edilmiş bir kütle kalıntısı olup olmadığını eşit zaman aralıklarında görmek için bağıl nem % 11 ve %97 değerleri arasında adım adım artmakta ve azalmakta olduğu görülmektedir. Her iki ölçüm de nem adsorbsiyon ve desorpsiyon prosesinden sonra gecikme göstermemektedir. Şekil 4.8(a) ve 4.8(b)'den alınan adsorbsiyon ve desorpsiyon verileri Figür 4.8(c)'de görülen bağıl neme üssel bir bağlılık göstermektedir.



Şekil 4.8 Şekil a' da %11 ve çeşitli bağıl nem değerleri arasındaki adsorpsiyon ve desorpsiyon döngüleri için QCM frekans cevapları, %11 ve %97 bağıl nem değerleri arasında artan ve azalan bağıl nem değerleri için QCM frekans cevaplarının (Hz) Zaman (s) fonksiyonu olarak ifadesi. Şekil c' de 3a ve 3b den alınan adsorpsiyon ve desorpsiyon verileri frekans cevaplarının logaritması alındığında bağıl nem değerleri üzerinde doğrusal bir bağımlılık göstermektedir. Hata payı %15 olarak verilmiştir

Langmuir adsorpsiyon izoterm modeli organik ve inorganik filmler üzerindeki gaz moleküllerinin adsorpsiyon kinetiğini tanımlamak için sürekli kullanılmakta olduğundan bahsedilmiştir. Bu modele göre yüzeyde tek bir tabaka oluşturmak için gerekli yüzey reaksiyon oranı denklem 1'de tanımlanmıştır. 1. denklemdaki Q ise şu şekilde tanımlanmıştır.

$$\theta(t) = K'(1 - e^{-k_{\text{obs}}t}) \quad (7)$$

Burada K', birleşme katsayısı ve k_{obs} bağıntı zamanının tersi şu şekildedir,

$$K' = \frac{C}{C + (k_d / k_a)} \quad \text{ve} \quad k_{\text{obs}} = k_a C + k_d \quad (8)$$

Bu çalışmada QCM fraksiyonel örtücülük θ' yı kaliksaren filminden kaynaklanan su moleküllerinin adsorpsiyon ve desorpsiyon süresince bir zaman fonksiyonu olarak ölçmek için kullanılırken, frekanstaki artış moleküler kütle artışı veya kaybını yansıtmaktadır. Bu yüzden kaplanmış ve kaplanmamış QCM arasındaki osilasyon frekans artış farkı doğrudan su moleküllerinin adsorbe edilmiş kütlesi ile doğrudan orantılıdır. Yüzey adsorpsiyon kinetiği ve QCM frekans artışı (Δf) denklem 2 de tanımlanmıştır. Denklemden Δf ve Δf_{max} QCM rezonans frekans artışlarını, k_a ve k_d adsorpsiyon ve desorpsiyon hız katsayılarını, C su moleküllerinin hava içindeki konsantrasyonunu, t ise zamanı göstermektedir. Standart buhar tabloları ilgili sıcaklıktaki su moleküllerinin kısmi basıncını belirlemek için kullanıldı.

Nem sensörlerini kalibre etmek doymuş tuz çözeltilerini kullanmak çok uygun bir yöntemdir. Bizde bu yöntemi kullanarak şu şekilde çözeltilerimizi hazırladık. Herhangi bir sıcaklıkta, tuzlu su çözeltisinin konsantrasyonu sabitlendi ve sonradan belirlenmesine gerek kalmadı. Fazladan çözünen madde eklemek suretiyle, çözelti en düşük nem değerlerinde bile doymuş kaldı. Çözünen madde katı fazda olduğunda ise, doygunluğun olduğunu belirlemek kolaydır. Burada; doymuş tuz çözeltisi kapalı bir metal ya da cam kutu içinde destile su ve kimyasal saf tuz ile aşırı miktar karışım yapıldı. Sıcaklık ölçümler sırasında 22 °C' de olarak korundu. Buhar molar konsantrasyonu (C) çizelge 4.2' de görülen denge noktasında ölçülen bağıl nem için kullanılan kısmi basınca karşılık gelen ideal gaz denklemi ($PV=nRT$)den hesaplandı.

Adsorbsiyondan kaynaklanan frekanstaki değişikliği zaman varyasyonu aşağıdaki gibidir.

$$\Delta f(t) = \Delta f_{\max} K'(1 - e^{-k_{\text{obs}} t}) \quad (9)$$

QCM tekniğinde, frekans artışı QCM elektrotları üzerindeki film tarafından emilen kütle içindeki değişimle orantılıdır. Zamana bağımlı frekans artışı Langmuir adsorpsiyon izotermi tarafından ayarlanabilir. Eğri uydurmadan, su moleküllerinin birleşme sabiti (K') 20.5 olarak bulunur ve $k_{\text{obs}} = 0.051 \text{ s}^{-1}$ dir.

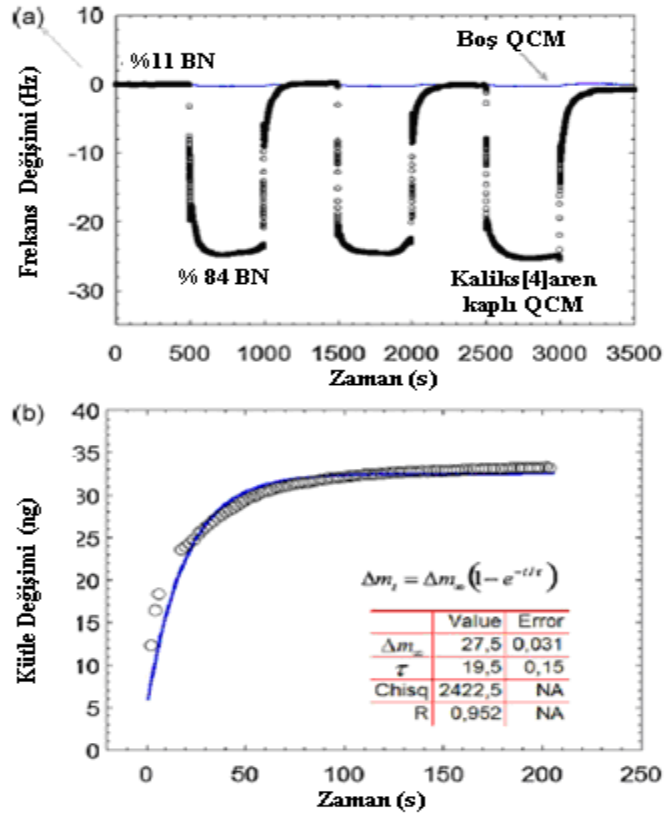
($\Delta m = -(1.34 \text{ ng/Hz})\Delta f$) Denkleminde verilen Sauerbey ilişkisini kullanarak, kaliksaren film yüzeyi üzerinde adsorbe edilmiş su buharı moleküllerinin kütleindeki zamana bağımlı değişim Δm_t aşağıdaki gibi tanımlanabilir.

$$\Delta m_t = \Delta m_{\infty} (1 - e^{-t/\tau}) \quad (10)$$

$$\tau^{-1} = k_a [\text{su buharı molekülleri}] + k_d \quad (11)$$

Δm_{∞} yüzeyde t'den sonsuza kadar, nem moleküllerinin maksimum adsorplanmış miktarı ve τ ise relaksasyon zamanıdır. En küçük karelere uydurma yönteminden Eşitlik 10 dan adsorbsiyon prosesinin relaksasyon zamanı 19.5 saniye olarak hesaplandı.

Şekil 4.9(a) % 11 ve % 80 arasındaki adsorbsiyon ve desorpsiyon prosesinin 3 döngüsü için deneysel QCM frekans artışlarının zamana bağımlılığını göstermektedir. Şekil 4.9(b), Eşitlik (7)'de verilen Langmuir adsorbsiyon izoterm modelini kullanan şekil 4.9(a)'nın adsorbsiyon kısımlarını en küçük kareye uydurulmasını göstermektedir.



Şekil 4.9 Şekil a; %11 ve %84 bağıl nem değerleri arasında adsorpsiyon ve desorpsiyon prosesinin 3 döngüsü için deneysel QCM frekans cevaplarını, Şekil b; a' da verilen adsorpsiyon kısmının en küçük kareye uydurulmasının denklem 11 de verilen langmuir adsorpsiyon izoterm modeli ile gösterilmesi

Ortalama adsorbsiyon hız değerleri, $9.28 \pm 0.4 M^{-1} s^{-1}$ ve $0.04 \pm 0.0024 s^{-1}$ sırasıyla 3 döngünün adsorbsiyon parçasının en küçük kareye uydurulmasından elde edildi.

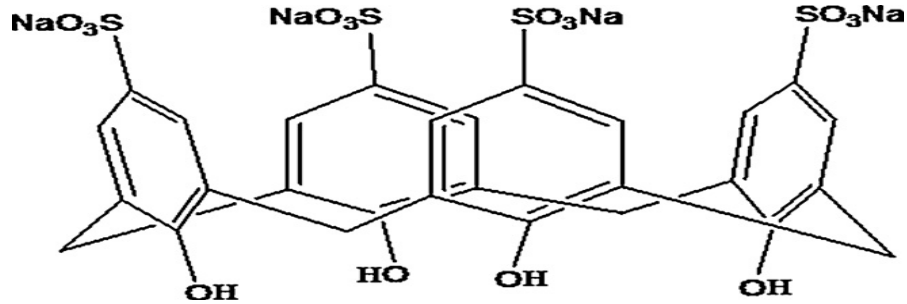
Sabit sıcaklıkta Gibbs serbest enerjisi ΔG , K_{equ} türünden eşitlik 6 gibi belirlendi ve adsorpsiyon proseslerindeki her bir döngü için ΔG bu eşitlikle hesaplandı. Üç döngüye ait adsorpsiyon için Gibbs serbest enerjisi ve K_{equ} sırasıyla $-13.11 \pm 0.6 kJ/mol$ ve $211.83 \pm 5 kJ/mol$ olarak elde edildi.

Negatif işaret göstermektedir ki kaliksaren film yüzeyindeki su molekülleri için enerji kaybı vardır ve bu Adsorbsiyon prosesi süresince kaliksaren film yüzeyi tarafından su moleküllerinin sebebiyledir. Beklenen bir reaksiyon için (kendiliğinden

olan) Gibbs serbest enerjisindeki değişim negatif olmalıdır ($\Delta G < 0$). Bu yüzden, kaliksaren filmlerinin kinetik analizi nem molekülleriyle beklenen bir reaksiyon göstermektedir.

QCM sonuçları, kaliksaren filmlerinin neme oldukça duyarlı olduğunu ve sülfonat gruplarının su içerisinde çözülebilirliği uyardığından dolayı kısa zaman aralıklarındaki nem değişikliklerine karşı tekrarlanabilir adsorbsiyon kinetiği göstermektedir. Kaliksaren filminin üst ucunda bağlı sülfonat gruplarının moleküler yapısı QCM elektrodunda kütle değişimine sebep olan su alışı için, su molekülleriyle kompleks oluşturma amacına oldukça uygundur.

Bizim deneysel sonuçlarımız ayrıca, kaliksaren filmlerinin ölçümler boyunca nem değişiklerine karşı oldukça stabil olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.10 Döndürme kaplama (spin coater) Kullanılan sülfonat bağlı Kaliks[4]aren moleküllerinin kimyasal yapısı

4.3.3 Deneyselerde kullanılan farklı kaliksaren yapılarının frekans cevapları

Organik çözücü ve su buharı moleküllerinin çeşitli kaliksaren moleküllerine karşı davranışları aşağıdaki gibidir.

4.3.3.1 Mt-(2, 5, 7, 17, 18, 19, 20) molekülleri deneyleri

QCM kullanılmaya başlanılmadan önce; QCM altın plakası etanol ile ultrasonik banyoda temizlenmiş, ardından saf su ile yıkanmış ve son olarak QCM

plakası argon gazı ile kurutulmuştur. Ardından QCM' in kalibrasyonu yapılmıştır. Bu işlem ise, cihaz ilk açıldığında QCM çalıştırılarak denenecek olan her bir çözültiden önce ortalama 2'dk QCM stabil değere ulaşana veya QCM' deki salınımın çok düşük seviyelerde hareket ettiği gözlenene kadar beklenerek yapılmıştır.

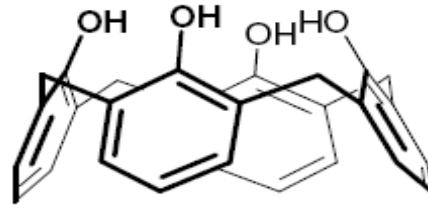
1 Mg/MI lık kaliksaren çözültisi saf su ile hazırlandı ve çözültiden 5 mikrolitre kuartz kristali üzerine manüel olarak damlatıldı (Drop Casting). Su molekülleri oda sıcaklığında tamamen buharlaştıktan sonra; QCM kristali oda sıcaklığında desikatör içinde ortalama 3 saat bekletilmiştir. Kurumanın ardından kaliksaren moleküllerinin ayrı ayrı çözücü buharlarına ve su buharına karşı Frekans cevapları ölçülmüştür.

Çözücü buharlaştıktan sonra cihazın programı başlatılmıştır. Program başlatıldıktan 50 sn sonra Kaliks[n]aren molekülleri 100 sn deney yapılan malzemenin (Su, Toluen, Metanol, Aseton, DMF) buharına maruz bırakılmıştır ve 150 sn 'de QCM altın plakası buhar ortamından alınmış ve 100 sn açık havada bekletilmiştir ve bu işlem 650. saniyeye kadar bu şekilde devam ettirilmiştir.



Şekil 4.11 Deneylerde Kullanılan QCM Sistemi

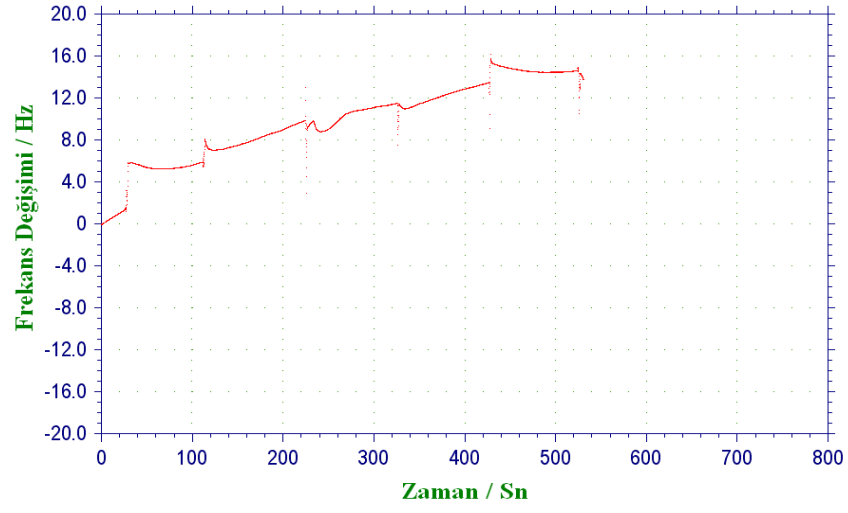
MT-2 Kaliksareninin moleküler yapısı ve deneysel sonuçları:



