

Moleküler baskılanmış polimerlerin yeşil yönleri ve çevresel uygulamaları

Rüstem Keçili^{*1}, Ümit Yılmaz Yıldız¹

¹ Anadolu Üniversitesi Yunus Emre Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Tıbbi Laboratuvar Teknikleri Programı, Eskişehir, *ORCID: 0000-0002-8377-9042, 0000-0002-4356-7395*

Geliş Tarihi:08.06.2022

Kabul Tarihi:30.06.2022

Özet

Yeşil kimya, kimyasal proseslerde çevreye, doğaya ve bütün canlı varlıklara karşı yol açan zararların minimuma düşürülmesini ve hatta tamamen ortadan kaldırılmasını amaçlayan araştırmaların gerçekleştirildiği, son zamanlarda araştırmacılar tarafından büyük ilgi gören önemli alanlardan biridir. Moleküler baskılanmış polimerler ise, karmaşık bir matriste (biyolojik, çevresel ve gıda numuneleri gibi) bile hedef bileşiğe karşı yüksek afinite ve seçicilik sergileyen, yüksek düzeyde çapraz bağlı, özel dizayn edilmiş sentetik malzemelerdir. Bu polimerler yeşil kimya temelleri dikkate alınarak çevre dostu malzemeler olarak farklı uygulama alanlarına sahiptir. Bu çalışmada, moleküler baskılanmış polimerlerin çevre dostu yönleri ön plana çıkarılarak, bazı kirliliklerin çevresel numunelerden etkin bir şekilde uzaklaştırılması üzerine gerçekleştirilen araştırmalara yer verilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Çevresel uygulamalar, Moleküler baskılama, Yeşil Kimya, Yeşil ekstraksiyon

Green aspects of molecularly imprinted polymers and their environmental applications

Abstract

Green chemistry is one of the crucial fields that has attracted great interest from researchers recently, in which researches aiming at minimizing and even eliminating the harms caused to the environment, nature and all living beings during the chemical processes. On the other hand, molecularly imprinted polymers are highly cross-linked, specially designed synthetic materials that exhibit high affinity and selectivity towards the target compound even in a complex matrix (i.e. biological, environmental and food samples). These polymers can be successfully employed in different fields as environmentally-friendly materials, taking into account the fundamentals of green chemistry. In this study, the environmentally-friendly aspects of molecularly imprinted polymers are highlighted, and the researches on the effective removal of various pollutants from environmental samples are presented.

Keywords: Environmental applications, Molecular imprinting, Green chemistry, Green extraction

*Sorumlu yazar (Corresponding author): Rüstem Keçili, rkeçili@anadolu.edu.tr.

Künye Bilgisi: Keçili, R., Yıldız, Ü.Y. (2022). Moleküler baskılanmış polimerlerin yeşil yönleri ve çevresel uygulamaları. *Artibilim: Adana Alparslan Türkes Bilim ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi*, 5(1), 60-73. **Doi: 10.55198/artibilimfen.1127690**

1. Giriş

Moleküler baskılanmış polimerler (MIPs) hedef moleküle özgü spesifik bağlanma bölgelerine sahip sentetik malzemelerdir [1-4]. MIP'ler bir kalıp (hedef molekül) etrafında fonksiyonel monomerlerin kovalent olmayan ya da kovalent etkileşimler aracılığı ile düzenlenerek uygun bir çapraz bağlayıcı varlığında polimerizasyonu sonrasında kalıp molekülün yüksek oranda çapraz bağlı polimerik ağ örgüsünden etkili bir çözücü/çözücü karışımı ile uzaklaştırılması ile elde edilir. Elde edilen polimerin hedef molekülü seçici olarak bağlayabilecek üç boyutlu yapı ve bağlanma bölgelerine sahip boşlukları bulunur. Hedef moleküle özgü seçici tanıma bölgeleri oluşturulurken kullanılan fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı ve kalıbın birbirine göre kimyasal mol oranları, polimerizasyon türü ve uygulanan sıcaklık gibi çeşitli parametreler elde edilecek MIP'in verimini etkilemektedir. MIP'ler ayırma, sensör ve kataliz gibi birçok uygulamada etkin bir şekilde kullanılabilir [5].

Diğer taraftan, çevrede çok sayıda kirleticinin (ağır metaller, ilaçlar, boya bileşikleri, patlayıcılar ve pestisitler vb.) hızla artan varlığı, yalnızca çevreye olan zararlı etkileri nedeniyle değil, aynı zamanda insan sağlığı için potansiyel riskleri nedeniyle de endişe verici boyuttadır. [6]. Bu nedenle, bu tür çevresel kirleticilerin dikkatli ve hassas tespiti oldukça önem arz etmektedir. Çevre dostu MIP'ler yüksek kimyasal ve fiziksel kararlılıkları, yeşil çözücü ve kimyasalların kullanımı, hazırlama sürecinin az maliyetli olması, mükemmel seçicilik, duyarlılık ve hedef bileşik/bileşiklere karşı hızlı tepki gibi harika özelliklerinden dolayı çevresel kirliliklerin hassas tayini ve uzaklaştırılması süreçlerinde başarılı bir şekilde kullanılabilir.

Bu derleme makalede, MIP'lerin çevre dostu özelliklerine odaklanılarak çevresel numunelerde bulunan kirliliklerin uzaklaştırılmasına yönelik gerçekleştirilen literatür çalışmalarına yer verilmiştir.

2. Yeşil kimya: Konsept ve prensipler

Yeşil kimya, çevreye ve sağlığa zararlı kimyasalların üretimini ve kullanımını ortadan kaldıran veya azaltan kimyasal süreçlerin ve ürünlerin tasarımını ve uygulamasını ifade eder. "Yeşil kimya" terimi, yaygın olarak "sürdürülebilir kimya" teriminin eş anlamlısı olarak kullanılmaktadır. Ancak bu terimler eş anlamlı değildir. Sürdürülebilir kimya, ürün ve kimyasalların üretimi ve uygulamalarıyla ilgili finansal, sosyal ve çevresel etkileri dikkate alan daha geniş bir terimdir.

Yeşil kimya, sürdürülebilir kimyanın geliştirilmesi için yenilikçi yaklaşımların ve yeni stratejilerin temelini oluşturmaktadır. Yeşil kimyanın 12 temel ilkesi 1998'de Anastas ve Warner tarafından önerilmiştir [7]. Yeşil kimyanın bu temel ilkeleri kısaca aşağıda açıklanmıştır.

