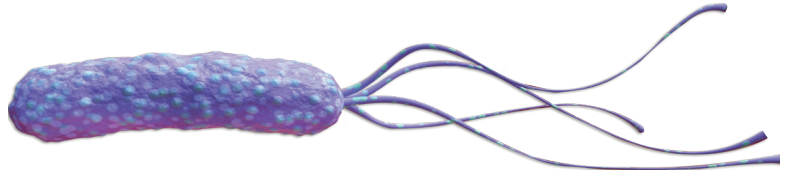


MOLEKÜLLER MAKİNELERE NASIL DÖNÜŞTÜLER?

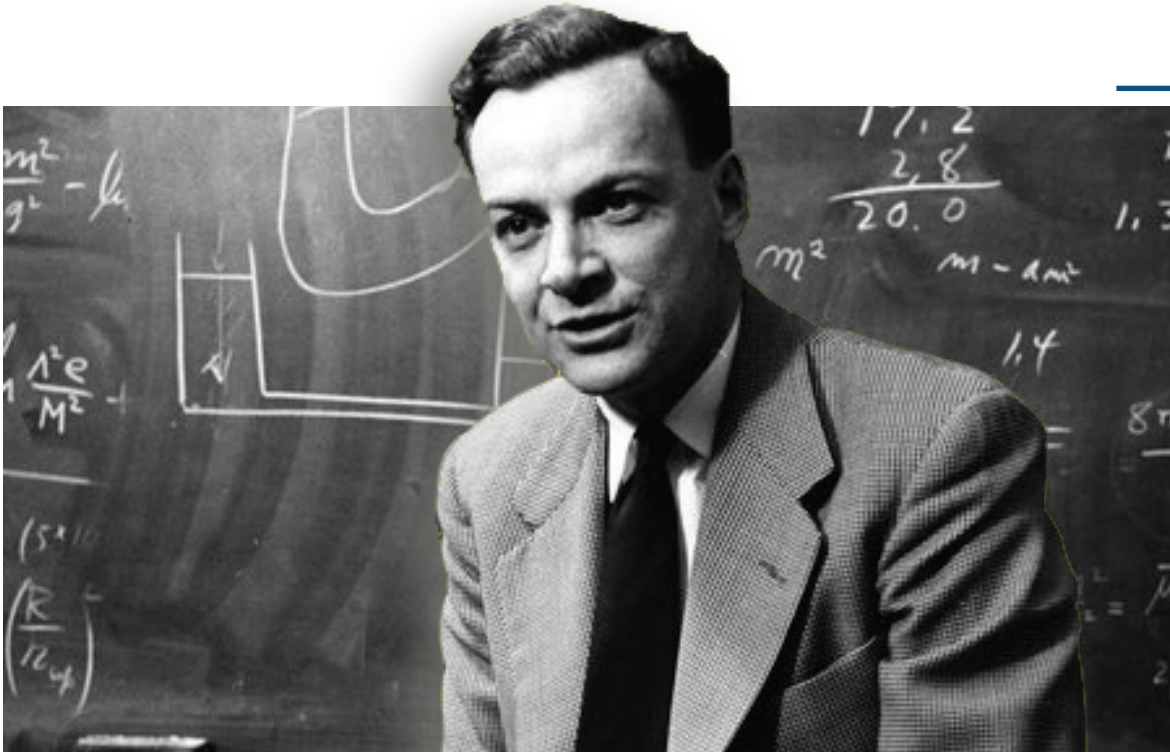
Merve Çalışır ve Dr. Adil Denizli

Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

2016 Nobel Kimya Ödülü, bir saç telinden bin kat daha ince moleküler makineler geliştirdikleri için Jean-Pierre Sauvage, Sir J. Fraser Stoddart ve Bernard L. Feringa'ya verildi. Bu, küçük motorlardan minik kaslara kadar her şeyi tasarlamak için molekülleri birbirine bağlamayı nasıl başardıklarının öyküsüdür. Makineyi ne kadar küçük yapabilirsiniz? Bu soru, 1950'lerde nanoteknoloji alanındaki gelişmelerle ilgili tahminleriyle ünlü Nobel Ödülü sahibi Richard Feynman'ın 1984'te bir konferansta gündeme getirdiği bir sorudur. Çıplak ayakları, pembe bir polo üst ve bej şortuyla izleyicilere döndü ve sordu: "Şimdi de çok küçük olan hareketli parçalara sahip