
Araştırma Makalesi / Research Article

***p-ter*-Bütikaliks[4]aren İmmobilize Merrifield Reçinesinin BTK Buharlarına Karşı QCM Sensör Uygulamaları**

Farabi TEMEL*

*Konya Teknik Üniversitesi, Kimya Mühendisliği Bölümü, Konya
(ORCID: 0000-0002-5502-8647)*

Öz

Bu çalışmada, temel kaliks[4]aren bileşiği olan *p-ter*-bütikaliks[4]aren bileşiğinin merrifield reçinesine immobilizasyonu gerçekleştirilerek polimerik kaliks[4]aren türevi (K[4]MR) elde edildi ve FT-IR ile karakterize edildi. Daha sonra, elde edilen polimerik kaliks[4]aren türevinin kloroform içerisinde çözeltisi hazırlanarak, Quartz Kristal Mikrobalance (QCM) kuvars kristaline damlatma yoluyla kaplandı. Hazırlanan sensörün, önemli Uçucu Organik Bileşiklerden (UOB) olan benzen, toluen ve ksilene (BTK) karşı frekans tepkileri ölçülerek, hassasiyet (sensitivity, S (Hz/ppm)), en düşük algılama limitleri (LOD (ppm)) gibi bir sensör için önemli olan özellikleri incelendi. Sonuçlara göre, LOD değerleri BTK buharları için sırasıyla 4,351, 2,090 ve 9,035 ppm olarak belirlendi ve insan sağlığı açısından kullanılabilirliği izin verilen maruz kalma limitleri (MKL) ve kısa süreli maruz kalma limitleri (KSMKL) ile karşılaştırıldı. Sonuç olarak, hem literatür bilgileri hem de yapılan bu çalışmanın sonuçları, kaliksaren türevlerinin kendisine özgü üç boyutlu yapısı sayesinde, UOB'lerin tespiti konusunda oldukça kullanışlı olabileceklerini gösterdi.

Anahtar kelimeler: BTK, Kaliksaren, QCM, Sensör, UOB.

QCM Sensor Applications of *p-tert*-Butylcalix[4]arene Immobilized Merrifield Resin Towards BTX Vapors

Abstract

In this study, the immobilization of *p-tert*-butylcalix[4]arene on merrifield resin was performed, obtained polymeric calix[4]arene derivative (C[4]MR), and characterized by FT-IR. Then, the solution of polymeric calix[4]arene derivative in chloroform was prepared and coated on Quartz Crystal Microbalance (QCM) crystal surface by drop-casting. By studying the frequency responses of the proposed sensor towards benzene, toluene, and xylene (BTX) which are of the most important Volatile Organic Compounds (VOCs), important features for the sensor such as the sensitivity (S, Hz/ppm) and limit of detection (LOD (ppm)) were investigated. According to the results, the LOD values of the proposed sensor towards BTX were specified as 4.351, 2.090, and 9.035 ppm, respectively and compared with the permissible exposure limit (PEL) and short-term exposure limit (STEL) for human health. Finally, both literature and the results of this study showed that calixarene derivatives can be very useful in the detection of VOCs due to its unique three-dimensional structure.

Keywords: BTX, Calixarene, QCM, Sensor, VOCs.

1. Giriş

Sanayileşme birçok ürün ve hizmeti beraberinde getirmiştir. Bu gelişmelerin, teknoloji gibi hayatı kolaylaştıran birçok avantajı sağladığı düşünülse de, ne yazık ki kimyasal üretim ve tüketiminin giderek artmasına neden olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Uçucu Organik Bileşikler (UOB'ler), organik kirleticiler arasında düşük konsantrasyonlarda bile insan ve çevre sağlığını olumsuz etkileyebilmeleri açısından çok öneme sahiptirler [1]. Petrol, vernik, boya, kauçuk ve çözücü üretimi gibi birçok üretim prosesi UOB'lerin kaynağı olabilir. UOB'ler arasında, benzen, toluen and ksilen (BTK), endüstriyel

*Sorumlu yazar: ftemel@ktun.edu.tr

Geliş Tarihi: 18.12.2019, Kabul Tarihi: 09.04.2020.

ortamlarda yaygın bir şekilde kullanılan çok toksik kimyasallardandır [2-4]. Bu nedenle, doğrudan yada dolaylı olarak BTK'lara maruziyet ciddi sağlık problemlerine neden olacağı için sürekli izlenmeleri ve kontrol altında tutulmaları gereksinim arz etmektedir [5]. Bu amaçla, kaliksarenler gibi makromoleküler bileşikler UOB'lerin algılanmasından sensör malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır [1, 6-9].

