

POLİHEDRAL KAFES KOMPLEKSLERİ ve UYGULAMA ALANLARI



MELTEM KÖKEN

BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ/FEN-EDEBİYAT FAKÜLTESİ/KİMYA BÖLÜMÜ

DANIŞMAN: DOÇ. DR. ÇİĞDEM HOPA



«Moleküler ölçekte kendiliğinden montaj gelecekte oldukça ilginç yenilikler getirme potansiyeline sahiptir. Bunlardan en önemlisinin nanoteknoloji alanında olması beklenmektedir. Günümüz teknolojisinin 'aşağı mühendislik' yöntemi bir şeyleri küçültürken daha az uygulanabilir hale getirmektedir. Moleküler kendiliğinden montaj yöntemi ile ise 'yukarı mühendislik' yaklaşımı mümkündür yani bunun anlamı bugün kullandığımız her türlü cihazın özelliklerini yitirmeden çok daha küçük yapılabilecek olması hatta bir gün moleküler ölçekte olabilesidir»

SUPRAMOLEKÜLER KİMYA

Supramoleküler kimya, moleküller arasındaki kovalent bağ yerine zayıf ve geri dönüşümlü nonkovalent etkileşimlere odaklanan kimyanın önemli alanlarından birisidir. Supramoleküler kelimesi Latince'den gelir ve kelime anlamı "molekülün ötesi"dir. Supramoleküller, H-bağı, π - π etkileşimleri, dispersiyon kuvvetleri vb. zayıf moleküller arası etkileşimlerle dönüşümlü olarak düzenlenirler [1,2].

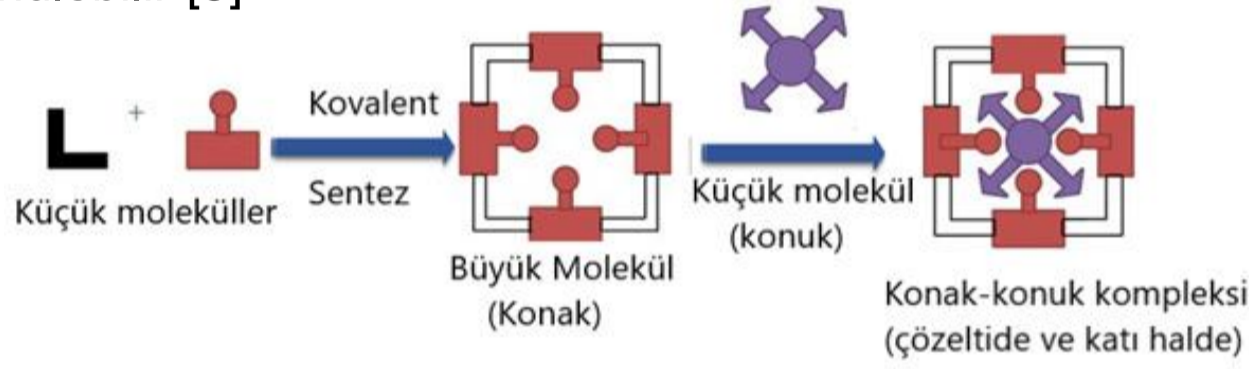


«Moleküllerin ötesindeki kimya»
«Nonkovalent etkileşimlerin kimyası»
Jean-Marie LEHN

Supramoleküler kimya, Donald J. Cram, Jean-Marie Lehn ve Charles J. Pedersen'a spesifik yapıya ve son derece seçici etkileşimlere sahip moleküllerin geliştirilmesi ve kullanımı ile ilgili çalışmalarından dolayı 1987 yılında Nobel Kimya ödülü verilmesinden sonra tanınmaya başlandı [3]. Supramoleküler kimya alanında ikinci Nobel ödülü 2016 yılında Sir J. Fraser Stoddart, Jean-Pierre Sauvage ve Bernard L. Feringa'ya moleküler makinelerle ilgili çalışmaların geliştirilmesine yaptıkları katkıları nedeniyle verildi [4].

