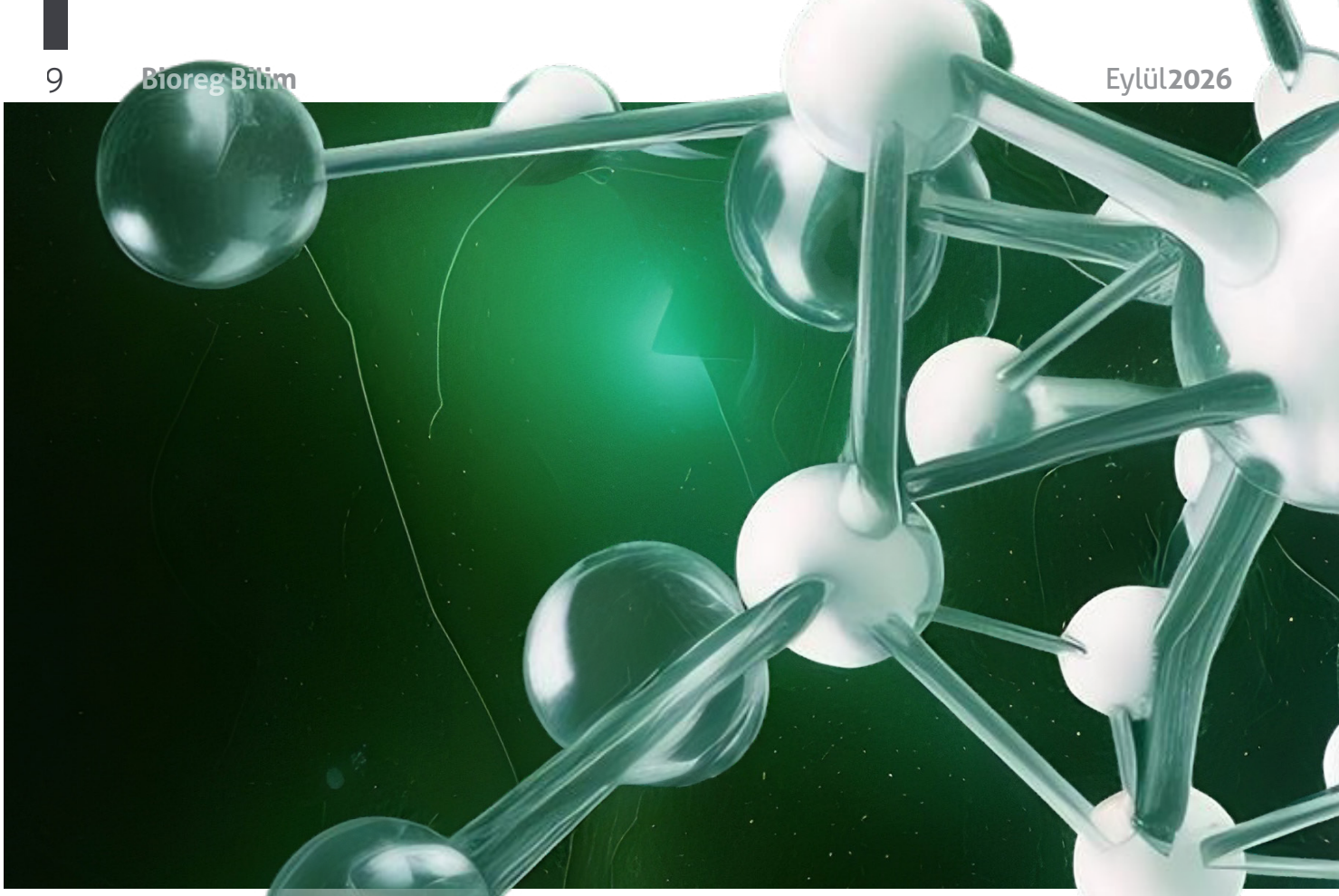
2025 YILININ ÖNE ÇIKAN MOLEKÜLLERİ

Özge Altıntaş ve Dr. Adil Denizli

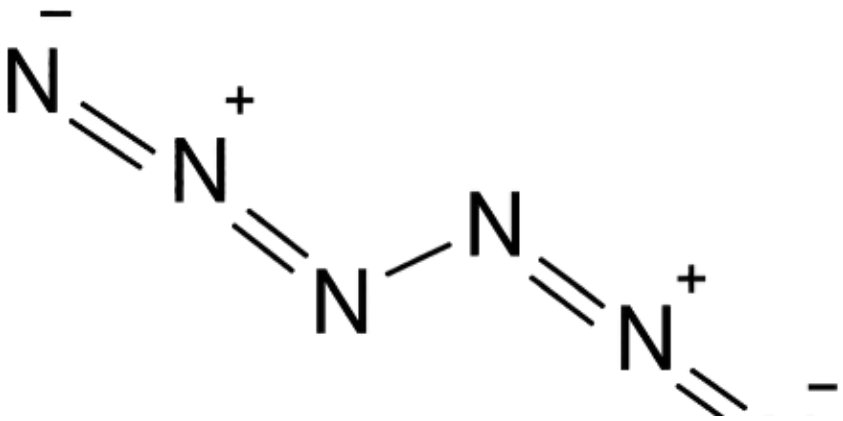
Hacettepe Üniversitesi, Kimya Bölümü, Beytepe, Ankara

SON YILLARDA ACS (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY)'YE BAĞLI OLAN C&EN (CHEMICAL AND ENGINEERING NEWS) TARAFINDAN ÇEVRİMİÇİ OKUYUCULARIN OYLAMASINA SUNULARAK YILIN ÖNE ÇIKAN MOLEKÜLLERİ BELİRLENMEYE BAŞLANDI. BU OYLAMA SONUÇLARINA GÖRE 2025 YILINDA EN YÜKSEK OYU ALARAK YILIN ÖNE ÇIKAN MOLEKÜLÜ HEXANİTROGEN OLDU.



