



T.C.
KONYA TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



POLİMERİK KALİKSARENLER
KULLANILARAK SULU ORTAMDAKİ BAZI
AROMATİK KİRLİLİKLERİN KUARTZ
KRİSTAL MİKROBALANS (QCM)
SİSTEMİNDE TESPİT EDİLMESİ

Zehra TOSUN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Nisan-2023
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

TEZ KABUL VE ONAYI

Zehra Tosun tarafından hazırlanan “Polimerik Kaliksarenler Kullanılarak Sulu Ortamdaki Bazı Aromatik Kirliliklerin Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM) Sisteminde Tespit Edilmesi” adlı tez çalışması 24/04/2023 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Konya Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan

Prof. Dr. Serkan ERDEMİR

Danışman

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

Üye

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

İmza

.....

.....

.....

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Saadettin Erhan KESEN
Enstitü Müdürü

Bu tez çalışması Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) tarafından 122Y243 nolu 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.

Zehra TOSUN

Tarih:

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

POLİMERİK KALİKSARENLER KULLANILARAK SULU ORTAMDAKİ BAZI AROMATİK KİRLİLİKLERİN KUARTZ KRİSTAL MİKROBALANS (QCM) SİSTEMİNDE TESPİT EDİLMESİ

Zehra TOSUN

Konya Teknik Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

2023, 72 Sayfa

Jüri

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

Bu çalışmada, kaliks[4]aren türevi bağlı Merrifield reçinesi ile kaplı QCM sensörlerin su kirliliğine neden olan farklı yapıdaki aromatik bileşik türlerinden fenollerin sulu ortamda algılama özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır. Bu amaçla, öncelikle kaliks[4]aren molekülünün üç boyutlu yapısı kullanılarak farklı aromatik kirleticilerin algılanması için algılayıcı moleküller tasarlanmıştır. Kaliks[4]aren yapısının üst kısmı kullanılarak farklı fonksiyonel gruplar ile türevlendirilmiştir. Elde edilen türevlerin kaliks[4]aren türevlerinin (3, 4 ve 5) yapıları ¹H-NMR spektroskopisi ve FT-IR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatılmıştır. Elde edilen kaliks[4]aren türevlerinin alt kısmında bulunan hidroksil gruplarının, benzil klorür grubu içeren Merrifield reçinesi ile reaksiyonu sonucunda polimerik haldeki kaliks[4]aren-Merrifield polimerik yapıları (**MER-3**, **MER-4** ve **MER-5**) elde edilmiş ve polimerlerin yapılarının karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan monomerik ve polimerik yapıların çözeltileri hazırlandıktan sonra QCM kristalleri üzerine çözeltide bekletme yöntemi kullanılarak ince film tabakaları oluşturulmuştur. Böylece hazırlanan kaliks[4]aren türevi bağlı Merrifield reçinesi ile kaplı QCM sensörlerin sulu ortamda farklı aromatik kirleticilere (fenol (FEN), rezorsinol (REZ), parasetamol (PAR), *p*-nitrofenol (PNF) ve *p*-klorofenol (PKF)) karşı algılama özellikleri incelenmiştir. Farklı pH değerlerinde farklı yapıda olan fenolik kirleticilerin özelliklerini incelemek için analit çözeltileri pH 2-6-10 değerlerinde hazırlanmış ve algılama çalışmalarında kullanılmıştır. Hem monomerik hem de polimerik kaliks[4]aren türevleri QCM sensör yüzeyine kaplanmış ve böylece elde edilen yeni QCM sensörlerin farklı aromatik kirleticilere karşı frekans değişimi değerleri farklı pH koşullarında incelenmiştir. Monomerik kaliks[4]aren 3 türevi için elde edilen sonuçlara göre en yüksek algılama değerlerinin pH 10'da gerçekleştiği görülmüştür. Bazik ortamda fenol ve türevlerinin proton kaybetmesi sonucunda oluşan fenolat anyonik yapısına dönüşmesi ile algılamanın yükseldiği, nitro ve amit gibi elektron çekici grupların varlığında ise algılamanın düştüğü görülmüştür. Polimerik kaliks[4]aren türevi içeren Merrifield reçinesi kaplı QCM sonuçlarında ise, monomerik yapı ile uyumluluk gösterdiği ancak bağlanan kaliksaren miktarının az olması ile de frekans değişiminin düştüğü görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre, hazırlanan monomerik ve polimerik yapıdaki kaliks[4]aren türevleri kaplı QCM sensörler arasında kaliks[4]aren türevi 4 bağlı Merrifield reçinesi (**MER-4**) kaplı QCM sensörün sulu ortamda farklı fenolik aromatik kirleticilerden FEN'e karşı en iyi algılama özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Bunun üzerine **MER-4** kaplı QCM sensörün farklı FEN konsantrasyonlarında algılama çalışmaları gerçekleştirilerek adsorpsiyon izoterm parametreleri belirlenmiştir. Geliştirilen sensörün LOD değeri 0,0006 M olarak hesaplanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Fenolik kirletici, aromatik kirletici, kaliksaren, kuartz kristal mikroterazi, sensör

ABSTRACT

MS THESIS

DETERMINATION OF SOME AROMATIC POLLUTANTS IN AQUEOUS MEDIA BY USING POLYMERIC CALIXARENES IN QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE (QCM)

Zehra TOSUN

Konya Technical University
Institute of Graduate Studies
Department of Chemical Engineering

Advisor: Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

2023, 72 Pages

Jury

Prof. Dr. Mustafa TABAKCI

Prof. Dr. Serkan ERDEMİR

Prof. Dr. Hüseyin DEVECİ

In this study, it was aimed to investigate the sensing properties of QCM sensors coated with Merrifield resin based on calix[4]arene derivative in aqueous media of phenols, which are aromatic compounds with different structures that cause water pollution. For this purpose, firstly, sensor molecules were designed for the detection of different aromatic pollutants using the three-dimensional structure of calix[4]arene molecule. The upper part of the calix[4]arene structure was derivatized with different functional groups. The structures of the obtained derivatives calix[4]arene derivatives (**3**, **4** and **5**) were elucidated by ¹H-NMR spectroscopy and FT-IR spectroscopy methods. Polymeric calix[4]arene-Merrifield polymeric structures (**MER-3**, **MER-4** and **MER-5**) were obtained as a result of the reaction of the hydroxyl groups at the bottom of the obtained calix[4]arene derivatives with Merrifield resin containing benzylchloride group and the structures of the polymers were characterized by FT-IR spectroscopy. After the preparation of the solutions of the prepared monomeric and polymeric structures, thin film layers were formed on QCM crystals using the solution soaking method. Thus, the sensing properties of QCM sensors coated with calix[4]arene derivative-bonded Merrifield resin against different aromatic pollutants (phenol (FEN), resorcinol (REZ), paracetamol (PAR), *p*-nitrophenol (PNF) and *p*-chlorophenol (PKF)) in aqueous media were investigated. In order to examine the properties of phenolic pollutants with different structures at different pH values, analyte solutions were prepared at pH 2-6-10 and used in sensing studies. Both monomeric and polymeric calix[4]arene derivatives were coated on the QCM sensor surface and the frequency change values of the new QCM sensors against different aromatic pollutants were investigated at different pH conditions. According to the results obtained for the monomeric calix[4]arene **3** derivative, the highest detection values were observed at pH 10. It was observed that the detection increased with the conversion of phenol and its derivatives into phenolate anionic structure formed as a result of proton loss in basic environment, while the detection decreased in the presence of electron withdrawing groups such as nitro and amide. In the QCM results coated with Merrifield resin containing polymeric calix[4]arene derivative, it was observed that it showed compatibility with the monomeric structure, but the frequency change decreased with the decrease in the amount of calixarene bound. According to the results obtained, it was determined that among the prepared monomeric and polymeric calix[4]arene derivatives coated QCM sensors, the calix[4]arene derivative **4**-bonded Merrifield resin (**MER-4**) coated QCM sensor showed the best sensing property against FEN among different phenolic aromatic pollutants in aqueous media. Thereupon, the adsorption isotherm parameters of the **MER-4** coated QCM sensor were determined by performing sensing studies at different FEN concentrations. The LOD value of the developed sensor was calculated as 0.0006 M.

Keywords: Phenolic pollutants, aromatic pollutants, calixarene, quartz crystal microbalance, 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 bana destek olan, bilgileriyle beni yönlendiren değerli hocam, danışmanım Prof. Dr. Mustafa TABAKCI'ya teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı 122Y243 numaralı proje ile destekleyen Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırmalar Kurumu'na (TÜBİTAK) ve 221016016 nolu proje ile destekleyen Konya Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü'ne teşekkür ederim. Ayrıca tez çalışmalarımı gerçekleştirmem için bana laboratuvar imkânı sağlayan Konya Teknik Üniversitesi Mühendislik ve Doğa Bilimleri Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölüm Başkanlığı'na teşekkür ederim.

Çalışmalarımda benden desteğini esirgemeyip bilgi ve deneyimi ile her türlü zorlukta yanımda olan ve aynı zamanda bana bir abi olan çalışma arkadaşım Dr. Egemen ÖZÇELİK'e teşekkür ederim. Hem başarıları hem de karakteriyle bizlere örnek olan ve yol gösteren değerli hocam Doç. Dr. Farabi TEMEL'e ve onun güzel ailesine teşekkür ederim. Çalışmalarımda desteğini esirgemeyen Prof. Dr. Begüm TABAKCI'ya ve dostluğu için Firdevs ÇİRLİ'ye teşekkür ederim. Sevgisi ve varlığıyla her zaman yanımda olan ve hayatta beni hep destekleyen arkadaşım Kaan KARAKAYA'ya teşekkür ederim.

Hayatımın her anında maddi ve manevi her türlü desteği sağlayıp, yoğun çalışmalarım süresince de her zaman varlıklarını hissettiğim hayattaki en değerlilerim annem Şerife TOSUN, babam İsmail TOSUN, ablam Hatice TOSUN ve kardeşim Ömer Faruk TOSUN'a teşekkür ederim.

Bu tezi anne ve babama ithaf ediyorum.

Zehra TOSUN
KONYA-2023

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
ÖNSÖZ	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	ix
ÇİZELGELER LİSTESİ	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR	xiii
1. GİRİŞ	1
1.1. Fenolik Bileşikler	2
1.1.1. Fenolik bileşiklerin sınıflandırılması	2
1.1.1.1. Karbon zincirlerine göre sınıflandırma	3
1.1.1.2. Molekülde bulunan fenol gruplarının sayısına göre sınıflandırma	3
1.1.1.3. Doğadaki dağılımına göre sınıflandırma	4
1.1.1.4. Bitkilerdeki konumuna göre sınıflandırma	5
1.1.2. Su ortamında bulunan fenolik bileşiklerin kaynakları	5
1.1.3. Fenolik bileşiklerin insanlar üzerindeki toksik etkileri	7
1.1.4. Algılanması istenen fenolik bileşikler	7
1.1.4.1. Fenol	8
1.1.4.2. <i>p</i> -Nitrofenol	8
1.1.4.3. <i>p</i> -Klorofenol	9
1.1.4.4. Rezorsinol	10
1.1.4.5. Parasetamol	10
1.2. Kimyasal Sensörler	10
1.3. Kuartz Kristal Mikroterazi (QCM)	12
1.4. Kaliksarenler	13
1.4.1. Kaliksarenlerin bölgeleri ve konformasyonları	14
1.4.2. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması	16
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	17
3. MATERYAL VE YÖNTEM	34
3.1. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar ve Kimyasallar	34
3.2. Kaliks[4]aren Bileşiklerinin Sentezi	34
3.2.1. Monomerik kaliks[4]aren türevlerinin sentezi	34
3.2.1.1. 5,11,17,23-Tetra- <i>ter</i> -bütül-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (1).	35
3.2.1.2. 25,26,27,28-Tetrahidroksi kaliks[4]aren (2)	36
3.2.1.3. 5,11,17,23-tetrakis[(dimetilamino)metil]-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]-aren (3)	37

3.2.1.4. 5,11,17,23-Tetrakis(siyanometil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (4).....	38
3.2.1.5. Amidoksim fonksiyonlu kaliks[4]aren türevinin sentezi (5)	38
3.2.2. Polimerik kaliks[4]aren bileşiklerinin sentezi	39
3.3. Aromatik Kirleticilerin Algılama Çalışmaları	39
3.3.1. Kaliks[4]aren kaplı QCM çiplerinin hazırlanması.....	39
3.3.2. QCM sensör sistemi ve algılama yöntemi	41
4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	43
4.1. Kaliksaren Türevlerinin ve Polimerik Yapılarının Sentezi.....	43
4.2. Fenolik Aromatik Kirleticilerin Sulu Ortamda Tespiti.....	46
4.3. Adsorpsiyon İzotermi ve Bağlanma Sabitlerinin Belirlenmesi	59
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	65
5.1. Sonuçlar	65
5.2. Öneriler	67
KAYNAKLAR	68

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1. Bazı basit fenollerin yapısı	4
Şekil 1.2. Bir polifenol olan flavonoidin yapısı.....	4
Şekil 1.3. Fenolün yapısı.....	8
Şekil 1.4. <i>p</i> -Nitrofenol yapısı.....	9
Şekil 1.5. <i>p</i> -Klorofenol yapısı.....	9
Şekil 1.6. Rezorsinol yapısı	10
Şekil 1.7. <i>p</i> -Asetamidofenol yapısı.....	10
Şekil 1.8. Kimyasal bir sensörün algılama prensibi.....	11
Şekil 1.9. Koku alma sistemi ve kimyasal bir sensörün çalışma prensibinin kıyaslanması	11
Şekil 1.10. QCM sensör sisteminin algılama mekanizmasının şematik gösterimi (Bragazzi ve ark., 2015).....	13
Şekil 1.11. <i>p</i> -ter-Bütikaliks[4]aren sentezi	14
Şekil 1.12. Kaliksaren molekülünün bölgesel gösterimi	15
Şekil 1.13. Kaliks[4]aren molekülünün farklı konformasyon gösterimleri	15
Şekil 1.14. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması	16
Şekil 2.1. Solangi ve ark. yaptıkları çalışmada sentezledikleri kaliks[4]aren bazlı reçinelerin sentez şeması	17
Şekil 2.2. Reçine 4 ve Reçine 5 için pH'ın florür sorpsiyonu üzerindeki etkisi	17
Şekil 2.3. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren bağlı Merrifield reçinelerinin sentezi	18
Şekil 2.4. Reçine 4 kullanılarak yapılan As(III) ve As(V)'in sorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	18
Şekil 2.5. Reçine 5 kullanılarak yapılan As(III) ve As(V)'in sorpsiyon-desorpsiyon grafiği.....	19
Şekil 2.6. (a) Elektrotun fenol çözeltilerine doğrudan teması ile frekans değişimleri; (b) elektrodun HCl ile asitleştirilmiş ve tuz eklenmiş fenol çözeltilerinin doğrudan teması ile frekans değişimleri.....	19
Şekil 2.7. (a) Elektrotun fenol çözeltilerinin tepe boşluğunda bulunan fenol buharlarına maruz bırakılmasıyla frekans değişimleri (b) elektrotun HCl ile asitleştirilmiş ve tuz eklenmiş fenol çözeltilerinin üst boşluğunda bulunan fenol buharlarına maruz bırakılmasıyla frekans değişimleri.....	20
Şekil 2.8. Çalışmada kullanılan MMIR sentezinin şematik diyagramı	20
Şekil 2.9. Çalışmada kullanılan hidrofilik manyetik moleküler baskılı reçine (MMIR) ve hidrofilik manyetik moleküler baskısız reçine (MNIR) seçicilik karşılaştırması.....	21
Şekil 2.10. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevleri (2 ve 4) ve polimerik reçine 3 ve reçine 5 sentezinin şematik gösterimi	21
Şekil 2.11. Reçine 3, reçine 5 ve Merrifield reçinesi (MR)'nin dikromat için adsorpsiyon kapasitesi	22
Şekil 2.12. Kullanılan C[6]TS'nin sentez şeması	23
Şekil 2.13. pH'ın 4-NP adsorpsiyonu üzerine etkisi.....	23
Şekil 2.14. Çalışmada kullanılan metal iyonlarının sorpsiyonuna pH'nın etkisi.....	24
Şekil 2.15. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren bazlı polimerik reçinenin sentezi	24
Şekil 2.16. Çalışmada kullanılan kaliksaren bazlı polimerik sorbentin sentez şeması... ..	25
Şekil 2.17. Reçine üzerinde U(VI) ve Th(IV) değişim kinetiği. Reçine miktarı: 1 g; çözelti hacmi: 100 mL; U(VI): 488 µg mL ⁻¹ , pH 6.5; Th(IV): 412 µg mL ⁻¹ , pH 4.0	25
Şekil 2.18. Akkuş ve ark. tarafından çalışmada kullanılan 4a, 4b ve 4c ve polimer analogları 5a, 5b ve 5c	26

Şekil 2.19. 4(a-c) ve polimer analoglarının 5(a-c)'nin metal pikratlar için ekstraksiyon yüzdeleri.....	26
Şekil 2.20. Çalışmada kullanılan kaliksaren hidrazin amit türevi içeren Merrifield reçinesi (KIMR) sentezi.....	27
Şekil 2.21. 10^{-2} M PNF'ye karşı KIMR ile modifiye edilmiş QCM sensörünün frekans değişimi.....	27
Şekil 2.22. KIMR ile modifiye edilmiş QCM sensörünün farklı pH'larda PNF çözeltilerine karşı frekans değişimleri	28
Şekil 2.23. Temel tarafından sentezlenen DNK[4]MR'nin sentez şeması.....	28
Şekil 2.24. Çalışmadan elde edilen sıvı-sıvı ekstraksiyon sonuçları	29
Şekil 2.25. PF/PDA-HNT nanokompozitlerinin sentez şeması	29
Şekil 2.26. Çalışmada kullanılan nanokompozit ile fenol giderme mekanizmasının şematik gösterimi	30
Şekil 2.27. A, Co/Mn-MOF-74 sentezini gösterirken B, MOF'lardan türetilen nanozim fiber membran sentezini ve fenol için algılama mekanizmasını göstermektedir.....	31
Şekil 2.28. (A) fenol ve çeşitli kimyasal maddeleri içeren çözeltilerin 525 nm'de absorbens değerini, (B) fenol ve çeşitli kimyasal maddeleri içeren reaksiyon solüsyonunun resimlerini, (C) ve (D) gerçek atık su örneğinde farklı konsantrasyonlara sahip fenolün kolorimetrik tespiti için NFM bazlı ölçüm çubuğunun uygulanmasını göstermektedir	31
Şekil 2.29. Kaliks[4]aren-semikarbazon türevinin sentezi	32
Şekil 2.30. La(III), Ce(III), Th(IV) ve U(VI) sorpsiyonunda pH'nın etkisi.....	32
Şekil 3.1. Monomerik kaliks[4]aren bileşiklerinin sentez şeması	35
Şekil 3.2. <i>p-ter</i> -Bütikaliks[4]aren (1) bileşiğinin sentezi	36
Şekil 3.3. Kalik[4]aren 2 bileşiğinin sentezi.....	37
Şekil 3.4. Kaliks[4]aren 3 bileşiğinin sentezi	37
Şekil 3.5. Kaliks[4]areni 4 bileşiğinin sentezi	38
Şekil 3.6. Kaliks[4]aren 5 bileşiğinin sentezi	38
Şekil 3.7. Polimerik kaliksaren bileşiklerinin sentez gösterimi.....	39
Şekil 3.8. Algılama çalışmalarında kullanılan QCM sisteminin parçaları	40
Şekil 3.9. Çalışmada kullanılan QCM cihazı.....	41
Şekil 3.10. Aromatik kirleticilerin algılama çalışmalarında kullanılan QCM ölçüm düzeneği	42
Şekil 4.1. Kaliks[4]aren türevi 3, Merrifield reçinesi ve MER-3'ün FT-IR spektrumları	44
Şekil 4.2. Kaliks[4]aren türevi 4, Merrifield reçinesi ve MER-4'ün FT-IR spektrumları	45
Şekil 4.3. Kaliks[4]aren türevi 5, Merrifield reçinesi ve MER-5'in FT-IR spektrumları	46
Şekil 4.4. Fenol bileşiğinin nötral ve bazik ortamdaki rezonans durumunun gösterimi	47
Şekil 4.5. Sulu ortamda algılama çalışmaları gerçekleştirilen aromatik kirleticiler	47
Şekil 4.6. MER-3 türevinin farklı pH'larda FEN ile muhtemel algılama mekanizması	50
Şekil 4.7. MER-3, MER-4 ve MER-5 kaplı QCM sensörlerin fenolik kirleticileri algılama çalışmalarındaki SO değerlerinin karşılaştırılması	58
Şekil 4.8. MER-4 kaplı QCM sensör ile 10^{-3} - 10^{-2} M aralığında FEN ile gerçekleştirilen konsantrasyon çalışması grafiği.....	59
Şekil 4.9. MER-4 kaplı QCM sensörün FEN için Langmuir izotermi	61
Şekil 4.10. MER-4 kaplı QCM sensörünün FEN için Freundlich izotermi.....	62
Şekil 4.11. MER-4 kaplı QCM sensörün FEN için Scatchard denge izotermi.....	63

Şekil 4.12. MER-4 kaplı QCM sensörün FEN için farklı konsantrasyon çalışmalarındaki frekans değişimlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği	64
--	----



ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.1. Fenolik bileşiklerin karbon zincirlerine göre sınıflandırılması	3
Çizelge 1.2. USEPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde bulunan fenolik bileşikler	5
Çizelge 1.3. Endüstriyel atık sulardaki fenol seviyeleri (Polat ve ark., 2006).....	6
Çizelge 4.1. Kaliks[4]aren 3 türevi kaplı QCM sensör kullanılarak elde edilen frekans değişim değerleri.....	48
Çizelge 4.2. MER-3 türevi kaplı QCM sensörü kullanılarak elde edilen frekans değişim değerleri	49
Çizelge 4.3. MER, kaliks[4]aren 3 ve MER-3 kaplı QCM sensör kullanılarak elde edilen frekans değişimleri.....	51
Çizelge 4.4. Kaliks[4]aren 3 türevi kaplı QCM sensör kullanılarak farklı pH değerlerinde elde edilen SO değerleri.....	52
Çizelge 4.5. Kaliks[4]aren 3 ve kaliks[4]aren 4 türevi kaplı QCM sensörler ile elde edilen frekans değişimleri.....	52
Çizelge 4.6. Kaliks[4]aren 3 ve kaliks[4]aren 4 türevi kaplı QCM sensörlerin SO değerleri	53
Çizelge 4.9. R_L değerleri ve izoterm tipleri.....	60
Çizelge 4.10. MER-4 kaplı QCM sensörün FEN için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri	62
Çizelge 4.11. MER-4 kaplı QCM sensörün FEN için Scatchard denge izotermi verileri	63

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

µg:	Mikrogram
µL:	Mikrolitre
kg:	Kilogram
L:	Litre
mL:	Mililitre
mmol:	Milimol
°C:	Derece santigrat
Hz:	Hertz
M:	Molarite
g:	Gram

Kısaltmalar

KOK:	Kalıcı Organik Kirleticiler
USEPA:	Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı
AB:	Avrupa Birliği
QCM:	Kuartz Kristal Mikroterazi
FEN:	Fenol
PNF:	<i>p</i> -Nitrofenol
PKF:	<i>p</i> -Klorofenol
REZ:	Rezorsinol
PAR:	Parasetamol
DMSO:	Dimetil sülfoksit
THF:	Tetrahidrofuran
DMF:	Dimetilformamid
MER:	Merrifield Reçinesi

1. GİRİŞ

Son yıllarda gündeme gelen su kıtlığı ve kirliliği, küresel açıdan bir sorun haline gelmektedir. Atık sularda bulunan farklı kirletici türleri, Stockholm Sözleşmesine göre kalıcı organik kirleticiler (KOK'lar) olarak isimlendirilmiştir. Bu kirleticiler mutajenik ve kanserojenik yapıda olup, insan vücudunda sinir ve endokrin sistemlerine ve ekolojik sistemlere zarar vermektedir. KOK'lar; kalıcı toksik bileşikler, pestisit ve herbisitler, fenolik bileşikler, antibiyotik ilaçlar gibi sınıflandırılabilir (Pi ve ark., 2018; Titchou ve ark., 2021).

Fenolik bileşikler, uzun süre çevrede kalmaları, birikmeleri ve insanlar ve hayvanlar üzerinde toksik etkilere yol açmaları nedeniyle en önemli çevresel kirleticiler arasındadır (William ve ark., 2017). Doğadaki fenolik bileşikler bitkilerin çeşitli kısımlarında farklı seviyelerde bulunup, bitkilere renk vermede ve farklı aromalara sahip olmalarında rol oynarlar. Petrol, kâğıt endüstrisi dahil olmak üzere birçok endüstriyel süreçte fenolik bileşikler ara üründür. Aynı zamanda plastik, boya, böcek ilacı, antiseptik ve dezenfektan, farmasötik üretimi gibi süreçlerde fenoller yaygın olarak kullanılmaktadır (Mirmohseni ve Oladegaragoze, 2004).

Fenolik bileşiklerin su ortamına girişi doğal, endüstriyel, evsel ve tarımsal faaliyetlerden kaynaklanmaktadır. Fenol içerikli atıklar, suda kolayca çözülebildikleri için endüstride kullanılıp arıtılmadan çevreye deşarj edilirler ve su ortamına rahatlıkla karışıp göl, nehir ve yeraltı sularına taşınırlar. Bu nedenle sucul yaşam, insanlar ve diğer canlılar için toksik etkiye neden olurlar. Ayrıca suya karıştıktan sonra sudaki fiziksel, kimyasal, biyolojik veya mikrobiyal etkileşimlerden dolayı daha zararlı olabilecek diğer bileşiklere dönüşebilirler.

Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) ve Avrupa Birliği (AB) tarafından fenolik bileşikler, öncelikli kirleticiler olarak listelenmiştir. Bu listedeki kirleticilerin zehirli olduğu, insanlar ve hayvanlar üzerinde kısa ve uzun vadeli ciddi etkileri olduğu belirtilmektedir.

Fenolik bileşiklerin insan ve sucul yaşam üzerindeki toksik etkilerini en aza indirmek için endüstriyel, evsel ve kentsel atık sulardan giderilmesinde membran filtrasyonu, adsorpsiyon, flokülasyon, elektrokoagülasyon, ekstraksiyon gibi atık su prosesleri geliştirilmiş ve kullanılmıştır (William ve ark., 2017). Ancak bu kirleticileri giderme proseslerinin öncesinde, miktarlarının belirlenmesi gerekmektedir. Bunun için optik, elektrokimyasal ve kütle sensörleri gibi çeşitli sensör sistemlerinin kullanımı öne

çıkılmaktadır. Bir kütle sensörü olan Kuartz Kristal Mikroterazi (Quartz Crystal Microbalance, QCM) sensör sistemi, kristal yüzeyinde meydana gelen kütleli değişimlerin, frekansta oluşan kaymalarla analitin tespit edilmesini sağlar (Zhang ve ark., 2023).

QCM kristalinin altın yüzeyine algılayıcı özelliğe sahip çeşitli moleküllerin tutunması sağlanarak birçok analitin algılanma çalışmaları yapılabilmektedir. Bu moleküller arasından *p*-süstitüe fenollerin formaldehit ile bazik şartlarda reaksiyonuyla sentezlenip kolay bir şekilde türevlendirilebilen halkalı yapıdaki “kaliksarenler” fenolik bileşikler için iyi bir algılama özelliğine sahiptir. Son yıllarda da kaliksarenlerin kullanıldıkları alanlar çeşitlenmiş olup buna ek olarak sensör sistemlerinde yer almaları da artış göstermiştir.

1.1. Fenolik Bileşikler

Fenolik bileşikler, aromatik halkaya doğrudan bağlı bir veya daha fazla hidroksil grubuna sahip bileşiklerdir (Mohd Abdul ve Shama, 2021). Bu bileşiklerin ilk üyesi, C_6H_5OH kimyasal formülüne sahip karbolik asit, benzofenol ya da hidroksibenzen olarak da bilinen fenoldür (William ve ark., 2017). Fenölü, 1834 yılında kimyacı Friedlieb Ferdinand Runge kömür katranından saf olmayan bir şekilde ayırarak elde etmiştir ve ona karbolik asit adını vermiştir. Fenol; suda çözünebilen, kokulu, oda sıcaklığında renksiz bir sıvı veya beyaz bir katı olarak bulunur (Yesim, 2022). Fenolik bileşikler ise fenölün türevlendirilmesinden oluşur.

Fenolik bileşikler, doğada bulunan ve insan vücudunda sentezlenemeyen fitokimyasallardır. Çoğunlukla sebze, meyvede olmak üzere çoğu bitkisel gıdada bulunurlar ve bu gıdalara renk, tat, koku verme gibi birçok özellikte rol oynarlar (Karabulut ve Yemiş, 2019). Ayrıca fenolik bileşikler bitkilerde birikim yaparak, bitkilerin UV ışınlarından hasar görmemesini sağlayıp fotosentez sürecinin sürdürülmesine etki ederler.

1.1.1. Fenolik bileşiklerin sınıflandırılması

Fenolik bileşikler, farklı unsurlara bağlı olarak farklı sınıflara ayrılır. Bu sınıflandırma unsurları arasında karbon zinciri, molekülün içerdiği fenol gruplarının sayısı, doğadaki dağılımı ve bitkilerdeki konumu yer alır (William ve ark., 2017).

1.1.1.1. Karbon zincirlerine göre sınıflandırma

Bu kategori altındaki fenolik bileşik çeşitleri Çizelge 1.1.'de listelenmiştir. Çizelgede aromatik halkaya (C_6) bağlı olan karbon atomlarındaki sayılar, fenolik bileşiklerin doğrudan ya da dolaylı olarak aromatik halkaya bağlanmış karbon atomlarının sayısını ifade eder.

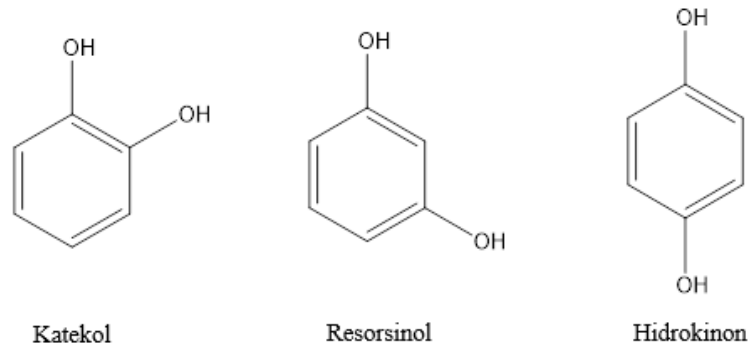
Çizelge 1.1. Fenolik bileşiklerin karbon zincirlerine göre sınıflandırılması

Karbon Zinciri	Fenolik Birim Sayısı	Bileşik Sınıfı	Örnekler
C_6	1	Basit fenoller	Katekol
C_6	1	Benzokinonlar	Hidrokinon
C_6-C_1	1	Fenolik asitler	Galik asit
C_6-C_2	1	Asetofenonlar	3-Asetil-6-metoksi benzaldehit
C_6-C_2	1	Fenilasetik asitler	<i>p</i> -hidroksifenilasetik asit
C_6-C_3	1	Hidroksisinamik asitler	Kafeik asit
C_6-C_3	1	Fenilpropanoidler	Eugenol
C_6-C_3	1	Kumarinler/izokumarinler	Umbelliferon
C_6-C_3	1	Kromonlar	Kromolin
C_6-C_4	1	Naftokinonlar	Plumbagin, juglon
$C_6-C_1-C_6$	2	Ksantonlar	Mangiferin
$C_6-C_2-C_6$	2	Stilbenler	Resveratrol
$C_6-C_3-C_6$	2	Flavonoidler	Amentoflavon
$(C_6-C_3)_2$	2	Lignanlar ve neolignanlar	Pinoresinol
$(C_6-C_3)_n$	$n > 2$	Ligninler	Tannik asit

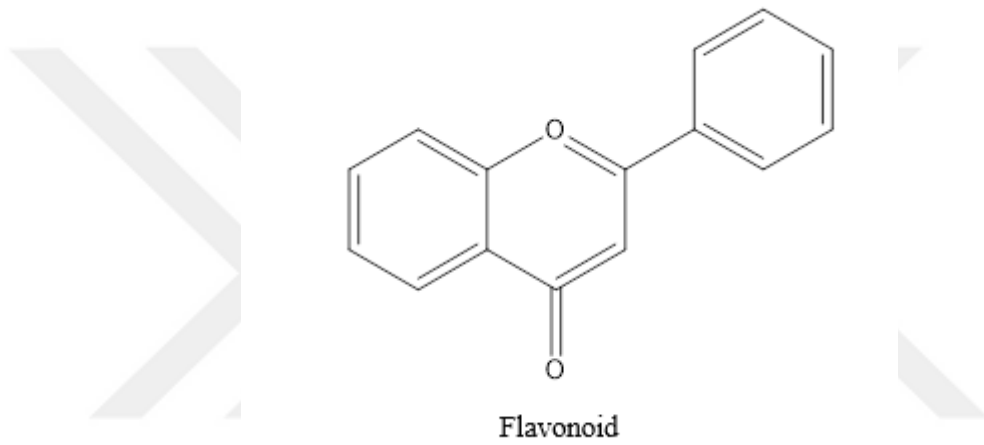
1.1.1.2. Molekülde bulunan fenol gruplarının sayısına göre sınıflandırma

Fenolik bileşikler, bir molekülde bulunan fenol gruplarının sayısına bağlı olarak basit fenoller ve polifenoller olarak gruplandırılabilirler.

