

ARAŞTIRMA MAKALESİ

Kaliks[4]Aren Türevi Temelli Gaz Sensör Çalışmaları

Calix[4]Aren Derivative Based Gas Sensor Studies

Zikriye Özbek^{1,*}

¹ Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Biyomühendislik, Çanakkale, Türkiye

Geliş / Received: 06.04.2023

Kabul / Accepted: 17.04.2023

*Corresponding Author: Zikriye Özbek, zikriye@comu.edu.tr

ÖZ: Kaliks[4]aren türevi olan iki farklı C11AMINE ve CBAMINE maddeleri kullanılarak oluşturulacak organik ince filmlerin hazırlanma süreçleri, Langmuir-Blodgett (LB), Kuartz Kristal Mikrobalans (QCM), Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM) ve Yüzey Plazma Rezonansı teknikleri ile takip edilmiştir. Langmuir-Blodgett tekniği ile farklı alttaşlar kullanılarak su-hava ara yüzeyinde ince filmlerin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, iki farklı kaliks[4]aren moleküllerinin bazı organik çözücü moleküllerine karşı davranışları Yüzey Plasmon Rezonans (SPR) tekniği ile incelenmiştir. SPR ile yapılan ölçümlerde kaliks[4]aren çözeltisi ile Langmuir-Blodgett ince film kaplama tekniği ile kaplanmış ve özel bir düzenek yardımı ile buhar fazındaki kloform, benzen, toluen ve etil alkol moleküllerine karşı tepkileri ve moleküler arası etkileşimler incelenmiştir. Bu ince filmlerin, organik uçucu bileşiklere karşı olan sensör özellikleri incelenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kaliks[4]aren, Langmuir-Blodgett, yüzey plazmon rezonans, organik molekül, gaz sensör

ABSTRACT: The preparation processes of organic thin films to be formed using two different components of C11AMINE and CBAMINE, which are calix[4]arene derivatives, were followed using Langmuir-Blodgett (LB), Quartz Crystal Microbalance (QCM), Atomic Force Microscopy (AFM) and Surface Plasma Resonance. With the Langmuir-Blodgett technique, thin films with water-air intermediate properties were produced by using different substrates. In this study, the behavior of two different calyx[4]arene molecules against some organic solvent molecules was investigated by Surface Plasmon Resonance (SPR) technique. In the measurements made with SPR, the calix[4]arene solution was coated with Langmuir-Blodgett thin film coating technique and their reactions to chloroform, benzene, toluene and ethyl alcohol molecules in the vapor phase and intermolecular interactions were investigated with the help of a special device. The sensor properties of these thin films against organic volatile compounds were investigated.

Keywords: Calix[4]aren, Langmuir-Blodgett, surface plasmon resonance, organic molecule, gas sensor

1. GİRİŞ

Gelişen teknoloji ile birlikte temelde organik malzeme bulunan yapıların araştırılması ve kullanım alanları oldukça yaygınlaşmaktadır. Uygulama alanları arasında algılayıcılar(sensörler), güneş pilleri ve birçok elektronik devre elemanları bulunmaktadır. Sentezlenebilir olmalarının kolaylığı açısından diğer malzemelere göre önceliklidir. Bu bağlamda, kullanılan organik temelli yapıdaki özel grupların değiştirilmesi ile algılayıcının duyarlılığı değişim göstermekte ve hedefe duyarlı malzemeler üretilebilmektedir.

Özellikle 21. yüzyılda gaz algılayıcı olarak geniş bir alan tutmaktadırlar. Birçok ortamda bulunan kimyasal maddelerin oluşturduğu uçucu organik bileşikler insan sağlığı ve iş güvenliği bakımından olumsuz durumlar oluşturmaktadır. Böyle uçucu organik bileşiklere karşı algılayıcı geliştirmek oldukça önem arz etmektedir.

Nobel ödüllü bilim insanı Johann Friedrich Wilhelm Adolph von Baeyer kaliksarenleri 1872 senesinde sentezlemeyi başarmış ancak bu yapıların aydınlatılmasını gerçekleştirememiştir. [1]. Daha sonraki yıllarda, kaliksarenlerin yapılarının aydınlatılması üzerine birçok çalışma

mevcuttur. David Gutsche ve arkadaşları 1980 yılında, 4, 5, 6, 7 ve 8 fenolikden meydana gelen kaliksaren türevlerinin sentezini başarı ile tamamlamışlardır [2]. Son zamanlarda birçok aromatik bileşiklerden meydana gelen (3-20) kaliksaren türevleri sentezlenmektedir [3].

Kaliksaren moleküllerine ait yapı, arkeolojik kazılardan çıkarılan sunak, tas, vazo, sepet veya saksı görünümündeki kaplara benzer olması nedeniyle, "Kaliks" kelimesiyle adlandırılmıştır.

Kaliks[n]arenler fenol- formaldehit oligomerler olarak isimlendirilirler [1]. Fenolden gelecek olan aromatik halkaların miktarı ile guruplandırma yapılırlar. Kaliks[4]aren'de bu miktar 4 olarak belirlenmiştir [4]. Dört farklı kaliks[4]aren arasından kararlı olanı simetrisi yüksek ve kesik koni şeklinde olanlarıdır. Elde edilen şekillerdeki kesik koninin daralan uç kısmındaki fenolik hidrosiller (aralarındaki hidrojen bağı) sayesinde kararlı halde durmaktadır [1]-[2]. Kaliksaren maddeleri supramoleküler kimyanın çatısı altında olup, moleküllerin hidrojen bağları, dipol-dipol etkileşimleri ve Van der Waals kuvvetleri gibi zayıf kuvvetlerle etkileşerek konuk-konakçı (host-guest) türü bileşikler oluşturabilme özelliklerine sahiptirler [5]. Kaliks[n]arenlerin yapılarının halka şeklinde olması nedeniyle kolay bir şekilde çeşitlendirilmesi ve oluşan molekül boşlukları sebebi ile taşıyıcı olarak kullanılmaktadırlar [6]-[8].