makineler yapma olasılığından bahsedelim." Nanometre ölçeğinde boyutlara sahip makineler yapmanın mümkün olduğuna inanıyordu. Bunlar zaten doğada vardı. Örnek olarak bakteri kamçısını verdi. Bunlar döndüklerinde bakterilerin ilerlemesini sağlayan tirbuşon şeklindeki makromoleküllerdi.



Ama insanlar o devasa elleriyle görmek için elektron mikroskobuna ihtiyacınız olacak kadar küçük makineler yapabilirler mi?





Illustrations: Niklas Elmehed. Nobel Prize Medal: The

Geleceğin vizyonu - Moleküler makineler 25-30 yıl içinde var olacak

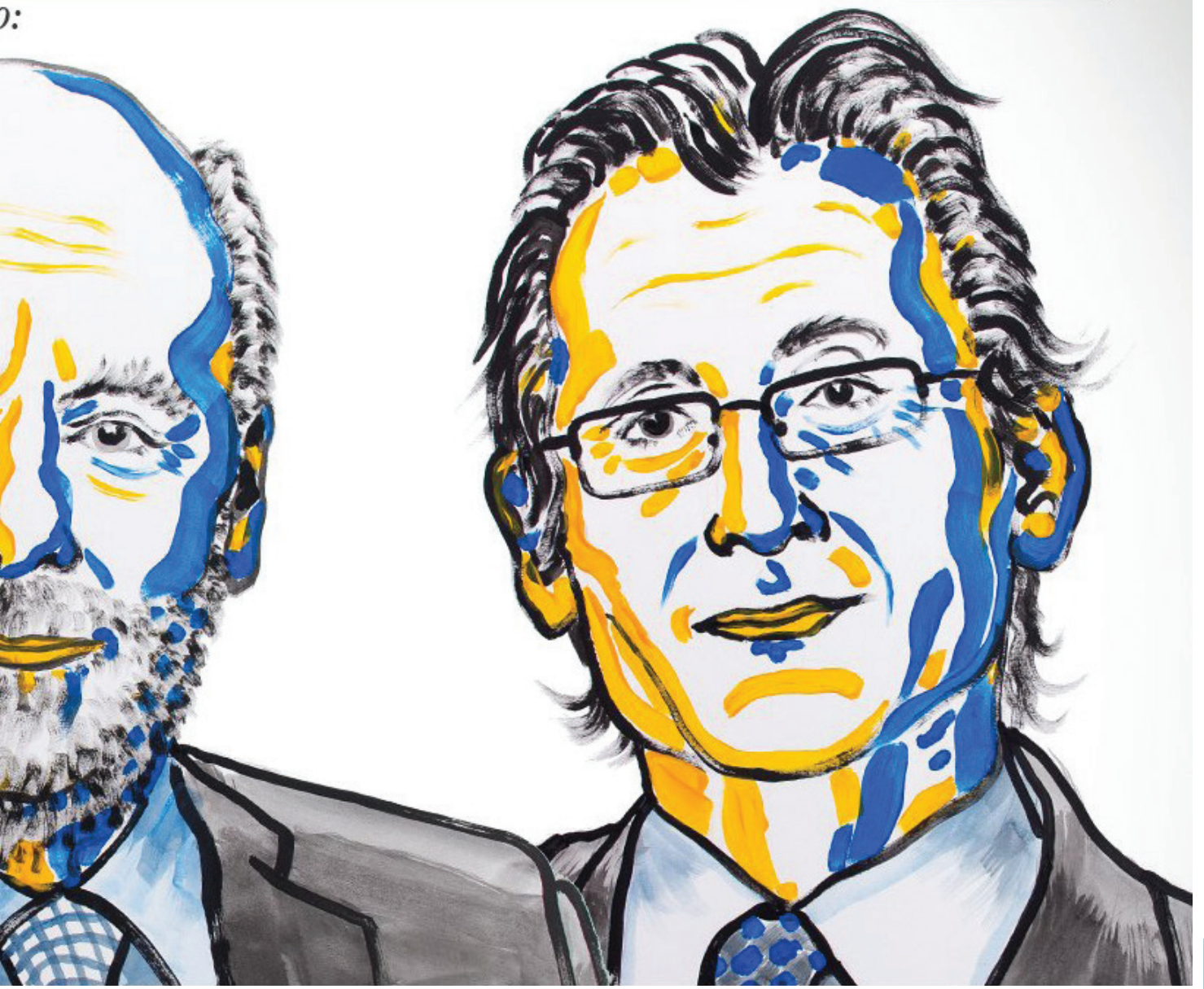
Olası bir yol, sizinkinden daha küçük bir çift mekanik el yapmaktan geçer. Bu da daha küçük eller yapan bir çift daha küçük el yapmaktır ve bu böyle devam eder, ta ki bir çift minik el eşit derecede minik makineler yapana kadar. Bu denendi, dedi Feynman, ancak büyük bir başarı elde edilemedi.