Karbon denildiğinde akla birbirinden oldukça farklı yapılar gelir: kurşun kalemlerin içindeki grafit, göz kamaştırıcı elmas ve futbol topunu andıran simetrik yapısıyla buckminsterfulleren... Bunların tümü aynı elementin, yani karbonun farklı allotroplarıdır. Periyodik tabloda karbonun hemen yanında bulunan azot ise allotroplar bakımından çok daha sınırlı bir çeşitliliğe sahiptir. Azot allotropları son derece nadirdir ve çoğu, meydana geldikten hemen sonra parçalanacak kadar kararsızdır. Ancak 2025 yılında Almanya'daki Justus Liebig Giessen Üniversitesinden Peter R. Schreiner, Artur Mardyukov ve Weiyu Qian'ın gerçekleştirdiği çalışma, azot kimyasına ilişkin bu tabloyu değiştirdi. Araştırmacılar, altı azot atomundan oluşan nötr hekzanitrojen molekülünü, yani N_6'yı üretmeyi ve izole etmeyi başardı.

Bu başarı yalnızca yeni bir molekülün sentezlenmesi anlamına gelmiyor. Hekzanitrojen, moleküler azotun ötesinde izole edilebilen ilk nötr moleküler azot allotroplarından biri olması nedeniyle temel kimya açısından önemli bir dönüm noktası oluşturuyor. Bugüne kadar bilinen nötr azot allotropları büyük ölçüde atmosferde bulunan N_2, polimerik azot ve yalnızca spektroskopik yöntemlerle belirlenebilecek kadar kısa ömürlü bazı türlerle sınırlıydı. Bunlar arasında azit radikali N_3 ile yapısı tam olarak aydınlatılamamış bir N_4 türü de bulunuyordu.

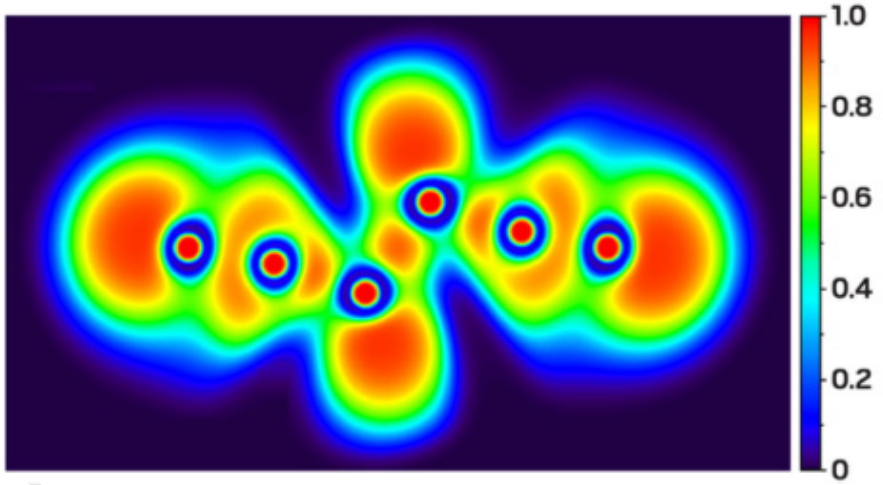


Hekzanitrojen, doğrusal biçimde sıralanmış altı azot atomundan oluşuyor. Molekülün yapısında dört çift bağ ve zincirin merkezinde bir tek bağ bulunuyor. Bu yapı ilk bakışta oldukça kırılgan görünebilir. Çünkü azot atomları, doğada son derece kararlı olan N_2 molekülünü oluşturma eğilimindedir. Atmosferimizin büyük bölümünü meydana getiren N_2'de iki azot atomu birbirine çok güçlü bir üçlü bağla bağlıdır. Bu nedenle yalnızca azot atomlarından meydana gelen daha büyük moleküller genellikle kısa sürede parçalanarak N_2'ye dönüşür.

Kimyagerler onlarca yıldır nötr azot allotropları üretmeye çalışıyor, ancak önceki girişimlerin önemli bir bölümü yüksek simetrili yapılara odaklanıyordu. Yalnızca

azot atomlarından oluşan benzene benzer halkalar da bu hedeflerden biriydi. Ne var ki bu tür yapılarda azot atomları arasında dönüşümlü olarak bulunan tek ve çift bağların, kolaylıkla daha kararlı üçlü bağlara dönüşmesi bekleniyordu. Başka bir deyişle bu moleküller, çok küçük bir yapısal bozulmanın ardından hızla N_2'ye ayrışabilirdi.

Hekzanitrojeni farklı kılan özellik ise parçalanmasının önünde önemli bir enerji engelinin bulunmasıdır. Molekül, merkezindeki tek bağın kopmasıyla teorik olarak iki N_3 birimine ayrılabilecekmiş gibi görünse de bu sürecin gerçekleşmesi belirli miktarda enerji gerektiriyor. Molekülün deneysel olarak gözlemlenmesine ve izole edilmesine olanak tanıyan da bu yüksek ayrışma engeli oluyor. Schreiner'e göre molekülün ardındaki asıl "sihir", N_3 ve N_2 birimlerine parçalanmasının sanıldığı kadar kolay olmamasında yatıyor.



Araştırmacılar N_6'yı, klor veya brom ile gümüş azidin gaz fazında ve oda sıcaklığında tepkimeye sokulmasıyla hazırladı. Tepkime sonucunda oluşan moleküller daha sonra 10 kelvin, yani yaklaşık -263 °C sıcaklıktaki bir argon matrisi içinde hapsedildi. Ekip ayrıca sıvı azot sıcaklığında, yaklaşık 77 kelvinde, saf N_6 filmleri üretmeyi de başardı. Bu sonuç, hekzanitrojenin yalnızca anlık olarak meydana gelen bir ara tür olmadığını, uygun koşullarda belirli bir süre varlığını koruyabildiğini gösterdi.