KONAK-KONUK KİMYASI

Supramoleküler kimyayı, konak-konuk (Host-Guest) kimyası ve kendiliğinden montaj (Self-assembly) olmak üzere iki büyük sınıfa ayırabiliriz. Konak-konuk kimyası, moleküllerin küme yapısının oluşum süreçleri ve bu yapıların özellikleri ile ilgilidir. Eğer bir molekül diğerinden önemli ölçüde daha büyükse ve diğerinin etrafını sarabiliyorsa, bu molekül 'konak' olarak adlandırılırken, konak tarafından tutulan daha küçük molekül ise 'konuk' olarak adlandırılır. Konak-konuk etkileşiminin meydana gelebilmesi için konak molekülünün, konuk molekülünün bağlanabileceği uygun bağlanma alanlarına sahip olması gerekir. Bunun için bağlanma bölgesi türlerin birbiriyle etkileşimi için uygun büyüklükte, geometride ve kimyasal nitelikte olmalıdır. Belirli bir konuk veya konuk sınıfını tercih eden bir konak molekülünün, bu türlere karşı bir dereceye kadar seçicilik gösterdiği söylenebilir. Konak-konuk kompleksleri, bir konak ve bir konuk molekülünün nonkovalent etkileşimlerle bir araya gelmesiyle oluşur (Şekil 1). Biyolojik sistemler için düşündüğümüzde konak ve konuk kavramlarının karşılığı olarak sırasıyla enzim ve substrat terimleri kullanılır. Koordinasyon kimyası açısından, metal-ligand kompleksleri, büyük makrohalkalı ligandların konak, metal katyonlarının konuk olarak davrandığı konak-konuk türleri olarak düşünülebilir [5].



