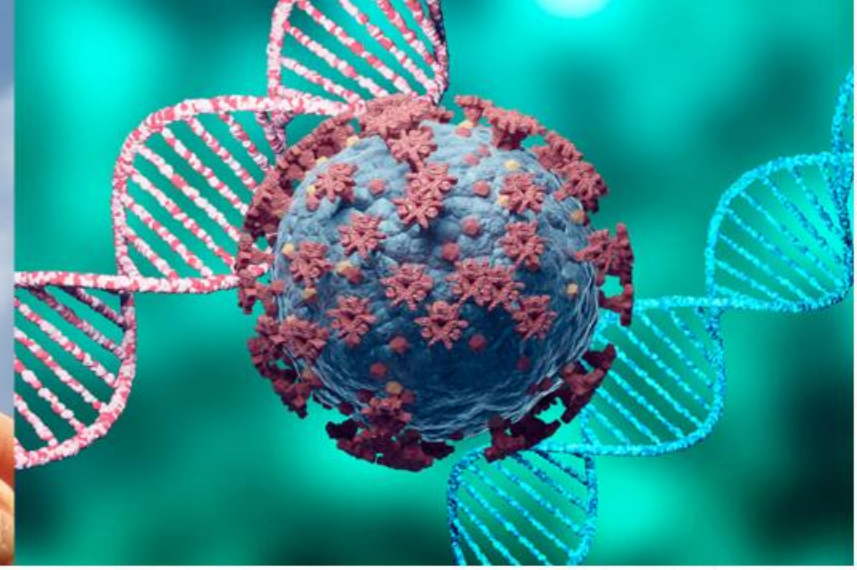
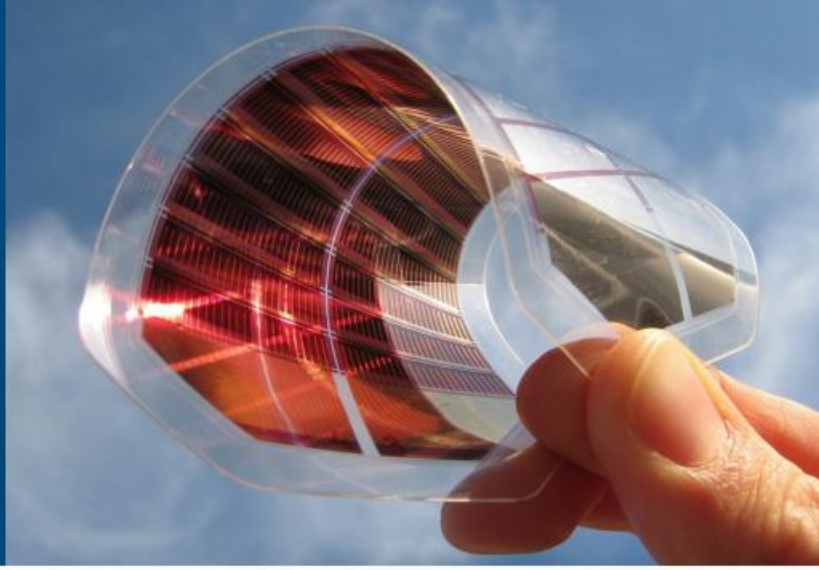




# PERİLEN SUPRAMOLEKÜLÜNÜN UYGULAMALARI



Hazırlayan: Ayşenur Bezgin

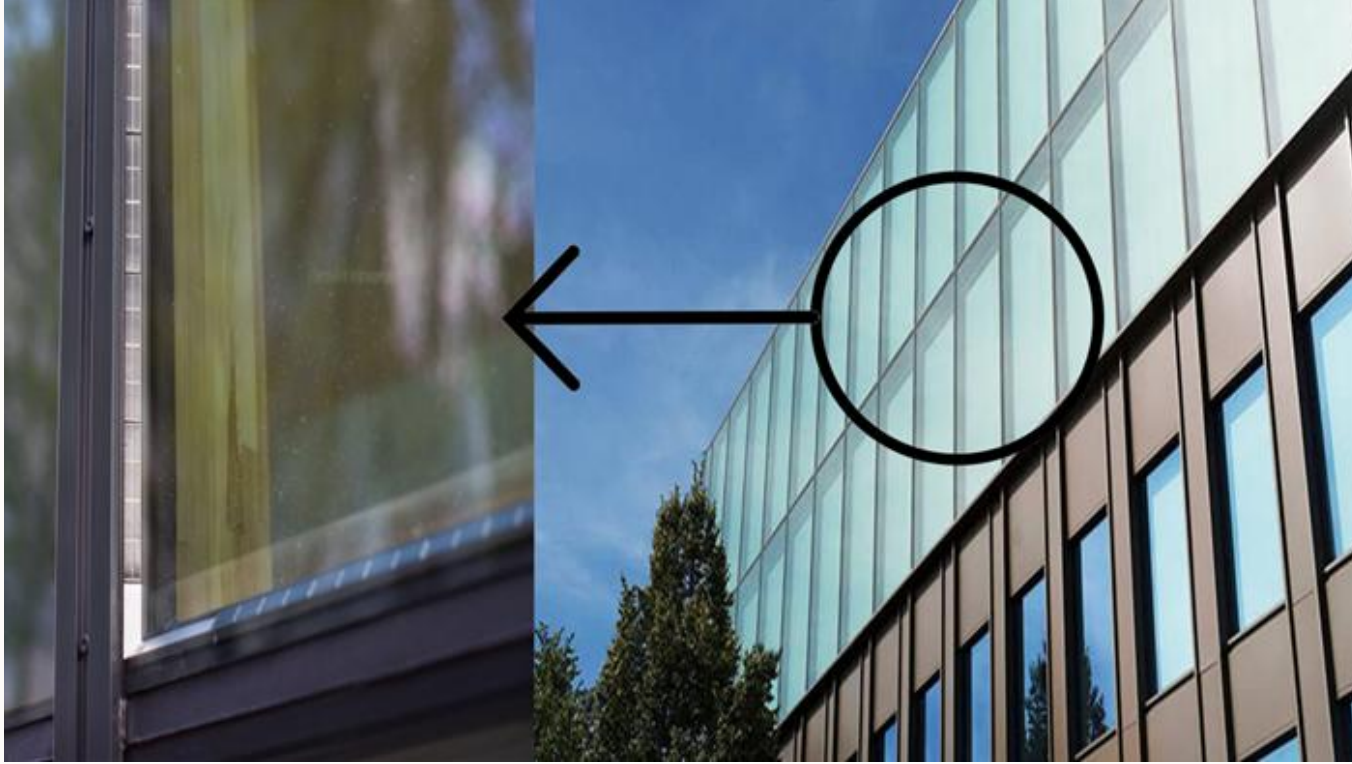
Danışman: Prof. Dr. Funda Yükrük



Perylene Red Perylene Maroon Perylene Violet



Her yüzeyi temiz enerji üreten bir kaynağa nasıl dönüştürebiliriz?