Birçok ince film hazırlama tekniği yardımıyla, kaliks[n]arenler tek veya çok tabaka şeklinde organize edilebilir ya da çeşitli metal iyonlar kolayca eklenebilir [9]-[10]. Ayrıca bu moleküller, elektrokimyasal ya da optik sensörler de aktif bağlayıcı olarak kullanılabilirler; çünkü kaliksarenler, alkali/toprak alkali metal iyonları ya da biogen aminleri seçerek bağlanması eğilimlidirler [11]. Kaliksarenler sensör araştırmalarında konuk molekülleri olarak sıkça seçilip kullanılırlar ve büyük boşluklara sahip olduklarından düzenlenmesi açısından oldukça uygundur [12]-[13]. Bazı kaliksaren maddelerinin kimyasal gaz sensör özellikleri incelenmiş ve sensör etkileşmesinde kaliksaren maddesinin yapısı, kalınlığı, ince film kaplanan yüzeyin morfolojisi, sensör geometrisi ve sensör rezistansının, gaz sensörünü etkileyen faktörler olduğu bulunmuştur [14]-[15]. Filenko ve ark. tarafından yapılan çalışmada, kuartz bir yüzey üzerine termal buharlaştırma ile ince film

hazırlanmış ve perkloroetilen, kloroform, toluen ve benzen gazları ile olan ilişkileri QCM sistemi ile incelenmiştir. Kaliksaren maddelerinin çok çeşitli türevleri hazırlanabileceği ve üç boyutlu simetriye sahip oldukları için kaliksarenlere olan ilgi ve bu maddelerle yapılan çalışmalar her geçen gün hızla artmaktadır [16].

Bu çalışmada, kaliks[4]aren türevi iki farklı C11AMINE ve CBAMINE moleküllerinin ince film ve gaz sensör özellikleri araştırılmıştır. LB tekniği kullanılarak bu iki molekülün su-hava arayüzündeki moleküler davranışları incelenmiştir. LB ince filmleri için karakterizasyon yöntemi olarak QCM, AFM ve SPR sistemleri kullanılarak ince filmlerin üretim süreci takip edilmiştir. Yüzey plazmon rezonans (SPR) tekniği kullanılarak ince filmlerin dört farklı uçucu organik buharlar ile gaz etkileşimleri incelenmiştir.

2. MATERYAL VE YÖNTEM

Kaliksarenler, farklı analit molekülleri ile kompleks yapabilme özelliklerine sahip makrosiklik yapıdaki bileşiklerdir ve sensör çalışmalarında algılayıcı molekül olarak kullanılabilirler. Sensör çalışmalarında, algılayıcı moleküller ile analit arasındaki etkileşim dolayısıyla gerçekleşen algılama ölçülerek malzemenin algılama özelliği belirlenmektedir.

LB film tekniği yardımıyla, bu maddelerden ince filmler hazırlanmış ve QCM, AFM, SPR teknikleri kullanılarak ince film özellikleri incelenmiştir. Organik buharlardan kloroform, benzen, toluen ve etil alkol seçilmiş ve bunların kaliksaren ince filmlerle olan tepkileri SPR teknikleri yardımıyla incelenmiştir.

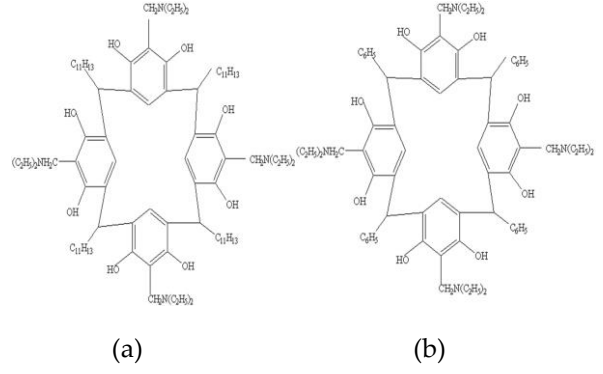
C11AMINE ve CBAMINE LB filmleri, otomatik yüzey denge sistemine sahip bir NIMA 622 alternatif LB teknesi tarafından üretildi. LB ince filmlerin üretimi için alttaş olarak ultrasonik olarak temizlenmiş mikroskobik cam slaytlar kullanıldı. Yüzey basıncı Wilhemly plate yöntemi [17] kullanılarak kontrol edildi, ardından tabaka tabaka C11AMINE ve CBAMINE LB filmleri bu alttaşlar üzerine aktarıldı. QCM ölçümleri için kuartz kristal alttaşlar kullanıldı. AFM ölçümleri, standart bir silikon nitrid kullanılarak, hafifçe vurma modunda havada gerçekleştirildi. 40 nm'lik bir yay sabitine sahip bir kantilaver yardımıyla 3D görüntüleri elde

edildi. AFM görüntüleri $4\mu\text{m} \times 4\mu\text{m}$ 'lik bir alanda alınmıştır.