Kaliksarenler, sınırsız türevlendirilebilme potansiyelleri ve kendisine has üç boyutlu yapıları gibi özelliklerinden dolayı makrosiklik bileşikler arasında önemli bir sınıfı temsil ederler. Kaliksarenler, alkali koşullar altında formaldehit ve *p-ter*-bütilfenolün kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilirler [10, 11]. Kaliksarenler ayrıca birçok sensör uygulamaları için kullanılmakta ve gelecek vaat eden kimyasal sensörler arasında yer almaktadır [12-17].

UOB'lerden kaynaklı sağlık problemlerini önemli ölçüde önlemek için birçok sensör sistemleri geliştirilmiştir. Bunlar arasında, akustik dönüştürücü temelli ölçüm sistemleri olarak bilinen Quartz Crystal Microbalance (QCM), gaz ve sıvı algılama uygulamalarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. QCM ölçüm sistemi sadeliği nedeniyle kolayca kullanılabilir ve hızlı yanıt süresine sahiptir.

Bu çalışmada ise temel *p-ter*-bütilkaliks[4]aren türevi merrifield reçinesine immobilize edilerek polimerik bir yapı (K[4]MR) elde edildi ve QCM altın yüzeyinde film tabakası oluşturularak UOB'lerden olan BTK'lara karşı QCM sensör çalışmaları gerçekleştirildi.

2. Materyal ve Metot

2.1. Kimyasallar ve cihazlar

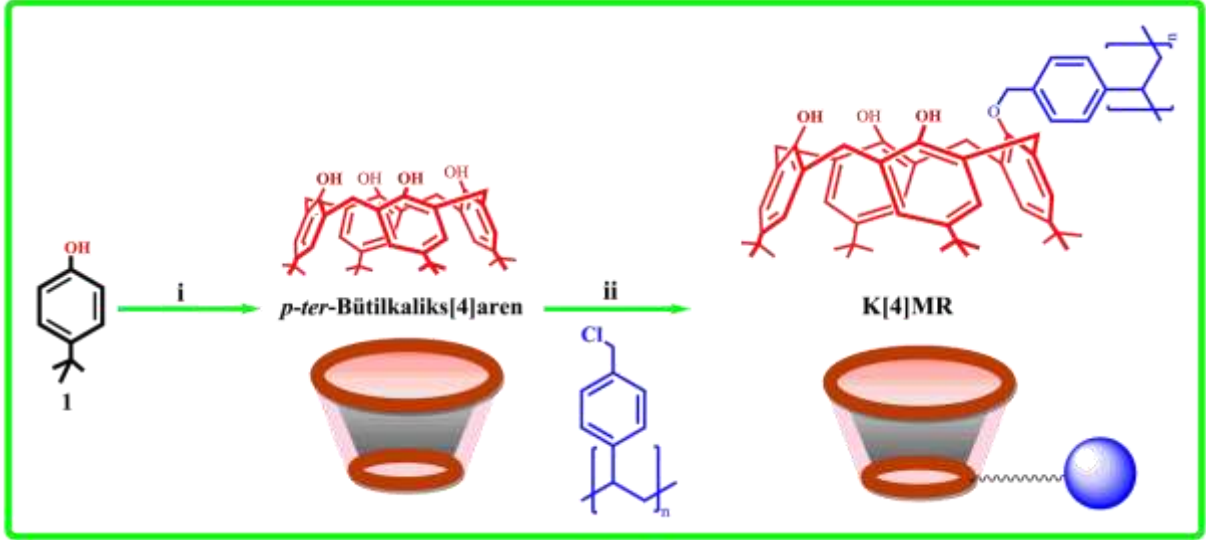
Sentezlenen molekülün erime noktası tayini, Krüss marka erime noktası tayin cihazı ile gerçekleştirildi. Perkin Elmer marka 100 FTIR spektrometresi ve Leco marka CHNS-932 Analizer elementel analiz cihazı kullanılarak elde edilen bileşikler karakterize edildi. İnce tabaka kromatografisi, silika jel (SiO₂, Merck 60 F₂₅₄) ile kaplanmış alüminyum plakalar kullanarak gerçekleştirildi. Çalışma sırasında kullanılan tüm malzemeler ve reaktifler analitik saflıkta olup, Merck ya da Sigma Aldrich firmasından alındı. QCM algılama çalışmaları için Open QCM (Pompeii, Italy) marka QCM sistemi kullanıldı. Bu sistemde, film yüzeyi oluşturmak için 10 MHz temel frekansa sahip altın kuvars kristaller kullanıldı ve temizlikleri ultrasonik banyo (ISOLAB) içerisinde gerçekleştirildi.