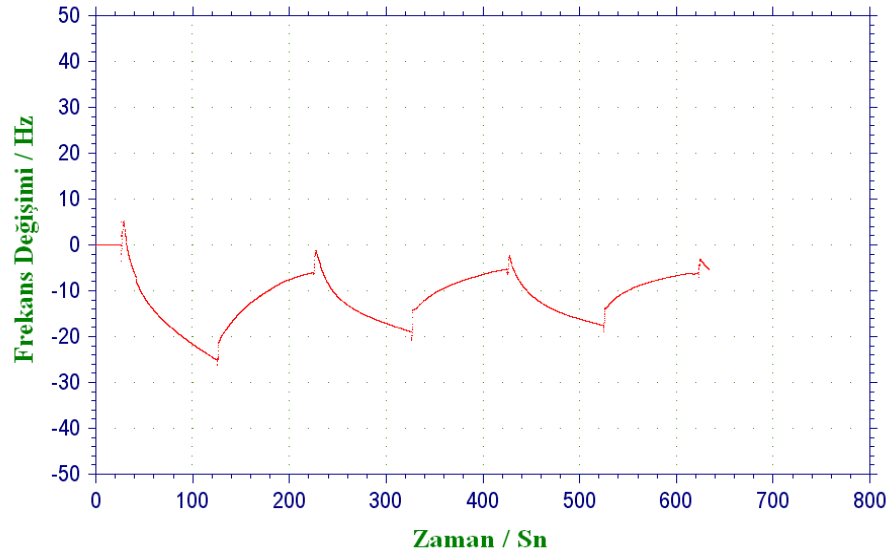
MT-2

Şekil 4.12 Mt-2 molekülü kimyasal yapısı

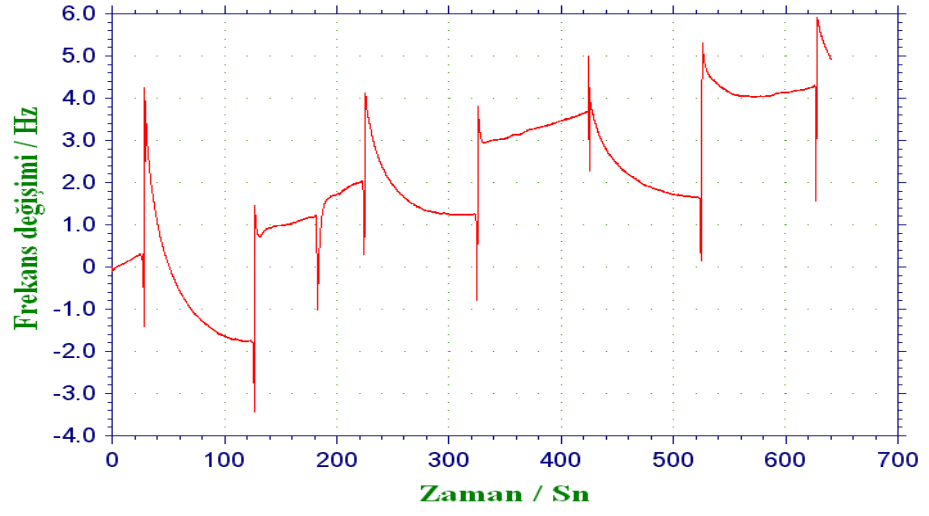
Mt-2 molekülü, hiçbir fonksiyonel gurubun bağlı olmadığı kaliks[4]aren molekülüdür. Yapılan Mt-2 kaliksaren molekülleri testlerinde; Mt-2 molekülünün en iyi frekans cevapları toluen moleküllerine (şekil 4.14), en kötü frekans cevapları ise su moleküllerine karşı olmuştur(şekil 4.13).



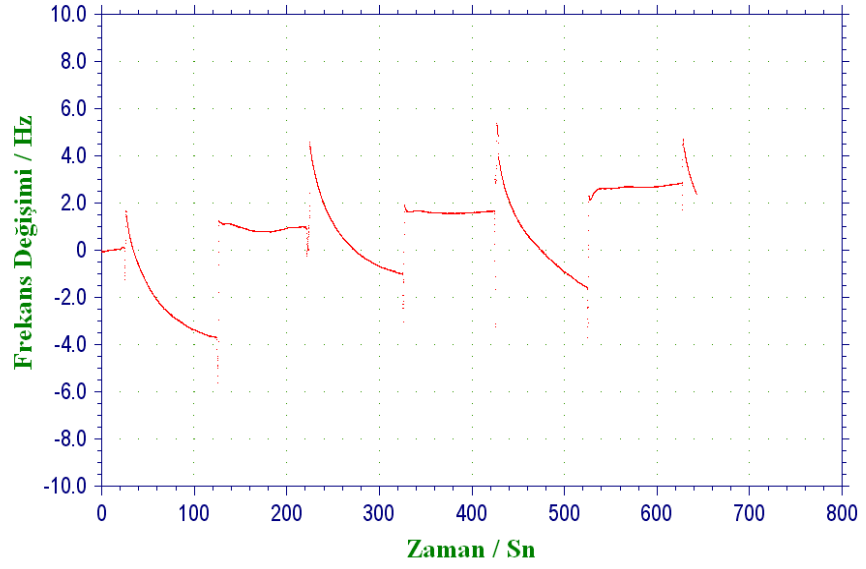
Şekil 4.13 Mt-2 Kaliksaren molekölü Nem testi



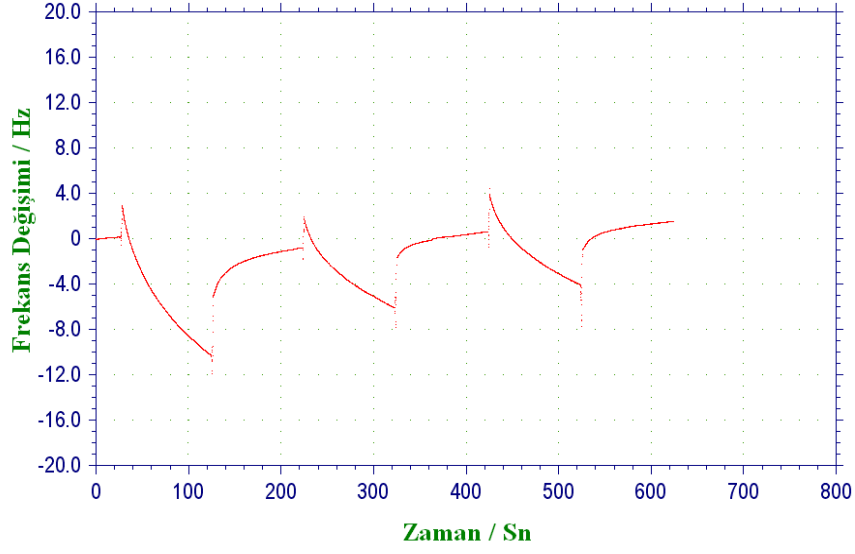
Şekil 4.14 Mt-2 Kaliksaren molekölü Toluen testi



Şekil 4.15 Mt-2 Kaliksaren molekülü DMF testi

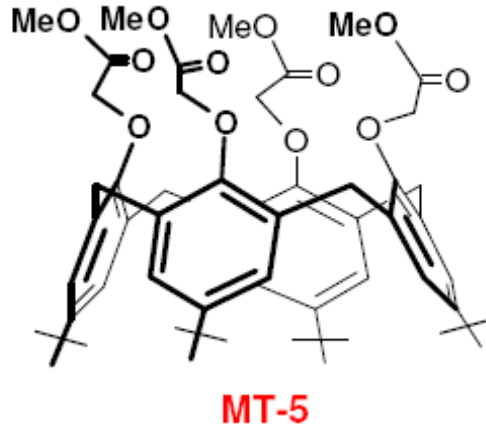


Şekil 4.16 Mt-2 Kaliksaren molekülü Metanol testi



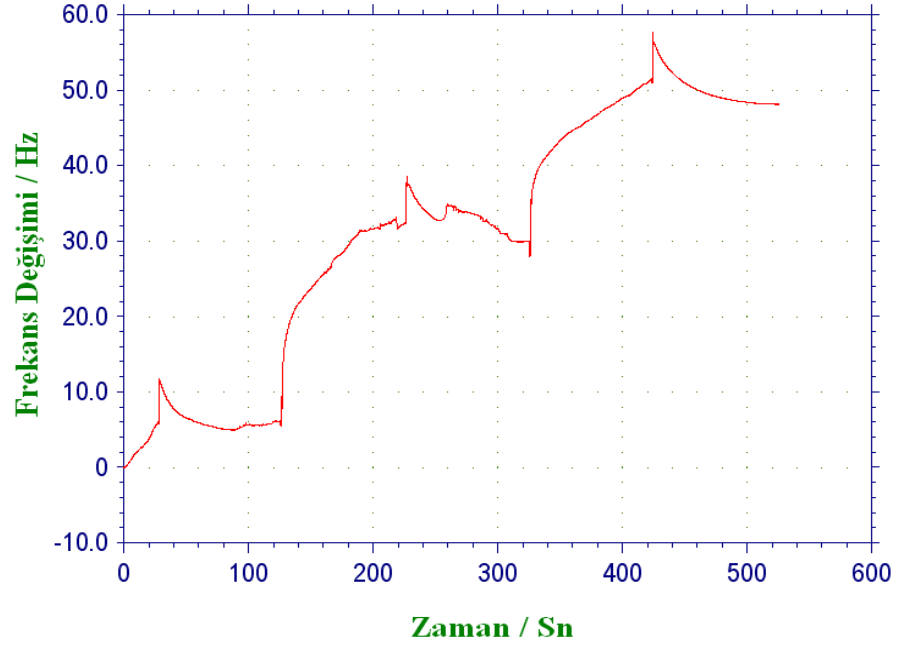
Şekil 4.17 Mt-2 Kaliksaren molekülü Aseton testi

MT-5 Kaliksareninin moleküler yapısı ve deneysel sonuçları:

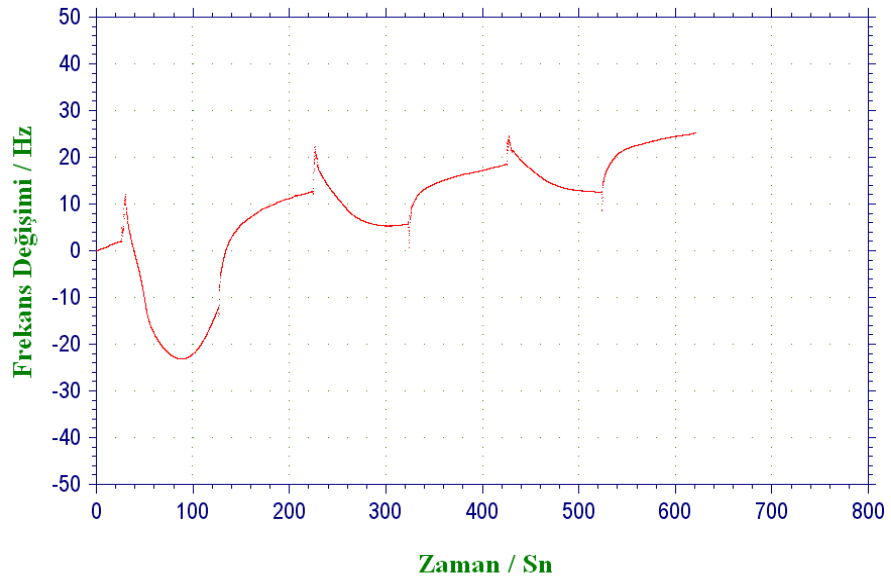


Şekil 4.18 Mt-5 Molekülü Kimyasal yapısı

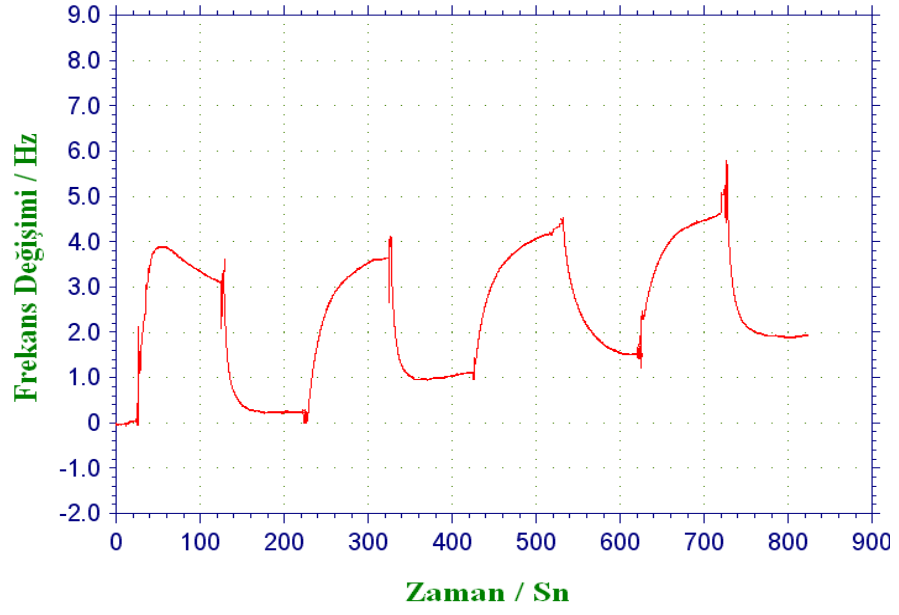
Mt-5 molekülü, üst ucunda metoksit (MeO) fonksiyonel gurubunun bağlı olduğu kaliks[4]aren molekülüdür. Yapılan Mt-5 kaliksaren molekülleri testlerinde; Mt-5 molekülünün en iyi frekans cevapları toluen moleküllerine(şekil 4.20), en kötü frekans cevapları ise DMF moleküllerine karşı olmuştur (şekil 4.21).



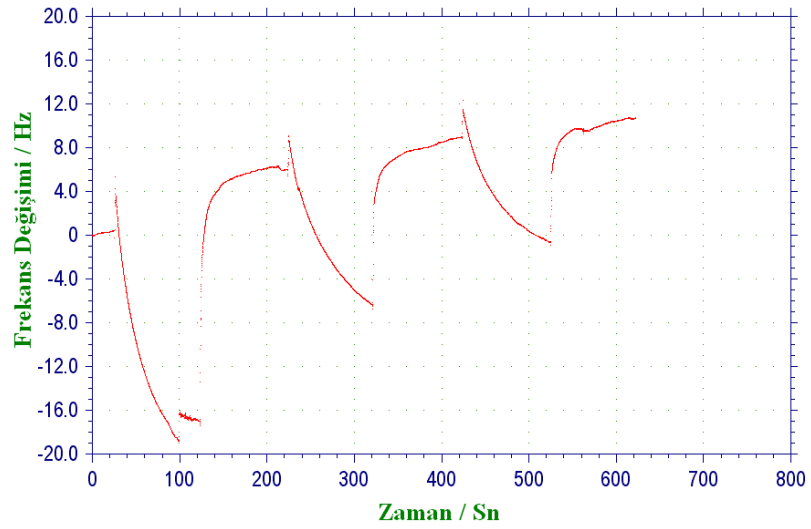
Şekil 4.19 Mt-5 Kaliksaren molekölü Nem testi



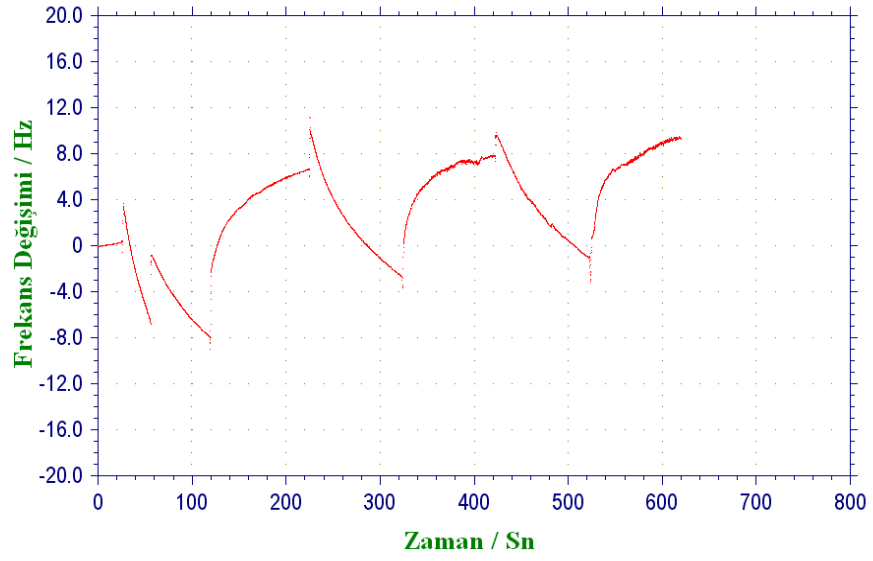
Şekil 4.20 Mt-5 Kaliksaren molekölü Toluen testi