1. Atık önleme: Atık bileşenleri önlemek için, minimum atık oluşan sentez tekniklerinin tasarımı ve uygulanması gerekir.

2. Atom ekonomisi: Yüksek verimli ürün elde etmek için tüm başlangıç malzemelerinin katılımını artırmak için sentez tekniklerinin tasarımı ve uygulaması gerekir.

3. Daha az tehlikeli kimyasalların kullanımı: Daha düşük toksisiteye sahip bileşikler üreterek çevre kirliliğini azaltmak için sentez tekniklerinin tasarımı ve uygulanması gerekir.

Moleküler baskılanmış polimerlerin yeşil yönleri ve çevresel uygulamaları

4. Daha güvenli kimyasalların kullanımı: Çevreye minimum toksik etki gösteren kimyasal ürünlerin tasarlanması gerekir.

5. Daha güvenli çözücülerin kullanımı ve proses koşulları: Toksik çözücüler ve kimyasallar kullanmaktan kaçınmak gerekir.

Çözücüler, çevre dostu ve sürdürülebilir sentez dizaynında çok önemli bir rol oynamaktadır. Endüstriyel proseslerde su, süperkritik CO₂, iyonik sıvılar ve izopropanol gibi güvenli ve çevre dostu çözücülerin kullanılması, çevresel etkileri azaltmak için oldukça etkili bir yoldur.

6. Enerji verimliliği: Tüm süreçlerin oda sıcaklığı, düşük basınç vb. ılıman koşullarda gerçekleştirilmesi gerekir

7. Yenilenebilir hammaddelerin kullanımı: Tarım ürünlerinden veya atıklardan elde edilen malzemeler gibi hammadde olarak da adlandırılan yenilenebilir başlangıç malzemelerinin kullanımı.

8. Türevlerin azaltılması: Mümkünse herhangi bir koruyucu veya türevlendirme maddesi kullanmaktan kaçınılması gerekir.

9. Katalizör verimliliği: İsrafi azaltmak için yeşil katalizörler kullanılması gerekir.

10. Bozunabilir tasarım: Bozunabilir kimyasallar ve çevreye potansiyel olarak tehlikeli olmayan ürünlerin tasarlanması gerekir.

11. Gerçek zamanlı analiz: İstenmeyen ürünleri ortadan kaldırmak ve en aza indirmek için proses sırasında bileşiklerin gerçek zamanlı analizi, kontrolü ve izlenmesi gerekir.

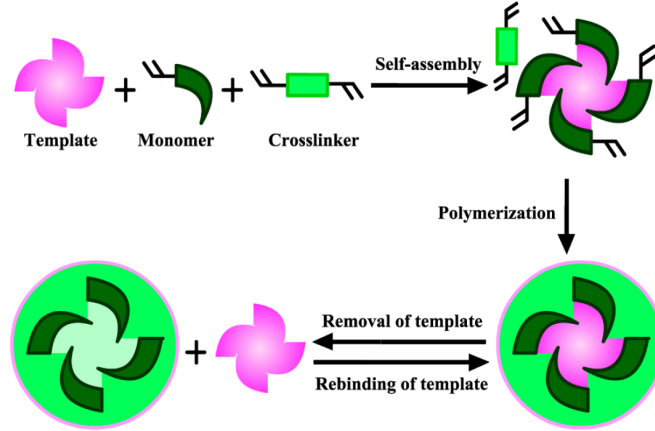
12. Olası tehlikeleri ve kazaları en aza indirmesi: Potansiyel tehlikelerini azaltmak ve yangın, patlama ve kimyasalların çevreye salınması gibi olası kaza risklerini en aza indirmek için uygun kimyasalların seçilmesi gerekir.

13. Sentetik adımların minimizasyonu: Sentetik adımların ve izolasyonların minimizasyonu ile ekotoksik sentetik yolların kullanılması gerekir.

3. Moleküler baskılama teknolojisi

Moleküler baskılanmış polimerler (MIP'ler) yapısında hedef moleküle özgü spesifik tanıma bölgeleri bulunan moleküler tanıma elverişli, ucuz ve kolay hazırlanabilir yapay malzemelerdir. Bunun yanı sıra, sert proses koşullarına (yüksek sıcaklık, düşük ya da yüksek pH vb) oldukça dayanıklıdır ve kararlılıklarını korur. Uzun süre performansında değişim olmaksızın saklanabilirler.

Moleküler baskılama teknolojisi ilk kez 1972 yılında Günter Wulff ve ekibi tarafından literatüre rapor edilmiş [8] ve polimerik yapı içerisinde fonksiyonel grupların üç boyutlu yapılarının düzenlenmesiyle hedef moleküle özgü seçici bağlanma bölgeleri elde edilmiştir. MIP sentezinde kalıp molekül (hedef molekül) ve fonksiyonel monomerler uygun bir çapraz bağlayıcı varlığında polimerleştirilir (Şekil 1). Daha sonra, baskılanan kalıp molekül çapraz bağlı polimerik yapı içerisinde uygun çözücü ya da çözücü karışımı ile yıkanarak uzaklaştırılır.



Şekil 1. Moleküler baskılama teknolojisinin şematik gösterimi [9].

4. Yeşil kimya temelli moleküler baskılanmış polimerlerin (mıps) tasarlanması

4.1. Yeşil fonksiyonel monomerler

Yenilenebilir malzemeler kullanılarak monomerlerin sentezi, polimerlerin yeşil yönleri için çok önemlidir [10,11]. Literatürde, yeşil kimya yaklaşımı uygulanarak başarıyla sentezlenen çeşitli monomerler yer almaktadır. Örneğin, Riaz ve arkadaşları bitkilerin hücre duvarında doğal olarak en bol bulunan ve en önemli biyopolimerik yapı olan ligninin solvotermal sıvılaştırılmasıyla aromatik monomerler sentezlemiştir [12].

Lu ve arkadaşları tarafından yürütülen bir başka ilginç çalışmada [13], monomer olarak kullanılan ω -hidroksi yağ asitlerinin biyosentezi, diploid maya *Candida tropicalis*'in bir suşu kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

Cruz-Aguilar ve arkadaşları, alilik (2-(((alliloksi)karbonil)oksi) etil (bis(2-(((alliloksi)karbonil)oksi)etil) tereftalat ve 2-hidroksietil) tereftalat) için sentez yöntemini bildirdiler. ve PET atıklarından türetilen akrilik (bis(2-(akrililoksi)etil) tereftalat) iki işlevli çapraz bağlayıcı monomerler sentezlenmiştir [14].

