

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**



**PT(SCN)<sub>4</sub> VE PD(SCN)<sub>4</sub> ÜN KRİSTAL MÜHENDİSLİĞİNDE  
KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FÜMET DUYGU YAZICI**

**BALIKESİR, OCAK - 2015**

**T.C.  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI**



**PT(SCN)<sub>4</sub> VE PD(SCN)<sub>4</sub> ÜN KRİSTAL MÜHENDİSLİĞİNDE  
KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**FÜMET DUYGU YAZICI**

**BALIKESİR, OCAK - 2015**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Fümet DUYGU YAZICI tarafından hazırlanan “Pt(SCN)<sub>4</sub> ve Pd(SCN)<sub>4</sub> ün KRİSTAL MÜHENDİSLİĞİNDE KULLANIMI” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 05.01.2015 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği ile Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Danışman  
Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT

Üye  
Yrd. Doç. Dr. Tayfun Uzunoğlu

Üye  
Yrd. Doç. Dr. Çiğdem HOPA



Jüri üyeleri tarafından kabul edilmiş olan bu tez BAÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca onanmıştır.

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Prof. Dr. Cihan ÖZGÜR

.....

**Bu tez çalışması Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından BAP 2013/23 nolu proje ile desteklenmiştir.**

## ÖZET

**PT(SCN)<sub>4</sub> VE PD(SCN)<sub>4</sub> ÜN KRİSTAL MÜHENDİSLİĞİNDE  
KULLANIMI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
FÜMET DUYGU YAZICI  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF.DR. HÜLYA KARA SUBAŞAT)  
BALIKESİR, OCAK - 2015**

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, **FDY1** [C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>]. [Pt(SCN)<sub>4</sub>].2(H<sub>2</sub>O) ve **FDY2** [C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>]. [Pd(SCN)<sub>4</sub>].2(H<sub>2</sub>O) kompleksleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Komplekslerin kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

**FDY1** kompleksi monoklinik kristal sisteminde, P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c uzay grubunda, a=10.443 Å, b= 24.918 Å, c= 15.048 Å, α=90°, β=133.945°, γ=90°, V=2819.4 Å<sup>3</sup>, Z=4 birim hücre parametrelerinde, **FDY2** kompleksi monoklinik kristal sisteminde, P<sub>2</sub><sub>1</sub>/c uzay grubunda, a=10.515 Å, b= 24.947 Å, c= 15.078 Å, α=90°, β=134.215°, γ=90°, V=2834.8 Å<sup>3</sup>, Z=4 birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir.

**FDY1** kompleksi asimetrik birim hücresinde bir Pt(SCN)<sub>4</sub>, bir boroksin ve iki su molekülü, **FDY2** kompleksi bir Pd(SCN)<sub>4</sub>, bir boroksin ve iki su molekülü içermektedir. Kristal mühendisliğinde “Synthon” ve “Tecton” terimlerinin kullanımı yaygındır. Moleküler tecton (yapı taşı) olarak kullandığımız tiyosiyanat bazlı hidrojen bağlı sintonlar (OH···SCN) kristal yapıların geniş bir alanda kullanılabileceğini açıklar. Kristal mühendisliğinde boronik asit türleri hidrojen bağları oluşumunda ana malzeme olarak kullanılmaktadır. **FDY1** ve **FDY2** komplekslerinin kristal yapısında da M-SCN···HN(boroksin), M-SCN···HO(su) ve BO···HN hidrojen bağlarıyla bağlanarak üç boyutlu (3D) paketlenmiş görülmektedir.

**ANAHTAR KELİMELER:** Kristal mühendisliği, boroksin bileşikleri, tek kristal yapı

## ABSTRACT

### THE USE OF $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ AND $\text{Pd}(\text{SCN})_4$ IN CRYSTAL ENGINEERING MSC THESIS

FUMET DUYGU YAZICI

BALIKESIR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF.DR. HULYA KARA SUBASAT)

BALIKESİR, JANUARY 2015

In this M.Sc. thesis,  $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_5] \cdot [\text{Pt}(\text{SCN})_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  **FDY1** and  $[\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{B}_3\text{N}_3\text{O}_5] \cdot [\text{Pd}(\text{SCN})_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$  **FDY2** has been synthesized and structurally characterized. The crystal structures of complexes are determined by the single crystal X-ray diffraction method.

The compound **FDY1** crystallizes in monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $a=10.443 \text{ \AA}$ ,  $b= 24.918 \text{ \AA}$ ,  $c= 15.048 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=133.945^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=2819.4 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$ , the compound **FDY2** crystallizes in monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $a=10.515 \text{ \AA}$ ,  $b= 24.947 \text{ \AA}$ ,  $c= 15.078 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=134.215^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=2834.8 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$  respectively.

The complex **FDY1** contain one  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$  and the complex **FDY2** contain one  $\text{Pd}(\text{SCN})_4$ , one boroxine and two water molecules in the asymmetric unit. The “Synthon” and “Tecton” terms are widely used in crystal engineering. The use of molecular tecton (building block) able to form thiocyno-based hydrogen bonded synthons ( $\text{OH} \cdots \text{SCN}$ ) to synthesise a diverse range of crystal structures is described. In crystal engineering, boronic acid types is used as a core material in the formation of hydrogen bonds. In the crystal structure of **FDY1** and **FDY2**, molecules are linked by intermolecular  $\text{M-SCN} \cdots \text{HN}$ (boroxine),  $\text{M-SCN} \cdots \text{HO}$ (water) and  $\text{BO} \cdots \text{HN}$  hydrogen bonds, forming a three-dimensional network.

**KEYWORDS:** Crystal engineering, boroxine compound, single crystal structure

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
ŞEKİL LİSTESİ.....	iv
TABLO LİSTESİ.....	v
SEMBOL LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURUMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Kristalografi.....	4
2.2 X-ışınları.....	5
2.3 X-ışını Kırınım Tekniği.....	8
2.4 Tek Kristal Difraktometresi.....	9
2.5 Kristal Yapı Faktörü.....	14
2.6 Brag Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler.....	17
2.6.1 Skala Faktörü.....	17
2.6.2 Lorentz Faktörü.....	18
2.6.3 Kutuplanma Faktörü.....	18
2.6.4 Sıcaklık Faktörü.....	19
2.6.5 Soğurma Faktörü.....	20
2.6.6 Sönüm Faktörü.....	21
2.7 Kristal Yapı Çözüm Metotları.....	21
2.7.1 Direk Yöntemler.....	21
2.7.2 Patterson Yöntemi.....	22
2.7.3 Ağır Atom Yöntemi.....	23
2.8 Kristal Yapı Çözümü ve Arıtılması.....	24
2.8.1 Fark Fourier Yöntemi.....	25
2.8.2 En küçük Kareler Yöntemi.....	26
3. MATERYAL VE METOD.....	28
3.1 İncelenen Metal Komplekslerin Elde Edilmesi.....	28
3.1.1 Boroksin Sentezlenmesi.....	28
3.1.2 FDY1 Kompleksinin Sentezlenmesi.....	29
3.1.3 FDY2 Kompleksinin Sentezlenmesi.....	30
3.2 X-ışını Kırınım Yöntemi İle Kristal Yapı Analizi.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	33
4.1 Komplekslerin Kristal Yapı Çözümleri.....	33
4.1.1 FDY1 Kompleksinin Kristal Yapısı.....	34
4.1.2 FDY2 Kompleksinin Kristal Yapısı.....	40
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	46
6. KAYNAKLAR.....	47
7. EKLER.....	52

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

<b>Şekil 1.1:</b> Boronik asitin dehidrasyon sonucu boroksine dönüşü .....	2
<b>Şekil 2.1:</b> Elektromanyetik spektrumda X-ışınlarının yeri .....	5
<b>Şekil 2.2:</b> X-ışını tüpü.....	6
<b>Şekil 2.3:</b> Karakteristik X-ışınları elde edilmesi .....	7
<b>Şekil 2.4:</b> 35 kV da molibdenin karakteristik spektrumu .....	8
<b>Şekil 2.5:</b> X-ışınlarının bir düzlemden yansıması .....	9
<b>Şekil 2.6:</b> Difraktometrenin ekvatorial geometrisi. Dedektör ana eksen etrafında döner ve gelen ışını içeren bir düzlem tanımlar. Yansımalar daima bu düzlemde ölçülür.....	10
<b>Şekil 2.7:</b> X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni.....	11
<b>Şekil 2.8:</b> Tek Kristal difraktometresinde xyz koordinat sistemi ve dönme eksenleri .....	11
<b>Şekil 2.9:</b> Tek kristal difraktometresi .....	13
<b>Şekil 2.10:</b> Tek Kristal difraktometresinin iç görünümü .....	13
<b>Şekil 2.11:</b> X-ışınların örgü düzlemlerden çoklu yansımaları .....	21
<b>Şekil 3.1:</b> Boroksin kompleksinin şematik gösterimi .....	29
<b>Şekil 3.2:</b> FDY1 Kompleksinin Şematik Gösterimi .....	30
<b>Şekil 3.3:</b> FDY2 Kompleksinin Şematik Gösterimi .....	31
<b>Şekil 4.1:</b> Siyanat (başta) , Tiyosiyanat (ortada) ve izotiyosiyanat (sonda) koordinasyonları ve olası alıcı H bağları (Ok olası H atomlarının yönünü temsil eder. M=Pt ve Pd metallerini temsil etmektedir.) ..	33
<b>Şekil 4.2:</b> FDY1 kompleksinin moleküler yapısının Platon görünümü.....	35
<b>Şekil 4.3:</b> FDY1 kompleksinin Pt-SCN···HN(boroksin) ve Pt-SCN···HO(su) hidrojen bağlarıyla bağlanarak paketlenmiş 1D yapısı. (Siyah kesikli çizgiler H bağlarını göstermektedir).....	36
<b>Şekil 4.4:</b> FDY1 kompleksinin b eksenini boyunca hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 3 boyutlu (3D) paketlenmiş yapısı .....	36
<b>Şekil 4.5:</b> FDY2 kompleksinin moleküler yapısının Platon görünümü.....	41
<b>Şekil 4.6:</b> FDY2 kompleksinin Pd-SCN···HN(boroksin) ve Pd-SCN···HO(su) hidrojen bağlarıyla bağlanarak paketlenmiş 1D yapısı. (Siyah kesikli çizgiler H bağlarını göstermektedir).....	42
<b>Şekil 4.7:</b> FDY2 kompleksinin b eksenini boyunca hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 3 boyutlu (3D) paketlenmiş yapısı .....	42



## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 4.1:</b> FDY1 kompleksine ait kristalografik bilgiler .....	37
<b>Tablo 4.2:</b> FDY1 kompleksi için Pt atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları(°)..	38
<b>Tablo 4.3:</b> FDY1 kompleksinde oluşan H–bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları. ....	39
<b>Tablo 4.4:</b> FDY2 kompleksine ait kristalografik bilgiler .....	42
<b>Tablo 4.5:</b> FDY2 kompleksi için Pd atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları(°)..	44
<b>Tablo 4.6:</b> FDY2 kompleksinde oluşan H–bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları .....	45
<b>Tablo A.1:</b> FDY1 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ( $\times 10^4$ ) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....	52
<b>Tablo A.2:</b> FDY1 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ). ....	53
<b>Tablo A.3:</b> FDY2 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ( $\times 10^4$ ) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).....	55
<b>Tablo A.4:</b> FDY2 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ). ....	57

## SEMBOL LİSTESİ

A : Soğurma katsayısı

a,b,c: Birim hücre parametreleri

$\alpha, \beta, \gamma$  : Birim hücre parametreleri

hkl: Miller indisleri

d : Yoğunluk

f : Atomik saçılma faktörü

k: Boltzman sabiti

N : Avagadro sayısı

S : Spin kuantum sayısı

T : Debye-Waller sıcaklık faktörü

L : Lorentz faktörü

P : Kutuplanma düzeltme faktörü

K : Skala faktörü

V : Birim hücre hacmi

$\rho(x,y,z)$ : Elektron yoğunluğu fonksiyonu

$\mu$  : Çizgisel soğurma katsayısı

$\theta$  : Saçılma açısı

$\lambda$  : Dalga boyu

$F_{hkl}$  : Yapı faktörü

Z : Birim hücredeki molekül sayısı

r : Kristal örgü vektörü

s : Ters örgü vektörü

R : Güvenilirlik faktörü

WR : Ağırlıklı güvenilirlik faktörü

S : Yerleştirme fonksiyonu

U(izo) : İzotropik sıcaklık faktörü

U(eq) : Eşdeğer izotropik sıcaklık faktörü

U11, U22, U33, U12, U13, U23 : Anizotropik sıcaklık faktörleri

## ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum bu çalışmanın her aşamasında değerli bilgileri ve önerileri ile beni yönlendiren ve her konuda bana destek olup yardımlarını esirgemeyen hocam, Sayın Prof. Dr. Hülya KARA SUBAŞAT' a teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı 2013/23 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında manevi desteğini eksik etmeyen ve her zaman yanımda olan aileme, Ünsal Veli ÜSTÜNDAĞ'a ve Nihat YAZICI'ya çok teşekkür ederim.

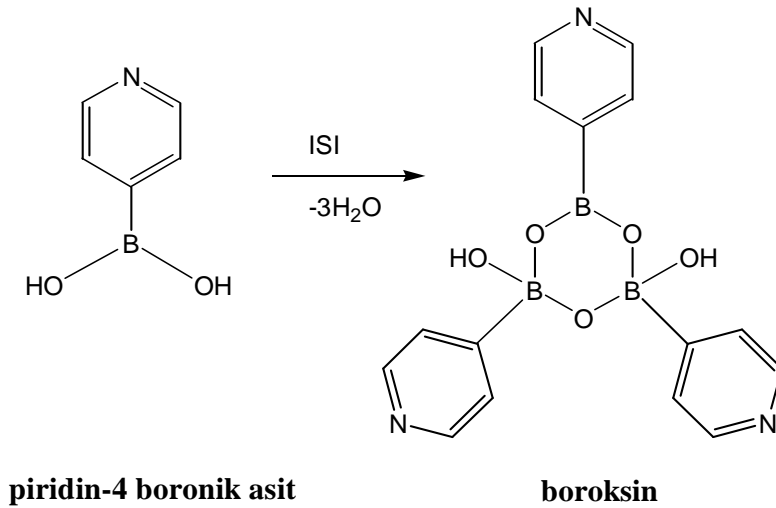
# 1. GİRİŞ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, **FDY1**  $[C_{15}H_{17}B_3N_3O_5].[Pt(SCN)_4].2(H_2O)$  ve **FDY2**  $[C_{15}H_{17}B_3N_3O_5].[Pd(SCN)_4].2(H_2O)$  komplekslerinin sentezlenmesi ve kristal yapılarının X-ışını kırınım yöntemiyle belirlenmesi amaçlanmıştır.

Kristal yapının belirlenmesinde en etkin yöntem tek kristal X-ışınları kırınımı tekniğidir. X-ışınları kırınımı tekniği, incelenen kristalin içeriğinin ayrıntılı bir resmini atomik seviyede elde etmemizi sağlar. Birim hücredeki atomların konumlarını, bağ açılarını, bağ uzunluklarını, örgüdeki atomların ısıt titreşim değişkenlerini ve elektron yoğunluğunu belirlemede kullanılır [1]. Bir moleküle ait özelliklerin incelenebilmesi için moleküle ait tüm bilgilerin elde edilmesi gerekir. Molekülün “kimliği” tespit edildikten sonra, molekül, örneğin canlı dokular üzerindeki etkileri araştırılarak, ilaç hammaddesi olarak kullanılabilir veya ortaya koyduğu elektriksel, optik, termal vb. özelliklerden faydalanılarak yeni teknolojik malzemelerin yapımında kullanılabilir [2].

Kristal mühendisliği moleküllerin istenen şekillerde dizayn edilmesi ve kristallendirilmesidir. Kristal mühendisliği öncelikle moleküler katılarda supramoleküler etkileşimi anlamamızı sağlamaktadır. Daha sonraki adımlarda ise yapı/fonksiyon benzerliklerini tam olarak anlamamızı sağlayacak ve spesifik uygulamalar için yeni malzemeler dizayn etmemizde önemli bir rol üstlenecektir [3]. Kristal mühendisliğinde “Synthon” ve “Tecton” terimleri çok kullanılır. “Synthon” terimi, organik sentezlerde hedef moleküllerdeki anahtar yapısal özellikleri göstermek için kullanılır. Benzer şekilde “supramolecular synthon” moleküller arası etkileşmelerin uzaysal düzenlemesidir ve supromolecular sentezlerde benzer rolü oynar. Sython u seçtikten sonraki adım, “Building Block” ları yani “Tecton” ları tanımlamaktır Bunlar yapıdaki en küçük parçalardır. Yapının tuğlaları gibidirler ve bu tuğlalar bütün binayı şekillendirirler [4,5].

Kristal mühendisliğinde boronik asit türleri hidrojen bağları oluşumunda ana malzeme olarak kullanılmaktadır. Aynı zamanda boronik asitler malzeme biliminde, moleküller ve anyonların tanımlanmasında önemli bileşiklerdir. Boronik asitler son zamanlarda antibiyotik, proteaz inhibitörleri olarak ve tümörlerin tedavisi için farmasötik maddeler, tarım ilaçları, ve tıp alanlarında uygulamaları ile ilaç geliştirmede yaygın olarak kullanılır hale gelmiştir [6]. Antikanserojen etkisi ispatlanan Velcade (bortezomib), boronik asit içeren ilk ticari ilaçtır [7]. Ayrıca boronik asitler güçlü antifungal aktivite de gösterirler [8]. Boronik asitler supramoleküler yapıların tasarım ve sentezinde yararlı yapı taşlarıdır [3]. Boronik asitler uygun koşullar altında kolayca kendiliğinden dehidrasyon geçirerek boroksin halkalarına (Şekil 1.1.) dönüşebilirler [9]. Boroksinler boronik asitlerin üç halkalı anhidritleridir. İzoelektriktirler benzen ve bor üzerindeki boş orbital sayesinde aromatik karaktere sahip olabilirler [7].



