

TÜBİTAK

1996

Bilim Ödülü



**Saim
Özkâr**

"Organometalik bileşiklerin sentezi, yapısal aydınlatılması, fotokimyası ve katalitik özellikleri konusundaki

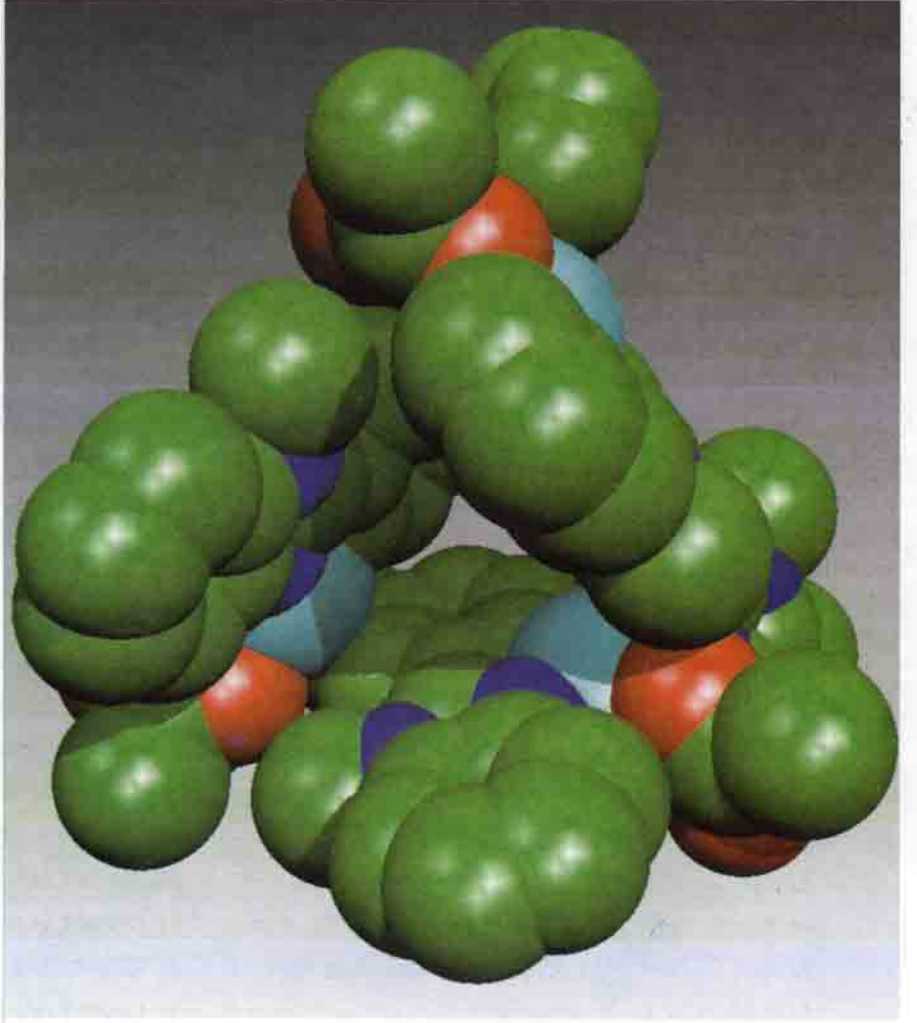
uluslararası düzeyde üstün nitelikli çalışmaların" nedeniyle Bilim Ödülü verilmiştir.

1949 yılında Elazığ'da doğan Dr. Özkâr, 1972 yılında İstanbul Teknik Üniversitesi, Kimya Fakültesi'nden mezun olmuştur. 1976 yılında Münih Teknik Üniversitesi'nde doktora derecesini almış, 1979 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde yardımcı doçent olmuş, 1982 yılında doçentliğe, 1988 yılında profesörlüğe yükselmiştir.

Lise ve üniversite öğrenimini TÜBİTAK bursiyeri olarak tamamlayan Prof.Dr. Özkâr, 1972-1974 yılları arasında kimya yüksek mühendisi olarak sanayide, 1977-1978 yılları arasında MTA Enstitüsü'nde çalışmış, 1985-1988 yılları arasında TÜBİTAK'ta Grup Yürütme Komitesi Sekreterliği yapmıştır. 1988-1990 yılları arasında Toronto Üniversitesi'nde (Kanada) misafir profesör olarak bulunan Prof.Dr. Özkâr, 1986-1987 yıllarında Alexander von Humbolt Vakfı bursiyeri olarak Max-Planck Institut für Strahlenchemie, Mülheim'da (Almanya) bilimsel araştırmalara katılmıştır. Prof.Dr. Özkâr, 1979 yılından bu yana Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nde görev yapmaktadır.

Türkiye Bilimler Akademisi Asosiyé üyesi olan Prof. Dr. Özkâr, Journal of Applied Magnetic Resonance dergisinin Editörler Kurulu'nda yer almaktadır.

Prof.Dr. Saim Özkâr'ın, Uluslararası Science Citation Index'ce taranan hakemli dergilerde çıkmış 62 yayını vardır ve bu yayınlara Haziran 1996 itibarıyla 612 atıf yapılmıştır. Prof. Dr. Saim Özkâr'ın Türkçe yazılmış 5 kitabı vardır.



Organometalik Kimya

En az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanan organometalik kimya, yirminci yüzyılın ikinci yarısında disiplinlerarası yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkmış ve yüzyılın sonuna doğru çok hızlı bir gelişme göstermiştir. Bileşiği oluşturan organik kısım, küçük moleküllerden karmaşık makromoleküllere kadar geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Bugün kesin olarak bilinmemekle birlikte, organik bileşiklerin sayısı milyonlar mertebesindedir. Metalin değiştirilebileceği de dikkate alınır, olası organometalik bileşiklerin sayısını tahmin etmek bile güçtür. Zaman içerisinde, ilgi ve koşulların belirlediği öncelikte organometalik bileşikler sentezlenmiş ve sentezlenmektedir. Bilinen organometalik bileşiklerin sayısı büyük bir hızla artmaktadır.

