

Schiff bazı ince film sensörlerinin tolüen buharına karşı adsorpsiyon dinamiklerinin Elovich modeli ile analizi

Rifat ÇAPAN^{1,*}, Dilek ÖĞRENCE¹, Hilmi NAMLI²

¹ Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak. Fizik Böl., Çağış kampüsü, Balıkesir, Türkiye.

² Balıkesir Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fak. Kimya Böl., Çağış kampüsü, Balıkesir, Türkiye.

Geliş Tarihi (Received Date): 20.01.2026

Kabul Tarihi (Accepted Date):07.05.2026

Öz

Bu çalışmanın temel amacı, Schiff bazı bileşiklerini kullanarak canlı organizmalara zarar veren tolüen buharının tespit edilmesidir. Bu çalışmada, ince filmler şeklinde hazırlanan Schiff bazı bileşiklerinin tolüen buharına karşı sensör olarak kullanılıp kullanılamayacağını belirlemek ve etkileşim sırasındaki adsorpsiyon dinamiklerini incelemek amaçlandı. Spin kaplama metodu ile ince filmler üretildi. Bu filmlerin tolüen ile etkileşimleri hesapsal olarak moleküler mekanik2 (MM2) ve yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) yöntemleri ile incelendi; ayrıca sensör ölçümleri yüzey plazmon rezonans tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Sensör ölçümlerinde -NH- grubunun sensör performansına katkı sağladığı gözlenmiştir. Elovich modeli kullanılarak adsorpsiyon hızı (a), Elovich sabiti (b) ve korelasyon katsayısını (R^2) hesapları için, üç döngü olacak şekilde ortalama değerleri alındı. DMPABA maddesi için (a: 601,38 ppm/mm², b: 0,2228 mm² s/ppm ve R^2 :0,864) ve DMPHBA maddesinde ise (a: 1134,11 ppm/mm², b: 0,0824 mm² s/ppm ve R^2 :0,937) şeklinde hesaplandı.

Anahtar kelimeler: Schiff baz, yoğunluk fonksiyonel teori, spin kaplama, yüzey plazmon rezonans, Elovich modeli, tolüen buhar sensörü.

Analysis of adsorption dynamics of schiff-base thin-film sensors against toluene vapor using the Elovich model

Abstract

The primary objective of this study was to detect toluene vapor, which is detrimental to living organisms, using Schiff base compounds. This investigation aimed to determine whether Schiff base compounds prepared in thin films could be used as sensors against

*Rifat ÇAPAN, rcapan@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0003-3222-9056>

Dilek ÖĞRENCE, dilekogrence@gmail.com, <https://orcid.org/0009-0007-2028-9066>

Hilmi NAMLI, hnamli@balikesir.edu.tr, <https://orcid.org/0000-0002-7705-917X>

toluene vapor and to study the adsorption dynamics during the interaction. Thin films were produced using the spin coating method- The interactions of these films with toluene were investigated computationally using Molecular Mechanics2 (MM2) and density functional theory (DFT) methods; additionally, sensor measurements were performed using surface plasmon resonance technique. In the sensor measurements, it was observed that the -NH- molecular group contributed to the sensor performance. Adsorption parameters, adsorption rate (a), Elovich constant (b), and correlation coefficient (R^2) were calculated using the Elovich model, with average values taken over three cycles. For DMPABA, these values were calculated as (a: 601.38 ppm/mm², b: 0.2228 mm² s/ppm, and R^2 : 0.864), and for DMPHBA, as (a: 1134.11 ppm/mm², b: 0.0824 mm² s/ppm, and R^2 : 0.937).

Keywords: Schiff base, density functional theory, spin coating, surface plasmon resonance, Elovich model, toluene vapor sensor.

1. Giriş

Volkan faaliyetleri, orman yangınları, açık arazideki hayvan ve bitki ölümlerinin organik bozulması gibi doğal olaylardan kaynaklardan çevre kirliliğine ek olarak; sanayi devriminin başlaması, çevre ve canlı sağlığına olan zararlarını hızla arttırmıştır [1-3]. Teknolojik ve nükleer atıklar, şehirlerin plansız ve hızlı büyümesi, son yıllardaki yaşanan teknolojik savaşlar, geri dönüşümü yüzyıllar alan plastik, yarı iletken vb. maddelerin yaygın kullanılması gibi birçok sebeplerden dolayı, çevre kirliliği dünyanın hızla çözmesi gereken ortak bir problem haline gelmiştir. Günlük yaşamımızdan çıkarmayacağımız teknolojik ürünlerle, sağlıklı bir şekilde yaşamak, bu ürünlerin hayatımıza getirdiği konforu ve avantajları kullanmak her bireyin, kurumun ve devletin temel hakkıdır. Ancak bunlardan kaynaklanan özellikle canlı sağlığına ve/veya çevreye zarar veren etkilerini en aza indirmek veya tamamen sıfırlamak, her bireyin, üreticinin veya devletin zorunlu görevi olmalıdır. Çevre kirliliğini en aza indirme kapsamında ölçümlerin yapılması ve tedbirlerin bu ölçümler kapsamında uygulanması gerekmektedir [2,4]. Çevre kirliliği ölçüm ve kontrollerinde kullanılmak üzere birçok sensör geliştirilmiş ve sensör teknolojisi dünya pazarında yaygın bir şekilde yerini almaktadır. Örneğin hava kirlleticilerden olan uçucu organik bileşikler (UOB)'in dedekte edilmesi için küresel UOB sensör pazarı 2022'de 238,50 milyon dolar olarak hesaplanmıştır. ABD pazar payının 154,1 milyon dolar olduğu tahmin edilmektedir. ABD Çevre Koruma Ajansı (ABD EPA) ve Maden Güvenliği ve Sağlık İdaresi (MSHA) vb. gibi kurumların yaptırımları sonrası sensör kullanımı yaygınlaşmış ve ABD'deki UOB sensör pazarında 2023'ten 2030'a kadar %5,5'lik bir büyüme beklenmektedir [5-7]. UOB tespitinde kullanılan sensörlerin yaygınlaşması ve pazar payının artması, UOB sensörlerini cazip hale getirmiştir. UOB sensörü olarak yeni maddelerin sentezlenmesi, yeni gaz sensör üretim tekniklerinin geliştirilmesi, sensör pazarında yer almasına yönelik çalışmalarda gün geçtikçe artmaktadır [8-10].

Bu çalışma da UOB'lerden birisi olan tolüen ($C_6H_5-CH_3$) seçilmiştir. Tolüen suda çözünmeyen tiner maddesinin karakteristik kokusuna sahip, renksiz bir sıvı şeklinde olup, oda sıcaklığında buharlaşan bir maddedir. Sanayide birçok ürün için iyi bir çözücü olarak bilinir ve boyaları inceltmek için solvent olarak kullanılır. Diğer kullanım alanları kısaca; plastik (kauçuk), mürekkep, dezenfektan üretimlerinde, yakıtlarda oktan artırıcı ve trinitrotolüen (TNT) gibi patlayıcı üretimi şeklinde sıralanabilir. Tolüene maruz kalan bir birey genellikle 1 gün içerisinde, vücudun bir kısmını idrar yoluyla uzaklaştırabilir

ve/veya bir kısmını da daha az zararlı kimyasallara dönüştürmek suretiyle vereceği hasarı azaltabilir. Vücutta kalması durumunda merkezi sinir sistemi hasarı, halsizlik, hafıza kaybı, uyuşukluk, koordinasyon bozukluğu, işitme ve renk görme kaybı, bilinç kaybı, koma, kalıcı beyin hasarı, yüksek dozlarda kalp, böbrek, karaciğer hasarı ve kan bozuklukları, ölüm gibi sonuçlara neden olmaktadır [11-13]. Ek olarak kadınlarda doğum kusurları, gebe kalma yeteneğinde azalma ve spontane düşük riski gibi birçok olumsuz etkilere neden olduğu kanıtlanmıştır [14,15].