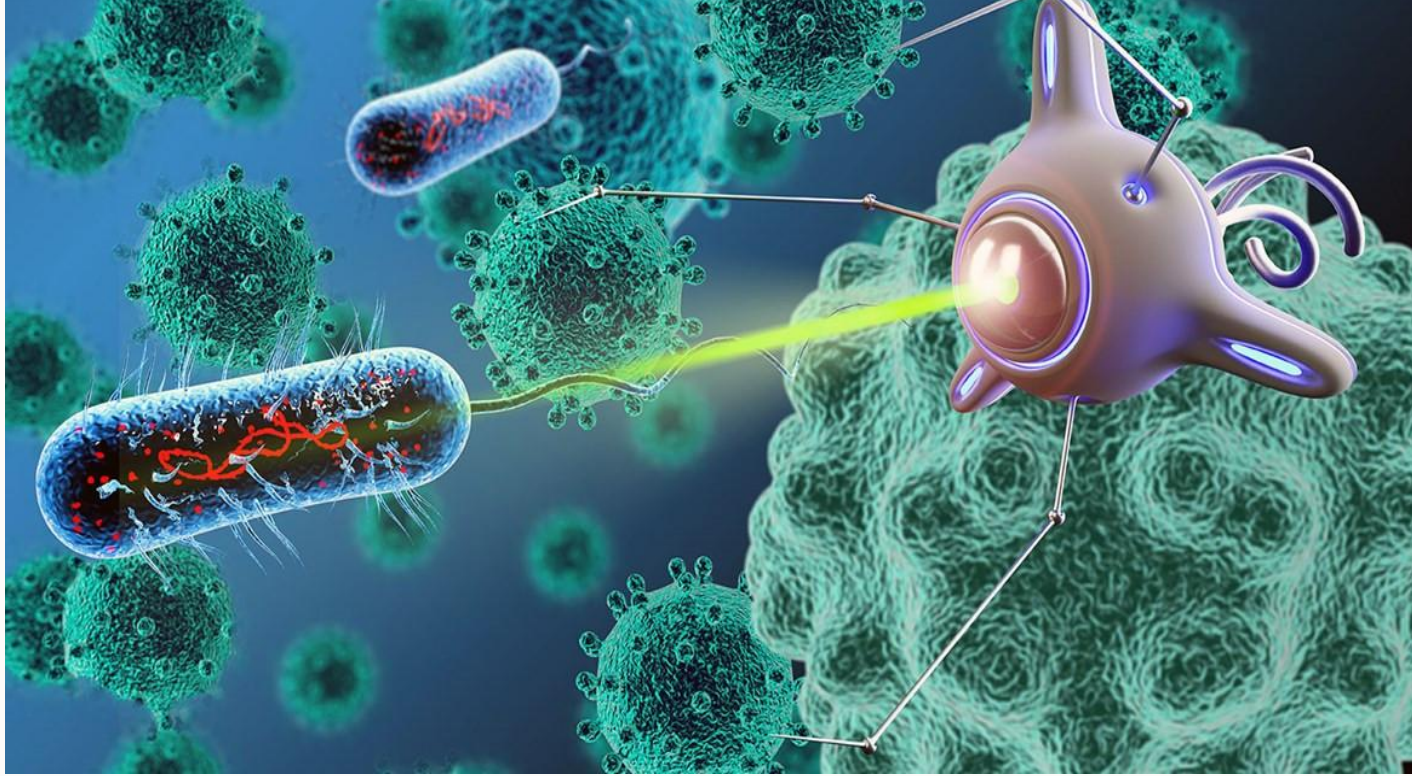
Binaların camlarına entegre edilmiş şeffaf güneş panelleri.

Katı ve kırılğan elektronikler yerine vücutumuzla uyumlu, esnek cihazlar nasıl yapabiliriz?



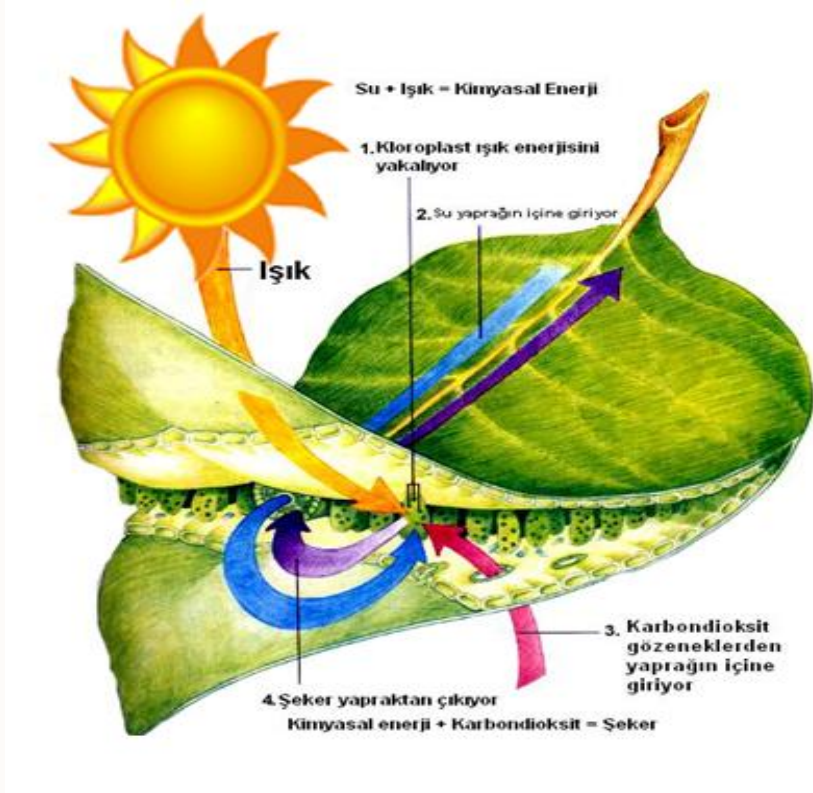
Giyilebilir, esnek ve akıllı kıyafetler.

Hastalıkları semptomlar ortaya çıkmadan moleküler düzeyde nasıl tespit edebiliriz?



Vücut içinde dolaşıp hastalık arayan nano-robotlar.

## Cevap Doğanın Kendisinde Saklı: "Supramoleküller"



Bir yaprağın fotosentez mekanizması



DNA'nın kendini kopyalaması

**Doğa, bu tür karmaşık işlevleri** tek bir devasa molekülle gerçekleştirmek yerine; basit yapıdaki molekülleri **kendi kendine organize ederek gerçekleştirir.**

Doğanın bu stratejiyle oluşturduğu akıllı yapılara **supramolekül** denir.

# SUPRAMOLEKÜL NEDİR?

En basit tanımıyla **supramolekül**, **iki veya daha fazla molekülün**, kovalent bağlar gibi güçlü kimyasal bağlarla değil, **zayıf ve kovalent olmayan etkileşimlerle** bir arada tutulduğu organize bir yapıdır.

Supramolekülleri daha iyi anlamak için bir **LEGO analojisi** kullanalım:

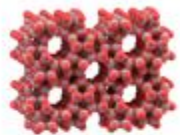
**Molekül:** Tek bir **LEGO parçası** gibidir. Atomları (LEGO'nun plastiği) güçlü kovalent bağlarla bir arada durur. **Bu parçayı kırmak zordur.**

**Supramolekül:** Bu LEGO parçalarını kullanarak inşa ettiğiniz bir **ev gibidir**. Parçalar, girinti ve çıkıntıları (zayıf etkileşimler) sayesinde birbirine tutunur. **Bu yapı kolayca söküp yeniden kurabilir.**