Molekülün gerçekten N_6 olduğunu doğrulamak amacıyla kızılötesi ve morötesi-görünür bölge spektroskopisi, azot-15 izotopuyla işaretleme deneyleri ve ileri düzey kuantum kimyası hesaplamaları kullanıldı. Deneysel sonuçların kuramsal tahminlerle uyumlu olması, araştırmacıların elde ettiği türün hekzanitrojen olduğuna ilişkin güçlü kanıtlar sundu.

Hekzanitrojeni dikkat çekici kılan yalnızca yapısal özellikleri değil, aynı zamanda yüksek miktarda kimyasal enerji barındırmasıdır. N_6 parçalandığında moleküldeki tek ve çift bağlar yerlerini son derece güçlü N N

üçlü bağlarına bırakır. Bu dönüşüm sırasında büyük miktarda enerji açığa çıkabilir. Üstelik parçalanma sonucunda oluşan ürün yalnızca moleküler azottur. Bu nedenle poliazot bileşikleri, yüksek enerji yoğunlukları ve ayrışma sırasında zararlı yan ürünler oluşturmamaları nedeniyle geleceğin temiz enerji depolama malzemeleri arasında değerlendiriliyor.

Bununla birlikte "temiz" olması, hekzanitrojenin güvenli olduğu anlamına gelmiyor. Molekül aynı zamanda son derece enerjik ve güçlü bir patlayıcıdır. İçerdiği enerjinin istenmeyen bir anda değil, güvenli ve kontrollü biçimde açığa çıkarılması gerekir. Ayrıca N_6'nın ısıl kararlılığı oldukça düşüktür ve molekül şimdilik yalnızca çok düşük sıcaklıklarda korunabilmektedir. Bu özellikler, hekzanitrojenin yakın gelecekte pratik bir enerji depolama malzemesine dönüşmesinin önündeki en önemli engelleri oluşturuyor.

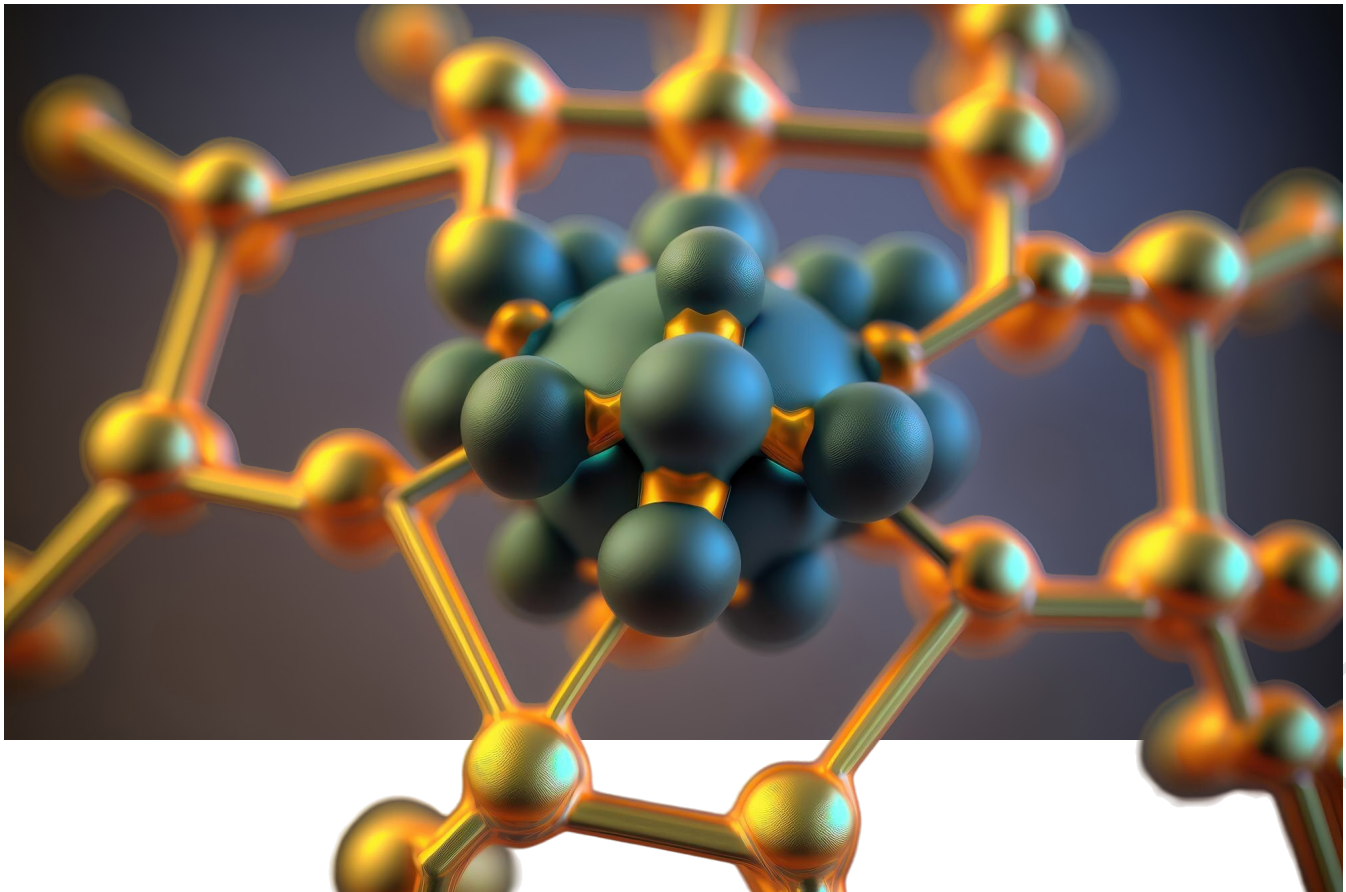
Nanjing Bilim ve Teknoloji Üniversitesinde yüksek enerjili azot bileşikleri üzerine çalışan Lu Ming, keşfin alandaki önemli bir araştırma boşluğunu doldurduğunu belirtiyor. Ona göre çalışma, benzer bileşikleri kimyasal yöntemlerle sentezlemeyi amaçlayan araştırmacılar için değerli bir yol gösterici olabilir. Ancak gelecekteki çalışmaların sentez güçlüklerinin aşılmasına, ısıl kararlılığın artırılmasına, güvenilir yapısal karakterizasyonun sağlanmasına ve depolanan enerjinin daha eksiksiz biçimde açığa çıkarılmasına odaklanması gerekiyor.

