

Linalool Baskılı Polimer Sentezi

Mert SOYSAL¹

ÖZET: Spesifik tanıma özelliği bakımından molekül baskılama tekniği, üç boyutlu polimerik malzemelerin hazırlanmasında önemli bir araç haline gelmiştir. Üç boyutlu olarak çapraz bağlanmış polimerik malzemeler, kalıp molekülünün bulunduğu ortamdaki fonksiyonel monomerlerin polimerizasyonu ile elde edilirler. Daha sonra, uygun sökme prosedürüyle kalıp molekülünün şekil, boyut ve fonksiyonel gruplarına ait tamamlayıcı tanıma bölgeleri oluşturulur. Böylelikle, molekül baskılı polimerler, kalıp moleküle karşı seçici özellik göstermesinin yanı sıra kararlı bir yapıda bulunması, sıcaklığa ve basınca karşı dayanıklı, kimyasallara karşı dirençli olmaları ve tekrar kullanılabilirliği gibi özelliklerinden dolayı sıklıkla kullanılmaktadır. Günümüzde, moleküler baskılama tekniği, kromatografi, sensör vb. gibi çeşitli analitik tekniklerle başarı bir şekilde birleştirilmiştir. Linalool maddesinin kalıp molekül olarak sentezlenen molekül baskılı polimerler, literatürde ilk kez bu çalışma ile yapılmıştır. Molekül baskılı polimerlerin sentezinde, monomer olarak metakrilik asit, çapraz bağlayıcı olarak da etilenglikol dimetakrilat seçilmiştir. Baskılı polimerler süspansiyon polimerizasyonu yöntemiyle sentezlenmiştir. Elde edilen baskılı polimerler ile grafit tozunun uygun oranlarında karıştırılmasıyla karbon pasta hazırlanmış ve elde imal edilmiş olan elektrotların içerisine bu pasta doldurularak elektrokimyasal ölçümler yapılmıştır.

Anahtar Sözcükler: Elektrokimya, linalool, molekül baskılı polimer

Synthesis of Linalool Imprinted Polymer

ABSTRACT: Molecular imprinting has become a powerful tool for the preparation of three dimensional polymeric materials with special recognition ability. The three dimensionally cross-linked polymeric materials are obtained by polymerization of functional monomers in the presence of template molecule. Then, leaching of template molecules by a leaching procedure generates the recognition cavities complementary to the shape, size and functional groups of the template molecules. Thus, molecularly imprinted polymers are often used because of their stability, their resistance to temperature and pressure, resistance to effects of the chemicals and their re-use, as well as their selective properties against template molecule. Nowadays, molecular imprinting technique has been successfully assembled with a several of analytical techniques in chromatography, sensor etc. Molecularly imprinted polymers synthesized as a template molecule of linalool have been studied for the first time in the literature. In the synthesis of molecularly imprinted polymers, methacrylic acid as a monomer and ethylene glycol dimethacrylate as cross-linker were chosen. Imprinted polymers were synthesized by the suspension polymerization method. The carbon paste was prepared by mixing the obtained imprinted polymers with graphite powder at appropriate ratios and electrochemical measurements were made by filling this carbon paste into the hand-made electrodes.

Keywords: Electrochemistry, linalool, molecular imprinted polymer

¹ Mert SOYSAL (0000-0002-5685-0261), Adnan Menderes Üniversitesi Aydın Sağlık Hizmetleri Meslek Yüksekokulu, Aydın, Türkiye
Sorumlu yazar/Corresponding Author: Mert SOYSAL, mertsoysal@gmail.com

* Bu çalışma 23-28 Ağustos 2015 tarihinde Çanakkale’de düzenlenen 27. Ulusal Kimya Kongresinde Sözlü Bildiri olarak sunulmuştur.

GİRİŞ

İkincil metabolitler, bitkilerde çok önemli, fonksiyonları olan karmaşık kimyasal bileşenlerdir. İkincil metabolitler, bitkinin ekosistemle olan ilişkisinde, çevresel koşullara uyumunda, savunma, korunma, hayatta kalma, nesillerini sürdürme gibi önemli olaylarda çeşitli avantajlar sağlayan kimyasal maddelerdir (Roulette ve ark., 2018; Chellappandian ve ark., 2018).

Son yıllarda, birçok endüstriyel alanda insan sağlığını tehdit edici sentetik ürünleri yerini, doğal olan bitkisel kaynaklı ikincil metabolitler almıştır (Yang ve ark., 2018; Roulette ve ark., 2018). İkincil metabolitler; alkaloidler, glikozitler, antosiyadinler, tanenler, reçineler ve uçucu yağlar olarak sınıflandırılabilir. Doğal bitki ürünleri çok sayıda endüstride doğrudan ya da dolaylı olarak kullanılmaktadır (Siciliano ve ark., 2018; Roulette ve ark., 2018). Özellikle, uçucu yağlar, reçineler, taninler, doğal plastikler, boyar maddeler ilaçların kaynağı halindedirler (Mitrova ve ark., 2018; Archer ve ark., 2018).