Jaswal ve Gaur tarafından literatüre rapor edilen önemli bir çalışmada [15], metakrilatlanmış guaiakol, metakrilik anhidrit kullanılarak metakrilatlanmış öjenol dahil olmak üzere çeşitli biyo-bazlı monomerleri katalizör 4-dimetilaminopiridin varlığında başarılı bir şekilde sentezlemiştir. Yazarlar, bu yeşil monomerlerin ucuz, çevre dostu ve uçuculuklarının oldukça düşük olması nedeniyle petrol bazlı monomerlere kıyasla oldukça etkili alternatifler olduğunu vurgulamışlardır.

Lima ve arkadaşlarının çalışmalarında, yeşil monomerler sobrerol metakrilat ve sobrerol akrilatın sentezi için kolay bir yaklaşım önerilmiştir [16]. Bu çalışmada, sobrerol, CO₂ varlığında a-pinen oksitin hidrasyonunu içeren yeşil bir strateji uygulanarak sentezlenmiştir. Sonuçlar, sentezlenen yeşil monomerlerin düşük uçuculuğa sahip olduğunu ve geleneksel stiren monomerine çevre dostu bir alternatif olduğunu göstermiştir.

Moleküler baskılanmış polimerlerin yeşil yönleri ve çevresel uygulamaları

Yao ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir başka çalışmada [17], kağıt ve kağıt hamuru endüstrisinin bir yan ürünü olan alkali lignin maddesi kullanılarak yeşil fenolik monomerler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Hayama ve arkadaşları başlangıç materyali olarak 4-klorometilstiren kullanarak glikomonomer ve çeşitli fonksiyonel monomerlerin sentezini literatüre rapor etmişlerdir [18]. Başka bir çalışmada [19], yeşil monomerler elde etmek için α,α , α' -trehaloz ve D-glukoz gibi yenilenebilir hammaddeler kullanılarak allil sakkarit-vinil kopolimerlerinin sentezi gerçekleştirilmiştir.

Diğer taraftan, yeşil fonksiyonel monomerler olarak iyonik sıvılar, MIP'lerin hazırlanması için yaygın olarak kullanılmıştır [20-22]. Moleküler baskılama işleminde çevre dostu iyonik sıvıların kullanımına yönelik ilgi, bu bileşiklerin yüksek termal kararlılık, yüksek viskozite ve düşük buhar basıncı ve geniş bir organik çözücü yelpazesi ile karışabilirlik gibi benzersiz özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Marcelo ve arkadaşları, süperkritik akışkan teknolojisini kullanarak MIP'lerin hazırlanması için yeşil monomer itakonik asit kullanmışlardır [23].

Tablo 1'de yeşil fonksiyonel monomerler olarak iyonik sıvıların kullanıldığı MIP'lerin çeşitli uygulamaları gösterilmektedir.

Tablo 1. Yeşil fonksiyonel monomerler olarak iyonik sıvıların kullanıldığı MIP'ler ve uygulamaları

Yeşil fonksiyonel monomer olarak iyonik sıvılar	Kalıp Molekül	Hedef Molekül	Adsorpsiyon kapasitesi (mg g⁻¹)	Referans
1-vinil-3-bütimidazolyum klorür	Lizozim	Lizozim	763.36	[24]
1-(α -allilasetat)-3-N-(3-aminopropil)-imidazolyum klorür	Lizozim	Lizozim	213.7	[25]
Mono-6A-deoxy-6-(1-vinilimidazolyum)-b-siklodekstrin tosilat	Sitokrom C'nin C-terminali	Sitokrom C	67.6	[26]
1-vinil-3-butimidazolyum tetrafloroborat	6-benzylaminopurine	6-benzilaminopürin	49.55	[27]
1-vinyl-3-bütimidazolyum klorür	Benzoik asit	Salisilik asit	29.75	[28]
1-allil-3-vinilimidazolyum klorür	3,4-dihidroksibenzenepropanoik asit	3,4-dihidroksibenzenepropanoik asit	0.22	[29]

4.2. Porojen olarak yeşil çözücüler

Porojenler, MIP'lerin hazırlanmasında çok önemli bir rol oynar. Tüm bileşenler (yani fonksiyonel monomer, şablon bileşik vb.) porojenik çözücü içinde çözülmelidir ve fonksiyonel monomer-şablon önceden organize edilmiş kompleks, kovalent olmayan veya kovalent etkileşimler yoluyla oluşturulmalıdır. Bu nedenle, uygun bir porojenin seçimi, fonksiyonel monomer şablonu önceden organize edilmiş kompleksin oluşumunu etkiler. Doğru çözücünün seçimi performansı artırılabilir ve kimyasal üretimin çevresel yükünü en aza indirebilir [30]. Su [31] ve iyonik sıvılar [32] gibi yeşil porojenik çözücüler MIP'lerin hazırlanması için başarıyla kullanılmıştır. Örneğin literatürde yer alan bir çalışmada, testosterona yönelik MIP'lerin hazırlanması için yeşil porojenik çözücü olarak 1-bütül-3-metilimidazolyum tetrafloroborat kullanılmıştır [32].

Süper kritik karbon dioksit ($scCO_2$), polimerizasyon reaksiyonlarında porojenler olarak yaygın olarak kullanılan geleneksel organik çözücülerin yerini alan başka bir yeşil alternatiftir. $scCO_2$ 'nin tehlikesiz olması, düşük maliyetli olması ve inert olması gibi birçok üstünlüğü vardır. Ek olarak, $scCO_2$ 'nin reaksiyon ortamından uzaklaştırılması kolaylıkla gerçekleştirilebilir. Yeşil çözücü $scCO_2$, MIP'lerin hazırlanması için başarıyla kullanıldı. Örneğin, Rebocho ve arkadaşları, bisfenol A'nın (BPA) hassas tespiti MIP tabanlı elektrokimyasal sensör geliştirmişlerdir [33]. Bu amaçla, fonksiyonel monomer ferrosenilmetil metakrilat ve çapraz bağlayıcı etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), yeşil porojenik solvent $scCO_2$ içinde birlikte polimerize edilmiştir. Elde edilen sonuçlar, geliştirilen MIP tabanlı elektrokimyasal sensörün, 4.7 ile 8.0 nM arasındaki konsantrasyon aralığında hedef bileşik BPA'ya karşı büyük tanıma davranışı sergilediğini göstermiştir. Gözlenebilme ve tayin sınırı değerleri değerleri sırasıyla 3.2 ve 4.7 nM olarak bulunmuştur.

