



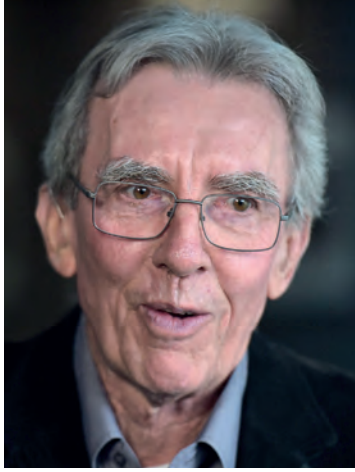
2016 Kimya Nobel'i'nin Öyküsü

Moleküller Nasıl Makineye Dönüştü?

2016 Nobel Kimya Ödülü, bir saç telinin binde biri incelikte moleküler makineler geliştirmelerinden ötürü Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart ve Bernard L. Feringa'ya verilecek. İşte bu üçlünün, molekülleri birbirine bağlayarak minik bir asansörden tutun minyatür kaslara kadar moleküler ölçekte çeşitli makineler tasarlamasının öyküsü...

Makineleri ne kadar küçülebilirsiniz? Nanoteknolojideki gelişmelerle ilgili 1950'lerde ortaya koyduğu öngörülerle ses getiren Nobel Ödülü sahibi Richard Feynman'ın ileri görüşlü bir konuşma yaptığı 1984 tarihli konferansının başında sorduğu soruydu bu. Feynman, üzerinde pembe bir polo tişört ve bej bir şortla ve yalınayak bir halde dinleyicilere şöyle seslendi: "Gelin hareketli parçaları olan çok çok küçük makineler üretebilme olanağı üzerine konuşalım."

Feynman nanometre ölçeğinde makineler üretmenin mümkün olduğundan emindi. Bakterilerdeki flagellayı (kamçı), döndüğü zaman bakteriyi ileri doğru hareket ettiren tirbuşon biçimli makromoleküllü örnek gösteriyordu. Peki insanlar -devasa elleriyle- ancak bir elektron mikroskopuyla görülebilecek kadar küçük makineler üretebilir miydi?



Jean-Pierre Sauvage



Sir J. Fraser Stoddart



Bernard L. Feringa

Geleceğe Dönük Bir Öngörü- Moleküler Makineler 25-30 Yıl İçinde Gerçek Olacak

Bunu yapmanın bir yolu kendi elinizden daha küçük bir çift mekanik el üretmeniz, sonra bu ellerin daha küçük bir çift el üretmesi, sonra da bu ellerin bir çift el üretmesi ve sonunda çok küçük makineler üretebilecek çok küçük bir çift el elde edilmesiydi. Feynman bunun denendiğini ancak pek başarı sağlayamadığını söyledi.

Richard Feynman'ın daha çok güvendiği bir başka stratejiye bu makineleri aşağıdan yukarı bir yaklaşımla oluşturmaktı. Bu kuramsal yapıda farklı maddeler, örneğin silisyum, bir atom tabakası diğerinin üstüne gelecek biçimde bir yüzeye püskürtülecekti. Daha sonra bazı tabakalar kısmen çözündürülüp uzaklaştırılarak elektrik akımıyla kontrol edilebilen hareketli parçalar oluşturulacaktı. Feynman'ın geleceğe yönelik tasavvurunda böyle bir yapı, örneğin minik bir fotoğraf makinesinde ışık almayı sağlayan açılır kapanır perdeyi oluşturmak için kullanılabilirdi.

