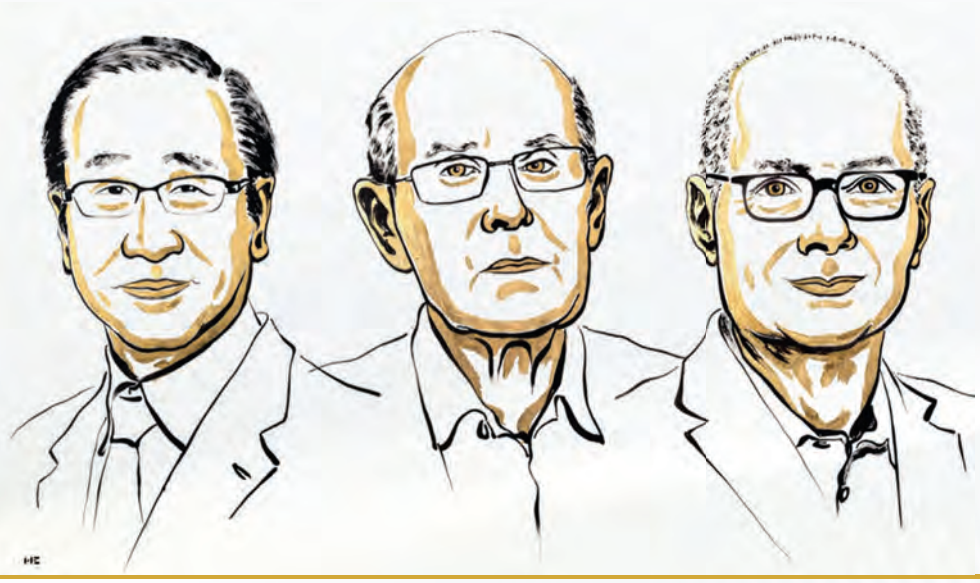
2025 Nobel Kimya Ödülü

Metal Organik Kafes (MOF) Malzemelerin Geliştirilmesi Çalışmalarına Verildi



Ill. Niklas Elmehed © Nobel Prize Outreach

Hayriye Yetiş Avcı [*TÜBİTAK Bilim ve Teknik Dergisi*

Bu yılın Nobel Kimya Ödülü metal organik kafes (MOF) yapılar olarak bilinen hayli gözenekli yapıdaki malzemelerin geliştirilmesiyle ilgili. İsveç Kraliyet Bilim Akademisinden yapılan açıklamada ödülün 2025 yılı sahipleri Kyoto Üniversitesinden Susumu Kitagawa, Melbourne Üniversitesinden Richard Robson ve Berkeley'deki Kaliforniya Üniversitesinden Omar M. Yaghi oldu. İlk MOF malzemeleri geliştirerek sahip oldukları büyük potansiyeli ortaya çıkarmaları nedeniyle ödüle layık görülen bu isimler, on binlerce çeşit MOF malzeme tasarlamanın da önünü açtı.

MOF'lar karbondioksit gibi molekülleri tutma ve depolama, "sonsuz kimyasallar" olarak isimlendirilen zararlı kimyasal maddeleri sudan ayrıştırma, ilaçların vücut içinde taşınması gibi birçok amaç için özel olarak geliştirilebilen malzemelerdir. Daha spesifik olarak MOF'lar meyveden yayılan etilen gazını tutarak meyvenin daha geç olgunlaşmasını sağlayabilir ya da su ve toprağa karışan ilaç kalıntılarını zararsız bileşiklere dönüştürebilir. Peki çevreden sağlığa birçok alanda yenilikçi çözümler sunan ve 21. yüzyılın malzemesi olarak nitelendirilen MOF yapılar nasıl geliştirildi? Gelin Nobel Ödülü'ne giden yolda bu malzemelerin geliştirilme hikâyesine birlikte bakalım.