Şekil 1. Konak-Konuk kompleksinin şematik gösterimi

KENDİLİĞİNDEN MONTAJ

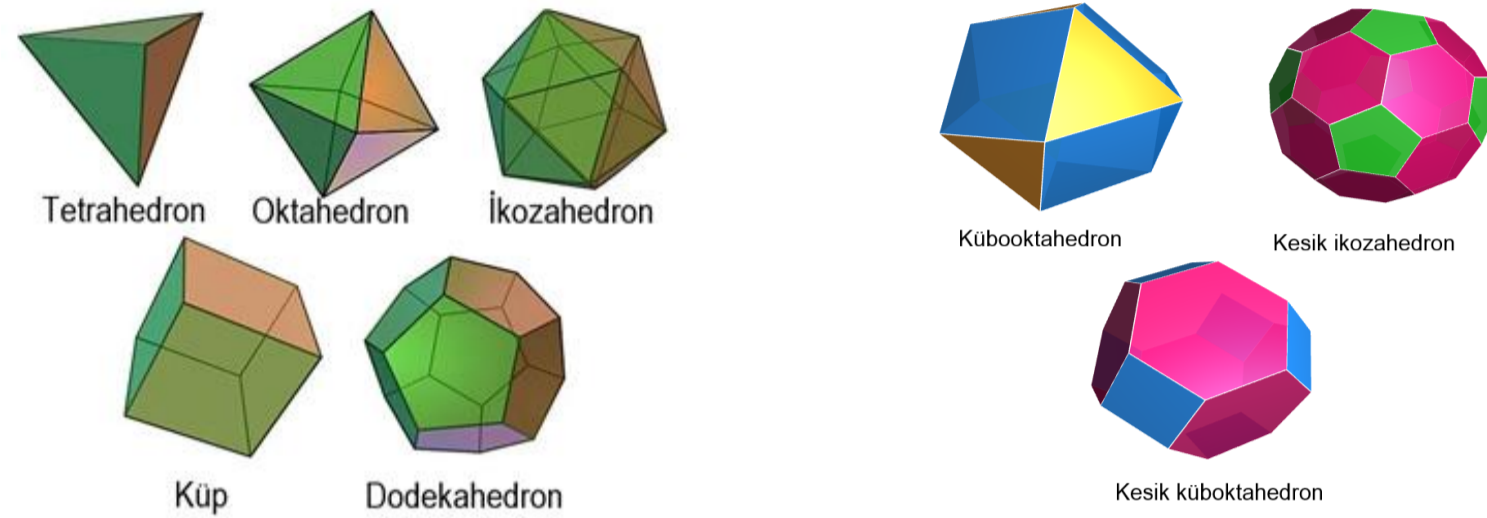
Kendiliğinden montaj tüm kimyasal prosesler içinde en basit görüneni olmasına karşın en önemlisidir. Kompleks yaşam formlarının varlığı tamamen DNA ve proteinlerin kendiliğinden montajına dayanır. Kendiliğinden montaj (*self assembly*), iki veya daha fazla bileşenin daha büyük ve daha düzenli bir moleküler yapı oluşturmak için spontan ve geri dönüşümlü olarak zayıf nonkovalent etkileşimlerle bir araya gelmesi prosesi olarak tanımlanabilir. Bu etkileşimler, H-bağı, van der Waals kuvvetleri ve dipol-dipol etkileşimleri gibi moleküller arası etkileşimlerdir. Metal-Ligand koordine kovalent bağları da zayıf ve kinetik olarak labil olmaları koşuluyla bu yapıların oluşumunda rol alan etkileşimler içinde sayılabilir [6]. Koordinasyon esaslı kendiliğinden montaj 3 boyutlu polihedral kafeslerin oluşturulmasında güçlü bir araçtır. Kendiliğinden montaj prosesi, gerçekleşen tüm kimyasal prosesler içinde en basit görüneni olmasına karşın belki de en detaylı ve önemli olanıdır. Çünkü kompleks yaşam formlarının varlığı tamamen DNA ve proteinlerin kendiliğinden montajına dayanır. Son zamanlarda doğadaki bu üretim mekanizmasının taklit edilerek çeşitli teknolojik malzemelerin tasarımı üzerine çalışmalar oldukça popülerdir. Moleküler ölçekte kendiliğinden montaj gelecekte oldukça ilginç yenilikler getirme potansiyeline sahiptir. Bunlardan en önemlisinin nanoteknoloji alanında olması beklenmektedir. Günümüz teknolojisinin 'aşağı mühendislik' yöntemi bir şeyleri küçültürken daha az uygulanabilir hale getirmektedir. Moleküler kendiliğinden montaj yöntemi ile ise 'yukarı sentez' yaklaşımı mümkündür yani bunun anlamı bugün kullandığımız her türlü cihazın özelliklerini yitirmeden çok daha küçük yapılabilecek olması hatta bir gün moleküler ölçekte olabilesidir. Ancak günümüzde halen kendiliğinden montaj prosesi her yönüyle anlaşılabilmiş değildir. Bu nedenle kendiliğinden montaj yoluyla metal-ligand koordinasyon kafeslerinin oluşturulmasının önemli yanlarından bir tanesi doğadaki kendiliğinden montajın anlaşılmasında basit bir model sunmasıdır [7].

Kaynaklar

- [1] Lehn, J. Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives; Wiley-VCH, 1995.
- [2] Jonathan W. Steed, David R. Turner, Karl J. Wallace, Core Concepts in Supramolecular Chemistry and Nanochemistry, (2007) John Wiley & Sons, Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex, PO19 8SQ, England, ISBN 978-0-470-85866-0 — ISBN 978-0-470-85867-7
- [3] James, T.D. Specialty grand challenges in supramolecular chemistry. Frontiers in chemistry, 2017, 5, 83.
- [4] Sauvage, J.-P., J. Stoddart, and B. Feringa. 2016 Nobel Prize in Chemistry: conferring molecular machines as engines of creativity. Current Science, 2016, 111, 12899.
- [5] Supramolecular Chemistry, 2nd edition J. W. Steed and J. L. Atwood 2009 John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 978-0-470-51233-3
- [6] M. D. Ward, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A, 2000, 96, 345.(WARDTEZ4)
- [7] K. Ariga, J. P. Hill, M. V. Lee, A. Vinu, R. Charvet and S. Acharya, Sci. Technol. Adv. Mater., 2008, 9, 141.WARDTEZ4
- [8] M. M. Smulders, A. Jiminez, and J. R. Nitschke, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 6681.
- [9] R. W. Saalfrank, A. Stark, K. Peters and H. G. von Schnering, Angew. Chemie Int. Ed., 1988, 27, 851–853.
- [10] M. Yoshizawa; J. K. Klosterman; M. Fujita, Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 3418–3438
- [11] C. J. Hastings, M. D. Pluth, R. G. Bergman and K. N. Raymond, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 6938.
- [12] Recep Görkem ŞENÇEVİK, Fotok imyasal Yöntemlerle Polihedral Oligomerik Silseskuozkan (PSS) Esaslı Nanokompozitlerin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Yalova Üniversitesi-Fen Bilimleri Enstitüsü, Temmuz 2013