Münih Ludwig Maximilian Üniversitesinden enerjik malzemeler uzmanı Thomas M. Klapötke de çalışmanın temel bilim açısından önemli olduğu görüşünde. Bununla birlikte hekzanitrojenin araştırmacıların öne sürdüğü gibi gerçek bir enerji depolama uygulamasında kullanılıp kullanılamayacağı konusunda daha temkinli yaklaşıyor. Schreiner ve çalışma arkadaşları da bu olasılığın henüz kesinleşmediğini kabul ediyor. N_6 sıvı azot içinde uzun süre varlığını koruyabilse de asıl sorun, molekülde depolanan enerjinin nasıl kontrollü biçimde serbest bırakılacağıdır.

Hekzanitrojenin sentezi, yalnızca tek bir yeni molekülün keşfedilmesi değil, azot kimyasında yeni bir yolun açılması anlamına geliyor. Uzun yıllar boyunca yalnızca kuramsal hesaplamalarda var olabileceği düşünülen nötr poliazot moleküllerinin deneysel olarak hazırlanabileceği artık gösterilmiş durumda. Araştırma ekibinin bir sonraki hedefi ise daha da iddialı: On azot atomundan oluşan nötr N_{10} allotropunu üretmek.

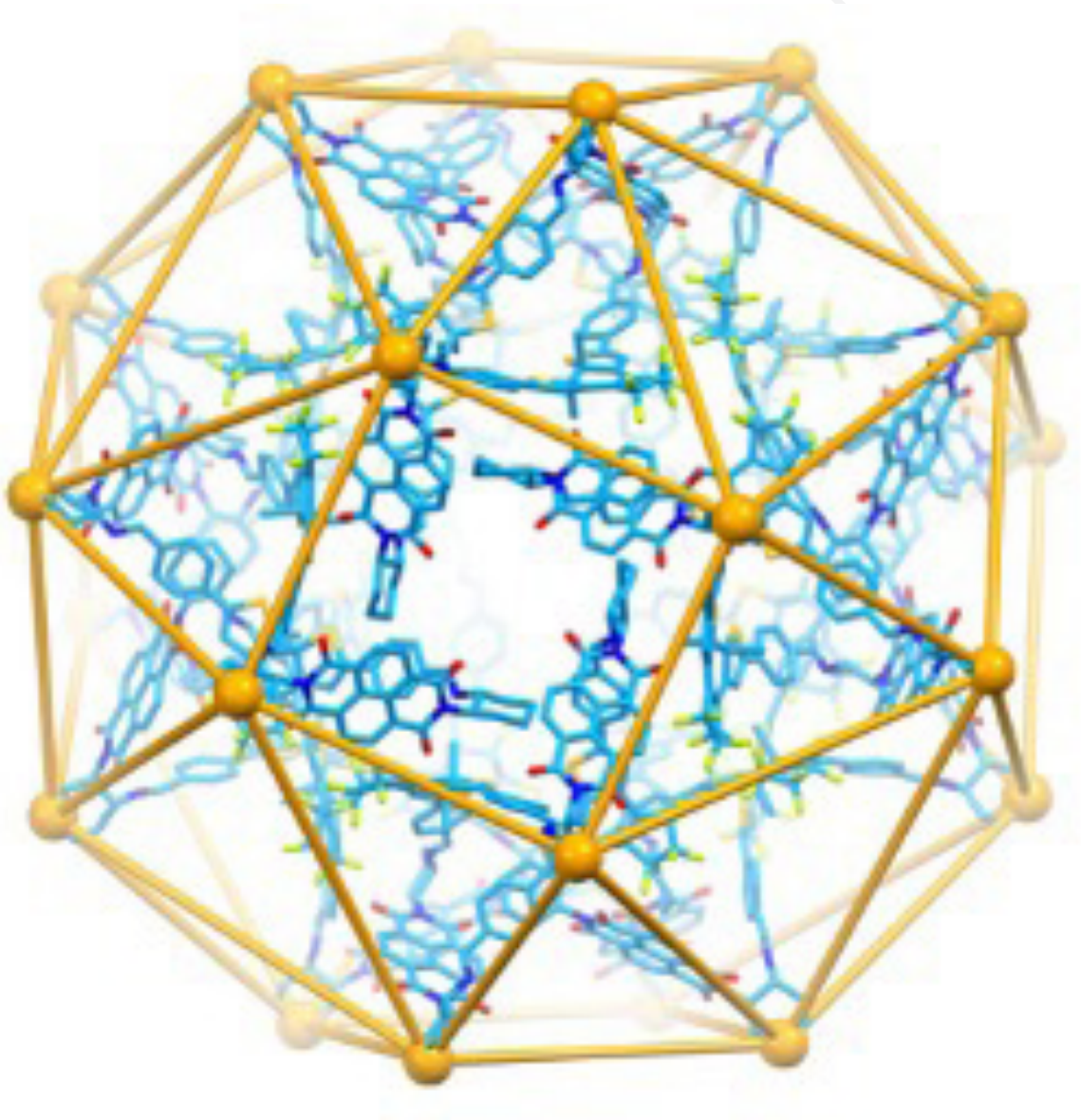
Bugün için hekzanitrojen, yalnızca çok düşük sıcaklıklarda korunabilen, hassas ve kullanımı zor bir molekül. Yine de keşfin temel bilim açısından taşıdığı önem tartışılmaz. N_6, azotun yalnızca atmosferdeki son derece kararlı N_2 molekülünden ibaret olmadığını ve doğru moleküler tasarım ile uygun deney koşulları sağlandığında çok daha sıra dışı yapılara dönüşebileceğini gösteriyor. Bu nedenle hekzanitrojen, 2025' yılının öne çıkan molekülü olmayı fazlasıyla hak ediyor.