**Şekil 1.1:** Boronik asitin dehidrasyon sonucu boroksine dönüşü.

Platin grubu metalleri olarak bilinen platinyum ve paladyum birbirlerine oldukça benzer özelliklere ve kullanım alanlarına sahip olan ve genellikle aynı bölgelerden çıkarılan madenlerdir. Paladyum, ısıtıldığında daha kolay şekil alabilen, yumuşak ve özellikle platine göre daha ekonomik bir metaldir. Pd(II) ve Pt(II) iyonlarının koordinasyon sayısı dördtür ve kare düzlemsel kompleksler oluşturur. Pd(II), kimyasal özellikleri bakımından Pt(II)'ne benzer. Pd(II) iyonu ve Pt(II) iyonu yumuşak asit karakteri gösterir [10].

Platin bileşiklerinin kullanım alanları oldukça geniştir. Tıpta kanser tedavisinde önemli bir yeri vardır [11]. Platin bazlı antineoplastik ilaçlar kanser tedavisi için kemoterapötik maddeler içerirler [12]. Sisplatin, karboplatin ve okzaliplatinin DNA yapısı arasına girme özelliklerinden dolayı kanser tedavisinde kemoterapi sırasında kullanılabilir. Hekza kloroplatin asitse fotoğrafçılık, aynalar, mürekkep, porselen renklendirmesi, çinkonun aşındırılmasında kullanılmaktadır. Laboratuvar kaplarının, bozunmaya dayanıklı gereçlerin, tellerin ve ısıtıcı uçların yapımında, kuyumculukta, diş hekimliğinde ve elektrik kontaklarında kullanılır. Platin-kobalt alaşımları güçlü manyetik özellik gösterir [13]. Platin rezistans telleri, çok yüksek sıcaklıklarda çalışan elektrikli fırınların yapımında kullanılır. Arabalarda hava kirliliğini önleyici donanımların yapımında, füzelerin uç konilerinin ve jet motorlarının ağızlıklarının kaplamasında, büyük gemilerin, denizaltı boru hatlarının ve çelik desteklerin katodik koruma sistemlerinde de platinden yararlanır [14]. Sülfürik asit eldesinde ve petrol ürünlerinin işlenmesinde katalizör olarak platin kullanılmaktadır.

Paladyumun günümüzde en büyük kullanım alanı katalitik dönüştürücülerdir. Güçlü katalitik özellikleri ve aşınmaya dayanıklı olması ile endüstride; otomotiv, elektronik, dişçilik, seramiklere metal katılması işlemlerinde, elektrik rölelerinde ve ameliyat aletlerinin yapımı gibi sektörlerde kullanımı hızla artıyor. Paladyum hidrojen ekleme ve çıkarma tepkimelerinde sık kullanılan bir katalizördür. Alaşımları, kuyumculuk alanında da kullanılır. Örneğin beyaz altın, altın elementinin paladyum ile oluşturduğu bir alaşımdır [15].

Bu tez çalışmasının ilk kısmında, **FDY1** ve **FDY2** kompleksleri hazırlanmıştır. Hazırlanan komplekslerin önce tek kristalleri elde edilmiştir. Daha sonra bu komplekslerin tek kristalleri kullanılarak X-ışını kırınımı yöntemi ile kristal yapıları çözülmüştür. Yapısı belirlenen bu komplekslere ait atomların konum ve titreşim parametreleri, bağ uzunlukları ve bağ açıları, birim hücre parametreleri ve uzay grubu bulunarak komplekslerin kristal yapıları tanımlanmıştır.

## 2. KURUMSAL TEMELLER

### 2.1 Kristalografi

Kristalografi kristal halindeki maddelerin fiziksel ve kimyasal yapılarını inceleyen bilim dalıdır. Kristalin yapısının nasıl bir düzende olduğunu, bu düzen ile maddenin özellikleri ve atomun yapısı arasındaki ilişkiyi anlamlandırır.

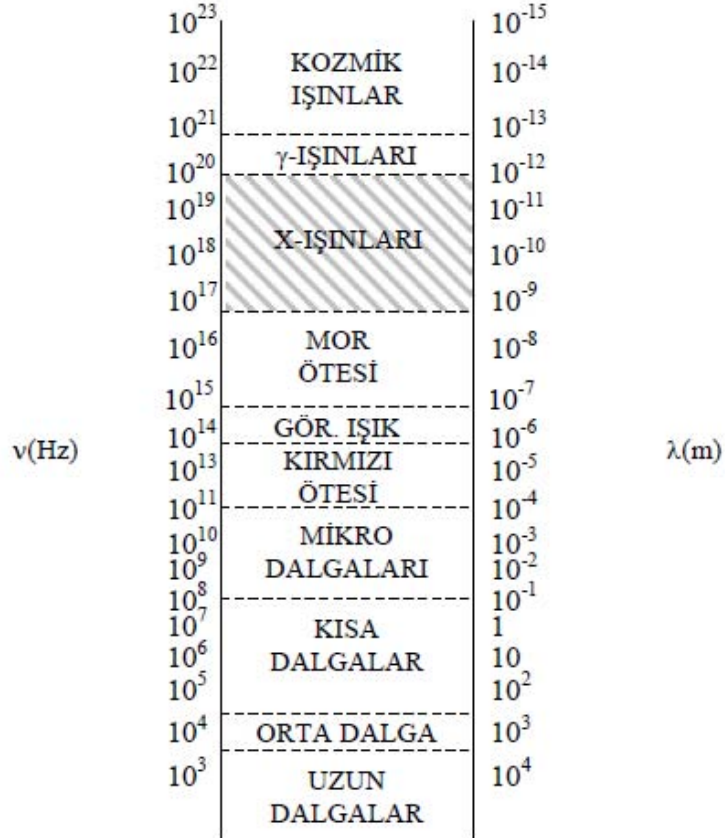
Belirli bir düzende bir araya gelen atomların, ortaya koydukları yerleşim düzeninin kendisini üç boyutta tekrarlaması ile oluşan periyodik yapıya kristal denir [16]. Kristal yapının anlaşılması W. K. Röntgen tarafından X-ışınlarının keşfedilmesinden sonra, Walther Friedrich, Paul Knipping ve Maxvon Laue'nin 1912'de X-ışınlarının kristal tarafından kırınımına uğradığını bulması sonucu gerçekleşmiştir [17]. Daha sonra Sir Laurence Bragg 1913'te ilk kez X-ışınlarından yararlanarak kaya tuzu kristalinin yapısını analiz etmiş ve kristalin atomik yapısı ile ilgili önemli bir adım atmıştır [18]. Böylece, kristali oluşturan en küçük birim olan birim hücreyi ve uzayda yayılarak ne şekilde kristali oluşturduğu anlaşılmıştır. İlk başlarda X-ışınları ile başlatılan bu çalışmalar daha sonra nötron ve elektron kırınımı çalışmaları ile devam ettirilmiştir. Böylece minerallerin, metallerin, besin maddelerinin, ilaçların, fiber ve plastik türü maddelerin ve birçok organik ve inorganik materyalin atomik yapısı ortaya çıkarılmıştır.

Kristalografi kimya, jeoloji, biyoloji, malzeme bilimleri, metalürji ve fizik gibi birçok bilim dalıyla iç içedir. Geniş bir alanı etkilediği içinde günümüzde büyük önem taşımaktadır.

## 2.2 X-Işınları

X-ışınları 1895 yılında Alman fizikçi Röntgen tarafından keşfedilen yüksek enerjili elektronların yavaşlatılması veya atomların iç yörüngelerindeki elektron geçişleri ile meydana gelen dalga boyları 0.1–100 Å arasında değişen elektromanyetik dalgalardır. Görünür ışıktan farklı olarak, bu ışınlar gözle görülmezler ve fotoğraf filmine etki ederler. Ayrıca normal ışıktan daha çok gircilik özelliğine sahiptirler. Yüksüz olmalarından dolayı elektrik ve manyetik alanlardan etkilenmezler [16].