Şekil 4.21 Mt-5 Kaliksaren molekülü DMF testi

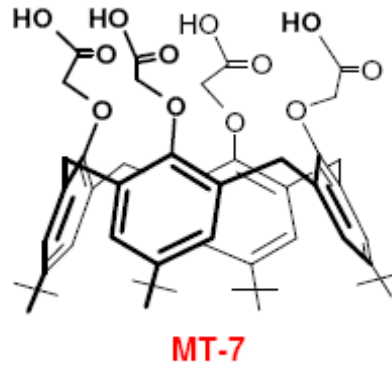


Şekil 4.22 Mt-5 Kaliksaren molekülü Metanol testi



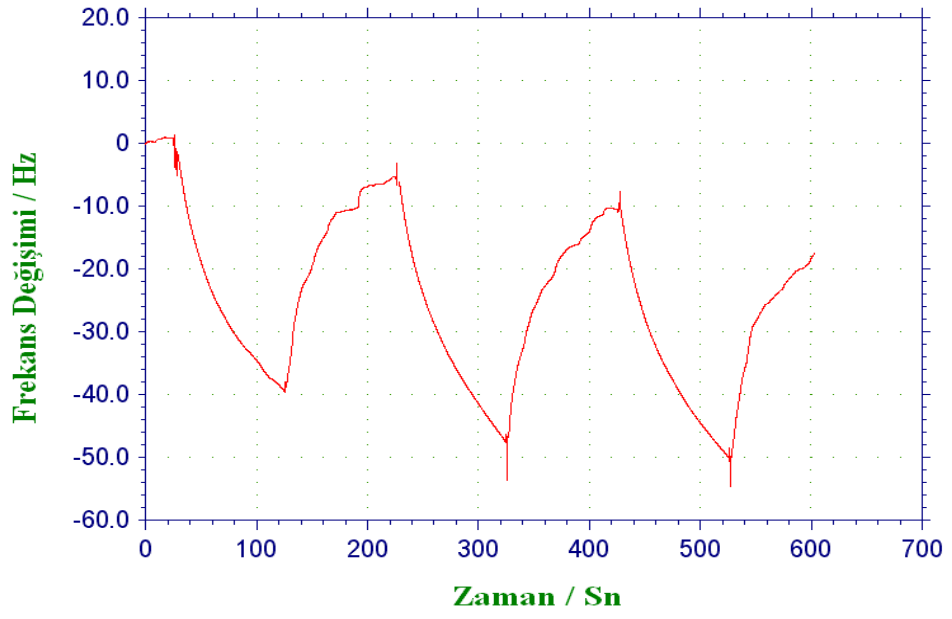
Şekil 4.23 Mt-5 Kaliksaren molekülü Aseton testi

MT-7 Kaliksareninin moleküler yapısı ve deneysel sonuçları:

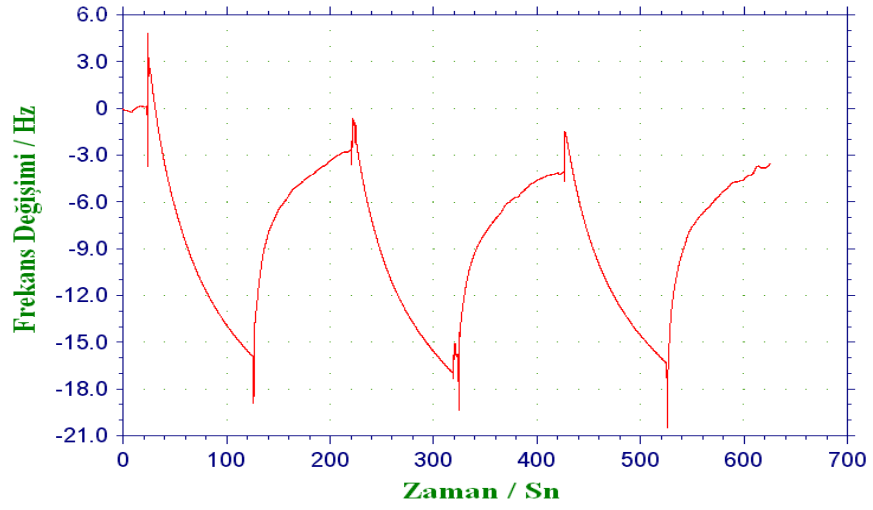


Şekil 4.24 Mt-7 Molekülü kimyasal yapısı

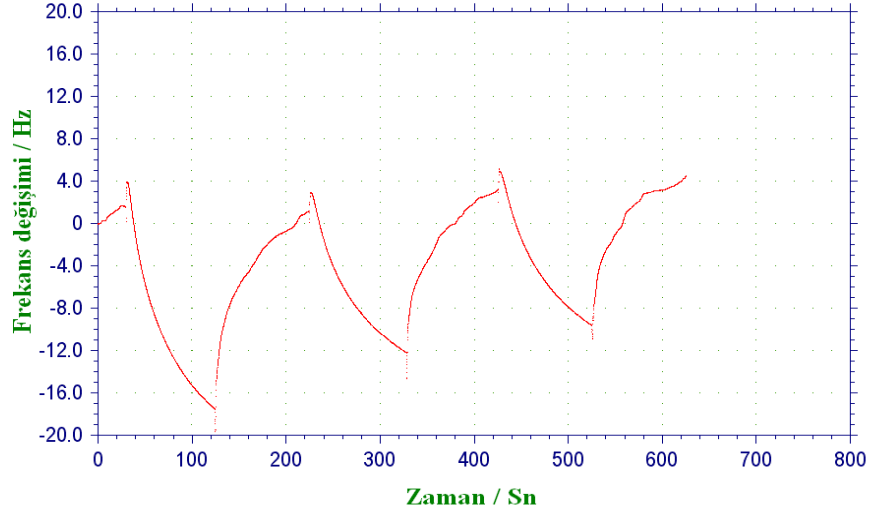
Mt-7 molekülü, üst ucunda hidroksil gurubunun bağlı olduğu kaliks[4]aren molekülüdür. Yapılan Mt-7 kaliksaren molekülleri testlerinde; Mt-7 molekülünün en iyi frekans cevapları su moleküllerine(şekil 4.25), en kötü frekans cevapları ise toluen moleküllerine karşı olduğu gözlemlenmiştir(şekil 4.26).



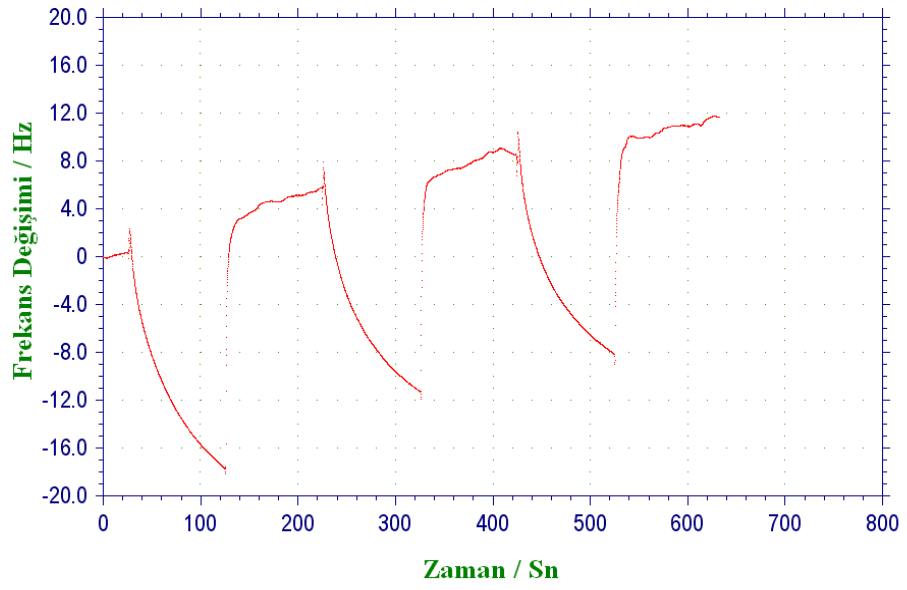
Şekil 4.25 Mt-7 Kaliksaren molekülü Nem testi



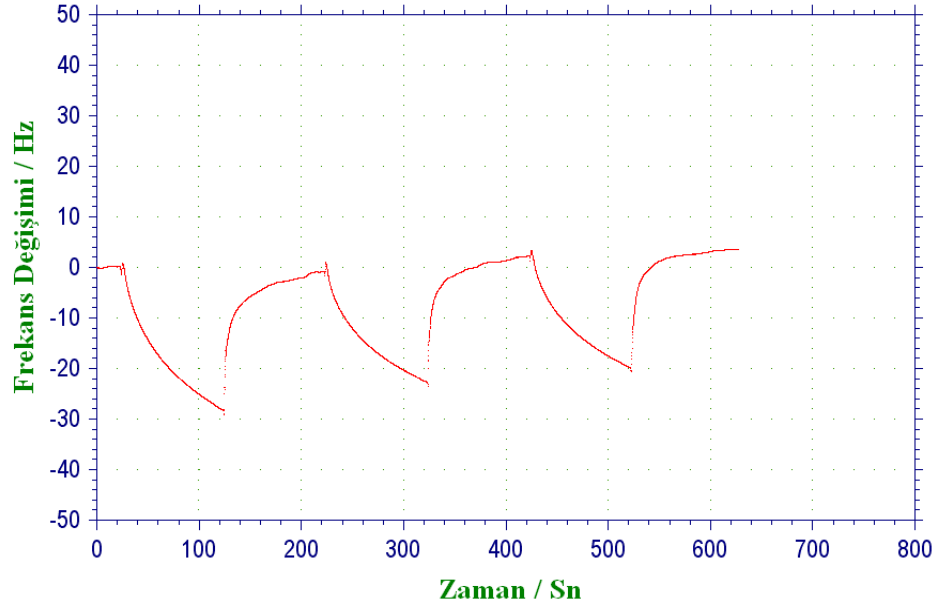
Şekil 4.26 Mt-7 Kaliksaren molekülü Toluen testi



şekil 4.27 Mt-7 Kaliksaren molekölü DMF testi

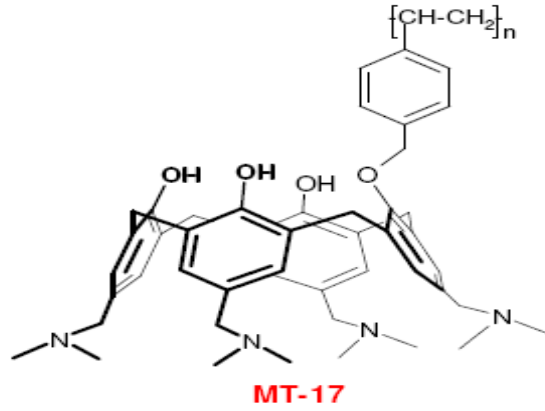


şekil 4.28 Mt-7 Kaliksaren molekölü Metanol testi



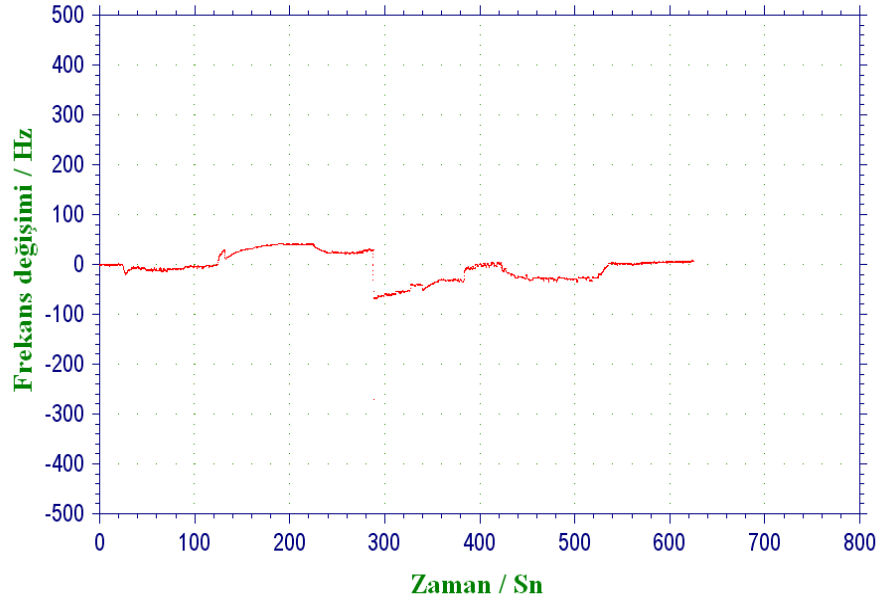
Şekil 4.29 Mt-7 Kaliksaren molekülü Aseton testi

MT-17 Kaliksareninin moleküler yapısı ve deneysel sonuçları:

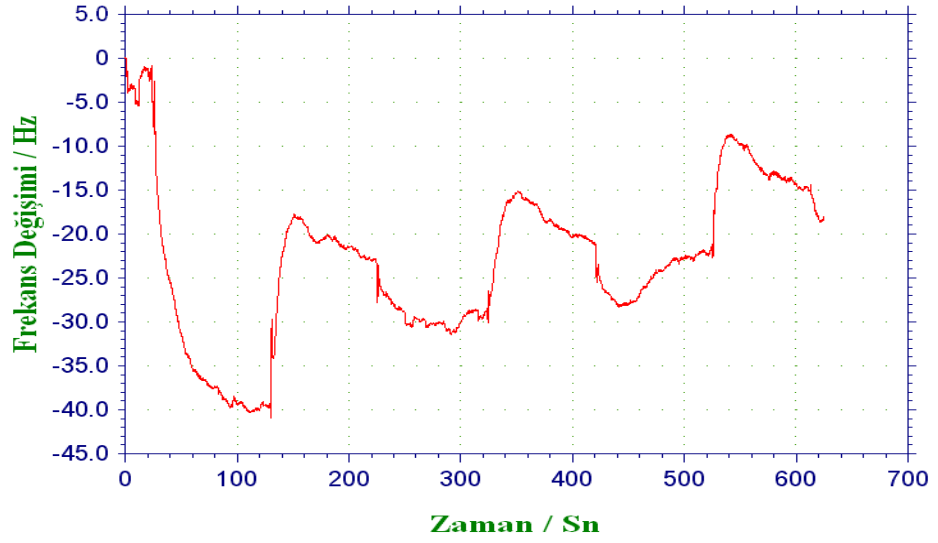


Şekil 4.30 Mt-17 Molekülü kimyasal yapısı

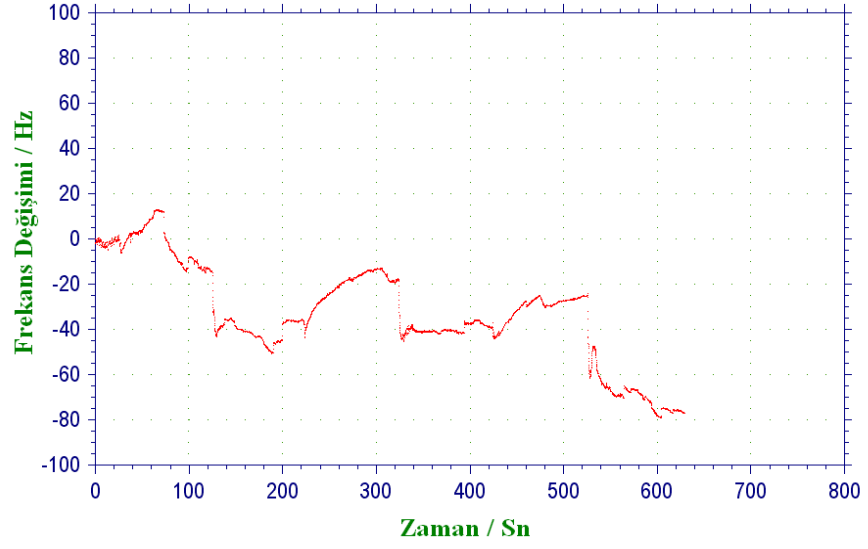
Mt-17 molekülü, alt ucunda N gurubunun bağlı olduğu kaliks[4]aren molekülüdür. Yapılan Mt-17 molekülleri testlerinde; Mt-17 molekülünün en iyi frekans cevapları metanol moleküllerine(şekil 4.34), en kötü frekans cevapları ise toluen moleküllerine karşı olmuştur(şekil 4.32).