Hekzanitrojen, 2025 yılında kimya dünyasında dikkat çeken tek molekül değildi. C&EN'in seçkisinde; supramoleküler mimariden karmaşık moleküler düğümlere, doğal ürün sentezinden sıra dışı karbon allotroplarına ve benzenin parçalanmasına kadar farklı alanlarda önemli ilerlemeleri temsil eden başka yapılar da yer aldı.



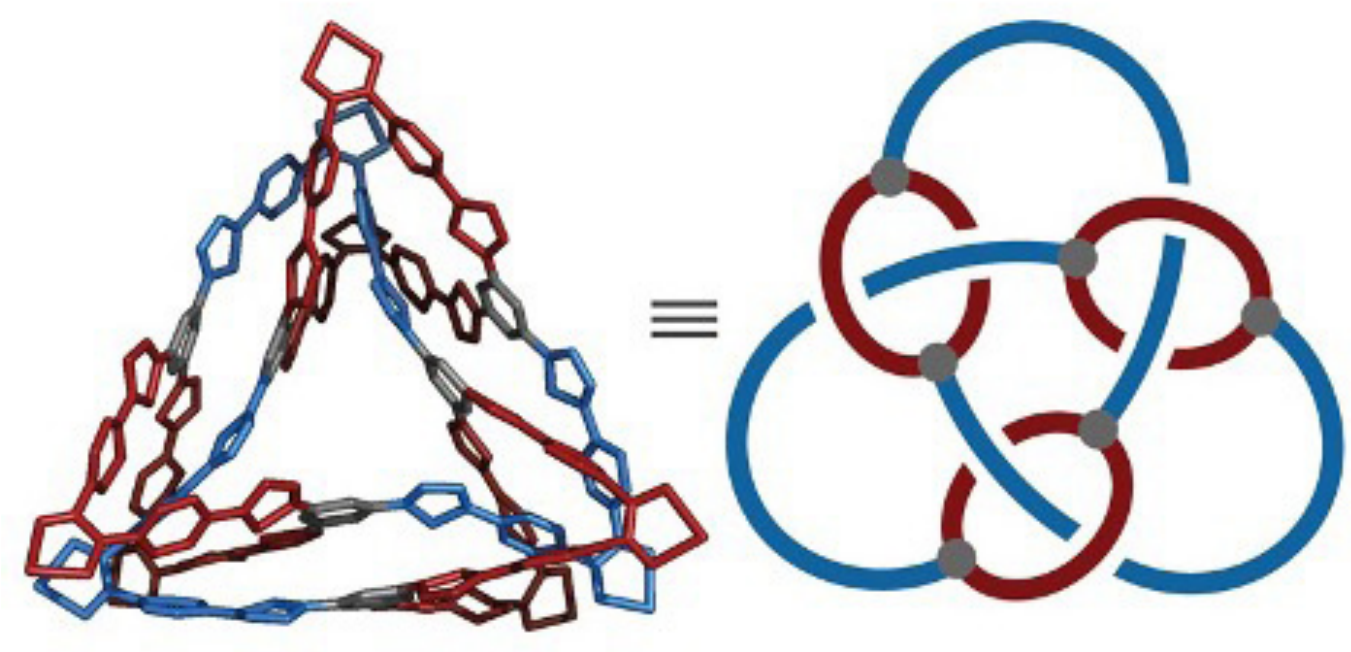
DEV BİR SUPRAMOLEKÜLER BURULMUŞ KÜP

Yılın öne çıkan yapılarından bir diğeri, geometrik biçimi "snub cube" olarak adlandırılan ve Türkçe'de burulmuş küp şeklinde ifade edilen dev bir supramoleküler yapıydı. Toplam 2.712 atomdan oluşan bu moleküler mimari, birbirinin aynısı 12 makrohalkanın 144 hidrojen bağı aracılığıyla bir araya gelmesiyle oluşturuldu. Supramoleküler burulmuş küpler daha önce de hazırlanmıştı. Ancak 2025 yılında bildirilen yapı, şimdiye kadar sentezlenenlerin en büyüğü olmasının yanı sıra stereoseçici biçimde üretilen ilk örnek olmasıyla öne çıktı. Araştırmacılar, molekülün sağ ve sol elli biçimlerini kontrollü olarak elde etmeyi başardı. Yapının çok sayıda küçük konuk molekülü aynı anda içine alabilmesi ve farklı molekülleri ayrı bölmelerde tutabilmesi, onu özellikle kiral ayırma, moleküler kapsülleme ve kataliz uygulamaları bakımından ilgi çekici hâle getiriyor. Ayrıca ışık etkisiyle renk değiştirebilmesi ve mekanik özelliklerinin kontrol edilebilmesi, bu yapının işlevsel moleküler malzemelerin geliştirilmesinde kullanılabileceğini düşündürüyor.