UOB sensörü üretiminde özel moleküllerin tasarlanması önemli olup, farklı özelliklere sahip organik maddeler sentezlenmiştir. Bunlardan bazıları kaliksaren, ftalosiyenin, porfirin, iletken polimerler, metal organik çerçeveler (MOFs) ve Schiff bazlı moleküller şeklinde verilebilir [16-22]. Schiff bazlı moleküller, imin (C=N) fonksiyonel grubuna sahip, hassas ve etkili algılama özellikleri ve sentez kolaylığı nedeniyle sensör araştırmalarında ilgi çekmektedir. İmin grubu, diğer moleküllerle etkileşerek yüksek hassasiyetli floresan veya kalorimetrik değişikliklere neden olabilir [23]. Lewis bazı, ilgili azot atomlarını, hidrojen bağı ve benzeri moleküller arası etkileşim yoluyla hedef türlerle bir tanıma bölgesi olarak etkileşime girerek sensörün yeteneğini artırır [24]. Schiff baz bileşikler, tıp, endüstri, tarım, biyolojik aktivite, kataliz, analitik kimya, farmasötik, korozyon direnci ve fotokromizm gibi alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır [25-27].

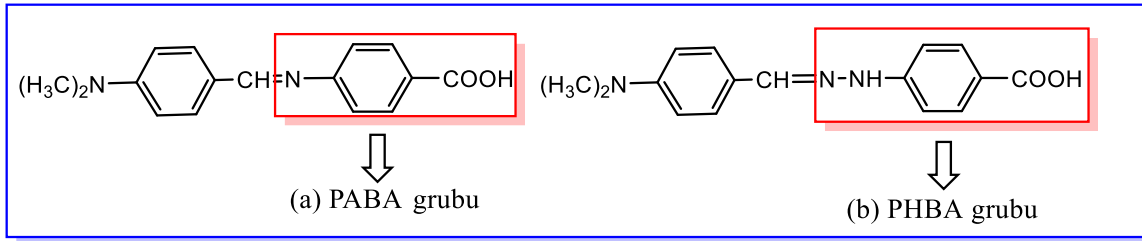
Schiff bazlı maddelerin belirtilen avantajlarından dolayı, (E)-4-((4-(dimeiamino)benziliden)amino)benzoik asit (DMPABA) ve (E)-4-(2-(4 (dimetilamino)benziliden)hidrazinil)benzoik asit (DMPHBA) isimli iki madde sentezlenmiştir. Her iki madde benzen halkası ve karboksilik asit (-COOH-) grubu içermektedir. İki madde arasındaki fark, DMPHBA molekülünün ekstra -NH- grubuna sahip olmasıdır. Grubumuz tarafından yapılan önceki çalışmada kullanılan kloroform buharına karşı -NH- grubunun sensör tepkisine olumlu yönde katkısı olduğu tespit edilmiştir [28]. Bu durum sensör çalışmalarını genişletilmesi hedeflenmiştir. DMPABA ve DMPHBA maddelerinin benzen halkası içermesi ve birisinde -NH- grubunun olması, bu moleküllerin aromatik UOB'lere vereceği tepkilerde bir araştırma sorusu olarak değerlendirilmiştir. Benzen halkası içeren tolüen buharı, bu çalışmada kullanılmak üzere seçilmiştir.

Günlük yaşamımızda farklı bir şekilde maruz kaldığımız tolüen uçucu organik buharını dedekte edebilecek Schiff bazı bileşikler, (E)-4-((4-(dimetilamino)benziliden)amino)benzoik asit (DMPABA) ve (E)-4-(2-(4 (dimetilamino)benziliden)hidrazinil)benzoik asit (DMPHBA) iki maddenin sensör özelliklerinin aydınlatılması, etkileşme esnasındaki olası etkileşmelerin teorik modeller yardımıyla açıklanması ve adsorpsiyon dinamiğinin incelenmesi şeklindedir. Bu iki madde, spin kaplama tekniği yardımıyla ince film şeklinde hazırlanmıştır. Moleküler mekanik2 (MM2) ve yoğunluk fonksiyonel teori (DFT) yöntemleri etkileşme mekanizmasının anlaşılmasında kullanılmıştır. Optik temele dayanan yüzey plazmon rezonans (SPR) tekniği kullanılarak, sensör etkileşmesine ait veriler elde edilmiştir. SPR verileri, Elovich Modeli yardımıyla analiz edilmiş ve adsorpsiyon parametreleri hesaplanmıştır.

2. Materyal ve metot

2.1. DMPABA ve DMPHBA sentezleri

DMPABA ($C_{16}H_{16}N_2O_2$) Schiff bazı (Şekil 1), 4-(dimetilamino)benzaldehit ile p-aminobenzoik asit arasında gerçekleşen bir kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentez işleminde p-aminobenzoik asit (0,69 g, 5,00 mmol) ve 4-(dimetilamino)benzaldehit (0,75 g, 5,00 mmol) mutlak etanol (25 mL) içinde çözülmüştür. Reaksiyon karışımı, sürekli karıştırma altında 4 saat boyunca geri soğutucu eşliğinde ısıtılmıştır. Oda sıcaklığına soğutulduğunda parlak sarı renkli bir çökelek oluşmuştur. Bu çökelek vakumla süzülerek toplanmış ve soğuk etanol ile iyice yıkanmıştır. Ham ürün %83 verimle (0,78 g) elde edilmiştir. Son saflaştırma, asetonitril ile yeniden kristallendirme yoluyla gerçekleştirilmiş ve saf DMPABA bileşiği sarı kristaller halinde %60 geri kazanım (0,56 g) ile elde edilmiştir. DMPHBA ($C_{16}H_{17}N_3O_2$) (Şekil 1) sentez işlemi kısaca şu şekildedir. 4-Hidrazinobenzoik asit (0,69 g, 5,00 mmol, MW= 137,14 g·mol⁻¹) ve 4-(dimetilamino)benzaldehit (0,75 g, 5,00 mmol, MW= 149,19 g·mol⁻¹) mutlak etanol (25 mL) içinde çözülmüştür. Çözeltiye iki damla asetik asit eklenmiştir. Reaksiyon karışımı, sürekli karıştırma altında 4 saat boyunca geri soğutucu eşliğinde ısıtılmıştır. Reaksiyon tamamlandıktan sonra, karışım oda sıcaklığına kadar soğutulmuştur. Bu işlem sonucunda parlak sarı-turuncu renkte bir çökelek oluşmuştur. Ürün süzülüş, soğuk etanol ile iyice yıkanmış, sonrasında etanolden kristallendirilmiştir.

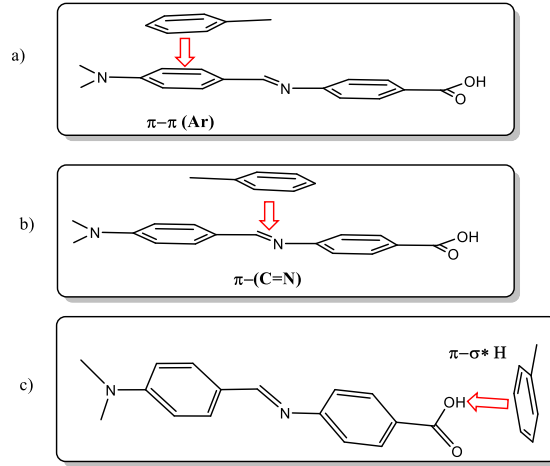


Şekil 1. (a) DMPABA ve (b) DMPHBA molekülleri.

