



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

AMİT FONKSİYONLU KALİKS[4]AREN
TABANLI KUARTZ KRİSTAL
MİKROBALANS (QCM) SENSÖRLERİN
HAZIRLANMASI ve BAZI ANYONLARA
KARŞI ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

İlker ŞENKUL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Ağustos-2020
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

İlker ŞENKUL tarafından hazırlanan “Amit Fonksiyonlu Kaliks[4]aren Tabanlı Kuartz Kristal Mikrobals (QCM) Sensörlerin Hazırlanması ve Bazı Anyonlara Karşı Algılama Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 18/08/2020 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

Danışman

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

Üye

Prof. Dr. Serkan ERDEMİR

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TUBİTAK) tarafından 118Y516 numaralı proje ile desteklenmiştir.

TEZ BİLDİRİMİ

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

DECLARATION PAGE

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.



Tarih: İlker ŞENKUL
18.08.2020

ÖZET

YÜKSEK LİSANS

AMİT FONKSİYONLU KALİKS[4]AREN TABANLI KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS (QCM) SENSÖRLERİN HAZIRLANMASI ve BAZI ANYONLARA KARŞI ALGILAMA ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

İlker ŞENKUL

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

2020, 87 Sayfa

Jüri

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ
Prof. Dr. Serkan ERDEMİR

Bu çalışmada, algılayıcı madde olarak amit fonksiyonlu kaliks[4]aren türevleri ile kaplı kaliks[4]aren amit tabanlı yeni QCM sensörlerin hazırlanması ve bu sensörlerin bazı önemli anyonlar (Br^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^- , I^- , H_2PO_4^- , CN^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_4^-) için sulu ortamda algılama özelliklerinin araştırılması amaçlandı. Bu amaç doğrultusunda öncelikle alt bölgesinden amit grubu (propil ve etilen köprülü amit) fonksiyonlu kaliks[4]aren **4a** ve **4b** türevleri sentezlendi. Daha sonra bu türevlerin QCM kristal yüzeyinde düzenli bir tabaka oluşturması ve böylece daha yüksek bir algılama elde etmek amacıyla üst bölgeden tiyol grubu içeren kaliks[4]aren **6a** ve **6b** türevleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapılarının karakterizasyonu FT-IR ve ^1H -NMR spektroskopisi ile gerçekleştirildi. Sentezlenen tiyol grubu içeren kaliks[4]aren amit türevleri **6a** ve **6b** özeltide bekletme yöntemi (soaking) kullanılarak QCM sensör yüzeyine kaplandı ve böylece elde edilen yeni QCM sensörlerin belirlenen anyonlar için algılama çalışmaları gerçekleştirildi. Ayrıca karşılaştırma yapabilmek ve yapısal etkileri görebilmek amacıyla kaliks[4]aren **2**, **3** ve **4b** türevleri ile kaplanmış ve kaplamasız QCM sensörleri de hazırlanarak seçilmiş anyonlara karşı algılama özellikleri incelendi. Algılama çalışmaları sonucunda amit fonksiyonlu kaliks[4]aren türevlerinden **6b** (etilen köprülü amit) kaplı QCM sensörün tüm anyonlar için diğer sensörlere göre oldukça yüksek bir algılama sergilediği görüldü. Diğer taraftan bu algılamanın özellikle siyanür (CN^-) ve florür (F^-) anyonlarına karşı çok daha yüksek olması dikkat çekici oldu. Amit fonksiyonlu kaliks[4]aren **6b** kaplı QCM sensörün farklı anyon konsantrasyon çalışmalarından LOD değeri CN^- anyonu için 0,0317 mM ve F^- için 0,0306 mM olarak, adsorpsiyon kapasitesi CN^- için 224,3 mg/g adsorbent ve F^- için 209,4 mg/g adsorbent olarak, bağlanma sabiti CN^- için 2,399 ve F^- için 6,770 olarak hesaplandı. Sonuç olarak bu çalışmada tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi **6b** kaplı QCM sensör özellikle CN^- ve F^- anyonlarının algılanmasında verimli ve etkin bir sensör olarak ortaya çıkmış oldu.

Anahtar Kelimeler: Algılama, anyon, kaliksaren, kuartz kristal mikrobals (QCM), sensör

ABSTRACT

MS THESIS

PREPARATION OF AMIDE FUNCTIONALIZED CALIX[4]ARENE BASED QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE (QCM) SENSORS AND INVESTIGATION OF THEIR SENSING PROPERTIES TOWARDS SOME ANIONS

İlker ŞENKUL

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

2020, 87 Pages

Jury

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI
Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ
Prof. Dr. Serkan ERDEMİR

In this study, we aimed preparation of new QCM sensors coated with amide functionalized calix[4]arene derivatives and based on calix[4]arene amide, and their investigation of sensing properties for some important anions such as Br^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^- , I^- , H_2PO_4^- , CN^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_4^- in aqueous media. For this purpose, firstly, amide group (propyl and ethylene bridged amide) functionalized calix[4]arene **4a** and **4b** derivatives were synthesized from their lower rim region. Subsequently, calix[4]arene **6a** and **6b** derivatives were synthesized from their upper rim region to form a regular layer on the QCM crystal surface of these derivatives and thus to obtain a higher sensing. Characterization of the structures of the synthesized compounds was carried out by FT-IR and ^1H -NMR spectroscopy. Synthesized thiol group containing calix[4]arene amide derivatives **6a** and **6b** were coated on the QCM sensor surface by using soaking method, and thus sensing studies of these new QCM sensors were carried out for the selected anions. In addition, in order to make comparisons and to see the structural effects, QCM sensors coated and uncoated with calix[4]arene **2**, **3** and **4b** derivatives were also prepared and their sensing properties towards the selected anions were examined. As a result of the detection studies, it was seen that the QCM sensor coated with **6b** (ethylene-bridged amide), which is one of the calix[4]arene derivatives with amide functionalized, exhibited a significantly higher detection for all anions compared to other sensors. On the other hand, it was remarkable that this sensing was much higher especially towards cyanide (CN^-) and fluoride (F^-) anions. For the amide functionalized calix[4]arene **6b** coated QCM sensor, it was calculated LOD values as 0.0317 mM and 0.0306 mM, adsorption capacities as 224.3 mg/g adsorbent, and the binding constants as 2.399 and 6.770 for CN^- and F^- , respectively. As a result, in this study, a novel QCM sensor, which coated with calix[4]arene amide **6a** bearing ethylene bridge and thiol groups, emerged as an efficient and effective sensor, especially in the sensing of CN^- and F^- anions.

Keywords: Sensing, anion, calixarene, quartz crystal microbalance (QCM), sensor.

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa TABAKCI'nın danışmanlığında hazırlanarak Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü'ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuştur.

Çalışmalarımın hazırlanması ve yürütülmesinde benden desteğini esirgemeyen, bilgi birikimi ile yönlendiren saygı değer hocam, danışmanım Prof. Dr. Mustafa TABAKCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana laboratuvar imkanı sağlayan Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim. Ayrıca bu çalışmayı 118Y516 numaralı proje ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu'na (TÜBİTAK) teşekkür ederim.

Çalışmalarımda gerekli desteği sağlayan Prof. Dr. Serkan ERDEMİR'e ve Arş. Gör. Dr. Farabi TEMEL'e teşekkürlerimi sunarım. Arkadaşlarım doktora öğrencileri Egemen ÖZÇELİK ve Muhammed Hüseyin ORHAN'a, yüksek lisans öğrencileri Yasir DEMİR ve Seda Büşra ÇANÇİN'e yardımlarından ve dostluklarından dolayı teşekkürü borç bilirim.

Yoğun çalışmalarım süresince maddi ve manevi her türlü destek veren, sabır ve sevgisiyle her zaman yanımda olan en başta babam Hasan ŞENKUL olmak üzere annem (merhume) Aysel ŞENKUL, kardeşim Hüseyin ŞENKUL, ağabeyim Şükrü GEZGİNCİ, eşi Güllü GEZGİNCİ ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu tezi anneme ve babama ithaf ediyorum.

İlker ŞENKUL
KONYA-2020

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Kaliksarenler	2
1.1.1. Kaliksarenlerin tarihsel gelişimi	3
1.1.2. Kaliksaren bölgelerinin adlandırılması ve konformasyonları.....	4
1.1.3. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması.....	5
1.2. Sensörler.....	6
1.2.1. İdeal sensör özellikleri	7
1.2.1.1. Tekrarlanılabilirlik.....	7
1.2.1.2. Kalibrasyon yapılabilme.....	8
1.2.1.3. Kullanım süresi.....	8
1.2.1.4. Seçici olma	8
1.2.1.5. Kararlı olma.....	8
1.2.1.6. Tepki verme süresi	8
1.2.1.7. Kullanılabilir ve ekonomik olma.....	9
1.2.2. Kimyasal sensörler.....	9
1.3. Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM)	10
1.4. Anyonlar.....	12
1.4.1. Florür	15
1.4.2. Bromür	16
1.4.3. Fosfat	16
1.4.4. İyodür.....	17
1.4.5. Klorür.....	18
1.4.6. Kromat ve Dikromat	19
1.4.7. Nitrat ve Nitrit.....	20
1.4.8. Siyanür	21
1.4.9. Sülfat.....	22
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	24
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	40
3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar	40
3.2. Amit Fonksiyonlu Kaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi.....	40

3.2.1.	5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütil-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (1)....	42
3.2.2.	25,26,27,28-Tetrahidroksi kaliks[4]aren (2)	42
3.2.3.	25,27-Di(metoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (3)	43
3.2.4.	Kaliks[4]aren propil amit türevi (4a)	44
3.2.5.	Kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi (4b)	45
3.2.6.	Klormetilli kaliks[4]aren propil amit türevi (5a)	45
3.2.7.	Klormetilli kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi (5b)	46
3.2.8.	Tiyol bağlı kaliks[4]aren propil amit türevi (6a)	47
3.2.9.	Tiyol bağlı kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi (6b)	48
3.3.	Anyon Algılama Çalışmaları.....	49
3.3.1.	Amit grubu ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren kaplı QCM sensörlerin hazırlanması	49
3.3.2.	QCM sistemi ve algılama prensibi.....	50
4.	ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	52
4.1.	Amit Fonksiyonlu Kaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi.....	52
4.2.	Yüzey Karakterizasyonu	58
4.3.	Anyon Algılama Çalışmaları.....	60
4.3.1.	Kaplamasız QCM sensörün anyon algılama çalışması.....	61
4.3.2.	Kaliks[4]aren 2 türevi ile kaplı QCM sensörün anyon algılama çalışması 61	
4.3.3.	Kaliks[4]aren ester türevi 3 ile kaplanmış QCM sensörün anyon algılama çalışması.....	62
4.3.4.	Kaliks[4]aren 6a türevi ile kaplanmış QCM sensörün anyon algılama çalışması.....	63
4.3.5.	Kaliks[4]aren 6b türevi ile kaplanmış QCM sensörün anyon algılama çalışması.....	63
4.4.	Adsorpsiyon izotermi ve bağlanma sabitlerinin belirlenmesi.....	71
5.	SONUÇLAR VE ÖNERİLER	77
5.1.	Sonuçlar.....	77
5.2.	Öneriler	79
KAYNAKLAR		80
ÖZGEÇMİŞ		86

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. <i>p-ter</i> -Kaliks[4]aren sentez gösterimi	2
Şekil 1.2. Sırasıyla n= 4, 6, 8 kaliksaren moleküllerinin farklı gösterimleri	3
Şekil 1.3. Kaliksaren bölgelerinin gösterimi	4
Şekil 1.4. Kaliks[4]arenlerin konformasyonları	5
Şekil 1.5. Kaliksaren moleküllerinin farklı şekillerde fonksiyonlandırılması	6
Şekil 1.6. Sensör çalışma mekanizması	7
Şekil 1.7. Kimyasal sensör çalışma prensibi.....	10
Şekil 1.8. QCM tekniği ile yapılan analizin şematik gösterimi	11
Şekil 1.9. QCM metodunda kullanılan kuartz kristal çip	12
Şekil 2.1. Koni konformasyonuna sahip kaliksaren türevleri	24
Şekil 2.2. Dört piridil grubuna sahip kaliksaren türevinin arsenat anyonu ile etkileşimi (6c)	24
Şekil 2.3. Kaliksaren türevlerinin elektrospinning yöntemle kaplanması şematik gösterimi	25
Şekil 2.4. Kaliksaren türevlerinin şematik gösterimi.....	25
Şekil 2.5. PAN – kaliksaren türevlerinin çeşitli pH değerlerindeki ekstraksiyon yüzdeleri.....	25
Şekil 2.6. Farklı kaliksaren türevlerinin sentez şeması.....	26
Şekil 2.7. a) Farklı pH değerlerinde dikromat anyonunun seçiciliği, b) Farklı pH değerlerinde arsenat anyonunun seçiciliği	26
Şekil 2.8. Tiyoüre grupları içeren kaliksaren türevinin anyon algılama üzerindeki etkisi	27
Şekil 2.9. Çalışmada kullanılan kaliksaren türevi ve floresans etkileşimi.....	27
Şekil 2.10. Çalışmada kullanılan naftil Schiff bazlı ve fenil Schiff bazlı kaliksaren türevlerinin sentezlenme şeması	28
Şekil 2.11. Farklı anyonlara karşı naftil Schiff bazı (a) ve fenil Schiff bazı (b) kaliksaren türevlerinin kolorimetrik tepkileri	28
Şekil 2.12. Çalışmada kullanılan kaliksaren türevi.....	28
Şekil 2.13. Kaliksaren türevi ile anyon etkileşimi	29
Şekil 2.14. Ferreira ve Bagatin tarafından sentezlenen kaliksaren türevi.....	29
Şekil 2.15. Farklı kation ve anyonlara karşı spektrum değişimleri.....	29
Şekil 2.16. Kaliks[4]aren türevleri sentez şeması.....	30
Şekil 2.17. Kaliks[4]aren türevlerinin anyonlara karşı florimetrik davranışları	30
Şekil 2.18. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevlerinin sentezi	31
Şekil 2.19. Anilin amit grubu içeren kaliks[4]aren türevinin Br ⁻ ile kompleksleşmesi..	31
Şekil 2.20. Çalışmada kullanılan kaliks[4]pirol türevleri	31
Şekil 2.21. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevi	32
Şekil 2.22. a) Dimetilsülfoksit çözücüsü içerisinde çeşitli anyonların floresans spektrumları, b) Kloroform çözücüsü içerisinde çeşitli anyonların floresans spektrumları	33
Şekil 2.23. Naftalin sülfonil kaliks[4]aren türevinin sırasıyla kloroform (solda) ve dimetilsülfoksit (sağda) çözücülerinde F ⁻ anyonuna karşı kompleksleşme yapısı	33
Şekil 2.24. Ftalonitril ve izoindolin türevleri içeren kaliks[4]aren moleküllerinin sentezi	34
Şekil 2.25. Mannich ve Schiff bazı fonksiyonlu kaliksaren türevleri.....	35
Şekil 2.26. Kaliksaren türevlerin kompleksleşme oranları	35

Şekil 2.27. Farklı anyonlara karşı algılama özellikleri	35
Şekil 2.28. Naftalimid grubu içeren kaliksaren molekülü	36
Şekil 2.29. Kullanılan katyon ve anyonlara karşı spektrum değişimleri	36
Şekil 2.30. Kaliksaren türevinin Cu^{2+} ve CN^- ile etkileşim şeması	37
Şekil 2.31. İmidazol ve <i>ter</i> -bütil amin grubu taşıyan farklı kaliks[4]aren türevleri	37
Şekil 2.32. Dört imidazol amit grubuna sahip kaliks[4]aren türevi anyon etkileşim mekanizması	37
Şekil 2.33. Benzooksidiazol grubu içeren kaliksaren türevi sentez şeması	38
Şekil 2.34. Farklı anyonlara karşı yapılan floresans çalışması	38
Şekil 2.35. Çalışmada kullanılan farklı kaliksaren türevleri	39
Şekil 2.36. Dikromat anyonuna karşı farklı pH değerlerinde yapılan ekstraksiyon çalışması	39
Şekil 3.1. Amit grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiklerinin sentez şeması	41
Şekil 3.2. <i>p-ter</i> -Bütilkaliks[4]aren 1'in sentez şeması	42
Şekil 3.3. Kaliks[4]aren bileşiği 2'nin sentez şeması	43
Şekil 3.4. Kaliks[4]aren ester türevi 3'ün sentez şeması	44
Şekil 3.5. Kaliks[4]aren propil amit türevi 4a'nın sentez şeması	44
Şekil 3.6. Kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi 4b'nin sentez şeması	45
Şekil 3.7. Klometilli kaliks[4]aren propil amit türevi 5a'nın sentez şeması	46
Şekil 3.8. Klometilli etilen köprülü amit türevi 5b'nin sentez şeması	47
Şekil 3.9. Tiyol bağlı kaliks[4]aren propil amit türevi 6a'nın sentez şeması	48
Şekil 3.10. Tiyol bağlı kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi 6b'nin sentez şeması ..	49
Şekil 3.11. Çalışmada kullanılan QCM sisteminin bileşenleri	49
Şekil 3.12. QCM sistemi	51
Şekil 3.13. Anyon algılama çalışmalarında kullanılan QCM düzeneği	51
Şekil 4.1. Kaliks[4]aren ester türevi 3'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	53
Şekil 4.2. Kaliks[4]aren propil amit türevi 4a'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	54
Şekil 4.3. Kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi 4b'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	54
Şekil 4.4. Kaliks[4]aren ester türevi 3 ve amit türevleri 4a ve 4b'nin FT-IR spektrumları	55
Şekil 4.5. Klorometil grubu taşıyan kaliks[4]aren propilamit türevi 5a'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	56
Şekil 4.6. Klorometil grubu taşıyan kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi 5b'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	56
Şekil 4.7. Tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren propil amit türevi 6a'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	57
Şekil 4.8. Tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi 6b'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	58
Şekil 4.9. (A) Kaplamasız QCM kristali, (B) kaliks[4]aren 2, (C) kaliks[4]aren 3, (D) kaliks[4]aren 6a, (E) kaliks[4]aren 6b türevlerine ait AFM görüntüleri ve temas açılar değerleri	59
Şekil 4.10. Kaplamasız QCM sensörün anyon algılama değerleri (ΔHz)	61
Şekil 4.11. Kaliks[4]aren 2 kaplı QCM sensörün anyon algılama değerleri (ΔHz)	62
Şekil 4.12. Kaliks[4]aren ester türevi 3 kaplı QCM sensörün anyon algılama değerleri (ΔHz)	62
Şekil 4.13. Tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren propil amit türevi 6a kaplı QCM sensörün anyon algılama değerleri (ΔHz)	63
Şekil 4.14. Tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi 6b kaplı QCM sensörün anyon algılama değerleri (ΔHz)	64

Şekil 4.15. Kaplamasız QCM kristali ve kaliks[4]aren türevleri kaplı QCM sensörlerin frekans değişimlerinin karşılaştırılması	65
Şekil 4.16. Kaliks[4]aren türevi 6b kaplı QCM sensörün anyon algılama çalışmasındaki etkileşiminin gösterilmesi	67
Şekil 4.17. Kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM sensörlerinin F^- ve CN^- anyonlarının algılama çalışmasındaki stokiyometrik oranların karşılaştırılması.....	68
Şekil 4.18. Kaliks[4]aren türevi 6a kaplı QCM sensörün CN^- algılama çalışmasının farklı konsantrasyonlar için (A) frekans değerleri ve (B) regresyon grafiği	69
Şekil 4.19. Kaliks[4]aren türevi 6a kaplı QCM sensörün F^- algılama çalışmasının farklı konsantrasyonlar için (A) frekans değerleri ve (B) regresyon grafiği	69
Şekil 4.20. Kaliks[4]aren türevi 6b kaplı QCM sensörün CN^- algılama çalışmasının farklı konsantrasyonlar için (A) frekans değerleri ve (B) regresyon grafiği	70
Şekil 4.21. Kaliks[4]aren türevi 6b kaplı QCM sensörün F^- algılama çalışmasının farklı konsantrasyonlar için (A) frekans değerleri ve (B) regresyon grafiği	70
Şekil 4.22. Kaliks[4]aren türevi 6a kaplı QCM sensöre ait (A) CN^- anyonu için ve (B) F^- anyonu için Langmuir izotermi	73
Şekil 4.23. Kaliks[4]aren türevi 6b kaplı QCM sensöre ait (A) CN^- anyonu için ve (B) F^- anyonu için Langmuir izotermi	73
Şekil 4.24. Kaliks[4]aren türevi 6a kaplı QCM sensörün (A) CN^- anyonu için ve (B) F^- anyonu için Freundlich izotermi	74
Şekil 4.25. Kaliks[4]aren türevi 6b kaplı QCM sensörün (A) CN^- anyonu için ve (B) F^- anyonu için Freundlich izotermi	74
Şekil 4.26. Kaliks[4]aren türevi 6a kaplı QCM sensörlerin (A) CN^- anyonu için ve (B) F^- anyonu için Scatchard izotermi	76
Şekil 4.27. Kaliks[4]aren türevi 6b kaplı QCM sensörlerin (A) CN^- anyonu için ve (B) F^- anyonu için Scatchard izotermi	76

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. Canlı sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkisi bulunan önemli anyonlar .	14
Çizelge 1.2. Nitrojenin doğada bulunma şekilleri(Gemechu, 2019)	21
Çizelge 2.1. UV-Vis spektroskopisi ile yapılan deney sonuçları	32
Çizelge 2.2. Bazı katyonlar ve anyonlar için ekstraksiyon sonuçları	34
Çizelge 4.1. Kaplamasız QCM kristali ve kaliks[4]aren (2-6b) türevlerinin AFM ve temas açısı değerleri.....	60
Çizelge 4.2. Boş QCM kristali ve kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM sensörlerin anyon algılama değerleri (frekans değişimleri, ΔHz)	64
Çizelge 4.3. Kaliks[4]aren türevi ile kaplı QCM sensörleri ile yapılan anyon algılama çalışmalarının SO değerleri	66
Çizelge 4.4. Kaliks[4]aren 6a ve 6b kaplı QCM sensörlerin F^- ve CN^- anyonları için LOD ve S değerleri	71
Çizelge 4.5. R_L değerleri ile izoterm tipinin belirlenmesi	72
Çizelge 4.6. Kaliks[4]aren 6a ve 6b ile kaplı QCM sensörlerin CN^- ve F^- anyonları için Langmuir ve Freundlich izotermi	75
Çizelge 4.7. Kaliks[4]aren 6a ve 6b kaplı QCM sensörlerin CN^- ve F^- anyonları için Scatchard denge izotermi verileri	76

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

μg	: Mikrogram
μL	: Mikrolitre
g	: Gram
Hz	: Hertz
kg	: Kilogram
L	: Litre
M	: Molarite
MHz	: MegaHertz
mL	: Mililitre
mm	: Milimetre
mmol	: Milimol
$^{\circ}\text{C}$	: Derece santigrat

Kısaltmalar

AB	: Avrupa Birliği
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
AlCl_3	: Alüminyum Klorür
BIS	: Hint Standartları Bürosu
D.K.	: Dağılım Katsayısı
EPA	: Çevre Koruma Ajansı
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Fourier Dönüşüm Kızılötesi Spektroskopisi)
HCl	: Hidroklorik Asit
ICP	: Inductively Coupled Plasma (İndüktif Eşleşmiş Plazma)
IUPAC	: Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliği
İTK	: İnce Tabaka Kromatografisi
K_2CO_3	: Potasyum Karbonat
KOH	: Potasyum Hidroksit
LOD	: Minimum Algılama Sınırı
MgSO_4	: Magnezyum Sülfat
NaOH	: Sodyum Hidroksit
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
QCM	: Kuartz Kristal Mikrobals
S.O.	: Stokiyometrik Oran
SD	: Standart Sapma
SnCl_4	: Kalay(IV) Klorür
ter	: Tersiyer
USEPA	: Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
WHO	: Dünya Sağlık Örgütü

1. GİRİŞ

Son yıllarda, endüstride olan gelişmeler ile birlikte çevre kirliliği de doğru orantılı olarak artmıştır. Bu kirleticilerin arasında çözücüler, ağır metaller, anyonlar, azoboyar gibi sentetik moleküller yer almaktadır. Bu kirleticilerin doğrudan tespit edilmesi araştırmacılar için önemli bir konu haline gelmektedir.

Anyonlar, insan ve canlı metabolizma yaşamı için, çevresel ve fizyolojik açıdan ihtiyaçları karşılayabilirken, özellikle siyanür (CN^-), florür (F^-) gibi anyonlar hem insan sağlığı hem de çevre için oldukça önemli kirleticiler halinde bulunmaktadır. Anyon kaynaklı olarak gerçekleşen çevre kirliliği ve su kirliliği, araştırmacıları bu kirliliğin tespiti ve giderilmesi konularına yöneltmiştir. Bu kirleticisi anyonlar arasında siyanür doğal halinde bulunmasının yanı sıra kullanılan en toksik anyonlardan birisidir. Endüstride farklı kullanım alanlarına sahip olduğundan dolayı kullanımından sonra çevreye ve atık sulara karışarak insan ve canlı yaşamı için tehlikeli bir hale neden olurlar. Diğer bir zararlı anyon olan florür (F^-), alüminyum ve gübre üretiminde kullanılarak çevreye atılabilirler ve çevre kirliliğinin kaynağı olabilirler. Bunun yanı sıra, balık, çay gibi besinlerin olduğu coğrafi koşullarda florür besinlerde ve su kaynaklarında bol miktarda bulunabilir ve insan iskelet florozuna neden olup merkezi sinir sistemini etkileyebilir.

Birçok anyonun insan ve çevre sağlığı için olumsuz etkileri mevcuttur. Bu nedenle bu anyonların bulundukları ortamda önceden kalitatif ve kantitatif olarak belirlenmesi gerekmektedir. Anyonlar; floresans, kolorimetrik, voltametrik gibi sensör yöntemleri ile ICP gibi analiz yöntemleri ile tespit edilebilir ancak bu tip yöntemlerde kullanılan malzemeler ve moleküller oldukça pahalı ve zaman gerektirebilmektedir. Bu nedenle daha ucuz, kısa sürede sonuç verebilecek yöntemler geliştirilmektedir. Sensör sistemleri arasında kütle hassasiyeti olan kuartz kristal mikrobals (QCM) sensörleri, altın elektrot üzerine farklı algılayıcı moleküller kaplayarak farklı yapıdaki analitleri hassas, kolayca ve seçimli bir şekilde algılayabilir. QCM metodu, yüzeyinde meydana gelen etkileşimler ile oluşan kütle artışı, elektrik sinyallerine dönüşerek anlamlı değerler haline dönüştürülür. Bu sensör sisteminde kullanılabilecek birçok polimerik ve monomerik yapılar kullanılabilir.

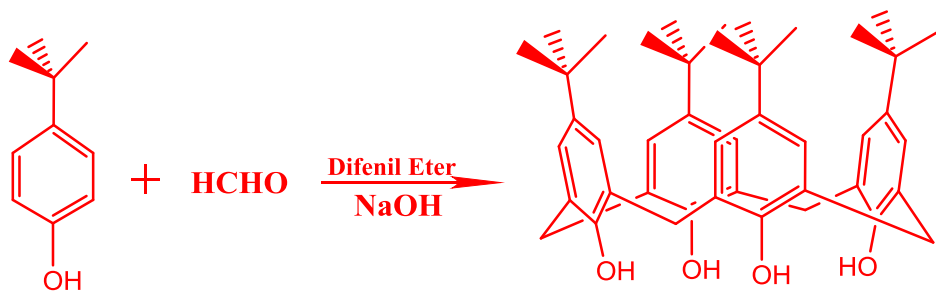
QCM sensör sisteminde kullanılabilecek moleküllerden birisi olan kaliksarenler, supramoleküler kimyanın bir üyesi olup, makrosiklik yapıdaki oligomerlerdir. Bazik koşullarda *p-ter*-bütilfenol ile formaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda farklı fenolik birimlerde metilen köprüleri ile birbirilerine bağlanarak üç boyutlu yapıları oluştururlar. Üç boyutlu yapısı, farklı reaktifler ile verdikleri reaksiyonlar sonucunda

kullanım amacına göre yeniden tasarlanabilir ve sentezlenebilir. Literatürde kaliksarenler, yapısında bulunan fonksiyonel gruplara göre anyonlar, katyonlar ve nötral moleküller ile iyi kompleks yapabilme yeteneğine sahiptir. Bu özellikler sayesinde, kaliksarenler tespit ve algılama çalışmalarında kullanılabilirler.

1.1. Kaliksarenler

Kaliks[n]arenler, makrosiklik molekül ailesinin bir üyesi olan benzen halkalarından oluşan oligomerik bileşiklerdir (Şekil 1.1). Supramoleküler kimyada siklodekstrinler ve taç eterlerden sonra gelen kaliksarenler, çok geniş türevlendirilebilme ve farklı moleküller ile kompleks oluşturabilme özelliğine sahip yapılardır.

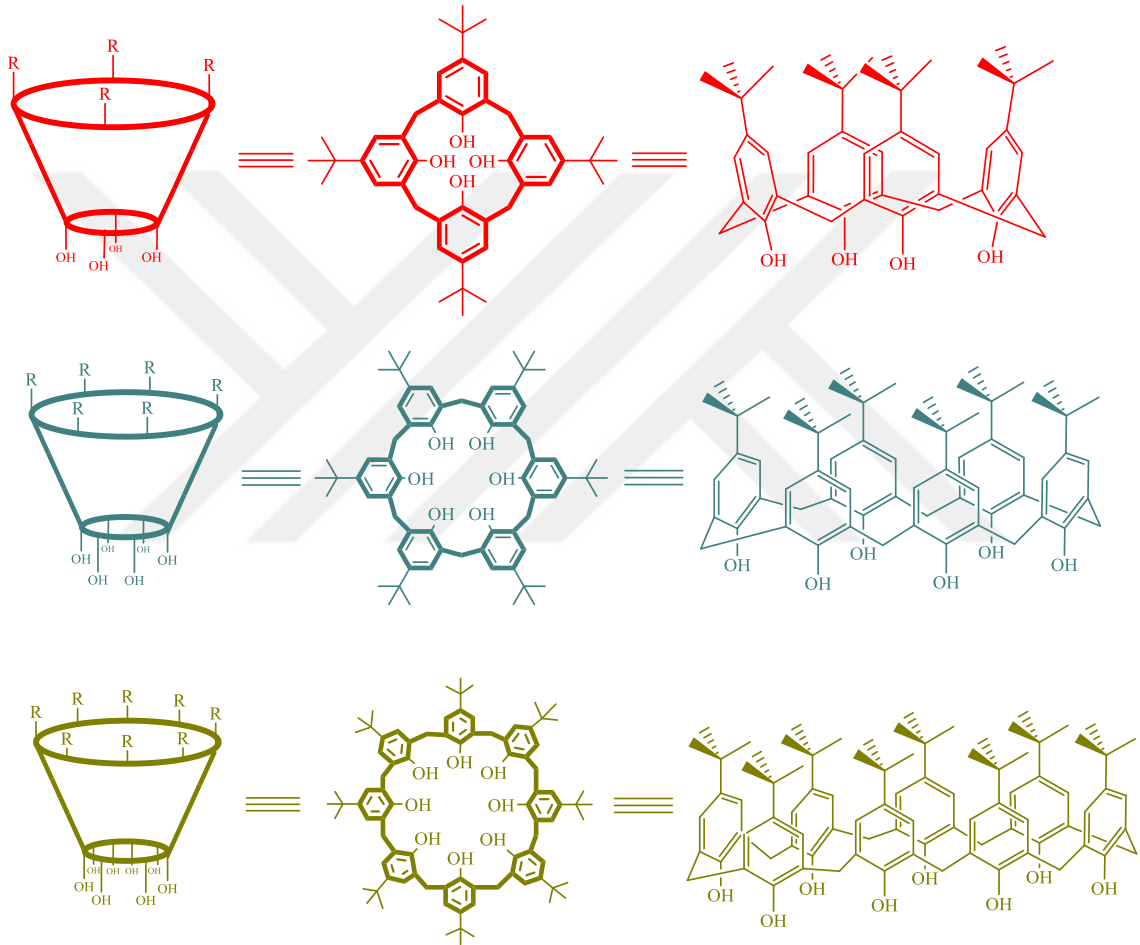
Kaliks[n]aren molekülleri *p-ter*-bütilfenol ve formaldehit bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu ile bazik ortam varlığında gerçekleşen, hidrofobik boşluk oluşturabilecek şekilde fenolik birimlerin metilen köprüleri üzerinden bağ yapması sonucu meydana gelen makrosiklik bileşiklerdir. Kaliks[n]aren yunanca karşılığı kase olan “calix” kelimesinden ve aromatik hidrokarbon yapısına verilen isim olan “aren” kelimesinden türetilmiştir. Kaliks[n]aren kelimesinde bulunan “n” ifadesi ise kaliksaren molekülü içerisindeki fenolik grupların sayısını göstermektedir. Kaliks[n]aren ailesinin en küçük birimi kaliks[4]arenlerdir (Genç, 2018).



Şekil 1.1. *p-ter*-Kaliks[4]aren sentez gösterimi

Kaliksaren molekülleri oda sıcaklığı koşullarında kristal ve katı halde olan bileşiklerdir. Kaliksarenlerin bünyesinde bulunan “n” fenolik hidroksi gruplarının sayısına ve hidrojen bağlarının yapı içerisinde bulunan fonksiyonel varlığına göre değişen erime sıcaklıkları vardır. Serbest hidroksi grupları kaliksarenlerin erime sıcaklıklarını 250°C’ın

üzerine çıkarır ve yapıdaki hidrojen bağları erime noktalarını belirler. Elde edilen kaliksaren molekülleri “n” fenolik hidroksi gruplarına göre örneklendirilecek olursa, *p-ter*-bütıl kaliks[4]aren molekülleri 342-344°C arasında erirken, *p-ter*-bütıl kaliks[6]aren molekülleri 380-381°C’ de, *p-ter*-bütıl kaliks[8]arenler ise 411-412°C arasında erirler (Boehmer ve ark, 1987). Erime noktası kaliksarenlerin saflığı tayininde önemli bir yer almaktadır (Şekil 1.2).



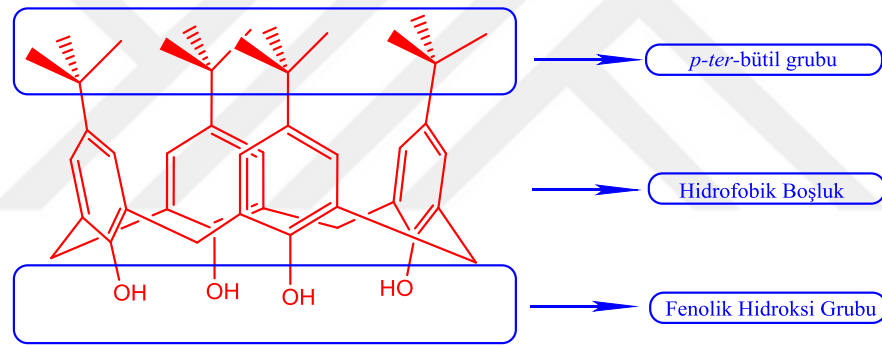
Şekil 1.2. Sırasıyla n= 4, 6, 8 kaliksaren moleküllerinin farklı gösterimleri

1.1.1. Kaliksarenlerin tarihsel gelişimi

Kaliksarenlerin tarihsel geçmişi yaklaşık 150 yıl öncesine dayanmaktadır. İlk olarak Adolph von Baeyer tarafından 1872’de fenolik reçineler sentezlenmiş (Baeyer, 1872) ve sonrasında Leo Bakeland ticari boyut kazandırarak “bakalit” adını verdiği reçineleri üretmiştir (Baekeland, 1909). Bu malzemenin üretimi ve patentinin alınması ile plastik

endüstrisinin başlangıç dönemi olarak kabul edilmeye başlamıştır. 1940 ve 1950’li yıllarda bakalit reçineleri üzerine yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Bu yıllarda Zinke ve Ziegler formaldehit ve *p*-alkilfenollerini bazik ortamda reaksiyona sokarak bu yapının halkalı tetramer yapısı olduğunu kanıtlamışlardır (Zinke ve Ziegler, 1944). Sonraki süreçte Cornforth ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar Zinke ve Ziegler’in ürünlerinin karışım olduğunu ortaya koymuştur (Cornforth ve ark, 1955). Kaliksarenler son adını Gutsche ve arkadaşlarının 1978 yılında yaptıkları çalışmalar sonucu almıştır. Gutsche ve arkadaşları daha önceki yıllarda karışım olan ürünlerin yapısını başarılı bir şekilde aydınlatmıştır (Gutsche ve Muthukrishnan, 1978). Günümüz koşullarında kaliksarenler yapısındaki “n” değeri 3 ile 20 arasında olan fenolik halkaların sayısına göre birçok değerde sentezlenebilmektedir (McMahon ve ark, 2002).