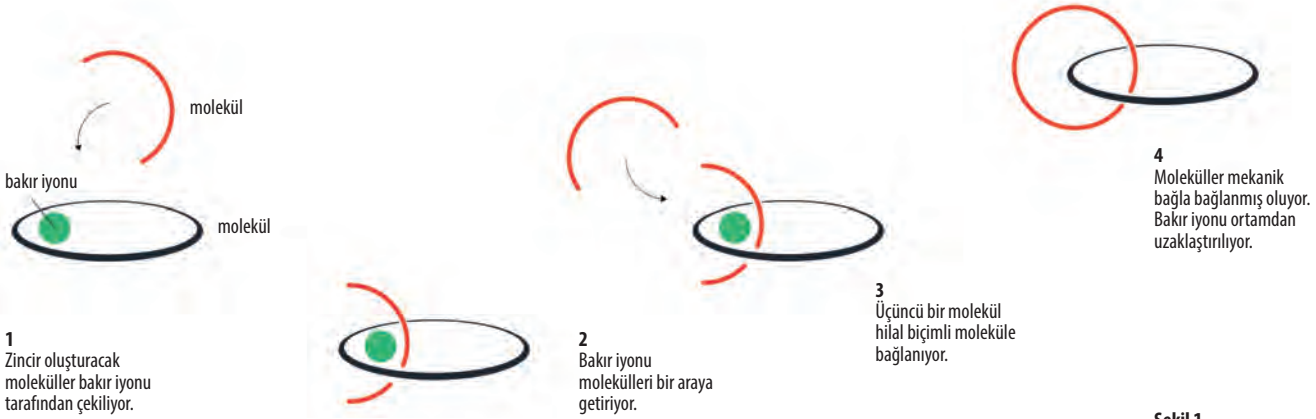
Konferansın amacı dinleyiciler arasındaki araştırmacılara ilham vermek ve onları mümkün olduğunu düşündükleri şeylerin sınırlarını zorlamaya teşvik etmektir. Feynman sonunda konuşmasını toparlarken dinleyicilere baktı ve muzip bir ifadeyle şunları söyledi: "Aşına olduğumuz makineleri yeniden tasarlarken size iyi eğlenceler dilerim. Bunun için bir 25-30 yıl süre tanıyın, bunların pratikte uygulamaları olacak. Nasıl uygulamaları olacağını ise bilmiyorum."

O sırada Feynman'ın da, dinleyiciler arasındaki araştırmacıların da bilmediği şeyse moleküler makinelerin üretilmesine yönelik ilk adımların çoktan atılmış olduğuydu. Ancak Feynman'ın öngördüğünden daha farklı bir biçimde...

Birbirine Mekanik Olarak Kenetlenmiş Moleküller

20. yüzyılın ortalarında kimyacılar gitgide daha gelişmiş moleküller oluşturma çabalarının bir parçası olarak halka şeklindeki moleküllerin birbirine bağlandığı moleküler zincirler üretme girişimlerinde bulunuyordu. Bunu başaran kişi sadece harikulade yeni bir molekül tasarlamış olmakla kalmayacak aynı zamanda yeni bir bağ türü de bulmuş olacaktı. Normalde moleküller atomların birbirleriyle elektronlar paylaştığı güçlü *kovalent bağlarla* bir arada durur. Hayal edilense bunun yerine moleküllerin -atomlar birbiriyile doğrudan etkileşmeden- birbirine kenetlendiği *mekanik bağlar* oluşturmaktı.

1950'lerde ve 1960'larda birkaç araştırma grubu moleküler zincirler elde ettiğini duyurduysa da elde ettikleri madde miktarları o kadar azdı ve yöntemleri o kadar karmaşıktı ki bu moleküllerin kullanılabilirliği sınırlıydı. Bu alandaki gelişmeler işlevsel kimyadan çok entelektüel merak ürünü sayılıyordu. Yıllar süren yenilgilerden sonra pek çok insan umudunu yitirmişti ve 1980'lerin başında bu alan, yaşanan bezginlikler sonucunda bir kenara itilmiş durumdaydı. Ancak 1983'te çığır açıcı bir gelişme oldu. Kimyacı Jean-Pierre Sauvage liderliğindeki bir araştırma grubu sıradan bir bakır iyonu kullanarak molekülleri kontrol altına almayı başardı.



Şekil 1. Jean Pierre Sauvage molekülleri mekanik bağla kenetlemek için bakır iyonu kullandı.