2.2. Sentezler

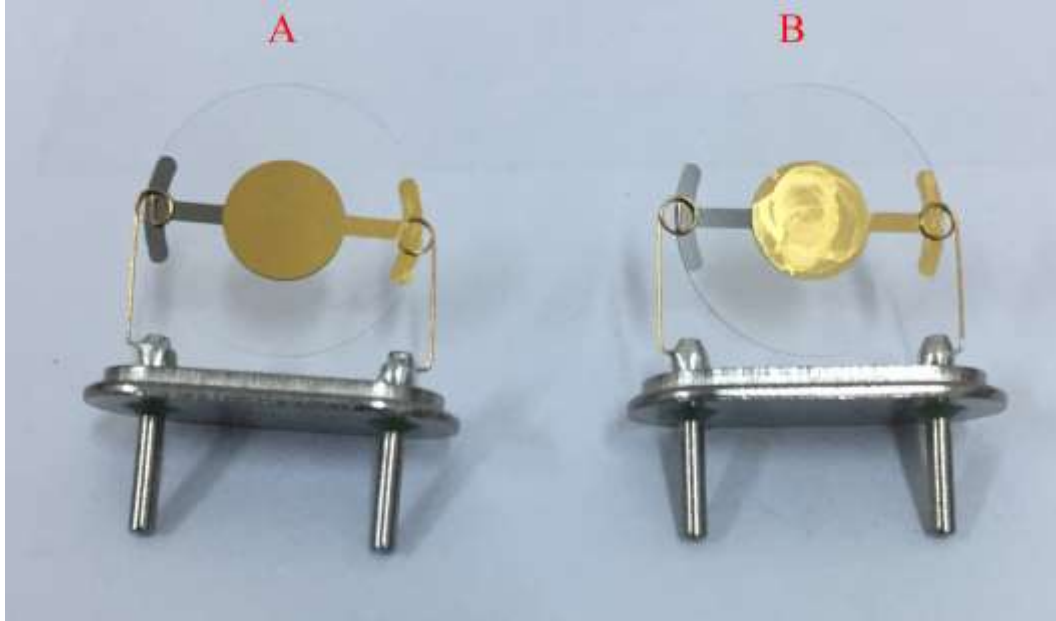
p-ter-Bütilkaliks[4]aren bileşiği, *p-ter*-bütilfenol ve formaldehitin bazik ortamdaki kondenzasyon reaksiyonu ile literatürde verilen yöntemle göre sentezlendi [18]. Sentezlenen temel kaliks[4]aren bileşiğinin merrifield reçinesine immobilizasyonu için literatürdeki metot kullanılarak, kaliks[4]aren bileşiği ile merrifield reçinesi, kuru aseton ortamında, K₂CO₃ ve NaI varlığında 48 saat boyunca kaynatılarak kaliks[4]aren merrifield polimeri (K[4]MR) elde edildi (Şekil 1) [19].

2.3. QCM filmin hazırlanması

QCM filmin hazırlanması için öncelikle, kaliks[4]aren merrifield polimerinin kloroform içerisinde çözeltisi hazırlandı. Kristal yüzeyi, ultrasonik banyoda kloroform ile temizlenerek sırasıyla aseton, etanol ve saf su ile yıkanarak azot gazı altında kurutuldu (Şekil 2A). Daha sonra, temizlenmiş olan QCM kristalinin yüzeyi K[4]MR çözeltisi ile damlatma yöntemi kullanılarak kaplandı ve çözücünün buharlaşması sağlanarak kristal yüzeyinde film oluşumu gerçekleştirildi (Şekil 2B). QCM sensör filminin kaplama frekansı, film oluşumu öncesi ve sonrasındaki oluşan frekans farkından 10 kHz olarak belirlendi [20]. Böylece, K[4]MR kaplı QCM sensörün benzen, toluen ve ksilen (BTK) gibi UOB'lere karşı algılama özelliği incelendi.



