

**T.C.**  
**BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**FİZİK ANABİLİM DALI**



**KALİKS[4]AREN İNCE FİLMLERİNİN KLORLU UÇUCU ORGANİK  
BİLEŞİKLER İLE ETKİLEŞMESİ VE DİFÜZYON  
KATSAYILARININ HESAPLANMASI**

**NİLÜFER SEDA ALAGÖZ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Jüri Üyeleri :** Prof. Dr. İNCİ ÇAPAN (Tez Danışmanı)  
Doç. Dr. SİBEL ŞEN  
Doç. Dr. GÜLAY İNLEK

**BALIKESİR, MAYIS- 2025**

## ETİK BEYAN

Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak tarafımda hazırlanan “**Kaliks[4]aren İnce Filmlerinin Klorlu Uçucu Organik Bileşikler ile Etkileşmesi ve Difüzyon Katsayılarının Hesaplanması**” başlıklı tezde;

- Tüm bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Kullanılan veriler ve sonuçlarda herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Tüm bilgi ve sonuçları bilimsel araştırma ve etik ilkelere uygun şekilde sunduğumu,
- Yararlandığım eserlere atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, beyan eder, aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ederim.

**Nilüfer Seda ALAGÖZ**

## ÖZET

**KALİKS[4]AREN İNCE FİMLERİNİN KLORLU UÇUCU ORGANİK  
BİLEŞİKLER İLE ETKİLEŞMESİ VE DİFÜZYON KATSAYILARININ  
HESAPLANMASI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
NİLÜFER SEDA ALAGÖZ  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. İNCİ ÇAPAN)**

**BALIKESİR, MAYIS – 2025**

Fosfonik asit grupları içeren, alt kenarı modifiye edilmiş lipofilik kaliks[4]aren türevlerinden oluşan bir grup molekül, dönel kaplama ince film üretim yöntemiyle alttaş üzerine kaplanmıştır. Üretilen bu ince filmler ile etkileşimleri derinlemesine incelenmek üzere klorlu uçucu organik buharlardan (Cl-VOC) kloroform, diklorometan ve karbontetraklorür seçilmiştir. Yüzey Plazmon Rezonans Tekniği (SPR) kullanılarak elde edilen filmlerin özellikleri incelenmiş, seçilen klorlu organik bileşikler ile kinetik etkileşimi gerçekleştirilmiştir. İnce filmlerin klorlu organik buharlar ile etkileşmesi, dipol momenti, kırılma indisi, buhar basıncı ve molar kütlesi gibi klorlu organik bileşiklerin fiziksel özellikleri bakımından ele alınmıştır. Diklorometan ve kloroform moleküllerinin karbon tetraklorür molekülüne kıyasla ince film etkileşiminde daha yüksek bir etkileşim gösterdiği belirlenmiştir. Tepki/geri dönüşüm süreleri, tekrarlanabilirlik, duyarlılık, tespit ve ölçüm sınırı (LOD ve LOQ) gibi sensör parametreleri kinetik etkileşim verileri üzerinden incelenmiştir.  $1.29 \times 10^{-3}$  tepki oranı/ppm'e kadar duyarlılık değeri hesaplanmıştır. LOD ve LOQ değerleri ise sırasıyla 2–3 ppm ve 7–13 ppm arasında elde edilmiştir. Tüm ölçümlerde tepki süreleri 1-2 saniye aralığında, geri dönüşüm süreleri ise 2-4 saniye aralığında bulunmuştur. Diğer yandan, kinetik veriler Fick'in difüzyon yasası modeline uyarlanarak difüzyon sabitlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır ve iki bölgeli bir difüzyon modeli benimsenmiştir. Bu modelde difüzyon sabitleri birinci bölge için  $0.21-12.09 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s, ikinci bölge için ise  $0.12-6.41 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/s aralığında bulunmuştur.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Dönel kaplama tekniği, fick yasası, kaliksarenler, klorlu uçucu organik bileşikler, yüzey plazmon rezonansı

## ABSTRACT

### INTERACTION OF CALIX[4]ARENE THIN FILMS WITH CHLORINATED VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS AND CALCULATION OF DIFFUSION COEFFICIENTS

MSC THESIS

NILÜFER SEDA ALAGÖZ

BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. İNCİ ÇAPAN)

BALIKESİR, MAY – 2025

A group of molecules composed of lipophilic calix[4]arene derivatives containing phosphonic acid groups and modified at the lower rim were coated onto a substrate using the spin coating thin film fabrication method. To investigate their interactions in detail, chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) such as chloroform, dichloromethane, and carbon tetrachloride were selected. The properties of the thin films and their kinetic interactions with the selected chlorinated organic compounds were examined using the Surface Plasmon Resonance (SPR) technique. The interactions of the thin films with chlorinated organic vapors were evaluated in terms of the physical properties of the compounds, such as dipole moment, refractive index, vapor pressure, and molar mass. It was determined that dichloromethane and chloroform exhibited higher interaction levels with the thin films compared to carbon tetrachloride. Sensor parameters such as response/recovery times, repeatability, sensitivity, and detection and quantification limits (LOD and LOQ) were examined based on the kinetic interaction data. A sensitivity value of up to  $1.29 \times 10^{-3}$  response rate/ppm was calculated. LOD and LOQ values were found to be in the range of 2–3 ppm and 7–13 ppm, respectively. In all measurements, response times were found to be in the range of 1–2 seconds, while recovery times ranged between 2–4 seconds. Additionally, the kinetic data were adapted to Fick's law of diffusion to calculate diffusion coefficients, adopting a two-region diffusion model. In this model, diffusion coefficients were found to be in the range of  $0.21\text{--}12.09 \times 10^{-15}$  cm<sup>2</sup>/s for the first region and  $0.12\text{--}6.41 \times 10^{-17}$  cm<sup>2</sup>/s for the second region.

**KEYWORDS:** Calixarenes, chlorinated vocs, fick's law, spin coating technique, surface plasmon resonance

# İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ .....	iv
TABLO LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ .....	vii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. MALZEME VE TEKNİKLER .....</b>	<b>5</b>
2.1 Kaliksaren Moleküllerin Özellikleri .....	5
2.2 Dönel Kaplama Yöntemi .....	8
2.3 Mor Ötesi (UV)- Görünür Bölge Spektroskopisi .....	9
2.4 Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) Tekniği .....	11
2.5 Sensör Parametreleri.....	17
2.6 Fick Yasası ve Difüzyon Modeli .....	18
<b>3. DENEYSEL KISIM .....</b>	<b>20</b>
3.1 UV-Görünür Bölge Sonuçları.....	20
3.2 SPR Eğrileri.....	21
3.3 SPR Eğrilerinin Klorlu VOC Buharlarına Tepkisi .....	28
3.4 Kaliksaren İnce Filmlerin Kinetik Tepkileri ve Sensör Parametreleri .....	33
3.5 Klorlu VOC Moleküllerin Kaliksaren İnce Filmlere Difüzyon Süreci .....	41
<b>4. SONUÇ VE YORUMLAR.....</b>	<b>47</b>
<b>5. KAYNAKLAR.....</b>	<b>48</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>55</b>

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

- Şekil 2.1:** Lipofilik kaliks[4]aren türevlerinin fosforik asit türevinin sentezi ve CT2PA, C2PA ve CT4PA moleküllerinin kimyasal yapısı. i: Fenol,  $AlCl_3$ , tolüen ii: Trietilamin (TEA), dietil klorofosfat, kloroform, reflü iii: Bromotrimetilsilan, kloroform ve metanol ..... 7
- Şekil 2.2:** Dönel kaplama tekniğinin sembolik şekli..... 8
- Şekil 2.3:** Dönel kaplama sistemi..... 9
- Şekil 2.4:** Madde ile ışık arasındaki etkileşim ..... 10
- Şekil 2.5:** Yüzey Plazmon Rezonans Spektroskopisi gaz hücresi (Kretchmann düzenlenimi) ..... 12
- Şekil 2.6:** Altın ve altın üzerine üretilen ince filmin SPR eğrileri ..... 13
- Şekil 2.7:** Gaz ile etkileşme öncesinde, sırasında ve sonrasında ince film SPR eğrileri ... 15
- Şekil 2.8:** Kinetik grafiğinin oluşum aşamaları..... 15
- Şekil 2.9:** SPR ölçüm sistemi ..... 16
- Şekil 3.1:** İnce filmlerin UV-Görünür Bölge spektrumu ..... 20
- Şekil 3.2:** 2 mg ml<sup>-1</sup> çözelti konsantrasyonuna sahip kaliksaren ince filmlerinin SPR eğrileri ..... 21
- Şekil 3.3:** Artan çözeltisi konsantrasyonları için SPR eğrileri (a) CT2PA, (b) C2PA (c) CT4PA ince filmlerinin SPR eğrileri..... 23
- Şekil 3.4:** WINSPALL yazılımı ile 1mg ml<sup>-1</sup>, 2 mg ml<sup>-1</sup>, 3 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyona sahip çözelti ile üretilen CT2PA kaliksaren ince filminin teorik değerlerinin (kırmızı çizgi), deneysel SPR eğrisi verilerine (siyah noktalı çizgi) uydurulması a) 1mg ml<sup>-1</sup> b) 2 mg ml<sup>-1</sup> c) 3 mg ml<sup>-1</sup> ..... 25
- Şekil 3.5:** WINSPALL yazılımı ile 1mg ml<sup>-1</sup>, 2 mg ml<sup>-1</sup>, 3 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyona sahip çözelti ile üretilen C2PA kaliksaren ince filminin teorik değerlerinin (kırmızı çizgi), deneysel SPR eğrisi verilerine (siyah noktalı çizgi) uydurulması a) 1mg ml<sup>-1</sup> b) 2 mg ml<sup>-1</sup> c) 3 mg ml<sup>-1</sup> ..... 26
- Şekil 3.6:** WINSPALL yazılımı ile 1mg ml<sup>-1</sup>, 2 mg ml<sup>-1</sup>, 3 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyona sahip çözelti ile üretilen CT4PA kaliksaren ince filminin teorik değerlerinin (kırmızı çizgi), deneysel SPR eğrisi verilerine (siyah noktalı çizgi) uydurulması a) 1mg ml<sup>-1</sup> b) 2 mg ml<sup>-1</sup> c) 3 mg ml<sup>-1</sup> ..... 27
- Şekil 3.7:** Farklı çözelti konsantrasyonlarında üretilen ince filmlerin VOC buharı ile etkileşimi ve geri dönüşümü süreci için SPR eğrileri. 2 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyona sahip olan çözelti ile üretilen (a) CT2PA (b) C2PA ve (c) CT4PA ince filmlerinin SPR eğrileri..... 29
- Şekil 3.8:** Klorlu buharların artan konsantrasyonları ile etkileşen 2 mg ml<sup>-1</sup> çözelti konsantrasyonu ile üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmlerinin a) Diklorometan b) Kloroform c) Karbon tetraklorür buharına karşı tepkisinin kinetik grafikleri. Şekil 3.8'deki ekler, C2PA ince filminin incelenen VOC buharına karşı ard arda etkileşimine ait kinetik grafiklerdir..... 35
- Şekil 3.9:** Artan doymuş konsantrasyonlarda diklorometan buharı ile etkileşen, farklı çözelti konsantrasyonlarıyla üretilen a) CT2PA, b) C2PA, c) CT4PA kaliksaren ince filmlerinin kinetik grafikleri. .... 36
- Şekil 3.10:** Uzun süre doymuş diklorometan buharı ile etkileşen CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmlerinin kinetik grafikleri..... 37
- Şekil 3.11:** Klorlu buharlar (a) Diklorometan (b) Kloroform (c) Karbon tetraklorür etkileşimi sonucu kalibrasyon eğrileri..... 39

## ŞEKİL LİSTESİ (devam)

- Şekil 3.12:** Farklı çözelti konsantrasyonları kullanılarak üretilen a) 1 mg ml<sup>-1</sup> b) 3mg ml<sup>-1</sup> CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmlerinin diklorometan buharı etkileşimi için kalibrasyon eğrileri. .... 40
- Şekil 3.13:** Doymuş kloroform buharına maruz bırakılan CT4PA ince filminin a) Zamana bağlı normalize yansıyan ışık şiddetindeki değişimi b) Zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranının değişimine ait kinetik verileri..... 42
- Şekil 3.14:** Kloroform, diklorometan ve karbon tetraklorürün etkileşen 2mg ml<sup>-1</sup> çözelti konsantrasyonu üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA kaliksaren ince filmlerin a) Birinci etkileşim bölgesindeki b) İkinci etkileşim bölgesindeki difüzyon katsayıları..... 43
- Şekil 3.15:** Farklı konsantrasyonlarda üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmlerinin diklorometan buharı ile etkileşiminin a) Birinci etkileşim bölgesi b) İkinci etkileşim bölgesi için difüzyon katsayıları. .... 45

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 3.1:</b> Farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerle, dönel kaplama tekniği üretilen ince filmlerinin kalınlıkları, soğurma katsayıları ve SPR açısı minimum kayması ( $\Delta\theta$ ) değerleri.....	22
<b>Tablo 3.2:</b> Doymuş klorlu VOC ile etkileşimin bir sonucu olarak $\theta_{spr}$ kayması .....	30
<b>Tablo 3.3:</b> Gaz etkileşme özellikleri incelenen klorlu VOC buharlarının bazı fiziksel özellikleri.....	32
<b>Tablo 3.4:</b> Kaliksaren ince film gaz sensörlerinin duyarlılığı, LOD ve LOQ değerleri ....	41
<b>Tablo 3.5:</b> Kloroform, diklorometan ve karbon tetraklorürün etkileşen $2\text{mg ml}^{-1}$ çözelti konsantrasyonu üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA kaliksaren ince filmlerin $2\text{mg ml}^{-1}$ ait difüzyon katsayıları.....	44
<b>Tablo 3.6:</b> $1\text{mg ml}^{-1}$ ve $3\text{mg ml}^{-1}$ çözelti konsantrasyonuyla üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmlerin diklorometan buharı ile etkileşiminin difüzyon katsayıları. ....	46

## ÖNSÖZ

Tez çalışmam süresince bilgi, deneyim ve desteğiyle her zaman yol gösteren, akademik gelişimime katkıda bulunan, zor dönemlerde dahi sabır ve anlayışını esirgemeyen değerli danışmanım Sayın Prof. Dr. İnci ÇAPAN'a en derin teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, danışman hocamla yollarımızın kesişmesine vesile olan Sayın Prof. Dr. Rifat Çapan'a teşekkür ederim.

Hayatım boyunca koşulsuz sevgi, sabır ve destekleriyle her zaman yanımda olan sevgili annem Fatma ÖZ ve babam Cevat ÖZ'e verdikleri emek ve inanç için minnettarım. Bu tez, onların bana kazandırdığı değerlerin bir yansımasıdır. Varlıklarıyla bana güç verdikleri için kendilerine en derin teşekkürlerimi sunuyorum.

Tez sürecinde yanımda olan, anlayışları ve sevgileriyle bana güç veren sevgili eşim Hakan ALAGÖZ'e ve canım kızlarım Gülce ALAGÖZ ile Nehir ALAGÖZ'e gönülden teşekkür ederim. Varlığınız, bu süreci benim için daha anlamlı ve değerli kıldı.

**Balıkesir, 2025**

**Nilüfer Seda Alagöz**

## 1. GİRİŞ

Sanayi ve endüstriyel faaliyetlerin, ısınma kapasitesinin ve trafiğin her geçen gün artması ile birlikte ortaya çıkan atık miktarı yerküreyi tehdit eden boyutlara ulaşmıştır. Ortaya çıkan atıklar katı, sıvı ve gaz şeklinde hem anakara hem su kaynakları ve okyanusları hem de soluduğumuz çok değerli hava da dahil olmak üzere tüm atmosferi kirletmektedir. Kâğıt, cam, plastik gibi evsel atıklar ile endüstriyel faaliyetlerin sonucunda oluşan katı atıklarla birlikte kullanılmış yağlar, kimyasal sıvılar gibi yer altı su kaynaklarına karışan sıvı atık kirleticiler doğanın dengesini bozmaktadır. Ayrıca fabrika bacalarından çıkan gazlar, sprey ve egzoz dumanı gibi gaz atıklarının da atmosfere karışmasıyla hava kalitesi bozulmakta, bu durum her geçen gün canlı yaşamı için geri dönüşümü olmayan bir hal almaktadır. İnsan sağlığını tehdit eden zararlı gazların havada bulunma oranı ne kadar yüksekse canlıların sağlığında oluşturacağı hasar o kadar fazla olmaktadır. 2020 verilerine göre Dünya Sağlık Örgütü limit değerleri olan  $20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  sınır değerini aşmayan Şırnak ve Hakkâri olmak üzere sadece iki ilimiz bulunmaktadır. Hava kirliliği nedeniyle yapılan sağlık harcamalarının minimum 25,845 milyon TL, maksimum 52,492 milyon TL bandında seyrettiği görülmüştür bu durum ülke ekonomisine büyük bir külfet oluşturmaktadır [1].

İç ortam hava kirleticilerinin en önemlilerinden olan, endüstride yaygın kullanım alanına sahip organik kirleticiler karbon bazlı kimyasallardır. Karbon bazlı kirleticilerin bir türü olan klorlu uçucu organik bileşikler suda çok az çözünmekte, hızlı reaksiyona girmekte ve kaynama noktalarının düşük olması nedeniyle iç ortam havasında buhar halinde bulunmaktadırlar. 1912 yılında ilk olarak Almanya'da tekstil atölyelerinde, çamaşırhaneler ve yağlı parçaların temizliğinde kullanılmıştır [2]. Geniş kullanım alanına sahip etkin bir çözücü malzeme olarak kullanılmaktadır, insanların kapalı ortamlardaki klorlu uçucu organik bileşiklere maruz kalması ciddi sağlık sorunlarına yol açmaktadır. Bu kimyasalların bilinçsiz şekilde kullanımı ozon tabakasının incelmeye ve ileri düzeyde hava kirliliğine sebep olmaktadır [3]. Poliklormetanlar (PCM'ler), klorlu uçucu organik bileşikler (Cl-VOCs) sınıfına ait kimyasallardır. PCM'ler, çeşitli çalışmalar tarafından tehlikeli kimyasallar olarak rapor edilmiştir [4-6]. Karaciğer ve böbrek toksisitesini bozmakla kalmayıp, aynı zamanda merkezi sinir sistemi üzerinde depresyon, baş ağrısı ve baş dönmesi gibi akut etkilerle de sonuçlanabilen ciddi sağlık etkileri göstermektedirler.

PCM üyeleri olan diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) ve karbon tetraklorür ( $\text{CCl}_4$ ), oda sıcaklığında renksiz, sıvı uçucu organik bileşiklerdir, her birinin sınır değeri sırasıyla 50 ppm, 10 ppm ve 5 ppm olarak bildirilmiştir. Uluslararası Kanser Araştırma Ajansı'na (IARC) göre, bu maddeler insanlar için olası kanserojenler olarak Grup B'ye sınıflandırılmıştır [7]. Bu çalışmada hava kalitesini olumsuz yönde etkileyen klorlu uçucu organik bileşik yapıda üç gaz ile çalışılmıştır. Bu gazlar kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ), diklorometan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) ve karbon tetraklorür ( $\text{CCl}_4$ )'dür.

Çevre ve insan sağlığı açısından önemli olan klorlu uçucu organik bileşiklerin zararlı etkilerinden korunmanın ilk adımı, bu gazların bulunduğu ortamda tespit edilerek uzaklaştırılmasıdır. Canlı yaşamını tehdit eden zararlı gazların tespit edilmesi için kullanılan gaz sensörlerinin geliştirilmesinde nanoteknoloji uygulamalarından olan ince filmler kullanılmaktadır. Sensör maddesi uygun bir alttaş kullanılarak yüzeye kaplanmakta ve ince film haline getirilmektedir. İnce film tabakası hedef gazlar ile etkileştiğinde ince filmin elektriksel, optik veya kimyasal özelliklerinde değişiklik meydana gelmektedir bu değişiklikler sinyal algılayıcı elektronik devreden sesli veya ışıklı uyarı sistemine iletilmektedir.

İdeal bir gaz sensörü için ince film yapımında, kullanılacak kimyasal malzemenin karakteristik özellikleri ve kullanılan teknik önemlidir. Kullanılabilecek moleküller arasından kaliksarenler üç boyutlu yapıları ve farklı fonksiyonel gruplara sahip olabilmeleri nedeniyle kullanım amaçlarına göre tasarlanabilmektedir ve sentezlenebilmektedir. Bu nedenle, kaliksarenler ince film üretiminde öne çıkan organik bileşiklerdendir. PCM'lerin tespitinde kaliksaren moleküller, sepet şeklinde boşluklu yapıları sayesinde konuk moleküllerin kovalent olmayan etkileşimler yoluyla bağlanmasını sağlayarak gaz algılayıcı çalışmalar için, uygun bir seçenek olmaktadır. Konuk yapılarına uyarlanarak hem üst hem alt kenarların kolayca tasarlanması konuk moleküllerin, moleküler kapsüllenmesine izin vermektedir [8-9].

Kaliksaren molekülleri, Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) gaz algılama üzerine çalışan araştırmacılar tarafından uzun yıllar önce büyük ilgi görmüş olup, o zamandan bu yana bu alanda birçok çalışma yapılmıştır [10]. Alkol grupları [11] ve aromatik hidrokarbonlar (BTEX) [12-13] SPR cihazı kullanılarak incelenmiştir. Birçok VOC'nin tespiti üzerine yapılan çalışmalarda, Cl-VOC'ların tespitinde yüksek algılama performansı elde edilebileceği gösterilmiştir. Pikolin amid bazlı kaliks[4]arene LB ince filmleri üzerine

yapılan önceki bir çalışmada ise, kloroform buharına karşı yüksek algılama performansı elde edilmiştir. Aseton, benzen, metanol ve etil asetat gibi diğer analitler ise farklı algılama özellikleri sergilemiştir [14]. LB ince film üretim tekniği ile üretilen fosfonatlı kaliks[4]aren ince filmi, kloroform, diklorometan, karbontetraklorür, etanol, benzen ve toluene maruz bırakıldığında, tüm analiz molekülleri arasında klorlu yapıda olan (kloroform, diklorometan, karbontetraklorür) Cl-VOC'lara karşı seçici olduğu bulunmuştur [15].

Düşük konsantrasyonlarda çeşitli toksik gaz moleküllerini farklı boşluk yapılarında hapseden gaz algılama uygulamaları incelenmiştir [16]. İnce film üretimi için uygun kimyasal yapı, kendiliğinden montaj [17] LB ince film üretimi [18] ve spin kaplama [19] kullanılarak kaliksaren katmanları analiz edilmiştir. Kaliksaren malzemeler Langmuir-Blodgett (LB), Damla döküm (drop casting) veya dönel (spin) kaplama gibi ince film üretim teknikleriyle üretilmektedir. LB ince film üretim tekniği amfifilik moleküllerin hazırlanması, yüzey basıncının dikkatli bir şekilde kontrol edilmesi ve filmlerin alt tabakalara aktarılması dahil olmak üzere birden fazla adımı içermektedir ve uzun zaman almaktadır. Damla döküm yöntemi çok hızlı ince film üretimine olanak tanımakla birlikte, homojen olmayan film kalınlığı ve kurutma işlemi sırasında oluşan çatlaklardan meydana gelen yüzey kusurları nedeniyle bu çalışmada tercih edilmemiştir. Dönel kaplama tekniği kaliksaren malzemeler için her çeşit katı yüzey üzerine elde edilebilen, kullanım alanları yaygın film kaplanabilmesi, işlem süresinin kısa ve hızlı olması, film kalınlığının dönme hızı ile değiştirilebilmesi ve homojen filmler elde edilmesi nedeniyle bu çalışmada tercih edilmiştir. Yüzey Plazmon Rezonans Tekniği, ince bir metal tabaka üzerine kaplanmış ince bir film tarafından konuk moleküllerin tespiti için güçlü bir tekniktir. Metal filmin ve dielektrik ince tabakanın ara yüzünden yönlendirilen düzlemsel polarize ışık demeti, plazmonların rezonansının meydana geldiği özel bir geliş açısıyla tamamen içten yansıtılır. Rezonans açısının ince tabakanın kalınlığına ve/veya optik parametrelerine olan mükemmel duyarlılığı, gaz moleküllerinin tespit edilmesini sağlar [20].