# Timeline of Towards Birth of Supramolecular Chemistry

Inclusion complexes

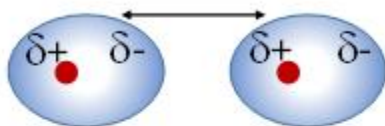


Axel Fredrik Cronstedt



1756

Intermolecular interactions



J. D. van der Waals

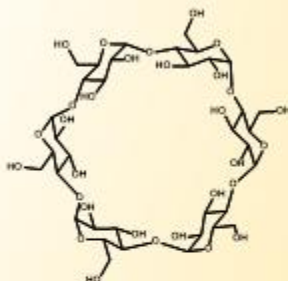


1774

1873

1890

Host molecule - cyclodextrin



Villiers and Hebd

1891

1893

Receptor



Paul Ehrlich

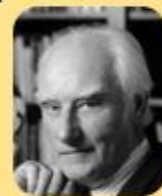


1906

Double helical



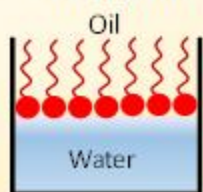
Watson & Crick



1953



Benjamin Franklin



Self-assembly

1774

1873

1890



Emil Fischer



Molecular recognition

1891

1893



Alfred Werner



Coordination chemistry



Latimer & Rodebush



Hydrogen bonding

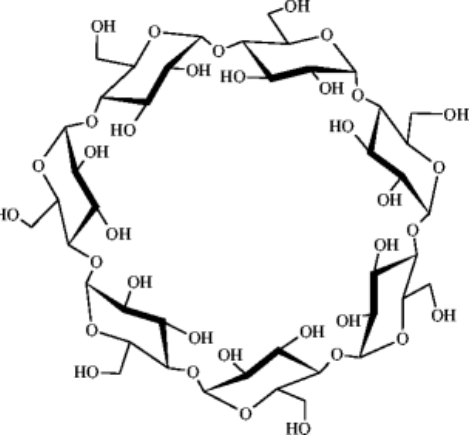


SupraChemFreak

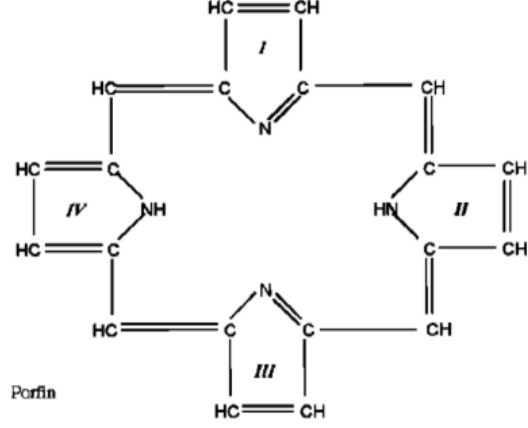
1920

1953

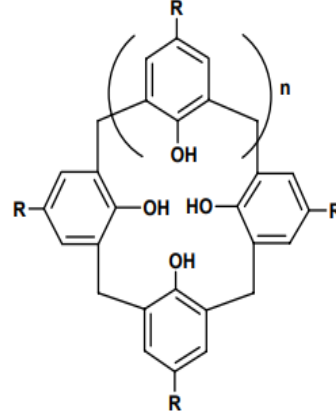
# Supramoleküllerin çeşitleri



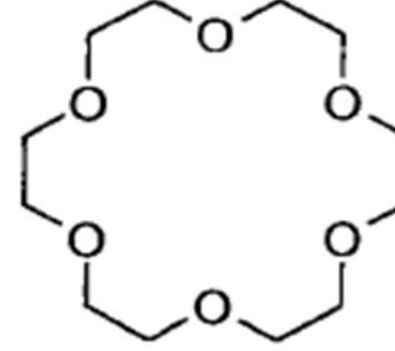
Siklodekstrinler



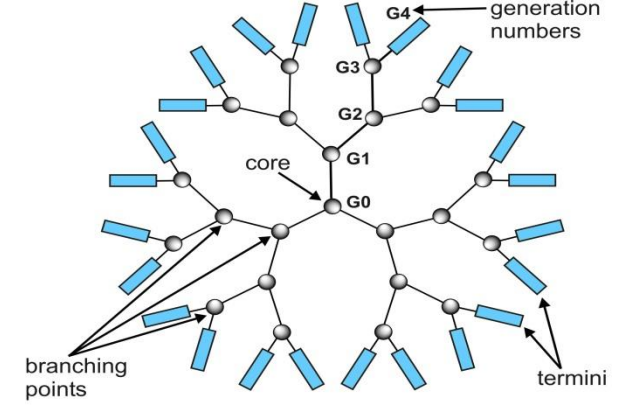
Porfirinler



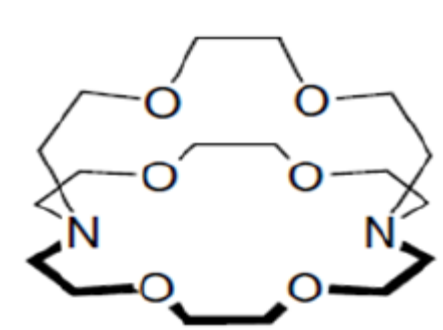
KALİKS[N]ARENLER



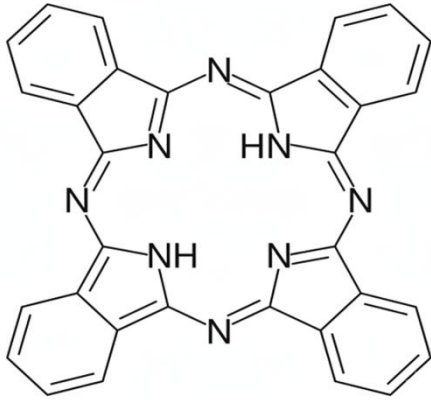
Taç Eterler



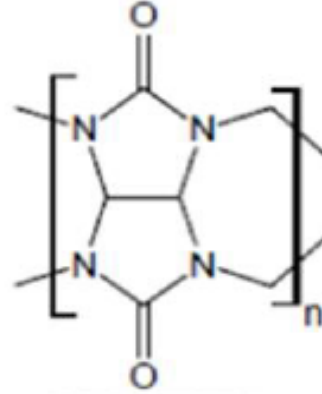
Dendrimerler



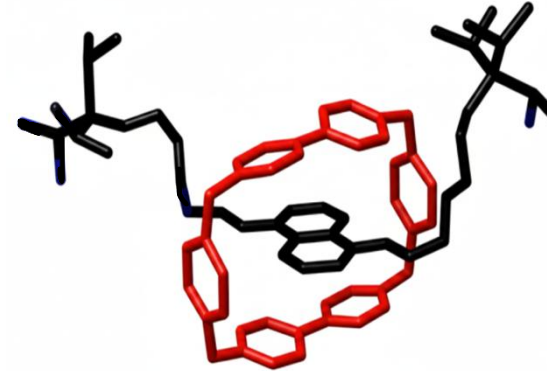
Kriptandlar



Ftalosiyaninler



Kükürbituriller



Rotaksanlar



Perilenler

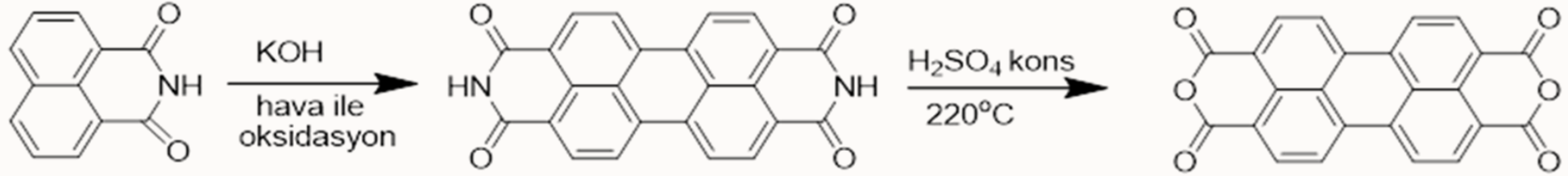


# NEDEN PERİLEN?

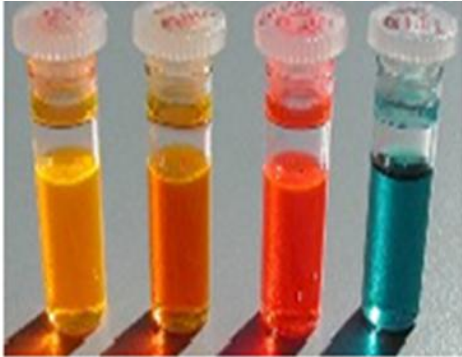
Supramoleküler yapılar inşa etmek için yüksek performanslı bir moleküler yapı taşına ihtiyaç vardır. Sunumumun odak noktası, bu görev için sahip olduğu özellikler nedeniyle tercih edilen **Perilen** supramolekölüdür.