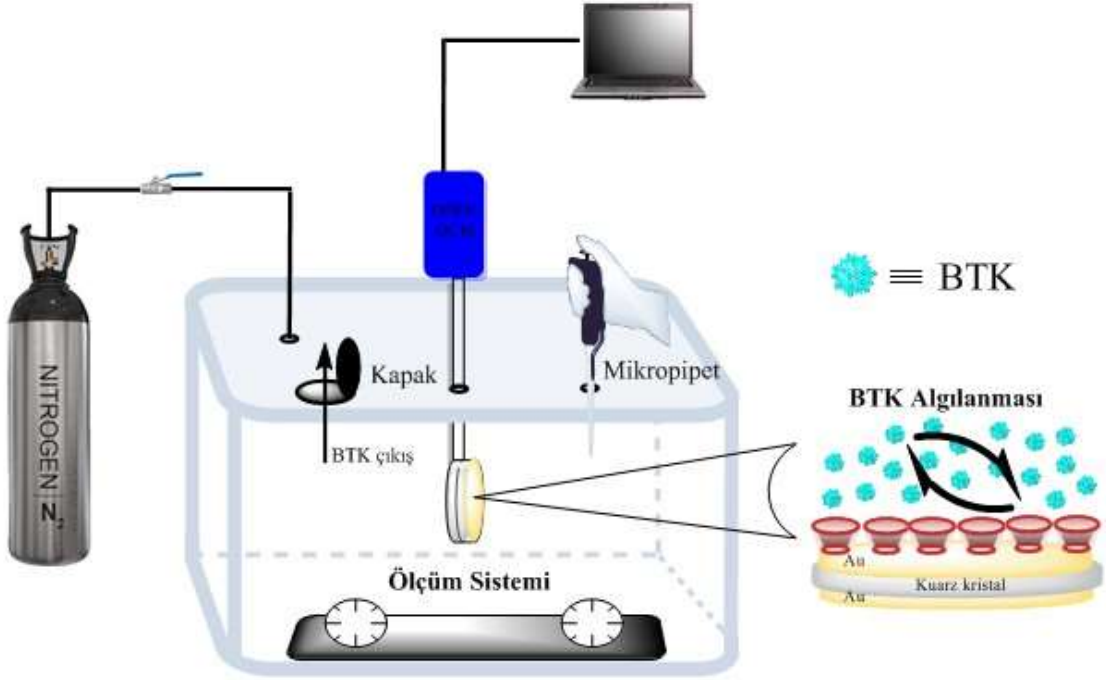
Şekil 1. *p-ter*-Bütilkaliks[4]aren bileşiğinin sentez şeması ve Merrifield reçinesine immobilizasyonu (K[4]MR)
(i) Formaldehit, NaOH, Difenileter; (ii) Merrifield reçinesi, NaI, K₂CO₃, Kuru aseton.



Şekil 2. A) Boş, B) K[4]MR kaplı QCM kuvars kristallerinin görüntüleri.

2.4. QCM ölçüm sistemi

Çalışmada kullanılan ölçüm sistemi Şekil 3'te gösterildi. Ölçüm sisteminde, K[4]MR kaplı QCM sensörü içeren hücre ölçüm sistemine yerleştirildi. Öncelikle, ortamda sensör tepkisine engel yada katkıda bulunabilecek nem, hava vb., gibi bileşenlerin uzaklaştırılması için azot gazı ile ortam temizlendi. Algılama için, BTK çözeltileri ölçüm sistemi içerisine mikropipet ile enjekte edildi. Buharlaştırdıktan sonra, analit molekülleri sensör yüzeyine doğru dağıldığında, sensör yüzeyi ile analit molekülleri arasında gerçekleşen etkileşim sonucu sensör yüzeyinde analit moleküllerinin birikmesi ile yüzeyde gerçekleşen kütle birikiminden dolayı frekans değerlerinde aynı oranda azalma gözlemlendi. Sensör yüzeyinin analit açısından doygunluğa ulaşması ile frekans tepkisinin dengeye ulaştığı belirlendi ve algılama çalışması sonlandırıldı. Daha sonra, QCM sensör sistemi ve ölçüm sistemi azot ile temizlenerek tekrar kullanım için hazır hale getirildi.



Şekil 3. BTK algılama çalışmasında kullanılan ölçüm sistemi.