Yapısında sadece bir fenolik birim olan fenollere basit fenoller denir. Basit fenollere örnek olarak floroglusinol, pirogallol, hidrokinon, rezorsinol, katekol verilebilir. Polifenoller ise birden çok fenolik halkadan meydana gelirler. Polifenoller, fenol halkalarının sayısına ve fenol halkaların birbirlerine bağlanma şekline bağlı olarak alt gruplara ayrılırlar. Bunlar flavonoidler, tanenler, stilbenler, lignanlar ve fenolik asitlerdir (D Archivio ve ark., 2007).



Şekil 1.1. Bazı basit fenollerin yapısı



Şekil 1.2. Bir polifenol olan flavonoidin yapısı

1.1.1.3. Doğadaki dağılımına göre sınıflandırma

Fenolik bileşikler, doğada bulunma dağılımlarına göre yaygın olarak bulunanlar, seyrek bulunanlar ve polimerler olarak gruplandırılabilir. Patates, patlıcan, havuç, maydanoz, kekik, adaçayı gibi birçok besinde bulunan flavonoidler ve türevleri; tarçın, çilek, kayısı gibi bitkilerde bulunan kumarinler; fenolik asitler grubunda olan benzoik asit ve sinamik asit doğada yaygın olarak bulunan fenolik bileşiklere örnek olarak verilebilir. Katekol, hidrokinon ve rezorsinol ise doğada seyrek bulunan fenolik bileşiklerdir. Tanenler ve ligninler de fenolik bileşiklerin polimer sınıfına örnek olarak verilebilir (Bravo, 1998).

1.1.1.4. Bitkilerdeki konumuna göre sınıflandırma

Hücrede kofulların içinde serbest formda bulunan fenolik bileşikler çözünebilir fenolikler olarak sınıflandırılır (Saura-Calixto, 2012). Örnek olarak düşük molekül ağırlıklı basit fenoller, flavonoidler ve tanenler verilebilir. Hücre duvarında kompleksler halinde bulunan fenolik bileşikler ise çözünemeyen fenolikler olarak sınıflandırılıp, yüksek moleküler ağırlıklı tanenler ve fenolik asitler örnek olarak verilebilir (Sánchez-Moreno, 2002).

1.1.2. Su ortamında bulunan fenolik bileşiklerin kaynakları

Fenolik bileşiklerin düşük konsantrasyonları bile insan ve hayvanlar üzerinde toksik ve ciddi etkilere yol açar. Amerika Birleşik Devletleri Çevre Koruma Ajansı (USEPA) tarafından listelenen 129 öncelikli kirletici arasında 11 adet fenolik bileşik mevcuttur (Palma ve ark., 2010). Bu bileşikler Çizelge 1.2’de gösterilmiştir. Bu bileşiklerin izin verilen maksimum konsantrasyon seviyesi, endüstriyel atık sularda 0,5-1 mg/L ve içme sularında 1 µg/L’dir.

Çizelge 1.2. USEPA'nın öncelikli kirleticiler listesinde bulunan fenolik bileşikler

Fenolik Bileşikler
2,4,6-Triklorofenol
<i>p</i> -Kloro- <i>m</i> -krezol
<i>o</i> -Klorofenol
2,4-Diklorofenol
2,4-Dimetilfenol
<i>o</i> -Nitrofenol
<i>p</i> -Nitrofenol
2,4-Dinitrofenol
4,6-Dinitro- <i>o</i> -krezol
Pentaklorofenol
Fenol

Su ortamındaki fenolik bileşikler doğal ve antropojenik etkilere dolaylı olarak meydana gelir ve önemli bir kirlilik kaynağıdır. Su kirliliğinin doğal kaynakları arasında fenolik bileşiklerin mikroorganizmalar ve bitkiler tarafından oluşturulması, çürümüş bitki ve ölü hayvanlar nedeniyle su ortamında organik maddelerin ayrışması gösterilebilir. Endüstriyel, evsel, tarımsal ve kentsel atıklar ise sudaki fenol kirliliğinin antropojenik kaynaklardır (William ve ark., 2017).

Karasal veya sucul olan birçok bitkide sentezlenip, bitkilerin kök, gövde ve yaprak kısmında depolanan fenolik bileşikler, ölü bitkiler vasıtasıyla da toprağa geçer. Ayrıca memelilerin bağırsaklarında besin yoluyla vücuda alınan tirozin aminoasitinin dönüştürülmesiyle fenol elde edilir. Bu nedenle hayvan ve insanların metabolik atıkları da fenol içeriklidir (Tsuruta ve ark., 1996). Bu bileşenlerin su içerisinde doğrudan ayrışması veya yağış gibi etkenlerle dolaylı olarak su içerisine karışması fenolik kirliliklere neden olur.

Fenolik bileşikler, insanların hayatında da farklı şekillerde önemli ölçüde yer almaktadır. Endüstride, ahşap koruyucu üretiminde; petrol rafinerileri ve petrokimya tesislerinde; kömür gazlaştırma proseslerinde; kağıt üretiminde; farmasötik bitkilerin ilaç, kozmetik, gıda alanlarında kullanılmasında; tekstil, boya, plastik ve metal endüstrisinde; tarımsal ilaçlarda fenolik bileşikler yaygın bir kullanıma sahiptir (Yana Batista ve ark., 2017). Bu nedenle endüstriyel atık suların ya da üretimde kullanılan fenolik maddelerin doğrudan ya da dolaylı olarak su kütlelerine karışması da sularda fenolik kirliliğe sebep olmaktadır. Endüstriyel atık sular bulunan fenol seviyeleri Çizelge 1.3'te gösterilmiştir. Dezenfektanlar, antiseptikler, vücut losyonları, merhemler, gargaralar ve boğaz ağrısı için kullanılan spreyler gibi tıbbi ve farmasötik ürünlerin çoğu fenolik bileşikler içerir. Ayrıca sabunlar, oyuncaklar, boyalar, saç spreyleri, parfümler ve vernik sökücüler gibi evlerde kullanılan birçok ürün de fenolik bileşik içermektedir. Dolayısıyla evsel atık sularda bulunan fenolik bileşikler de kanalizasyon yoluyla su kirliliğine neden olmaktadır (William ve ark., 2017).

Çizelge 1.3. Endüstriyel atık sulardaki fenol seviyeleri (Polat ve ark., 2006)

Endüstriyel Kaynaklar	Fenol Konsantrasyonu (mg/L)
Boya üretimi	1.1
Kauçuk sanayi	3-10
Deri	4.4-5.5
Demir sanayi	5.6-9.1
Selüloz ve kağıt endüstrisi	22
Petrol rafinerileri	40-185
Fiberglas üretimi	40-2564
Ahşap koruma sanayi	50-953
Tekstil	100-150
Petrokimya	200-1220
Fenolik reçine üretimi	1600
Kömür gazlaştırma	1700-7000
Biyokütle gazlaştırma	772-4630

Su içerisindeki fenolik kirleticiler düşük konsantrasyonlarda bile suda yaşayan canlıların gelişimini engelleyebilir veya öldürücü etkiler gösterebilir. Ayrıca içme sularına ve gıda üretim sularına istenemeyen koku ve tat verebilirler (Palma ve ark., 2010). Yapılan araştırmalarda, su kirliliğine yol açan bazı organik maddelerin, kullanılan arıtma yöntemlerine karşı dayanıklı ve arıtılmış su içerisinde kalıcı oldukları da belirtilmiştir (Luna ve ark., 2009; Brandão ve ark., 2013).

1.1.3. Fenolik bileşiklerin insanlar üzerindeki toksik etkileri

Fenolik bileşiklerin çoğu emilim yoluyla kolaylıkla cilde nüfuz edebilir ve insanların sindirim sisteminden de vücuda girebilir. Sisteme girdikten sonra, metabolizma sonucu çeşitli reaktif ara ürünlere, özellikle proteinlerle kolaylıkla kovalent bağlar oluşturabilen kinonlara dönüşürler. Bu da insanlar üzerinde DNA hasarı gibi çeşitli toksik etkiler meydana getirmelerine neden olur (Schweigert ve ark., 2001b). Fenolün insanlar için toksisitesi 10-24 mg/L konsantrasyonları arasındadır ve kanda yaklaşık 150 mg/100 mL konsantrasyonda bulunması öldürücü etkiye sebep olur. Ayrıca balıklar için de toksisitesi 9-25 mg/L olarak belirlenmiştir (Kulkarni ve Kaware, 2013).

Klorofenoller, aminofenoller, klorokatekoller, nitrofenoller, metilfenoller ve diğer fenolik bileşiklerin tümünün insanlar üzerinde toksik etkiye sebep oldukları belirlenmiştir (Schweigert ve ark., 2001a). Bisfenol A ve bazı alkilfenollerin, hayvanlarda meme bezlerinin gelişimini olumsuz etkilediği ve insanlar üzerinde de endokrin bozucu etkiler gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca kızlarda ergenliğin başlamasını geciktirdiği de belirlenmiştir (Muñoz-de-Toro ve ark., 2005; Vom Saal ve Hughes, 2005).

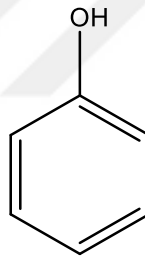
İçme suyu dahil olmak üzere yüksek konsantrasyonda fenol içeren sıvıların tüketimi gastrointestinal sistem hastalıklarına, kas titremeleri ve yürüme güçlüğüne sebep olur. Ayrıca yüksek fenol seviyeleri insanlarda ve hayvanlarda kalp, böbrek ve karaciğer hasarları meydana getirebilir. Cilt ile temaslari ise ciltte su toplanmasına ve yanıklara sebep olabilir (William ve ark., 2017).

1.1.4. Algılanması istenen fenolik bileşikler

Bu çalışmada sırasıyla fenol (FEN), *p*-nitrofenol (PNF), *p*-klorofenol (PKF), rezorsinol (REZ) ve parasetamol (PAR) algılama çalışmalarında analit fenolik bileşik olarak kullanılacaktır.

1.1.4.1. Fenol

Kimyasal yapısı C_6H_5OH olan fenol (Şekil 1.3), aromatik yapıya doğrudan bir ya da daha fazla -OH grubu bağlı olan aromatik bir bileşiktir. Oda sıcaklığında renksiz bir sıvı veya beyaz bir katı olarak bulunur. Çok düşük konsantrasyonlarda bile atık sularda önemli bir kirlilik kaynağıdır. Sübstitüe edilmiş fenol türevleri suda iyi çözünmezken, sübstitüe edilmemiş fenoller suda nispeten daha iyi çözünür (Zhang ve ark., 2005). Fenolik reçineler, bisfenol A, naylon, herbisitler, sentetik lifler ve temizlik ürünleri gibi çeşitli üretim süreçlerinde fenoller ara ürün olarak yer almaktadır (Ouyang ve ark., 2022). İnsanlar, hayvanlar ve sucul yaşam için önemli derecede riske sahip olan fenolik bileşikler USEPA tarafından öncelikli kirletici olarak listelenmiştir. Kısa süreli maruziyet; halsizlik, kilo kaybı, ishal, vertigo, tükürük salgısının anormal artışı ve koyu renkli dışkıya sebep olurken; uzun süreli maruziyet sonucu koma, solunum yetmezliği, merkezi sinir sistemi, karaciğer ve böbrek hasarları meydana gelir (Kulkarni ve Kaware, 2013; Saputera ve ark., 2021).

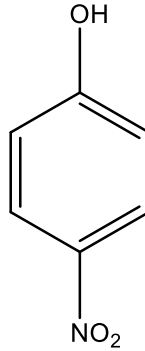


Şekil 1.3. Fenolün yapısı

1.1.4.2. *p*-Nitrofenol

Nitrofenoller sanayi ve tarımda meydana gelen gelişmelerle birlikte farmasötiklerin, pestisitlerin, boyaların ve patlayıcıların üretimi gibi çeşitli alanların endüstriyel üretim sürecinde ve petrol rafinerilerinde yaygın bir kullanıma sahiptir (Wang ve ark., 2023). Genellikle gelişmiş ülkelerde endüstriyel atık suların çevreye deşarjı ve pestisit bozunması nedeniyle tarım topraklarında 0,8-30,5 $\mu\text{g/g}$ arası seviyelerde yaygın olarak tespit edilen PNF (Şekil 1.4), oldukça toksik bir etkiye sahiptir. Organizmalarda kolay birikmesi, çevresel olarak kalıcı olması, biyobirikime sebep olması gibi nedenlerle insanlar ve ekosistem üzerinde toksik etkilere yol açar ve bu nedenle USEPA tarafından öncelikli kirletici olarak listelenmiştir. PNF'nin kanserojen, mutajen ve teratojen bir

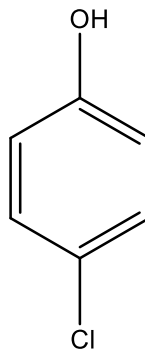
madde olduğu bildirilmiştir. İnsanlarda PNF maruziyeti; baş ağrısı, ateş, nefes darlığı ve hatta ölüme sebep olmaktadır (Deng ve ark., 2023; Kasana ve ark., 2023; Ma ve ark., 2023).



şekil 1.4. *p*-Nitrofenol yapısı

1.1.4.3. *p*-Klorofenol

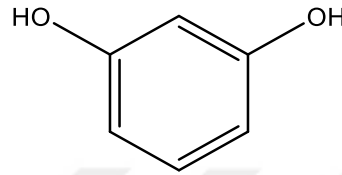
Klorofenoller, özellikle ilaç endüstrisi olmak üzere petrol rafinerileri, deri endüstrisi, boya, pestisit, fungusit ve herbisit üretimi gibi çeşitli endüstriyel süreçlerde kullanıma sahiptir. Bu nedenle istenmeden toprağa dökölmeleri ve mahsullerde çok fazla pestisit kullanımı sebebiyle toprak ve suda yaygın olarak bulunmaktadır ve çevrede kalıcılığı fazladır. PKF (şekil 1.5)'lerin çevrede kalıcılıkları ve biyolojik açıdan birikimleri dikkate alındığında, insan sağlığı için zararlı etkiler oluşturmaktadır (Zhong ve ark., 2023). İçme suyu eldesinde fenolün klorlanması sonucu olarak da sularda PKF'ye rastlanmaktadır ve PKF içeren suların uzun süre tüketilmeleri sonucu baş dönmesi, anemi, sinir sistemi ve karaciğer sorunları meydana getirdiği bildirilmiştir (Aytaş, 2008; Hamidon ve Hussin, 2023).



şekil 1.5. *p*-Klorofenol yapısı

1.1.4.4. Rezorsinol

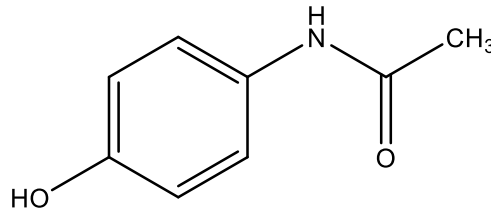
Rezorsinol (REZ) (Şekil 1.6); kimya, ilaç, kozmetik ve gıda endüstrilerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. REZ'e uzun süreli maruziyet sonucu, dermatolojik hastalıklar, sindirim sistemi rahatsızlıkları, egzama, tiroit hormonu eksikliği ve hematolojik rahatsızlıklar ortaya çıkabilir. Bu nedenle USEPA ve AB tarafından su ve hava kirleticiler olarak sınıflandırılmıştır (Long ve ark., 2022).



Şekil 1.6. Rezorsinol yapısı

1.1.4.5. Parasetamol

p-Asetamidofenol olarak da bilinen parasetamol (PAR) (Şekil 1.7), genellikle ateş düşürücü ve ağrı kesici olarak kullanılan, ilaç endüstrisinde geniş uygulamaya sahip olan bir ilaçtır. Endüstriyel atık sular, insan ve hayvanların metabolizma atıkları, farmasötik atıklar gibi çeşitli yollardan sulara karışırlar. Üretim ve tüketim oranı çok fazla olduğu için kanalizasyon atıklarında, nehirlerde, yer altı sularında ve içme sularında tespit edilirler (Rajoriya ve ark., 2019; Chen ve ark., 2022).

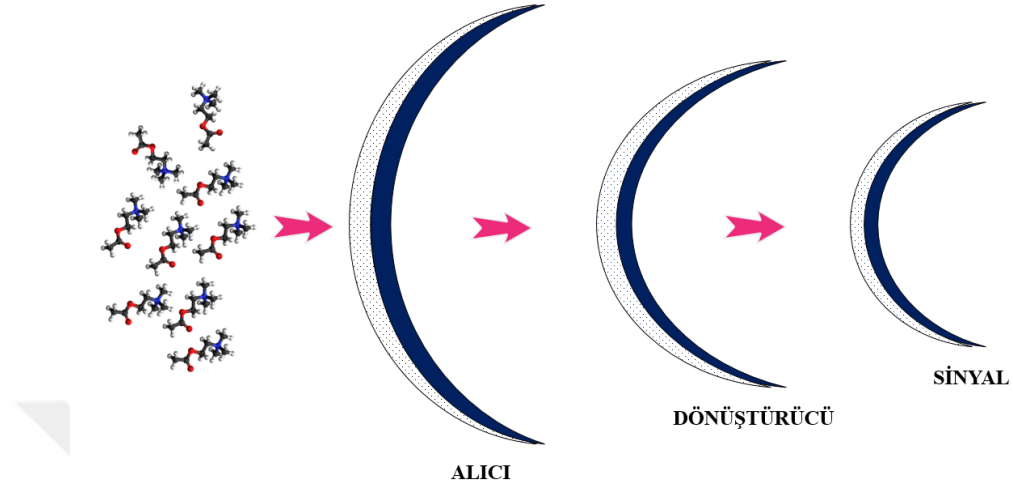


Şekil 1.7. *p*-Asetamidofenol yapısı

1.2. Kimyasal Sensörler

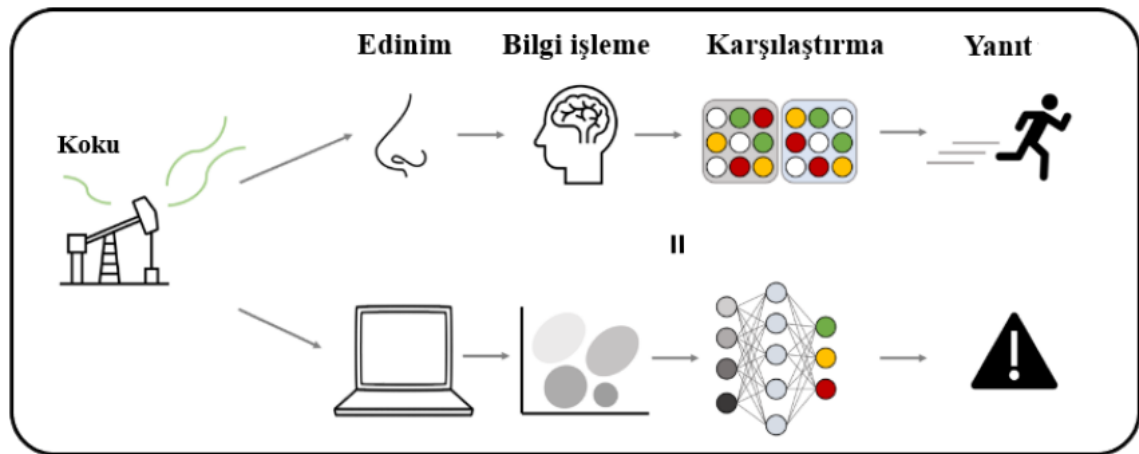
Kimyasal sensörler, belirlenmiş bir analitin konsantrasyonundan faydalananarak kimyasal bilgiler elde eden ve bu bilgileri kullanışlı elektrik sinyallerine çeviren sistemlerdir (Şekil 1.8). Bir kimyasal sensör; analit ile etkileşimi gerçekleştiren “reseptör”

ve reseptörden aldığı kütle, sıcaklık, iletkenlik gibi fiziksel niceliklerden birini elektrik sinyallerine çeviren “dönüştürücü” olmak üzere iki temel kısımdan oluşur (Janata, 2008).



Şekil 1.8. Kimyasal bir sensörün algılama prensibi

Kimyasal sensörlerin tarihine bakıldığında koku ya da tat gibi beş duyardan ilham alınarak tasarlandıkları görülmektedir. Çoğu kimyasal sensör türünün tasarlanma sürecinde, çeşitli malzemelerle entegre edilmiş elektronik bir burun tasarlanması ve biyolojik olarak koku alma sisteminin taklit edilmesi amaçlanmıştır (Svechtarova ve ark., 2016). Benzer olan bu sürecin işleyişi Şekil 1.9’da sırasıyla bir sinyalin alınması, sinyalin işlenmesi, var olan veri ile sinyalin karşılaştırılması ve yanıt üretilmesi olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Koku alma sistemi ve kimyasal bir sensörün çalışma prensibinin kıyaslanması

1.3. Kuartz Kristal Mikroterazi (QCM)

Kuartz kristal mikroterazi (Quartz Crystal Microbalance, QCM), piezoelektrik etkiye dayanan bir sensör sistemidir. Bir malzemeye uygulanan mekanik enerjiye yanıt olarak bir elektrik enerjisi veya malzemeye uygulanan elektrik enerjisine yanıt olarak mekanik enerji üretilmesine piezoelektrik etki denir (Piotr, 2017). 1880 yılında piezoelektrik etki ilk olarak Curie kardeşler tarafından gözlemlenmiştir. Curie kardeşler, kuartz kristaline basıncın etkisi incelemiş ve basınç etkisi ile kristalin iki yüzeyinde potansiyel bir fark oluştuğunu ortaya koymuşlardır (Tsong-Rong ve ark., 2012). Sauerbrey 1959 yılında ince filmlerin kalınlığını belirlemek için kuartz rezonatörler kullanarak çalışma yapmış ve “kuartz kristal mikroterazi” terimini bulmuştur. Sauerbrey, QCM'nin kütle hassasiyetinin kristalin frekansına ve frekansın da kristalin kalınlığına bağlı olduğunu gösteren doğrusal bir denklem elde etmiş ve kütle-frekans arasındaki ilişkiyi açıklamıştır. Genellikle osilatör devrelerine bağlanan kuartz kristalleri üzerinde meydana gelen kütle değişimleri, osilatörün çıkış sinyalinde kaymaya neden olur ve frekans sayacı aracılığıyla bir ekrandan takip edilebilir. Ticari olarak elde edilebilen AT kesimli kuartz kristallerinin çapı 1-3 cm arasında ve rezonans frekansı da 5-50 MHz arasındadır (Paolesse ve ark., 2017).

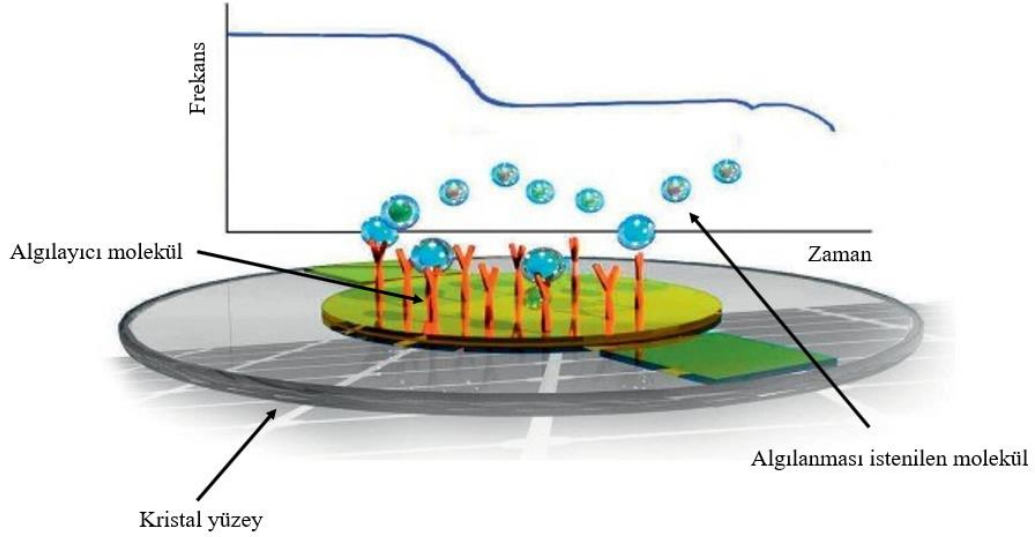
$$\Delta m = - \frac{A \sqrt{\rho_q \mu_q}}{2f_0^2} \Delta f \quad (\text{Denklem 1.1})$$

Sauerbrey denkleminde;

- Δm : Kristal yüzey üzerinde oluşan kütle değişimi (g),
- A : Kristal yüzey üzerindeki filmin aktif kullanım alanı (cm²),
- ρ_q : Kuartz kristali yoğunluğu (2,648 g/cm³),
- μ_q : Kuartz kristalin yüzey gerilimi (2,947 x 10¹¹ dyne/cm²),
- Δf : Kristal yüzeyinde kütle değişikliğine bağlı frekans değişimi (Hz),
- f_0 : Kuartz kristalin temel frekans değeri (Hz) şeklinde ifade edilmektedir.

Şekil 1.10'da gösterildiği gibi kristal yüzeye kaplanan algılayıcı moleküller, algılanması istenilen moleküller ile yüzey üzerinde temas ederek etkileşime girerler ve bu etkileşim sonucu meydana gelen kütle artışı, frekansta düşüş olarak gözlemlenir. QCM

sistemi ilk olarak gaz ortamında algılama çalışmaları için kullanılmış, daha sonra sıvı ortamlarda ve sağlık alanında biyomoleküllerin tespit edilmesinde etkili olduğu sonucuna varılan çalışmalar yapılmıştır. Böylece geniş bir kullanıma alanına sahip olmuştur (Bragazzi ve ark., 2015).



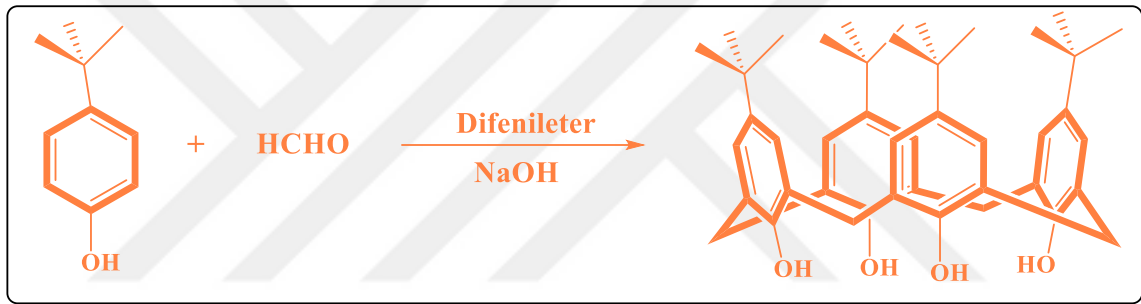
Şekil 1.10. QCM sensör sisteminin algılama mekanizmasının şematik gösterimi (Bragazzi ve ark., 2015)

Günümüzde de QCM sensör sistemi kullanılarak algılanması istenilen nem, biyomoleküller, ağır metal katyonları, uçucu organik bileşikler ve çevresel kirleticiler gibi çeşitli maddelerin sıvı ya da gaz ortamlarda tespit edildiği birçok çalışma mevcuttur (Li ve ark., 2021). Çeşitli polimerler ya da makromoleküller QCM sensör sisteminin altın yüzeyine kaplanarak algılayıcı molekül olarak kullanılabilirler. Bu makromoleküllerden biri olan ve kolay türevlendirilebilme özelliğine sahip halkalı formdaki “kaliksarenler” yaygın bir kullanıma sahiptir.

1.4. Kaliksarenler

Kaliksarenler; malzeme bilimi, biyomedikal mühendisliği ve ilaçların seçici olarak taşınması gibi birçok alanda çeşitli uygulamalara sahip olan, polifenolik birimler içeren makrosiklik moleküllerdir. *p-ter*-bütilfenolden bazık ortam şartlarında sentezlenerek elde edilen kaliksarenlerin yapısında bulunan fenolik birimlerin her biri, metilen köprüleri vasıtasıyla merkezi boşluk oluşturarak birbirine bağlanır. (Şekil 1.11) Yapıları bir vazoya benzeyen kaliksarenlerin ismi, yunanca “vazo” ya da “kadeh”

anlamına gelen “kalisk”den gelmektedir ve "aren" kelimesi de aromatik yapı taşıı ifade eder. (Jana ve ark., 2019). Kaliksarenler ilk olarak 1872 yılında Alman kimyager Adolph von Baeyer tarafından, aldehit ve fenolün kondenzasyonu sonucu reaksiyon ürünü olarak elde edilmiştir. 1942'de Zinke ve Ziegler *p*-süstitüe fenollerini kullanarak halkalı tetramer bir yapı sentezlemiştir. Bu sayede fenoller sadece iki orto pozisyonundan reaksiyona girmiş ve böylece çapraz bağ oluşumu ihtimali azaltılmıştır. (Ratnaningsih Eko ve Rahmi, 2017). 1955 yılında Cornforth ve arkadaşları, Zinke ve Zigler'in sentezlediği maddenin saf olmadığını ileri sürmüşlerdir (Cornforth ve ark., 1955). 1978 yılında ise Gutsche ve arkadaşları formaldehit ve çeşitli *p*-süstitüe fenoller ile çalışma gerçekleştirerek halkalı yapıda oktamer, hekzamer ve tetramerler elde etmişlerdir. Ayrıca bu fenoller arasından kaliksarenlerin sentezi için en etkili sonucu *p*-ter-bütilfenolün verdiğini belirlemiştir (Erkol, 2019).

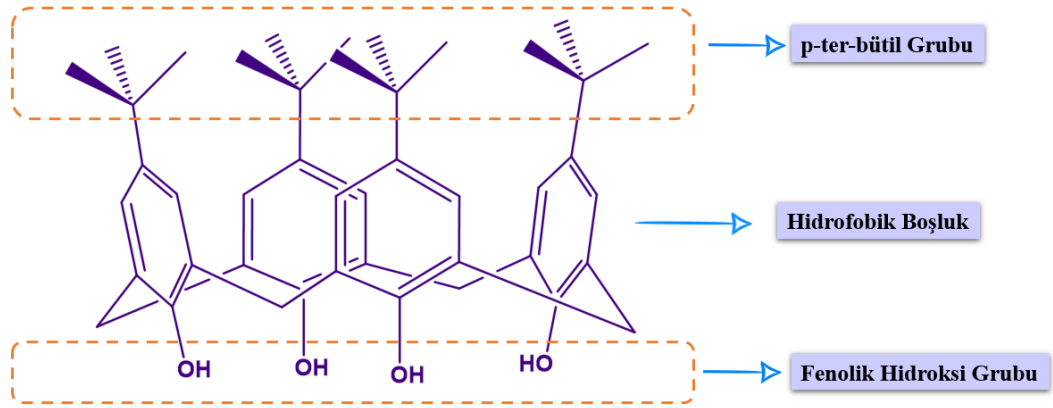


Şekil 1.11. *p*-ter-Bütilkaliks[4]aren sentezi

Kaliks[n]aren kelimesindeki “n” metilen köprüleri vasıtasıyla boşluk meydana getiren fenolik bileşiklerin sayısını belirtmektedir. Bu fenolik bileşiklerin sayısı 3 ve 20 arasında farklılık gösteren kaliksaren molekülleri sentezlenebilmektedir (McMahon ve ark., 2002). Gutsche ve arkadaşları “n” değeri 4,6 ve 8 olan kaliksaren moleküllerini yüksek bir verimle elde ederken, “n” değeri 7 ve 9 olanları düşük verimle elde etmiştir (Gutsche ve Iqbal, 2003).