Molekül baskılama tekniği temel olarak üç basamakta meydana gelir. Birinci basamakta, fonksiyonel grup veya gruplar ihtiva eden monomer, kalıp molekül ile kovalent veya kovalent olmayan etkileşimler ile ön kompleks oluşturulur. İkinci basamakta, oluşturulan bu ön kompleks, uygun bir çapraz bağlayıcı ve polimer başlatıcısı yardımıyla polimerleştirme işlemi başlatılır. Son olarak da, baskılanmış polimer uygun bir çözücü ve/veya çözücü sistemi ile yıkanarak yapıdaki kalıp molekülünün uzaklaştırılması sağlanır. Böylelikle elde edilen polimerik yapı, kalıp molekülün yani analitin üç boyutlu kimyasal yapısını tanıyan ve oldukça seçici özellik taşıyan bir akıllı malzeme elde edilir (Orozco ve ark., 2013; Soysal ve ark., 2013; Tang ve ark., 2016). Spesifik bağlanma bölgeleri ihtiva eden molekül baskılı polimerler, yüksek özgülükleri, kolay hazırlanabilmeleri, fiziksel ve kimyasal anlamda dayanıklı malzeme olması nedeniyle birçok analitik uygulamada sık olarak kullanılmaktadır. Katı faz ekstraksiyonu (Demirkurt ve ark., 2018; Garcia ve ark., 2018), kromatografi (Bayram ve ark., 2017; Xu ve ark., 2018), katalitik (Ou ve ark., 2018) ve sensör (Li ve ark., 2018; Zhang ve ark., 2018; Ou ve ark., 2018) uygulamaları gibi analitik tekniklerde molekül baskılı polimerlerin kullanımına yönelik çalışmalar, 2000'li

yıllardan itibaren hızlı bir yükseliş içerisinde olduğu görülmektedir.

Bu çalışmada, süspansiyon polimerizasyonu tekniği kullanılarak terpen sınıfında bulunan linalool, metakrilik asit, etilenglikol dimetakrilat ve azoisobütironitril kimyasalları (sırasıyla kalıp molekül, monomer, çapraz bağlayıcı ve başlatıcı) ile baskılı polimerler sentezlenmiştir. Sentezlenen linalool baskılı polimerin baskılama etkinliği, empedans spektroskopisi (Elshafey ve Radi, 2018) kullanılarak, baskılanmış ve sökülmemiş polimer ile hazırlanmış karbon pasta elektrotlarla elektrokimyasal ölçümleri gerçekleştirilmiştir.

MATERYAL VE YÖNTEM

Kimyasallar ve Cihazlar

Etilen glikol dimetakrilat (EGDMA), metakrilik asit (MAA), polivinil alkol, 2,2'azoisobütironitril, metanol, asetik asit, borik asit, sodyum monofosfat, sodyum dihidrojen fosfat, hidroklorik asit, fosforik asit Sigma-Aldrich (Steinheim, Almanya), toluen ve linalool Merck (Darmstadt, Almanya)'den satın alınmıştır. Deneylerde, MTOPS 60 W Digital mekanik karıştırıcı, IVIUM Compact Stat Plus Modul elektroanalizör, IKEMAG ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, NÜVE EV018 Vakum etüvü, JSR JSON-100 Etüv, Labconco WaterPro PS ultra saf su cihazı, Thermo Scientific Orion 3 star pH metre ve Rocker 600 vakum pompası kullanılmıştır.

Adnan Menderes Üniversitesi Bilim Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde bulunan Fourier Transform Infrared Spektroskopisi (FT-IR) spektrofotometresi (Varian FTS 7000, ABD) kullanılarak polimer/monomer içeren KBr pellet hazırlanıp sentezlenen polimerler karakterize edilmiştir. Ayrıca, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Malzeme Araştırma Merkezinde bulunan Taramalı Elektron Mikroskopu'nda (SEM) (FEI Quanta 250 FEG, ABD) sentezlenen polimerlerin yüzeylerini Au ile iletken hale getirilmesinden sonra yüzey morfolojisi incelenmiştir.

Deneylerde kullanılan tüm çözeltiler ultra saf su kullanılarak hazırlanmıştır. Elektrokimyasal hücrelerde kullanılan tampon çözeltiler deney aşamasına kadar cam şişelerin içerisinde +4 °C'de buzdolabında saklandı. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi deneylerinde kullanılan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ çözeltisinin derişimi 2.5 mmol L^{-1} olacak şekilde ultra saf suda hazırlandı.