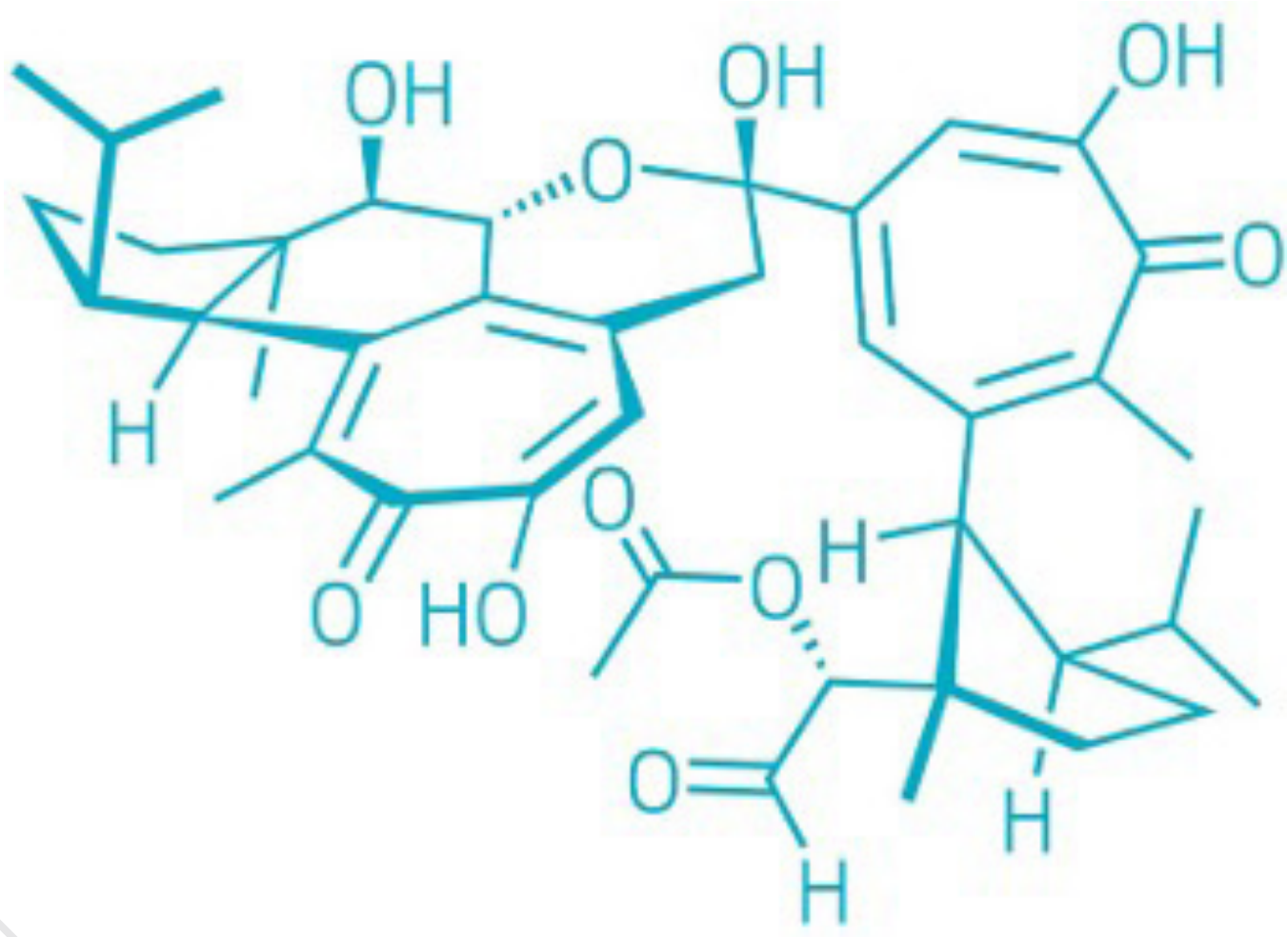
KARMAŞIK MOLEKÜLER DÜĞÜMLER: PERPLEKSANLAR

Kimyagerlerin 2025 yılında ulaştığı bir başka önemli başarı, topolojik açıdan son derece karmaşık moleküler düğümlerin sentezlenmesi oldu. Araştırmacılar bu dolaşık yapılara, İngilizcedeki perplexing sözcüğünden hareketle "perplexanes", yani perpleksanlar adını verdi. Bu moleküllerin sentezinde zirkonyum içeren bir reaktif, uçlarında alkin grupları bulunan esnek moleküler kolların birbiriyle bağlantılı halkaların arasından geçirilmesini yönlendiren geçici bir kalıp görevi gördü. Kollar uygun biçimde yerleştirildikten sonra metal merkez uzaklaştırıldı ve böylece moleküler düğüm kalıcı hâle getirildi. Araştırmacılar bu yöntemle biri iki katlı simetriye, diğeri ise üç yapraklı yoncayı andıran bir trefoil düğümüne sahip iki farklı perpleksan hazırladı. Bu çalışma, kimyasal bağların yanı sıra moleküllerin uzaydaki dolaşıklığının da tasarlanabileceğini gösteriyor. Bu tür topolojik moleküller gelecekte moleküler makineler, anahtarlanabilir malzemeler, seçici molekül tanıma sistemleri ve yeni katalizörlerin geliştirilmesinde kullanılabilir. Araştırma ekibi şimdi daha karmaşık ve daha yüksek derecede düğümlenmiş moleküler yapıların sentezlenmesine odaklanıyor.