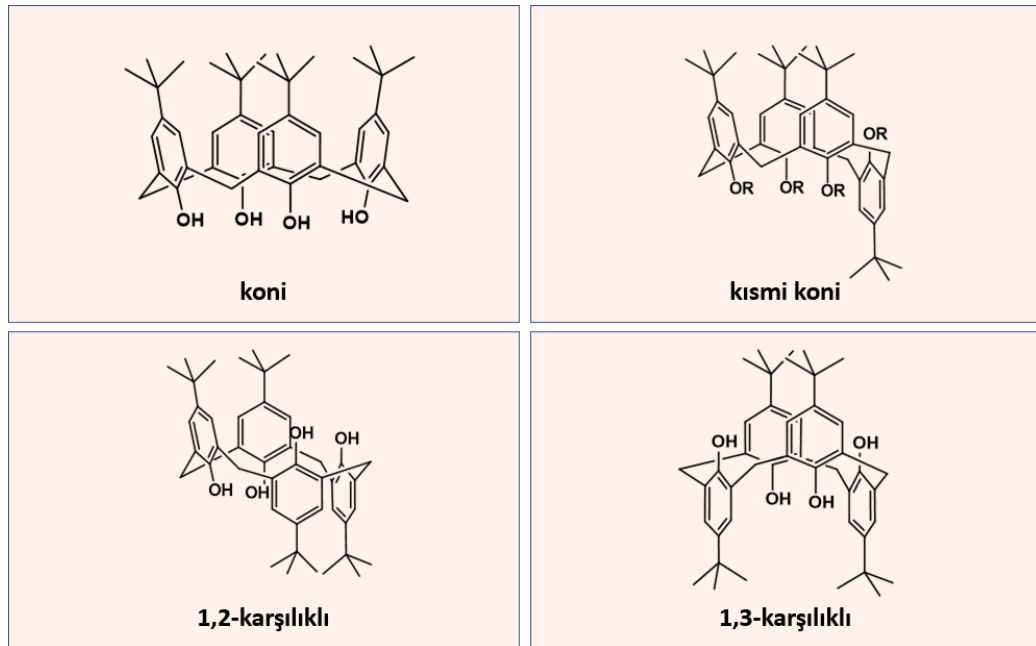
1.4.1. Kaliksarenlerin bölgeleri ve konformasyonları

Kaliksarenlerin yapısında bulunan ve metilen köprüleri vasıtasıyla birbirine bağlanan fenolik birimler konik bir boşluk oluşturur. Bu boşluğun *p*-ter-bütil gruplarının yer aldığı üst bölgesi “upper rim”, fenolik -OH grubunun yer aldığı alt bölgesi “lower rim” ve bu iki bölgenin arasında kalan hidrofobik boşluk ise “annulus” olarak isimlendirilir (Jana ve ark., 2019). Bu bölgelerin gösterimi Şekil 1.12’de verilmiştir.



Şekil 1.12. Kaliksaren molekülünün bölgesel gösterimi

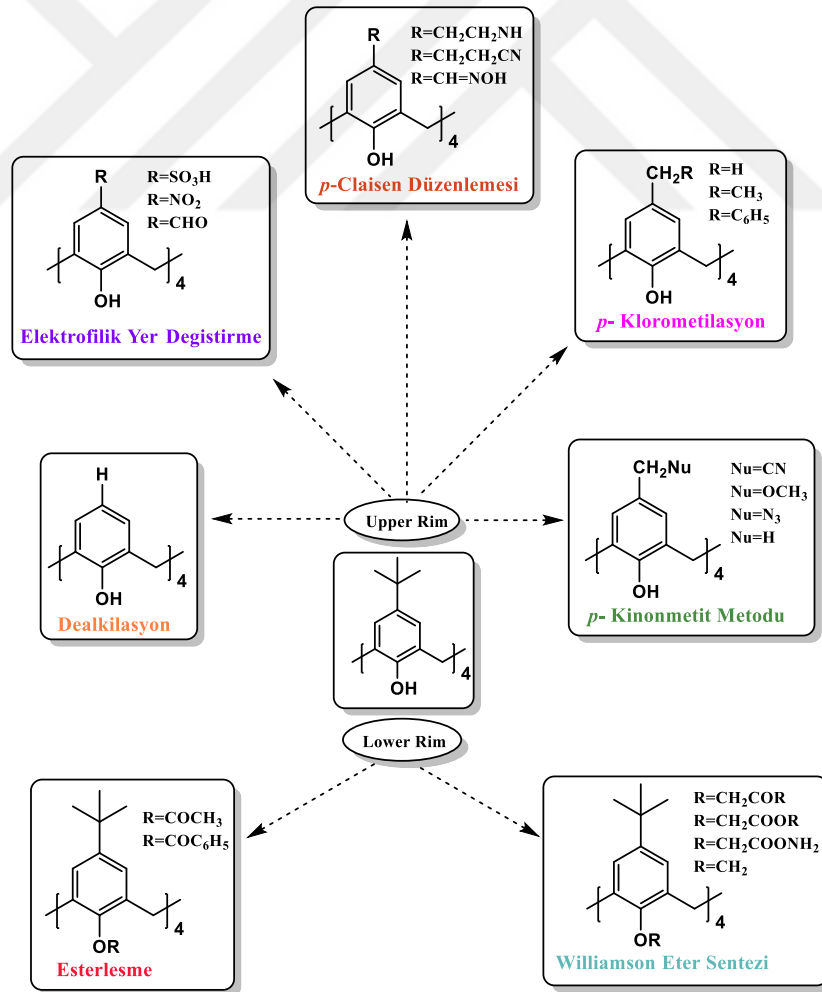
Kaliksarenler, fenolik birimlerin hareketleriyle koni, kısmi koni, 1,2-karşılıklı, 1,3-karşılıklı olmak üzere dört farklı konformasyon oluştururlar ve her bir konformasyon ihtiyaca göre aromatik halkalar ve fenolik kısımlar vasıtasıyla fonksiyonlandırılabilirler. Eğer bir konformasyonda aril gruplarının tümü aynı yönde olursa “koni”, üç aril grubu tek bir yönde iken kalan diğer aril grubu başka bir yönde olursa “kısmi koni”, birbiriyle komşu olan iki aril grubu ve birbiriyle komşu olmayan diğer iki aril grubu zıt yönlerde bakarsa sırasıyla “1,2-karşılıklı” ve “1,3-karşılıklı” olarak isimlendirilirler (Şekil 1.13). Ayrıca bu konformasyonlar arasından koni konformasyonu en kararlı yapıya sahip olan konformasyondur (Tabakcı, 2010).



Şekil 1.13. Kalik[4]aren molekülünün farklı konformasyon gösterimleri

1.4.2. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

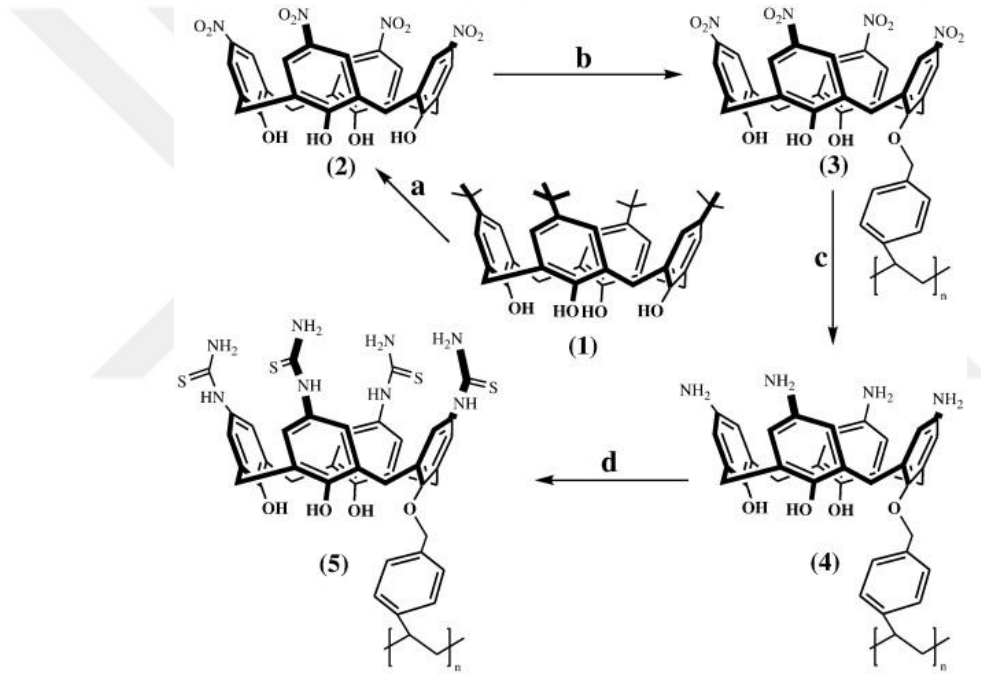
Supramoleküler kimya kapsamında en çok kullanılan taç eterler ve siklodekstrinler, birinci ve ikinci kuşak supramoleküller olarak ifade edilirken bu bileşiklere benzer özellik sergilemesi nedeniyle kaliksarenler, üçüncü kuşak supramoleküller olarak ifade edilir. Ancak kaliksarenler taç eterler ve siklodekstrinlerle kıyaslandığında kolay fonksiyonlandırılabilme özelliğine sahiptir ve bu özellikleri kaliksarenlerin enzim-mimik çalışmaları, sensör olarak kullanılmaları ve molekül veya iyon taşıma gibi çeşitli konularda yer almalarına olanak sağlar. Böylece kaliksarenlere birincil ve ikinci kuşak bileşiklerden daha çok ilgi duyulmuştur. (Durmaz, 2007; Temel, 2018). Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması, fenolik -OH grubunun bulunduğu “*lower rim*” ve *ter*-bütil grubunun bulunduğu “*upper rim*” olmak üzere iki farklı bölgeden gerçekleştirilebilir (Şekil 1.14). Bununla ilgili olarak gerçekleştirilen birçok çalışma mevcuttur.



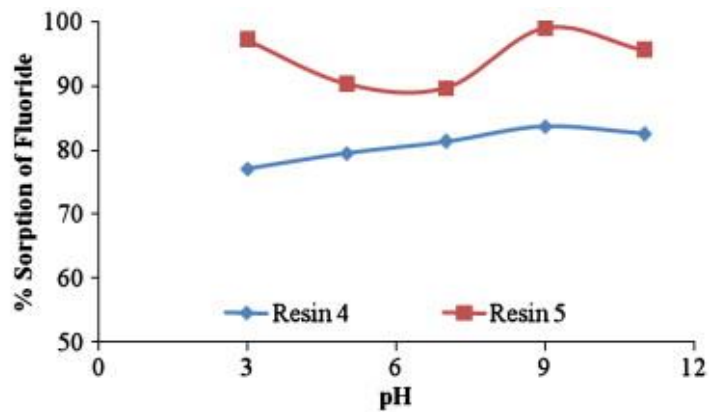
Şekil 1.14. Kaliksarenlerin fonksiyonlandırılması

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

Solangi ve ark. (2011) yaptıkları çalışmada kaliks[4]aren bazlı reçinelerin florür sorpsiyon çalışmalarını yapmışlardır. Bunun için *p*-tetraaminokaliks[4]aren (reçine 4) ve *p*-tetratiyoüreakaliks[4]aren (reçine 5) bazlı Merrifield reçineleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.1). *p*-Tetratiyoüreakaliks[4]aren bazlı reçinenin geniş bir pH aralığında sulu ortamlardan florür gideriminde *p*-tetraaminokaliks[4]aren bazlı reçineye göre oldukça verimli olduğunu görmüşlerdir (Şekil 2.2). Sonuç olarak sorpsiyonun elverişli olduğunu ve *p*-tetratiyoüreakaliks[4]aren bazlı reçine ve florür arasında fizisorpsiyon olduğunu belirlemişlerdir (Solangi ve ark., 2011).

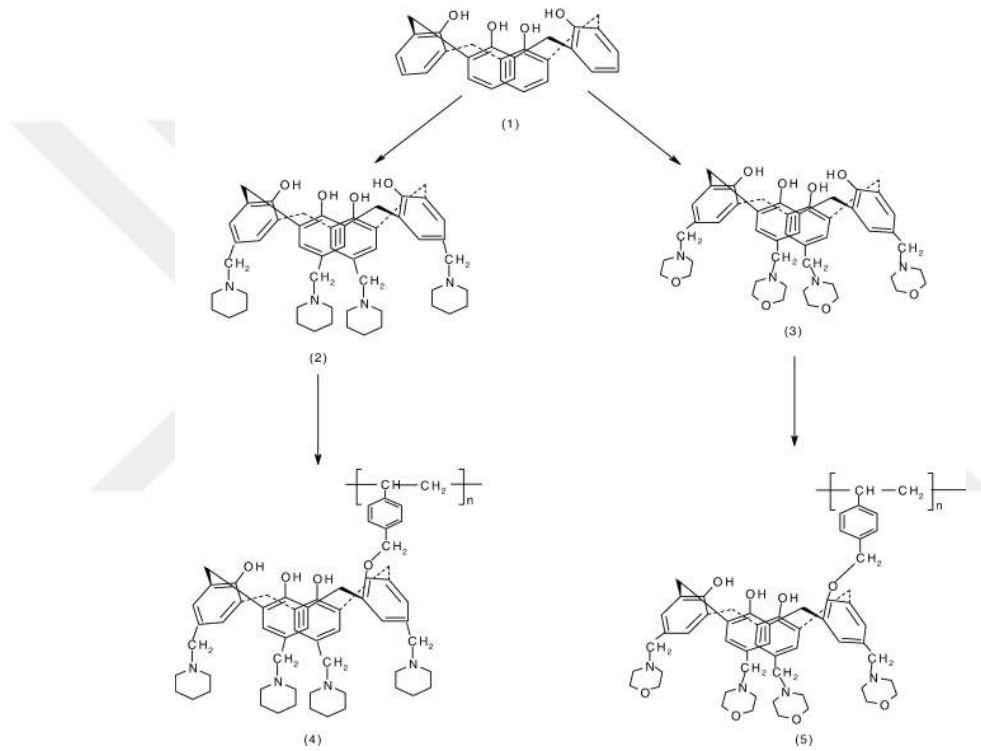


Şekil 2.1. Solangi ve ark. yaptıkları çalışmada sentezledikleri kaliks[4]aren bazlı reçinelerin sentez şeması

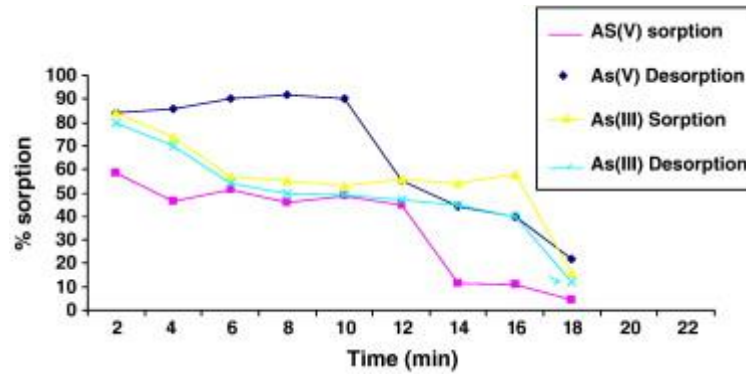


Şekil 2.2. Reçine 4 ve Reçine 5 için pH'nın florür sorpsiyonu üzerindeki etkisi

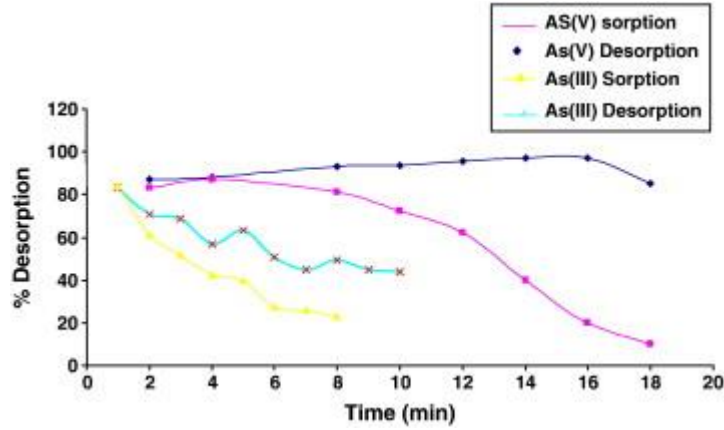
Qureshi ve ark. (2011) arseniği gidermek için kaliks[4]aren bağlı Merrifield reçineleri (reçine 4 ve reçine 5) sentezleyip As(III) ve As(V) için sorpsiyon çalışması yapmışlardır (Şekil 2.3). Çalışmalarda, Reçine 5'in As(III) ile Reçine 4'ün ise As(V) ile en yüksek sorpsiyon değerine ulaştığını görmüşlerdir. Sonuç olarak da Reçine 4'ün Reçine 5'ten daha verimli olduğu ve hem As(III) hem de As(V)'in etkili bir sorpsiyonu için tekrar tekrar kullanılabileceğini belirlemişlerdir (Şekil 2.4). En iyi geri kazanımı, desorpsiyon için 0,1 M NaOH çözeltisi kullanılarak elde etmişlerdir (Şekil 2.5) (Qureshi ve ark., 2011).



Şekil 2.3. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren bağlı Merrifield reçinelerinin sentezi

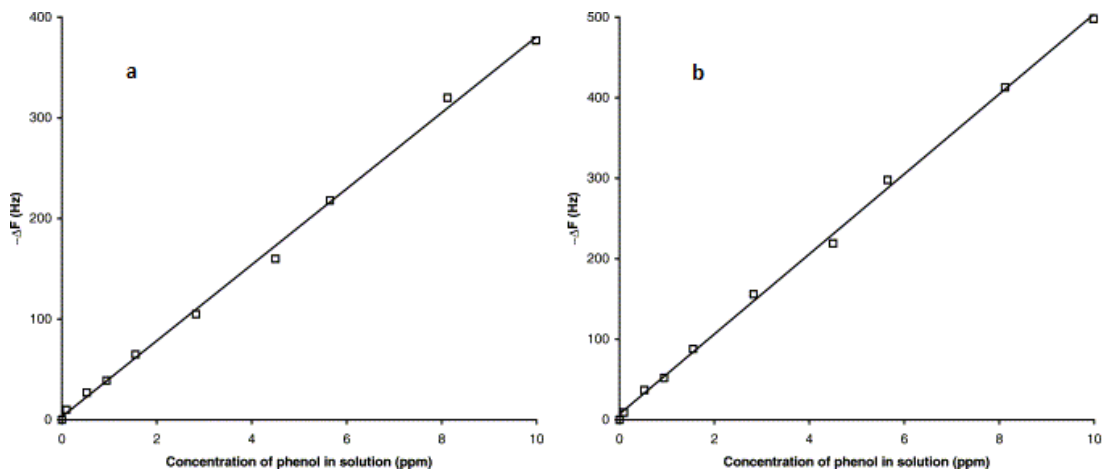


Şekil 2.4. Reçine 4 kullanılarak yapılan As(III) ve As(V)'in sorpsiyon-desorpsiyon grafiği

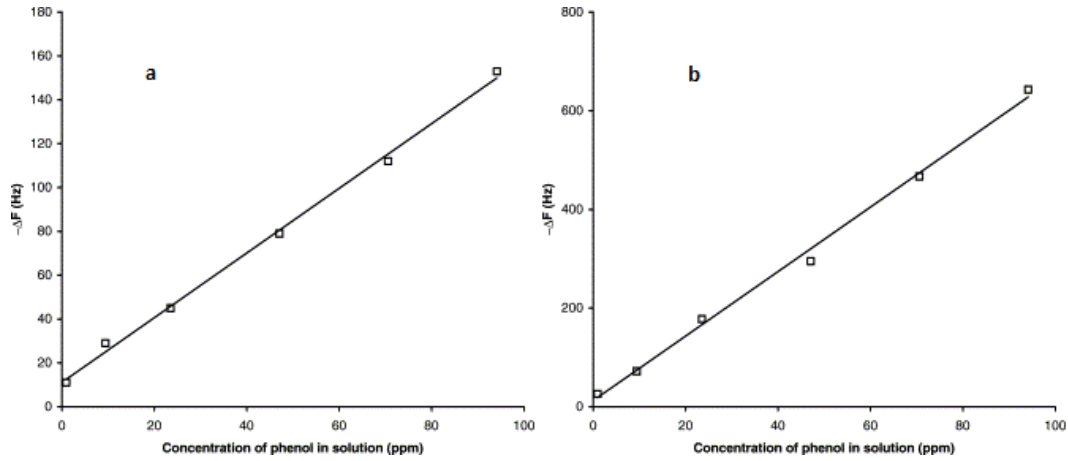


Şekil 2.5. Reçine 5 kullanılarak yapılan As(III) ve As(V)'in sorpsiyon-desorpsiyon grafiği

Mirmohseni ve Oladegaragoze (2004), çözeltide fenol tespiti için polimetil metakrilat (PMMA) modifiyeli QCM ile çalışma yapmışlardır. Kristal çiplerin PMMA ile modifikasyonu için çözeltide bekletme (solution casting) yöntemi kullanmışlardır. Tespiti PMMA modifiyeli kristal elektrotun frekans değişimlerine dayandırmışlar ve ölçümleri modifiyeli elektrotun hem doğrudan fenol çözeltilerine temasla hem de dolaylı olarak fenol çözeltilerinin üst boşluğunda bulunan fenol buharlarına maruz bırakılmasıyla gerçekleştirmişlerdir. Frekans değişimlerini, üst boşluk analizi için 1-100 ppm arasında ve doğrudan temas için 0-10 ppm arasında fenol konsantrasyonuna karşı lineer olarak bulmuşlardır (Şekil 2.6). Hassasiyet değerlerini üst boşluk analizi ve doğrudan temas için sırasıyla 37.87 ve 1.47 Hz ppm⁻¹ bulmuşlardır. Fenol çözeltilerinin HCl (pH ~ 3) ile asitleştirilmesi ve tuz eklenmesi ile sensör hassasiyetinin arttığını görmüşlerdir (Şekil 2.7). Sensörün çözeltideki fenölü tespit edecek kadar hassas olduğu sonucuna varmışlardır (Mirmohseni ve Oladegaragoze, 2004).

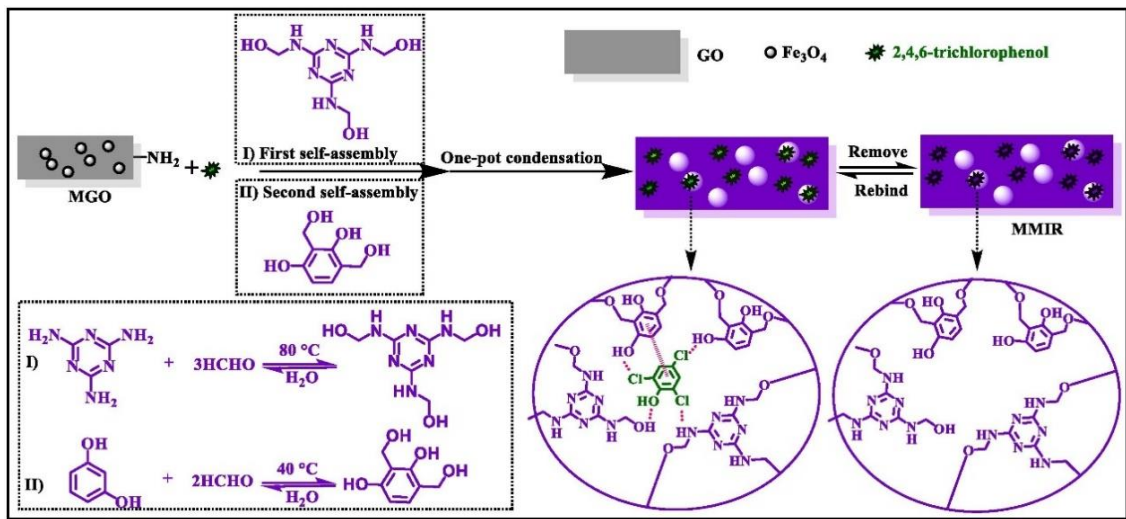


Şekil 2.6. (a) Elektrotun fenol çözeltilerine doğrudan teması ile frekans değişimleri; (b) elektrodun HCl ile asitleştirilmiş ve tuz eklenmiş fenol çözeltilerinin doğrudan teması ile frekans değişimleri



Şekil 2.7. (a) Elektrotun fenol çözeltilerinin tepe boşluğunda bulunan fenol buharlarına maruz bırakılmasıyla frekans değişimleri (b) elektrotun HCl ile asitleştirilmiş ve tuz eklenmiş fenol çözeltilerinin üst boşluğunda bulunan fenol buharlarına maruz bırakılmasıyla frekans değişimleri

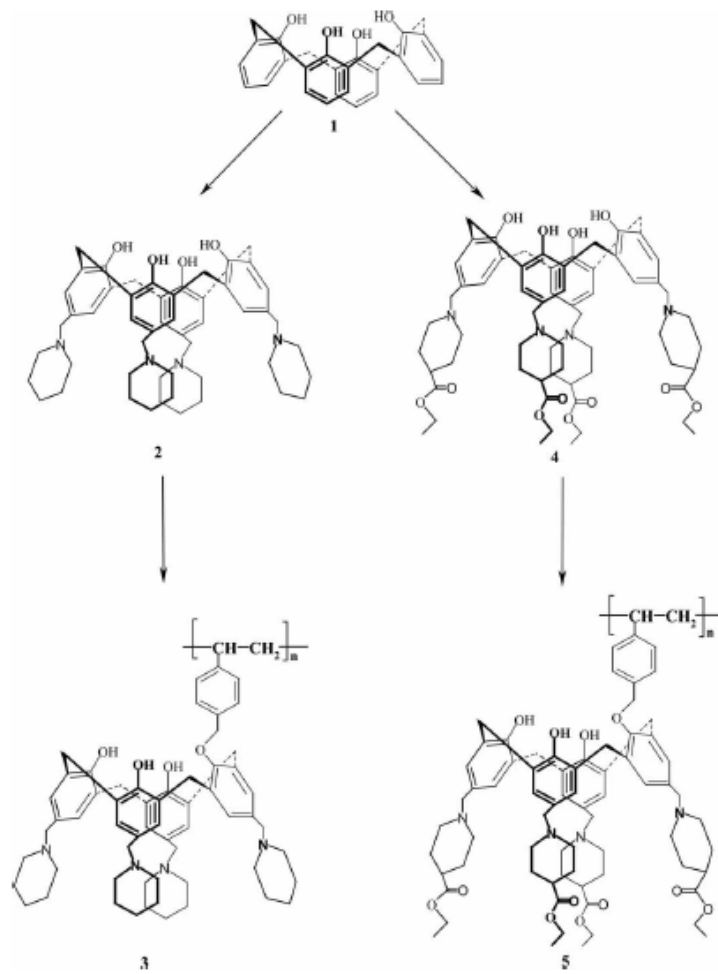
Zhou ve ark. (2021) yaptıkları çalışmada çevresel sudaki klorofenolleri tespit etmek için gelişmiş adsorpsiyon ve tanıma performansı olan hidrofilik manyetik moleküler baskılı reçine (MMIR) üretmişlerdir (Şekil 2.8). Elde edilen MMIR'ı, karışık çevresel su numunelerinden 5 klorofenolün ayrılmasında manyetik katı-faz ekstraksiyon (MSPE) adsorbanı olarak kullanıp HPLC-UV ile tespit etmişler ve başarılı sonuç elde etmişlerdir (Şekil 2.9). Geliştirilen MMIR ve kullanılan yöntemin, çevresel su kirliliğinin kontrolü ve denetlenmesinde büyük potansiyele sahip olduğu sonucuna varmışlardır (Zhou ve ark., 2021).



Şekil 2.8. Çalışmada kullanılan MMIR sentezinin şematik diyagramı

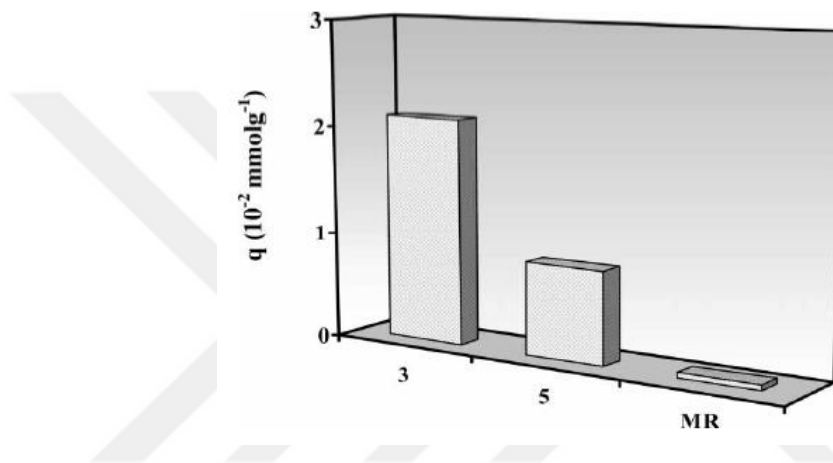
Analytes	$Q_{MMIR} (mg\ g^{-1})$	$Q_{MNIR} (mg\ g^{-1})$	IF	α
2,4,6-TCP	16.40	4.69	3.50	–
2-CP	14.56	4.40	3.31	1.06
4-CP	13.49	4.10	3.29	1.06
2,4-DCP	14.96	4.43	3.37	1.04
2,6-DCP	15.50	4.51	3.43	1.02
PCP	10.92	4.58	2.39	1.39
Methylene blue	4.37	4.14	1.05	3.32
L-tyrosine	4.60	4.27	1.08	3.25

Şekil 2.9. Çalışmada kullanılan hidrofilik manyetik moleküler baskılı reçine (MMIR) ve hidrofilik manyetik moleküler baskısız reçine (MNIR) seçicilik karşılaştırması



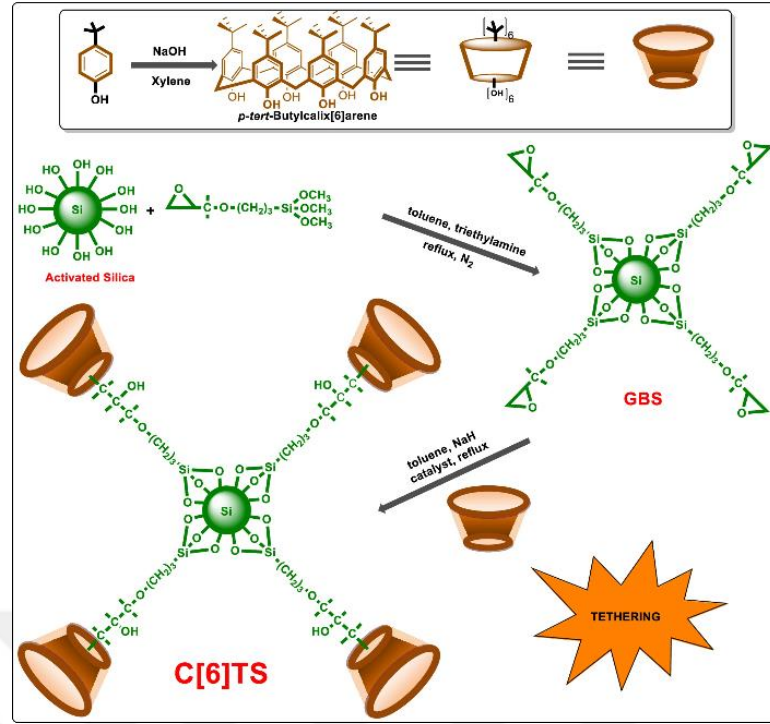
Şekil 2.10. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren türevleri (2 ve 4) ve polimerik reçine 3 ve reçine 5 sentezinin şematik gösterimi

Akceylan ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada iki farklı siklik alkilamin kaliks[4]aren türevini (2 ve 4) sentezlemişler ve Merrifield reçinesi kullanarak nükleofilik yer değiştirme reaksiyonları yoluyla kalik[4]aren bazlı polimerik reçineler (reçine 3 ve reçine 5) elde etmişlerdir (Şekil 2.10). Daha sonra bu reçinelerin dikromat anyonuna karşı sıvı-sıvı ve katı-sıvı ekstraksiyon çalışmaları yapmışlardır. Sıvı-sıvı ekstraksiyonda kaliksaren türevleri 2 ve 4'ün dikromat anyonuna karşı sırasıyla %88.7 ve %75.7 ile çok iyi ekstraksiyon performansı gösterdiğini görmüşlerdir. Katı-sıvı ekstraksiyonda ise reçine 3'ün yüksek adsorpsiyon özellikleri sergilediği ve reçine 5'in düşük adsorpsiyon özellikleri gösterdiği sonucuna varılmıştır (Şekil 2.11) (Akceylan ve ark., 2006).