1.1.2. Kaliksaren bölgelerinin adlandırılması ve konformasyonları

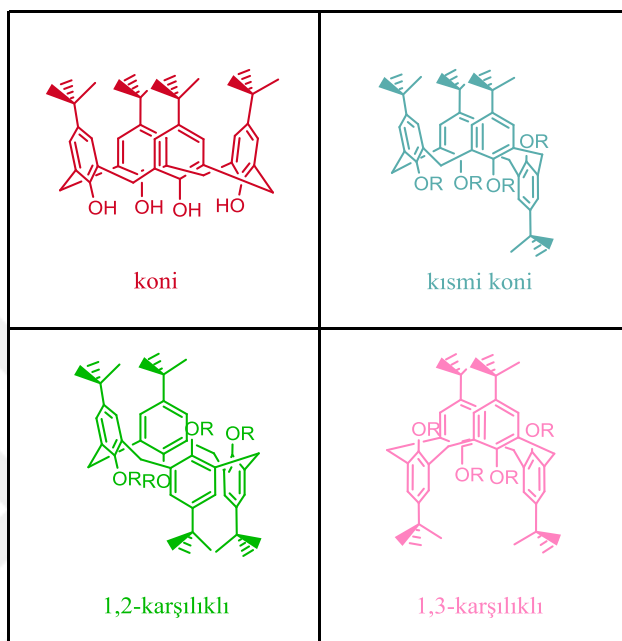


Şekil 1.3. Kaliksaren bölgelerinin gösterimi

Şekil 1.3’te görüldüğü üzere kaliksaren molekülü üç temel bölgeden oluşmaktadır. Bu bölgeler sırasıyla *p*-ter-bütıl grubu bulunan bölge üst (upper), fenolik hidroksi grubu bulunan bölge alt (lower) ve merkez bölge hidrofobik boşluk (annulus) şeklinde adlandırılmıştır. Kaliksaren yapısındaki hidrofobik boşluk fenolik birimlerin metilen köprüleri üzerinden birbirine bağlanması ile oluşmaktadır.

Kaliksarenler farklı konformasyonlar gösterebilir. Şekil 1.4’te görüldüğü gibi kaliksaren molekülleri için dört farklı konformasyona sahiptir. Bu konformasyonlar koni, kısmi koni, 1,2-karşılıklı, 1,3-karşılıklı şeklindedir. Aril gruplarının hepsinin aynı yöne bakması ile oluşan konformasyon şekli koni, aril gruplarından biri hariç diğerlerinin aynı yöne bakması ile oluşan konformasyon şekli kısmi koni, birbirine komşu olan iki aril grubunun diğer aril grupları ile farklı yöne bakması ile oluşan konformasyon şekli 1,2-

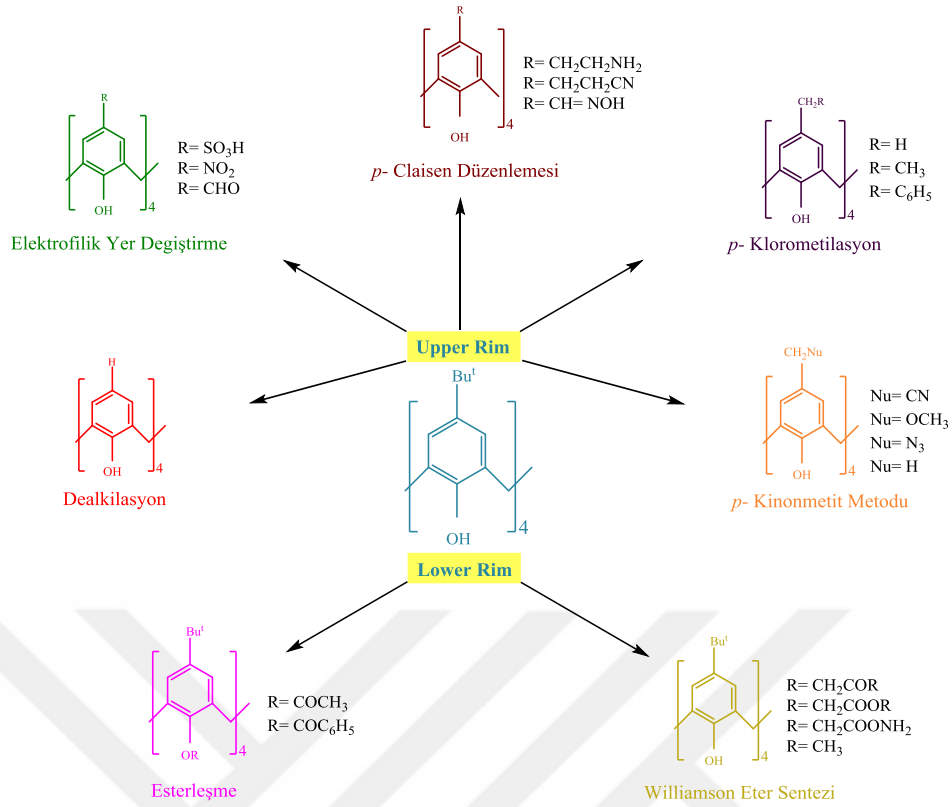
karşılıklı ve son olarak birbirine komşu olmayan aril gruplarının diğer aril grupları ile farklı yöne bakması sonucu oluşan konformasyon şekli 1,3-karşılıklı olarak adlandırılır. Koni konformasyonu en kararlı konformasyon yapısıdır. Hidroksi grupları arasında oluşan molekül içi hidrojen bağları yapının fenolik birimler üzerinden dönmesini engelleyerek yapıyı kararlı hale getirir (Özçelik, 2017).



Şekil 1.4. Kaliks[4]arenlerin konformasyonları

1.1.3. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

Supramoleküler kimyanın gelişmesine önemli bir katkıda bulunan makrosiklik yapıdaki kaliksarenler, kolay türevlenebilme, yüksek verimlerde sentezlenme ve etkileşim gösterebilecekleri yapıları bünyelerinde bulundurma özellikleri ile birçok alanda kullanılmaktadır (Şekil 1.5). Günümüze kadar olan süreçte kaliksarenlerin alt veya üst bölgelerinden fonksiyonlandırılarak kullanımı ile ilgili çalışmalar oldukça fazladır. Makrosiklik yapıdaki kaliksarenlerin fenolik hidroksi grupları ve *p-ter*-bütill grupları üzerinden istenilen özelliklere göre fonksiyonlandırılması ile her geçen gün yeni uygulama alanlarının ortaya çıkması tercih edilebilirliğini arttırmaktadır. Kaliksarenlerin yapısı supramoleküler kimyanın yapıtaşları arasında olan taç eterler ve siklodekstrinlere göre anyon, katyon ve nötral moleküller üzerinde iyi bir ev sahibi (host) etkileşimi özelliği gösteren moleküller olarak kullanılabilirler (Özçelik, 2017).



Şekil 1.5. Kaliksaren moleküllerinin farklı şekillerde fonksiyonlandırılması

1.2. Sensörler

Sensörler kullanım amaçlarına, algılanma özelliklerine ve teknolojiye uygun olarak çeşitlendirilebilen bir algılama mekanizması olarak adlandırılabilir. Bu mekanizma bilginin sinyale dönüşmesini sağlamaktadır. Genel olarak endüstriyel boyutta yapılan çalışmalarda sensörler, proses süreçlerini koruyan ve bu süreçleri görüntülemeye yardımcı olan bir amaca hizmet etmektedir. Günümüzde gelişen teknoloji ile beraber yeni buluşların entegre bir şekilde ilerlemesi algılama mekanizmalarının çeşitliliğini artırmaktadır. Bu artış da sensör alanında yenilikler getirmeye devam etmektedir. Getirilen yenilikler önce çevresel sonra bireysel kolaylıklar sağlamakla birlikte insanlığa fikir sunmaktadır.

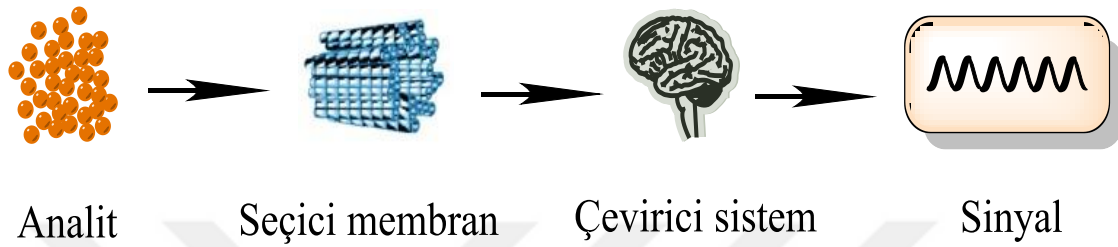
Bir sensörün çalışma mekanizmasını oluşturan ekipmanlar kategorize edilecek olursa; analit, seçici membran, çevirici sistem ve analitik sinyal şeklinde sıralanabilir. Bu ekipmanlar kısaca şöyle tanımlanabilir.

Analit: Sensör sistemi tarafından ölçülmesi amaçlanan fiziksel, kimyasal veya biyolojik numunelerdir.

Seçici membran: Ölçülmesi hedeflenen numune ile fiziksel veya kimyasal olarak seçici bir etkileşim gerçekleştiren bölümdür.

Çevirici sistem: Endüstriyel alanlarda kullanılan diğer yaygın ismi dönüştürücü olan, numune ile seçici membran arasındaki fiziksel veya kimyasal etkileşimi elektrik sinyaline dönüştürmeye yarayan bölümdür.

Analitik sinyal: Mekanizma ekipmanının son bölümüdür. Elektrik sinyaline dönüşen verileri işleyerek yazılımlar ve programlar yardımıyla çıktı halinde sonuçların alınmasını sağlar.



Şekil 1.6. Sensör çalışma mekanizması

Analiz yapılacak numuneyle seçici bir yüzeyin etkileşimi sonrasında ortaya çıkan sinyalin aktarılmasına yardımcı olan çevirici bir sistemle birleştirilerek analitik sistemlerle kombinasyonları esasına dayanan sensörler oluşturulmaktadır (Wang, 1997). Bir numunenin analizinde kullanılması hedeflenen sensörün uygun olup olmadığını belirleyen çeşitli parametreler vardır. Bu parametreler numunenin yapısında var olan kimyasal etkileşimler, ortam sıcaklığı, ortam basıncı, nem, kullandıkları çevirici mekanizması vb. fiziksel etkilerdir. Bu etkiler göz önüne alındığında tüm sensör çeşitleri için ideallik kavramı değişen oranlarda doğruluktan sapma eğilimi göstermektedir (Akpınar, 2017).

1.2.1. İdeal sensör özellikleri

Sensörlerin ideal kabul edilebilmesi için aşağıda açıklanan bazı özellikleri taşımaları gerekmektedir. Bu özellikler ideal sensörleri etkili, yaygın ve kullanılabilir yapar.

1.2.1.1. Tekrarlanılabilirlik

Sensörlerin ideallik kavramına sahip olabilmesini sağlayan gerekli özelliklerin başında tekrar edilebilmeleri gelmektedir. Ortam şartlarının eşitliğinin sağlandığı durumlarda bir sensör ile yapılan en az iki ve daha fazla ölçümün birbiriyle aynı veya

hemen hemen eşdeğer sonuçlar vermesi gerekmektedir. İki veya daha fazla çalışmanın ardından aynı sonuçlar elde ediliyorsa sensör ideal olarak kabul edilebilmektedir.

1.2.1.2. Kalibrasyon yapılabilme

Sensörler de kullanılan diğer teknolojik cihazlar gibi bilimin ve teknolojinin ilerlemesine doğrudan katkıda bulunmaktadır. Bu katkıların kayda değer bir etkisi olduğu göz önünde bulundurulduğunda, sensörler gerçek ve doğru verilerin aktarılmasında büyük bir öneme sahiptir. Bu sebeple periyodik zamanlarda sensörlerin kalibrasyon yapılarak hatalarının minimize edilmesi gerekmektedir.

1.2.1.3. Kullanım süresi

Endüstriyel boyutta olduğu kadar pilot sistemlerin tasarımlarında da dikkat edilmesi gereken hususlardan birisi de maliyettir. Bir ürünün maliyetinin düşük, kullanım süresinin de maksimum olması demek verimliliğin en yüksek olması demektir. Sensörlerin de ideal özellikleri arasında kullanım süresi önemli bir etkindir.

1.2.1.4. Seçici olma

Ölçülen numuneler ortamda her zaman tek başlarına bulunmazlar. Bir sensörün de ölçüm sırasında bulunan numuneler arasında algılanması istenilen numuneye ilgi gösterip diğer numune türlerinden etkilenmemelidir.

1.2.1.5. Kararlı olma

Kararlılık sensör için üretilen materyalin fiziksel dayanıklılığı ile doğrudan etkilidir. İdeal sensörlerin kararlılıklarının iyi olması istenmektedir.

1.2.1.6. Tepki verme süresi

Sensörlerin tepki süreleri de idealliklerine etki eden önemli faktörler arasındadır. Bir sensör çalışma sırasında numuneye karşı vereceği tepki süresi ne kadar iyi olursa uygulanabilirlik alanı o derece önem kazanır.

1.2.1.7. Kullanılabilir ve ekonomik olma

Son zamanlarda üretilen sensörlerin ilk üretilen sensörlerden ayrılan önemli bir özelliği de karmaşıklığının ve yüksek ekonomik getirisinin minimize edilerek daha ucuz daha kullanımı kolay olmasıdır. Bu özellik sensörlerin ilgisini artırmış yeni alanlara yayılmasını sağlamıştır.

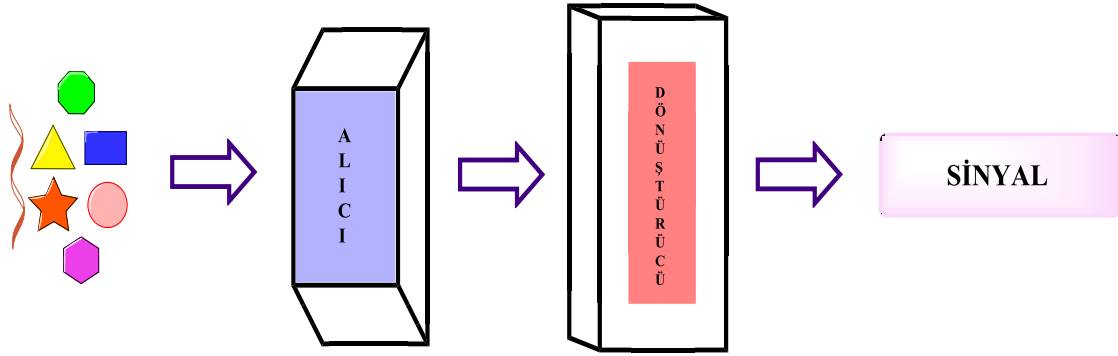
1.2.2. Kimyasal sensörler

Kimyasal sensör en basit tanımıyla bulunduğu ortamdaki kimyasal veriyi, ortam içerisinde var olan analitlerin cinsini veya miktarını kütle, iletkenlik, frekans gibi fiziksel değişkenlere bağlı bir şekilde algılanabilir büyüklükte elektronik sinyale dönüştüren aygıtlar olarak tanımlanabilir.

Uluslararası Temel ve Uygulamalı Kimya Birliğine (IUPAC) göre kimyasal sensörler; kimyasal bileşiklere ya da iyonlara seçici ve tersinir olarak cevap veren ve konsantrasyon farkına dayalı elektriksel sinyal verileri oluşturan cihazlardır. Kimyasal sensörler iki ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlardan bir tanesi alıcı, diğeri ise bir dönüştürücüdür (Şekil 1.7). Alıcının amacı kimyasal veriyi dönüştürücü vasıtasıyla ölçülebilen bir enerji boyutuna dönüştürüp iletmektir. Dönüştürücünün amacı ise, alıcı vasıtasıyla enerji boyutuna dönüştürülmüş olan veriyi kullanılabilecek bir sinyal şekline getirmektir. Bu sinyal daha sonra bir ekrandan takip edilebilir ya da çıktı şeklinde analizci tarafından alınabilir (Hulanicki ve ark, 1991).

Kimyasal sensörlerin sınıflandırılması dönüştürücüsü üzerinden olmaktadır. Dönüştürücünün çalışma esasına dayalı olarak optik, termometrik, elektrokimyasal ve gravimetrik (kütle hassas) sensörler şeklinde sınıflandırılmaktadır (Janata, 2010). Bu sınıflandırma içerisinde bulunan gravimetrik sensörler temel çalışma prensibi olarak piezoelektrik etki esasına dayanır. Piezoelektrik sensörlerin daha fazla tercih edilmesi ekonomik olması, minimize edilmiş boyutlarda olması ve taşıma zorluğunun olmaması, çok düşük hacimdeki numuneler ile çalışılabilmesi, tekrar edilebilme, duyarlılığın yüksekliği, hızlı tepki vermesi gibi özelliklerindendir (Chunta ve ark, 2009).

Kimyasal sensörlerin birçok kullanım alanı bulunmaktadır. Bu alanlardan başlıcaları; proses kontrol süreçleri, kalite kontrol, bakım onarım üniteleri, önleme ve güvenlik alanları, endüstriyel hijyen kontrolleri, mühendislik ve tıp alanları şeklindedir (Ongun, 2013).



Şekil 1.7. Kimyasal sensör çalışma prensibi

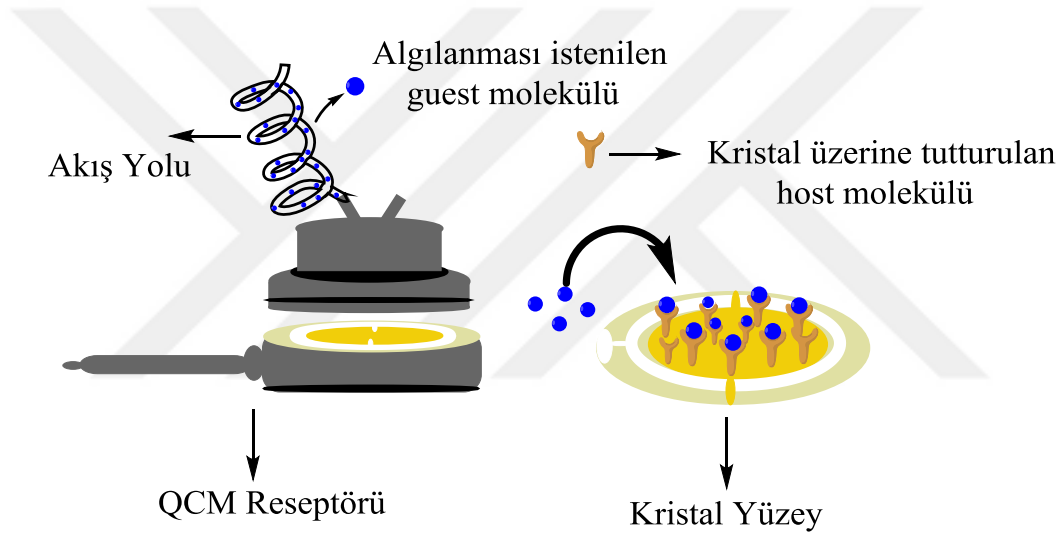
1.3. Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM)

1880 yılında Curie kardeşlerin bir Kuartz kristal üzerine basıncın etkisinin incelenmesi ile keşfettiği Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) tekniği, kristalin yüzeyinde piezoelektrik etkiye bağlı olarak değişen bir sinyal aktarım mekanizması esasına dayanmaktadır (Currie ve Currie, 1880). Sauerbrey 1959’ da kuartz kristalinin yüzeyi olarak adlandırılan kısmında kütsel artışın veya azalışının doğrusal bir şekilde rezonans frekansında değişiklikler yaptığını kanıtlamış ve QCM tekniğinin ilk tespit çalışmalarının temelini atmıştır (Sauerbrey, 1959). Yapılan bu çalışma tekniğinde kristal yüzeyinde bir kütle değişimi oluşmuş ve bu değişim kütle değişimi farkı olduğundan QCM tekniğinin piezoelektrik ilkeleri esasına dayanması ile frekans üzerinde de bir değişiklik meydana getirmiştir, bu değişim matematiksel bir ifadeyle Sauerbrey tarafından kanıtlanmıştır. Bu matematiksel ifade Denklem 1.1’de verilmiştir. Daha sonraki yıllarda QCM tekniği ile yapılan çalışmalar yaygınlaşmıştır. QCM önceki yıllarda uçucu organik bileşiklerin tespiti (Temel ve ark, 2017), çevresel kirleticiler ve gaz-faz kromatografi dedektörleri (Konash ve Bastiaans, 1980) çalışmalarında bir kimyasal sensör özelliği ile kullanılmıştır. 1980 yılında ise teknolojik açıdan büyük bir yenilik olan osilatör sistemi, sıvı çözeltiler içerisindeki akmaya karşı direnci ve yoğunluktaki değişiklikleri piezoelektrik frekans farkına dönüştürerek ölçmek amacı ile Nouma ve arkadaşları tarafından geliştirilmiştir (Yüksel, 2018). QCM günümüzde birçok alanda etkili olmaktadır. QCM tekniğinde polimerler ve makro boyuttaki moleküller tespit edici malzemeler olarak kullanılmıştır. Makromoleküller arasında önemli bir yere sahip olan kaliksarenler, maliyetlerinin düşük olması, fonksiyonlandırılmasının kolaylığı, sentez yöntemlerinin basitliği gibi birçok avantajı bünyesinde bulundurması ile biyosensör, kimyasal sensör çalışmalarında QCM tekniklerine uygulanabilip kullanım alanı bulabilmektedir (Özçelik, 2017).

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

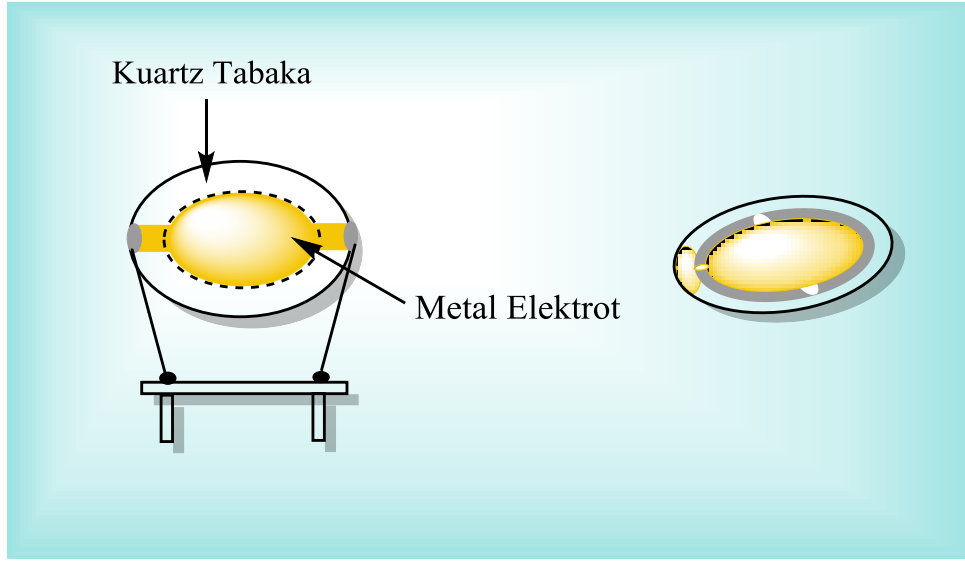
Sauerbrey eşitliğinde;

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



Şekil 1.8. QCM tekniği ile yapılan analizin şematik gösterimi

Şekil 1.8’de görüldüğü gibi bir QCM tekniği analizi basitçe anlatılacak olursa, kuartz kristal yüzeyine tutturulan ev sahibi(host) molekülleri ile akış kanalı boyunca gönderilen misafir tür (guest) bir reseptör içerisinde birbirleri ile temas ettirilir. Temas eden bu moleküller kuartz kristal yüzeyinde bir etkileşim meydana getirerek kütleli bir değişime sebep olur. Burada meydana gelen kütle değişimi QCM metodu ile bir elektriksel sinyal değişimi şeklinde algılanır. Bu değişim Sauerbrey eşitliği ile frekans değişimine dönüştürür. Bu şekilde analizci için somut değerlere dönüştürülmüş olur. QCM tekniği ile birçok parametre çalışması yapılabilir.



Şekil 1.9. QCM metodunda kullanılan kuartz kristal çip

QCM metodunda kullanılmakta olan kuartz kristal (Şekil 1.9) belirli açılar ile kesilmektedir. Bu kuartz kristal yapısının kesilmiş karakteristik bölümü ve kesme tabakası arasında bulunan açılar AT ve BT kesmelerinde $35^{\circ} 15'$ ve $-49^{\circ} 00'$ şeklindedir. Kuartz kristal mikrobals uygulama çalışmaları genel olarak 0,15 mm kalınlığa sahip $35^{\circ} 10'$ açı ile z eksen yönünden kesilen kuartz kristal veya kristalleri ile yapılmaktadır (O'sullivan ve Guilbault, 1999). Kuartz kristal mikrobals sistemi çalışmalarında Altın (Au) elektrot kullanımı yaygındır, altın elektrot harici Titanyum (Ti), Nikel (Ni), Platin (Pt) gibi elektrotlar da tercih edilmektedir (Yüksel, 2018).

1.4. Anyonlar

Periyodik tablo ile ilgili ilk adımlar 1869 yılında atılmıştır. Başlangıçta 63 elementin yer aldığı periyodik tablo, her geçen gün bilim insanları tarafından geliştirilmiştir. Periyodik tablonun temeli 150 yıl önceye dayanmasına rağmen hala ilk yapısını korumaktadır. Yıllar içerisinde geliştirilen periyodik tabloda günümüzde 118 tane element bulunmaktadır. Periyodik tabloda bulunan bu elementler özellikleri bakımından farklı şekillerde sınıflandırılmıştır (Sarıgül, 2019). Periyodik tabloda yer alan her element kendine özgü özelliklerini taşıyan ve en küçük yapıtaşı olan atomlardan oluşmaktadır. Çekirdek olarak da adlandırılan atomun merkezinde proton ve nötronlar yer alırken elektronlar ise çekirdek etrafında elektron bulutu şeklinde dizilirler. Bir atomda aynı sayıda proton ve elektron bulunuyorsa elektriksel yükler etkisizleştirilmiş (nötr) olur ve kararlı bir

hal oluşur. Negatif yüklenmiş elektronların sayısı proton sayılarından fazla olması sonucu anyona net bir negatif yük kazandırır. Bir ya da birden çok elektron kazanan atom anyon olarak adlandırılmaktadır.

Anyonların biyolojik sistemde pek çok önemi vardır. Günlük yaşantımızda metabolizma, çevresel ve fizyolojik açıdan ihtiyaçlarımızı karşılamaktadır. Anyonlar canlılarının yaşamını sürdürebilmesi açısından büyük önem taşıyorken eksikliği görüldüğü zaman farklı hastalıkların ortaya çıkmasına neden olmaktadır (Alkış, 2015).

Anyon bileşiklerinin bulundukları ortamlarda tespit edilmesi son 25 yılda en çok araştırılan ve üzerinde sürekli gelişmeler gösteren konuların başında gelmektedir (Alkış, 2015). Özellikle de son zamanlarda öne çıkan akademik araştırmalar sonucu örneğin: F^- , Cl^- , Br^- , CrO_4^{2-} , $Cr_2O_7^{2-}$, CN^- , PO_4^{3-} , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} gibi birçok anyonun zararlı etkileri olduğu belirlenmiştir (Erulaş, 2010). Anyon bileşiklerinden kaynaklı olan çevre kirliliği ise üzerinde en çok durulan konulardan birisidir. Anyonların azalan veya artan miktarları çevre kirliliğinin yanı sıra canlı yaşamını da olumsuz etkilemektedir. Aynı zamanda fosfat anyonunun miktarındaki artış ötrofikasyona (göl gibi ekosistemlerde besin maddelerindeki artışla beraber plankton ve alglerin artışı) neden olurken, nitrattan kaynaklı zehirlenme kanserojen madde artışına bununla beraber de kansere sebep olmaktadır (Alkış, 2015). Anyonların çevresel ve yaşamsal etkilerine ek olarak yeraltı ve içme sularında dezenfekte etkisi için kullanılan dezenfektanlardan olan bromat ve bromürün varlığı kanser yapma tehlikesinin bulunduğu Dünya Sağlık Örgütü (World Health Organization, WHO) ve Çevre Koruma Ajansı (Environment Protection Agency, EPA) taraflarından bildirilmiştir (Erulaş, 2010). Canlı sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkisi bulunan önemli anyonlar Çizelge 1.1.' de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1. Canlı sağlığı ve çevre üzerinde olumsuz etkisi bulunan önemli anyonlar

Önemli Anyonlar							
-1 Yüklü				-2 Yüklü		-3 Yüklü	
Anyonlar	Sembolleri	Anyonlar	Sembolleri	Anyonlar	Sembolleri	Anyonlar	Sembolleri
Florür	F ⁻	Dihidrojen Fosfat	H ₂ PO ₄ ⁻	Peroksit	O ₂ ⁻²	Fosfit	PO ₃ ⁻³
Klorür	Cl ⁻	Bikarbonat	HCO ₃ ⁻	Sülfit	SO ₃ ⁻²	Fosfat	PO ₄ ⁻³
Bromür	Br ⁻	Siyanür	CN ⁻	Sülfat	SO ₄ ⁻²		
İyodür	I ⁻	Tiyosiyanat	SCN ⁻	Oksalat	C ₂ O ₄ ⁻²		
Hidroksit	OH ⁻	Hipoklorit	ClO ⁻	Kromat	CrO ₄ ⁻²		
Nitrit	NO ₂ ⁻	Klorit	ClO ₂ ⁻	Dikromat	Cr ₂ O ₇ ⁻²		
Nitrat	NO ₃ ⁻	Klorat	ClO ₃ ⁻	Karbonat	CO ₃ ⁻²		
Permanganat	MnO ₄ ⁻	Perklorat	ClO ₄ ⁻	Manganat	MnO ₄ ⁻²		
Bisülfat	HSO ₄ ⁻	Bromat	BrO ₃ ⁻	Hidrojen Fosfat	HPO ₄ ⁻²		
İyodat	IO ₃ ⁻	Asetat	CH ₃ COO ⁻				

1.4.1. Florür

Doğanın hayatta kalmasında suyun önemi çok büyüktür. Su, gezegendeki en değerli kaynak olarak görülmekle birlikte sürekli kirliliğe maruz kalmaktadır. Bu nedenden dolayı, güvenilir içme suyuna erişimin yetersiz olması, dünyadaki tüm yaşam biçimleri için en zorlu ve en önemli çevre sorunu haline gelmiştir (Ayoob ve Gupta, 2006).

Flor, yer kabuğunun yaklaşık olarak 0,3 g/kg'ını oluşturur. Alüminyum üretiminde inorganik flor bileşikleri kullanılır ve %4'e kadar flor içeren fosfatlı gübrelerin üretimi ve kullanımı sırasında florür salınır. Florür anyonuna maruz kalma seviyeleri coğrafi alana bağlı olarak değişmektedir. Eğer coğrafi alan içerisindeki yiyecekler ve içecekler balık, çay gibi besinlere dayanıyorsa maruz kalma seviyesi artmaktadır. Ayrıca hava kirliliğinin yanında florürlü dış macunları da bu seviyeyi etkileyen diğer faktörler arasındadır. Florürün içme suyunda bulunması büyük ölçüde doğal koşullara bağlıdır. İçme suyundaki florür seviyesi normalde 1,5 mg/L'nin altındadır. Ancak yeraltı suyu florür içeren mineraller bakımından zengin bölgelerde yaklaşık 10 mg/L içerebilir. Dış çürümelerini önlemek amacıyla içme suyuna florür eklenmektedir. Bazı ülkelerde (Cezayir, Çin, Mısır, Hindistan ve Tayland) 5 mg/L üzerinde yüksek florür seviyeleri bulunmuştur. Bu gibi yüksek seviyeler diş veya iskelet florozuna sebep olmaktadır (WHO, 1993). Yüksek florür alımı diş veya iskelet florozuna neden olmadan önce merkezi sinir sistemini de etkileyebilir. Yapılan bir araştırmada ise annenin hamilelik sırasında yüksek florür aldığı durumda, plasenta yolu ile fetüse bulaştığı ve böylece bebeğin zeka katsayısının etkilendiği görülmüştür (An ve ark, 1992). Floroz, yüksek miktarda florun uzun süre alımından kaynaklanan patolojik bir durum şeklinde tanımlanmaktadır. Genel olarak 10 ppm'den fazla florür bulunduran içme suyunun içilmesi sonucu oluşmaktadır.

Florür rengi olmayan, kokusuz ve yaklaşık 190°C'nin üstünde buharlaşma sıcaklığına sahip olan hidroflorik asidin anyonu şeklinde tanımlanabilir (Ağar, 2017). Florür sağlık açısından önemli bir element olmasına rağmen eşik konsantrasyonun üzerinde toksik etkiye sahip olduğu gözlenmiştir. Dünya Sağlık Örgütü'nün (WHO) 1993 yılında belirtmiş olduğu değerlere göre 1 L içme suyu içerisinde 1,5 mg üzeri Flor bulunması canlı yaşamını olumsuz yönde etkilemektedir. Bununla birlikte Dünya Sağlık Örgütü Flor için ulusal standartların belirlenmesinde iklim koşulları su miktarları ve

diğer kaynaklardan (yiyecek vb.) alımını dikkate almanın önemli olduğunu vurgulamıştır (Kundu ve ark, 2015).

Geçmişten günümüze kadar florür giderme ve algılama teknikleri geliştirilmiş ve geliştirilmeye devam etmektedir.

1.4.2. Bromür

Bromür genellikle klorürle fiziksel ve kimyasal özelliklerinin benzerliğinden dolayı doğada klorür ile birlikte bulunur. Fakat klorüre göre daha düşük konsantrasyonlardadır. Bromür deniz sularında 65 ile 80 mg/L, doğal kaynak sularında yaklaşık 0,5 mg/L, tuzdan arındırılmış sularda ise en fazla 1 mg/L konsantrasyonundadır (Gorbunova ve ark, 2020). Deniz sularında bromür, klorüre göre yaklaşık 300 kat daha az bulunmaktadır (Jain ve ark, 1996).

İçme sularının temizliğinde kullanılan kimyasallar bazen bromür ile yan ürünler oluşturmaktadır. Bu oluşan yan ürünler ise insan sağlığı açısından kanserojen etkiye sahiptir. İçme sularında Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nün belirlediği maksimum bromür-dezenfektan yan ürünü miktarı 25 µg/L'dir (Ge ve Zhu, 2008). Yapılan çalışmalar sonucu 80 kilogram bir insanın günde alabileceği maksimum bromür miktarı yaklaşık 32 miligramdır (0,4 mg/kg insan).

Son zamanlarda yapılan çalışmalar bromürün biyolojik moleküllerin önemli bir fonksiyonel grubu olduğunu göstermiştir. Bromürün kolay ve hızlı tespiti çevre uygulamaları açısından önem arz etmektedir. Örneğin yüzey sularındaki bromür seviyesini arttırırken birçok istenmeyen yan ürün oluşturan kaya gazı araştırmaları buna en çok ihtiyaç duyan çevre uygulamaları arasındadır. Bromür deniz ürünlerinde, bakliyatlarda, fındıkta, fırın ürünlerinde, makarnada ve mantarlarda yüksek seviyede bulunmaktadır. Aynı zamanda özellikle potasyum bromür (KBr) şeklinde farmakolojide sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüze kadar bromürün belirlenmesinde birçok yöntem kullanılmıştır. Bromürün kolay, pratik, ucuz, seçici ve hassas olarak belirlenmesi çok önemli çalışmalar arasındadır (Gorbunova ve ark, 2020).

1.4.3. Fosfat

Fosfor, tüm organizmalar için hayati öneme sahip bir besin maddesidir. İnsan vücudunda 0,6 kg fosfor bulunduğu tespit edilmiştir. Vücutta bulunan toplam fosfor

miktarının %85'i kemik yapısında, %15'i ise sıvıda inorganik fosfat esterleri şeklinde bulunmaktadır (Broadus, 1999).

Doğal sularda çözünür ortofosfat (H_2PO_4^- , HPO_4^{2-}) olarak bulunmaktadır (El-Shahawi ve Alwael, 2019). Doğal sulara karışan fazla fosforun neden olduğu ötrofikasyon su kalitesinin bozulmasında önemli bir rol oynayarak dünya çapında her geçen gün artan bir endişe kaynağı haline gelmiştir. Bu nedenle fosfatın su kaynaklarına boşaltılmadan önce atık sulardan uzaklaştırılması büyük bir önem taşımaktadır. Atık sulardan fosfatın uzaklaştırılması için, temel olarak kimyasal çöktürme, biyolojik arıtım, adsorpsiyon gibi birçok yöntem geliştirilmiştir (Li ve ark, 2020).