ORGANOMETALİK KİMYA yeni bir alan olmasına karşın, ilk organometalik bileşik iki yüzyıl kadar önce sentezlenmişti. 1760 yılında arsenat tuzlarından görünmeyen mürekkep geliştirmeye çalışan Fransız Kimyacı L. C. Cadet, son derece kötü kokulu bir sıvı elde etti. Daha sonra bu sıvının $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$ formülündeki dikakodil (Eski Yunanca'da kötü kokulu anlamında) bileşiği olduğu anlaşıldı. Arsenik ile karbon atomu değerlik elektronlarını ortaklaşa kullanarak σ bağı yapmaktadır. Benzer şekilde, element-karbon σ bağı içeren çok sayıda alkilmetal bileşiği on dokuzuncu yüzyılın ikinci yarısında sentezlendi. Bunlar arasında Alman Kimyacı E. Frankland tarafından 1849 yılında sentezlenen $Zn(C_2H_5)_2$ bileşiğini, tarihsel sıralamada ikinci konumda bulunması nedeniyle belirtmek gerekir. İlerleyen yıllarda diğer metallerin de benzer bileşikler sentezlendi ve bir yandan bu bileşiklerin yapıları aydınlatılmaya çalışılırken, diğer yandan da bunların kullanılması üzerinde yoğun arayışlara girildi. Araştırmalar sonucunda alkilmetal bileşiklerinin çok geniş kullanım alanları bulundu. Özellikle organik bileşiklerin sentezinde alkilmetaller geniş ölçüde kullanım alanı bulmuştur. Bugün dahi yaygın şekilde kullanılanlara örnek olarak, Grignard bileşikleri (alkilmagnezyum halojenürler, $R-Mg-X$) verilebilir. Grignard bileşikleri susuz ortamda alkil halojenürün magnezyum ile tepkimesinden elde edilir. Bu bileşiklerin ilginç özelliklerinden biri, değişik maddelerle tepkimeye girerek yeni bileşikler oluşturmalarıdır. Örneğin, su veya asitlerle tepkimeye girince alkan (doymuş hidrokarbon), havanın oksijeni ile alkol, aldehit ve ketonlar ile büyük alkoller oluşmaktadır.

Alkilmetal bileşiklerinin çoğu doğrudan uygulama alanı da bulmuştur. Bunlara örnek olarak $Pb(C_2H_5)_4$ formülündeki tetraetilkurşun bileşiğinin benzinde oktan sayısını ayarlamak için kullanılması verilebilir. Tetraetilkurşun, belirli oranda benzine katıldı-

ğında motordaki vuruntu sayısını etkin bir şekilde ayarlayabilmektedir. Yanma sırasında motorda oluşan yüksek sıcaklıklarda benzindeki uzun hidrokarbon zincirleri parçalanarak daha kısa moleküllere dönüşür. Ancak bu kısa moleküller radikal halde (tek elektronlu) olduğundan çok hızlı kontrolsüz bir yanmaya neden olur. Kontrolsüz yanmanın sonucunda da motorda vuruntular oluşmaya başlar. İşte tetraetilkurşun bu kontrolsüz yanmayı kontrol altına almak, yani motorun vuruntusunu ayarlamak için benzine katılır. Tetraetilkurşun, motordaki yüksek sıcaklıklarda etil radikaline ve kurşun metaline ayrışır. Bu etil radikali, benzinin küçük moleküllere parçalanmasını engeller ve böyle-



ce benzinin parçalanmadan düzenli yanmasını sağlar. Motorda benzinin düzenli yanmasını başarılı bir şekilde sağlayan tetraetilkurşunun insan sağlığı açısından olumsuz bir etkisi vardır. Tetraetilkurşunun ayrışmasından açığa çıkan kurşun, yanma gazları ile birlikte havaya atılmakta ve zehirli olduğu için hava kirliliğine neden olmaktadır. Bu nedenle, gelişmiş ülkelerde kurşunlu bileşikler artık benzine katılmamaktadır. Ülkemizde kurşunlu benzin tüketimi henüz yasaklanmamış olmakla birlikte, kurşunsuz benzin kullanımı her geçen gün artmaktadır. Kurşunlu benzin kullanımından vazgeçilmesinin başka bir nedeni da-

ha vardır. İnsanoğlu, içinde yaşadığı çevreyi daha az kirletmenin yollarını aramaktadır. Trafikğin yarattığı hava kirliliğini en az düzeye indirmek için uzun yıllar süren araştırmaların sonucunda, bir çözüm bulunmuş ve yaygın olarak kullanılmaya başlamıştır. Çözüm, motorda yetersiz yanma nedeniyle oluşan karbon monoksit ve azot oksitlerinin havaya verilmeden önce zararsız hale dönüştürülmesi için, yanma gazlarının özel bir katalizör üzerinden geçirilmesini öngörmektedir. Gelişmiş ülkelerde üretilen otomobillerde zorunlu olarak bulunan bu katalizör, kurşun tarafından hemen etkisiz duruma getirildiği için, bu tür araç motorlarında kurşunsuz benzin kullanılması gerekmektedir.

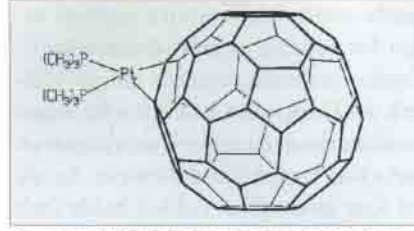
Element-karbon bağları, elementin elektronegatifliğine bağlı olarak değerlik bağı ile iyonik bağı arasında değişmektedir. Elektropozitif bir metale bağlı karbon atomu, bağı elektronlarını kendisine doğru çektiği için eksi yük kazanır ve bundan dolayı da anyonik karakter taşır. Örneğin, $Zn-C$ bağında karbon atomu anyonik karakter gösterir. Bu özelliğinden dolayı da eksi yüklü alkil grubu tepkimelerinde çoğunlukla artı yüklü merkezlere bağlanır. Element-karbon σ bağı içeren organometalik bileşiklerde metal s ve p atom orbitallerini kullanmaktadır. Oysa geçiş metalleri bu değerlik orbitallerine ek olarak d orbitallerine de sahip olduklarından, organik kısım farklı bağlar da yapmaları beklenir. Nitekim bir geçiş metal atomunu içeren ilk organometalik bileşik olan $Na[PtCl_3(C_2H_4)]$ kompleksinde etilen molekülünün platin metale bağlanması, basit bir metal-karbon σ bağından farklıdır. Düzlem kare yapıdaki $[PtCl_3(C_2H_4)]^+$ kompleks iyonunda etilen molekülü bu düzleme dik bir şekilde metale bağlıdır ve her iki karbon atomu platin atomu ile eşit derecede etkileşime girmektedir.