Jean-Pierre Sauvage Molekülleri Bakır İyonu Etrafında Topluyor

Bilimsel araştırmalarda sıkça rastlandığı üzere ilham tamamen farklı bir alandan gelmişti. Jean-Pierre Sauvage, fotokimya alanında yani kimyacıların güneş ışınlarında bulunan enerjiyi tutup bunu kimyasal tepkimeler oluşturmak üzere kullanabilen molekül kompleksleri geliştirdiği alanda çalışıyordu. Jean-Pierre Sauvage fotokimyasal olarak etkin bu molekül komplekslerinden birinin modelini yaptığında bunun moleküler zincirlere benzerliğini fark etti: İki molekül bir bakır iyonu etrafında birbirine kenetlenmiş durumdaydı.

Bunu fark etmesi Jean-Pierre Sauvage'in araştırmalarında önemli bir dönüm noktası oldu. Sauvage'in araştırma grubu fotokimyasal kompleksi model olarak bakır iyonu tarafından çekilen biri halka, biri hilal biçimli iki molekül oluşturdu (Şekil 1). Bakır iyonu, molekülleri bir arada tutan bir çeşit yapıştırıcı kuvvet sağlıyordu. Araştırmacılar ikinci bir aşamada kimyasal tepkimelerden yararlanarak hilal biçimli molekülü yine hilal biçimli başka bir moleküle birleştirdi, böylece zincirdeki ilk bağlantı oluşturuldu. Araştırmacılar daha sonra görevini tamamlamış olan bakır iyonunu kompleksten uzaklaştırmayı başardı.

Kimyada tepkimelerin veriminden, yani başlangıçtaki moleküllerin hedef molekülü oluşturma oranından söz edilir. Birbirine mekanik olarak bağlı molekülleri oluşturmaya yönelik önceki girişimlerde araştırmacılar en fazla yüzde bir civarında verim elde edebiliyordu. Bakır iyonu sayesinde Sauvage verimi %42 gibi çarpıcı bir düzeye çıkarabildi. Böylece moleküler zincirler bir anda sadece entelektüel bir merak konusu olmaktan çıkıverdi.

Sauvage devrim niteliğindeki bu yöntem yardımıyla *topolojik kimya* adı verilen, araştırmacıların -sıklıkla metal iyonları kullanarak- molekülleri uzun zincirlerden karışık düğümlere kadar değişen ve gitgide daha karmaşıklaşan yapılar içinde birbirine kenetlediği araştırma alanını yeniden canlandırdı. Sauvage ve Stoddart (Stoddart'a birazdan geleceğiz) bu alanın önderleri oldu. İkisinin araştırma grupları çeşitli kültürel sembollerin moleküler versiyonlarını oluşturdu (Şekil 2). Ancak estetik moleküler düğümler 2016 Nobel Kimya Ödülü'nün öyküsü içinde sadece bir çeşni niteliğinde. Şimdi moleküler makinelerle geri dönelim.



Şekil 2 Araştırmacılar çeşitli kültürel sembollerin moleküler versiyonlarını oluşturdu.

Jean-Pierre Sauvage moleküller bir "trefoil" düğümü (a), Fraser Stoddart moleküller bir "Borromean" düğümü (b), Stoddart ile Sauvage birlikte bir Solomon düğümü (c) oluşturdu.

Moleküler Motora Doğru İlk Adım

Jean-Pierre Sauvage kısa bir sürede moleküler zincirlerin, yani katenanların (zincir anlamına gelen Latince *catena* sözcüğünden) sadece yeni bir molekül sınıfı olmadığını, aynı zamanda moleküler makinelerin oluşturulmasına yönelik ilk adımı temsil ettiğini fark etti. Bir makinenin işlev görebilmesi için birbirine göre hareket edebilen birkaç parçadan oluşması gerekiyordu. Birbirine kenetlenmiş iki halka bu gerekliliği sağlıyordu. 1994'te Jean-Pierre Sauvage'in araştırma grubu, enerji verildiğinde bir halkanın diğeri etrafında kontrollü olarak bir tur attığı bir katenan oluşturmayı başardı. Bu, biyolojik olmayan bir moleküler makinenin ilk embriyosuydu.

