

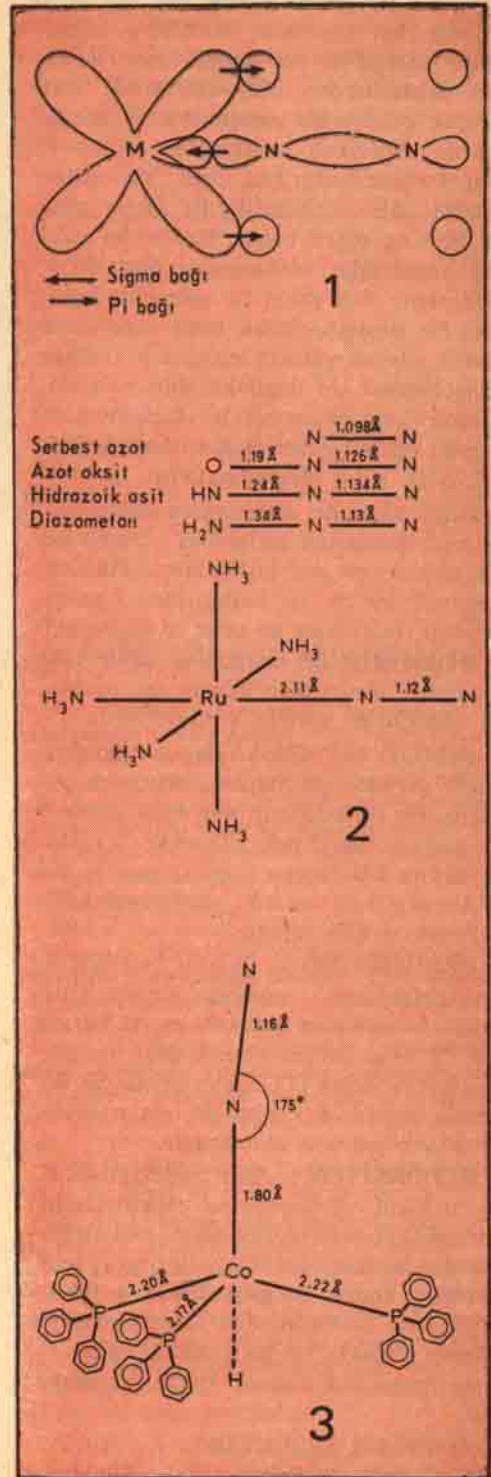
# Sentetik Enzimler

**K**imyasal reaksiyonların en basit olduğu kadar en önemlilerinden biri azotla hidrojenin birleşmesinden amonyanın meydana gelişidir. Reaksiyonun ilkel maddeleri hem boldur, hem de ucuz; bilindiği gibi atmosferin 4/5 i azottur, hidrojeni ise sıvı yağlardan, ya da kok tesislerinden sugazı olarak ede etmek kabidir. Suni gübre endüstrisinin temelini ise özellikle baklagil bitkilerinde bakteriler tarafından yürütülen hava azotunun doğal olarak amonyak şeklinde tesbit edilmesi teşkil etmektedir. Doğal olarak bakterilerin yaptığı bu tesbit işine kıyasla kimyacıların lâboratuar çalışmalarıyla sağladıkları başarı henüz pek küçük çaptadır, fakat buna rağmen tarım alanında yeni ufukların açılmasına sebep olmuştur. Bakteriler, normal şartlarda yani atmosfer basıncında ve 15-42°C ısıda azotla hidrojenden amonyanın oluşumunu sağlamaktadır, en etken oldukları basınç ise 0,1 atmosfer azot basıncıdır. İnsan elinden çıkma azot tesbiti işlemde ise etkili proses ancak normal atmosferin 250-1000 katı basınçlarda ve 450°C civarındaki ısılarda yapılabilir.

Burada esas güçlüğü azotun reaksiyona girmekte getirdiği tembellik teşkil etmektedir. Bu tembel azotu amonyaga çevirme ve ondan da gübre endüstrisinin canı demek olan amonyum sülfatı elde etmek yolunda kimyacıya asıl rehber bu işi asırlardır patırdısız gürültüsüz başaran bakteriler olmalıdır.

Bu yazıda kimyacının bu yolda ne kadar ilerlemiş olduğunu ve ne gibi sistemler oluşturduğunu göreceğiz.