Etilenin karbon-karbon çift bağı üzerinden geçiş metal atomuna bağlanması

π bağlanması denilen bu etkileşimde etilen gibi olefinler ve benzeri organik gruplar metallere bağlanarak yeni tür organometalik bileşikler oluşturmaktadır. Bu etkileşimin sonucu olarak olefinin karbon-karbon çift bağı zayıflar. Dolayısıyla olefinlerin tepkimelere girme yatkınlıkları daha da artar. Bir geçiş metaline bağlanmış olan olefin aktiflenmiştir. Onun için de olefinlerin geçiş metal kompleksleri, olefinlerin hidrojenlenmesi, polimerleşmesi gibi tepkimelerinde katalizör olarak kullanılabilmektedir.

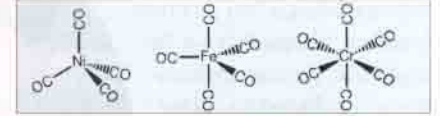
Geçiş metaline bağlanan olefinin büyüklüğü kompleks oluşumunu sınırlayıcı bir etken değildir. Örneğin fullerenlerden C_{60} molekülü de bir karbon-karbon çift bağı üzerinden geçiş metaline bağlanabilir. C_{60} molekülü yalnızca 60 karbon atomundan oluşan ve varlığı ancak üç dört yıldır bilinen yeni bir bileşiktir. C_{60} molekülünün yapısı futbol topuna benzer. Karbon atomları ardışık olarak beşgenler ve altıgenler şeklinde birbirine bağlanmıştır. Ardışık karbon-karbon bağları çift bağıdır. Bu karbon-karbon çift bağlarından biri, örneğin platin atomuna bağlanarak bir olefin kompleksi oluşturabilir.



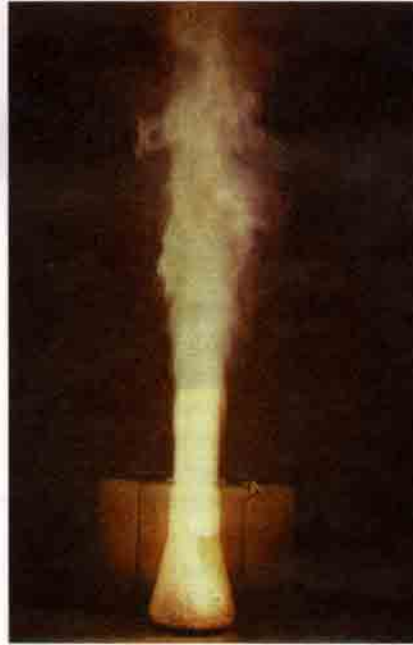
C_{60} molekülünün bir karbon-karbon çift bağı üzerinden geçiş metal atomuna bağlanması

Metale bağlanan moleküller arasında en basiti karbon monoksittir. Metale bağlanan grupların ligand olarak adlandırılmasına paralel olarak bir metale bağlı karbon monoksit molekülü, karbonil adını alır. Karbonil ligandı içeren ilk organometalik bileşik $[Pt(CO)Cl_2]_2$ olmasına karşılık, ilk ikili metal karbonil bileşiği 1890 yılında L. Mond tarafından sentezlenmiştir. Mond, oda sıcaklığında nikel metalinin dört karbon monoksit molekülünü bağlayarak alışılagelmişin dışında bir bileşik oluşturduğunu buldu. Oluşan bileşik $34^\circ C$ 'de buharlaşabilen bir sıvıydı ve $40^\circ C$ civarında metalik nikel ve karbon monoksit ayrışıyordu. Nikelin karbon monoksit ile verdiği bu tersinir tepkime, düşük tenörlü nikel madenlerinden yüksek saflıkta nikel elde edilmesinde hemen uygulamaya konuldu. Düşük tenörlü nikel, madeni karbon monoksit

gazı ile temasa getirilince, uçucu $Ni(CO)_4$ bileşiğine dönüşür. Uçucu olan bu bileşik gaz olarak madenden ayrıldıktan sonra bir yerde saf olarak toplanır ve biraz ısıtılınca tekrar metalik nikel ve karbon monoksit gazına ayrışır. İlk metal karbonil bileşiğinin hemen endüstriyel uygulama bulması, diğer metallerin karbonil bileşiklerinin elde edilmesinde itici güç oluşturdu ve kısa zamanda bugün bilinen ikili metal karbonillerin hemen hemen hepsi bulundu. Diğer geçiş metallerinin de, değişik koşullarda karbon monoksit ile tepkimeye girerek metal karbonilleri oluşturduğu bulundu. Metal karboniller, kolay elde edilebilir ve yeni analiz yöntemlerinden biri olan kızılötesi spektroskopisi ile kolay izlenebilir olmalarından dolayı, kısa zamanda çok ayrıntılı bir şekilde incelendi ve geniş uygulama alanı buldu. Bugün hemen hemen bütün geçiş metallerinin karbonil kompleksleri bilinmektedir.



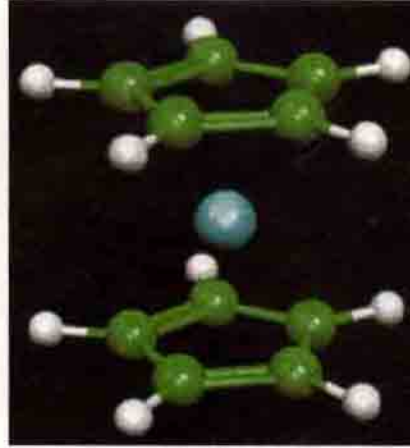
En iyi bilinen üç metal karbonil bileşiğinin yapısı. Sırasıyla $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ ve $Cr(CO)_6$ bileşiklerinin düzgün dörtüzlü, üçgen bipiramit ve düzgün sekizyüzlü yapıları



Organometalik bileşikler çoğunlukla hava ve neme duyarlı maddelerdir. Su veya hava ile temasa geldiklerinde hızlı bir şekilde tepkimeye girerler. Onun için de organometalik bileşiklerle çalışılırken ortamda oksijen ve nem bulunmaması gerekir. Organometalik bileşiklerin çoğu yanıcıdır. Bileşiğin yapı ve kararlılığına bağlı olarak, yanma farklı hızlarda olabilmektedir. Patlama şeklinde olan yanmalar olabildiği gibi, son derece yavaş yanmalar da sağlamak mümkündür. Yanmada oluşan alevin rengi de organometalik maddenin bileşimi ile ilgilidir.

$Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$ ve $Cr(CO)_6$ bileşiklerinde metal atomlarının sıfır değerlikli olduğu görülmektedir. Karbon monoksit molekülü karbon atomu üzerindeki bir elektron çiftini kullanarak metal ile bir σ bağı yapmaktadır. Bu bağlanmayla karbon monoksit molekülü sıfır değerlikteki metal atomuna elektron vermektedir. Elektropozitif olan metal atomu ligandlardan aldığı elektronları liganda geri vermek için ligandlarla ikinci bir etkileşime girer. Bu ikincisi bir π etkileşimidir. Bu etkileşimde metal, karbon monoksit ligandlarına elektron verir. π etkileşimi ile karbon monoksitin karbon-oksijen bağı zayıflar. Bu bağı zayıflaması molekülün tepkimelere girme yatkınlığını artırır. Diğer bir deyişle karbonil ligandı karbon monoksite oranla kimyasal tepkimelere daha yatkındır. Aslında bu, geçiş metal bileşiklerinin katalizör olarak kullanılmasının sırrıdır. Geçiş metale bağlanan moleküllerde bazı bağlar zayıflar ve molekülün o bağlar üzerinden yürüten tepkimelere yatkınlığı artar. Böylece tepkimenin hızı artar. Tepkimenin geçiş metal bileşiği tarafından katalizlendiği söylenir.

Geçiş metallerine bağlanan önemli ligandlardan birini, karbon-karbon çift bağı içeren olefinler oluşturmaktadır. Geçiş metallerinin olefin kompleksleri uzun zamandan beri bilinmesine karşın, olefinlerin geçiş metallerine karbon-karbon çift bağı üzerinden bağlandığı, 1950'lerde bu tür bileşiklerin X-ışınları kırınımı yöntemiyle yapılarının aydınlatılmasıyla anlaşıldı. Böyle bir bağlanmanın olefindeki karbon-karbon çift bağı zayıflattığı ve dolayısıyla da bağı aktive ettiği gerçeği hemen fark edildi. 1955 yılında K. Ziegler ve G. Natta, olefinlerin metal katalizörlüğünde düzenli polimerleşmesini bulduklarında, bu aktifleşmenin endüstriyel önemini göstermiş oluyorlardı. Etilen veya propilenin, geçiş metal halojenür ve trialkilalüminyum eşliğinde düşük basınçlarda bile son derece düzenli bir şekilde polimerleşerek oluşturduğu polietilen veya polipropilen günümüzde en çok üretilen polimerlerdir. Bugün organometalik bileşikler, birçok maddenin endüstriyel ölçekte üretilmesinde katalizör olarak kullanılmaktadır.



Demir atomunun iki siklopentadienil halkasının arasına sıkıştırılarak sandviç benzer bir yapı oluşturduğu ferrosen molekülünün bilgisayar simülasyonu.

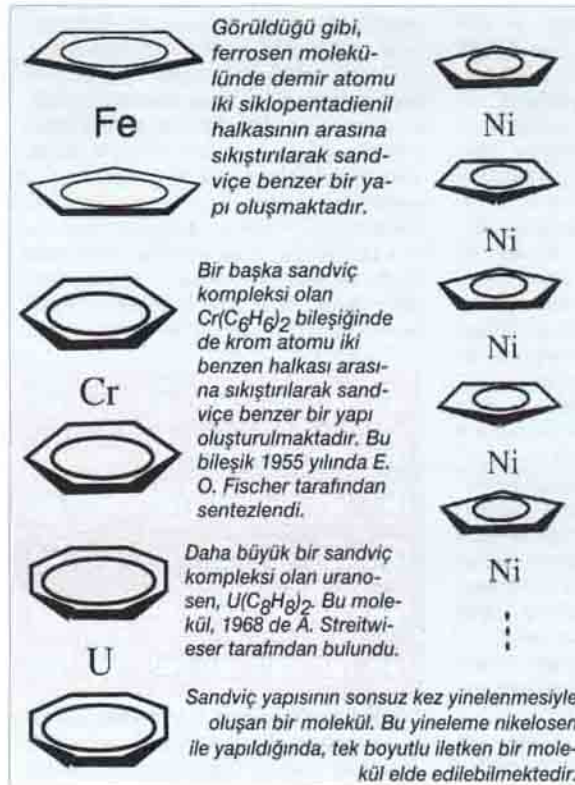
Olefin komplekslerine paralel olarak, aromatik halkaların da geçiş metallerine bağlanabildiği bulununca, yeni tür organometalik bileşikler ortaya çıktı. 1951 yılında P. Pauson ve S. A. Miller, ferrosen denilen $Fe(C_5H_5)_2$ formülündeki bileşiği sentezlediler. Ferrosen, sandviç kompleksleri denilen organometalik bileşiklerin ilk örneğidir.

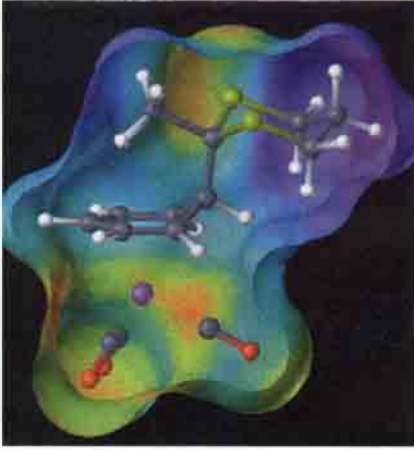
Bütün sandviç yapısındaki bileşiklerde aromatik bir halka bir geçiş metale bağlanır. Bu bağlanmada metalin halkadaki bütün karbon atomlarına uzaklığı yaklaşık aynıdır. Metal, her iki halkadaki karbon atomları ile etkileşime girer ve böylece son derece ka-

rarlı bileşikler oluşur. Sandviç bileşikler genelde metalin bir tuzu veya karbonil bileşiğinin aromatik bileşikle uzun züre kaynatılması sonucu oluşur. Genelde kararlı katı bileşiklerdir ve çok yaygın olarak kullanılırlar. Örneğin, ferrosen roket yakıtlarında yanma hızı katalizörü olarak kullanılmaktadır. Sandviç yapısını sonsuz kere yineleyerek uzun, çok katlı sandviç yapılar elde etmek mümkündür. Buna örnek olarak nikolesen bileşiği verilebilir.