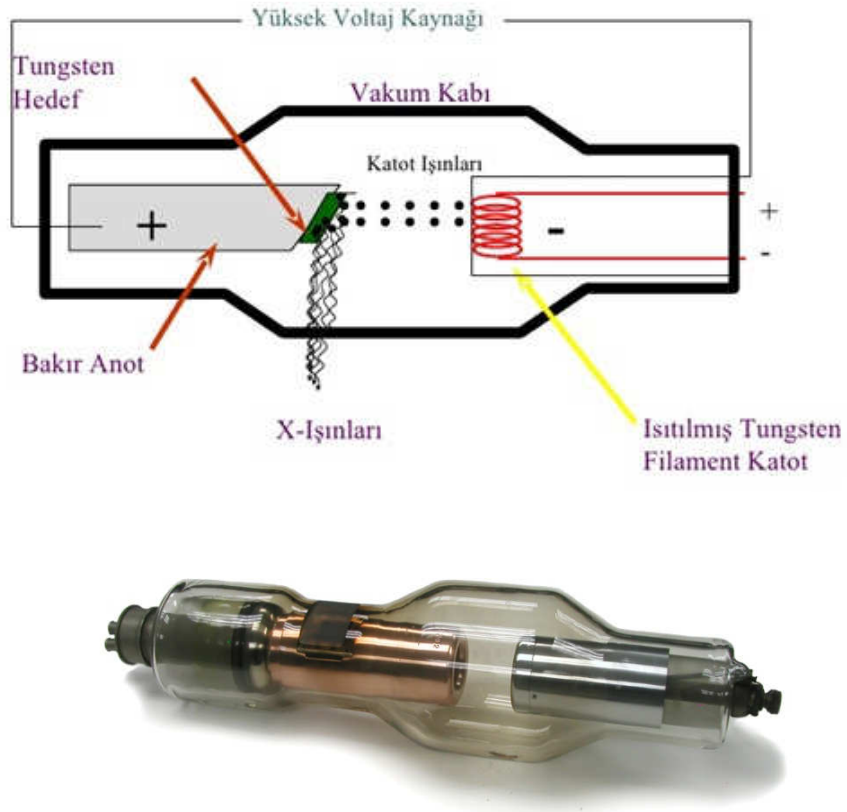
Görünür ışığın dalga boyu 4000-8000 Å ( $1\text{Å}=10^{-8}\text{cm}$ ) olduğu halde, kırınımında kullanılan X-ışınları 0,5-2,5 Å aralığında dalga boyuna sahiptir. Bu nedenle elektromanyetik spektrumda mor-ötesi ve  $\gamma$ -ışınları arasındaki bölgede bulunur.



Şekil 2.1: Elektromanyetik spektrumda X-ışınlarının yeri.



X-ışını tüpü (Şekil 2.2) yüksek voltajlı bir katot ışını tüpüdür. Tüp yüksek vakumda havası boşaltılmış cam bir kılıftan oluşmuştur. Bir ucunda anot (pozitif elektrot), diğer ucunda katot (negatif elektrot) bulunur ve bunların her ikisi de lehimle sıkıca mühürlenmiştir. Katot, ısıtıldığında elektron salan tungsten materyalinden yapılmış bir flamandır. Anot, kalın bir çubuk ve bu çubuğun sonundaki metal hedeften oluşur. Anot ve katot arasına yüksek voltaj uygulandığında katot flamanda elektron yayınlanır. Bu elektronlar yüksek gerilim altında anoda doğru hızlandırılır ve hedefe çarpmadan önce yüksek hızlara ulaşır. Yüksek hızlı elektronlar metal hedefe çarptıklarında enerjilerini aktararak bir foton yayınlanır. Oluşan X-ışını demeti cam zarfın içindeki ince cam pencereden geçer. Bazı tüplerde tek dalga boylu X-ışını elde etmek için filtre kullanılır.



Şekil 2.2: X-ışını tüpü.

Bir X-ışını tüpünden elde edilen X-ışınları iki farklı spektrumlarda gözlenir. Bu spektrumlar:

**a.Sürekli spektrum:** Katot metalden gönderilen hızlandırılmış elektronların bütün kinetik enerjileri tek bir çarpışmada X-ışınlarına dönüşmüş ise meydana gelen X-ışınının frekansı, enerjinin korunumu ilkesi dikkate alınarak,

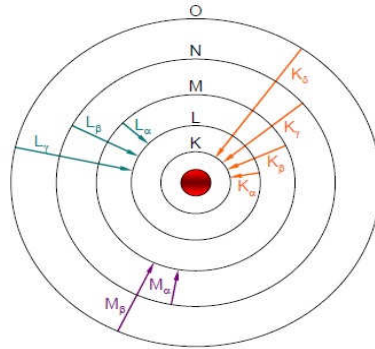
$$E = eV = hv \quad (2.1)$$

enerjisine dönüşür. Geriye kalan küçük miktardaki enerji anot tarafından X-ışınına dönüştürür. Bu şekilde sürekli bir spektrum elde edilir. Sürekli spektrumun limit dalga boyu Angstrom (Å) olarak [19];

$$\lambda_{min} = \frac{c}{\nu_{max}} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V} \quad (2.2)$$

ile ifade edilir.

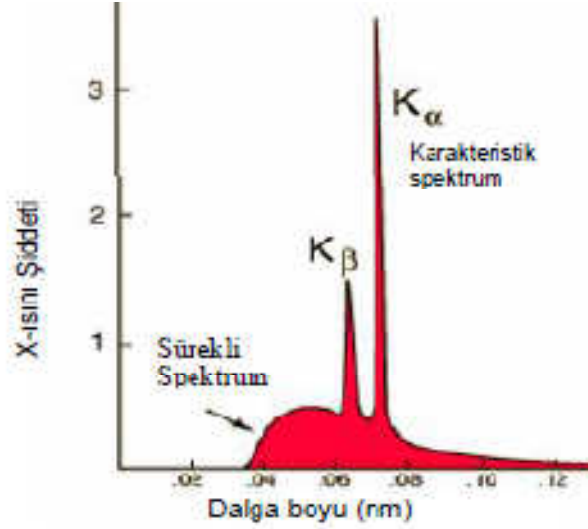
**b. Karakteristik spektrum:** Hedefi bombardıman eden elektronlardan biri yeterli derecede kinetik enerjiye sahip ise K kabuğundaki bir elektronu dışarı çıkarır ve oluşan boşluk L kabuğundan ya da M kabuğundan gelen başka bir elektron tarafından doldurulabilir (Şekil 2.3).



**Şekil 2.3:** Karakteristik X-ışınları elde edilmesi.

Enerji seviyeleri arasındaki geçişlerden dolayı her bir geçiş için spektrumda ayrı bir çizgi gözlenir. Temel pikler L kabuğundan K'ya geçişler için  $K_{\alpha 1}$  ve  $K_{\alpha 2}$ , M kabuğundan K'ya geçişler için ise  $K_{\beta 1}$  ve  $K_{\beta 2}$ 'dir. L ve K enerji seviyeleri arasındaki farkın M ve K seviyeleri arasındaki farktan daha az olması sebebiyle  $K_{\alpha}$  daima

$K_{\beta}$ 'dan daha uzun dalga boylarındadır. X-ışını kırınımında istenmeyen X-ışınları yani  $K_{\alpha}$  çizgisi dışındakiler için bir filtre ya da monokromatör kullanılır [16]. Şekil 2.4'de molibdenin karakteristik spektrumu verilmektedir.



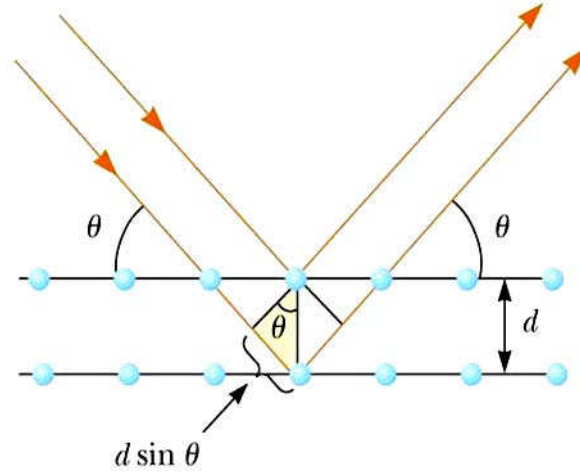
Şekil 2.4: 35 kV da molibdenin karakteristik spektrumu.

### 2.3 X-Işını Kırınım Tekniği

X-ışınlarının dalga boyları, bir malzemedeki atomlar arası uzaklık ile aynı mertebede olduğu için, bir malzemedeki atomlar ve moleküllerin düzenlerini incelemenin en uygun yolu *X-ışını kırınım yöntemidir*. Bu yöntemle, örgü noktalarındaki atomların cinsleri ve kristal düzlemleri ile düzlemler arası mesafeler bulunabilir. Kristalin yapısına ve kristalle etkileşen ışının dalga boyuna bağlı olarak değişik kırınım desenleri meydana gelmektedir. Kristale gönderilen ışının dalga boyu, kristalin örgü sabitine eşitse gelen ışın kırınımına uğrar. Kırınım şiddetleri ölçülerek kırınım deseninden elde edilen bilgiler ile kristal yapı tayini yapılmaktadır.

X-ışını kırınımında kristallerin kullanımı İngiliz Fizikçi Bragg tarafından geliştirildiği için Bragg Kırınımı olarak bilinir. Bu yöntem X-ışınlarının

tanımlanmasında önemli olduğu kadar kristal yapıların incelenmesinde önemli yer tutar.



Şekil 2.5: X-ışınlarının bir düzlemden yansımaları.

Kristale belirli bir açıyla gelen elektromanyetik dalga kristale çarptığında her atomda ışımının bir kısmı saçılır. Şekildeki iki ardışık düzlemden yansıyan iki dalga arası yol farkı;  $2d\sin\theta$ 'dir. Kırınımına uğrayan dalgaların aynı fazda olabilmesi için yol farkı  $\lambda$  dalga boyunun, tam katları olmalıdır.