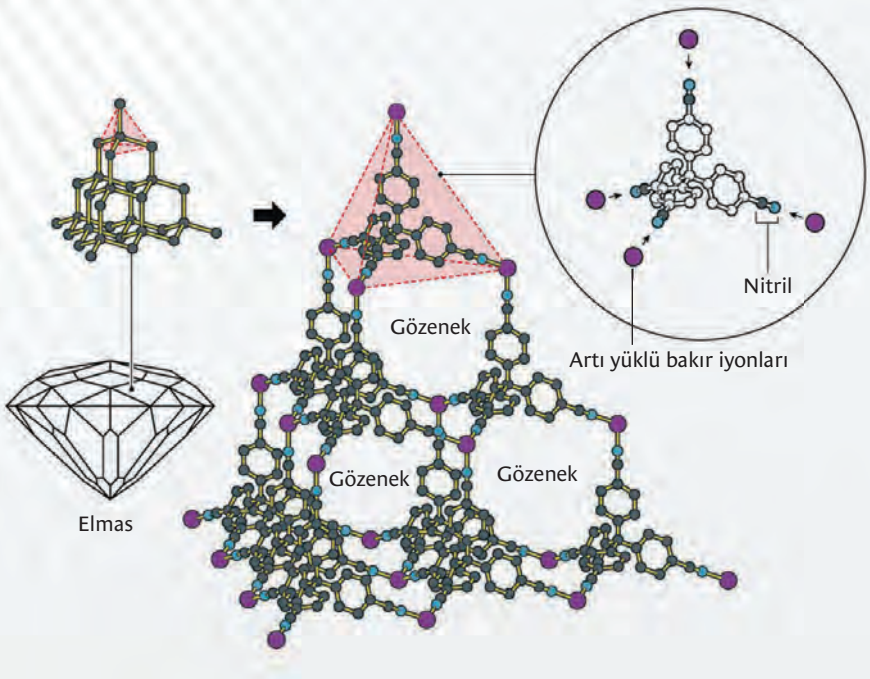
Büyük Fikrin Öncüsü Ahşap Toplar

Yıl 1974'tü. Melbourne Üniversitesinde ders veren Richard Robson, öğrencilerin ahşap topları ve çubukları kullanarak moleküler yapıları modelleyebilmesi için bir sistem tasarlamak istiyordu. Ahşap toplar atomları, çubuklar ise atomları birbirine bağlayan kimyasal bağları temsil edecekti. Çubukları toplara takabilmek için topların üzerine delikler açılması gerekiyordu. Ancak her atomun kimyasal bağ yapma şekli yani bağ sayısı ve yönü farklı olduğu için deliklerin yeri rastgele olamazdı. Robson topların üzerine delinecek noktaları işaretledikten sonra atölyeye gönderdi.

Ahşap toplar atölyeden geldiğinde bunlardan bazı moleküller tasarlamayı denedi. O esnada şunu fark etti: Deliklerin konumu tasarlamak istediği moleküllerin otomatik olarak doğru geometrik yapıya sahip olmasını sağlıyordu. Yani deliklerin yeri rastgele değildi, bir atomun hangi yönde kaç bağ yapacağı bilgisini "doğal" olarak taşıyordu. Peki bu bilgiyi atomları tek tek birbirine bağlamak yerine farklı molekül türlerini birbirine bağlamak için kullanıp daha büyük yapılar tasarlayabilir miydi?

Robson, her yıl derslerinde kullanmak üzere ahşap top ve çubukları ortaya çıkardığında aklına aynı fikir geliyordu. Bu fikri hayata geçirmeye karar vermesi on yıldan fazla sürdü. Her bir karbon atomunun dört farklı karbon atomuyla bağlı olduğu elmastan aldığı ilhamla basit modeller geliştirerek çalışmalarına başladı. Kendi modelinde karbon atomlarının yerine artı yüklü bakır iyonlarını kullandı. Karbonda olduğu gibi bu iyonlar da dört bağ kurma eğilimindeydi. Robson, bakır iyonlarını 4',4'',4''',4''''- tetra siyano tetrafenil metan isimli bir molekül ile bir araya getirdi. Dört bağlanma noktasına sahip bu molekülün her kolunun ucunda nitril adı verilen fonksiyonel bir grup bulunuyordu. Eksi yüklü nitril grupları ise artı yüklü bakır iyonlarını çekiyordu.