Bu tez çalışmasında kaliksaren ince filmlerinin klorlu uçucu organik buharlar ile etkileşmesi ve etkileşim mekanizması olan difüzyon olayına dair katsayıların hesaplanması amaçlanmıştır. Tezin ikinci bölümü malzeme ve teknikler kısmında, kullanılan kaliks[4]aren molekülleri, bu moleküllerin altın yüzey üzerine kaplanabilmesi için kullanılan dönel kaplama ince film üretim tekniği ile ilgili bilgiler verilmiştir. Üretim süreci Mor Ötesi (UV)-

Görünür Bölge Spektrumları, Yüzey Plazmon Rezonans Tekniği ile kontrol edilmiş olup sensör parametreleri, Fick Yasası ve difüzyon modeli açıklanmıştır.

Üçüncü bölümde deneysel sonuçlar verilmiştir. Kaliks[4]aren maddelerinin çözeltilerinin hazırlanma aşaması ve ince film üretimine ait bilgiler verilmiştir. Dönel kaplama yöntemi ile imal edilen ince filmlerin UV-Görünür Bölge Spektroskopisi ve Yüzey Plazmon Rezonansı tekniği kullanılarak elde edilen karakterizasyonlarına ait sonuçlar değerlendirilmiştir. Kaliksaren ince filmlerinin klorlu uçucu organik buhar algılama özellikleri SPR cihazı kullanılarak incelenmiş ve sensör parametreleri; Hassasiyet (S), Tespit Sınırı (LOD), Ölçüm Sınırı (LOQ) hesaplanmıştır. Kinetik grafikler kullanılarak ince filmlerin gaz molekülleri ile etkileşimi incelenmiştir. Kinetik veri kullanılarak Fick'in difüzyon denklemi uygulanmış ve difüzyon katsayıları hesaplanmıştır. Kaliksaren tabakaları için bir algılama mekanizması önerilmiştir.

Sonuç kısmında elde edilen bulguların yorumları verilmiştir.

## 2. MALZEME VE TEKNİKLER

Kullanılan kimyasal malzemelerin özellikleri bu bölümde tanıtılmıştır. Üretilen ince filmlerin karakterizasyonları ve üretim parametreleri, bu ince filmler ile klorlu uçucu organik gazların etkileşimi sonucu elde edilen kinetik grafikler açıklanmıştır. Sensör parametreleri tanıtılmıştır. Fick Yasasının kinetik verilere modellenmesi ve difüzyon katsayılarının hesaplanması süreci açıklanmıştır.

### 2.1 Kaliksaren Moleküllerin Özellikleri

Kaliksarenler, fenol gruplarının birbirine bağlanması sonucunda oluşan büyük ve halka yapılı organik bileşiklerdir. Kaliksarenler, supramoleküler kimya çatısı altında içinde bir boşluk oluşturacak biçimde dizayn edilebilmektedir. Bundan dolayı şekli sepet, çanak ve vazoya benzetilmektedir. Gaz sensörü çalışmalarında bu moleküler boşluklara dedekte edilmek istenen gaz molekülleri rahatlıkla girmekte ve konak-misafir etkileşimi kurulacak bir alan oluşturmaktadır. Kimyasal malzeme ile oluşturulan ince filmin gaz buharını tanıması için, kovalent ve iyonik bağ gibi güçlü etkileşimlerle geri dönülmez bağlar yapmaması gerekmektedir. Kaliksarenler algılanacak gaz ile Van der Waals, hidrojen bağı ya da dipol dipol etkileşimi gibi zayıf etkileşimli bağ kurarak gaz buharının algılama ve geri dönüşümlü sensör üretimine olanak sağlamaktadır.

Halkalı yapıdaki kaliksarenlere eklenen fonksiyonel gruplar, fiziksel özelliklerini ve moleküler etkileşimlerini değiştirmektedir. Esnek yapıları geri dönüşümlü gaz algılayıcılar üretilmesine ve yüksek erime noktaları ise termal sistemlerde kullanılacak gaz sensörü tasarımına imkân sağlamaktadır [21-22]. Kaliksarenlerin halkalı yapısına eklenen fonksiyonel gruplar, bu bileşiklerin fiziksel özelliklerini ve moleküler etkileşimlerini etkileyerek duyarlılıklarını artırabilir. Fonksiyonel grupların elektriksel yükleri ve polariteleri, moleküllerin elektrik alana verdiği tepkileri değiştirebilir. Bu nedenle, kaliksarenlerin fonksiyonel gruplarla modifikasyonu, fiziksel özelliklerinin ve moleküler etkileşimlerinin kontrol edilmesine olanak tanır.

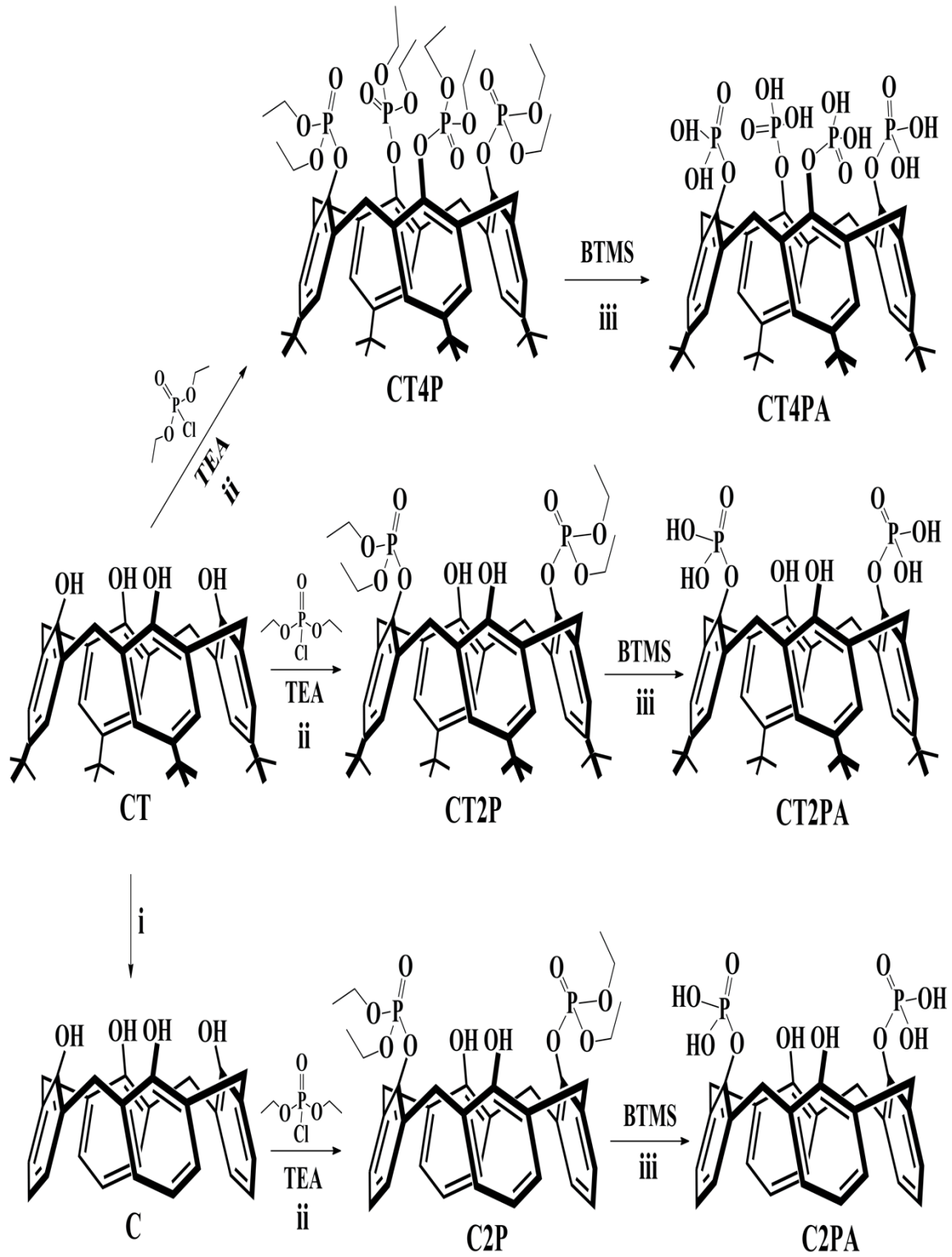
Tek basamakta, yüksek verimle ve kolay sentezlenebilen kaliksarenlerin farklı şekilde türevleri mevcuttur. Kaliksarenlerin isimlendirilme sistemi Kaliks[n]aren şeklindedir kaliks” yunanca taç, “aren” organik kimyada aromatik halka, köşeli parantez içerisindeki “n” ise fenolik birimlerin sayısını ifade etmektedir. Bu çalışmada kullanılan

Kaliks[4]aren'de fenolden gelen halka sayısı 4 olarak belirlenmiştir. Aromatik halka sayısı 3 olan kaliksarenler diğerlerine göre kısmen karasızdır halka sayısı 4'lü, 6'lı ve 8'li olan olan kaliksarenler kararlı yapıda olup boşluk çapları sırasıyla 3.0, 7.6, 11.7 Å'dur [23]. Bu kaliksarenler kararlı yapılarıyla literatürdeki çalışmalarla sıklıkla kullanılmakta olup boşluk hacimleriyle farklı farklı boyutlardaki gazlarla etkileşime olanak sağlamaktadır.

Kaliksaren ile üretilen ince filmler, kimyasal yapıları değiştirilerek farklı uygulamalara uyarlanabilir. Örneğin, fonksiyonel grupların tanıtılması, kaliksarenlerin analiz edilecek buharlar için bağlanma afinitesini artırabilir ve bu özellik onları gaz algılama çalışmalarında etkili hale getirir [24]. Kaliksaren bazlı filmlerin çapraz bağlama stratejileriyle, mekanik bütünlüğünü koruyan çevresel faktörlere karşı dirence sahip dayanıklı filmler geliştirilebilir [25]. Bu özellikler, kaliksaren filmlerini kullanan cihazların uzun ömürlü ve güvenilir olmasını sağladığı için önemlidir. Kaliksaren maddelerin sensör tasarımlarına dahil edilmesi yalnızca duyarlılığı iyileştirmekle kalmaz, aynı zamanda seçiciliği de artırır ve çoklu buhar uygulamalarında buharlar arasında ayırım yapılmasına olanak tanır [26].

Lipofilik kaliks[4]arenlerin fosforik asit türevlerinin (25,27-Bis(diethoxyfosfonoaksi)-5,11,17,23-tetra-ter-bütil-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (CT2PA), 25,27-Bis(diethoxyfosfonoaksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (C2PA) ve 25,26,27,28-Tetra(diethoxyfosfonoaksi)-5,11,17,23-tetra-ter-bütil-kaliks[4]aren (C2PA) kimyasal yapıları Şekil 2.1'de sunulmuştur. Lipofilik kaliks[4]aren türevlerinin fosforik asit türevleri (CT2PA, C2PA ve CT4PA), modifiye edilmemiş kaliks[4]arenlerden (C ve/veya CT) sentezlenmiştir. Öncelikle, modifiye edilmemiş kaliksarenler, trietilamin varlığında dietil klorofosfat ile reaksiyona sokularak ilgili fosfat ester türevlerine (CT2P, C2P ve/veya CT4P) dönüştürülmüştür. Elde edilen kaliksaren türevlerinin (CT2P, C2P ve/veya CT4P) fosfo-esteril grupları, bromotrimetilsilan ile kolayca hidroliz edilerek hedeflenen fosforik asit türevleri (CT2PA, C2PA ve CT4PA) elde edilmiştir. Yapısal karakterizasyon analizlerine ait tüm analitik veriler, daha önce yayımlanmış literatür sonuçları ile uyumludur [27].

Bu çalışmada kullanılan Lipofilik kaliks[4]aren türevlerinin fosforik asit türevinin elde edilme şeması ve kimyasal yapıları Şekil 2.1 ile verilmiştir. Maddelere CT2PA, C2PA ve CT4PA olarak adlandırılmıştır.



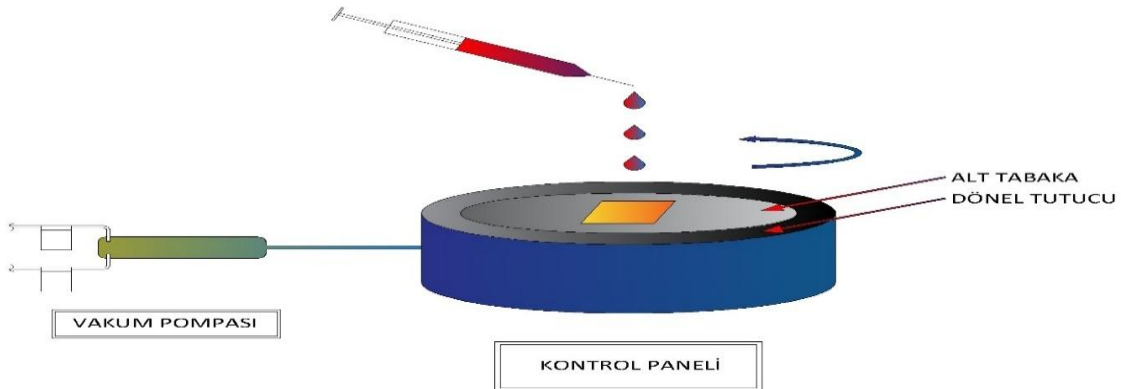
**Şekil 2.1:** Lipofilik kaliks[4]aren türevlerinin fosforik asit türevinin sentezi ve CT2PA, C2PA ve CT4PA moleküllerinin kimyasal yapısı. i: Fenol, AlCl<sub>3</sub>, tolüen ii: Trietilamin (TEA), dietil klorofosfat, kloroform, reflü iii: Bromotrimetilsilan, kloroform ve metanol.

Bileşik CT2PA, C2PA ve CT4PA 'ün sentez prosedürü Prof. Dr. Mustafa Özmen ve çalışma arkadaşları tarafından Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesinde gerçekleştirilmiştir.

## 2.2 Dönel Kaplama Yöntemi

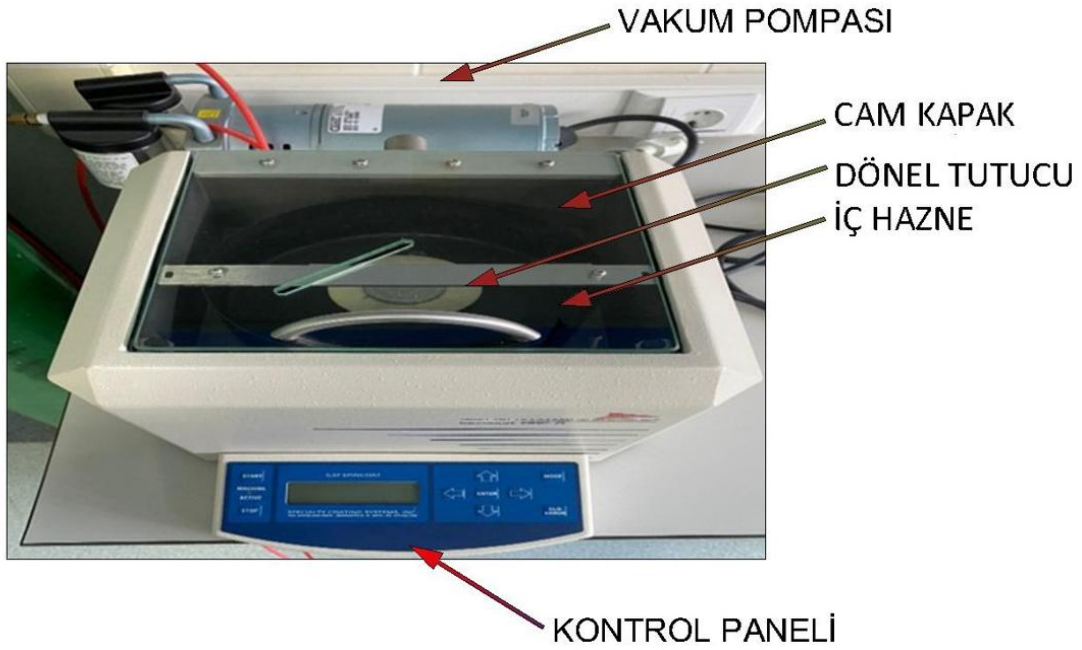
Dönel kaplama tekniği, belirli bir hızda dönen katı bir yüzey üzerine damlatılan sıvının merkezci kuvvetin etkisiyle katı yüzey üzerine yayılması ve çözeltinin içindeki çözücünün buharlaşarak uzaklaştırılması ile oluşan ince film üretim tekniğidir. Her çeşit katı yüzeye çeşitli kullanım alanlarına sahip ince film kaplanabilmesi, homojen filmler elde edilebilmesi, işlem süresinin kısa ve hızlı olması nedeniyle dönel kaplama tekniği avantaj sağlayan bir tekniktir.

Şekil 2.2 ile dönel kaplama için kullanılan düzeneğin şeması Şekil 2.3’de ise görüntüsü verilmiştir. Sistem ince film üretiminin tozdan ve diğer çevresel partiküllerden arındırılmış ortamda gerçekleşmesi için cam bir kapakla ortamdaki yalıtılmıştır. Bir motor yardımıyla belirli bir açısal hızla dönen platform üzerine ince film kaplanacak olan alttaş yerleştirilmektedir. Dönel kaplama yapılacak alttaşın yüksek devirde dönmenin etkisiyle savrulmasını önlemek için vakum pompası kullanılmaktadır. Şekilde görüldüğü gibi, hazırlanan çözelti ince film ile kaplanacak olan katı alttaş yüzeyinin merkezine mikrolitrelik şırınga ile damlatılmaktadır. Elektronik kontrol paneliyle motorun dönme parametreleri olan dönme hızı, dönme süresi ve istenilen dönme hızına ulaşması için gereken süre gibi değerler belirlenmektedir. Dönme sırasında oluşan merkezci kuvvetin etkisiyle çözelti merkezden kenarlara doğru yayılmakta ve sıvı çözeltinin tamamen buharlaştırılmasıyla ince film üretimi gerçekleşmektedir. Bu çalışmada manuel olarak kontrol edilen Special Coating Systems (SCS) G3P-8 model dönel kaplama cihazı kullanılmıştır.



Şekil 2.2: Dönel kaplama tekniğinin sembolik şekli.

Film kalınlığını etkileyen en önemli faktörlerden biri dönme hızıdır. Durgun halden harekete başlayan alttaş dakikada devir sayısı (rpm: round per minute) ile ifade edilen sabit dönme hızıyla dönmektedir. İşlemin ilk basamağında yüksek dönme hızı yüzeye uygulanan merkezci kuvveti artırarak daha ince film oluşumunu sağlamakla beraber, yüzeydeki buharlaşmayı artırarak kısa sürede film üretilmesine olanak sağlamaktadır. Bununla birlikte çözeltinin konsantrasyonuna, viskozitesine, yüzey gerilimine, kuruma hızına bağlı olarak film kalınlığı değişmektedir.



Şekil 2.3: Dönel kaplama sistemi.

### 2.3 Mor Ötesi (UV)- Görünür Bölge Spektroskopisi

UV-görünür bölge spektroskopisi elektromanyetik tayfın dalga boyu 190 nm ile 700 nm arasında olduğu elektromanyetik ışınları kapsamaktadır. Mor ötesi (UV) (190-400 nm), Görünür bölge (400-700 nm) dalga boylu olmak üzere iki kısma ayrılır. İnce filmlerin optik özelliklerini incelemek için kullanılan UV-Görünür bölge spektroskopisi bir malzmeden ışığın emilimini ve iletimini dalga boyuna bağlı olarak ölçen bir karakterizasyon tekniğidir. Maddenin molekül yapısı hangi dalga boyundaki ışığın soğrulacağını belirlemektedir.

Yapı analizlerinde kullanılan UV- görünür bölge spektrumları ince film üretiminde alttaş yüzeyine kimyasal malzeme transferinin gerçekleşip gerçekleşmediğini belirlemek için kullanılan yardımcı bir tekniktir. Soğurma spektroskopisi dalga boyu, istenilen soğurma bandı aralığında değilse maddenin olmadığı yüzeyin ince film ile kaplanmadığını gösterir

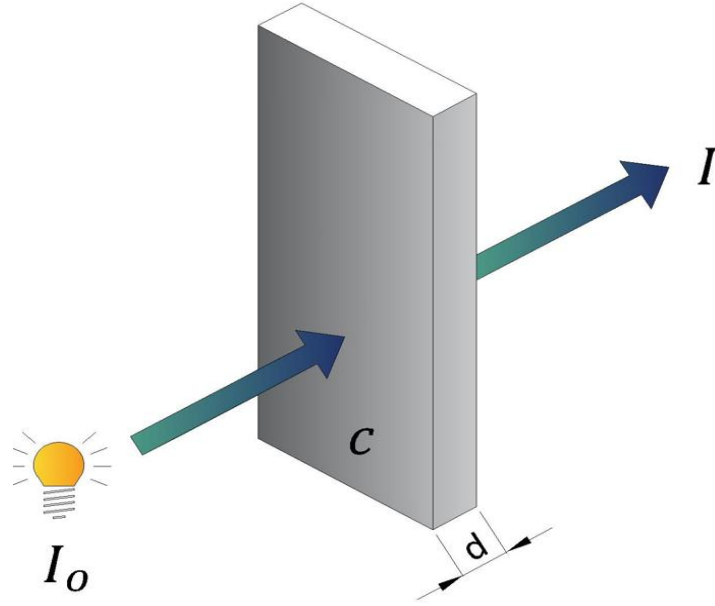
[28]. Bu yöntemle incelenecek olan malzeme ince film ise filmin kalınlığı arttıkça soğurma şiddeti de doğru orantılı olarak artmaktadır.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2.1)$$

$$A = \ln \frac{I_0}{I} \quad (2.2)$$

$$A = -\ln T \quad (2.3)$$

Şekil 2.4 ile ışık ile madde etkileşimi sonucu ışığın madde tarafından soğurulması görülmektedir. Burada gönderilen ışık şiddeti  $I_0$  ve ince film ile etkileşim gerçekleştikten sonraki ışık şiddeti  $I$  ile gösterilmektedir. Soğurma ( $A$ ) ve geçirgenlik ( $T$ ) değerleri Eşitlik 2.1 ve 2.2 ile belirlidir. Soğurma ve geçirgenlik arasındaki ilişki ise Eşitlik 2.3 ile belirlenmektedir.