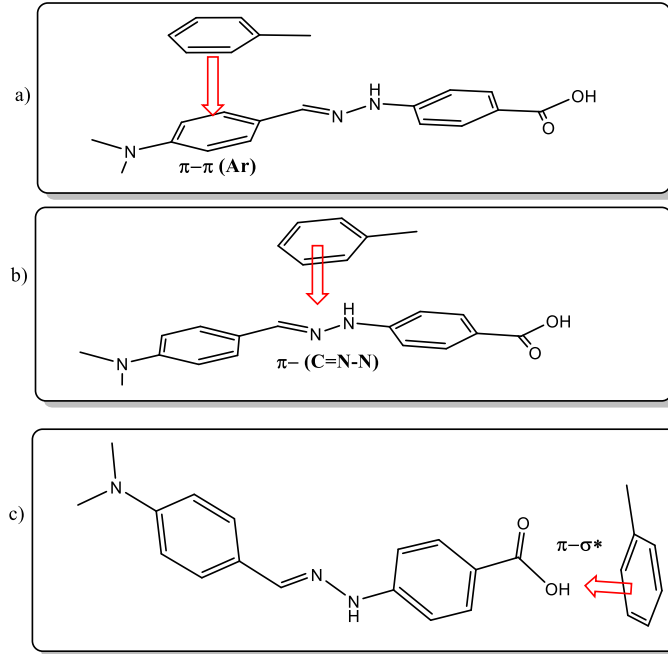
DMPABA'nin molekül ağırlığı 268 g·mol⁻¹, DMPHBA'nin ise 283 g·mol⁻¹ şeklinde olup, kimyasal yapıları arasındaki farklılık -NH- grubudur.

2.2. Tolüen ve ince film materyalleri DMABA ve DMHBA arasındaki etkileşimin hesapsal çalışmaları

Tolüen molekülünün polaritesinin çok düşük olmasına rağmen, elektronca zengin aromatik benzen halkası nedeni ile diğer moleküller ile π elektronları üzerinden etkileşime girebilmektedir. DMPABA ve DMHBA moleküllerinde etkileşim için uygun olan a) aromatik halkaların π -sistemi, b) C=N imin bağı ve c) -COOH bölgelerinin Şekil 2 ve Şekil 3'de tolüen ile olan etkileşimleri, hesapsal olarak MM2 ve DFT yöntemleri ile incelenmiştir.



Şekil 2. DMPABA ve tolüen moleküllerinin etkileşim noktaları.



Şekil 3. DMPHBA ve tolüen moleküllerinin etkileşim noktaları.

Moleküler etkileşimler için öncelikle DMPABA, DMHABA ve tolüen moleküllerinin, MM2 ve DFT hesaplamaları (RB3LYP/6-311G(d,p)) yapılmış ve Tablo1’de sunulmuştur.

Tablo 1. Tolüen, DMPABA, DMHABA Moleküllerinin serbest MM2 ve DFT enerjileri.

	MM2 kcal/mol	DFT-Hartree
Tolüen	-0,57	-271,6388
DMPABA	22,09	-879,5227
DMPABA+Tolüen	21,52	-1151,1615
DMPHBA+Tolüen	13,59	-1206,5108

Ayrıca Şekil 2 ve Şekil 3’de tanımlanan 3 farklı etkileşim konumlarında MM2 ve DFT hesaplamaları yapılarak, DMPABA ve DMPHBA enerjileri Tablo 2 ve 3’de verilmiştir. İnce filmler ve tolüen arasındaki etkileşim enerjiler ΔE , serbest tolüen molekülü ve serbest DMABA veya DMPHBA moleküllerinin toplam enerjileri farkı olarak tasarlanmış ve aşağıda verilen eşitliğe göre hesaplanmıştır. Tablo 2-5 ile elde edilen tüm veriler sunulmuştur.

$$\Delta E = E_{(\text{Kompleks})} - (E_{\text{DMABA}(\text{serbest})} + E_{\text{Tolüen}(\text{serbest})})$$

$$\Delta E = E_{(\text{Kompleks})} - (E_{\text{DMPHBA}(\text{serbest})} + E_{\text{Tolüen}(\text{serbest})})$$

Tablo 2. DMPABA-Tolüen MM2 etkileşim enerjileri.

MM2-kcal/mol	π -Ar	π -C=N	π - σ^*
DMPABA+Tolüen	14,35	14,61	12,26
ΔE	-7,17	-6,91	-9,26

Tablo 3. DMPHBA-Tolüen MM2 etkileşim enerjileri.

MM2-kcal/mol	π -Ar	π -C=N	π - σ^*
DMPHBA+Tolüen	6,23	6,29	3,97
ΔE	-7,36	-7,30	-9,62

Tablo 4. DMPABA-Tolüen DFT etkileşim enerjileri.

DFT-Hartree	π -Ar	π -C=N	π - σ^*
DMPABA+Tolüen	-1151,16134	-1150,90588	-1151,16158
ΔE	0,00016	0,25562	-0,00008

Tablo 5. DMPHBA-Tolüen DFT etkileşim enerjileri.

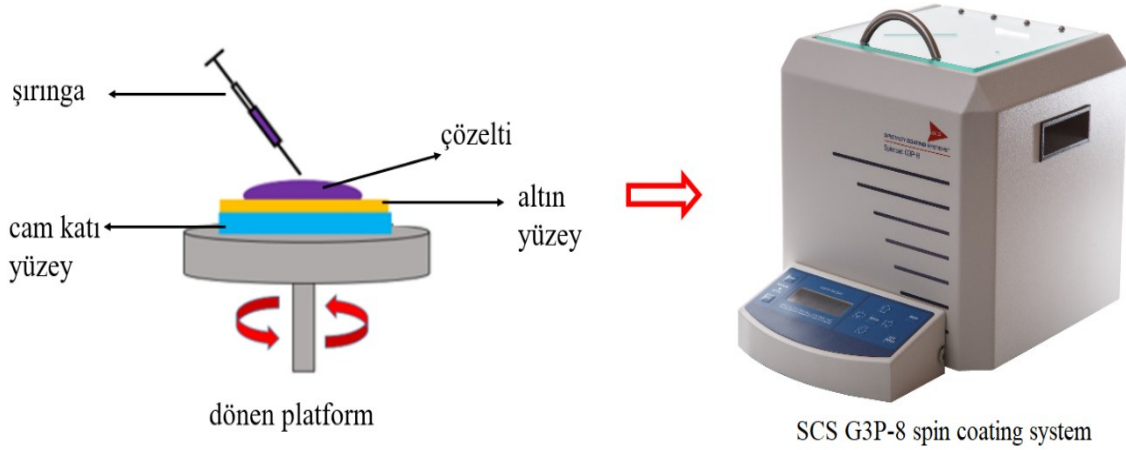
DFT-Hartree	π -Ar	π -C=N	π - σ^*
DMPHBA+Tolüen	-1206,17753	-1206,24630	-1206,53762
ΔE	0,33331	0,26454	-0,02677

Tablo 2,3 ve Tablo 4,5 ile verilen ΔE değerlerinden de açıkça görüldüğü gibi tolüen molekülünün öncelikli etkileşim olasılığı benzen halkası elektronlarının karboksilli asit hidrojeni ile yapacağı π - σ^* etkileşimi olarak bulunmuştur. İkinci olarak π -C=N etkileşim olası görülmektedir. Hem tolüende hem de ince film materyallerindeki aromatik halkaların birbiri ile olan π -Ar* etkileşim olasılığı ise oldukça düşüktür. Hazırlanan ince film materyalleri ile tolüen etkileşimi aynı anda birden çok noktadan olabilir ancak etkileşimin birebirden (1:1) daha fazla olma ihtimali bu çalışmada değerlendirme dışı bırakılmıştır.