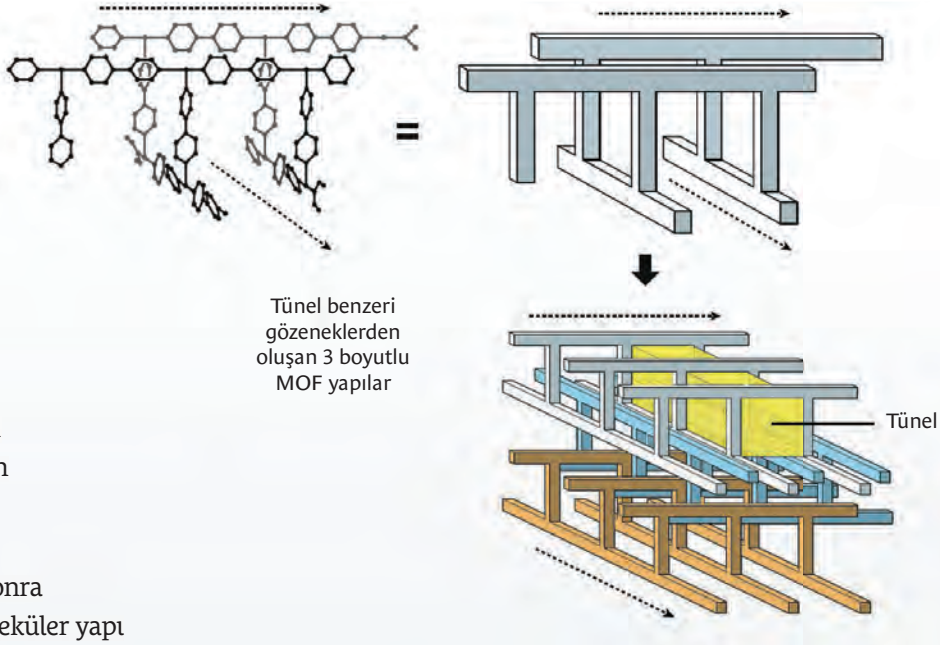
O dönemde kimya alanında çalışan çoğu bilim insanı, bakır iyonları ile dört bağlanma noktasına sahip moleküller bir araya geldiğinde iyon ve moleküllerden oluşan düzensiz bir yapı oluşacağını düşünüyordu. Ancak iyon ve moleküller Robson'ın öngördüğü gibi büyük bir moleküler yapı meydana getirecek şekilde kendiliğinden organize oldu ve elmasta olduğu gibi düzenli kristal bir yapı



Elmasın yapısından ilham alan Richard Robson'ın geliştirdiği kristal yapı

©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences

oluşturdular. Ancak atomların arasında neredeyse hiç boşluğun olmadığı elmasın aksine bu yeni kristal yapı çok sayıda büyük gözeneğe sahipti. Robson'ın bu yenilikçi tasarımı 1989'da *American Chemical Society* dergisinde yayımlandı. Makalesinde buluşunun daha önce hiç görülmemiş işlevlere sahip malzemeler geliştirmede yol gösterici olma potansiyelinden bahsetmişti. Bu öngörüsü ilerleyen yıllarda gerçeğe dönüşecekti.



©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences

Çalışması yayımlandıktan bir yıl sonra Robson, gözenekli birkaç yeni moleküler yapı tanıttı. Bu yapılardan birini iyon alışverişi için kullandı. Gözenekleri iyonlarla dolu yapıyı, farklı tür iyonlar içeren bir sıvıya daldırdığında gözeneklerdeki ve sıvıdaki iyonların yer değiştirdiğini gözledi. Böylece tasarladığı yapının madde alışverişi yapabildiğini ortaya koydu.

Robson, bu yaklaşımı kullanarak gözenekleri belirli kimyasal maddeler için uygun olan kristal yapılar tasarlamanın mümkün olduğunu gösterdi. Örneğin bu moleküler yapıların kimyasal tepkimelerde katalizör (kendisi tepkimelerde harcanmadan tepkimenin hızını artıran madde) olarak kullanılabileceğini ileri sürdü. Ancak Robson'ın tasarımları dayanıksızdı ve kolayca dağılıyordu. Bu nedenle bazı bilim insanları bu yapıların faydasız olduğunu düşündü. Ancak Robson'ın doğru yolda ilerlediğini ve geleceğe dair fikirlerinin yeni keşiflerin öncüsü olabileceğini düşünenler de vardı. Bu öngörüleri sağlam bir temele oturtacak isimler Susumu Kitagawa ve Omar Yaghi idi. 1992 ve 2003 yılları arasında birbirlerinden bağımsız olarak bir dizi çığır açıcı keşifte bulundular.