Karbon Pasta Elektrotların Hazırlanması

Önerilen bu çalışmada kullanılan yalın karbon pasta elektrotlar (CPE), (Soysal ve ark, 2013) çalışması referans alınarak, 1 g karbon pasta içeriğinde 0.70 g grafit tozu ve 0.30 g nujol var olacak şekilde hazırlandı. MIP veya NIP içeren CP elektrotlar ise konulan grafit tozunun çeyreği polimer olacak şekilde grafit matrisine en az 1 gün boyunca sabit sıcaklığı 40°C olacak şekilde vakumlanmış polimerlerin eklenmesiyle hazırlandı. Elde edilen CP elektrodun yüzeyinin düzgün ve pürüzsüz yapıda olması için mumlanmış kağıt üzerinde ölçüme hazırlandı.

Elektrokimyasal Ölçümler

Tüm elektrokimyasal ölçümlerde, BAS model C3 Faraday kafesi içerisinde üçlü elektrot sistemi kullanılmıştır. Elektrokimyasal hücre içerisinde MIP, NIP ve yalın elektrotlar çalışma elektrodu, Ag/AgCl (3.0 M) referans elektrodu ve Pt tel ise karşıt elektrot olarak kullanılmıştır.

Baskılı Polimer Sentezi

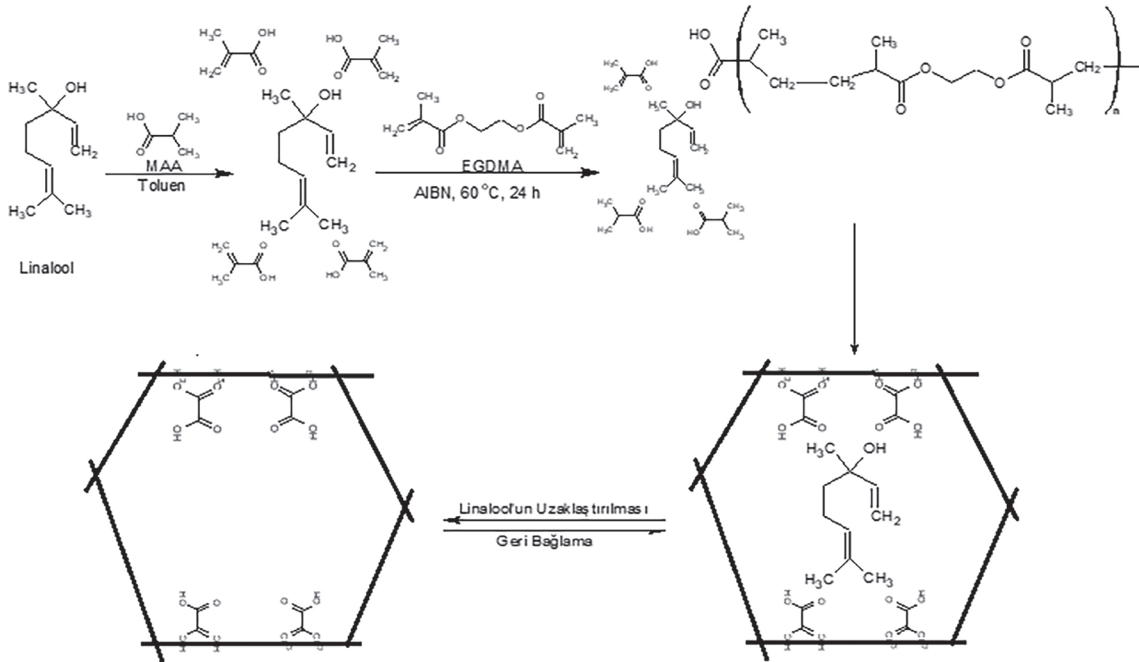
Metakrilik asit (MAA) monomerinin 4 mmol'ü ile 1 mmol Linalool molekülü, ön kompleks meydana getirmek için yaklaşık 1 saat boyunca 5 mL toluen içerisinde herhangi bir ısı işlemi yapılmadan karıştırıldı. Oluşturulan bu komplekse 20 mmol etilenglikol dimetakrilat (EGDMA) çapraz bağlayıcısı eklenildi. Farklı bir beher içerisinde, süspansiyon polimerizasyonda kullanılması gereken su fazı için 20 mg polivinil alkol (PVA) 25 mL ultra saf suda homojenliği sağlamak için

ısıtılarak çözüldü. Bu şekilde hazırlanan çözeltiler, polimerleşmenin gerçekleştirilmesi için yuvarlak dipli balona aktarıldı. Bu aşamadan sonra balonun içerisine 40 mg 2,2'-azoizobüronitril (AIBN) ilave edilerek polimerizasyonun başlaması sağlandı. Balonun içindeki karışım, sıcaklığı 60 °C olacak şekilde yağ banyosuna konulup mekanik karıştırıcı ile 1 gün boyunca 400 rpm hızında karıştırılması sağlandı. Aynı işlemler kalıp molekül içermeyen kontrol polimeri (NIP) elde etmek için tekrarlandı.