Okyanus ve deniz sularında fosfat türlerinin oldukça düşük oranda bulunması tespit edilmesini ve uzaklaştırılmasını zorlaştırmaktadır. Yakın zamanda, WHO tarafından içme suyu kalitesinin güvenilirliği açısından çeşitli kimyasal elementler ve fosfat için izin verilen konsantrasyonları bulunduran kılavuzlar yayınlanmıştır. Uluslararası düzeydeki bu gelişmeler yeraltı, yerüstü ve atık sularındaki kirlenici elementlerin tespit edilip gelişen teknoloji ile daha iyi bir şekilde uzaklaştırılması ve kaynaklarımızın bizlerden sonraki nesillere aktarılması önem arz etmektedir.

1.4.4. İyodür

İnsan faaliyetleri ve endüstriyel çalışmalar, iyodürün yoğun ilgi görmesine ve giderek daha ciddi bir su kirliliği oluşturmaya neden olmuştur. İçerisinde iyodür bulunan suyun dezenfeksiyonu, klorlu dezenfeksiyon yan ürünlerinden yüz kat daha toksik miktarda iyotlu dezenfeksiyon yan ürünü üretmesine neden olmaktadır. Bu nedenle, iyodürün sudan uzaklaştırılması insan sağlığı ve çevrenin korunması açısından büyük bir öneme sahiptir (Zhao ve ark, 2015).

Su kaynaklarında iyodür çeşitli nedenlerle bulunur. İyodür, özellikle radyoaktif durumda veya organik maddelerle birleştirildiğinde ortaya çıkabilecek tehlikeler nedeni ile dikkat çekmektedir (Tauanov ve Inglezakis, 2019). Uranyum fisyonunda kullanılan radyoaktif iyot izotopları ve diğer radyoaktif atıklar nükleer santraller tarafından kirliliğe kaynak oluşturmaktadır. Uranyum fisyonundan üretilen radyoaktif iyot gibi nükleer atıklardaki madde suda kolaylıkla çözünebilir ve bu da canlı yaşamı üzerinde olumsuz etki yaratmaktadır (Bo ve ark, 2013).

İyot, insan sağlığı ve yaşamı için önemli bir elementtir. Düzenli bir şekilde beslenen bir yetişkin için önerilen günlük 150 µg, hamileler için 250 µg ve 1-13 yaş

arası çocuklarda ise 90-120 µg olması önerilir. İyodür, organizmada minimum miktarda bulunurken özellikle tiroit bezinde tiroit hormonlarının sentezinde önemli bir rol oynar. Bu tür hormonların sentezinde, iyodür gereksinimleri karşılanmadığında ve aşırı iyodür tüketimi sonucunda guatr, hipotiroidizm ve hipertiroidizm gibi iyodür eksikliği hastalıklarını ortaya çıkar. Bu hastalıklar, yeni doğanlarda, çocuklarda ve yetişkinlerde ortaya çıkabilir (Cunha-Silva ve Arcos-Martinez, 2019). Bu nedenle iyot içeren bileşiklerin gıda, tıp, çevre ve kimya alanlarındaki algılama çalışmaları büyük bir öneme sahiptir.

İyodürlü bileşikler insan yaşamı için önemli bir element olması ile birlikte iyodür buharı ise tahriş edici özellik göstermektedir. İyodürlü bileşikler gözlerde ve akciğerlerde toksisiteye neden olmaktadır (Shokrollahi ve ark, 2007). Günümüzde var olan tüm bu konular hem sulu hem de gaz emisyonlarından iyot ve iyodürün uzaklaştırılması için bir neden oluşturmaktadır.

1.4.5. Klorür

Klor, endüstride ve ev temizlik ürünlerinde kullanılan bir kimyasaldır. Klor oda sıcaklığında gaz halindedir. Sarı-yeşil bir renge ve keskin tahriş edici bir kokuya sahiptir. Klor kolayca alev almaz fakat patlayıcı bileşikler oluşturmak amacıyla diğer yanıcı maddelerle birleştirilebilir. Klor gazı havadan ağırdır dolayısıyla rüzgâr veya diğer koşullar hava hareketi oluşturmadığı sürece alçak alanlarda kalır.

Klorun çeşitli kullanım alanları vardır. İçme suyunda var olan klorür, doğal kaynaklardan, kentsel, kanalizasyon ve endüstriyel atıklarından kaynaklanmaktadır. Kâğıt ürünleri üretiminde, antiseptik boyar maddeler, gıda, böcek öldürücüler, boyalar, petrol ürünleri, plastikler, ilaçlar, tekstil ürünleri, çözücüler ve birçok tüketici ürününde yaygın olarak kullanılmaktadır. İçme ve kullanma sularını dezenfekte etmek ve kanalizasyon ile endüstriyel atıklarda bulunan bakterilerin ve mikroorganizmaların yok edilmesi amacıyla kullanılan klor, kumaş üretimi sırasında da ağartma maddesi olarak kullanılır. Suda çözünmüş olan klor ev tipi çamaşır suyu da dahil olmak üzere temizlik ürünlerinde bulunmaktadır. Günlük yaşamımızda sıklıkla kullandığımız açık yüzme havuzlarında suyun mikrobiyolojik güvenliği, kimyasal dezenfektan maddelerle olmaktadır. Bu amaç için kullanılan kimyasal dezenfektan maddeler aktif klor içeren bileşiklerdir (Ul'yanovskii ve ark, 2020).

Endüstriyel ve ticari yerlerde yaygın kullanımı sebebiyle, klorüre maruziyet kazara bir dökülme veya salınımdan kaynaklanabilir. En zararlı maruz kalma yollarından birisi klor gazını solumaktır. Fakat insanların kloru maruz kalmalarının ana kaynağı gıdaların içerisine tuz ilave edilmesidir. Gıdalar yoluyla alınan klorür genellikle içme suyundan çok daha fazladır. İçme sularında insan sağlığı için klor konsantrasyonunda akut değer sınırı belirlenmemekle birlikte yaklaşık 250 mg/L'yi aşan klorür konsantrasyonları suya anlaşılabilir bir tat vermektedir (WHO, 1993).

Pestisitlerin neden olduğu toprak ve yeraltı suyu kirliliği dünyanın genelinde önemli bir sorundur. Pestisitler buharlaşma yoluyla atmosfere taşınabilirler ve doğa olayları ile yeryüzü sularına ardından yeraltı suyuna karışabilmektedirler. Lindan pestisitinin üretimi boyunca büyük miktarlardaki atıklar genellikle üretim alanlarının yakınında bulunan yerlere çevresel kaygılar düşünülmeden boşaltılmıştır ve sonuç olarak toprak ve yeraltı suyu yüksek oranda kirlenmiştir. İkinci dünya savaşından sonra yaygın olarak kullanılan ve üretilen organoklor pestisitlerinden biri olan Lindan, kalıcı organik kirletici olarak kabul edilmiştir ve 2009'da Stockholm sözleşmesi tarafından yasaklanmıştır (Lorenzo ve ark, 2020).

1.4.6. Kromat ve Dikromat

Krom, ağır metaller arasında bulunan elementlerdendir. Ağır metallerden kaynaklanabilecek kirlilik, var olan yaşama toksik etki göstermeleri nedeniyle ciddi zararlar verir (Gao ve ark, 2009). Krom, çok sert bir metal olup havada oksitlenmez ve yüksek sıcaklıklara dayanabilir. Krom, Cr(III) ve Cr(VI) olmak üzere iki oksidasyon durumu vardır ve bu oksidasyonlar birbirlerinden farklılıklar göstermektedir. Cr(VI) iyon yarıçapı Cr(III) iyon yarıçapından küçük olduğu için hücre zarından kolaylıkla geçer ve toksik etkiler gösterir ve aynı zamanda Cr(VI)'e indirgenerek DNA'yı bozabilen yan ürünler üretilmesine neden olur. Fakat Cr(III)'ün hücre zarından kolaylıkla geçemiyor olması insan sağlığını aynı ölçüde etkilemediği anlamına gelmektedir (Tabakcı, 2006). Dünya Sağlık Örgütü (WHO) Cr(VI) oksidasyonunun doğadaki en toksik maddelerden olduğunu bildirmiştir (Kaya ve ark, 2016).

Nüfus artışı ve sanayileşmenin beraberinde getirmiş olduğu çevresel kirlilik giderek artmaktadır. Deri tabaklama, tekstil boyama, kaplama işlemleri, ahşap koruma, mürekkep, pigment, cam, seramik ve tutkal üretimi, petrol sondajı ve tankların Cr(VI) çözeltileri ile temizlendiği yerler gibi faaliyetler ile krom günümüzde birçok alanda

artan kullanıma sahiptir (Memon ve ark, 2006). Bu tür endüstriyel işlemler, yeraltı ve yerüstü sularının kirlenmesinde etkili olmaktadır. İnsan sağlığı açısından krom incelenecek olursa, kromun yüksek seviyelerde solunması durumunda burun kanaması, ülser ve burun mukozasında tahrişe neden olmakla birlikte böbrek yetmezliği ve kanser gibi ciddi problemler yaratmaktadır (Nthumbi ve ark, 2012).

Göl ve nehirlerde aşırı miktarlarda oksianyon bulunması da ötrofikasyona sebep olduğundan sularda yüksek oranlarda bulunmaları suda yaşayan canlı türleri ve hayvanlar açısından olumsuz etki oluşturmaktadır.

Kromat ve dikromat anyonları, tüm bu belirtilen nedenlerden dolayı toprak ve sulardan uzaklaştırılması ve geri kazanım çalışmalarında sürekli üzerinde çalışılan konular arasında yer almaktadır (Tabakci ve ark, 2007).

1.4.7. Nitrat ve Nitrit

Nitrit, saf bir şekilde bulunmayan nitroz asidin anyonu olarak bilinmektedir. Genel olarak nitrit iyonları kolaylıkla çözünürler. Fakat nitrit iyonlarının bilinen birçok kompleks bileşikler suda az çözünmektedir (Ağar, 2017).

Nitrat ve nitrit, çeşitli işlemlerden dolayı hem doğal hem de yapay ortamda meydana gelen inorganik iyon gruplarıdır. Doğada doğal azotun bulunan formlarından olan nitrat ve nitrit gübre, hayvan atıkları, katı atık arıtma tesislerindeki ayrıştırma süreçleri gibi yollarla atmosfere karışmaktadır (Aftab, 2017). Nitrat ve nitritlerin doğal kaynağını azot döngüsü oluşturmaktadır. Süt, yumurta, tahıllar, otlar, bal, et, balık, meyveler, sebzeler gibi birçok gıda türü içerisinde de nitrat doğal olarak bulunmakla birlikte, ekim yapılan tarım alanlarının ve diğer et ve süt ürünlerinin üretilmesi sırasında kullanılan gübre, su kaynaklarının içeriği, beslenme ve bakım alanlarından da nitratlı ürünlerin tercih edilmesi sebebiyle nitrat besin kaynaklarına geçebilmektedir. Bu sebeple nitratın verdiği zararlar göz önüne alınarak son yıllarda organik ürünler daha çok tercih edilir hale gelmiştir.

Nitrat ve nitritin insan vücudu üzerinde olumlu ve olumsuz etkileri bulunmaktadır. Et ve et ürünlerinin bozulmasını önlemekle beraber, tükürükte bulunan nitrit mide asidiyle tepkimeye girerek azot oksite dönüşür. Bu dönüşüm vücudu yutulan mikroorganizmalara karşı korur. Gıda ürünlerinin içerisine nitrat ve nitrit eklenmesi, toksik etkiler yaratarak çocuklarda ve yetişkinlerde gelişim kusurları, üreme ve kanserojen etkiler gösterebilmektedir. Özellikle bebeklerde “Mavi Bebek Sendromları”

olarak bilinen ölümcül bir hastalığa neden olmaktadır. Yapılan birkaç çalışmada, içme sularındaki nitrat ve nitrit seviyelerinin pankreas, mide, lenf ve bağırsak kanseri riskinin gelişme olasılığıyla doğrudan ilişkili olduğu görülmüştür (Aftab, 2017). Dünya Sağlık Örgütü (WHO)'nın içme suyunda belirlediği maksimum nitrat konsantrasyon değeri 50 mg/L' dir (WHO, 2011).

Çizelge 1.2. Nitrojenin doğada bulunma şekilleri(Gemechu, 2019)

Doğada Bulunmaları	Kaynakları	Kullanım Alanları	Etkileri
N_2	Atmosfer	Gübre üretimi, Soğutucular, Patlayıcı olmayan maddeler, Elektronik ürünler	Toksik olmayan inert bir gazdır
NH_3	Hayvansal atıklar, Gübrelenmiş topraklar, Katı atık depolama alanları	Temizlik ürünleri, Nitrik asit üretimi	Toprağın asitlenmesi ve suda ötrofikasyon
NH_4^+	Toprakta organik maddelerin parçalanması, Atık suların saflaştırılması, Hayvansal atıklar	Gübre bileşenleri, Bitki besin maddeleri	Toprağın asitlenmesi ve suda ötrofikasyon
NO_2^-	Nitrifikasyon işlemleri		Canlılar için toksik
NO_3^-	Hayvansal atıklar, Kanalizasyon atıkları, Gübreler	Bitkiler için besin maddesi	Göl ve nehirlerde ötrofikasyon, İçme suları için toksik etki
N_2O	Hayvansal atıklar, Kanalizasyon arıtma, Toprağın denitrifikasyonu	Anestetik işlemler, Roket yakıtı	Sera gazı

1.4.8. Siyanür

Siyanür iyonu, negatif yüklü bir azot atomuna karbon atomlarının bağlanması ile oluşan bir bileşiktir. Siyanürler doğada doğal olarak bulunmakla birlikte, endüstride yaygın olarak kullanılan en toksik maddelerden biridir (Cárdenas Riojas ve ark, 2019). Siyanür iyonlarının doğal kaynakları arasında kayısı çekirdeği, elma, şeftali, badem, kiraz çekirdekleri, manyok kökleri ve bambu filizlerinde bulunabilen siyanojenik glikozitlerdir. Siyanürler endüstride ise elektro kaplama, gümüş ve altın madenciliği her türlü boya plastik üretimi ve kimyasal laboratuvarlarda kullanılır (Jaszczak ve ark, 2017). Yüzey sularına siyanürlerin karıştığı birçok kaynak olduğu bilinmektedir. Siyanürler, fabrika atıklarının deşarjı, tarlalar ve kentsel alanlardan ortaya çıkan atıklar ve maden işlenmesi çıkarılması sırasında atık suya karışarak kirlilik oluşturmaktadır

(Jaszczak ve ark, 2017). İnsan sağlığı için yüksek toksisite oluşturan siyanürün izin verilen serbest siyanür konsantrasyonunu düzenlemek amacıyla birçok uluslararası kılavuz hazırlanmıştır. Örneğin, Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) izin verilen maksimum sınırı 200 $\mu\text{g/L}$, Dünya Sağlık Örgütü (WHO) ve Hint Standartları Bürosu (BIS) 50 $\mu\text{g/L}$ 'lik bir alt sınır koymuştur. Avrupa Birliği (AB) maden suları için maksimum 70 $\mu\text{g/L}$ konsantrasyona izin vermiştir (Kumar Meher ve ark, 2018).

Havada siyanür iyonları temel olarak hidrojen siyanür halinde bulunmaktadır. Evlerde ve endüstriyel alanlarda oluşan proses işlemleri yanı sıra ortaya çıkan yangınlar ile atmosfere karışmaktadır (Jaszczak ve ark, 2017). Siyanür kirliliği, soluma, yutma ve cilt emilimi yolları ile ölümlerle sonuçlanabilecek ciddi kardiyovasküler, solunum ve merkezi sinir sistemi sorunlarına neden olur (Cárdenas Riojas ve ark, 2019). Ortalama 80 kg vücut ağırlığına sahip olan bir insan vücuduna tek seferde 4 mg/kg oranı üzerinde siyanür alımı ölümlerle sonuçlanabilir (Sun ve ark, 2018).

Tüm bu durumlar canlılar ve doğa üzerinde büyük bir risk oluşturmaktadır. Siyanür içeren atık sular, temiz su kaynaklarının ve toprağın kirliliği gibi insan ve doğa sağlığına zararlı etkilerini önlemek için çevreye bırakılmadan önce arıtılmalıdır. Fiziksel, kimyasal, biyolojik arıtma, atık sudan siyanür giderimi için kullanılan arıtma yöntemleridir (Razanamahandry ve ark, 2019). Son yıllarda siyanürler ve diğer anyonlar üzerine birçok sensör uygulamaları hakkında çalışmalar yapılmaktadır.

1.4.9. Sülfat

Sülfatlar, sülfürik asit tuzlarından türetilirler. Su içerisinde kolaylıkla çözünebilen kristal maddelerdir. Sülfat anyonu, elementel kükürt, kükürt mineralleri ve organik kükürdün oksidasyonu ile elde edilmektedir. Sudaki sülfatların doğal içeriği biyolojik yollarla kayaçların ve alçıtaşı parçalanmalarının bir ürünüdür. Sanayi ve evsel atık suları, fosil yakıtların yanması, gübreler vb. kaynaklar çeşitli yollarla ekosisteme karışarak tehlike yaratmaktadır. Sülfatlar, bikarbonatlar ve klorürlerle beraber doğal sulardaki anyonların çoğunu içerir. ABD Çevre Koruma Dairesi (ABD EPA)'ne göre, içme suyunda izin verilen maksimum sülfat konsantrasyon değeri 0,25 g/L'dir. Bu değerin üzerine çıkıldığında insanlar için müşhil etkiler gösterir ve kalsiyum çökmesi gibi sorunlara neden olur (Cacho ve ark, 2020).

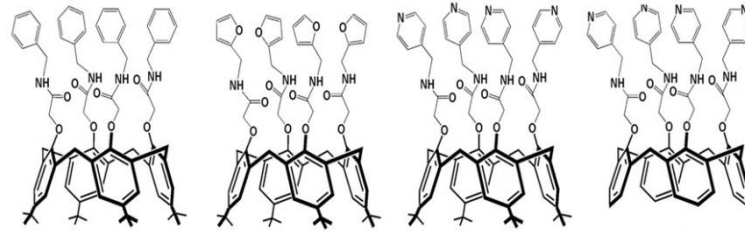
Sülfat anyonu hem doğal suların hem endüstriyel atık sularının başlıca kirleticileridir. Sülfat iyonu diğer ağır metal iyonlarından daha az toksiktir. Fakat sülfatın fazlası doğal kükürt döngüsünde dengesizliğe yol açmaktadır. Bu dengesizliğin bir sonucu olarak asit yağmurları meydana gelmektedir (Lappalainen ve ark, 2017).



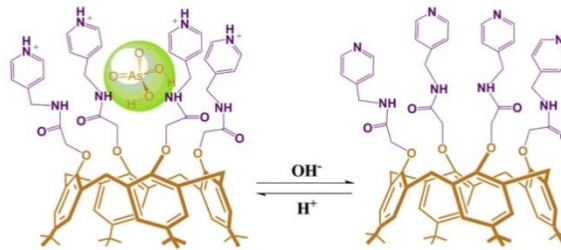
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Bugüne kadar anyon algılanması ile ilgili farklı algılayıcı bileşiklerin kullanıldığı birçok çalışma yapılmış ve bu çalışmalarda da çeşitli metotlar kullanılmıştır.

Bayrakcı ve ark., yaptıkları çalışmada koni konformasyonunda furil, fenil ve piridil birimleri taşıyan tetrakaliks[4]aren iyonofor türevleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.1). Arsenat anyonuna karşı sıvı-sıvı ekstraksiyon özelliklerine ek olarak farklı çözücü-çözelti koşullarında (kloroform, diklorometan ve 1,2-dikloroetan) değişen pH'larda iyonoforların ekstraksiyon yetenekleri üzerindeki etkilerini de incelemişlerdir. 1,2-dikloroetan çözücü varlığında çeşitli pH değerlerinin etkisini incelediklerinde toksik arsenat anyonunun pH 3.5 değerinde Şekil 2.1'de verilen kaliksaren türevleri tarafından piridil gruplarının etkili olduğu ve daha yüksek seçicilik gösteren ekstraktantlar olduğunu belirlemişlerdir. Dört piridil grubunun arsenat anyonu ile elektrostatik etki ve H-bağları vasıtasıyla etkileşiminin yüksek seçiciliğe neden olduğu sonucuna varmışlardır (Şekil 2.2) (Bayrakcı ve Yiğiter, 2013).



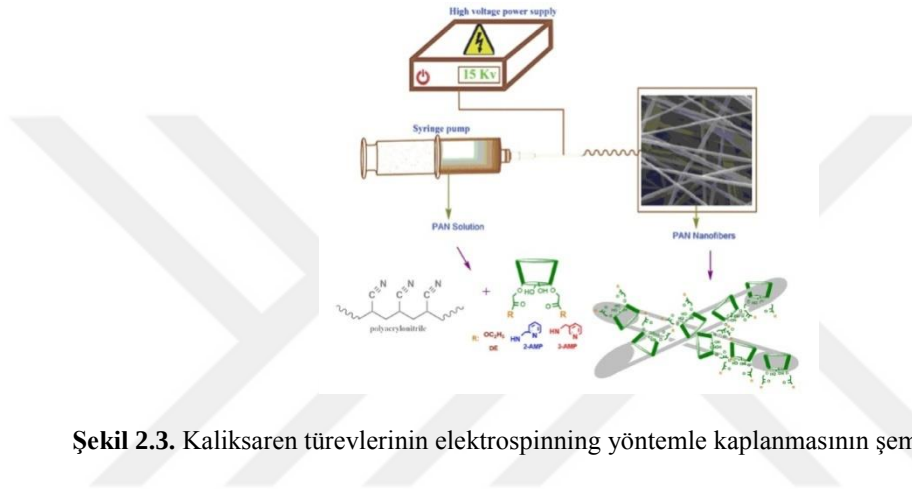
Şekil 2.1. Koni konformasyonuna sahip kaliksaren türevleri



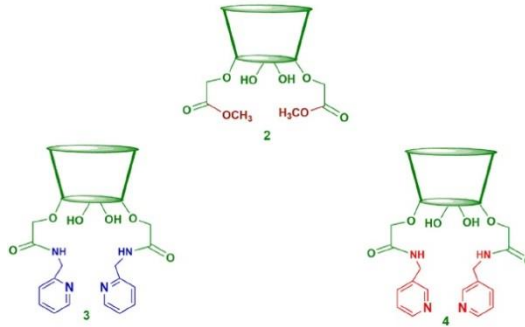
Şekil 2.2. Dört piridil grubuna sahip kaliksaren türevinin arsenat anyonu ile etkileşimi (6c)

Bayrakcı ve ark. tarafından yapılan başka bir çalışmada ise, elektrospinning (döndürerek kaplama tekniği) (Şekil 2.3) yöntemi kullanılarak poliakrilonitril (PAN) ile kaliksaren yapısı kompozit yapı haline getirilerek üç yeni kaliksaren türevi hazırlanmıştır (Şekil 2.4). Hazırlanan bu türevlerin ekstraksiyon özellikleri

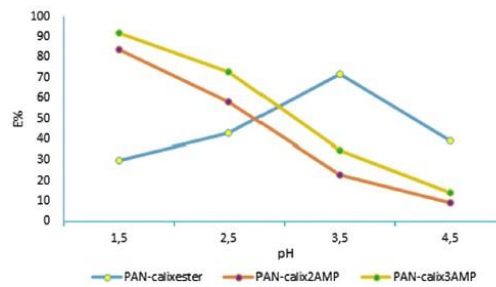
incelendiğinde dikromat anyonuna karşı bir seçicilik gösterdiği görülmüştür. PANkaliksestere göre; PANkaliks2AMP ve PANkaliks3AMP'nin, dikromat anyonu için düşük pH değerlerinde daha etkili olduğu görülmüştür. Ekstrakte edilen maksimum dikromat iyonları yüzdesi, sulu çözeltinin pH'ı 1,5 olduğunda PANkaliks2AMP ve PANkaliks3AMP için sırasıyla %82 ve %92 olarak bulmuşlardır (Şekil 2.5). Yapılan çalışma nanofiber yapıları sahip olması yönüyle kaliksarenlerin kullanım alanlarını genişletmeye ve yeni fonksiyonel nanofiberlerin üretilmesine yardımcı olmuştur (Bayrakcı ve ark, 2015).



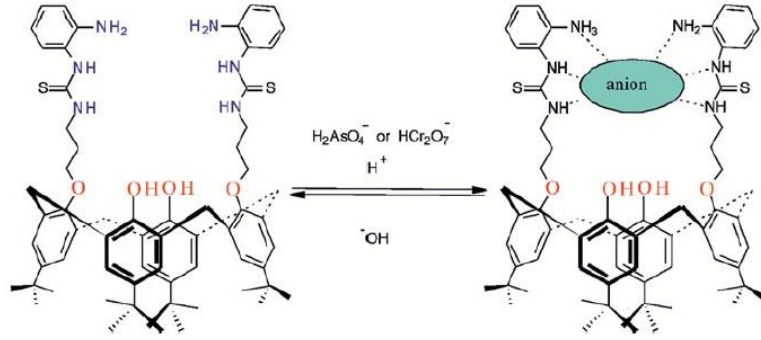
Şekil 2.3. Kaliksaren türevlerinin elektrospinning yöntemiyle kaplanması şematik gösterimi



Şekil 2.4. Kaliksaren türevlerinin şematik gösterimi

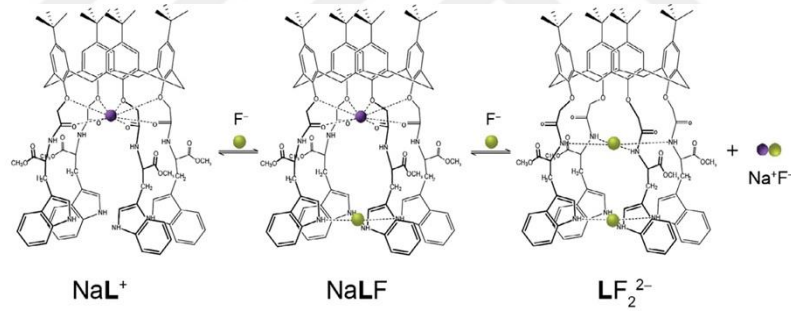


Şekil 2.5. PAN – kaliksaren türevlerinin çeşitli pH değerlerindeki ekstraksiyon yüzdeleri



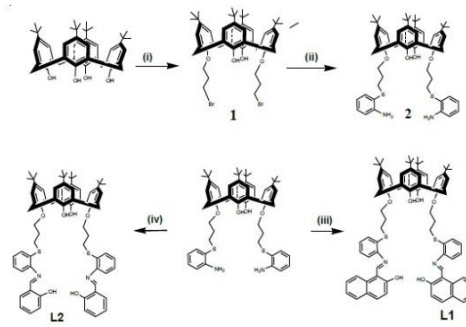
Şekil 2.8. Tiyoüre grupları içeren kaliksaren türevinin anyon algılama üzerindeki etkisi

Bregovic ve ark. tarafından yapılan çalışmada, floresans özelliğine sahip triptofan yapısı bulunan kaliks[4]aren türevi sentezleyerek florür anyonu ve alkali metal katyon iyon çiftlerinin kompleksleşmesini incelemişlerdir (Şekil 2.9). Sonuç olarak, elde edilen kaliks[4]aren türevi hem katyon hem de anyon bağlanma bölgelerine sahip olduğundan Na⁺ katyonu ve F⁻ anyonu ile eşzamanlı kompleksleşme göstermiştir. (Bregović ve ark, 2016).

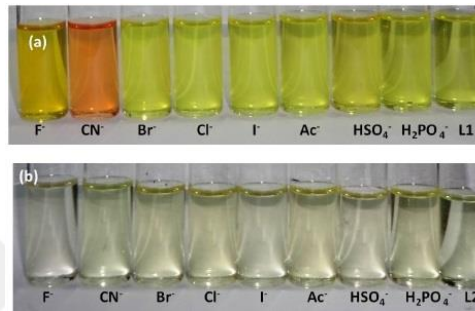


Şekil 2.9. Çalışmada kullanılan kaliksaren türevi ve floresans etkileşimi

Chawla ve Munjal, yapmış oldukları bir çalışmada sentezledikleri Schiff bazlı kaliksaren türevleri (Şekil 2.10) ile siyanür, florür, bromür, klorür, iyodür, asetat, dihidrojen fosfat ve hidrojen sülfat anyonlarına karşı iyon tanıma özelliklerini NMR, UV-Vis ve Floresans Spektroskopisi yöntemlerini kullanarak incelemişlerdir. Naftil Schiff bazlı kaliksaren ve fenil Schiff bazlı kaliksaren türevleri ile etkileşim gösteren iyonlar arasından florür ve siyanür anyonları naftil Schiff bazlı kaliksarene karşı bir seçicilik göstermiş ve önemli bir renk değişimi olduğu görülmüştür. Fenil Schiff bazlı kaliksaren türevinde ise bir renk değişimi gözlenmemekle beraber seçicilik özelliğinin olmadığını görmüşlerdir (Şekil 2.11) (Chawla ve Munjal, 2016).

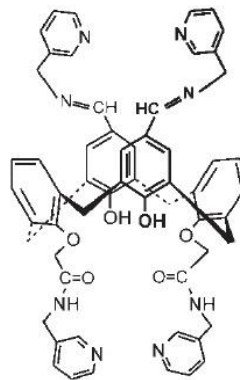


Şekil 2.10. Çalışmada kullanılan naftil Schiff bazlı ve fenil Schiff bazlı kaliksaren türevlerinin sentezlenme şeması

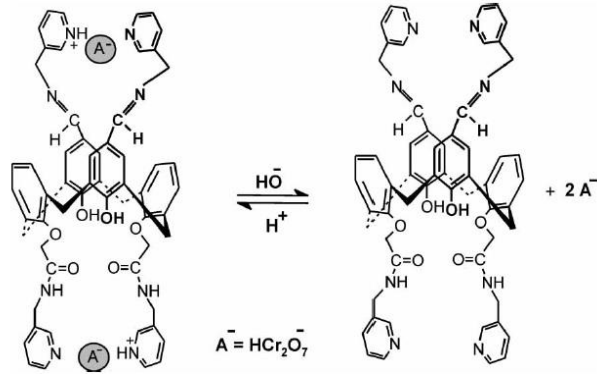


Şekil 2.11. Farklı anyonlara karşı naftil Schiff bazı (a) ve fenil Schiff bazı (b) kaliksaren türevlerinin kolorimetrik tepkileri

Ediz ve ark. tarafından yapılan bir çalışmada, suda çözünebilen ve yapısında piridin grubu içeren kaliksaren türevi sentezlemişlerdir (Şekil 2.12). Dikromat anyonuna karşı ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir. Düşük pH'larda (pH 3,5) dikromat anyonu için etkili bir ekstraktant olduğunu bulmuşlardır (Şekil 2.13). Ayrıca elde edilen kaliksaren türevi ile yapılan çalışmalarda çözücü ilavesi gerekmemesinin çevrenin korunması açısından avantaj sağlayan bir ayırma yöntemi olduğunu bulmuşlardır (Ediz ve ark, 2004).

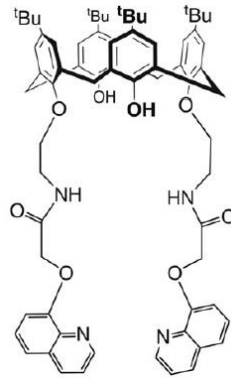


Şekil 2.12. Çalışmada kullanılan kaliksaren türevi

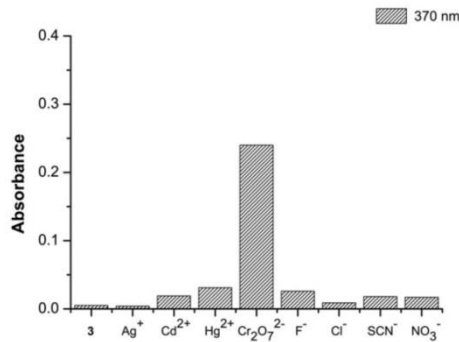


Şekil 2.13. Kaliksaren türevi ile anyon etkileşimi

Ferreira ve Bagatin, yapmış oldukları çalışmada, bir kinolin amit türevi içeren kaliks[4]aren sentezlemişlerdir (Şekil 2.14). Çeşitli anyon ve katyonların UV-Vis ve floresans özelliklerine karşı algılama çalışmaları yapmışlardır. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SCN^- , F^- , Cl^- , NO_3^- , anyonları arasından $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ anyonuna, Hg^{2+} , Cd^{2+} , Ag^+ metal iyonları arasından ise Hg^{2+} iyonuna karşı yüksek seçicilik sonuçları elde etmişlerdir (Şekil 2.15). Ayrıca düşük algılama limitlerinde elde edilen bu değerlerin yanında dikromat anyonu için iyi bir Cr(VI) sensörü olduğunu kanıtlamışlardır (Ferreira ve Bagatin, 2018).

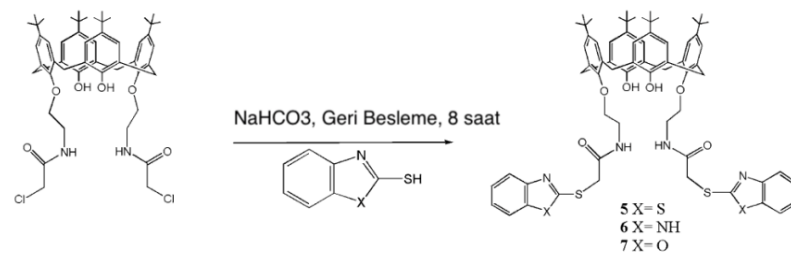


Şekil 2.14. Ferreira ve Bagatin tarafından sentezlenen kaliksaren türevi

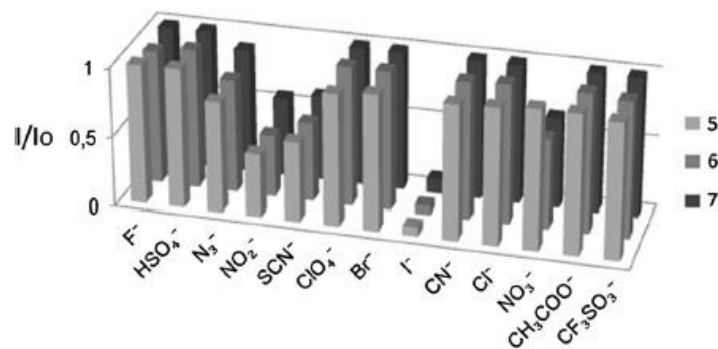


Şekil 2.15. Farklı katyon ve anyonlara karşı spektrum değişimleri

Gomez ve ark., yaptığı bir çalışmada, benzotiyazol, benzoimidazol ve benzooksazol heterosiklikleri taşıyan kaliks[4]aren türevleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.16). Kaliks[4]aren türevlerinin farklı moleküler geometrilere sahip F^- , HSO_4^- , I^- , N_3^- , NO_3^- , NO_2^- , SCN^- , ClO_4^- , Br^- , CN^- , Cl^- , CH_3COO^- ve $CF_3SO_3^-$ anyonlarına karşı metanol içerisinde bağlanma yetenekleri floresans spektroskopik teknikleriyle incelenmiştir. Çalışmada bütün anyonlar kaliks[4]aren türevlerinin katyonik türlerle kompleksleşme ihtimaline karşı tetrabütil amonyum tuzları olarak kullanılmıştır. Üç kaliks[4]aren türevinin de çalışılan diğer anyonlara oranla iyodüre karşı floresans kimyasal sensör yeteneğinin daha seçici olduğu görülmüştür. Ayrıca Şekil 2.16'da gösterilen kaliks[4]aren türevleri arasından benzooksazol türevinin iyodür üzerinde 0,22 ppm algılama yeteneğiyle en iyi kimyasal sensör olduğu bulunmuştur (Şekil 2.17) (Gómez-Machuca ve ark, 2014).