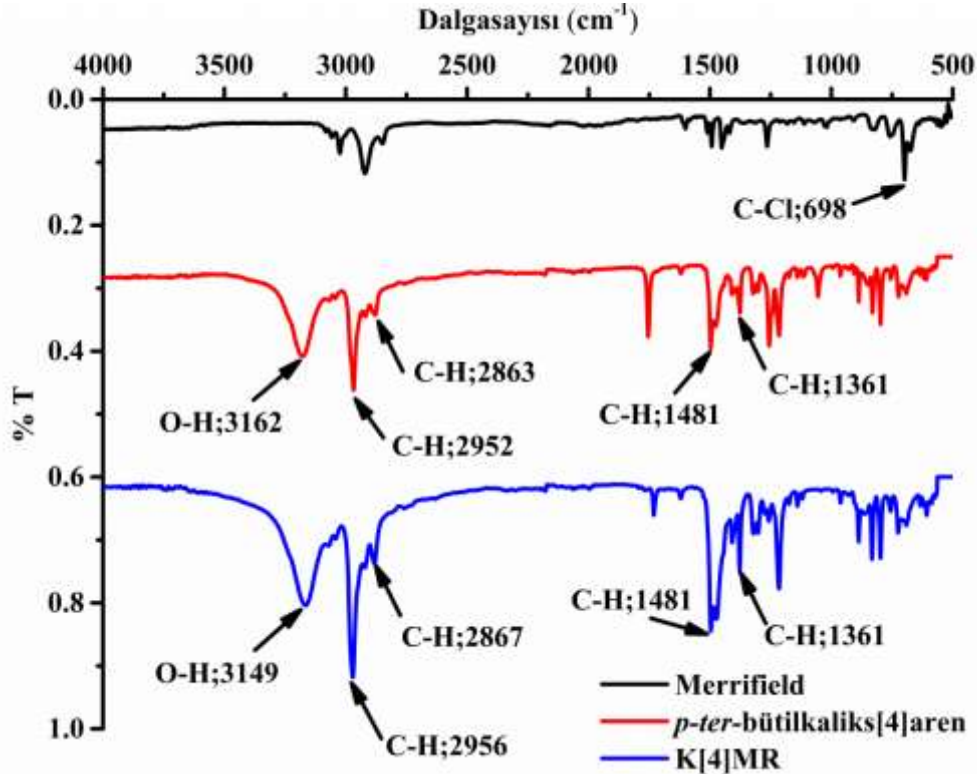
3. Bulgular ve Tartışma

3.1. Sentez ve karakterizasyon

Bu çalışmada, UOB'lerden olan BTK'lara karşı QCM algılama çalışmaları için, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren türevi hazırlanarak Merrifield reçinesine immobilizasyonu literatürde bilinen yöntemle gerçekleştirildi (Şekil 1) [18, 19]. Başlangıç kaliks[4]aren türevinin Merrifield reçinesine immobilizasyonu ile elde edilen K[4]MR'nin karakterizasyonu FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirildi. Şekil 4'te verilen FT-IR spektrumlarından K[4]MR'nin varlığı Merrifield yapısına ait olan 698 cm^{-1} 'deki C-Cl bağına ait bandın kaybolmasından anlaşıldı. Ayrıca, tersiyer bütil gruplarında bulunan C-H bağına ait gerilmenin 1361 cm^{-1} , karakteristik benzen halkalarına ait gerilmenin 1481 cm^{-1} , C-H bağına ait gerilmenin $2863\text{-}2956\text{ cm}^{-1}$ ve O-H bağına ait gerilmenin $3149\text{-}3162\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmesi, *p-ter*-bütilkaliks[4]aren yapısının Merrifield reçinesine immobilizasyonu ile temel kaliks[4]aren türevinin yapısında bir bozulma gerçekleşmeden K[4]MR'nin elde edildiğini ispatladı.

