

SUPRAMOLEKÜLLERİN UYGULAMALARI

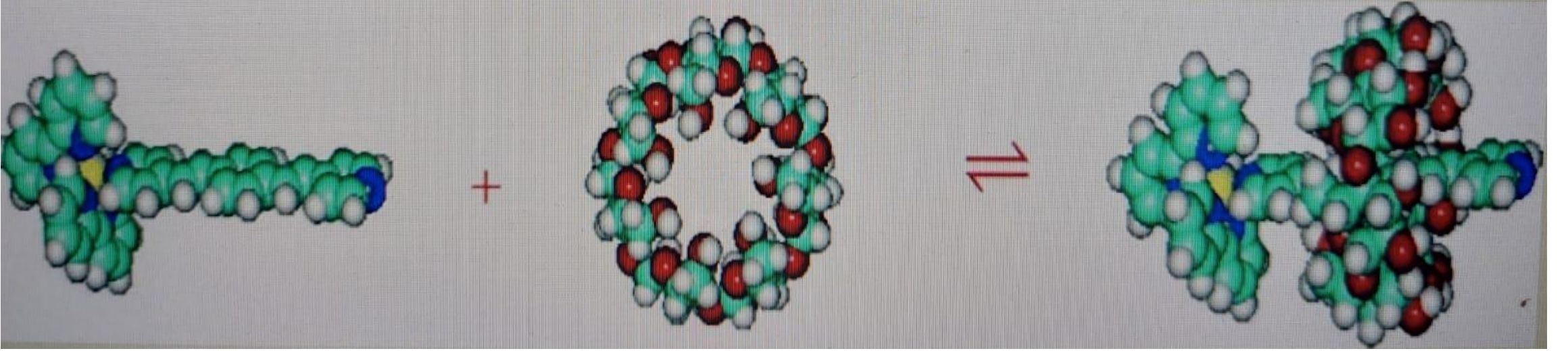


Hazırlayan : Aleyna Eren 202110105012

Danışman: Prof. Dr. Funda Yükrük

Supramolekül nedir ?

Moleküller arası kuvvetler tarafından bir arada tutulan büyük molekül topluluklarının oluşumunu ve özelliklerini inceleyen kimya dalı

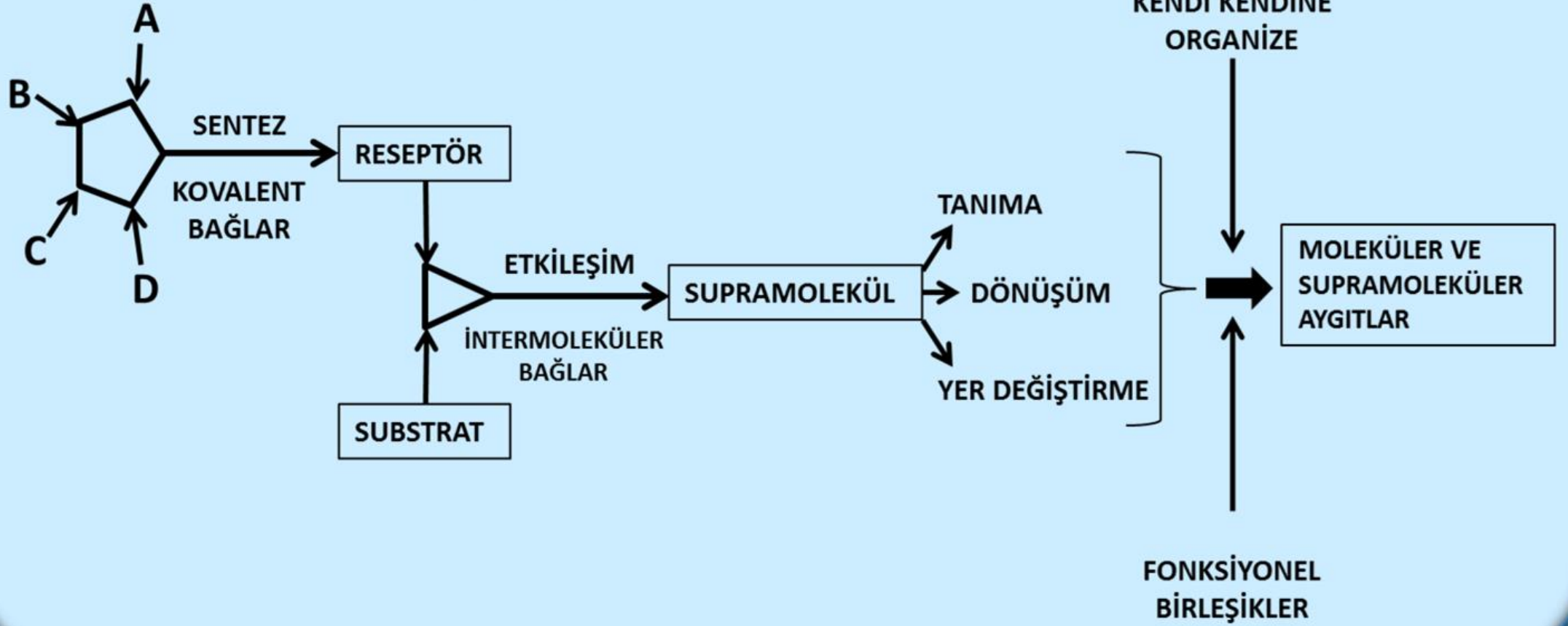


İki veya daha fazla kovalent molekül veya iyonun non-kovalent etkileşimlerle bir araya gelmeleri sonucu oluşan supramolekül örneği

KİMYA

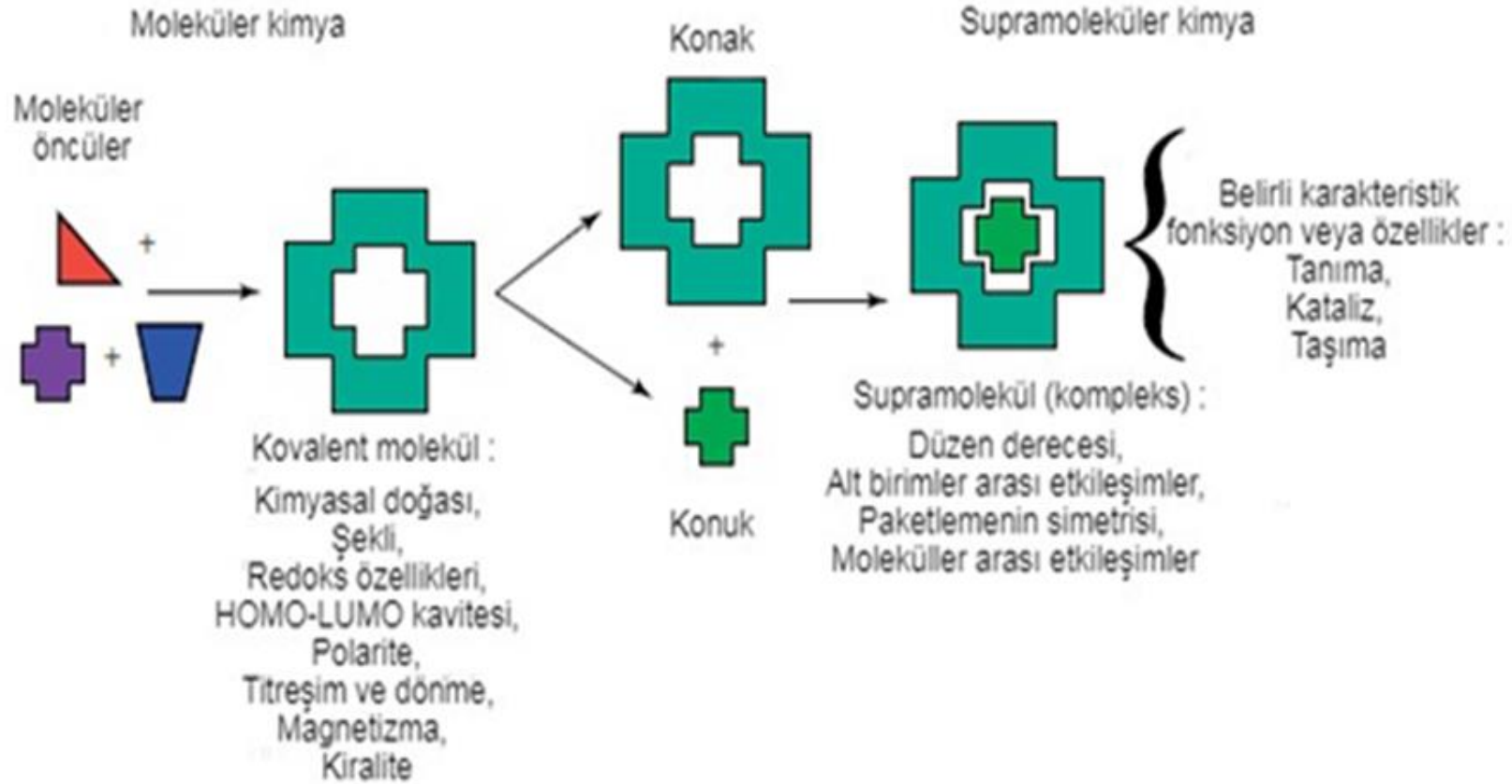
MOLEKÜLER

SUPRAMOLEKÜLER



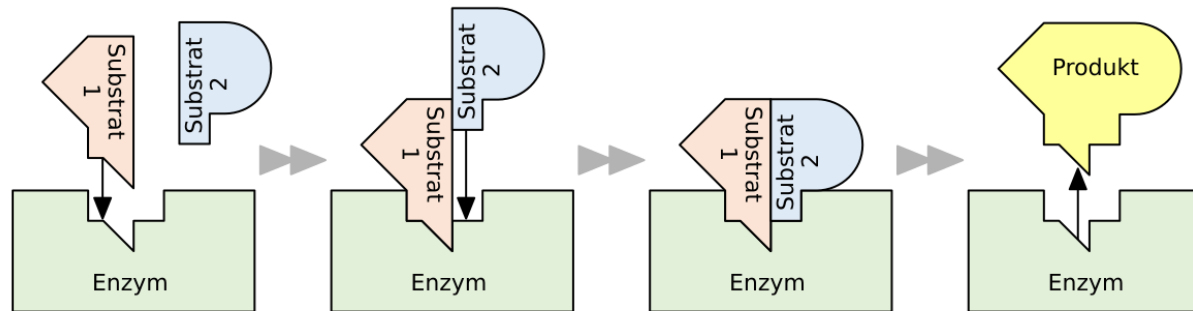
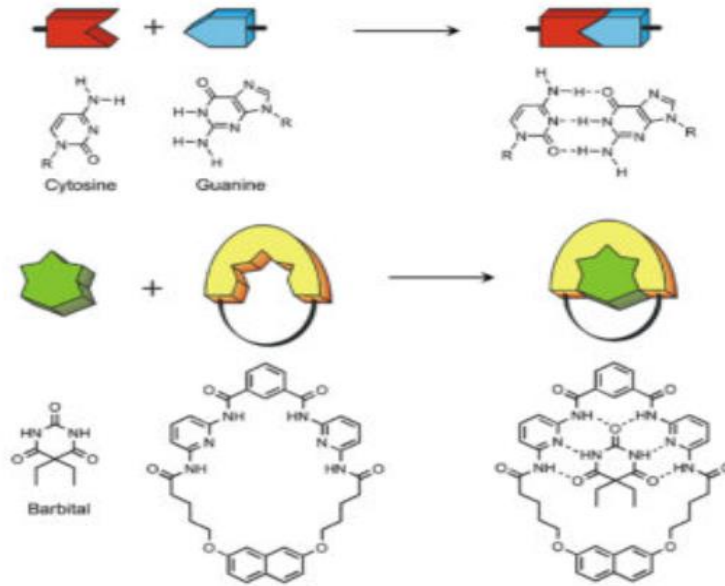
Supramoleküler kimya, **Jean-Marie Lehn**'in tanımına göre:

'**Moleküler yapıların ve moleküler arası bağın kimyası**' dir



Hem yapı hem de fonksiyon açısından moleküler ve supramoleküler kimya arasındaki ilişki bir konak ve konuk molekülü arasındaki kovalent olmayan etkileşimler ile ifade edilir.

Emil Fischer 1894'te anahtar ve kilit sistemine benzer enzim-substrat mekanizmasını keşfetti . Mekanizmanın iki ana bileşeninin keşfi moleküler tanıma ve supramoleküler fonksiyon supramoleküler kimyanın keşfine geçişi başlattı.



Supramoleküler yapılar hakkında bilgi edinmek için;

- ★ NMR spektroskopisi
- ★ UV spektroskopisi
- ★ Kristalografi
- ★ Kolon ve jel kromatografisi



Supramoleküler maddelerin sentezlemek için gereken katalitik mekanizmalar şunlardır ;

- ★ Asit-Baz katalizi
- ★ Kovalent kataliz
- ★ Elektrostatik kataliz
- ★ Metal-iyon katalizi
- ★ Proksimite ve Oryantasyon etkisi
- ★ Geçiş haline bağlanma

Supramoleküllerin uygulamaları



Donald J. Cram
University of California,
Los Angeles



Jean-Marie Lehn
University Louis Pasteur



Charles J. Pederson
Du Pont

• Supramoleküler kimyanın gelişimi, Lehn, Cram ve Pedersen'in konuk-misafir sistemlerindeki öncü keşiflerinden dolayı 1987 yılında Nobel Ödülü'nü kazanmalarına dayanır. Supramoleküler kimya kavramı keşfedildiği günden bu yana kimyagerler, biyologlar ve malzeme bilimcileri tarafından büyük ilgi görmüştür. Bu bilim insanları :

- H-bağları
- İyon etkileşimleri
- π - π etkileşimleri
- Metal-ligant etkileşimleri
- Vander Walls güçleri

• **Hidrofobik etkileşimler** gibi kovalent olmayan etkileşimleri kullanarak sistemleri kolaydan karmaşığa doğru açıklamaya çalışmaktadırlar.