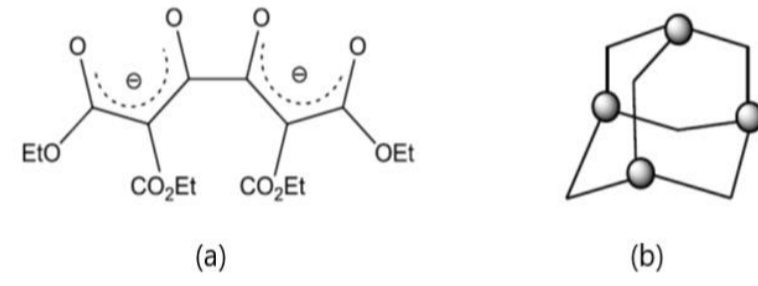
POLİHEDRAL KAFES KOMPLEKSLERİ

Polihedral kafes kompleksleri, metal iyonlarının köprü yapıcı ligandlarla sarıldığı ve merkezinde büyük bir boşluk bulunduran üç boyutlu montaj yapılarıdır. Metal-ligand koordinasyonuna dayanan kendiliğinden montaj sayesinde birçok üç boyutlu supramoleküler yapı geliştirilmiştir. Günümüze kadar farklı boyut, şekil ve işlevselliğe sahip çok çeşitli bileşikler bildirilmiş ve daha fazlası da halen keşfedilmektedir. Kafes komplekslerin kendiliğinden montajının belki de en ilgi çekici yanı nispeten basit alt birimler kullanarak karmaşık yapıların inşa edilebilmesidir. Uygun metal ve ligand seçimiyle birlikte basit Platonik yapıların (Bir Platonik katı, her yüzün aynı sayıda kenara sahip düzenli bir çokgen olduğu ve aynı sayıda yüzün her tepe noktasında bulunduğu bir polihedral yapıdır) yanı sıra Arşimedian katılar (Bir Arşimedian katı, her yönden aynı görünen farklı normal çokgen türlerinden oluşan bir polihedral yapıdır ve 13 farklı türü vardır) ve üçgen prizma, adamantoid ve üçgen çift piramitler gibi ilginç şekillere sahip yapılar elde edilebilir (Şekil 2) [7].

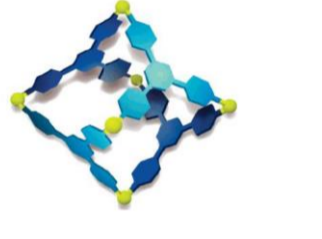


Şekil 2. (a) Platonik katılar (tek tip yüzey var) ve (b) Arşimedian katılardan (iki tip yüzey var) 3 tanesi