Linalool Baskılı Polimerden Kalıp Molekülünün Uzaklaştırılması

Sentezlenen molekül baskılı polimerin yapısında bulunan Linalool'un polimerik yapıdan uzaklaştırılması için soxhlet ekstraksiyonu yapıldı. Soxhlet haznesine selülozdan yapılmış bir kartuşun içerisine konulan polimer, metanol-asetik asit (9:1) karışımında en az 1 gün süren yıkama işlemi yapıldı. Bu aşamadan sonra, kalıp molekülü uzaklaştırılmış polimer, en az 1 gün olacak şekilde 40 °C'lik vakum etüvünde kurutuldu. Daha sonra Karbon Pasta Elektrot Hazırlanması başlığı altında anlatıldığı gibi elektrotlar hazırlandı ve polimer yapısındaki kalıp molekülün varlığının tespiti için elektrokimyasal empedans spektroskopisinden yararlanıldı. Aynı işlemler kontrol polimer ve yalın karbon pasta elektrotlar için de yapıldı.

Linalool baskılı polimer sentezi ve linalool molekülünün yapıdan uzaklaştırılması sırasında meydana gelen olası tepkimeler aşağıda Şekil 1'de gösterilmiştir.



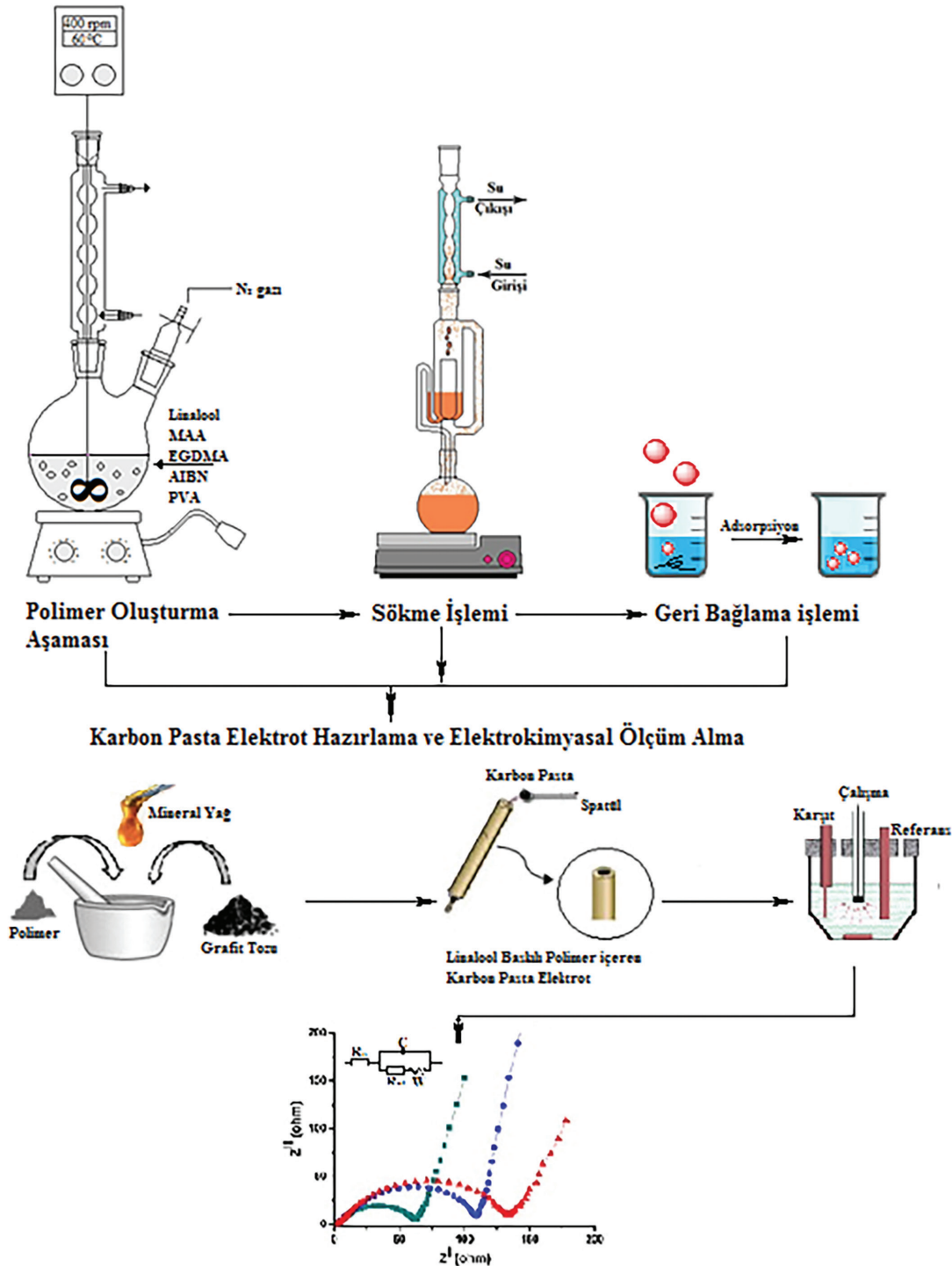
Şekil 1. Linalool baskılı mikroküreler hazırlanırken meydana gelen olası tepkimelerin şematik gösterimi

Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi Ölçümleri

Karbon pasta elektrotların hazırlanması başlığında anlatıldığı gibi hazırlanan karbon pasta elektrotlar ile $2.5 \text{ mmol L}^{-1} [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ çözeltisi içerisinde

elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak elektrokimyasal ölçümler yapıldı.

Deneyde yapılan işlemlerin şeması Şekil 2’de gösterilmiştir.

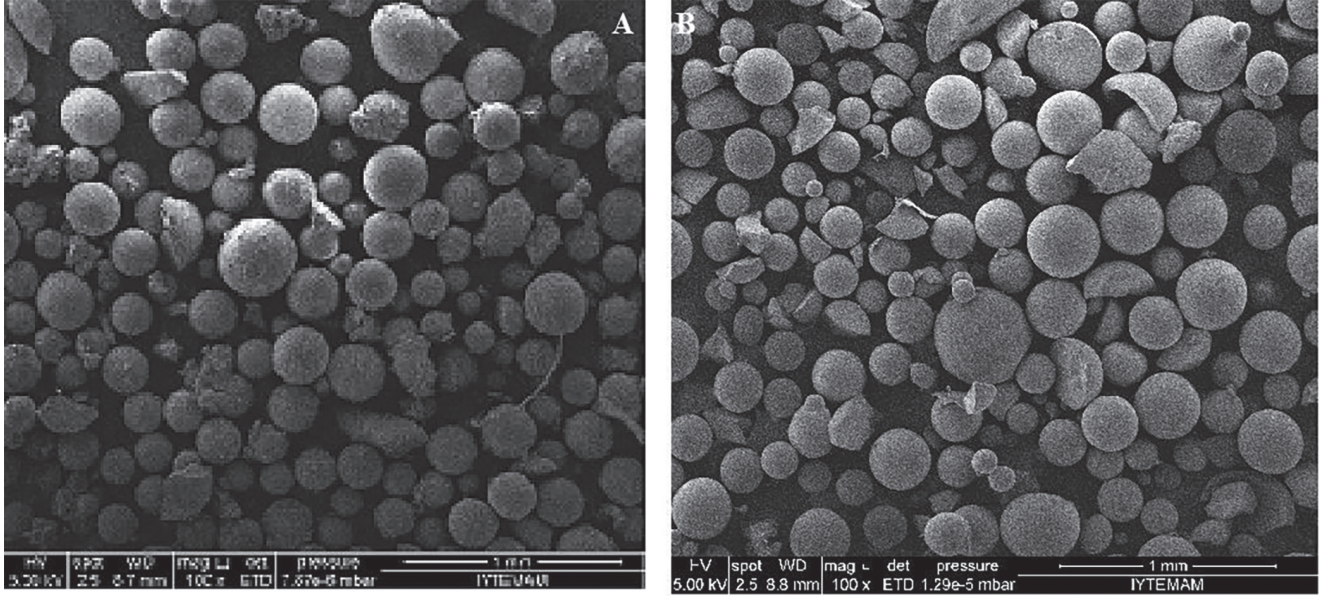


Şekil 2. Linalool baskılı polimer sentezi aşamalarında yapılan işlemlerin şematik gösterimi

BULGULAR VE TARTIŞMA

0.5:4:20 ve 1:4:20 (sırasıyla kalıp molekül: monomer: çapraz bağlayıcı) mol oranlarında olmak üzere iki farklı polimer sentezi yapıldı. 1:4:20 mol oranında sentezlenen polimerin yüzey morfolojisinin