SPR ölçümleri, 0.0030 çözünürlüklü SPR kurulumu Kretschmann tipi (BIOSUPLAR 6 Modeli) SPR kurulumu ile alındı. Biosuplar-Yazılımı, SPR sistem ayarları, ölçümler ve veri toplamanın yanı sıra veri sunumu için kullanıldı. SPR verileri WinSpall yazılımında Fresnel denklemlerinin (en küçük kareler algoritması aracılığıyla) [18] teorik uyumu kullanılarak, film kalınlığı ve kırılma indisi elde etmek için analiz edildi. C11AMINE ve CBAMINE ince filmlerinin kloroform, benzen, toluen ve etanol buharlarına maruz kalma üzerindeki etkileri özel bir sistem olan şeffaf plastik akış hücresi kullanılarak ölçümler alındı. Sabit bir geliş açısındaki yansıma yoğunluğu, ince filmlerin en az 2 dk farklı buharlara maruz bırakılarak sürenin bir fonksiyonu olarak izlendi ve 2 dk sonra da ince filmler üzerine temiz hava gönderilerek ölçüm alındı. C11AMINE ve CBAMINE ince filmlerinin bir algılama malzemesi olarak tekrar üretilebilirliğini gözlemlemek için bu işlemler dört kez tekrarlandı. Tüm organik buharlar küçük gaz hücresinde kuru hava kullanılarak ölçümler yapılmış, ve böylece suyun etkisi ortadan kaldırılmıştır.

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Algılayıcı madde olarak kullanılan kaliks[4]aren türevlerinin kimyasal yapıları Şekil 1'de verilmiştir. Kaliks[4]aren türevleri C11AMINE ve CBAMINE kullanılarak Tablo 1'de belirtilen oranlarda çözeltiler hazırlandı ve bu çözeltiler kullanılarak bu moleküllerin su yüzeyindeki davranışları incelendi. İzoterm grafiği, su yüzeyindeki yüzen moleküllerin su üzerindeki davranışlarını verirken diğer taraftan katı bir yüzeye transfer olabilecek uygun basınç değer(ler)ini verir.

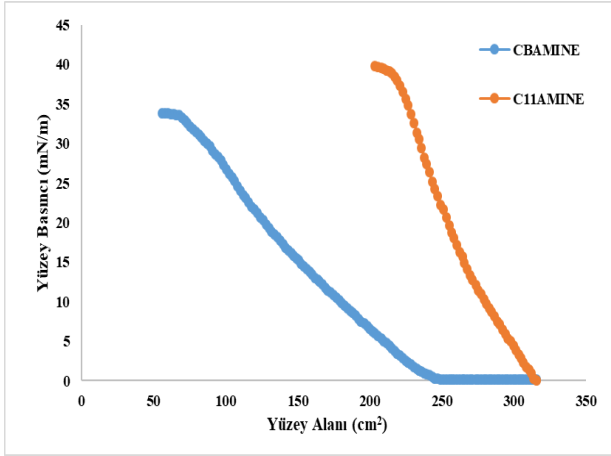


Şekil 1: Kaliks[4]aren maddeleri (a) C11AMINE (b) CBAMINE.

Tablo 1: Çözelti bilgileri.

Kullanılan madde	Molekül ağırlığı (g/mol)	Kullanılan çözücü	Madde miktarı (mg)	Çözelti miktarı (ml)	Konsantrasyon Oranı (mg/ml)
C11AMINE	1060	Kloroform	~ 2,5	~10	~ 0,25
CBAMINE	668		~2,5		~0,25

C11AMINE ve CBAMINE çözeltilerinden, 250 μl miktarları Hamilton şırıngası yardımıyla su yüzeyi üzerine serpilmiş ve kloroform çözücüsünün buharlaştırılmasından sonra hareketli bariyer sistemi kullanılarak, su yüzeyi üzerinde yüzen moleküller yavaş yavaş 0.2 mm/s sahip bariyer hızında sıkıştırılmıştır. Yüzey alanın azalması ile birlikte yüzey basıncı artmıştır. Katı, sıvı, gaz fazları ve dağılma (collapse) geçişleri gözlenmiştir. Şekil 2'de verilen izoterm grafiği, Tablo 2'de özetlenmiştir. İzoterm grafiğinden elde edilen sonuçlar, bu maddenin su yüzeyinde organize olabileceğini göstermiş ve bir sonraki aşamada 20 mN/m yüzey basınç değeri seçilerek katı bir yüzeye ince tabaka halinde transfer edilmesi işlemi gerçekleştirilmiştir. Bu bulunan katı fazının yüzey basınç değeri literatür ile uyumludur [19].

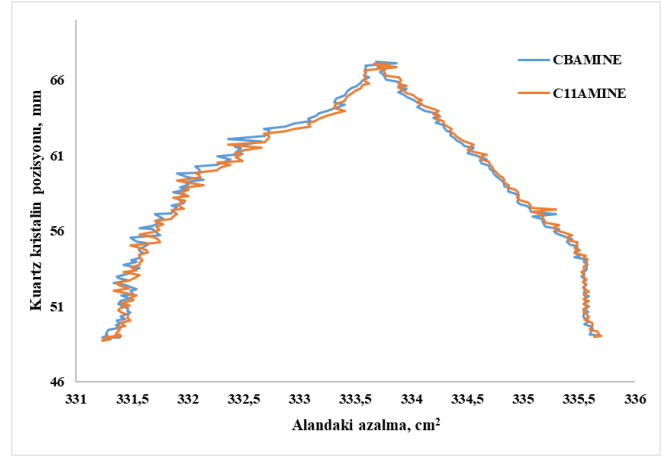


Şekil 2: C11AMINE ve CBAMINE maddelerine ait izoterm grafiği.

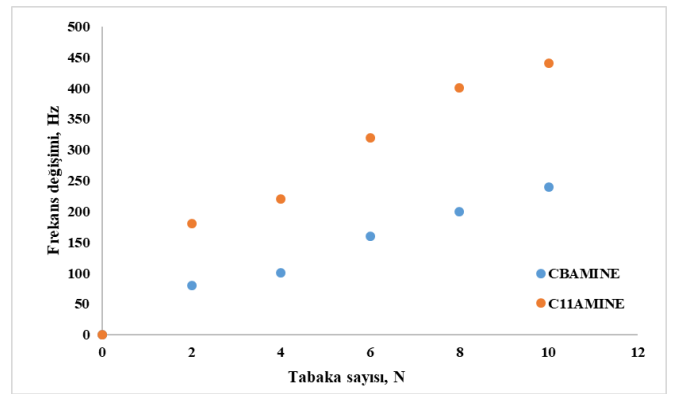
Tablo 2: İzoterm grafiğine ait detaylar.