• Son yıllarda çok sayıda supramoleküler sistemin geliştirilmesi ve bunların kataliz, fonksiyonel malzemeler, elektronik cihazlar, sensörler, nanomedikal vb. alanlardaki uygulamalarının araştırılması için önemli çabalar sarf edilmiştir.

Supramolekül çeşitleri

Kükürbituriller

Ftalosiyanimler

Porfirinler

Siklodekstrinler

Rotaksanlar

Perilenler

Kriptandlar

Dendrimerler

Taç eterler

KALİKS[n]ARENLER



Bu supramolekül çeşitleri moleküler tanıma ,kataliz ,ilaç geliştirme , nanoteknoloji gibi alanlarda geniş bir yelpazede kullanılır.

Siklodekstrinler

Siklodekstrinler, hidrofobik bir iç boşluğa ve hidrofilik bir dış yüzeye sahip olan halka yapısında oligosakkaritlerdir.

Kompleks oluşumu ile misafir moleküllerin fizikokimyasal özellikleri değiştirilebilmektedir.

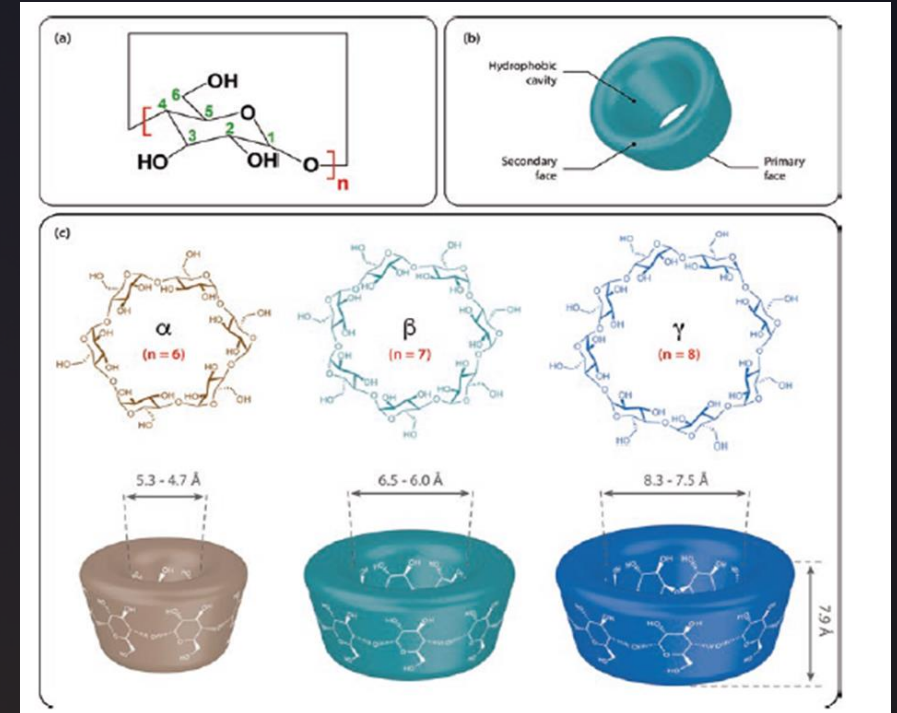
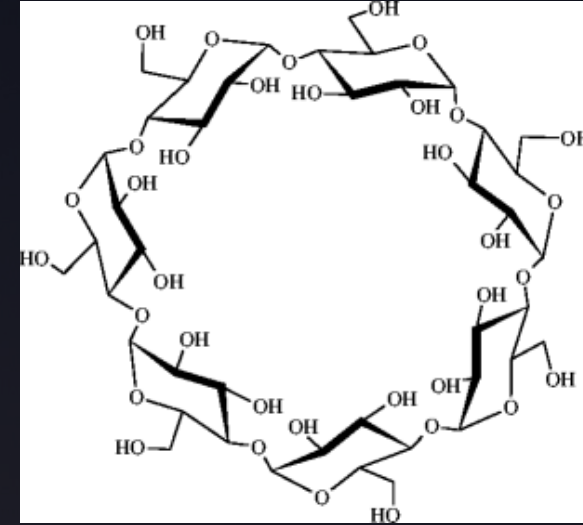
Siklodekstrinler (CD'ler), nişasta veya benzeri polisakkaritlerin enzimatik olarak parçalanmasıyla elde edilirler.

Powell ve Wetters yaptıkları çalışmada **6,7,8** glukopiranoz ünitelerinden oluşan (α -), (β -) ve (γ -) CD'leri bulmuşlardır

α -siklodekstrin (6 glikoz birimi)

β -siklodekstrin (7 glikoz birimi)

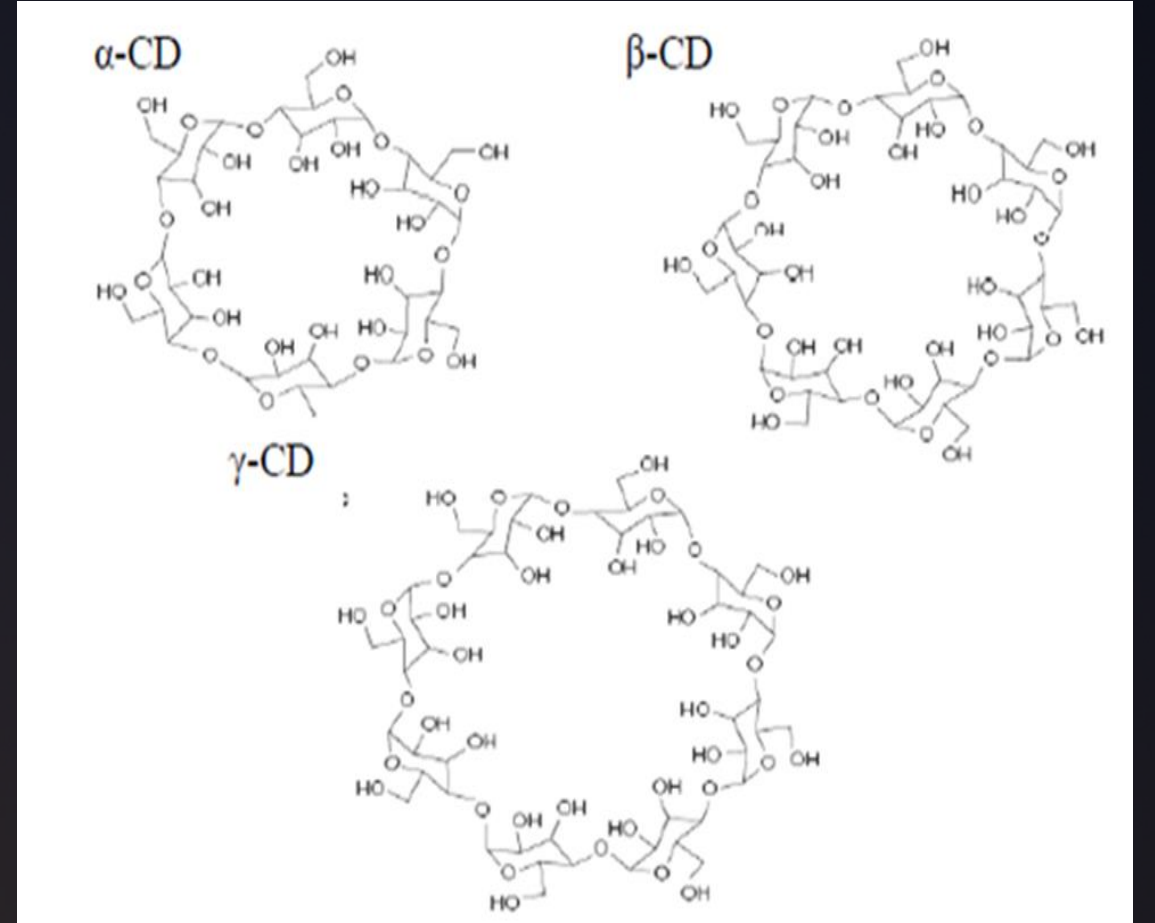
γ -siklodekstrin (8 glikoz birimi)



Siklodekstrinler

✓ Glukopiranoz birimlerinden meydana gelen (α -) (β -) ve (γ -) CD'ler makro halka şeklinde doğal siklodekstrinlerdir.

✓ Siklodekstrinler mono ve çoklu olmak üzere iki şekilde fonksiyonlandırılır. **Mono fonksiyonlandırmada** siklodekstrin molekülüne sadece bir hidroksil grubu üzerinden bir molekülün bağlı olduğu düşünülmelidir. **Çoklu fonksiyonlandırmada** ise birden fazla hidroksil grupları üzerinden bir molekülün bağlı olduğu düşünülmelidir.



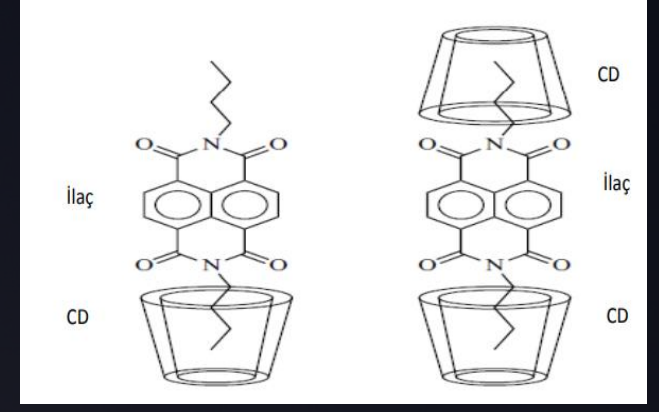
Yapısal Özellikleri

Siklodekstrinler, konik bir yapıya sahiptir. Dış kısımları hidrofilik (suda çözünebilir), iç kısımları ise hidrofobiktir (su sevmez). Bu yapı sayesinde, apolar (hidrofobik) molekülleri içine alarak "konuk-konak kompleksi" oluşturabilirler.

Siklodekstrinlerin konuk moleküller ile oluşturduğu içerik komplekslerinin bazı avantajları şunlardır ;

- Uçucu moleküller ile içerik kompleksler oluşturarak **uçuculuğun azalmasını sağlarlar.**
- Boyar maddeler ve pigmentlerin, **kötü koku ve tatların maskelenmesini sağlarlar.**
- Fiziksel özelliklerinin **değiştirerek sıvı molekülleri toz haline getirir.**
- Işık ya da **oksijene duyarlı molekülleri** stabilize ederler+.
- Suda az çözünen veya **çözünmeyen moleküllerin çözünürlüğünün artmasını sağlarlar.**

Siklodekstrinlerin kullanım alanları :

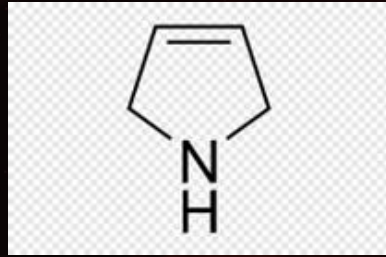


- **İlaç Formülasyonları:** Siklodekstrinler, hidrofilik dış yüzeyleri ve hidrofobik iç boşlukları sayesinde ilaçların çözünürlüğünü ve biyoyararlanımını artırır. Bu nedenle düşük çözünürlüğe sahip ilaçların etkinliğini artırmak için önemlidir.
- **Kontrollü Salım:** İlaçların salınım hızını kontrol etmek ve stabilitesini artırmak için kullanılır.
- **Tat Maskesi:** Hoş olmayan tatlara sahip ilaçların tadını maskeleyerek kullanılır.
- **Lezzet ve Aroma Stabilizasyonu:** Gıdalarda aromaların ve tatlandırıcıların kararlılığını artırır.
- **Yağ Azaltıcı:** Yağların enkapsülasyonu ile düşük yağlı ürünler elde etmekte kullanılır.
- **Koruyucu Etki:** Vitaminler gibi hassas bileşenlerin oksidasyondan korunmasını sağlar.
- **Koku Stabilizasyonu:** Parfümlerde ve kozmetik ürünlerde uçucu bileşenlerin stabilizasyonunu sağlar.
- **Nemlendirme:** Cilt bakım ürünlerinde nemlendirici etkisi artırılır.
- **Cilt Dostu Taşıyıcılar:** Aktif bileşenlerin cilde daha iyi nüfuz etmesine yardımcı olur.

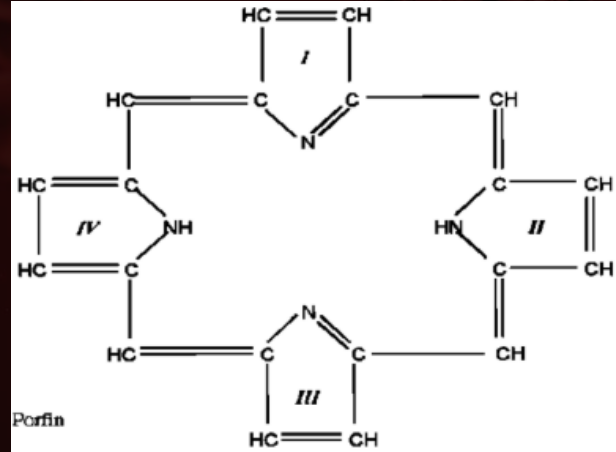
Porfirinler

Porfirinler, porfirin halka sistemi içeren renkli maddelerdir. Porfirin halka sisteminin en basit temel maddesi pirol halkasıdır.

Dört pirol halkası metenil (=CH–, metin) köprüleri ile birbirine bağlanırsa porfirin halka sistemi oluşur.