3.2. BTK algılama çalışmaları

K[4]MR kaplı QCM sensör, farklı konsantrasyonlardaki (5, 10, 20, 50, 100 ppm) BTK buharlarına maruz bırakılarak, sensörün frekans tepkileri de Şekil 5'te verildi. Şekil 5'te, BTK konsantrasyonunun artmasıyla, sensör tepkisinin de giderek arttığı görüldü. BTK konsantrasyonu ve sensör tepkisi arasındaki ilişkiyi belirtmek için de Şekil 6'da farklı konsantrasyonlara karşı sensör tepkisinin regresyon grafikleri verildi. Regresyon grafiklerinden, sensörün BTK buharlarına karşı hassasiyet (sensitivity, S (Hz/ppm)) değerleri ve en düşük algılama limitleri (LOD (ppm)) literatürde verilen metotlar ile hesaplandı [17] ve Tablo 1'de verildi. Tablo 1'de ayrıca, Şekil 6'da verilen regresyon grafiklerine ait regresyon katsayıları da belirtildi. Sensörün BTK buharlarına karşı LOD değerlerini, insan sağlığı açısından izin verilen limit değerler ile karşılaştırmak için, Tablo 2'de Amerikan Birleşik Devletleri İş Güvenliği ve Sağlığı İdaresinin (Occupational Safety and Health Administration) ve Avrupa Birliği'nin belirttiği veriler verildi [2]. Bu verilere göre, kullanılan sensörün LOD değerleri insan sağlığı açısından kullanışlı bir sensör olabileceğini gösterdi.



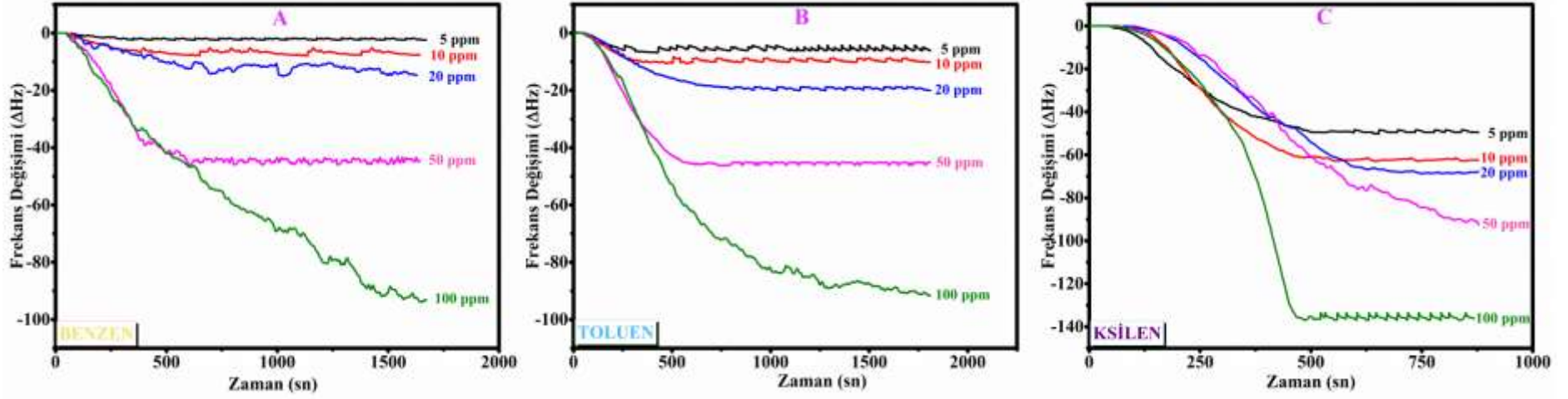
Şekil 4. Merrifield reçinesi, sentezlenen *p-ter*-bütilkaliks[4]aren ve K[4]MR için FTIR spektrumları.

Tablo 1. K[4]MR kaplı QCM sensörün, BTK buharlarına karşı LOD, S ve regresyon katsayı değerleri.