2.3 DMPABA ve DMPHBA ince film sensör üretimi

DMPABA ve DMPHBA ince film sensörleri, spin kaplama (dönel kaplama) tekniği kullanılarak üretilmiştir. Spin kaplama tekniğinde dönen bir katı yüzey üzerine sensör maddesinin çözeltisi damlatılır. Çözelti merkezkaç kuvvetinin etkisiyle yayılarak sensör oluşturulur. Sensör üretimi için, Şekil 4’de şematik gösterimi verilen spin kaplama yöntemi ve SCS G3P-8 spin kaplama cihazı kullanılmıştır. Bu cihaz 0-10000 rpm ayarlanabilir hızla dönen bir platforma sahiptir. Platform üzerine, ince film kaplanacak

katı yüzey tam orta kısma dengeli bir şekilde yerleştirilir. Yüksek hızlarda dönebilen katı yüzeyin etrafa saçılmaması için bir vakum pompası yardımıyla, katı yüzey dönen platform üzerinde tutturulur ve yüksek hızda istenen sürede döndürülür. Üretim esnasında herhangi bir kaza yaşanmaması için, güvenlik amaçlı olarak cihazın üzerine yerleştirilmiş bir cam kapak bulunmaktadır. Yüksek hızda dönen katı yüzey üzerine ince filmin üretilmesi için, üst kısımda bulunan cam kapağa bir kanal açılmıştır. Hazırlanmış olan çözelti bir şırınga yardımıyla bu kanaldan, istenen dönme hızına ulaşan katı yüzey üzerine enjekte edilir. Sabit hızda bir süre döndürülerek çözeltinin katı yüzey üzerine yayılması beklenir. Bu süre sonrası dönen platform ve katı yüzey yavaşlatılarak durdurulur. İnce film işlemi bu şekilde tamamlanır. Cihazın dönme hızı, dönme süresi, yavaşlama süresi ve durmasını kontrol edebilmek için, önde bir kontrol paneli bulunmaktadır.

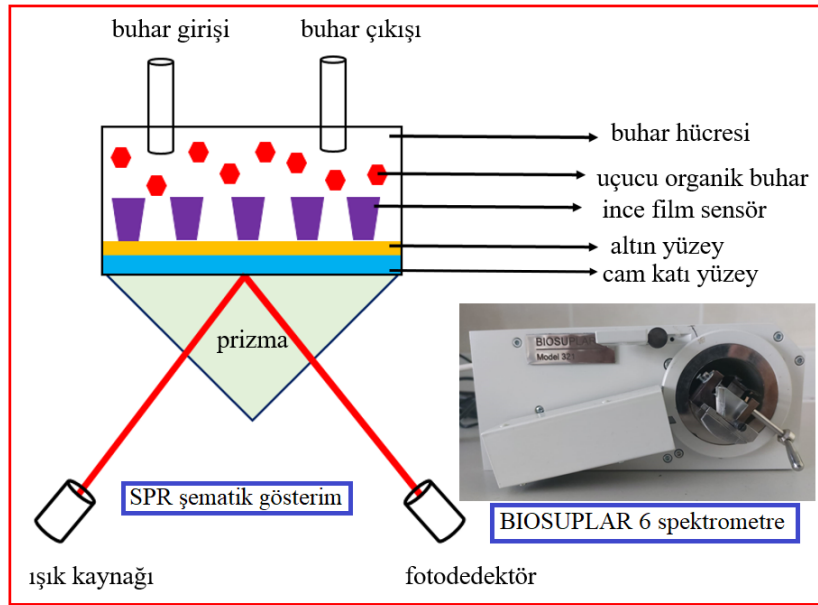


Şekil 4. Spin kaplama şematik gösterimi ve cihazı.

13 mg DMPABA 10 mL kloroform çözücüsü içerisinde, 12 mg DMPHBA 10 mL kloroform ve 1 mL etanol çözümleri kullanılarak ayrı ayrı balon jöjelere konmuştur. Ultrasonik banyo yardımıyla çözeltiler 5 dakika süre ile karıştırılmıştır. Bu çözeltilerin her birinden ayrı ayrı 200 μ L alınarak, 2000 rpm hızla dönen altın kaplı cam yüzeyler üzerine mikrolitre şırınga yardımıyla enjekte edilmiştir. Her bir katı yüzey 60 saniye boyunca döndürülerek DMPABA ve DMPHBA ince film sensörleri üretilmiştir.

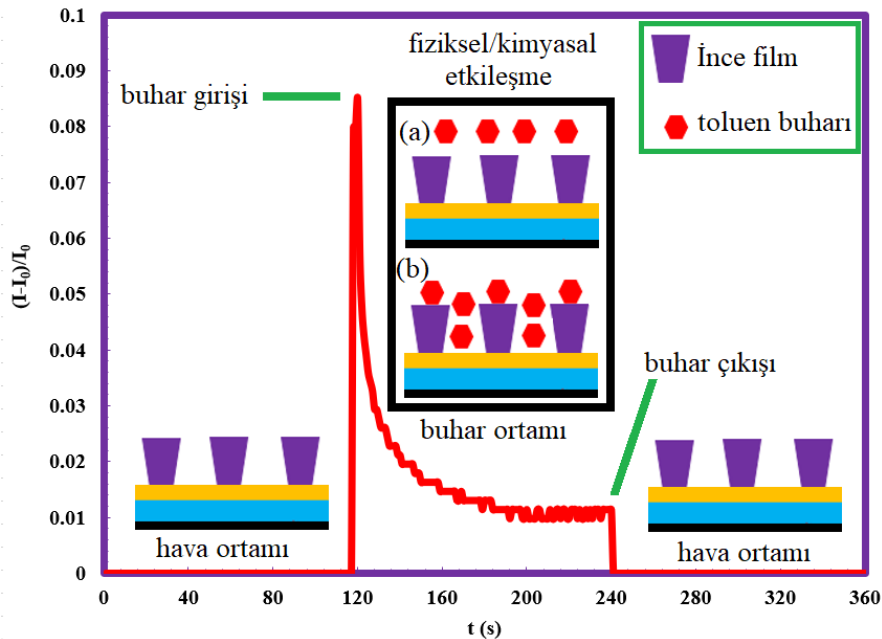
2.4 Yüzey plazmon rezonans ölçüm yöntemi

Maddenin optik özelliklerinden yararlanılarak tasarlanmış olan, SPR ölçüm sistemi, gaz ve biyosensör çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır [29]. Yüzey plazmonları metal ve dielektrik arasındaki arayüzde oluşan elektron yoğunluğu dalgaları olarak bilinir [30]. Metal yüzey ile iletilen elektromanyetik dalgalar arasında enerji transferi gerçekleştiğinde, metal yüzeyin alt kısmından yansıyan ışığın yoğunluğunda bir değişiklik meydana gelir. Yüzey plazmon rezonansı, ışık yoğunluğundaki değişim ölçüldüğünde belirlenir. Işık metal yüzeye farklı açılardan gönderildiğinde, ışığın bir kısmı yansır, bir kısmı da soğurulur [31, 32]. Bu durum maddenin kırılma indisi ve kalınlık gibi fiziksel parametrelerinde küçük değişimlere neden olabilir. SPR cihazı bu küçük değişimleri tespit etmek için geliştirilmiş bir cihazdır. Şekil 5, bu çalışmada kullanılan BIOSUPLAR 6 Model cihazını göstermektedir.



Şekil 5. SPR kinetik ölçüm sistemi.