**Şekil 2.4:** Madde ile ışık arasındaki etkileşim.

Beer-Lambert yasasına göre ışığın soğurulmasının nedeni ise ışığın içinden geçtiği malzemenin özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Madde üzerine gönderilen ışığın soğurma miktarı, kullanılan maddenin derişimine bağlı olmakla birlikte ışımının şiddetinden bağımsız olmaktadır. Beer-Lambert Yasasına göre Eşitlik 2.2, Eşitlik 2.4'deki biçime dönüşmektedir.

$$A = \ln \frac{I_0}{I} = \epsilon dc \quad (2.4)$$

Bu denklemde  $\epsilon$  molar soğurma katsayısı,  $d$  incelenen madde üzerine gönderilen ışığın aldığı toplam yolu,  $c$  ise maddenin molar derişimini göstermektedir. Spektroskopi alanında temel bir prensip olan Beer-Lambert yasası, ışığın absorbansı ile ışığın aldığı yol uzunluğu ile ilgili bilgi vermesi nedeniyle ince filmlerle yapılan çalışmalarda filmin kalınlığını tespit etmeye yarayan yardımcı bir yöntemdir.

#### 2.4 Yüzey Plazmon Rezonans (SPR) Tekniği

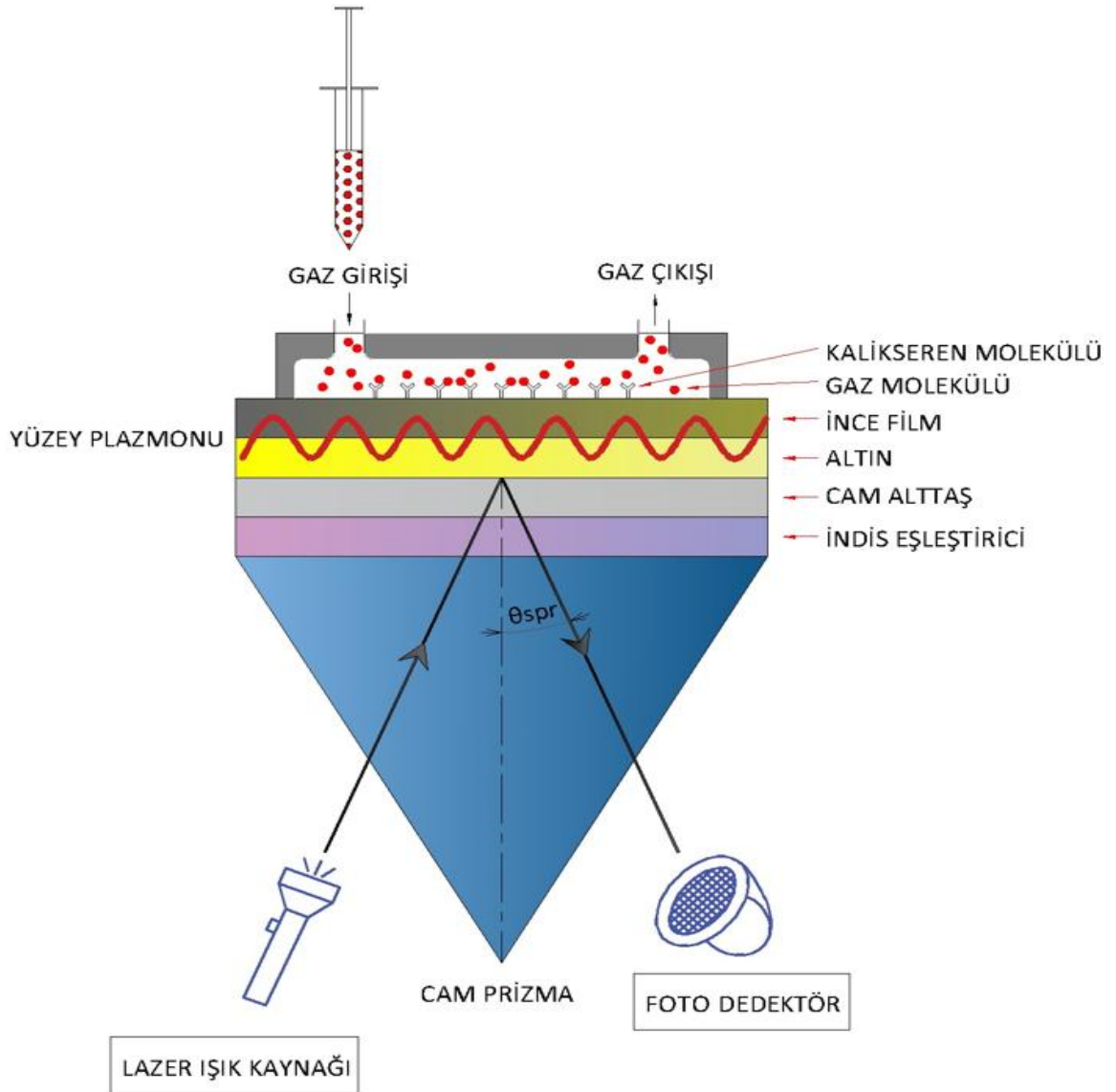
Optik bir teknik olan yüzey plazmon rezonansı iki farklı molekül arasındaki moleküler etkileşimlerin nasıl gerçekleştiğini, metal yüzeyinde bulunan serbest elektronların ışık ile etkileşiminden yola çıkarak ölçen bir sistemdir [29]. Yüzey plazmon rezonansı, elektromanyetik alan yük yoğunluğu dalgası olarak tanımlanmaktadır. Bu dalga dielektrik sabitlerinin işareti birbirine ters olan metal/dielektrik madde ara yüzeyinde meydana gelip bu arayüze paralel hareket etmektedir [30]. Metaller serbest elektron yoğunluğu yüksek malzemelerdir, tam iç yansıma durumunda olan metal yüzeyine gönderilen düzlemsel kutuplanmış ışığın serbest elektronlarla etkileşimiyle yüzey plazmonları oluşmaktadır. Gelen fotonların momentumunun plazmonların momentumu ile eşleşmesiyle rezonans sağlanır. Rezonans durumunda, yansıyan ışığın tamamen zayıfladığı özel açı yani rezonans açısı belirlenmektedir [31].

Yüzey plazmonlarının gözlemlenmesi için optik ağ etkileşimli, prizma etkileşimli (iç tam yansıma yöntemi) ve optik kılavuzlu olmak üzere üç farklı yöntem vardır. Prizma etkileşimli yöntem literatürde Otto ve Kretschmann'ın çalışmaları ile ilk kez açık bir şekilde tanımlanmıştır [32].

Bu yöntem gaz sensör çalışmalarda ince filmlerin karakterizasyonu ve gaz sensörü özelliklerinin belirlenmesi amacı ile kullanılmaktadır. Bu sensörlerin avantajları arasında yüksek hassasiyet, hızlı yanıt süresi ve etiketleme gerektirmeden analiz yapabilme yeteneği bulunmaktadır. Çeşitli biyomoleküllerin ve kimyasalların tespitinde sağladığı yüksek hassasiyet özellikle düşük konsantrasyonlardaki analitler ile yapılan çalışmalarda etkili olup bu özellikleri sayesinde gıda güvenliği, çevre izleme ve sağlık alanlarında geniş uygulama potansiyeline sahiptir. Örneğin, pestisit kalıntılarının tespiti için SPR sensörleri karmaşık ve

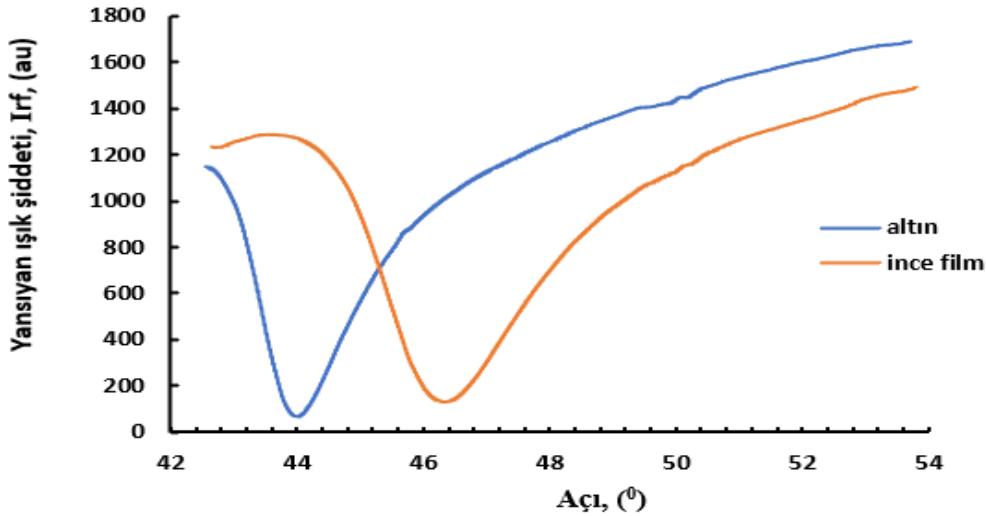
zaman alıcı geleneksel yöntemlere alternatif olarak hızlı ve etkili çözümler sunmak amacıyla kullanılmaktadır [33-34].

Hızlı yanıt süresi sayesinde etkileşimlerin gerçekleştiği yüzeydeki değişiklikler anlık olarak algılanabilmektedir ve gerçek zamanlı ölçüm yapmaya olanak sağlamaktadır. Etiketleme gerektirmeden analiz yapabilme yeteneği sayesinde zaman ve maliyet açısından önemli bir avantaj sağlamakta analiz sürecinin basitleştirilerek hata payını azaltmaktadır [35].



**Şekil 2.5:** Yüzey Plazmon Rezonans Spektroskopisi gaz hücresi (Kretschmann düzenlenimi).

Bu tez çalışmasında Kretchmann düzenlemesine sahip SPR cihazı kullanılmıştır. Çalışmalarımızda kullanılan SPR gaz hücresinin bir gösterimi Şekil 2.5’de verilmiştir. Belirli bir dalga boyuna sahip polarize ışık (He-Ne lazer) demeti altın, gümüş, bakır gibi metal madde üzerine kaplanmış katı yüzeyin üzerindeki ince filme gönderilir. Cam alttaş üzerindeki metal ile kaplı ince film ile prizma arasındaki optik teması sağlamak için indis eşleştirme sıvısı sürülür. Işığın prizmaya geliş açısı iç yansıma açısından büyükse ışık prizmadan tam iç yansıma yaparak yansımaktadır. Cam metal arayüzünde özel şartlar sağlandığında ışık fotonları ile taşınan enerji, metal yüzeyde mevcut olan yüzey plazmonlarına aktarılmakta ve gönderilen dalga metal atomları ile belirli bir frekans değerinde rezonansa girmektedir. Yüzey plazmon rezonansı adı verilen bu durumda maksimum enerji soğurulmaktadır. SPR açısı diğer bir adıyla rezonans açısı yansıyan ışığın şiddetinde maksimum azalmanın gerçekleştiği açıdır. Bu açı değeri dedektör tarafından algılanarak bilgisayar kontrollü ortama aktarılarak fotodedektöre kaydedilerek ölçülmektedir [36].



**Şekil 2.6:** Altın ve altın üzerine üretilen ince filmin SPR eğrileri.

Metal olarak altın kullanılan yüzeyin SPR eğrisi ile altın yüzeyin üzerine kaplanmış ince filmin SPR eğrisi Şekil 2.6 ile verilmiştir. Dönel kaplama yöntemi kullanılarak oluşturulan ince filmin rezonans açı değerinin altın yüzeye göre sağa doğru yani daha büyük açı değerlerine kaydığı görülmektedir. Bu çalışmada kullanılan altın yüzeyin SPR minimum açısı 44°'dir. Altın ile kaplı olan ince filmin açı değerinin daha büyük olması ince film üretiminin gerçekleştiğini göstermektedir.

SPR açısı ( $\theta_{\text{spr}}$ ), prizmanın ve metal filmin optik sabitlerine bağlıdır ve Eşitlik 2.5 ile ifade edilmektedir [37].  $\epsilon_M$  ve  $\epsilon_P$  sırasıyla metal film ve cam prizmalarının dielektrik sabitlerini temsil etmektedir.

$$\theta_{\text{SPR}} = \sin^{-1} \left( \frac{\epsilon_M}{\epsilon_P(\epsilon_M+1)} \right)^{1/2} \quad (2.5)$$

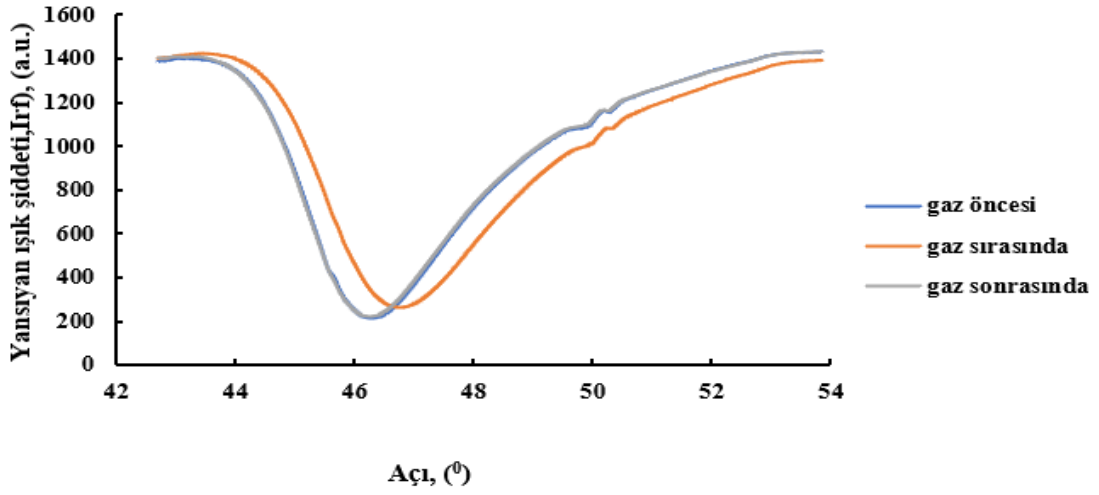
Metal yüzeyine ince bir tabaka kaplanması ve/veya gazın ince film üzerine maruz kalması sonucu rezonans açısındaki kayma, film kalınlığı  $d$  ve metal/ince film arasındaki dielektrik sabitinin değişimine bağlıdır. Bu değişim, Eşitlik 2.6 ile ifade edilmektedir [38].

$$\Delta\theta_{\text{SPR}} = \frac{(2\pi/\lambda)(|\epsilon_M|)^{3/2}d}{\sqrt{\epsilon_P} \cos \theta (|\epsilon_M|-1)^2\epsilon} (\epsilon - 1) \quad (2.6)$$

Eşitlik 2.6'daki parametreler;  $\theta$  ışığın gelme açısı,  $\lambda$  gelen ışığın dalga boyu,  $d$  ince filmin kalınlığı,  $|\epsilon_M|$ , altın yüzeyine kaplanmış metal filmin dielektrik sabitinin reel bileşenini temsil etmektedir. Şekil 2.7'deki  $\theta_{\text{spr}}$  kayması, altın yüzeyin  $\theta_{\text{spr}}$  değeri ile karşılaştırıldığında, rezonans açısındaki değişim ( $\Delta\theta$ ) kalınlık ve optik sabitlerdeki değişimle doğrudan ilişkilidir.

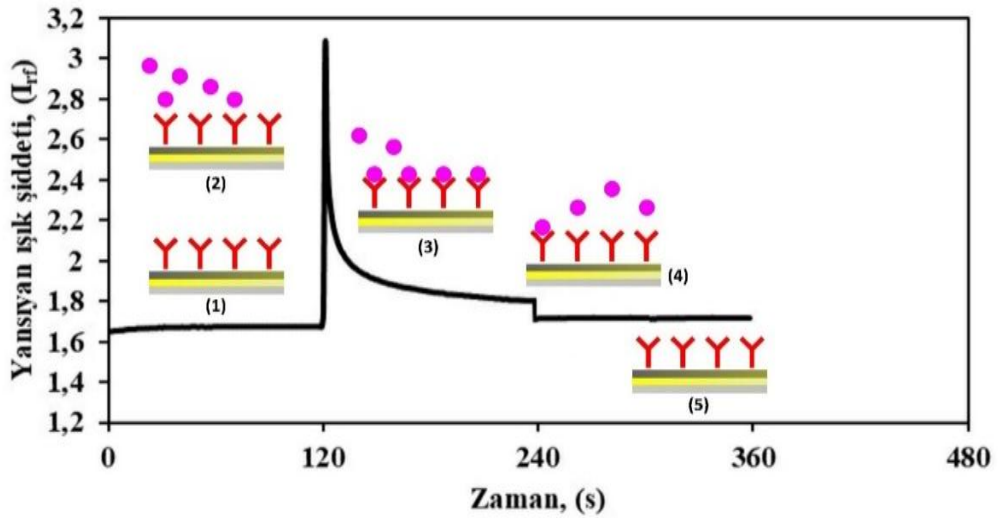
Wolfgang Knoll ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş olan WINSPALL yazılımı yardımıyla ince filmlerin kalınlıkları ve kırılma indisi gibi optik parametreleri belirlenerek difüzyon katsayısı hesaplanabilmektedir. WINSPALL, optik çok katmanlı sistemlerin yansıma özelliklerini hesaplamak için kullanılan bilgisayar tabanlı bir yazılımdır. Fresnel formalizmine dayalı olarak SPR eğrilerinin simülasyonunu yaparak modellemesini sağlamaktadır. Bu sayede, farklı dönüş hızlarında dönen spin kaplama ince filmlerinin kalınlıkları ve optik parametreleri belirlenebilmektedir [39]. Bu çalışmada WINSPALL programı dönel kaplama tekniği kullanılarak üretilen ince filmlerin deneysel SPR eğri datalarının modellenmesi ile ince film kalınlıklarının tahmin edilmesi için kullanılmıştır.

Yüzey plazmon rezonansı açısındaki değişimin ( $\Delta\theta$ ), ince filmin kırılma indisi, kalınlığı ve dielektrik sabiti gibi fiziksel özelliklerine Eşitlik 2.6'daki gibi bağlı olması ile SPR eğrileri ince filmlerin gaz algılama özelliklerinin incelenmesi için kullanılmaktadır.



**Şekil 2.7:** Gaz ile etkileşme öncesinde, sırasında ve sonrasında ince film SPR eğrileri.

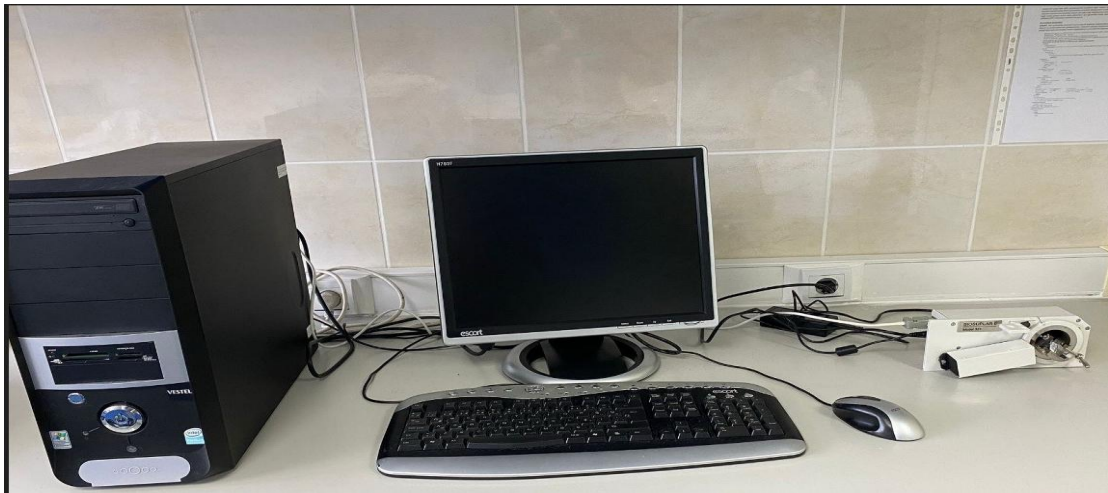
Sensör maddesi olarak kullanılan ince filmlerin organik gazla etkileşimi Kretchmann düzenlenimi modeliyle Şekil 2.5’de verilmiştir. İnce film kalınlığında, yüzeyinde veya kırılma indisinde oluşabilecek bir artış/azalış, rezonans açısında bir fark olarak gözlenir. Bu değişimin şematik gösterimi Şekil 2.7’de verilmiştir. İnce film yüzeyi ile gaz molekülleri etkileştikçe, sensör yüzeyinin kırılma indisi değişir ve bu sonuç rezonans tepkisinde değişime sebep olur. SPR algılayıcılarda hedef sinyaldeki artış miktarını veya rezonans açısındaki farkı tespit etmektir. Yüzey plazmon rezonans yöntemi kullanılarak yapılan kinetik çalışmalarda; gelme açısı sabit tutularak, zamana bağlı olarak ince filmin gaz ile etkileşmesi ve geri dönüşümü sırasında yansıyan ışık şiddetinin incelenmesi gerçekleştirilmektedir.



**Şekil 2.8:** Kinetik grafiğinin oluşum aşamaları.

SPR sistemi kullanılarak oluşturulan kinetik grafiğinin aşamaları Şekil 2.8'deki gibidir. Bu sistemde kinetik sonuçlarının kaydedilmesi beş adımda gerçekleştirilir.

- (1) Birinci adım: Üretilen ince film SPR cihazındaki prizmaya yerleştirilir ve ince film yüzeyine temiz hava gönderilir. Bu aşamada film yüzeyi temizlenmekte, varsa dış etkenlerden kaynaklı kirden ve buhardan arındırılmaktadır.
- (2) Yüzeğe tutunma: İnce film yüzeyine tepki göstermesi istenen organik gaz gönderilir. Eğer etkileşim olursa etkileşime bağlı olarak grafikte hızlı bir artış olmaktadır.
- (3) Difüzyon: İnce filmin yüzeyindeki moleküller ile etkileşen organik gaz molekülleri film boyunca hareket ederek yayılmaktadır. Yayılmanın etkisiyle tepki azalmaktadır. Gaz algılayıcı olarak kullanılacak ince filmin bu süreçte gaz ile etkileşimi incelenir.
- (4) Yüzeğden ayrılma: İnce film yüzeyine tutunan moleküllerin sayısı ile yüzeğden ayrılan moleküllerin sayısı eşitlenince grafikte kararlı tepki oluşmaktadır.
- (5) İlk duruma dönüşme: ince film yüzeyine tekrar temiz hava gönderilir bu durumda film kurtulma sürecine girmektedir. Eğer gaz algılayıcı geri dönüşümlü ise, ilk durumundaki haline geri dönmektedir.



**Şekil 2.9:** SPR ölçüm sistemi.

Tez kapsamında deneysel ölçümler bilgisayar kontrollü Biosuplar 6 Model 321 SPR sistemi ile Balıkesir Üniversitesinde gerçekleştirilmiştir.

## 2.5 Sensör Parametreleri

Algılama özellikleri, her etkileşimin sensör parametreleriyle birlikte belirlenmiştir. İlgili parametreler; tepki /geri dönüşüm süreleri, tekrarlanabilirlik, duyarlılık, tespit sınırı (LOD) (Limit of Detection) ve miktar belirleme sınırı (LOQ) (Limit of Quantification) gerçek zamanlı kinetik grafikler aracılığıyla elde edilmiştir. Tepki süresi, buhar molekülleri enjekte edildikten sonra maksimum yanıt değerini elde etmek için geçen süre olarak tanımlanırken, geri dönüşüm süresi, kuru hava enjekte edildikten sonra temel tepki değerine ulaşmak için geçen süre olarak kabul edilmiştir. Tekrarlanabilirlik, buhar moleküllerinin gaz hücresine ard arda maruz bırakılmasıyla, kaliksaren ince film sensörlerinin yanıtlarını takip ederek test edilmiştir. Tepkinin, yansıyan ışık yoğunluğu açısından benzer veya tercihen aynı miktarda olması, tekrarlanabilir sensörün elde edildiğini göstermektedir.