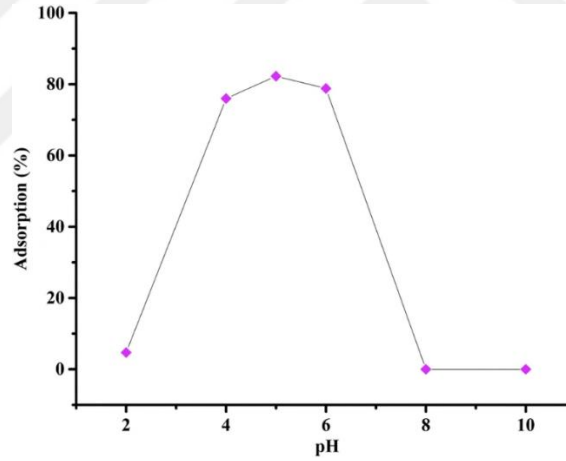


Şekil 2.11. Reçine 3, reçine 5 ve Merrifield reçinesi (MR)'nin dikromat için adsorpsiyon kapasitesi

Doğan ve ark. (2020) sulu çözeltilerden 4-nitrofenol (4-NP) 'ün kaliks[6]aren bağlı silika üzerine adsorpsiyonu çalışmasını yapmışlardır. Bunun için *p-ter-bütilkaliks[6]areni* 3-glisidoksipropile bağlayarak polimerik kaliks[6]aren bağlı silika (C[6]TS)'yi hazırlamışlardır (Şekil 2.12). C[6]TS'yi, 4-NP'nin sulu çözeltilerden giderimi için adsorban olarak kullanmışlardır. Yaptıkları adsorpsiyon deneylerinde 4-NP'nin giderimi için C[6]TS'nin 10 dakikada %83 verimle hızlı ve etkili adsorpsiyon performansı gösterdiği görülmüştür. Deneyler sonucunda, C[6]TS'nin sulu ortamda pH 5 ve 25 °C'de 4-NP'e karşı yüksek bir afinite gösterdiği sonucunu elde etmişlerdir (Şekil 2.13) (Dogan ve ark., 2020).

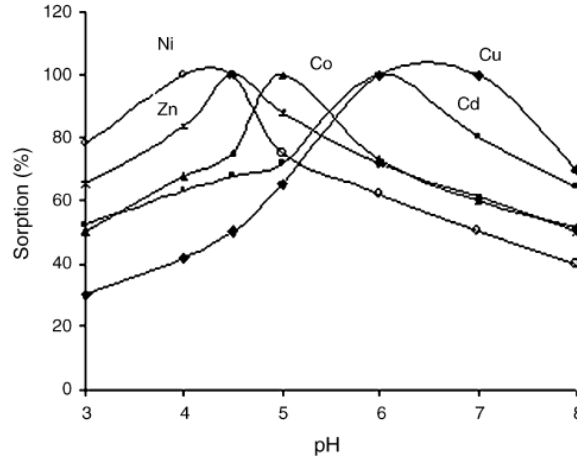


Şekil 2.12. Kullanılan C[6]TS'nin sentez şeması

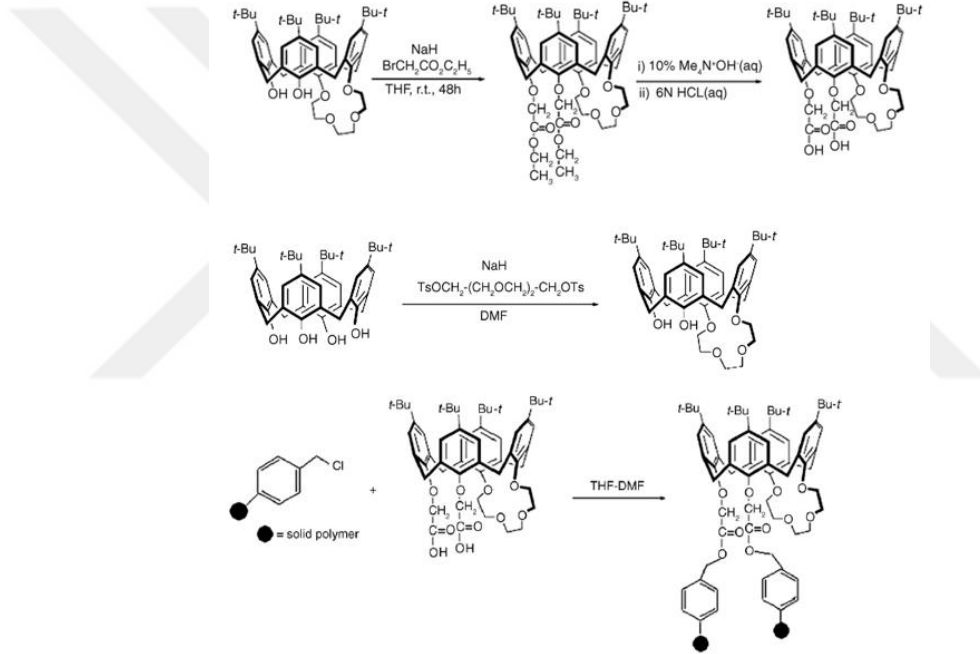


Şekil 2.13. pH'ın 4-NP adsorpsiyonu üzerine etkisi

Seyhan ve ark. (2007) Merrifield reçinesi kullanarak kaliks[4]aren bazlı polimerik reçine sentezlemişler (Şekil 2.14) ve sentezledikleri bu polimerik reçine ile Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II)'nin ekstaksiyonu için çalışmalar yapmışlardır. Sonuç olarak Cu(II) için pH 6-7, Cd(II) için pH 6, Co(II) için pH 5, Ni(II) için pH 4-4,5 ve Zn(II) için pH 4.5 ile iyi bir ekstraksiyon özelliği gösterdiğini ortaya çıkarmışlardır (Şekil 2.15). Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) ve Zn(II) için algılama limitlerini sırasıyla 1, 10, 1,25, 1,83, 1,68 ve 2,01 µg/L olarak belirlemişlerdir (Seyhan ve ark., 2007).

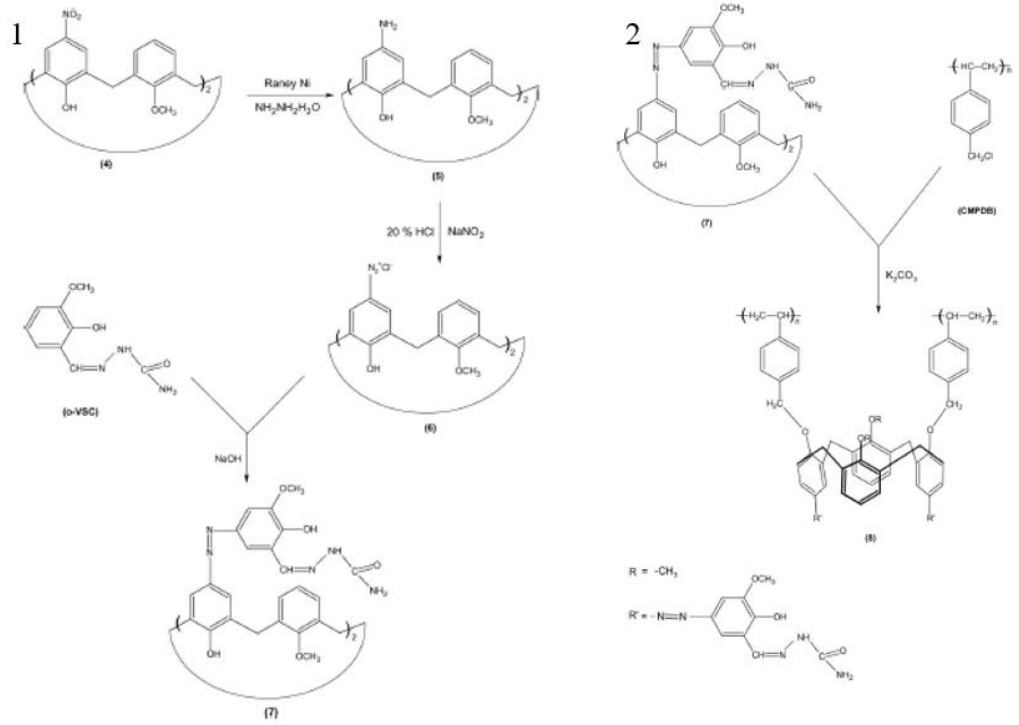


Şekil 2.14. Çalışmada kullanılan metal iyonlarının sorpsiyonuna pH'nın etkisi

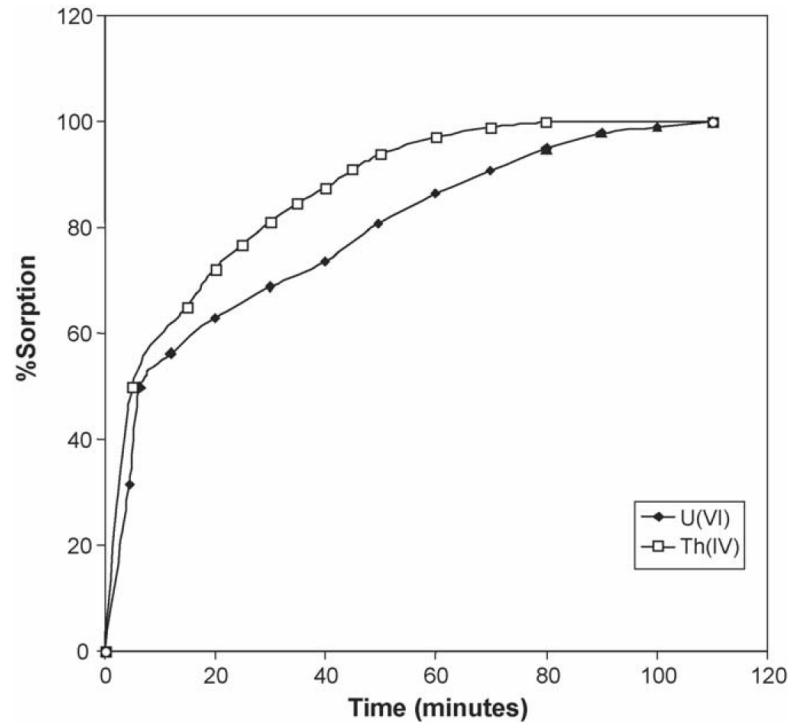


Şekil 2.15. Çalışmada kullanılan kaliks[4]aren bazlı polimerik reçinenin sentezi

Jain ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada U(VI) ve Th(IV)'ün ekstraksiyonu için kaliksaren türevi ve Merrifield reçinesi kullanarak polimerik bir sorbent sentezlemişlerdir (Şekil 2.16). Sentezledikleri polimerik sorbent, U(VI) ve Th(IV)'e karşı iyi bir bağlanma eğilimi göstermiş ve U(VI) için optimum pH aralığı ve akış hızlarını sırasıyla 6–7 ve 1–4 mL/dk olarak belirlerken Th(IV) için 3,5–4,5 ve 1,5–4,0 mL/dk olduğunu belirlemişlerdir (Şekil 2.17). U(VI) ve Th(IV) için bulunan toplam sorpsiyon kapasitesini sırasıyla 48734 ve 41175 µg/g olarak bulmuşlardır (Jain ve ark., 2006b).

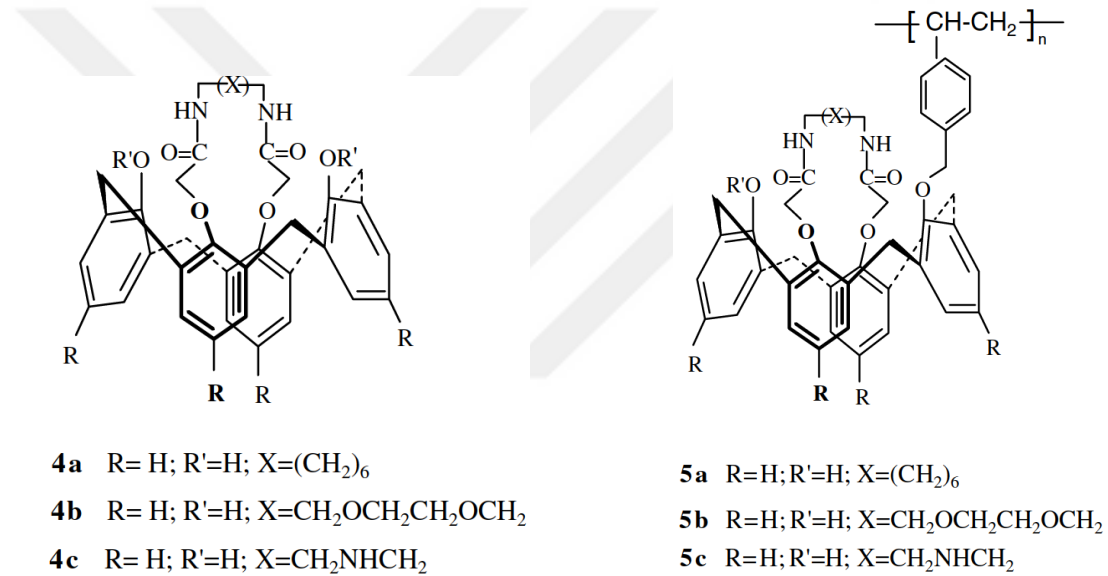


Şekil 2.16. Çalışmada kullanılan kaliksaren bazlı polimerik sorbentin sentez şeması

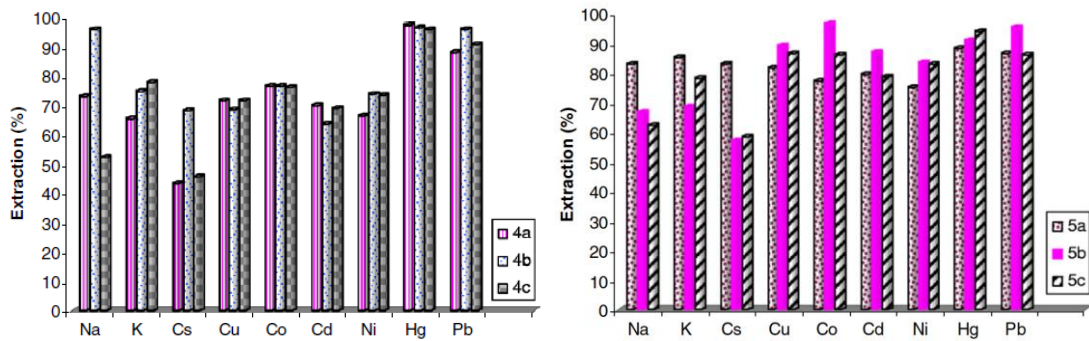


Şekil 2.17. Reçine üzerinde U(VI) ve Th(IV) değişim kinetiği. Reçine miktarı: 1 g; çözelti hacmi: 100 mL; U(VI): 488 $\mu\text{g mL}^{-1}$, pH 6.5; Th(IV): 412 $\mu\text{g mL}^{-1}$, pH 4.0

Uysal Akkuş ve ark. (2008) yaptıkları çalışmada, yeni kaliks(aza)taç eter monomerlerinin ve bunların polimer bağlı analoglarının sentezi ve ekstraksiyon özelliklerini incelemiştir. Bu bileşikler, kaliks-(aza)taç eter türevleri (4a, 4b ve 4c) ile Merrifield reçinesi reaksiyonundan sentezlenmiştir. Katyon faz-transfer çalışmaları sıvı-sıvı ekstraksiyon prosedürü kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Gözlemlerden, monomer 4a'nın seçilen alkali (Na^+ , K^+ ve Cs^+) ve geçiş metal katyonlarına (Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} ve Pb^{2+}) karşı iyi bir ekstraksiyon davranışı gösterdiği, 4b ve 4c'nin ise alkali metal katyonlarından sırasıyla Na^+ ve K^+ iyonlarını tercih ettiği sonucuna varılmıştır. Polimer analogları 5a ve 5b seçilen tüm metal katyonları için etkili ekstraktant edici olurken 5c ise sadece geçiş metali katyonları için seçici olmuştur (Uysal Akkuş ve ark., 2008).

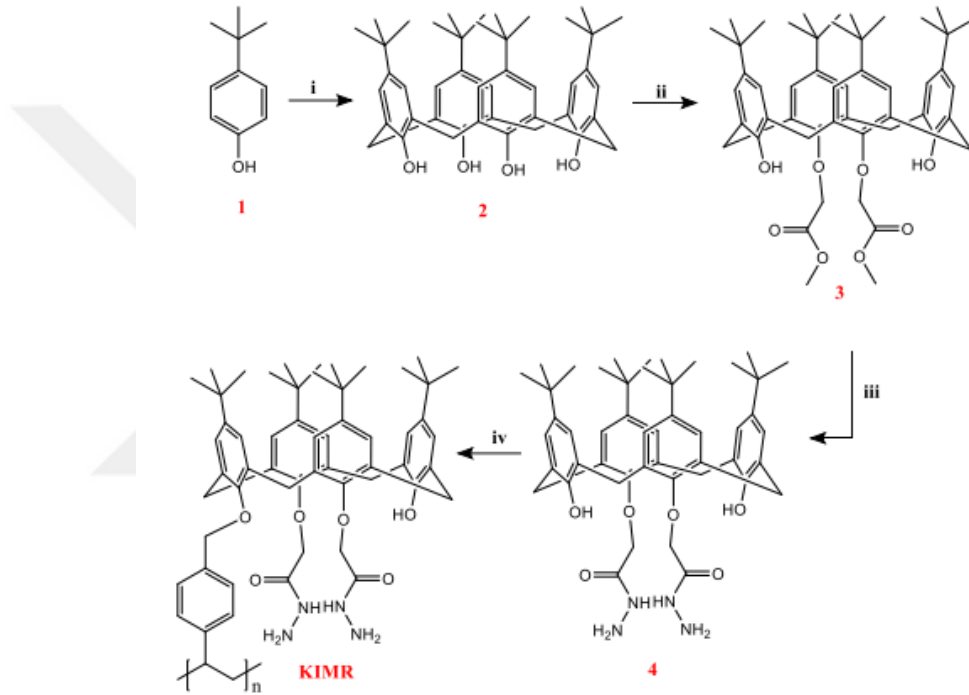


Şekil 2.18. Akkuş ve ark. tarafından çalışmada kullanılan 4a, 4b ve 4c ve polimer analogları 5a, 5b ve 5c

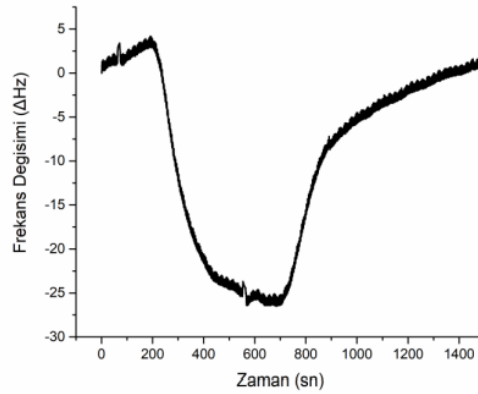


Şekil 2.19. 4(a-c) ve polimer analoglarının 5(a-c)'nin metal pikratlar için ekstraksiyon yüzdeleri

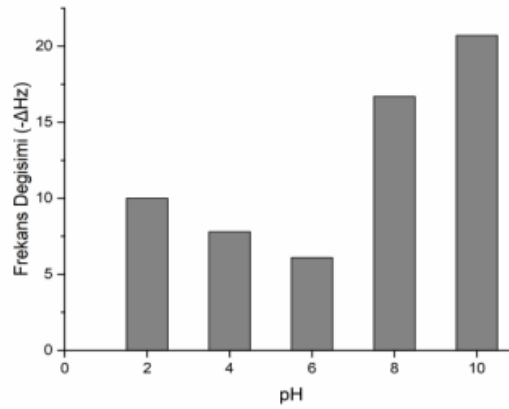
Özçelik ve ark. (2019) kaliksaren hidrazin amit türevi içeren bir Merrifield reçinesi (KIMR) sentezlemişler (Şekil 2.20) ve bir QCM sensöre modifiye ederek *p*-nitrofenol (PNF) için sulu ortamda farklı konsantrasyon ve farklı pH değerlerinde algılama çalışmaları gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.21). Sonuç olarak limit algılama değerini 0,34 mM olarak bulmuşlar ve en iyi algılamanın pH 10 da gerçekleştiği belirlemişlerdir (Şekil 2.22). Ayrıca Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermelerinden KIMR'nin adsorpsiyon kapasitesini 372 mg/g olarak hesaplamışlardır (Özçelik ve ark., 2019).



Şekil 2.20. Çalışmada kullanılan kaliksaren hidrazin amit türevi içeren Merrifield reçinesi (KIMR) sentezi

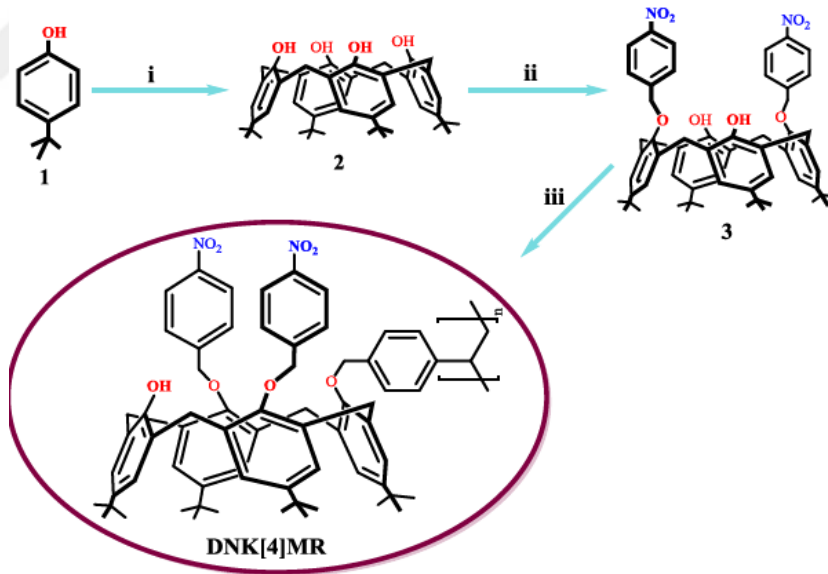


Şekil 2.21. 10^{-2} M PNF'ye karşı KIMR ile modifiye edilmiş QCM sensörünün frekans değişimi



Şekil 2.22. KIMR ile modifiye edilmiş QCM sensörünün farklı pH'larda PNF çözeltilerine karşı frekans değişimleri

Temel (2020) tarafından yapılan çalışmada ise kaliks[4]aren dinitro türevi sentezlenerek Merrifield reçinesine bağlanmış (DNK[4]MR) (Şekil 2.23) ve sulu ortamda fenol (FEN), *p*-klorofenol (PKF), *m*-nitrofenol (MNF) ve *p*-nitrofenol (PNF) gibi bazı fenolik bileşiklere karşı ekstraksiyon özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak DNK[4]MR'in bu fenolik bileşiklere karşı sırasıyla % 24,3, 40,5, 62,4 ve 65,9 ekstraksiyon verileri elde edilmiştir (Şekil 2.24) (Temel, 2020).



Şekil 2.23. Temel tarafından sentezlenen DNK[4]MR'nin sentez şeması

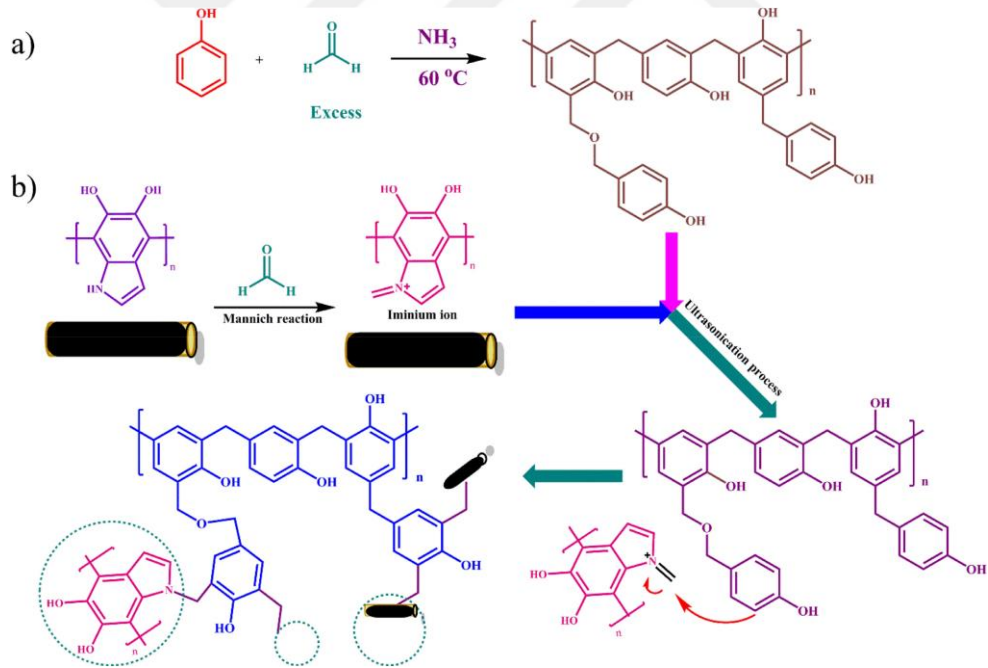
Ligand	FEN (270 nm)	PKF (280 nm)	MNF (274 nm)	PNF (317 nm)
K[4]A ^a	<1,0	<1,0	27,5	62,0
DNK[4]MR ^a	24,3	40,5	62,4	65,9
Merrifield Reçinesi ^b	5,7	5,7	6,7	8,5

^aSıvı-sıvı ekstraksiyon; Sulu faz, [fenolik türler]= 5×10^{-5} M; organik faz, kloroform, [ligand]= 1×10^{-3} M, 25°C, 1 saat.

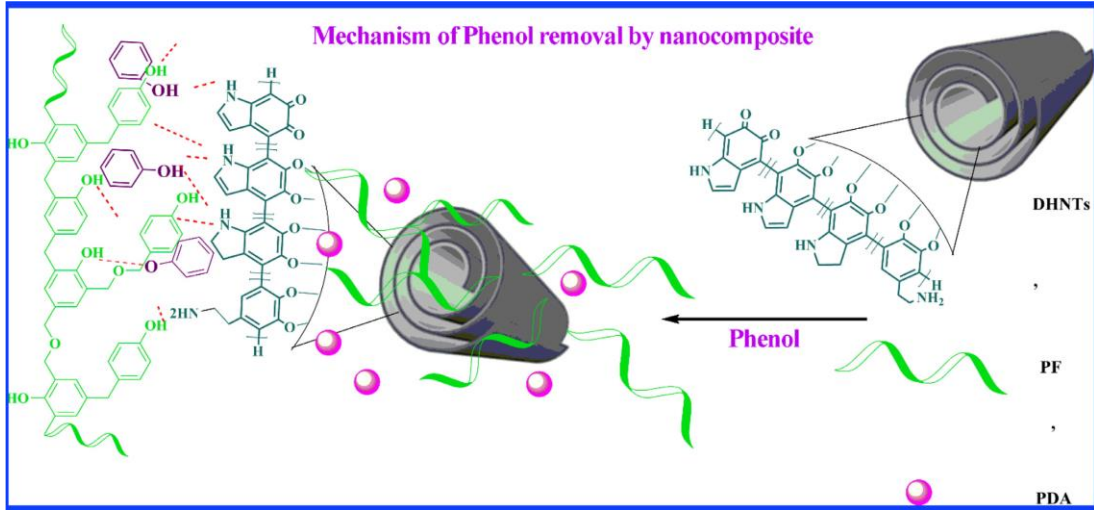
^bKesikli sistem adsorpsiyon; Sulu faz, [fenolik türler]= 5×10^{-5} M; katı faz [ligand]= 25 mg, 25°C, 1 saat.

Şekil 2.24. Çalışmadan elde edilen sıvı-sıvı ekstraksiyon sonuçları

Hatami ve ark. (2020) yaptıkları çalışmada sonokimyasal sentez yöntemiyle fenol formaldehit (PF), polidopamin (PDA) ve modifiye halloysit nanotüplerden (HNT) oluşan hibrit bir nanokompozit türü üretmişler (Şekil 2.25) ve PF/PDA/HNTs nanokompozitleri fenolik kirleticileri gidermek için bir adsorban olarak uygulanması üzerinde çalışmışlardır. Sonuç olarak PF/PDA/HNT nanokompozitlerin, atık su arıtma sistemlerinde fenol için uygun bir adsorban olduğunu belirlemişlerdir (Şekil 2.26) (Hatami ve ark., 2020).

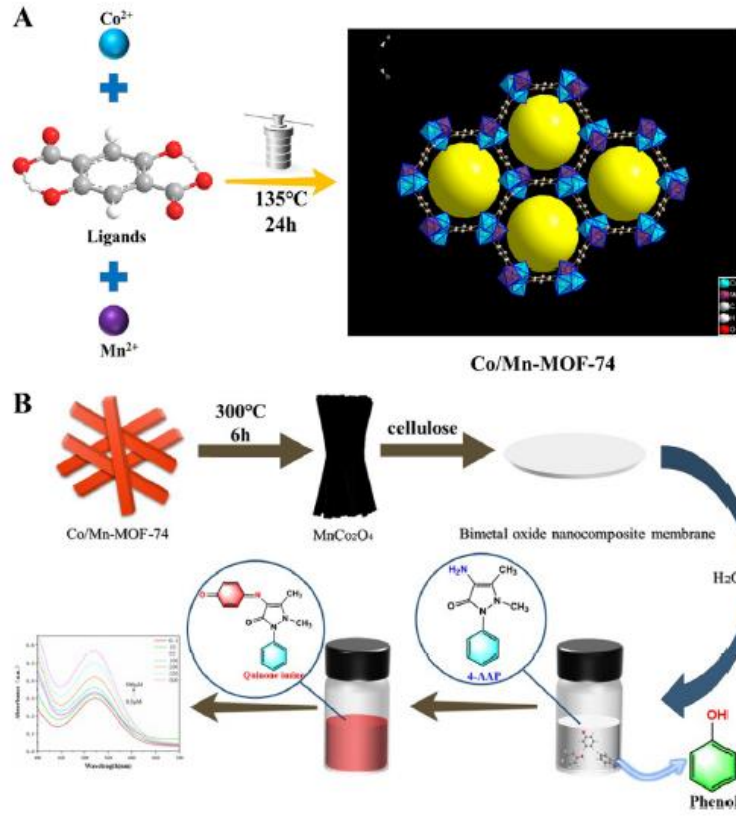


Şekil 2.25. PF/PDA-HNT nanokompozitlerinin sentez şeması

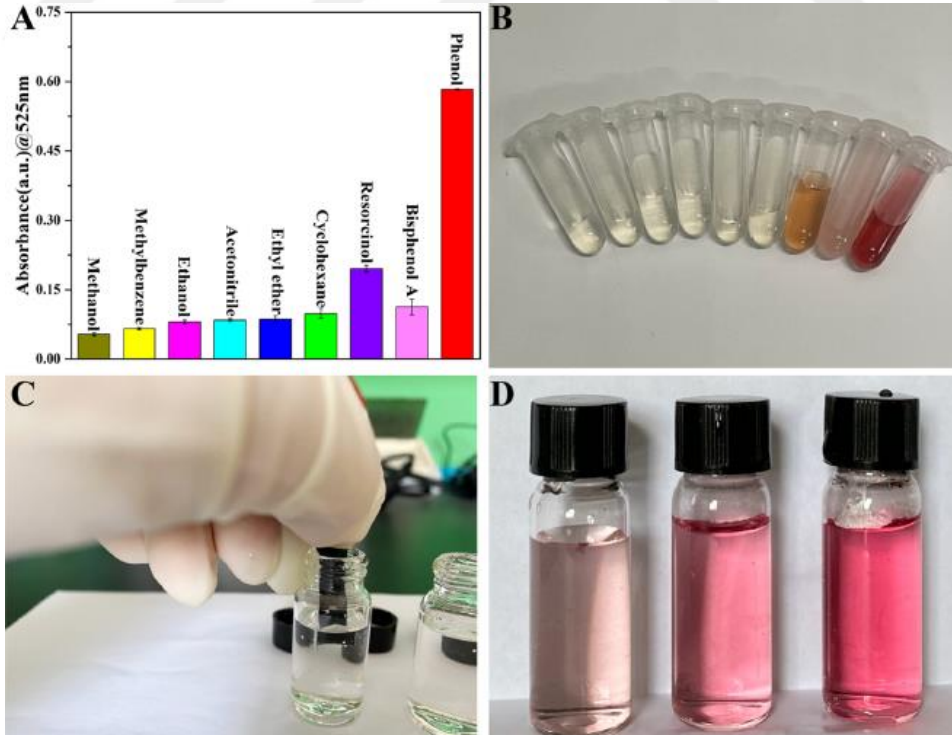


Şekil 2.26. Çalışmada kullanılan nanokompozit ile fenol giderme mekanizmasının şematik gösterimi

Zhang ve ark. (2022) yaptıkları çalışmada peroksidaz benzeri aktiviteye sahip bimetalik oksit kompozit nanozim hazırlamak için Co/Mn bimetalik MOF-74 kullanmışlardır. Nanozim ve selülozü, vakum filtrasyonu yoluyla birleştirerek bir nanozim fiber membran (NFM) hazırlamışlardır (Şekil 2.27). Fenolün tespiti için hazırlanan NFM'nin peroksidaz benzeri aktivite sergilediği sonucuna varmışlardır. Ayrıca deniz suyu fenolün tespiti için kullanılabileceğini de belirtmişlerdir (Şekil 2.28) (Zhang ve ark., 2022).