Viveiros ve meslektaşları [34] tarafından bildirilen başka bir çalışmada, farmasötik safsızlık olan asetamidin uzaklaştırılması için MIP'ler hazırlanmıştır. Çalışmalarında, yeşil çözücü $scCO_2$ içinde MIP'lerin hazırlanması için fonksiyonel monomerler olarak itakonik asit ve 2-hidroksietyl metakrilat (HEMA) seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar, hazırlanan MIP'lerin, benzamid ve trimetilasetamid gibi diğer yarışmacı bileşiklerin varlığında hedef bileşik asetamite karşı yüksek afinite ve seçicilik sergilediğini göstermiştir.

Ye ve arkadaşlarının çalışmasında, $scCO_2$ kullanarak moleküler baskılanmış nanopartiküller hazırlanmıştır [35]. Fonksiyonel monomer, kalıp molekül ve çapraz bağlayıcı olarak sırasıyla metakrilik asit (MAA), propanolol ve divinilbenzen (DVB) kullanılmıştır. Hazırlanan baskılı nanopartiküller, propanololün sulu çözeltiler ve organik çözücüler içinde adsorpsiyonunda başarıyla kullanılmıştır.

Bir başka ilginç çalışmada [36], Soares da Silva ve çalışma arkadaşları, BPA'nın sulu çözeltilerden uzaklaştırılması için moleküler olarak baskılanmış kompozit membranlar hazırlamıştır. Çalışmalarında ilk olarak fonksiyonel monomer MAA ve çapraz bağlayıcı EGDMA, yeşil çözücü olarak $scCO_2$ kullanılarak kalıp molekül BPA varlığında polimerize edilmiştir. Daha sonra, faz inversiyon tekniği ile $scCO_2$ destekli MIP bazlı membranlar üretilmiştir. Çalışmada, hedef BPA için en yüksek bağlanma kapasitesi $625 \mu\text{mol g}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Ferreira ve meslektaşları, dizel numunelerinden oksitlenmiş ürünlerin uzaklaştırılması için $scCO_2$ 'de seçici MIP'ler hazırlamışlardır [37]. Bu amaçla, model substrat dibenzotiyofen sülfon, çeşitli asit katalizörleri ve ayrıca iyonik sıvılar triheksil(tetradecil) fosfonyumklorür ve Aliquat® içeren faz katalizörleri kullanılarak oksitlenmiştir. Daha sonra, oksidasyon ürünleri dibenzotiyofen sülfon ve

Moleküler baskılanmış polimerlerin yeşil yönleri ve çevresel uygulamaları

dibenzotiyofen sülfoksit, hazırlanan MIP'ler kullanılarak dizel numunelerinden başarıyla uzaklaştırılmıştır.

Lourenço ve arkadaşları BPA'ya karşı moleküler baskılanmış CdTe kuantum nokta temelli ultrahassas bir sensör geliştirmişlerdir [38]. Yeşil baskılama işlemi, fonksiyonel monomer, çapraz bağlayıcı, şablon ve yeşil çözücü olarak sırasıyla MAA, EGDMA, BPA ve scCO₂ kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan baskılı nanosensör, hedef bileşik BPA'ya karşı büyük bir tanıma davranışı göstermiş ve tespit limiti belirlenmiştir. 4 nM olarak elde edilmiştir.

MIP'lerin hazırlanması için yeşil çözücü scCO₂'nin kullanımı üzerine başka bir çalışma Lee ve arkadaşları [39] tarafından gerçekleştirilmiştir. Çalışmalarında, sulu çözeltilerden karbamazepinin uzaklaştırılması için MIP'lerin scCO₂ destekli sentezi gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan MIP'ler, 2,4-diklorofenoksiasetik asit, aspirin ve asetaminofen dahil olmak üzere diğer rakip bileşiklerin varlığında karbamazepin için yüksek afinite ve seçicilik sergiledi. Maksimum bağlanma kapasitesi 101.61 µmol g⁻¹ olarak elde edilmiştir.

Diğer taraftan, karbon yakalama, kullanma ve depolama çok önemli ve zorlu süreçlerdir [40]. Bu konuda sürdürülebilir MIP dizaynı, sentezi ve uygulamasına yönelik bir çalışmada [41], CO₂'ye yönelik yeni bir MIP hazırlanmıştır. Bu amaçla, metil akrilat ve amin grupları arasındaki reaksiyonla amino uçlu bir polimer sentezlenmiştir. Daha sonra, çapraz bağlayıcı glutaraldehit ve yeşil çözücü su kullanılarak CO₂ baskılı polimer hazırlanmıştır. Hazırlanan MIP, maksimum 7.65 mmol g⁻¹ adsorpsiyon kapasitesi ile hedef bileşik CO₂'ye karşı yüksek adsorpsiyon davranışı göstermiştir.

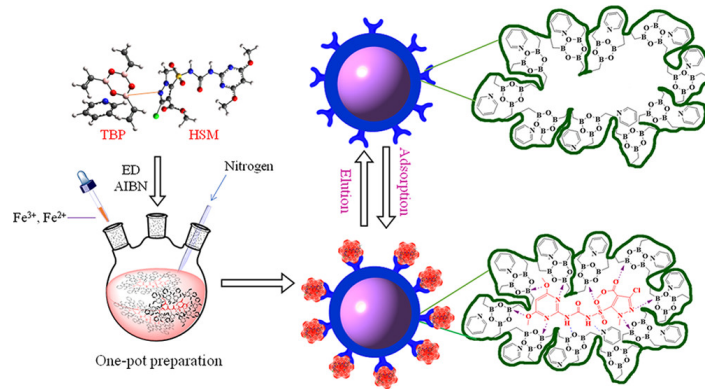
5. MIP'lerin bilgisayar destekli tasarlanması ve hazırlanması