Bu çalışmada; uçucu klorlu buhar, gaz hücresine doymuş formunda ve/veya doymuş formunun seyreltilmiş miktarlarıyla enjekte edilmiştir. Doymuş buharın ppm cinsinden konsantrasyon (c) değerleri Eşitlik 2.7 ile hesaplanmıştır [19].

$$c = \frac{22.4\rho V}{MV_0} \times 10^6 \quad (2.7)$$

Burada  $V_0$  gaz hücresinin hacmi,  $V$  enjekte edilen buharın hacmi,  $\rho$  seçilen buharın yoğunluğu ve  $M$  buharın moleküler ağırlığıdır. Diklorometan, kloroform ve karbon tetraklorür buharlarının doymuş konsantrasyonları sırasıyla  $87.5 \times 10^3$  ppm,  $69.9 \times 10^3$  ppm ve  $57.8 \times 10^3$  ppm olarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama, sensörün duyarlılık (S), tespit sınırı (LOD) ve miktar belirleme sınırı (LOQ) gibi çok önemli sensör parametrelerinin elde edilmesi için gereklidir. Duyarlılık, bir sensör malzemesinin birim buhar konsantrasyonu başına yansıyan ışık yoğunluğu tepki miktarı ile tanımlıdır. Kalibrasyon eğrilerini elde etmek için kinetik tepki verileri kullanılmıştır ve tepki hızı ile konsantrasyon arasındaki doğrusal ilişkinin eğimi kullanılarak sensörün duyarlılığı hesaplanmıştır. LOD ve LOQ, Eşitlik 2.8 ve 2.9'da sunulan duyarlılıkla ilişkilidir [27].

$$LOD = \frac{3\sigma}{S} \quad (2.8)$$

$$LOQ = \frac{10\sigma}{S} \quad (2.9)$$

Burada LOD ve LOQ sırasıyla tespit edilebilecek ve doğru bir şekilde ölçülebilecek minimum buhar konsantrasyonunu,  $\sigma$  kullanılan algılama cihazının standart sapmasını ifade etmektedir.

## 2.6 Fick Yasası ve Difüzyon Modeli

Dönel kaplama tekniği kullanılarak üretilen ince filmlerin uçucu organik bileşikler ile etkileşimi difüzyon ile gerçekleşmektedir. Fick yasaları, kinetik bir olay olan difüzyonu ve moleküler difüzyon süreçlerini tanımlamak için kullanılan temel bir matematiksel modeldir [40]. Fick'in ikinci yasası, bir maddenin yoğunluğunun zamanla nasıl değiştiğini ve bu değişimin difüzyon katsayısı ile ilişkisini açıklar.

Fick'in 2. difüzyon yasası katsayısının sabit olduğu kabul edilerek değerlendirildiğinde konsantrasyon değişiminin zamana bağlı değişimi Eşitlik 2.10 ile elde edilir.

$$\frac{C}{C_0} = \frac{X}{a_0} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos n\pi}{n} \sin \frac{n\pi x}{a_0} \exp - \left( \frac{Dn^2\pi^2}{a_0^2} \right) \quad (2.10)$$

Eşitlikte; D: Difüzyon katsayısı,  $a_0$ : İnce filmin kalınlığı, X: C'nin ölçüldüğü mesafe, C ve  $C_0$ : başlangıç ve herhangi bir t zamanında maddenin konsantrasyonudur. Difüzyon miktarı gaz kütlesi ile değiştirilmek istendiğinde konsantrasyon terimleri Eşitlik 2.11'deki gibi olmaktadır.

$$M = \int_V C dV \quad (2.11)$$

Eşitlik 2.7, düz bir hacim elemanı olarak kabul edilip Eşitlik 2.6'da yerine konulduğunda aşağıda verilen Eşitlik 2.12'deki çözüm elde edilmektedir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left( - \frac{(2n+1)^2 D\pi^2}{a_0^2} t \right) \quad (2.12)$$

$M_t$  ve  $M_\infty$  difüzyonun  $t$  ve  $t_\infty$  zaman aralığında yüzeydeki difüzyon miktarını göstermektedir. Eşitlik 2.12'deki bazı terimler ihmal edilerek basitleştirilirse Eşitlik 2.13 elde edilir. Bu karekök ilişkisi,  $M_t/M_\infty$  niceliği ile  $t^{1/2}$  değerinin değişimini veren grafik eğimi, difüzyon katsayılarının hesaplanmasında kullanılmaktadır [41].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi a_0^2}} t^{1/2} \quad (2.13)$$

Bu çalışmada Yüzey Plazmon Rezonans tekniği kullanılarak karakterizasyonu yapılan ve gaz sensörü özellikleri belirlenen ince film ile uçucu organik buhar etkileşim mekanizmaları yansıyan ışık şiddet ( $I_{rf}$ ) cinsinden kaydedilmiştir. Sensör ile buhar etkileşiminde, filmin yapısı içine nüfuz eden zararlı organik buhar ince filmin geçirgenliğini artırarak yansıyan ışık şiddetinde azalmaya neden olması öngörüldüğünden Eşitlik (2.13), Eşitlik (2.14) şeklindeki forma dönüşmektedir.

$$\frac{M_t}{M_\infty} \approx \left( \frac{I_{rf}(t)}{I_{rf}(\infty)} \right)^{-1} = 4 \sqrt{\frac{D}{\pi a_0^2}} t^{1/2} \quad (2.14)$$

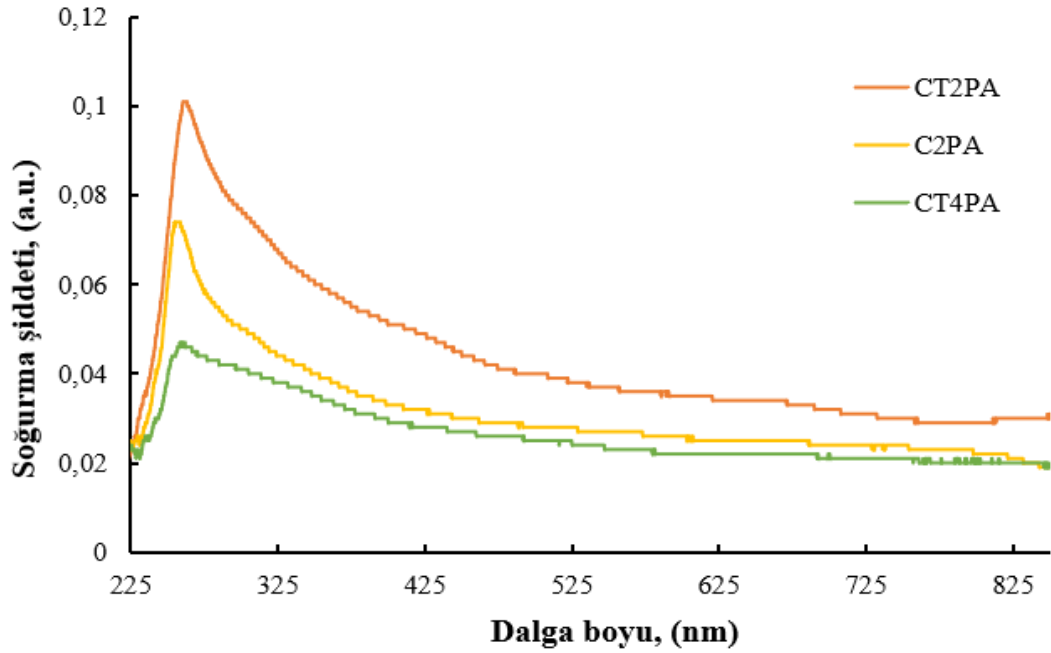
Eşitlik (2.14)'de görüldüğü üzere katsayıların hesaplamaları aşamasında ince filmlerin kalınlık değerleri kullanılmaktadır.

### 3. DENEYSEL KISIM

#### 3.1 UV-Görünür Bölge Sonuçları

CT2PA, C2PA ve CT4PA kaliksaren malzemelerinin dönele kaplama ince filmleri, sabit bir dönüş hızı olan 1000 rpm ile üretilmiştir. 50 nm kalınlığında altın kaplı 20x20x1 mm cam levhalar (TEKNOTIP, Türkiye’den temin edilmiştir). Tüm üretimler için altına 100 µL kaliksaren çözeltisi enjekte edilmiştir. Kaliksaren moleküllerinin ince filmleri, çözeltinin 100 µL’lik miktarı alt tabakaya enjekte edildikten hemen sonra üç aşamalı bir işlemle üretilmiştir. İlk aşamada, hareketsiz durumda bulunan döner masa hareket etmeye başlar ve döndürme hızı 11 saniye içinde 500 rpm’ye kadar artırılır; ikinci aşamada, döndürme hızı 25 saniye içinde 1000 rpm’ye çıkarılır ve bu hız 10 saniye boyunca sabit tutulur; son olarak, döner masa, döndürme hızı 1000 rpm’den sabit duruma kadar 25 saniye içinde durdurulmaktadır. Farklı konsantrasyonlarda (1 mg ml<sup>-1</sup>, 2 mg ml<sup>-1</sup> ve 3 mg ml<sup>-1</sup>) hazırlanan çözeltiler, farklı kalınlıklara sahip ince filmleri üretmek için kullanılmıştır.

CT2PA, C2PA ve CT4PA kaliksaren malzemelerinin 2 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki çözeltiyle üretilen dönele kaplama ince filmlerinin UV-Görünür Bölge spektrumu Şekil 3.1’de sunulmuştur. İnce filmin oluşumu belirgindir, benzer şekilde dönele kaplama kaliksaren ince filmlerin oluşumu literatürde de sunulmuştur [15].

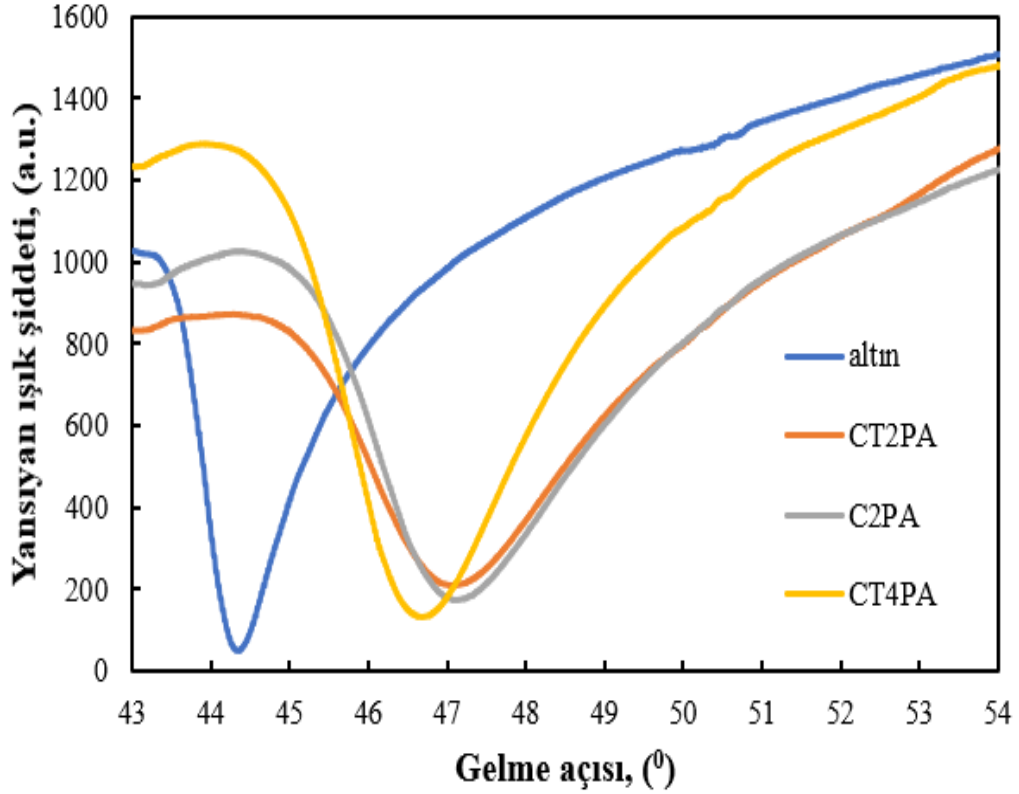


Şekil 3.1: İnce filmlerin UV-Görünür Bölge spektrumu.

### 3.2 SPR Eğrileri

İnce film tabakalarının oluşumunu izlemek için alternatif bir yöntem SPR eğrisi incelemesidir. 50 nm kalınlığında altın kaplı cam levhalar cam alttaş üzerine ince filmin oluşturulması, Eşitlik 2.6'da ifade edildiği gibi yansıma açısında bir kaymaya yol açmıştır.

Şekil 3.2'de, altın ile kaplanmış alttaşa ait SPR eğrileri ile 2 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyonundaki çözeltiler kullanılarak, dönele kaplama tekniği ile üretilen kaliksaren malzemelerin ince filmlerine ait SPR eğrileri sunulmuştur. Altın tabakanın SPR minimumu ( $\theta_{SPR}$ ) 43.95<sup>0</sup> olup ve bu değer ince film üretimi ile birlikte sırasıyla CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmleri için 47.08<sup>0</sup>, 46.71<sup>0</sup> ve 46.34<sup>0</sup> değerlerine kaymıştır. Kaliksaren molekülü ile ince film tabakasının oluştuğu tüm malzemeler için açıktır.



Şekil 3.2: 2 mg ml<sup>-1</sup> çözelti konsantrasyonuna sahip kaliksaren ince filmlerinin SPR eğrileri.

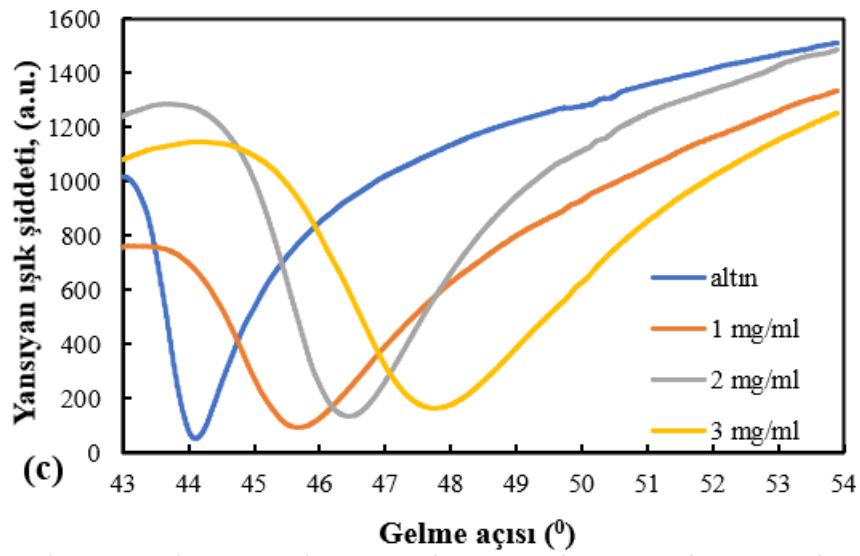
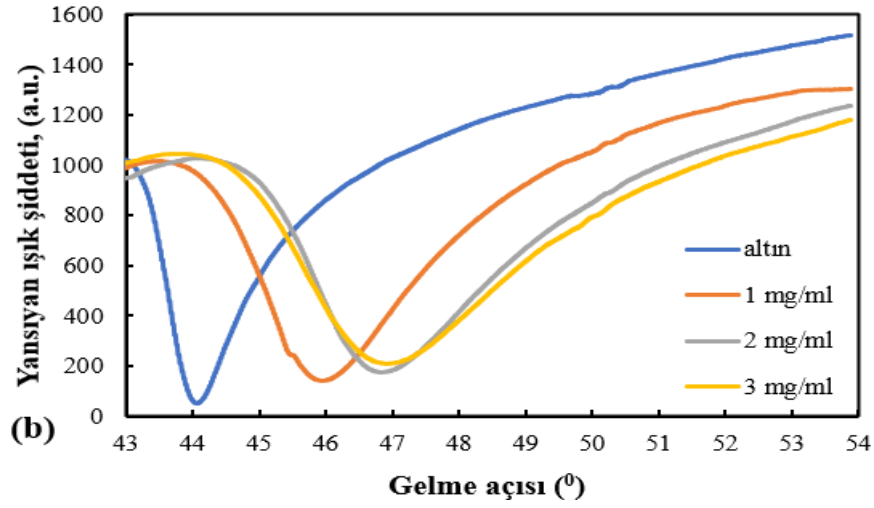
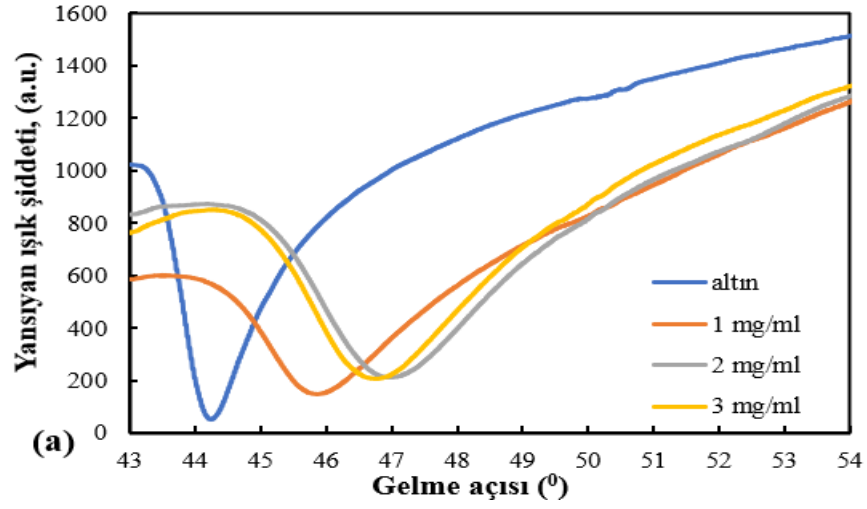
1 mg ml<sup>-1</sup> ve 3 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltiler, farklı kalınlıklara sahip ince filmleri üretmek için kullanılmıştır. 1 mg ml<sup>-1</sup> çözeltisiyle hazırlanan ince filmlerin daha ince olması, 3 mg ml<sup>-1</sup> çözeltisiyle hazırlanan ince filmlerin ise 2 mg ml<sup>-1</sup> çözeltisiyle üretilenlere kıyasla daha kalın olması beklenir. Artan çözelti konsantrasyonları için Şekil 3.3

(a) CT2PA ince filminin SPR eğrileri, (b) C2PA ince filminin SPR eğrileri, (c) CT4PA ince filminin SPR eğrileri sunulmuştur.

Altın ile kaplanmış alümina kıyasla  $\theta_{SPR}$  kaymaları, Tablo 3.1’de listelenmiştir. Artan konsantrasyonla birlikte, 2 mg ml<sup>-1</sup> çözeltisiyle üretilen CT2PA filmi dışında tüm ince filmlerde SPR açısında bir artış gözlemlenmiştir.

**Tablo 3.1:** Farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerle, dönele kaplama tekniğı üretilen ince filmlerinin kalınlıkları, soğurma katsayıları ve SPR açısı minimum kayması ( $\Delta\theta$ ) değerleri.

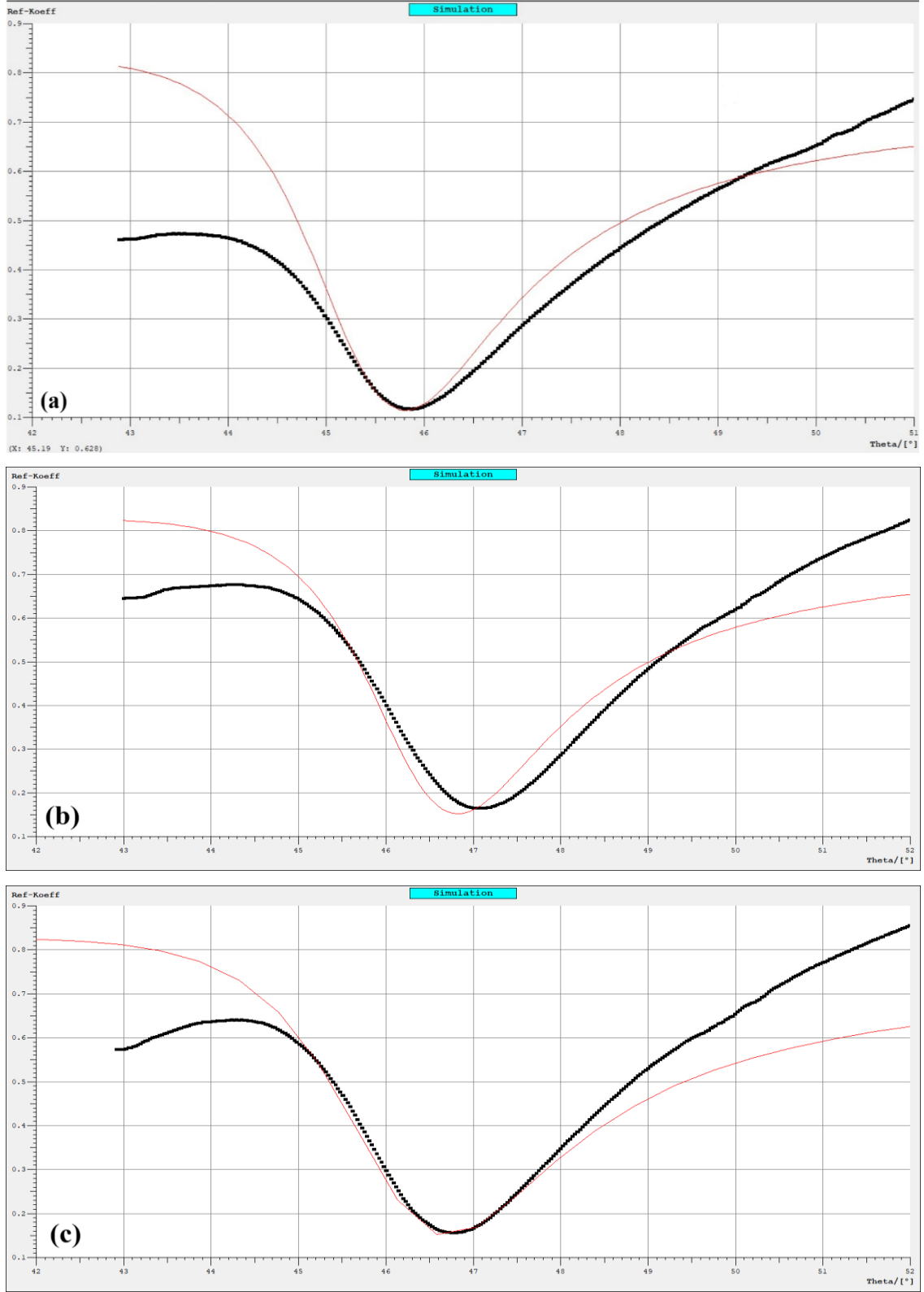
İnce film	Çözelti konsantrasyonu					
	1 mg ml <sup>-1</sup>		2 mg ml <sup>-1</sup>		3 mg ml <sup>-1</sup>	
	$\Delta\theta$ (°)	d (nm)	$\Delta\theta$ (°)	d (nm)	$\Delta\theta$ (°)	d (nm)
<b>CT2PA</b>	1.91	8.59	3.13	12.39	2.82	11.80
<b>C2PA</b>	1.99	9.01	2.76	11.82	3.10	13.00
<b>CT4PA</b>	1.65	10.38	2.31	10.61	3.85	15.61