Richard Feynman'ın inandığı bir başka strateji de, makineyi silikon gibi farklı

maddelerden oluşan bir yüzeye, bir atom tabakası gibi birbiri ardına püskürterek inşa etmektir. Daha sonra, bazı katmanlar kısmen çözülerek çıkarılır ve elektrik akımı kullanılarak kontrol edilebilen hareketli parçalar oluşturulurdu. Feynman'ın gelecek vizyonunda böyle bir yapı, küçük bir kameraya optik bir perde oluşturmak için kullanılabilirdi.

Konferansın amacı katılan araştırmacılara ilham vermek, mümkün olduğuna inandıkları şeylerin sınırlarını test etmelerini sağlamaktır. Feynman sonunda notlarını katladığında, seyirciye baktı ve

haylaz bir tavırla şunları söyledi: "..... bildiğimiz her türlü makineyi yeniden tasarlayın ve yapıp yapamayacağınızı görmek için vaktinizi iyi kullanın. Ve kendinize 25-30 yıl süre verin, bunun bazı pratik kullanımları olacak. Ne olduklarını bilmiyorum." O zamanlar ne Feynman'ın ne de dinleyicilerin bilmediği şey, moleküler makineye doğru ilk adımın çoktan atılmış olduğuydu. Ancak Feynman'ın öngördüğünden oldukça farklı bir şekilde.



Mekanik olarak birbirine kenetlenmiş moleküller

20. yüzyılın ortalarında, giderek daha gelişmiş moleküller oluşturma çabalarının bir parçası olarak, kimyagerler, halka şeklindeki moleküllerin birbirlerine bağlandığı moleküller zincirler üretmeye çalışıyorlardı. Başarılı olan kişi, sadece harika bir yeni molekül değil, aynı zamanda yeni bir bağ türü de yaratacaktı. Normalde moleküller, atomların elektron paylaştığı güçlü kovalent bağlarla bir arada tutulurlar. Bunun yerine amaç, atomların birbirleriyle doğrudan etkileşime girmeden

moleküllerin birbirine kenetlendiği mekanik bağlar yaratmaktır.