BIOSUPLAR 6 cihazı ile alınan ölçümlerdeki hassasiyet $0,003^{0}$ 'dir. Işık kaynağı olarak (630-670 nm) aralığında çalışabilen düşük güçlü lazer kullanılmıştır. Gaz ölçümleri için gaz/hava giriş ve çıkışlarını sağlayan, plastik giriş ve çıkış tahliye boruları bulunmaktadır. İnce filmler, cam yüzey üzerine 50 nm kalınlığa sahip altın kaplanarak hazırlanmış ve spin kaplama yöntemi ile üretilen DMPABA ve DMPHBA ince film sensörlerini tutacak bir platform bulunmaktadır. Platform üzerine cam prizma ($n=1,51$) sabitlenmiştir. İnce filmler bu cam prizma üzerine araya indeks eşleştirme sıvısı kullanılarak yerleştirilir. Gaz hücresi film üzerine yerleştirilerek zamana bağlı SPR kinetik ölçümleri alınır. Bir çevrimlik SPR kinetik ölçümü, Şekil 5'da kısaca özetlenmiştir.



Şekil 6. Bir çevrimlik SPR kinetik grafiği.

Bu çalışmada gerçek zamanlı SPR kinetik ölçümleri, sabit bir açıda DMPABA ve DMPHBA sensörleri ve tolüen buharı etkileşirken, ışık yoğunluğunun zamana bağlı

verileri alınmıştır. Bu veriler yardımıyla sensör parametreleri, Elovich modeli kullanılarak da adsorpsiyon katsayıları hesaplanmıştır.

2.5 Elovich modeli

Adsorpsiyon, bir madde yüzeyine başka bir maddenin tutunması anlamına gelmektedir. Adsorban ise, gaz veya sıvı maddeleri soğurarak veya tutarak başka bir yüzeye bağlayan malzeme şeklinde tanımlanmaktadır. Adsorban malzemelerin seçimi, kullanılacak maddenin özelliklerine ve uygulama alanlarına bağlıdır. Örneğin malzemenin kimyasal yapısı, yüzey alanı, adsorpsiyon kapasitesi, fiziksel ve kimyasal etkileşimler yapabilme kabiliyeti gibi parametreler dikkate alınmalıdır.

Sensör çalışmalarında ince film ve gaz etkileşimleri için adsorpsiyon dinamiğinin anlaşılması, sensör performansı ve yeni malzemelerin sentezlenmesi açısından oldukça önemlidir. Herhangi bir gaz molekülü ince film (adsorban) sensör yüzeyi ile karşılaştığında, etkileşime girer. Bu durum yüzey adsorpsiyonu olarak da bilinir. Bu etkileşimde, sensör maddesinin ve gaz molekülün fiziksel parametreleri örneğin dipol moment, buhar basıncı, molar hacim vb. önemli rol oynamaktadır. Sonrasında ince film yapısının iç kısımlarına göç eder. Bu göç esnasında kimyasal bağlar oluşabilir, konuk-konakçı etkileşmesi, hidrojen bağlanması, difüzyon vb. farklı etkileşimler yapabilir. İnce film maddesi ve gaz molekülleri arasındaki etkileşimler esnasında bunların tamamını veya bir kısmının gerçekleştiği değerlendirildiğinde, birçok parametrenin olmasından dolayı analizleri de oldukça zordur. Özellikle adsorpsiyon dinamiğinin anlaşılması için Pseudo-first order, Pseudo-second order modeli, Ritchie ve Elovich modeli gibi doğrusal veya doğrusal olmayan farklı modeller geliştirilmiştir [33]. Bu modeller, buhar molekülleri ile ince film sensörü arasındaki etkileşim sırasında sensör malzemesinin adsorpsiyon davranışını açıklamada kullanılmaktadır.

Bu çalışmada DMPABA ve DMPHBA ince film sensörleri ve tolüen buharı için elde edilmiş SPR kinetik ölçüm verileri, Elovich modeli kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon hızı ve korelasyon katsayısını (R^2) belirlemek için kullanılmıştır. İnce film sensörüne buhar adsorpsiyonu ilk başta hızla artarken, adsorpsiyon zamanla yavaşlar ve sonunda bir dengeye ulaşır [34]. Bir buhar molekülünün adsorpsiyon olasılığı, yüzeye adsorbe olan buhar moleküllerinin sayısının bir fonksiyonu olarak azalır [35]. Bir SPR kinetik ölçümü ilk kez Capan ve grubu tarafından analiz edilmiş ve adsorpsiyon kapasitesi, q_t , Denklem 1 ile verilmiştir [33]:

$$q_t = \left[\frac{(I_i - I_e)V}{A} \right] \quad (1)$$

Burada, I_i : ilk yansıyan ışık yoğunluğu, I_e : denge yansıyan ışık yoğunluğu, V enjekte edilen buhar hacmi ve A ince film yüzey alanı'dır. İnce film yapısı üzerindeki adsorpsiyon işleminin hızı (dq_t/dt) yüzeye adsorbe edilen buhar miktarına bağlıdır. Elovich denklemi kullanılarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi, ilk adsorpsiyon hızı ve Elovich sabiti şu şekilde tanımlanmıştır [36].

$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-bq_t) \quad (2)$$

q_t : t zamanında adsorbe edilen buhar moleküllerinin miktarını, a : adsorpsiyon hızı ve b Elovich sabiti'dir. Elovich denkleminde, a sabiti ilk adsorpsiyon hızı olarak kabul edilir;

çünkü (dq_t/dt) q_t 0'a yaklaştığında a'ya yaklaşır. Sınır koşulları $t=t$ ve $t=0$ $q_t = q_t$ kullanıldığında, Wu, Elovich denkleminin son hali şu şekilde tanımlanmıştır [37]:

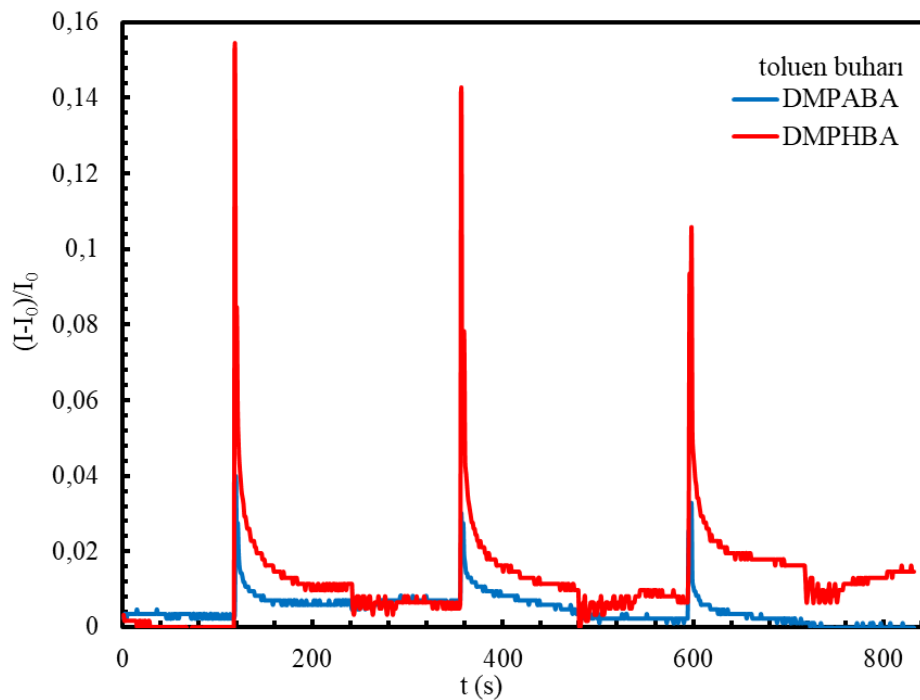
$$q_t = \left(\frac{1}{b}\right) \ln(ab) + \left(\frac{1}{b}\right) \ln t \quad (3)$$

Elovich modelinde, hesaplanan q_t ve $\ln t$ grafiği yardımıyla, a ve b parametreleri hesaplanır ve R^2 değeri de uyum değerini gösterir [38].