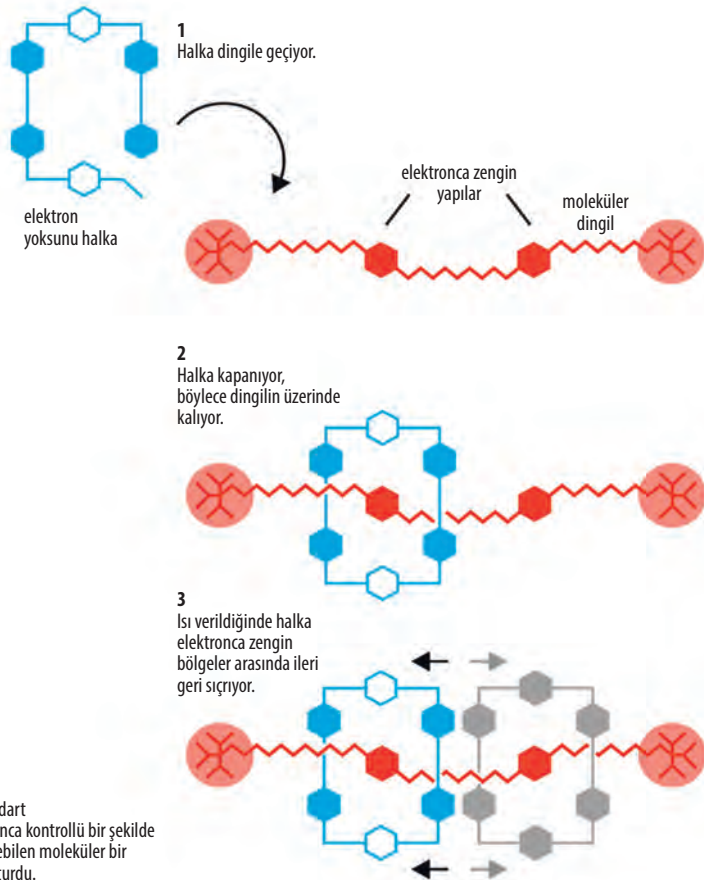
Moleküler bir makinenin ikinci embriyosu, İskoçya'da elektriğin ve modern hayatın hiçbir imkânının bulunmadığı bir çiftlikte büyüyen bir kimyacı tarafından oluşturuldu.

Fraser Stoddart Moleküler Bir Eksene Moleküler Bir Halka Geçiriyor

J. Fraser Stoddart çocukken evlerinde ne televizyon ne de bilgisayar vardı. Bunların yerine kendini yapbozlarla oyalıyordu. Böylece bir kimyacınnın ihtiyaç duyacağı bir beceriyi geliştireyordu: Şekilleri tanımak ve birbirlerine nasıl bağlanabileceklerini görmek. Ayrıca dünyada daha önce eşi benzeri görülmemiş yeni şekiller oluşturan bir çeşit moleküler sanatçı olma hayali de onu kimyaya çekmişti.

Fraser Stoddart 2016 Nobel Kimya Ödülü'ne konu olan moleküler tasarımlardan birini geliştirirken yine kimyanın birbirini çeken moleküller tasarlama potansiyelinden yararlanmıştı. Araştırma grubu 1991'de elektronlardan yoksun açık bir halka ile iki yerinde elektronca zengin yapılar bulunan uzun bir çubuk, bir çeşit dingil oluşturdu (Şekil 3).