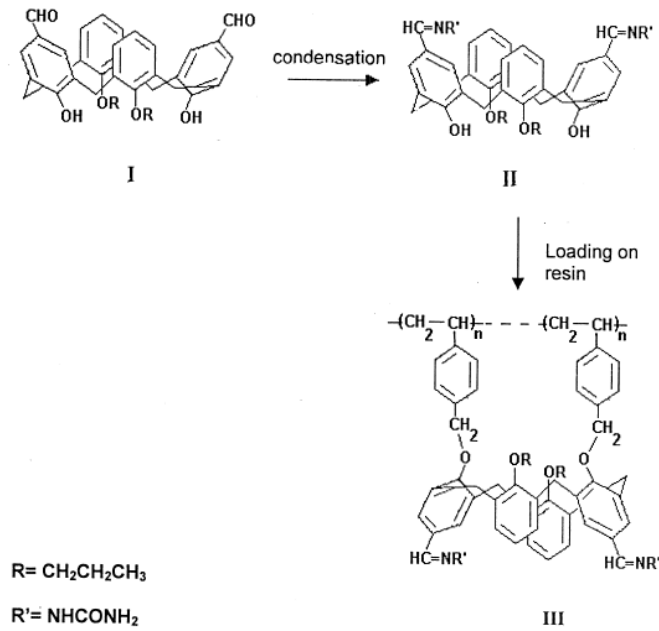


Şekil 2.27. A, Co/Mn-MOF-74 sentezini gösterirken B, MOF'lardan türetilen nanozim fiber membran sentezini ve fenol için algılama mekanizmasını göstermektedir

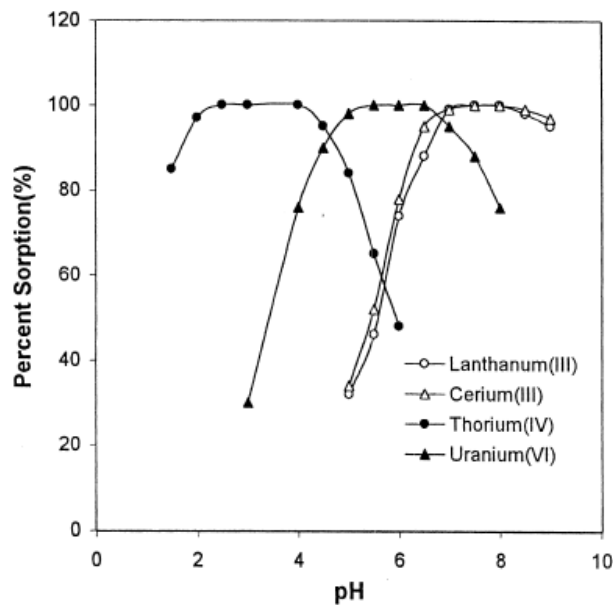


Şekil 2.28. (A) fenol ve çeşitli kimyasal maddeleri içeren çözeltilerin 525 nm'de absorban değerini, (B) fenol ve çeşitli kimyasal maddeleri içeren reaksiyon solüsyonunun resimlerini, (C) ve (D) gerçek atık su örneğinde farklı konsantrasyonlara sahip fenolün kolorimetrik tespiti için NFM bazlı ölçüm çubuğunun uygulanmasını göstermektedir

Jain ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada La(III), Ce(III), Th(IV) ve U(VI)'nın ekstraksiyonu için polimer destekli kaliks[4]aren-semikarbazon türevi sentezlemişlerdir (Şekil 2.29). Bu kaliks[4]aren-semikarbazon türevini daha sonra Merrifield reçinesine bağlamışlar ve belirlenen iyonlar için sorpsiyon özelliklerini araştırmışlardır. Sonuç olarak reçinenin Th(IV) için pH 2,5–4,5; U(VI) için pH 5,5–7,0; La(III) ve Ce(III) için pH 6,5–8,5 arasında iyi bir sorpsiyon özelliği gösterdiğini belirlemişler (Şekil 2.30) (Jain ve ark., 2002).



Şekil 2.29. Kaliks[4]aren-semikarbazon türevinin sentezi



Şekil 2.30. La(III), Ce(III), Th(IV) ve U(VI) sorpsiyonunda pH'nın etkisi

Literatür araştırmalarında, kaliksaren bazlı Merrifield reĉineler ile çoğunlukla fenolik bileşiklerin adsorpsiyon ve ekstraksiyon ĉalıřmalarının gerçekleştirildiği ancak bu tip polimerlerin fenolik bileşiklerin QCM sisteminde algılama ĉalıřmalarının sınırlı ve geliştirilmeye açık olduğu görülmüştür. Bu ĉalıřmada kaliks[4]aren türevleri kullanılarak QCM sisteminde sulu ortamda bulunan bazı aromatik bileşiklerin algılanması amaçlanmıştır. Bu amaçla aromatik bileşik grubu olarak fenolik bileşikler belirlenmiştir. Dolayısıyla bu tez ĉalıřmasında farklı kaliks[4]aren türevleri sentezlenerek sulu ortamda aromatik kirleticilere karşı algılama zellikleri QCM sisteminde fenolik bileşikler kullanılarak incelenmiştir. Böylece yeni kaliks[4]aren polimerleri ile kaplanmış QCM sensörler ile farklı fenolik bileşiklerin algılanması ĉalıřmaları gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlarla bu alana katkıda bulunulmuştur. Bunun yanında algılayıcı olarak polimerik kaliks[4]aren türevlerinin kullanıldığı bir QCM sisteminde aromatik kirleticilerin algılanmasına yönelik literatüre yeni bir bakış açısı kazandırılmıştır.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Çalışmada Kullanılan Ekipmanlar ve Kimyasallar

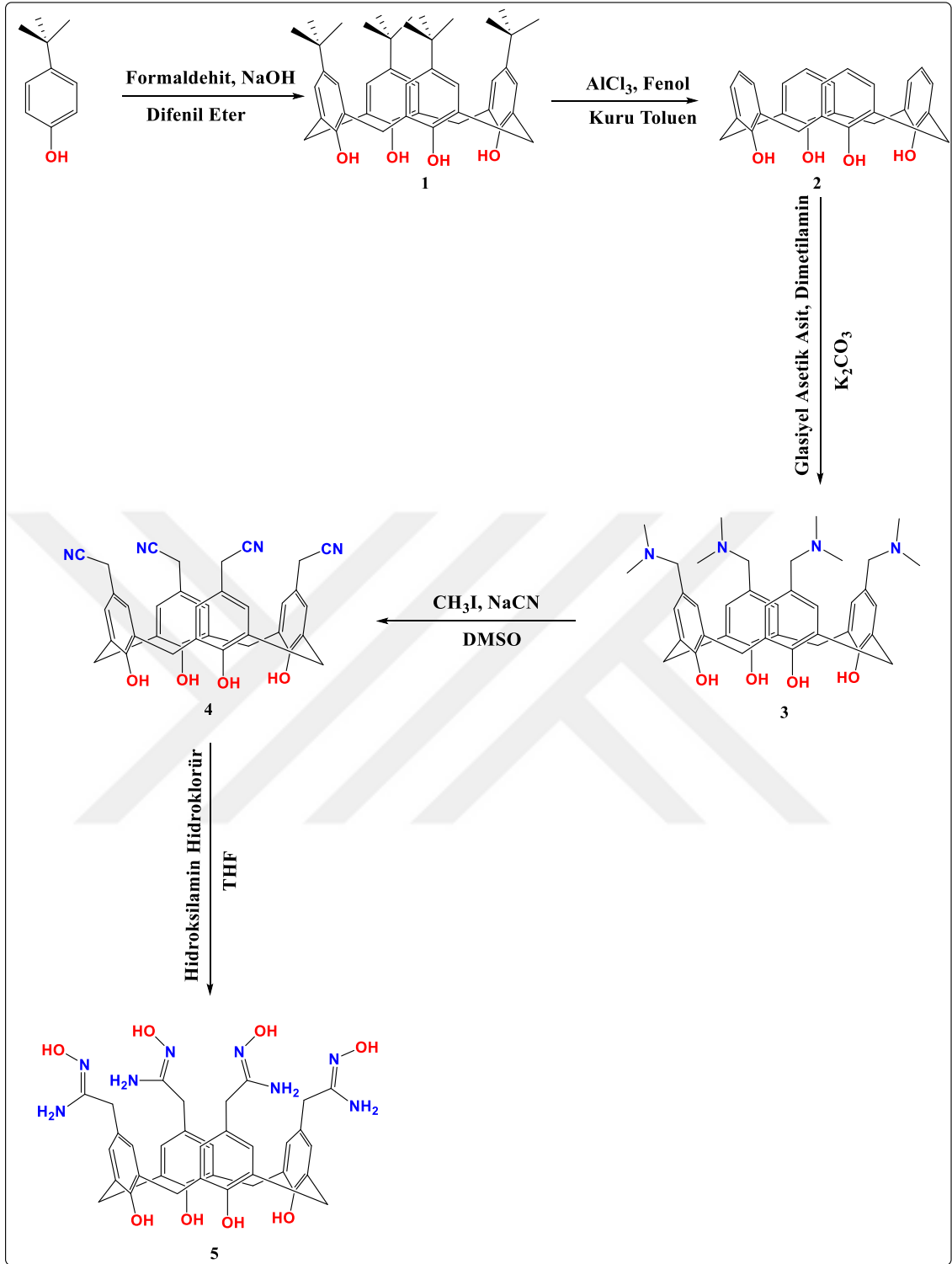
Fenolik bileşiklerin algılama çalışmalarında, kaliks[4]aren türevlerinin fenolik bileşiklere karşı vermiş olduğu cevapları ölçmek için Stanford Research System marka QCM200 Quartz Crystal Microbalance sistemi kullanılmıştır. Kullanılan cihazdaki sensör kristallerinin salınımı 5 MHz'de gerçekleştirilmiştir. Yoğunluğu $2,648 \text{ g cm}^{-3}$ ve kesme modülü $2,947 \times 10^{11} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^2$ olan QCM kristalleri kullanılmıştır. Ayrıca algılama çalışmalarının olumsuz koşullardan etkilenmemesi için Labconco-5220120 marka Glove box ünitesi kullanılmıştır. Sentezlerde kullanılan kimyasallar Merck, Sigma-Aldrich, Acros, Fluka, Alfa Aesar ve VWR firmalarından temin edilerek kullanılmıştır.

3.2. Kaliks[4]aren Bileşiklerinin Sentezi

Bu çalışmada monomerik ve onların polimerik analogları olan kaliks[4]aren türevleri olmak üzere toplam 10 adet kaliksaren türevi ya literatürde bulunan yöntemlere göre ya da bu yöntemler geliştirilerek sentezlenmiştir. Sentezlenen kaliksaren türevlerinin genel sentez prosedürleri aşağıda verilmiştir.

3.2.1. Monomerik kaliks[4]aren türevlerinin sentezi

Çalışmada kullanılacak olan monomerik kaliks[4]aren türevlerinin sentez şeması Şekil 3.1'de verilmiştir. Şekil 3.1'de gösterildiği gibi monomerik kaliksaren bileşikleri (3, 4 ve 5), kaliksarenlerin kolay türevlendirilebilme özelliğinden yararlanarak *p*-pozisyonu (upper rim) bölgesi üzerinden farklı fonksiyonel gruplar ile türevlendirilerek sentezlenmiştir. Daha sonra da fenolik-OH (lower rim) bölgesi üzerinden Merrifield reçinesine immobilizasyonu gerçekleştirilerek (Şekil 3.6) polimerik kaliksaren türevleri (MER-3, MER-4 ve MER-5) elde edilmiştir.

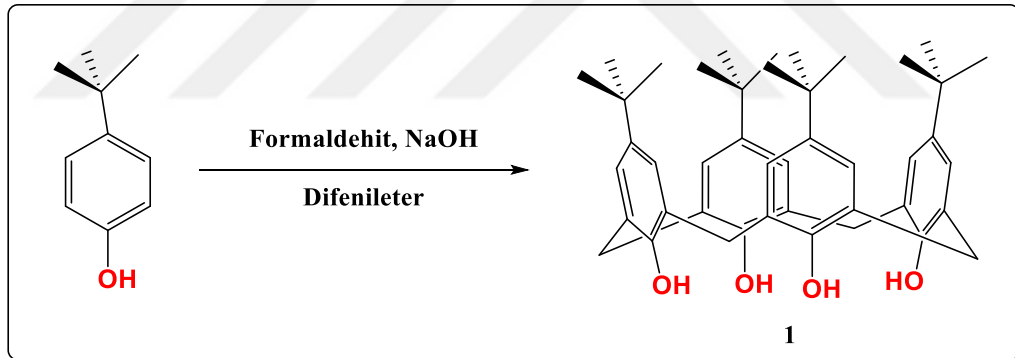


Şekil 3.1. Monomerik kaliks[4]aren bileşiklerinin sentez şeması

3.2.1.1. 5,11,17,23-Tetra-*ter*-bütül-25,26,27,28-tetrahidroksi kaliks[4]aren (1)

1 L'lik üç boyunlu balona sırasıyla 100 g (0,67 mol) *p*-*ter*-bütülfenol, 62,30 mL (0,83 mol) %37'lik formaldehit, 1,20 g (0,03 mol) NaOH eklenir. Ksilol başlığı takılan

balon, sıcaklığı 110 °C'ye ayarlanan mantolu ısıtıcıya yerleştirildikten sonra geri soğutucu sisteminde yaklaşık 2 saat azot gazı altında ısıtılır. Bu süre içerisinde reaksiyondan açığa çıkan su ksilol başlığında toplanır. Başlangıçta sıvı halde olan reaksiyon karışımı, giderek viskoz hale dönüşürken önce turuncumsu daha sonra da sarı renkli katı hale dönüşür. Belirtilen sürenin sonunda oda sıcaklığında soğumaya bırakılır. Soğuyan karışım içerisine 425 mL difenileter ilave edildikten sonra oda sıcaklığında yaklaşık 1 saat karıştırılır. Ksilol başlığı ve azot gazı takılan balon, reaksiyon ortamındaki suyun tamamen giderilmesini sağlamak ve berrak bir karışım elde etmek amacıyla yeniden mantolu ısıtıcıda ısıtılır. Su çıkışı tamamlandığında karışım bir geri soğutucu takılarak 1.5-2 saat kaynatılır. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutularak üzerine 1 L etil asetat eklenerek 1 saat karıştırılır. Çökmenin tamamlanması beklenir. Elde edilen çökelek 100 mL etil asetat ile iki kez yıkandıktan sonra 200 mL asetik asit ve saf su ile yıkanır. Kurutulan ürün toluen ile yeniden kristallendirildikten sonra %62 verim ile parlak ve beyaz kristaller halinde *p-ter*-bütilkaliks[4]aren (**1**) elde edilir (Şekil 3.2) (Gutsche ve ark., 1986).

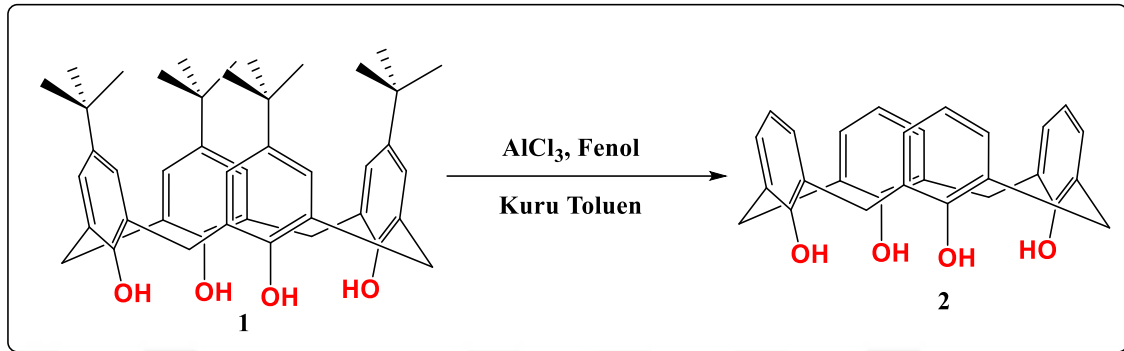


Şekil 3.2. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren (**1**) bileşiğinin sentezi

3.2.1.2. 25,26,27,28-Tetrahidroksi kaliks[4]aren (**2**)

250 mL'lik çift boyunlu balon içerisinde 52,4 g (70,7 mmol) **1** numaralı bileşik, 675 mL kuru toluen ile çözüldükten sonra üzerine 32 g (340 mmol) fenol eklenir. 76 g (570 mmol) AlCl₃ üç eşit parçaya ayrılarak 15 dakika aralıklı olacak şekilde eklenir. En son AlCl₃ ilave edildikten sonra azot gazı ile 4 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Belirtilen süre bittikten sonra organik ve sıvı fazın ayrılması için balon buz banyosu içerisine alınarak 0,2 M HCl çözeltisi eklenir. Elde edilen organik fazın saf su ile asitliği giderilir. Daha sonra MgSO₄ ile kurutma işlemi yapılır. Oluşan sarı renkli çözelti tek boyunlu

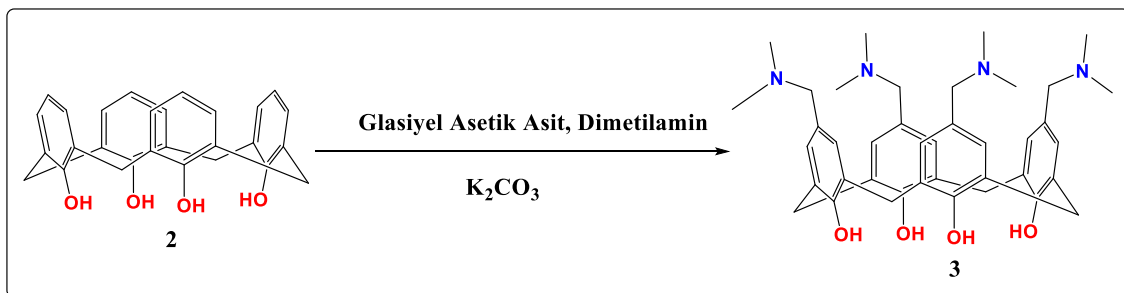
balona alınır ve vakum altında çözücüsü uzaklaştırılır. Çöktürme işlemi için 500 mL metanol kullanılır. Bej rengindeki çöken madde süzülür ve kloroform-metanol karışımı ile kristallendirilerek %78 verim ile beyaz kristaller halinde kaliks[4]aren 2 elde edilir (Şekil 3.3) (Tabakcı, 2006).



Şekil 3.3. Kaliks[4]aren 2 bileşiğinin sentezi

3.2.1.3. 5,11,17,23-tetrakis[(dimetilamino)metil]-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]-aren (3)

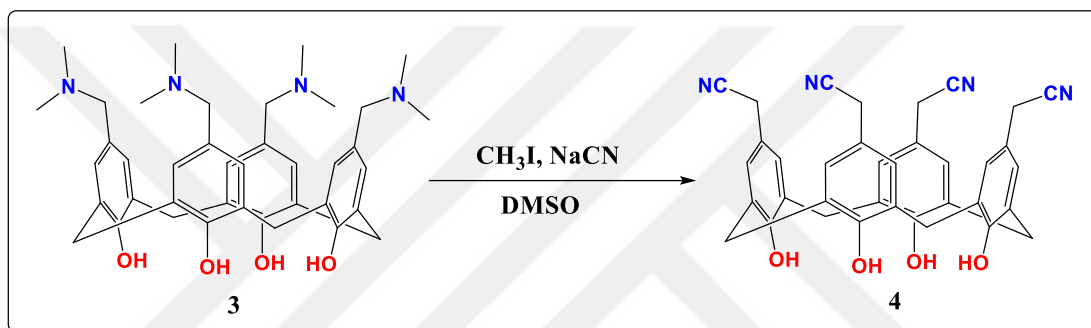
100 mL'lik balona 0,5 g (1,18 mmol) 2 numaralı bileşik eklenerek 15 mL THF içerisinde çözülür ve üzerine 1,42 mL glasiyel asetik asit eklenir. Balondaki reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 15 dakika karıştırılır. Daha sonra 0,803 mL (5,9 mmol) N,N,N',N'-tetrametildiaminometan eklenerek 24 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Süresi dolan reaksiyon ortamında beyaz çökelekler gözlemlenir. Doygun K_2CO_3 çözeltisi ilave edilerek yaklaşık 10 dakika karıştırılır. Balon içerisindeki reaksiyon karışımı 250 mL'lik behere boşaltılarak çöktürme işlemi için üzerine saf su ilave edilir. 1 saat karıştırıldıktan sonra reaksiyon ortamında elde edilen beyaz çökelekler süzülür ve nötrleştirilir. Madde kurutularak beyaz renkli 3 numaralı kaliks[4]aren bileşiği elde edilir (Şekil 3.4) (Gutsche ve Nam, 1988).



Şekil 3.4. Kaliks[4]aren 3 bileşiğinin sentezi

3.2.1.4. 5,11,17,23-Tetrakis(siyanometil)-25,26,27,28-tetrahidroksikaliks[4]aren (4)

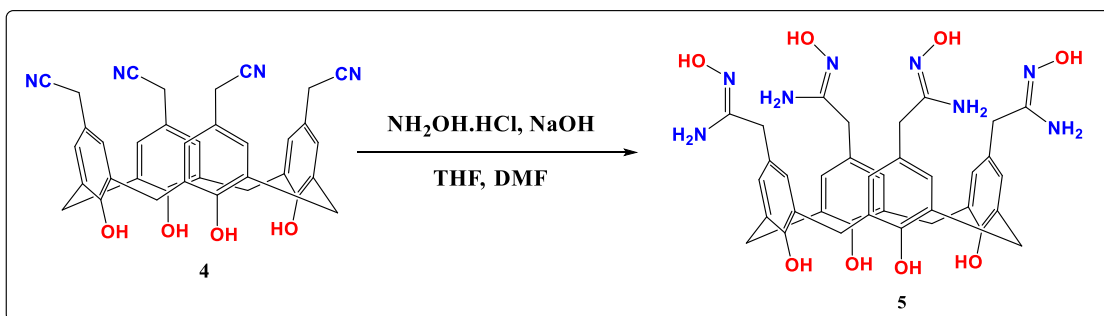
100 mL'lik çift boyunlu balon içerisinde 0,5 g (0,76 mmol) 3 numaralı bileşik, 7 mL DMSO ile çözüldükten sonra üzerine 0,286 mL (4,6 mmol) CH_3I eklenir. Oda sıcaklığında yarım saat karıştırıldıktan sonra 0,45 g (9,2 mmol) NaCN eklenir ve reaksiyon karışımı azot atmosferinde 80°C 'de 2 saat ısıtılır. Belirtilen sürenin sonunda 1 L'lik behere buz eklenerek üzerine 2 M HCl eklenir. Daha sonra balondaki karışım yavaş yavaş bu çözeltinin üzerine eklenir ve sarı renkli çökelekler gözlemlenir. Süzülükten sonra saf su ile asitliği giderilir ve kurutulur. Kalik[4]aren 4 bileşiği %88 verimle soluk sarı renkli katılar halinde elde edilir (Şekil 3.5) (Gutsche ve Nam, 1988).



Şekil 3.5. Kaliks[4]areni 4 bileşiğinin sentezi

3.2.1.5. Amidoksim fonksiyonlu kaliks[4]aren türevinin sentezi (5)

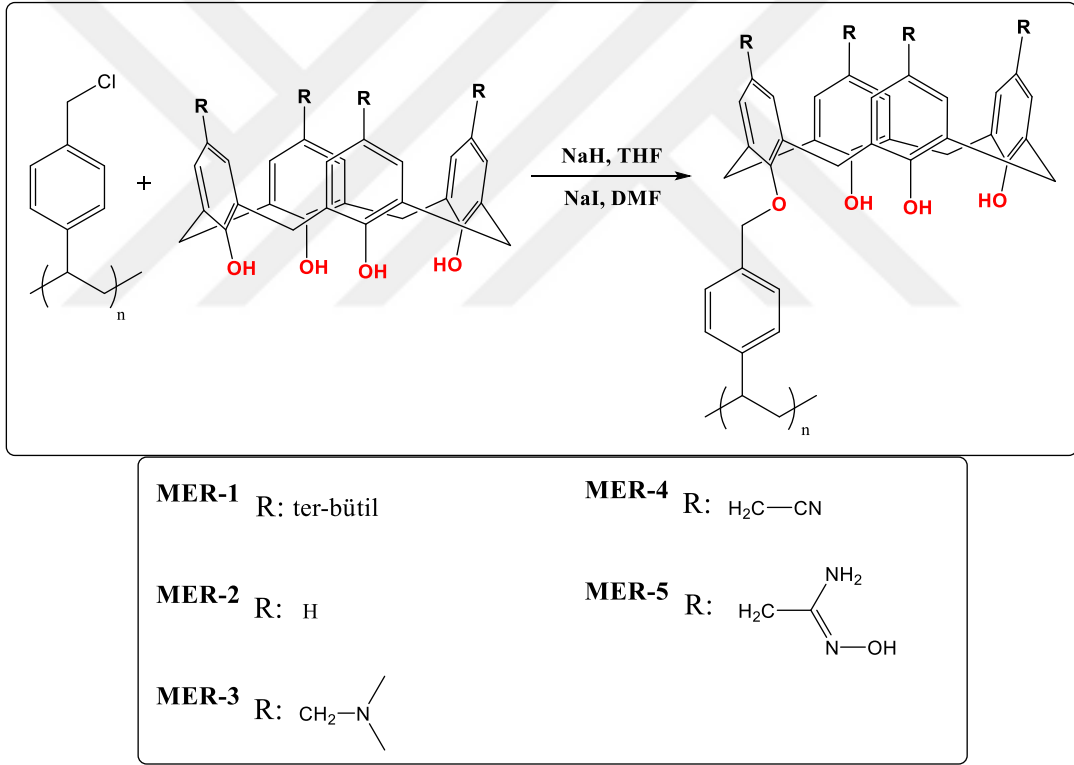
50 mL'lik çift boyunlu bir balon içerisine 0,2 g (0,34 mmol) 4 numaralı bileşik ve 15 mL THF eklendikten sonra çözünene kadar damla damla DMF eklenerek oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra hazırlanan 0,1 M NaOH çözeltisi, 0,1 M $\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$ çözeltisi içerisine çözelti pH'sı 8 olana kadar damla damla eklenir. pH'sı 8 olan çözelti balonun içerisindeki çözeltiye damla damla eklendikten sonra 75°C sıcaklıkta 1 gece karıştırılır (Şekil 3.6) (Lu ve ark., 2016).



Şekil 3.6. Kaliks[4]aren 5 bileşiğinin sentezi

3.2.2. Polimerik kaliks[4]aren bileşiklerinin sentezi

Çift boyunlu 100 mL'lik balon içerisine 0,2 mmol kaliks[4]aren bileşiği (1/2/3/4/5), 50 mL THF ve 1 mmol NaH eklenir. Azot gazı altında 70 °C'de yarım saat karıştırılır. Aynı zamanda çift boyunlu 250 mL'lik bir balon içerisine 0,1 mmol Merrifield reçinesi (0,5 mmol Cl/g reçine), 50 mL THF ve 0,2 mmol NaI eklenir ve bu reaksiyon karışımı da azot gazı altında yarım saat 25 °C'de karıştırılır. 100 mL'lik balondaki karışım, 250 mL'lik balona eklenir ve azot atmosferi altında 70 °C'de 2 gün karıştırılır. Belirtilen sürenin sonunda balon içerisindeki THF uzaklaştırılır. Kalan madde süzülür. Süzülen madde aseton ile yıkanır ve daha sonra kurutularak **MER-1**, **MER-2**, **MER-3**, **MER-4** ve **MER-5** bileşikler elde edilir (Şekil 3.7) (Tabakcı, 2006).

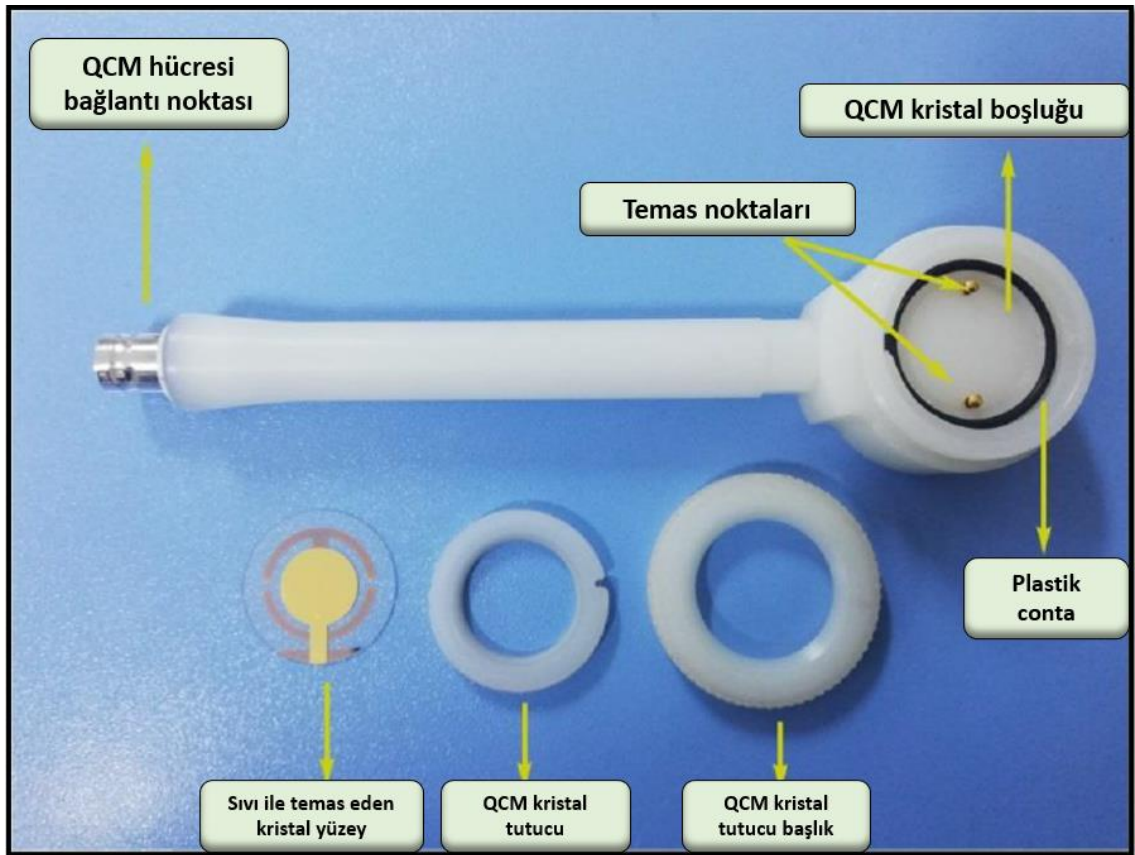


Şekil 3.7. Polimerik kaliksaren bileşiklerinin sentez gösterimi

3.3. Aromatik Kirleticilerin Algılama Çalışmaları

3.3.1. Kaliks[4]aren kaplı QCM çiplerinin hazırlanması

Aromatik kirleticilerin algılama çalışmalarında kullanılacak olan kaliks[4]aren türevleri ile kaplanmış QCM sensörleri hazırlamadan önce kristal çiplerin temizlenmesi gerekmektedir. Temizleme işlemi için bir beher içerisine kloroform eklendi ve bu kloroform içerisinde kristal çipler ultrasonik banyoda 5 dakika bekletilmiştir. Daha sonra saf su ile yıkanarak yüksek saflıkta azot gazı ile kurutulmuştur. Temizleme işleminin ardından QCM kristallerinin temel frekans değerlerini ölçmek amacıyla Şekil 3.8'deki parçalardan oluşan QCM sensör sistemi kullanılmıştır.