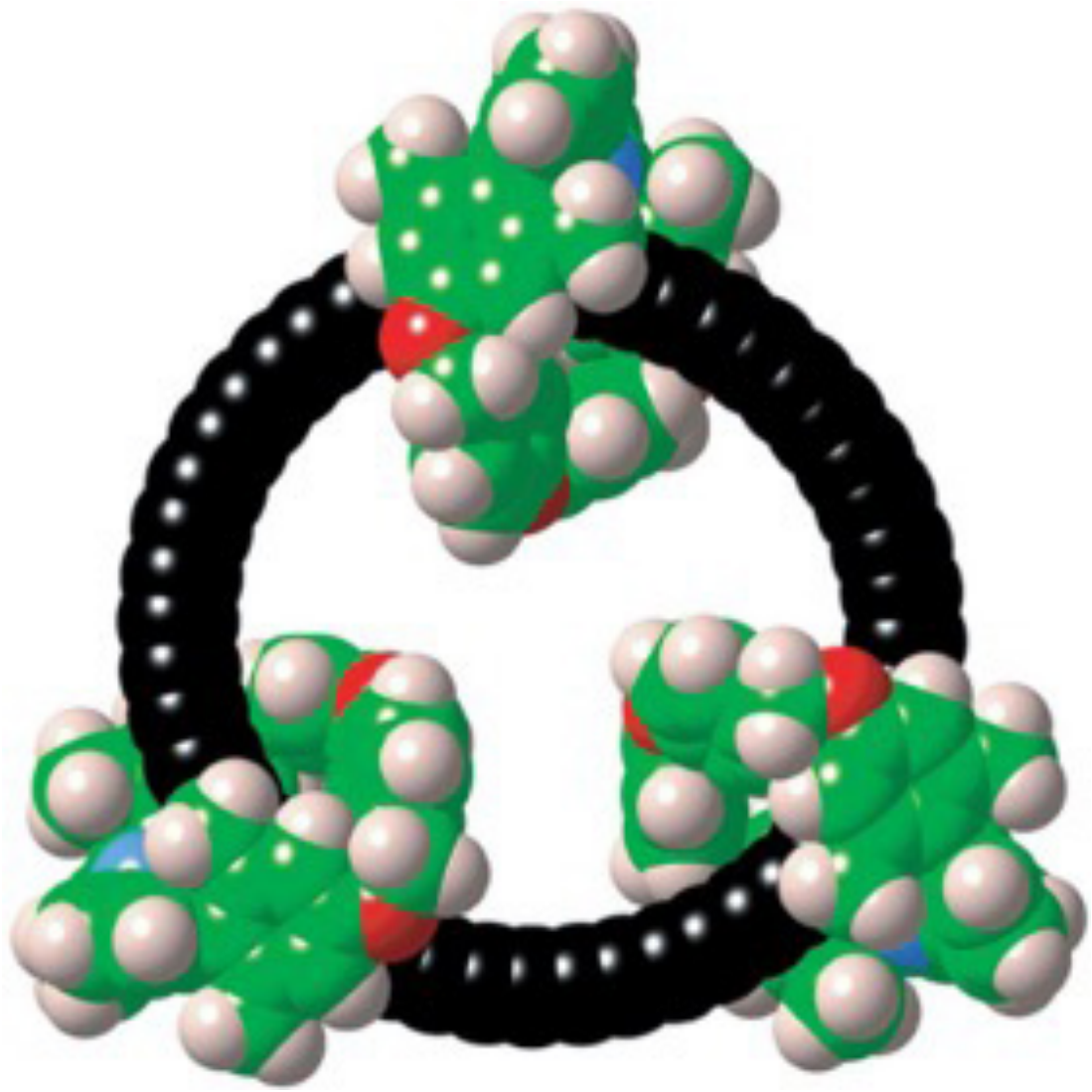
DENİZ SÜNGERİNDEN GELEN BİR SENTEZ BAŞARISI: (–)-GUKULENİN A

Doğal ürünlerin laboratuvarda sentezlenmesi, organik kimyanın en zorlu alanlarından biridir. Deniz süngerlerinden izole edilen (–)-gukulenin A, sahip olduğu karmaşık üç boyutlu yapı nedeniyle uzun süredir kimyagerler için önemli bir sentez hedefiydi. Molekülün yapısında 10 stereomerkez ve yedi üyeli iki aromatik tropolon halkası bulunuyor. Bu özellikler, molekülün hem doğru bağlanma düzeniyle hem de doğru uzamsal yönelimle hazırlanmasını son derece güçleştiriyor. Araştırmacılar 2025 yılında (–)-gukulenin A'nın ilk total sentezini gerçekleştirmeyi başardı. Geliştirilen sentez stratejisinin en dikkat çekici aşaması, molekülün karbon iskeletinin üç ayrı yapı taşının bir araya getirilmesiyle kurulmasıydı. Böylece doğada yalnızca sınırlı miktarda elde edilebilen karmaşık bir deniz doğal ürünü, laboratuvar ortamında kontrollü olarak üretilebildi. Gukulenin A'nın kemirgenler üzerinde gerçekleştirilen çalışmalarda kansere karşı etki gösterebileceğine ilişkin bulgular bulunuyor. Bununla birlikte bu sonuçlar, molekülün insanlar için etkili veya güvenli bir ilaç olduğu anlamına gelmiyor. Total sentezin başarılması; molekülün biyolojik etkilerinin daha ayrıntılı incelenmesi, farklı türevlerinin hazırlanması ve yapı-etki ilişkilerinin araştırılması için önemli bir başlangıç noktası sağlıyor.