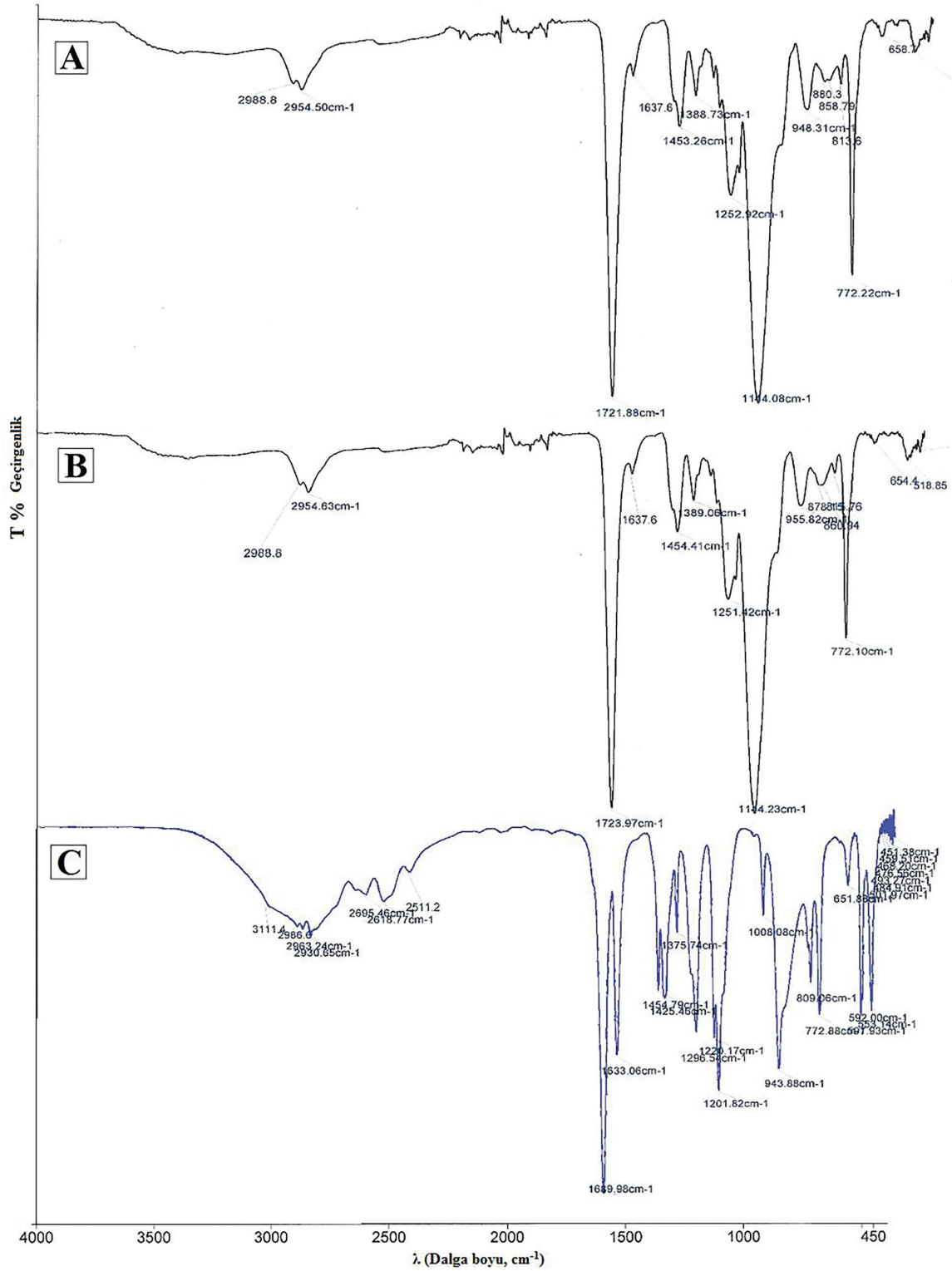
diğer mol oranında sentezlenen polimerin yüzey morfolojisi ile kıyaslandığında, elde edilen polimerlerin tam bir küre olduğu ayrıca boyutlarının da mikrometre çapında olduğu sonucuna varılmıştır. Şekil 3'de 1:4:20 mol oranına göre sentezlenen MIP ve NIP polimerlerinin SEM görüntüleri gösterilmektedir.



Şekil 3. Kalıp molekül, monomer, çapraz bağlayıcı (sırasıyla 1, 4, 20) mol oranında elde edilmiş olan A) MIP ve B) NIP polimerlerinin SEM görüntüleri

Şekil 4'de görülen FT-IR spektrumuna göre, metakrilik asidin karboksil grubuna kalıp molekülünün bağlanması sonucunda, metakrilik asitteki C=O, C=C ve C-O gerilme piklerinin 1639.98, 1633.06, 1201.82