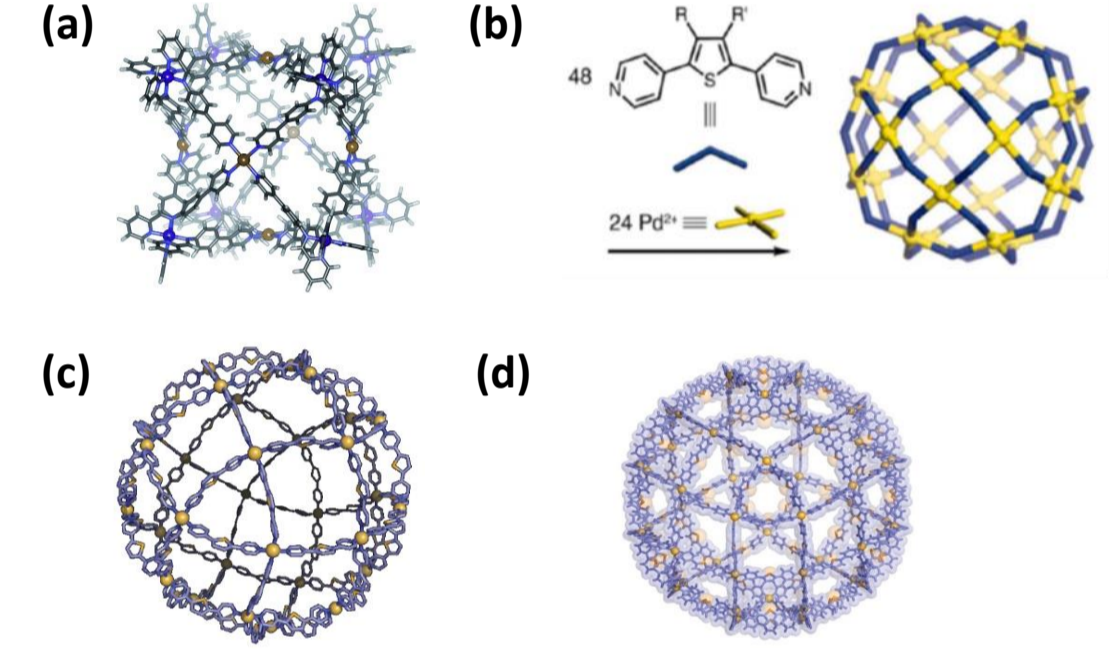
Yayımlanan ilk üç boyutlu kafes yapının her köşesinde köprü yapıcı bir ligandın yer aldığı M_4L_6 tetrahedronuna dayanan adamantoid yapısı (Şekil 3) olduğu düşünülmektedir [7]. Fujita ve ekibi üç boyutlu polihedral kafesler elde etmeye çalıştılar. Metal iyonlarının çevresindeki oktahedronun yüzlerinin yarısının üçgen düzlem ligand tarafından işgal edildiği M_6L_4 kafesini %90 verimle elde ettiler (Şekil 4). Nitschke ve ekibi tek basamakta 62 yapı biriminin bir araya gelerek 96 yeni bağı oluşturabildiklerini gösterdiler [8].



Şekil 3. (a) Etil malonat ligandı ve (b) M_4L_6 adamantoid kafes yapısı



Şekil 4. Fujita'nın M_6L_4 kafes kompleksi

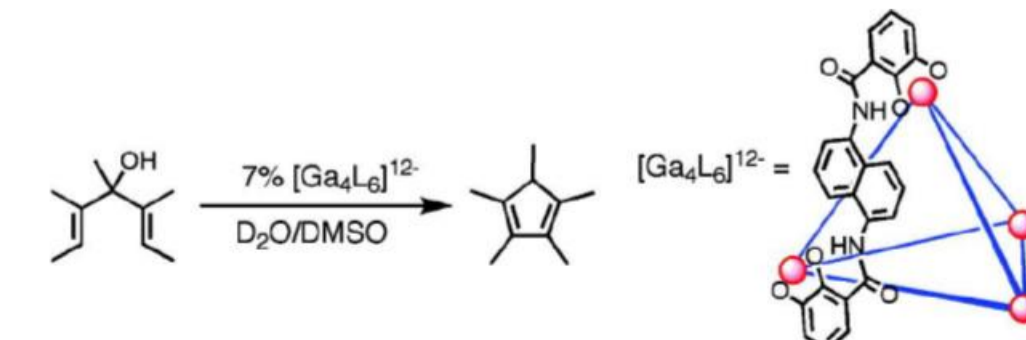


Şekil 5. (a) $Fe_8Pt_6L_{24}$ küp yapısı (b) $M_{24}L_{48}$ (c) $Pd_{30}L_{60}$ ve (d) $M_{48}L_{96}$ nanoküre yapıları