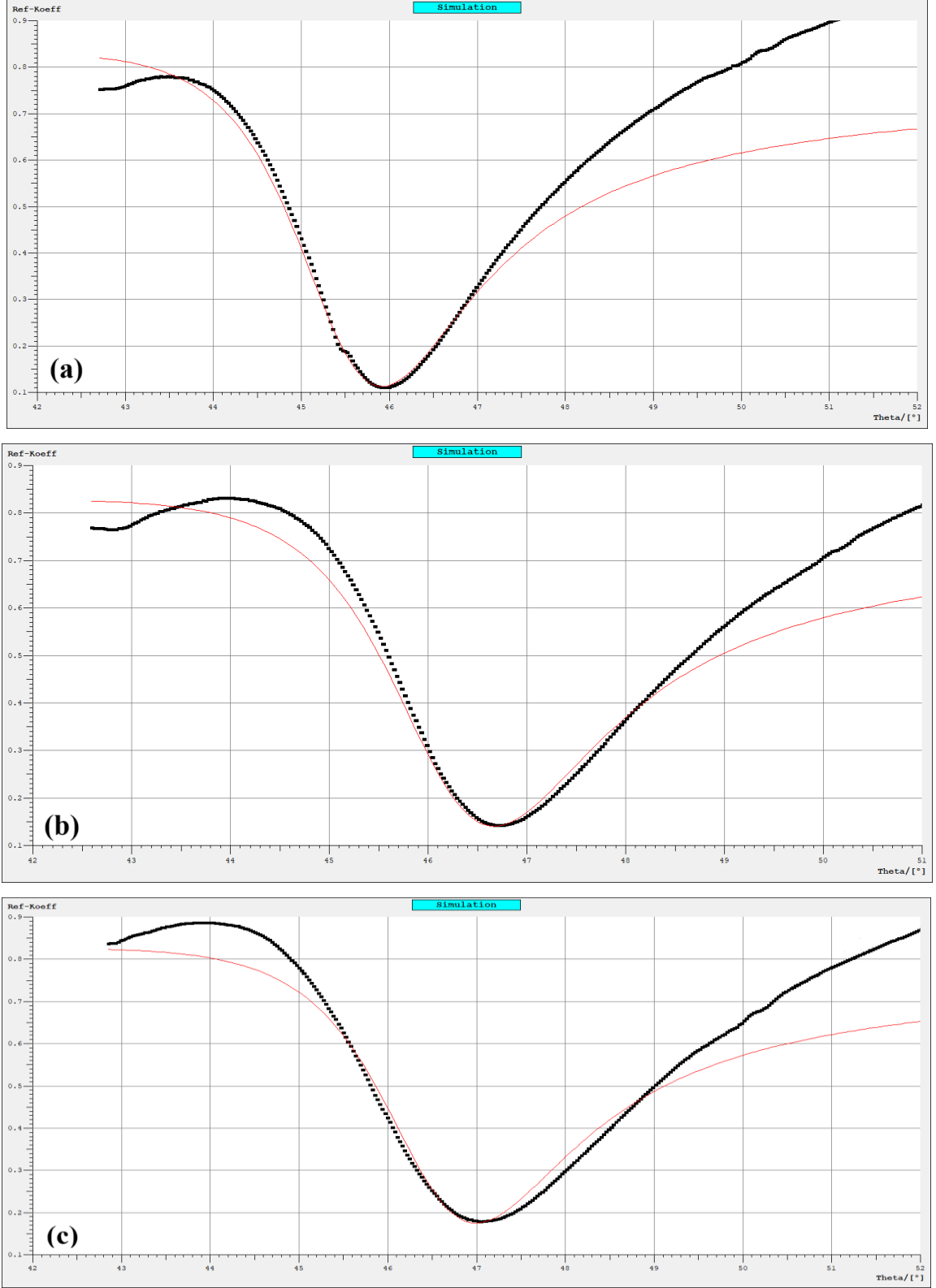
Şekil 3.3: Artan çözeltisi konsantrasyonları için SPR eğrileri (a) CT2PA, (b) C2PA (c) CT4PA ince filmlerinin SPR eğrileri.

Deneysel SPR eğrisi verilerini Eşitlik 2.5 ve 2.6'ya uyarlayarak, WINSPALL yazılımı kullanılarak kaliksaren ince filmlerinin kalınlıkları ve optik sabitleri tahmin edilmiştir. Önceki çalışmalar göz önünde bulundurularak kaliksaren moleküllerinin kırılma indisi 1.5 olarak kabul edilmiş ve soğurma katsayısı, sıfır olarak alınmıştır [42-43]. İnce filmlerin kalınlıkları (d), incelenen tüm ince filmler için uygun şekilde uyarlanmış ve Tablo 3.1'de sunulmuştur. Diğer üretilen ince filmler için elde edilen SPR eğrileri için de benzer çalışma yapılmış, benzer şekilde uyumlu örtüşmeler gözlenmiştir. Tahmin edilen kalınlık değerleri, 8.59 ile 15.61 nm arasında olup, benzer kaliksaren materyaliyle yapılan önceki çalışmalarla uyumludur [15]. Ayrıca, kalınlığın artan konsantrasyonla CT2PA kaliksaren maddesi ile 2 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyona sahip çözelti ile üretilen ince film dışındaki diğer tüm kaliksaren ince filmleri için beklendiği gibi arttığı gözlemlenmiştir.

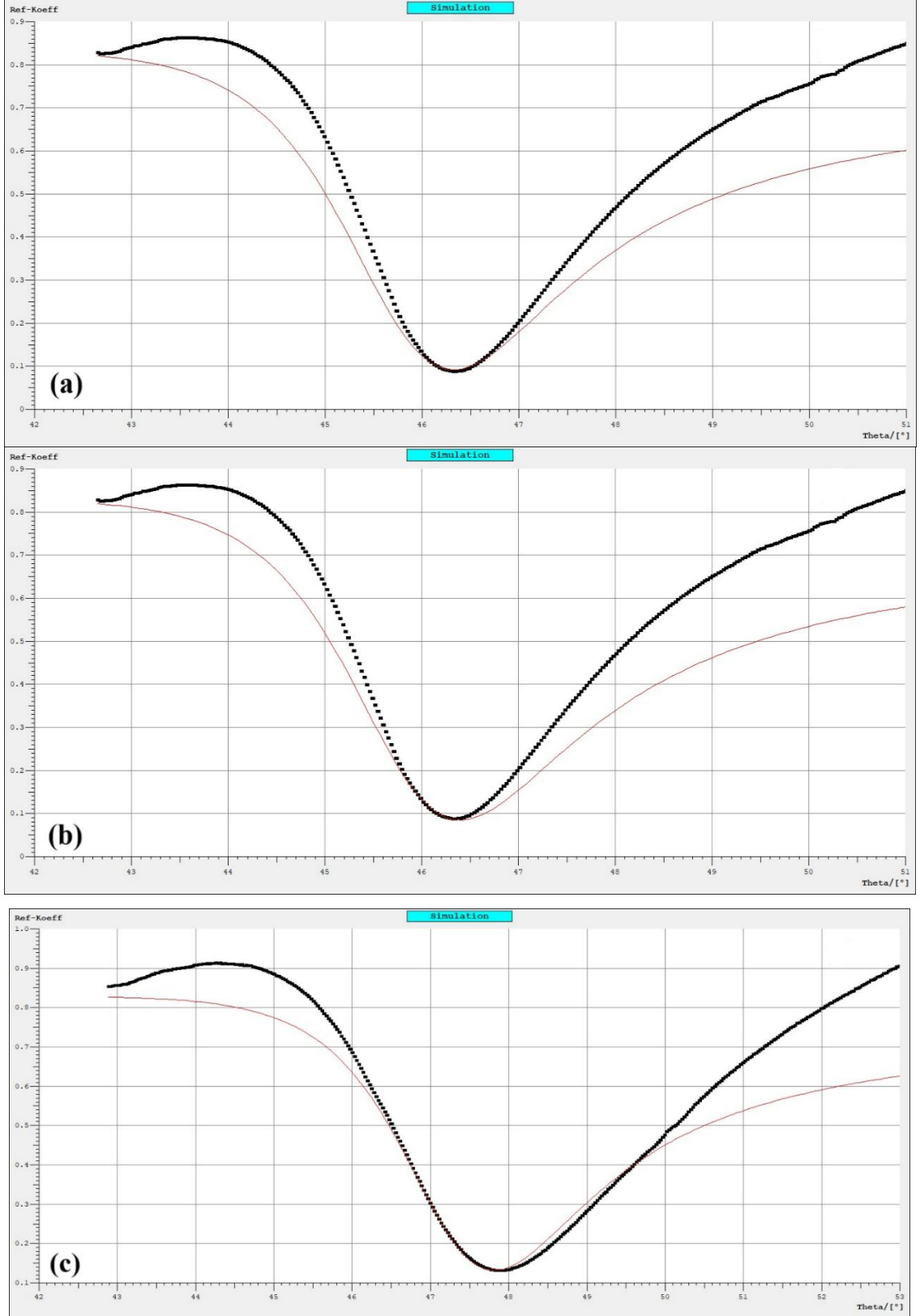
WINSPALL yazılımı 1mg ml<sup>-1</sup>, 2 mg ml<sup>-1</sup>, 3 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyonlarına sahip çözeltiler ile üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA kaliksaren ince filmlerinin deneysel SPR eğrisi verileriyle, bu deneysel data değerleri ile uyumlu örnek uyum eğrisi sırasıyla Şekil 3.4, Şekil 3.5 ve Şekil 3.6 (a), (b) ve (c) ile sunulmuştur.



**Şekil 3.4:** WINSPALL yazılımı ile 1 mg ml<sup>-1</sup>, 2 mg ml<sup>-1</sup>, 3 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyona sahip çözelti ile üretilen CT2PA kaliksaren ince filminin teorik değerlerinin (kırmızı çizgi), deneysel SPR eğrisi verilerine (siyah noktalı çizgi) uydurulması a) 1 mg ml<sup>-1</sup> b) 2 mg ml<sup>-1</sup> c) 3 mg ml<sup>-1</sup>.



**Şekil 3.5:** WINSPELL yazılımı ile 1 mg ml<sup>-1</sup>, 2 mg ml<sup>-1</sup>, 3 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyona sahip çözelti ile üretilen C2PA kaliksaren ince filminin teorik değerlerinin (kırmızı çizgi), deneysel SPR eğrisi verilerine (siyah noktalı çizgi) uydurulması a) 1 mg ml<sup>-1</sup> b) 2 mg ml<sup>-1</sup> c) 3 mg ml<sup>-1</sup>.

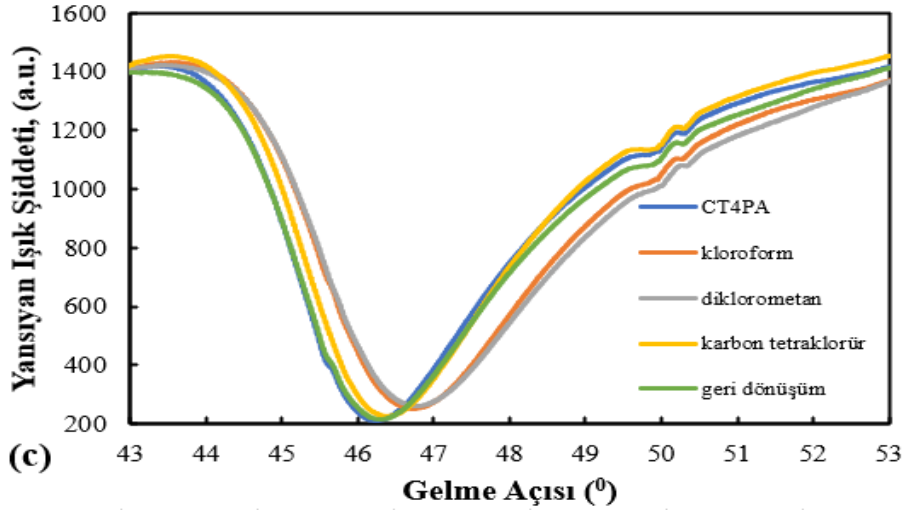
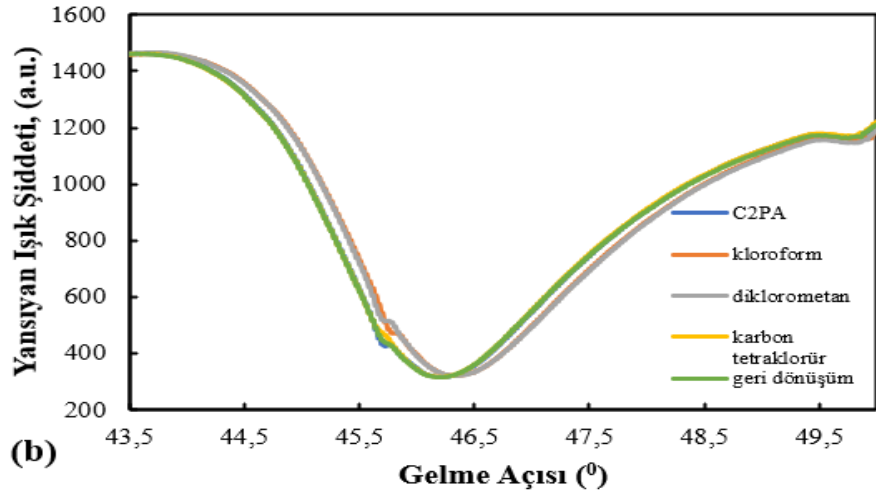
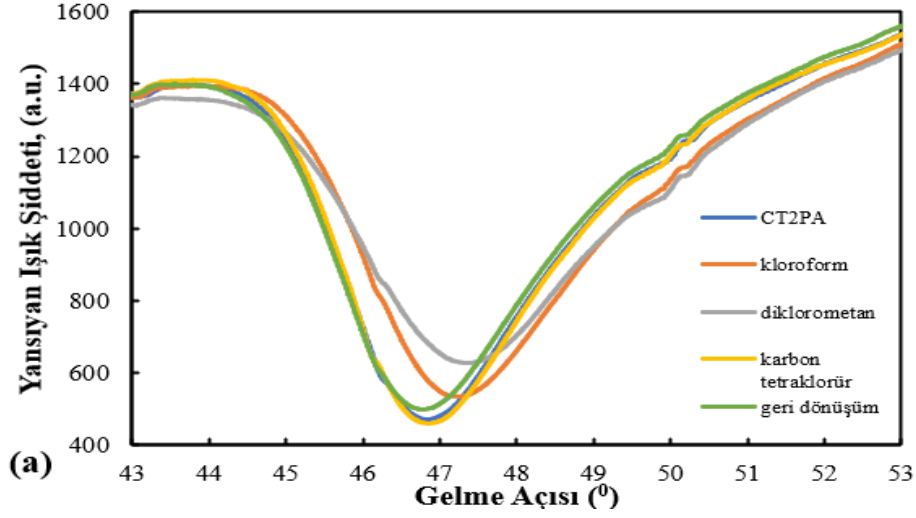


**Şekil 3.6:** WINSPALL yazılımı ile 1 mg ml<sup>-1</sup>, 2 mg ml<sup>-1</sup>, 3 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyona sahip çözelti ile üretilen CT4PA kaliksaren ince filminin teorik değerlerinin (kırmızı çizgi), deneysel SPR eğrisi verilerine (siyah noktalı çizgi) uydurulması a) 1 mg ml<sup>-1</sup> b) 2 mg ml<sup>-1</sup> c) 3 mg ml<sup>-1</sup>.

### 3.3 SPR Eğrilerinin Klorlu VOC Buharlarına Tepkisi

İnce filmlerin gaz algılama özellikleri, yansıyan ışık yoğunluğunun zamanla değişim değerinin izlendiği kinetik ölçümler kullanılarak analiz edilmiştir. Sistem, ince filmin bağlandığı döner bir başlık, bir lazer kaynağı ve bir dedektörden oluşmaktadır; bu bileşenlerin tamamı bilgisayar kontrollüdür. Döner başlık, 1.517 kırılma indisine sahip bir cam prizmadan oluşur ve bu prizma, He-Ne lazer ışığını (632.8 nm) alır ve tamamen iç yansıyan ışığı dedektöre yansıtarak iletir. İnce filmin SPR eğrisini kullanarak, uygun olan giriş açısı seçilmiş ve kinetik ölçüm sırasında sabitlenmiştir. Sabit yansıyan ışık yoğunluğu, 120 saniye boyunca izlenmiş ve bu süre zarfında klorlanmış VOC'lerin enjekte edilmesiyle, başka bir 120 saniye boyunca yansıyan ışık yoğunluğunda bir değişiklik kaydedilmiştir. Bu değişiklik, gaz moleküllerinin ince filmle etkileşimi sonucu meydana gelen bir difüzyon olayı sonucudur. Bu zaman diliminin sonunda ince filmin geri dönüşümünü gözlemlemek için kuru hava, gaz hücresine enjekte edilmiştir. Bu deney her bir ince film için, Sigma Aldrich'ten %99 saflığa sahip olarak temin edilen doymuş kloroform, diklorometan ve karbon tetraklorür buharları ile tekrarlanmıştır.

Kaliksaren ince filmlerinin gaz algılama özelliklerine yönelik ilk gözlem, ince filmlerin buhar moleküllerine maruz kaldıklarında SPR eğrilerinde meydana gelebilecek değişikliği tespit etmektir.  $2 \text{ mg ml}^{-1}$  konsantrasyona sahip çözelti ile üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA kaliksaren ince filmlerinin SPR eğrileri, ince filmin gaz buharı ile etkileşimin olmadığı durum, doymuş kloroform, diklorometan ve karbon tetraklorür buharları ile etkileştiği durumlardaki SPR eğrileri ve gaz hücresinin kuru hava ile temizlenmesinden sonra ince filmin SPR eğrileri sırasıyla Şekil 3.7 (a), (b) ve (c) ile sunulmuştur.



**Şekil 3.7:** Farklı çözelti konsantrasyonlarında üretilen ince filmlerin VOC buharı ile etkileşimi ve geri dönüşümü süreci için SPR eğrileri.  $2 \text{ mg ml}^{-1}$  konsantrasyona sahip olan çözelti ile üretilen (a) CT2PA (b) C2PA ve (c) CT4PA ince filmlerinin SPR eğrileri.

Doymuş klorlu VOC buharının gaz hücresine enjekte edilmesi sonucu,  $\theta_{spr}$  değeri daha büyük açılara kaymış bir SPR eğrisi kaydedilmiş ve gaz etkileşiminden sonra SPR eğrisinin geri dönüşümü tüm kaliksaren ince filmleri için belirgin olmuştur. Buhar moleküllerinin ince filmle iki aşamada etkileşmesi beklenmektedir; önce yüzeyle etkileşim, ardından ince filmin hacmine doğru difüzyon. Bu iki etki, ince filmin kalınlığını ve/veya optik sabitlerini değiştirebilir ve Eşitlik 2.6 ile belirtildiği gibi rezonans açısında bir kayma meydana gelebilir.

2 mg ml<sup>-1</sup> konsantrasyonlu çözeltiliyle üretilmiş CT2PA, C2PA ve CT4PA kaliksaren ince filmlerinin kloroform, diklorometan ve karbon tetraklorür buharları ile etkileştiği SPR eğrileri ile buhar ile etkileşmeyen ince film tabakasının SPR eğrileri karşılaştırılmıştır. İnce filmlerin diklorometan buharı ile etkileşimi sırasında gözlemlenen en yüksek kayma dikkat çekicidir; bu nedenle, diklorometan buharının etkileşimi, farklı çözünürlük konsantrasyonlarında üretilen kaliksaren ince filmleri için derinlemesine incelenmiştir. SPR minimumundaki kaymalar, incelenen tüm kaliksaren ince filmleri için Tablo 3.2’de sıralanmıştır. Klorlu VOC buharları arasında en büyük kaymalar, 2 mg ml<sup>-1</sup> çözeltilisiyle üretilen ince filmler için diklorometan buharı ile gözlemlenmiştir. SPR açısındaki kayma miktarı, üç klorlanmış buhar için sırasıyla CT4PA > CT2PA > C2PA olarak belirlenmiştir.

**Tablo 3.2:** Doymuş klorlu VOC ile etkileşimin bir sonucu olarak  $\theta_{spr}$  kayması.

	<b>Klorlu VOC ile etkileşim sonucu <math>\theta_{spr}</math> kayması <math>\Delta\theta</math> (°)</b>				
	<b>1 mg ml<sup>-1</sup></b>	<b>2 mg ml<sup>-1</sup></b>			<b>3 mg ml<sup>-1</sup></b>
<b>İnce film</b>	<b>Diklorometan</b>	<b>Kloroform</b>	<b>Diklorometan</b>	<b>Karbon tetraklorür</b>	<b>Diklorometan</b>
<b>CT2PA</b>	0.34	0.4	0.54	0.01	0.73
<b>C2PA</b>	0.15	0.13	0.14	0.02	0.10
<b>CT4PA</b>	0.36	0.5	0.54	0.13	0.99

Klorlu buharlar arasında en düşük açı değişimi büyüklüğü, karbon tetraklorür için gözlenmiştir. Bu olgu, Tablo 3.3’de sunulan buharların fiziksel özelliklerine dayandırılabilir. İncelenen klorlu VOC buharının daha yüksek dipol moment değerine sahip olmasının, klorlu VOC moleküllerinin kaliksaren molekülleriyle tersinir dipol-dipol etkileşimine girmesine yol açtığı iyi bilinmektedir. Bu etkileşimi sağlayan ana faktörlerden biri, klorlu VOC moleküllerinin dipol momentidir. Literatürdeki çalışmalarda görüldüğü gibi yüksek dipol momentine sahip klorlu VOC molekülleri ince filmlere nüfuz etmekte ve bu durum adsorpsiyon ve difüzyon sürecini artırmaktadır [44-45].

Dipol momenti bulunmayan karbon tetraklorür, bu dipol-dipol etkileşimlerine katılamaz, bu da kaliksaren ince filmleri ile daha zayıf bir etkileşim kurması anlamına gelmektedir. Öte yandan, net dipol momentlerine sahip olan kloroform ve diklorometan buharları, bu fiziksel özellikler sayesinde ince filmlerle daha güçlü etkileşimler sergilemektedir. Etkileşim ve algılama davranışını etkileyen bir diğer önemli fiziksel özellik de buhar basıncıdır [18]. Tablo 3.3’te belirtildiği gibi, karbon tetraklorür, incelenen tüm buharlar arasında en düşük buhar basıncına sahip olması bakımından ince film ile zayıf etkileşimini açıklayan bir başka unsur olmaktadır.

Klorlu VOC moleküllerinin kaliksaren ince filmleri ile etkileşimi, buhar moleküllerinin yüzeyle etkileşimiyle başlayıp, ince filmin hacmine difüzyon ile devam eden bir difüzyon mekanizması olarak bilinmektedir [16]. Kaliksaren filmlerinin gözenekli yapısı, klorlu VOC moleküllerinin, düşük konsantrasyonlarda bile, ince filmin içine nüfuz etmesini kolaylaştırır. Ancak, daha büyük klorlu VOC molekülleri veya yüksek molar kütleyle sahip moleküller (karbon tetraklorür gibi), ince filmin hacmine daha yavaş nüfuz olurlar ve bu da ince filmle etkileşimlerini zayıflatır. Bu durum, karbon tetraklorür buharının, kloroform ve diklorometan buharlarına kıyasla çok daha zayıf bir etkileşime sahip olmasını açıklamaktadır [46].