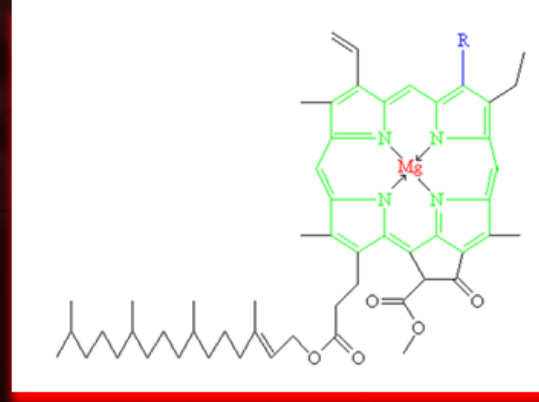
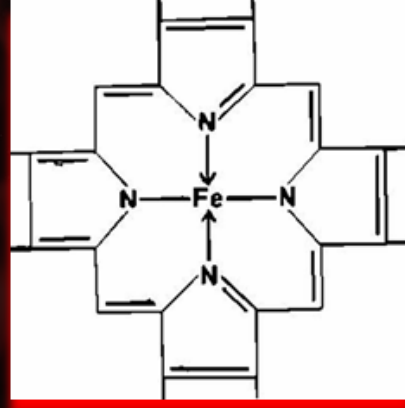
pirol halkası



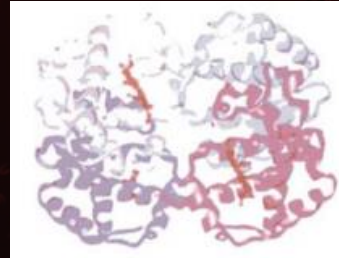
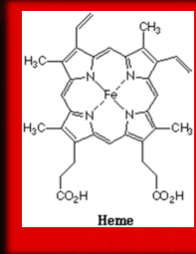
Porfirinler, organizmada önemli görevler üstlenen ve porfirin halka sistemine bağlı olarak çeşitli bileşenler içeren bileşiklerdir. Bu bileşikler ; bitkiler, hayvanlar ve mikroorganizmalarda bulunabilir. İnsan organizmasında en önemli porfirinler **hemoglobin** ve **miyogloblin** olup, oksijen taşınmasında ve depolanmasında görev alırlar.

Porfirin halka sistemindeki pirol halkalarının N atomlarına Fe, Mg, Co, Zn, Ni, Cu gibi metallerin iyonlarının bağlanmasıyla metalloporfirinler diye tanımlanan çeşitli porfirin bileşikleri oluşur.

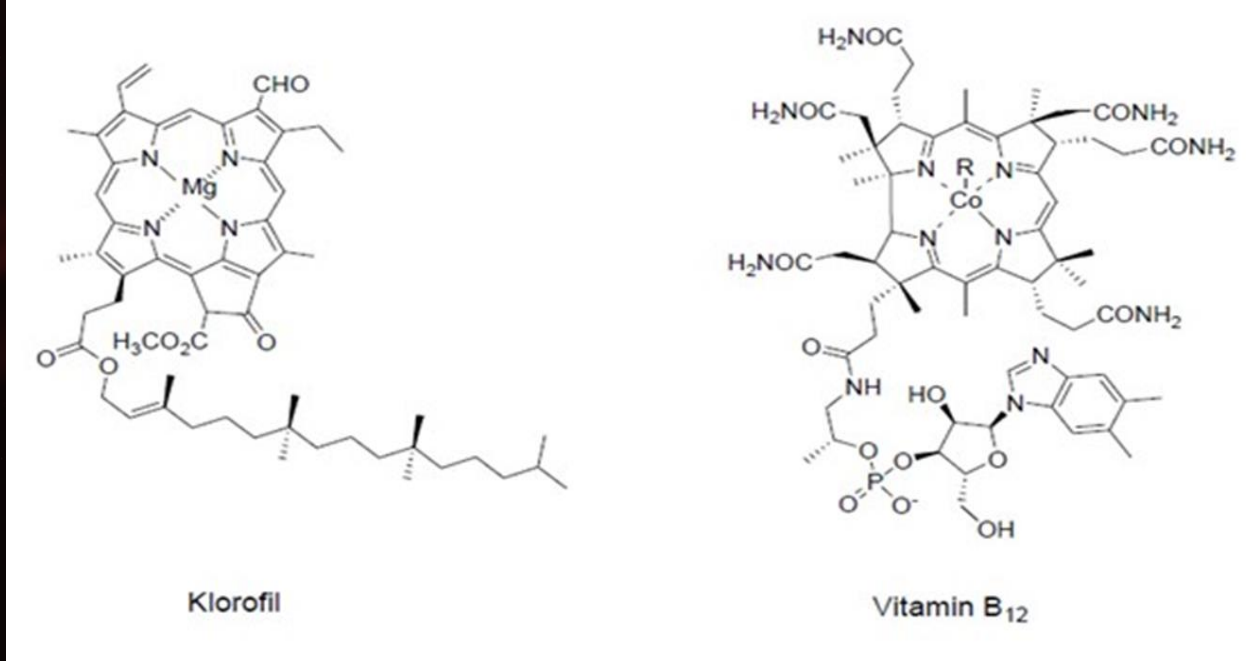
En yaygın olarak bulunan biyolojik metalloporfirinler , demir ve magnezyum içerenlerdir.



Örneğin; kanın kırmızı rengini veren hemoglobin, kasların kırmızı rengini veren miyoglobin, Sitokromlar demir-porfirin bileşikleridirler. Bitkilerin yeşil rengini veren klorofil ise magnezyum-porfirin bileşiğidir. Bu yüzden Hemoglobin, kanda eritrositlerde bulunan, kana kırmızı rengini veren önemli bir demir-porfirinli bir bileşik proteindir.



➔ Ayrıca insan vücudunda folik asit düzenlenmesi, protein sentezi, karbonhidrat ve yağ metabolizmalarında önemli roller üstlenen B₁₂ vitamini bir porfirin türevidir olan korrin yapısının kobalt kompleksidir.



Porfirinler, renkli yapılarından dolayı pigment olarak da adlandırılırlar. Porfirinler, hemoglobin sentezinde önemli ara maddeler olarak insan organizmasında sentezlenebilirler. Porfirin birikmesine neden olan genetik bozukluklar ise porfiri adı verilen kalıtsal hastalıklara yol açar.



Porfirinlerin Kullanım Alanları

Heme ve Hemoglobin Üretimi: Porfirinler, özellikle heme üretiminde temel bir bileşendir. Heme, oksijen taşınmasından sorumlu olan hemoglobinin yapısında bulunur ve hayati önem taşır.

Fotodinamik Terapi: Porfirinler, kanser tedavisinde kullanılan fotodinamik terapilerde aktif rol oynar. Belirli dalga boylarındaki ışığa maruz bırakıldığında, tümör hücrelerini hedef alarak reaktif oksijen türlerini üretir ve bu hücrelerin yok edilmesini sağlar.

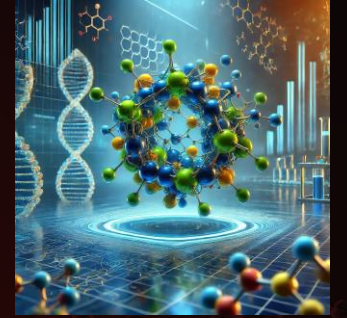
Anemi Tedavisi: Porfirin metabolizmasının anlaşılması, çeşitli anemilerin tedavisi için önemlidir. Örneğin, genetik olarak heme sentezinde bozukluklara neden olan porfiriyanın yönetiminde yardımcıdır.

Biyosensörler: Porfirin bazlı malzemeler, oksijen, karbonmonoksit ve diğer gazların algılanması için biyosensörlerde kullanılır. Hem endüstriyel hem de medikal uygulamalarda sensör performansını artırabilir.

Yapay Enzimler: Porfirinler, metal iyonlarıyla kompleks oluşturma yetenekleri sayesinde yapay enzimlerin geliştirilmesinde kullanılabilir.



Çevre Temizliği: Porfirin türevleri, ağır metaller ve toksik kimyasalların giderimi için katalizör olarak kullanılabilir.



Fotokataliz: Güneş ışığını kullanarak çevresel kirliliğin azaltılmasına yönelik fotokatalitik reaksiyonlarda porfirinler yer alır.

Metal Kompleksleri: Porfirinler, çeşitli metal iyonlarını bağlayarak katalizörlerin ve organometalik bileşiklerin sentezinde kullanılabilir.



Organik Elektronik: Porfirin türevleri, organik güneş panelleri ve ışık yayan diyotlar gibi elektronik cihazlarda kullanılır.

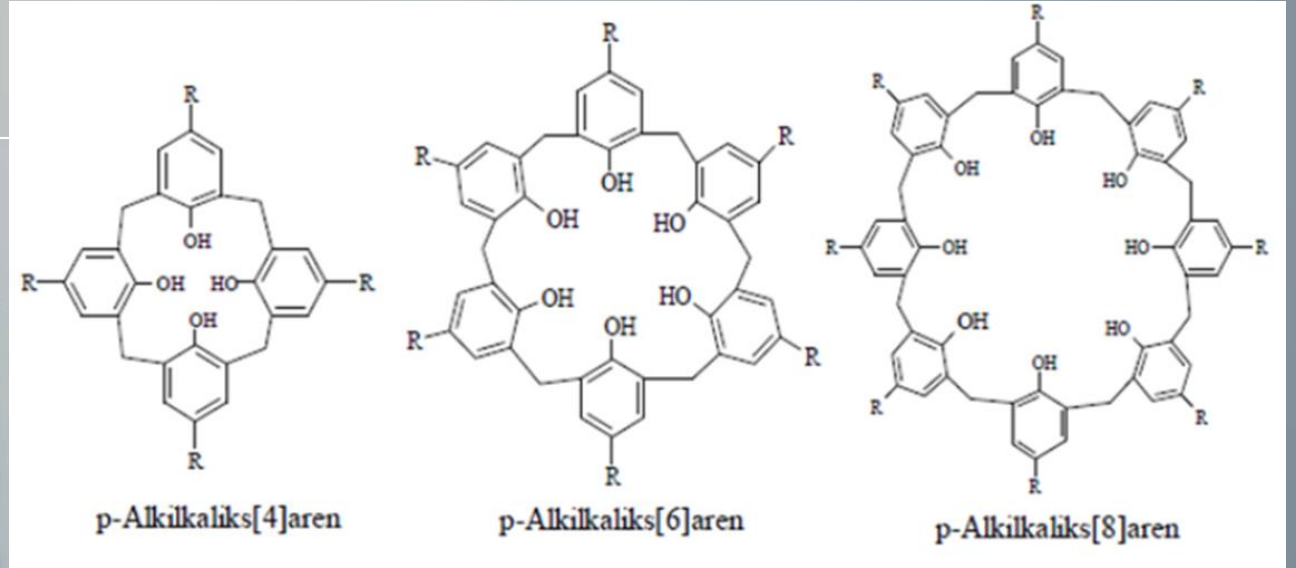
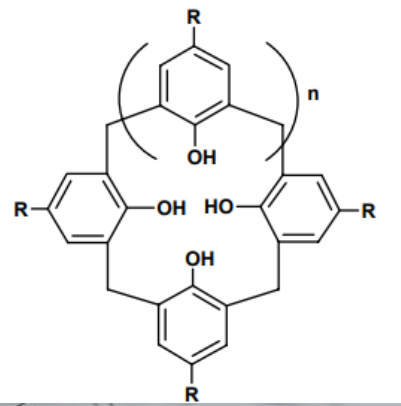
Metabolik Araştırmalar: Porfirin metabolizması, çeşitli genetik hastalıkların anlaşılması ve yeni tedavi yöntemlerinin geliştirilmesinde temel bir araştırma alanıdır.



😊 Porfirinlerin geniş uygulama yelpazesi, kimyasal ve biyolojik özelliklerinin esnekliği sayesinde sürekli genişlemektedir. Bu moleküller, hem endüstriyel hem de medikal alanlarda inovasyon için önemli bir kaynak oluşturmaktadır.

KALİKS[N]ARENLER

- ★ Kaliksarenler metilen köprüleri ile birbirine bağlanmış olan fenolik birimlerin meydana getirmiş oldukları halkalı makrosiklik bileşiklerdir.
- ★ Bu tür moleküllerin yapısı arkeolojik kazılardan çıkarılan sunak, tas, vazo, sepet veya saksı görünümündeki kaplara benzediği için **calix** kelimesiyle adlandırılmıştır.



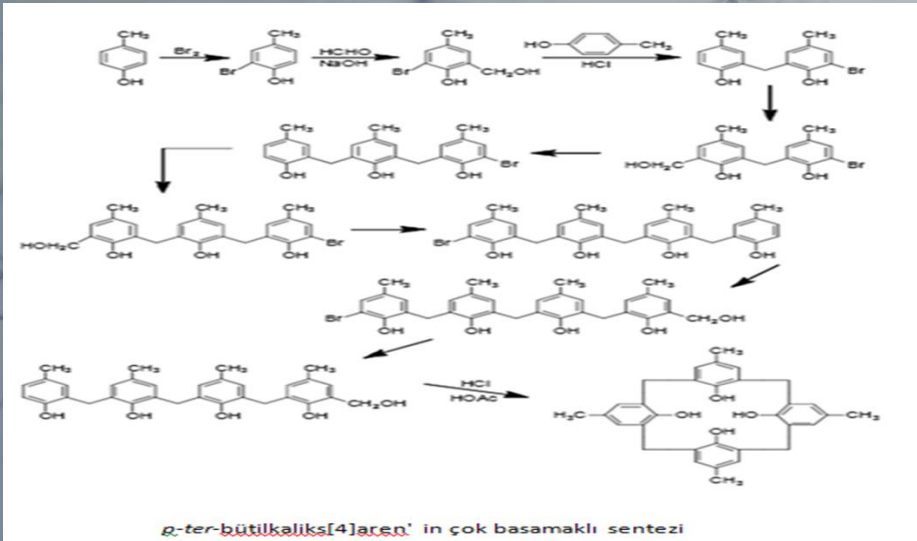
Bileşimdeki [n] terimi bağlı olan fenolik grupların sayısını gösterir.