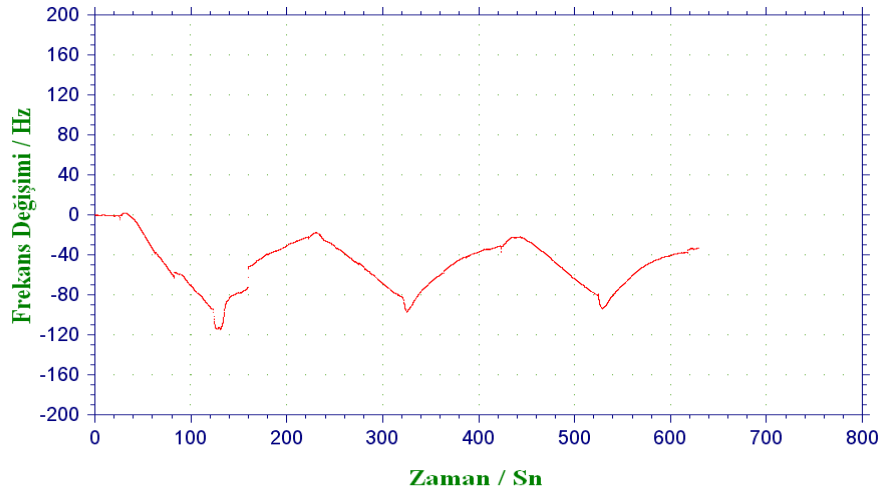
şekil 4.31 Mt-17 Kaliksaren molekölü Nem testi



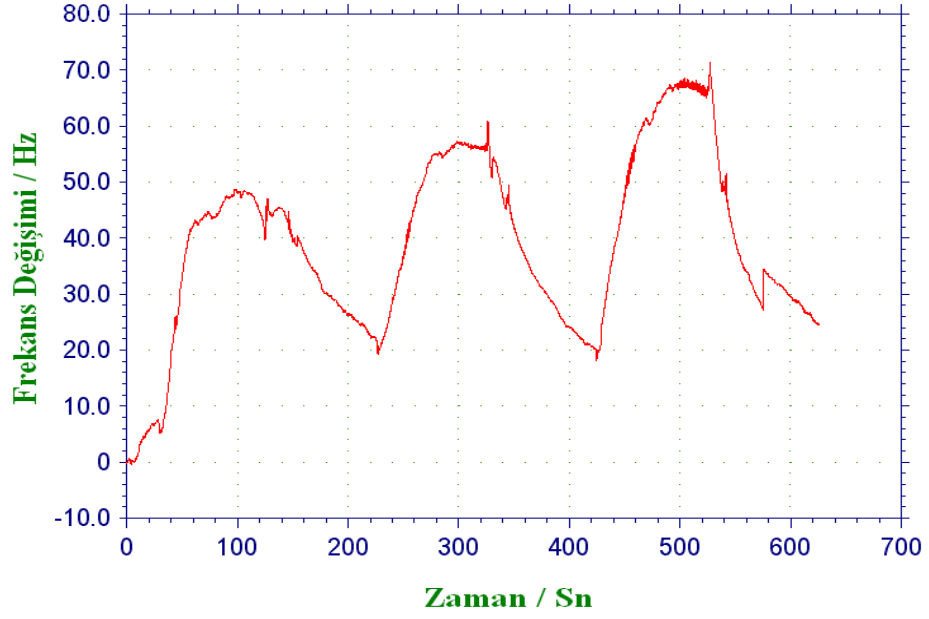
şekil 4.32 Mt-17 Kaliksaren molekölü Toluen testi



Şekil 4.33 Mt-17 Kaliksaren molekülü DMF testi

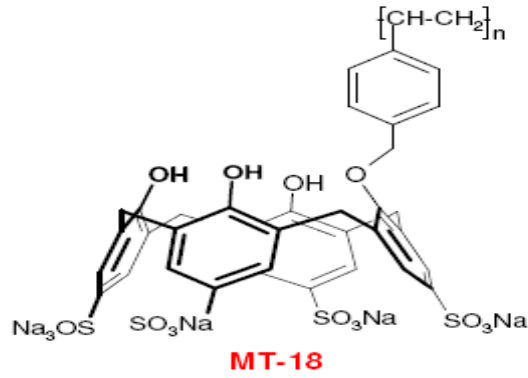


Şekil 4.34 Mt-17 Kaliksaren molekülü Metanol testi



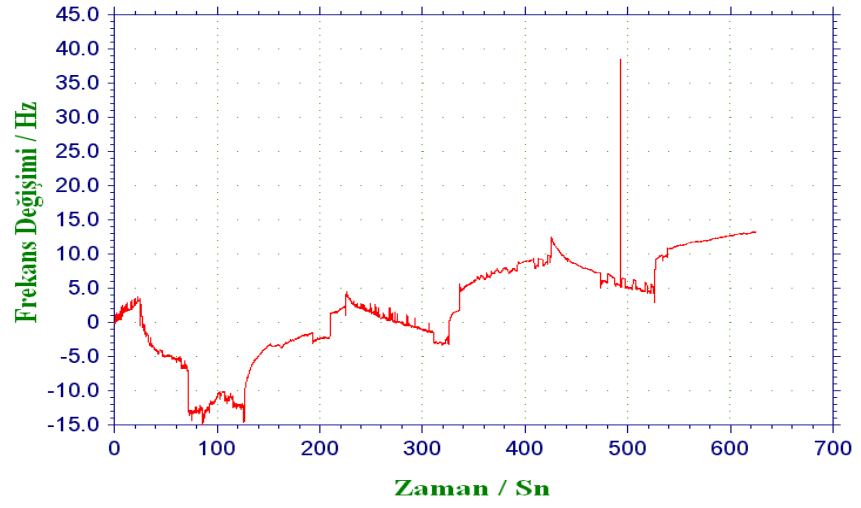
Şekil 4.35 Mt-17 Kaliksaren molekülü Aseton testi

MT-18 Kaliksareninin moleküler yapısı ve deneysel sonuçları:

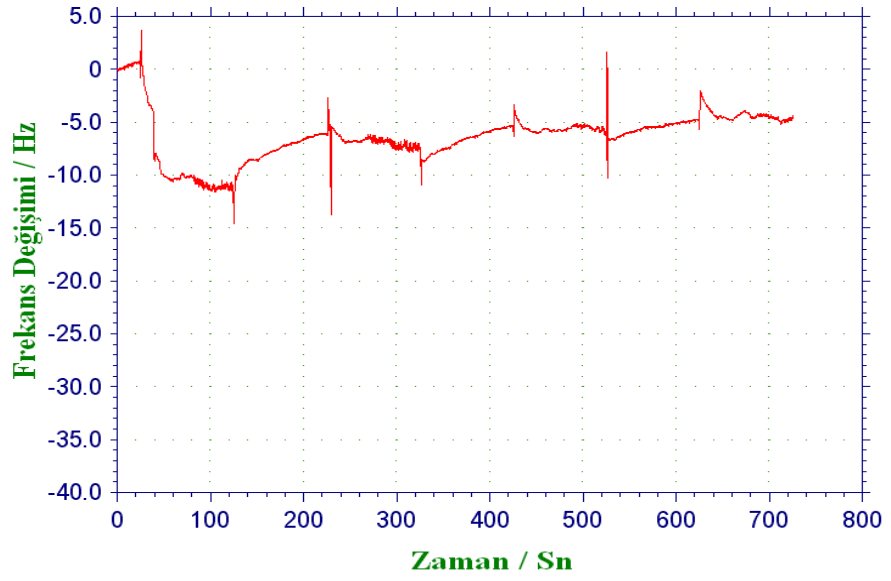


Şekil 4.36 Mt-18 Molekülü kimyasal yapısı

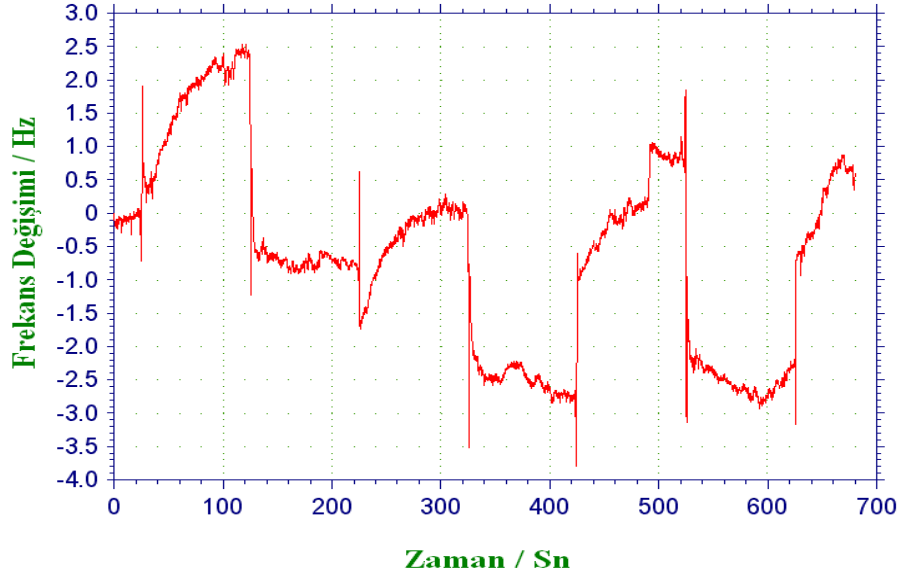
Mt-18 molekülü, alt ucunda sülfonat gurubunun bağlı olduğu kaliks[4]aren molekülüdür. Yapılan Mt-18 molekülleri testlerinde; Mt-18 molekülünün en iyi frekans cevapları aseton moleküllerine(şekil 4.41), en kötü frekans cevapları ise DMF moleküllerine karşı olmuştur(şekil 4.39).



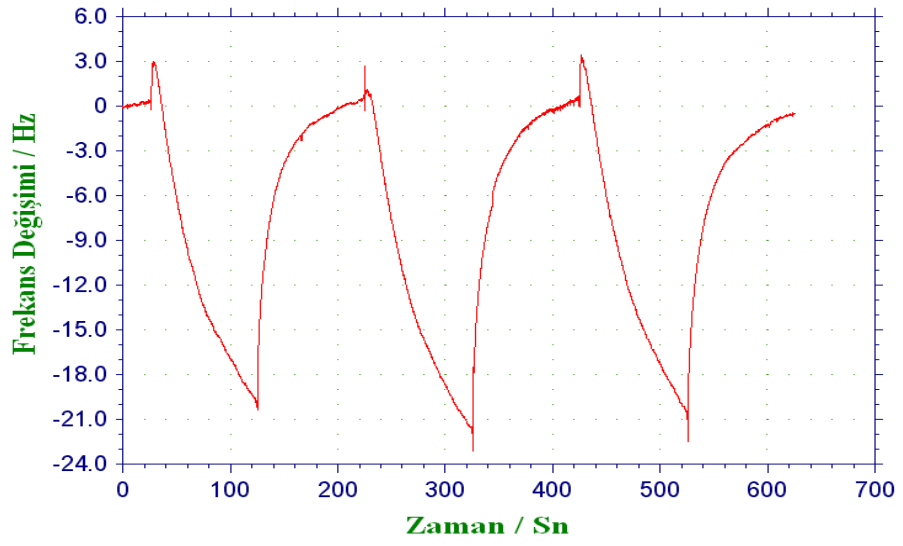
Şekil 4.37 Mt-18 Kaliksaren molekülü Nem testi



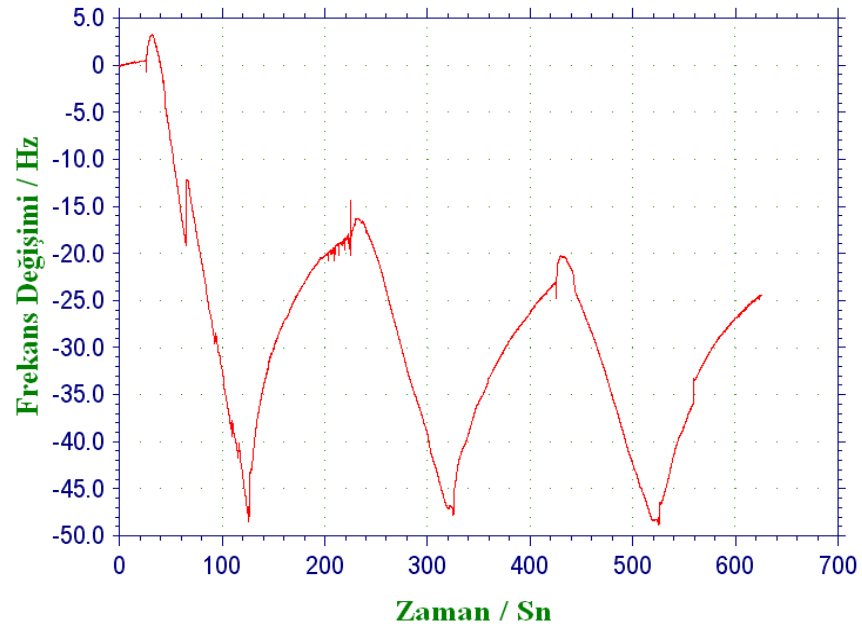
Şekil 4.38 Mt-18 Kaliksaren molekülü Toluen testi



Şekil 4.39 Mt-18 Kaliksaren molekülü DMF testi

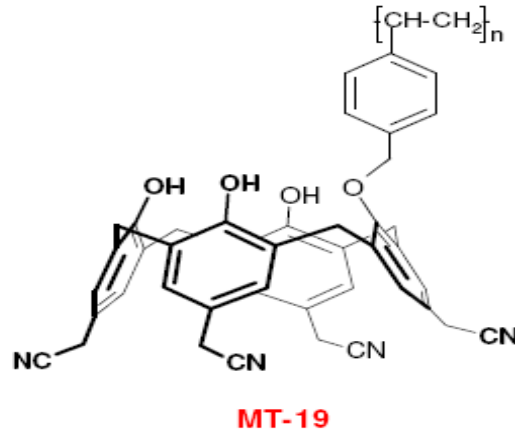


Şekil 4.40 Mt-18 Kaliksaren molekülü Metanol testi



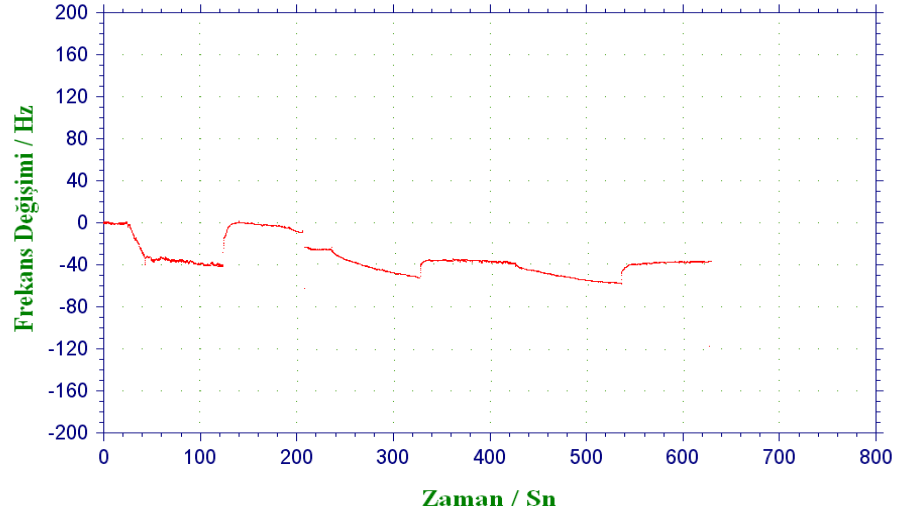
Şekil 4.41 Mt-18 Kaliksaren molekülü Aseton testi

MT-19 Kaliksaren moleküler yapısı ve deneysel sonuçları:

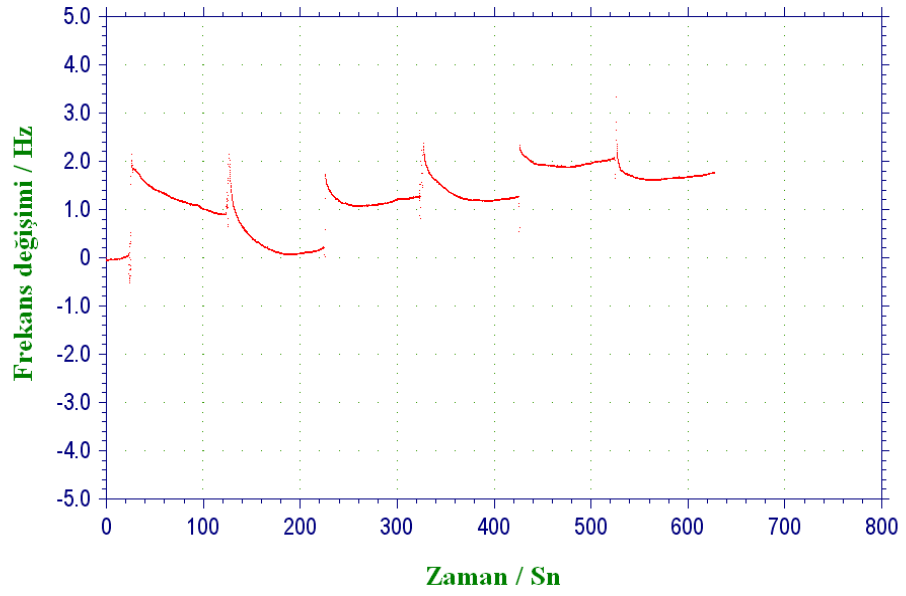


Şekil 4.42 Mt-19 Molekülü kimyasal yapısı

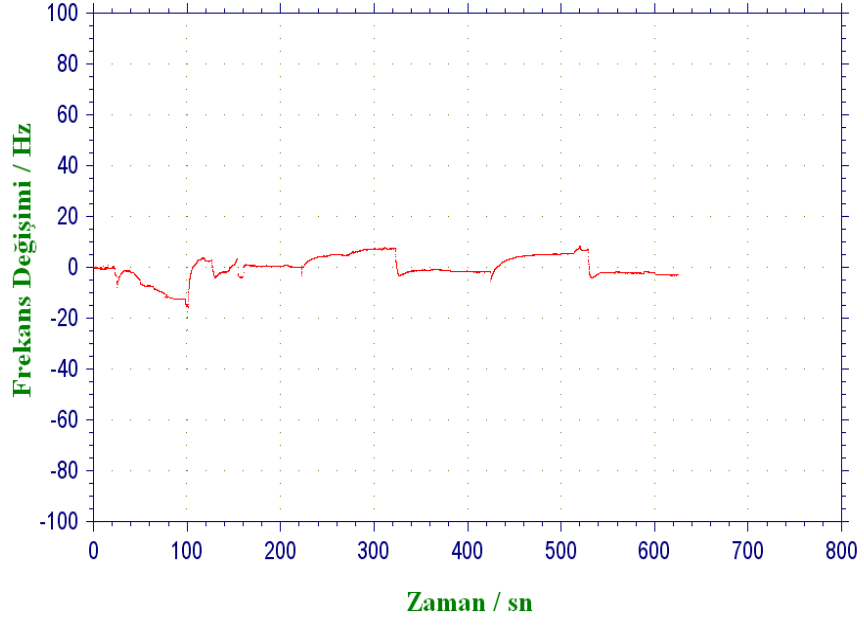
Mt-19 molekülü, alt ucunda CN gurubunun bağlı olduğu kaliks[4]aren moleküldür. Yapılan Mt-19 moleküler testlerinde; Mt-19 molekülünün en iyi frekans cevaplarının metanol moleküllerine(şekil 4.46), en kötü frekans cevapları ise toluen moleküllerine karşı olmuştur(şekil 4.44).



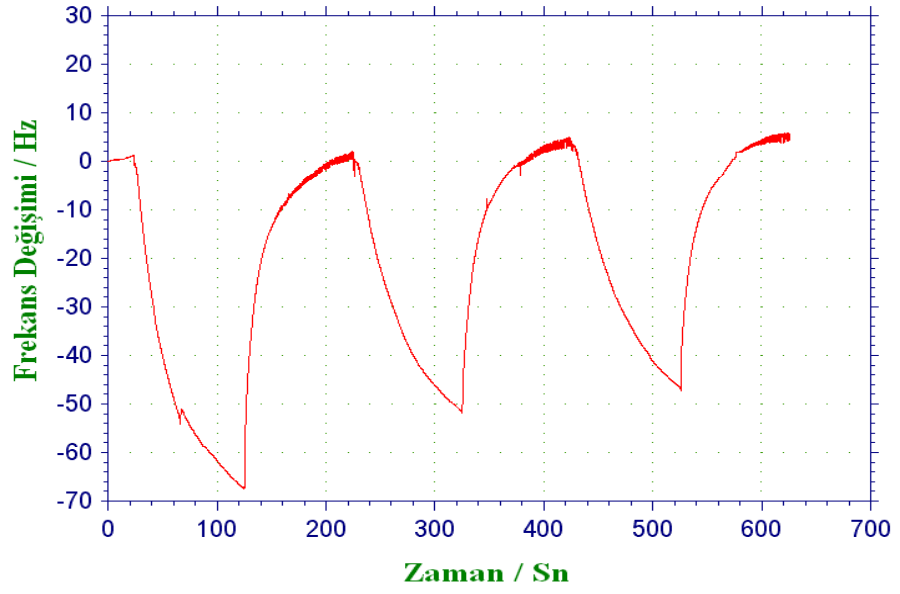
Şekil 4.43 Mt-19 Kaliksaren molekülü Nem testi



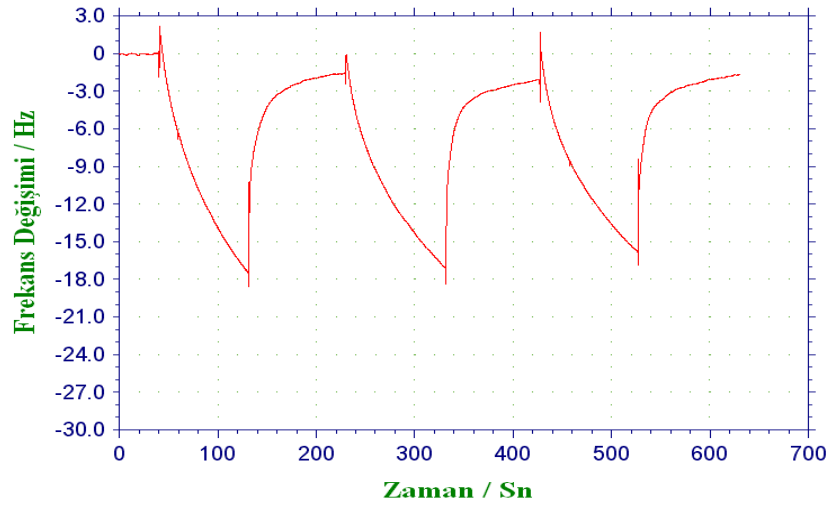
Şekil 4.44 Mt-19 Kaliksaren molekülü Toluen testi



Şekil 4.45 Mt-19 Kaliksaren molekülü DMF testi

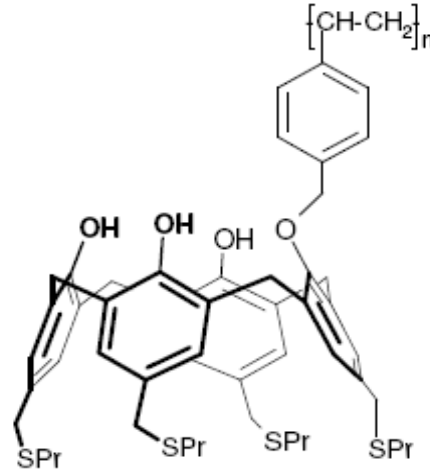


Şekil 4.46 Mt-19 Kaliksaren molekülü Metanol testi



Şekil 4.47 Mt-19 Kaliksaren molekülü Aseton testi

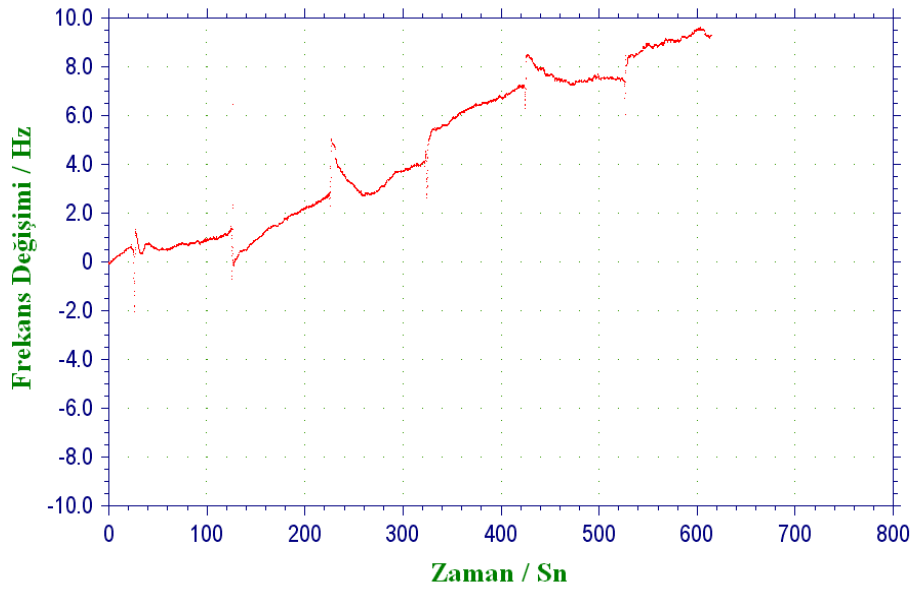
MT-20 Kaliksaren moleküler yapısı ve deneysel sonuçları:



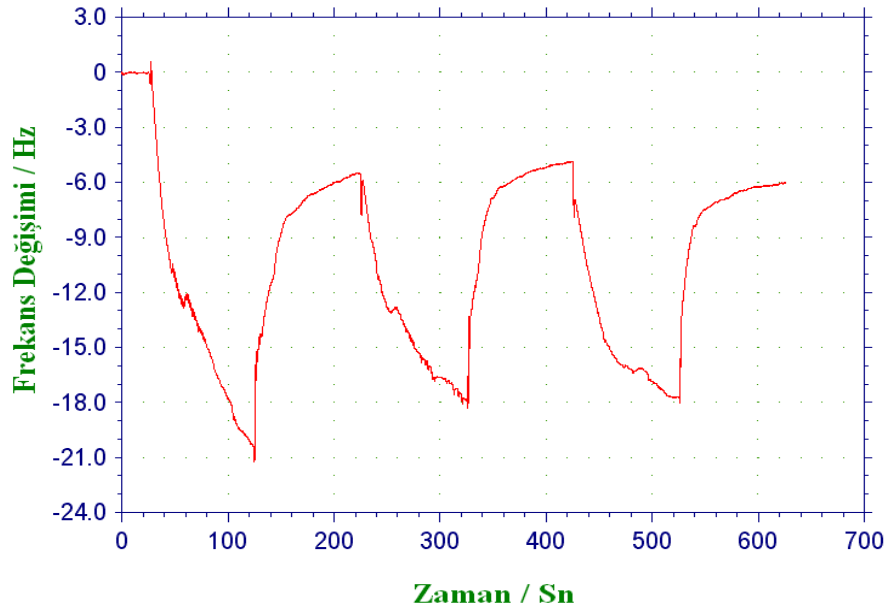
MT-20

Şekil 4.48 Mt-20 Molekülü kimyasal yapısı

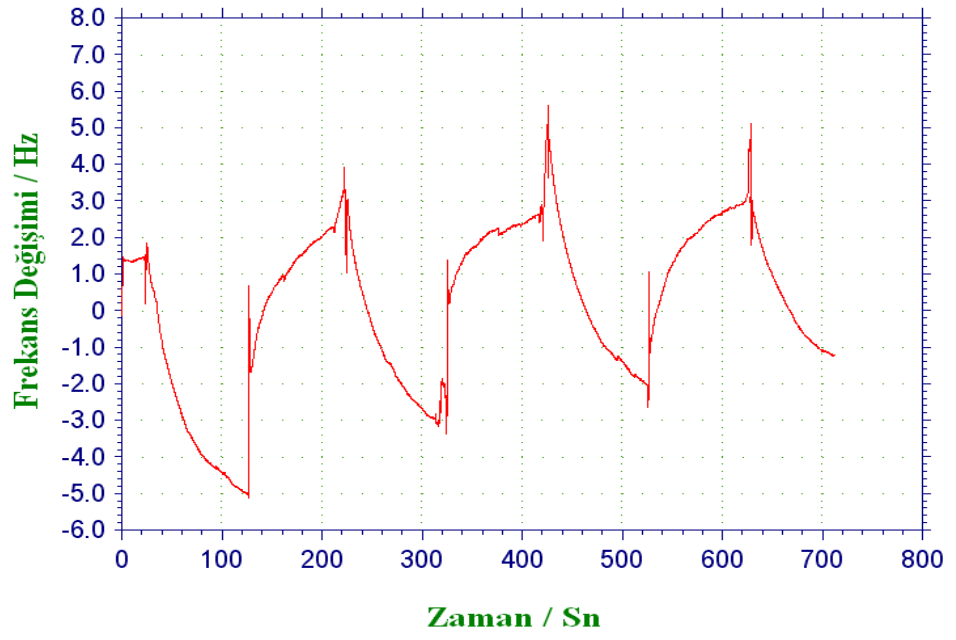
Mt-20 molekülü, alt ucunda SPr gurubunun bağlı olduğu kaliks[4]aren molekülüdür. Yapılan Mt-20 molekülleri testlerinde; Mt-20 molekülünün en iyi frekans cevapları toluen moleküllerine(şekil 4.50), en kötü frekans cevapları ise su moleküllerine karşı olmuştur(şekil 4.49).



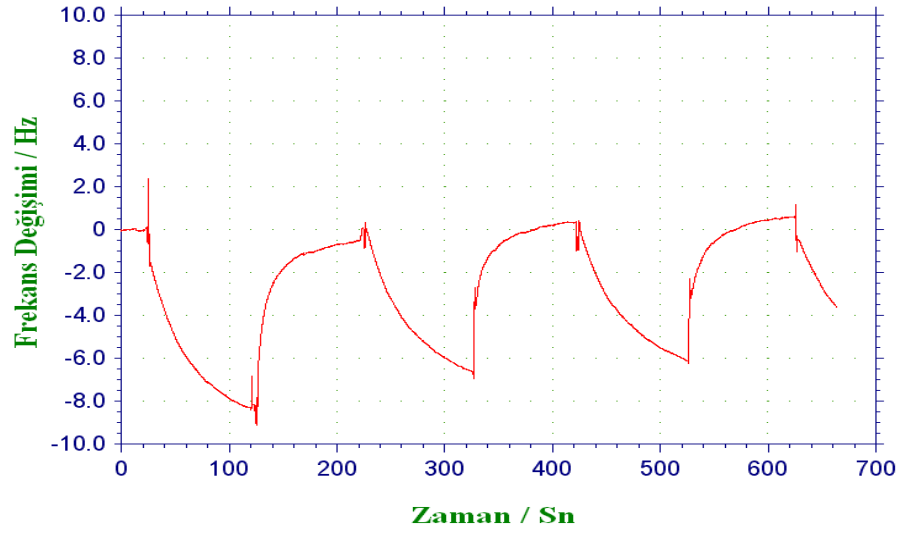
Şekil 4.49 Mt-20 Kaliksaren molekülü Nem testi



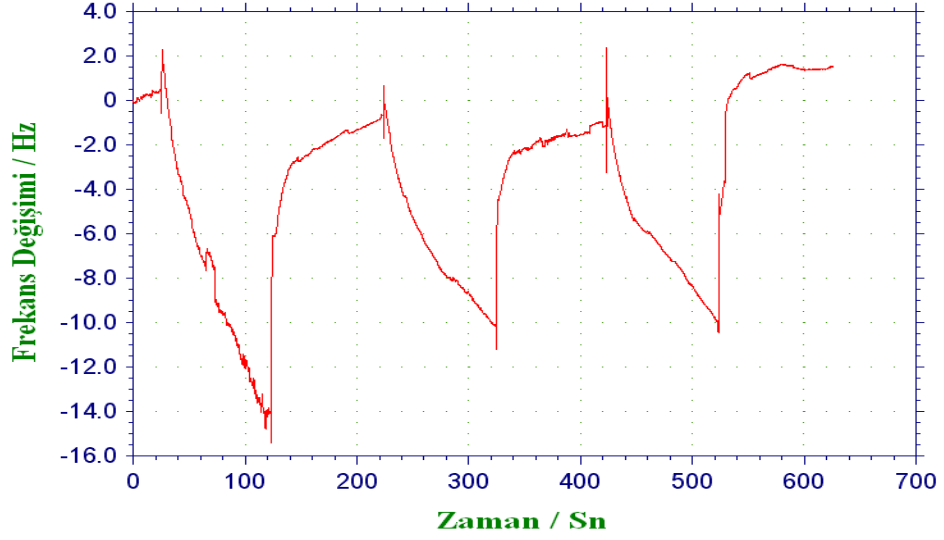
Şekil 4.50 Mt-20 Kaliksaren molekülü Toluen testi



Şekil 4.51 Mt-20 Kaliksaren molekülü DMF testi



Şekil 4.52 Mt-20 Kaliksaren molekülü Metanol testi



Şekil 4.53 Mt-20 Kaliksaren molekülü Aseton testi

Genel olarak Mt molekülleri testlerinde;

Mt-17 ve Mt-19 bütün organik çözücülere ve su moleküllerine karşı benzer özellikler gösterdikleri ve diğer kaliksaren moleküllerine karşı daha iyi frekans cevapları verdikleri gözlemlenmiştir.