Gaz etkileşimi sırasında gözlemlenen  $\theta_{spr}$  değerindeki kayma, ince filmlerin optik sabitlerindeki değişikliklerle doğrudan ilişkilidir. Bu kayma, buhar molekülleri ile ince filmler arasındaki kırılma indisi farkından ( $\Delta n$ ) etkilenir [47-48]. Kırılma indisi değeri 1.5 olan kaliksaren ince filmleri için en büyük kırılma indisi farkı, diklorometan > kloroform > karbon tetraklorür sırasıyla bulunmuştur ve bu sonuç etkileşim büyüklüklerinin sıralamasına

karşılık gelmektedir. Bu bulgular, kaliksaren ince filmlerinin farklı klorlu VOC molekülü ile etkileşimi için literatürde daha önce yapılan çalışmalarla tutarlıdır [19, 46].

Yukarıda açıklanan tüm bu özellikler ışığında, dipol moment, buhar basıncı ve moleküler boyutların, kaliksaren bazlı ince filmlerin gaz algılama özelliklerinde önemli bir rol oynadığını ve en güçlü etkileşimlerin, daha yüksek dipol momentine ve buhar basıncına sahip klorlu VOC molekülleri ile gözlemlendiğini destekleyen bir sonuç elde edildiği söylenebilir.

**Tablo 3.3:** Gaz etkileşme özellikleri incelenen klorlu VOC buharlarının bazı fiziksel özellikleri.

	<b>25 C<sup>0</sup> deki buhar basıncı (kPa)</b>	<b>20 C<sup>0</sup> deki kırılma indisi</b>	<b>Dipol moment (D)</b>	<b>Molar kütle (g mol<sup>-1</sup>)</b>
<b>Diklorometan</b>	57.3	1.4244	1.6	84.93
<b>Kloroform</b>	25.9	1.4459	1.15	119.37
<b>Karbon tetraklorür</b>	11.94	1.4607	0	153.81

Diklorometan buharı ile ince filmlerin etkileşimi, ince filmlerin diklorometan buharına verdiği en yüksek tepki nedeniyle geniş bir şekilde incelenmiştir. Konsantrasyona bağlılığı incelemek için, 2 mg/ml<sup>-1</sup> konsantrasyona sahip çözelti kullanılarak üretilen ince filme ek olarak 1 mg/ml<sup>-1</sup> ve 3 mg/ml<sup>-1</sup> konsantrasyonlarına sahip çözeltiler kullanılarak ince filmler üretilmiştir. Tepki değerleri,  $\theta_{spr}$  açısının klorlu VOC molekülünün etkileşimi sonucu açı kayması cinsinden ( $\Delta\theta$ ) incelendiğinde CT2PA ve CT4PA ince filmleri için çözelti konsantrasyonu arttıkça doğru orantılı olarak artan bir tepki miktarı dikkati çekmektedir; bu durum filmlerin kalınlığının artmasıyla paralellik göstermektedir. Bu davranış, kalınlığın gaz algılama tepkisi üzerindeki etkisini inceleyen önceki çalışmalarla uyumludur [49]. Örneğin, Roales ve arkadaşlarının çalışmasında, daha kalın filmlerin klorlu VOC moleküllerinin ince filmin hacmiyle etkileşimini difüzyon yoluyla kolaylaştırdığı vurgulanmıştır. Kalınlık arttıkça, difüzyon derinliği de artar ve bu da daha fazla gaz molekülünün ince film ile etkileşmesine olanak tanır, sonuç olarak daha büyük bir tepki elde edilir.

### 3.4 Kaliksaren İnce Filmlerin Kinetik Tepkileri ve Sensör Parametreleri

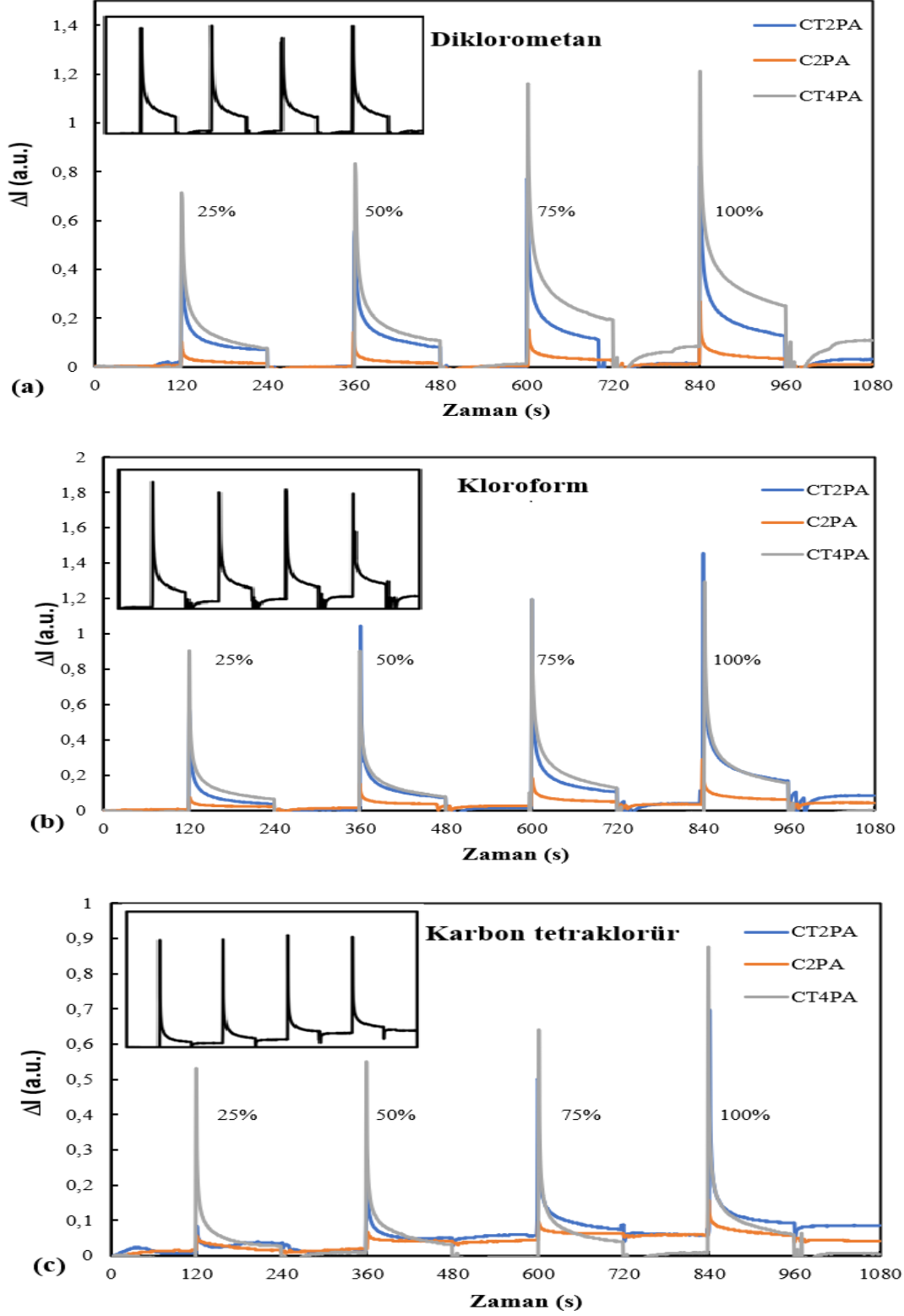
Klorlanmış VOC'lerin artan konsantrasyonları ile yapılan kinetik ölçümler, doymuş buhar miktarının kuru hava ile farklı hacimlerde seyreltilmesiyle elde edilmiştir. Bu şekilde, her bir klorlanmış VOC buharının %25, %50, %75 ve %100 doymuş konsantrasyonları elde edilmiştir. Tüm ölçümler oda sıcaklığında, %25'lik bağıl nem değeri ile gerçekleştirilmiştir. Doymuş klorlu VOC molekülleri ile etkileşen kaliksaren ince filmlerin, etkileşim sırasında yansıyan ışık yoğunluğundaki değişimin ( $\Delta I$ , a.u.) açı cinsinden zamana bağlı tepkisi sırasıyla Şekil 3.8 (a), (b) ve (c) ile sunulmuştur. Klorlu buharların artan konsantrasyonlarına karşı gösterilen tepkiyi incelemek için,  $2 \text{ mg/ml}^{-1}$  çözelti konsantrasyonuyla üretilen ince filmlerin kinetik tepkisi kullanılmıştır. Tüm ince filmler, klorlu buhar konsantrasyonunun artmasıyla birlikte yansıyan ışık yoğunluğunda artan bir tepki göstermektedir.

İnce film üretiminde kullanılan kaliksaren türevleri CT2PA, C2PA ve CT4PA'nın aynı kimyasal yapıya sahip olmalarına rağmen farklı şekilde modifiye edilmiş olmaları, klorlu uçucu organik bileşiklerle farklı adsorpsiyon davranışı göstermelerine neden olmaktadır. Kaliksaren yapısındaki polar fosfonik asit grupları sayısı karşılaştırması yapıldığında CT4PA dört fosfonik asit grubu, C2PA ve CT2PA'nın ise iki fosfonik asit grubuna sahip oldukları Şekil 2.1'de açıkça görülmektedir. CT4PA ince filminin incelenen üç klorlu buhar için de en yüksek etkileşimi göstermesi ince film yüzeyindeki çok sayıda elektron verici fosfonik asit biriminin bulunması; kaliksaren yapısı ile organik buharlar arasındaki dipol-dipol ve hidrojen bağı etkileşimlerini artırmasına bağlanabilir [50]. Ek olarak 1,3-distal pozisyonlarında iki fosfonik asit ünitesi bulunan CT2PA ve C2PA [51- 52], CT4PA'ya göre diğer klorlu buhar molekülleri için yeterli derecede uygun dipol-dipol bağlanma pozisyonuna sahip değildir.

CT2PA ve C2PA kaliksaren türevlerinde ise kaliksaren yapısının alt kenarında bulunan fosfonik asit birimlerinin sayıları (fenolik hidroksi grupları) karşılaştırıldığında, alt kenarda bulunan fonksiyonel gruplar C2PA türevinde bulunmamaktadır. Üç klorlu buhar için de en düşük tepkiyi vermesi C2PA ince film yüzeyinde yeterli bağlanma noktalarının bulunmamasına bağlanabilir. Kaliksarenlerin moleküler yapısı ile klorlu buhar molekülleri için etkileşim sonuçları uyum içindedir (CT4PA > CT2PA > C2PA). Ek olarak C2PA'nın klorlu buharlar ile zayıf etkileşimi kimyasal yapısı arasındaki özel etkileşimler incelenerek daha fazla çalışılabilir.

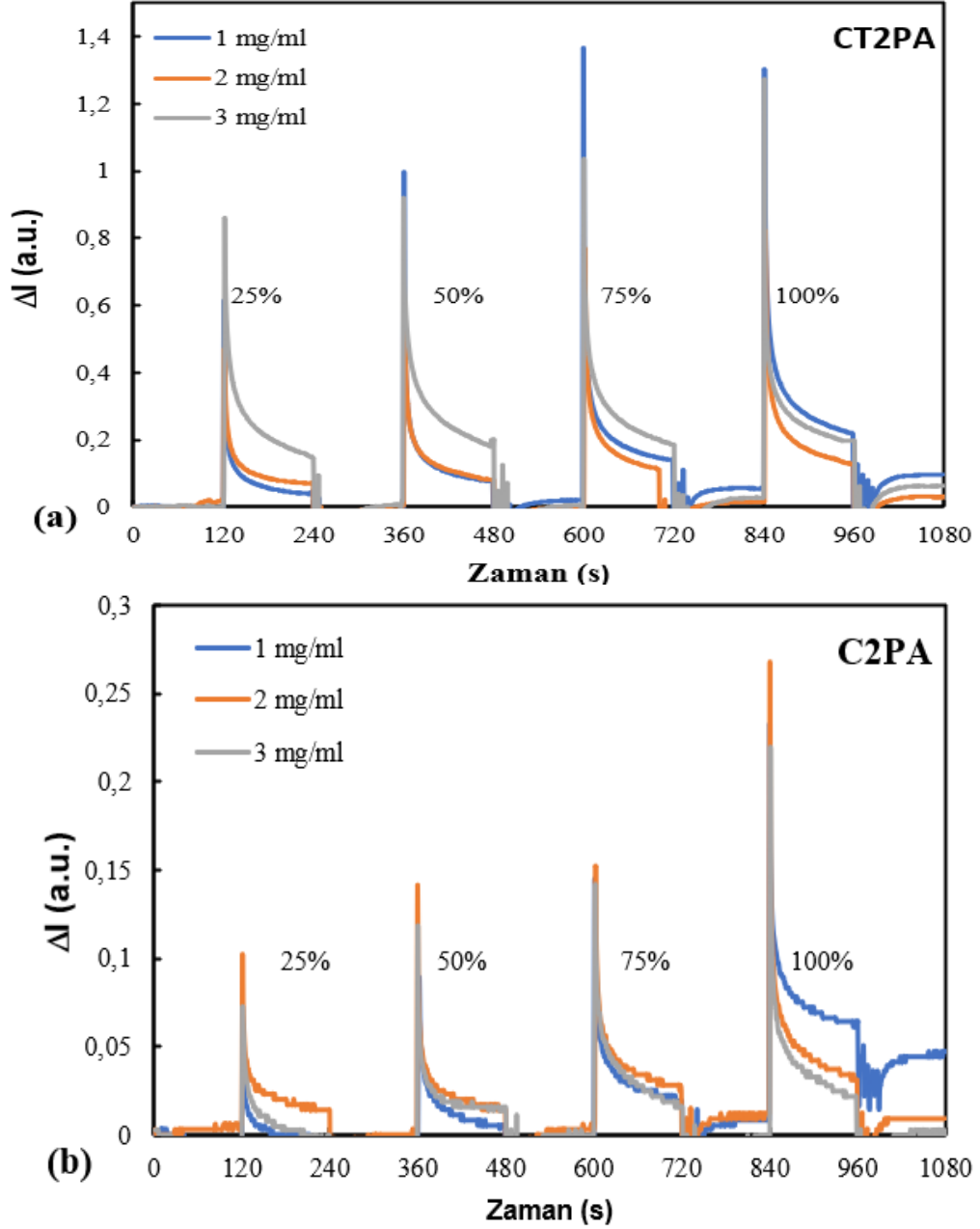
Klorlu buharların farklı simetrisine ve polaritesine bağlı olarak kaliksaren moleküller ile bu buharların etkileşim mekanizmasını etkilenmektedir. Net dipol moment değeri kloroforma (1.04D) ve karbon tetraklorüre (0D) göre yüksek dipol moment değerine (1.60D) sahip diklorometan buharına karşı CT2PA, C2PA iyi etkileşim gösterirken CT4PA mükemmel bağlanma tepkisi göstermiştir [15]. Karbon tetraklorür ise dipol momentine bağlı olarak zayıf etkileşim göstermektedir. Kaliksarenler ile etkileşim büyüklükleri diklorometan> kloroform> karbon tetraklorür sırasıyla bulunmuştur ve bu sonuç klorlu uçucu organik bileşiklerin dipol momenti ile uyum içindedir.

Klorlu VOC buharın doymuş konsantrasyonu ile dört defa ard arda etkileşen ince filmlerin her etkileşimde benzer tepkiyi göstermesi Şekil 3.8 (a), (b) ve (c) içindeki ek grafiklerle sunulmuştur, bu durum kaliksaren ince film tabakaları ile üretilen gaz sensörlerinin tekrar edilebilirliğini ve geri dönüşümlü olduğunu desteklemektedir. Her bir klorlanmış buharın ince film ile etkileşimi sırasında en yüksek tepki CT4PA ince filminde gözlemlenmiştir. En düşük tepki ise C2PA ince filminde gözlemlenmiştir.

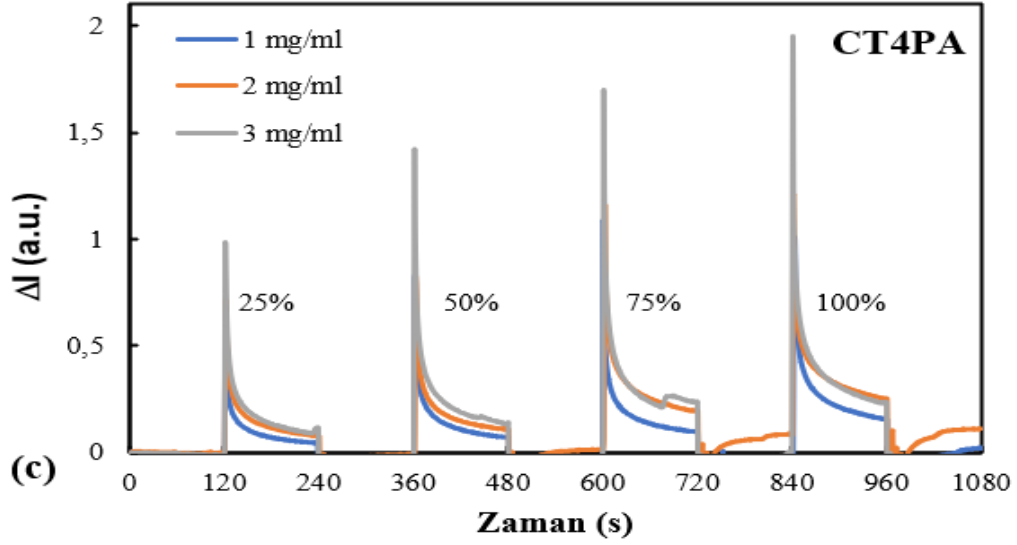


**Şekil 3.8:** Klorlu buharların artan konsantrasyonları ile etkileşen 2 mg ml<sup>-1</sup> çözelti konsantrasyonu ile üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmlerinin a) Diklorometan b) Kloroform c) Karbon tetraklorür buharına karşı tepkisinin kinetik grafikleri. Şekil 3.8'deki ekler, C2PA ince filminin incelenen VOC buharına karşı ard arda etkileşimine ait kinetik grafiklerdir.

Farklı çözelti konsantrasyonları ( $1 \text{ mg ml}^{-1}$ ,  $2 \text{ mg ml}^{-1}$  ve  $3 \text{ mg ml}^{-1}$ ) kullanılarak üretilen ince filmlerin artan doymuş diklorometan buharı ile etkileşiminde benzer bir tepki gözlenmiştir. Farklı konsantrasyonda çözeltilerle üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmleri için kinetik grafikleri Şekil 3.9 (a), (b) ve (c) ile sunulmuştur. Artan konsantrasyon ile birlikte tüm ince filmlerde artan bir tepki gözlemlenmiş olup, en düşük yanıt C2PA ince filmde gözlenmiştir.

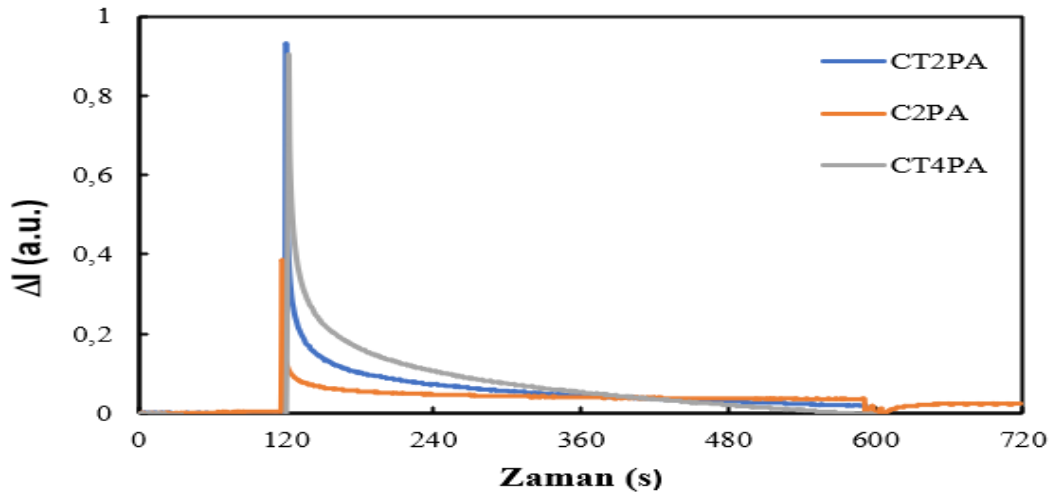


**Şekil 3.9:** Artan doymuş konsantrasyonlarda diklorometan buharı ile etkileşen, farklı çözelti konsantrasyonlarıyla üretilen a) CT2PA, b) C2PA, c) CT4PA kaliksaren ince filmlerinin kinetik grafikleri.



Şekil 3.9 (devam)

Klorlu buhar molekülü ile kaliksaren ince film arasındaki kinetik etkileşim her deney için 2 dakika süreyle sürdürüldü. Tüm kaliksaren -buhar etkileşimleri için birkaç saniyelik bir etkileşim aralığı elde edilmiştir. Etkileşim özelliklerinde olabilecek herhangi bir farkı gözlemlemek için daha uzun bir süre – 10 dakika – kaliksaren ince filminin gözlenmesine izin verilmiştir. Uzun dönem kinetik etkileşimi gösteren kinetik grafik Şekil 3.10 ile sunulmuştur. Zamanla kinetik özelliklerin değişmediği gözlemlenmiştir. 120 saniyelik süre, kaliksaren ince film – klorlu VOC buharı etkileşimini gözlemlemek için yeterli olmuştur.

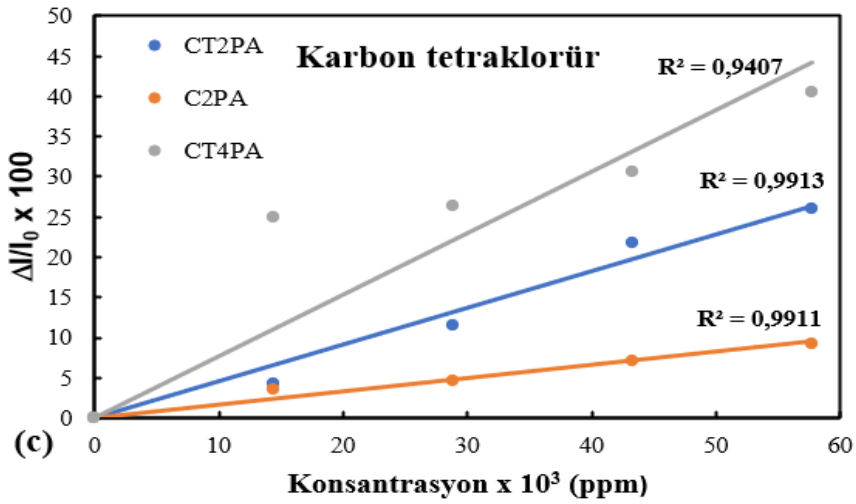
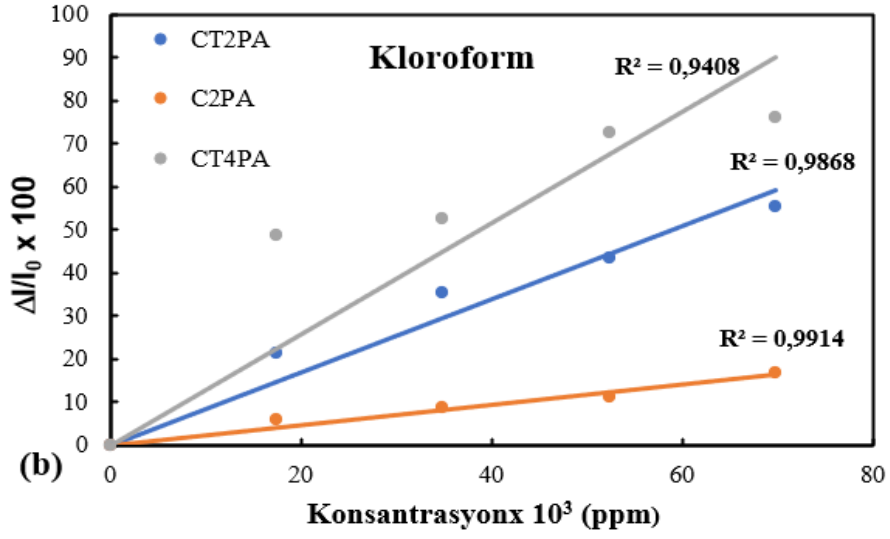
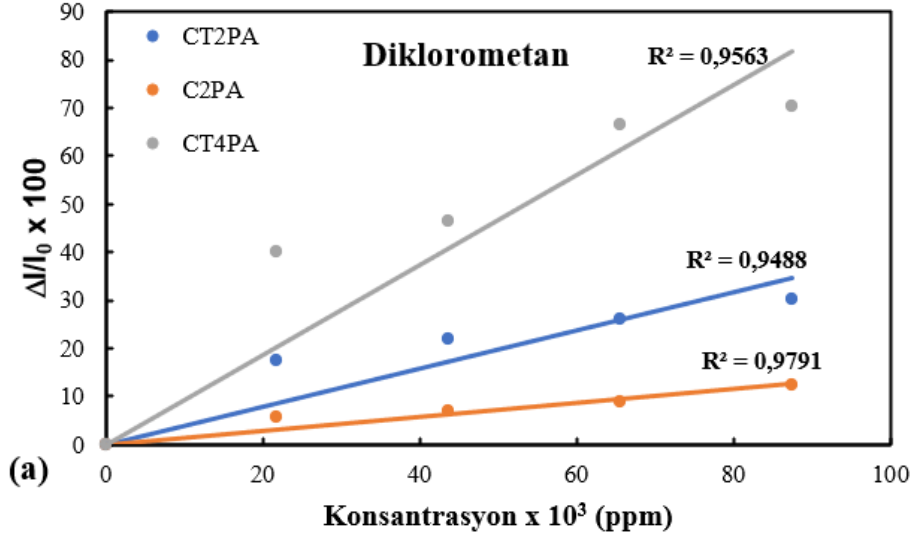


Şekil 3.10: Uzun süre doymuş diklorometan buharı ile etkileşen CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmlerinin kinetik grafikleri.