KALİKS[N]ARENLER



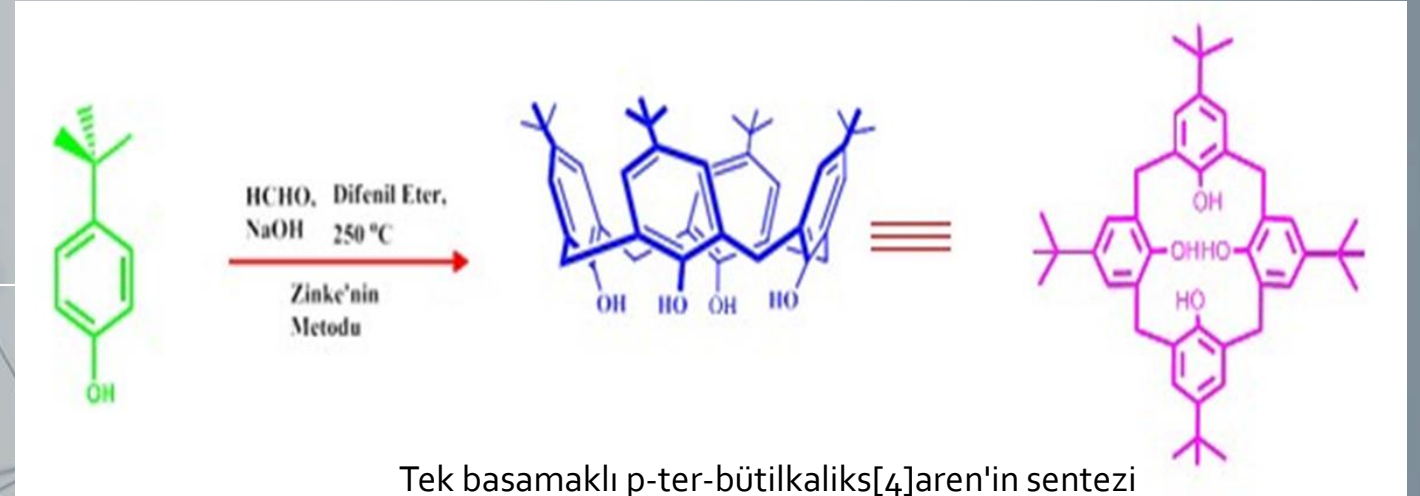
Kaliksarenlerin Çok Basamaklı Sentezi

Daha karmaşık kaliksarenler için kullanılır.



Kaliksarenlerin Tek Basamaklı Sentezi

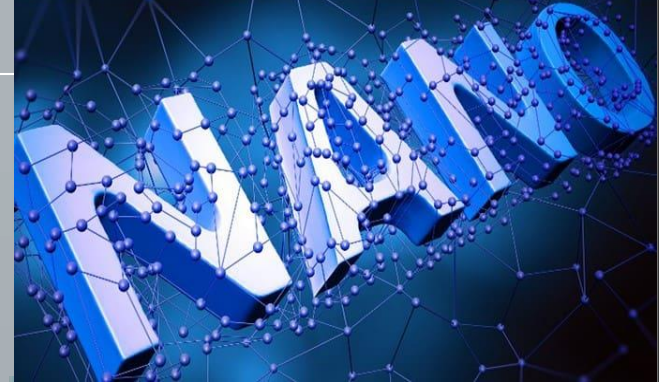
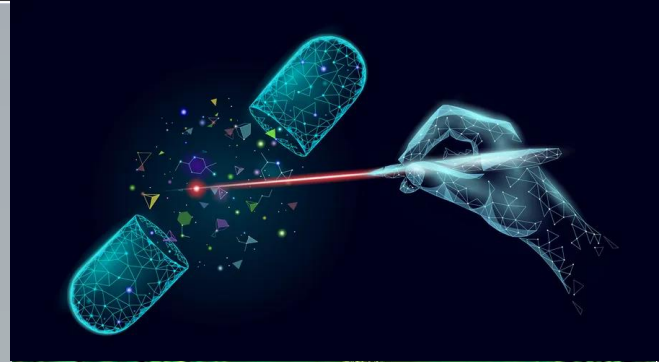
Daha basit hızlı ve yüksek verimlidir.



Kaliksarenler konuk-konak kimyasında önemli bir yere sahiptir. Sentezlenebilmeleri bakımından pratik, yüksek verimli ve tek basamaklı sentezlenebilmeleri bir çok çalışmalarda avantaj sağlayabilmektedir.

KALİKS[N]ARENLERİN KULLANIM ALANLARI

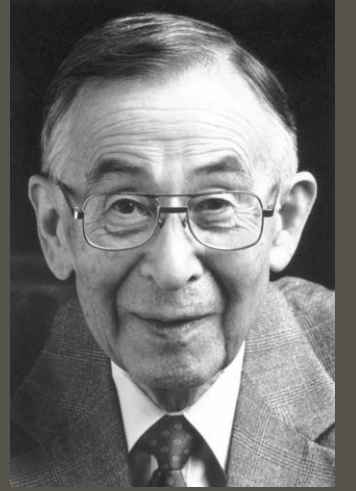
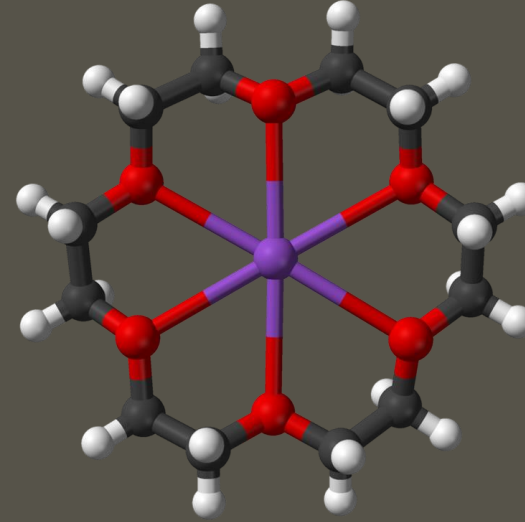
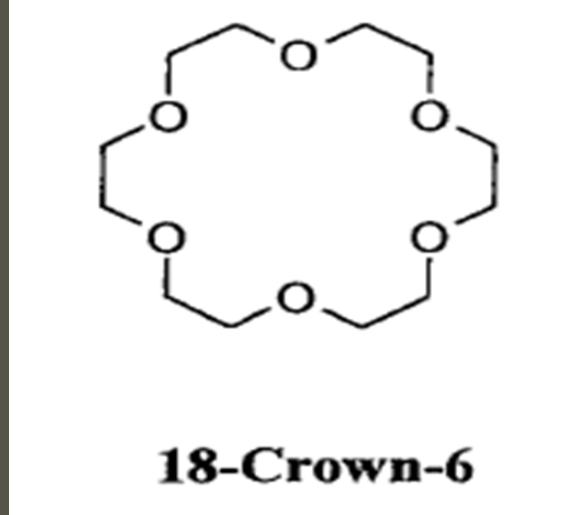
- ➔ İlaç Taşıma ve Biyomedikal uygulamalarda kullanılabilirler.
- ➔ Sensör ve membran tekniklerinde kullanılırlar.
- ➔ Kromatografide kolon dolgu maddesi olarak kullanılırlar.
- ➔ Faz transfer reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılırlar.
- ➔ Çevre uygulamalarında su arıtımında kullanılabilirler.
- ➔ Gıda ve tarım sektöründe kullanılabilirler.
- ➔ Nanoteknolojide kullanılabilirler.
- ➔ Biyokimyasal araştırmalarda kullanımları
- ➔ Yapay enzim





Taç eterler

Taç eterler birden fazla oksijen atomu içeren büyük halkalı eterlerdir. Taç eterler 4-20 arası oksijene sahip, etilen veya propilen köprülerinden oluşan halkalı yapıda moleküllerdir.



Charles J. Pedersen

Kompleksteki oksijen atomlarının oluşturduğu C^+-O^- dipollerinin eksi yükleri katyonla elektrostatik olarak karşılıklı etkileşerek kararlı yapıların oluşması sağlanmaktadır. Bu alandaki çalışmaları ile Pedersen 1987 yılında Nobel Kimya ödülü verilmiştir.

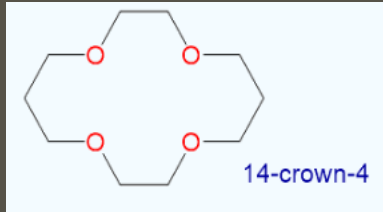
Fiziksel özelliği

👑 Aromatik makro halkaya sahip eterler, kristal ve renksiz moleküllerdir.

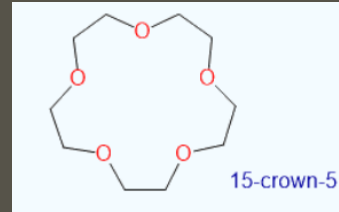


Yapısal özellikleri

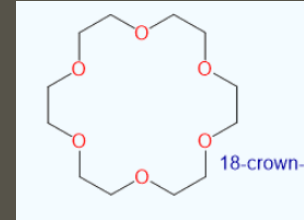
👑 Farklı boyutlarda boşluklara sahip taç eterler , bu bağlanma boşluklarının boyutlarına uyan alkali metal katyonlarını bağlamayı tercih eder.



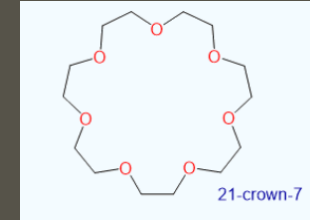
Li⁺



Na⁺



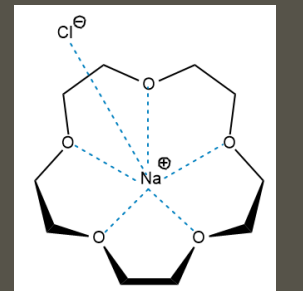
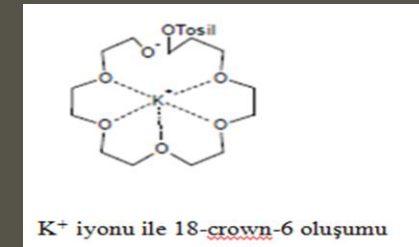
K⁺



Cs⁺

Kimyasal özellik

👑 **Yüksek Seçicilik:** Belirli iyonlarla güçlü ve seçici kompleksler oluşturmalarına olanak tanır. Örneğın, 18-crown-6 , potasyum iyonlarını ; 15-crown-5 ise sodyum iyonlarını seçici olarak bağlar.



Taç Eterlerin Sentezi

👑 Direkt Yöntem

Taç eterlerin uygun bir çözücüde kontrollü bir şekilde reaksiyona sokulmasıyla elde edilmesini ifade eder .

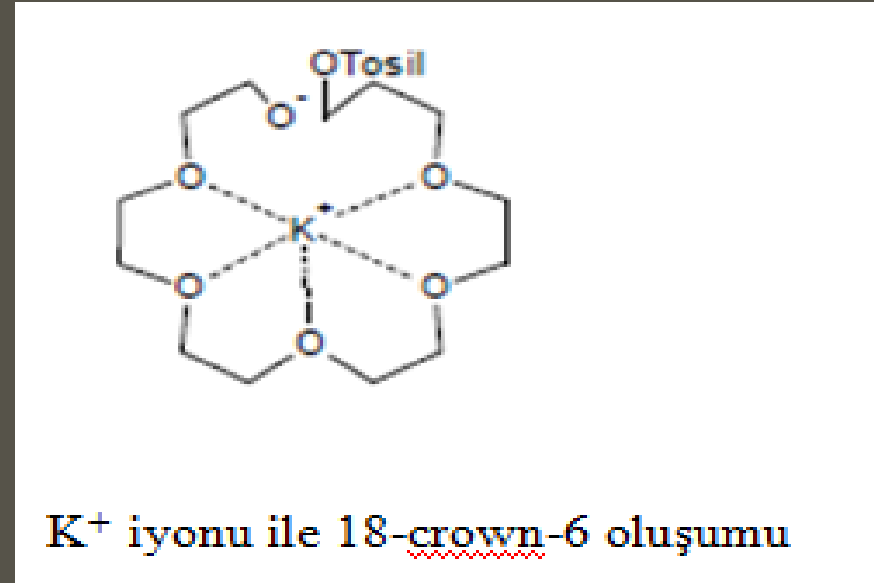
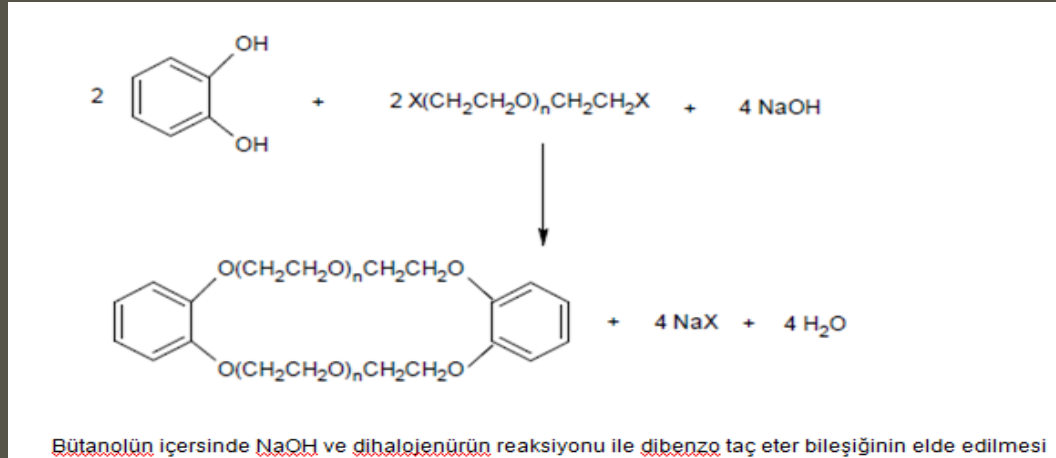
Böyle reaksiyonlar genellikle çok yavaş ilerler.

Metal iyonlara gerek kalmaz .

👑 Template Etki Yöntemi

Metal katyonu varlığında çok sayıda makro halkalı moleküller oluşturmak için kullanılmıştır. Metalin bu yönlendirici etkisine template etki (kalıp etkisi) denir.

Özellikle spesifik taç eterler elde etmek için kullanılır.





Farmakoloji ve Tıp Alanında Kullanımı

Taç eterler kanser hastalığının tedavisinde de kullanılırlar. Deneysel olarak taç eterlerin DNA ve proteinler gibi biyolojik moleküllerle etkileşimleri rapor edilmiştir. Burada K^+ ve Na^+ ile zenginleştirilen taç eter molekülü DNA yapısındaki fosfat grupları ile kompleks oluşturur. Böylece DNA yapısına kuvvetli bir şekilde bağlanır.