Bir Filozofun Sözüyle Başlayan Keşif

Susumu Kitagawa genç bir öğrenciyken 1949 yılında Nobel Fizik Ödülü'nü kazanmış olan Hideki Yukawa'nın bir kitabını okumuştu. Kitapta Yukawa, eski bir Çinli filozof olan Zhuangzi'den söz ediyordu. Filozofun bir şeyin hemen fayda sağlamasa bile ileride çok değerli olabileceğini ifade eden sözleri Kitagawa'yı çok etkiledi. Bu söz onun kariyeri boyunca benimsediği bir ilke oldu: Görünüşte "işe yaramaz" şeyler aslında çok değerli olabilir. Dolayısıyla Kitagawa, gözenekli moleküler yapılar üzerinde çalışmaya başladığında bunların belirli bir amaca hizmet etmesi gerektiğini düşünmedi.

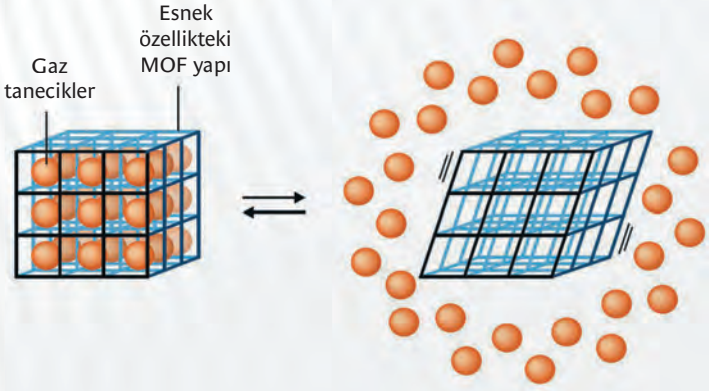
1992'de tanıttığı ilk gözenekli moleküler yapı, aseton moleküllerinin yerleşebileceği gözeneklere sahip iki boyutlu bir malzemeydi. Bu yapı görünüşte pek işe yarar olmasa da ona, molekülleri yapı taşı olarak kullanarak gözenekli malzemeler geliştirme yolunda yeni bakış açıları

kazandırdı. Robson gibi o da tasarımında daha büyük moleküllerle birbirine bağlanan artı yüklü bakır iyonlarını kullandı.

Kitagawa, molekülleri kullanarak yeni yapılar inşa etme yöntemi üzerine deneyler yapmaya devam etmek istiyordu. Ancak araştırma desteklerine başvurduğunda mali destek sağlayan kurumlar, Kitagawa'nın çalışmalarının yararlı bir çıktısı olmayacağını düşündü. Çünkü ürettiği malzemeler dayanıksızdı ve henüz belirli bir amaca hizmet etmiyordu. Bu nedenle yaptığı birçok proje başvurusu reddedildi. Ancak pes etmedi ve 1997'de ilk önemli başarısını elde etti.

Kitagawa'nın araştırma ekibi 4,4 -bipiridin adlı molekül ile kobalt, nikel ya da çinko iyonlarını kullanarak üç boyutlu MOF yapıları oluşturdu. Bu yapılar birbirine bağlı tünel benzeri gözeneklere sahipti. Malzemelerden birini kurutarak gözeneklerin içindeki suyu uzaklaştırdıklarında yapı kararlı hâle geldi. Artık gözenekler gazlarla bile doldurulabiliyordu. Malzeme metan, azot ve oksijen gazlarını, şeklini değiştirmeden yapısına alıp geri salabiliyordu.

Kitagawa'nın tasarladığı yapılar kararlı ve işlevsel olsa da bu yeni araştırma alanı mali destek sağlayan kurumlar için hâlâ bir anlam ifade etmiyordu. Çünkü gözenekli yapıda ve dayanıklı bir malzeme olan zeolitler halihazırda kullanılıyordu. Silisyum dioksitten üretilen zeolitler gazları soğurabiliyordu. Bu nedenle aynı işlevi zeolitler kadar iyi yapamayan bir malzemeye ihtiyaç yoktu.



