

TÜBİTAK 2002 BİLİM ÖDÜLÜ SAHİPLERİ DR. BEKİR ÇETİNKAYA



Bilimsel çalışmalarıyla dünyada organometalik kimya bilimine büyük katkıları olan Prof. Dr. Bekir Çetinkaya, organometalik bileşiklerin sentezi ve katalizör olarak kullanımlarını ortaya koyan uluslararası düzeyde üstün nitelikli çalışmalarıyla 2002 yılı TÜBİTAK Bilim Ödülü'nü aldı.

Tüm dünya, çevre bilincinin gelişmesiyle temiz teknolojilere yönelmeye başladı. Bu yöneliş, endüstride atıkların en az düzeye indirilmesi çalışmalarına hız kazandırdı. Atıkların en az düzeye indirilmesi konusunda katalizör kullanımı önemli bir yer tutuyor. Zaten temiz teknolojideki amaç da kullanılan katalizörlerin etkinliğini ve seçimliliğini artırmak, ürünlerin katalizörden ekonomik biçimde ayrılmasını sağlamak.

En az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanan organometalik kimya, organik ve inorganik kimya arasındaki sınırları kaldırmayı ve katalizörlerle de doğrudan ilişkili olması nedeniyle çok hızlı gelişen bir bilim dalı. Klasik anlamda, kendisi değişime uğramadan bir tepkimeyi hızlandıran maddeye katalizör denir. Katalizörler, aktiflenme enerjisini düşürerek tepkimeyi hızlandırır. Tepkimeye girenler, ürün(ler) ve ka-

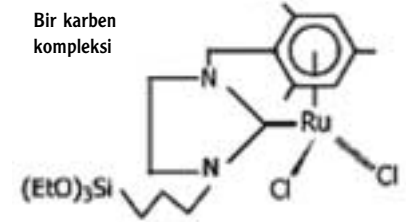
talizör aynı fazda ise homojen; ayrı fazda ise heterojen katalizör adını alır. Örneğin sülfürik asit üretimi için gerekli kükürt trioksit (SO_3) gazı, kükürt dioksit (SO_2) gazının oksijenle yükseltgenmesiyle elde edilir. Yükseltgeme sırasında katalizör olarak azot dioksit (NO_2) gazı ya da vanadyum pentoksit (V_2O_5 , katı) kullanılır. Tepkime NO_2 kullanılmışsa homojen; V_2O_5 kullanılmışsa heterojen katalizleme adı alır. Homojen katalizörler genellikle sıvı fazda gerçekleştirilir. Örneğin enzimler, sulu fazda biyokimyasal tepkimeleri hızlandıran (10^6 - 10^{12} kat), seçici, homojen katalizörlerdir. Bütün katalizörlerin enzimler gibi seçici olması istenir.

Homojen katalizörlerin heterojen katalizörlere üstünlükleri vardır. Bu üstünlükler, tepkimelerin daha ılımlı koşullarda gerçekleşmesi nedeniyle üretim maliyetinin düşük olması; tepkimelerin seçimli olması ve yan ürün oluşmaması; yapısı

bilindiği için katalizör üzerinde ince ayarların yapılabilmesi olarak özetlenebilir. Bu üstünlüklerine karşın, homojen katalizörler ürün(ler)den kolay ayrılamaz ve yeniden kullanılma şansları yoktur. Homojen ve heterojen katalizörlerin üstünlüklerini birarada toplamak amacıyla araştırmacılar şimdilerde heterojenleştirilmiş homojen katalizörlere yöneldiler.

Organometalik bileşikler organik çözücülerde iyi çözündüklerinden mekanizma çalışmalarına uygundurlar. Mekanizma çalışmaları ışığında ligant (elektron çiftlerini metale vererek bağlanan gruplar) üzerinde birtakım ince ayarlar yapılabildiği için, bu bileşikler katalizleme amacıyla kullanılır.

Bir ligant olan metilene ($:CH_2$ 'ye) karbon, yapısındaki hidrojen atomları yerine NR_2 geçmişse ($:C(NR_2)_2$) diaminokarbon, R grupları üzerinden bir halka oluşmuşsa buna da halkalı diaminokarbon ya da azotlu heterohalkalı karbon (NHC) denir. Burada R bir alkil grubunu göstermektedir. Çetinkaya ve ekibinin üzerinde en çok çalıştığı ligant türüyse, 1,3-diorganilimidazolidin-2-iliden adı verilen hetero halkalı 5 üyeli sistemdir.



Bu sistemin, hidrojenasyon da denen ve örneğin sıvı yağların katılaştırmasını sağlayan hidrojenlemede, alkenlerin alkolde dönüştürülmesinde kullanılan hidroformilasyonda, iki alkenden yeni bir alken oluşturma olarak tanımlayabileceğimiz ve ilaçtan petrol endüstrisine kadar pek çok alanda kullanılan alken metatezinde, vs etki gösterdiği saptanmıştır.