Hedef bileşik/bileşiklere yönelik MIP'lerin tasarımı ve hazırlanması çok fazla çaba, uygun enstrümantasyon ve zaman alıcı çalışma gerektirir. Bu polimerlerin üretiminde büyük hacimlerde çözücüler ve önemli miktarlarda kimyasallar kullanılmaktadır ve bu da önemli miktarlarda atık oluşumuna yol açmaktadır. MIP'lerin tasarım ve üretim süreçlerinde moleküler modelleme yaklaşımlarının uygulanması bu dezavantajların üstesinden gelebilir. Uygun hesaplamalar ve simülasyon yaklaşımları, polimerizasyon reaktifleri (yani fonksiyonel monomer, kalıp molekül ve çapraz bağlayıcı) arasındaki kimyasal etkileşimlerin doğasının kolay belirlenmesini sağlar. Bu nedenle, seçici MIP'lerin hazırlanması için gerekli polimerizasyon reaktiflerinin en iyi konfigürasyonları kolaylıkla belirlenebilir. Bu, reaktiflerin ve çözücülerin miktarlarında önemli bir azalmaya ve hedef bileşiklere yönelik yüksek seçici MIP'lerin elde edilmesine olanak tanır [42]. Polimerizasyon işleminden önce potansiyel fonksiyonel monomerleri tarayarak MIP'lerin rasyonel tasarımını sağlayan modern hesaplama araçlarında klasik deneme yanılma tekniği ortadan kaldırılmıştır. Ayrıca yeşil kimyanın gerekliliklerinden biri olan istenmeyen atık da oluşmamaktadır. Bu alanda rapor edilen çalışmaların sayısı giderek artmaktadır. MIP'lerin rasyonel tasarımı ve fonksiyonel monomer ile hedef bileşik arasındaki etkileşimlerin araştırılması için yoğunluk fonksiyonel teorisi ve moleküler dinamik simülasyonları gibi çeşitli yaklaşımlar uygulanmaktadır [66-68]. Bu hesaplama yaklaşımlarında, enerji hesaplaması, yapısal geometri optimizasyonu ve moleküler dinamik simülasyonları için Gaussian [43], Avogadro [44] ve Studio [45] gibi farklı bilgisayar yazılımları yaygın olarak kullanılmaktadır. MIP hazırlama sürecinde uygun fonksiyonel monomerin belirlenmesi için en yaygın olarak uygulanan hesaplamalı yaklaşım, yoğunluk fonksiyonel teorisidir. Diğer taraftan, moleküler dinamik simülasyonlar genellikle fonksiyonel monomer ve hedef bileşik arasındaki kimyasal etkileşimlerin doğrulanması için

uygulanır. Hesaplamalı yöntemlerin kullanımı ayrıca MIP'lerin hazırlanması için uygun porojenik çözücülerin taranması ve belirlenmesine kadar genişletilmiştir [69, 72].

6. Yeşil kimya temelli MIP'lerin çevresel uygulamaları

Çevre kirliliği günümüzün önemli uluslararası sorunlarından birisidir. Çevrede ortaya çıkan çeşitli kirlenmeler, bitkiler, hayvanlar ve insanlar üzerinde zararlı etkiler göstermektedir. Bu nedenle, bu çevresel kirlenmelerin etkili bir şekilde tayini ve uzaklaştırılması için yeni malzemelerin tasarımı ve sentezi oldukça önemlidir. Çevre dostu özelliklere sahip MIP'ler bu noktada oldukça etkili malzemelerdir. Literatürde bu konuda yapılmış birçok çalışma bulunmaktadır. Örneğin, Huang ve araştırma grubu tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada [46], sülfonilüre herbisitlerinin çevresel su ve toprak numunelerinden uzaklaştırılması için çevre dostu bir yaklaşımla literatürde rapor edilen çalışmalara kıyasla oldukça kısa zamanda manyetik MIP nanopartikülleri hazırlanmıştır. Araştırmacılar çalışmalarında, en uygun fonksiyonel monomerin belirlenmesi için bilgisayar destekli simülasyon (Gaussian 09) uygulamışlardır. Kalıp molekül olarak halosülfüron-metil (HSM) ve fonksiyonel monomer olarak 2,4,6-trivinilboroksin piridin (TBP) kompleksi kullanılmıştır (Şekil 2). Elde edilen sonuçlar hazırlanan manyetik MIP nanopartiküllerinin hedef herbisitler karşı oldukça yüksek afinite ve adsorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir ($1781 \mu\text{g g}^{-1}$).



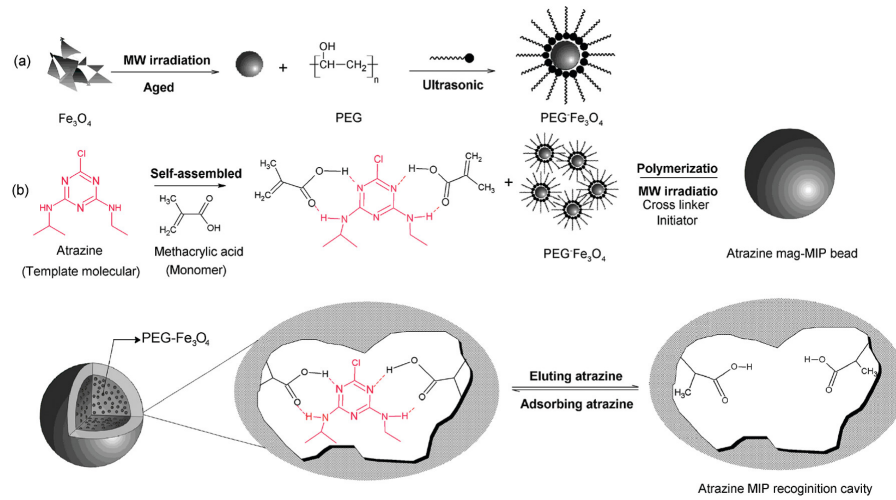
Şekil 2. Halosülfüron-metile karşı yüksek seçiciliği olan moleküler baskılanmış manyetik nanopartiküllerin hazırlanmasının şematik gösterimi [46]

Guo ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği bir başka çalışmada [47], MIP'ler, yüzey suyu örneklerinde herbisit klorosülfüron'un uzaklaştırılması için hazırlanmıştır. Çalışmalarında, klorosülfüron seçici MIP'lerin hazırlanması için yeşil fonksiyonel monomer olarak vinilimidazolyum iyonik sıvı kullanılmıştır. Sonuçlar, hazırlanan MIP'lerin, hedef bileşik klorosülfüron'a karşı yüksek afinite ve seçicilik sergilediğini göstermiştir. Klorosülfüron'un adsorpsiyon dengesi 5 dakika içinde elde edilmiştir. Hazırlanan MIP'ler suda metanolden daha yüksek bağlanma sergilemiştir. Bu sonuç, MIP'ler ve klorosülfüron arasında gerçekleşen hidrofobik etkileşimlerle açıklanabilir. MIP'lerin sudaki maksimum bağlanma kapasitesi yaklaşık 28 mg g^{-1} olarak bulunmuştur.