Faz Transfer Katalizörleri

Taç eterler, iyonik bileşiklerin organik faza taşınmasını sağlar. Bu özellik, özellikle esterleşme, eliminasyon ve yer değiştirme reaksiyonlarında kullanılmaktadır.



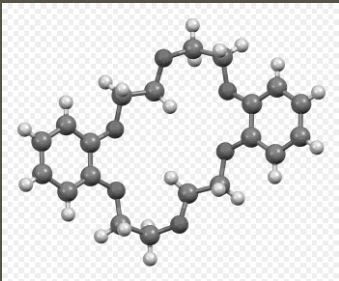
Boya Endüstrisinde Kullanımı

Metal iyonlarının oksidasyonunu azaltarak boyanın renginin korunmasına yardımcı olabilir.



katalizör görevi

Taç eterler faz transfer tepkimelerinde tepkime verimini ve hızını arttırmaları.

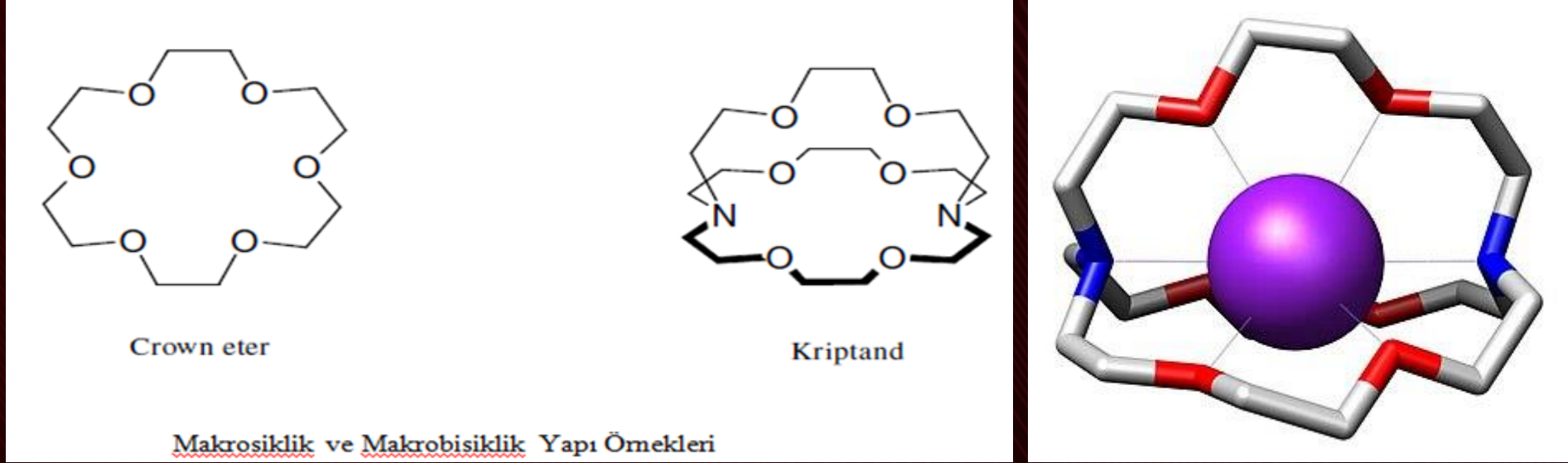


Biyoloji ve Tarımda Kullanımı

Ekosistem için zararlı olan Hg^{2+} ve Cd^{2+} gibi metal iyonlarının ortamdaki uzaklaştırılması sağlanmıştır.

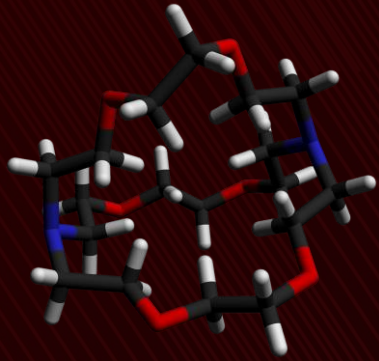
Kriptandlar

Kriptandlar, ta eterlerinin üç boyutlu karşılıkları olarak işlev gören büyüleyici moleküllerdir. Ta eterlerinin dairesel şeklinin aksine, kriptandlar iyonları sarabilen ve güvenli bir şekilde hapsedebilen kafes benzeri yapılar oluşturur.

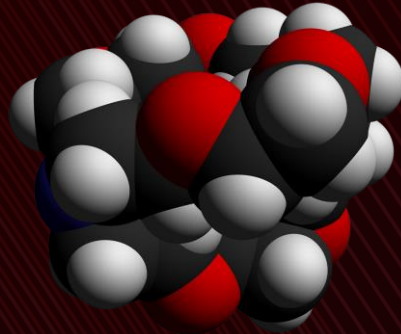


Kriptandlar, iki veya daha fazla taç eter biriminden birleşerek, birden fazla iyonu bağlama konusunda olağanüstü bir yetenekle sonuçlanan daha karmaşık bir matris oluşturarak inşa edilir.

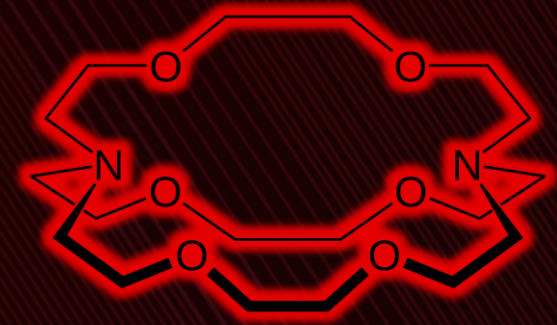
Kriptandların özellikle ilgi çekici bir yönü, taç eterlerine kıyasla iyonlarla daha güçlü bağlar kurmalarıdır, bu da onları kararlı kompleksler oluşturmada özellikle etkili kılar. Bunun başlıca nedeni, kafesli yapılarının daha kapalı bir ortam sunması ve iyonik etkileşim için birden fazla nokta sağlamasıdır. Bu sebeple supramoleküler kimyada önemli uygulamalar bulur.



Kriptand 3D çubuk modeli



Kriptan ve Uzay Doldurma Modeli



kriptandın iskelet formülü

Kriptandların özellikleri

① Koordinasyon yapısı

Benzersiz üç boyutlu kafes yapısı merkezi metal iyonunu koordine eden ligandların varlığı sayesinde oluşur.

② Yüksek dayanıklılık

Ligandlar ve metal iyonu arasındaki güçlü koordinasyon bağları sayesinde yüksek termodinamik etki gösterirler.

③ Seçicilik

Yapısal özelliği belirli metal iyonlarına veya moleküllere seçici bir şekilde bağlanmalarına olanak sağlar.

④ Yüksek kompleksleşme

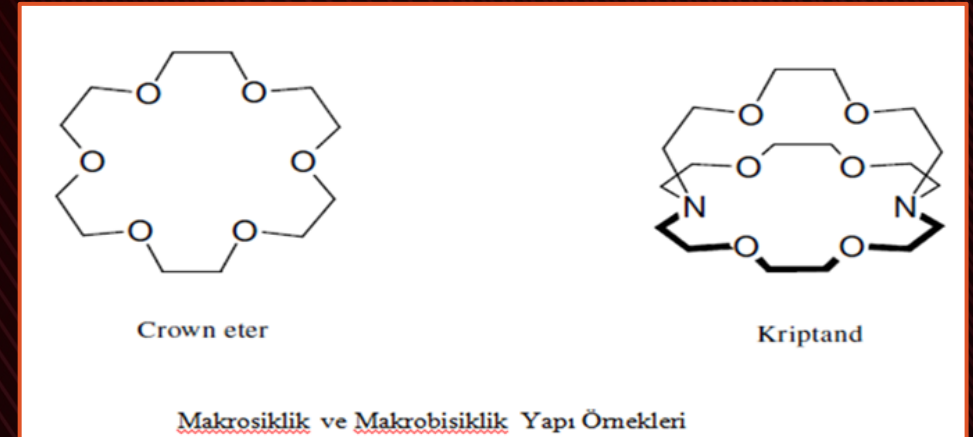
Kriptandlar metal iyonları ve konuk molekülleri ile güçlü ve kararlı kompleksler oluştururlar, bu da çeşitli uygulamalarda kullanılmalarına olanak sağlar.

Kriptandlar ve Taç Eterler Arasındaki Farklar

Taç eterler ile kriptandlar genellikle benzer özelliklere sahip moleküllerdir. Her iki grup moleküller tekrarlanan (CH₂CH₂O) birimleriyle ifade edilirler.

Fakat **taç eterlerde iki boyutlu düzlemsel kavite varken, kriptantlarda üç boyutlu küresel kavite vardır.**

Kriptandlar özellikle bu üç boyutlu yapılarından dolayı mükemmel bir iyon seçiciliği ve kararlılığı sergilemektedirler. Taç eterler ise genellikle katyon bağlama kararlılığına sahiptirler.



Kriptandların uygulama alanları

✓ İlaç Taşıma Sistemleri:

Kapsülleme özellikleri sayesinde belirli bileşenleri biyolojik sistemlerde hedefe yönlendirebilirler.

✓ Polimer Birimi

Kriptandlar metal iyonlarını yüksek seçicilik ile bağlayabilmeleri sayesinde iyon seçici membranlar ve sensörler gibi polimer uygulamalarında kullanılır.

✓ Ayırma teknolojileri

Katı faz ekstraksiyon ve kromatografi gibi ayırma işlemlerinde seçici olarak kullanılabilir.



✓ Sensörler

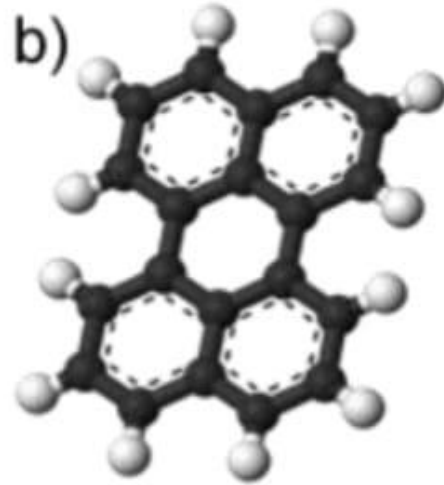
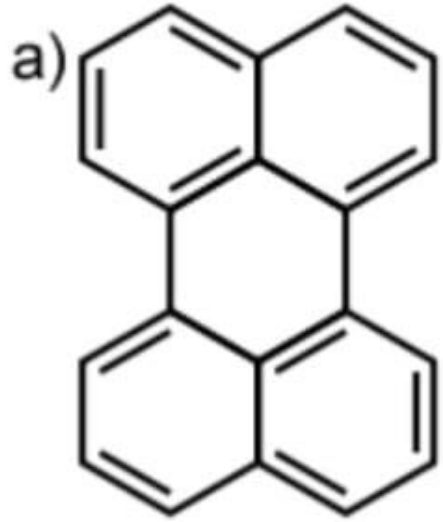
Kriptand tabanlı sensörler çeşitli metal iyonları, gaz molekülleri ve diğer hassas analitleri seçici bir şekilde algılayabilir.

✓ Kataliz:

Organik ve organometalik kimyada katalizör olarak kullanılan kriptandlar, reaksiyonları hızlandırmak ve ürün seçiciliğini artırmak için tercih edilir.

PERİLENLER

- Perilen, $C_{20}H_{12}$ kimyasal formüllü polisiklik aromatik hidrokarbondur.
- 1913'te Kardos tarafından keşfedilen organik kırmızı toz şeklinde bileşiklerdir.



diklorometanda çözünen
perilen örneği

Kullanım alanları :

Elektron Transferi: Elektron alıcı özellikleri ile bu moleküller, güneş hücrelerinde yük transferini optimize ederek verimliliği artırır.

Yüksek Floresan Verimi: OLED teknolojisinde etkili bir ışık yayıcı olarak kullanılır.

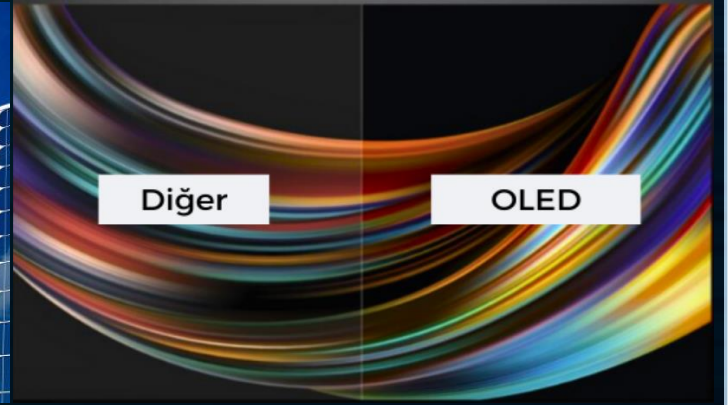
Isıya ve Işığa Dayanıklılık: Yüksek termal ve fotokimyasal kararlılık, OLED'lerin uzun ömürlü olmasını sağlar.

Yapay Fotosentez: Perilen türevleri, doğal fotosentezi taklit eden ışık toplama sistemlerinde enerji transferini sağlar.