(250 µl)				
C11AMINE	Gaz fazı	Sıvı faz	Katı faz	Dağılma
Yüzey	-0-1	-1-18	-18-38	>38
Basıncı(mN/m)				
Yüzey	~315-308	~308-254	~254-213	<213
Alanı(cm²)				
(250 µl)				
CBAMINE	Gaz fazı	Sıvı faz	Katı faz	Dağılma
Yüzey	-0-1	-1-16	-16-33	>33
Basıncı(mN/m)				
Yüzey	~315-235	~235-141	~141-69	<69
Alanı(cm²)				

Kuartz kristal üzerine LB ince film yöntemi ile üretilen ince filmlerin yüzey alanındaki azalmasına ait 2 tabaka transfer grafiği Şekil 3'de görülmektedir. C11AMINE ve CBAMINE maddesinden 10 tabakaya kadar ince filmler hazırlanmış ve frekans değişimleri QCM sisteminde ölçülmüştür. Şekil 4'de bu değişim gösterilmektedir. Bu grafik lineer bir ilişki göstermiş ve sonuç olarak, C11AMINE ve CBAMINE maddeleri de kuartz kristal üzerine transfer olmuştur. Grafikte elde edilen alan azalması, su yüzeyi üzerindeki ince tabakanın transfer olduğu şeklinde yorumlanır.



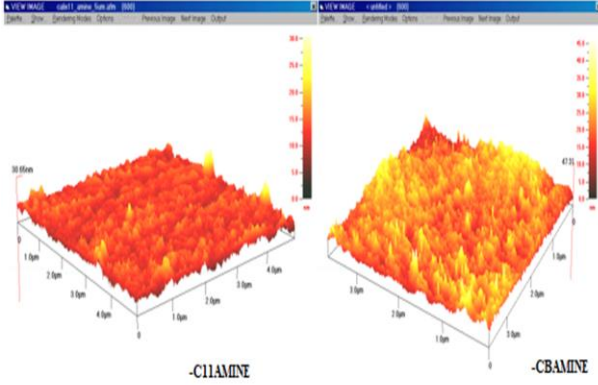
Şekil 3: Kuartz Kristal transfer grafiği.



Şekil 4: C11AMINE ve CBAMINE maddelerine ait frekans değişiminin tabaka sayısına göre değişimi.

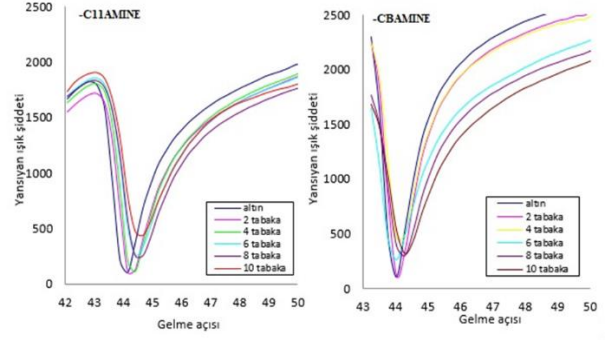
AFM çekme modu kullanılarak, hidrofilik cam altaşlar üzerine LB tekniği ile 15 tabaka olarak üretilen C11AMINE ve CBAMINE moleküllerinin morfolojik incelemesi gerçekleştirildi (Şekil 5). Numunenin farklı alan bölgeleri kullanılarak ölçümler tekrarlandı ve sonunda yüzey morfolojilerinin üç boyutlu (3D) AFM görüntüleri alındı. 3D AFM resimleri, C11AMINE ve CBAMINE moleküllerinden LB ince filminin üretilmiş olduğunu göstermiştir. Üç boyutlu resimlerden de görüleceği gibi renkler birbirine çok yakındır. Yüzeyde bazı iki büyük tepe şeklinde yükseklikler gözlemlendi, bu tümseklerin C11AMINE ve CBAMINE moleküllerinin toplanmasıyla oluştuğu varsayılmaktadır. Ayrıca, bu tümsek şeklindeki yükseklikler cam yüzey düzensizliklerinden kaynaklanabilir. Her ne kadar oluşan tümsek görüntüleri RMS (the surface root mean square roughness) değerini artırsa da, sonuçlar LB filmlerinin düzgün, kompakt, uniform ve boşluksuz bir şekilde üretilmiş olduğu gözlemlenmiştir. AFM resimlerinin analizi sonucunda C11AMINE RMS değeri 2.244 nm olarak elde edilmiştir. Bu şekil

incelenirse film kalınlığının ortalama değeri 11.19 nm olup, değişiminin 5.25 -15.25 nm aralığında olduğu görülmektedir. RMS değerinin yüksek çıkmasının nedeni, yukarıda bahsi geçen iki yüksek tepeden kaynaklandığı düşünülmektedir. CBAMINE RMS değeri ise 4.596 nm olarak elde edilmiştir. Bu resme göre ince film kalınlığının ortalama değeri 18.58 nm'dir ve kalınlık değeri 5.5–30 nm arasında değişmektedir.