Gerek bakterilerin azotu tesbit işi, gerekse bugünkü azotlu gübre sanayii metotlarının can damarını katalizörler teşkil eder. Bakterilerin katalizatörü bir en-



zimidir ve bu enzim kimyacıların katalizöründen kat kat daha etkilidir. Nitrogenase dediğimiz bu enzimi azot tesbit eden bakterilerden izole edebilmek için pek çok çalışmalar yapılmıştır ve ancak 1960 da Amerikalı araştırmacılar, Clostridium Pasteurianum'dan aktif bir enzim hülâsası elde edebilmişlerdir ve o günden beri de diğer bakterilerden bu cins aktif preparatlar biokimyasal olarak hazırlanmıştır. Pek yakın bir gelecekte kompleks bir protein olarak tabii enzimlerin sentetik olarak yapılabileceğini kesinlikle söyleyebilirsek de bugünkü durumda doğal enzimlerin ekonomik bir biçimde azotu tesbit ederek gübre endüstrilerinde kullanılmaları kabil olamamaktadır.

Kimyacı model nitrogenase sistemlerinin hazırlanmasına girişirken probleme daha ziyade azot molekülünün strüktürünü incelemek ve bu işi hallettikten sonra kimyasal reaksiyonu en ucuz ve ekonomik bir şekilde metotlar bulmak suretiyle yaklaşılmaktadır. Bu reaksiyonların en muhtemel örneklerini şöylece sıralayabiliriz:

**DİSOSİYASYON:** ya da azot molekülündeki iki azot atomunun birbirinden ayrılması. Bu reaksiyonun meydana gelmesi için gerekli enerji pek yüksektir - molekül başına 225 Kcal. - ve bu suretle bu reaksiyonun oda ısısında yürütülebilmesi olanaksız kılmaktadır.

**OKSİDASYON:** ya da azot molekülünden elektronların uzaklaştırılması. Yine burada da aşılması gereken enerji barajı 15.58 eV olup hemen hemen asal bir gaz olan Argonunkine (15.75 eV) eşittir ve bu nedenle argonu da azotu da oda ısısında oksitlemek çok zor olmaktadır.

**REDÜKSİYON:** Azot molekülündeki boş molekül yörüngelerine elektronların yerleşmesi. Teorik olarak alkali metallerin türünden kuvvetli redükleyiciler bu iş için yeterlidir, ancak bu gibi direkt redüksiyonlar azot molekülünden önce su molekülünde olmakta ve bu nedenle sulu ortamda azotu redüklemek kabil olmamaktadır.

**KOMPLEX TEŞEKKÜLÜ:** Asetilenler, RCCR (burada R organik bir radikaldir)

ve karbonmonoksit, elektron enerji düzeyleri farklı olmasına rağmen azot molekülünün analoglarıdır. Gerek asetilenler, gerek karbonmonoksit, **molibden** ve demir gibi metallere bağlanma mekanizmaları tamamen bilinen çeşitli kompleksler meydana getirmektedirler. Bu çeşit, metal atomlarına veya iyonlarına bağlanabilen moleküllere ligandlar denir ve son zamanlarda azot molekülünün de böyle bir ligand teşkil ettiği anlaşılmıştır.

Tıpkı karbonmonoksitte olduğu gibi (Şekil 1) azot da metallere bağlanmaktadır. Bu şekilde, metal-azot bağlarının oluşumu azot-azot bağlarının aleyhine olarak yürümekte ve bu bağları önemli derecede zayıflatmaktadır. İşte azot molekülünün orta şiddetteki kimyasal reaksiyonlara katkınılaştırmak için en uygun yol budur.

Gördük ki, ortamda su yoksa azotu redüklemek güç bir iş değildir. Organik bir çözücü içinde bazı lityum reagentlerinin oluşması esnasında lityum telinin azotlanması, doğrudan doğruya azotun indirgenmesiyle ilintilidir. Azot öyle düşünüldüğü kadar âtil bir madde değildir. Bu nedenle, helyum gazı atmosferi altında kuru bir organik çözücü içinde organik magnezyum bileşiklerini sentezlenebilmekte ve % 68 verim elde edilmektedir; halbuki aynı reaksiyon azot atmosferinde yapılmakta, verimin % 30'a düşmesi reaksiyon sırasında nitritleşmenin meydana geldiğini göstermektedir.

Bu gözlemlere dayanarak Rusya'daki bazı araştırmacılar son yıllarda katalizör olarak metal halojenürleri ya da bunların komplekslerini kullanmak suretiyle nitritleşmeyi daha fazlalandırmayı düşünmüşlerdir. Reaksiyonlar eter ya da pentan gibi susuz çözücülere birtakım redükleyici maddeler ilâvesiyle 100 atm. basınçta, 8 veya daha fazla saat süreyle olmaktadır. Reaksiyon ürünleri hidroliz edildikte düşük verimde amonyak meydana gelmektedir. Bir seferinde, ruthenyum (3) klorür çinko amalgamı ile susuz bir çözücüde indirgenirken spektroskopik olarak RuN<sub>2</sub> guruplaşmasını gösteren belirli bir azotlu kompleksin meydana geldiği anlaşılmıştır.