3. Sonuçlar ve tartışma

3.1 DMPABA ve DMPHBA sensörlerinin SPR çalışmaları

Tolüen buharı kullanılarak yapılan, DMPABA ve DMPHBA ince film sensörleri için zamana bağlı SPR kinetik ölçüm grafiği Şekil 7 ile verilmiştir. DMPABA ve DMPHBA sensörleri SPR sistemindeki gaz odasına yerleştirilmiştir. Başlangıç olarak 0-120 s arasında hava ortamında ölçüm alınmıştır. 3 ml tolüen buharı bir enjektör yardımıyla, 120 s'de gaz odasına enjekte edilmiştir. 240 s'ye kadar etkileşim devam etmiş ve DMPABA ve DMPHBA sensörleri ile tolüen buharı arasındaki etkileşmelere ait veriler alınmıştır. 240 s'de ortama hava gönderilerek, ortamdaki tolüen buharının gaz odasından uzaklaşmasını sağlamıştır. Hava ortamı 360 s'de kesilmiş ve birinci döngü (çevrim) tamamlanmıştır. 240 ile 600 s aralığı ikinci döngü ve 480 ile 600 s aralığı ise üçüncü döngü olarak tamamlanmıştır.



Şekil 7. Zamana bağlı DMPABA ve DMPHBA ince film sensör tepkileri.

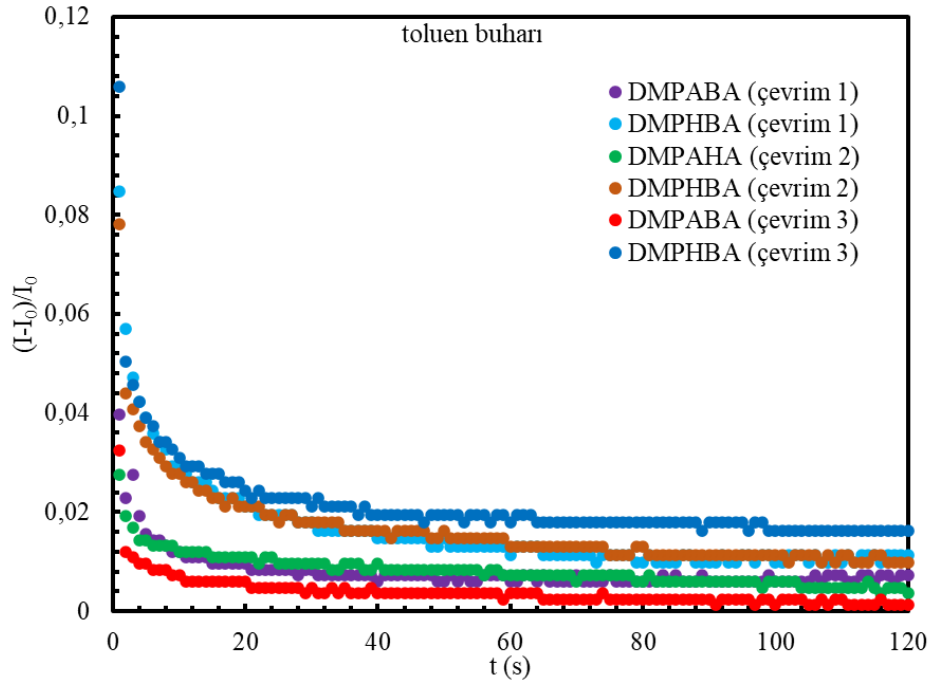
Şekil 7'deki deneysel veriler kullanılarak DMPABA sensörü DMPHBA sensörlerine ait parametreler elde edilmiş ve Tablo 6'de verilmiştir.

Tablo 6. DMPABA ve DMPHBA sensörlerinin tolüen buharına karşı parametreleri.

	Döngü	t_1 (tepki süresi) (s)	t_2 (geri dönüşüm süresi) (s)	I_i (hava ortamındaki yansıyan ışık şiddeti) (a.u.)	I (tolüen buharı ortamındaki yansıyan ışık şiddeti) (a.u.)	$\Delta I = I - I_i$	$\Sigma \Delta I$ (ortalama değeri)
DMPHBA	1	1,031	5,632	611,937	620,049	8,112	6,41
	2	1,146	6,124	616,009	620,049	4,040	
	3	1,861	4,902	615,933	623,020	7,087	
DMPABA	1	1,762	6,829	834,119	838,158	4,039	2,34
	2	1,371	6,829	883,800	839,980	1,980	
	3	1,804	28,292	833,960	834,990	1,030	

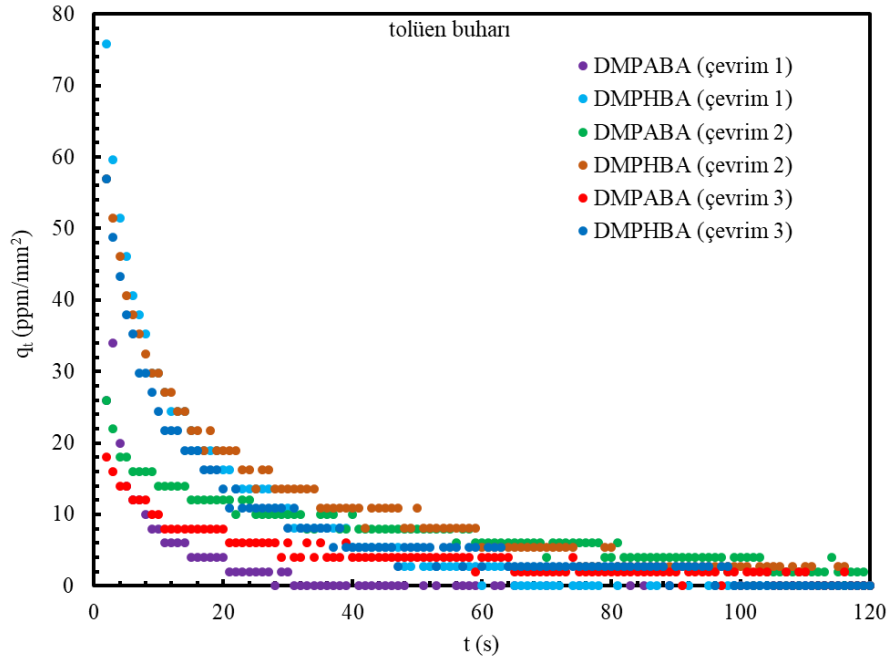
3.2 DMPABA ve DMPHBA sensörleri için Elovich model sonuçları

Elovich modeli, adsorpsiyon dinamiğinin aydınlatılması için seçilmiştir. Şekil 6'deki SPR kinetik grafiğinden 120 ile 240 s aralığı çevrim 1, 360 ile 480 s aralığı çevrim 2 ve 600 ile 720 s aralığı çevrim 3 olarak seçilmiştir. DMPABA sensörü DMPHBA sensörlerinin tolüen buharı ile olan etkileşmelerinden elde edilen verilerin, normalize edilmiş ışık şiddetinin zamana bağlı grafiği Şekil 8'de verilmiştir. Tolüen buharı her iki sensör tarafından adsorbe edildiğinde, yansıyan ışık şiddetinde bir azalma meydana gelmektedir. Bunun sebebi sensör ile tolüen buhar moleküllerinin bağlanması sonucu, kırılma indisi ve film kalınlığındaki değişimdir.