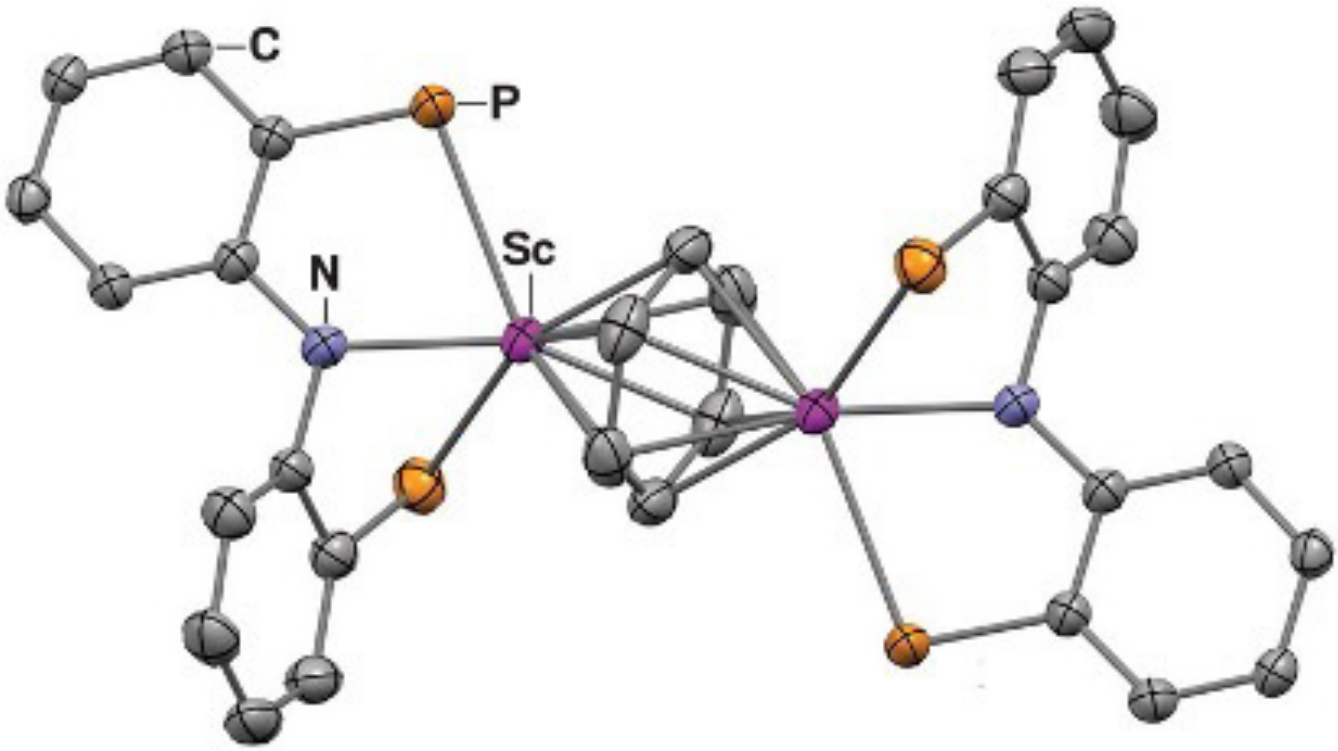


ODA SICAKLIĞINDA İNCELENEBİLEN 48 KARBONLU HALKA

2025 yılının dikkat çeken yapılarından biri de yalnızca karbon atomlarından oluşan dev bir halka olan siklo[48]karbondu. Siklokarbonlar, karbon atomlarının halka biçiminde bağlandığı sıra dışı karbon allotroplarıdır. Son derece reaktif olmaları nedeniyle bu yapılar uzun süre yalnızca gaz fazında veya çok düşük sıcaklıklarda gözlemlenebilmişti. Oxford Üniversitesindeki araştırmacılar, 48 karbon atomundan oluşan halkayı supramoleküler destek halkaları yardımıyla kararlı hâle getirerek oda sıcaklığında incelemeyi başardı. Çalışmada siklo[48]karbonun hem başka bir moleküler halkanın içinden geçirilmiş, yani ipliklenmiş, hem de serbest biçimi hazırlandı. Her iki yapının da beklenenden daha kararlı olduğu görüldü. Bu kararlılığın, halkanın büyük çapı ve dolayısıyla düşük halka gerilimiyle ilişkili olduğu düşünülüyor. Büyük halka boyutu, antiaromatik elektron düzeninin kararsızlaştırıcı etkisini belirli ölçüde dengeliyor. Siklo[48]karbonun oda sıcaklığında çok sayıda spektroskopik ve yapısal yöntemle incelenebilmesi, siklokarbonların elektronik özelliklerinin anlaşılması ve gelecekte karbon temelli moleküler malzemelerin geliştirilmesi açısından önemli bir ilerleme oluşturuyor.



BENZEN HALKASINI AÇAN TERS SANDVİÇ KOMPLEKSLERİ

Benzen, aromatik kararlılığı nedeniyle kimyasal olarak parçalanması oldukça zor bir moleküldür. Altı karbon atomundan oluşan halkadaki elektronların yapı boyunca dağılmış olması, benzeni birçok tepkimeye karşı dirençli hâle getirir. Buna rağmen 2025 yılında geliştirilen skandiyum kompleksleri, benzen halkasını etkinleştirerek açmayı başardı. Bu organometalik yapılarda benzen, iki metal merkezi arasında alışılmış sandviç komplekslerinin tersini andıran bir düzenle bağlandı. Bu nedenle yapı "ters sandviç kompleksi" olarak adlandırıldı. Skandiyum merkezleri benzenin aromatik yapısını zayıflatarak halkayı bağ kırılmasına uygun hâle getirdi. Ardından molibden karbonil ile gerçekleştirilen tepkime sonucunda benzen halkası açıldı ve iki skandiyum merkezi arasında tutulan doğrusal bir hekzadien yapısı oluştu. Bu çalışma, kimyanın en kararlı ve simgesel moleküllerinden biri olan benzenin kontrollü biçimde dönüştürülebileceğini göstermesi bakımından önem taşıyor. Ancak süreç henüz katalitik değil; oluşan organik ürün metal kompleksine bağlı durumda kalıyor. Araştırmacıların bir sonraki hedefi, doğrusal ürünü metal merkezlerinden ayırmak ve skandiyum kompleksinin tekrar kullanılabileceği katalitik bir çevrim geliştirmek.

Kaynak: Chemical & Engineering News. (2025). Molecules of the year 2025. https://cen.acs.org/synthesis/Molecules-year-2025/103/web/2025/11