Nanoteknolojide

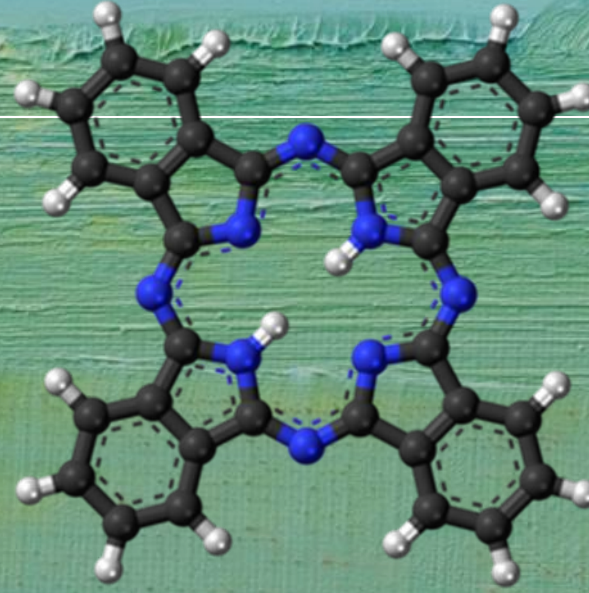
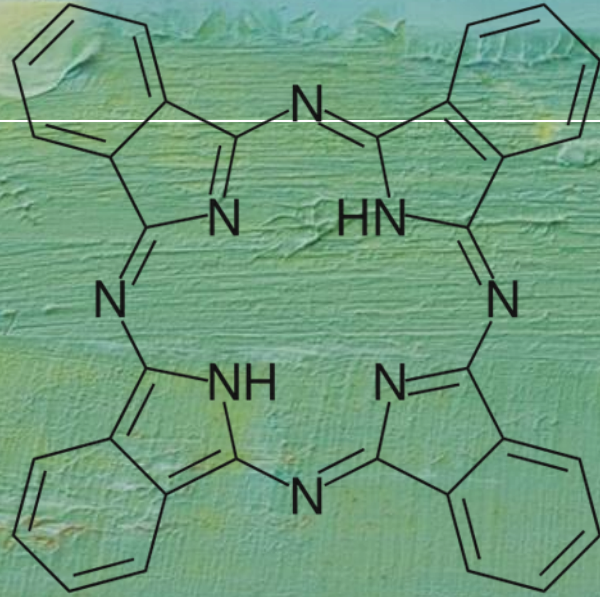
Güneş pillerinde

Gaz sensörleri



Ftalosiyanimler

- Ftalosiyanim molekülleri ilk kez 1907 yılında, asetik asit ile ftalimitin o-siyanobenzamid sentezi amaçlanırken tesadüfen koyu renkli çözünmeyen bir yan ürün olarak elde edilmiştir.
- Ftalosiyanim kelimesinin orijinal adı Yunanca'da mineral yağı anlamı olan naptha (nafta) ile koyu mavi anlamına gelen cyanine (siyanin) kelimelerinin birleşmesinden oluşmaktadır.

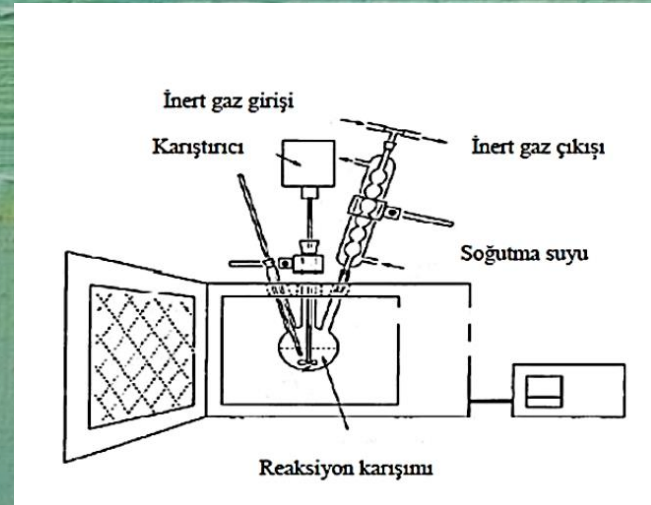
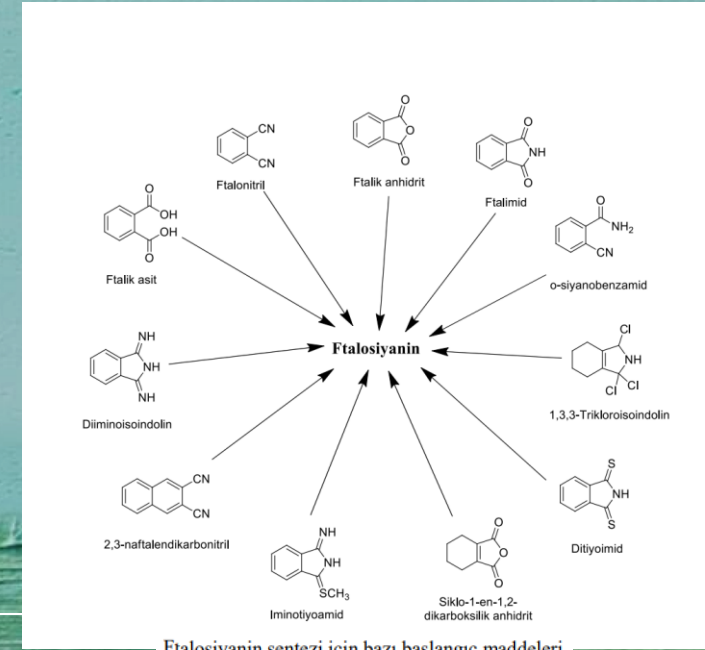


$C_8H_4N_2)_4H_2$ formülüne sahip büyük makrosiklik organik bir bileşiktir.

Ftalosiyeninler sentez yöntemleri

Periyodik tabloda bulunan neredeyse tüm metaller ile ftalosiyenin kompleksleri sentezlenemek mümkündür. Ftalosiyeninler ve substitue ftalosiyeninlerin hazırlanmasında, günümüzde kullanılmakta olan farklı başlangıç maddeleri vardır.

Ftalosiyenin bileşiklerini her zamanki sentez yöntemlerinden farklı olarak sentezlemek için yapılan çalışmalardan bir tanesi de mikrodalga enerjisidir. Bu yöntem eski yöntemlere göre daha ucuz daha ekonomik ve verimi diğerine kıyasla daha fazladır. Ayrıca bu yöntemde sentez yapılırken az çözücü ya da çözücüsüz ortamlarda yapıldığı için oluşan bileşiği saflaştırmak ise diğer yöntemlere göre oldukça kolaydır.



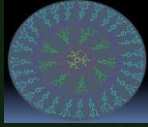
Kullanım Alanları

Elektrokataliz: Yüksek kimyasal kararlılıkları ve düşük maliyetleri sayesinde elektrokimyasal cihazlarda geniş bir potansiyele sahiptirler.

Enerji Depolama ve Dönüşüm: Yüksek absorpsiyon kapasitesi ve geniş spektrumdaki ışığı emme özellikleri enerji uygulamalarında avantaj sağlar.

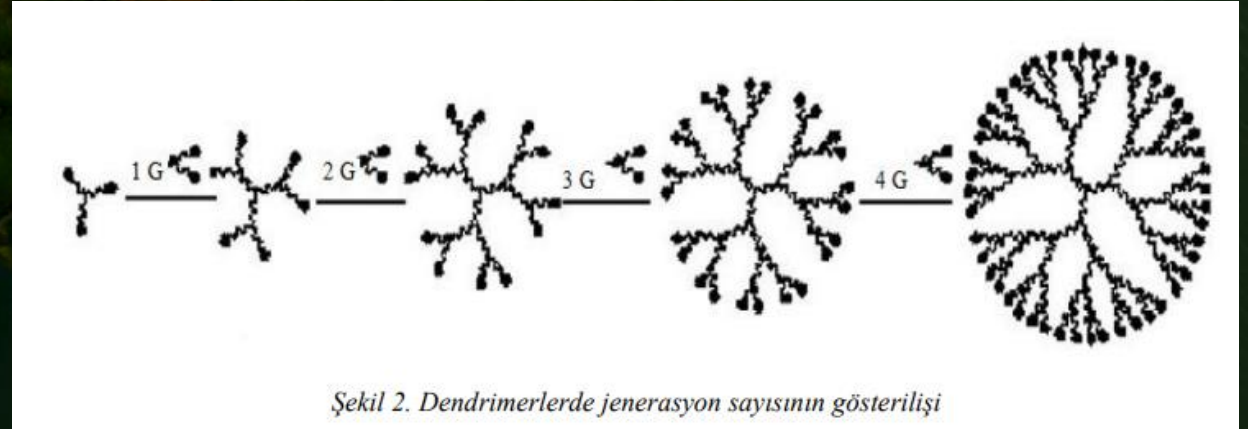
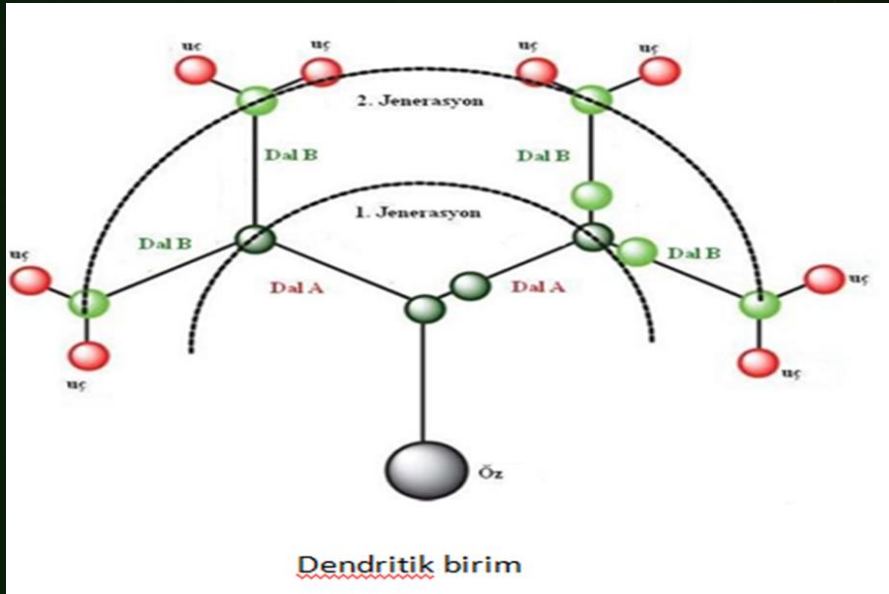
Tıp alanında : Özellikle kanserli hücrelerin tedavisinde de kullanılan fotodinamik tedavide (PDT) kullanımı gittikçe artmaktadır. PDT iki kısımdan oluşmaktadır. İlk kısım ışığa karşı hassasiyet gösteren ftalosiyanın gibi maddeler kanserli hücre içerisine veya etrafına yerleştirilmeye çalışılmaktadır. Daha sonra bu alan görünür bölge ışığına maruz bırakılarak buradaki zararlı hücre ölümünün gerçekleşmesi sağlanmaktadır.

Ticari olarak kullanıldığı uygulama alanları; Araba aynalarında ışık yansımalarını engellemede, pil ömrü göstergelerinde, elektrokromik güneş gözlüklerinde, kamuflaj malzeme üretiminde kullanılmaktadırlar.



DENDRİMERLER

- Dendrimerler bir öz (çekirdek), iç boşluklar, dallanan birimler ve sıkı paketlenmiş yüzey gruplarından meydana gelmektedir. Öz molekül "0. jenerasyon" olarak adlandırılmaktadır. Tüm dallar boyunca her tekrarlanan birim bir sonraki jenerasyon formudur: "jenerasyon 1", "jenerasyon 2" ve sonlandırılan jenerasyona kadar böyle devam etmektedir.



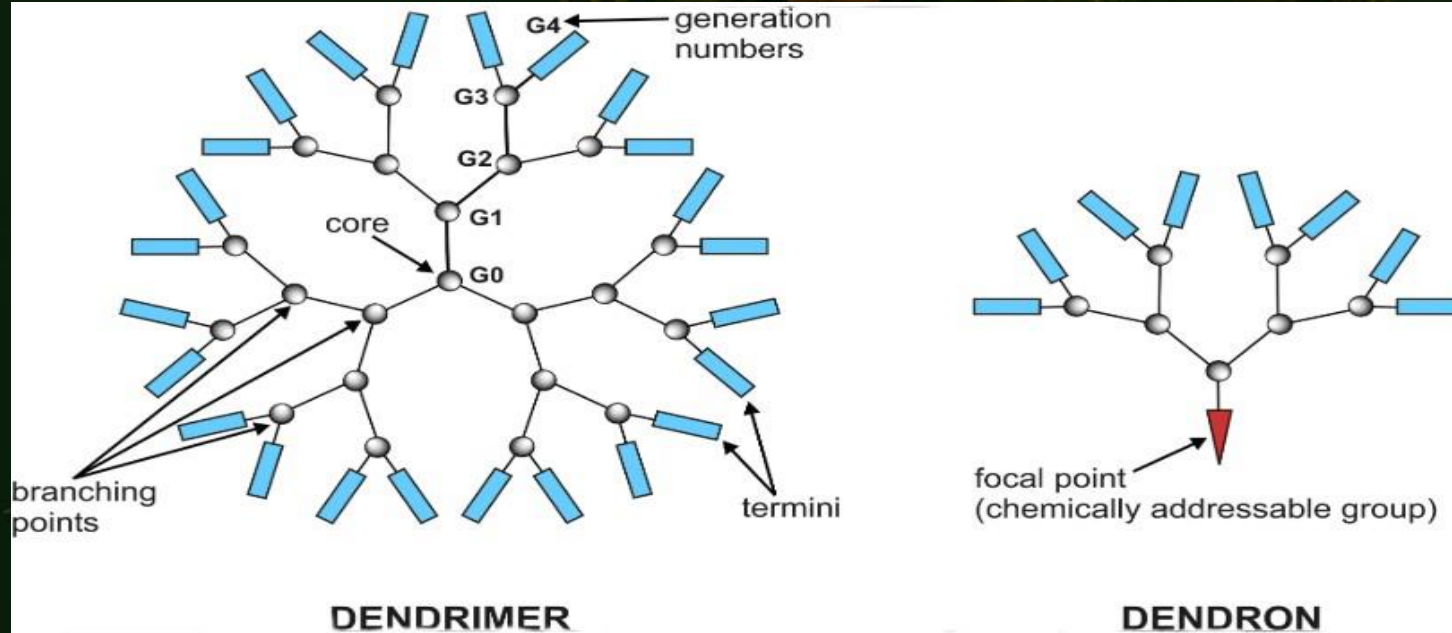
DENDRİMERLER



Dendrimerlerin adı, Yunanca'da "ağaç" anlamına gelen dendron kelimesinden gelmektedir.

Bir dendrimer tipik olarak çekirdek çevresinde simetrik ve genellikle küresel üç boyutlu bir morfoloji kullanır. Dendronlar ise genellikle odak noktası veya çekirdek adı verilen kimyasal olarak bilinen tek bir grup içerir.