# PERİLENLER

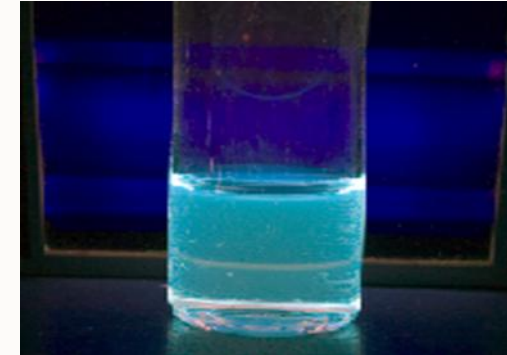
Perilenler ilk olarak **1913 yılında Kardos** tarafından keşfedilmiştir. Perilen bileşiklerinin **pigment olarak kullanımına 1950** yılından sonra başlanmıştır. Bu dönemden itibaren çok sayıda perilen pigment serisi endüstriyel üretim ve kullanım için geliştirilmiş ve büyük ölçekte üretilmiştir. Perilen tetrakarboksilik asit pigmentlerinin sentezinde kullanılan temel başlangıç maddesi dianhidrittir (perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik dianhidrit).



Bu bileşiklerin en dikkat çekici özelliklerinden biri güçlü floresans özelliğidir. Perilenlerin ilk uygulama alanı tekstil boyaları olmuştur. İlerleyen yıllarda ise sahip oldukları üstün özellikler sayesinde yüksek performanslı pigmentler olarak kullanılmaya başlanılmışlardır.



Perilen



# • *Perilen Pigmentlerinin Özellikleri*

Perilen pigmentleri; kırmızı, bordo, mor, kahverengi ve siyah tonlarını içeren geniş bir renk yelpazesi sunar.

Bu pigmentlerin bazı önemli özellikleri şunlardır:

- Yüksek renk verme,
- Işığa ve havaya karşı mükemmel dayanıklılık,
- Boya kaplamacılığında uzun ömürlülük,
- Olağanüstü termal kararlılık,
- Yüksek kimyasal inertlik ve mükemmel çözücü kararlılığı,
- Göç kararlılığı (Bu özellik sayesinde pigmentler plastiklerin içinde yüzeye sızmaz veya yer değiştirmezler)



# PERİLENDİİMİDLER

Perilen tetrakarboksilik asit dianhidritten sentezlenen perilendiimidler, yüksek kimyasal ve termal dayanıklılık ile üstün fotokararlılık gibi benzersiz özellikleri sayesinde **multikromoforların** sentezi için oldukça cazip yapı taşlarıdır.

Perilendiimid türevlerinin temel ayırt edici özellikleri şunlardır:

**Görünür Işık Absorpsiyonu:** 450-530 nm aralığındaki görünür bölgede güçlü absorpsiyon gösterirler. Bu özellik, onların solar uygulamalarda kullanılmasını sağlar.

**Yüksek Floresans:** Yüksek fonksiyonlu kuantum verimleri gösterirler.

**Enerji Düzeyleri:** Singlet ve triplet halleri arasındaki yüksek enerji farkı sırasıyla 54-27 kcal/mol olarak belirlenmiştir.

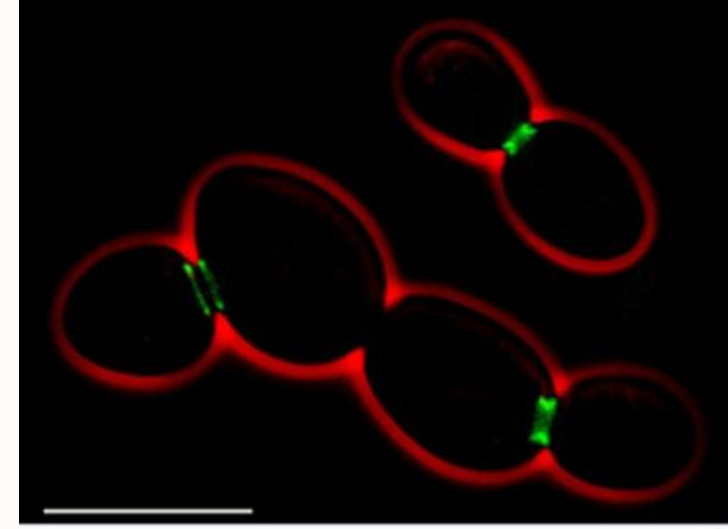
**Redoks Davranışı:** Çözelti fazında incelendiklerinde, hem elektron çekici hem de elektron verici özelliğe sahip oldukları gözlenmiştir.

**Yarı İletken Özellik:** Katı hal opto-elektronik uygulamalarda n-tipi yarı iletken özellikte oldukları ispatlanmıştır.

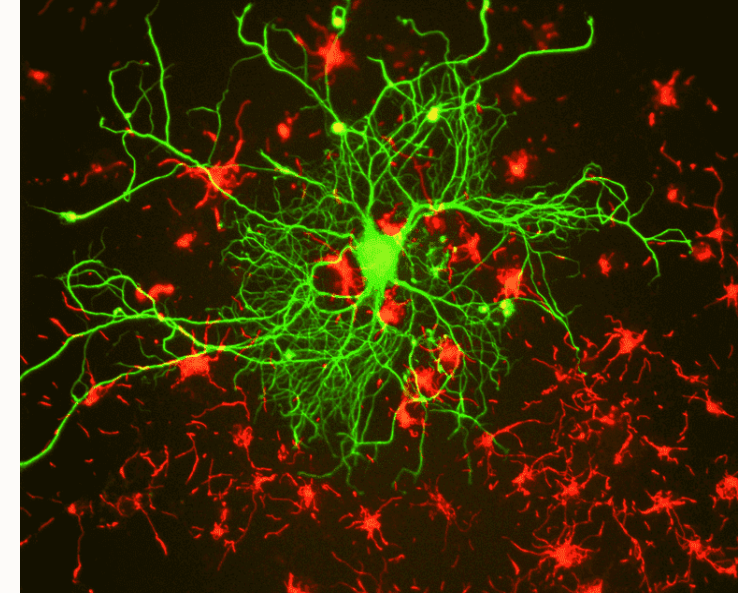
## 1-Floresans Problar

Perilen türevleri sahip oldukları yüksek floresans verimi ve biyolojik uyumluluk sayesinde yeni nesil floresans probların geliştirilmesinde temel yapı taşı olarak kullanılmaktadırlar. Belirli biyolojik molekülleri yüksek seçicilik ve duyarlılıkla tanıma yeteneğine sahip olan bu problar; civa iyonları ve biyotiyoller gibi analitlerle etkileşime girdiklerinde, floresans sinyallerinde gözlemlenebilir bir değişim meydana getirirler.

Ayrıca geliştirilen bu problar canlı kanser hücre hatları üzerinde uygulanmış ve hedef biyomoleküllerin hücre içi görüntülenmesini ve tayinini mümkün kılmıştır.



Floresan etiketleme kullanılarak floresan mikroskopisi ile ortaya çıkarılan *S. cerevisiae* septinleri



Floresan mikroskobu ile farklı beyin hücresi türlerinin ayırt edilmesi

## 2-Canlı Hücrelerde pH Algılama Probu

Hücre içi pH değeri; enzim aktivitesi, hücre büyümesi, apoptoz ve iyon taşınımı gibi temel biyokimyasal süreçlerin düzenlenmesinde kritik rol oynar. Bu nedenle canlı sistemlerdeki pH değişimlerini izleyebilen görüntüleme araçlarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Perilen temel alınarak geliştirilen PDCDA (N,N'-bis (L-fenilalanin)-perilen-3,4,9,10-tetrakarboksilik diimid ) probu suda çözünür floresan bir pH probudur. PDCDA probu; mükemmel su çözünürlüğü, düşük sitotoksisite, yüksek floresans kuantum verimi ve güçlü fotostabilite gibi üstün fizikokimyasal özelliklere sahiptir. Yapılan çalışmalar, bu probun biyolojik sistemlerdeki anlık pH dalgalanmalarını izlemek ve karmaşık hücre içi ortamları görüntülemek için potansiyel bir aday olduğunu kanıtlamıştır.