Metal karbonil bileşiklerinin önemli bir özelliği de, moleküldeki karbonil ligandlarının başka ligandlarla yer değiştirebilir olmasıdır. Moleküldeki karbonil ligandları ısı veya ışığın etkisinde ayrılmakta ve oluşan boşluklar yeni ligandlar tarafından doldurulmaktadır. Metale ve koşullara bağlı olarak değişik moleküller ligand olarak metal karbonillere girebilmektedir. Bu ligand yer değiştirme tepkimeleri ile çok sayıda yeni kompleksler elde edilebilmekte ve özel amaçlar için yeni bileşikler tasarlanabilmekte ve sentezlenebilmektedir. Özellikle katalizör tasarımında bu şekilde hazırlanan bileşiklerden yararlanılmaktadır.

Metal karboniller ısı ve ışığın etkisinde karbon monoksit vererek yerine başka ligandlar alabilirler. Karbon mo-



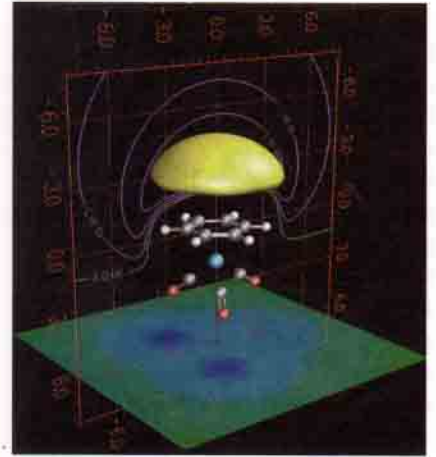


Krom trikarbonil kompleksinin yapısı

noksit yerine giren ligandlar oksijen, azot, su, amonyak, fosfin, etilen ve asetilen gibi küçük moleküler olduğu gibi, aromatik halkalar içeren büyük moleküller de olabilir. Böyle karmaşık moleküller, metal atomuna birden fazla konumda bağlanabilir ve bu nedenle de komplekste birden fazla karbon monoksit molekülünün yerine geçebilir. Bir örnek olarak benzen halkası içeren büyük bir molekül,

$\text{Cr}(\text{CO})_6$ kompleksindeki üç karbon monoksit ligandını çıkararak metale bağlanmıştır. Bu tür kompleksler son derece karardır. Metale bağlanan karmaşık molekül değişik kimyasal tepkimelere sokulabilmektedir. Molekül metale belirli konumda bağlandığından, tepkimelere girme serbestliği sınırlanmıştır. Bu nedenle de sınırlı tepkimelere girmektedir. Bu özelliğinden yararlanılarak molekülün bir tepkimesi arzu edilen bir ürünü vermek üzere seçili olarak gerçekleştirilebilir. Bu olgu, organometalik bileşiklerin organik sentezlerde kullanımının nedenlerinden biridir.

Organometalik kimya, 1970'lerin sonuna kadar hemen hemen yalnızca temel araştırmaların yapıldığı, her geçen yıl bilimsel makale sayısının hızla arttığı bir alandı. Daha çok yeni organometalik bileşik sentezleniyor ve bunların yapıları NMR (çekirdek manyetik rezonansı) spektroskopisi ve X-ışınları kırınımı gibi yeni yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılıyordu. 1970'lerin sonlarına doğru, organome-



Benzentrikarbonilkrom kompleksinin yapısı ve nükleofilik maddelerle olan tepkimelerinde etkileşim enerjisinin değişimi. Bileşiğin etkileşim enerjisi, benzen halkasının metalden uzak kısmında yoğunlaşmaktadır.

talik bileşiklerin gerek organik sentezlerde ve gerekse olefinlerin hidrojenlenme, izomerleşme, polimerleşme gibi tepkimelerinde homojen katalizör olarak kullanılması yönündeki çalışmalar büyük bir ivme kazandı ve geliştirilen bazı katalizörler endüstriyel ölçekte kullanılmaya başladı. Bu-

Zeolitin Gözeneklerinde Organometalik Kimya: Kuantum Noktaları

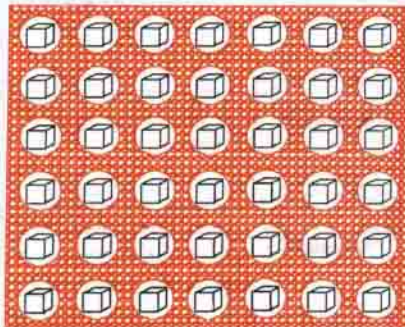
Bir yarı-iletkenin özellikleri, malzemenin kristal tane büyüklüğüne bağlı olarak değişir. Örneğin, yarı-iletkenin enerji aralığı, kristal tane büyüklüğü arttıkça azalmaktadır. Yarı-iletken teknolojisinde, tane büyüklüğü olabildiğince küçük malzeme üretimi için yıllardır büyük çaba harcanmaktadır. Bugün en son teknolojik gelişmeler kullanılarak bile, fiziksel yöntemlerle kristal tane büyüklüğü ancak belirli bir değere kadar küçültülebilmektedir. En son geliştirilen lazer ışınları ile kesme veya atom demetleri ile döküm tekniklerinin kullanıldığı epitaksi (fizik yaklaşımının adı) bile kristal tane büyüklüğünü 200 Å (1 Å = 10⁻¹⁰ m)'un altına indirememektedir. Kenar uzunluğu 200 Å olan küp şeklindeki bir silisyum kristalinde yaklaşık bir milyon atom vardır. Böyle bir kristal kullanılarak, temelde basit bir işlem için (örneğin bilgi depolamak için) halen daha milyonlarca atom kullanılmış oluyor. Oysa aynı işlem, birkaç atomdan oluşan daha küçük bir taneciğe de yaptırılabilir. Son yıllarda kristal tane büyüklüğünün molekül boyutlarına indirilmesinde kullanılan ve tapotaksi olarak bilinen bir yaklaşım geliştirilmiştir. Tapotaksiste, yalıtkan bir malzeme içerisindeki düzenli küçük yuvalara yerleştirilen moleküller, kimyasal olarak yarı-iletken malzemeye dönüştürülmektedir. Böylece yalıtkan bir malzeme içerisinde hapsedilmiş küçük yarıiletken tanecikler elde edilebilmektedir.