Ayrıca bütün kaliksarenler diğerlerine göre en iyi aseton moleküllerine karşı cevap vermişleridir ve bütün kaliksaren molekülleri aseton ve metanole karşı benzer özellikler ve iyi duyarlılık göstermişlerdir.

Kaliksaren moleküllerinin Su, DMF, Toluene, Metanol ve Aseton moleküllerine karşı gösterdiği frekans cevapları tablosu;

Çizelge 4.2 Mt kaliksaren moleküllerinin su ve organik çözücü buharlarına karşı gösterdikleri frekans değişimleri

Mt moleküllerinin su ve çözücü buharlarına karşı verdiği ortalama frekans değisimi (Hz) değerleri					
	Su	Toluen	DMF	Metanol	Aseton
Mt-2	3.2	21.7	6.1	8.7	12
Mt-5	14.7	26.8	3.5	19	14.6
Mt-7	44.7	18.9	19.3	21	26.5
Mt-17	46.7	19.8	31.7	86.7	42
Mt-18	14	10.2	3.7	24.1	33.3
Mt-19	30	1.6	12	53.4	18.7
Mt-20	3.8	14.3	7.8	7.8	13.6

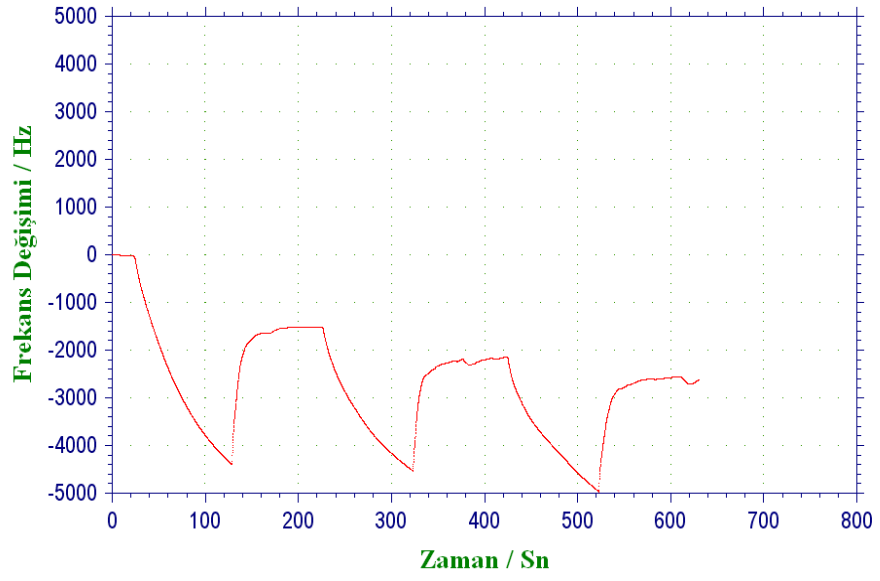
4.3.3.2 KaliksCOOH-Pedot PSS karışımı deneyleri

Çalışmalarımızda KaliksCOOH ile pedot PSS, 3 farklı ((1/1), (3/1), (1/3)) oranda karıştırılarak frekans cevapları ve moleküller arası etkileşimleri incelenmiştir. Deneylere başlamadan önce QCM' in hazırlanması ve ölçümlerin alınması daha önce bahsettiğimiz deneylerdeki yöntemlerle yapılmıştır ve ölçümler alınmıştır.

Farklı karışım oranlarına göre deneysel sonuçlar başlıklar halinde aşağıda verilmiştir.

KaliksCOOH-pedot PSS (1/1) karışımı deneyleri;

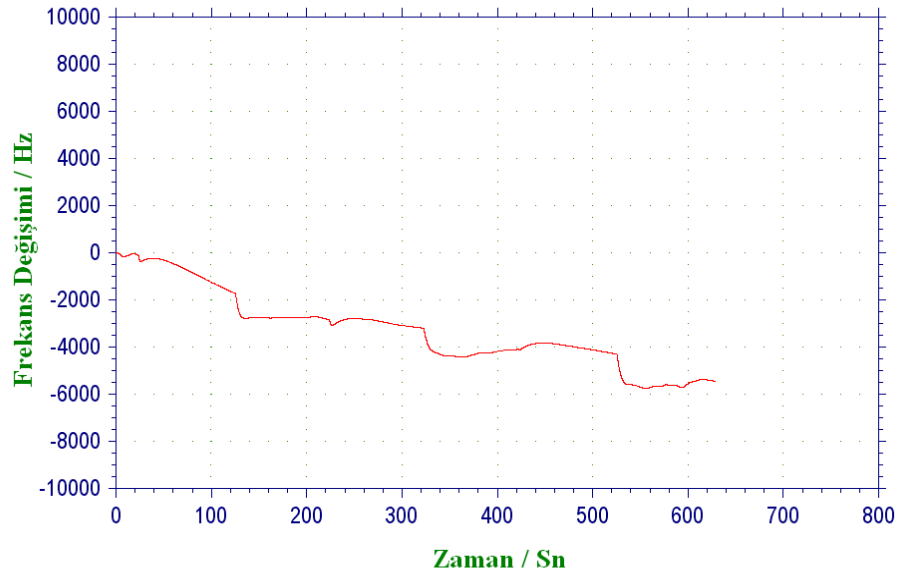
Yapılan KaliksCOOH-pedot PSS(1/1) molekülleri testlerinde; KaliksCOOH-pedot PSS karışımı moleküllerinin en iyi frekans cevapları metanol moleküllerine(şekil 4.57), en kötü frekans cevapları ise aseton moleküllerine karşı olmuştur(şekil 4.58).



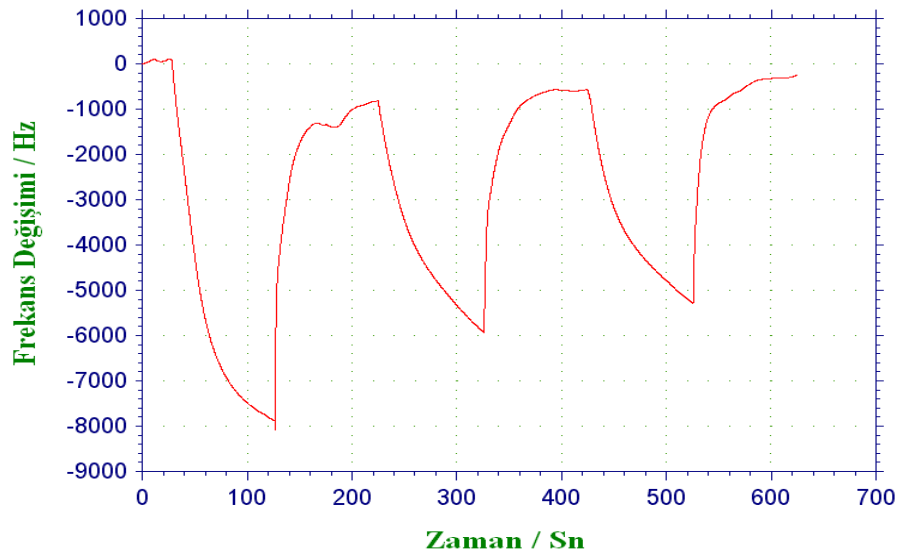
Şekil 4.54 KaliksCOOH-pedot PSS (1/1) Nem testi



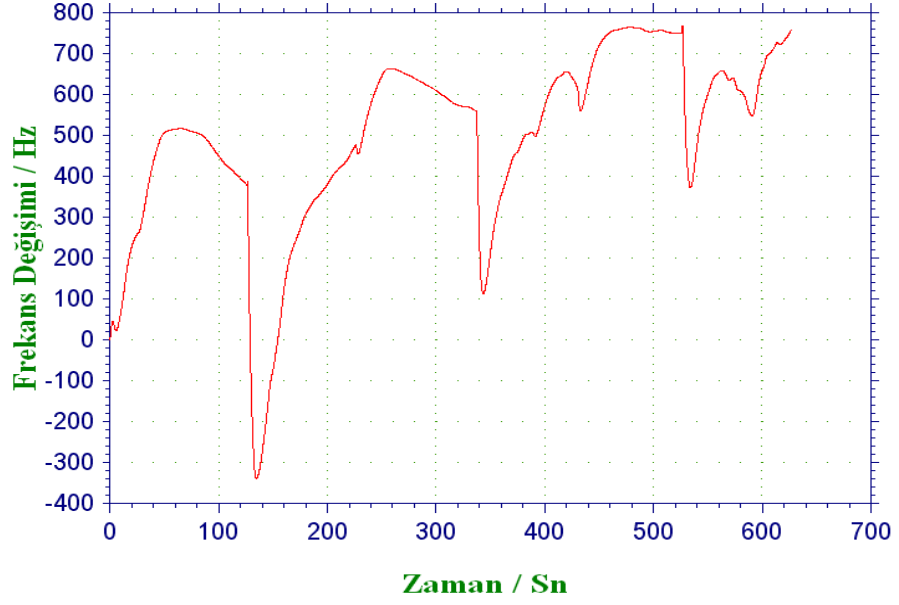
Şekil 4.55 KaliksCOOH-pedot PSS (1/1) Toluene testi



Şekil 4.56 KaliksCOOH-Pedot PSS (1/1) DMF testi



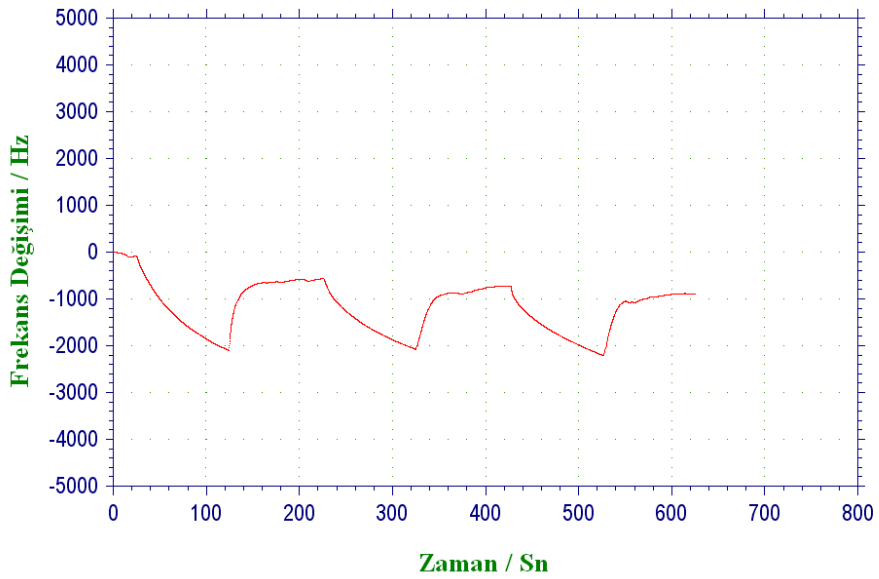
Şekil 4.57 KaliksCOOH-pedot PSS (1/1) Metanol testi



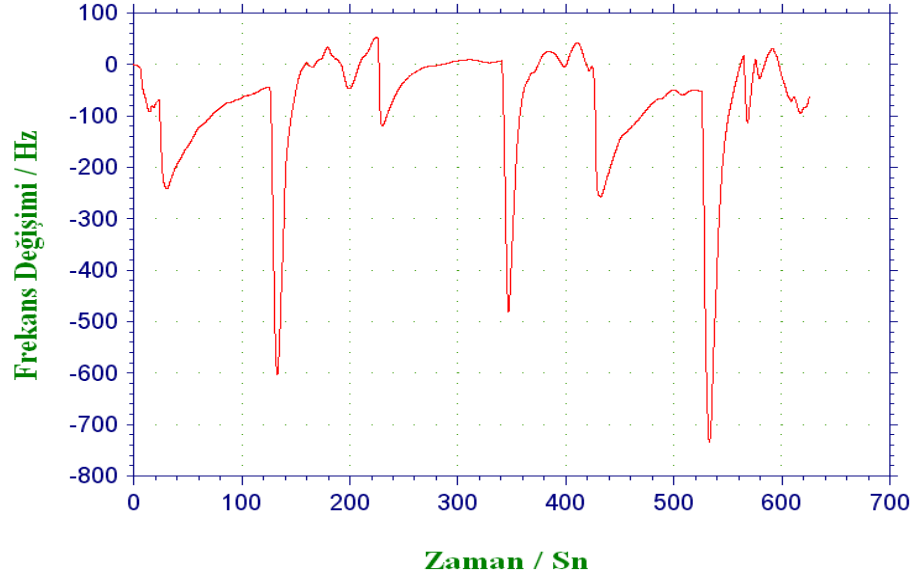
Şekil 4.58 KaliksCOOH-pedot PSS (1/1) Aseton testi

KaliksCOOH-pedot PSS (3/1) karışımı deneyleri;

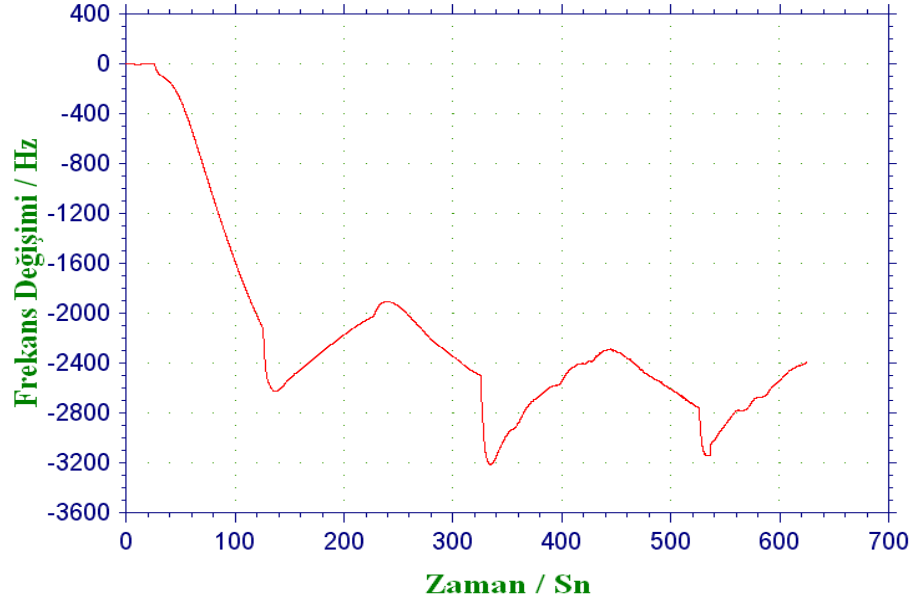
Yapılan KaliksCOOH-pedot PSS(3/1) molekülleri testlerinde; KaliksCOOH-pedot PSS karışımı moleküllerinin en iyi frekans cevapları metanol moleküllerine(şekil 4.62), en kötü frekans cevapları ise toluen moleküllerine karşı olmuştur(şekil 4.60).