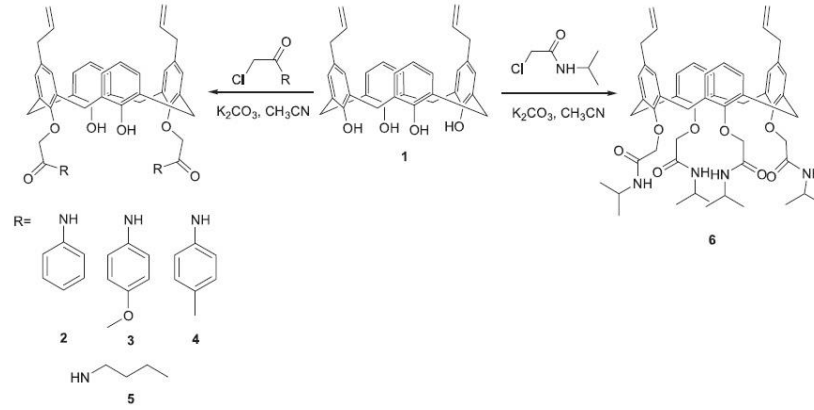
Şekil 2.16. Kaliks[4]aren türevleri sentez şeması



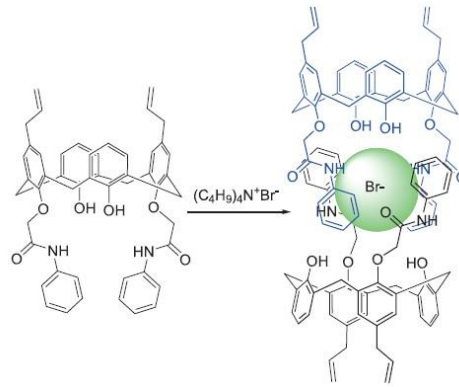
Şekil 2.17. Kaliks[4]aren türevlerinin anyonlara karşı florimetrik davranışları

Gusak ve ark. tarafından yapılan bir başka çalışmada, amit grubu içeren kiral kaliks[4]aren türevleri sentezleyip bu türevleri kullanarak bromür kompleksleşme özelliklerini NMR ve UV-Vis titrasyonu yöntemleri ile incelemişlerdir (Şekil 2.18). Yapılan çalışma sonucunda Şekil 2.18'de gösterilen kaliks[4]aren türevleri arasından iki tane anilin amit grubu içeren kaliks[4]aren türevinin daha iyi bir kompleksleşme

gösterdiğini ve 2:1 oranında bromür anyonu ile kompleks oluşturduğunu bulmuşlardır (Şekil 2.19)(Gusak ve ark, 2015).

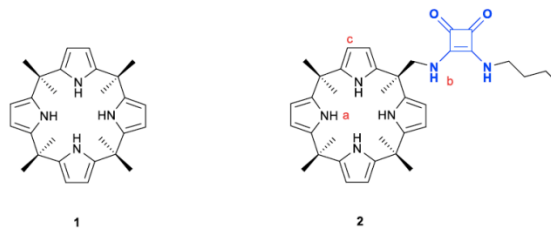


Şekil 2.18. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevlerinin sentezi



Şekil 2.19. Anilin amit grubu içeren kaliks[4]aren türevinin Br⁻ ile kompleksleşmesi

He ve ark., yaptıkları çalışmada iki farklı kaliks[4]pirol türevi sentezlemişlerdir (Şekil 2.20). Farklı yöntemler kullanarak sentezlenen kaliksaren türevlerini karşılaştırmışlardır ve anyonlara bağlanma özellikleri üzerinde çalışmalar yapmışlardır. Çalışmanın sonucunda Çizelge 2.1’de gösterilen squaramide kaliks[4]pirol türevinin F⁻, Cl⁻ ve H₂PO₄⁻ anyonlarına güçlü etkileşim gösterdiğini görmüşlerdir (He ve ark, 2019).

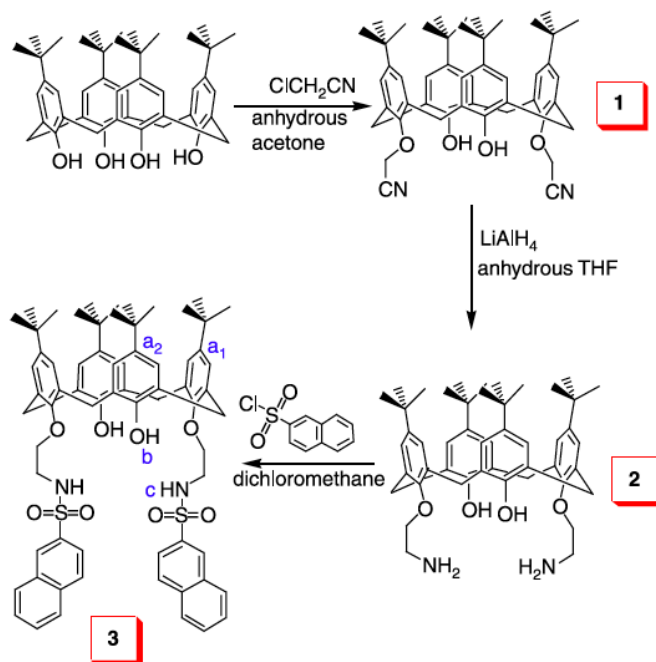


Şekil 2.20. Çalışmada kullanılan kaliks[4]pirol türevleri

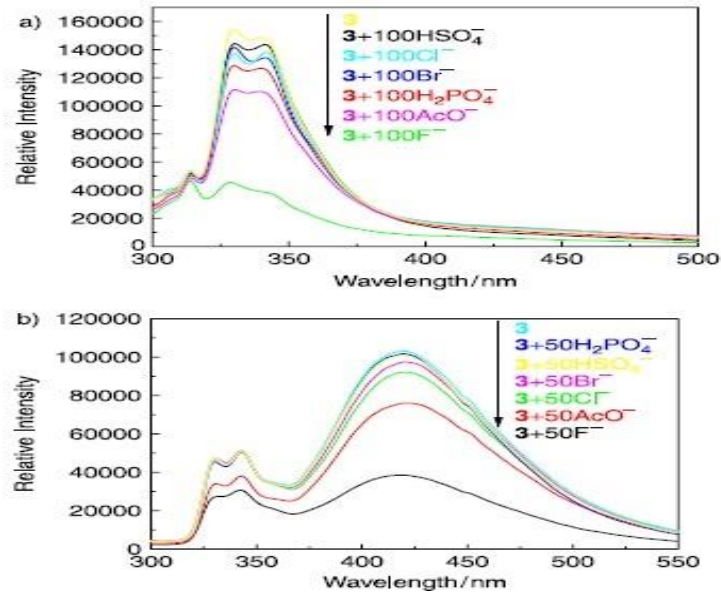
Çizelge 2.1. UV-Vis spektroskopisi ile yapılan deney sonuçları

Eklenen Anyon	Kararlılık Sabiti (M^{-1})	
	1	2
F^{-}	$1,72 \times 10^4$	$2,51 \times 10^5$
Cl^{-}	$3,50 \times 10^2$	$2,38 \times 10^5$
B^{-}	10	Belirlenemedi
I^{-}	<10	Belirlenemedi
$H_2PO_4^{-}$	97	$2,47 \times 10^5$

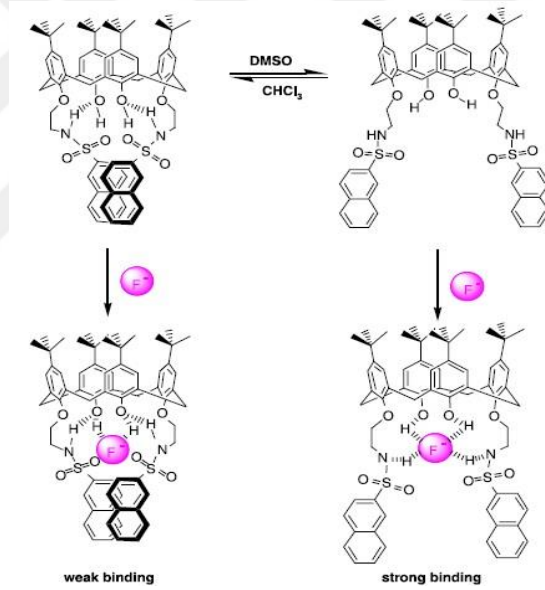
Liu ve ark., tarafından yapılan bir çalışmada naftalin sülfonil amit gruplarına sahip bir kaliks[4]aren türevini (Şekil 2.21) iyi bir verimle sentezlemişlerdir. Yapılan çalışmada anyon bağlanma özellikleri floresans spektroskopisi, 1H NMR spektroskopisi ve X-ışını kristalografisi yöntemleriyle incelenmiştir. Naftalin sülfonil amit gruplu kaliks[4]aren türevinin polar ve apolar çözeltilerde iki farklı konfigürasyon aldığını ve bu nedenle anyonlar için çözücüye bağlı olarak farklı bağlanma özellikleri gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 2.22). Hidrojen bağlanma etkileşimlerinin kaliks[4]aren türevinin konformasyonunda ve anyon algılanmasında büyük rol oynadığı gösterilmiştir (Şekil 2.23) (Liu ve ark, 2009).



Şekil 2.21. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevi



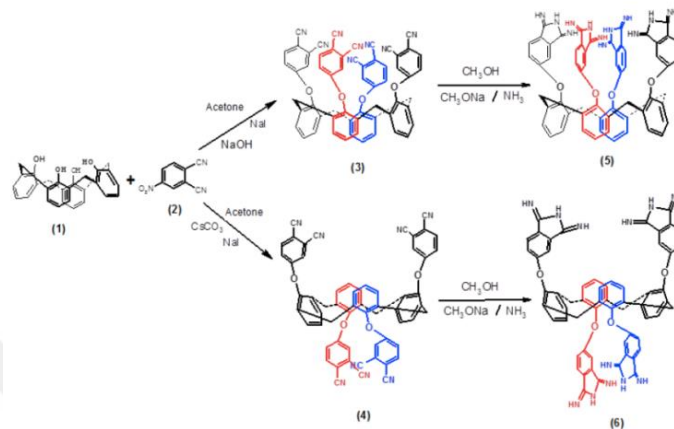
Şekil 2.22. a) Dimetilsülfoksit çözücüsü içerisinde çeşitli anyonların floresans spektrumları, b) Kloroform çözücüsü içerisinde çeşitli anyonların floresans spektrumları



Şekil 2.23. Naftalin sülfonil kaliks[4]aren türevinin sırasıyla kloroform (solda) ve dimetilsülfoksit (sağda) çözücülerinde F⁻ anyonuna karşı kompleksleşme yapısı

Güngör tarafından yapılan bir çalışmada ise, kaliks[4]aren yapısı ftalonitril ve izoindolin ile 4 farklı yapıda türevlendirilmiş ve sıvı faz ekstraksiyon çalışması yapılmıştır (Şekil 2.24). Çalışmada, iki değerlikli ağır metal katyonlarının yanında dikromat ve arsenat anyonları da çalışılmıştır. Sonuç olarak Şekil 2.24'te gösterilen ftalonitril türevli kaliks[4]aren molekülü katyonlar arasından Hg²⁺ katyonu için iyi bir seçicilik göstermiş ve aynı zamanda dikromat ve arsenat anyonlarının da düşük pH'larda izoindolin türevli kaliks[4]aren molekülü ile iyi bir seçicilik gösterdiği

görülmüştür (Çizelge 2.2). Ftalonitril ve izoindolin kaliks[4]aren türevlerinin diğer türevlere oranla daha yüksek ekstraksiyon özelliği göstermesinin kaliks[4]aren türevlerinin konformasyonlarından kaynaklandığı, koni konformasyonunun 1,3-karşılıklı konformasyonundan daha etkili sonuçlar verdiği görülmüştür (Güngör, 2020).

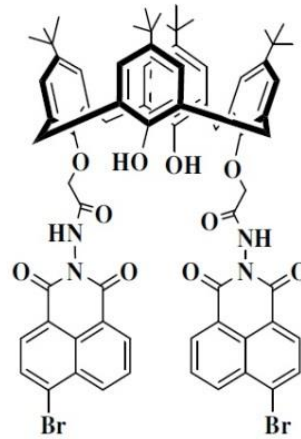


Şekil 2.24. Ftalonitril ve izoindolin türevleri içeren kaliks[4]aren moleküllerinin sentezi

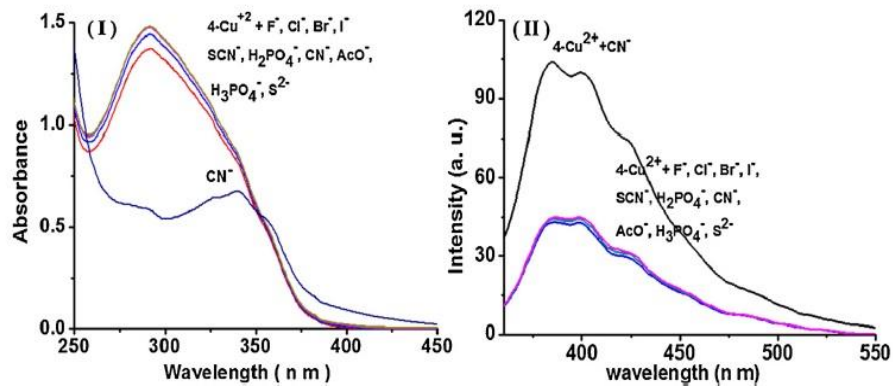
Çizelge 2.2. Bazı katyonlar ve anyonlar için ekstraksiyon sonuçları

Pikrat Tuzları Ekstraksiyonu (%)						
Ligand	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
3	<1,0	<1,0	<1,0	12,3	96,4	<1,0
4	<1,0	<1,0	<1,0	9,1	75,7	<1,0
5	35,1	30,3	40,4	34,2	60,7	53,1
6	28,7	21,2	31,5	22,4	48,1	40,9
Dikromat Anyonu Ekstraksiyonu (%)						
Ligand	pH					
	1,5	2,5	3,5	4,5		
3	21,4	9,3	<1,0	<1,0		
4	11,3	5,8	<1,0	<1,0		
5	95,8	81,4	72,1	50,5		
6	82,3	67,5	58,1	42,9		
Arsenat Anyon Ekstraksiyonu (%)						
Ligand	pH					
	1,5	3,5	4,5	5,5		
3	24,5	11,2	<1,0	<1,0		
4	21,1	7,9	<1,0	<1,0		
5	83,5	96,4	74,6	46,3		
6	71,7	85,3	63,4	41,5		

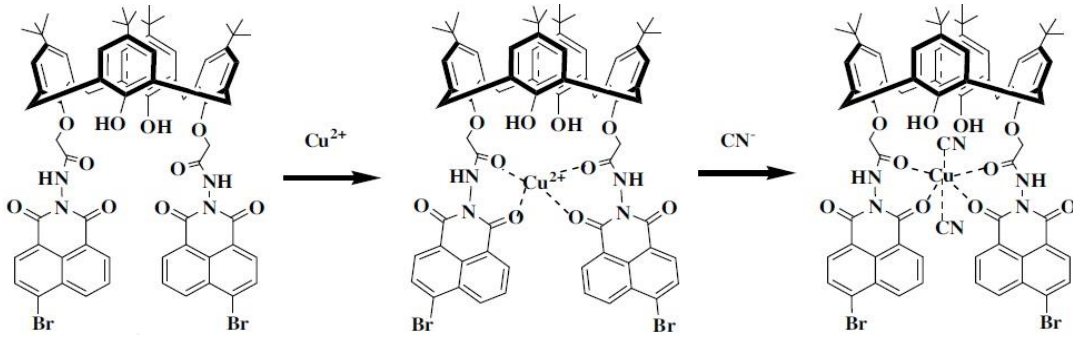
Shadid ve ark., yaptıkları çalışmada naftalimid grubu içeren kaliksaren türevi sentezleyerek katyon ve anyonlara karşı turn off/turn on floresans sensör özelliklerini incelemişlerdir. Sonuçta sentezlenen kaliksaren türevinin Cu^{2+} katyonu ve CN^- anyonu hariç diğer katyon ve anyonlara karşı bir seçicilik göstermediğini gözlemlemişlerdir (Şekil 2.28). Yapılan çalışmada; Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Na^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Cd^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} katyonları ve Br^- , Cl^- , F^- , I^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , CN^- , AcO^- anyonları kullanılmıştır (Şekil 2.29). Kaliksaren türevi ilk olarak Cu^{2+} katyonuna karşı sönümlenme özelliği gösterirken, kaliksaren türevi tarafından tutulan Cu^{2+} katyonu varlığında, anyonlara denendiğinde ise CN^- anyonu ile etkileşim gösterip floresans özelliğini geri kazandığı görülmüştür. Çalışma sonucunda CN^- anyonu için kompleksleşme sabiti değeri 1:2 ve limit algılama değeri $0,34 \mu\text{M}$ olarak hesaplanmıştır (Şekil 2.30) (Shahid ve ark, 2016).



Şekil 2.28. Naftalimid grubu içeren kaliksaren molekülü

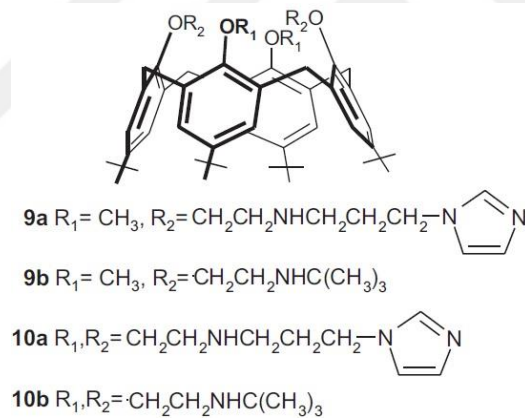


Şekil 2.29. Kullanılan katyon ve anyonlara karşı spektrum değişimleri

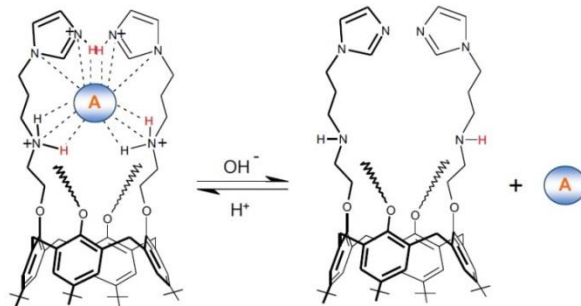


Şekil 2.30. Kaliksaren türevinin Cu^{2+} ve CN^- ile etkileşim şeması

Bir başka çalışmada Tabakcı ve ark., sıvı-sıvı ekstraksiyon yöntemini kullanarak imidazol ve *ter*-bütil amin grupları taşıyan farklı kaliks[4]aren amit türevlerini sentezlemişler (Şekil 2.31) ve dikromat anyonu üzerine algılama çalışmaları gerçekleştirmişlerdir. Şekil 2.31'deki dört imidazol amit grubuna sahip kaliks[4]aren türevinin oldukça yüksek algılama özelliği gösterdiğini bulmuşlardır (Şekil 2.32) (Tabakcı ve ark, 2012).

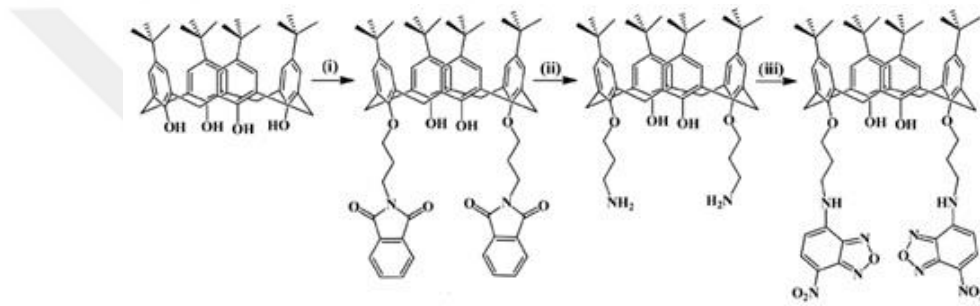


Şekil 2.31. İmidazol ve *ter*-bütil amin grubu taşıyan farklı kaliks[4]aren türevleri

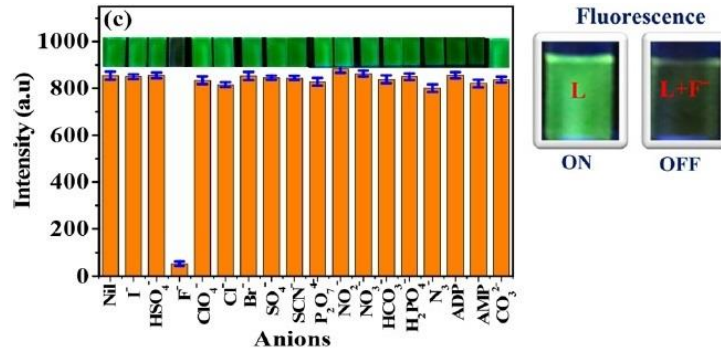


Şekil 2.32. Dört imidazol amit grubuna sahip kaliks[4]aren türevi anyon etkileşim mekanizması

Uttam ve ark., yaptığı bir çalışmada benzooksidiazol maddesini kullanarak kaliksarenin alt bölgesinde (lower rim) yer alan fenolik hidroksi gruplarına 1-3 karşılıklı konformasyonunda Şekil 2.33'te gösterilen kaliksaren türevini sentezlemişlerdir (Şekil 2.33). Bu kaliksaren türevi ile 17 farklı anyona karşı floresans özellikleri incelenmiş ve F^- anyonuna karşı seçici olduğu bulunmuştur (Şekil 2.34). Yapılan çalışmanın sonucunda benzooksidiazol türevli kaliksaren molekülü ile F^- iyonunun 1:1 kompleks oluşturduğu bulunmuş ve algılama limiti 109 ppb olarak ölçülmüştür. Ayrıca kaliksaren türevinin tekrarlanabilirlik özelliğine de bakılmıştır. Ca^{2+} ile titrasyon yapıldığında tutulan F^- anyonlarının bırakıldığı ve 10 tekrardan sonra bile algılama hassasiyetinin kaybolmadığı görülmüştür (Uttam ve ark, 2018).

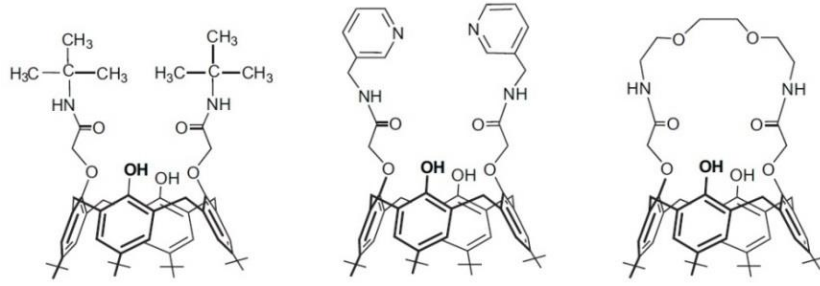


Şekil 2.33. Benzooksidiazol grubu içeren kaliksaren türevi sentez şeması

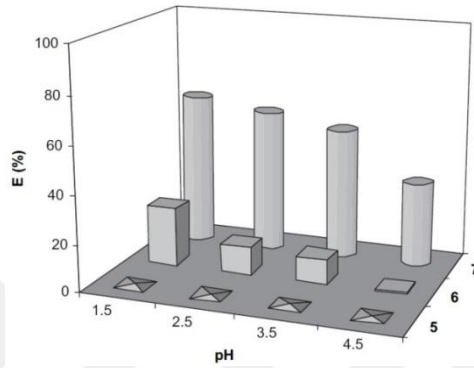


Şekil 2.34. Farklı anyonlara karşı yapılan floresans çalışması

Yılmaz ve ark. yapmış oldukları çalışmada, Şekil 2.35'te gösterilen farklı kaliksaren amit türevlerini kullanarak dikromat anyonuna karşı sıvı-sıvı ekstraksiyon özelliklerini incelemişlerdir. Şekil 2.36'da gösterilen grafikte farklı pH'lardaki dikromat anyon çözeltilerinin dikromat anyon kompleksi çalışmaları, *ter*-bütil amin türevi ile diokza diamino oktan türevlerinin etkili resöptörler olduğunu ve amino metilpiridin türevinin dikromat anyonları için yararlı olmadığını göstermiştir (Yılmaz ve ark, 2007).



Şekil 2.35. Çalışmada kullanılan farklı kaliksaren türevleri



Şekil 2.36. Dikromat anyonuna karşı farklı pH değerlerinde yapılan ekstraksiyon çalışması

Literatür araştırmalarından görüldüğü gibi sulu ortamlarda anyonların ekstraksiyonu ve algılanması amacıyla farklı yapıda kaliks[4]aren türevlerinin kullanıldığı çalışmalar mevcuttur. Yapılan çalışmalarda amit (-NH) gruplarının anyonlarla iyi bir etkileşim gösterdiği görülmektedir. Ancak kaliks[4]aren türevleri kullanılarak QCM sisteminde sulu ortamda anyonların algılama çalışması yapılmamıştır. Dolayısıyla bu tez çalışmasında farklı amit (-NH) grubu ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren türevleri sentezlenerek sulu ortamda bazı önemli anyonlara karşı algılama özellikleri QCM metodu kullanılarak incelenmiştir. Ayrıca sentezlenecek olan kaliks[4]aren amit türevleri altın ile iyi etkileşen tiyol grupları ile fonksiyonlandırılarak QCM çiplerinin altın yüzeyine düzenli bir tabaka oluşturulması hedeflenmiştir. Bu sayede literatürde daha önce olmayan bir yöntem ile bazı önemli anyonların sulu ortamda algılama çalışması gerçekleştirilmiş olacaktır.

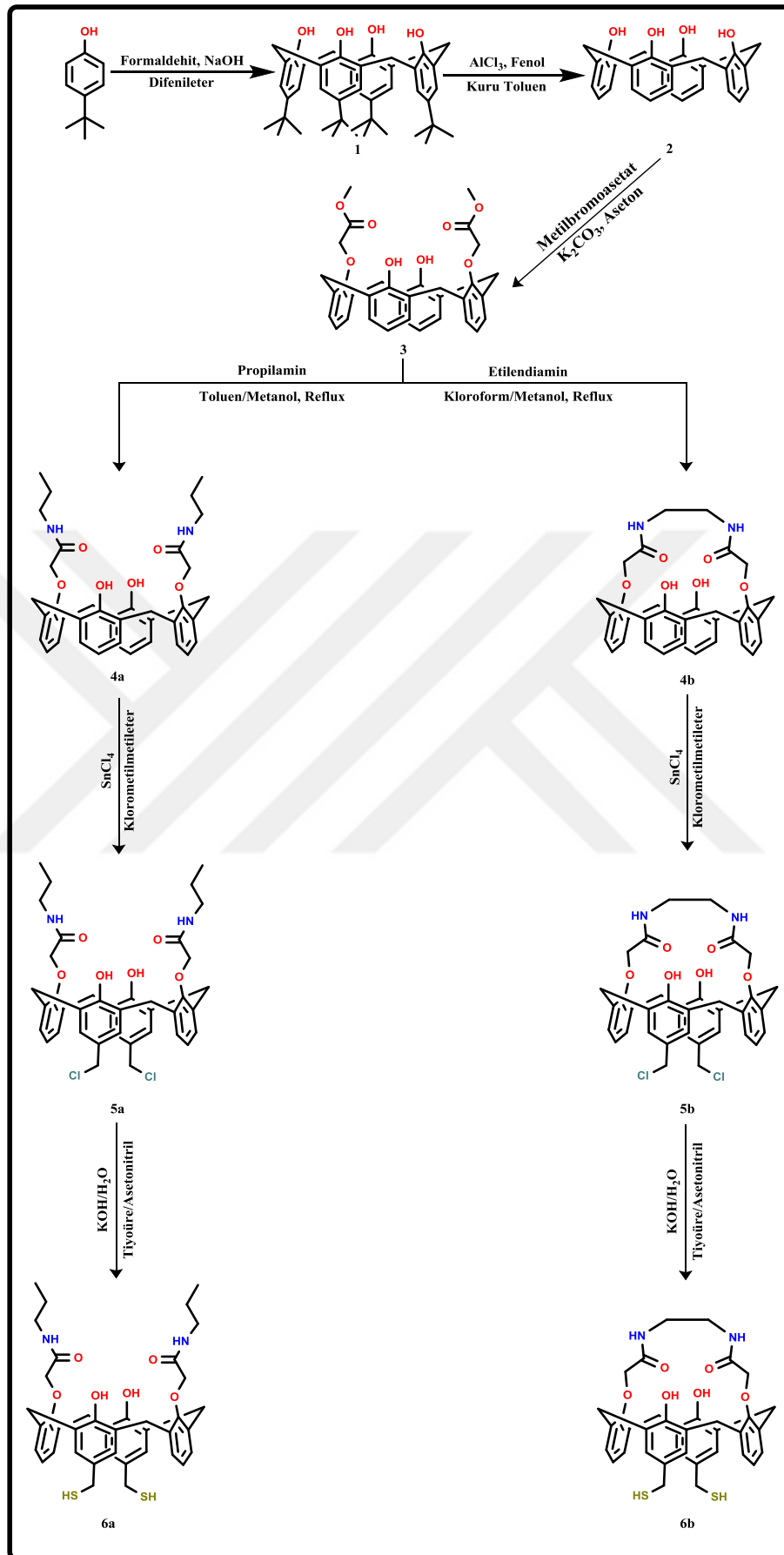
3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Kullanılan Kimyasallar ve Ekipmanlar

Sentezlerde reaksiyon takibi ince tabaka kromatografisi (SiO_2 , Merck F_{254}) ile gerçekleştirildi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu için bileşiklerin Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve Fourier Transform Infrared (FT-IR) spektrumları alındı, erime noktası tayinleri, gerçekleştirildi. Hazırlanan QCM kristallerinin yüzey karakterizasyonunu gerçekleştirmek için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) analizleri NT-MDT marka NTegra Solaris model ile yarı temaslı sistemde NSG30 probu (Resonans frekansı 240-440 kHz; Kuvvet Sabiti 22-100 N/m) ile gerçekleştirdi. Temas açısı ölçümleri Dataphysics marka Oca50Micro model cihaz ile damla büyüklüğü 5 μL ve ölçüm süresi 5 sn olarak gerçekleştirildi. NMR analizi için Varian 400 MHz, FT-IR analizi için Perkin Elmer Spektrum 100, erime noktası tayinleri için Gallenkamp marka cihazlar kullanıldı. NMR cihazı için kayma değerleri ppm olarak verildi. Anyon algılama çalışmalarında QCM cihazı (Stanford Research Systems-QCM200) kullanıldı. Cihazda salınım değeri 5 MHz olan kristaller kullanıldı. Sentezlerde kullanılan kimyasallar Merck, Sigma-Aldrich, Acros, Fluka, Alfa Aesar, VWR firmalarından temin edilerek herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmaksızın doğrudan kullanıldı.

3.2. Amit Fonksiyonlu Kaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi

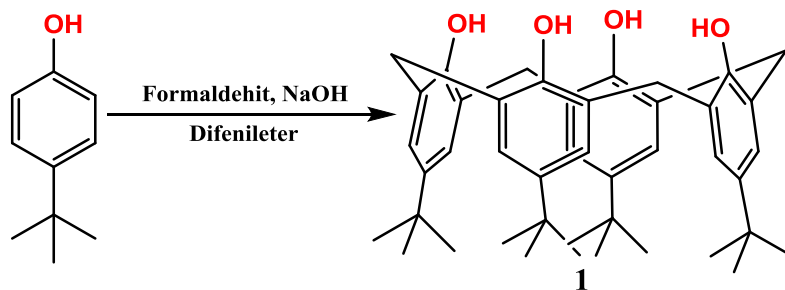
Anyon algılama özelliklerinin incelenmesi amacıyla kullanılacak amit grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiklerinin sentez şeması Şekil 3.1’de verildi. Görüldüğü gibi kaliksaren bileşikleri hem fenolik oksijen (lower rim) ve hem de *p*-pozisyonu (upper rim) bölgelerinden kolaylıkla türevlendirilerek sentezlenebilmektedir. Tez çalışmaları sırasında sentezlenen bileşikler, literatürde mevcut olan yöntemlerin yanı sıra bu yöntemlerin modifiye edilmesi ile geliştirilerek sentezlendi.



Şekil 3.1. Amit grubu taşıyan kaliks[4]aren bileşiklerinin sentez şeması

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

2 L'lik bir balon içerisine sırasıyla, 75 g (502,5 mmol) *p-ter*-bütilfenol, 46,7 mL (622,5 mmol) %37 formaldehit ve 0,9 g (22,5 mmol) NaOH tartılarak eklenir. Reaksiyon karışımı, ceketli ısıtıcı ile sıcaklık değeri 105°C'de sabit tutulur ve dean stark aparatı takılı olarak geri soğutucu sisteminde, 1,5 saat azot gazı altında ısıtılır. Reaksiyon karışımı başlangıçtaki renksiz sıvı halinden viskoz bir hale geçerek turuncumsu renge döner ve daha sonra ise sarımsı renkte katı bir hal alır. Karışım yaklaşık oda sıcaklığına gelene kadar soğutulmaya bırakılır ardından 750-1000 mL difenileter ile süspanse edilerek 1 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Azot girişi ve dean stark aparatı takılı olan balon yeniden ısıtıldığında suyun reaksiyon ortamından uzaklaştırılması ve reaksiyon karışımının berraklaşması gerçekleştirilir. Daha sonraki aşamada ise balon içerisine 1000 mL etil asetat eklenerek çökmenin tamamlanması amacıyla 1 saat karıştırılmaya devam edilir. Oluşan çökelek süzülür, iki defa 100 mL etil asetat, 200 mL asetik asit ve son olarak saf su ile yıkanır. Son ürün %61 verim ile 49,4 g kristal halde katı madde olarak elde edildi. Elde edilen katı katı madde toluen içerisinde yeniden kristallendirme işlemi yapılarak 44,3 g parlak beyaz bir renge sahip, kristal *p-ter*-bütilkaliks[4]aren **1** elde edilir (Gutsche ve ark, 1986). Erime noktası: 344°C (Lit., 344-346°C). ¹H-NMR (CDCl₃): 10.35 (s, 4H, OH), 7.05 (s, 8H, ArH), 4.25 (d, 4H, ArCH₂Ar), 3.45 (d, 4H, ArCH₂Ar), 1.20 (s, 36H, But).

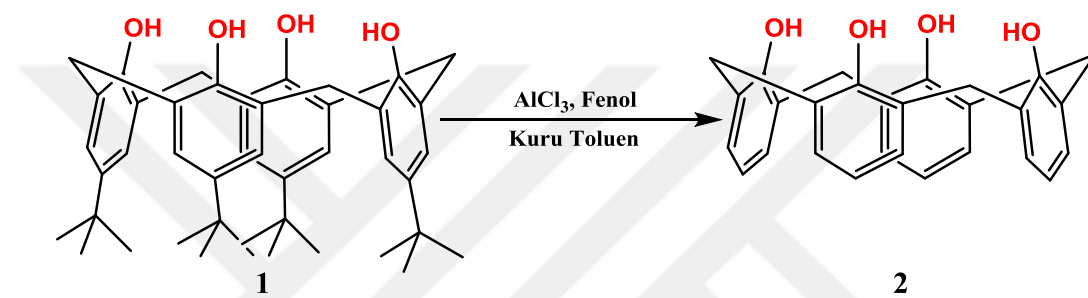


Şekil 3.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren **1**'in sentez şeması

3.2.2. 25,26,27,28-Tetrahidroksi kaliks[4]aren (2)

40 g (53,97 mmol) **1** nolu bileşik, 515 mL kuru toluen içerisinde çözülür ve üzerine 24,42 g (260 mmol) fenol eklenir. 58 g (435 mmol) AlCl₃ üç eşit parçaya bölünerek ilk eklenenden sonra 15 dakika ara ile devam edecek şekilde eklenir. Son AlCl₃ eklendikten sonra 4 saat oda sıcaklığı koşullarında azot atmosferi altında

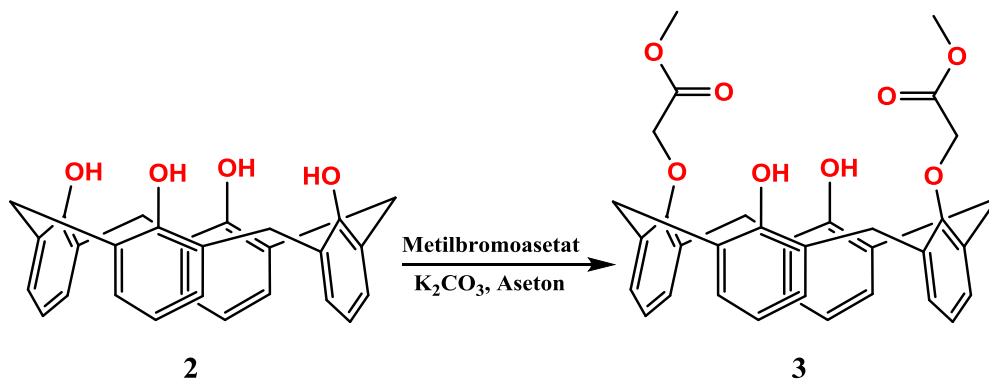
karıştırılır. Sonrasında karışım buz banyosu içerisine koyulur ve balona 0,2 M seyreltik HCl çözeltisi ilave edilir. Organik ve sulu fazlar birbirinden ayrılır, ayrılan organik fazın su ile asitliği giderilir ardından $MgSO_4$ ile kurutulur. Oluşan sarı renkli çözeltinin çözücüsü vakum altında uzaklaştırılır. 450 mL metanol ilave edilir, bej renğinde çöken madde süzülerek alınır. Bej renkindeki madde kloroform-metanol karışımında kristallendirilerek %70 verim ile beyaz kaliks[4]aren **2** elde edilir (Tabakcı, 2006). Erime noktası: $313^{\circ}C$ (Lit., $314^{\circ}C$). 1H -NMR ($CDCl_3$): 10.16 (s, 4H, OH), 7.45 (d, 8H, $J=7.56$ Hz, ArH), 6.67 (t, 4H, $J=7.44$, ArH), 4.23 (d, 4H, $J=13.5$ ArCH₂Ar), 3.35 (d, 4H, $J=13.5$ ArCH₂Ar).