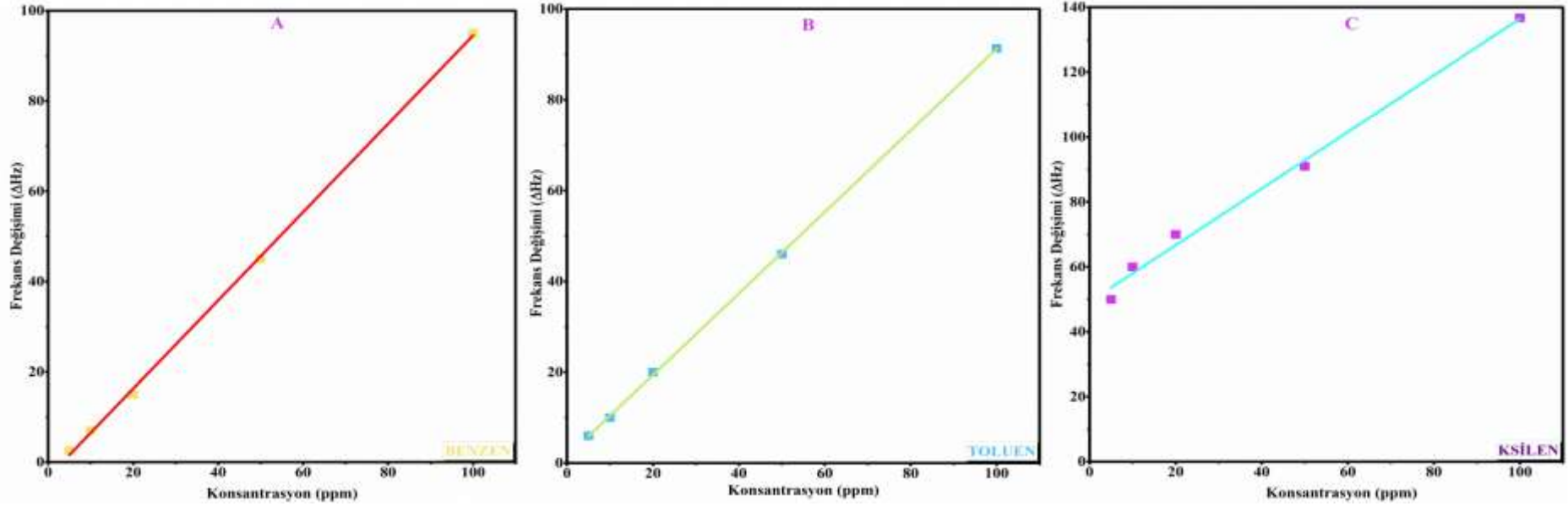
UOB	S (Hz/ppm)	LOD (ppm)	R ²
Benzen	0,978	4,351	0,9994
Toluen	0,898	2,090	0,9999
Ksilen	0,898	9,035	0,9993

Tablo 2. BTK buharları için 8 saatlik bir iş için maruz kalma limit (MKL) ve 15 dakikalık kısa süreli maruz kalma limit (KSMKL) değerleri (ppm).

UOB	Amerikan Birleşik Devletleri İş Güvenliği ve Sağlık İdaresi		Avrupa Birliği	
	MKL	KSMKL	MKL	KSMKL
Benzen	1	5	1	-
Toluen	200	300	50	100
Ksilen	100	-	50	100



Şekil 5. K[4]MR kaplı QCM sensörün A) benzen, B) toluen, C) ksilen buharlarına karşı tepkisi.



Şekil 6. K[4]MR kaplı QCM sensörün A) benzen, B) toluen, C) ksilen buharlarına karşı tepkisine ait regresyon grafikleri

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada, temel kaliks[4]aren bileşiği olan *p-ter*-bütilkaliks[4]aren bileşiği sentezlendi ve merrifield reçinesine immobilizasyonu gerçekleştirilerek polimerik kaliks[4]aren türevi elde edildi (K[4]MR). Elde edilen polimerik yapının FT-IR ile karakterizasyonu gerçekleştirildi. Hazırlanan polimerin QCM kuvars kristalinin yüzeyine kaplanması için kloroform içerisinde çözeltisi hazırlandı ve damlatma yöntemi ile kristal yüzeyine kaplandı. Böylece, elde edilen K[4]MR kaplı QCM sensörün önemli UOB'lerden olan benzen, toluen ve ksilene (BTK) karşı sensör özellikleri incelendi. Sonuçlara göre, sensörün BTK'ya karşı önemli tepkiler verdiği gözlemlendi ve en düşük algılama limitlerinin insan sağlığı açısından zararlı olabilecek seviyelere kadar düştüğü belirlendi. Sonuç olarak, polimerik kaliks[4]aren türevlerinin kullanıldığı QCM sensörlerinin UOB'lerin düşük konsantrasyonlarda bile tespit edilebilmesine imkân sağlayabilecek olması nedeniyle kaliksarenlerin sensör çalışmalarında gelecek vaat eden bileşiklerden olabileceği kanısına varılmasını sağladı.

Teşekkür

Sağlamış olduğu imkânlardan dolayı Konya Teknik Üniversitesi'ne teşekkür ederim.