©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences

Susumu Kitagawa'nın araştırmalarına mali destek alabilmesi için MOF'ları diğer malzemelerden faklı kılan özelliğinin ne olduğunu ortaya koyması gerekiyordu. Bu sorunun yanıtını 1998 yılında *Bulletin of the Chemical Society of Japan* dergisinde yayımladığı bir makalede açıkladı ve MOF'ları benzersiz kılan özellikleri sıraladı. Örneğin birçok farklı molekülden üretilebilirler. Bu nedenle farklı işlevleri yerine getirme konusunda muazzam bir potansiyele sahiptirler. Genellikle sert malzemeler olan zeolitlerin aksine MOF'lar malzemeye esneklik kazandıran moleküler yapı birimlerinden oluşur. Kitagawa, bu fikirlerini pratiğe dökmek için diğer araştırmacılarla birlikte esnek yapıda MOF'lar geliştirmeye başladı.

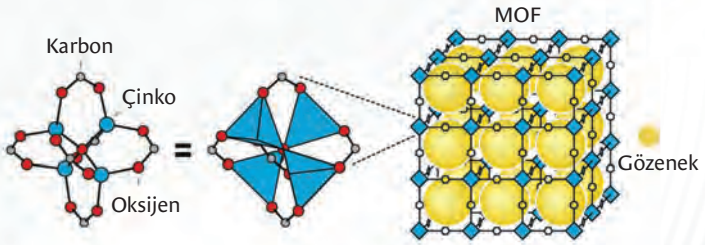
Kütüphane Raflarından Nobel'e Uzanan Yol

Omar Yaghi, Ürdün'ün Amman şehrinde çok sayıda kardeşiyle birlikte elektrik ve suyun olmadığı tek odalı bir evde büyüdü. Okul onun için zorluklarla dolu hayatından biraz olsun uzaklaşabildiği bir sığınaktı. 10 yaşındayken okul kütüphanesinin raflarından rastgele seçtiği bir kitapta gördüğü resimler onu çok etkiledi. Moleküler yapılarla ilk karşılaşması bu şekilde oldu.

Yaghi, 15 yaşında eğitimini devam ettirmek üzere ABD'ye taşındı. Kimyaya duyduğu ilginin devamında yeni malzemeler tasarlama üzerine çalışmaya başladı. Yeni moleküller üretmek için kullanılan geleneksel yöntemlerin dışına çıkmak ve yeni malzemeler üretmenin daha kontrol edilebilir yollarını bulmak istiyordu. Çünkü istenilen bir molekülü elde etmek için kullanılan geleneksel yöntemlerde kimyacılar, farklı maddeleri bir kapta bir araya getirip tepkimeye girmesini sağlıyordu. Sonuçta hedeflenen molekülle birlikte, ondan ayrılması gereken başka yan ürünler de oluşuyordu.

1992'de Arizona State Üniversitesinde araştırma grubu lideri olarak göreve başladığında Yaghi'nin ilk amacı, akıllıca bir tasarımla farklı kimyasal bileşenleri kullanarak büyük kristal yapılar elde etmekti. Bu, zorlu bir süreç oldu ancak sonrasında metal iyonlarını organik moleküllerle (ana iskeleti karbon atomlarından oluşan moleküller) birleştirmeyi başardı. 1995'te iki boyutlu iki farklı malzemeyle ilgili bir çalışma yayımladı. Bu malzemeler bakır ya da kobalt iyonları ile organik moleküllerden oluşan ağ benzeri yapıya sahipti. Üstelik malzemelerden bir tanesinin gözenekleri başka moleküllerle tamamen doldurulduğunda 350°C'ye kadar ısıtılsa bile yapısı bozulmuyordu. Yaghi, sonuçları *Nature* dergisinde yayımlanan çalışmasında ilk kez metal organik kafes (MOF) yapılar terimini kullandı. O günden itibaren bu terim metal iyonlarının organik moleküller tarafından tekrarlayan bir düzende birbirine bağlanarak oluşturduğu geniş gözenekli yapıları ifade etmek için kullanılıyor.