“Aminokarbon bileşikleriyle doktora sırasında, 1969'da, ilgilenmeye başladım. Tezim metal-karbon komplekslerinin sentezi ve kimyasal özellikleri üzerine odaklanmıştı. İlk başarıyı tetraaminoalkenlerdeki (elektronca zengin alkenlerdeki)

C=C bağının $[PtCl_2(PEt_3)_2]$ dimeriyle simetrik şekilde bölünebileceğini, ayrılan alken parçalarının platin atomu üzerine, PEt_3 ligandına trans konumdan bağlandığını kanıtlamakla yakaladım. Çünkü, alkenlerdeki kuvvetli C=C bağının bu denli kolay kopacağını kimse beklemiyordu. O yıllarda karben komplekslerinin sayısı az olduğu için M=C çift bağının özellikleri de bilinmiyordu. Doğrusu M=C bağının alkenlerdeki gibi tepkin olacağını beklemiştik. Beklentilerimizin aksine, kompleksler çok kararlıydı ve M=C bağları tek bağı anımsatıyordu, uzundu. Söz konusu nedenlerle böylesi bileşiklere zamanla ilgin azaldı, zaten 1972 yılında Türkiye'ye dönünce kendimi farklı bir ortamda buldum. Ancak, daha başlangıçtan itibaren aklıma takılan bir soru vardı; trans- $[PtCl_2(PEt_3)(CN(R)CH_2CH_2NR)]$ bileşiğinin ^{31}P NMR spektrumu, karben ligandının tıpkı PEt_3 gibi davrandığını gösteriyordu. Acaba, buradaki halkalı karben ligandı gerçekten fosfinler gibi katalitik davranışlarda önemli miydi? Bu sorunun yanıtını yaklaşık otuz yıl sonra verebildik."

Alken kimyasında büyük gelişmelere yol açan karbenlerin senteziyle karben-

ken reaksiyon mekanizmasının anlaşılması ve bu yolla yeni sentetik ürünlerin sentezi mümkün olmuştur. Akademik çevrede büyük ilgi gören karbenlerle yapılan çalışmalar da geniş yankılar uyardırmıştır. Böylece değişik amaçlı farklı aktivitelere sahip yüzlerce karben sentezlenmiştir. Çetinkaya da doktorası sırasında 1971'de, "Geçiş metalleri karben ve ketimido kompleksleri" konusunda çalışır. "Karben ve karben kompleksleri konusundaki gelişmeleri 32 yıl heyecanla izledim; çünkü, kararsız bir türü yakalayıp metale bağlıyor ve sonra onu eldeki spektroskopik yöntemlerle değerlendirebiliyorsunuz. Ayrıca, sentez ettiğiniz bir bileşiğin yıllar sonra bazı organik tepkimelerde katalizör olarak kullanım alanı bulması insana ayrı bir mutluluk veriyor. Son yıllardaki tespitlerimize göre karben komplekslerinin bazıları seçimli antimikrobiyal etki, yani patojen mikroorganizmaya karşı öldürücü etki göstermektedir. İlk NHC-platin bileşiğimin yapısını aydınlattığımda doktoramın 18 ayını yalnızca bir bileşik için harcamıştım. Anladım ki, araştırma yalnız olanak değil, aynı zamanda sabır ve emek gerektiriyor."

Kararlı Bir Bilim Adamının Kararlı Karben Bileşikleri Arasında Geçen Yaşamı

Bekir Çetinkaya, 17 Mayıs 1943'te Denizli-Çameli'nde doğdu. 1956 yılında ilkokulu, 1962 yılında Ankara Yüksek Öğretmen Hazırlık Lisesini, 1966 yılında Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nü bitirdi. Bir yıl Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde asistan olarak çalıştı. 1967'de, Milli Eğitim Bakanlığı'nın bursuyla İngiltere'ye gönderildi. 1971'de Sussex Üniversitesi'nde organometalik kimya dalında doktorasını tamamladı ve Science Research Council'in (SRC) bursuyla 14 ay aynı üniversitede doktora sonrası çalışmalar yaptı. 1972'de Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi'nde Dr. asistan unvanıyla göreve başladı. Kimya Bölümü henüz kuruluş aşamasında olduğundan ve araya giren askerlik görevi nedeniyle Çetinkaya'nın ülkesindeki ilk yılları bilimsel anlamda pek verimli geçmedi. Ancak, 1975'te Max-Planck bursundan yararlanarak Mülheim kentindeki Max-Planck Institut für Kohlenforschung'da 16 ay araştırma yaptı; böylece yeniden

laboratuvarlara girebildi. Türkiye'ye döndükten sonra da yine mütevazı laboratuvarlarda ve adeta iğneyle kuyu kazar gibi, araştırmalarını sürdürdü. Çetinkaya, güçlükler arasında bir araştırmayı sonuçlandırmanın ayrı bir zevk olduğunu belirtiyor ve iradesi dışında çok sık üniversite değiştirmesinin de araştırmalarını olumsuz etkilediğini vurguluyor. Çetinkaya salt bu nedenle, sentezlediği P=P bileşiğini yayınlamakta 10 ay gecikmiş ve bu konuda dünyada çalışmalar yapan bilim adamları arasında ilklerden biri olmasına karşın, "ilk" ler arasında katılmadı.