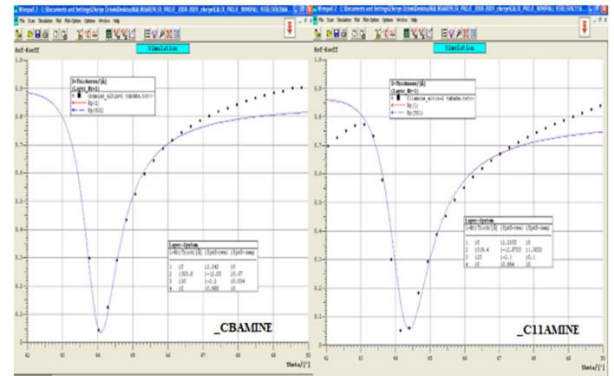
Şekil 5: C11AMINE ve CBAMINE LB filmine ait üç boyutlu AFM görüntüsü.

Şekil 6'daki sonuçlara göre alınan SPR spektrumlarının simülasyonlarının yapıldığı WinSpall programı kullanıldı ve üzeri altın kaplı cam alttaşlar üzerine üretilen LB filmlerin kalınlık ve kırılma indislerine ait hesaplar yapıldı. İlk olarak LB filmlerin kalınlıklarının hesaplanması için altın yüzeyin hangi kalınlıkta olduğu bilinmelidir. Bu aşamada, film kaplanması gerçekleştirilmeden önce alınan altın yüzey için elde edilmiş SPR spektrumu kullanılarak, WinSpall simülasyon programında altın yüzeyin kalınlığı hesaplanmıştır. Cam yüzey üzerine kaplanmış olan altın yüzeyler SPR sistemi ile birlikte hazır olarak alınmıştır. Üretici firma tarafından bu altın kaplamaların kalınlıkları 500 Å (50 nm) olarak hesaplanmıştır. Bu hesap altın kaplamanın üretimi esnasında olup, kuartz kristal kullanılarak hesaplanmıştır. Deneysel olan yapılan SPR ölçümleri sonucunda bu altın kaplamanın kalınlık değeri 491 Å (49.1 nm) olarak bulunmuştur. Bu iki sonucun birbiri ile uyumlu olduğu gözlenmiştir.



Şekil 6: C11AMINE ve CBAMINE LB filmlerine ait SPR spektrumu.

Bir sonraki aşamada, altın yüzey üzerine üretilen 2 tabaka C11AMINE ve CBAMINE için WinSpall fit programı vasıtasıyla kalınlık ve kırılma indisi hesapları yapılmıştır. Altın yüzey üzerine 2 tabaka kaplanan C11AMINE ve CBAMINE LB ince filmlerine ait alınan deneysel sonuçlara ait teorik fitler Şekil 7'de gösterilmektedir. Sonraki aşamada, altın yüzeye C11AMINE ve CBAMINE kaplanmaya devam edilmiş ve yüzeye kaplanan 4, 6, 8, ve 10 tabaka için kalınlık hesabı aynı program yardımıyla yapılmıştır.

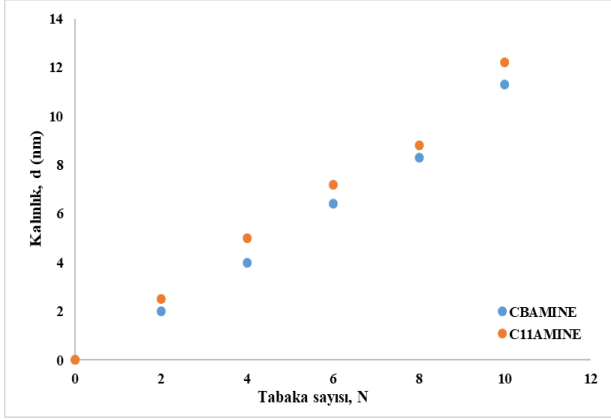


Şekil 7: Altın yüzeye kaplanan 2 tabaka C11AMINE ve CBAMINE için hesaplanan kalınlık değeri.

Elde edilen kalınlık ve kırılma indis değerleri Tablo 3'de verilmiştir. Kalınlık değerlerinin tabaka sayısına göre değişimi ise Şekil 8'de gösterilmiştir. Bu grafiğin eğiminden faydalanarak C11AMINE ve CBAMINE için tek bir tabakanın kalınlığı sırasıyla 1.17 nm ve 1.11 nm olarak elde edilmiştir.

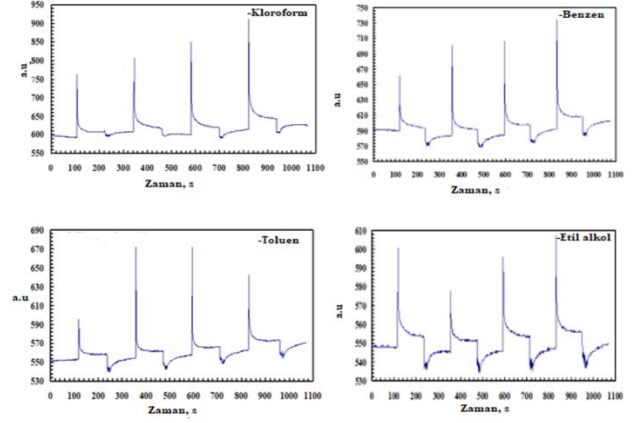
Tablo 3: C11AMINE ve CBAMINE için kalınlık ve kırılma indis değerleri.