Şekil 3.8. Algılama çalışmalarında kullanılan QCM sisteminin parçaları

Temizlenen ve temel frekans ölçüm değerleri belirlenen QCM kristalinin yüzeyine kaliks[4]aren türevlerinin immobilizasyonu için ilk olarak sentezlenen türevlerin kloroform ile 1 mM'lık stok çözeltileri hazırlanmıştır. Daha sonra bu stok çözeltilerden 100 μ L eppendorf tüpüne alınarak 1 mL kloroform ile seyreltilmiştir. Bu çözeltiden 30 μ L alınarak çözeltide bekletme yöntemiyle kaliks[4]aren türevlerinin QCM kristallerin yüzeyine immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir. QCM kristali üzerinde oluşan kütle değişimini belirlemek amacıyla QCM kristali tekrar sisteme yerleştirilmiş ve

frekans değeri kaydedilmiştir. İlk ölçülen frekans değeri ve son ölçülen frekans değeri arasında fark hesaplanarak Hertz birimi cinsinden kaplama kalınlığı belirlenmiştir.

3.3.2. QCM sensör sistemi ve algılama yöntemi

Fenolik aromatik kirleticilerin algılanması çalışmalarında Şekil 3.9’da gösterilen QCM cihazı kullanılmıştır. Bilgisayar ile bağlantısı gerçekleştirilen cihazdan yazılım vasıtasıyla veriler elde edilmiş ve bilgisayar ortamında kaydedilmiştir. Kaliks[4]aren türevleriyle modifiye edilmiş QCM sensörler oluşturulurken kaplamadan önce ve sonra ölçülen frekans değerleri arasındaki fark hesaplanmış ve Hertz (Hz) biriminde kaydedilmiştir. Daha sonra sıvı temaslı sistem çalışmalarını gerçekleştirmek için QCM kristalleri, sistemin akış hücresine (flow-cell) yerleştirilmiştir.



Şekil 3.9. Çalışmada kullanılan QCM cihazı

Çalışmada kaliks[4]aren modifiyeli QCM sensörlerin farklı pH değerlerinde fenolik bileşikler için algılama davranışları frekans değişimleri olarak kaydedilmiştir. Algılama çalışmaları için öncelikle algılanması istenen her bir aromatik kirleticinin farklı pH değerlerinde çözeltileri hazırlanmıştır. Sistemin kararlı hale gelmesi için her bir pH değeri ile çalışılmadan önce aynı pH değerinde hazırlanan saf su, peristaltik pompa yardımıyla sistemden geçirilmiştir. Kararlı hale gelen sisteme hazırlanan 10^{-2} M fenolik bileşik çözeltileri verilmiştir. QCM kristallerinin yüzeyinde sisteme verilen analit tutulduğu için kütle artışı meydana gelmiş ve bu frekansta düşüş olarak gözlemlenmiştir. Böylece QCM sisteminin çalışma prensibinin Sauerbrey denklemi (Denklem 3.1) ile uyumlu olduğu görülmüştür. Daha sonra desorpsiyonun gerçekleşmesi için sistemden

tekrar saf su geçirilmiş ve frekans değerinin başlangıç noktasına gelmesi sağlanmıştır. Tüm QCM çalışmaları aynı prosedür takip edilerek gerçekleştirilmiştir.

$$\Delta m = -\frac{A\sqrt{\rho_q\mu_q}}{2f_0^2}\Delta f \quad (\text{Denklem 3.1})$$

Sauerbrey denkleminde;

Δm : Kristal yüzey üzerinde oluşan kütle değişimi (g),

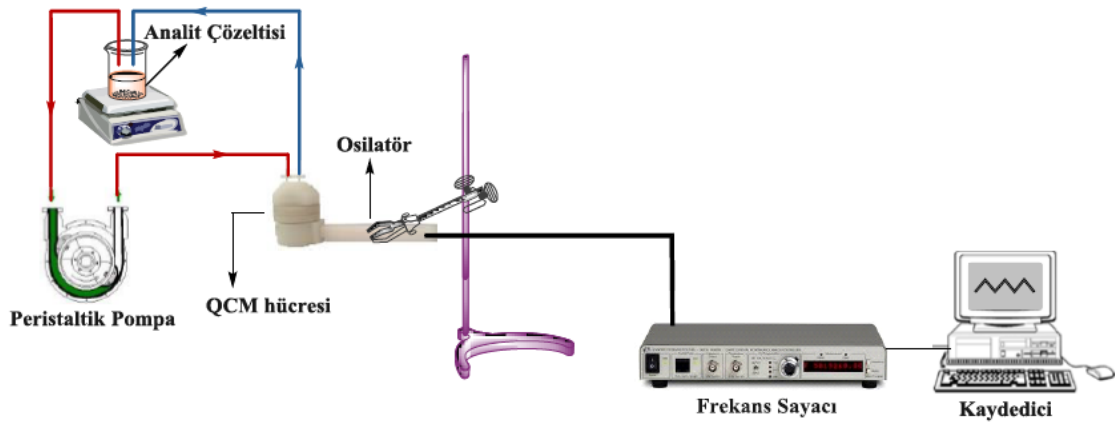
A : Kristal yüzey üzerindeki filmin aktif kullanım alanı (cm²),

ρ_q : Kuartz kristali yoğunluğu (2,648 g/cm³),

μ_q : Kuartz kristalin yüzey gerilimi (2,947 x 10¹¹ dyne/cm²),

Δf : Kristal yüzeyinde kütle değişikliğine bağlı frekans değişimi (Hz),

f_0 : Kuartz kristalin temel frekans değeri (Hz) şeklinde ifade edilmektedir.



Şekil 3.10. Aromatik kirleticilerin algılama çalışmalarında kullanılan QCM ölçüm düzeneği

Sauerbrey denkleminden yararlanarak kaliks[4]aren türevleriyle kaplanmış QCM sensör yüzeyinde tutulan fenolik bileşiklerin algılama miktarları hesaplanmıştır. Bu değerlerden yola çıkılarak kütleli adsorpsiyon verileri (Δm) de hesaplanarak stokiyometrik oran (SO), dağılım katsayısı (DK) ve algılama sınırı (LOD) parametreleri belirlenmiştir.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

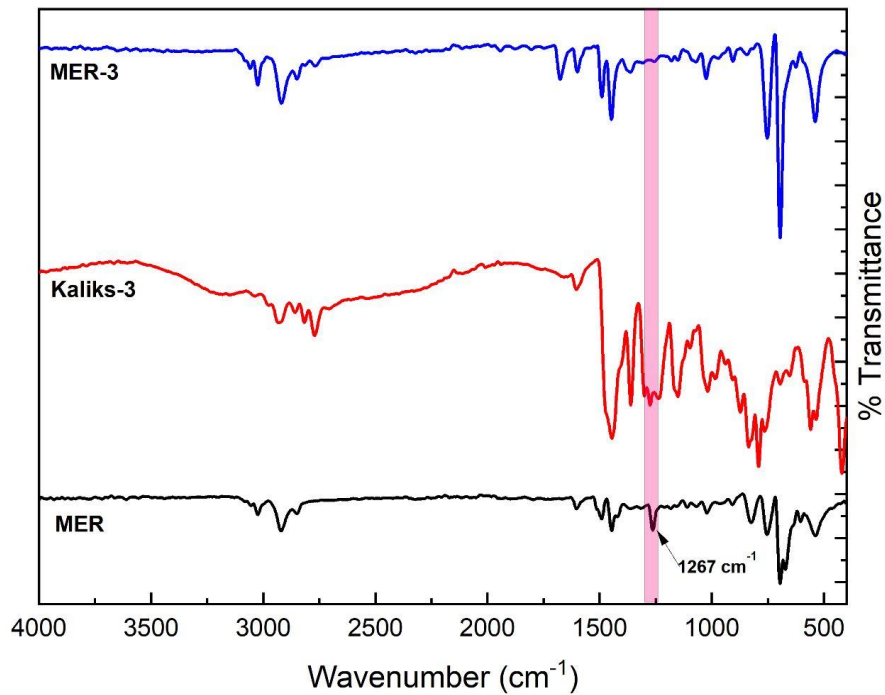
4.1. Kaliksaren Türevlerinin ve Polimerik Yapılarının Sentezi

Kaliksarenler, farklı analitler ile kompleks yapabilme özelliklerine sahip olması nedeniyle algılama çalışmalarında kullanılabilirler. Alt ve üst kısımların farklı fonksiyonlandırılabilme özelliklerinden dolayı kullanım alanları da oldukça geniştir. Bu çalışmada, sulu ortamda bulunabilecek farklı fenolik aromatik kirleticilerin polimerik kaliksaren türevleri ile kaplı QCM sensöründe algılama özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla, kaliksaren iskeletinin alt kısmından Merrifield reçinesine immobilizasyonu gerçekleştirirken, üst kısmından ise farklı fonksiyonel gruplar ile dizayn edilerek farklı aromatik kirleticilere karşı sulu ortamdaki algılama özellikleri belirlenmiştir.

Aromatik kirleticilerin sulu ortamda algılanması için kullanılması planlanan kaliks[4]aren esaslı algılayıcı malzemeler Şekil 3.5’te verilmiştir. Algılama özelliklerini sağlayacak fonksiyonel gruplar içeren monomerik kaliks[4]aren türevlerinin sentezinden sonra bu bileşiklerin kaliks[4]aren yapısının alt kısmından Merrifield reçinesinin benzil klorür grubu üzerinden immobilizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.6). Bunun için öncelikle, *p-ter*-bütilfenolün bazik ortamda formaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda temel *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiği literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Gutsche ve ark., 1986). Elde edilen temel kaliks[4]aren bileşiğinin kuru toluen ortamında $AlCl_3$ ve fenol ile reaksiyonu sonucunda *ter*-bütil gruplarının giderilmesi ile elde edilen kaliks[4]aren 2 türevi literatürdeki gibi sentezlenmiştir (Tabakcı, 2006). Dealkilasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen kaliks[4]aren 2 türevi, sekonder aminlerin formaldehit ve asetik asit ile Mannich reaksiyonu kullanılarak, dimetilamin (%40) ile reaksiyonu sonucunda dimetilaminometil grubu içeren kaliks[4]aren 3 türevi elde edilmiştir. Elde edilen kaliks[4]aren 3 türevi, CH_3I ve DMSO ortamında öncelikle kuaterner yapıya dönüştürüldükten sonra, $NaCN$ ile reaksiyonu ile siyanometil grubu içeren kaliks[4]aren 4 türevi elde edilmiştir (Gutsche ve Nam, 1988). Elde edilen kaliks[4]aren 4 türevinin THF ortamında hidroksilamin hidroklorür ile reaksiyonu sonucunda ise amidoksim grubu içeren kaliks[4]aren 5 türevi literatürdeki metodun modifiye edilmesi ile elde edilmiştir (Lu ve ark., 2016). Elde edilen tüm kaliks[4]aren türevlerinin karakterizasyonu 1H -NMR ve FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirilmiştir. Böylece sentezlenen ve yapıları doğrulanan kaliks[4]aren türevleri 3, 4 ve 5, Merrifield reçinesi üzerine literatürdeki

metotlar kullanılarak polimerik kaliks[4]aren türevleri (**MER-3**, **MER-4** ve **MER-5**) elde edilmiş ve yapıları FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.

Elde edilen dimetilaminometil grubu içeren kaliks[4]aren **3** türevi ile Merrifield reçinesinin reaksiyonu sonucunda elde edilen polimerik kaliks[4]aren türevinin (**MER-3**), monomerik analogunun ve Merrifield reçinesinin FT-IR spektrumları Şekil 4.1'te verilmiştir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde Kaliks[4]aren **3** türevine ait OH grubuna ait bandın **MER-3** polimeri içerisinde tamamen kaybolduğu diğer taraftan Merrifield yapısında bulunan C-Cl bağına ait 1267 cm^{-1} deki bandın **MER-3** polimerinin spektrumunda hemen hemen kaybolduğu görülmüştür.

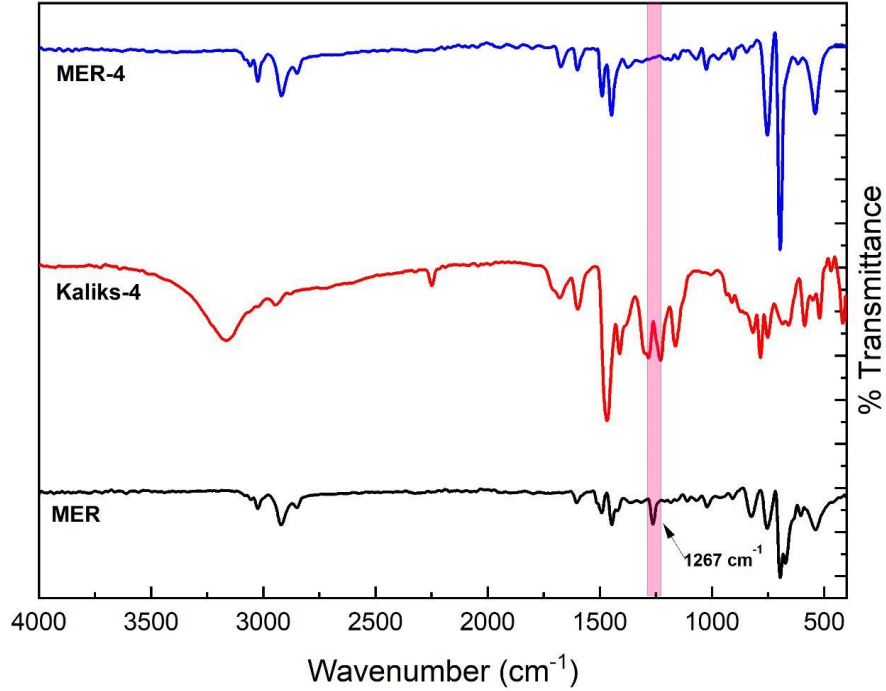


Şekil 4.1. Kaliks[4]aren türevi **3**, Merrifield reçinesi ve **MER-3**'ün FT-IR spektrumları

Elde edilen kaliks[4]aren **3** türevinin DMSO ortamında, CH_3I ve NaCN ile reaksiyonu sonucunda siyanometil grubu içeren kaliks[4]aren türevi **4** elde edilmiş ve yapısı FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Şekil 4.2'deki FT-IR spektrumunda CN bağına ait 2248 cm^{-1} de tespit edilen titreşim bandı yapıyı doğrulamıştır.

Elde edilen siyanometil grubu içeren kaliks[4]aren **4** türevi ile Merrifield reçinesinin reaksiyonu sonucunda elde edilen polimerik kaliks[4]aren türevinin (**MER-4**), monomerik analogunun ve Merrifield reçinesinin FT-IR spektrumları Şekil 4.2'de verilmiştir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde kaliks[4]aren **4** türevine ait OH grubuna ait bandın **MER-4** polimeri içerisinde tamamen kaybolduğu diğer taraftan

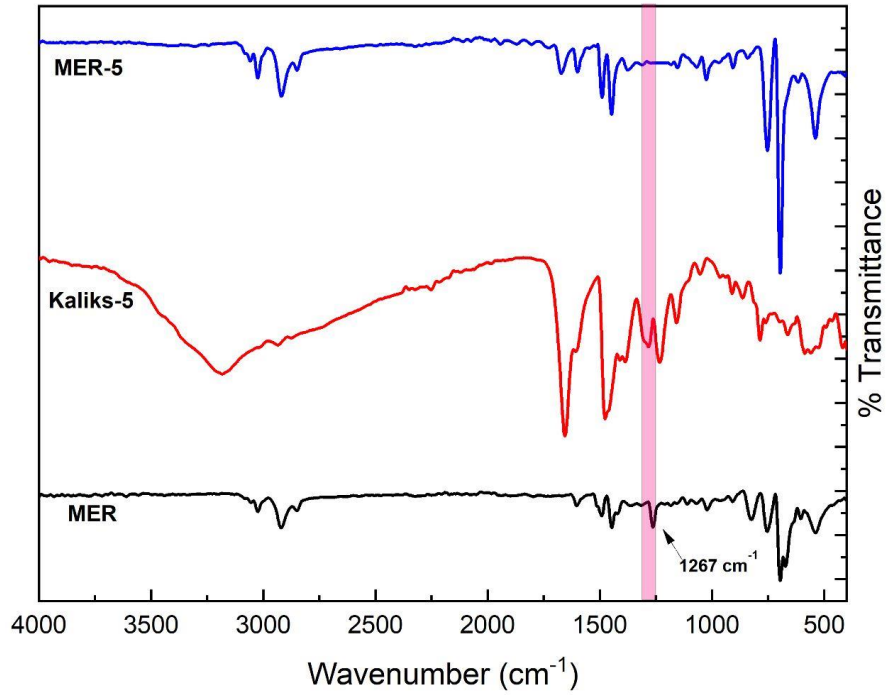
Merrifield yapısında bulunan C-Cl bağına ait 1267 cm^{-1} deki bandın **MER-4** polimerinin spektrumunda hemen hemen kaybolduğu görülmüştür.



Şekil 4.2. Kaliks[4]aren türevi 4, Merrifield reçinesi ve **MER-4**'ün FT-IR spektrumları

Elde edilen kaliks[4]aren 4 türevinin THF ortamında, hidroksilamin ile reaksiyonu sonucunda kaliks[4]aren 5 türevi elde edilmiş ve yapısı FT-IR spektroskopisi ile incelenmiştir. Şekil 4.3'teki FT-IR spektrumunda 2248 cm^{-1} deki bandın kaybolması, buna karşın oksim grubuna ait olan 1655 cm^{-1} de C=N bağı, 940 cm^{-1} de N-O bağı, 1476 cm^{-1} de N-H bağı ve 1157 cm^{-1} de de C-N bağına ait olan piklerin varlığı ile amidoksim içeren kaliks[4]aren 5 türevinin yapısı doğrulanmıştır.

Elde edilen amidoksim grubu içeren kaliks[4]aren 5 türevi ile Merrifield reçinesinin reaksiyonu sonucunda elde edilen polimerik kaliks[4]aren türevinin (**MER-5**), monomerik analogunun ve Merrifield reçinesinin FT-IR spektrumları Şekil 4.3'te verilmiştir. Elde edilen spektrumlar incelendiğinde kaliks[4]aren 5 türevine ait OH grubuna ait bandın **MER-5** polimeri içerisinde tamamen kaybolduğu diğer taraftan Merrifield yapısında bulunan C-Cl bağına ait 1267 cm^{-1} deki bandın **MER-5** polimerinin spektrumunda hemen hemen kaybolduğu görülmüştür.



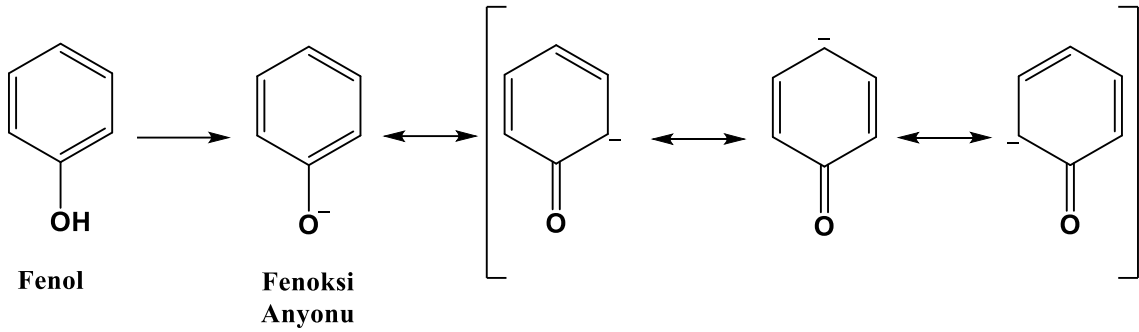
Şekil 4.3. Kaliks[4]aren türevi 5, Merrifield reçinesi ve **MER-5**'in FT-IR spektrumları

Böylece elde edilen monomerik ve polimerik kaliks[4]aren türevleri sulu ortamda bazı fenolik aromatik kirleticilerin QCM sisteminde algılanması çalışmalarında algılayıcı malzeme olarak kullanılmıştır. Bu amaçla gerçekleştirilen QCM çalışmaları aşağıda verilmiştir.

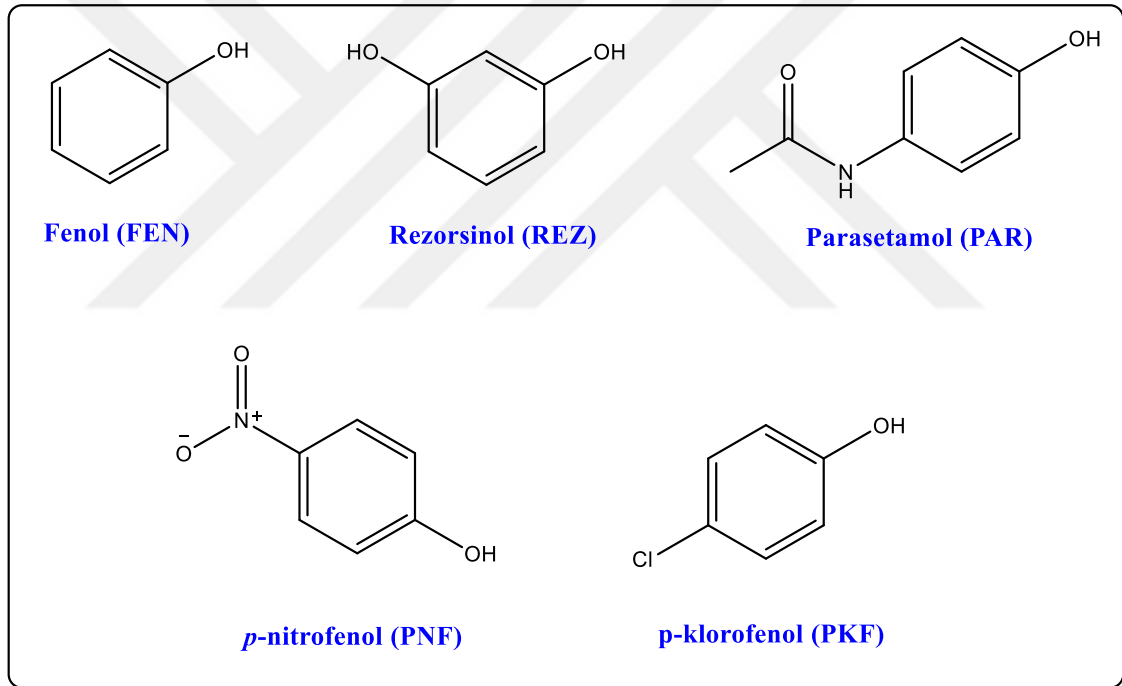
4.2. Fenolik Aromatik Kirleticilerin Sulu Ortamda Tespiti

Sentezlenen kaliks[4]aren türevleri ve bu türevlerden hazırlanan Merrifield reçinesine bağlı polimerik kaliks[4]aren türevleri kullanılarak QCM sensöründe sulu ortamda farklı fenolik aromatik kirleticilere (fenol (FEN), rezorsinol (REZ), *p*-klorofenol (PKF), *p*-nitrofenol (PNF) ve parasetamol (PAR)) karşı algılama özellikleri incelenmiştir. Bunun için öncelikle belirlenen fenolik aromatik kirleticilerin pH değeri 2-6-10 ve konsantrasyonu 10^{-2} M olacak şekilde çözeltileri hazırlanmıştır. Fenolik yapıdaki bu aromatik kirleticilerin farklı pH değerlerinde farklı formlarda bulunduğu bilinmektedir. Örneğin fenolik analitlerin temelini oluşturan FEN yapısı, bazik ortamda bir proton kaybederek fenoksi (fenolat) anyonu haline dönüşür. Şekil 4.4'te verilen rezonans yapıları incelendiğinde anyonik ve nötral durumlarda farklı özelliklerin ortaya

çıkabileceği açıkça görülmektedir. Bu nedenle QCM çalışmaları hem nötral hem de anyonik formların değerlendirilebilmesi için farklı pH şartlarında gerçekleştirilmiştir.



Şekil 4.4. Fenol bileşiğinin nötral ve bazik ortamdaki rezonans durumunun gösterimi



Şekil 4.5. Sulu ortamda algılama çalışmaları gerçekleştirilen aromatik kirleticiler

Elde edilen kaliks[4]aren türevleri ve polimerik kaliks[4]aren türevleri kullanılarak QCM sensöründe sulu ortamda Şekil 4.5'te verilen fenolik aromatik analitlere karşı algılama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle analitlerin farklı pH (2, 6, 10) şartlarında dimetilaminometil grubu içeren kaliks[4]aren 3 türevi kaplı QCM sensöründe algılama çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen frekans değişim değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Kaliks[4]aren 3 türevi kaplı QCM sensör kullanılarak elde edilen frekans değişim değerleri

	pH 2*	pH 6*	pH 10
FEN	-	-	42,5
REZ	-	-	37,7
PKF	-	-	40,2
PAR	-	-	24,2
PNF	-	-	16,6

*Bu pH şartlarında kaliks[4]aren 3 türevi protonlanma dolayısıyla suda çözünürlük özelliği kazandığından sensör yüzeyindeki kaplamanın deforme olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle ilgili pH şartlarında elde edilen veriler gerçek algılamayı yansıtmayacağı için burada verilmemiştir.

Çizelge 4.1'deki frekans değişimi sonuçlarına göre pH 10 değerinde yüksek bir algılama gerçekleşirken, pH 2 ve pH 6 değerinde düşük değerler elde edilmiştir (Çizelge 4.1'deki dipnotta ve aşağıda belirtilen sebepten dolayı pH 2 ve pH 6 da elde edilen değerler burada verilmemiştir). Asidik ortam şartlarında dimetilaminometil grubu içeren kaliks[4]aren 3 türevinin proton kazanarak kuaterner yapıya dönüşerek pozitif bir merkez oluşturduğu ve böylece fenolik aromatik kirleticilerin algılayıcı moleküller ile katyon- π etkileşimleri veya hidrojen bağı etkileşimleri yoluyla frekans değişimi gözlemlendiği düşünülmüştür. Ancak, çalışma sonucunda kaplama kalınlığı ölçümü gerçekleştirildiğinde kaplama kalınlığının azaldığı görülmüştür. Bu durum asidik pH şartlarında protonlanmış kaliks[4]aren 3 türevinin sıvı temaslı sistemde çözünürlük kazandığı, bu nedenle de QCM yüzeyinde kaplı film tabakasının bozulduğu şeklinde değerlendirilmiştir. Diğer taraftan pH 10 şartlarında kayda değer frekans değişimi değerleri elde edilmiş ve anyonik haldeki fenolik türlerin yapısına bağlı olarak bu değerler farklılık göstermiştir. Burada öncelikle reseptör ile analit arasındaki etkileşimde rol oynayan unsurlar üzerinde bir değerlendirme yapılmıştır. Buna göre yapısal olarak fenolat formundaki fenolik bileşiklerin öncelikle kaliks[4]aren 3 türevinin OH gruplarıyla hidrojen bağı etkileşimlerinin, buna ilaveten oldukça yüksek elektron yoğunluğuna sahip olan aromatik birimleri ile reseptör aromatik birimleri arasında gerçekleşen π - π etkileşimleri ve hidrofobik etkileşimlerin bu frekans değişimlerinde belirleyici olduğu değerlendirilmiştir. Bu değerlendirme ışığında çalışılan fenolik türlerin aromatik birimlerinin elektron yoğunlukları karşılaştırılmıştır. Bu durumda çalışılan fenolik türlerden yapı itibarıyla nispeten aromatik kısımları daha fazla elektron yoğunluğuna sahip sadece hidroksil grubu içeren FEN ve REZ durumunda ve hidroksil grubu yanında klor atomu içeren PKF durumunda reseptör-analit arasında nispeten daha güçlü etkileşimler gerçekleşmiş ve daha yüksek frekans değerleri elde edilmiştir. Diğer taraftan

PAR ve PNF durumunda ise nispeten daha düşük frekans değişimi değerlerinin elde edildiği görülmüştür. Burada karbonil grubu içeren PAR ve nitro grubu içeren PNF yapılarının aromatik halkayı elektronca deaktive edici özellikleri dolayısıyla reseptör-analit arasındaki etkileşimlerin nispeten daha zayıf olmasının daha düşük frekans değişimlerine neden olduğu değerlendirilmiştir. Tüm sonuçlara bakıldığında ise en yüksek frekans değişiminin FEN durumunda gerçekleştiği görülmüştür.

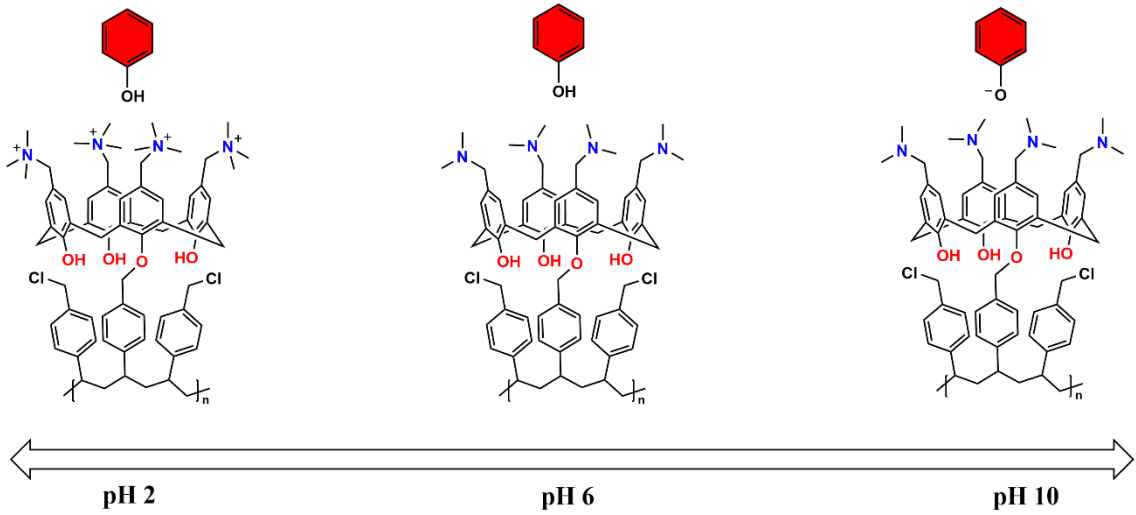
Sonraki aşamada ise kaliks[4]aren **3** türevinin polimerik yapıdaki durumunu görmek için aynı şartlarda kaliks[4]aren **3** türevi bağlı Merrifield reçinesi (**MER-3**) kaplı QCM sensöründe algılama çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen frekans değişim değerleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Çizelge 4.2. **MER-3** türevi kaplı QCM sensörü kullanılarak elde edilen frekans değişim değerleri

	pH 2	pH 6	pH 10
FEN	7,6	0,4	23,2
REZ	1,2	1,6	10,2
PKF	<1,0	0,8	12,5
PAR	<1,0	4,0	12,2
PNF	4,1	6,2	6,1

Çizelge 4.2’deki sonuçlara bakıldığında **MER-3** kaplı QCM sensörün monomerik analogu ile kaplı QCM sensörü ile elde edilen frekans değişimleri ile genel olarak uyumlu sonuçlar verdiği görülmüştür. Burada monomerik yapının polimerik yapıya dönüştürülmesi ile asidik şartlardaki kaplamanın deformasyonu sorunu da ortadan kalkmış ve böylece asidik şartlardaki frekans değişimleri ölçülebilmektedir. Bu durum polimerik yapıların ortam şartlarına karşı dayanaklılığını ortaya koymuştur. Bu da çalışmanın polimer yaklaşımını destekleyen bir unsur olmuştur. Bununla birlikte asidik şartlarda algılamanın oldukça düşük seviyelerde gerçekleştiği gözlenmiştir. Çizelge 4.2’deki sonuçlar her ne kadar genel olarak monomerik durumla uyumlu olsa da değer olarak daha düşük seviyelerde frekans değişimleri gözlenmiştir. Bu sonuç polimerik yapıdaki kaliksaren içeriğinin monomerik kaliksarene göre çok da düşük oranda olmasından kaynaklandığına yorumlanmıştır. Buna göre polimerik yapıda daha az sayıda reseptör analitle etkileşmiş ve nispeten daha düşük frekans değişimleri elde edilmiştir. Buna ilaveten polimerik yapıdaki düşük frekans değişimlerinin yapıdaki kaliksaren OH gruplarından birinin Merrifield reçinesine bağlanması, diğerlerinin de Merrifield reçinesindeki açıkta kalan klor atomları ile hidrojen bağı ya da elektrostatik etkileşimler sonucu etkinliğini kaybetmesinden dolayı monomerik durumdaki algılamadaki hidrojen

bağı etkileşimlerinin katkısının ortadan kalkmasından kaynaklandığı şeklinde değerlendirilmiştir. Tüm sonuçlara bakıldığında ise en yüksek frekans değişiminin FEN durumunda, en düşük frekans değişiminin ise PNF durumunda gerçekleştiği görülmüştür. Farklı pH şartlarında **MER-3** türevinin gerçekleşmesi muhtemel FEN algılama mekanizması ise Şekil 4.6'da gösterilmiştir.