1950'lerde ve 1960'larda birkaç araştırma grubu, test tüplerinin moleküller zincirler içerdiğini, ancak ürettikleri miktarların küçük olduğunu, yöntemlerin çok karmaşık olduğunu ve sınırlı kullanımda olduklarını bildirdi. İlerleme, işlevsel kimyadan çok bir merak olarak görülüyordu. Yıllar süren aksiliklerden sonra, pek çok insan ümidini yitirdi ve 1980'lerin başında alan yorgunlukla doluydu. Bununla birlikte, büyük buluş 1983'te gerçekleşti. Kimyager Jean-Pierre Sauvage liderliğindeki bir

Fransız araştırma grubu, sıradan bir bakır iyonu kullanarak moleküllerin kontrolünü ele geçirdi.

Jean-Pierre Sauvage, molekülleri bir bakır iyonu etrafında topluyor

Araştırmalarda sıklıkla olduğu gibi, ilham, tamamen farklı bir alandan geldi. Jean-Pierre Sauvage, kimyagerlerin güneş ışınlarının içerdiği enerjiyi yakalayabilen ve onu kimyasal tepkimeleri yürütmek için kullanabilen moleküller kompleksler geliştirdiği fotokimya ile çalıştı. Jean-



Pierre Sauvage bu fotokimyasal olarak aktif komplekslerden birinin modelini oluşturduğunda, aniden bir moleküler zincire benzediğini fark etti. İki molekül merkezi bir bakır iyonu etrafında iç içe geçmişti.

Bu bilgi, Jean-Pierre Sauvage'ın araştırmalarına doğru büyük bir ilgiye yol açtı. Fotokimyasal kompleksi model olarak kullanarak, araştırma grubu, halka ve hilal şeklinde birer molekül inşa etti. Böylece bir bakır iyonu devreye girdi ve molekülleri bir arada tutan bir tür kohezif kuvvet sağladı. İkinci bir aşamada grup, hilal şeklindeki molekül üçüncü bir molekülle bağlamak için kimyayı kullandı. Böylece yeni bir halka oluşturuldu ve böylece zincirdeki ilk halka oluşturuldu. Araştırmacılar daha sonra amacına ulaşan bakır iyonunu çıkarabildiler.

Kimyagerler bir tepkimenin veriminden bahseder: Hedef molekül oluşturulan ilk moleküllerin yüzdesi. Bağlantılı moleküller yaratmaya yönelik önceki girişimlerde, araştırmacılar en iyi ihtimalle yüzde birkaç verim elde etmişlerdi. Bakır iyonu sayesinde Sauvage, verimi etkileyici bir şekilde yüzde 42'ye çıkarabildi. Moleküler zincirler birdenbire meraktan daha fazlasına dönüştü.

Bu devrim niteliğindeki yöntemin yardımıyla Sauvage, araştırmacıların, genellikle metal iyonları kullanarak,

uzun zincirlerden karmaşık düğümlere kadar gittikçe karmaşıklaşan yapılarda molekülleri birbirine bağladığı topolojik kimya alanını yeniden canlandırdı. Jean-Pierre Sauvage ve J. Fraser Stoddart (birazdan bahsedeceğiz) bu alanda liderler ve araştırma grupları yonca düğümü, Solomon düğümü ve Borromean halkaları gibi kültürel sembollerin moleküler versiyonlarını oluşturdu. Bu estetik moleküler düğümler, 2016'nın Nobel Kimya Ödülü hikayesinde sadece bir oyun ...

Ve Jean-Pierre Sauvage, kısa süre sonra moleküler zincirlerin (Latince zincir kelimesinden catena denilen katenanlar olarak adlandırılır) sadece yeni bir molekül sınıfı olmadığını, aynı zamanda ilk adımı attığını fark eder. Bu noktada moleküler motora doğru ilk adım atılmış

oldu. Bir makinenin bir görevi yerine getirebilmesi için, birbirine göre hareket edebilen birkaç parçadan oluşması gerekir. İki birbirine kenetlenen halka bu gerekliliği yerine getirdi. 1994 yılında, Jean-Pierre Sauvage'ın araştırma grubu, enerji eklendiğinde, bir halkanın kontrollü bir şekilde diğer halkanın etrafında döndürdüğü bir katenanı üretmeyi başardı. Bu, biyolojik olmayan moleküler bir makinenin ilk embriyosuydu.