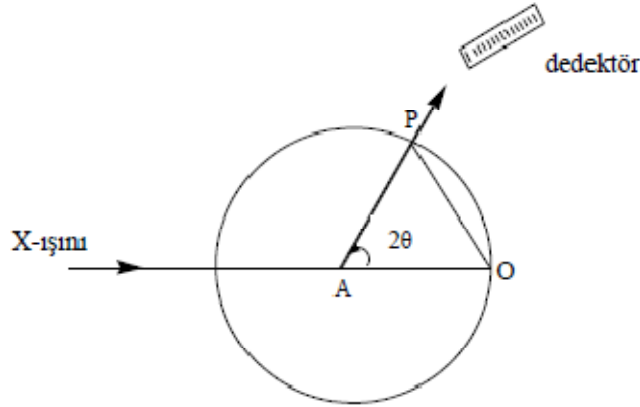
$$n\lambda = 2d\sin\theta \text{ (Bragg yasası)} \quad (2.3)$$

İncelenen kristaldeki düzlemlere gelen X-ışınlarının kırınımına uğrayabilmesi için  $\sin\theta$  birden daha büyük olamayacağı için kullanılacak ışığın dalga boyu, kristalin düzlemler arası mesafesinin 2 katından daha küçük olması gerekir. O halde  $\lambda \leq 2d$  şartı sağlanmalıdır. Bu şart bize görünür ışığın kırınım olayında neden kullanılmadığını açıklar.

#### 2.4 Tek Kristal Difraktometresi

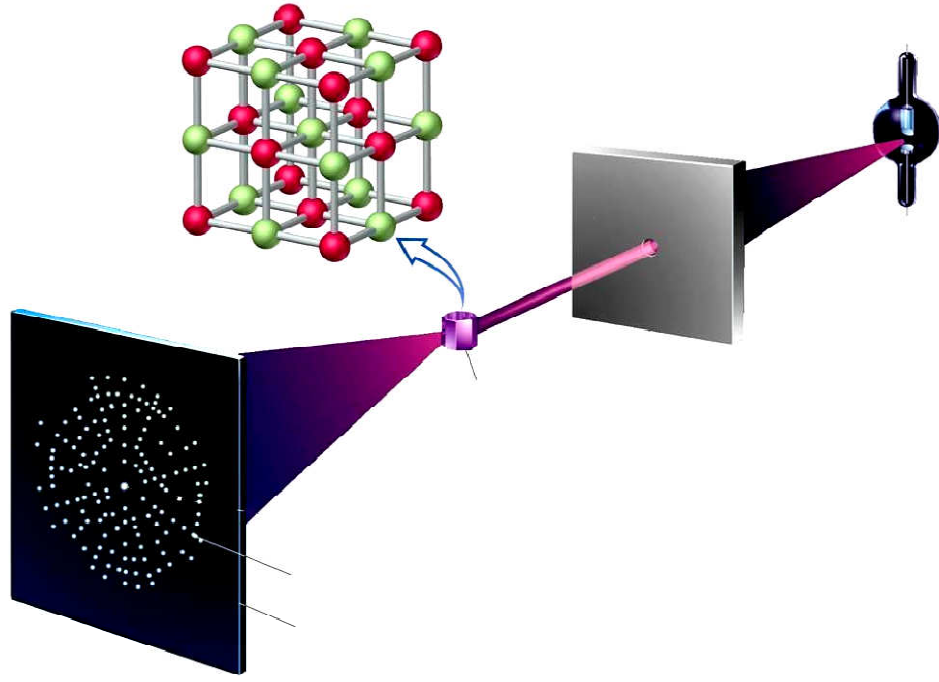
Bu tez çalışmasında X-ışını kırınım verileri tek kristal difraktometreleri kullanılarak elde edildi. Tek kristal difraktometreleri, X-ışını kaynağı, X-ışını dedektörü, dedektör tarafından algılanan kırınımına uğramış X-ışını için kristali

yönlendiren gonyometre ve dedektörü kontrol eden bilgisayardan oluşur. Kırınımına uğramış ışınlardaki ekvator geometriyi kullanan difraktometreler, gelen X-ışını ve kristali kesen eksen etrafında dedektörün dönmesiyle tanımlanmış yatay düzlemde ölçüm alırlar. Dedektör, gelen ışınla  $2\theta$  açısı yapacak şekilde sadece bu düzlemde hareket eder.

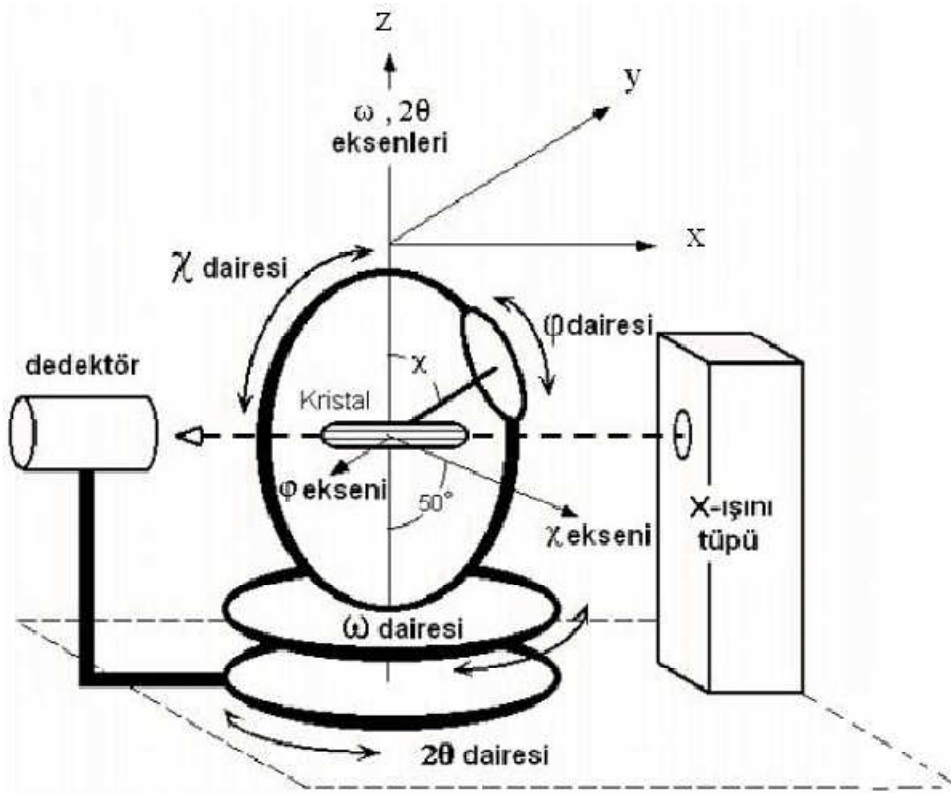


**Şekil 2.6:** Difraktometrenin ekvatorial geometrisi. Dedektör ana eksen etrafında döner ve gelen ışını içeren bir düzlem tanımlar. Yansımalar daima bu düzlemde ölçülür.

X-ışını kırınımını Ewald küresi (yansıma küresi) üzerinde daha iyi anlamak mümkündür. Şekil 2.6'de bir Ewald küresi gösterilmektedir ve kürenin merkezinde kristal bulunmaktadır. X-ışınının küreyi terk ettiği nokta ters örgü noktasıdır ve ters örgüde her düzlem bir noktaya karşılık gelmektedir. Kristal düzlemi  $2\theta$ 'nın açısı ortayı doğrultusundadır. Gelen ve saçılan X-ışınları arasındaki açı  $2\theta$ 'dır. Sadece küre yüzeyi üzerindeki noktalar kırınım koşulunu sağlamaktadır. Yani sonsuz sayıda ters örgü noktası yoktur. Dedektör ana eksen etrafında döner ve gelen ışını içeren bir düzlem tanımlar. Yansımalar daima bu düzlemde ölçülür. Şekil 2.7'de X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni gösterilmiştir.



Şekil 2.7: X-ışınlarının bir kristalden geçtikten sonra oluşturduğu kırınım deseni.



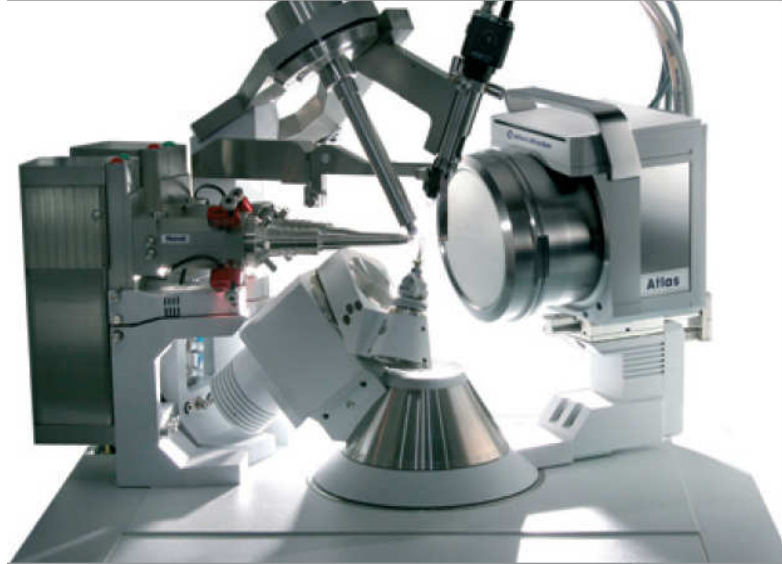
Şekil 2.8: Tek Kristal difraktometresinde xyz koordinat sistemi ve dönme eksenleri.