Yalıtkan bir malzeme içerisindeki düzenli yuvalarda oluşturulan iletken parçacıklar kuantum noktaları olarak nitelendirilir.

Bu amaçla çoğunlukla uçucu olan, yani kolaylıkla gaz faza geçirilip yuvalara yerleştirile-

lebilen organometalik bileşikler kullanılmaktadır. Yalıtkan malzeme içerisindeki yuvaların boyutuna bağlı olarak, elde edilen yarı-iletken parçacığın büyüklüğü değişmektedir. Molekül boyutunda yuvalar ya yalıtkan bir malzemeden yapay olarak üretilmekte ya da doğal olarak moleküler boyutta gözeneklere sahip yalıtkan malzemeler kullanılmaktadır.

Düzenli gözenekli yapıya sahip yalıtkan malzemelere en iyi örnek zeolitlerdir. Zeolitler, alümino-silikatlar olup açık bir örgü yapısındadır. Silisyum, alüminyum ve oksijen atomları birbirine bağlanarak üç boyutlu örgü yapısı oluştururken, aralarında boşluklar kalmaktadır. Bu boşluklar düzenlidir; yani hep aynı büyüklükte ve üç boyutlu yapıda belirli bir düzen içerisinde dağılır. Boşluklar belirli büyüklükteki pecerelerle birbirlerine bağlıdır. Zeolitin cinsine göre bu boşlukların ve onlar



Yalıtkan bir malzeme içerisindeki düzenli yuvalarda oluşturulan iletken parçacıklar kuantum noktaları olarak nitelendirilebilir.

arasındaki pencerelerin büyüklüğü değişmekle birlikte, molekül boyutu hep 1-15 Å düzeyindedir. Zeolitler doğada bulundukları gibi yapay olarak da sentezlenebilmektedir. Zeolitin düzenli gözeneklerine yerleştirilen organometalik bileşikler, yine bu gözenekler içerisinde tepkimeye sokularak yarı-iletken malzemelere dönüştürülmektedir. Zeolitin gözenek büyüklüğüne bağlı olarak da, belirli büyüklükte yarıiletken parçacıklar üretilebilmektedir. Bilinen örneklerden birkaçı burada verilebilir.

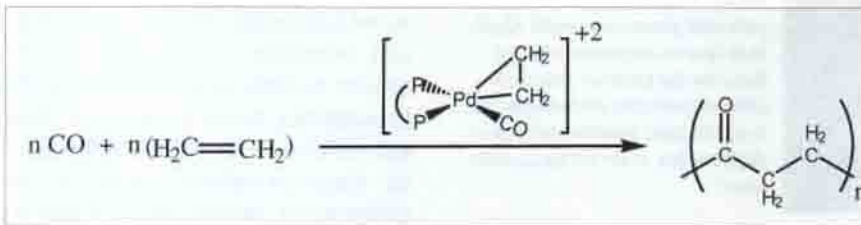
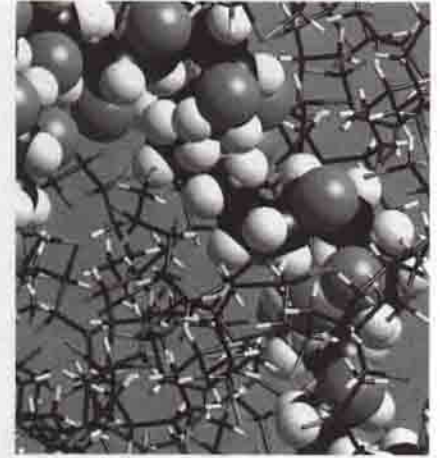
İkinci, zeolit Y içerisinde kadmiyum sülfür parçacıklarının üretilmesidir. Bilindiği gibi kadmiyum sülfür (CdS) çok yaygın kullanılan bir yarı-iletkenidir. Uçucu bir organometalik bileşik olan dimetilcadmiyum, $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$, gaz fazdan zeolit Y nin 13 Å çapındaki gözeneklerine yerleştirilir ve orada hidrojen sülfür ile tepkimeye sokulursa, gözenekler içerisinde kadmiyum sülfür oluşur. Oluşan bu kadmiyum sülfürün tane büyüklüğü gözenek boyutu ile sınırlıdır. Tepkimenin diğer ürünü metan ise, gaz olduğundan ortamdan uzaklaştırılır. Bu kadmiyum sülfür kümeciklerinin elektrik iletkenliği ve diğer elektronik özellikleri külçe halindeki kadmiyum sülfürünkünden farklıdır. Örneğin enerji aralığı külçedekinden daha büyüktür.

Diğer bir örnek, yine zeolitin gözeneklerine yerleştirilen trimetilgalyum, $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ile arsen, AsH_3 arasındaki tepkimeden galyumarsenür (GaAs) oluşmasıdır. Burada da tepkimenin diğer ürünü olan metan gazı ortamdan rahatlıkla uzaklaştırılmaktadır. GaAs de

rada en son geliştirilen katalizörü anlatmak yerinde olacaktır. Karbon monoksit ve etilen moleküllerinin düzenli bir şekilde kopolimerleşerek özellikleri son derece uygun bir polimer oluşturdukları birkaç yıl önce bulundu.

Karbon monoksit ve etilen moleküllerinin oluşturduğu polimerleşmede bir palladyum katalizörü kullanılmaktadır. Buradaki palladyum bileşiğinin basit bir katalizör gibi yalnızca tepkimeyi hızlandırıcı etki yaptığı düşünülmemelidir. Katalizördeki palladyum, bir konumda karbon monoksiti taşımakta, diğer konumda ise etilen ligandını taşımaktadır. Palladyum bi-

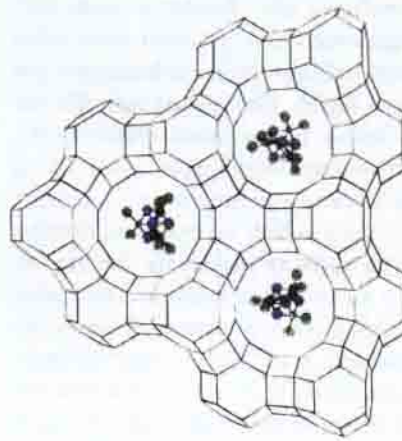
leştiği karbon monoksit ve etilen moleküllerinin sıralı ve düzenli olarak birbirlerine bağlanmasını sağlamaktadır. Bunları durmaksızın birbirine eklemekte ve boşalan konuma yeni moleküllü almaktadır. Bu ekleme işi istenildiği kadar sürdürülmekte ve polimer zincirinin uzunluğu yeterli görüldüğünde ortama tepkime durdurucu bir ligand eklenerek polimerleşme sonlandırılmaktadır. Katalizör o şekilde tasarlanmıştır ki, polimer zincirine bir karbonil, bir etilen birimi eklenmektedir ve eklenme yalnız sıralı olarak değil, aynı zamanda düzenli olarak yapılmaktadır. CO grupları polimer zincirinin hep aynı tarafına doğru yö-