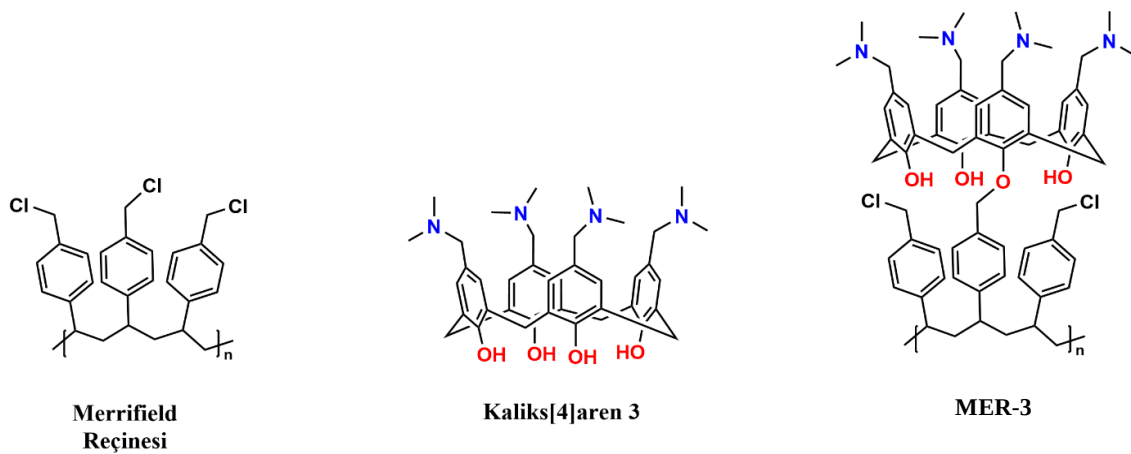
Şekil 4.6. **MER-3** türevinin farklı pH'larda FEN ile muhtemel algılama mekanizması

Hazırlanan polimerik yapılarda destek malzemesi olarak kullanılan Merrifield reçinesinin algılama özelliğini incelemek için sadece Merrifield reçinesi (Şekil 4.7) kaplı bir QCM sensörü hazırlanarak farklı fenolik aromatik kirleticilere karşı algılama özellikleri incelenmiş ve elde edilen frekans değişimi değerleri kaliksaren 3 türevi ve **MER-3** (Şekil 4.7) sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.3'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, genel itibarıyla düşük frekans değişimlerinin Merrifield reçinesi kaplı olan QCM sensöründe elde edildiği görülmüştür. Bu da destek malzemesi olarak kullanılan Merrifield reçinesinin algılamada etkili olduğunu ancak kaliksaren içeriğinin bu algılamaya katkı sağladığını ortaya koymuştur. Özellikle FEN durumunda bu katkının oldukça fazla olduğu görülmüştür. Merrifield reçinesinin algılamadaki etkisinin yapısındaki aromatik birimler ile fenolik türlerin kaliksaren durumundakine benzer şekilde etkileşiminden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Bu durum da her iki yapıda da algılamada etkili olan etkileşimlerin özellikle hidrojen bağı, π - π etkileşimleri ve hidrofobik etkileşimler olduğuna işaret etmiştir. Burada benzer gruplar içermesine rağmen kaliksaren yapısının daha etkili olmasının kaliksarenin halkalı yapıda olmasından kaynaklandığı ve dolayısıyla kaliksarenin hidrofobik ve elektronca zengin boşluğu

içerisinde fenolik türlerle daha kararlı ve güçlü etkileşimler gerçekleştirdiği şeklinde bir değerlendirme yapılmıştır. Bu da fenolik aromatik kirliliklerin algılanmasında reseptör olarak kaliksaren yapısının tercih edilmesini destekleyen bir sonuç olmuştur.

Çizelge 4.3. MER, kaliks[4]aren 3 ve MER-3 kaplı QCM sensör kullanılarak elde edilen frekans değişimleri

	MER	Kaliks[4]aren 3	MER-3
FEN	13,0	42,5	23,2
REZ	10,6	37,7	10,2
PKF	12,1	40,2	12,5
PAR	10,2	24,2	12,2
PNF	11,3	16,6	6,1



Şekil 4.7. Merrifield reçinesi, kaliks[4]aren 3 türevi ve MER-3 polimeri

Hazırlanan QCM sensörlerin algılama performanslarının daha doğru değerlendirilebilmesi ve karşılaştırılabilmesi için algılamada reseptör-analit arasındaki stokiyometrik oran (SO) değerleri hesaplanmıştır. Stokiyometrik oran, yüzeyde bulunan bir mol algılayıcı molekülün (reseptör) çalışma sonucunda kaç mol analit ile etkileştiğini gösteren birimsiz bir ifadedir. Kaliks[4]aren 3 türevi ile kaplı QCM sensörün farklı fenolik aromatik kirleticilere karşı farklı pH değerlerinde elde edilen frekans değişimi verileri kullanılarak hesaplanan SO değerleri Çizelge 4.4’te verilmiştir (Çizelge 4.4’teki dipnotta ve daha önce belirtilen sebepten dolayı pH 2 ve pH 6 da elde edilen değerler burada verilmemiştir).

Çizelge 4.4. Kaliks[4]aren 3 türevi kaplı QCM sensör kullanılarak farklı pH değerlerinde elde edilen SO değerleri

	pH 2*	pH 6*	pH 10
FEN	-	-	1,18
REZ	-	-	0,89
PKF	-	-	0,82
PAR	-	-	0,42
PNF	-	-	0,31

*Bu pH şartlarında kaliks[4]aren 3 türevi protonlanma dolayısıyla suda çözünürlük özelliği kazandığından sensör yüzeyindeki kaplamanın deforme olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle ilgili pH şartlarında elde edilen veriler gerçek algılamayı yansıtmayacağı için burada verilmemiştir.

Hesaplanan SO değerleri incelendiğinde, beklendiği gibi pH 10 şartlarında en düşük frekans değişimine sahip olan iki fenolik bileşik olan PNF ve PAR için SO değerlerinin de en düşük seviyelerde olduğu, en yüksek frekans değişimine sahip olan FEN için ise en yüksek SO değerinin elde edildiği görülmüştür. En yüksek SO değerine sahip FEN için yüzeyde 1 mol algılayıcı molekül ile 1,12 mol FEN molekülünün etkileştiği, başka bir deyişle kompleksleşmenin neredeyse 1:1 oranında gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Kaliks[4]aren 3 türevi ile gerçekleştirilen QCM çalışmalarından elde edilen veriler ışığında QCM çalışmalarına sentezlenen diğer kaliks[4]aren türevleri ile devam edilmiştir. Daha önceki çalışmalarda elde edilen sonuçlarda pH 10 şartlarında en iyi sonuçlar elde edildiği için diğer kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM sensörler ile de çalışmalar, pH 10 değerinde gerçekleştirilmiştir. Bu amaçla öncelikle siyanometil grubu içeren kaliks[4]aren 4 türevi kaplı QCM sensörü ile çalışılmış ve elde edilen frekans değişimi değerleri karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.5'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Kaliks[4]aren 3 ve kaliks[4]aren 4 türevi kaplı QCM sensörler ile elde edilen frekans değişimleri

	Kaliks[4]aren 3	Kaliks[4]aren 4
FEN	42,5	11,6
REZ	37,7	14,7
PAR	24,2	13,6
PNF	16,6	6,7
PKF	40,2	20,6

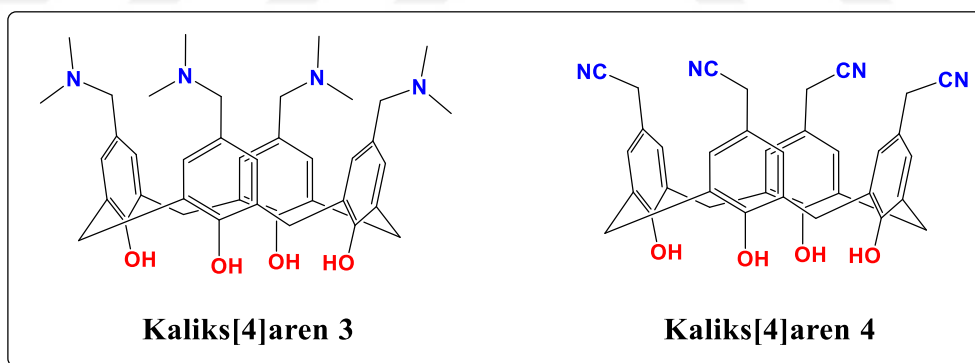
Çizelge 4.5'teki frekans değişimi değerleri incelendiğinde kaliks[4]aren 4 türevi (Şekil 4.8) kaplı QCM sensörün tüm fenolik aromatik kirleticiler için kaliks[4]aren 3 türevi (Şekil 4.8) ile kaplı QCM sensöre göre çok daha düşük algılama sergilediği

görülmüştür. Elde edilen sonuçların başka bir açıdan değerlendirilmesi için her iki sensörün SO değerleri Çizelge 4.6’da karşılaştırılmıştır.

Çizelge 4.6. Kaliks[4]aren 3 ve kaliks[4]aren 4 türevi kaplı QCM sensörlerin SO değerleri

	Kaliks[4]aren 3	Kaliks[4]aren 4
FEN	1,18	0,22
REZ	0,89	0,24
PAR	0,42	0,16
PNF	0,31	0,09
PKF	0,82	0,29

Hesaplanan SO değerleri karşılaştırıldığında, beklendiği gibi kaliks[4]aren 4 türevi durumunda elde edilen değerlerde önemli bir miktarda düşüş olduğu görülmüştür. Burada algılamadaki düşüşün kaliks[4]aren 4 türevinin yapısındaki siyanometil grubunun aromatik halkayı deaktive edici özelliğinin hidrojen bağı etkileşimlerini olumsuz etkilemesinden kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Buna karşın kaliks[4]aren 3 türevinin yapısındaki dimetilamino grubunun aromatik halkayı aktive edici özelliğinin hidrojen bağı etkileşimlerini olumlu yönde etkileyerek daha yüksek algılama sergilemesi de bu durumu desteklemiştir.



daha düşük algılama sergilediği görülmüştür. Elde edilen sonuçların başka bir açıdan değerlendirilmesi için her üç sensörün SO değerleri Çizelge 4.8’de karşılaştırılmıştır.

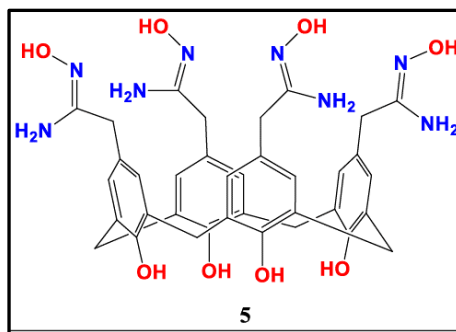
Çizelge 4.7. Kaliks[4]aren 3, kaliks[4]aren 4 türevi ve kaliks[4]aren 5 türevi kaplı QCM sensörler ile elde edilen frekans değişimleri

	Kaliks[4]aren 3	Kaliks[4]aren 4	Kaliks[4]aren 5
FEN	42,5	11,6	13,3
REZ	37,7	14,7	6,8
PAR	24,2	13,6	7,4
PNF	16,6	6,7	3,0
PKF	40,2	20,6	7,0

Çizelge 4.8. Kaliks[4]aren 3 ve kaliks[4]aren 4 türevi kaplı QCM sensörlerin SO değerlerinin karşılaştırılması

	Kaliks[4]aren 3	Kaliks[4]aren 4	Kaliks[4]aren 5
FEN	1,18	0,22	0,48
REZ	0,89	0,24	0,21
PAR	0,42	0,16	0,16
PNF	0,31	0,09	0,07
PKF	0,82	0,29	0,19

Hesaplanan SO değerleri karşılaştırıldığında, beklendiği gibi kaliks[4]aren 5 türevi durumunda elde edilen değerlerde FEN dışında (kaliks[4]aren 4’e göre) tüm fenolik türler için düşüş olduğu görülmüştür. Burada algılamadaki düşüşün kaliks[4]aren 5 türevinin yapısındaki amidoksim grubunun kendi içinde ve kendi aralarındaki hidrojen bağı etkileşimlerinin fenolik türlerin kaliksaren boşluğuna ulaşmasında sterik engel oluşturmasından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır. Buna karşın kaliks[4]aren 3 ve 4 türevlerinin fonksiyonel gruplarında böyle bir sterik engel durumunun oluşmaması dolayısıyla bu türevler ile kaplı QCM sensörlerin diğer katkı sağlayan etkileşimler ile birlikte daha yüksek algılama sergilemesi de bu durumu desteklemiştir.



Şekil 4.9. Kaliks[4]aren türevi 5’in yapısı

Böylece monomerik kaliks[4]aren türevleri, **MER** ve **MER-3** kaplı QCM sensörler ile algılama çalışmaları gerçekleştirilmiş oldu. Sonraki aşamada ise monomerik kaliks[4]aren türevleri 4 ve 5'in polimerik yapıları (**MER-4** ve **MER-5**) ile kaplı QCM sensörler ile de farklı fenolik aromatik kirleticilere karşı, pH 10'da algılama çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen frekans değişimi değerleri Merrifield reçinesi (**MER**) ve diğer polimerik kaliksaren türevi (**MER-3**) ile kaplı QCM sensörlerin algılama sonuçları ile karşılaştırmalı olarak Çizelge 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.9. MER, MER-3, MER-4 ve MER-5 kaplı QCM sensörler ile elde edilen frekans değişimleri

	MER	MER-3	MER-4	MER-5
FEN	13,0	23,2	26,0	15,0
REZ	10,6	10,2	18,7	15,3
PAR	10,2	12,2	14,8	11,9
PNF	11,3	6,1	17,4	10,7
PKF	12,1	12,5	20,3	16,4

Çizelge 4.9, tüm polimerik yapılarla kaplı QCM sensörlerin fenolik kirleticileri algılama özelliklerinin karşılaştırılmasını sağlamıştır. Buna göre öncelikle daha önce de belirtildiği üzere destek maddesi **MER** ile kaplı QCM sensörün genel olarak en düşük algılama değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu da algılamada kaliksaren içeriğinin önemi ortaya çıkarmış ve ilgili açıklama yukarıda verilmiştir. Diğer taraftan kaliks[4]aren türevi kaplı QCM sensörler kendi aralarında değerlendirildiğinde ise **MER-4** kaplı QCM sensörün tüm fenolik türler için diğerlerine göre daha yüksek frekans değişimleri gösterdiği görülmüştür. Ancak bazı durumlarda frekans değerlerinin birbirine yakın olması sonuçların değerlendirilmesinde belirsizlik oluşturmuştur. Bu nedenle birimsiz bir ifade olan, bir mol algılayıcı molekülün kaç mol analit tuttuğunu gösteren SO değerleri polimerik yapılar için de hesaplanmıştır. Bu durumda polimerik yapıdaki kaliks[4]aren içeriğinin belirlenmesi önemli bir hale gelmiştir. Literatürde farklı kaliks[4]aren türevleri içeren Merrifield reçinelerinin yapılarındaki kaliks[4]aren miktarı analizleri gerçekleştirildiğinde en fazla bağlanma yüzdesinin %27 olduğu görülmüştür (Jain ve ark., 2004; Memon ve ark., 2005; Akceylan ve ark., 2006; Jain ve ark., 2006a; Memon ve ark., 2006; Qureshi ve ark., 2011). Buna göre bu çalışma ile aynı reaksiyon koşullarında ve benzer moleküllerin kullanıldığı göz önüne alınarak polimerik yapıya kaliksaren

bağlanma oranının en azından %10 olabileceği varsayılmış ve aşağıdaki işlemler gerçekleştirilerek polimerik yapıdaki kaliksaren miktarları belirlenmiştir.

Kaliksaren bağlı Merrifield reçinelerinde reaksiyon gerçekleşirken stokiyometrik olarak 1 mol kaliksaren türevi 1 mol Cl ile etkileşmektedir. Bu nedenle Denklem 4.1 kullanılarak bağlanan kaliksaren mol miktarı bulunabilir.

$$10\% = 100 \times \frac{x \text{ mmol Cl}}{0,5 \text{ mmol Cl/g polimer}} \times \frac{1 \text{ mmol kaliksaren}}{1 \text{ mmol Cl}} \quad (\text{Denklem 4.1})$$

Buradan sonuç olarak 0,05 mmol kaliksaren / g polimer olarak hesaplanabilir. Bu noktadan sonra elde edilen polimer içerisindeki kaliksaren miktarının hesaplanması gerekmektedir. Çalışmada elde edilen **MER-3** miktarı 0,169 g olmuştur. Buna göre Denklem 4.1 kullanılarak **MER-3** yapısındaki kaliksaren miktarı aşağıdaki gibi hesaplanmıştır.

1 g polimer → 0,05 mmol kaliksaren içeriyorsa

0,169 g polimer → A mmol kaliksaren içerecektir. Buna göre;

$$\begin{aligned} A &= \frac{0,169 \text{ g polimer} \times 0,05 \text{ mmol kaliksaren}}{1 \text{ g polimer}} \\ &= 8,45 \times 10^{-3} \text{ mmol kaliksaren} \end{aligned} \quad (\text{Denklem 4.2})$$

Yapılan hesaplama sonucunda 0,169 g **MER-3** içerisinde $8,45 \times 10^{-3}$ mmol kaliksaren olduğu belirlenmiştir. Elde edilen frekans değişimi değerleri incelendiğinde, sadece Merrifield kaplı QCM sensörün de iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak **MER** yapısında sadece birim olarak benzil klorür yapısı bulunmaktadır ve kaliksaren ile karşılaştırıldığında daha küçük bir yapıdır. Yani aynı mol miktarda kaplama yapılsa bile yüzeydeki madde miktarı fazla olacağı için algılamanın da fazla olması beklenir. Bu nedenle kaliksaren içeren Merrifield polimerleri kendi aralarında değerlendirilmiştir. SRS200 QCM sisteminde 1 Hz'lik bir değişim yaklaşık olarak $8,96 \times 10^{-8}$ g'lık bir değişime neden olmaktadır. Bu nedenle elde edilen kaplama miktarlarından yüzeydeki polimerik malzeme miktarı Denklem 4.3'deki gibi hesaplanmıştır.

$$\begin{aligned}
 m \text{ g polimer@QCM} &= 286 \text{ Hz } \mathbf{MER-3} \text{ kaplı QCM} \times \frac{8,96 \times 10^{-8} \text{ g}}{1 \text{ Hz}} \\
 &= 2,56 \times 10^{-5} \text{ g polimer @QCM}
 \end{aligned}
 \quad (\text{Denklem 4.3})$$

Buradan yüzeydeki polimer miktarı $2,56 \times 10^{-5}$ g olarak hesaplanmıştır. Yukarıda hesaplanan 0,05 mmol kaliksaren / g polimer değeri kullanılarak polimer içerisindeki kaliksaren miktarı Denklem 4.4'teki gibi hesaplanmıştır.

1 g polimer $\rightarrow$ 0,05 mmol kaliksaren içeriyorsa

$2,56 \times 10^{-3}$ g polimer $\rightarrow$ B mmol kaliksaren içerecektir. Buna göre;

$$\begin{aligned}
 B &= \frac{2,56 \times 10^{-5} \text{ g polimer} \times 0,05 \text{ mmol kaliksaren}}{1 \text{ g polimer}} \\
 &= 1,282 \times 10^{-9} \text{ mmol kaliksaren @QCM}
 \end{aligned}
 \quad (\text{Denklem 4.4})$$

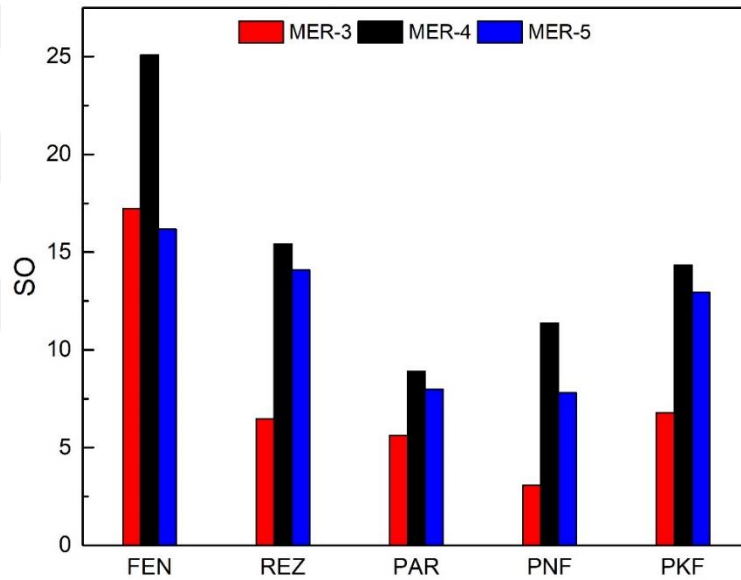
Tüm polimerik yapıdaki kaliks[4]aren türevleri için aynı işlemler gerçekleştirilerek kaliksaren içerikleri bu şekilde belirlenmiştir. Buradan elde edilen sonuçlar ile SO değerleri, frekans değişim değerlerinden hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar Çizelge 4.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.10. MER-3, MER-4 ve MER-5 kaplı QCM sensörler için algılama çalışmalarındaki SO değerleri

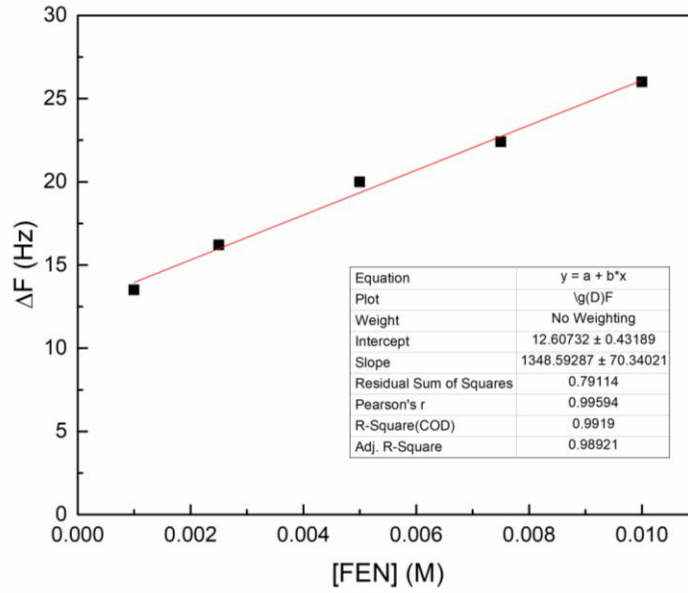
	MER-3	MER-4	MER-5
FEN	17,2	25,1	16,2
REZ	6,48	15,4	14,1
PAR	5,63	8,89	7,98
PNF	3,07	11,4	7,80
PKF	6,79	14,3	12,9

Elde edilen SO değerlerinin kaliks[4]aren polimerlerin elementel analizlerinin yapılması durumunda daha net ifadeler kullanılabilecek olsa da eğilim olarak sonucun değişmeyeceği düşünülmüştür. Bu durumda sonuçlar incelendiğinde siyanometil grubu içeren kaliks[4]aren 4 türevi bağlı **MER-4** kaplı QCM sensörün tüm fenolik türler için en yüksek SO değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Elde edilen SO değerlerinin karşılaştırmalı grafiği Şekil 4.7'de verilmiştir. Yukarıda da ifade edildiği gibi monomerik kaliks[4]aren türevleri içerisinde dimetilamino grubu içeren kaliks[4]aren türevi 3 kaplı QCM sensör FEN için en etkili sensör olmuştur. Polimerik kaliks[4]aren türevlerinde bu

durumun değiştiği görülmüştür. Öyle ki yine FEN için ancak bu kez polimerik kaliks[4]aren türevlerinden siyanometil grubu içeren polimer (**MER-4**) kaplı QCM sensör en yüksek algılama göstermiştir. Bu durum monomerik durumlarda kaliksaren OH gruplarının serbest olması nedeniyle hidrojen bağı etkileşimleri ön plana çıkarken polimerik yapılar da yukarıda da ifade edildiği gibi bu grupların Merrifield reçinesine bağlanması ya da klor atomları ile hidrojen bağı yapması sonucu bunun ortadan kalkmasıyla artık özellikle π - π etkileşimlerin ön plana çıkması şeklinde yorumlanmıştır. Böylece siyanometil gruplarının aromatik halkayı deaktif etmesiyle oluşan daha fazla elektron ihtiyacı, elektronca zengin fenolatlardan sağlanarak **MER-4** ve FEN arasında güçlü bir etkileşim gerçekleşmiştir.



şekil 4.7. **MER-3**, **MER-4** ve **MER-5** kaplı QCM sensörlerin fenolik kirleticileri algılama çalışmalarındaki SO değerlerinin karşılaştırılması



Şekil 4.8. MER-4 kaplı QCM sensör ile 10^{-3} - 10^{-2} M aralığında FEN ile gerçekleştirilen konsantrasyon çalışması grafiği

Buraya kadar gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda algılayıcı malzeme olarak en etkili polimerik yapıya karşı en iyi algılanan fenolik aromatik kirletici çifti, siyanometil grubu bağlı kaliks[4]aren **4** türevi içeren **MER-4** ile FEN analiti olarak belirlenmiştir. Bu nedenle sonraki aşamada algılama ile ilgili daha detaylı bilgiler edinmek için **MER-4** kaplı QCM sensör ile 10^{-3} - 10^{-2} M FEN konsantrasyonu aralığında konsantrasyon çalışmaları gerçekleştirilmiş ve elde edilen frekans değişimlerine ilişkin grafik Şekil 4.8'de verilmiştir.

Elde edilen grafikten faydalanılarak algılama sınırı (limit of detection, LOD) değeri hesaplanmıştır. $LOD = 3\sigma/m$ formülü kullanılarak LOD değeri 0,0006 M olarak hesaplanmıştır. Elde edilen frekans değişimi değerlerinden yola çıkarak yeniden birimsiz ifade olan stokiometrik oran hesaplamaları gerçekleştirilmiştir.

4.3. Adsorpsiyon İzotermi ve Bağlanma Sabitlerinin Belirlenmesi

QCM sensör sisteminin algılama prensibi, QCM kristalinin altın yüzeyine immobilize edilen algılayıcı moleküller ile çeşitli analitlerin yüzeyde gerçekleşen etkileşimine dayanmaktadır. Yüzeyde gerçekleşen bu etkileşimler, analitlerin sensör yüzeyinde adsorpsiyonu olarak da açıklanabilir. Bu nedenle, **MER-4** ile modifiye edilmiş QCM sensörün FEN analiti için adsorpsiyon davranışları incelenerek adsorpsiyon verileri elde edilmiş ve bu veriler ile Langmuir ve Freundlich izotermi çizilmiştir.

Langmuir izoterminde adsorpsiyonun homojen bir yüzeyde, tek tabakalı şekilde meydana geldiği ve adsorbe edilecek moleküller için tüm aktif noktaların aynı enerji ve ilgiye sahip oldukları kabul edilir (Langmuir, 1918).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (\text{Denklem 4.5})$$

Denklem 4.5'teki q_e (mg/g) adsorbentin tutabildiği analit miktarı, C_e (mg/L) denge konsantrasyonu, q_m (mg/g) maksimum adsorpsiyon kapasitesi ve K değeri ise Langmuir sabiti olarak ifade edilmektedir.

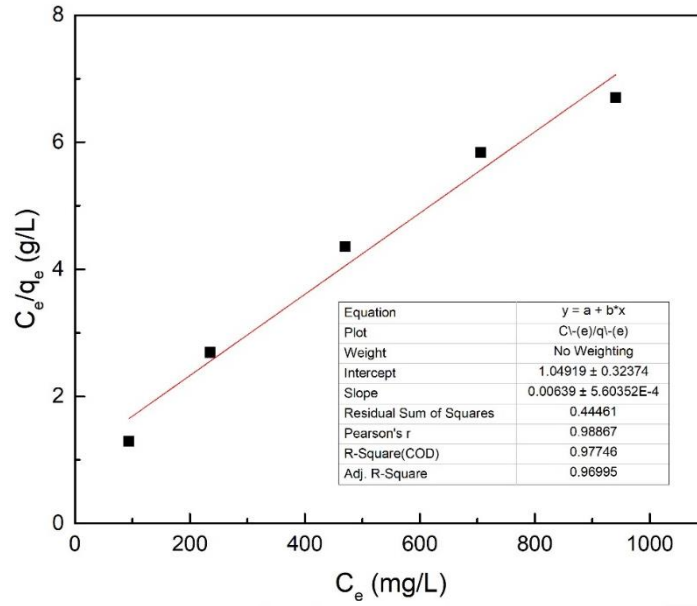
Konsantrasyon değerlerinin kullanılmasıyla C_e 'ye karşı C_e/q_e grafiği çizilerek q_m ve K değeri grafiğin eğimi ve kesme noktası olarak elde edilebilir. Boyutsuz R_L değeri hesaplanarak adsorpsiyonun elverişliliği bulunabilir (Denklem 4.6). R_L değeri için izoterm değerlendirme parametreleri Çizelge 4.9'da gösterilmiştir.

$$R_L = \frac{1}{1 + KC_0} \quad (\text{Denklem 4.6})$$

Denklem 4.6'daki K Langmuir sabitini, C_0 analitin ilk konsantrasyonunu ifade eder. Buna göre çizilen **MER-4** kaplı QCM sensörün FEN için Langmuir izotermi Şekil 4.9'da verilmiştir.

Çizelge 4.7. R_L değerleri ve izoterm tipleri

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



Şekil 4.9. MER-4 kaplı QCM sensörün FEN için Langmuir izotermi

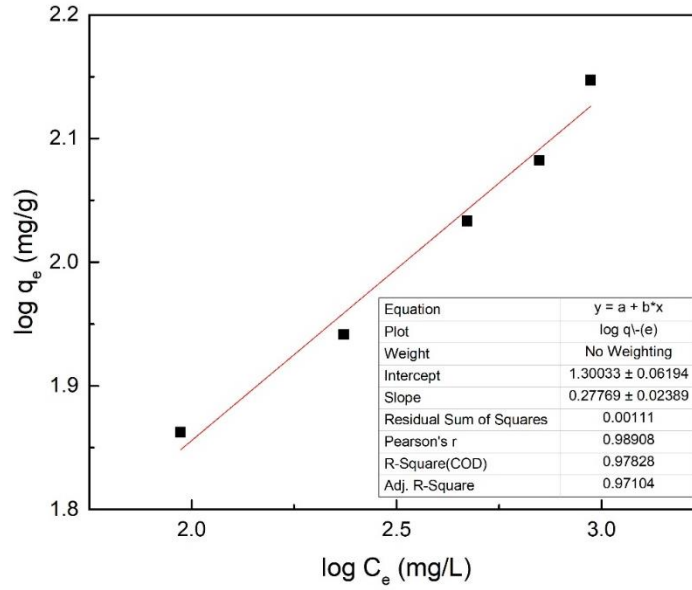
Freundlich izotermine ise adsorpsiyonun çok tabakalı şekilde meydana geldiği, adsorpsiyon alanları ve enerji açısından adsorptayan yüzeyin heterojen bir yüzey olduğu varsayılır.