Dendronlar ve dendrimerler arasındaki fark, alttaki şekilde gösterilmiştir, ancak terimler tipik olarak birbirinin yerine geçmektedir.



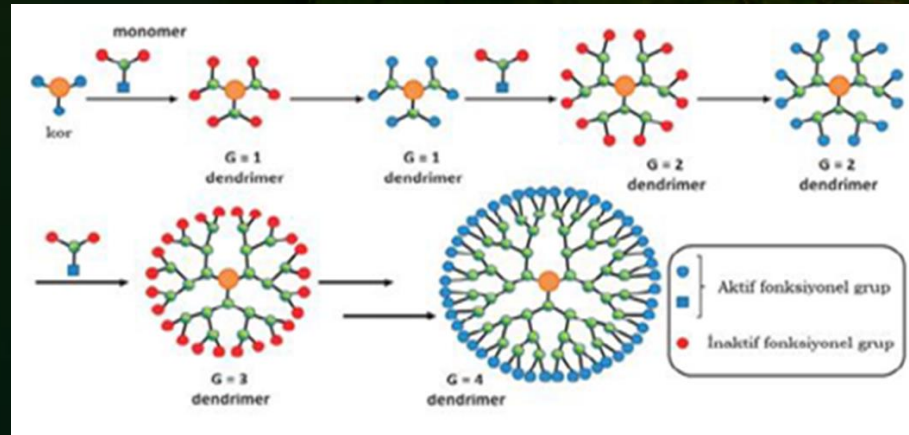
Dendrimerlerin polimerizasyon derecesi, gerçekleştirilen tekrarlar döngüsünü sayısını ifade eden **jenerasyon sayısı (G)** kavramıyla belirtilir. Dallanma noktası dendrimer büyümesi ile orantısal bir artış göstermektedir.

Jenerasyon	G0	G1	G2	G3	G4
Yüzey Grubu	3	6	12	24	48
Çap (mm)	1.4	1.9	2.6	3.6	4.4
2 boyutlu görünüş					
3 Boyutlu Kimyasal Yapı					

Dendrimerler iraksak ve yakınsak sentez olmak üzere iki farklı şekilde aynı birimlerin tekrarlanması ile sentezlenebilmektedirler.

Iraksak Sentez Yöntemi

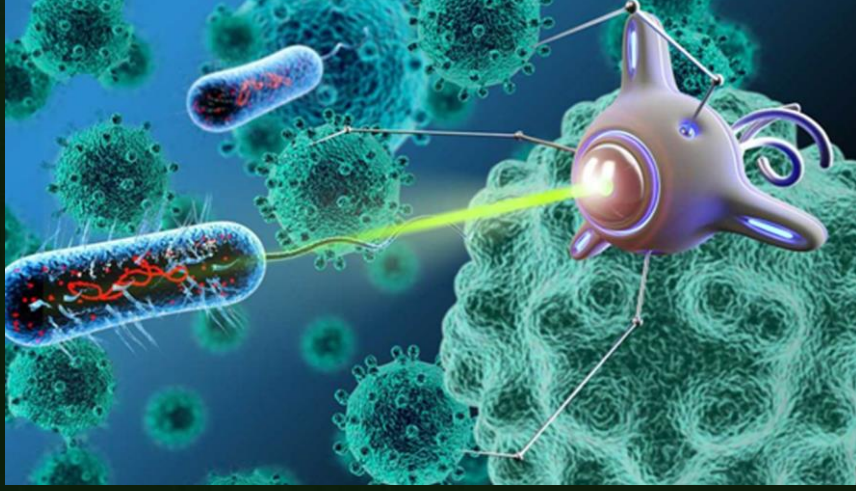
Dendrimerlerde iraksak merkezden başlayarak dışa doğru teker teker monomerlerin eklenmesi ile büyür. İki aşamalı gerçekleştirildiğinden istenmeyen yan ürünler oluşabilir.



Yakınsak Sentez Yöntemi

Bu sentezleme yöntemi uç grupların sentezlenmesi ile başlar ve içe doğru devam eder. Uç gruplara teker teker ekleme olduğu için diğer yöntemlere göre daha az sayıda yan ürün oluşur.

Kullanım alanları :



- ➔ Üç boyutlu yapılarından dolayı ilaç taşıma sistemlerinde kullanılır. İlaç molekülleri dendrimerlerin reaktif uç kısımlarına bağlanarak ilacın hücreler tarafından alınmasını kolaylaştırırlar.
- ➔ Kalp testlerinde kullanılır. Kanda bulunan proteinler dendrimerlere bağlanır ve kalp kasında sorun olup olmadığı öğrenilir.



- ➔ Gen terapisinde vektör taşıyıcıları olarak kullanılmaktadır. Genetik tedavilerde, DNA moleküllerini hücreye taşıyan nano robot görevi yaparlar.
- ➔ Dendrimer ve dendrimer polimerleri kullanılarak anti kanser ilaçlar elde edilmiştir.
- ➔ HIV ve benzeri cinsel yolla bulaşan hastalıklara karşı aktif koruma sağlamada kullanılır.
- ➔ Klinik öncesi (MRI) manyetik rezonans için kontrast maddesi olarak kullanılır.

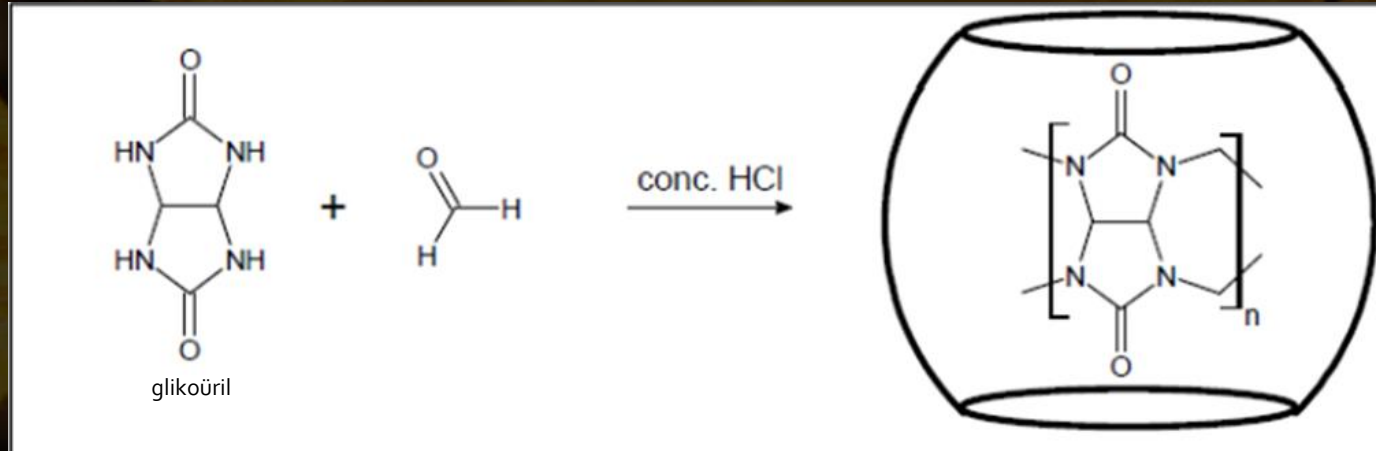


KÜKÜRBİTURİLLER

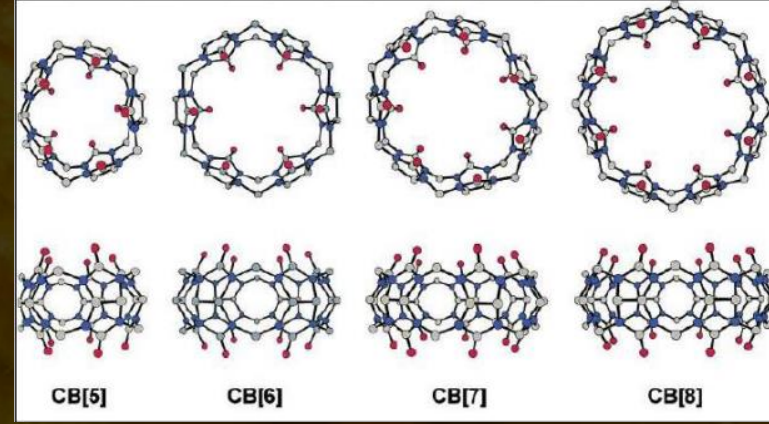
- Behrend ve arkadaşları glikoüril ve diğer sübstitüe edilmiş ürelerin kimyasını incelerken 1905 yılında kükürbiturili (KB) keşfetmişlerdir. Kükürbituriller, kısmen negatif yüklü karbonil grupları ve bir hidrofilik boşluk ile süslenmiş iki özdeş hidrofilik portaldan oluşan katı bir simetrik yapıya sahip makrosiklik yapıdır.
- Kükürbiturillerin ismi molekül kabak şekline benzediği için, Latince balkabağı içeren bitki ailesinin adı olan 'cucurbitaceae' kelimesinden türetilmiştir.

Kükürbiturillerin Sentezi

- Yapı, aksenel simetrik bir makrosiklik oluşturmak üzere on iki metilen köprüsü ile birbirine bağlanan altı glikoluril biriminden meydana gelmektedir.

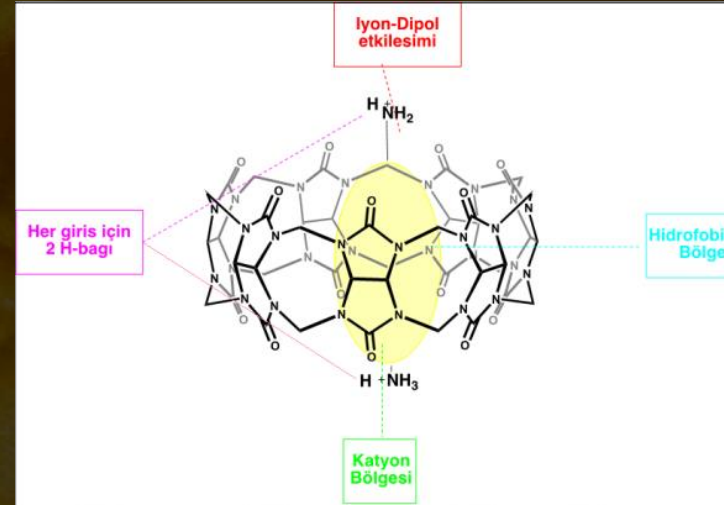


Formülü (CB[n]) ile gösterilen Kükürbiturildeki n değeri glikoluril birimlerinin sayısıdır . Bu değer 5,6,7,8 ve 10 olabilir. İki yaygın kısaltma CB[n] veya basitçe CBn'dir.



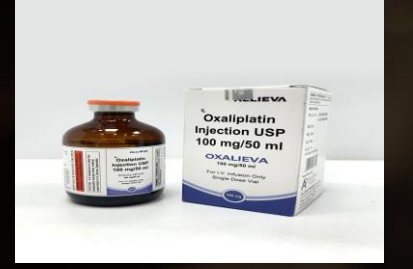
Temel KB [n] homologlarının kristal yapıları

Kükürbituriller kimyasal yapıları sonucu iyon-dipol, hidrojen bağı ve hidrofik etki gibi etkileşimleri bünyesinde bulundurduğundan, çok çeşitli konaklarla çok kuvvetli bağ yapabilmektedir.



➔ Kükürbiturillerdeki supramoleküler etkileşimler

Kükürbiturillerin uygulama alanları



İlaç Taşıyıcı Sistemler:

Kükürbiturillerin belirli formları kansere karşı etkili olan ilaçları oluşturduğu bilinmektedir. (Oxaliplatin molekülü bu ilaçlara örnektir. Oxaliplatin kanser tedavisinde kullanılan üçüncü nesil platin grubu ilaçtır ve standart kemoterapiye eklenmesi ve tedavinin başarı oranını artırdığı gözlenmiştir.)

Lokalize tedavi için topikal kremlerde kullanılmaktadır. Kükürbiturillerin tamponlu sulu krem formunun geçirgenliği yağlı krem formunun geçirgenliğine göre daha fazladır.

Ayırma :

Kim ve arkadaşları tarafından kükürbituril'in doğrudan işlevselleştirilerek silika sabit fazlarına başarıyla immobilize edilmiştir . **CB[6] taşıyan silikaların hidrofilik etkileşim kromatografisi için sabit bir faz olarak kullanılabileceğini bulmuşlardır**. Kükürbituriller diğer konakçılara kıyasla daha yüksek seçiciliğe sahip olma eğilimindedir, bu da ayırmalarda ve kendi kendine sıralama sistemlerinde potansiyel kullanımını kolaylaştırır.

Boya ayarlama :

Yapılan çalışmalar bileşiğin çeşitli tipteki tekstil boya için oldukça iyi bir sorpsiyon kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. **Tüm boya sınıfları ile renk giderme işleminde etkin bir şekilde kullanılmaktadır.**

Kükürbiturillerin uygulama alanları

Kimyasal Sensörler ve Görüntüleme

Enzimleri saptamak için, kükürbiturillerin biyosensör olarak kullanımı Nau ve arkadaşları tarafından gösterilmiştir. Kim ve arkadaşları da CB[7]'nin glikoz sensörleri olarak kullanılabilme yeteneğini göstermişlerdir. Tümör büyümesinde önemli rol oynayabilen amino asit dekarboksilazları izlemek için kullanılan enzim tahlillerinde bir sensörün parçası olarak CB[7]'yi kullanmak için bir yöntem geliştirip floresan boya olan Dapoxyl kullanılmışlardır.

Atık su arıtma

Ağır metal iyonlarını bağlama kapasiteleri sayesinde atık sulardaki zararlı metallerin temizlenmesinde kullanılır.

Gıda Endüstrisi

Sülfidler , gıdalarda mikrobiyal bozulmayı önlemek ve raf ömrünü uzatman için koruyucu madde olarak kullanılır.