Karbon monoksit (CO) ve etilen (C₂H₄) moleküllerinin kopolimerleşmesiyle oluşan bir molekül. Molekülde CO ve C₂H₄ birimleri sıralı ve düzenli olarak birbirlerine bağlanmaktadır.

yeni geliştirilen yarı-iletken bir malzemedir. Zeolitin gözeneklerinde oluşturulan GaAs kümeciklerinin büyüklüğü kullanılan zeolitin cinsine göre de değişmektedir. Hatta zeolitin yapısındaki metal kationları değiştirilerek bile yarı-iletken maddenin tane büyüklüğü değiştirilebilmektedir.

Son örnek, zeolit Y içerisine yerleştirilen metal karbonillerin, zeolit içerisinde iletken malzemelere dönüştürülmesi ile ilgilidir. Zeolit Y'nin gözeneklerine yerleştirilen, örneğin Mo(CO)₆, belirli bir sıcaklıkta ısıtıldığında bozunarak molibden metaline dönüşebilmektedir. Küçük kümecikler halinde gözenekler içerisinde oluşan molibden metali, birçok tepkime için katalitik etkinlik göstermektedir. Ayrışma sonucu oluşan karbon monoksit gazı ortamdan kolaylıkla uzaklaştırılmaktadır. Zeolitin içerisine yerleştirilen Mo(CO)₆ miktarı, ısıl dekarbonilizasyonla oluşturulan molibden kümeciklerinin büyüklüğünü etkilemektedir. Eğer zeolitin her boşluğuna bir Mo(CO)₆ moleküllü yerleştirilirse, ısıl dekarbonilizasyon sonucunda her boşlukta bir molibden atomu kalır. Boşlukta tek molibden atomu, boşluğa girecek her molekül ile tepkime verebilecek kadar etkindir. Dolayısıyla boşluğa giren maddeleri belirli tepkimelere karşı aktive eder, yani bu tür tepkimeleri katalizler. Zeolitin gözenekleri içerisine yerleştirilmiş benzer bir metal karbonil, örneğin W(CO)₆, fotolitik olarak oksitlendiğinde zeolit içerisinde hapsedilmiş W₄O₁₂ kümeciklerine dönüşmektedir. Yalıtılan zeolitin gözeneklerinde oluşan yarı-iletken wolfram oksit kümecikleri kuantum noktaları olarak nitelendirilebilmektedir. Bu wolfram oksit tanecekleri, külçe halindeki



Zeolit Y nin 13 Å çapındaki boşluklarında oluşturulan W₄O₁₂ kümeciklerinin şematik gösterilmesi.

çok farklı optik ve elektronik özelliklere sahiptir. Zeolit içerisinde oluşturulan wolfram oksit kümeciklerinin bir özelliği de tersinir olarak oksijen verebilmeleridir. W₄O₁₂ kümecikleri vakumda ısıtıldıklarında oksijen vererek önce W₄O₁₀, sonra W₄O₈ kümeciklerine dönüşmektedir. Beyazdan laciverte renk değişimi bu dönüşüme eşlik etmektedir. Ürünler oksijen atmosferi altında yeniden W₄O₁₂ kümeciklerine dönüşmektedir. Wolfram oksit kümeciklerinin tersinir olarak oksijen alıp-vere-bilmeleri oksitlenme tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmalarını sağlamaktadır. Bu bileşik, örneğin, metanın metanole oksitlenmesinde etkin bir katalizör olarak kullanılabilir.

nelmişlerdir. Palladyum katalizörlüğünde gerçekleştirilen bu polimerleş-tirme, bugün endüstriyel çapta yapılmaktadır ve bu kopolimer yakında dünyada en çok üretilen polimerler arasına girecektir. Buna benzer birçok katalitik tepkime bugün endüstriyel çapta değişik ürünlerin sentezlenmesinde uygulanmaktadır. Özellikle olefinlerin hidrojenlenmesi (margarin sanayiinde olduğu gibi seçili olarak veya petrokimya sanayiinde olduğu gibi tam olarak), izomerleşmesi, karbonillenmesi, hidroformillenmesi, hidro-silillenmesi ve hidroboranlanması gibi tepkimelerinde organometalik kompleksler homojen katalizör olarak endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır. Sanayide büyük önemi olan silikon bileşiklerinin üretiminde de katalitik hidrosililleme tepkimelerinden yararlanılmaktadır.

Organometalik bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki tepkimelerde de katalizör olarak etki ettiğinin anlaşılmasından sonra organometalik kimya yeni bir boyut daha kazandı. Bugün birçok enzimin etkinliğinin geçiş metal atomları üzerinden yürüdüğü bilinmektedir. Bir yandan biyolojik sistemlerdeki katalitik olayların anlaşılması için çok geniş kapsamlı araştırmalar yürütülürken, diğer yandan da bu tür katalitik tepkimelerin model olarak kullanılarak endüstriyel çapta üretimin yapılabilirliği üzerinde yoğun çalışmalar sürmektedir. İlk bilinen örnek, bitkiler tarafından havadaki azotun yararlı amin türevlerine (aminoasitler) normal koşullarda dönüştürülmesine karşılık, hidrojen ve azottan amonyak üretiminin çok zor koşullarda (yüksek sıcaklık ve yüksek basıç altında) gerçekleştirilebilir olma-



Biyolojik etkinlik gösteren geçiş metal bileşiklerine bilinen en iyi örnek cisplatin kompleksidir. Bu kompleks kanser tedavisinde on yıldan fazla bir süredir etkin bir şekilde kullanılmaktadır. Biyolojik mekanizma henüz bütünüyle açıklanmamış olmakla birlikte, cisplatin kompleksinin tümör hücrelerini öldürdüğü bilinmektedir. Cisplatin kompleksi klor atomlarını önce su ile yer değiştiririp sonra DNA zincirine bağlanmaktadır. Böylece DNA yara almaktadır. Bu cisplatin-DNA lezyonu kanserli hücrenin büyümesini engellediği gibi, ölmesine ortam hazırlamaktadır. İnsan vücudunda bir uyumsuz onarım proteini olan hMSH₂, cisplatin-DNA lezyonunu bağlamaya özel bir yakınlık göstermektedir. Özellikle üreme organlarında bol bulunan bu protein, cisplatin-DNA lezyonuyla etkileşerek bu organlardaki tümörlü hücreleri öldürmekte etkin rol oynamaktadır.

sıdır. Bilim adamları bitkilerde bulunan bazı geçiş metal komplekslerinin bu dönüşümü sağladığını bulunca, benzer kompleksleri kullanarak hücre dışında da azotu amonyağa dönüştürmeye çalışmaktadırlar.