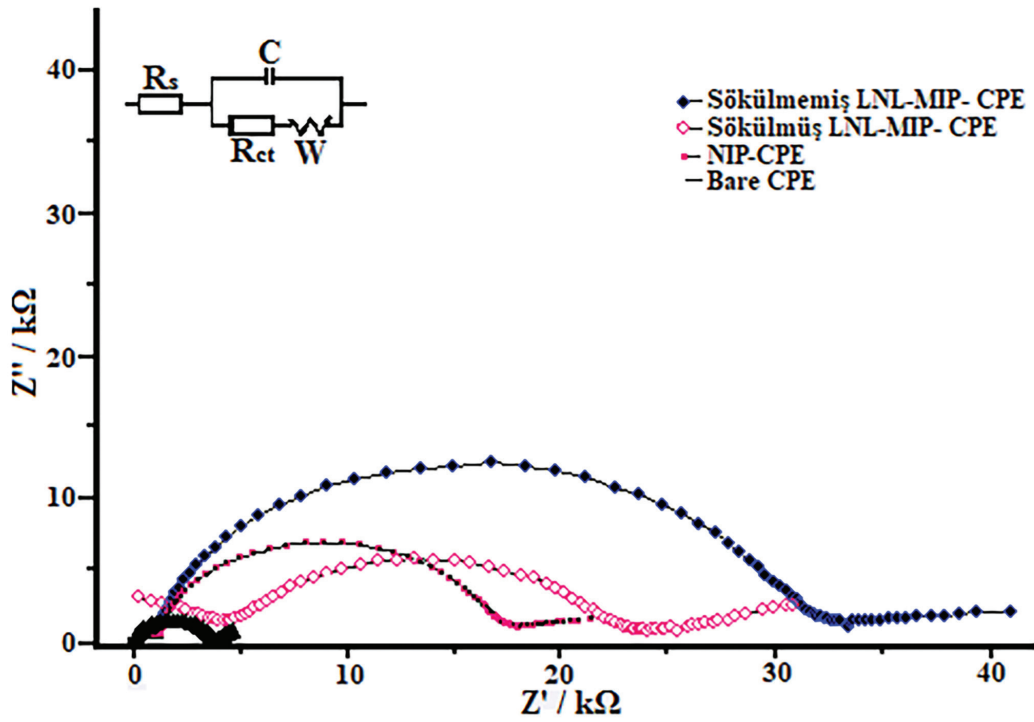
cm^{-1} 'den 1721.88, 1637.06 ve 1137 cm^{-1} 'e kaymıştır. MIP ve NIP spektrumlarında 1137 cm^{-1} dalga boyunda görülen C-O piki çapraz bağlayıcının yapısında bulunduğundan pik şiddeti artmıştır.



Şekil 4. A) MIP, B) NIP ve C) MAA'nın FT-IR spektrumları

Dört farklı bileşimde hazırlanan karbon pasta elektrotlar ile elde edilen EIS spektrumları şekil 5'de gösterilmektedir. Şekilde gösterilen Nyquist eğrilerinin devre modellesi aynı şekilde verilmiştir. Burada W;

Warburg impedansını, C; sabit faz elemanını, Rs; çözelti direncini ve R_{ct} ise yük aktarım direncini ifade etmektedir.



Şekil 5. Farklı bileşimde hazırlanan CP elektrotlar elde edilen EIS spektrumlarının karşılaştırılması

Yalın CPE elektrotta $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ redoks probunun yük aktarım hızı oldukça yüksek iken, sökme işlemine maruz bırakılmamış Linalool baskılı polimer ile hazırlanmış CPE elektrotta ise yük aktarımının oldukça güç gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca, kontrol polimeri (NIP) ve sökme işlemi yapılan Linalool baskılı polimer ile hazırlanmış CPE elektrotların R_{ct} değerlerinin yakın olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

SONUÇ

Linalool baskılı polimer sentezinin istenilen biçimde, mikropartikül boyutunda sentezlenmiştir. Elde edilen polimerin matriksinde polimere herhangi bir zarar vermeden kalıp molekülünün uzaklaştırılmış olduğunu elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) kullanılarak tespit edilmiştir. Linalool molekülü, elektrokimya açısından elektroaktif olmayan bir moleküldür. Bu nedenle, yapıdan sökme işleminin

Elde edilen sonuçlar neticesinde, polimer matriksinde linalool molekülünün varlığı, yük aktarım direnci üzerinde etkisi olduğunu ve molekül baskılı polimerlerden kalıp molekülünün (linalool) sökme işlemi sonucunda yapıdan ayrıldığını ve sökme işlemi sonucu oluşan polimer ile kontrol polimeri arasında yük aktarım direnci bakımından herhangi fark olmadığı sonuçları açığa çıkmaktadır.

gerçekleştiğini ispatlayabilmek için EIS tekniği kullanılmıştır. Elde edilen bu polimer, kromatografik cihazlarda kullanılacak bir dolgu malzemesidir. Polimer, kolona doldurularak bir çok gerçek numunede linalool miktarı kolaylıkla tespit edilebilir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma kapsamında, yardımlarından ötürü Baha Öndeş'e teşekkür ederim.