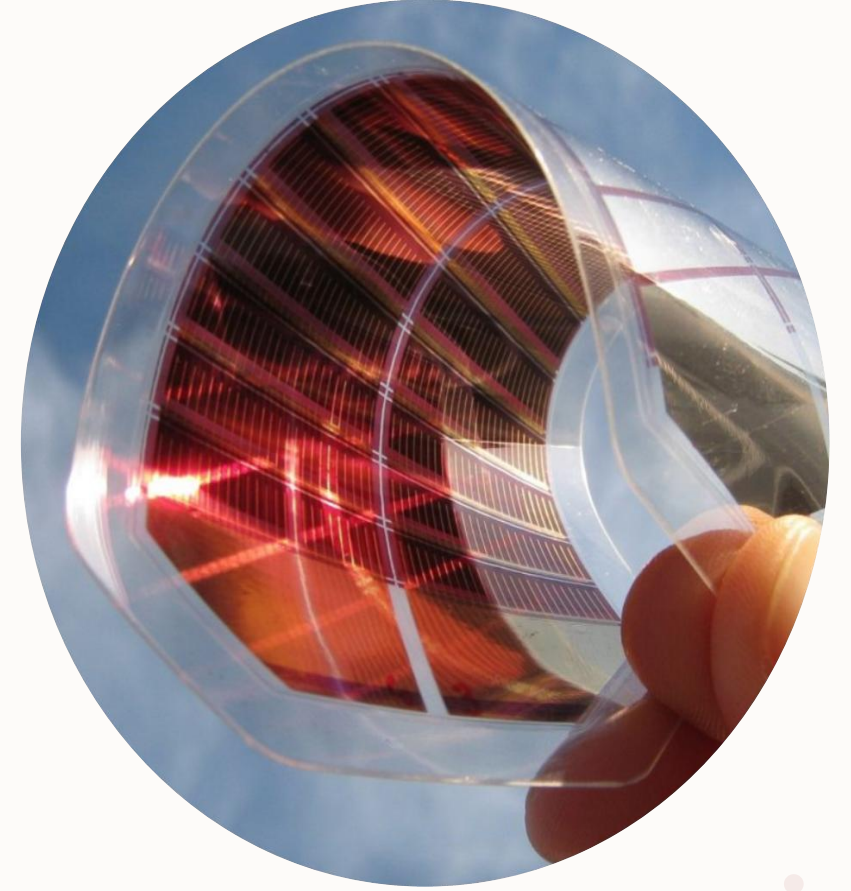


Farklı pH değerlerindeki çözeltilerin görünümü

### 3-Organik Güneş Pilleri (OGP)

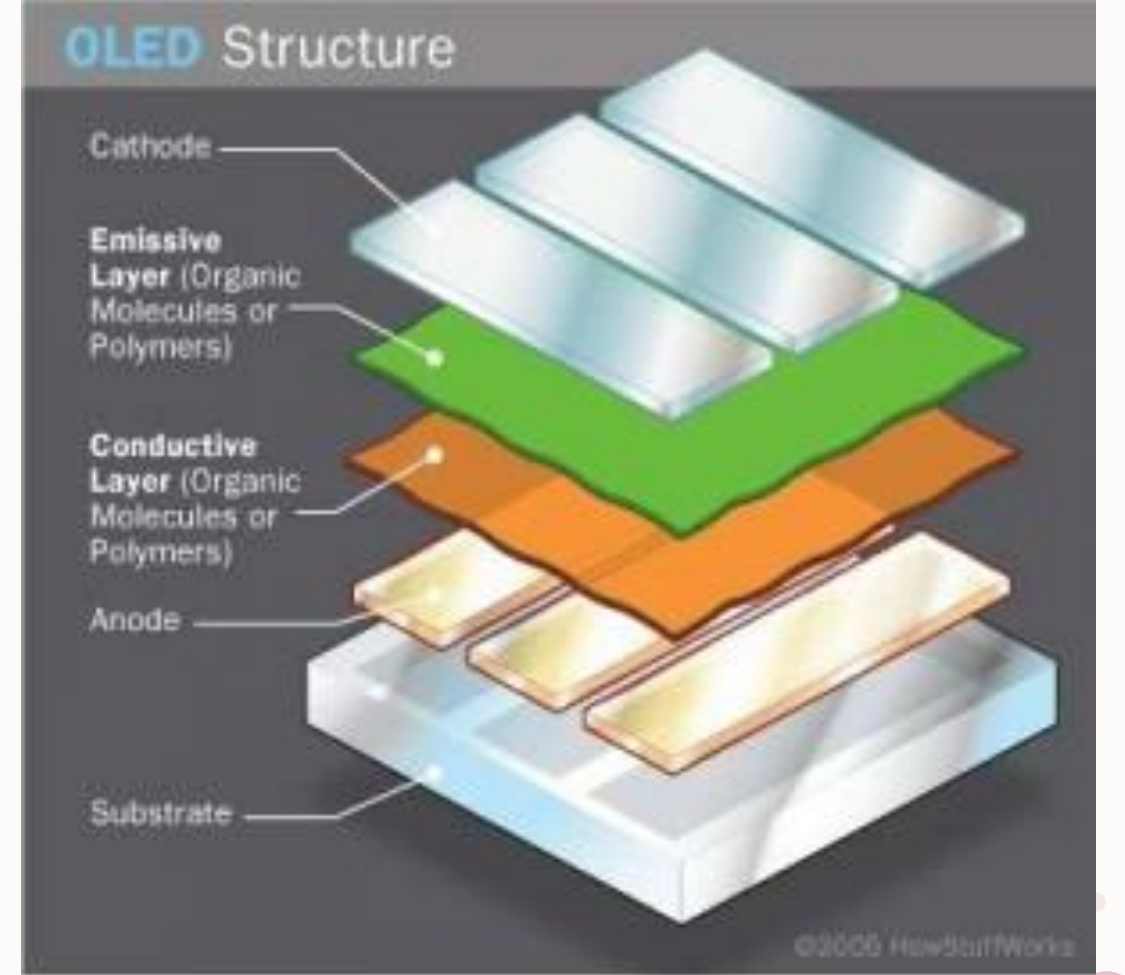
Organik güneş pilleri, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürmek amacıyla konjuge polimerler veya küçük moleküllü organik yarı iletkenlerin kullanıldığı yeni nesil fotovoltaik teknolojilerdir. Bu sistemler; esneklik, hafiflik, düşük üretim maliyeti ve geniş yüzey alanlarına uygulanabilirlik gibi avantajları sayesinde geleneksel panellere güçlü bir alternatif sunmaktadır.

Organik güneş pillerinde elektron alıcı (n-tipi) materyal olarak PDI türevleri kullanılır. Bu türevler, genellikle polimer bazlı vericiler (p-tipi) ile harmanlanarak OGP'nin yüksek verimli aktif katmanını oluştururlar. PDI'lerin güçlü ışık soğurma, yüksek elektronik hareketlilik ve mükemmel termal ve fotokimyasal kararlılık gibi avantajları sayesinde OGP'lerin kullanım ömrünü artar. Ayrıca, PDI molekülünün çekirdek ve imid pozisyonlarının kimyasal olarak kolayca değiştirilebilir olması, enerji seviyelerinin, çözünürlüğün, absorpsiyon spektrumunun ve film morfolojisinin hassas bir şekilde ayarlanabilmesine olanak tanıyarak yüksek performanslı cihaz tasarımında kritik bir esneklik sağlar.