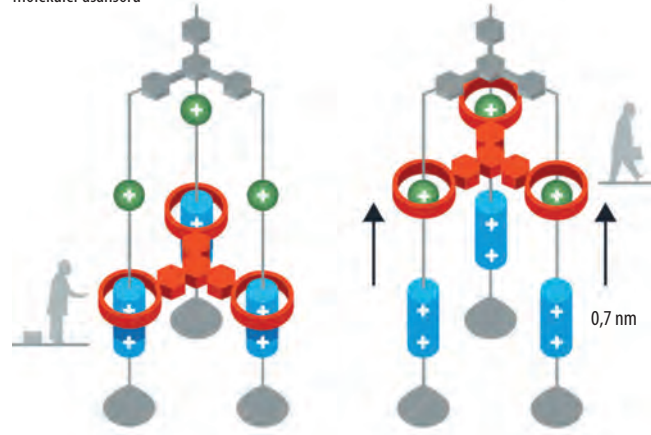
İki molekül bir çözelti içinde bir araya geldiğinde elektron yoksunu olanla elektronca zengin olan birbirini çekt ve halka dingilin üzerine geçmiş oldu. Sonraki basamakta araştırmacılar halkadaki açıklığı kapattı, böylece halka moleküler dingilin üzerinde takılı kaldı. Sonuçta Fraser Stoddart yüksek bir verimle bir rotaksan (bir dingile mekanik olarak bağlı halka biçimli molekül) üretmiş oldu.



Şekil 3. Fraser Stoddart dingil boyunca kontrollü bir şekilde hareket edebilen moleküler bir mekik oluşturdu.

Fraser Stoddart daha sonra halkanın dingil boyunca serbestçe hareket edebilmesinden yararlandı. Isı verdiğiinde halka dingilin elektronca zengin kısımları arasında minik bir mekik gibi ileri geri sığıyordu (Şekil 3). 1994'te bu hareketi tamamen kontrol altına almayı başardı, böylece elde ettiği sistemi normalde kimyasal sistemleri yöneten rastlantısallıktan kurtarmış oldu.

Şekil 4 Fraser Stoddart'ın moleküler asansörü

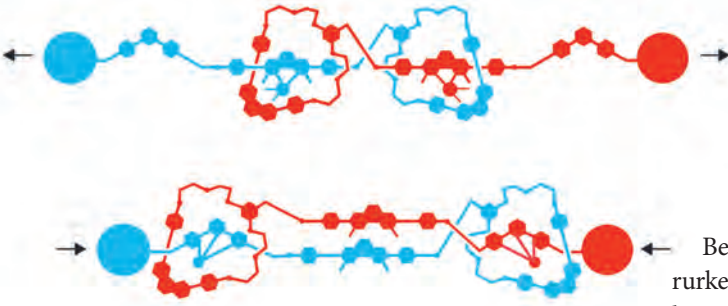


Bir Asansör, Bir Kas ve Minyatür Bir Bilgisayar Çipi

Stoddart'ın araştırma grubu 1994'ten beri çeşitli rotaksanları kullanarak aralarında kendini bir yüzeyden 0,7 nm (nanometre) yükseğe kaldırayabilen bir asansörün (2004, Şekil 4) ve rotaksanların çok ince bir altın yaprağı bükebildiği yapay bir kasın da (2005) bulunduğu çok sayıda moleküler makine üretti.

Fraser Stoddart ayrıca başka araştırmacılarla işbirliği yaparak 20 kB hafıza kapasiteli rotaksan temelli bir bilgisayar çipi geliştirdi. Bugünkü bilgisayar çiplerindeki transistörler çok küçük, ancak molekül temelli transistörlerle karşılaştırıldığında devasa kalıyorlar. Araştırmacılar moleküler bilgisayar çiplerinin bilgisayar teknolojisinde zamanında silisyum temelli transistörlerin yaptığı gibi devrim yaratacağını düşünüyor.

Jean-Pierre Sauvage ayrıca rotaksanların potansiyelini araştırdı. 2000 yılında araştırma grubu halkalı iki molekülü birbiri içinden geçirerek insan kas dokusundaki lifleri andıran elastik bir yapı oluşturmayı başardı (Şekil 5). Araştırmacılar ayrıca rotaksanın halkalarının dönüşümlü olarak farklı yönlerde dönüştü, motora benzeyen bir yapı oluşturdu.