Bir moleküler makinenin ikinci embriyosu, İskoçya'da elektriği dahi olmayan bir çiftlikte büyüyen bir kimyager tarafından üretildi.

Fraser Stoddart, moleküler bir aksa bir moleküler halka takıyor

Çocukken, J. Fraser Stoddart'ın televizyonu veya bilgisayarı yoktu. Bunun yerine, kendini meşgul etmek için yapbozlar yaptı. Böylece kimyagerlerin ihtiyaç duyduğu bir beceriyi geliştirdi. Şekilleri tanıma ve nasıl birbirine bağlanabileceklerini görme becerisi. Kimyaya ayrıca moleküler bir sanatçı olma umuduyla başladı ve dünyanın daha önce hiç görmediği yeni şekiller bulma fikrini geliştirdi.

Fraser Stoddart, 2016 Nobel Kimya Ödülü'nün temelini oluşturan moleküler yaratımlardan birini geliştirdiğinde, kimyanın birbirini çeken molekülleri tasarlama potansiyelini de kullandı.





1991 yılında, araştırma grubu elektron içermeyen bir açık halka ve iki yerde elektron açısından zengin yapılara sahip bir uzun çubuk veya aks inşa etti. İki molekül bir çözüm bulduğunda, elektron açısından fakir elektron zengini çekildi ve halka aksa takıldı. Bir sonraki adımda araştırma grubu, halkanın açıklığını moleküler aks üzerinde kalacak şekilde kapattı. Böylece, yüksek verimle bir rotaksan yarattı: bir aksa mekanik olarak bağlanan halka şeklinde bir molekül.

Fraser Stoddart daha sonra halkanın aks boyunca hareket etme özgürlüğünü kullandı. Isı ilave edildiğinde, halka, aksın elektron açısından zengin iki parçası arasında - küçük bir mekik gibi - ileri ve geri yönde sıçradı. 1994 yılında, bu hareketi tamamen kontrol edebildiler ve böylece kimyasal sistemlerdeki hareketleri yöneten düzensizlikten uzaklaştılar.

Bir kaldıraç, bir kas ve küçük bir bilgisayar çipi

1994'ten beri Stoddart'ın araştırma grubu, bir yüzeyin 0.7 nanometre üzerine çıkabilen bir kaldıraç ve rotaksanların çok ince bir şekilde büküldüğü yapay bir kas da (2005) dahil olmak üzere çok sayıda moleküler makine inşa etmek için çeşitli rotaksanlar kullandılar.

Diğer araştırmacılarla ortaklaşa, Fraser Stoddart ayrıca 20 kB belleğe sahip rotaksan tabanlı bir bilgisayar çipi geliştirdi. Günümüz bilgisayar çiplerindeki transistörler küçüktür, ancak molekül tabanlı transistörlerle karşılaştırıldığında devasa boyuttadırlar. Araştırmacılar, moleküler bilgisayar çiplerinin, bir zamanlar silikon bazlı transistörlerin yaptığı gibi bilgisayar teknolojisinde devrim yaratabileceğine inanıyor.

Jean-Pierre Sauvage ayrıca rotaksanların potansiyelini araştırdı. 2000 yılında araştırma grubu, iki ilmekli molekülü birbirine bağlayarak, insan kasındaki iplikçikleri anımsatan elastik bir yapı oluşturmayı başardı. Ayrıca bir motora benzetilebilecek, rotaksanın halkasının farklı yönlere döndüğü bir yapı inşa ettiler.

Sürekli aynı yönde dönen motorlar üretmek, moleküler mühendislik sanatı için önemli bir hedef olmuştur. 1990'larda birçok farklı girişimde bulunuldu, ancak ilk sırada Hollandalı Bernard (Ben) L. Feringa vardı.