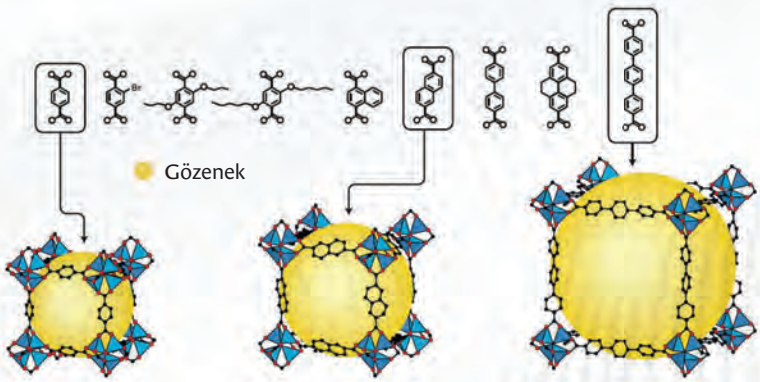
Sıradaki dönüm noktasının kahramanı Yaghi'nin 1999 yılında tanıttığı MOF-5 isimli malzemeydi. MOF malzemeler arasında en bilinen örnek olan bu yapı, son derece geniş gözeneklere ve kararlı bir moleküler yapıya sahipti. Gözenekleri boşken bile 300°C'ye kadar ısıtıldığında yapısı bozulmadan dayanabiliyordu. Birkaç gramlık MOF-5'in bir futbol sahası büyüklüğünde yüzey alanına sahip olması, aynı miktardaki zeolitten çok daha fazla gaz soğurabileceği anlamına geliyordu.



Kübik gözeneklere sahip kararlı yapıdaki MOF-5

Araştırmacıların esnek yapıda MOF'lar geliştirmeyi başarması sadece birkaç yıl sürdü. Bu malzemelerden biri Susumu Kitagawa'ya aitti. Kitagawa'nın ürettiği malzemenin gözenekleri su ve metanla doldurulduğunda şekil değiştiriyor, bu maddeler boşaltıldığında ise orijinal şekline geri dönüyordu. Yani soluk alıp verirken şekli değişen akciğerler gibi şekli değişse de kararlı yapısını koruyordu.

Omar Yaghi, *Science* ve *Nature* dergilerinde yayımladığı iki makalesinde MOF'ların yapısını kontrollü bir şekilde değiştirerek farklı özellikler kazandırmanın mümkün olduğunu gösterdi. MOF malzemelerin binlerce türünün üretilebileceğini ispatladı. MOF-5'in, orijinal malzemeye göre daha büyük ve daha küçük gözeneklere sahip olan 16 çeşidini üretti. Bunlardan bir tanesi metan gazını yüksek miktarda depolayabiliyordu. Yaghi, bu özelliğin yenilenebilir kaynaklardan elde edilen doğal gaz (RNG) ile çalışan araçlarda kullanılabileceğini öne sürdü.



Çeşitli boyutlarda gözeneklere sahip MOF-5 örnekleri

Bundan sonra MOF yapılar dünya genelinde bilim insanları tarafından büyük ilgi gören bir araştırma alanı hâline geldi. Araştırmacılar yeni MOF yapılar üretmek için kullanılabilecek çeşitli kimyasal bileşenlerden oluşan bir moleküler kit geliştirdi. Farklı şekil ve

©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences

özelliklere sahip olan bu bileşenler, farklı amaçlar için kullanılabilecek yeni MOF'lar tasarlamak için mükemmel bir potansiyel sunuyordu. Tasarım süreci ise bilimsel planlama ya da yapay zekâ modelleri ile gerçekleştirilebiliyordu. Örneğin Yaghi'nin araştırma grubu Arizona Çölü'nde havadan su elde edebilen bir MOF malzeme geliştirdi.