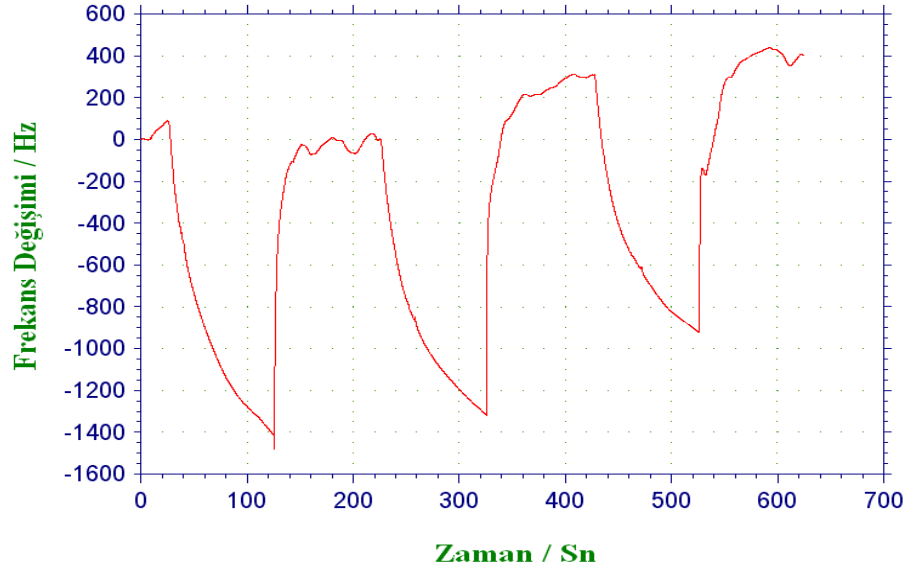
Şekil 4.59 KaliksCOOH-Pedot PSS (3/1) nem testi



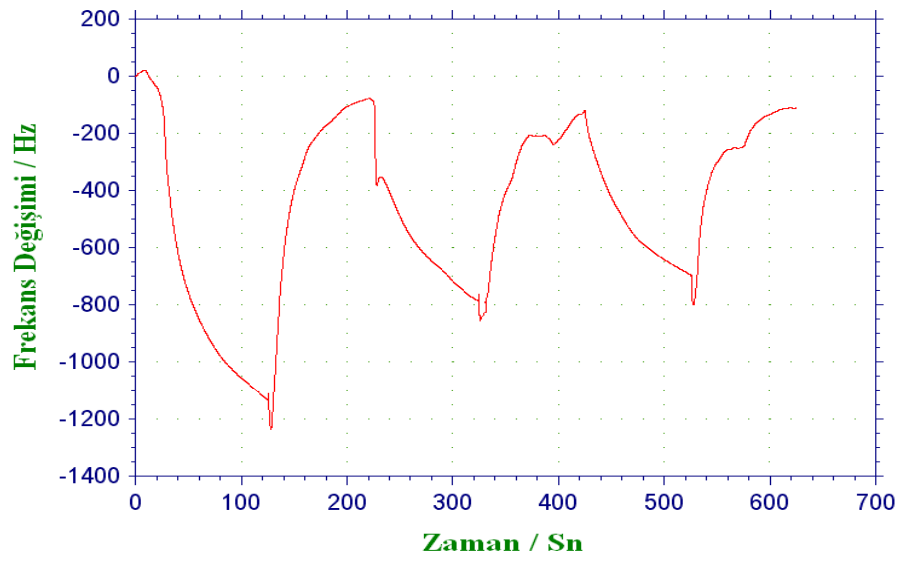
Şekil 4.60 KaliksCOOH-Pedot PSS (3/1) Toluen testi



Şekil 4.61 KaliksCOOH-Pedot PSS (3/1) DMF testi



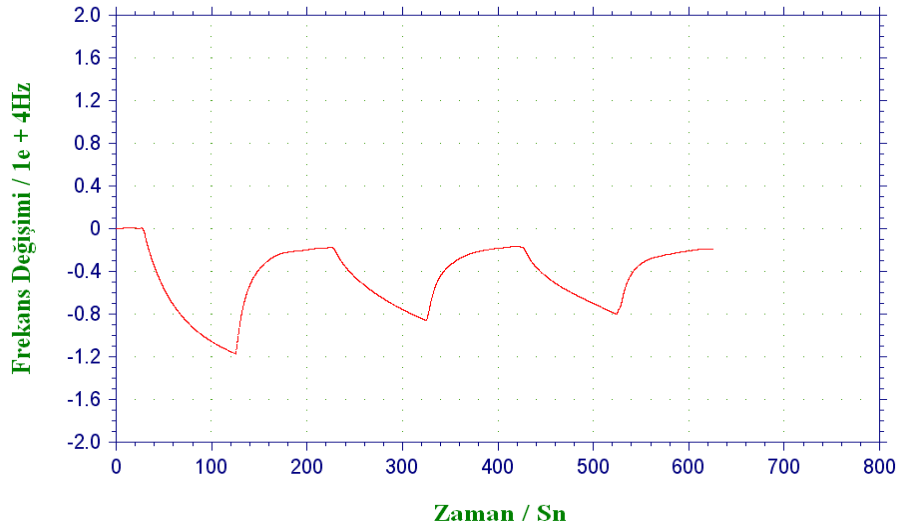
Şekil 4.62 KaliksCOOH-Pedot PSS (3/1) Metanol testi



Şekil 4.63 KaliksCOOH-Pedot PSS (3/1) Aseton

KaliksCOOH-pedot PSS (1/3) karışımı deneyleri;

Yapılan KaliksCOOH-pedot PSS(1/3) molekülleri testlerinde; KaliksCOOH-pedot PSS karışımı moleküllerinin en iyi frekans cevapları metanol moleküllerine(şekil 4.67), en kötü frekans cevapları ise toluen moleküllerine karşı olmuştur(şekil 4.65).



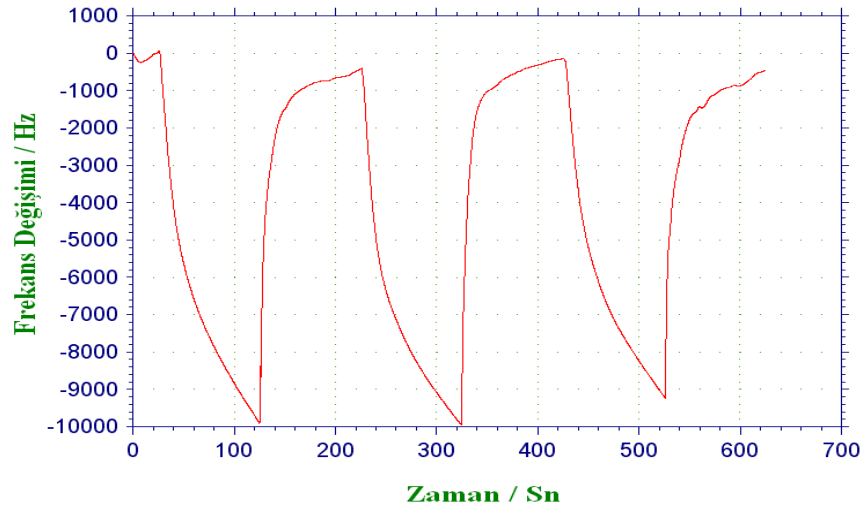
Şekil 4.64 KaliksCOOH-Pedot PSS (1/3) Nem testi



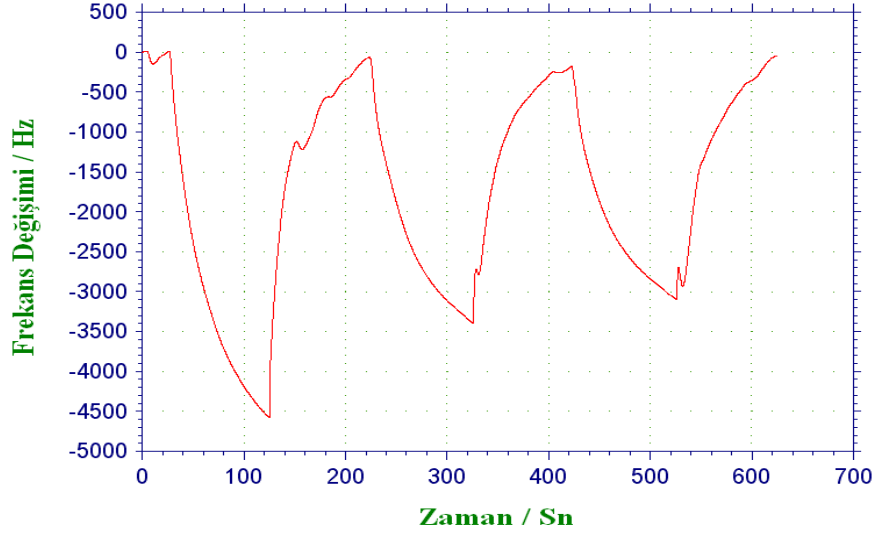
Şekil 4.65 KaliksCOOH-Pedot PSS (1/3) Toluene testi



Şekil 4.66 KaliksCOOH-Pedot PSS (1/3) DMF testi



Şekil 4.67 KaliksCOOH-Pedot PSS (1/3) Metanol testi



Şekil 4.68 KaliksCOOH-Pedot PSS (1/3) Aseton testi

Genel olarak yapılan KaliksCOOH-Pedot PSS testlerinde;

Karışım oranının 1/3 olduğu çözelti ile yapılan testler diğerlerine göre en iyi frekans cevaplarını, oranın 3/1 olduğu çözelti ile yapılan testler ise diğerlerine göre en kötü frekans cevaplarını vermiştir.

Ayrıca yapılan KaliksCOOH-Pedot PSS testlerinde en iyi frekans cevapları su ve metanol moleküllerine, en kötü frekans cevaplarını da toluen moleküllerine vermişleridir.

KaliksCOOH-Pedot PSS moleküllerinin Su, DMF, Toluene, Metanol ve Aseton moleküllerine karşı, karışım oranlarına göre gösterdiği frekans cevapları çizelgesi;

Çizelge 4.3 KaliksCOOH-PedotPSS karışımı moleküllerinin su ve organik çözücü buharlarına karşı gösterdikleri frekans değişimleri

KaliksCOOH-PedotPSS moleküllerinin su ve çözücü buharlarına karşı verdiği ortalama frekans değişimi (Hz) değerleri					
	Su	Toluen	DMF	Metanol	Aseton
KaliksCOOH-Pedot PSS (1/1)	2991.7	1100	1283.3	5916.7	625
KaliksCOOH-Pedot PSS (3/1)	1450	616.7	1191.7	1416.7	858.3
KaliksCOOH-Pedot PSS (1/3)	8166.7	625	1208.3	9416.7	3600

5 SONUÇ VE ÖNERİLER:

Kaliks[4]aren filmleri damlatma (drop casting) ve döndürerek kaplama (spin coater) yöntemleriyle sırasıyla 300 nm ve 40 kalınlığında filmler elde edilmiştir.

Deneylerde kullanılan farklı kaliksaren yapılarında denenmiş, hepsinde damlatma (drop casting) yöntemi kullanılmış ve 300 nm kalınlığında filmler elde edilmiştir.

5.1 Damlatma (drop casting) yöntemi kullanılan deneyleri sonuçları

%80 civarındaki bağıl nem ve 23 °C QCM elektrot sıcaklığı altındaki adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetiği Langmuir izoterm modeli kullanılarak açıklanmıştır. Ortalama adsorpsiyon hız değeri, desorpsiyon hızı ve denge sabiti sırasıyla $31.13M^{-1}s^{-1}$, $0.59s^{-1}$ ve $52461.7M^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Üç döngüye ait adsorpsiyon ve desorpsiyon için ortalama gibbs serbest enerjisi sırasıyla -27.20 ve -10.51 kJ/mol olarak elde edilmiştir.

Buda karboksilatlı ve sülfonatlı kaliksaren filmlerinin su buharı moleküllerine karşı adsorpsiyon baskın bir proses teşkil ettiğini göstermektedir.

5.2 Döndürerek kaplama (spin coater) yöntemi kullanılan deneyleri sonuçları

%11 ve %84 arasındaki sürekli bağıl nem altındaki adsorbsiyon kinetikleri 22 °C'lik sürekli QCM sıcaklığında Langmuir adsorpsiyon modeli kullanarak açıklandı. Adsorbsiyon hızının, desorpsiyon hızının ve denge sabitinin ortalama değerleri sırasıyla, $9.28\pm 0.4M^{-1}s^{-1}$ ve $0.04\pm 0.0024s^{-1}$ ve $\pm 211.83\pm 5$ olarak elde edilmiştir.

Üç döngüye ait adsorpsiyon için ortalama Gibbs serbest enerjisi -13.11 ± 0.6 kJ/mol olarak elde edilmiştir, bu da kaliksaren filmlerinin havadaki nem moleküllerine karşı iyi bir kinetik reaksiyon göstermiştir.

5.3 DeneYlerde kullanılan farklı kaliksaren yapılarının sonuçları

5.3.1 Mt molekülleri için sonuçlar ve yorum

Hiçbir fonksiyonel grup bağı olmayan monomerik Mt-2 Kaliksaren molekülleri ile diğer monomerik yapıda olan Mt-5 ve Mt-7 kaliksaren molekülleri kıyaslandığında;

Mt-2 kaliksaren molekülünün üst ve alt ucunda hiçbir fonksiyonel grup bağı olamadığı için su ve organik çözücü buharlarına karşı en kötü frekans cevaplarını vermiştir. Diğer yandan hidroksil gurubu bağı Mt-7 kaliksaren moleküllerinin metoksit bağı olan Mt-5 kaliksaren moleküllerine nazaran daha iyi frekans cevapları verdiğini görmekteyiz. Bu veriye dayanarak hidroksil gurubunun metoksit gurubuna nazaran su ve kullanılan organik çözücü buharlarına karşı daha iyi etkileşime girdiğini söyleyebiliriz.

Üst ucu sabit ve aynı olan Mt-17-18-19-20 kaliksaren moleküllerinin alt ucunda bağı olan guruplara göre kıyaslandığında ise,

Sülfonat gurubu bağı olan Mt-18 kaliksaren moleküllerinin verdiği cevaplar iyi olmasına rağmen en iyi frekans cevaplarını alt ucunda N gurubunun bağı olan Mt-17 kaliksaren molekülleri vermiştir. Buda N moleküllerinin sülfonat moleküllerinden daha iyi etkileşime girdiğini göstermektedir. Alt ucunda CN ve N bağı olan sırasıyla 19 ve 17 moleküller metanole karşı en iyi cevabı vermişleridir. Bunun da N' den kaynaklandığı daha olasıdır. Çünkü alt ucunda sadece azot bağı olan Mt-17 molekülü daha iyi frekans cevapları vermiştir.

Mt-20 nolu kaliksaren molekülünün alt ucunda bağı olan SPr gurubu hem Mt-2 hem de diğer reçine bağı olan Mt-17-18-19 ile kıyaslandığında verdiği cevapların iyi olmadığı ve hiçbir grup bağı olamayan Mt-2 molekülleri ile neredeyse aynı cevapları verdiğini gözlemlenmiştir.

Genel olarak Mt moleküllerini kıyasladığımızda;

Alt ucunda N gurubunun bağlı olan kaliksaren moleküllerinin su ve kullanılan organik çözücü buharlarına karşı daha iyi frekans cevapları verdiğini ve daha iyi etkileşime girdiğini söyleyebiliriz.

5.3.2 KaliksCOOH-Pedot-PSS molekülleri için sonuçlar ve yorum

Deney sonuçlarına baktığımızda, Pedot-PSS moleküllerinin oranının fazla olduğu (1/3) çözelti ile yapılan testler diğerlerine göre en iyi frekans cevaplarını, Pedot-PSS moleküllerinin oranının düşük (3/1) olduğu çözelti ile yapılan testler ise diğerlerine göre en kötü frekans cevaplarını vermiştir. Diğer yandan karışım oranının 1/3 ve 3/1 olduğu moleküller benzer sonuçlar göstermiştir.

Ayrıca yapılan KaliksCOOH - PedotPSS testlerinde, KaliksCOOH - PedotPSS molekülleri en iyi frekans cevaplarını su ve metanol moleküllerine, en kötü frekans cevaplarını da toluen moleküllerine vermişleridir. Genel itibarı ile Kaliksaren oranı arttıkça duyarlılık azalmıştır.

Ölçüm yaptığımız organik çözücüler ve su molekülleri içerisinde sadece toluen apolar yapıdadır. Diğer organik çözücüler ve su polar yapıdadır. Bu yüzden toluen diğerlerine göre tamamen farklı tepki göstermiştir. Ayrıca toluen kaliksarenlerle kompleks oluşturur. Buda farklı tepki göstermesinin sebebidir.

Çalışma sonucunda sülfonat ve karboksilat gurubu içeren kaliksaren türevlerinin su molekülleri ile etkileşimlerinden iyi sonuçlar elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlar birçok sektörde nem algılayıcı sensörlerin üretilmesinde kullanılabilir niteliktedir. Ayrıca çalışma sonucunda elde edilen bilgi birikimi ile birçok sektöre de fayda sağlanabilecektir. Örneğin bu yöntemle otomatik sulama sistemleri tasarlanabilecek, kimyasal malzemelerin bulunduğu ortamlara zehirli gaz algılayıcı sensör olarak kullanılabilir, beyaz eşya, elektronik, kaplama sektörü ve daha birçok sektörde kullanılabilir niteliktedir.

