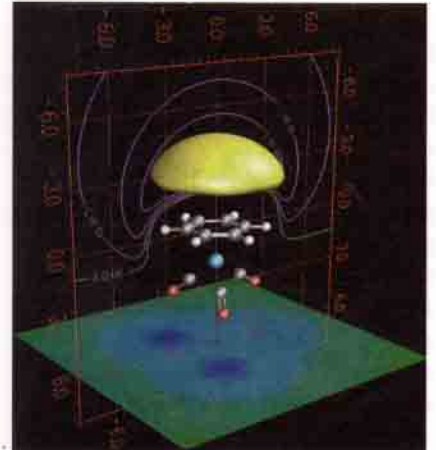


Krom trikarbonil kompleksinin yapısı

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,

$Cr(CO)_6$ 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

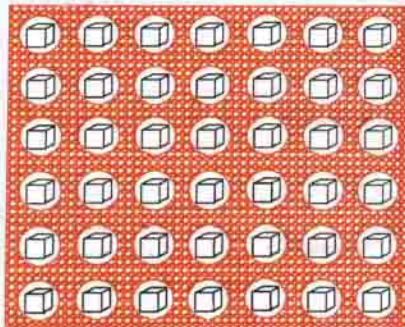
Bir yarı-iletkenin özellikleri, malzemenin kristal tane büyüklüğüne bağlı olarak değişir. Örneğin, yarı-iletkenin enerji aralığı, kristal tane büyüklüğü arttıkça azalmaktadır. Yarı-iletken teknolojisinde, tane büyüklüğü olabildiğince küçük malzeme üretimi için yıllardır büyük çaba harcanmaktadır. Bugün 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.

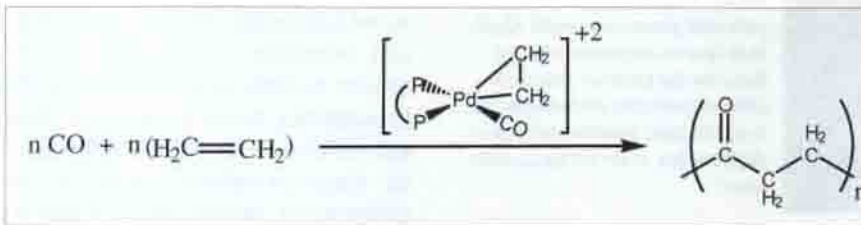
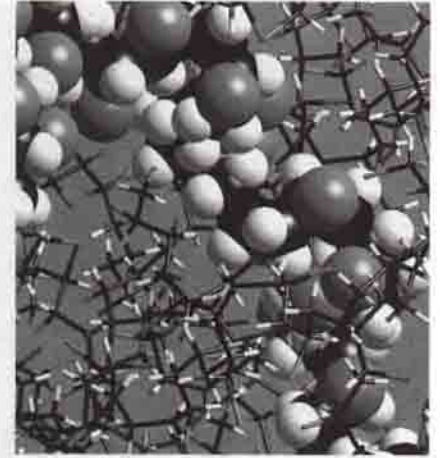
İkinci, zeolit Y içerisinde kadmiyum sülfür parçacıklarının üretilmesidir. Bilindiği gibi kadmiyum sülfür (CdS) çok yaygın kullanılan bir yarı-iletkenidir. Uçucu bir organometalik bileşik olan dimetilcadmiyum, $Cd(CH_3)_2$, gaz fazdan zeolit Y nin 13 Å çapındaki gözeneklerine yerleştirilir ve orada hidrojen 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, $Ga(CH_3)_3$ 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-

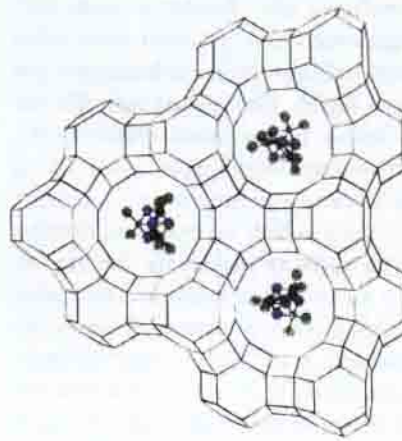
leştiği karbon monoksit ve etilen moleküllerinin sıralı ve düzenli olarak birbirlerine bağlanmasını sağlamaktadır. Bunları durmaksızın birbirine eklemekte ve boşalan konuma yeni moleküllü almaktadır. Bu ekleme işi istenildiği kadar sürdürülmekte ve polimer zincirinin uzunluğu yeterli görüldüğünde ortama 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 bozularak molibden metaline dönüşebilmektedir. Küçük kümecikler halinde gözenekler içerisinde oluşan molibden metal, 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 molekülü yerleştirilirse, ısıl dekarbonilizasyon sonucunda her boşlukta bir molibden atomu kalır. Boşluktaki 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 tanecikleri, 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-