Ben Feringa ilk moleküler motorları üretti

Tıpkı Fraser Stoddart gibi, Ben Feringa da bir çiftlikte büyüdü ve sonsuz yaratıcılık fırsatlarıyla kimyaya yöneldi. Bir röportajında ifade ettiği gibi: "Belki de kimyanın gücü sadece anlamak değil, aynı zamanda yaratmak, daha önce hiç var olmayan molekülleri ve malzemeleri yapmaktır ..."

1999 yılında, Ben Feringa ilk moleküler motoru ürettiğinde, onu tek ve aynı yönde döndürmek için bir dizi akıllı numara kullandı. Normalde moleküllerin hareketleri tesadüfen yönetilir; ortalama olarak, dönen bir molekül sola olduğu kadar sağa doğru da hareket eder. Ancak Ben Feringa, mekanik olarak belirli bir yönde dönecek şekilde oluşturulmuş bir molekül tasarladı.

Molekül, iki küçük rotor kanadına benzetilebilecek bir şeyden, iki karbon atomu arasındaki çift bağla birleştirilen iki düz kimyasal yapıdan oluşuyordu. Her rotor kanadına bir metil grubu eklendi; bunlar ve rotor kanadının parçaları, molekülü aynı yönde dönmeye zorlayan mandallar gibi çalıştı. Molekül bir ultraviyole ışık darbesine maruz bırakıldığında, bir rotor kanadı merkezi çift bağ etrafında 180 derece sıçradı. Bir sonraki ışık darbesiyle, rotor kanadı 180 derece daha sıçradı. Ve böylece aynı yönde dönüp durdu.

İlk motor tam olarak hızlı değildi. Ancak Feringa'nın araştırma grubu onu optimize etti. 2014 yılında motor, saniyede 12 milyon devir hızla dönmüştür. 2011 yılında, araştırma grubu ayrıca dört tekerlekten çekişli bir nano otomobil yaptı. Tekerlek görevi gören dört motoru bir

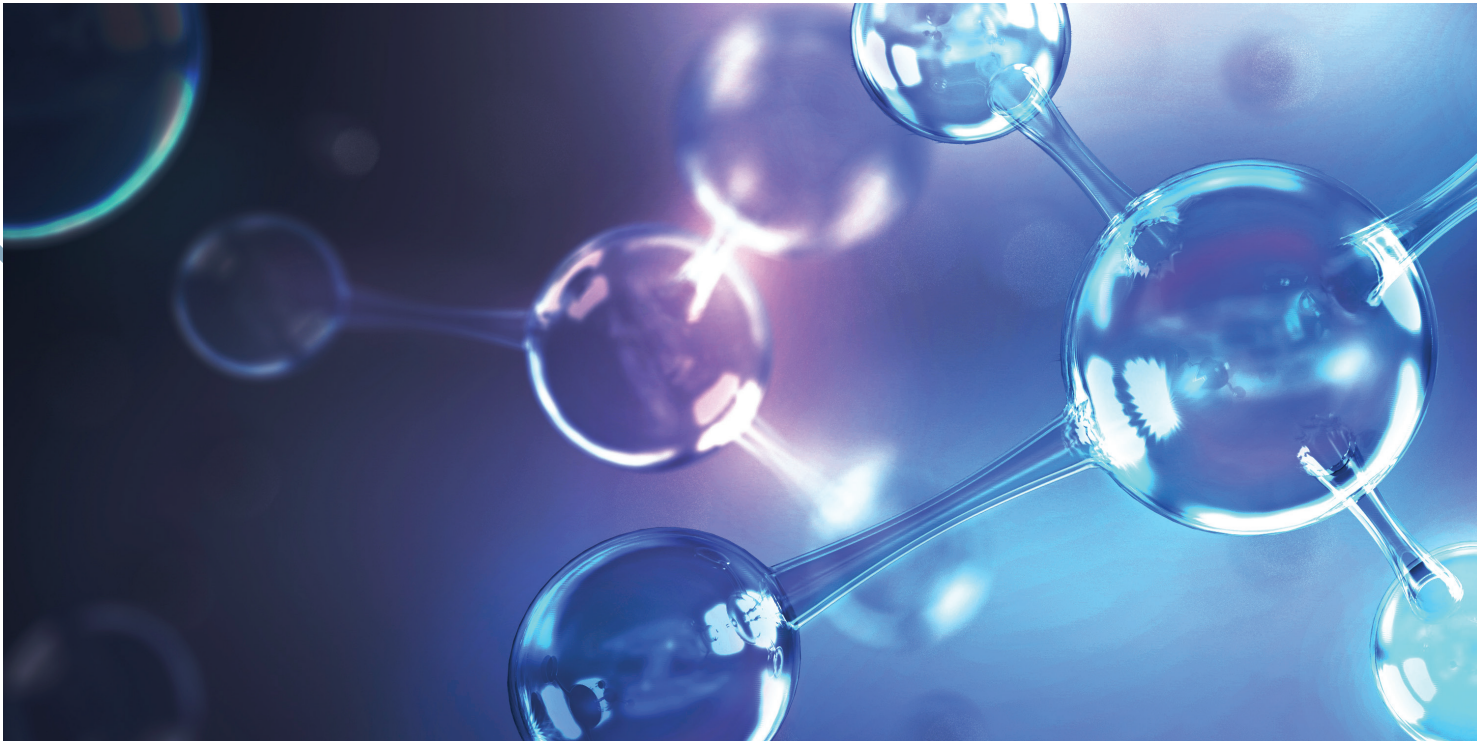
arada tutan moleküler bir şasi. Tekerlekler yayıldığında, araba bir yüzey üzerinde ileri doğru hareket etti.