Tabaka Sayısı	Kalınlık (nm)		Kırılma İndisi	
	C11AMINE	CBAMINE	C11AMINE	CBAMINE
2	2.5	2.0	1.45	1.48
4	5.0	4.0	1.44	1.64
6	7.2	6.4	1.34	1.72
8	8.8	8.3	1.30	1.68
10	12.2	11.3	1.46	1.90

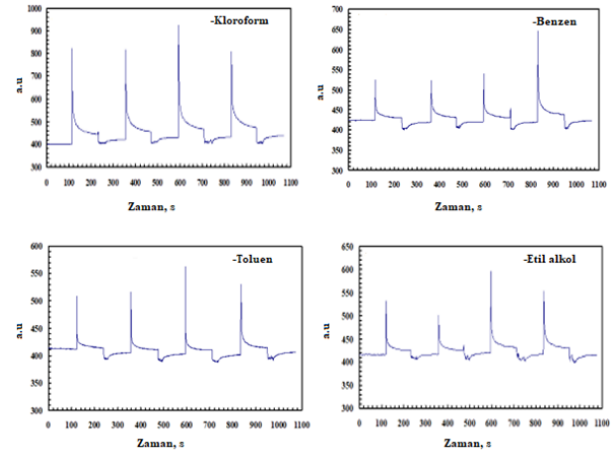
**Şekil 8:** Kalınlığın tabaka sayısına göre değişimi.

Benzer bir kaliksaren molekülü kullanarak üretilen LB filmi için X-ray spektroskopisinden [20] tabaka kalınlığını 1.23 nm olarak elde edilmiştir. Diğer bir çalışmada ise SPR ve elipsometri teknikleri kullanılarak, LB film kalınlıkları SPR sisteminde 1.33 nm, elipsometri ölçümlerinden 1.37 nm olarak elde edilmiştir [21]. Kırılma indisleri ise kaliks[n]aren (n = 4, 8) için 1.46 [20, 22-23] 1.494 [24] 1.48 [24] and between 1.54 and 1.43 [25] olarak elde edilmiştir. Katantseva tarafından yapılan çalışmada ise kaliks[n]aren maddeleri için kırılma indisleri 1.47 ± 0.01 ile 1.70 ± 0.01 aralığında, kalınlıkları ise 0.80 ± 0.1 ile 1.50 ± 0.1 nm aralığında elde edilmiştir [26].

Sensör araştırmalarında, sensör maddesinin istenen gaz veya organik buhar etkileşmelerine ait ölçümler SPR kinetik grafiği yardımıyla elde edilir. C11AMINE ve CBAMINE maddelerinin kloroform, benzen, toluen ve etil alkolü gibi zararlı olan organik buharlara olan tepkileri kinetik grafik ölçümleri yapılarak elde edilmiştir.

**Şekil 9:** C11AMINE ince filmin dört farklı uçucu organik bileşikleriyle etkileşmesi.

C11AMINE maddesi kullanılarak elde edilen LB filmlerinin dört farklı organik buharlarla etkileşmeleri Şekil 9'da verilmiştir. Elde edilen grafiklerden de görüldüğü gibi C11AMINE molekülü tüm organik buharlara bir tepki vermiştir. Bu ince filmlerin kloroform, benzen, toluen ve etil alkolü algılayabildiğini ve bu organik buharların belirlenmesinde kullanılabileceğini göstermektedir. Ancak elde edilen grafiklerden, bu organik buharlara karşı çok seçici olmadığını da göstermektedir. Tepki ve geri dönüşüm süreleri oldukça hızlıdır. C11AMINE ince filmlerin belirtilen organik buharları algılamasında birçok kereler kullanılabileceği belirlenmiştir.

**Şekil 10:** CBAMINE ince filmin dört farklı uçucu organik bileşikleriyle etkileşmesi.

Benzer şekilde, diğer kaliks[4]aren türevi olan CBAMINE için de elde edilen LB filmlerinin dört farklı organik buharla karşı etkileşmeleri Şekil 10'da gösterilmiştir. CBAMINE molekülü kloroform, benzen, toluen ve etil alkolü algılayabilir ve

bunların algılanmasında kullanılabilir. Tepki ve geri dönüşüm sürelerinin hızlı olduğu ve bu ince filmlerin belirtilen organik buharların algılamasında kullanılabileceği tespit edilmiştir.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmada farklı 2 adet kaliks[4]aren türevi C11AMINE ve CBAMINE maddeleri kullanılmış, bu maddelere ait ince film özellikleri ve maddelerin bazı organik buharlara tepkileri incelenmiştir. İnce film hazırlama teknikleri olarak, Langmuir-Blodgett (LB) film, analiz yöntemleri ise, QCM, AFM ve SPR seçilmiştir. Bu iki molekül kullanılarak cam, kuartz kristal ve altın kaplamalı cam yüzeylerde LB ince filmler olarak başarılı bir şekilde üretilmiş ve biriktirilmiştir. Düzenli ince tabakanın meydana geldiği katı faz değerleri benzer yüzey basınç aralıklarında gerçekleşmiş olup, ortak basınç değeri olarak 22.5 mN/m olarak seçilmiş ve tüm transfer işlemlerinde bu basınç değeri kullanılmıştır. LB film transfer işleminin takip edilmesinde kullanılan diğer bir teknik QCM tekniği olup, kuartz kristal üzerine üretilen her bir madde için farklı tabaka sayılarında, frekans değişimi gözlenmiştir. Kaliks[4]aren maddelerinden LB ince filmler arasındaki ilişkinin lineer olduğu gözlenmiş ve tabaka sayısı arttıkça frekanstaki değişimde ona paralel olarak artmıştır. Her iki maddenin de kuartz kristal üzerine transfer olduğu görülmüştür.

C11AMINE ve CBAMINE ince filmlerinin yüzey morfolojik özellikleri AFM görüntüleri ile araştırılmıştır. C11AMINE LB filmine ait AFM görüntüsünden, filmin düzenli bir yapı oluşturduğu ve büyük tepe yükseklikler gözlenmiş ve AFM görüntüsünün analizinde RMS değeri 2.244 nm elde edilmiştir. Bu tepelerin cam yüzeydeki düzensizlikten veya toz zerreciklerinden kaynaklandığı şeklinde yorumlanmıştır. Benzer AFM ölçümleri CBAMINE LB filmi için de yapılmış ve RMS değeri 4.596 nm olarak elde edilmiştir. AFM görüntüleri, LB film transfer işleminin katı yüzeye düzenli bir şekilde transfer olduğunu göstermiştir.