## •4-Organik Işıık Yayan Diyotlar (OLED)

Organik ışık yayan diyotlar (OLED), elektriksel enerjiyi doğrudan ışığa dönüştürebilen ince film halindeki organik yarı iletken cihazlardır. Bu teknoloji; yüksek kontrast oranları, geniş izleme açıları ve düşük enerji tüketimi gibi avantajları sayesinde yeni nesil ekran teknolojileri ve aydınlatma sistemlerinde yaygın olarak tercih edilir. PDI ve PTCDA gibi perilen türevleri, sahip oldukları yüksek floresans kuantum verimlilikleri ve dar emisyon spektrumları sayesinde OLED teknolojisinde oldukça yaygın olarak kullanılmaktadırlar.



## 5-Gaz sensörleri

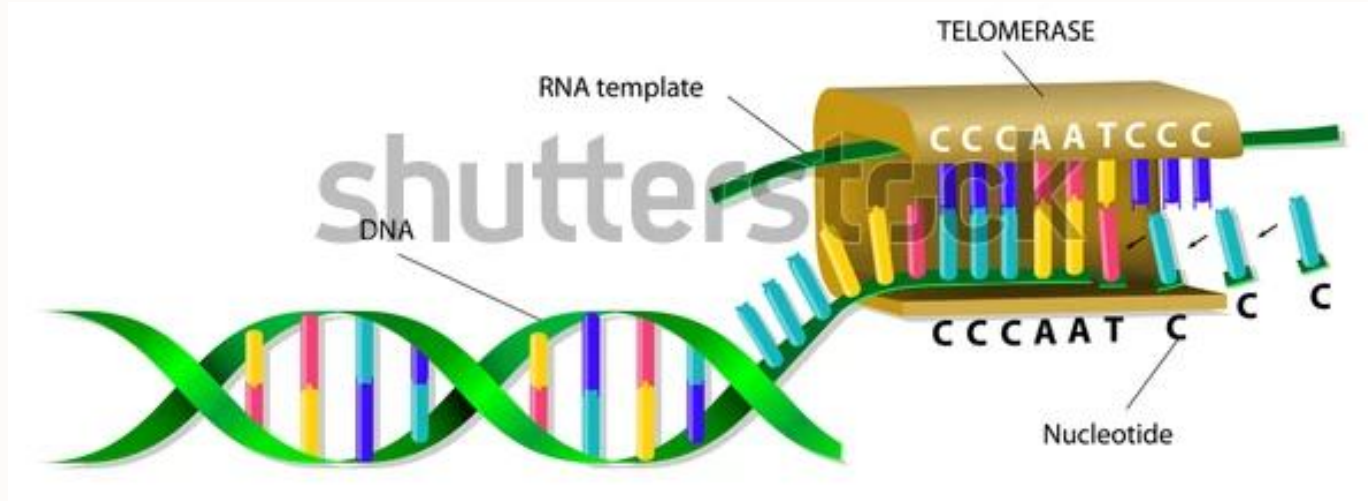
Kimyasal sensörler; hedef bir analitin varlığını veya derişimini, ölçülebilir bir sinyale dönüştürebilen cihazlar veya moleküler sistemlerdir. Günümüzde endüstriyel atıklar ve hava kirliliğı nedeniyle zehirli gazların ve uçucu organik bileşiklerin (VOC) gerçek zamanlı tespiti büyük bir önem arz etmektedir. Bu bağlamda, PDI bazlı supramoleküler yapılar, sahip oldukları yüksek floresans kuantum verimleri ve güçlü ışık absorpsiyon kapasiteleri sayesinde optik gaz sensörü uygulamalarında mükemmel bir potansiyel sunmaktadır.

Sensör sistemi, hedef gaz molekülünü algıladığında, PDI ile analit arasında gerçekleşen elektron transferi veya kovalent olmayan zayıf etkileşimler sonucunda floresan sinyali anında "açılma/kapanma" değişimi gösterir. Bu yüksek hassasiyetli değişim, zehirli maddelerin varlığının yerinde ve eş zamanlı olarak tespit edilmesine olanak tanır. Geleneksel ve maliyetli laboratuvar cihazlarına kıyasla perilen tabanlı bu sensör sistemleri; düşük maliyetli üretim imkanı, taşınabilir yapıları ve hızlı yanıt süreleriyle çevre izleme teknolojilerinde kritik bir avantaj sağlamaktadır.



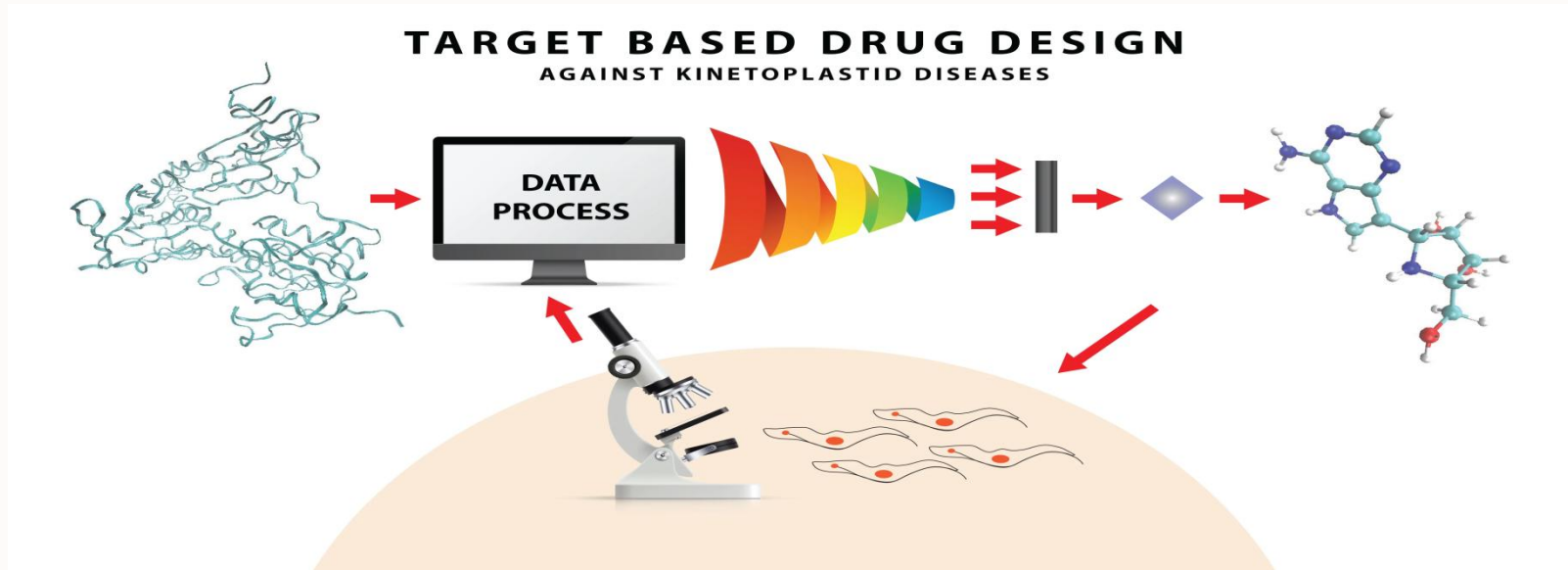
## 6-Perilenlerin DNA Replikasyonu ve Hücre Çoğalması Üzerindeki Rolü

İnsan yaşlanmasına bağlı olarak canlı organizmadaki DNA Replikasyonu tamamlayıcı kısmı olan telomerlerin boyunun zamanla kısılması, telomeraz enziminin aktivitesini yitirmesiyle orantılı olup; kanserli hücrelerde kontrolsüz hücre çoğalmasını yine yapısında telomeraz enziminin aktivitesinin yüksek olmasına bağlı olduğu göstermiştir. Yapılan birçok çalışmada telomerlerin yapısındaki DNA G- dörtlü yapısının telomerlerin boyunun uzamasını engellediği, bu yapıyı kararlı kılan bileşiklerin kanserli hücrelerde telomerik dizileri kaybettiği ve bunun yanında telomeraz enzimini inhibe ettiği ispatlanmıştır. Bu çalışmalarda kullanılan ajan türlerinden biri de Perilendiimid türevleridir.