Şekil 5
Jean-Pierre Sauvage halkalı iki molekülü birbirinin içinden geçirerek uzayıp kısalabilen bir yapı elde etti.

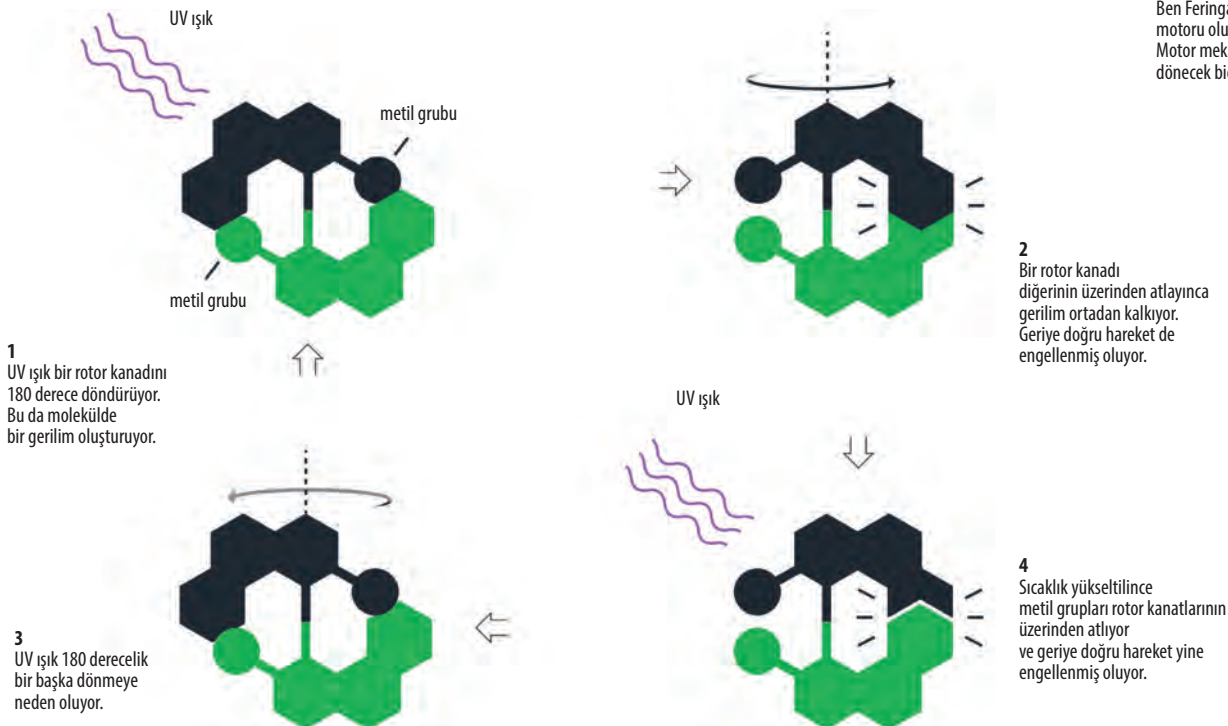
Sürekli aynı yönde dönen motorlar üretmek molekül mühendisliğinin önemli bir hedefiydi. 1990'lar da araştırmacılar buna yönelik çok çeşitli girişimlerde bulundu ancak ipi göğüsleyen Hollandalı araştırmacı Bernard (Ben) L. Feringa oldu.

Ben Feringa İlk Moleküler Motoru Üretiyor

Tıpkı Fraser Stoddart gibi Ben Feringa da bir çiftlikte büyümüş, sağladığı sınırsız yaratıcılık imkânlarından dolayı da kimyaya yönelmişti. Nitekim bir röportajında şöyle diyordu: "Belki de kimyanın gücü sadece bir şeyleri anlamamızı sağlamasından değil aynı zamanda yaratıcılığa, daha önce var olmayan molekülleri ve malzemeleri oluşturmaya imkân vermesinden kaynaklanıyor..."