Kaliks[4]aren maddeleri için, film oluşumu son olarak SPR yöntemi kullanılarak takip edilmiş ve altın kaplanmış cam yüzey üzerine LB ince filmleri farklı tabakalarda üretilmiştir. SPR sonuçları, film kalınlığının ve kırılma indislerinin bulunmasında

kullanılmıştır. Hazır olarak satın alınmış olan altın kaplama kalınlıkları 50 nm olarak üretilmiştir. Altın yüzeylere ait SPR grafiklerine ait fit grafiklerinde kalınlık değeri 49.1 nm bulunmuş ve iki sonuç arasında iyi bir uyum olduğu gözlenmiştir. Kalınlık değerleri ise 1.0-1.22 nm aralığında değiştiği elde edilmiş olmasına rağmen, bu değerler literatürde 1.23-1.37 nm aralığında elde edilmiştir. Kırılma indisi değerleri Winspall fit programı ile yapılan hesaplarda 1.30- 1.90 aralığında elde edilmiş ve literatürdeki farklı çalışmalarda farklı kaliksaren maddeleri için 1.43-1.7 aralığında değişen kırılma indisi değerleri bulunmuştur. Elde edilen kalınlık ve kırılma indisi değerlerinin, literatürdeki farklı kaliksaren maddeleri için yapılan ölçümlerle uyum içerisinde olduğu gözlenmiştir. SPR tekniği de LB ince filmlerin optik ve adsorpsiyon özelliklerini araştırmak için kullanılmıştır. Her iki kaliks[4]aren türevi maddeler adsorpsiyon kinetik özellikleri elde edildi. Dört farklı buharlarla yapılan deneylerde 2 dakika süreyle, 4 adet tepki ölçülmüş ve sensör maddesinin kendisini yenileyip, yenileyemediği gözlenmiştir. C11AMINE ve CBAMINE molekülleri tüm organik buharlara bir tepki vermiş ve bu tepkilerin geri dönüşümlü olduğu gözlenmiştir. Tepki ve geri dönüşüm süreleri saniyeler mertebesinde. Bu LB ince filmlerinin kloroform, benzen, toluen ve etil alkolü algılamada birden fazla kullanılabileceği ve ancak elde edilen grafiklerden, bu organik buharlara karşı çok seçici olmadığını da göstermiştir.

Yazar Katkısı: Zikriye Özbek, kavramsallaştırma, metodoloji, yazılım, veri iyileştirme, yazma-özgün taslak hazırlama, görselleştirme, denetleme, kaynaklar, yazma-inceleme ve düzenleme araştırılması kısımlarına katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması: Bu çalışmanın yazarı olarak, herhangi bir kurum/kuruluş ya da kişi ile çıkar çatışması bulunmadığını onaylıyorum.

5. KAYNAKLAR

- [1] C. D. Gutsche, "Calixarenes," Royal Society of Chemistry, Cambridge, England, 1989, pp. 210.
- [2] C. D. Gutsche, "Calixarenes: An Introduction (Monographs in Supramolecular Chemistry)," 2nd ed. London, England, RSC Publishing, vol 10, 2008.