Şekil 3.3. Kaliks[4]aren bileşiği **2**'nin sentez şeması

3.2.3. 25,27-Di(metoksikarbonilmetoksi)-26,28-dihidroksikaliks[4]aren (**3**)

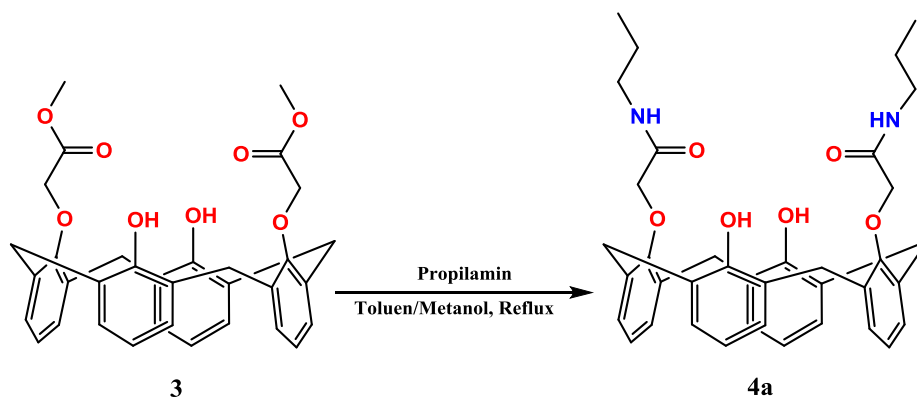
250 mL'lik bir balona 3,0 g (5,66 mmol) 2 numaralı bileşik ve 1,56 g (11,32 mmol) K_2CO_3 150 mL kuru aseton eklenerek 1 saat oda sıcaklığı koşullarında karıştırılır. Ardından 30 dakikalık bir sürede 1,31 mL (11,32 mmol) metilbromoasetat damlatma hunisine eklenip balonun içerisine damla damla ilave edilir ve 24 saat geri soğutucu altında karıştırılarak kaynatılır. Bu işlemlerin sonunda, çözücünün bir kısmı distile edilir ve sırasıyla seyreltik HCl çözeltisi içerisinde çöktürülür, su ile yıkanır ve kurutulur. Elde edilen ürün diklorometan/hekzan çözücüsü ile kristallendirilir. %75 verim ile **3** numaralı kaliks[4]aren bileşiği elde edilir (Collins ve ark, 1991). Erime noktası: $206^{\circ}C$ (Lit., $214^{\circ}C$). IR: 3430 cm^{-1} (OH), 1755 cm^{-1} (C=O). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 7.61 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H, OH), 7.06 (dd, $J = 7.5, 2.5$ Hz, 4H, ArH), 6.91 (dd, $J = 7.6, 2.5$ Hz, 4H, ArH), 6.75 (td, $J = 7.6, 2.5$ Hz, 2H, ArH), 6.67 (td, $J = 7.5, 2.6$ Hz, 2H, ArH), 4.76 (d, $J = 2.5$ Hz, 4H, OCH₂), 4.47 (dd, $J = 13.2, 2.5$ Hz, 4H, ArCH₂Ar), 3.87 (d, $J = 2.7$ Hz, 6H, OCH₃), 3.41 (dd, $J = 13.1, 2.4$ Hz, 4H, ArCH₂Ar).



Şekil 3.4. Kaliks[4]aren ester türevi 3'ün sentez şeması

3.2.4. Kaliks[4]aren propil amit türevi (4a)

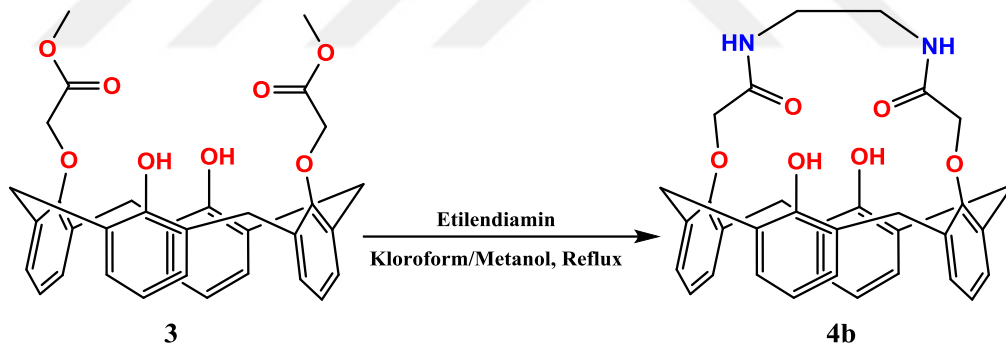
1 g (1,75 mmol) 3 numaralı bileşikten tartılarak 100 mL'lik bir balona alınır ve 80 mL 1:1 tolüen-metanol çözücüsü içerisinde çözülerek üzerine yavaş bir şekilde 2,90 mL (35,17 mmol) propilamin ilave edilir. Reaksiyon süresi İTK ile kontrol edilerek 105°C'de geri soğutucu altında kaynatılıp karıştırılır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Balon içerisinde kalan katı maddeye 10 mL metanol ilave edilerek çözülür. Ardından balon içerisine 0,2 M seyreltik HCl asit çözeltisi ilave edilerek çöktürme işlemi yapılır. Ürün süzülür, nötr hal alıncaya kadar saf su ile yıkanır, kurutulur. %80 verim ile beyaz renkli 4a numaralı kaliks[4]aren amit türevi elde edilir. Erime noktası: 240°C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO) 8.56–8.48 (m, 2H, NH), 8.35 (s, 2H, OH), 7.16 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H, ArH), 7.05 (d, $J = 7.5$ Hz, 4H, ArH), 6.80 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H, ArH), 6.61 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H, ArH), 4.52 (s, 4H, OCH₂), 4.21 (d, $J = 13.0$ Hz, 4H, ArCH₂Ar), 3.47 (d, $J = 13.0$ Hz, 4H, NCH₂CH₂), 3.30 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H, ArCH₂Ar), 1.61–1.50 (m, 4H, CH₂CH₃), 0.94–0.86 (m, 6H, CH₂CH₃).



Şekil 3.5. Kaliks[4]aren propil amit türevi 4a'nın sentez şeması

3.2.5. Kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi (4b)

1 g (1,75 mmol) **3** numaralı bileşikten tartılarak 100 mL'lik bir balona alınır ve 80 mL 1:3 kloroform-metanol çözücüsü içerisinde çözülerek üzerine yavaş bir şekilde 6,58 mL (98,5 mmol) etilendiamin ilave edilir. Reaksiyon 72 saat boyunca 85°C $\pm$ 5°C'de geri soğutucu altında kaynatılıp karıştırılır. 72 saatin sonunda balon içerisinde çökelek şeklinde ürün oluştuğu gözlenir. Reaksiyon sonunda çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Balon içerisinde kalan katı maddeye 10 mL metanol ilave edilerek çözülür. Ardından balon içerisine 0,2 M HCl çözeltisi ilave edilerek çöktürme işlemi yapılır. Ürün süzülür, nötr hal alıncaya kadar saf su ile yıkanır, kurutulur. %70 verim ile beyazımsı renkli **4b** numaralı kaliks[4]aren amit türevi elde edilir (Chawla ve ark, 2006). Erime noktası: 350°C (Lit., >300°C). ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) 8.52 (s, 2H, NH), 8.35 (s, 2H, OH), 7.11 (dd, *J* = 7.5, 1.8 Hz, 4H, ArH), 7.04 (d, *J* = 7.4 Hz, 4H, ArH), 6.89 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, ArH), 6.77–6.68 (m, 2H, ArH), 4.58 (d, *J* = 1.7 Hz, 4H, OCH₂), 4.16 (d, *J* = 13.0 Hz, 4H, ArCH₂Ar), 3.70 (d, *J* = 4.1 Hz, 4H, NCH₂), 3.54 (s, 4H, ArCH₂Ar).

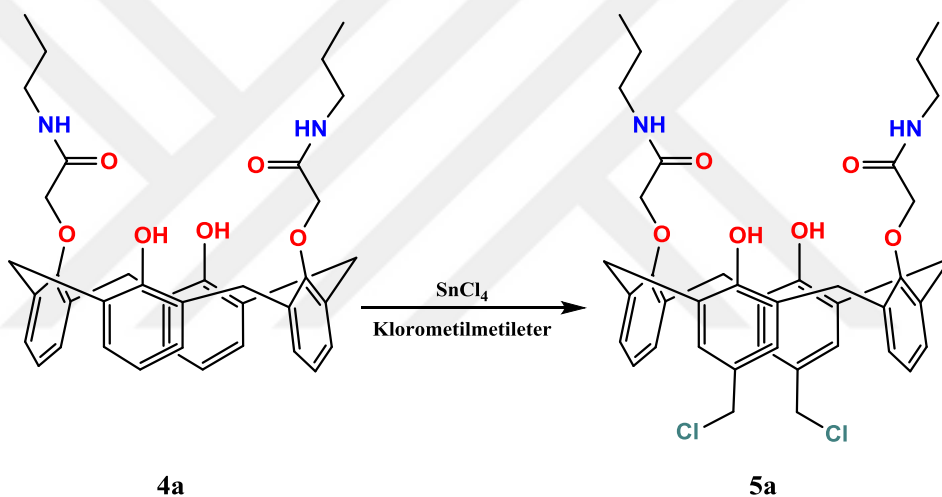


Şekil 3.6. Kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi **4b**'nin sentez şeması

3.2.6. Klormetilli kaliks[4]aren propil amit türevi (5a)

250 mL çift boyunlu balon içerisine sırasıyla 60 mL kloroform, 1,66 mL (21,84 mmol) klorometilmetileter, 0,64 mL (5,46 mmol) SnCl₄ oda sıcaklığında ilave edilerek 15 dakika karıştırılır. Oluşan karışımın içerisine **4a** numaralı kaliks[4]aren propil amit türevinden 0,2 g (0,32 mmol) tartılarak 40 mL kloroform içerisinde çözülür ve ardından damlatma hunisi yardımıyla 30 dakika süresince damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi öncesinde saydam renkte olan karışım damlatma boyunca renklenmeye

başlayarak 30 dakika sonunda pembe renge döner. Rengin pembeye dönmesi reaksiyonun tamamlandığını göstermektedir. Reaksiyon karışımı daha sonra 60 dakika karıştırılır ardından 150 mL saf su ile ekstraksiyon işlemi yapılır. Ekstraksiyon sonrası organik fazdaki pembe rengi yok olur, $MgSO_4$ ile kurutulur, süzülür ve berrak renkli çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Ardından *n*-hekzan ile çöktürme işlemi yapılır. Beyazımsı renkli katı ürün süzülür ve klormetil amit türevi **5a** elde edilir (Bayrakci ve ark, 2012). Erime noktası: $>360^\circ C$. 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) 8.82–8.64 (m, 2H, NH), 8.38–7.87 (m, 2H, OH), 7.19–6.86 (m, 10H, ArH), 4.59 (d, $J = 3.8$ Hz, 4H, OCH_2), 4.50 (s, 4H, CH_2Cl), 4.19–4.08 (m, 4H, $ArCH_2Ar$), 3.56–3.47 (m, 4H, NCH_2CH_2), 3.41–3.36 (m, 4H, $ArCH_2Ar$), 1.68–1.59 (m, 4H, CH_2CH_3), 0.95 (dtd, $J = 7.5, 5.7, 3.0$ Hz, 6H, CH_2CH_3).

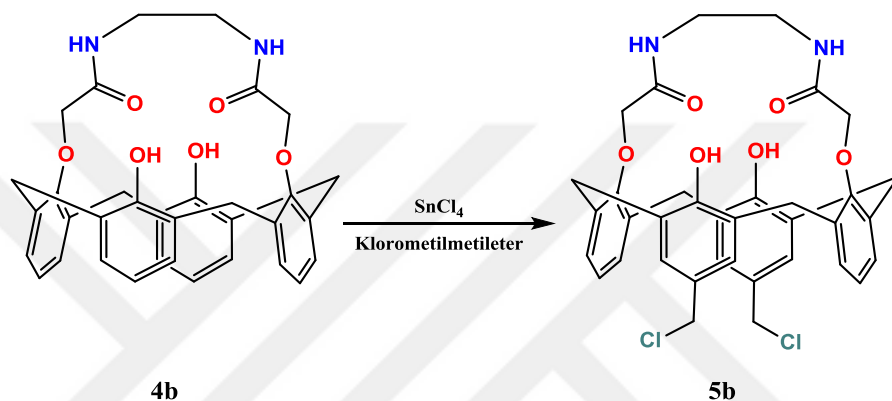


Şekil 3.7. Klormetilli kaliks[4]aren propil amit türevi **5a**'nın sentez şeması

3.2.7. Klormetilli kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi (**5b**)

250 mL çift boyunlu balon içerisine sırasıyla 60 mL kloroform, 1,83 mL (24,09 mmol) klorometilmetileter, 0,7 mL (6,02 mmol) $SnCl_4$ oda sıcaklığında ilave edilerek 15 dakika karıştırılır. Oluşan karışımın içerisine **4b** numaralı kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevinden 0,2 g (0,35 mmol) tartılarak 40 mL kloroform içerisinde çözülür ve ardından damlatma hunisi yardımıyla 30 dakika süresince damla damla ilave edilir. Damlatma işlemi öncesinde saydam renkte olan karışım damlatma boyunca renklenmeye başlayarak 30 dakika sonunda pembe renge döner. Rengin pembeye dönmesi reaksiyonun tamamlandığını göstermektedir. Reaksiyon karışımı daha sonra 60 dakika karıştırılır ardından 150 mL saf su ile ekstraksiyon işlemi yapılır. Ekstraksiyon

sonrası organik fazdaki pembe rengi yok olur, MgSO_4 ile kurutulur, süzülür ve berrak renkli çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Ardından *n*-hekzan ile çöktürme işlemi yapılır. Beyazımsı renkli katı ürün süzülür ve kurutulur klormetilli kaliks[4]aren amit türevi **5b** elde edilir (Bayrakci ve ark, 2012). Erime noktası: $>360^\circ\text{C}$ (Lit., $>300^\circ\text{C}$). ^1H -NMR (400 MHz, DMSO) 8.56 (d, $J = 6.3$ Hz, 2H, NH), 8.39 – 8.26 (m, 2H, OH), 7.31 (s, 2H, ArH), 7.13 (q, $J = 13.2, 11.2$ Hz, 6H, ArH), 6.88 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H, ArH), 4.58 (s, 4H, OCH_2), 4.54 (s, 4H, CH_2Cl), 4.13 (d, $J = 13.4$ Hz, 4H, ArCH_2Ar), 3.88 (s, 4H, NCH_2), 3.57 (d, $J = 9.1$ Hz, 4H, ArCH_2Ar).

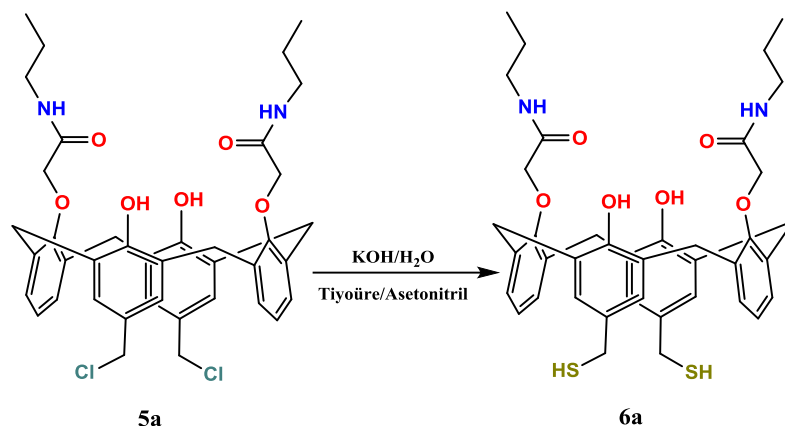


Şekil 3.8. Klormetilli etilen köprülü amit türevi **5b**'nin sentez şeması

3.2.8. Tiyoil bağlı kaliks[4]aren propil amit türevi (6a)

100 mL balon içerisine sırasıyla 0,1 g (0,14 mmol) **5a** numaralı klormetilli kaliks[4]aren propil amit türevi ve 0,1 g tiyoüre (1,39 mmol) eklenir, ardından 40 mL asetonitril içerisinde geri soğutucu varlığında karıştırılarak kaynatılır. Reaksiyon süresince başlangıç maddesi kaybolana kadar İTK ile takip edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Balon içerisinde kalan katı 30 mL saf su ile çözülür ve KOH 0,15g (2,77 mmol) ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu varlığında kaynatılarak karıştırılır, gerekli süre sonunda karışım oda sıcaklığına getirilir. Ardından 1,0 M HCl ve iki defa 40 mL kloroform ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz ayrılır, MgSO_4 ile kurutulur ve vakum altında uzaklaştırılır. Elde edilen katı *n*-hekzan/diklorometan ile kristallendirilerek tiyoil bağlı kaliks[4]aren amit türevi **6a** elde edilir. Erime noktası: 255°C . ^1H -NMR (400 MHz, DMSO) 8.51 (s, 2H, NH), 8.28 (d, $J = 60.8$ Hz, 2H, OH), 7.20–6.66 (m, 10H, ArH), 4.50 (s, 4H, OCH_2), 4.20

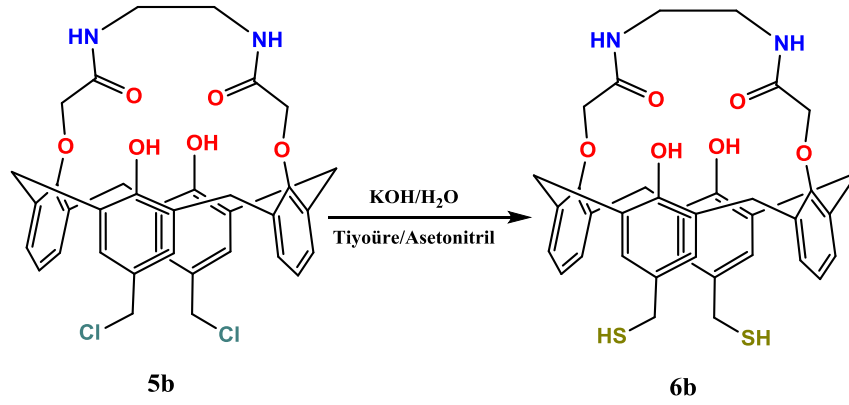
(s, 4H, ArCH₂Ar), 3.47 (dd, $J = 36.0, 17.6$ Hz, 4H, NCH₂CH₂), 3.35 (s, 4H, ArCH₂Ar), 3.15 (s, 2H, SH), 1.53 (s, 4H, CH₂CH₃), 0.88 (s, 6H, CH₂CH₃).



Şekil 3.9. Tiyol bağlı kaliks[4]aren propil amit türevi **6a**'nın sentez şeması

3.2.9. Tiyol bağlı kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi (**6b**)

100 mL balon içerisine sırasıyla 0,1 g (0,15 mmol) **5b** numaralı klormetilli kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi ve 0,12 g (1,51 mmol) tiyoüre eklenir, ardından 40 mL asetonitril içerisinde geri soğutucu varlığında karıştırılarak kaynatılır. Reaksiyon süresince başlangıç maddesi kaybolana kadar İTK ile takip edilir. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırılır. Balon içerisinde kalan katı 30 mL saf su ile çözülür ve 0,17 g KOH (3,02 mmol) ilave edilir. Karışım 2 saat geri soğutucu varlığında kaynatılarak karıştırılır ve gerekli süre sonunda karışım oda sıcaklığına getirilir. Ardından 1,0 M HCl ve iki defa 40 mL kloroform ile ekstraksiyon yapılır. Organik faz ayrılır, MgSO₄ ile kurutulur ve vakum altında uzaklaştırılır. Elde edilen katı *n*-hekzan/diklorometan ile kristallendirilerek tiyol bağlı kaliks[4]aren amit türevi **6b** elde edilir. Erime noktası: >360°C. ¹H NMR (400 MHz, DMSO) 8.53 – 8.23 (m, 4H, OH, NH), 7.14 (d, $J = 15.2$ Hz, 6H, ArH), 6.99 (s, 2H, ArH), 6.93 – 6.85 (m, 2H, ArH), 4.53 (s, 4H, OCH₂), 4.33 (s, 4H, NCH₂), 4.13 (dd, $J = 24.3, 13.2$ Hz, 4H, ArCH₂Ar), 3.50 (s, 8H, ArCH₂Ar, CH₂SH), 3.12 (d, $J = 30.7$ Hz, 2H, SH).

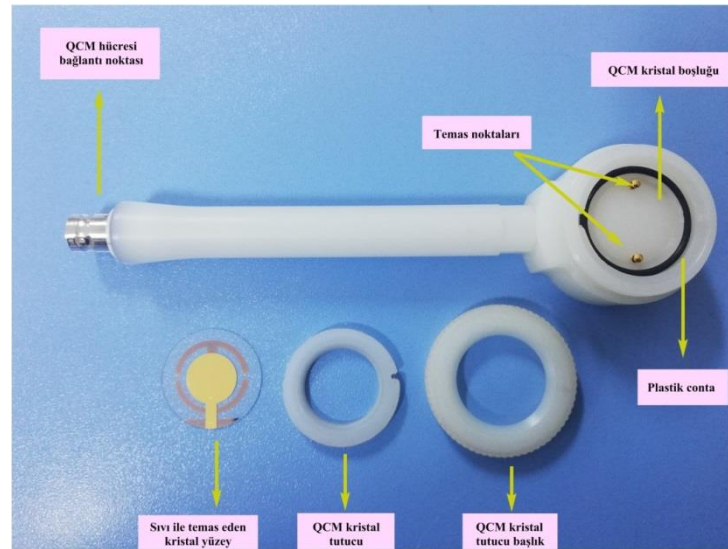


Şekil 3.10. Tiyol bağlı kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi **6b**'nin sentez şeması

3.3. Anyon Algılama Çalışmaları

3.3.1. Amit grubu ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren kaplı QCM sensörlerin hazırlanması

Anyon algılama çalışmaları sırasında kullanılan amit grubu ile fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren türevleri ile kaplı yeni QCM sensörleri hazırlamadan önce kristal çipler temizlenmelidir. Bu amaçla QCM kristalleri ultrasonik banyo kullanılarak 10 dakika kloroform ile temizlendi. Ardından saf su ve etanol ile yıkandı, yüksek saflıkta azot gazı ile kurutuldu. Temizlenen QCM sensörünün kristal çipleri, temel frekans değerlerinin belirlenmesi amacıyla Şekil 3.11'de gösterilen QCM sensör sistemine yerleştirildi.



Şekil 3.11. Çalışmada kullanılan QCM sisteminin bileşenleri

Temizlenen ve frekans değerleri belirlenen QCM kristal çiplerine fonksiyonlandırılan kaliks[4]aren türevleri immobilize edilmeden önce kloroform içerisinde 1 mmol'lük çözeltiler halinde hazırlandı. QCM kristalleri çözeltide bekletme (soaking) metodu kullanılarak fonksiyonlandırılan türevler ile immobilize edilip sensör filmler elde edildi. Bu işlem, 50 mL'lik bir beherin içerisine 3 mL kloroform, 3 µL amit grubu taşıyan kaliks[4]aren türevi eklenerek ve bu çözelti ortamına QCM kristali yerleştirilerek yapıldı. Beher içerisindeki kloroformun bir gün boyunca uzaklaşması beklenerek amit grubu taşıyan kaliks[4]aren türevleri ile kaplı yeni QCM sensörler elde edildi. QCM kristalleri yüzeyinde kaliks[4]aren türevlerinin kaplanmasından dolayı oluşan kütle değişiminin ölçülmesi amacıyla QCM kristal çipleri Şekil 3.11'de gösterilen sisteme yeniden yerleştirilerek frekans farkı ölçümü yapıldı. Başlangıçta ölçülen frekans değeri ile son ölçülen frekans değeri arasında oluşmuş olan fark, Hertz birimi cinsinden QCM kristal yüzeylerine immobilize edilen kaliks[4]aren türevlerinin kütlesi olarak not edildi.

3.3.2. QCM sistemi ve algılama prensibi

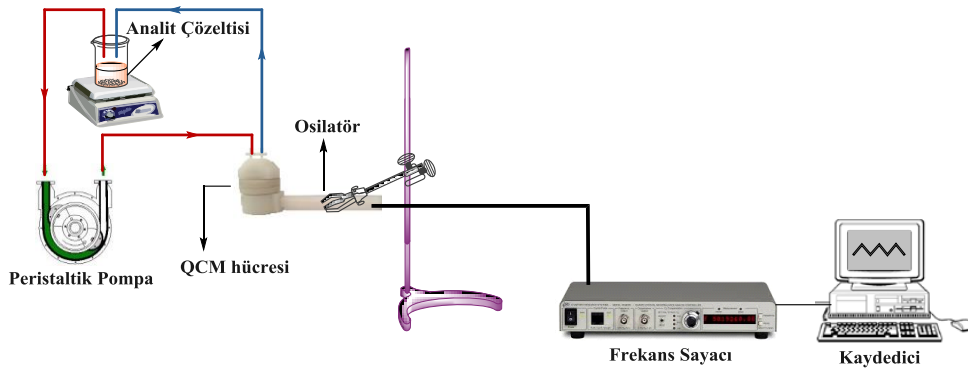
Anyon algılama çalışmalarında Şekil 3.12'de gösterilen QCM cihazı kullanıldı. Cihazın ilk olarak bilgisayar ile bağlantısı sağlandı. Cihazdan elde edilen veriler elektrik sinyallerine dönüştürülerek kaydedici ortam (bilgisayar) tarafından kaydedildi. Her bir QCM sensörünün filmleri oluşturulurken kaplama öncesinde ve sonrasındaki frekans değerleri Hertz (Hz) birimi cinsinden okunarak not edildi. Aralarındaki frekans farkı ile kaplama miktarı hesaplandı. Frekans değerleri not edilen QCM sensörleri, sıvı temaslı sistemde (flow-cell) çalıştırılmak amacıyla, QCM sistemindeki akışın sağlandığı bölümüne yerleştirildi. Belirli bir süre sistemden saf su geçirilerek sistem kararlı hale getirildi. Algılama çalışmalarında kullanılan anyon çözeltileri belirli konsantrasyonlarda hazırlandı ve peristaltik pompa kullanılarak belirli bir akış hızı ile QCM akışının sağlandığı bölüme gönderildi. QCM sisteminde gönderilen akış içerisinde bulunan analit ile kaliks[4]aren türevleriyle kaplanmış kristal çip arasında etkileşimler olabilecek şekilde algılama çalışmaları gerçekleştirildi. Aralarında meydana gelen etkileşim sonucunda frekans düşüşü gerçekleşti. Bu düşüşe kristal çiplerinin yüzeyinde analitin tutulmasıyla meydana gelen kütle artışı sebep olmaktadır.



Şekil 3.12. QCM sistemi

Anyon algılama çalışmalarında kullanılan QCM cihazının sahip olduğu düzenek Şekil 3.13'te görülmektedir. Kaliks[4]aren amit türevi ile kaplanmış QCM sensörü için sıvı temaslı sistemde öncelikle akış hücresi içerisinde saf su geçirilerek sistemin durağan hale gelmesi beklendi. Ardından sisteme 1×10^{-3} M anyon çözeltisi verilerek QCM frekansı üzerindeki değişimler incelendi. Sauerbrey denklemi kullanılarak, frekans değişimi kütle değişimine dönüştürülerek, yüzeyde meydana gelen adsorpsiyon ve analit tutulma miktarı hesaplandı. Anyon tutulmasından sonra yine sisteme saf su verilerek adsorpsiyon sonrasında desorpsiyon olması sağlandı ve analit verilmeden önceki frekans değerine gelmesi sonrasında bir sonraki çalışmalar için yeniden kullanıldı. Bu sayede QCM sisteminde birçok çalışma art ardına yapılabileceği görüldü. Tüm anyon denemeleri en az iki kez tekrar edildi.

Anyon algılama çalışmalarının sonucunda QCM sisteminin çalışma esası olan Sauerbrey denkleminden yararlanılarak kaplama yüzeyi tarafından tutulan analit miktarı hesaplandı. Denklem içerisinde bulunan kütleli adsorpsiyon verileri (Δm) de hesaplanarak stokiyometrik oran (SO), adsorpsiyon izotermi, algılama sınırı (LOD) ve Scatchard bağlanma katsayısı parametreleri belirlendi.



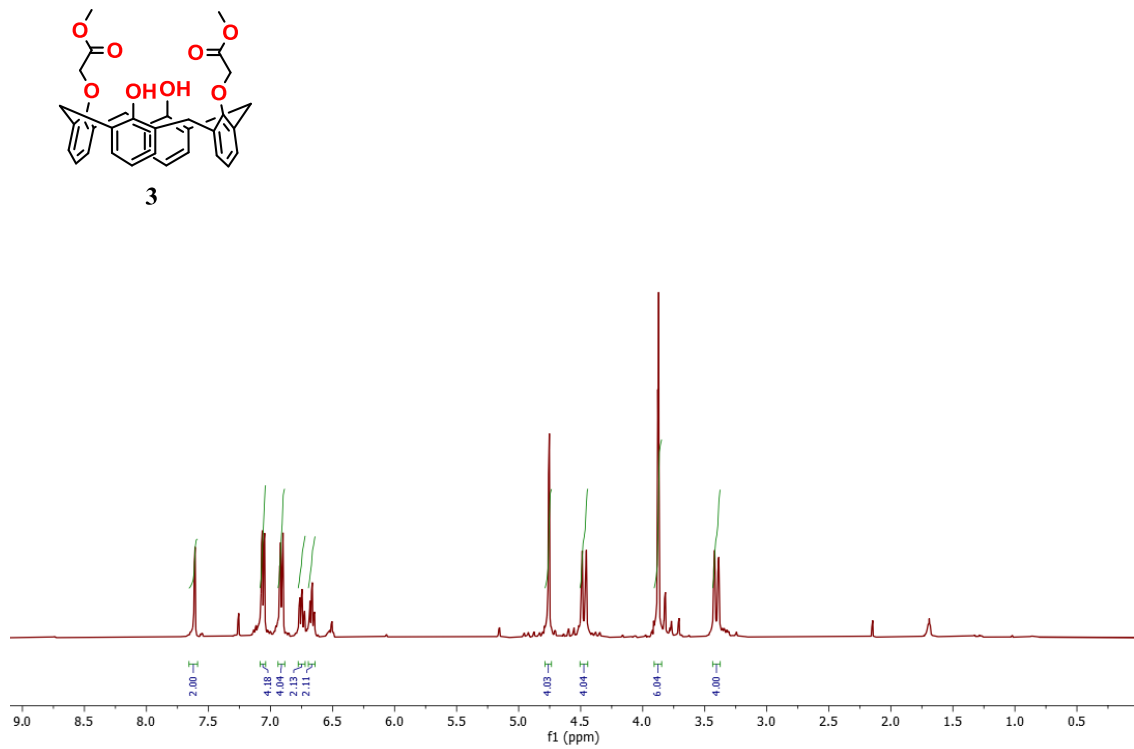
Şekil 3.13. Anyon algılama çalışmalarında kullanılan QCM düzeneği

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. Amit Fonksiyonlu Kaliks[4]aren Türevlerinin Sentezi

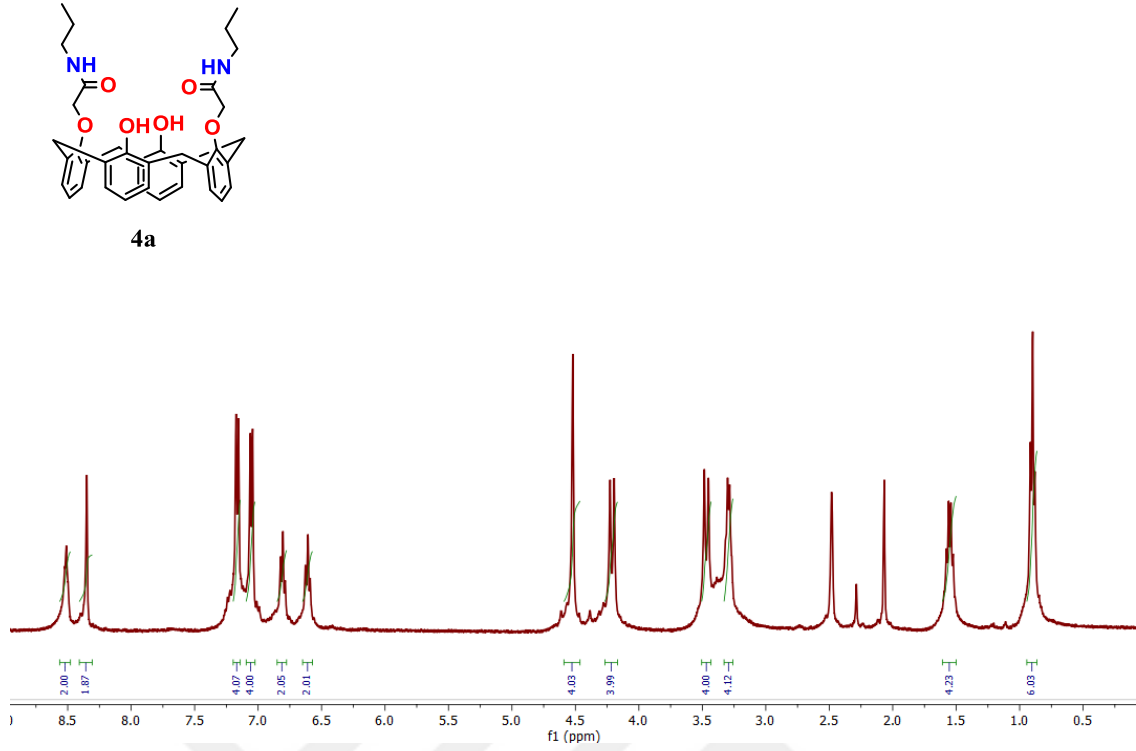
Kaliksarenler, farklı yapılar ile türevlendirilebilen ve çeşitli analitler ile kompleks yapabilme özelliği sayesinde sensör çalışmalarında kullanılabilen makrosiklik bileşiklerdir (Temel ve ark, 2017, Ozcelik ve ark, 2019, Temel ve ark, 2019). Üç boyutlu yapısı düşünüldüğünde kaliksarenler üst ve alt bölgelerinden farklı fonksiyonel gruplar ile türevlendirilmesi durumunda analitler ile kompleks yapabilme özelliği artabilmektedir (Koshets ve ark, 2005). Bu çalışmada, öncelikle tiyol grubu bağlı ve farklı yapıda amit fonksiyonel grubu taşıyan iki yeni kaliks[4]aren türevi hazırlanmış ve bunların karakterizasyonları yapıldıktan sonra sulu ortamda bazı seçilmiş anyonlar (Br^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^- , I^- , H_2PO_4^- , CN^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_4^-) için algılama özellikleri QCM sisteminde araştırılmıştır.

Anyon algılama çalışmalarında algılayıcı malzeme olarak kullanmak amacıyla sentezlenecek olan tiyol grubu bağlı farklı yapıdaki amit fonksiyonlu yeni kaliks[4]aren türevlerinin sentez şeması Şekil 3.1’de verilmiştir. Verilen şemada öncelikle literatüre göre *p-ter*-butilfenolün bazik ortamda formaldehit ile reaksiyonu sonucunda başlangıç bileşiği olarak *p-ter*-bütilkaliks[4]aren **1** bileşiği sentezlendi (Gutsche ve Iqbal, 1990a). Sonrasında yine literatüre göre üst kısımda bulunan *ter*-bütil gruplarının AlCl_3 varlığında kuru toluen ortamında dealkilasyonu ile kaliks[4]aren **2** türevi elde edildi (Tabakcı, 2006). Sentezlenen kaliks[4]aren **2** türevinin alt kısmındaki fenolik hidroksi uçlarından metilbromoasetat ile etkinleştirilmesi sonucunda ester grubu fonksiyonlandırılmış kaliks[4]aren **3** türevi literatürdeki gibi sentezlendi ve karakterize edildi (Collins ve ark, 1991, Özçelik, 2017). Kaliks[4]aren **3** türevi için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1’de verildi.