Dört eksenli difraktometrede Şekil 2.8'de görüldüğü gibi dört farklı açı vardır. Bu açılar  $\varphi$ ,  $\omega$ ,  $\theta$ ,  $\chi$  olarak isimlendirilir. Bütün dönme eksenleri, ekvator merkezinde kesişirler. Kristal, eksenlerin kesiştiği noktada bulunacak şekilde sistem ayarlanmaktadır. Gonyometre başlığı, kappa bloğu tarafından oluşturulan  $\varphi$  eksenine üzerine yerleştirilmiştir. Bu eksenindeki dönme açısı  $\varphi$  olarak tanımlanır. Böylece kristalin dönmesini tanımlayan  $\chi$  ve  $\varphi$  dönmeleri, halkanın dönmesini tanımlayan  $\omega$  dönmesi ve ana eksen etrafında dedektörün dönmesini sağlayan  $2\theta$  dönmesi ile difraktometrenin dört farklı dönüşü sağlanır. Şekil 2.8'de tek kristal difraktometresinde xyz koordinat sistemi ve dönme eksenleri gösterilmektedir.

Kappa bloğu,  $\chi$  eksenine etrafında  $\omega$  bloğu üzerinde döner.  $\omega$  ve  $\chi$  eksenleri arasında  $\alpha$  olarak tanımlanan  $50^\circ$ 'lik bir açı vardır.  $\chi$ ,  $0^\circ$ 'den  $100^\circ$ 'ye kadar değerler alabilir. Omega bloğu,  $\omega$  eksenine etrafında hareket eder. Difraktometrenin merkezinden geçen ve  $\omega$  eksenine dik olan düzlem, *yatay düzlem* veya *ekvator düzlemi* olarak tanımlanır. X-ışını kaynağı ve kristal bu düzlemde yer alır. Kırınımına uğramış X-ışınlarının şiddeti, sayaç yardımı ile bu düzlemde kaydedilir. X-ışını, gonyometre başlığının merkezine doğru yöneltilmiştir. Gonyometre başlığından X-ışınlarının kaynağına doğru yönelmiş vektör, x eksenine olarak düşünülür. z eksenine,  $\omega$  eksenine boyunca yukarı doğrudur. y eksenine ise, sağ el kuralına göre xz düzlemine dik olarak belirlenir. Tüm bu eksenler ile  $\varphi$ ,  $\omega$  ve  $\chi$  eksenleri Şekil 2.8'de gösterilmektedir. Sayacı destekleyen  $2\theta$  eksenine,  $\omega$  eksenine ile çakışır ve X-ışını kaynağı ile sayaç arasındaki açı  $180-2\theta$  kadardır. Sayaç yatay düzlemde R yarıçaplı bir yay üzerinde  $2\theta$  eksenine etrafında dönmektedir. Şekil 2.9'da tek kristal difraktometresi, Şekil 2.10'da ise tek kristal difraktometresinin iç görünümü gösterilmektedir.



**Şekil 2.9:** Tek kristal difraktometresi.



**Şekil 2.10:** Tek Kristal difraktometresinin iç görünümü.



## 2.5 Kristal Yapı Faktörü

Kristallerle etkileşen X-ışınları, birim hücre içerisinde düzenli bir şekilde dizilmiş bulunan atomlar tarafından Bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilirler. Kristalden kırınıma uğrayan X-ışını demetleri arasındaki faz farkı, atomların birim hücre içerisindeki dizilişlerine bağlıdır. Bir kristaldeki atomların dizilişlerini incelemek için, her birinde dört atom bulunan (A, B, C, D) sekiz birim hücreden oluşan bir kristal parçasını dikkate alalım. Sadece A atomu dikkate alındığında, bunlar üç boyutlu bir dizi oluşturur ve bu diziden sadece Bragg şartının sağlandığı durumlarda sıfırdan farklı bir kırınım oluşur. Aynı durum B, C, ve D atomları için de geçerlidir. Böylece kristalin tamamı dört diziye ayrılmış olur ve kristaldeki toplam kırınım dört bileşenin toplamından oluşacaktır. Birim hücredeki atomların konumları, kristal örgüde  $\vec{r}$  örgü vektörü olan;

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (2.4)$$

ile ,ters örgüde ise  $\vec{s}$  ters örgü vektörü ile

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (2.5)$$

şeklinde gösterilir.

Kristal üzerine gelen X-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından saçılması, atomların elektron sayılarına bağlıdır. Her atomun bu özelliği bir f saçılma faktörü ile belirlenir. Bir düzlem üzerindeki atomların saçılma genliğine katkıları hesaplanırken yalnız bir birim hücre içindeki atomları hesaba katmak yeterli olur. Atomların konumları, birim hücre içindeki dağılımlarına bağlıdır. Çünkü saçılan dalgalar arasındaki faz bağıntıları, bu dalgaların kaynağı olan atom merkezleri arasındaki uzaklığa bağlı olduğu gibi doğrultuya da bağlıdır. Bu etkiyi belirtmek üzere yapı faktörü denilen katsayı tanımlanır. Bir birim hücre içinde N tane atom varsa yapı faktörü,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(i\varphi)_j \quad (2.6)$$

eşitliğiyle tanımlanır. Buradaki  $f_j$  çarpanı birim hücredeki  $j$  atomun atomik saçılma gücünün bir ölçüsüdür.  $f_j$ 'nin değeri, atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ışınının dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır. Atomik saçılma faktörü, bir atomun saçtığı toplam dalga genliğinin, noktasal bir elektrondan saçılan dalganın genliğine oranı olarak tanımlanır [20]. Yansıyan toplam dalga;

$$F = |F| \exp(i\varphi)_j \quad (2.7)$$

olarak ifade edilir. Yapı faktörü olarak bilinen ifadede dalganın genliği, A, B gerçel ve sanal bileşenler olmak üzere,

$$|F| = (A^2_{hkl} + B^2_{hkl})^{1/2} \quad (2.8)$$

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos\varphi_j \quad (2.9)$$

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin\varphi_j \quad (2.10)$$

eşitlikleriyle verilir.  $\varphi_j$  faz açısıdır.

$$\tan \varphi_j = \frac{B}{A} \quad (2.11)$$

şeklinde yazılır. Birim hücre içinde, kesirsel koordinatları  $x_j, y_j, z_j$  ( $j=1,2,3,4,\dots,N$ ) olan genel bir yapı göz önüne alındığında,  $j$ . atomdan saçılan dalgaların toplam yol farkı,

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.12)$$

eşitliğiyle verilir. Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise;

$$\varphi_j = \frac{2\pi}{\lambda} \delta_j \quad (2.13)$$

ya da,

$$\varphi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.14)$$

biçiminde verilir. Bu duruma göre (A, B) denklemleri düzenlenirse;

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.15)$$

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (2.16)$$

birim hücredeki tüm atomlar üzerinden olmak üzere denklem (A, B) yazılabilir. Yapı faktörü bağıntısı,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.17)$$

şeklindedir.

$hkl \rightarrow 000$ 'da yapı faktörünün değeri,

$$F(000) = \sum_{j=1}^N Z_j \quad (2.18)$$

olarak verilir ve değeri birim hücredeki elektron sayısı kadar olacaktır [21,22].

## 2.6 Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

Deneysel olarak ölçülen Bragg yansıma şiddetini etkileyen bazı geometrik ve fiziksel faktörler vardır. Bu faktörlerle birlikte kristal yapı faktörü yansıma şiddeti ile doğru orantılıdır. Difraksiyon sonucu bir (hkl) kristal düzleminden yansıyan X-ışınlarının şiddeti,

$$I(hkl) = K.L.P.A.T. |F(hkl)|^2 \quad (2.19)$$

ile verilir.

$I(hkl)$  : hkl düzleminden gelen kırınım demetinin şiddeti,

K: Ölçülen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki orantı katsayısı,

L: Lorentz faktörü,

P: Kutuplanma faktörü,

T: Debye–Waller sıcaklık faktörü,

A: Soğurma katsayısı,

$|F(hkl)|$  : Yapı faktörünün genliğidir.

Ölçülen yansıma şiddetlerinin yapı analizinde kullanılabilmesi için şiddet düzeltmelerinin yapılarak, gerçek şiddet değerleri elde edilir. Bragg yansıma şiddetini etkileyen faktörlerden Lorentz faktörü ve kutuplanma faktörü düzeltmesi geometrik düzeltmedir, difraktometrede yapılır. Sıcaklık faktörü ve soğurma faktörü ise yapılan fiziksel düzeltmelerdir.