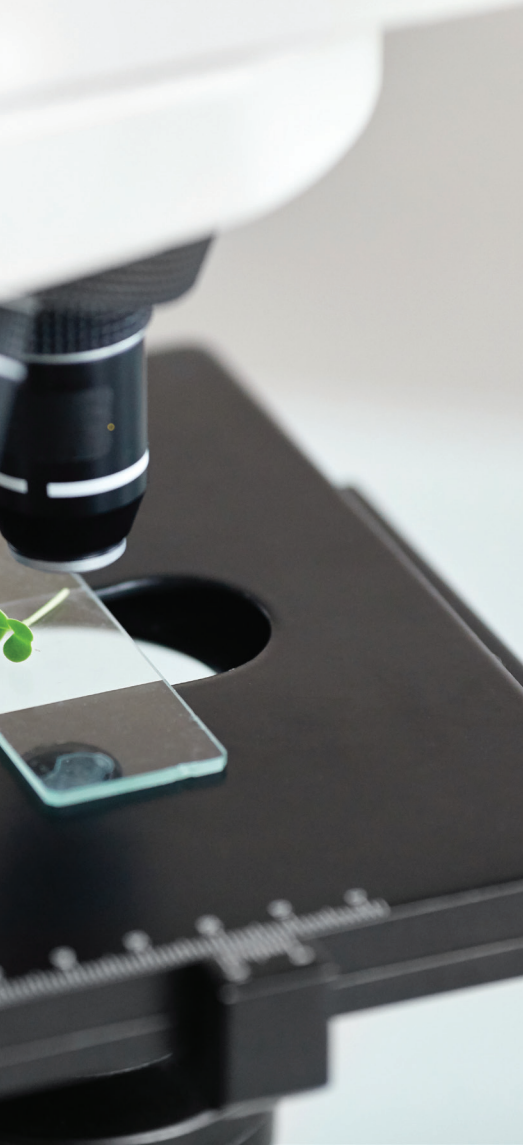
Küçük bir Cam Silindiri Döndüren Moleküler bir Motor