Günümüzde farklı işlevlere sahip çok sayıda MOF malzeme üretilmeye devam ediliyor. Bu malzemelerin sahip olduğu potansiyelin farkında olan birçok şirket, seri üretime ve malzemelerin ticarileştirilmesine yönelik yatırımlar yapıyor. Mesela elektronik endüstrisinde, yarı iletken malzemelerin üretim sürecinde ihtiyaç duyulan bazı zehirli gazları tutması amacıyla MOF yapılar kullanılıyor. Ayrıca birçok şirket sera gazı salımını azaltmak için fabrikaların ve elektrik santrallerinin ürettiği karbondioksidi tutabilen MOF malzemeleri test ediyor.

Ülkemizde MOF malzemeler üzerine yapılan çalışmalar büyük bir hızla ilerlerken bu alanda öncü projeler yürüten bilim insanlarımız önemli başarılara imza atmaya devam ediyor. *Bilim ve Teknik* dergisi olarak geçtiğimiz aylarda, MOF yapılara yönelik uluslararası düzeyde üstün nitelikli çalışmalara imza atan Prof. Dr. Seda Keskin Avcı ve Doç. Dr. İlknur Eruçar Fındıkçı ile hayat öykülerine, ödüller getiren başarılı araştırmalarına ve gençlere tavsiyelerine yer verdiğimiz söyleşiler gerçekleştirerek dergimizin Mart 2025 ve Temmuz 2025 sayılarında yayımlamıştık. İlgili yazılara erişmek için kare kodları akıllı cihazınıza okutabilirsiniz. ■

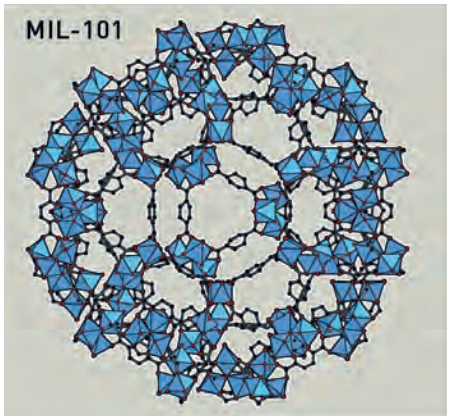
Doç. Dr. İlknur Eruçar Fındıkçı ile Biyouyumlu Metal Organik Kafes Yapıların Enerji ve Biyomedikal Uygulamaları Üzerine

Prof. Dr. Seda Keskin Avcı ile Metal Organik Çerçeveli Yapılar Üzerine

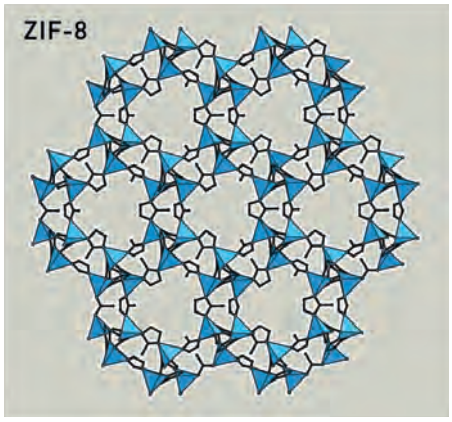
Kaynak

https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2025/popular-information/

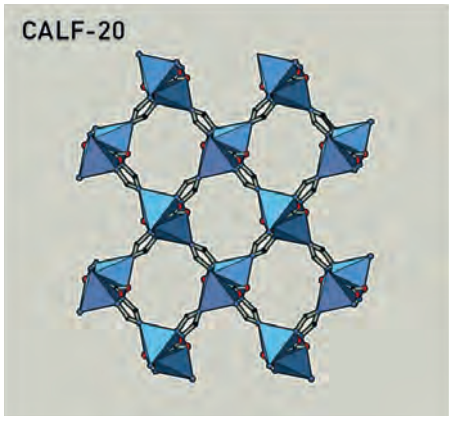
MOF yapılara örnekler



Katalizör görevi görerek zararlı kimyasal maddeleri sudan ayrıştırmada ve yüksek miktarda hidrojen ve karbondioksit depolamada kullanılan bir MOF yapı



Atık sulardaki nadir toprak elementlerini toplamak amacıyla test edilmiş bir MOF yapı



Kanada'daki bir fabrikada test edilmekte olan karbondioksit soğurma kapasitesi olağanüstü derecede yüksek bir MOF yapı

©Johan Jarnestad/The Royal Swedish Academy of Sciences