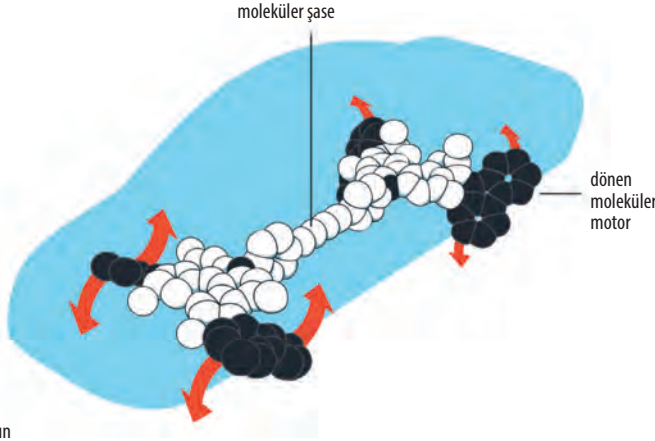
Ben Feringa 1999'da ilk moleküler motoru oluştururken motorun hep aynı yönde dönmesi için akıllıca stratejiler kullandı. Normalde moleküllerin hareketleri şansa bağlıdır; dönen bir molekül ortalama olarak sağa döndüğü kadar sola da döner. Ancak Ben Feringa mekanik olarak belirli bir yönde dönen bir molekül tasarladı (Şekil 6).

Molekül iki küçük rotor kanadına benzetilebilecek bölümlerden, iki karbon atomu arasındaki çift bağla bir arada duran yassı iki kimyasal yapıdan oluşuyordu. Her bir rotor kanadına bir metil grubu bağlıydı; bunlar ve rotor kanadının bazı kısımları, bir dişlinin tek yönde dönmesini sağlayan dişli mandalı gibi işlev göerek molekülü tek yönde dönmeye zorluyordu. Molekül bir morötesi (UV) ışık atımına maruz bırakıldığında rotor kanatlarından biri, merkezdeki çift karbon bağının çevresinde 180 derece dönüyordu. Bu sırada dişli mandalı işlevi gören kısım yerine oturuyordu. Sonraki ışık atımıyla rotor kanadı 180 derece daha dönüyordu. Böylece motor aynı yönde dönmeye devam ediyordu.



Şekil 6
Ben Feringa ilk moleküler motoru oluşturdu. Motor mekanik olarak belirli bir yönde dönecek biçimde tasarlanmıştır.

İlk motorun hızlı olduğu söylenemezdi, ancak Feringa'nın araştırma grubu motoru optimize etti. 2014'te motor saniyede 12 milyon devir yapabiliyordu. Araştırma grubu ayrıca 2011'de dört tekerlekli bir nano-araba oluşturdu; moleküler bir şase, tekerlek görevi gören dört motoru bir arada tutuyordu. Tekerlekler döndüğünde araba bir yüzeyde ilerliyordu (Şekil 7).



Şekil 7
Ben Feringa'nın
dört tekerlekli nano-arabası

http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/popular-chemistryprize2016.pdf

Moleküler Bir Motor Küçük Bir Cam Silindiri Döndürüyor

Bir başka çarpıcı deneyde Ben Feringa'nın araştırma grubu moleküler motorlar kullanarak 28 mikrometre uzunluğundaki (moleküler motordan 10.000 kat daha büyük) cam bir silindiri döndürdü. Yaptıkları deneyde motoru bir sıvı kristalin (kristal yapısına sahip bir akışkan) içine koydular. Sıvı kristalin sadece yüzde biri moleküler motorlardan oluşuyordu ancak araştırmacılar motorları döndürmeye başladığında motorlar gezindikçe sıvı kristalin yapısını değiştirdiler. Araştırmacılar cam silindiri sıvı kristalin üzerine yerleştirdiğinde motorların sağladığı hareket sayesinde silindir dönmeye başladı (Bu süreci gösteren birkaç video şu adresten indirilebilir: <http://www.nature.com/nature/journal/v440/n7081/supinfo/440163a.html>).