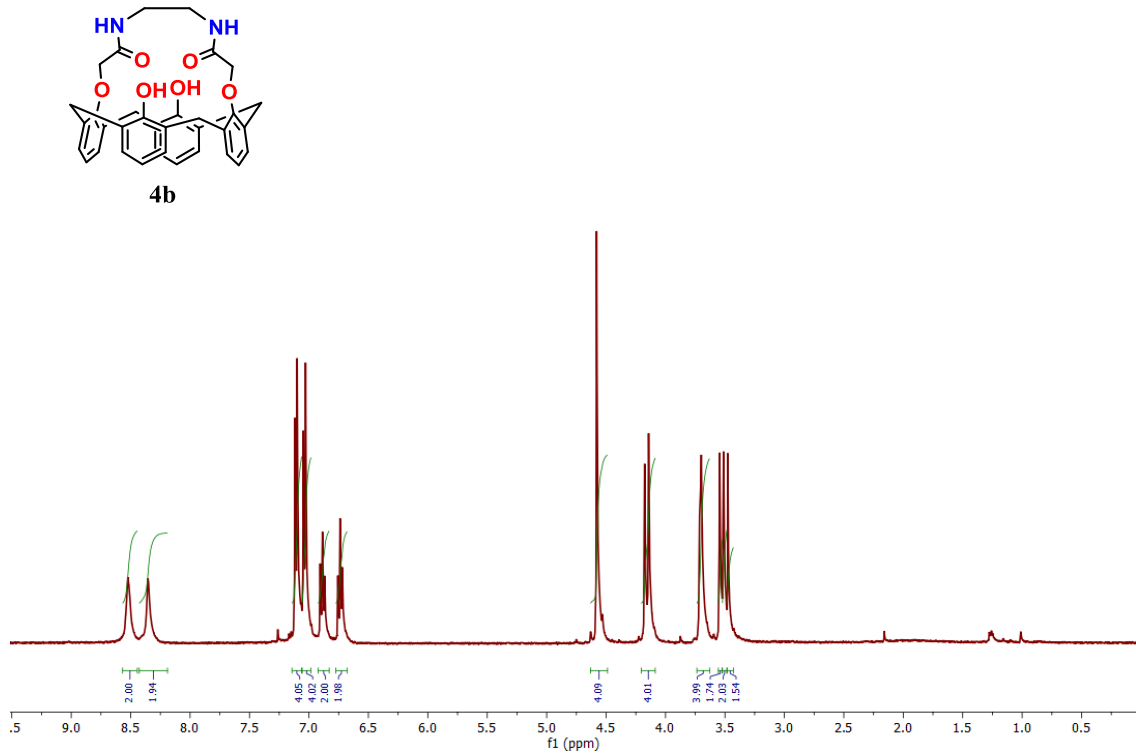


Şekil 4.1. Kaliks[4]aren ester türevi **3**'ün ¹H-NMR spektrumu

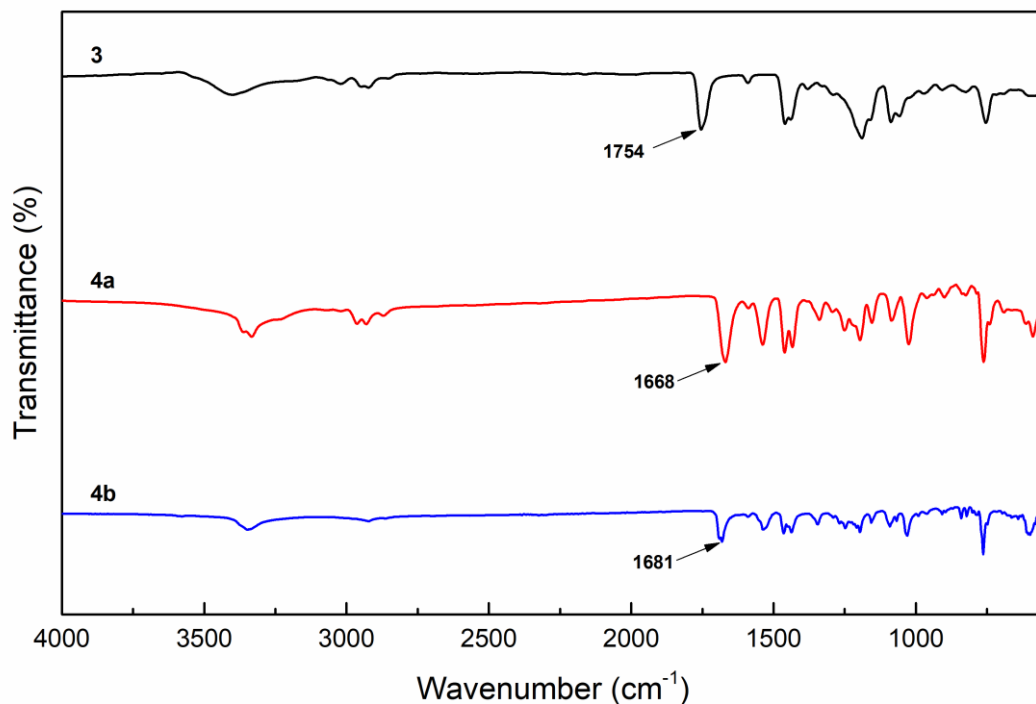
Sentezlenen ester fonksiyonlu kaliks[4]aren **3** türevi propilamin ve etilendiamin ile etkileştirilerek amit fonksiyonlu kaliks[4]aren türevleri **4a** ve **4b** literatürdeki yöntemlere adapte edilerek sentezlendi (Chawla ve ark, 2006). Elde edilen amit türevleri ¹H-NMR ve FT-IR spektroskopisi kullanılarak karakterize edildi. Kaliks[4]aren amit türevi **4a** ve **4b**'nin ¹H-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.2 ve Şekil 4.3'te verildi. Buna göre spektrumlarda diğer hidrojenlerin yanı sıra özellikle **4a** için 8.51 ppm ve **4b** için 8.52 ppm'de ortaya çıkan amit NH hidrojenlerine ait pikler bileşiklerin yapısını doğrulamıştır. Ayrıca Şekil 4.4'te verilen FT-IR spektrumunda görüldüğü gibi kaliks[4]aren **3** için 1754 cm⁻¹ deki ester karbonil (C=O) grubuna ait bandın kaybolarak, kaliks[4]aren **4a** için 1668 cm⁻¹ de ve kaliks[4]aren **4b** için ise 1681 cm⁻¹ de ortaya çıkan amit karbonil grubu (OC-NH) bantları amit fonksiyonlu kaliks[4]aren bileşiklerinin yapılarını doğrulamıştır.



Şekil 4.2. Kaliks[4]aren propil amit türevi **4a**'nin ^1H -NMR spektrumu

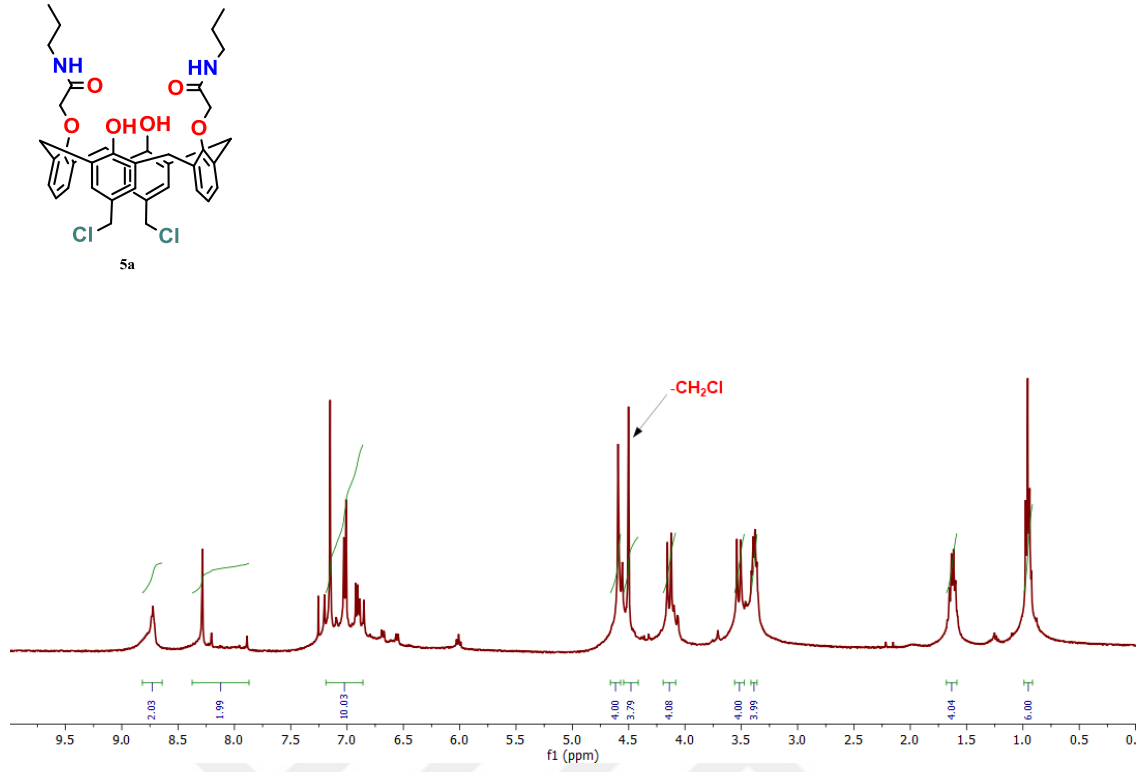


Şekil 4.3. Kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi **4b**'nin ^1H -NMR spektrumu

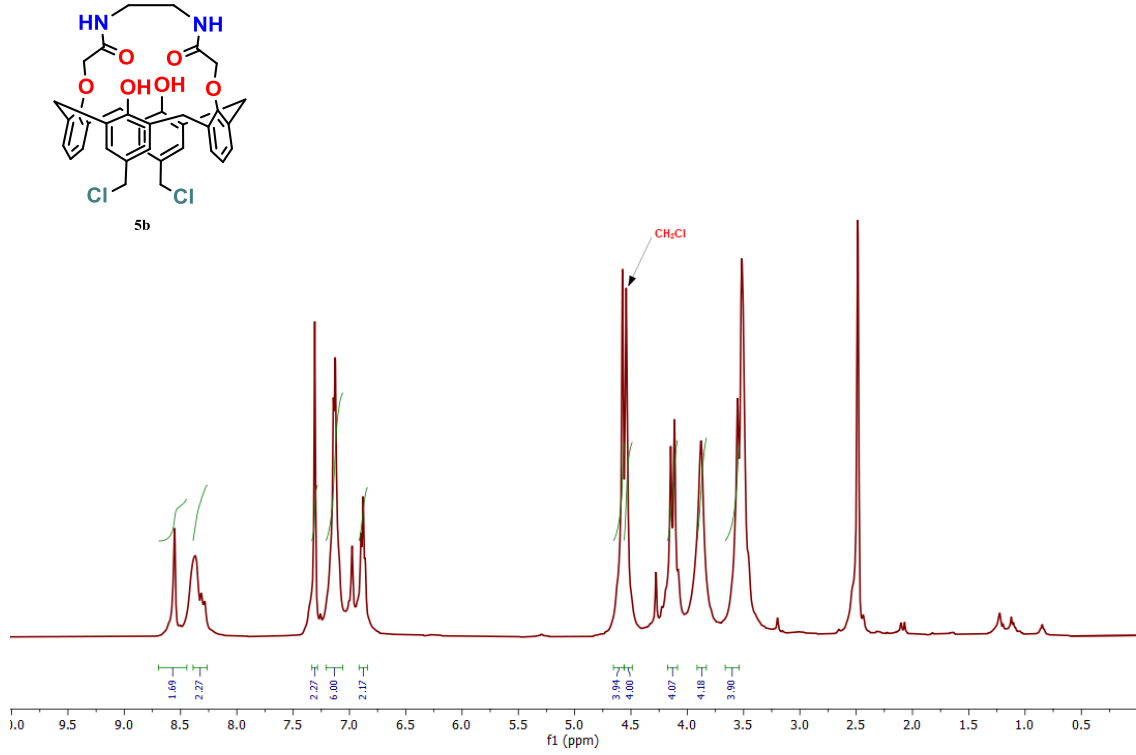


Şekil 4.4. Kaliks[4]aren ester türevi **3** ve amit türevleri **4a** ve **4b**'nin FT-IR spektrumları

Bu çalışmada sentezlenen kaliks[4]aren amit türevleri **4a** ve **4b** bileşiklerinin QCM çiplerinin altın yüzeyine tutunmasını sağlamak ve böylece yüzeyde düzenli bir tabaka oluşturmak amacıyla bu bileşiklerin, altın ile iyi etkileşebilen tiyol grupları ile fonksiyonlandırılması hedeflendi. Bu hedef doğrultusunda öncelikle kaliks[4]aren **4a** ve **4b**'nin üst bölgesindeki *p*-pozisyonundan klormetilasyon reaksiyonu ile kloroform ortamında klorometilmetileter ve SnCl_4 ile gerçekleştirilerek klorometil grubu içeren kaliks[4]aren **5a** ve **5b** türevleri elde edildi. Elde edilen kaliks[4]aren **5a** ve **5b** türevlerinin ^1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.5 ve Şekil 4.6'da verildi. Spektrumlar incelendiğinde ve bir önceki **4a** ve **4b** türevleri ile karşılaştırılması sonucunda, **5a** ve **5b** için sırasıyla 4,5 ppm ve 4,54 ppm'de klorometil ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) grubuna ait piklerin oluşması ve 4 hidrojen değerinde olması bileşiklerin 2 adet klorometil grubu içerdiğini doğrulamıştır.

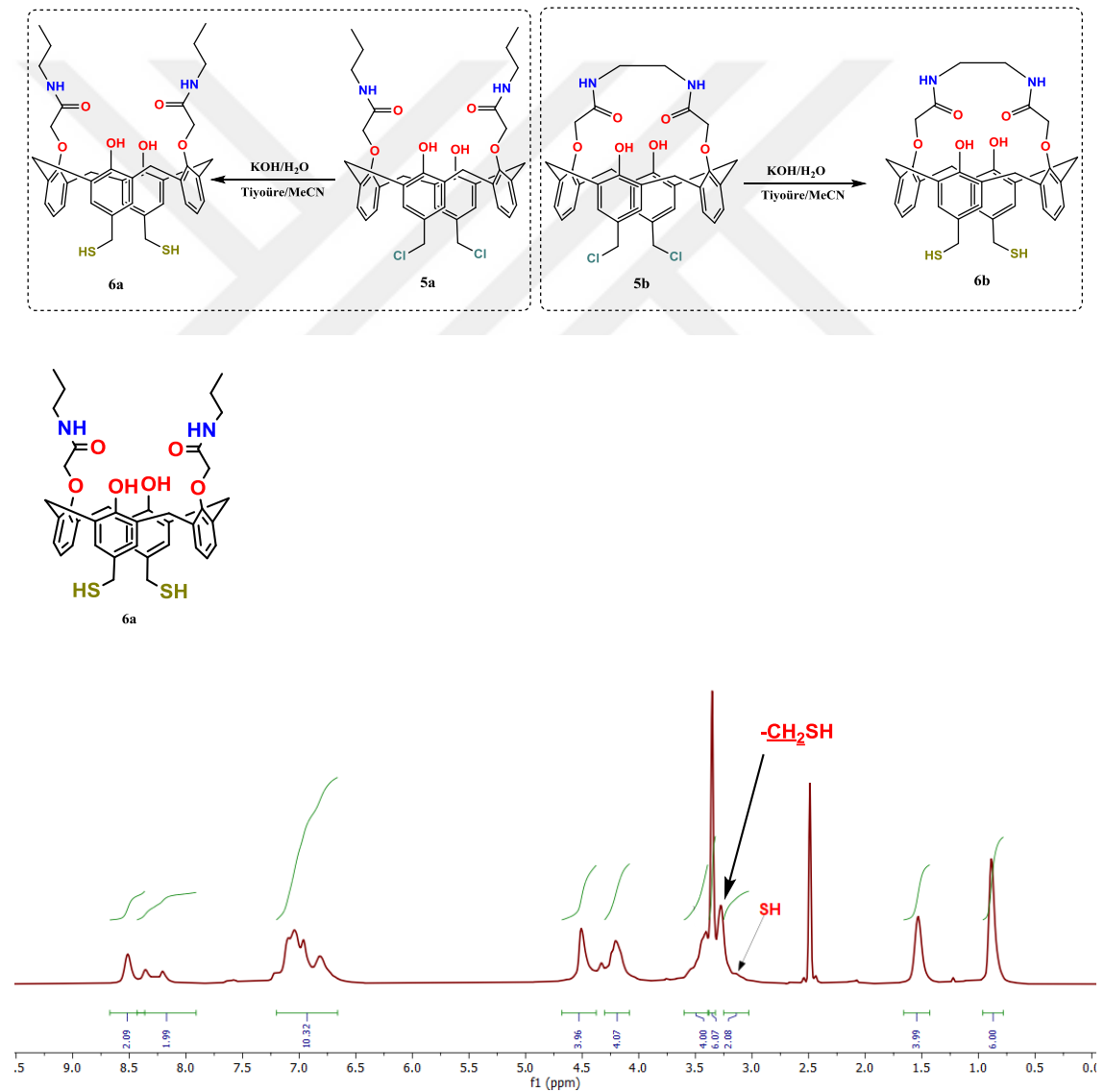


Şekil 4.5. Klorometil grubu taşıyan kaliks[4]aren propilamit türevi 5a'nın ¹H-NMR spektrumu

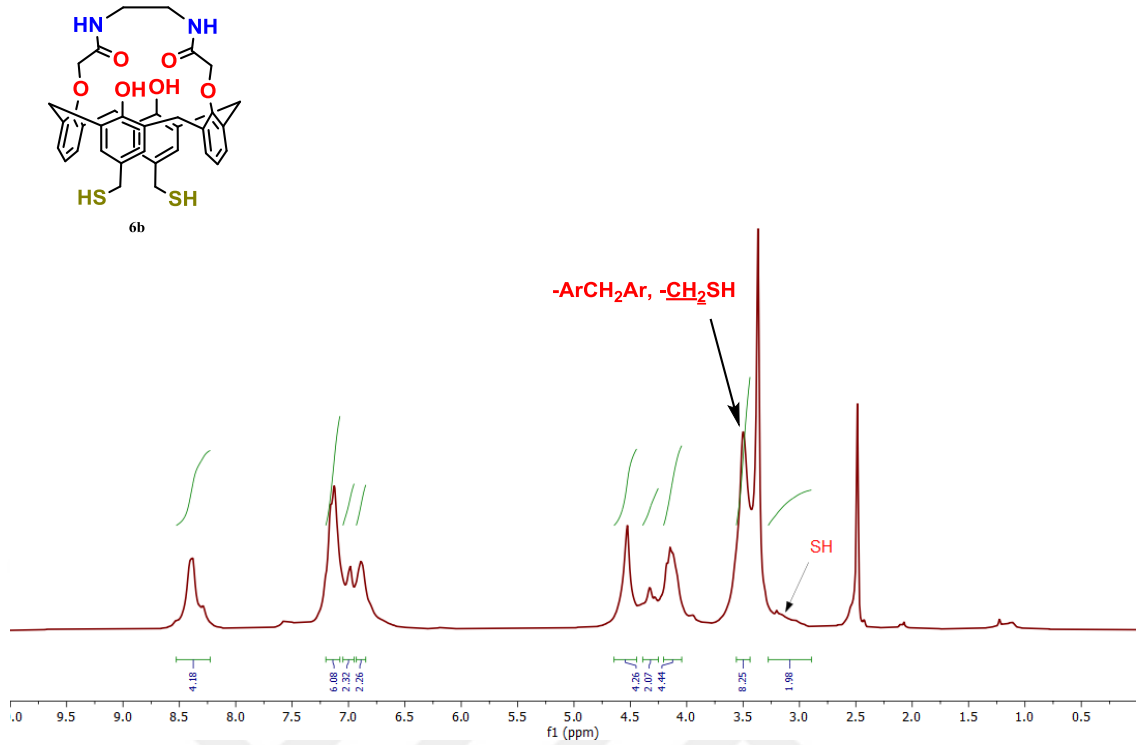


Şekil 4.6. Klorometil grubu taşıyan kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi 5b'nin ¹H-NMR spektrumu

Sentezlenen klorometil grubu içeren kaliks[4]aren amit türevleri **5a** ve **5b** yine *p*-pozisyonundan asetonitril ortamında tiyoüre ve KOH ile reaksiyonu sonucunda tiyometil grubu içeren kaliks[4]aren amittürevleri **6a** ve **6b** literatüre göre sentezlendi (Özçelik, 2017). Elde edilen tiyometil grubu içeren kaliks[4]aren amit **6a** ve **6b** türevlerinin ^1H -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 4.7 ve Şekil 4.8’de verildi. Bir önceki türev olan **5a** ve **5b** ile karşılaştırılma yapıldığında sırasıyla klorometil ($-\text{CH}_2\text{Cl}$) grubuna ait 4,5 ppm ve 4,54 ppm’deki piklerin kaybolduğu ve sırasıyla 3,15 ppm 3,12 ppm’de tiyol ($-\text{SH}$) grubuna ait piklerin ortaya çıkması ve 2 hidrojen değerinde olması klor uçlarının tiyol grubuna dönüştüğünü doğrulamıştır.



Şekil 4.7. Tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren propil amit türevi **6a**’nın ^1H -NMR spektrumu



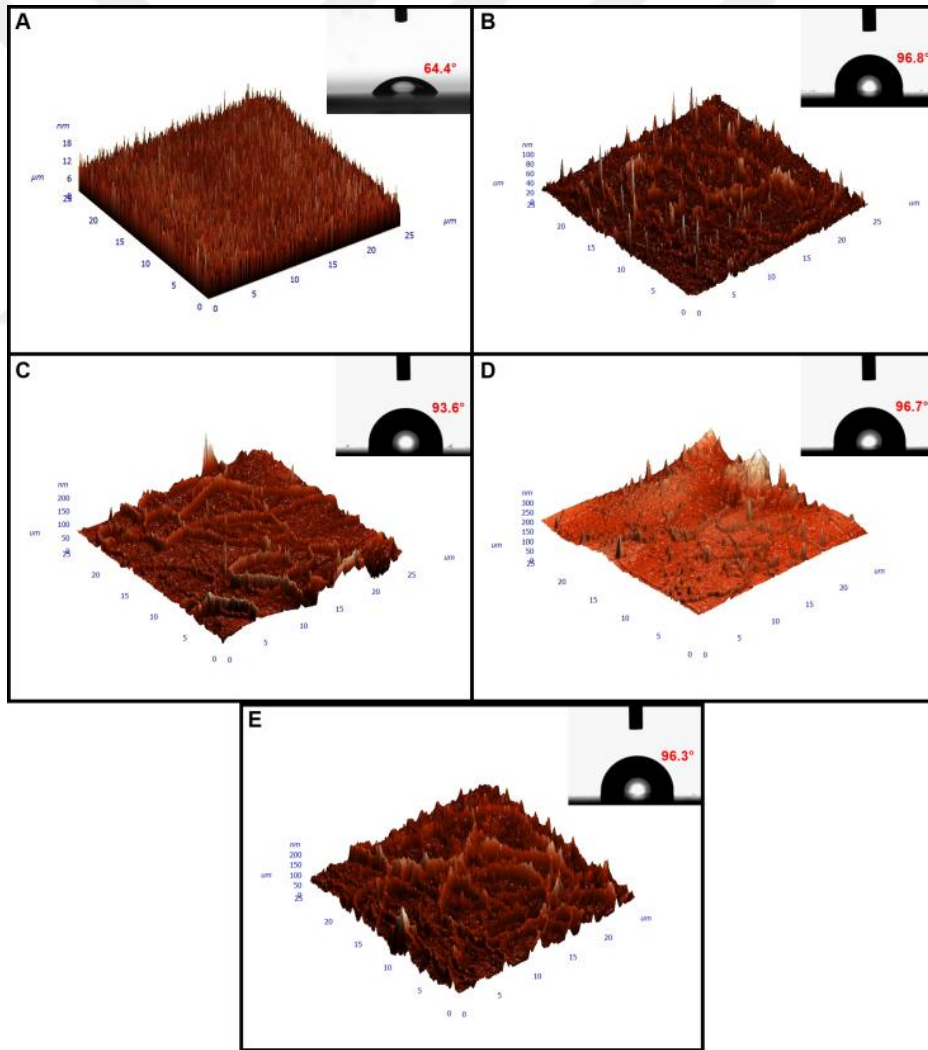
Şekil 4.8. Tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren etilen köprülümamit türevi **6b**'nin ^1H -NMR spektrumu

4.2. Yüzey Karakterizasyonu

Hazırlanan kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM kristallerinin yüzey morfolojisini incelemek için Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ve temas açısı ölçümleri gerçekleştirildi ve Şekil 4.9'da birlikte verildi. Kaliks[4]aren **2** (Şekil 4.9B), kaliks[4]aren ester türevi **3** (Şekil 4.9C), tiyol bağlı kaliks[4]aren propil amit türevi **6a** (Şekil 4.9D) ve tiyol bağlı kaliks[4]aren etilen köprülümamit türevi **6b** (Şekil 4.9E) ile kaplı QCM kristallerinin AFM ve temas açısı ölçümleri kaplanmamış olan QCM kristali (Şekil 4.9A) ile karşılaştırıldı ve Çizelge 4.1'de özetlendi.

AFM görüntüleri incelendiğinde kaplanmamış olan QCM kristalinin (Şekil 4.9A) yüzeyinin oldukça düzgün olduğu, maksimum kalınlığının 19.52 nm ve ortalama kalınlığının 7.00 nm olduğu görüldü. Kaliks[4]aren **2** türevi ile kaplı QCM kristali (Şekil 4.9B) yüzeyinde farklı noktalarda birikmeler meydana geldiği görüldü ve maksimum kalınlık 56.61 nm, ortalama kalınlık ise 9.77 nm olarak ölçüldü. Yüzeyde meydana gelen bu kalınlık artışı ile yüzeyde moleküllerin varlığı kanıtlanmış oldu. Kaliks[4]aren ester türevi **3** ile kaplı QCM kristali (Şekil 4.9C) yüzeyinde belli noktalarda yükseltilerin olduğu görüldü ve maksimum kalınlık 207.00 nm ve ortalama kalınlık

52.46 nm olarak ölçüldü. Tiyol bağlı kaliks[4]aren propil amit türevi **6a** ile kaplı QCM kristali (Şekil 4.9D) yüzeyinde tiyol grubunun etkisi ile birlikte daha düzgün bir yüzey olduğu, ancak bir kaç noktada az da olsa birikmelerin meydana geldiği görüldü ve maksimum kalınlık 317.95 nm ve ortalama kalınlık 167.75 nm olarak ölçüldü. Tiyol bağlı kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi **6b** ile kaplı QCM kristali (Şekil 4.9E) yüzeyinde tiyol grubunun etkisi ile birlikte düzgün bir yüzey olduğu görüldü ve maksimum kalınlık 219.04 nm ve ortalama kalınlık 64.97 nm olarak ölçüldü. Kaliks[4]aren **6a** ile kaplı QCM sensörünün maksimum ve ortalama kalınlık miktarının diğer QCM kristal ölçümlerine göre yüksek çıkmasının nedeni, hazırlanan türevin molekül boyutunun, diğer türevlere göre daha uzun olmasından kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.9. (A) Kaplamasız QCM kristali, (B) kaliks[4]aren **2**, (C) kaliks[4]aren **3**, (D) kaliks[4]aren **6a**, (E) kaliks[4]aren **6b** türevlerine ait AFM görüntüleri ve temas açıları değerleri

Çizelge 4.1. Kaplamasız QCM kristali ve kaliks[4]aren (**2-6b**) türevlerinin AFM ve temas açısı değerleri

	Kaliksaren Türevi				
	Kaplamasız	2	3	6a	6b
Ortalama Kalınlık (nm)	7,00	19,77	52,46	167,75	64,97
Maksimum Kalınlık (nm)	19,52	56,61	207	317,95	219,04
Temas Açısı (°)	64,4	96,8	93,6	96,7	96,3

Temas açısı görüntüleri incelendiğinde kaplanmamış olan QCM kristalinin (Şekil 4.9A) temas açısı 64,4° olarak ölçüldü. Hazırlanan kaliks[4]aren türevleri **2-6b** ile kaplı QCM kristallerinin temas açıları sırasıyla, 96,8°, 93,6°, 96,7° ve 96,3° olarak ölçüldü. Literatürde yüzeyde ölçülen temas açısı değerlerinin $\Theta < 90^\circ$ az çıkması halinde yüzeyin hidrofilik, $\Theta > 90^\circ$ çok çıkması halinde ise yüzeyin hidrofobik özellik kazandığı söylenmektedir (Yuan ve Lee, 2013, Temel, 2018). Elde edilen sonuçlarda, yüzeyin temas açısı değerlerinin 90° nin üzerinde çıkması ile yüzeyin kazandığı hidrofobik özelliğin hazırlanan kaliks[4]aren **2-6b** türevlerinden kaynaklı olduğu, kaplanmamış QCM kristali ile karşılaştırılarak belirlendi.

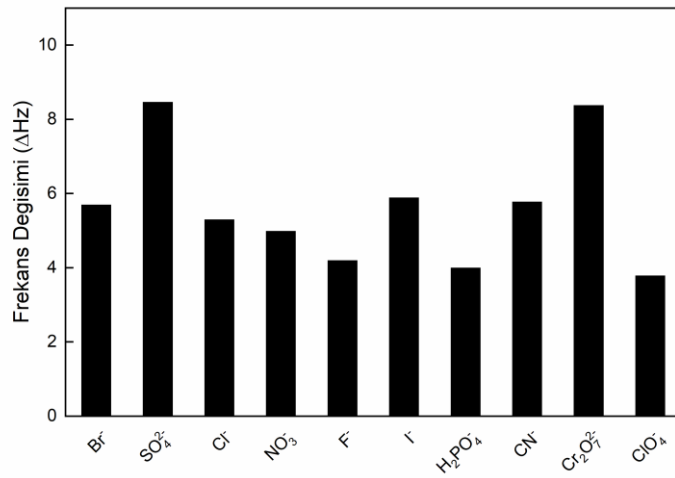
4.3. Anyon Algılama Çalışmaları

Algılayıcı malzemeler ile kaplanmış QCM kristalleri üzerinde, farklı türdeki analitlere karşı algılama özelliklerinin incelenmesinde kullanılan QCM tekniği, yüzeyinde meydana gelen etkileşimler ile oluşan kütle artışının Sauerbrey denklemi ile frekans değişimine dönüştürülmesi temeline dayanmaktadır (Özçelik, 2017). Algılayıcı yüzey ve analitler arasında meydana gelen etkileşimler moleküller arası ya da elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanabilmektedir.

Literatür araştırmaları, sulu ortamlarda anyonların ekstraksiyonu ve algılanması amacıyla farklı yapıda kaliks[4]aren türevlerinin kullanıldığını ortaya çıkarmıştır (Tabakci ve ark, 2012, Bozkurt ve Turkmen, 2016, Chawla ve Munjal, 2016, He ve ark, 2019). Ancak bu çalışmalar arasında QCM sensör sisteminde algılayıcı malzeme olarak kaliksaren türevlerinin kullanıldığı bir çalışmaya rastlanmamıştır. Dolayısıyla bu çalışmada, tiyol grubu içeren kaliks[4]aren amit türevleri **6a** ve **6b** ile kaplanarak hazırlanan yeni QCM sensörlerinin farklı anyonlara karşı algılama özellikleri araştırılmıştır. Bu amaçla algılama çalışmalarında Br^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^- , I^- , H_2PO_4^- , CN^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, ClO_4^- anyonlarının sodyum tuzlarının çözeltileri (1×10^{-3} M) kullanıldı. Gerçekleştirilen çalışmalar aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir.

4.3.1. Kaplamasız QCM sensörün anyon algılama çalışması

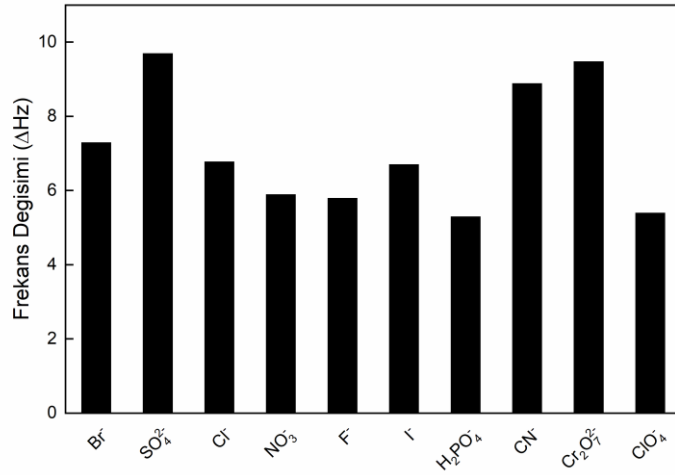
Sulu ortamda anyon algılama özelliklerinin incelenmesi için yüzeyinde herhangi bir kaplama malzemesi olmayan QCM kristali kullanılarak sulu ortamda farklı anyonlara karşı algılama çalışmalarından elde edilen sonuçlar Şekil 4.10'da verilmiştir. Sonuçlardan bütün anyonlar için düşük frekans değişimleri gözlenmiş ancak az da olsa $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve SO_4^{2-} anyonları için diğerlerine nazaran daha kayda değer bir algılama gerçekleştiği görülmüştür.



Şekil 4.10. Kaplamasız QCM sensörün anyon algılama değerleri (ΔHz)

4.3.2. Kaliks[4]aren 2 türevi ile kaplı QCM sensörün anyon algılama çalışması

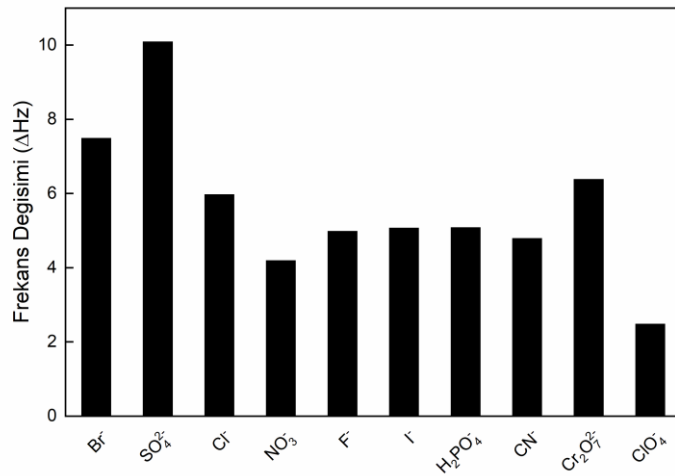
Sulu ortamda anyon algılama özelliklerinin incelenmesi amacıyla kaliks[4]aren 2 türevi ile kaplanmış bir QCM sensörü hazırlandı. Bu QCM sensörün kaplama frekansı (kaplama kalınlığı) 211 Hz olarak kaydedildi. Sulu ortamda farklı anyonlara karşı algılama çalışmasından elde edilen sonuçlar Şekil 4.11'de verilmiştir. Buna göre kristal yüzeyine kaliks[4]aren 2 türevinin kaplanmasıyla elde edilen QCM sensör ile kaplamasız QCM sensör karşılaştırıldığında genel olarak anyon algılama değerlerinde az bir miktar artış olduğu görülmüştür.



Şekil 4.11. Kaliks[4]aren 2 kaplı QCM sensörün anyon algılama değerleri (ΔHz)

4.3.3. Kaliks[4]aren ester türevi 3 ile kaplanmış QCM sensörün anyon algılama çalışması

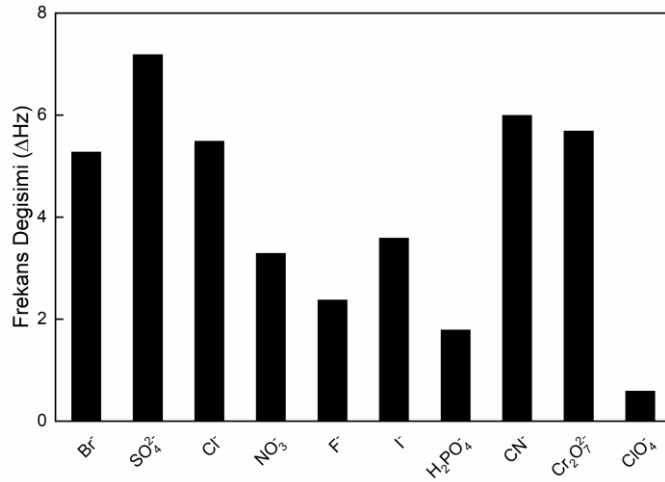
Sulu ortamda anyon algılama özelliklerinin incelenmesi amacıyla kaliks[4]aren ester türevi 3 ile kaplanmış bir QCM sensörü hazırlandı. Bu QCM sensörün kaplama frekansı 205 Hz olarak kaydedildi. Sulu ortamda farklı anyonlara karşı algılama çalışmasından elde edilen sonuçlar Şekil 4.12’de verilmiştir. Buna göre kristal yüzeyine kaliks[4]aren ester türevi 3’ün kaplanmasıyla elde edilen QCM sensör ile kaliks[4]aren 2 ile kaplı QCM sensör karşılaştırıldığında genel olarak anyon algılama değerlerinde kayda değer bir değişim görülmemiştir.