1977'de doçent olan Çetinkaya, Ocak 1978'de E.Ü. Eczacılık Fakültesi'ne atandı. 1982'de 2547 sayılı yasanın 8. Maddesi uyarınca Ege Üniversitesinde Profesörlüğe yükseltildi. Mart 1983'de İnönü Üniversitesi Kimya Bölümüne İnorganik Kimya Profesörü olarak atandı. Şubat 1997'den bu yana Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'ndeki görevini sürdürmektedir.

Çetinkaya, Haziran 1997-Nisan 1998 tarihleri arasında Fulbright bursuyla Kuzey Carolina Eyaleti Chapel Hill Üniversitesi'nde ziyaretçi profesör olarak çalıştı. NATO, British Council, Royal Society, CNRS ve TÜBİTAK gibi kuruluşlardan aldığı destekle yurtdışında ve yurtiçinde araştırmalar yaptı. 2001 sonu itibarıyla, uluslararası hakemli dergilerde yayınlamış 64 makalesi bulunuyor. Bu makaleler Science Citation Index'te 2052 atıf almıştır. Evli ve iki çocuk babası olan Çetinkaya'nın eşi de kendisi gibi bir kimya profesörüdür ve en değerli destekçisidir.

Çetinkaya Max Planck Enstitüsü'ndeki çalışmaları sırasında da, gergin halkaların geçiş metalleriyle verdiği katalitik tepkimeleri inceler. Sonrasında, Kuzey Carolina'da, Chapel Hill de, üç azotlu ve üç-dişli ligantların rutenyum komplekslerini hazırlar ve onların etkin biçimde alken oksidasyonu katalizörü olarak davrandıklarını ortaya koyar. Çetinkaya benzer kompleksler üzerinde çalışmalarını sürdürüyor.

1992'de Fransa Rennes Üniversitesi'ne bir seminer vermek üzere çağrılan Çetinkaya, oradaki bilim adamlarından ortak çalışma önerisi alır. O yıllarda yeni başlayan TÜBİTAK-CNRS işbirliği çerçevesinde "Hacimce Kalabalık Metal Komplekslerinin Bazı Katalitik Tepkimelerdeki Rolü" başlıklı projesi TÜBİTAK tarafından kabul edilir ve Çetinkaya azotlu heterohalkalı karben komplekslerinin katalitik davranışını incelemeye başlar. Rennes Üniversitesi'nde de fosfin komplekslerinin doğada çok yaygın bulunan furan oluşumuna etkileri araştırılmaktadır. "Başlangıçta bir dirençle karşılaştık: Fransız araştırmacılar bazı karben komplekslerini denediklerini, fakat sonuç alamadıklarını söylüyorlardı. Ancak komplekslerimizin aktif olduğu anlaşılınca işbirliğimiz artmaya başladı ve bugün hâlâ devam etmekte. Biz yalnızca Rennes'e bağlı kalmadık, sentezlediğimiz yeni komplekslerimizi literatürden gördüğümüz organik tepkimelere uyguladık ve bu yönde epeyce yol aldık. Basit bir Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) spektrofotometri verisi oldukça verimli sonuçların elde edilmesini sağladı. Denemelerimiz başta Ege ve İnönü Üniversiteleri olmak üzere değişik birimlerde ortak projeler halinde sürmekte."

Endüstride kullanılan katalizörler genellikle metal üzerinde fosfin ligandı (PR_3) taşır. Ancak, yüksek sıcaklıklarda bu liganttaki P-C bağı koptuğundan ve fosfinler hava oksijeniyle kolay oksitlendiğinden katalizleme sırasında ligandın aşırısına gereksinim vardır. Bu gereksinim maliyet artışı ve çevre kirliliği anlamına gelir. Oysa, fosfin komplekslerine alternatif oluşturabileceği son 6-7 yıl içerisinde ortaya konan halkalı karben (NHC) kompleksleri kolay hazırlandıkları ve metalle çok kuvvetli bağ yaptığı için anılan sakıncaları taşımaz. NHC komplekslerinin endüstriyel ölçekte nasıl kullanım bulacağı ilerideki araştırmalardan anlaşılacaktır.

Gülğün Akbaba