### 2.6.1 Skala Faktörü

Deneysel olarak ölçülen şiddetler ile yapılan hesaplar arasındaki bağıntının birbirine uyması için kullanılır. Deneysel olarak elde edilen şiddet;  $I(\text{den})$ ; hesaplanan şiddet,  $I(\text{hes})$  ve skala faktörü; K ile gösterilirse,

$$I(\text{den})=K I(\text{hes}) \quad (2.20)$$

olup,

$$|F(\text{den})|^2 = K |F(\text{hes})|^2 \quad (2.21)$$

Denklemiyle ifade edilebilir [21].

### 2.6.2 Lorentz Faktörü

Bragg yansıma şartının sağlanması herhangi bir ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde olmasına bağlıdır. Herhangi bir (hkl) düzleminin yansıma konumunda kalma süresi Bragg  $2\theta$  açısı ile değişir. Bu nedenle yansıma olayını gerçekleştirecek düzlemlerin yansıma konumunda kalma süreleri tüm ters örgü noktaları için farklıdır [23]. Düzlemlerin yansıma konumunda kalma sürelerinin farklı olması yansıyan şiddet değerlerinin farklı olarak ölçülmesine yol açar. Bu farklılığı ortadan kaldırmak için Lorentz düzeltmesi uygulanır. Lorentz faktörü, kullanılan deneysel yöntemlere ve saçılma açısına bağlı geometrik bir faktördür. Difraktometre tekniği ile yapılan X-ışını kırınım deneylerinde Lorentz faktörü,

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{\text{hkl}}} \quad (2.22)$$

eşitliğiyle ifade edilir [24].

### 2.6.3 Kutuplanma Faktörü

X-ışını tüpünden çıkan ışınlar polarize olmadığı halde, kristalden saçıldıktan sonra yansıma açısına bağlı olarak kutuplanırlar. Bu kutuplanma ışının şiddetinde bir azalmaya neden olur. Şiddetteki bu azalmanın düzeltilmesi gerekir. Thomson'a göre bir elektrondan saçılan X-ışınları şiddetinin elektrondan  $r$  uzaklığında bir noktadaki değeri,

$$I=I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \left( \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (2.23)$$

ifadesiyle verilmiştir.

I: kristalden yansıyan ışınların şiddeti,

$I_0$ : kristale gelen ışınların şiddetidir.

e: elektronun yükü

m: elektronun kütlesi

p: kutuplanma faktörü= $\left( \frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \right)$ . P kullanılan kırınım yönteminden bağımsızdır.

Sadece  $\theta$  yansıma açısına bağlıdır [16].

#### 2.6.4 Sıcaklık Faktörü

Isıl etkileşme sonucunda, kristaldeki atomlar ortalama konumları etrafında elipsoid geometride ve anizotropik ısısal titreşimler yaparlar ve sıcaklık arttıkça bu titreşimlerin genlikleri de artar. Bir kristaldeki her bir atom farklı türden bağlanma kuvveti ile belirli sayıdaki diğer atomlara bağlanırlar. Atomların konumları minimum enerji durumuna karşılık gelir. Gerçek anlamda kristaldeki tüm atomlar, denge konumları etrafında belirli bir genlikle, titreşim hareketi yaparlar. Atomların titreşim genlikleri, kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile orantılı şekilde artar. Bu titreşimler atomların bağıl koordinatlarını dolayısı ile kırınım desenini etkiler.

Debye ve Waller, mutlak sıfır sıcaklığında atomik saçılma faktörü  $f_0$  olan bir atom içeren bir kristal için T sıcaklığındaki atomik saçılma faktörünü izotropik olarak;

$$f = f_0 e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (2.24)$$

denklemleriyle ifade edilir.

$f_0$  : 0 K'de atomik saçılma faktörü,

$\lambda$ : X-ışınının dalga boyu,

$\theta$ : Saçılma açısı,

$\overline{U_{\perp}^2}$ : Atomun yansıma düzlemine dik titreşim genliğinin karesinin ortalaması,

$B=8\pi \overline{U_{\perp}^2}$ , Atomik sıcaklık faktörüdür.

### 2.6.5 Soğurma Faktörü

Kristal üzerine gelen X-ışınları, kristal tarafından soğurulur. X-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğrulması sonucu, yansıyan X-ışınlarının şiddetinde azalma olur. X-ışınları şiddetlerinin soğrulma miktarı, kristalin boyutlarına, gelen ve yansıyan X-ışınları arasındaki açıya bağlıdır. Kristaldeki farklı (hkl) düzlemlerinden saçılan X-ışınları, kristal içinde farklı yollar alırlar ve kristal tarafından farklı şekilde soğurulurlar. Bu nedenle, farklı düzlemlerden saçılan X-ışını şiddetlerine farklı soğurma düzeltilmesi uygulanmalıdır. Kristalden geçen X-ışınlarının şiddeti, kalınlığı  $x$  olan bir madde içinden geçerken eşitlik 2.25'deki gibi değişir.

$$I=I_0 e^{-\mu x} \quad (2.25)$$

$I_0$ ; kristale gelen X-ışınlarının şiddeti,

$I$ ; kristali geçen X-ışınlarının şiddeti,

$\mu$ ; çizgisel soğurma katsayısı,

$x$ ; X-ışınlarının kristal içinde aldığı yoldur.

Çizgisel soğurma katsayısının değeri, X-ışını kırınımı şiddet verilerine soğurma düzeltilmesinin yapıp yapılmayacağını belirler. Optimum kalınlık olarak da adlandırılan kalınlık kristalden yansıyan ve kristale gelen X-ışınlarının şiddetlerinin oranı olan  $I/I_0=1/2$  olduğunda elde edilen kristal kalınlığıdır ( $t \approx 1/\mu$ ). Çizgisel soğurma katsayısı, kristalin yoğunluğundan, X-ışını dalga boyundan ve kristali oluşturan atomların kullanılan X-ışını için tanımlanan kütle soğurma katsayılarından yararlanılarak hesaplanır.

$$\mu = \sum_{i=1}^n P_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i \cdot d \quad (2.26)$$

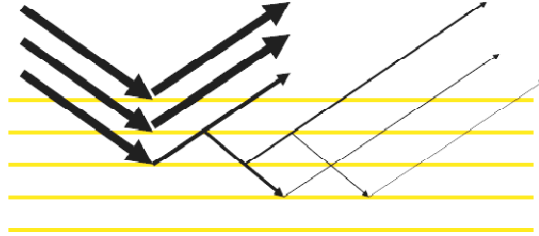
d: kristalin yoğunluğu,

$P_i$ : atomun moleküldeki yüzdesi,

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ : i'inci atomun kütle soğurma katsayısıdır [25].

### 2.6.6 Sönüm Faktörü

Sönüm düzeltmesi bir kristalde bulunan mozaik blokların birbirine paralel olmasından kaynaklanmaktadır. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucunda, ilk şiddetin önemsiz bir kısmını yansıtır ve alttaki düzlemlere gelen ışınların daha azı düşer. Sönüm katsayısı bu şiddet azalmasını düzelten katsayıdır.



Şekil 2.11: X-Işınların örgü düzlemlerden çoklu yansımaları.

## 2.7 Kristal Yapı Çözüm Metotları

### 2.7.1 Direk Yöntemler

Genellikle yapısında ağır atom bulunmayan kristallerde faz sorununu çözmek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Direkt yöntemler; yapı faktörlerinin fazını, gözlenen yapı faktörü genliklerinden matematiksel bağıntılar yolu ile doğrudan



bulmaya çalışan yöntemlerdir. Direkt yöntemler ile çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki özelliği dikkate alınmalıdır [26].

a) Elektron yoğunluğu fonksiyonu her zaman pozitifdir, sıfır olabilir ama negatif olamaz ( $\rho \geq 0$ ).

b) Elektron yoğunluğu haritalarında atomlar bulunduğu konumlarda birbirinden ayrı küresel ve simetrik pikler verir, atomların olmadığı yerlerde ise pikler gözlenmez.

En iyi orijin seçimi, yapı faktörlerinin fazlarının doğru olarak hesaplanmasında önemlidir. Birim hücre içerisinde orijin olarak seçilebilecek birden fazla konum vardır. Bu yüzden orijin seçimi, bütün uzay gruplarında uzay grubu simetrisine ve atom konumlarına bağlı olarak yapılır. Birim hücrede orijin konumunun, bir simetri merkezinden bir diğerine kaydırılması yapı faktörü genliklerini etkilemez, fakat fazlarını değiştirebilir. Orijin seçiminden ve ötelenmelerinden etkilenmeyen fazlara *yapı değişmezleri*, orijin seçiminden bağımsız, ama orijin ötelenmelerinden etkilenen fazlara ise *yapı yarı değişmezleri* adı verilir. Her bir uzay grubu için belli sayıda orijin vardır. Atomlar tanımlanan düzlemlere yakın iseler yansıma şiddetleri büyük, farklı noktalarda iseler yansıma şiddetleri küçüktür. Yapı faktörü ifadesinde bu durumu dikkate alırsak,

$$F_{hkl} = F_{hkl} e^{i\phi_{hkl}} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (2.27)$$

olarak yazılır. Bu şekilde kuvvetli ve zayıf yapı faktörlerini kullanarak birim hücre içerisindeki elektron yoğunlukları saptanır.