Başka bir çalışmada [48], Zhang ve arkadaşları mikrodalga-destekli yöntemle manyetik Fe₃O₄ nanopartikül yüzeyinde atrazine seçici MIP hazırlamışlardır. Bu amaçla, ilk önce manyetik nanopartiküllerin yüzeyi polietilen glikol (PEG) ile modifiye edilmiştir. Daha sonra, kalıp molekül

Moleküler baskılanmış polimerlerin yeşil yönleri ve çevresel uygulamaları

atrazin ve fonksiyonel monomer metakrilik asit çapraz bağlayıcı EGDMA varlığında polimerleştirilmiştir (Şekil 3). En son işlemde, kalıp molekül çapraz bağlı polimerik yapıdan uzaklaştırılarak. Hedef molekül atrazine seçici bağlanma bölgeleri oluşturulmuştur. Hazırlanan manyetik MIP nanopartiküllerin toprak gibi kompleks çevresel numunelerde bulunan atrazinin uzaklaştırılmasında oldukça etkin olduğunu göstermiştir.



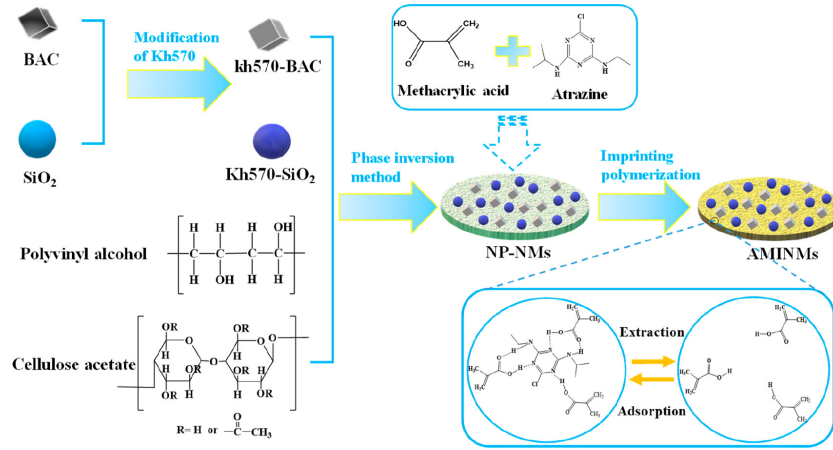
Şekil 3. Atrazin baskılı manyetik nanopartiküllerin hazırlanmasının şematik gösterimi [48]

Soares da Silva ve araştırma grubunun literatüre rapor ettiği bir çalışmada [49], BPA'nın sulu çözeltilerden seçici olarak ayrılması için MIP bazlı poli(metil metakrilat) membranlar geliştirilmiştir. Gerçekleştirilen çalışmada, MIP'ler çapraz bağlayıcı ve fonksiyonel monomer olarak sırasıyla EGDMA ve MAA kullanılarak sentezlenmiştir. Polimerizasyon yeşil çözücü ssCO₂ içinde gerçekleştirilmiştir. Daha sonra, faz ters çevirme tekniği kullanılarak BPA'ya yönelik MIP/membran kompoziti hazırlanmıştır. Yeşil bir yaklaşım kullanılarak hazırlanan MIP bazlı kompozit membranlar, BPA'nın sulu çözeltilerden uzaklaştırılmasında başarıyla kullanılmıştır. Baskılı membranların BPA'ya bağlanma kapasitesi 625 µmol g⁻¹ olarak bulunmuştur.

Shen ve arkadaşları [50] tarafından yapılmış bir başka ilginç çalışmada, nehir suyu örneklerinden tetrabromobisfenol A'nın (TBBPA) seçici olarak uzaklaştırılması için MIP katmanına sahip SiO₂ partikülleri hazırlanmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada, MIP'nin TBBPA'ya seçici olarak hazırlanması için kalıp molekül olarak tetraklorobisfenol A (TCBPA) kullanılmıştır. Hazırlanan baskılı SiO₂ partikülleri, hedef bileşik TBBPA'ya karşı oldukça hızlı bağlanma kinetiği (20 dakika) ve yüksek bağlanma kapasitesi (230 µmol g⁻¹) göstermiştir.

Xing ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada [51], önemli çevresel kirliliklerden birisi olan atrazin biyokütle aktive edilmiş karbon nanopartikül (BAC)/SiO₂ temelli moleküler baskılanış membran sistemleri ile uzaklaştırılmıştır. Gerçekleştirilen çalışmada MAA ve EGDMA sırasıyla fonksiyonel monomer ve çapraz bağlayıcı olarak kullanılmıştır. Şekil 4'te atrazine seçici moleküler baskılanış nanokompozit membranların hazırlanması ve atrazinin bağlanma mekanizması

şematik olarak verilmiştir. Elde edilen sonuçlar, hazırlanan moleküler baskılanmış nanokompozit membranın hedef molekül atrazinin uzaklaştırılmasında başarılı bir şekilde kullanılabileceğini göstermiştir.



Şekil 4. Atrazine seçici moleküler baskılanmış nanokompozit membranların hazırlanması ve atrazinin bağlanma mekanizması [51]

7. Sonuç

Bu derleme makalede, çevresel numunelerde (atık su, toprak vb.) yer alan bazı kirleticilerin etkili bir şekilde tayini ve ekstraksiyonunda seçici adsorban malzeme olarak MIP'lerin çevre dostu yönlerine ve uygulamalarına yer verilmiştir. Bu polimerlerin hazırlanmasına yönelik tasarım ve metodolojilerin yanı sıra potansiyel çevresel uygulamaları üstünlükleri ile birlikte tartışılmıştır. Yeşil kimyanın yönlerinden biri olan atık bileşenlerin en aza indirilmesi için polimerizasyon ajanlarının (daha güvenli kimyasallar) dikkatli seçiminin gerekli olduğu MIP'lerin rasyonel dizaynı ve hazırlanmasına yönelik çalışmalar literatüre rapor edilmiştir. Gerçekleştirilen bu çalışmalardan elde edilen sonuçlar, hedef bileşikler için mükemmel seçiciliğe ve bağlanma afinitesine sahip olan MIP'lerin, hedef bileşiklerin çevresel örnekler gibi kompleks ortamlardan seçici olarak tanınması ve ayrılması için umut verici ve etkili materyaller olduğunu göstermiştir.

Yazarların katkısı: Yazarlar bu çalışmaya eşit oranda katkı sağlamıştır.

Çıkar çatışması beyanı: Bu çalışmayla ilgili olarak yazarların herhangi bir kurum veya kişi ile çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve yayın etiği beyanı: Yapılan çalışmada yazarlar araştırma ve yayın etiğine uygun davranıldığını beyan ederler.