1980'lerin sonuna doğru organometalik bileşikler kullanılarak çok değişik özelliklere sahip yeni malzemeler sentezlenmeye başlandı. Bugün yeni malzemeler geliştirilmesinde ve işlenmesinde organometalik kimya çok yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Organometalik kimya kullanılarak geliştirilen yeni malzemelere şu örnekler verilebilir: Yarı-iletken parçacıkların üretilmesi, anorganik membranların geliştirilmesi, metal karbür gibi seramik malzemelerin üretilmesi,

nanoyapılar oluşturulması, ince film üretilmesi, silisyum bazlı malzemelerin geliştirilmesi, moleküler magnet üretilmesi gibi. Bunlar arasında biri, organometalik kimyadaki uzun yıllar boyu sağlanan bilgi birikiminden çok geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Bu, yarı-iletken parçacıkların üretilmesidir. Kristal tane büyüklüğünün bir, iki ve üç boyutta sınırlanması ile kuantum kuyuları, telleri ve noktaları denilen farklı optik ve elektronik özelliğe sahip yarı-iletken malzemelerin elde edilmesinde organometalik kimya bilgisinden geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Örneğin, kuantum tellerinin veya noktalarının oluşturulması ancak organometalik bileşikler kullanılarak mümkün olabilmektedir. Yarı-iletken

malzemeyi oluşturan elementlerin uçucu organometalik bileşikleri, önceden hazırlanmış yuvalara konularak tepkimeye sokularak tepkime sonucunda yuvalarda yalnızca yarı-iletken malzeme kalır, diğer tepkime ürünleri gaz olarak uzaklaşır. Eğer bu yuvalar yeterince küçük yapılırsa, elde edilen yarı-iletken de o derece küçük boyutta olur. Bu amaçla kullanılan yuvaların küçük olduğu kadar, düzenli olması da gerekir. Bir yalıtkan malzemenin oluşturduğu küçük, fakat eş büyüklükteki düzenli yuvalarda üretilecek yarı-iletken parçacıklar kuantum noktaları olarak düşünülebilir. Moleküler boyutlarda düzenli gözenekli yapıya sahip zeolitler içerisine yerleştirilen metal karboniller ve diğer organometalik bileşikler, ısı veya ışığın etkisinde yine zeolit gözenekleri içerisinde hapsedilmiş metal veya metal oksit kümeciklerine dönüştürülebilmektedir. Kuantum noktaları olarak nitelendirilebilecek düzenli bir dağılıma sahip bu tanecikler, külçe halindeki malzemelerden çok farklı optik, elektronik ve katalitik özellik göstermektedir. Bu taneciklerin özellikleri, gerek zeolit gözenekli yapısında ve gerekse kümeceğin hazırlanmasında bazı parametreler değiştirilerek ayarlanabilmektedir. Metal oksit taneciklerinin oksijen içeriği veya zeolit katyonu değiştirilerek, örneğin yarı-iletken malzemenin enerji aralığı ayarlanabilmektedir.

Organometalik kimya bugün iki alanda geniş uygulama alanı bulmaktadır. Bunlardan biri, organometalik bileşiklerin homojen katalizör olarak kullanılmasıdır ki, bu hem endüstriyel hem de biyo-organometalik kimyayı kapsamaktadır. İkincisi ise, ileri malzemelerin geliştirilmesidir. Organometalik kimyada uzun yıllar boyu sürdürülen temel düzeydeki araştırmalardan sağlanan bilgi ve veri birikiminden ileri malzemeler geliştirilmesinde geniş ölçüde yararlanılmaktadır. Burada özellikle vurgulanması gereken nokta şudur: Uygulama çalışmalarına hız verilmesi organometalik kimyadaki temel araştırmaları azaltmamış, tam tersine, sonuçların uygulamaya geçirilebilir olması temel araştırmaları daha da artırmıştır.

Nobel Ödülü Alan Organometalik Kimyacılar

1963 Karl Ziegler (1898-1973), Max-Planck-Institut für Kohlenforschung Mülheim a.d. Ruhr, Almanya. Giulio Natta (1903-1979), Institute of Technology, Milan, İtalya. Etilen ve propilenin düşük basınç altında düzenli polimerleşmesinde geçiş metal halojenürleri ile trialkil alüminyum karışımının katalizör olarak kullanılması.

1973 Ernst Otto Fischer (1918-), Technical University of Munich, Munich, Almanya. Sir Geoffrey Wilkinson (1921-), Imperial College, London, İngiltere. Sandviç komplekslerinin sentezi ve kimyası üzerine yürüttükleri çalışmalar.

1976 William N. Lipscomb (1919-), Harvard University, Cambridge, MA, ABD. Boran-

ların yapısal aydınlatılması ve bağlanma modelinin geliştirilmesi.

1979 Herbert C. Brown (1912-), Purdue University, West Lafayette, IN, ABD. Georg Wittig (1897-1987), University of Heidelberg, Almanya. Boron ve fosfor içeren organometalik bileşiklerin organik sentezlerde kullanılması.

1981 Kenichi Fukui (1918-), Kyoto University, Kyoto, Japonya. Roald Hoffmann (1937-), Cornell University, Ithaca, NY, ABD. Anorganik, organik ve organometalik moleküllerde bağlanmanın semiampirik molekül orbital kavramı ile açıklanması.

1983 Henry Taube (1915-), Stanford University, Stanford, CA, ABD. Metal komplekslerinde elektron transfer tepkimelerinin incelenmesi.

Saim Özkâr
Prof.Dr., ODTÜ, Kimya Bölümü