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{Denklem 4.7})$$

Denklem 4.7’de q_e (mg/g) adsorplanan analit miktarı, C_e (mg/L) analit konsantrasyonu, K_f ve n ise sırasıyla adsorpsiyon kapasitesi ve adsorpsiyon derecesi olarak ifade edilir. Denklemin lineer hali Denklem 4.8’de gösterilmiştir.

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Denklem 4.8})$$

Lineer haldeki denkleme göre elde edilen $\log C_e$ ’ye karşı $\log q_e$ grafiğinin kesim noktası $\log K_f$ değerini verirken, eğimi ise $1/n$ değerini vermektedir. **MER-4** kaplı QCM sensörün FEN için Freundlich izotermi Şekil 4.10’da verilmiştir.



Şekil 4.10. MER-4 kaplı QCM sensörünün FEN için Freundlich izotermi

Langmuir ve Freundlich izotermi için elde edilen izoterm parametreleri Çizelge 4.8’de verilmiştir. **MER-4** kaplı QCM sensörün FEN için adsorpsiyon kapasitesi 156,5 mg/g olarak hesaplanmıştır. Sensörün R_L değeri Denklem 4.6’da gösterilen denklem kullanılarak hesaplanmış ve 1 ile 0 aralığında bulunmuştur. Buna göre sensör ve analit arasındaki adsorpsiyonun Langmuir için izotermi için elverişli olduğu sonucuna varılmıştır. Ancak genel olarak değerlendirilme yapıldığında ise her iki izotermi R^2 değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu da her iki izoterm için de uyumlu bir adsorpsiyon gerçekleştiğine işaret etmiştir.

Çizelge 4.8. MER-4 kaplı QCM sensörün FEN için Langmuir ve Freundlich izoterm parametreleri

Langmuir				Freundlich		
q_0 (mg/g)	b (L/mmol)	R^2	R_L	K_f (mg/g)	n	R^2
156.46	0.573	0.977	0.149	19.97	3.60	0.978

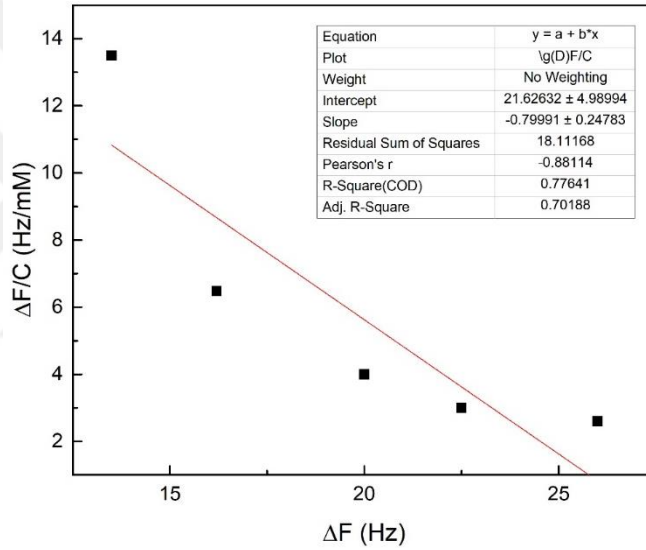
Denge durumundaki bağlanma katsayısının hesaplanması amacıyla Scatchard denge izotermi modeli kullanılmış bunun için **MER-4** kaplı QCM sensörün FEN için farklı konsantrasyon değerleriyle yapılan çalışmadan faydalanılmıştır. Scatchard denge izotermi modeli Denklem 4.9’da gösterilmiştir (Bayramoglu ve ark., 2019; Ozcelik ve ark., 2019).

$$\frac{\Delta F}{C} = \frac{(\Delta F_{maks} - \Delta F)}{K_D} \quad (\text{Denklem 4.9})$$

Denklem 4.9’da ΔF_{maks} (Hz) maksimum frekans değişimini, C (mM) analit konsantrasyonunu ve K_D (mM) denge ayrılma katsayısı olarak ifade edilmektedir. Ayrıca denge bağlanma katsayısı olan K_A değeri $1/K_D$ değerinden hesaplanabilmektedir. Konsantrasyon çalışmasından elde edilen değerler kullanılarak **MER-4** kaplı QCM sensörün FEN için $\Delta F/C$ ’ye karşılık ΔF grafiği çizilerek elde edilen grafik Şekil 4.11’de gösterilmiş ve elde edilen değerler ise Çizelge 4.11’de gösterilmiştir.

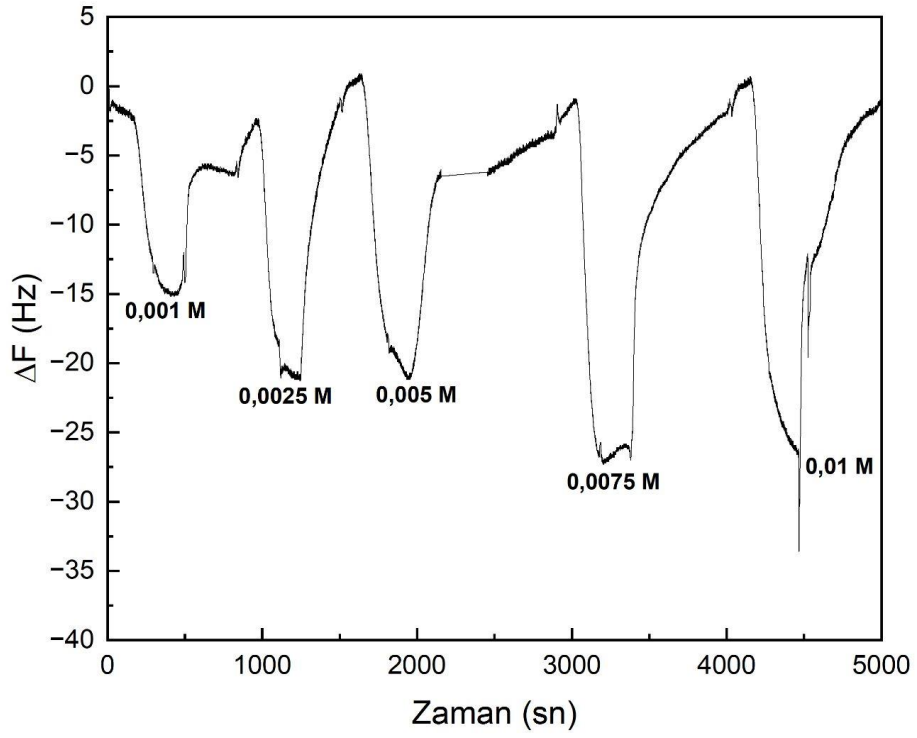
Çizelge 4.9. MER-4 kaplı QCM sensörün FEN için Scatchard denge izotermi verileri

K_D (mM)	K_A (1/mM)	ΔF_{maks}	R^2
1,25	0,80	27,04	0,776



Şekil 4.11. MER-4 kaplı QCM sensörün FEN için Scatchard denge izotermi

Elde edilen sonuçlara göre bağlanma sabiti K_A (1/mM) ve maksimum frekans değişimi ΔF_{maks} değerleri sırasıyla 0,8 ve 27,04 Hz olarak hesaplanmıştır. Farklı konsantrasyon değerlerinde frekans değişimi değerleri incelendiğinde çalışılan en yüksek konsantrasyon değerinde neredeyse ΔF_{maks} değerine yaklaşıldığı dolayısıyla yüzeydeki algılama kapasitenin dolmak üzere olduğu görülmüştür.



Şekil 4.12. MER-4 kaplı QCM sensörün FEN için farklı konsantrasyon çalışmalarındaki frekans değişimlerinin adsorpsiyon-desorpsiyon grafiği

Son olarak Şekil 4.12’de görüldüğü gibi farklı konsantrasyon çalışmalarında gözlenen frekans değişimlerinin FEN için geliştirilen **MER-4** kaplı QCM sensörün aynı zamanda adsorpsiyon-desorpsiyon yoluyla tekrar tekrar kullanılabilceğini ortaya koymuştur.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, öncelikle sulu ortamda farklı aromatik kirleticileri algılayabilecek farklı fonksiyonel gruplara sahip kaliks[4]aren türevleri (**3**, **4** ve **5**) sentezlenmiştir. Yapıları aydınlatıldıktan sonra bu kaliks[4]aren türevleri Merrifield reçinesine bağlanmıştır. Elde edilen polimerik yapıdaki kaliks[4]aren türevleri (**MER-3**, **MER-4** ve **MER-5**) yapıları aydınlatıldıktan sonra algılayıcı malzeme olarak kullanılmak üzere QCM kristal yüzeyine kaplanmıştır. Böylece hazırlanan hem monomerik **3**, **4** ve **5** hem de polimerik **MER-3**, **MER-4** ve **MER-5** ile kaplı yeni QCM sensörlerin sıvı temaslı sistemde farklı fenolik aromatik kirleticilere (fenol (FEN), rezorsinol (REZ), parasetamol (PAR), *p*-nitrofenol (PNF) ve *p*-klorofenol (PKF) karşı algılama özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar aşağıda özetlenmiştir.

5.1. Sonuçlar

1. Literatürdeki gibi sentezlenen temel *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiğinin dealkilasyonu sonucunda *ter*-bütil grupları giderilmiş kaliks[4]aren **2** türevi elde edilmiştir. Daha sonra kaliks[4]aren **2** türevinin THF ortamında, dimetilamin, formaldehit ve asetik asit katalizörlüğünde Mannich reaksiyonu sonucunda dimetilaminometil grubu içeren kaliks[4]aren **3** türevi elde edilmiş ve yapısı ¹H-NMR ve FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.
2. Elde edilen kaliks[4]aren **3** türevi öncelikle DMSO ortamında CH₃I ile kuarterner yapısına dönüştürülmüştür. Sonrasında NaCN ilavesi ile siyanometil grubu içeren kaliks[4]aren **4** türevi elde edilmiş ve yapısı ¹H-NMR ve FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.
3. Elde edilen kaliks[4]aren **4** türevinin THF ortamında, hidroksilamin ile reaksiyonu sonucunda ise amidoksim grubu içeren kaliks[4]aren **5** türevi elde edilmiş ve yapısı ¹H-NMR ve FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.
4. Elde edilen kaliks[4]aren türevlerinin Merrifield reçinesi ile DMF/THF ortamında gerçekleşen reaksiyonu sonucunda kaliks[4]aren türevleri içeren polimerik yapılar (**MER-3**, **MER-4** ve **MER-5**) elde edilmiş ve yapıları FT-IR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır.
5. Öncelikle elde edilen kaliks[4]aren türevi ile QCM elektrot yüzeyi üzerinde çözeltide bekletme yöntemi ile ince film tabakaları elde edilmiş ve sıvı temaslı

sistemde farklı aromatik kirleticilere (fenol, rezorsinol, parasetamol, *p*-nitrofenol, *p*-klorofenol) karşı farklı pH değerlerinde algılama özellikleri incelenmiştir.

6. Algılama çalışmaları sonucunda elde edilen frekans değişimleri incelendiğinde en iyi algılamanın pH 10 şartlarında gerçekleştiği ve dolayısıyla fenolik aromatik bileşiklerin anyonik hallerinin daha etkili olduğu görülmüştür. Ayrıca yapılarındaki nitro ve amit grubunun elektron çekici özelliğinden dolayı PNF ve PAR için düşük algılama değerlerinin elde edildiği görülmüştür.
7. Elde edilen kaliks[4]aren türevi içeren Merrifield reçineleri (**MER-3**, **MER-4** ve **MER-5**) ile de QCM elektrot yüzeyi üzerinde çözeltide bekletme yöntemi ile ince film tabakaları elde edilmiş ve sıvı temaslı sistemde farklı fenolik aromatik kirleticilere karşı farklı pH değerlerinde algılama özellikleri incelenmiştir.
8. **MER-3**, **MER-4** ve **MER-5** polimerlerinin monomerik analogları ile karşılaştırıldığında benzer algılama özelliklerine sahip olduğu, ancak polimerleşme sonucunda elde edilen yapıdaki kaliksaren içeriğinin çok daha az olmasından dolayı frekans değişimi değerlerinin düşük olduğu görülmüştür. Bu durumda daha doğru karşılaştırma için polimerik yapıların stokiyometrik oran değerleri kullanılarak kendi aralarında değerlendirme yapılmıştır.
9. Diğer taraftan destek malzemesi olarak kullanılan Merrifield reçinesi ile QCM elektrot yüzeyi üzerinde çözeltide bekletme yöntemi ile ince film tabakaları elde edilmiş ve sıvı temaslı sistemde farklı aromatik karşı farklı pH değerlerinde algılama özellikleri incelenmiştir.
10. Elde edilen sonuçlar polimerik kaliks[4]aren türevleri ile kaplı QCM sensörler ile karşılaştırıldığında en yüksek stokiyometrik oran değerine kaliks[4]aren **4** türevi içeren **MER-4** yapısı ile kaplı QCM sensörün fenolik türlerden FEN için sahip olduğu görülmüştür.
11. Algılamada reseptör ve analit arasındaki etkileşimlerde genel olarak hidrojen bağı, π - π etkileşimleri ve hidrofobik etkileşimlerin kooperatif katkılarının olduğu görülmüştür. Ancak algılayıcı malzeme olarak monomerik kaliks[4]aren türevleri kullanıldığında özellikle hidrojen bağlarının etkisi baskın olurken polimerik kaliks[4]aren türevleri kullanıldığında ise π - π etkileşimlerinin ön plana çıktığı görülmüştür.
12. Son olarak **MER-4** kaplı QCM sensör ile farklı FEN konsantrasyon çalışmaları gerçekleştirilerek adsorpsiyon izoterm parametreleri belirlenmiştir.

5.2. Öneriler

Bu çalışmasında farklı yapılarda hazırlanan kaliks[4]aren türevlerinin ve bu türevleri içeren Merrifield reçinesi ile polimerik hale getirilmiş yapılar kullanılarak QCM sensöründe sıvı temaslı sistemde sulu ortamda farklı fenolik aromatik kirleticilere karşı algılama özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar incelendiğinde, polimerik yapıdaki kaliksaren türevlerinin QCM sensör sisteminde kullanılmasının önemli bir yaklaşım olabileceği görülmüştür. Bu nedenle farklı polimerik yapıdaki kaliksaren türevleri de hazırlanarak sulu ortamlardaki farklı aromatik bileşikler ya da farklı analitler için QCM sensör sisteminde denenmesi böylece daha etkin QCM sensör sistemlerinin geliştirilmesi önerilmiştir.



KAYNAKLAR

- Akceylan, E., Yilmaz, M. ve Bartsch, R. A., 2006, Immobilization of Cyclic Alkylamine Calix[4]arene Derivatives on Merrifield Resin: Evaluation of Extraction Ability Toward Dichromate, *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 43 (3), 477-486.
- Aytaş, B., 2008, Farklı adsorbanlar ile sulu çözeltilerden klorofenol giderimi.
- Bayramoglu, G., Ozalp, C., Oztekin, M., Guler, U., Salih, B. ve Arica, M. Y., 2019, Design of an aptamer-based magnetic adsorbent and biosensor systems for selective and sensitive separation and detection of thrombin, *Talanta*, 191, 59-66.
- Bragazzi, N. L., Amicizia, D., Panatto, D., Tramalloni, D., Valle, I. ve Gasparini, R., 2015, Chapter Six - Quartz-Crystal Microbalance (QCM) for Public Health: An Overview of Its Applications, In: *Advances in Protein Chemistry and Structural Biology*, Eds: Donev, R.: Academic Press, p. 149-211.
- Brandão, Y., Teodosio, J., Dias, F., Eustáquio, W. ve Benachour, M., 2013, Treatment of phenolic effluents by a thermochemical oxidation process (DiCTT) and modelling by artificial neural networks, *Fuel*, 110, 185-195.
- Bravo, L., 1998, Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance, *Nutrition reviews*, 56 (11), 317-333.
- Chen, X., Li, Y., Li, X., Li, R. ve Ye, B., 2022, Transition metal copper composite ionic liquid self-built ratiometric sensor for the detection of paracetamol, *Analytica Chimica Acta*, 1209, 338992.
- Cornforth, J., Hart, P. A., Nicholls, G., Rees, R. ve Stock, J., 1955, Antituberculous effects of certain surface-active polyoxyethylene ethers, *British journal of pharmacology and chemotherapy*, 10 (1), 73.
- D Archivio, M., Filesi, C., Di Benedetto, R., Gargiulo, R., Giovannini, C. ve Masella, R., 2007, Polyphenols, dietary sources and bioavailability, *Annali-Istituto Superiore di Sanita*, 43 (4), 348.
- Deng, P., Zeng, Y., Wei, Y., Li, J., Yao, L., Liu, X., Ding, J., Li, K. ve He, Q., 2023, An efficient electrochemical sensor based on multi-walled carbon nanotubes functionalized with polyethylenimine for simultaneous determination of o-nitrophenol and p-nitrophenol, *Microchemical Journal*, 186, 108340.
- Dogan, M., Temel, F. ve Tabakci, M., 2020, High-Performance Adsorption of 4-Nitrophenol onto Calix[6]arene-Tethered Silica from Aqueous Solutions, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 30 (10), 4191-4202.
- Durmaz, M., 2007, Kaliks [4] arenin homokiral schiff bazı türevlerinin sentezi ve ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesi, *Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*, 49-80.
- Erkol, M. R., 2019, Tetrafenil etilen birimlerini taşıyan kaliks [4] aren türevlerinin sentezi, *Necmettin Erbakan University (Turkey)*.
- Gutsche, C. D., Iqbal, M. ve Stewart, D., 1986, Calixarenes. 19. Syntheses procedures for p-tert-butylcalix [4] arene, *The Journal of Organic Chemistry*, 51 (5), 742-745.
- Gutsche, C. D. ve Nam, K. C., 1988, Calixarenes. 22. Synthesis, properties, and metal complexation of aminocalixarenes, *Journal of the American Chemical Society*, 110 (18), 6153-6162.
- Gutsche, C. D. ve Iqbal, M., 2003, p-tert-Butylcalix [4] arene, *Organic Syntheses*, 68, 234-234.
- Hamidon, T. S. ve Hussin, M. H., 2023, Improved p-chlorophenol adsorption onto copper-modified cellulose nanocrystal-based hydrogel spheres, *International Journal of Biological Macromolecules*, 233, 123535.

- Hatami, M., Panah, M. Y. ve Mahmoudian, M., 2020, Facile production of HNTs/PDA/PF nanocomposites by unique and environment-friendly method for the removal of phenolic pollutants in water as an environmental adsorbent, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 108, 1-15.
- Jain, V. K., Handa, A., Pandya, R., Shrivastav, P. ve Agrawal, Y. K., 2002, Polymer supported calix[4]arene-semicarbazone derivative for separation and preconcentration of La(III), Ce(III), Th(IV) and U(VI), *Reactive and Functional Polymers*, 51 (2), 101-110.
- Jain, V. K., Pandya, R. A., Pillai, S. G., Agrawal, Y. K. ve Shrivastav, P. S., 2004, Application of a Chelate Forming Calix[4]arene-o-vanillinthiosemicarbazone Resin to the Separation, Preconcentration and Trace Determination of Cu(II), Cd(II) and Pb(II) in Natural Water Samples, *Microchimica Acta*, 147 (4).
- Jain, V. K., Pandya, R. A., Pillai, S. G. ve Shrivastav, P. S., 2006a, Simultaneous preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) from aqueous solutions using a chelating calix[4]arene anchored chloromethylated polystyrene solid phase, *Talanta*, 70 (2), 257-266.
- Jain, V. K., Pandya, R. A., Pillai, S. G. ve Shrivastav, P. S., 2006b, Simultaneous preconcentration of uranium(VI) and thorium(IV) from aqueous solutions using a chelating calix[4]arene anchored chloromethylated polystyrene solid phase, *Talanta*, 70 (2), 257-266.
- Jana, S., Suryavanshi, K. K., Maiti, S. ve Jana, S., 2019, 17 - Calixarenes containing supramolecular vehicles for drug delivery, In: Polysaccharide Carriers for Drug Delivery, Eds: Maiti, S. ve Jana, S.: Woodhead Publishing, p. 477-495.
- Janata, J., 2008, Introduction: Modern Topics in Chemical Sensing, *Chemical Reviews*, 108 (2), 327-328.
- Karabulut, G. ve Yemiş, O., 2019, Fenolik Bileşiklerin Bağlı Formları ve Biyoyararlılığı, *Akademik Gıda*, 526-537.
- Kasana, P., Soni, S., Kumar, R., Mukherjee, M. ve Kumar, V., 2023, Ionic Liquid Induced p-Nitrophenol Prototropism, *Journal of Ionic Liquids*, 100051.
- Kulkarni, S. J. ve Kaware, J. P., 2013, Review on research for removal of phenol from wastewater, *International journal of scientific and research publications*, 3 (4), 1-5.
- Langmuir, I., 1918, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical society*, 40 (9), 1361-1403.
- Li, D.-M., Li, S.-Q., Huang, J.-Y., Yan, Y.-L., Zhang, S.-Y., Tang, X.-H., Fan, J., Zheng, S.-R., Zhang, W.-G. ve Cai, S.-L., 2021, A recyclable bipyridine-containing covalent organic framework-based QCM sensor for detection of Hg(II) ion in aqueous solution, *Journal of Solid State Chemistry*, 302, 122421.
- Long, T., Cheng, J., Peng, C., Xu, W., Luo, H., Ouyang, M., Xu, D., Lin, Q., Qu, J. ve Huang, X., 2022, Highly sensitive and rapid detection of resorcinol by forming fluorescent azamonnardine with dopamine, *Analytical Biochemistry*, 642, 114562.
- Lu, X., He, S., Zhang, D., Reda, A. T., Liu, C., Feng, J. ve Yang, Z., 2016, Synthesis and characterization of amidoxime modified calix[8]arene for adsorption of U(VI) in low concentration uranium solutions, *RSC Advances*, 6 (103), 101087-101097.
- Luna, A., Rojas, L. O. A., Melo, D. M. d. A., Benachour, M. ve De Sousa, J., 2009, Total catalytic wet oxidation of phenol and its chlorinated derivatives with MnO₂/CeO₂ catalyst in a slurry, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, 493-502.
- Ma, Z., Li, Y., Lu, Z., Pan, J. ve Li, M., 2023, A novel biosensor-based method for the detection of p-nitrophenol in agricultural soil, *Chemosphere*, 313, 137306.

- McMahon, G., Wall, R., Nolan, K. ve 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), 1119-1132.
- Memon, S., Tabakci, M., Max Roundhill, D. ve Yilmaz, M., 2005, A useful approach toward the synthesis and metal extractions with polymer appended thioalkyl calix[4]arenes, *Polymer*, 46 (5), 1553-1560.
- Memon, S., Tabakci, M., Roundhill, D. M. ve 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), 1342-1349.
- Mirmohseni, A. ve Oladegaragoze, A., 2004, Application of the quartz crystal microbalance for determination of phenol in solution, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 98 (1), 28-36.
- Mohd Abdul, G. ve Shama, M., 2021, Phenolic Compounds, In: Bioactive Compounds, Eds: Leila Queiroz, Z., Tatiele Casagrande do, N. ve Eduardo, J.-L., *Rijeka: IntechOpen*, p. Ch. 13.
- Muñoz-de-Toro, M., Markey, C. M., Wadia, P. R., Luque, E. H., Rubin, B. S., Sonnenschein, C. ve Soto, A. M., 2005, Perinatal exposure to bisphenol-A alters peripubertal mammary gland development in mice, *Endocrinology*, 146 (9), 4138-4147.
- Ouyang, C., Li, J., Qu, Y., Hong, S. ve He, S., 2022, Oxidation of benzene to phenol with N₂O over a hierarchical Fe/ZSM-5 catalyst, *Green Energy & Environment*.
- Ozcelik, E., Temel, F., Erdemir, S., Tabakci, B. ve 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, 35-48.
- Özçelik, E., Temel, F. ve TABAKCI, M., 2019, Kaliksaren türevi immobilize edilmiş merrifield reçinesi ile kaplı QCM sensöründe sulu ortamda 4-nitrofenol algılanması, *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 7 (3), 595-603.
- Palma, M. S. A., Shibata, C., Paiva, J. L., Zilli, M. ve Converti, A., 2010, Batch Liquid-Liquid Extraction of Phenol from Aqueous Solutions, *Chemical Engineering & Technology*, 33 (1), 39-43.
- Paolesse, R., Nardis, S., Monti, D., Stefanelli, M. ve Di Natale, C., 2017, Porphyrinoids for Chemical Sensor Applications, *Chemical Reviews*, 117 (4), 2517-2583.
- Pi, Y., Li, X., Xia, Q., Wu, J., Li, Y., Xiao, J. ve Li, Z., 2018, Adsorptive and photocatalytic removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) in water by metal-organic frameworks (MOFs), *Chemical Engineering Journal*, 337, 351-371.
- Piotr, K., 2017, Power Amplification and Frequency Selectivity in the Inner Ear: A New Physical Model, In: Advances in Clinical Audiology, Eds: Stavros, H., *Rijeka: IntechOpen*, p. Ch. 5.
- Polat, H., Molva, M. ve Polat, M., 2006, Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite, *International Journal of Mineral Processing*, 79 (4), 264-273.
- Qureshi, I., Qazi, M. A., Bhatti, A. A., Memon, S., Sirajuddin ve Yilmaz, M., 2011, An efficient calix[4]arene appended resin for the removal of arsenic, *Desalination*, 278 (1-3), 98-104.
- Rajoriya, S., Bargole, S., George, S., Saharan, V. K., Gogate, P. R. ve Pandit, A. B., 2019, Synthesis and characterization of samarium and nitrogen doped TiO₂ photocatalysts for photo-degradation of 4-acetamidophenol in combination with hydrodynamic and acoustic cavitation, *Separation and Purification Technology*, 209, 254-269.

- Ratnaningsih Eko, S. ve Rahmi, R., 2017, Green Synthesis of Oligomer Calixarenes, In: Green Chemical, Eds: Iyad, K. ve Hassan, S., *Rijeka*: IntechOpen, p. Ch. 4.
- Sánchez-Moreno, C., 2002, Polyphenolic compounds: Structure and classification. Presence in food and consumption. Bioavailability and metabolism, *Food*, 329, 19-27.
- Saputera, W. H., Putrie, A. S., Esmailpour, A. A., Sasongko, D., Suendo, V. ve Mukti, R. R., 2021, Technology Advances in Phenol Removals: Current Progress and Future Perspectives, *Catalysts*, 11 (8), 998.
- Saura-Calixto, F., 2012, Concept and health-related properties of nonextractable polyphenols: The missing dietary polyphenols, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 60 (45), 11195-11200.
- Schweigert, N., Hunziker, R. W., Escher, B. I. ve Eggen, R. I., 2001a, Acute toxicity of (chloro-) catechols and (chloro-) catechol-copper combinations in *Escherichia coli* corresponds to their membrane toxicity in vitro, *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 20 (2), 239-247.
- Schweigert, N., Zehnder, A. J. ve Eggen, R. I., 2001b, Chemical properties of catechols and their molecular modes of toxic action in cells, from microorganisms to mammals: minireview, *Environmental microbiology*, 3 (2), 81-91.
- Seyhan, S., Çolak, M., Merdivan, M. ve Demirel, N., 2007, Solid phase extractive preconcentration of trace metals using p-tert-butylcalix[4]arene-1,2-crown-4-anchored chloromethylated polymeric resin beads, *Analytica Chimica Acta*, 584 (2), 462-468.
- Solangi, I. B., Bhatti, A. A., Kamboh, M. A., Memon, S. ve Bhanger, M. I., 2011, Comparative fluoride sorption study of new calix[4]arene-based resins, *Desalination*, 272 (1-3), 98-106.
- Svechtarova, M. I., Buzzacchera, I., Toebe, B. J., Lauko, J., Anton, N. ve Wilson, C. J., 2016, Sensor devices inspired by the five senses: a review, *Electroanalysis*, 28 (6), 1201-1241.
- Tabakcı, B., 2010, Bazı Monomerik ve Polimerik Kaliksarenlerin Sentezi ve Enzim-Mimik Özelliklerinin İncelenmesi, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*.
- Tabakcı, M., 2006, Toksik Anyon ve Katyonların Kaliksarenler Kullanılarak Nanofiltrasyon ve Adsorpsiyon Teknikleriyle Giderilmesi, *Doktora Tezi, Mayıs*.
- Temel, F., 2018, Kaliksaren Türevli Qcm Biyosensörlerin Hazırlanması Ve Aminoasitler İçin Algılama Özelliklerinin İncelenmesi, *Doktora Tezi, Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Konya*, 165.
- Temel, F., 2020, Merrifield reçinesine desteklenmiş kaliks[4]aren dinitro türevinin sulu ortamdaki fenolik türlere karşı ekstraksiyon özelliklerinin incelenmesi.
- Titchou, F. E., Zazou, H., Afanga, H., El Gaayda, J., Akbour, R. A. ve Hamdani, M., 2021, Removal of Persistent Organic Pollutants (POPs) from water and wastewater by adsorption and electrocoagulation process, *Groundwater for Sustainable Development*, 13.
- Tsong-Rong, Y., Chao-Fa, L. ve Hung-Che, C., 2012, QCM as Cell-Based Biosensor, In: Chemical Biology, Eds: Deniz, E., *Rijeka*: IntechOpen, p. Ch. 19.
- Tsuruta, Y., Watanabe, S. ve Inoue, H., 1996, Fluorometric Determination of Phenol and p-Cresol in Urine by Precolumn High-Performance Liquid Chromatography Using 4-(N-Phthalimidinyl) benzenesulfonyl Chloride, *Analytical biochemistry*, 243 (1), 86-91.
- Uysal Akkuş, G., Memon, S., Gürkaş, D. E., Aslan, S. ve Yılmaz, M., 2008, The synthesis and metal cation extraction studies of novel polymer-bound calix(aza)crowns, *Reactive and Functional Polymers*, 68 (1), 125-132.

- Vom Saal, F. S. ve Hughes, C., 2005, An extensive new literature concerning low-dose effects of bisphenol A shows the need for a new risk assessment, *Environmental health perspectives*, 113 (8), 926-933.
- Wang, Y., Wu, X., Du, C., Pei, K., Wu, D., Lai, J. ve Qi, W., 2023, A fast and highly efficient strategy for discrimination and detection of three nitrophenol isomers, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 383, 133572.
- William, W. A., Messai, A. M. ve Penny, P. G., 2017, Phenolic Compounds in Water: Sources, Reactivity, Toxicity and Treatment Methods, In: Phenolic Compounds, Eds: Marcos, S.-H., Mariana, P.-T. ve Maria del Rosario, G.-M., *Rijeka: IntechOpen*, p. Ch. 17.
- Yana Batista, B., Julierme Gomes Correia de, O. ve Mohand, B., 2017, Phenolic Wastewaters: Definition, Sources and Treatment Processes, In: Phenolic Compounds, Eds: Marcos, S.-H., Mariana, P.-T. ve Maria del Rosario, G.-M., *Rijeka: IntechOpen*, p. Ch. 13.
- Yesim, G., 2022, Physiochemical Properties and Removal Methods of Phenolic Compounds from Waste Waters, In: Persistent Organic Pollutants (POPs), Eds: Mohamed Nageeb, R., *Rijeka: IntechOpen*, p. Ch. 7.
- Zhang, B., Li, Z., Li, C., Li, M., Fu, C., Tao, R., Zha, X.-h., Li, H. ve Luo, J., 2023, High-sensitive ppb-level ammonia QCM sensor based on sulfur doped Ti3C2Tx MXene, *Sensors and Actuators A: Physical*, 350, 114138.
- Zhang, K., Lu, L., Liu, Z., Cao, X., Lv, L., Xia, J. ve Wang, Z., 2022, Metal-organic frameworks-derived bimetallic oxide composite nanozyme fiber membrane and the application to colorimetric detection of phenol, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 650, 129662.
- Zhang, W.-M., Chen, J.-L., Pan, B.-c. ve Zhang, Q.-x., 2005, Competitive and cooperative adsorption behaviors of phenol and aniline onto nonpolar macroreticular adsorbents, *Journal of Environmental Sciences*, 17 (4), 529-534.
- Zhong, S., Pan, J., Tian, K., Qin, J., Qing, T. ve Zhang, J., 2023, Efficient degradation of p-chlorophenol by N,S-codoped biochar activated perxymonosulfate, *Process Safety and Environmental Protection*, 169, 437-446.
- Zhou, T., Wang, Y., Li, T., Li, H., Yang, C., Sun, D., Wang, D., Liu, C. ve Che, G., 2021, Fabricating magnetic hydrophilic molecularly imprinted resin with enhanced adsorption and recognition performance for targeted detecting chlorophenols in environmental water, *Chemical Engineering Journal*, 420.