Yazarların Katkısı

Çalışmada tüm katkı yazara aittir.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada, araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Temel F., Tabakcı M. 2016. Calix[4]arene coated QCM sensors for detection of VOC emissions: Methylene chloride sensing studies. *Talanta*, 153: 221-227.
- [2] Hamdi K., Martin P., Etienne M., Hébrant M. 2019. Rapid and reversible adsorption of BTX on mesoporous silica thin films for their real time spectrophotometric detection in air at ppm levels, *Talanta*, 203: 269-273.
- [3] Kutluay S., Temel F. 2021. Silica gel based new adsorbent having enhanced VOC dynamic adsorption/desorption performance, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 609: 125848.
- [4] Temel F., Kutluay S. 2020. Investigation of high-performance adsorption for benzene and toluene vapors by calix[4]arene based organosilica (CBOS), *New Journal of Chemistry* 44 (30): 12949-12961.
- [5] Kumar A., Brunet J., Varenne C., Ndiaye A., Pauly A. 2015. Room Temperature Measurements of Aromatic Hydrocarbons by QCM-based Gas Sensors: Intercomparison between Phthalocyanines and Phthalocyanine/CNTs Hybrid Material. *Procedia Engineering*, 120: 594-597.
- [6] Temel F., Özçelik E., Türe A.G., Tabakcı M. 2017. Sensing abilities of functionalized calix[4]arene coated QCM sensors towards volatile organic compounds in aqueous media. *Applied Surface Science*, 412: 238-251.
- [7] Koshets I.A., Kazantseva Z.I., Shirshov Y.M., Cherenok S.A., Kalchenko V.I. 2005. Calixarene films as sensitive coatings for QCM-based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106 (1): 177-181.

- [8] Kostyukevych K.V., Khristosenko R.V., Pavluchenko A.S., Vakhula A.A., Kazantseva Z.I., Koshets I.A., Shirshov, Y.M. 2016. A nanostructural model of ethanol adsorption in thin calixarene films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 223: 470-480.
- [9] Halay E., Acikbas Y., Capan R., Bozkurt S., Erdogan M., Unal R. 2019. A novel triazine-bearing calix[4]arene: Design, synthesis and gas sensing affinity for volatile organic compounds. *Tetrahedron*, 75 (17): 2521-2528.
- [10] Temel F. 2020. Merrifield Reçinesine Desteklenmiş Kaliks[4]aren Dinitro Türevinin Sulu Ortamdaki Fenolik Türlerle Karşı Ekstraksiyon Özelliklerinin İncelenmesi. *Konya Mühendislik Bilimleri Dergisi*, 8 (1): 60-70.
- [11] Temel F., Turkyilmaz M., Kucukcongar S. 2020. Removal of methylene blue from aqueous solutions by silica gel supported calix[4]arene cage: Investigation of adsorption properties. *European Polymer Journal*, 125: 109540.
- [12] Akpınar M., Temel F., Tabakci B., Ozcelik E., Tabakci M. 2019. A phenyl glycinol appended calix[4]arene film for chiral detection of ascorbic acid on gold surface. *Analytical Biochemistry*, 583: 113373.
- [13] Ozcelik E., Temel F., Erdemir S., Tabakci B., Tabakci M. 2019. QCM sensors coated with calix[4]arenes bearing sensitive chiral moieties for chiral discrimination of 1-phenylethylamine enantiomers. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 95 (1): 35-48.
- [14] Temel F. 2020. Real-time and selective recognition of erythromycin by self-assembly of calix[4]arene on QCM sensor. *Journal of Molecular Liquids*, 297: 111818.
- [15] Temel F., Erdemir S., Ozcelik E., Tabakci B., Tabakci M. 2019. Rapid and real-time detection of arginine enantiomers by QCM sensor having a Calix[4]arene receptor bearing asymmetric centers. *Talanta*, 204: 172-181.
- [16] Temel F., Erdemir S., Tabakci B., Akpınar M., Tabakci M. 2019. Selective chiral recognition of alanine enantiomers by chiral calix[4]arene coated quartz crystal microbalance sensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 411 (12): 2675-2685.
- [17] Temel F. 2020. One novel calix[4]arene based QCM sensor for sensitive, selective and high performance-sensing of formaldehyde at room temperature. *Talanta*, 211: 120725.
- [18] Gutsche C.D., Iqbal M. 1990. *p-tert-butylcalix[4]arene*. *Organic Syntheses*, 68: 234.
- [19] Memon S., Tabakci M., Roundhill D.M., 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.
- [20] Haghghi E., Zeinali S. 2019. Nanoporous MIL-101(Cr) as a sensing layer coated on a quartz crystal microbalance (QCM) nanosensor to detect volatile organic compounds (VOCs). *RSC Advances*, 9 (42): 24460-24470.