- [3] G. Mc Mahon, R. Wall, K. Nolan, D. Diamond, "Characterisation of the estersubstitued products of the reaction of p-t-butyl calix[4]arene and ethyl bromoacetate using LC-UV-MS and LC-DAD," *Talanta*, 57 : 1119–1132, July, 2002.
- [4] C. Rizzoli, G.D. Andreetti, R. Ungaro, A.J. Pochini, "Molecular inclusion in functionalized macrocycles 4.the crystal and molecular structure of the cyclo{tetrakis[(5-t-butyl-2-acetoxy-1,3-phenylene)methylene]}-acetic acid (1:1) clathrate," *J. Mol. Struct.*, 82(1-2), 82–133, 1982.
- [5] C. D. Gutsche, B. Dhawan, J. A. Levine, K. H. No, L. J. Bauer, "Calixarenes 9: Conformational isomers of the ethers and esters of calix[4]arenes," *Tetrahedron*, 39 :409–426, 1983.
- [6] V. Böhmer, "Claxarenes, Macrocycles with (almost) unlimited possibilities," *Angew. Chem. Int. Edit.*, 34:7, 713–745, April, 1995.
- [7] M. A. Markowicz, V. Janout, D. G. Castner, S. L. Regen, "Perforated monolayers design and Synthesis of porous and Cohesive monolayers from Mercurated Calix[n]arenes," *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (21), 8192–8200, October, 1989.
- [8] M. Conner, V. Janout, I. Kudelka, p. Dedek, j. Zhu, S. L., Regen, "Perforated monolayers fabrication of Calix[6]arene-Based composite membranes that function as molecular-sieves," *Langmuir*, 9, 2389–2397, September, 1993.
- [9] P. Vitovič, D. P. Nikolelis, T. Hianik, 'Study of calix[4]resorcinarene–dopamine complexation in mixed phospholipid monolayers formed at the air–water interface," *Biochim. Biophys. Acta*, 1758:11, 1852–1861, November, 2006.
- [10] F. Davis, C. J. M Stirling, "Calix-4-resorcinarene Monolayers and Multilayers: Formation, Structure, and Differential Adsorption," *Langmuir*, 12:22, 5365-5374, October, 1996.
- [11] M.Z. Ildiko', "Selective complex formation of some chromogenic calix[4]arene derivatives detected by Fourier transform infrared spectroscopy 1. Solution experiments," *Spectrochimica Acta Part A*, 59:1, 19-27, January, 2003.
- [12] S. Kunsági-Máté, G. Nagy, L. Kollár, "Host-guest interaction of kaliksarene molekül with neutral benzotrifluorides Comparison of luminescence spectral data with results of model calculations relating to complex formation," *Analytica Chimica Acta*, 428:2, 301–307, February, 2001.
- [13] I. Oueslati, "Calix(aza)crowns: synthesis, recognition, and coordination," *Tetrahedron*, 63:44, 10840-10851, October, 2007.
- [14] D. Filenko, T. Gotszalk, Z. Kazantseva, O. Rabinovych, I. Koshets, Y. Shirshov, V.I. Kalchenko, I. Rangelow, "Chemical gas sensors based on kaliksarene-coated discontinuous gold films," *Sensors and Actuators B*, 111, 264–270, November, 2005.
- [15] Yu.M. Shirshov, S.A. Zynio, E.P. Matsas, G.V. Beketov, A.V. Prokhorovich, E.F. Venger, L.N. Markovskiy, V.I. Kalchenko, A.V. Soloviov, R. Merker, "Optical parameters of thin calixarene films and their response to benzene, toluene and chloroform adsorption", *Supramolecular Science*, 4:3-4, 491-494, September – December, 1997.
- [16] E. K. Ertürün, "Anyon-seçici elektrot hazırlanması: Dikromat-seçici elektrot", *Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara Üniversitesi, Ankara, Türkiye, 2006.*
- [17] Z. Özbek, "Kalikseren maddelerinin ince film ve elektrik özellikleri," *Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir Üniversitesi, Balıkesir, Türkiye, 2007.*
- [18] I. Pockrand, "Surface plasma oscillations at silver surfaces with thin transparent and absorbing coatings," *Surf. Sci.*, 72:3, 577-88, April, 1978.
- [19] Z. Özbek, R. Çapan, H. Gökaş, S. Şen, F. G. İnce, M. E. Özel, F. Davis, "Optical parameters of calix[4]arene films and their response to volatile organic vapors," *Sensors and Actuators B*, 158:1, 235–240, November, 2011.
- [20] A. V. Nabok, T. Richardson, C. McCartney, N. Cowlam, F. Davis, C. J. M. Stirling, A. K. Ray, V. Gacem, A. Gibaud, "Size-quantization in extremely small CdS clusters formed in calixarene LB films", *Thin Solid Films*, 327–329, 510–514, August, 1998.
- [21] A. Nabok, A. K. Ray, Iwantono, A. Hassan and M. Simmonds A. Nabok, A. K. Ray, A. H. Iwantono, M. Simmonds, "Optical study on II-VI semiconductor nanoparticles in Langmuir-Blodgett films", *IEEE Trans. Nanotech.*, 2:1, 44-49, March, 2003.
- [22] A.K Hassan, A.V Nabok, A.K Ray, A Lucke, K Smith, C.J.M Stirling, F Davis, "[23] Thin films of calix-4-resorcinarene deposited by spin

- coating and Langmuir–Blodgett techniques: determination of film parameters by surface plasmon resonance”, *Mat. Sci. Eng. C*, 8–9, 251–255, December, 1999.
- [23] A. V. Nabok, A. K. Hassan, A. K. Ray, “Condensation of organic vapours within nanoporous calixarene thin films”, *J. Mater. Chem.*, 10, 189-194, December, 1999.
- [24] A.K. Hassan, A.K. Ray, A.V. Nabok, T. Wilkop, “Kinetic studies of BTEX vapour adsorption onto surfaces of calix-4-resorcinarene films”, *Appl. Sur. Sci.*, 182:1-2, 49-54, October, 2001.
- [25] M. C. Oh, K. J. Kim, J. H. Lee, H. X. Chen, K. N. Koh, “Polymeric waveguide biosensors with calixarene monolayer for detecting potassium ion concentration”, *Appl. Phys. Lett.*, 89:25, 251104, December, 2006.
- [26] Z.I. Kazantseva, N.V. Lavrik, A.V. Nabok, O.P. Dimitriev, B.A. Nesterenko, V.I. Kalchenko, S.V. Vysotsky, L.N. Markovskiy, A.A. Marchenko, “Structure and electronic properties of Langmuir-Blodgett films of calixarene/fullerene composites”, *Supramolecular Sci.*, 4:3-4, 341-347, December, 1997.
- [27] R. Çapan, T. H. Richardson, “Pyroelectric effect in a mixed polysiloxane/eicosylamine Langmuir-Blodgett Thin Film,” *Materials Letters*, vol. 25, pp. 3131-3135, 2004.
- [28] D. Lacey, T. Richardson, F. Davis, and R. Çapan, “Pyroelectric Superlattices Based on Polysiloxane / Calix[n]arene Alternate LB Films,” *Materials Science & Engineering C*, vol. 8-9 pp. 377-384, 1999.
- [29] R. Çapan, “Pyroelectric and Dielectric Characterisation of Alternate Layer Langmuir-Blodgett Films Incorporating Ions,” *Materials Letters*, vol. 61, no. 4-5, pp. 1231-1234, 2007.
- [30] R. Çapan, T. H. Richardson, D. Lacey, “Pyroelectric Effect in Langmuir-Blodgett Films Incorporating Ions,” *Thin Solid Films*, vol. 468, no. 1-2, pp. 262-267, 2004.
- [31] R. Çapan, T. Richardson, D. Lacey, “Cd 2+ and Mn 2+ Incorporation in Copolysiloxane/Eicosylamine Alternate Layer LB Films: Influence on Pyroelectric Activity,” *Thin Solid Films*, vol: 327-329, pp. 369-372, 1998.