KAYNAKLAR

- Archer E, Castrignano E, Hordern BK, Wolfaardt GM, 2018. Wastewater-based epidemiology and enantiomeric profiling for drugs of abuse in South African wastewaters. *Science of the Total Environment*, 625: 192-800.
- Bayram E, Yılmaz E, Uzun L, Say R, Denizli A, 2017. Multiclonal plastic antibodies for selective aflatoxin extraction from food samples. *Food Chemistry*, 221: 829-837.
- Chellappandian M, Srinivasan PV, Nathan SS, Karthi S, Thanigaivel A, Ponsankar A, Kalaivani K, Hunter WB, 2018. Botanical essential oils and uses as mosquitocides and repellents against dengue. *Environment International*, 113: 214-230.
- Demirkurt M, Olcer YA, Demir MM, Eroğlu AE, 2018. Electrospun polystyrene fibers knitted around imprinted acrylate microspheres as sorbent for paraben derivatives. *Analytica Chimica Acta*, 1014: 1-9.
- Elshafey R, Radi AE, 2018. Electrochemical impedance sensor for herbicide alachlor based on imprinted polymer receptor. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 813: 171-177.
- Garcia R, Carreiro EP, Ramalho, JPP, Mirao J, Burke AJ, Gomes da Silva MDR, Freitas AMC, Cabrita MJ, 2018. A magnetic controllable tool for the selective enrichment of dimethoate from olive oil samples: A responsive molecular imprinting-based approach. *Food Chemistry*, 254: 309-316.
- Li Y, Liu J, Zhang Y, Gu M, Wang D, Dang YY, Ye BC, Li Y, 2018. A robust electrochemical sensing platform using carbon paste electrode modified with molecularly imprinted microsphere and its application on methyl parathion detection. *Biosensors and Bioelectronics*, 106: 71-77.
- Mitrova K, Svoboda P, Milella L, Ovesna J, 2018. Alliinase and cyteine synthase transcription in developing garlic (*Allium sativum* L.) over time. *Food Chemistry*, 251: 103-109.
- Orozco J, Cortes A, Cheng G, Sattayasamitsathit S, Gao W, Feng X, Shen Y, Wang J, 2013. Molecularly imprinted polymer-based catalytic micromotors for selective protein transport. *Journal of the American Chemistry Society*, 135(14): 5336-5339.
- Ou SH, Pan LS, Jow JJ, Chen HR, Ling TR, 2018. Molecularly imprinted electrochemical sensor, formed on Ag screen-printed electrodes, for the enantioselective recognition of D and L phenylalanine. *Biosensors and Bioelectronics*, 105: 143-150.
- Roulette CJ, Njau EFA, Quinlan MB, Quilan RJ, Call DR, 2018. Medicinal foods and beverages among Maasai agro-pastoralists in northern Tanzania. *Journal of Ethnopharmacology*, 216: 191-202.
- Siciliano I, Ortega SF, Gilardi G, Bosio P, Garibaldi A, Gullino ML, 2018. Molecular phylogeny and characterization of secondary metabolite profile of plant pathogenic *Alternaria* species isolated from basil. *Food Microbiology*, 73: 264-274.
- Soysal M, Muti M, Esen C, Gençdağ K, Aslan A, Erdem A, Karagözler AE, 2013. A novel and selective methylene blue imprinted polymer modified carbon paste electrode. *Electroanalysis*, 25(5): 1278-1285.
- Tang ZG, Liu CB, Wang J, Li HM, Ji Y, Wang GH, Lu C, 2016. Preparation and characterization of monodisperse molecularly imprinted polymers for the recognition and enrichment of oleanolic acid. *Journal of Separation Science*, 39: 1592-1602.
- Xu Y, Tang Y, Zhao Y, Gao R, Zhang J, Fu D, Li Z, Li H, Tang X, 2018. Bifunctional monomer magnetic imprinted nanomaterials for selective separation of tetracyclines directly from milk samples. *Journal of Colloid and Interface Science*, 515: 18-26.
- Yang SK, Low LY, Yap PSX, Yusoff K, Mai CW, Lai KS, Lim SHE, 2018. Plant-derived antimicrobials: Insights into mitigation of antimicrobial resistance. *Records of Natural Products*, 12(4): 295-316.
- Zhang X, Yarman A, Erdossy J, Katz S, Zebger I, Jetzschmann KJ, Altıntaş Z, Wollenberger U, Gyurcsanyi RE, Scheller FW, 2018. Electrosynthesized MIPs for transferrin: Plastibodies or nao-filters?. *Biosensors and Bioelectronics*, 105: 29-35.