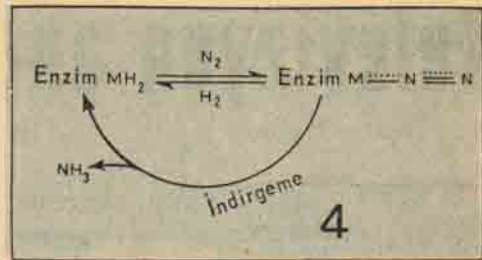
Geçen yıl Amerikalı araştırmacılar metal potasyumla organik bir çözücüdeki bir titan kompleksinin redüklenmesi sırasında gayet reaktif bir sistem elde etmişlerdir. Gayet yavaş olarak meydana gelen amonyak susuz çözültiden azot akımı geçirildikte azotla birlikte sürüklenmiştir. Amonyak teşekkülü sona erince tekrar ortama metal potasyum ilâve edilerek reaksiyon yeniden başlatılmakta ve sanki susuz çözücü hidrojen meydana getiren bir ortam gibi hareket etmektedir.

1965 te Rutenyum metalinden azot ihtiva eden ilk kompleksin sentezi yapılmış ve bunu İridyum ve Kobalttan hazırlanan diğer kompleksler izlemiştir.

Her yeni tip kompleksin sentezi tamamen rastlantıya bağlıdır. Örneğin rutenyumun hidrazinle reaksiyonundan bir amonyum kompleksi yapmaya çalışan araştırmacılar elde ettikleri ürünün kırmızı ötesi spektrumunda (Şekil 1) de gösterilen biçimde bağlanmış azota özgü kuvvetli bir absorpsiyon bandı bulunduğunu gözlemişlerdir. Bugün gerek o araştırmacıların keşfettiği kompleksin, gerekse kobalt kompleksinin strüktürleri artık tamamen aydınlanmış bulunmaktadır, (Şekil 2 ve 3) ve azotoksit, hidrazoik asit ve diazometandaki azot arasındaki benzeşim tamamen açığa çıkmıştır.

Şimdiye kadar keşfedilen azot komplekslerinin acaba hangisi doğal nitrogenaz sisteminin ideal bir modelidir? Bu komplekslerden özellikle iki kobalt kompleksi atmosfer basıncında ve 0°C civarında azot gazından türetilibilmeleri bakımından ilgi çekmiştir. Bunların yegâne mahzurlu yönleri kompleks bünyesindeki azotun amonyaka indirgenemeyişidir. Bu kompleksleri hidrojenle indirgemeye çalışıldığı zaman, bağlandıkları azot açığa çıkmaktadır. Bununla beraber doğal nitrogenaz sistemine en uygun model yine bu komplekslerdir.

Kobalt kompleksleri nitrogenazın en yakın analoglarıdır, rutenyum kompleksleri de doğal azot bağlanmasına en benzer biçimde rol oynamaktadırlar ve atmosfer



Azot tesbitinin mekanizmasını gösteren şema, hem doğal nitrogenaz sistemi, hem üzerinde çalışılmakta olan modeller bu şemaya göre işlemektedir. Tesbit işi iki kademede olur; birincisinde serbest azot enzime bağlanır (veya model sistemler bahis konusu ise metal komplekslere); ikinci kademede azot amonyaka indirgenir ve enzim ya da metal kompleksi geri kazanılır.

basıncında kompleks haldeki azotu amonyak haline indirgeyebilmektedirler.

Diğer araştırmacıların hazırladığı bu komplekse benzer rutenyum kompleksinde rutenyum atomunun çevresine azot yerine 1 su molekülü doldurulmaktadır ve bu sulu kompleks sulu ortamda atmosfer basıncında rutenyum azot kompleksini teşkil etmektedir. Bu azot tesbiti işleminin ilk kademesidir. Daha sonra kompleks halinde bağlanan bu azot sulu ortamda sodyum borohidrid ile amonyaka indirgenir. (İkinci kademe). Şimdiye kadar bulunan pratik nitrogenaz modellerin en iyisi işte bu rutenyum kompleksidir, zira amonyaktan azota giden yolu belirli olarak tanımlamaktadır.

Diğer bir metot da, doğuş halindeki oksijenle yüksek basınçta azotun oksitlenmesidir. Fakat bugün doğal sistem için en iyi model olarak (Şekil 4) te gösterilen azot komplekslerinin oluşumu ve indirgenmesi kabul edilmiştir.

Bu yazı; «New Scientist» in 15 Şubat 1968 tarihli sayısından çevrilmiştir.