UYGULAMA ALANLARI

Metallerin supramoleküler kimyada kullanılmasının pek çok avantajları vardır. Sentetik supramoleküler kendiliğinden montaj prosesine metal iyonlarının dahil edilmesi, bir dizi öngörülebilir geometri ve bağ açısı sağlamaları nedeniyle oluşabilecek supramoleküler yapıların kısmen tahminine olanak verir. Buna ek olarak labil metal iyonları kullanıldığında, Metal-Ligand bağının labilitesi, hızlı montaj sağlar (çoğu organik esaslı makrohalkalar template ve çok basamaklı sentez gerektirir, bunların hepsi zaman alıcı ve düşük verimlidir). Ayrıca metal iyonlarının kullanılması neticesinde fotoaktivite, manyetizma ve redoks özellikleri gibi metal iyonlarının moleküle getirebileceği işlevsellikler nedeniyle oldukça fazla uygulama alanlarına sahiptirler [9]. Bu tip bileşiklerin pek çok uygulama alanı bulunmakla birlikte günümüzde katalizle ilgili uygulamaları öne çıkmaktadır. Koordinasyon kafesleri birer moleküler reaksiyon balonu gibi kullanılabilirler (Koordinasyon kafesinin içerisindeki boşluktan dolayı moleküler taşıyıcı ya da bir reaksiyon balonu gibi düşünülebilirler). Laboratuvarlarda kullandığımız klasik cam balonları düşündüğümüzde bunların boyutları, içerisinde reaksiyona giren moleküllerle karşılaştırıldıklarında oldukça büyüktür dolayısıyla kabın büyüklüğü ve şekli meydana gelen reaksiyonu ya da moleküller arasındaki etkileşimleri etkilemez. Buna karşın moleküler bir reaksiyon balonunu düşünürsek burada molekülün boyutu ve balonun boyutu karşılaştırılabilir seviyededir ve dolayısıyla böyle bir balonun boyutu ve şekli etrafı sarmalısız olan moleküllerin reaktivitelerini ve özelliklerini değiştirecektir [10]. Bu moleküler reaksiyon balonlarının biyolojik sistemlerdeki karşılığı enzimlerdir. Enzimler, substratları bağlamak için şekilli ceplere ve spesifik boyutlara sahiptir ve bu şekilde reaksiyonları katalizleyebilirler. Bu tip moleküler reaksiyon balonlarında reaksiyon yolları en yaygın olarak nonkovalent etkileşimlerin çeşitlenmesi yoluyla, geçiş halinin stabilizasyonu yoluyla ya da iki molekülün birbirine çok yakın hale gelmesi (etkin molaritede artış oluşturarak) yoluyla etkilendir. Enzimler yapısal olarak karmaşık ve değiştirilmeleri zor olduğundan, supramoleküler katalizörler, enzimin katalitik verimliliğinde yer alan faktörleri incelemek için daha basit bir model sunar. Yapay konak moleküller aynı enzimlerde olduğu gibi oldukça rijit, hidrofobik merkez boşluklarına sahiptir. Bu bağlamda metal/ligand koordinasyon kafeslerinin özel çekiciliği, gerekli boşluğu oluşturan bileşenlerin üç boyutlu yapısını sağlamak için metal iyonlarının öngörülebilir koordinasyon geometri kullanılarak, çok basit bileşen parçalarından kendi kendine montajla oluşturulabilmeleridir.

• Raymond grup, $Ga(III)$ esaslı polihedral kafes kullanarak 1,4-pentadien-3-ol bileşiğinin Nazarov siklonizasyon reaksiyonunu katalizlemişlerdir. Reaksiyon katalizörsüz reaksiyona göre 2.1×10^6 kat hızlı gerçekleşmiştir. Bu çalışmada reaksiyon hızında gözlenen 2 milyon kat hız artışı ve yüzlerce turnover ile enzim benzeri bir aktivite elde edilmiş bu da alanın potansiyelini açıkça gösteren örneklerden birisi olmuştur (Şekil 6) [11].



Şekil 6. $[Ga_4L_6]-12$ kullanılarak katalizlenen Nazarov siklonizasyon reaksiyonu.

Kısaca özetlemek gerekirse polihedral kafes kompleksleri;

- kimyasal sensör ve görüntüleme
- kontrollü ilaç salınımı
- moleküler ayırıcı ajan
- reaktif türlerin stabilizasyonu
- katalizör

gibi pek çok uygulama alanına sahiptir. Ayrıca Elektronik ve optik sistemler için foto-dirençli kaplamalar, yarı iletkenler için koruyucu kaplamalar likit kristal aygıtları manyetik kayıt ortamları, optik fiber kaplama, gaz ayırıcı membranlar seramik bağayıcıları, ve karsinostatik ilaçlar gibi her gün yeni bir kullanım alanı keşfedilmektedir [12].