Kaynakça

- [1] Kupai, J. Razali, M. Büyüktiryaki, S. Keçili, R. Szekely, G. (2017). Long-term stability and reusability of molecularly imprinted polymers, *Polymer Chemistry*, , 8, 666-673.
- [2] Martín-Esteban, A. (2016). Recent molecularly imprinted polymer-based sample preparation techniques in environmental analysis, *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 9, 8–14.
- [3] Keçili, R. Denizli, A. (2021). Chapter 2 - Molecular Imprinting-Based Smart Nanosensors for Pharmaceutical Applications, Editor(s): Adil Denizli, *Molecular Imprinting for Nanosensors and Other Sensing Applications*, Elsevier
- [4] Keçili, R. Hussain, C. M. (2018). Recent progress of imprinted nanomaterials in analytical chemistry, *Internatioanl Journal of Analytical Chemistry*, Article ID 8503853.
- [5] Sellergren, B.(2001). Ed. *Molecularly Imprinted Polymers: Man-Made Mimics of Antibodies and Their Application in Analytical Chemistry: Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*; Elsevier
- [6] Hussain, CM, Kecili, R. (2019). *Modern Environmental Analysis Techniques for Pollutants*, Elsevier
- [7] Anastas, P. T., Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Oxford University Press
- [8] Wulff, G. and Sarhan, A. (1972). The Use of Polymers with Enzyme-Analogous Structures for the Resolution of Racemates. *Angewandte Chemie International Edition*, 11, 341-344.
- [9] Shen, X., Xu, C., Ye, L. (2013). Molecularly Imprinted Polymers for Clean Water: Analysis and Purification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 13890–13899.
- [10] Meier, M. A. R. Metzger J. O., Schubert, U. S. (2007). Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science, *Chemical Society Reviews*, 36, 1788-1802.
- [11] Molina-Gutiérrez, S. Ladmiral, V. Bongiovanni, R. Caillol, S. Lacroix-Desmazes, P. (2019). Radical polymerization of biobased monomers in aqueous dispersed media, *Green Chemistry*, 21, 36-53.
- [12] Riaz, A. Verma, D. Zeb, H. Lee, J. H. Kim, J. C. Kwak, S. K. Kim, J. (2018). Solvothermal liquefaction of alkali lignin to obtain a high yield of aromatic monomers while suppressing solvent consumption, *Green Chemistry*, 20, 4957-4974
- [13] Lu, W. Ness, J. E. Xie, W. Zhang, X. Minshull, J. Gross, R. A. (2010). Biosynthesis of monomers for plastics from renewable oils, *Journal of the American Chemical Society*, 132, 15451-15455.
- [14]. Cruz-Aguilar, A Herrera-González, A. M. Vázquez-García1, R. A. Navarro-Rodríguez, D. Coreño, J. (2013). Synthesis of acrylic and allylic bifunctional crosslinking monomers derived from PET waste, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 45, 012007
- [15] Jaswal, S. Gaur, B. (2015). Green methacrylated lignin model compounds as reactive monomers with low VOC emission for thermosetting resins, *Green Processing and Synthesis*, 4, 191-202.

- [16] Lima, M. S., Costa, C. S. M. F. Coelho, J. F. J. Fonseca, A. C. Serra, A. C. (2018). A simple strategy toward the substitution of styrene by sobrerol-based monomers in unsaturated polyester resins, *Green Chemistry*, 20, 4880-489.
- [17] Yao, B. Kolla, P. Koodali, R. Balaranjan, S. Shrestha, S. Smirnova, A. (2017). Laccase–natural mediator systems for “green” synthesis of phenolic monomers from alkali lignin, *Sustainable Energy & Fuels*, 1, 1573–1579
- [18] Hayama, R. Koyama, T. Matsushita, T. Hatano, K. Matsuoka, K. (2018). Preparation of functional monomers as precursors of bioprobes from a common styrene derivative and polymer synthesis, *Molecules*, 23, 2875.
- [19] Papacchini1 A., Telaretti Leggieri, M. R. Zucchini, L. Ortenzi, M. A. Ridi, F. Giomi, D. Salvini, A. (2018). Modified α,α' -trehalose and D-glucose: green monomers for the synthesis of vinyl copolymers, *Royal Society Open Science*5, 171313.
- [20] Yuan, Y. Liang, S. Yan, H. Ma, Z. Liu, Y. (2015). Ionic liquid-molecularly imprinted polymers for pipettetip solid-phase extraction of (Z)-3-(chloromethylene)-6-flourothiochroman-4-one in urine, *Journal of Chromatography A*, 1408, 49-55.
- [21] Wang, Y. Han, M. Liu, G. Hou, X. Huang, Y. Wu, K. Li, C. (2015). Molecularly imprinted electrochemical sensing interface based on in-situ-polymerization of amino-functionalized ionic liquid for specific recognition of bovine serum albumin, *Biosensors and Bioelectronics*, 74, 792-798.
- [22] Qiao, F. Gao, M. Yan, H. (2016). Molecularly imprinted ionic liquid magnetic microspheres for the rapid isolation of organochlorine pesticides in environmental water, *Journal of Separation Science*, 39, 1310-1315
- [23] Marcelo, G. Ferreira I. C., Viveiros, R. Casimiro, T. (2018). Development of itaconic acid-based molecular imprinted polymers using supercritical fluid technology for pH-triggered drug delivery, *International Journal of Pharmaceutics*, 542, 125–131.
- [24] Yuan, S. Deng, Q. Fang, G. Wu, J. Li, W. Wang, S. (2014). Protein imprinted ionic liquid polymer on the surface of multiwall carbon nanotubes with high binding capacity for lysozyme, *Journal of Chromatography B*, 960, 239-246.
- [25] Xu, W. Dai, Q. Wang, Y. Hu, X. Xu, P. Ni, R. Meng J., (2018). Creating magnetic ionic liquid-molecularly imprinted polymers for selective extraction of lysozyme, *RSC Advances*, 8, 21850-21856
- [26] Zhang, X. Zhang, N. Du, C. Guan, P. Gao, X. Wang, C. Du Y., Ding, S. Hu, X. (2017). Preparation of magnetic epitope imprinted polymer microspheres using cyclodextrin-based ionic liquids as functional monomer for highly selective and effective enrichment of cytochrome c, *Chemical Engineering Journal*. 317, 988-998
- [27] Zhu, X. Zeng, Y. Zhang, Z. Yang, Y. Zhai, Y. Wang, H. Liu, L. Hu, J. Li, L. (2018). A new composite of graphene and molecularly imprinted polymer based on ionic liquids as functional monomer and cross-linker for electrochemical sensing 6-benzylaminopurine, *Biosensors and Bioelectronics*, 108, 38-45.