Bir kaliksaren sensörün derinlemesine incelenmesi için sensör tepkisinin ölçülmesi önemlidir. Bu nedenle, her kaliksaren ince film sensörünün tepki / geri dönüşüm süreleri, hassasiyet ve LOD/LOQ değerleri incelenmiştir. Kinetik grafikler kullanılarak elde edilen yanıt süreleri 1-2 saniye arasında, geri dönüşüm süreleri ise tüm kaliksaren ince film sensörleri için 2-4 saniye arasında değişmiştir. Zaman aralığı, kaliksaren türünden (CT2PA, C2PA ve CT4PA) bağımsızdır ve inceleme altındaki klorlu VOC buharların hiçbirinden etkilenmemiştir.

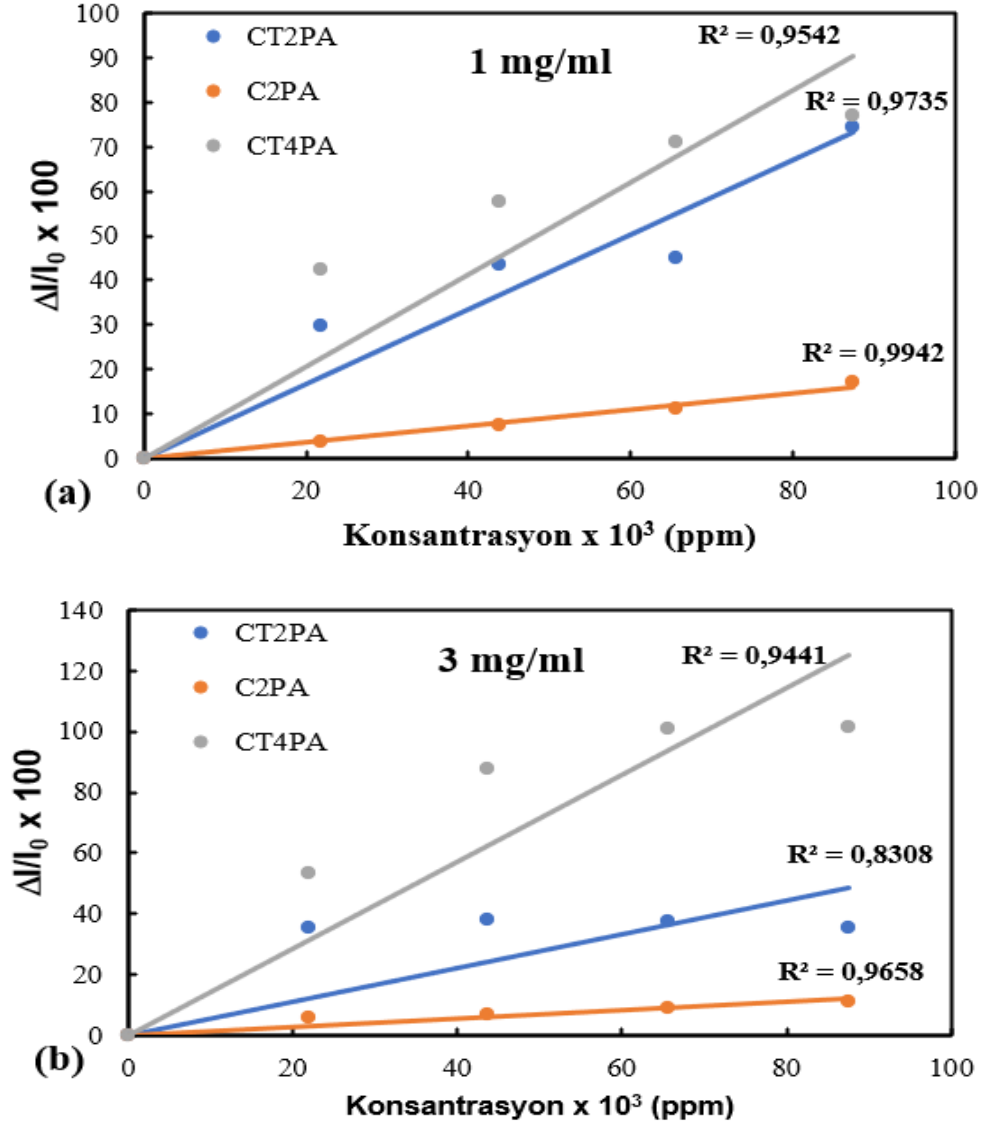
Literatürde bulunan gaz algılama çalışmalarında, kaliksaren tabakalarında benzer tepki ve geri dönüşüm sürelerinin doğrulandığı görülmüştür. Diğer uçucu buharlar toluen ve patlayıcı buhar DNT'den farklı olarak, diklorometan buharı için tepki ve geri dönüşüm süresine sadece birkaç saniyede ulaşılmıştır [53]. Kaliks[4], kaliks[6] ve kaliks[8] içeren başka bir çalışmada ise, kloroform, benzen, toluen ve etanol gibi uçucu organik buharların tepki ve geri dönüşüm sürelerinin sadece birkaç saniye olduğu ortaya konulmuştur [54].

Sensör parametreleri; hassasiyet, LOD ve LOQ Şekil 3.11 (a), (b) ve (c) 'de sunulan kalibrasyon eğrileri yardımıyla belirlenmiştir. 2 mg ml<sup>-1</sup> çözelti konsantrasyonu kullanılarak üretilen kaliksaren ince filmlerinin kalibrasyon eğrileri her bir klorlanmış buhar için verilmiştir. Klorlanmış buharların hepsi artan konsantrasyonla birlikte artan bir tepki oranı göstermektedir, regresyon katsayılarının ( $R^2$ ) bire yakın olması, doğrusal ilişkiyi kanıtlamaktadır.



Şekil 3.11: Klorlu buharlar (a) Diklorometan (b) Kloroform (c) Karbon tetraklorür etkileşimi sonucu kalibrasyon eğrileri

Farklı çözelti konsantrasyonlarına ( $1 \text{ mg ml}^{-1}$  ve  $3 \text{ mg ml}^{-1}$ ) sahip kaliksaren molekülleriyle üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmlerinin diklorometan buharı ile etkileşimi için kalibrasyon eğrileri Şekil 3.12 (a) ve (b) ile sunulmuştur. Bu kaliksaren ince film sensörleri için de benzer bir davranış gözlenmiştir; regresyon katsayıları bire yakın olup, tepki oranı ile buhar konsantrasyonu arasındaki doğrusal ilişki beklendiği gibi net bir şekilde ortaya çıkmıştır.



**Şekil 3.12:** Farklı çözelti konsantrasyonları kullanılarak üretilen a)  $1 \text{ mg ml}^{-1}$  b)  $3 \text{ mg ml}^{-1}$  CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmlerinin diklorometan buharı etkileşimi için kalibrasyon eğrileri.

Doğrusal ilişkinin eğimi; duyarlılık (S), incelenen tüm ince filmler için ilgili klorlu VOC buharının ppm cinsinden konsantrasyonu başına tepki olarak Tablo 3.4'de sunulmuştur.

Buna göre, kaliksaren ince filmlerinin LOD ve LOQ değerleri Eşitlik. 2.8 ve 2.9 kullanılarak hesaplanmış ve Tablo 3.4’de verilmiştir. İncelenen klorlu VOC buharları arasında maksimum duyarlılık değerleri, kloroform buharı için elde edilmiş olup bununla birlikte, aynı koşullarda üretilen ince filmler için minimum LOD ve LOQ değerleri de elde edilmiştir. Çözelti konsantrasyonunun tepki üzerinde bir bağımlılığı gözlenmemiştir.

**Tablo 3.4:** Kaliksaren ince film gaz sensörlerinin duyarlılığı, LOD ve LOQ değerleri.

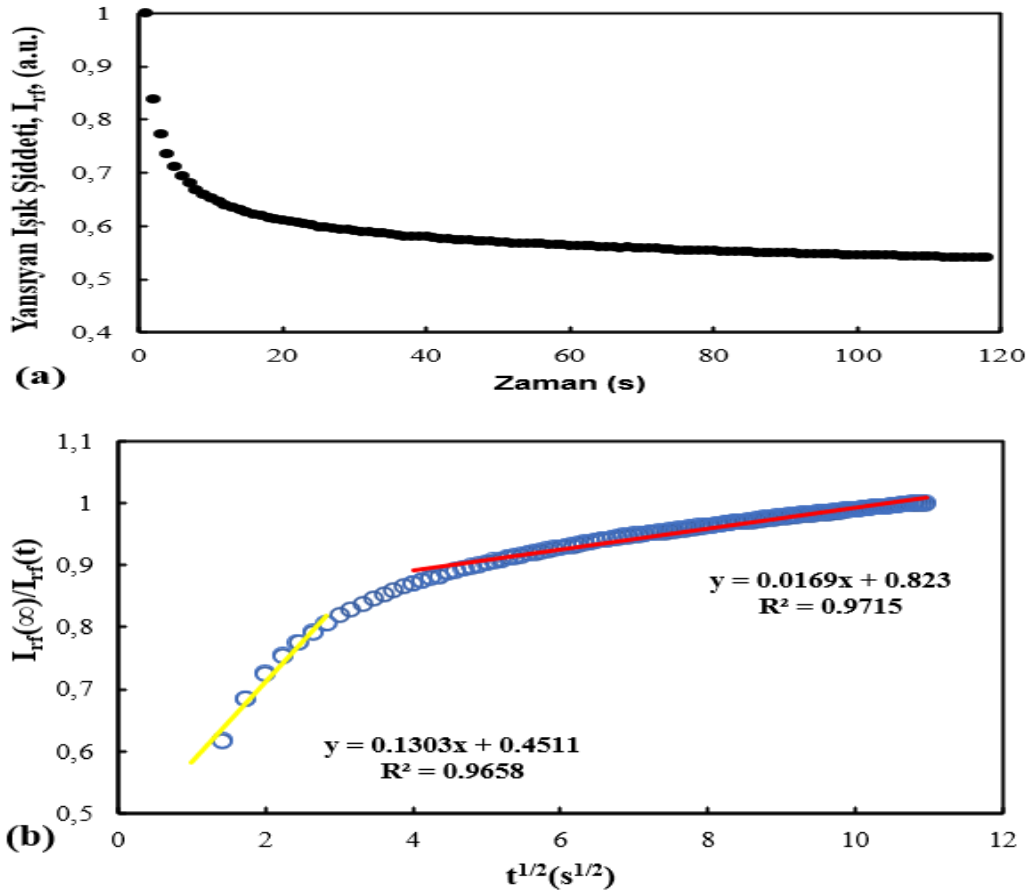
Analiz buharı		Diklorometan	Kloroform	Diklorometan	Karbon tetraklorür	Diklorometan
		1 mg ml <sup>-1</sup>	2 mg ml <sup>-1</sup>			3 mg ml <sup>-1</sup>
CT2PA	S x 10 <sup>-3</sup> (Tepki oranı /ppm)	0.84	0.85	0.39	0.45	0.56
	LOD (ppm)	4	4	8	7	5
	LOQ (ppm)	12	12	25	22	18
C2PA	S x 10 <sup>-3</sup> (Tepki oranı /ppm)	0.18	0.23	0.14	0.16	0.14
	LOD (ppm)	16	13	21	18	21
	LOQ (ppm)	55	40	69	61	71
CT4PA	S x 10 <sup>-3</sup> (Tepki oranı /ppm)	1.03	1.29	0.93	0.77	1.43
	LOD (ppm)	3	2	3	4	2
	LOQ (ppm)	10	8	11	13	7

### 3.5 Klorlu VOC Moleküllerin Kaliksaren İnce Filmlere Difüzyon Süreci

Klorlu VOC moleküllerinin CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmleriyle etkileşiminin incelenebilmesi için “ince filmin hacmi içine adsorpsiyon süreci” derinlemesine araştırılması gerekmektedir. Bu davranışı araştırmak için Fick’in Difüzyon Yasası kullanılmıştır; burada molar akış, difüzyonla orantılı olan konsantrasyon gradyanı ile ilişkilendirilmiştir [10].

Bu model, Klorlu VOC buharlarının ince filmlerin hacmine difüzyonunu açıklamak için kullanılabilir. Şekil 3.8 ve Şekil 3.9 ile sunulan kinetik veriler, VOC moleküllerinin gaz hücresine enjekte edildiği 120 saniyelik süre boyunca incelenmiştir. Zamana bağlı normalize

yansıyan ışık şiddetindeki değişim verileri, CT4PA ince filminin doymuş kloroform buharı etkileşimi için Şekil 3.13 (a) ile sunulmuştur. Bu işlem tüm verilere uygulanmış ve elde edilen grafik, difüzyon sabitini hesaplamak için Eşitlik 2.13 kullanılarak  $I_{rf}(\infty)/I_{rf}(t)$  ve  $t^{1/2}$  arasındaki bağıntıya dönüştürülmüştür. Elde edilen grafik Şekil 3.13 (b) ile sunulmuştur.

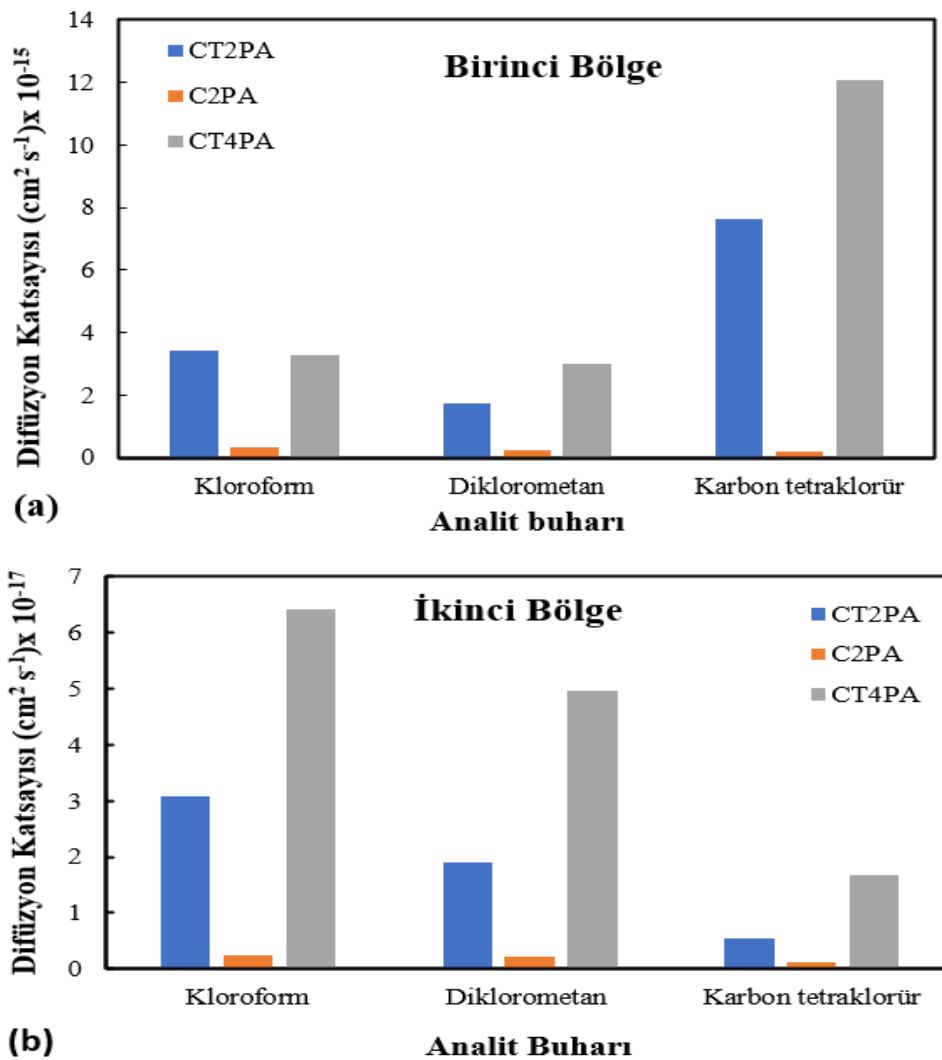


**Şekil 3.13:** Doymuş kloroform buharına maruz bırakılan CT4PA ince filminin a) Zamana bağlı normalize yansıyan ışık şiddetindeki değişimi b) Zamanın kareköküne karşı normalize ışık şiddeti oranının değişimine ait kinetik verileri.

Doğrusal bağımlılık, denkleme göre beklenen şekildedir, her grafikte iki belirgin doğrusal bölge bulunmaktadır. İlk doğrusal bölge, difüzyon süreci ve adsorpsiyonun yaklaşık ilk 10 saniyesi boyunca devam etmektedir. Bu durum, klorlu VOC buharı ile kaliksaren ince filmi arasında büyük bir eğimle hızlı bir etkileşimin gerçekleştiğini göstermektedir. 11 saniye ile 120 saniye zaman aralığındaki etkileşim, difüzyonun ikinci bölgesini oluşturmaktadır, buhar moleküllerinin, kaliksaren ince filmin iç hacimsel yapısı boyunca çok yavaş nüfuz etmesine işaret etmektedir. Bu tür bir etkileşim literatürde, difüzyon sürecinde ince film yapısına nüfuz etmek için buhar molekülü boyutunu değerlendiren çalışmalarda önerilmiştir [43]. Buhar molekülü boyutu, difüzyon süreciyle ince film yapısına nüfuz etme kapasitesi

açısından değerlendirilmiştir. Ayrıca, literatürde Langmuir Blodgett ince film üretim tekniğiyle üretilen kaliksaren malzemeleri için de çeşitli uçucu organik bileşiklerin adsorpsiyon/difüzyon durumu gösterilmiştir

İki etkileşim bölgesinin eğimlerinin birbirinden farklı olması nedeniyle, farklı difüzyon katsayıları hesaplamasını sağlamıştır. Çözelti konsantrasyonu  $2 \text{ mg/ml}^{-1}$  olan CT2PA, C2PA ve CT4PA kaliksaren ince filmlerin tüm klorlu hidrokarbon buhar etkileşimlerinin difüzyon katsayısına bağlılığı birinci ve ikinci bölgede gözlenerek ve Şekil 3.14 (a) ve (b) ile sunulmuştur. Difüzyon katsayılarının değerleri ayrıntılı olarak Tablo 3.5 ile verilmiştir.



**Şekil 3.14:** Kloroform, diklorometan ve karbon tetraklorürün etkileşen  $2 \text{ mg ml}^{-1}$  çözelti konsantrasyonu üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA kaliksaren ince filmlerin a) Birinci etkileşim bölgesindeki b) İkinci etkileşim bölgesindeki difüzyon katsayıları.

**Tablo 3.5:** Kloroform, diklorometan ve karbon tetraklorürün etkileşen 2mg ml<sup>-1</sup> çözelti konsantrasyonu üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA kaliksaren ince filmlerin 2 mg ml<sup>-1</sup> ait difüzyon katsayıları.

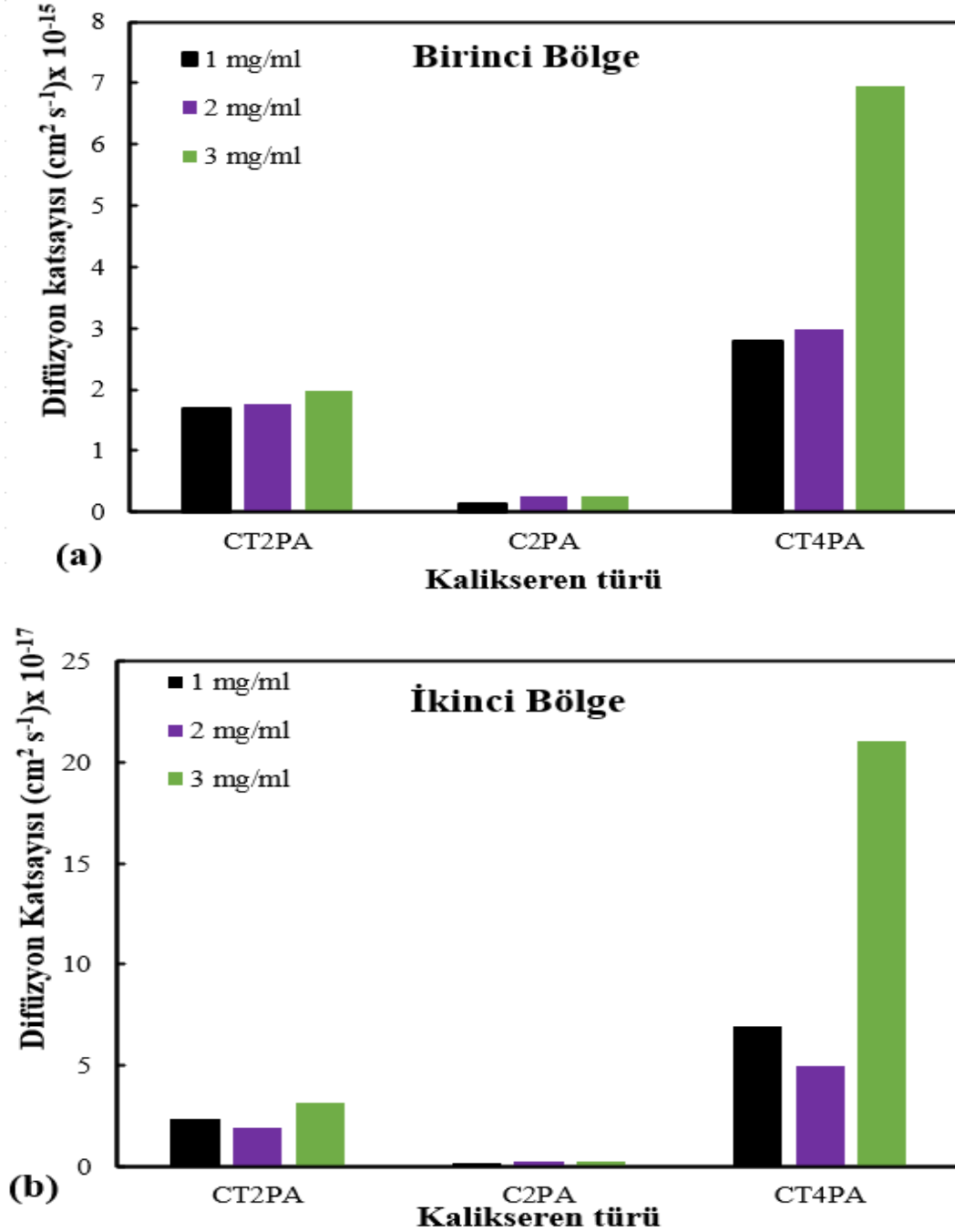
Analit buharı		Kloroform	Diklorometan	Karbon Tetraklorür
	<b>İnce film</b>	<b>Difüzyon katsayısı × 10<sup>-15</sup> (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>		
<b>Birinci Bölge</b>	<b>CT2PA</b>	3.4	1.76	7.61
	<b>C2PA</b>	0.34	0.25	0.21
	<b>CT4PA</b>	3.29	2.98	12.09
		<b>Difüzyon katsayısı × 10<sup>-17</sup> (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>		
<b>İkinci Bölge</b>	<b>CT2PA</b>	3.08	1.9	0.55
	<b>C2PA</b>	0.25	0.23	0.12
	<b>CT4PA</b>	6.41	4.97	1.67

İlk bölgede (yüzey etkileşimi) karbon tetraklorürün hızlı etkileşimi, daha yüksek difüzyon katsayısı değerleri ile gözlenmiştir. İkinci bölgede (yapının içine nüfuz etme) kloroform buharının hareketliliğinin baskın karakteri, kloroform buharı için en yüksek difüzyon katsayıları ile gözlenmiştir. Bu davranış, aynı zamanda Bölüm 3.2’de sunulan, kloroform ve diklorometan buharlarının daha yüksek dipol momentleri ve buhar basınçlarının yanı sıra daha düşük molar kütle ve kırılma indisi değerleri ile kaliksaren ince filmleriyle kolayca etkileşim kurduğuna dair sonuçlarla da tutarlıdır.