Başka bir çarpıcı deneyde, Ben Feringa'nın araştırma grubu 28 mikrometre uzunluğunda bir cam silindiri (moleküler motorlardan 10.000 kat daha büyük) döndürmek için moleküler motorlar kullandılar. Deneyde motorları bir sıvı kristale dahil ettiler. Sıvı kristalin yalnızca yüzde biri moleküler motorlardan oluşuyordu. Ancak araştırmacılar onları döndürmeye başladığında, motorlar yayıldıkça sıvı kristal yapısını değiştirdiler. Araştırmacılar cam silindiri sıvı kristalin üzerine yerleştirdiklerinde, motorların sağladığı hareket nedeniyle dönme gerçekleşti.

Üzerine inşa edilecek moleküler bir araç kutusu

Jean-Pierre Sauvage, Fraser Stoddart ve Ben Feringa tarafından moleküler makine geliştirmede atılan çığır açan adımlar, dünyanın dört bir yanındaki araştırmacılar tarafından giderek daha gelişmiş kreasyonlar oluşturmak için kullanılan bir





kimyasal yapı alet kutusu ile sonuçlandı. En çarpıcı örneklerden biri, amino asitleri kavrayabilen ve birbirine bağlayabilen moleküler bir robottur.

Diğer araştırmacılar moleküler motorları uzun polimere bağladılar ve karmaşık bir ağ yapı oluşturdular. Moleküler motorlar ışığa maruz kaldıklarında, polimerleri dağınık bir demet halinde sararlar. Bu şekilde, ışık enerjisi moleküllerde depolanır ve araştırmacılar bu enerjiyi geri almak için bir teknik bulursa, yeni bir tür pil geliştirilebilir. Malzeme ayrıca, motorlar polimerleri karıştırdığında küçülür ve bu da ışığa tepki veren sensörler geliştirmek için kullanılabilir.

Dengeden uzak - yeni ve canlı bir kimyaya doğru

2016 Nobel Kimya Ödülü ile sonuçlanan gelişimin önemli bir parçası, araştırmacıların moleküler sistemleri denge denilen şeyden uzaklaştırmasıdır. Tüm kimyasal sistemler denge için çabalar - daha düşük bir enerji durumu - ama bu bir şekilde bir çıkmazdır. Hayatı örnek alabiliriz. Yemek yediğimizde, vücut molekülleri enerjiyi gıdalardan alır ve moleküler sistemlerimizi dengeden daha yüksek enerji seviyelerine iter.

Biyomoleküller daha sonra enerjiyi vücudun çalışması için gerekli olan kimyasal tepkimeleri yürütmek için kullanır. Eğer vücut kimyasal dengede olsaydı, ölmüş olurduk.

Tıpkı yaşam molekülleri gibi, Sauvage'ın, Stoddart'ın ve Feringa'nın yapay moleküler sistemleri de kontrollü bir görevi yerine getiriyor. Kimya böylece yeni bir dünyaya ilk adımları attı. Zaman, bilgisayar teknolojisinin küçültülmesinin devrim niteliğindeki etkisini açıkça göstermiştir. Henüz makinelerin küçültülmesinden kaynaklanabilecek gelişmelerin yalnızca ilk aşamalarını gördük. Geliştirme açısından, moleküler motor, araştırmacıların çamaşır makinelerine, vantilatörlere ve yiyeceklere yol açacaklarına dair hiçbir fikirleri olmadan laboratuvarlarında çeşitli dönen krankları ve tekerlekleri gururla sergiledikleri 1830'lardaki elektrik motoruyla yaklaşık aynı aşamadır.

Bu yüzden, Feynman'ın ileri görüşlü konferansından 32 yıl sonra, önümüzdeki heyecan verici gelişmeleri yalnızca tahmin edebiliriz. Ancak, ilk sorusuna kesin bir cevabımız var, makineleri ne kadar küçük yapabilirsiniz? Bir saç telinden en az 1.000 kat daha ince.