Şekil 4.12. Kaliks[4]aren ester türevi 3 kaplı QCM sensörün anyon algılama değerleri (ΔHz)

4.3.4. Kaliks[4]aren 6a türevi ile kaplanmış QCM sensörün anyon algılama çalışması

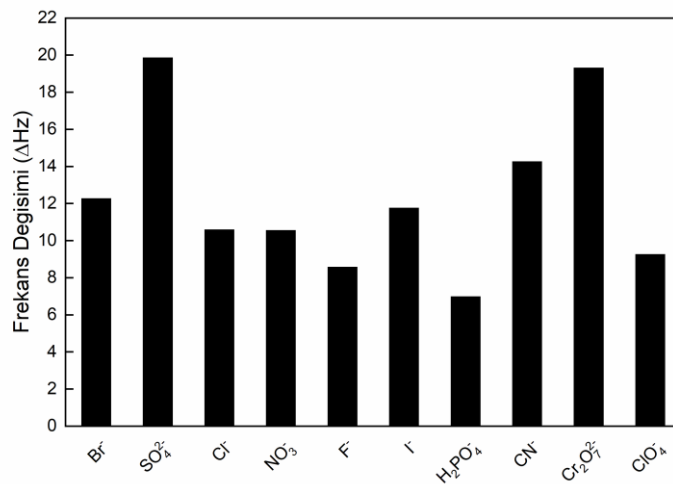
Sulu ortamda anyon algılama özelliklerinin incelenmesi amacıyla tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren propil amit türevi **6a** ile kaplanmış bir QCM sensörü hazırlandı. Bu QCM sensörün kaplama frekansı 232 Hz olarak kaydedildi. Sulu ortamda farklı anyonlara karşı algılama çalışmasından elde edilen sonuçlar Şekil 4.13'te verilmiştir. Buna göre kristal yüzeyine kaliks[4]aren propil amit türevi **6a**'nın kaplanmasıyla elde edilen QCM sensör ile önceki kaliks[4]aren kaplı QCM sensörler karşılaştırıldığında yine genel olarak anyon algılama değerlerinde kayda değer bir değişim görülmemiştir.



Şekil 4.13. Tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren propil amit türevi **6a** kaplı QCM sensörün anyon algılama değerleri (ΔHz)

4.3.5. Kaliks[4]aren 6b türevi ile kaplanmış QCM sensörün anyon algılama çalışması

Sulu ortamda anyon algılama özelliklerinin incelenmesi amacıyla tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi **6b** ile kaplanmış bir QCM sensörü hazırlandı. Bu QCM sensörün kaplama frekansı 213 Hz olarak kaydedildi. Sulu ortamda farklı anyonlara karşı algılama çalışmasından elde edilen sonuçlar Şekil 4.14'te verilmiştir. Buna göre kristal yüzeyine tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi **6b**'nin kaplanmasıyla elde edilen QCM sensör ile önceki kaliks[4]aren kaplı QCM sensörler karşılaştırıldığında tüm anyonlar için algılama değerlerinde önemli ölçüde bir artış gözlenmiştir.

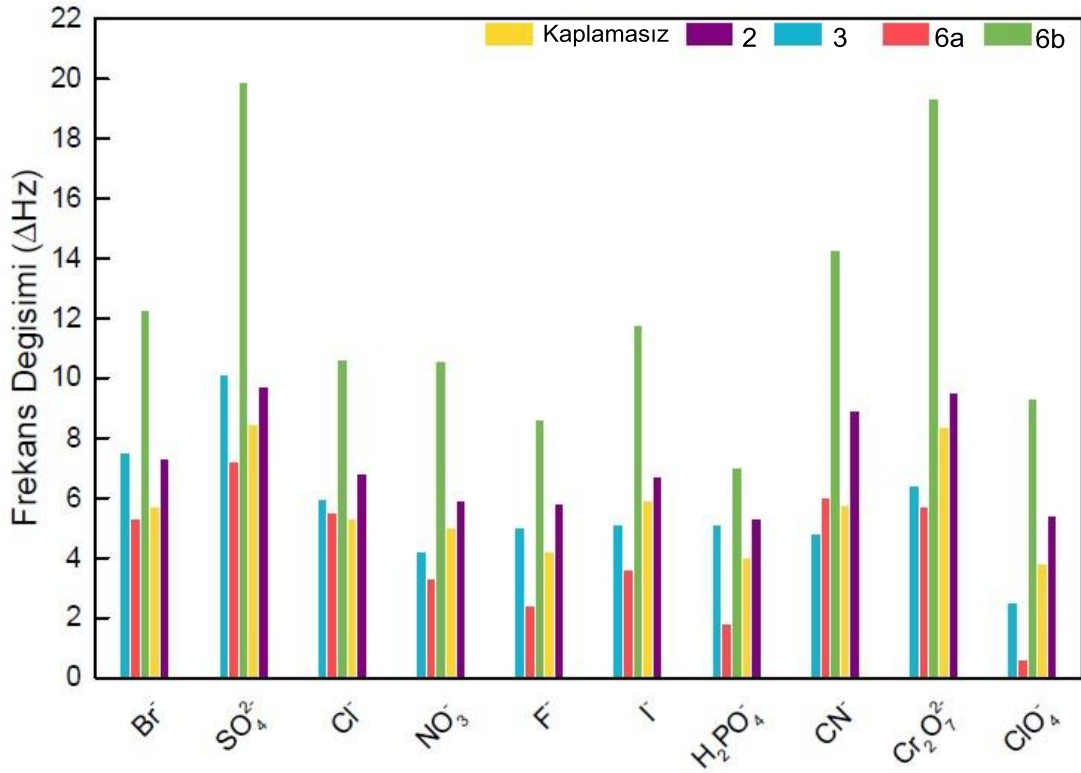


Şekil 4.14. Tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi **6b** kaplı QCM sensörün anyon algılama değerleri (ΔHz)

Yapılan anyon algılama çalışmalarına ait elde edilen algılama değerleri (frekans değişimi, ΔHz) Çizelge 4.2’de toplu olarak verilmiştir. Bu veriler tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi **6b** kaplı QCM sensörün tüm anyonlar için diğer sensörlere göre en iyi algılama değerlerine sahip olduğunu net bir şekilde göstermektedir (Şekil 4.15).

Çizelge 4.2. Boş QCM kristali ve kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM sensörlerin anyon algılama değerleri (frekans değişimleri, ΔHz)

Anyonlar	QCM sensörler				
	Kaplamasız	2	3	6a	6b
	0 Hz	211 Hz	205 Hz	232 Hz	213 Hz
Br ⁻	5,71	7,31	7,51	5,29	12,3
SO ₄ ²⁻	8,48	9,71	10,11	7,20	19,89
Cl ⁻	5,31	6,79	5,99	5,50	10,62
NO ₃ ⁻	5,00	5,91	4,21	3,30	10,59
F ⁻	4,21	5,81	5,00	2,39	8,61
I ⁻	5,9	6,72	5,09	3,60	11,79
H ₂ PO ₄ ⁻	4,01	5,31	5,10	1,80	7,01
CN ⁻	5,79	8,9	4,81	6,01	14,3
Cr ₂ O ₇ ²⁻	8,39	9,49	6,40	5,70	19,35
ClO ₄ ⁻	3,8	5,41	2,50	0,60	9,29



Şekil 4.15. Kaplamsız QCM kristali ve kaliks[4]aren türevleri kaplı QCM sensörlerin frekans değişimlerinin karşılaştırılması

Her ne kadar **6b** kaplı QCM sensör, frekans değişimleri değerlendirilmek suretiyle en etkili sensör olarak ortaya çıkmış olsa da daha doğru bir yargıya varmak için sensör ve analit arasındaki etkileşimi kullanılan kaliks[4]aren türevine ve ilgili analite özgü değerlendirmeye olanak sağlayan stokiyometrik oran (SO) değerlerinin hesaplanması gerekmektedir. SO, bir mol algılayıcı maddenin kaç mol analit tuttuğunu ifade etmektedir ve Denklem (4.1) ile hesaplanmaktadır. Hesaplanan SO değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. Görüldüğü gibi SO değerleri de **6b** kaplı QCM sensörün tüm anyonlar için en etkili sensör olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. **6b** kaplı QCM sensöre ait SO değerleri ise çalışılan anyonlar arasında diğerlerine nazaran özellikle Cl⁻, F⁻ ve CN⁻ anyonları için yüksek algılama gerçekleştiğini ortaya çıkarmıştır. Dolayısıyla sonraki parametre çalışmaları bu üç anyon kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

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

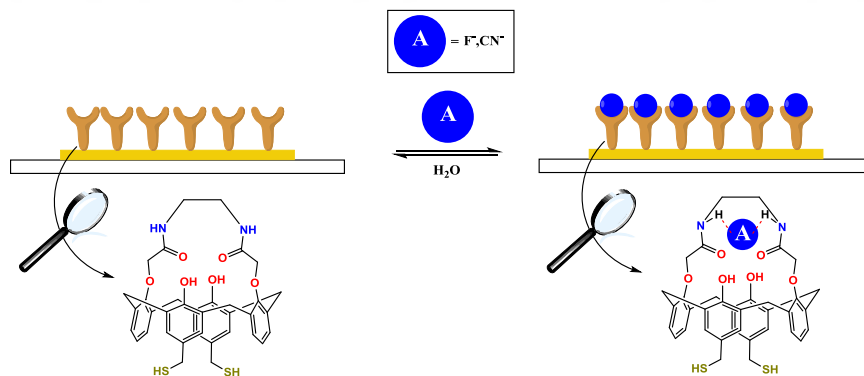
Çizelge 4.3. Kaliks[4]aren türevi ile kaplı QCM sensörleri ile yapılan anyon algılama çalışmalarının SO değerleri

Anyonlar	QCM sensörler			
	2	3	6a	6b
Br^-	0,143	0,203	0,159	0,369
SO_4^{2-}	0,138	0,198	0,156	0,432
Cl^-	0,234	0,285	0,290	0,560
NO_3^-	0,140	0,138	0,120	0,384
F^-	0,278	0,331	0,176	0,632
I^-	0,090	0,094	0,074	0,243
H_2PO_4^-	0,068	0,091	0,036	0,139
CN^-	0,365	0,272	0,378	0,900
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	0,064	0,060	0,059	0,201
ClO_4^-	0,089	0,057	0,015	0,234

Elde edilen SO değerlerini değerlendirmek gerekirse kullanılan kaliks[4]aren türevlerinin moleküler yapılarının etkili olduğu söylenebilir. Bu bağlamda her bir kaliks[4]aren türevini tek tek değerlendirecek olursak, kaliks[4]aren **2** türevi kullanıldığında boş QCM sensöre göre SO değerlerindeki bir miktar artışın yapının halkalı olmasının ve alt kısımdaki fenolik hidroksi gruplarının anyonlarla hidrojen bağı etkileşimlerinden kaynaklandığı ve böylece algılamanın gerçekleştiği düşünülmektedir. Ester grubu içeren kaliks[4]aren türevi **3** kaplı QCM sensörün SO değerlerinin kaliks[4]aren **2** türevi kaplı QCM sensöre göre bir miktar daha yüksek çıkması ise yapıda bulunan karbonil ve ester gruplarının algılamada etkili olduğunu ortaya koymaktadır.

Amit gruplarının anyonlarla kuvvetli etkileşim yaptığı bilinmektedir. Ancak burada tiyol grubu içeren kaliks[4]aren propil amit türevi **6a** kaplı QCM sensörün hemen hemen tüm SO değerlerinin ester grubu içeren kaliks[4]aren türevi **3** kaplı QCM sensöre göre beklenenin aksine bir miktar daha düşük çıkmasının yapıdaki propilamit fonksiyonel gruplarının anyonlarla etkileşimini engellemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Burada algılamaya olumlu yönde etki yapması beklenen bir başka faktörde tiyol gruplarının altın yüzeyine tutunarak düzenli bir tabaka oluşturması ve böylece anyonlarla daha iyi bir etkileşim sağlanmasıydı. Ancak yine yukarıda belirtildiği gibi propil gruplarının sterik engel oluşturması bu etkileşimi zorlaştırmıştır. Ancak diğer anyonlardan farklı olarak Cl^- ve CN^- anyonlarının SO değerlerindeki artış, kısmen de olsa hem tiyol gruplarının etkisini hem de amit gruplarının anyonlara karşı etkinliğine işaret etmektedir.

Tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren **6b** ile çalışıldığında ise amit fonksiyonel grubunun etkisi net bir şekilde ortaya çıkmıştır. Öyle ki tüm anyonlar için diğer kaliks[4]aren türevleriyle elde edilen SO değerlerinden oldukça yüksek sonuçlar elde edilmiştir. Özellikle Cl^- , F^- ve CN^- anyonları için elde edilen değerler (F^- için 0,632, Cl^- için 0,560 ve CN^- için 0,900) dikkat çekici olmuştur. Yapısal olarak değerlendirilecek olursa Maity ve ark. (2017)'nin yaptıkları çalışma bu konuda oldukça faydalı olmuştur. Söz konusu çalışmada, bu çalışmada da sentezlenen kaliks[4]aren amit türevi **4b** kullanılarak NMR titrasyon yöntemi ile hangi bölgelerden etkileşimlerin gerçekleştiği belirlemiştir. CN^- ve F^- anyonları için yapmış oldukları NMR titrasyon çalışmasında amit (-NH) grubuna ait piklerin kaybolduğu gözlenmiş ve böylece amit türevlerinin NH gruplarının anyonlarla hidrojen bağı yapma kabiliyetinin yapıdaki OH gruplarından daha fazla olmasının etkileşimde önemli bir rol oynadığını açıklamışlardır (Maity ve ark, 2017). Dolayısıyla söz konusu çalışmanın bu çalışmada elde edilen sonuçlarla uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Ayrıca yapısal rijitliğin bu tür etkileşimlerde önemli bir katkısının olduğu bilinmektedir. Öyle ki **6b** bileşiğindeki etilen köprüsünün yapının daha rijit olmasına ve dolayısıyla da anyonlarla daha kararlı bir etkileşim sağlamasına neden olduğu düşünülmektedir (Şekil 4.16).

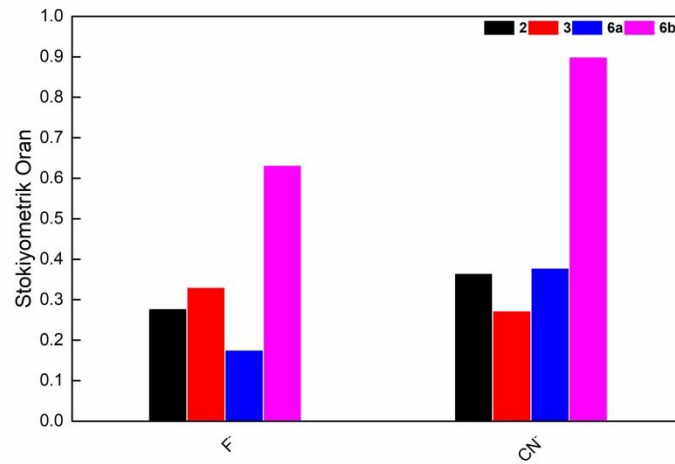


Şekil 4.16. Kaliks[4]aren türevi **6b** kaplı QCM sensörün anyon algılama çalışmasındaki etkileşiminin gösterilmesi

Algılamada amit (-NH) gruplarının etkisinin yanı sıra yapıdaki tiyol gruplarının da önemini görmek için **6b** bileşiğinin tiyol grubu içermeyen analogu olan **4b** bileşiği ile de anyon algılama çalışmaları Cl^- , F^- ve CN^- anyonları için gerçekleştirilmiştir. Bunun için **4b** kaplı bir QCM sensör hazırlanmış ve tabaka kalınlığı 225 Hz olarak kaydedilmiştir. SO değerleri **4b** ve **6b** bileşikleri için sırasıyla Cl^- : 0,258 ve 0,560; F^- : 0,239 ve 0,632 ve CN^- : 0,451 ve 0,900 olarak bulunmuştur. Sonuçlar yapıya tiyol

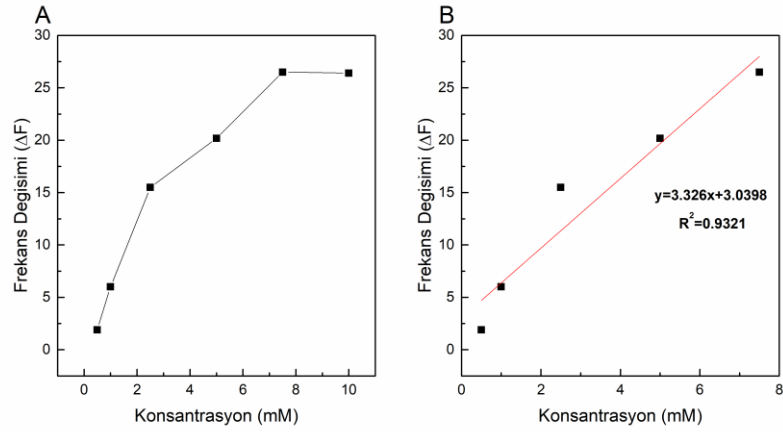
grubunun bağlanmasıyla algılamanın ortalama 2 kat arttığını açıkça ortaya koymuştur. Bu durumun tiyol grubunun QCM kristal yüzeyinde düzenli bir algılayıcı tabaka oluşturmasından ve böylece amit gruplarının anyonlarla daha güçlü etkileşmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Algılama çalışmaları sonucunda tüm anyonlar ve sensörler birlikte değerlendirildiğinde Şekil 4.17’de de görüldüğü gibi SO değerlerine göre en etkili QCM sensörün CN^- ve F^- anyonlarına karşı tiyol grubu içeren kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi **6b** kaplı QCM sensör olduğu ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla CN^- ve F^- anyonları için tiyol bağlı her iki kaliks[4]aren amit türevleri (**6a** ve **6b**) ile kaplı QCM sensörler ile farklı anyon konsantrasyonuna sahip çözeltiler kullanılarak algılama çalışmaları gerçekleştirildi ve en düşük algılama limiti (LOD), adsorpsiyon izotermi, bağlanma sabiti gibi sensörler için önemli parametreler belirlendi.

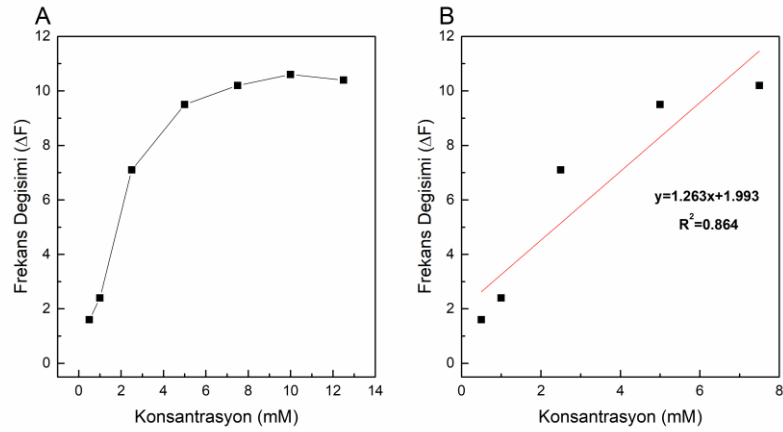


Şekil 4.17. Kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM sensörlerinin F^- ve CN^- anyonlarının algılama çalışmasındaki stokiyometrik oranların karşılaştırılması

Bu amaçla F^- anyonu için $0,5-12,5 \times 10^{-3}$ M, CN^- anyonu için $0,5-10 \times 10^{-3}$ M çözeltiler kullanıldı. Farklı konsantrasyonlardaki anyon çözeltilerine karşı kaliks[4]aren **6a** ile kaplı QCM sensörün algılama sonuçları CN^- için Şekil 4.18A’da ve F^- için Şekil 4.19A’da verildi. Konsantrasyon çalışması sonucunda elde edilen doğrusallığı göstermek için regresyon grafikleri konsantrasyon grafiklerinin lineer kısmı alınarak çizildi ve CN^- için Şekil 4.18B’de ve F^- için Şekil 4.19B’de verildi. Konsantrasyon grafikleri incelendiğinde kaliks[4]aren **6a** ile kaplı QCM sensörün $7,5 \times 10^{-3}$ M konsantrasyondan sonrasında aynı frekans değişimini devam ettirdiği görüldü.

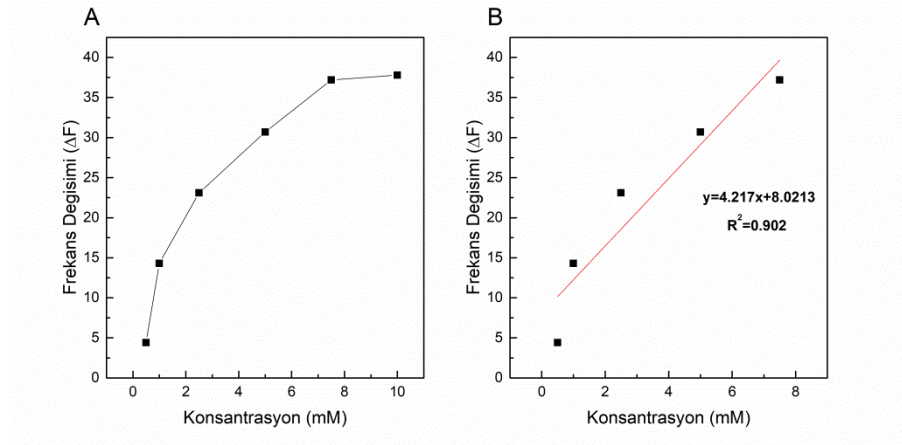


Şekil 4.18. Kaliks[4]aren türevi **6a** kaplı QCM sensörün CN^- algılama çalışmasının farklı konsantrasyonlar için (A) frekans değerleri ve (B) regresyon grafiği

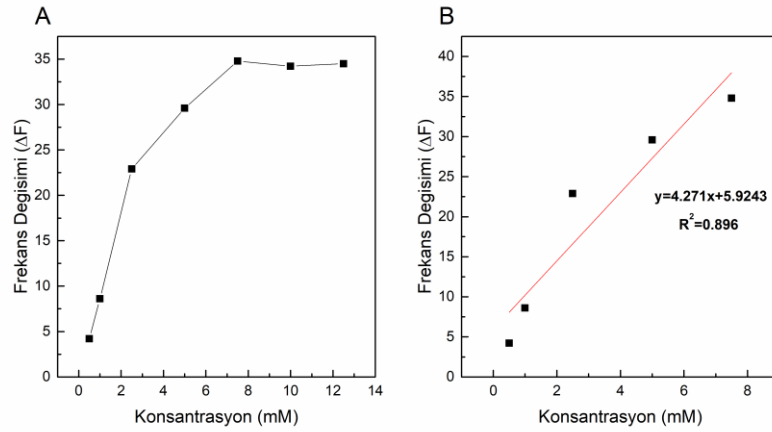


Şekil 4.19. Kaliks[4]aren türevi **6a** kaplı QCM sensörün F^- algılama çalışmasının farklı konsantrasyonlar için (A) frekans değerleri ve (B) regresyon grafiği

Farklı konsantrasyonlardaki anyon çözeltilerine karşı kaliks[4]aren **6b** ile kaplı QCM sensörün frekans değişimi sonuçları CN^- için Şekil 4.20A'da ve F^- için Şekil 4.21A'da verildi. Konsantrasyon çalışması sonucunda elde edilen lineerliği göstermek için regresyon grafikleri CN^- için Şekil 4.20B'de ve F^- için Şekil 4.21B'de verildi. Konsantrasyon grafikleri incelendiğinde kaliks[4]aren **6b** ile kaplı QCM sensörün $7,5 \times 10^{-3}$ M konsantrasyondan sonrasında aynı frekans değişimini devam ettirdiği görüldü.



Şekil 4.20. Kaliks[4]aren türevi **6b** kaplı QCM sensörün CN^- algılama çalışmasının farklı konsantrasyonlar için (A) frekans değerleri ve (B) regresyon grafiği



Şekil 4.21. Kaliks[4]aren türevi **6b** kaplı QCM sensörün F^- algılama çalışmasının farklı konsantrasyonlar için (A) frekans değerleri ve (B) regresyon grafiği

Sulu ortamdaki F^- ve CN^- anyonlarının kaliks[4]aren **6a** ve **6b** ile kaplı QCM sensörlerin farklı konsantrasyonlardaki algılama çalışması sonucunda elde edilen veriler Çizelge 4.4'te özetlenmiştir. Kaliks[4]aren türevi **6a** ile kaplı QCM sensörün F^- anyonu konsantrasyon çalışması sonucunda elde edilen regresyon grafiği denklemi $y=1,263x+1,9931$ ve R^2 değeri 0,864 olarak hesaplandı. Kaliks[4]aren türevi **6a** ile kaplı QCM sensörün CN^- anyonu konsantrasyon çalışması sonucunda elde edilen regresyon grafiği denklemi $y=3,326x+3,0398$ ve R^2 değeri 0,932 olarak hesaplandı.

Hassasiyet (Sensitivity, S) değeri, analit konsantrasyonlarına karşı hazırlanan sensörün vermiş olduğu frekans değişimlerine karşı çizilen konsantrasyon grafiğinin eğimi olarak tanımlanmıştır (Temel, 2018). Konsantrasyon grafiklerinin eğimi incelendiğinde kaliks[4]aren **6a** ile kaplanmış QCM sensörün algılama özelliklerinin F^- anyonuna oranla CN^- anyonunun daha hassas olduğunu göstermektedir. **6a** ve **6b** kaplı

QCM sensörlerin LOD değerleri konsantrasyon grafiğinden yola çıkılarak literatürdeki gibi Denklem (4.2) ile hesaplandı (Long ve Winefordner, 1983, Ozcelik ve ark, 2019).

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

Burada, SD konsantrasyon grafiğinin standart sapması ve m konsantrasyon grafiğinin eğimi olarak tanımlanmaktadır. Buna göre kaliks[4]aren **6a** ile kaplı QCM sensörün LOD değeri CN^- için 0,017 mM ve F^- için 0,0109 mM olarak hesaplandı.

Çizelge 4.4. Kaliks[4]aren **6a** ve **6b** kaplı QCM sensörlerin F^- ve CN^- anyonları için LOD ve S değerleri

	QCM sensörler	CN^-	F^-
LOD (mM)	6a	0,0174	0,0109
	6b	0,0317	0,0306
S (Hz/mM)	6a	3,326	1,263
	6b	4,217	4,271

4.4. Adsorpsiyon izotermi ve bağlanma sabitlerinin belirlenmesi

QCM sensörlerinde farklı analitlerin algılanması, analitlerin QCM kristali yüzeyine kaplanan algılayıcı moleküller ile etkileşimi temeline dayanmaktadır ve bu etkileşimler QCM sensör yüzeyinde analitlerin adsorpsiyonu olarak ifade edilmektedir. Bu nedenle, hazırlanan kaliks[4]aren amit türevleri (**6a** ve **6b**) kaplı QCM sensörlerinin yine CN^- ve F^- anyonları için adsorpsiyon özellikleri incelenerek adsorpsiyona ait veriler elde edildi. Bu amaçla, konsantrasyon verilerinden yola çıkılarak Langmuir ve Freundlich izotermi çizildi ve her bir QCM sensörün adsorpsiyon kapasiteleri hesaplandı.

Langmuir İzotermi, en basit fiziksel izoterm olarak kabul edilir ve üç temele sahiptir. Bunlar;

- Tek tabakalıdır.
- Adsorpsiyon bölgesi eş değer olup, yüzey düzgündür.
- Analitin adsorpsiyon yeteneği, etrafındaki adsorpsiyon bölgelerinden bağımsızdır (Atkins ve de Paula, 2009).

Langmuir izotermi Denklem (4.3)'te belirtildiği gibi hesaplanabilir. Burada q_e (mg analit/g adsorbent) değeri denge durumunda g adsorbentin tutabildiği mg analit

miktarını, C_e (mg analit/L çözelti) denge durumunda çözelti ile adsorpsiyona uğramadan kalan analit miktarını, q_0 (mg analit/g adsorbent) adsorpsiyon kapasitesini ve b değeri ise Langmuir sabitini ifade etmektedir.

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

Konsantrasyon verileri kullanılarak C_e/q_e değerlerine karşı C_e grafiği çizilerek q_0 ve b değeri grafiğin eğimi ve kesme noktası olarak hesaplanabilir. Adsorpsiyonun elverişliliğini bulmak için boyutsuz R_L değeri hesaplanması gerekir. R_L değeri Denklem (4.4)'te gösterildiği gibi hesaplanarak adsorpsiyonun izoterme elverişli olup olmadığı belirlenebilir. R_L değerleri için izoterm değerlendirme parametreleri Çizelge 4.5'te verilmiştir.

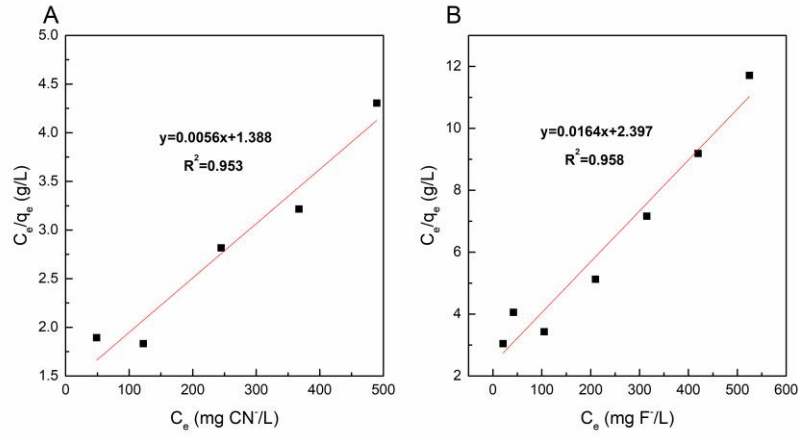
$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{Denklem 4.4})$$

Burada, b Langmuir sabitini, C_0 analitin başlangıçtaki konsantrasyonunu ifade etmektedir.

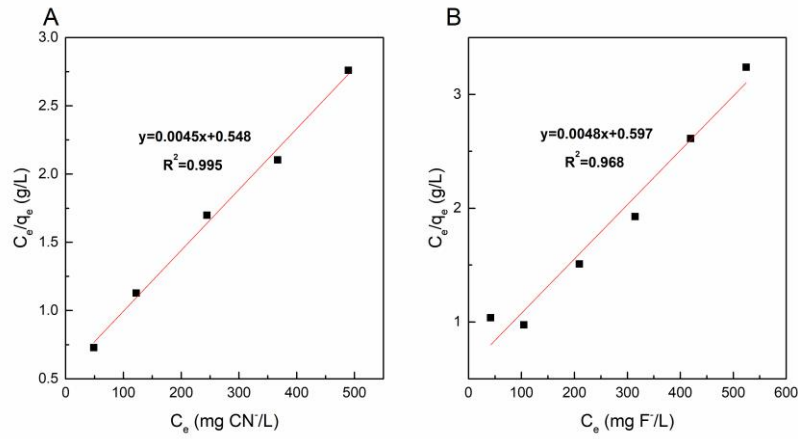
Çizelge 4.5. R_L değerleri ile izoterm tipinin belirlenmesi

R_L Değerleri	İzoterm tipi
$R_L > 1$	Elverişli olmayan
$R_L = 1$	Lineer
$1 > R_L > 0$	Elverişli
$R_L = 0$	Tersinmez

Kaliks[4]aren türevi **6a** kaplı QCM sensöre ait Langmuir izotermi CN^- anyonu için Şekil 4.22A'da ve F^- anyonu için Şekil 4.22B'de verildi. Kaliks[4]aren türevi **6b** kaplı QCM sensöre ait Langmuir izotermi CN^- anyonu için Şekil 4.23A'da ve F^- anyonu için Şekil 4.23B'de verildi.



Şekil 4.22. Kaliks[4]aren türevi **6a** kaplı QCM sensöre ait (A) CN⁻ anyonu için ve (B) F⁻ anyonu için Langmuir izotermi



Şekil 4.23. Kaliks[4]aren türevi **6b** kaplı QCM sensöre ait (A) CN⁻ anyonu için ve (B) F⁻ anyonu için Langmuir izotermi

Birçok adsorpsiyon çalışmasından elde edilen veriler sonucunda, adsorbent yüzeylerinin homojen olmaması, analit moleküllerinin birbiri ile etkileşimlerinden dolayı Langmuir izoterminden sapmalar meydana gelebilir. Bu durumda, elde edilen sonuçlar Freundlich izotermine uyum gösterebilirler. Freundlich izotermi, analit ile çözelti konsantrasyonu arasındaki ilişkiyi göstermektedir. Bu ilişki Denklem (4.5) ile ifade edilmektedir.

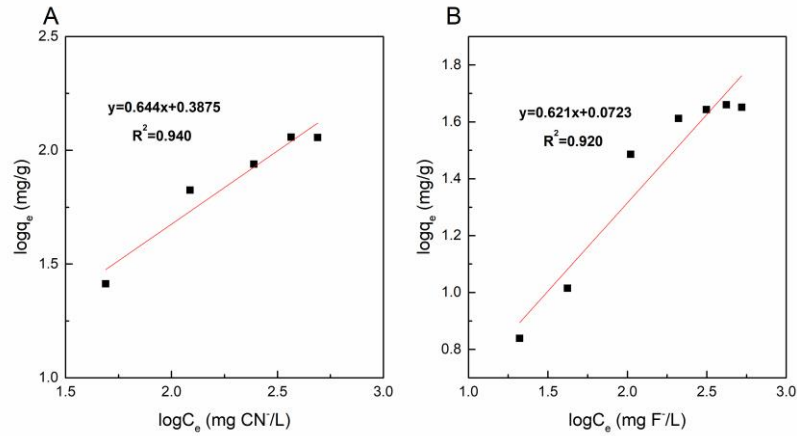
$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Denklem 4.5})$$

Bu denklemde q_e denge durumunda adsorplanan analit miktarını (mg analit/g adsorbent), C_e denge durumundaki analit konsantrasyonunu (mg analit/L çözelti), K_f

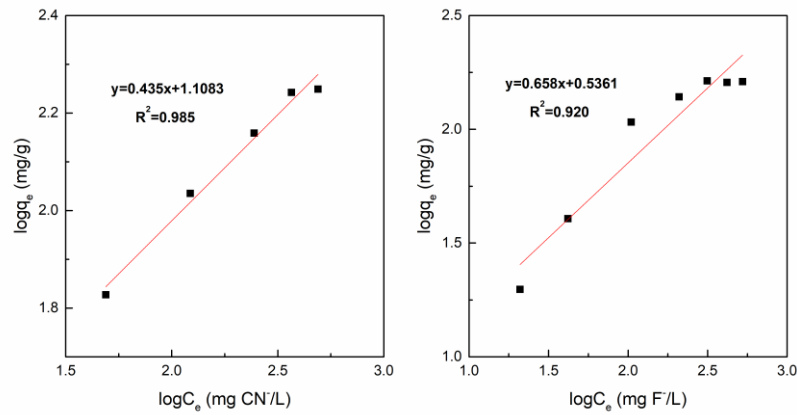
adsorpsiyon kapasitesini ve n ise adsorpsiyon derecesini ifade etmektedir. Bu denklemin lineer hale getirilmiş hali Denklem (4.6)'da ifade edildi.

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

Lineer hale getirilen denkleme göre çizilen $\log q_e$ 'ye karşı $\log C_e$ grafiğinin kesim noktası K_f değerini, eğimi ise $1/n$ 'i vermektedir. Buna göre kaliks[4]aren türevi **6a** kaplı QCM sensörlerin Freundlich izotermi CN^- anyonu için Şekil 4.24A'da ve F^- anyonu için Şekil 4.24B'de verildi. Kaliks[4]aren türevi **6b** kaplı QCM sensörlerin Freundlich izotermi CN^- anyonu için Şekil 4.25A'da ve F^- anyonu için Şekil 4.25B'de verildi.