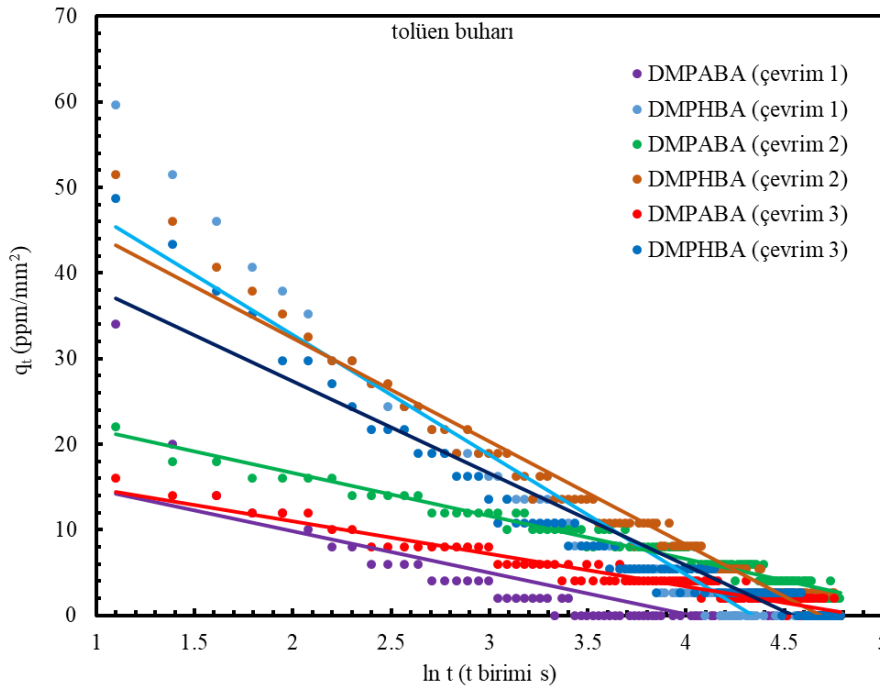
Şekil 8. Üç çevrim için zamana bağlı normalize edilmiş DMPABA ve DMPHBA ince film sensör tepkileri.

Elovich modeli, adsorpsiyon kapasitesi, adsorpsiyon hızı ve Elovich sabiti'nin hesaplanmasında yardımcı olmaktadır. Şekil 8'deki veriler ve Denklem 1 kullanılarak adsorpsiyon kapasitesi hesaplanmış ve sonuçlar Şekil 9'da verilmiştir.



Şekil 9. DMPABA ve DMPHBA ince film sensörü için q_t ve t arasındaki değişim.

Elovich modeli için tanımlanan Denklem 3 kullanılarak hesaplanan, q_t ve $\ln t$ değişimi Şekil 10 ile sunulmuştur. Bu grafiklere yapılan fit grafiklerinden, DMPABA ve DMPHBA sensörlerinin a , b ve R^2 parametreleri hesaplanmış ve Tablo 7’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlar literatürdeki çalışılmış olan Schiff bazlı maddeler ile uyum içerisindedir [24,28,39].



Şekil 10. DMPABA ve DMPHBA ince film sensörü için q_t ve $\ln t$ arasındaki değişim.

Tablo 7. Elovich modeli uygulanarak elde edilen DMPABA ve DMPHBA ince film sensör parametreleri.

Elovich model (DMPABA)						
Döngü	a (ppm/mm ²)	b (mm ² s/ppm)	R ²	Ortalama değer (a)	Ortalama değer (b)	Ortalama değer (R ²)
1	271,945	0,2064	0,6996	601,38	0,2228	0,864
2	1019,939	0,1987	0,9543			
3	512,273	0,2635	0,9403			
Elovich model (DMPHBA)						
Döngü	a (ppm/mm ²)	b (mm ² s/ppm)	R ²	Ortalama değer (a)	Ortalama değer (b)	Ortalama değer (R ²)
1	1078,933	0,0714	0,9258	1134,11	0,0824	0,937
2	1313,383	0,0829	0,968			
3	1010,015	0,0929	0,9185			

Kaynaklar

- [1] Aykaç, N., Elbek, O., ve Çalışır, H.C., (Editörler), Hava Kirliliği, **İklim Krizi ve Sağlık Etkileri**, Toraks Kitapları Sayı 40, (Mart 2023), ISBN: 978-605-72782-5-8.
- [2] Keleş, R., Dünyada ve Türkiye’de Çevre Politikaları ve Sürdürülebilir Kalkınma. **Çevre, Şehir ve İklim Dergisi**, 1(3), 24-30, (2023).
- [3] Ö. Cavkaytar, Ö., Soyer, U., Şekerel, B.E., Türkiye’de Hava Kirliliğinden Kaynaklanan Sağlık Sorunları. **Hava Kirliliği Araştırmaları Dergisi**, 2, 105-111, (2013).
- [4] Sümer, G.Ç., Hava Kirliliği Kontrolü: Türkiye’de Hava Kirliliğini Önlemeye Yönelik Yasal Düzenlemelerin ve Örgütlenmelerin İncelenmesi. **International Journal of Economic and Administrative Studies (Uluslararası İktisadi ve İdari İncelemeler Dergisi)**, 7(13), (2014), ISSN 1307-9832.
- [5] Hossain, M.S., Volatile Organic Compound (VOC) Sensing Trend Among Novel 2D/3D Materials”, Doktora tezi, University of South Florida, (26 Mart 2025).
- [6] Maximize Market Research, <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global-volatile-organic-compound-gas-sensor-market/34195/>.
- [7] Grand View Research, <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/volatile-organiccompound-gas-sensor-market/>.
- [8] Panda, S., Mehlawat, S., Dhariwal, N., Kumar, A. ve Sanger, A., Comprehensive review on gas sensors: Unveiling recent developments and addressing challenges. **Materials Science and Engineering: B**, 308, 117616, (2024). doi:10.1016/j.mseb.2024.117616
- [9] Zong, B., Wu, S., Yang, Y., Li, Q., Tao, T. ve Mao, S., Smart Gas Sensors: Recent Developments and Future Prospective. **Nano-Micro Letters**, 17(1), (2024). doi:10.1007/s40820-024-01543-w
- [10] Lawaniya, S. D., Kumar, S., Yu, Y., Rubahn, H.-G., Mishra, Y. K. ve Awasthi, K., Functional nanomaterials in flexible gas sensors: recent progress and future prospects. **Materials Today Chemistry**, 29, 101428, (2023). doi:10.1016/j.mtchem.2023.101428