CT4PA kaliksaren molekülünün klorlu VOC buharlarla olan daha yüksek etkileşimi, CT4PA ince filmleri için en yüksek difüzyon katsayılarıyla gözlenmiştir. Önceki etkileşim büyüklüğü sıralaması sonuçları CT4PA>CT2PA>C2PA, difüzyon katsayıları ile bir kez daha desteklenmiştir.

Farklı çözelti konsantrasyon değerleri (1mg ml<sup>-1</sup>, 2mg ml<sup>-1</sup> ve 3mg ml<sup>-1</sup>) ile üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA kaliksaren ince filmlerin diklorometan buharı ile etkileşimi için incelenen

kinetik tepki grafikleri difüzyon katsayılarını hesaplamak için analiz edilmiştir ve sonuçları Şekil 3.15 (a) ve (b) ile sunulmuştur. 1 mg ml<sup>-1</sup> ve 3 mg ml<sup>-1</sup> çözelti konsantrasyonuyla üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmlerin diklorometan buharı etkileşiminin difüzyon katsayıları Tablo 3.6’da verilmiştir.



Şekil 3.15: Farklı konsantrasyonlarda üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmlerinin diklorometan buharı ile etkileşiminin a) Birinci etkileşim bölgesi b) İkinci etkileşim bölgesi için difüzyon katsayıları.

**Tablo 3.6:** 1 mg ml<sup>-1</sup> ve 3 mg ml<sup>-1</sup> çözelti konsantrasyonuyla üretilen CT2PA, C2PA ve CT4PA ince filmlerin diklorometan buharı ile etkileşiminin difüzyon katsayıları.

<b>Çözelti konsantrasyonu</b>			
		<b>1 mg ml<sup>-1</sup></b>	<b>3 mg ml<sup>-1</sup></b>
<b>Difüzyon Katsayısı × 10<sup>-15</sup> (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>			
Birinci Bölge	<b>CT2PA</b>	1.7	1.97
	<b>C2PA</b>	0,14	0,27
	<b>CT4PA</b>	2,79	11.17
<b>Difüzyon Katsayısı × 10<sup>-17</sup> (cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>)</b>			
İkinci Bölge	<b>CT2PA</b>	2.33	3.17
	<b>C2PA</b>	0,15	0,28
	<b>CT4PA</b>	6.94	21.04

Çözelti konsantrasyonunun artırılmasıyla difüzyon katsayısında hafif bir artış gözlemlenmiştir. Yüksek çözelti konsantrasyonu, yani daha kalın ince filmlerin Bölüm 3.2’de öne sürülen buhar molekülü ile yüksek etkileşimde bulunduğu tespit edilmiştir. En yüksek difüzyon katsayıları ise, önceki bölümlerde yapılan değerlendirmelerle tutarlı olarak, CT4PA ince filmleri için hesaplanmıştır.

#### 4. SONUÇ VE YORUMLAR

Klorlanmış buhar moleküllerinin algılanması için geliştirilen fosfonat bazlı lipofilik kaliks[4]aren ince filmleri, özellikle kloroform ve diklorometan buhar moleküllerini tespit etmede karbontetraklorüre kıyasla daha yüksek afinite göstererek gaz algılama için iyi bir aday olarak değerlendirildi. Bu davranış, buhar moleküllerinin fiziksel özellikleriyle ilişkilendirildi.

Analit buhar moleküllerinin yüksek dipol momenti ve buhar basıncı ile düşük molar kütle ve kırılma indisi, yüksek duyarlılık üzerinde etkili bulundu. Geliştirilen sensörlerin tepki ve geri kazanım sürelerinin saniyeler düzeyinde kısa olduğu, duyarlılıklarının ise  $1.29 \times 10^{-3}$  tepki oranı/ppm seviyesine kadar yüksek olduğu ve iyi bir tekrarlanabilirliğe sahip oldukları görüldü.

Kaliks[4]aren moleküllerinin farklı sayıda fosfonik asit grubuna sahip kimyasal yapıları, fonksiyonel grupların olası etkileşim mekanizmaları açısından dikkate alındı. Zamana bağlı gaz algılama kinetikleri, deneysel verilerle uyumlu olan iki bölgeyi etkileşim modeliyle Fick'in difüzyon yasası kullanılarak modellenmiştir.

Sonuç olarak, CT4PA ince film sensörünün, klorlanmış uçucu organik buharların algılanması için güçlü bir aday olduğu söylenebilir.

## 5. KAYNAKLAR

- [1] **Ş. Güzel, P. Özer**, “Türkiye’de Hava Kirliliği ve Sağlık Harcamaları,” *Sağlık ve Sosyal Refah Araştırmaları Dergisi*, cilt 4, no 2, 186–202, Jul. 2022, doi: 10.55050/SARAD.
- [2] **R. Kuhn, E. Lederer**, “Zerlegung des Carotins in seine Komponenten. (Über das Vitamin des Wachstums, I. Mitteil),” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, vol. 64, no. 6, pp. 1349–1357, Jun. 1931, doi: 10.1002/cber.19310640624.
- [3] **S. B. Çançin**, “Kuartz kristal mikrobalsans (QCM) sensör sisteminde klorlu uçucu organik bileşik (KUOB) türleri için algılayıcı olabilecek kaliks[4]aren türevlerinin araştırılması” , Yüksek Lisans tezi, Konya Teknik Üniv. , Konya, 2021.
- [4] **C. H. Halios, C. Landeg-Cox, S. D. Lowther, A. Middleton, T. Marczylo, and S. Dimitroulopoulou**, “Chemicals in European residences – Part I: A review of emissions, concentrations and health effects of volatile organic compounds (VOCs),” *Science of The Total Environment*, vol. 839, p. 156201, Sep. 2022, doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.156201.
- [5] **A. Mangotra and S. K. Singh**, “Volatile organic compounds: A threat to the environment and health hazards to living organisms – A review,” *J Biotechnol*, vol. 382, pp. 51–69, Feb. 2024, doi: 10.1016/j.jbiotec.2023.12.013.
- [6] **A. S. Bale, S. Barone, C. S. Scott, and G. S. Cooper**, “A review of potential neurotoxic mechanisms among three chlorinated organic solvents,” *Toxicol Appl Pharmacol*, vol. 255, no. 1, pp. 113–126, Aug. 2011, doi: 10.1016/j.taap.2011.05.008.
- [7] **B. Huang, C. Lei, C. Wei, and G. Zeng**, “Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment — sources, potential human health impacts, and current remediation technologies,” *Environ Int*, vol. 71, pp. 118–138, Oct. 2014, doi: 10.1016/j.envint.2014.06.013.
- [8] **R. Pinalli, A. Pedrini, and E. Dalcanale**, “Environmental Gas Sensing with Cavitands,” *Chemistry – A European Journal*, vol. 24, no. 5, pp. 1010–1019, Jan. 2018, doi: 10.1002/chem.201703630.
- [9] **M. Vinodh, F. H. Alipour, A. A. Mohamod, and T. F. Al-Azemi**, “Molecular Assemblies of Porphyrins and Macrocyclic Receptors: Recent Developments in Their Synthesis and Applications,” *Molecules 2012, Vol. 17, Pages 11763-11799*, vol. 17, no. 10, pp. 11763–11799, oct. 2012, doi: 10.3390/molecules171011763.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [10] **F. Davis, S. P. J. Higson, O. N. Oliveira, and F. M. Shimizu**, “Calixarene-Based Gas Sensors,” *Materials Horizons: From Nature to Nanomaterials*, pp. 433–462, 2020, doi: 10.1007/978-981-15-4810-9\_17.
- [11] **K.V. Kostyukevych, R.V. Khristosenko, Y.M. Shirshov, S.A. Kostyukevych, A.V. Samoylov, V.I. Kalchenko**, “Multi-element gas sensor based on surface plasmon resonance: recognition of alcohols by using calixarene films”, *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* 14(3) (2011) 313-320.
- [12] **E. Halay, S. Bozkurt, R. Capan, M. Erdogan, R. Unal, and Y. Acikbas**, “Calix[4]arene-triazine conjugate intermediate: optical properties and gas sensing responses against aromatic hydrocarbons in Langmuir–Blodgett films,” *Research on Chemical Intermediates*, vol. 46, no. 10, pp. 4433–4445, Oct. 2020, doi: 10.1007/s11164-020-04213-9.
- [13] **A. K. Hassan, A. K. Ray, A. V. Nabok, and T. Wilkop**, “Kinetic studies of BTEX vapour adsorption onto surfaces of calix-4-resorcinarene films,” *Appl Surf Sci*, vol. 182, no. 1–2, pp. 49–54, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0169-4332(01)00435-4.
- [14] **C. Ozkaya, R. Capan, M. Erdogan, M. Bayrakci, M. Ozmen, and Y. Acikbas**, “Fabrication of picoline amide-based calix[4]arene Langmuir-Blodgett thin film for volatile organic vapor sensing application,” *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, vol. 710, no. 1, pp. 49–65, Oct. 2020, doi: 10.1080/15421406.2020.1829309.
- [15] **I. Capan, M. Bayrakci, M. Erdogan, and M. Ozmen**, “Fabrication of Thin Films of Phosphonated Calix[4]Arene Bearing Crown Ether and Their Gas Sensing Properties,” *IEEE Sens J*, vol. 19, no. 3, pp. 838–845, Feb. 2019, doi: 10.1109/JSEN.2018.2878840.
- [16] **S. Kumar, S. Chawla, and M. C. Zou**, “Calixarenes based materials for gas sensing applications: a review,” *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* 2017 88:3, vol. 88, no. 3, pp. 129–158, Jun. 2017, doi: 10.1007/S10847-017-0728-2.
- [17] **A. K. Sundramoorthy et al.**, “Lateral assembly of oxidized graphene flakes into large-scale transparent conductive thin films with a three-dimensional surfactant 4-sulfocalix [4]arene,” *Scientific Reports* 2015 5:1, vol. 5, no. 1, pp. 1–13, Jun. 2015, doi: 10.1038/srep10716.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [18] S. Şen, F. Davis, R. Çapan, Z. Özbek, M. E. Özel, and G. A. Stanciu, "A macrocyclic tetra-undecyl calix[4]resorcinarene thin film receptor for chemical vapour sensor applications," *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, vol. 98, no. 3–4, pp. 237–247, Dec. 2020, doi: 10.1007/s10847-020-01024-8.
- [19] R. Çapan, İ. Çapan, F. Davis, and A. K. Ray, "Spin-coated films of calix[4]resorcinarenes as sensors for chlorinated solvent vapours," *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 35, no. 25, pp. 1–16, Sep. 2024, doi: 10.1007/s10854-024-13457-9.
- [20] V. Yesudasu, H. S. Pradhan, and R. J. Pandya, "Recent progress in surface plasmon resonance based sensors: A comprehensive review," *Heliyon*, vol. 7, no. 3, p. e06321, 2021 doi: 10.1016/j.heliyon. 2021.e06321.
- [21] L. Eddaif, A. Shaban, and J. Telegdi, "Sensitive detection of heavy metals ions based on the calixarene derivatives-modified piezoelectric resonators: a review," *Int J Environ Anal Chem*, vol. 99, no. 9, pp. 824–853, Jul. 2019, doi: 10.1080/03067319.2019.1616708.
- [22] J. H. Hines, E. Wanigasekara, D. M. Rudkevich, and R. D. Rogers, "Calix[4]arenes immobilized in a cellulose-based platform for entrapment and detection of NO<sub>x</sub> gases," *J Mater Chem*, vol. 18, no. 34, pp. 4050–4055, Aug. 2008, doi: 10.1039/b803289k.
- [23] C. D. Gutsche and K. C. Nam, "Calixarenes. 22. Synthesis, Properties, and Metal Complexation of Aminocalixarenes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 110, no. 18, pp. 6153–6162, 1988, doi: 10.1021/ja00226a034.
- [24] I. V. Kolesnichenko and E. V. Anslyn, "Practical applications of supramolecular chemistry," *Chem Soc Rev*, vol. 46, no. 9, pp. 2385–2390, May 2017, doi: 10.1039/c7cs00078b.
- [25] L. Ferreri *et al.*, "A novel material based on an antibacterial choline-calixarene nanoassembly embedded in thin films," *Journal of Materials Science*, vol. 57, no. 44, pp. 20685–20701, Nov. 2022, doi: 10.1007/s10853-022-07868-4.
- [26] B. Mokhtari and K. Pourabdollah, "Application of calixarenes in development of sensors," *Asian Journal of Chemistry*, vol. 25, no. 1, pp. 1–12, 2013, doi: 10.14233/ajchem.2013.12058.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [27] **I. Capan, R. Capan, M. Erdogan, M. Bayrakci, and M. Ozmen**, “Sensing behaviors of lipophilic calix[4]arene phosphonate based Langmuir-Blodgett thin films for detection of volatile organic vapors,” *Sens Actuators A Phys*, vol. 347, p. 113947, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.SNA.2022.113947.
- [28] **Z. Özbek**, “Kaliksaren maddelerinin ince film ve elektrik özellikleri”, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniv, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Balıkesir, 2007.
- [29] **Y. Açıkbaş**, “Perilendiimid türevlerinin organik buharlara karşı duyarlılıklarının incelenmesi”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Balıkesir, 2011.
- [30] **J.-J. Chyou et al.**, “High-efficiency electro-optic polymer light modulator based on waveguide-coupled surface plasmon resonance,” <https://doi.org/10.1117/12.505525>, vol. 5221, pp. 197–206, Oct. 2003, doi: 10.1117/12.505525.
- [31] **S. H. Choi, K. M. Byun, and Y. L. Kim**, “Graphene-on-silver substrates for sensitive surface plasmon resonance imaging biosensors,” *Optics Express*, Vol. 19, Issue 2, pp. 458–466, vol. 19, no. 2, pp. 458–466, Jan. 2011, doi: 10.1364/oe.19.000458.
- [32] **E. Kretschmann and H. Raether**, "Radiative Decay of Non Radiative Surface Plasmons Excited by Light," *Zeitschrift fur Naturforschung-Section A Journal of Physical Sciences*, vol. 23, no. 12, pp. 2135–2136, Dec. 1968, doi: 10.1515/zna-1968-1247.
- [33] **Y. Li, X. Ma, M. Zhao, P. Qi, and J. Zhong**, "Quick and label-free detection for coumaphos by using surface plasmon resonance biochip," *PLoS One*, vol. 9, no. 8, p. e104689, Aug. 2014, doi: 10.1371/journal.pone.0104689.
- [34] **H. N. Daghestani and B. W. Day**, “Theory and Applications of Surface Plasmon Resonance, Resonant Mirror, Resonant Waveguide Grating, and Dual Polarization Interferometry Biosensors,” *Sensors 2010*, Vol. 10, Pages 9630-9646, vol. 10, no. 11, pp. 9630–9646, Nov. 2010, doi: 10.3390/S101109630.
- [35] **A. Yashlı et al.**, "Çoklu-analit algılama amacıyla pasta-şeklinde fotonik kristal fiber bazlı yüzey plazmon rezonans algılayıcı," *Pamukkale Üniversitesi Mühendislik Bilimleri Dergisi*, vol. 28, no. 5, pp. 652–660, 2022, doi: 10.5505/pajes.2022.35487.
- [36] **N. E. Duran**, “Spin kaplama yöntemi ile üretilen bakır katkılı ftalosiyanın organik ince filmlerinin gaz etkileşimi ve optik özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Balıkesir, 2018.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [37] **W. Knoll**, "Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 49, no. 1, pp. 569–638, Oct. 1998, doi: 10.1146/annurev.physchem.49.1.569.
- [38] **I. Pockrand**, "Surface plasma oscillations at silver surfaces with thin transparent and absorbing coatings," *Surface Science*, vol. 72, no. 3, pp. 577–588, Apr. 1978, doi: 10.1016/0039-6028(78)90371-0.
- [39] **Z. Özbek**, "Organik ince filmlerin gaz sensör karakterizasyonu ve kinetik mekanizmalarının incelenmesi", Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Bölümü, Balıkesir, 2011.
- [40] **N. Kasai**, I. Sugimoto, and M. Nakamura, "Discrimination of odorants of definite concentrations by using plasma-organic-film-coated QCR sensors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 65, no. 1–3, pp. 114–119, Jun. 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(99)00401-3.
- [41] **M. Erdoğan**, I. Çapan, Ç. Tarımcı, and A. K. Hassan, "Modeling of vapor sorption in polymeric film studied by surface plasmon resonance spectroscopy," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 323, no. 2, pp. 235–241, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.jcis.2008.04.045.
- [42] **Y. M. Shirshov et al.**, "Optical parameters of thin calixarene films and their response to benzene, toluene and chloroform adsorption," *Supramolecular Science*, vol. 4, no. 3–4, pp. 491–494, Sep. 1997, doi: 10.1016/S0968-5677(97)00033-3.
- [43] **K. V. Kostyukevych et al.**, "A nanostructural model of ethanol adsorption in thin calixarene films," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 223, pp. 470–480, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.snb.2015.09.123.
- [44] **E. Halay, Y. Açıkbaz, R. Capan, S. Bozkurt, M. Erdoğan, and R. Ünal**, "A novel triazine-bearing calix[4]arene: Design, synthesis and gas sensing affinity for volatile organic compounds," *Tetrahedron*, vol. 75, no. 17, pp. 2521–2528, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.tet.2019.03.027.
- [45] **S. Bozkurt, M. Durmaz, M. Erdogan, C. Ozkaya Erdogan, R. Capan, and Y. Acikbas**, "The bisbenzothiazole-p-tert-butylcalix[4]arene-thiourea Langmuir–Blodgett thin films: preparation, optical properties, swelling dynamics and gas sensing properties via host–guest principles," *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, vol. 102, no. 7–8, pp. 629–636, Aug. 2022, doi: 10.1007/s10847-022-01142-5.

## KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)

- [46] **M. Durmaz, Y. Acikbas, S. Bozkurt, R. Capan, M. Erdogan, and C. Ozkaya**, “A Novel Calix[4]arene Thiourea Decorated with 2-(2-Aminophenyl)benzothiazole Moiety as Highly Selective Chemical Gas Sensor for Dichloromethane Vapor,” *ChemistrySelect*, vol. 6, no. 19, pp. 4670–4676, May 2021, doi: 10.1002/slct.202100631.
- [47] **M. Benounis, N. Jaffrezic, C. Martelet, I. Dumazet-Bonnamour, and R. Lamartine**, “High Sensitive Surface Plasmon Resonance (SPR) Sensor Based on Modified Calix(4)arene Self Assembled Monolayer for Cadmium Ions Detection,” *Mater Trans*, vol. 56, no. 4, pp. 539–544, Apr. 2015, doi: 10.2320/matertrans.m2014366.
- [48] **A. V. Nabok, A. K. Hassan, and A. K. Ray**, “Condensation of organic vapours within nanoporous calixarene thin films,” *J Mater Chem*, vol. 10, no. 1, pp. 189–194, Jan. 2000, doi: 10.1039/a903502h.
- [49] **J. Roales, J. M. Pedrosa, P. Castellero, M. Cano, and T. H. Richardson**, “Optimization of mixed Langmuir–Blodgett films of a water insoluble porphyrin in a calixarene matrix for optical gas sensing,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 6, pp. 2025–2030, Jan. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2010.10.038.
- [50] **Y. Acikbas et al.**, “Fabrication and characterization of calix[4]arene Langmuir–Blodgett thin film for gas sensing applications,” *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, vol. 89, no. 1–2, pp. 77–84, Oct. 2017, doi: 10.1007/s10847-017-0732-6.
- [51] **M. Bayrakc, Ş. Ertul, and M. Yilmaz**, “Phase solubility studies of poorly soluble drug molecules by using O-phosphorylated calixarenes as drug-solubilizing agents,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 57, no. 1, pp. 233–239, Jan. 2012, doi: 10.1021/je200992c.
- [52] **S. Sayin**, “Synthesis of new anthracene-conjugated calix[4]arene as highly selective fluorescent chemosensor for determination of CN<sup>-</sup> ion,” *J Mol Struct*, vol. 1252, p. 132212, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.molstruc.2021.132212.
- [53] **P. Montmeat, F. Veignal, C. Methivier, C. M. Pradier, and L. Hairault**, “Study of calixarenes thin films as chemical sensors for the detection of explosives,” *Appl Surf Sci*, vol. 292, pp. 137–141, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.11.101.

## **KAYNAKLAR DİZİNİ (devam)**

- [54] **M. Ozmen, Z. Ozbek, M. Bayrakci, S. Ertul, M. Ersoz, and R. Capan**, “Preparation and gas sensing properties of Langmuir–Blodgett thin films of calix[n]arenes: Investigation of cavity effect,” *Sens Actuators B Chem*, vol. 195, pp. 156–164, May 2014, doi: 10.1016/j.snb.2014.01.041.

## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Nilüfer Seda ALAGÖZ  
Doğum tarihi ve yeri : 23/09/1986-Artvin  
e-posta : [seda\\_ozz@hotmail.com](mailto:seda_ozz@hotmail.com)

### Öğrenim Bilgileri

Derece	Okul/Program	Yıl
Y. Lisans	Balıkesir Üniversitesi/Fizik Anabilim Dalı	2025
Lisans	Hitit Üniversitesi/Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü	2012
Lise	Değirmendere Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi	2004