Şekil 4.24. Kaliks[4]aren türevi **6a** kaplı QCM sensörün (A) CN^- anyonu için ve (B) F^- anyonu için Freundlich izotermi



Şekil 4.25. Kaliks[4]aren türevi **6b** kaplı QCM sensörün (A) CN^- anyonu için ve (B) F^- anyonu için Freundlich izotermi

Langmuir ve Freundlich izotermi için yapılan hesaplamaların sonucu Çizelge 4.6'da özetlendi. Adsorpsiyon kapasiteleri kaliks[4]aren **6a** kaplı QCM sensör için CN⁻ anyonu için 178,8 mg CN⁻/g adsorbent, F⁻ anyonu için ise 160,8 mg F⁻/g adsorbent olarak hesaplandı. Kaliks[4]aren **6b** kaplı QCM sensör için ise CN⁻ anyonu için 224,3 mg CN⁻/g adsorbent, F⁻ anyonu için ise 209,4 mg F⁻/g adsorbent olarak hesaplandı. Langmuir izoterminde elde edilen R_L değerleri Denklem 4.4'te gösterilen denklem üzerinden hesaplandı ve Çizelge 4.6'da gösterildiği gibi kullanılan sensörlerin R_L değerlerinin 1 ile 0 aralığında olduğu görüldü. Bu da Çizelge 4.5'e göre değerlendirildiğinde sensör ve analit arasındaki adsorpsiyonun Langmuir izotermi için elverişli olduğunu gösterdi. Genel olarak bakıldığında ise bu çalışmadaki tüm adsorpsiyon süreçlerinin hem Langmuir hem de Freundlich izotermine uyumlu olduğu sonucuna varıldı.

Çizelge 4.6. Kaliks[4]aren **6a** ve **6b** ile kaplı QCM sensörlerin CN⁻ ve F⁻ anyonları için Langmuir ve Freundlich izotermi

QCM sensör	Anyon	Langmuir				Freundlich		
		q_0 (mg/g)	b (L/mmol)	R^2	R_L	K_F	n	R^2
6a	CN ⁻	178,8	0,197	0,953	0,336	2,440	1,553	0,940
	F ⁻	160,8	0,288	0,958	0,258	1,181	1,610	0,920
6b	CN ⁻	224,3	0,399	0,995	0,201	12,832	2,297	0,985
	F ⁻	209,4	0,336	0,968	0,230	3,436	1,520	0,920

Denge durumundaki bağlanma katsayısının hesaplanması için literatürde belirtildiği gibi Scatchard denge izotermi modeli kullanılarak kaliks[4]aren amit türevleri (**6a** ve **6b**) ile kaplı olan QCM sensörlerinin CN⁻ ve F⁻ anyonlarının farklı konsantrasyon çalışmalarından faydalanıldı. Scatchard denge izotermi modeli Denklem (4.7) ile ifade edilmektedir (Bayramoglu ve ark, 2019, Ozcelik ve ark, 2019).

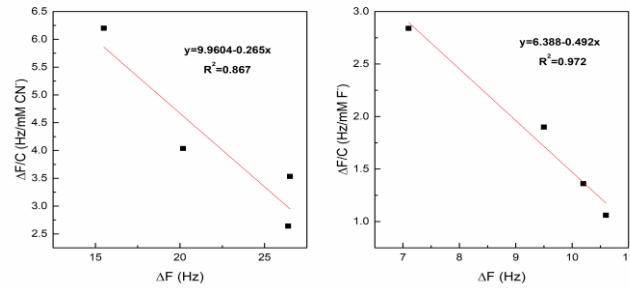
$$\frac{\Delta F}{C} = \frac{(\Delta F_{\max} - \Delta F)}{K_D} \quad (\text{Denklem 4.7})$$

Burada, $\Delta F_{\max}$ tüm kaliks[4]aren molekülleri doymun hale geldiği anda elde edilecek maksimum frekans değişimi (Hz), C analit konsantrasyonu (mM), K_D ise denge ayrılma katsayısı (mM) olarak tanımlanmaktadır. Denge bağlanma katsayısı K_A , $1/K_D$

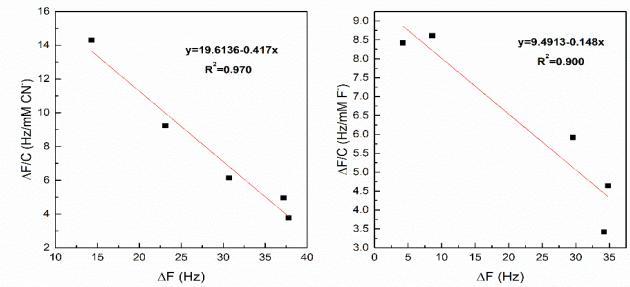
değerinden hesaplanabilmektedir. Konsantrasyon çalışmasından elde edilen veriler ile $\Delta F'$ ye karşılık $\Delta F/C$ grafiği çizildiğinde elde edilen grafikler, kaliks[4]aren **6a** kaplı QCM sensörde CN^- için Şekil 4.26A ve F^- için Şekil 4.26B'de, kaliks[4]aren **6b** kaplı QCM sensörde CN^- için Şekil 4.27A ve F^- için Şekil 4.27B'de verildi. K_D değerleri kaliks[4]aren **6a** kaplı QCM sensörde CN^- anyonu için 3,780 mM, F^- anyonu için 2,034 mM olarak hesaplandı. Kaliks[4]aren **6b** kaplı QCM sensörde CN^- anyonu için 2,399 mM, F^- anyonu için 6,77 mM olarak hesaplandı. $\Delta F_{\max}$ değerleri kaliks[4]aren **6a** kaplı QCM sensöründe CN^- anyonu için 37,65 Hz, F^- anyonu için 12,99 Hz olarak hesaplandı. Kaliks[4]aren **6b** kaplı QCM sensöründe CN^- anyonu için 47,05 Hz, F^- anyonu için 64,30 Hz olarak hesaplandı. Elde edilen veriler Çizelge 4.7'de verildi.

Çizelge 4.7. Kaliks[4]aren **6a** ve **6b** kaplı QCM sensörlerin CN^- ve F^- anyonları için Scatchard denge izotermi verileri

QCM sensör	Anyon	Scatchard			
		K_D (mmol/L)	K_A (L/mmol)	$\Delta F_{\max}$ (Hz)	R^2
6a	CN^-	3,780	0,265	37,65	0,867
	F^-	2,034	0,492	12,99	0,972
6b	CN^-	2,399	0,417	47,05	0,970
	F^-	6,770	0,148	64,30	0,900



Şekil 4.26. Kaliks[4]aren türevi **6a** kaplı QCM sensörlerin (A) CN^- anyonu için ve (B) F^- anyonu için Scatchard izotermi



Şekil 4.27. Kaliks[4]aren türevi **6b** kaplı QCM sensörlerin (A) CN^- anyonu için ve (B) F^- anyonu için Scatchard izotermi

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu çalışmada, farklı yapıdaki kaliks[4]aren amit türevlerini algılayıcı madde olarak kullanarak QCM sensör sisteminde sulu ortamda farklı anyonları etkin bir şekilde algılayabilecek yeni QCM sensörlerin hazırlanması hedeflenmiştir. Bu hedef doğrultusunda öncelikle kaliks[4]aren amit türevleri **4a** ve **4b** bir dizi reaksiyon sonucunda başarıyla sentezlendi ve yapıları karakterize edildi. Daha sonra bu bileşiklerin QCM sisteminde algılayıcı madde olarak daha etkili olabilmesi adına QCM kristali altın yüzeyinde düzenli bir tabaka oluşturması için kaliks[4]aren **4a** ve **4b**'nin tiyol grupları içeren türevleri olan kaliks[4]aren **6a** ve **6b** bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen yeni kaliks[4]aren türevlerinin yapıları FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi kullanılarak aydınlatıldı. Son olarak sentezlenen tiyol grubu içeren kaliks[4]aren amit türevleri **6a** ve **6b** sıvı akışlı QCM sisteminde kaplama malzemesi olarak kullanılarak elde edilen yeni QCM sensörlerin farklı anyonlar (Br⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, F⁻, I⁻, H₂PO₄⁻, CN⁻, Cr₂O₇²⁻, ClO₄⁻) için algılama özellikleri çalışıldı. Ayrıca karşılaştırma amacıyla kaplama yapılmamış QCM sensör, **2**, **3** ve **4b** kaplı QCM sensörler de hazırlanarak anyon algılama çalışmalarında kullanıldı. Kaplama yapılan QCM sensörlerin kaplama kalınlığının sağlıklı bir karşılaştırma yapabilmek için yaklaşık aynı olmasına dikkat edildi. Anyon algılama sonuçlarına göre;

- 1) Kaliks[4]aren **2** kaplı QCM sensörün kaplamasız QCM sensöre göre genel olarak bir miktar daha etkili olduğu görüldü. Bu durumun kaliks[4]arenin halkalı yapısının ve yapıdaki hidroksil gruplarının anyonlarla hidrojen bağı yapabilme özelliğinden kaynaklandığı sonucuna varıldı.
- 2) Ester grubu içeren kaliks[4]aren **3** kaplı QCM sensörün kaliks[4]aren **2** kaplı QCM sensöre göre yine bir miktar daha etkili olduğu görüldü. Bu durumun ester karbonil grubunun anyonlarla etkileşimine katkı sağlamasından kaynaklandığı sonucuna varıldı.
- 3) Tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren etilen köprülü amit türevi **6b** kaplı QCM sensör, tüm anyonlar için diğerlerine nazaran oldukça yüksek algılama sergiledi ve böylece bu sensörün en etkin QCM sensör olduğu ortaya çıktı.
- 4) **6b** kaplı QCM sensör, çalışmada kullanılan anyonlar arasında özellikle Cl⁻, F⁻ ve CN⁻ anyonları için çok daha etkili oldu.

- 5) Algılamada amit (-NH) gruplarının hidrojen bağı yapma özelliğinin ön plana çıktığı görüldü. Ayrıca **6b** yapısının etilen köprüsünün yapıya rijitlik kazandırmasının anyonlarla etkileşimde kararlılık sağlayarak algılamaya olumlu yönde katkısı olduğu sonucuna varıldı.
- 6) Tiyol grubu içeren kaliks[4]aren propil amit türevi **6a** kaplı QCM sensör, NH grubu taşımasına rağmen beklenenin aksine tüm anyonlar için düşük bir algılama değerleri gösterdi. Bu durum, bileşiğin yapısındaki propil gruplarının anyonların etkileşimini engellemesinden kaynaklandığı şeklinde yorumlandı.
- 7) Tiyol grubunun etkisini görmek amacıyla **6b** bileşiğinin tiyol grubu içermeyen analogu olan **4b** bileşiği kaplı bir QCM sensör hazırlanarak Cl^- , F^- ve CN^- anyonları için algılama özellikleri incelendi. Sonuçlardan tiyol grubu taşıyan **6b** kaplı QCM sensörün **4b** kaplı QCM sensöre göre her üç anyon için de ortalama 2 kat daha fazla etkili olduğu görüldü. Tiyol gruplarının anyon algılamadaki bu olumlu etkisi, tiyol uçlarının QCM kristalinin altın yüzeyine kaliks[4]aren amit yapısının tutunmasını sağlaması sonucunda yüzeyde düzenli bir tabaka oluşturması ve böylece algılama bölgelerinin anyonlar için etkileşime daha elverişli olmasından kaynaklandığı sonucuna varıldı.
- 8) Tiyol grubu taşıyan kaliks[4]aren amit türevleri (**6a** ve **6b**) kaplı QCM sensörler ile CN^- ve F^- anyonlarının farklı konsantrasyon çalışması gerçekleştirilerek bazı sensör parametreleri belirlendi.
- 9) Kaliks[4]aren **6a** ile kaplı QCM sensörün CN^- anyonu için LOD değeri 0,0174 mM olarak, hassasiyet değeri (S) ise 3,326 olarak bulundu.
- 10) Kaliks[4]aren **6a** kaplı QCM sensörün F^- anyonu için LOD değeri 0,0109 mM olarak, hassasiyet değeri (S) ise 1,263 olarak bulundu.
- 11) Kaliks[4]aren **6b** kaplı QCM sensörün CN^- anyonu için LOD değeri 0,0317 mM olarak hassasiyet değeri (S) ise 4,217 olarak bulundu.
- 12) Kaliks[4]aren **6b** kaplı QCM sensörün F^- anyonu için LOD değeri 0,0306 mM olarak, hassasiyet değeri (S) ise 4,271 olarak bulundu.
- 13) Kaliks[4]aren **6a** kaplı QCM sensörün CN^- anyonu için adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, Langmuir izotermine göre q_0 değeri 178,8 mg/g adsorbent olarak, Freundlich izotermine göre K_F değeri 2,440 mg/g adsorbent olarak hesaplandı.
- 14) Kaliks[4]aren **6a** kaplı QCM sensörün F^- anyonu için adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, Langmuir izotermine göre q_0 değeri 160,8 mg/g adsorbent

olarak, Freundlich izotermine göre K_F değeri 1,181 mg/g adsorbent olarak hesaplandı.

- 15) Kaliks[4]aren **6b** kaplı QCM sensörün CN^- anyonu için adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, Langmuir izotermine göre q_0 değeri 224,3 mg/g adsorbent olarak, Freundlich izotermine göre K_F değeri 12,832 mg/g adsorbent olarak hesaplandı.
- 16) Kaliks[4]aren **6b** kaplı QCM sensörün F^- anyonu için adsorpsiyon izotermi incelendiğinde, Langmuir izotermine göre q_0 değeri 209,4 mg/g adsorbent olarak, Freundlich izotermine göre K_F değeri 3,436 mg/g adsorbent olarak hesaplandı.
- 17) Kaliks[4]aren **6a** kaplı QCM sensörün CN^- anyonu için Scatchard izotermine göre bağlanma sabiti K_D değeri 3,780 olarak hesaplandı.
- 18) Kaliks[4]aren **6a** kaplı QCM sensörün F^- anyonu için Scatchard izotermine göre bağlanma sabiti K_D değeri 2,034 olarak hesaplandı.
- 19) Kaliks[4]aren **6b** kaplı QCM sensörün CN^- anyonu için Scatchard izotermine göre bağlanma sabiti K_D değeri 2,399 olarak hesaplandı.
- 20) Kaliks[4]aren **6b** kaplı QCM sensörün F^- anyonu için Scatchard izotermine göre bağlanma sabiti K_D değeri 6,770 olarak hesaplandı.

Sonuç olarak, bu çalışmada sentezlenen amit fonksiyonlu ve tiyol uçları taşıyan kaliks[4]aren türevleri ile kaplanmış QCM sensörlerin sulu ortamda anyonlar için etkili olduğu, özellikle CN^- ve F^- anyonları için verimli ve etkin bir sensör olarak kullanılabileceği sonucuna varıldı.

5.2. Öneriler

Sonuçlar değerlendirildiğinde amit fonksiyonlu kaliks[4]aren türevlerinin QCM sensör sistemlerinde anyon algılamada algılayıcı malzeme olarak kullanılmasının faydalı bir yaklaşım olduğu ortaya çıkmıştır. Kaliksaren yapısının sınırsız türevlendirilebilme özelliği sayesinde farklı türevler hazırlamak suretiyle bu çalışmadan elde edilen algılama değerlerinin daha da iyileştirilmesi mümkün olabilir.

Bu noktada su kirliliğinde önemli bir kirleticisi olan anyonların doğrudan tespitinde kullanılacak metotların geliştirilmesi için mevcut yöntem, kalitatif ve kantitatif yöntemlerle birleştirilebilir ve böylece anyonların algılanması için etkili bir metot geliştirilebilir.

KAYNAKLAR

- Aftab J, 2017. Analytical Method Development For The Determination Of Nitrate And Nitrite Contents In Anatolian Honey, M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University Graduate School Of Science Engineering And Technology, Istanbul.
- Ağar Ş, 2017. Sakarya Çevresindeki Su Örneklerinde Bazı Anyonların Tayininde İyon Kromatografi Metodunun Kullanılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya.
- Akpınar M, 2017. Tiyol Bağlı Kaliks[4]Aren Modifiyeli Qcm Sensörlerin Biyoanalit Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Alkış M, 2015. Kumarin-Pirazol-Triazin Halkası İçeren Floresans Melez Moleküllerin Sentezi, Fotofiziksel Özellikleri Ve Anyon Algılayıcısı Olarak Kullanılma Potansiyelinin, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- An J, Mei S, Liu A, Fu Y, Wang Q, Hu LLZ, Ma L, 1992. The Effects of High Fluoride on the Intelligence Level of Primary and Secondary Students. Chinese Journal of Control of Endemic Diseases, 7, 2, 2.
- Atkins P, de Paula J, 2009. Physical Chemistry, W. H. Freeman, p.
- Ayoob S, Gupta AK, 2006. Fluoride in Drinking Water: A Review on the Status and Stress Effects. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36, 6, 433-87.
- Baekeland LH, (1909). Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde, Google Patents.
- Baeyer Av, 1872. Ueber die Verbindungen der Aldehyde mit den Phenolen. Berichte der deutschen chemischen gesellschaft, 5, 1, 280-2.
- Bayrakci M, Ertul Ş, Yilmaz M, 2012. Synthesis of new water-soluble phosphonate calixazacrowns and their use as drug solubilizing agents. Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry, 74, 1, 293-303.
- Bayrakci M, Özcan F, Ertul Ş, 2015. Synthesis of calixamide nanofibers by electrospinning and toxic anion binding to the fiber structures. Tetrahedron, 71, 21, 3404-10.
- Bayrakci M, Yiğiter Ş, 2013. Synthesis of tetra-substituted calix[4]arene ionophores and their recognition studies toward toxic arsenate anions. Tetrahedron, 69, 15, 3218-24.
- Bayramoglu G, Ozalp C, Oztekin M, Guler U, Salih B, Arica MY, 2019. Design of an aptamer-based magnetic adsorbent and biosensor systems for selective and sensitive separation and detection of thrombin. Talanta, 191, 59-66.
- Bo A, Sarina S, Zheng Z, Yang D, Liu H, Zhu H, 2013. Removal of radioactive iodine from water using Ag₂O grafted titanate nanolamina as efficient adsorbent. J Hazard Mater, 246-247, 199-205.
- Boehmer V, Marscholke F, Zetta L, 1987. Calix [4] arenes with four differently substituted phenolic units. The Journal of Organic Chemistry, 52, 15, 3200-5.
- Bozkurt S, Turkmen MB, 2016. Synthesis of Calix[4]arene-Based Thiourea Derivatives for Extraction of Toxic Dichromate and Arsenate Ions. Polycyclic Aromatic Compounds, 38, 2, 157-67.
- Bregović N, Cindro N, Frkanec L, Tomišić V, 2016. Complexation of fluoride anion and its ion pairs with alkali metal cations by tetra-substituted lower rim calix[4]arene tryptophan derivative. Supramolecular Chemistry, 28, 5-6, 608-15.

- Broadus AE, 1999. Mineral Balance and Homeostasis. In: An official Publication of the American Society for bone and mineral resorrrch. Primer on the metabolic bone disease disorbes of mineral metabolism. Philadephia Lippincott Williams and Wilkins. 74-80.
- Cacho F, Masac J, Zakhar R, Beinrohr E, 2020. Indirect electrochemical determination of sulfates in mineral water by a flow-through system. *Talanta*, 207, 120281.
- Cárdenas Riojas AA, Wong A, Planes GA, Sotomayor MDPT, La Rosa-Toro A, Baena-Moncada AM, 2019. Development of a new electrochemical sensor based on silver sulfide nanoparticles and hierarchical porous carbon modified carbon paste electrode for determination of cyanide in river water samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 287, 544-50.
- Chawla HM, Munjal P, 2016. Evaluation of calix[4]arene tethered Schiff bases for anion recognition. *Journal of Luminescence*, 179, 114-21.
- Chawla HM, Pant N, Srivastava B, Upreti S, 2006. Convenient Direct Synthesis of Bisformylated Calix[4]arenes via Ipso Substitution. *Organic Letters*, 8, 11, 2237-40.
- Chawla HM, Singh SP, Upreti S, 2006. Synthesis of calix[4]arene(amido)monocrowns and their photoresponsive derivatives. *Tetrahedron*, 62, 41, 9758-68.
- Chunta S, Promptmas C, Cherdchu C, 2009. Lipoprotein sensor: A piezoelectric quartz crystal device.
- Collins EM, McKervey MA, Madigan E, Moran MB, Owens M, Ferguson G, Harris SJ, 1991. Chemically modified calix[4]arenes. Regioselective synthesis of 1,3-(distal) derivatives and related compounds. X-Ray crystal structure of a diphenol-dinitrile. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1*, 12, 3137-42.
- Cornforth J, Hart PDA, Nicholls G, Rees R, Stock J, 1955. Antituberculous effects of certain surface- active polyoxyethylene ethers. *British journal of pharmacology and chemotherapy*, 10, 1, 73-86.
- Cunha-Silva H, Arcos-Martinez MJ, 2019. Cathodic stripping voltammetric determination of iodide using disposable sensors. *Talanta*, 199, 262-9.
- Currie J, Currie P, 1880. Développement, par pression, de l'électricité polaire dans les cristaux hémiedres à faces inclinées, *Comptes rendus*. 91, 294-5.
- Ediz O, Tabakci M, Memon S, Yilmaz M, Max Roundhill D, 2004. A Convenient Approach towards the Synthesis of a "Proton Switchable" Chromium(VI) Extractant Based on Calix[4]arene. *Supramolecular Chemistry*, 16, 3, 199-204.
- El-Shahawi MS, Alwael H, 2019. A novel platform based on gold nanoparticles chemically impregnated polyurethane foam sorbent coupled ion chromatography for selective separation and trace determination of phosphate ions in water. *Microchemical Journal*, 149.
- Erulaş FA, 2010. Biyolojik Sıvılarda İyon Kromatografisi İle Anyon Tayini, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Ferreira JF, Bagatin IA, 2018. A Cr(VI) selective probe based on a quinoline-amide calix[4]arene. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 189, 44-50.
- Gao B, Li Y, Chen Z, 2009. Adsorption behaviour of functional grafting particles based on polyethyleneimine for chromate anions. *Chemical Engineering Journal*, 150, 2-3, 337-43.
- Ge F, Zhu L, 2008. Effects of coexisting anions on removal of bromide in drinking water by coagulation. *J Hazard Mater*, 151, 2-3, 676-81.

- Gemechu AU, 2019. Nitrate Removal From Groundwater Through Denitrification Using Peanut Shell And *Luffa Cylindrica*, Master's Thesis, Ondokuz Mayıs University Graduate School Of Science, Samsun.
- Genç Z, 2018. Synthesis, Characterization Of Pvc-Graft-Calixarene Molecules And Investigation Of Interactions Of Saw Transducers With Volatile Organic Compounds, M.Sc. Thesis, Istanbul Technical University Graduate School Of Science Engineering And Technology, Istanbul.
- Gómez-Machuca H, Quiroga-Campano C, Jullian C, De la Fuente J, Pessoa-Mahana H, Escobar CA, Dobado JA, Saitz C, 2014. Study by fluorescence of calix[4]arenes bearing heterocycles with anions: highly selective detection of iodide. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 80, 3-4, 369-75.
- Gorbunova MO, Garshina MS, Kulyaginova MS, Apyari VV, Furletov AA, Garshev AV, Dmitrienko SG, Zolotov YA, 2020. A dynamic gas extraction-assisted paper-based method for colorimetric determination of bromides. *Analytical Methods*, 12, 4, 587-94.
- Gusak AS, Prokhorova PE, Morzherin YY, 2015. The Synthesis of Diamidediallylcalix[4]arene Derivatives as Ligand for Bromide Anion. *Macroheterocycles*, 8, 3, 299-302.
- Gutsche CD, Iqbal M, 1990a. p-tert-butylcalix[4]arene, *Organic Syntheses*. 68, 234-7.
- Gutsche CD, Iqbal M, Stewart D, 1986. Calixarenes. 19. Syntheses procedures for p-tert-butylcalix[4]arene. *The Journal of Organic Chemistry*, 51, 5, 742-5.
- Gutsche CD, Muthukrishnan R, 1978. Calixarenes. 1. Analysis of the product mixtures produced by the base-catalyzed condensation of formaldehyde with para-substituted phenols. *The Journal of Organic Chemistry*, 43, 25, 4905-6.
- Güngör Ö, 2020. A Study on The Usability of Some Phthalonitrile and Diiminoisindoline Substituted Calixarenes as Liquid-Phase Extraction Agents for Some Toxic Ions. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 418-26.
- He Y-C, Ren Z-X, Zhao X-F, Zhang Y-B, Wang J-H, Chao J-B, Wang M-L, 2019. Squaramide-substituted calix[4]pyrrole: Synthesis and ion binding studies. *Tetrahedron*, 75, 36.
- Hulanicki A, Glab S, Ingman F, 1991. Chemical sensors: definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*, 63, 9, 1247-50.
- Jain A, Chaurasia A, Sahasrabudhey B, Verma KK, 1996. Determination of bromide in complex matrices by pre-column derivatization linked to solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, 746, 1, 31-41.
- Janata J, 2010. Principles of chemical sensors, Springer Science & Business Media, p.
- Jaszczak E, Polkowska Z, Narkowicz S, Namiesnik J, 2017. Cyanides in the environment-analysis-problems and challenges. *Environ Sci Pollut Res Int*, 24, 19, 15929-48.
- Kaya A, Onac C, Alpoguz HK, Yilmaz A, Atar N, 2016. Removal of Cr(VI) through calixarene based polymer inclusion membrane from chrome plating bath water. *Chemical Engineering Journal*, 283, 141-9.
- Konash PL, Bastiaans GJ, 1980. Piezoelectric crystals as detectors in liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 52, 12, 1929-31.
- Koshets IA, Kazantseva ZI, Shirshov YM, Cherenok SA, Kalchenko VI, 2005. Calixarene films as sensitive coatings for QCM-based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106, 1, 177-81.

- Kumar Meher A, Labhsetwar N, Bansiwala A, 2018. An improved method for direct estimation of free cyanide in drinking water by Ion Chromatography-Pulsed Amperometry Detection (IC-PAD) on gold working electrode. *Food Chem*, 240, 131-8.
- Kundu H, Basavaraj P, Singla A, Gupta R, Singh K, Jain S, 2015. Effect of fluoride in drinking water on children's intelligence in high and low fluoride areas of Delhi. *Journal of Indian Association of Public Health Dentistry*, 13, 2.
- Lappalainen K, Karkkainen J, Niemela M, Vartiainen H, Rissanen O, Korva H, 2017. Preparation of cationized starch from food industry waste biomass and its utilization in sulfate removal from aqueous solution. *Carbohydr Polym*, 178, 331-7.
- Li X, Yu D, Su L, Pei Y, 2020. Facile method to granulate drinking water treatment residues as a potential media for phosphate removal. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 586.
- Liu Y, Li Z, Guo D-S, 2009. Conformational transition effects of anion recognition by calix[4]arene derivatives. *Supramolecular Chemistry*, 21, 6, 465-72.
- Long GL, Winefordner JD, 1983. Limit of Detection A Closer Look at the IUPAC Definition. *Analytical Chemistry*, 55, 07, 712A-24A.
- Lorenzo D, Garcia-Cervilla R, Romero A, Santos A, 2020. Partitioning of chlorinated organic compounds from dense non-aqueous phase liquids and contaminated soils from lindane production wastes to the aqueous phase. *Chemosphere*, 239, 124798.
- Maity D, Bhatt M, Desai ML, Suresh E, Si MK, Boricha VP, Ganguly B, Paul P, 2017. Effect of conformation, flexibility and intramolecular interaction on ion selectivity of calix[4]arene-based anion sensors: experimental and computational studies. *Supramolecular Chemistry*, 29, 8, 600-15.
- McMahon G, Wall R, Nolan K, Diamond D, 2002. Characterisation of the ester-substituted products of the reaction of pt-butyl calix [4] arene and ethyl bromoacetate using LC-UV-MS and LC-DAD. *Talanta*, 57, 6, 1119-32.
- Memon S, Tabakci M, Roundhill DM, Yilmaz M, 2006. Synthesis and evaluation of the Cr(VI) extraction ability of amino/nitrile calix[4]arenes immobilized onto a polymeric backbone. *Reactive and Functional Polymers*, 66, 11, 1342-9.
- Nthumbi RM, Catherine Ngila J, Moodley B, Kindness A, Petrik L, 2012. Application of chitosan/polyacrylamide nanofibres for removal of chromate and phosphate in water. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 50-52, 243-51.
- O'sullivan C, Guilbault G, 1999. Commercial quartz crystal microbalances-theory and applications. *Biosensors and bioelectronics*, 14, 8-9, 663-70.
- Ongun MZ, 2013. Development Of Nano Material Based Sensors For Determination Of Some-Cation/Anion In Groundwater And Complementary Usage Of Ion Chromatography, Ph. D. Thesis, Dokuz Eylul University Graduate School Of Natural And Applied Sciences, İzmir.
- Ozcelik E, Temel F, Erdemir S, Tabakci B, Tabakci M, 2019. QCM sensors coated with calix[4]arenes bearing sensitive chiral moieties for chiral discrimination of 1-phenylethylamine enantiomers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 95, 1-2, 35-48.
- Özçelik E, 2017. Kaliksaren Türevli Qcm Biyosensörlerinin Hazırlanması Ve Kiral Aminler İçin Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Razanamahandry LC, Onwordi CT, Saban W, Bashir AKH, Mekuto L, Malenga E, Manikandan E, Fosso-Kankeu E, Maaza M, Ntwampe SKO, 2019. Performance

- of various cyanide degrading bacteria on the biodegradation of free cyanide in water. *J Hazard Mater*, 380, 120900.
- Sap A, Tabakci B, Yilmaz A, 2012. Calix[4]arene-based Mannich and Schiff bases as versatile receptors for dichromate anion extraction: synthesis and comparative studies. *Tetrahedron*, 68, 42, 8739-45.
- Sarıgül T, 2019. Süper İletkenlik ve Nano Bezelyeler. *TUBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi*, 617, 76-81.
- Sauerbrey G, 1959. The Use of Quartz Crystal Oscillators for Weighing Thin Layers and for Microweighing Applications.
- Shahid M, Chawla HM, Bhatia P, 2016. A calix[4]arene based turn off/turn on molecular receptor for Cu²⁺ and CN⁻ ions in aqueous medium. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 237, 470-8.
- Shokrollahi A, Ghaedi M, Montazerzohori M, Hosaini O, Ghaedi H, 2007. Construction of Suitable Iodide-Selective Electrode Based on Phenyl Mercury (II)(2- mercaptobezothiozolate) Carrier. *Analytical Letters*, 40, 9, 1714-35.
- Sun T, Niu Q, Li Y, Li T, Hu T, Wang E, Liu H, 2018. A novel oligothiophene-based colorimetric and fluorescent “turn on” sensor for highly selective and sensitive detection of cyanide in aqueous media and its practical applications in water and food samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 258, 64-71.
- Tabakcı M, 2006. Toksik Anyon Ve Katyonların Kaliksarenler Kullanılarak Nanofiltrasyon Ve Adsorpsiyon Teknikleriyle Giderilmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Tabakci M, Erdemir S, Yilmaz M, 2007. Preparation, characterization of cellulose-grafted with calix[4]arene polymers for the adsorption of heavy metals and dichromate anions. *J Hazard Mater*, 148, 1-2, 428-35.
- Tabakci M, Tabakci B, Beduk AD, 2012. Synthesis and application of an efficient calix[4]arene-based anion receptor bearing imidazole groups for Cr(VI) anionic species. *Tetrahedron*, 68, 22, 4182-6.
- Tauanov Z, Inglezakis VJ, 2019. Removal of iodide from water using silver nanoparticles-impregnated synthetic zeolites. *Sci Total Environ*, 682, 259-70.
- Temel F, 2018. Kaliksaren Türevli Qcm Biyosensörlerin Hazırlanması Ve Aminoasitler İçin Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya.
- Temel F, Erdemir S, Özcelik E, Tabakci B, Tabakci M, 2019. Rapid and real-time detection of arginine enantiomers by QCM sensor having a Calix[4]arene receptor bearing asymmetric centers. *Talanta*, 204, 172-81.
- Temel F, Özcelik E, Türe AG, Tabakci M, 2017. Sensing abilities of functionalized calix [4] arene coated QCM sensors towards volatile organic compounds in aqueous media. *Applied Surface Science*, 412, 238-51.
- Ul'yanovskii NV, Kosyakov DS, Varsegov IS, Popov MS, Lebedev AT, 2020. Identification of novel disinfection byproducts in pool water: Chlorination of the algacide benzalkonium chloride. *Chemosphere*, 239, 124801.
- Uttam B, Kandi R, Hussain MA, Rao CP, 2018. Fluorescent Lower Rim 1,3-Dibenzooxadiazole Conjugate of Calix[4]arene in Selective Sensing of Fluoride in Solution and in Biological Cells Using Confocal Microscopy. *J Org Chem*, 83, 19, 11850-9.
- Wang J, 1997. Remote electrochemical sensors for monitoring inorganic and organic pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 16, 2, 84-8.
- WHO, (1993). World Health Organization Guidelines for drinking water quality. **1**: 202.

- WHO, 2011. Nitrate and nitrite in drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality.
- Yilmaz A, Tabakci B, Akceylan E, Yilmaz M, 2007. Synthesis and dichromate anion extraction ability of p-tert-butylcalix[4]arene diamide derivatives with different binding sites. *Tetrahedron*, 63, 23, 5000-5.
- Yuan Y, Lee TR, 2013. Contact angle and wetting properties. In: *Surface science techniques*. Eds: Springer, p. 3-34.
- Yüksel N, 2018. Schiff Bazı Fonksiyonlu Kaliksaren Kaplı Kuartz Kristal Mikrobals (Qcm) Sensörlerin Hazırlanması Ve Bazı Katyonlara Karşı Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri, Konya.
- Zhao X, Han X, Li Z, Huang H, Liu D, Zhong C, 2015. Enhanced removal of iodide from water induced by a metal-incorporated porous metal-organic framework. *Applied Surface Science*, 351, 760-4.
- Zinke A, Ziegler E, 1944. Zur Kenntnis des Härtungsprozesses von Phenol- Formaldehyd- Harzen, X. Mitteilung. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 77, 3- 4, 264-72.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : İlker ŞENKUL
Uyruğu : T.C.
Doğum Yeri ve Tarihi : Manisa-1992
Telefon : 05467924535
Faks : -
E-Posta : ilkersenkul@gmail.com

EĞİTİM

Derece	Adı	İlçe	İl	Bitirme Yılı
Lise	: Şehit Özgür Oğuz Çevik Anadolu Lisesi,	İzmir		2010
Ön Lisans	: Ege Üniversitesi Kimya Teknolojisi,	İzmir		2013
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi Kimya Mühendisliği,	Konya,		2017
	Anadolu Üniversitesi İşletme Fakültesi,	Eskişehir		2018
Yüksek Lisans :	Kastamonu Üniversitesi İş Sağlığı ve Güvenliği,	Kastamonu		2019
	Konya Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği,	Konya		-
Doktora	: -			

İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

UZMANLIK ALANI

YABANCI DİLLER: İngilizce

BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER

YAYINLAR

- **İlker Şenkul**, Egemen Özçelik, Mustafa Tabakcı, 2018, “Klorlu Uçucu Organik Bileşiklerin Farklı Kaliks[4]aren-QCM Sensörlerinde Algılama Özelliklerinin İncelenmesi” Poster Sunumu, *UKMK-18 –13. Ulusal Kimya Mühendisliği Kongresi*, Van, Türkiye.
- M. Tabakci, F. Temel, E. Ozcelik, M. Akpınar, **I. Senkul**, “ Detection of *p*-Nitrophenol by Modified QCM Sensor with Bromopropyl Functionalized

Calix[4]arene”, Sözlü Sunum, *PANIC-2017 – PhoBiA Annual Nanophotonics International Conference*, Wrocław, Polonya.

- F. Temel, **I. Senkul**, E. Ozcelik, M. Tabakci, 2018, “Sensing Abilities of *p-tert-butylcalix[4]arene* Coated Quartz Crystal Microbalance Sensors towards Some Volatile Organic Compounds”, Poster Sunumu, 3. *ICOCEE- 3. International Conference on Civil and Environmental Engineering*, İzmir, Turkey.
- M. Tabakci, E. Ozcelik, **I. Senkul**, Y. Demir, 2018, Removal of Congo Red From Aqueous Media by a Calix[6]arene Immobilized Silica Gel Adsorbent”, Poster Sunumu, 3. *ICOCEE- 3. International Conference on Civil and Environmental Engineering*, İzmir, Turkey.
- **I. Senkul**, E. Ozcelik, M. Tabakci, 2018, “Calixarene coated QCM Sensor for Sensing of Paracetamol in Aqueous Media”, Poster Sunumu, 7th *International Molecular Biology and Biotechnology Congress*, Konya, Turkey.