## 7-Hedefe Özgün İlaç Tasarımı

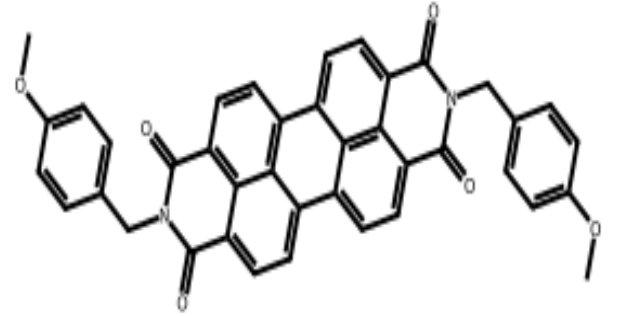
c-Src tirozin kinaz enzimi, kanser hücrelerinde aktivasyon kontrolünün kalkmasına ve tümörün büyümesine neden olur. Glutasyon-S-Transferaz enzimi, ilaç direnç mekanizmasına yol açan faz II detoksifikasyon enzimlerinden olduğu için hücre içinde ilaç ve diğer ksenobiyotikleri metabolize ederek vücuttan uzaklaşmasına yardımcı olur; ancak bazı durumlarda kanser ve diğer bazı hastalık oluşum ve gelişmesinde de rol oynar. Perilen türevlerinin c-Src tirozin kinaz ve Glutasyon-S-Transferaz enzimleri inhibisyon etkinlikleri, hedefe özgün ilaç tasarım ve geliştirilmesinde oldukça önemli olması deneysel olarak kanıtlanmıştır.



## 8-Organik Pigmentlerin Bina Kaplamalarında Kullanımı

Perilen türevleri, özellikle Perilen Diimidler (PDI'lar), mükemmel termal ve fotokimyasal kararlılıkları, yüksek renk şiddetleri ve olağanüstü optik-elektronik özellikleri sayesinde organik pigment uygulamalarında kullanılırlar.

Bu pigmentlerin en dikkat çekici uygulamalarından biri Cool (serin) kaplamalardır. PDI türevi olan Paliogen Black L0086 gibi pigmentler, koyu renkte olmalarına rağmen, binaların çatı ve cephelerine uygulandığında güneşten gelen ısıнын çoğunu yansıtarak binaların daha serin kalmasını sağlar. Sonuç olarak, bu pigmentler ile kaplanan çatı ve cepheler, geleneksel koyu renkli kaplamalara göre daha az ısınır, bu da bina içindeki soğutma ihtiyacını ve dolayısıyla enerji tüketimini azaltır.



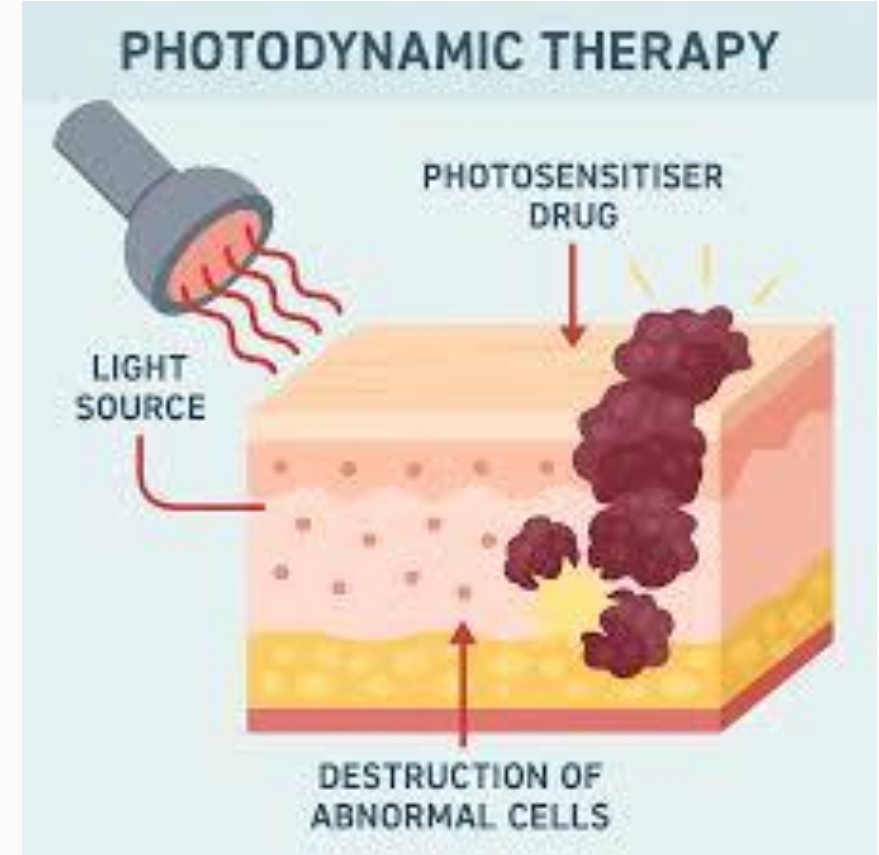
Paliogen Black L0086 pigmentinin kimyasal yapısı

## 9-Fotodinamik terapi

Fotodinamik terapi (FDT), yerel ya da sistemik fotosensitizan ajanlarla ışığa duyarlı hale getirilen lezyonun uygun dalga boyundaki ışık kaynakları ile ışınlanarak tahrip edilmesi prensibine dayanan bir fotokemoterapi yöntemidir.

Bir porfirin türevi olan Fotofrin, Dr. Thomas Dougherty tarafından geliştirilmiştir. Bu ilaç; cilt, mesane ve boğaz kanseri gibi yüzeye yakın kanser türlerinin yanı sıra gözdeki sarı nokta hastalığının tedavisinde de fotodinamik terapi (PDT) yöntemiyle etkin bir şekilde kullanılmaktadır.

Elde edilen suda çözünebilir yeşil perilendiimid türevli boya ların antikanser özellikte olduğu, bu fotosensitizerlerin fotodinamik terapide kullanılan ajanlar olduğu ortaya konulmuştur. (insan erythroleukemia hücre dizini-K562)



## 10-Antimikrobiyal aktivite

Antimikrobiyal aktivite; bir kimyasal ajanın, maddenin veya sistemin mikroorganizmaların yaşam faaliyetleri üzerinde negatif etki yaratma yeteneğidir. Bu yeteneğe sahip antimikrobiyal maddeler, istenmeyen her türlü bakteri, küf ve maya gibi mikroorganizmaları ortamdaki yok etmek, çoğalmalarını ve faaliyetlerini önlemek amacıyla kullanılır. Bu maddeler; gıda, tekstil ve sağlık alanları başta olmak üzere birçok farklı alanda yaygın olarak kullanılmaktadır. Antibiyotik direncindeki artış nedeniyle yeni antimikrobiyal ajanlara olan ihtiyaç gün geçtikçe artmaktadır. Bu bağlamda, hedef odaklı ilaç tasarımında ve özellikle kanser tedavisindeki potansiyelleriyle öne çıkan perilendiimidler önemli bir ilgi odağıdır.