- [11] Inoue, O., Seiji, K., Watanabe, T., Kasahara, M., Nakatsuka, H., Yin, S., Li, G., Cai, S., Jin, C. ve Ikeda, M., Mutual metabolic suppression between benzene and toluene in man. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, 60(1), 15–20, (1988). <https://doi.org/10.1007/bf00409373>
- [12] Fustinoni, S., Mercadante, R., ve Campo, L., Self-collected urine sampling to study the kinetics of urinary toluene (and o-cresol) and define the best sampling time for biomonitoring. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, 82(6), 703–713, (2009). <https://doi.org/10.1007/s00420-008-0393-2>
- [13] Baelum, J., Dossing, M., Hansen, S. H., Lundgvist, G. R. ve Andersen, N. T., Toluene metabolism during exposure to varying concentrations combined with exercise. **International Archives of Occupational and Environmental Health**, 59(3), 281–294, (1987). <https://doi.org/10.1007/bf00377740>
- [14] Yu, S. Y., Kim, S. H., Choo, J. H., Jang, S., Kim, J., Ahn, K. ve Hwang, S. Y., Potential Effects of Low-Level Toluene Exposure on the Nervous System of Mothers and Infants. **International Journal of Molecular Sciences**, 25(11), 6215, (2024). <https://doi.org/10.3390/ijms25116215>
- [15] Saeedi, M., Malekmohammadi, B., ve Tajalli, S., Interaction of benzene, toluene, ethylbenzene, and xylene with human's body: Insights into characteristics, sources and health risks. **Journal of Hazardous Materials Advances**, 16, 100459, (2024). <https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2024.100459>
- [16] Li, H.-Y., Zhao, S.-N., Zang, S.-Q. ve Li, J., Functional metal–organic frameworks as effective sensors of gases and volatile compounds. **Chemical Society Reviews**, 49(17), 6364–6401, (2020). <https://doi.org/10.1039/c9cs00778d>
- [17] Chen, J., Zhang, R., Guo, S., Pan, Y., Nezamzadeh-Ejhieh, A. ve Lan, Q., Metal-organic frameworks (MOFs): A review of volatile organic compounds (VOCs) detection. **Talanta**, 286, 127498, (2025). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2024.127498>
- [18] Basova, T., Phthalocyanine and Porphyrin Derivatives and Their Hybrid Materials in Optical Sensors Based on the Phenomenon of Surface Plasmon Resonance. **Chemosensors**, 12(4), 56, (2024). <https://doi.org/10.3390/chemosensors12040056>
- [19] Tomić, M., Šetka, M., Vojkūvka, L., ve Vallejos, S., VOCs Sensing by Metal Oxides, Conductive Polymers, and Carbon-Based Materials. **Nanomaterials**, 11(2), 552, (2021). <https://doi.org/10.3390/nano11020552>
- [20] Özer, Z., Gümüşgöz Çelik, G., Capan, I., Dedeoglu, B., Gürek, A. G., ve Çapan, R., Heating Effect on the Liquid-Crystalline Octakis(hexylthio)zinc(II) Phthalocyanine Thin Film Sensor for the Detection of Chlorinated Hydrocarbon Vapors and Interaction Mechanism Analysis Using Density Functional Theory. **ACS Omega**, 11(1), 2034–2045, (2025). <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c10679>
- [21] Capan, I., Kursunlu, A. N., Acikbas, Y., Yemisci, E., Capan, R., ve Ozmen, M., Novel pillar[6]arene thin films for enhanced gas sensing of volatile organic compounds. **Journal of Molecular Structure**, 1355, 145031, (2026). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2025.145031>
- [22] Şen, S., Çapan, R., Özel, M. E., Hassan, A. K., Turhan, O., ve Namli, H., Phthalimide Thin Film for Methanol Vapor Detection. **Sensor Letters**, 6(2), 261–265, (2008). <https://doi.org/10.1166/sl.2008.048>

- [23] Sun, X., Xie, L., Huo, W., Lin, K., Yang, Y., Chi, X., Zhao, C., Zhang, F., L J., Xia, D., Zhang, J., Schiff-Base porous film for NO₂ detection to enable monitoring of solid propellant aging. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, 467, 116450, (2025). doi:10.1016/j.jphotochem.2025.116450
- [24] Halay, E., Capan, I., Capan, R., Ay, E. ve Acikbas, Y., Heterocyclic-based Schiff base material designed as optochemical sensor for the sensitive detection of chlorinated solvent vapours. **Research on Chemical Intermediates**, 50(9), 4579–4593, (2024). doi:10.1007/s11164-024-05359-6
- [25] Taha, A., Farooq, N., Singh, N. ve Hashmi, A. A., Recent developments in Schiff base centered optical and chemical sensors for metal ion recognition. **Journal of Molecular Liquids**, 401, 124678, (2024). doi:10.1016/j.molliq.2024.124678
- [26] Zhong, X., Li, Z., Shi, R., Yan, L., Zhu, Y. ve Li, H., Schiff Base-Modified Nanomaterials for Ion Detection: A Review. **ACS Applied Nano Materials**, 5(10), 13998–14020, (2022). doi:10.1021/acsanm.2c03477
- [27] Wang, F., Qi, T., Su, Z. ve Xie, Y., Theoretical study on the optical response behavior to hydrogen chloride gas of a series of Schiff-base-based star-shaped structures. **Journal of Molecular Modeling**, 24(3), (2018). doi:10.1007/s00894-018-3603-1
- [28] Çapan, R., Öğrence, D. ve Namli, H. Schiff Base Thin Film Materials for Chloroform Vapor Detection. **ChemistrySelect**, 10(31), (2025). doi:10.1002/slct.202503439
- [29] Öğrence, D., Paraamino benzoik asit ve parahidrazino benzoik asit türevlerinin ince film özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir (2016).
- [30] Kooyman, R.P.H., Physics of Surface Plasmon Resonance, books.rsc.org, Chapter 2 (2008).
- [31] Kursunlu, A. N., Acikbas, Y., Yilmaz, C., Ozmen, M., Capan, I., Capan, R., Buyukkabasakal, K., Senocak, A., Sensing Volatile Pollutants with Spin-Coated Films Made of Pillar[5]arene Derivatives and Data Validation via Artificial Neural Networks. **ACS Applied Materials&Interfaces**, 16(24), 31851–31863, (2024). doi:10.1021/acsami.4c06970
- [32] Çapan, R., Çapan, İ., Davis, F. ve Ray, A.K., Spin-coated films of calix[4]resorcinarenes as sensors for chlorinated solvent vapours. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 35(25), (2024). doi:10.1007/s10854-024-13457-9
- [33] Çapan, R., Çapan, İ. ve Davis, F., A new approach for the adsorption kinetics using surface plasmon resonance results. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 394, 134463, (2023). doi:10.1016/j.snb.2023.134463
- [34] Saha, D., ve Grappe, H.A., **Adsorption Properties of Activated Carbon Fibers, Activated Carbon Fiber and Textiles**, Editor Chen, J.Y., Woodhead Publishing Elsevier, 143-165 (2017).
- [35] Richardson, T. H., Dooling, C. M., Jones, L. T. ve Brook, R. A., Development and optimization of porphyrin gas sensing LB films. **Advances in Colloid and Interface Science**, 116(1–3), 81–96, (2005). doi:10.1016/j.cis.2005.04.009
- [36] Altın, Ş., Dumludağ, F., Oruç, Ç. ve Altındal, A., Influence of humidity on kinetics of xylene adsorption onto ball-type hexanuclear metallophthalocyanine thin film. **Microelectronic Engineering**, 134, 7-13, (2015). doi:10.1016/j.mee.2015.01.009

- [37] Wu, F.C., Tseng, R.-L. ve Juang, R.S., Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. **Chemical Engineering Journal**, 150(2-3), 366-373, (2009). doi:10.1016/j.cej.2009.01.014
- [38] Pişkin, M., Can, N., Odabaş, Z. ve Altındal, A., Toluene vapor sensing characteristics of novel copper(II), indium(III), mono-lutetium(III) and tin(IV) phthalocyanines substituted with 2,6-dimethoxyphenoxy bioactive moieties. **Journal of Porphyrins and Phthalocyanines**, 22(01n03), 189–197, (2018). doi:10.1142/s1088424617500900
- [39] Halay, E., Capan, İ., Ay, E., Acikbas, Y., Capan, R., Surface Plasmon Resonance Optical Sensing of Hydrocarbon Vapours Using a Schiff Base-Piperazine Chemoreceptor, **Materials Chemistry and Physics**, 350 (2026) 131871. Doi:10.1016/j.matchemphys.2025.131871