Moleküler baskılanmış polimerlerin yeşil yönleri ve çevresel uygulamaları

[28] Xiang, H. Peng, M. Li, H. Peng, S. Shi, S. (2017). High-capacity hollow porous dummy molecularly imprinted polymers using ionic liquid as functional monomer for selective recognition of salicylic acid, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 133, 75-81.

[29] Chen, L. Huang, X. (2017). Preparation and application of a poly (ionic liquid)-based molecularly imprinted polymer for multiple monolithic fiber solid-phase microextraction of phenolic acids in fruit juice and beer samples, *Analyst*, 142, 4039-4047.

[30] Cseri, L. Razali, M. Pogany P., Szekely, G. (2018). Organic solvents in sustainable synthesis and engineering, Chapter 3.15, *Green Chemistry*, Editors: B. Török, T. Dransfield, Elsevier

[31] Wang, M. Chang, X. Wu, X. Yan, H. Qiao, F. (2016). Water-compatible dummy molecularly imprinted resin prepared in aqueous solution for green miniaturized solid-phase extraction of plant growth regulators, *Journal of Chromatography A*, 1458, 9-17.

[32] He, C. Long, Y. Pan, J. Li, K. Liu, F. (2008). Molecularly imprinted silica prepared with immiscible ionic liquid as solvent and porogen for selective recognition of testosterone, *Talanta*, 74, 1126-1131.

[33] Rebocho, S. Cordas, C.M. Viveiros, R. Casimiro, T. (2018). Development of a ferrocenyl-based MIP in supercritical carbon dioxide: Towards an electrochemical sensor for bisphenol A, *Journal of Supercritical Fluids*. 135, 98-104.

[34] Viveiros, R. Karim, K.. Piletsky, S.A Heggie, W. Casimiro, T. (2017). Development of a molecularly imprinted polymer for a pharmaceutical impurity in supercritical CO₂: Rational design using computational approach, *Journal of Cleaner Production*, 168, 1025-1031

[35] Ye, L. Yoshimatsu, K. Kolodziej, D. Da Cruz Francisco, J. Dey, E. S. (2006). Preparation of molecularly imprinted polymers in supercritical carbon dioxide, *Journal of Applied Polymer Science*, 102, 2863–2867.

[36] da Silva, M. S. Viveiros, R..Coelho, M. B Aguiar-Ricardo, A. Casimiro, T. (2012). Supercritical CO₂-assisted preparation of a PMMA composite membrane for bisphenol A recognition in aqueous environment, *Chemical Engineering Science*, 68, 94-100.

[37] Ferreira, J. P. Viveiros, R. Lourenço, A. Soares da Silva, M. Rosatella, A. Casimiro T., Afonso, C.A. M. (2014). Integrated desulfurization of diesel by combination of metal-free oxidation and product removal by molecularly imprinted polymers, *RSC Advances*, 4, 54948-54952.

[38] Lourenço, A. Viveiros, R. Mouro, A. Lima, J. C. Bonifacio, V. D. B. Casimiro, T. (2014). Supercritical CO₂-assisted synthesis of an ultrasensitive amphibious quantum dot molecularly imprinted sensor, *RSC Advances*, 4, 63338-63341.

[39] Lee, J-C. Kim, C-R.. Byun, H-S. (2014). Synthesis and adsorption properties of carbamazepine imprinted polymer by dispersion polymerization in supercritical carbon dioxide, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31(12), 2266-2273.

[40] Leclaire, J. Heldebrant, D. J. (2018). A call to (green) arms: a rallying cry for green chemistry and engineering for CO₂ capture, utilisation and storage, *Green Chem.*, 20, 5058-5081.

[41] He, H. Zhuang, L. Chen S., Liua H., Li, Q. (2016). Structure design of a hyperbranched polyamine adsorbent for CO₂ adsorption, *Green Chemistry*, 18, 5859-5869.

- [42] Azimi, A. Javanbakht, M. (2014). Computational prediction and experimental selectivity coefficients for hydroxyzine and cetirizine molecularly imprinted polymer based potentiometric sensors, *Analytica Chimica Acta*, 812, 184-190.
- [43] Ahmadi, F. Rezaei, H. Tahvilian, R. (2012). Computational-aided design of molecularly imprinted polymer for selective extraction of methadone from plasma and saliva and determination by gas chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1270, 9-19.
- [44] Karimian, N. Gholivand, M.B. Taherkhani, F. (2015). Computational design and development of a novel voltammetric sensor for minoxidil detection based on electropolymerized molecularly imprinted polymer, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 740, 45-52.
- [45] Madikizela, L.M. Mdluli, P.S. Chimuka, L. (2016). Experimental and theoretical study of molecular interactions between 2-vinyl pyridine and acidic pharmaceuticals used as multi-template molecules in molecularly imprinted polymer, *Reactive and Functional Polymers*, 103, 33-43.
- [46] Huang, Y., Li, Y., Luo, Q., Huang, X. (2021). One-pot strategy as a green and rapid method to fabricate magnetic molecularly imprinted nanoparticles for selective capture of sulfonyleurea herbicides. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 13, 37280–37288.
- [47] Guo, L. Deng, Q. Fang, G. Gao, W. Wang, S. (2011). Preparation and evaluation of molecularly imprinted ionic liquids polymer as sorbent for on-line solid-phase extraction of chlorsulfuron in environmental water samples, *Journal of Chromatography A*, 1218, 6271-6277.
- [48] Zhang, Y., Liu, R., Hu, Y., Li, G. (2009). Microwave heating in preparation of magnetic molecularly imprinted polymer beads for trace triazines analysis in complicated samples, *Analytical Chemistry*, 81, 967–976
- [49] da Silva, M.S. Viveiros, R. Coelho, M.B. Aguiar-Ricardo, A. Casimiro, T. (2012). Supercritical CO₂-assisted preparation of a PMMA composite membrane for bisphenol A recognition in aqueous environment, *Chemical Engineering Science*, 68, 94–100.
- [50] Shen, W. Xu, G. Wei, F. Yang, J. Cai, Z. Hu, Q. (2013). Preparation and application of imprinted polymer for tetrabromobisphenol A using tetrachlorobisphenol A as the dummy template, *Analytical Methods*, 5, 5208-5214.
- [51] Xing, W., Wu, Y., Li, C., Lu, J., Lin, X., Yu, C. (2020). Biomass activated carbon/SiO₂-based imprinted membranes for selective separation of atrazine: A synergistic integration system, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 8, 5636–5647.