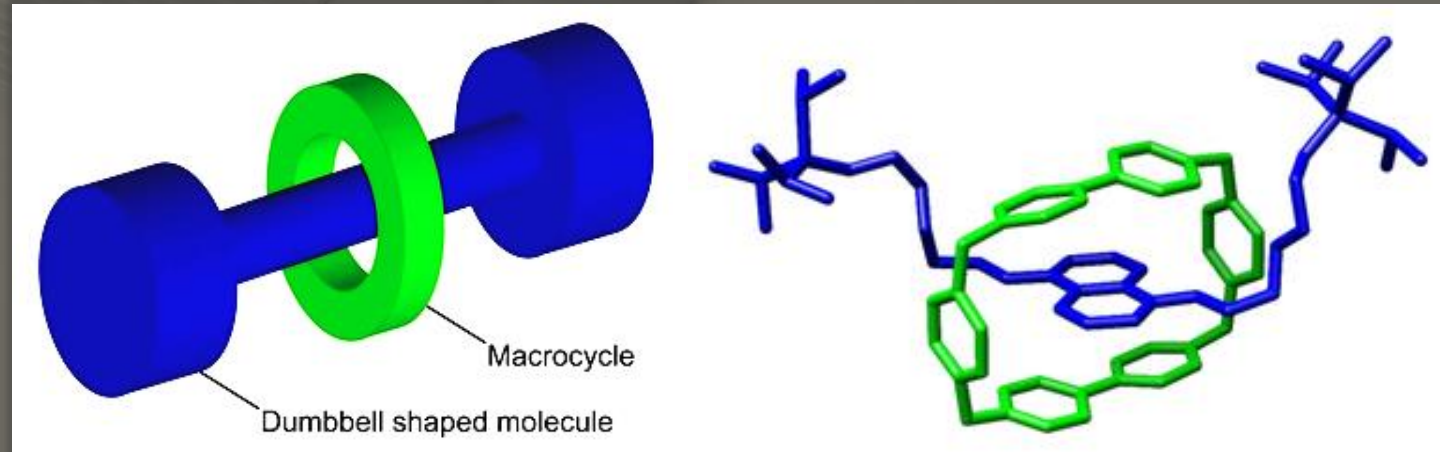
ROTAKSANLAR



Rotaksanlar, bir halkadan ve halkaya takılmış açık zincirden oluşan moleküllerdir. Yani kısacası basit bir rotaksan bir halka ve bir dambıldan oluşmaktadır.

Rotaksanlardaki halka ve doğrusal zincir kimyasal olarak birbirine bağlı değildir, bunlar, kütleli uç gruplarının yarattığı sterik engel tarafından birbirine tutturulmuştur. Bazen buna "**mekanik olarak bağlı**" denir.

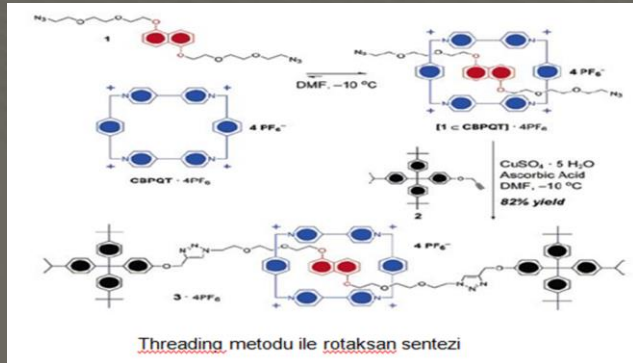
Rotaksan ismini latince tekerlek anlamına gelen "**rota**" ve eksen anlamına gelen "**aks**" kelimelerinden almıştır.



Harrison ve arkadaşları, % 6 verimle ilk rotaksan sentezini gerçekleştirmiştir.

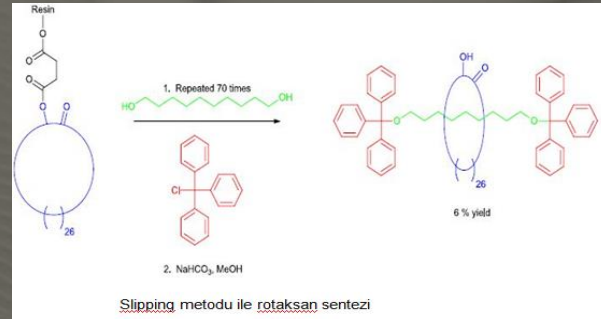
Threading Metodu ile sentez (İplik geçirme yöntemi)

Bu yöntem ile halka şeklinde bir molekülün lineer zincir molekülüne geçirilmesini ve sonrasında zincir uçlarının kapatılmasını içerir.



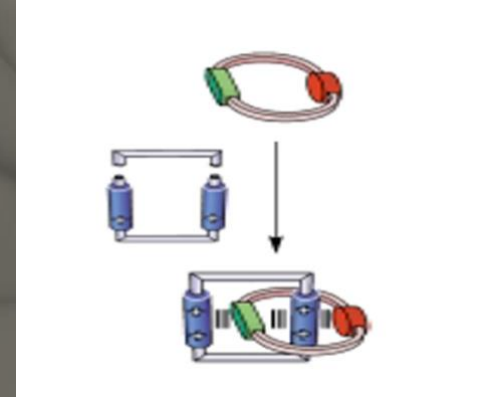
Slipping Metodu (kayma metodu)

Makrosiklik halkalı bir molekülün dışarıdan uygulanan bir enerji ile zincir molekülünün üzerinden geçirilmesini inceler.



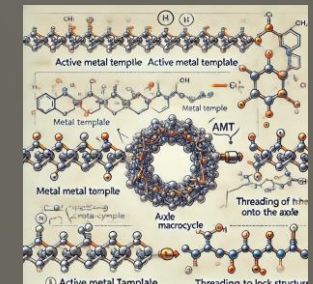
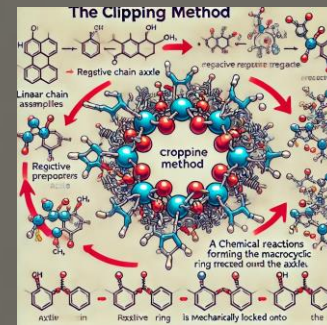
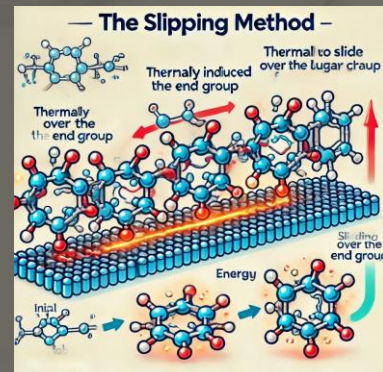
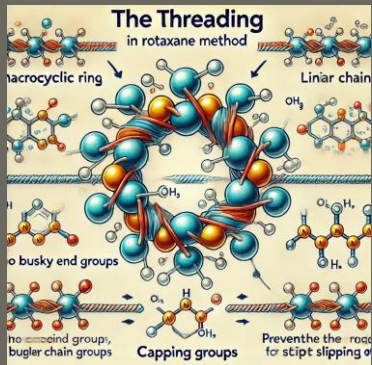
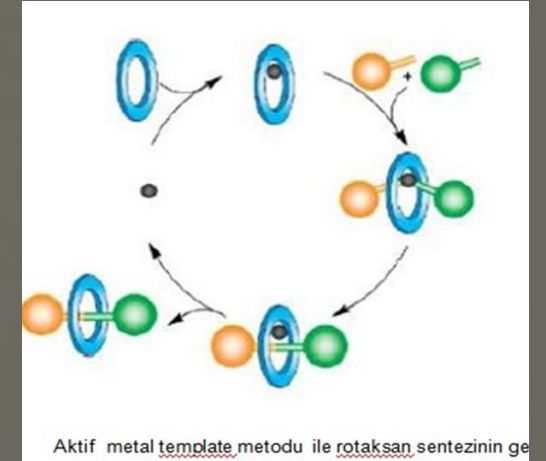
Clipping Metodu (Kesme/kapatma yöntemi)

Makrosiklik halkayı sentezleyerek doğrudan lineer zincir molekülü etrafında oluşturmayı inceler.



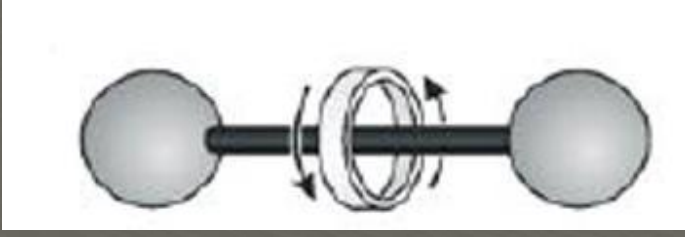
Aktif Metal Template Metodu

Bir metal iyonu kullanarak moleküller bir araya getirilir ve kovalent bağların oluşumu katalizlenir.

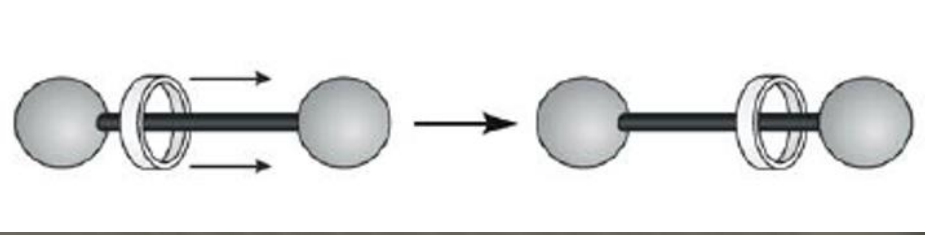


Rotaksanlarda Hareket Çeşitleri

Rotaksanlarda hareket, eksen ve halka arasındaki etkileşimlere bağlı olarak gerçekleşir. Halka içi spin hareketi ve mekik hareketi rotaksanlarda görülen hareket şekillerindedir.



Halka içi **spin hareketi** halkanın eksen etrafında dönme hareketidir.



Mekik hareketi ise halkanın ekseninde bulunan iki farklı istasyon arasındaki gidip gelme hareketidir.

- **Hareket İçin Uyarıcı Etkiler**

- ★ π - π etkileşimi
- ★ Asit- Baz etkileşimi
- ★ Elektrik enerjisi
- ★ Çözücü değişimi
- ★ Isı enerjisi
- ★ Işık enerjisi

★ Rotaksanların Uygulama Alanları

Rotaksanların özellikle son yıllarda nanoteknolojinin alt sınıfı olan nanomakinelerin elde edilmesinde kullanımı oldukça fazladır. Ayrıca uygulama alanlarının çeşitliliğinden dolayı araştırılan moleküler makinelerdir. Bunlar rotaksanlara elektronik alanda kullanılabilme potansiyeli sağlar. Bunlara ek olarak;



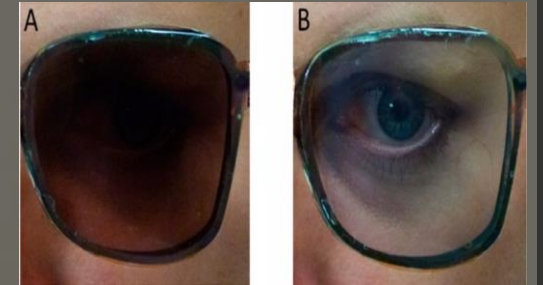
★ Elektrotlar üzerine kaplama

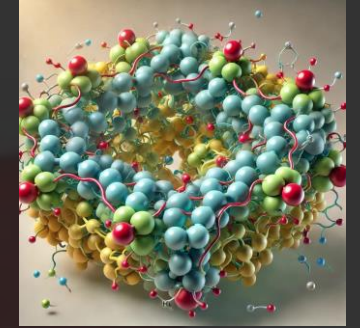
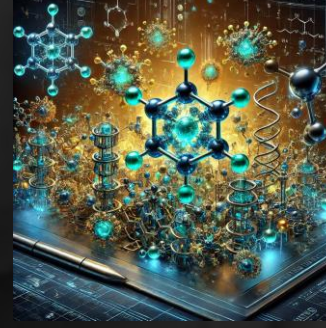
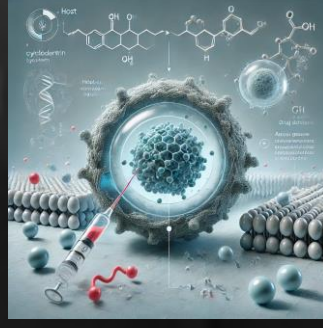
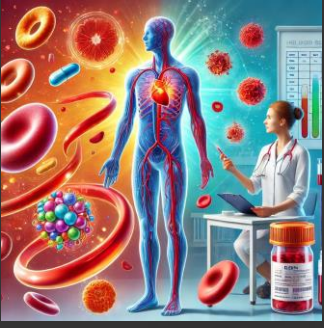
★ Tarımda pestisit ve herbisit olarak Bitkilerin zararlı etkilere karşı korunmasında



★ Hafıza aygıtları

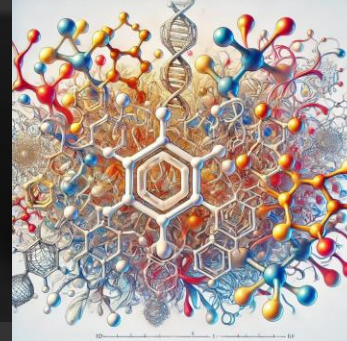
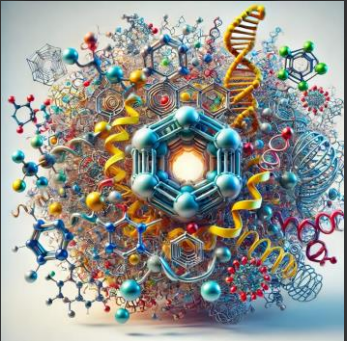
★ Elektrokromik aygıtlar





Sonuç olarak ;

Supramoleküler kimya, moleküler etkileşimlerin sınırlarını genişleterek ilaç geliştirme, nanoteknoloji ve kimyasal sensörler gibi alanlarda çığır açan yeniliklere olanak tanımaktadır. Kovalent olmayan bağların gücünü kullanarak geleceğin malzeme ve teknolojilerini şekillendiren Supramoleküler kimya yöntemleri, özetle kimyasal analiz, tıp, kataliz ve fotokimyada yaygın olarak kullanılmaktadır.



BENİ DİNLEDİĞİNİZ
İÇİN TEŞEKKÜR
EDERİM.