Yeni Moleküler Makineler Üretmek İçin Bir Alet Çantası

Jean-Pierre Sauvage, Fraser Stoddart ve Ben Feringa'nın moleküler makineler geliştirme yolundaki çığır açıcı adımları sonucunda tüm dünyada araştırmacıların gitgide daha ileri düzeyde tasarımlar yaparken kullandığı bir dizi kimyasal yapı ortaya kondu. Bunlar bugün gelişmiş moleküler makineler üretme çalışmalarında bir çeşit alet kutusu işlevi görüyor. Bugünkü moleküler makinelerin en çarpıcı örneklerinden biri amino asitleri tutup birbirine bağlayabilen bir moleküler robot. Bu robot 2013 yılında rotaksan temel alınarak oluşturuldu.

Başka araştırmacılar moleküler motorları uzun polimerlere tutturarak karmaşık bir ağ oluşturdu. Moleküler motorlar ışığa maruz kaldığında polimerleri karmaşık bir yığın halinde topluyor. Böylece ışık enerjisi moleküllerde depolanmış oluyor; eğer araştırmacılar bu enerjiyi açığa çıkarmak için bir teknik bulabilirse yeni bir pil çeşidi geliştirilebilir. Motorlar polimerleri topladığında malzeme aynı zamanda büzümüş de oluyor, buysa ileride ışığa tepki veren algılayıcıların geliştirilmesinde faydalı olabilir.

Dengeden Uzağa - Yeni ve Daha Canlı Bir Kimyaya Doğru

Araştırmacılara 2016 Nobel Kimya Ödülü getiren bilimsel gelişmelerin önemli bir yönü araştırmacıların moleküler sistemleri denge adı verilen durumdan uzaklaştırmış olması. Tüm kimyasal sistemler denge -daha düşük enerjili bir hal- arayışındadır ancak bu bir anlamda bir açmaz girilmesi demektir. Yaşamı örnek olarak verebiliriz. Bir şeyler yediğimizde vücudumuz yiyecekteki enerjiyi çıkarır ve bu enerjiyi moleküler sistemlerimizi denge durumundan daha yüksek enerjili durumlara getirmek için kullanır. Bu süreçte biyomoleküller vücudun işlemesi için gerekli kimyasal tepkimeleri yürütmek için enerji kullanır. Eğer vücudumuz kimyasal denge halinde olsaydı ölmüş olurduk.

Tıpkı yaşamın molekülleri gibi Sauvage'ın, Stoddart'ın ve Feringa'nın yapay molekülleri kontrollü görevler gerçekleştiriyor. Dolayısıyla kimya yeni bir dünyaya doğru ilk adımlarını atmış bulunuyor. Zaman bize bilgisayar teknolojisindeki minyatürleşmenin devrim yaratan etkisini açık biçimde gösterdi. Makinelerdeki minyatürleşmenin getirebileceklerinin ise henüz daha ilk aşamalarına tanık olduk. Gelişim açısından moleküler motorun şu anki durumu elektrik motorunun yaklaşık olarak 1830'lardaki durumuna denk sayılabilir. O dönemde de araştırmacılar laboratuvarlarında motor gücüyle dönen çeşit çeşit tekeri ya da manivelayı, bunların günün birinde çamaşır makinelerinin, fanların ve mutfak robotlarının temeli haline geleceği konusunda en küçük fikirleri olmadan gururla sergiliyordu. Sonuçta Feynman'ın ileri görüşlü konuşmasından 32 yıl sonra bile moleküler makinelerle ilgili gelecekteki nefes kesici gelişmeler konusunda ancak tahminlerde bulunuyoruz. Ancak konuşmasının başında sorduğu "Makineleri ne kadar küçültebilirsiniz?" sorusuna artık net bir cevabımız var: En az saç telinin binde biri kadar.

Kaynak

- "The Nobel Prize in Physics 2016 - Popular Information". *Nobelprize.org*. Nobel Media AB 2014. Web. 9 Nov 2016. <http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2016/popular.html>