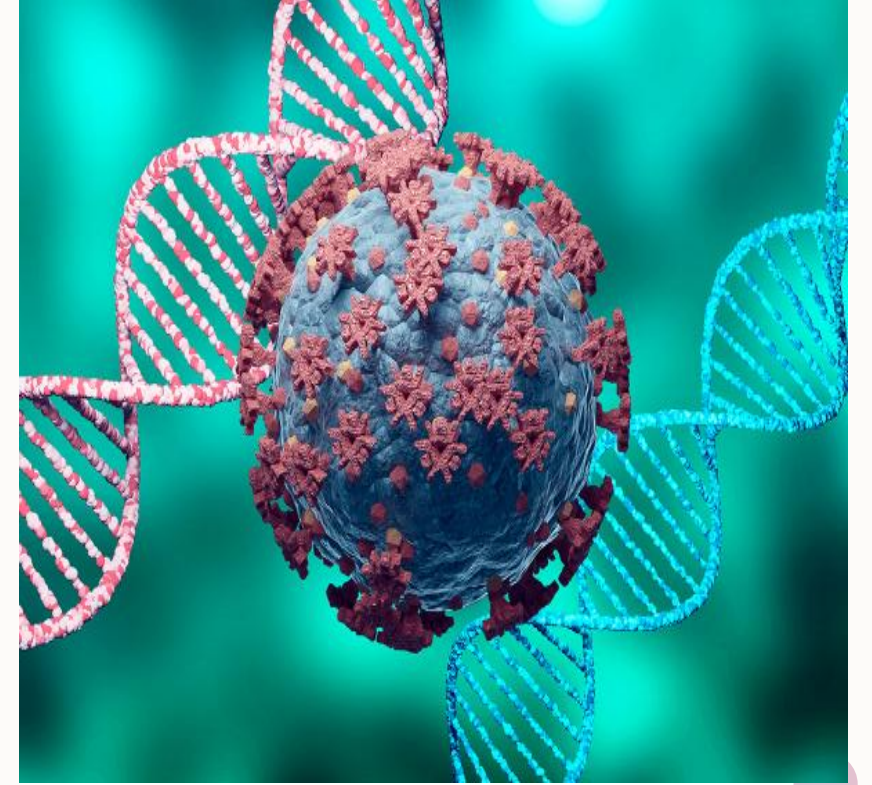


## 11-Virüslerle Mücadele

Perilen bileşikleri, virüsleri iki temel yolla etkisiz hale getiren güçlü antiviral maddeler olarak potansiyel göstermektedir:

**1.Virüsün Dış Kaplamasını Bozma:** Perilen türevleri, özellikle zarflı virüslerdeki (örneğin Herpes Virüsü) yağdan oluşan dış katmana (zarfa) yerleşir. Bu, zarfın yapısını ve sertliğini değiştirir. Virüs bu sayede konakçı hücreye girmek ve onunla birleşmek için gerekli olan füzyon işlemini gerçekleştiremez ve hücreye giriş yapamaz.

**2. Işıkla Zehirlleme:** Bazı perilen türevleri, ışığa maruz kaldıklarında fotosensitizör olarak çalışır. Bu durumda; çevrelerindeki oksijeni uyararak reaktif oksijen türleri (ROS) üretirler. Bu reaktif maddeler, virüsün yapısındaki proteinlere ve lipitlere doğrudan kimyasal olarak zarar vererek virüsü inaktive eder.



## 12-Lazer yazıcılar

Fotoiletkenlik, bir maddenin üzerine düşen elektromanyetik ışınımı soğurduğunda elektriksel iletkenliğinin değişmesi yeteneğidir. Bu yeteneğe sahip organik fotoiletkenler, ışık enerjisini elektrik sinyaline dönüştürerek dijital görüntülerin kağıt üzerine fiziksel olarak aktarılmasını sağlamak amacıyla kullanılır. Lazer yazıcılar ve fotokopi makineleri bu enerji dönüşümünün kullanıldığı cihazlara örnektir. Perilen tabanlı supramoleküler yapılar, çift katmanlı kserografik cihazlarda "Yük Üretim Katmanı" (CGL) olarak görev yaparlar. Bu mekanizmada perilenin temel işlevi, lazer ışığıyla uyarıldığında elektron-boşluk çiftleri oluşturmaktır. Oluşan bu yükler, CGL ve "Yük Taşıma Katmanı" (CTL) arasındaki arayüzde etkili bir şekilde ayrılmaktadır; özellikle uyarılmış durumdaki perilen moleküllerinin, katmanlar arası sınırdaki delik taşıyıcı moleküllerle girdiği etkileşim sonucu yükler serbest kalarak elektrostatik görüntünün oluşmasını sağlar.



**DİNLEDİĞİNİZ İÇİN  
TEŞEKKÜRLER 😊**



# Kaynakça

- Karuk Elmas, Ş. N. (2019). Biyotiyollerin tayini için perilen diimid temelli floresans problemlerin geliştirilmesi ve uygulamaları [Doktora tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi]. Yükseköğretim Kurulu Ulusal Tez Merkezi.
- Ma, Y., Zhang, F., Zhang, J., Jiang, T., Li, X., Wu, J., & Ren, H. (2016). A water-soluble fluorescent pH probe based on perylene dyes and its application to cell imaging. *Luminescence*, 31(1), 102–107.
- Chen, P., & Han, L. (2012). Development of perylene diimide derivatives for efficient organic solar cells. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(14), 2603-2615
- Adachi, C. (2014). Third-generation organic electroluminescence materials. *Japanese Journal of Applied Physics*, 53(6), 060101.
- Tang, C. W., & VanSlyke, S. A. (1987). Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(24), 913-915.
- Fan, Y., Liang, R., Zhang, S., Guo, Z., Zhu, G., & Ma, A. (2016). Impact of the -344C/T CYP11B2 gene polymorphism on the efficacy and safety of eplerenone in heart failure patients. *Cardiovascular Journal of Africa*, 27(5), 295–299
- Ongun, M. Z., & Acar, H. Y. (2016). Polyoxy-Derivatized Perylenediimide as Selective Fluorescent Ag (I) Chemosensor. *Journal of Fluorescence*, 26(6), 2055–2063.
- Chen, S., Xue, Z., Gao, N., Yang, X., & Zang, L. (2020). Perylene Diimide-Based Fluorescent and Colorimetric Sensors for Environmental Detection. *Sensors*, 20(3), 917.
- (L. Rossetti, M. Franceschin, S. Schirripa, A. Bianco, G. Ortaggi and M. Savino " Selective interactions of perylene derivatives having different side chains with inter- and intramolecular G-quadruplex DNA structures. A correlation with telomerase inhibition" *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 15 (2005) 413–420)

- (T. Keskin , B. S. Isgor, Y. G. Isgor, F. Yukruk, "Evaluation of Perylenediimide derivatives for potential therapeutic benefits on cancer chemotherapy", Chemical Biology & Drug Design, 80, 675-681, 2012)
- Martini, C. et al. (2020). Structure and Dynamics of Perylene Bisimide Pigments for “Cool” Organic Coatings by Solid-State NMR: A Combined Experimental and DFT Study. ACS Publications
- (Yukruk, F.; Dogan, A. L.; Canpinar, H.; Guc, D.; Akkaya, E. U., ‘Water Soluble Green Perylenediimide (PDI) Dyes as Potential Sensitizers for Photodynamic Therapy’, Org. Lett.; (Communication); 2005; 7(14); 2885-2887)
- <https://cancerhistoryproject.com/people/thomas-dougherty-phd-pioneer-of-photodynamic-therapy/>
- Yağan, Ş. (2014). Perilendiimid türevlerinin sentezi ve antimikrobiyal aktivitelerinin saptanması (Yüksek Lisans Tezi). Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.
- Yadav, S. K., Kumari, S., Saini, M., & Das, S. (2023). A colorimetric microplate-based assay for screening of antivirals against the enterovirus 71. Journal of Virological Methods, 317, 114674.
- Ustinov, A. V., Dewangan, N., Das Jana, I., Yadav, S., Sardar, A., Islam, A., Das, A., Kucukkaya, M., Akıncı, A., Ceylan, C. M., Jha, N. K., & Alferova, V. (2023). Alkyl Derivatives of Perylene Photosensitizing Antivirals: Towards Understanding the Influence of Lipophilicity. International Journal of Molecular Sciences, 24(22), 16483
- Law, K. Y. (1993). Organic photoconductive materials: Recent trends and developments. Chemical Reviews, 93(1), 449-486.