6. KAYNAKLAR:

Akkaya, E., Baytekin, T., Öztürk, G. 2001 Kaliks[4]aren tabanlı moleküler algılayıcıların sentez ve karakterizasyonu, Tübitak-Temel bilimler araştırma gurubu, Ankara.

Aleksyuk, O., Cohen, S., Biali, E. 1995 Selective hydroxyl replacement in Calixarenes: Amino-, Azo-, and Xanthenocalixarene derivatives. J.Am.Chem.Soc.,117 : 9645–9652

Arduini, A., Pochini, A. , Reverberi, S., Ungaro, R. 1984 *p*-t-Butyl-calix[4]arene tetracarboxylic acid. A water soluble calixarene in a cone structure R.J. Chem. Soc. Chem. Commun. 15 : 981–982.

Baekland, L.H. 1908. Method of making insolubler products of phenol and formaldehyde. U.S. Patent Number, 942,699.

Bayramoğlu, G., Arıca, Y., Çelik G., Şenel, A. 2006 Tübitak temel bilimler araştırma gurubu, Ankara.

Beyoğlu N. 2008. Kaliks[4]aren bileşiğinin ve türevlerinin sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Edirne.

Bottom, V. E. 1981. 35th Annual Frequency Control Symposium Paper n.3–12 A history of the Quartz Crystal Industry in the USA., Philadelphia, May.

Böhmer, V. 1995 Calixarenes, Macrocycles with (almost) unlimited possibilities. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34 : 713–745

Brake, M., Böhmer, V., Kramer, P., Vogt, W., Wortmann, R. 1993 O-Alkylated *p*-Nitrocalix[4]arenes, Synthesis, LB-Monolayers and NLO-Properties. Supramol.Chem., 2 : 65–70

Breslow, R. 1995 Binding and Catalysis with Flexible Locks and Flexible Keys. Supramolecular Chemistry 66: 41-47

Cameron, B.R., Loeb, S.J. 1997 Bis(amido)calix[4]arenes in the pinched cone conformation as tuneable hydrogen-bonding anion receptor Chem. Comn., 6 : 573–574

Cattrall, R.W. 1997. Chemical Sensors, Chapter 9. P.30, Oxford Chemistry Primers New York

Chag, SK., Known, S., Cho, 1987 Calixarene-Based Amide Ionophores for Group IIA Metal Cations I.Chem. Lett. 16: 947–948.

Cioslowski, J., Stefanov, B.B., Liu, G., Liashenko, A., Piskorz, P. 2004 Gaussian Inc., Wallingford CT.

Conner, M., Janout, V., Kudelka, I., Dedek, p., Zhu, j., Regen, S.L. 1993^a Perforated monolayers fabrication of Calix[6]arene-Based composite membranes that function as molecular-sieves. *Langmuir*, 9 : 2389–2397

Conner, M., Janout, V., Regen, S.L. 1993^b Molecular-Sieving by a perforated Langmuir-Blodged-film, *J. Am. Chem. Soc.*, 115 (5) : 1178

Cygan, M. T., Collins, G. E., Dunbar, T. D., Allara, D. L., Gibbs, C. G., Gutsche, C. D. 1999 Calixarene Monolayers as Quartz Crystal Microbalance Sensing Elements in Aqueous Solution *Anal. Chem.* 71 : 142–148.

Dedek, P., Webber, A.S., Janout, V., Hendel, R.A. 1994 Regen, S.L., Probing the pore structure of Calix[n]arene-based Langmuir-Blodged-Film By Gas permeation Selectivity. *Langmuir*, 10: 3943–3945

Dhavan, B., Chen, S.I., Gutsche, C.D. 1987 Calixarenes 19. studies of the formation of calixarenes via condensation of para-Alkylphenols and formaldehyde *Makromol. Chem.* 188 : 921–950.

Filenko, D., Gotszalk, T., Kazantseva, Z., Rabinovych, O., Koshets, I., Shirshov, Y., Kalchenko, V., Rangelow, I.W. 2005 Chemical gas sensors based on calixarene-coated discontinuous gold films *Sens. Actuators B* 264: 111–112

Filenko, D., Kazantseva, Z., Ivanova, K., Rabinovych, O., Kukla, A., Shirshov, Y., Kalchenko, V.I., Rangelow, I.W. 2004. Calixarene-coated nanoparticle gold films for chemical recognition system *Sensors. IEEE Sensors conference, Vienna, Aut.* 10-24.

Gibbs, C.G., Sujeeth, P.K., Rogers, J.S., Stanley, G.G., Krawiec, M., Watson, W.H., Gutsche, C.D. 1983 Calixarenes. *Acc. Chem. Res* 16 : 161–170.

Gutsche, C.D. 1989 in *Monograph in supramolecular Chemistry: Calixarenes*, The royal society of chemistry, Cambridge, London 1–26.

Gutsche, C.D., 1995 Synthesis and Conformations of the p-tert-Butylcalix[4]areneethiols. *J.Org.Chem.* 60 (26) : 8394–8402

Gutsche, C.D. 1998 *Calixarenes revisited*, The royal society of chemistry Cambridge.

Gutsche, C.D., Dhawan, B., Levine, J. A., No, K.H., Bauer, L. J. 1983 Calixarenes 9 :Conformational isomers of the ethers and esters of calix[4]arenes. *Tetrahedron*, 39 : 409–426.

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

Gutsche, C.D., Iqbal M., Stewart D. 1986 Syntheses procedures for p-tert-butylcalix[4]arene *The Journal of organic chemistry* 51 : 742–745.

Gutsche, C.D., Mukhukrishnan, R. 1978 Calixarenes 1. Analysis of the product mixtures produced by the Base-Catalyzed condensation of formaldehyde with p-substituted phenol. *J.Org.Chem.*, 43(25) : 4905–4906

Holler, F. James; Skoog, D.A., Crouch, S.R. 2007 Principles of Instrumental Analysis 6th Ed., Swain.

http://en.wikipedia.org/wiki/Quartz_crystal_microbalance

<http://tr.wikipedia.org/wiki/Piezoelektrik>

http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/0d/QCM_principle.gif

<http://www.inano.au.dk/fileadmin/inano/iNANO-systemresearch/krystaller.jpg>

<http://www.cbte.group.shef.ac.uk/research/pics/calix-4-arene.png>

Hultsch, K. 1950. *Chemie der phenolharze*, Springer-Verlag, Berlin

Kalchenko, V.I., Koshets, I., Matsas, E.P., Kopylov, O.N., Solovyov, A., Kazantseva, Z.I., Shirshov, Y.M. 2002 Calixarene-based QCM Sensors Array and Its Response to Volatile Organic Vapours *Materials Science* 20 (3) : 73-88.

Kindlund, A., Sundgren, H., Lundström I. 1984. Quartz crystal gas monitor with gas concentrating stage. *Sensor and Actuators* 6 (1) : 1–17

Koshets, I.A., Kazantseva, Z.I., Shirshov, Y.M., Cherenok, S.A., Kalchenko, V.I. 2005 Calixarene films as Sensitive coatings for QCM-based gas sensors. *Sens. Actuators B* 106: 177-181.

Lu, C., Czanderna, A.W. 1984 *Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances*. Elsevier, Amsterdam.

Markowicz, M. A., Bielski, R., Regen, S.L. 1988 Perforated monolayers-porous and cohesive monolayers from mercurated Calix[6]arenes. *J.Am.Chem.Soc.*, 110 : 7545–7546

Markowicz, M.A., Janout, V., Castner, D.G., Regen, S.L. 1989 Perforated monolayers design and Synthesis of porous and Cohesive monolayers from Mercurated Calix[n]arenes. *J.Am.Chem.Soc.* 111 (21) : 8192–8200

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

Mc Mahon, G., Wall, R., Nolan, K., Diamond, D. 2002 Characterisation of the ester-substituted 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

Memon, S., Yılmaz, M. 2000 Synthesis and complexation studies of 1,3- Dialkylated p-tert-Butylcalix[4]arene telomers React. Funct. Polym., 44 : 227–233

Mirmohseni, A. Rostamizadeh, K. 2006. Quartz Crystal Nanobalance in Conjunction with Principal Component Analysis for Identification of Volatile Organic Compounds. Sensors 6: 324–334.

Nabok, A.V., Aseel K., Hassan and Asim K. Ray, 2000 Condensation of organic vapours within nanoporous calixarene thin films. J. Mater. Chem. 10 : 189–194

Nazir, H., Arici, M., Sönmez, M. 2009. 5-[Hidroksi (2- Hidroksifenil) Metil]-2-Tiyoksodihidropirimidin-4,6(1H,5H)-Dion(HTPH2) Ligandının Co(1),Ni(2),Cu(3) ve Zn(2) Katyonları ile Kompleksleri ve Katı Hal Elektrik İletkenlikleri. S.151 II. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi, Elazığ, Mayıs 16-19.

Ohira, S.I, Wanigasekara, E., Rudkevich, D.M., Dasgupta, P.K. 2009 Sensing parts per million levels of gaseous NO₂ by a optical fiber transducer based on calix[4]arenes Talanta, 77 : 1814-1820

Ohseto, F., Murakami, H., Araki, K., Shinkai, S. 1992 Substitution of OH with NH₂ in Calix[4]arenes an approach to synthesis of aminocalixarenes. Tetrahedron Lett. 33 (9) : 1217–1220

O’Sullivan, C.K., Guilbault, G. G. 1999. Review Commercial Quartz Crystal Microbalances-theory and Application. Biosens and Bioelectronics 14: 663–670.

Özmen, A., Ebeoğlu, M.A., Tekce F., Taşaltın, C., Öztürk, Z.Z. Finding the Composition of Gas Mixtures by a Phthalocyanine Coated QCM Sensor Array and an Artificial Neural Network. Sensors and Actuators B 115 (1) : 450–454.

Öztürk, Z. Z. 2005 Yeni Bir Bilim Dalı : Koku Ölçümü, Gyte E-bülten Sayı 9.

Pastacı, H. 2003. Elektronik Devreler, Birsen Yayınları, İstanbul.

Piefort V. 2001. Finite Element Modelling of Piezoelectric Active Structures, Thesis Université Libre de Bruxelles, 1.

Rizzoli, C., Andreetti, G.D, Ungaro, R., Pochini, A.J. 1982 Molecular inclusion in functionalized macrocycles 4.the crystal and molecular structure of the cyclo {tetrakis[(5-t-butyl-2-acetoxy-1,3-phenylene)methylene]}-acetic acid (1:1) clathrate J. Of Mol. Struct, 82(1–2) : 82–133.

Roblin, E. 1994. Alien invasive weeds - an example of National Rivers Authority sponsored research, Ecology and management of invasive riverside plants. John Wiley & Sons Ltd Chichester UK. 8 : 189-193.

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: Chemical* 48 (1) : 415-424

Saraoğlu, H.M., Ebeoğlu, M.A., Özmen, A., Edin, B. 2005. Sevoflurane Anestezi Gazının Phthalocyanine - QCM Duyarga ile Algılanması. *Biyomut'05 Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul.*

Saraoğlu, H.M., Özmen, A., Ebeoğlu, M.A., Edin, B. 2006 Sevoflurane Anestezi Seviyesinin Elektronik Burun Kullanılarak Belirlenmesi. *Biyomut'06 Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, Mayıs 25–27.*

Saraoğlu, H.M., Ebeoğlu, M.A., Özmen, A., Çakmak, N., Tekbıyık, P. 2006 Hastalıkların Tanısı için Kuvartz Kristal Sensör Dizisi ile Nefes Analizi. *Harran Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, GAP V. Mühendislik Kongresi, Sanlıurfa, Nisan 26–28.*

Saraoğlu, H.M., Ebeoğlu, M.A., Özmen, A., Çakmak, N., Tekbıyık, P. 2006, Nefes Kokusundan Diyabet Tanısı için QCM Tabanlı Sistem Tasarımı. *Biyomut'06 Biyomedikal Mühendisliği Ulusal Toplantısı, Boğaziçi Üniversitesi, İstanbul, Mayıs 25–27.*

Tabakci, M., Tabakci, B., Yilmaz, M. 2005 Design and synthesis of new chiral calix[4]arenes as liquid phase extraction agents for α -amino acid methylesters and chiral α -amines *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 53 : 51-56.

Tekbıyık P. 2007, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek lisans tezi, Kütahya

Tekçe, F. 2005. Gaz Karışımlarını QCM Sensor Dizisi ve Yapay Sinir Ağı Kullanarak Bulma. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kütahya

Ting, Y., Verboom, W., Groenen, L.C., Van Loon, J.D., Reinhoudt, D.N. 1990 Selectively Dehydroxylated Calix[4]arenes and 1,3-Dithiocalix[4]arenes-Novel Classes of Calix[4]arenes *J.Chem. Soc.Chem.Comm.*, 20 : 1432–1433

Van Gelder, J.M., Aleksuik, O., Biali, E. 1996 Preparation and Conformation of Monohalotetrahydroxycalix[5]arenes. *J.Org.Chem.*, 61: 8419–8424

Van Gelder, J.M., Brenn, J., Thondorf, I., Biali, E. 1997 Partial OH-Me Replacement in the Calixarene scaffold: Preparation, Conformation and stereodynamics of Tetra-tert-butyl-25–27-dihydroxy-26,28-dimethylcalix[4]arene and its Dimethyl ether derivative. *J.Org.Chem.* 62 : 3511–3519

Wang, C., He, Xi-W., Chen, Lang-X. 2002 A piezoelectric quartz crystal sensor array self assembled calixarene bilayers for detection of volatile organic amine in gas. *Talanta* 57:1181–1188.

Winefordner, J. D. Chemical Analysis. Willey-Interscience Publication 125 : 179-214.

Yazıcı, E.Y., Alp, İ., Yılmaz A.O., Clep, O. 2004 Piezoelektrik Teknoloji ve Piezo-malzeme Olarak Turmalin, 5 Endüstriyel Hammaddeler Sempozyumu, İzmir, Mayıs 13-14.

Yılmaz, A., Memon, S., Yılmaz, M. 1999 Synthesis and binding properties of Calix[4]arene telomers J. Polym. Sci: part A: Polym. Chem., 37 : 4351-4355

Yılmaz, A., Yılmaz, M., Ersöz M., Akceylan, E., Tabakcı, B. 2008 Kaliksaren bazlı iyonoforlar kullanarak oksianyonların uzaklaştırılması. Tübitak-temel bilimler araştırma gurubu, Konya.

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. Sensors and Actuators B 42: 137-144

7. EKLER

EK-1 Şekil 4.4'da deneysel bilgileri verilen döngüler için, adsorpsiyon ve desorpsiyon döngülerini tanımlamak için eşitlik 3 ve 4'ü en küçük kareye uydurma yöntemi ve langmuir modeli kullanılarak elde edilen adsorpsiyon ve desorpsiyon kinetik parametreleri

Döngü	Δf_{\max} (Hz)	BN(%)	Buhar molar konsantrasyonu ($\times 10^{-4}$)	QCM sıcaklığı (°C)	K_a ($\times M^{-1}s^{-1}$)	K_d ($10^{-3}s^{-1}$)	K_{equ} ($\times 10^2 M^{-1}$)	Gibbs serbest enerjisi ΔG (Kj/M)
(1)Adsorpsiyon	157.27	81	9.25	23	26.70	0.31	852.602	-27.89
(1)Desorpsiyon	48.703	29	3.31	23	1.58	24.48	0.645	-10.24
(2)Adsorpsiyon	142.62	80	9.40	23.5	25.23	0.29	861.641	-27.97
(2)Desorpsiyon	37.103	29	3.31	23	0.93	27.69	0.338	-8.65
(3)Adsorpsiyon	151.44	79	9.12	23.2	41.47	1.17	353.121	-25.74
(3)Desorpsiyon	34.058	32	3.65	23	2.91	16.94	1.717	-12.64
Ortalama Adsorpsiyon	150.44	80	9.70	23.2	31.13	0.59	524.617	-27.2
Ortalama Desorpsiyon	39.95	30	6.62	23	1.81	23.04	0.784	-10.51