### 2.7.2 Patterson Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının, doğrudan ölçülememesi ile ortaya çıkan sorunu çözmek için, faz bilgisi gerekmeyen Patterson kendi adı ile anılan fonksiyonunu önerdi.

$$P(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h |F_{\vec{h}}|^2 e^{-2\pi\vec{h}\vec{r}} \quad (2.28)$$

Patterson fonksiyonu, birim hücre içerisindeki atom çiftlerinin oluşturacağı piklerin üst üste gelmesi durumunu gösterir. Eğer üst üste binen Patterson pikleri yoksa Patterson fonksiyonu birim hücredeki atomlar arası tüm vektörlerin konumlarını gösterecektir. Eğer bir elektron yoğunluğu haritasında N tane pik varsa, Patterson fonksiyonu toplam  $N^2$  tane pik gösterecektir.

Elektron yoğunluğu fonksiyonu atomların birim hücredeki koordinatlarına bağlı iken, Patterson fonksiyonu atomların koordinatlarından bağımsız olup sadece atomlar arası uzaklığa bağlıdır. Elektron yoğunluğu fonksiyonu simetrik olsun veya olmasın, Patterson fonksiyonu daima simetrik bir dağılım gösterir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler arasındaki uzaklık, Patterson fonksiyonunda pikin ortak orijine olan uzaklığına karşılık gelmektedir.

### 2.7.3 Ağır Atom Yöntemi

Kristal yapıdaki ağır atomların yerlerinin belirlenmesi için ağır atom yöntemi kullanılır. Bu nedenle Patterson fonksiyonu kullanılarak, elektron yoğunluğu fonksiyonundaki faz bilgisine gerek kalmadan, yapı araştırması yapılır. Bu yöntem yapıdaki ağır atom sayısı ne kadar az ise o derece iyi sonuç verir. Eğer yapıdaki ağır atom sayısı çok ise, Patterson piklerinden hangisinin hangi atoma karşılık geldiğini kestirmek zorlaşacaktır.

Ağır atomların kristal yapı faktörüne olan katkısı fazla ise kristal yapı faktörlerinden çoğunun işareti, ağır atomlara ait kristal yapı faktörlerinin işareti ile aynı olacaktır. Eğer ağır atomlar çok ağır değil ise kristal yapı faktörlerinin işaretlerini belirlemek zorlaşacağından yapı çözümü zorlaşır.

Ağır atom yönteminin uygulanabilmesi için en ideal durum, ağır atomların toplamının ve hafif atomların toplamının şiddete olan katkılarının eşit olmasıdır. Bu

ise ağır atomların atomik saçılma faktörlerinin kareleri toplamının hafif atomların atomik saçılma faktörlerinin kareleri toplamına eşit olması ile mümkündür.

$$\sum_{\text{ağır atom}} f^2 = \sum_{\text{hafif atom}} f^2 \quad (2.29)$$

## 2.8 Kristal Yapı Çözümü ve Arıtılması

X-ışını kırınım verileri toplanan tek kristallerin kristal yapıları SHELXTL bilgisayar programı kullanılarak [27], direk yöntemlerle çözülmüştür. SHELXL programı, SHELXS programında elde edilen parametrelerin en küçük kareler yöntemiyle arıtılması için yazılmış bir paket programdır. Tüm uzay grupları ve onların tüm olası eksen dizilimleri için de etkilidir. Bu programın çalışabilmesi için düzlemlere ait miller indislerini, yapı faktörlerini veya yapı faktörlerinin karelerini ve standart sapmalarını içeren .hkl uzantılı bir dosya ile talimat deyimlerini içeren .ins uzantılı bir dosya gerekir. SHELXS.ins dosyası kristalografik, atomik ve diğer bilgileri içerir.

Kristali oluşturan tüm atomların konumlarını yaklaşık olarak belirleme işlemi olan yapı çözümünden sonra, kristali oluşturan atomların birim hücre içerisindeki konumlarının en uygun değerlerinin belirlenebilmesi ve sıcaklık parametrelerinin belirlenmesindeki hataların en aza indirilmesi işlemi olan “arıtma” geçilir. Bu çalışmada arıtım işleminde SHELXTL [27] programı kullanıldı. SHELXTL programı, kompleksten alınan X-ışını deseni ile elde edilmek istenen kristalin teorik X-ışını desenini en küçük kareler yöntemini kullanarak birbirine uyuşturmaya çalışır. Bazen yapı çözümü aşamasında birim hücre içerisindeki atomların tamamının konumları belirlenemese bile arıtım işlemine geçilebilir. Faz belirlemede olduğu gibi, arıtım işleminde de pek çok farklı yöntem kullanılır. En yaygın kullanılanları ise fark Fourier sentezi ve en küçük kareler yöntemidir.

### 2.8.1 Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier sentezi kullanılarak kristal yapıda bulunan hafif atomların koordinatları, elektron yoğunluğu haritalarından hesaplanır. Yapı çözümünün ilk aşamalarında moleküler yapıdaki atomların konumları yaklaşık olarak belirlenerek bir deneme yapı oluşturulur. Arıtımın ilk aşamalarında da, konumları yapı çözümü aşamasında belirlenemeyen atomların konumları Fark Fourier sentezi ile belirlenebilir. Bu deneme yapı ile gerçek yapının uyumu yapılan çalışmaların doğruluğunu gösterir. Fark Fourier yönteminde, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturularak, gerçek yapı ile deneme yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenir. Bir kristal için hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_c(\vec{r}) = \rho_c(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^c \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.30)$$

iken, gözlenen elektron yoğunluğu da;

$$\rho_o(\vec{r}) = \rho_o(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^o \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.31)$$

eşitliğiyle verilir.

Burada V birim hücrenin hacmidir. Gözlenen ve hesaplanan elektron yoğunluğu arasındaki fark;

$$\Delta\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} [F_{hkl}^o - F_{hkl}^c] \exp[-2\pi i(hx + ky + lz)] \quad (2.32)$$

Şeklinde verilir. Bu şekilde yapılan işleme fark Fourier sentezi denir. Bu sentez bir hata sentezidir.  $F_{hkl}^c$  ve  $F_{hkl}^o$  hesaplanan ve gözlenen yapı faktörü değerleri Fourier katsayıları kabul edilir ve iki ayrı Fourier serisi hesaplanır.  $F_{hkl}^c$  ve  $F_{hkl}^o$ , atomların buldukları yerde büyük değerlere sahiptir. Eğer deneme yapı olarak seçilen modeldeki atomların konumu ile gerçek yapıdaki atomların konumu çıkışırsa, fark

elektron yoğunluğu haritalarında atomların buldukları yerlerde oluşan pikler kaybolur. Çünkü fark elektron yoğunluğu fonksiyonunu Fourier katsayıları,  $\Delta F = F_{hkl}^c - F_{hkl}^o$  şeklinde, gözlenen ve hesaplanan yapı genliklerinin farkıdır.  $\Delta F$  haritasında bazı pikler görülürse, yapıda bu piklere karşılık, belirlenmemiş atomların bulunduğu şüphe edilir [28]. Bu pikler incelenerek, yapıda olması muhtemel atom konumları belirlenebilir.

### 2.8.2 En küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yöntemine göre çok sayıda ölçümü yapılmış bir büyüklüğün, ölçülen en olası değerleri, büyüklüklerdeki hataların kareleri toplamını minimum yapan değerdir [24]. Bundan yararlanarak ölçümlerdeki hataların en aza indirilmesi için yapılan arıtım işlemine *en küçük kareler yöntemi* denir. Yapı arıtımı sırasında atom parametrelerinde, sıcaklık ve mutlak ölçek faktörlerinde küçük değişiklikler yapılarak hesaplanan kristal yapı faktörleri değerlerini, gözlenen kristal yapı faktörleri değerlerine yaklaştırılmaya çalışılır. En küçük yapılmaya çalışılan fonksiyon,  $W_{hkl}$  ölçülen yapı faktörü değerlerinin ağırlık fonksiyonu ve K skala faktörü olmak üzere aşağıdaki gibidir:

$$D = \sum_{hkl} W_{hkl} [|F_{hes}| - K|F_{ölç}|]^2 \quad (2.33)$$

N atomlu bir molekül için K skala faktörü, her atomun konum parametreleri (x,y,z) ve her atom için altı tane titreşim parametresi olmak üzere toplam 9N+1 tane parametre arıtılır. Eğer molekülde düzensizlik (disorder) varsa, bu atomlara ait yerleşim faktörleri de arıtıma dahil edileceğinden parametre sayısı da artacaktır.

Yapı çözümünden sonra arıtım aşamasında önerilen modelin gerçek yapıya uygunluğunun belirlenmesi için kullanılan bazı faktörler vardır. Bunlar güvenilirlik faktörü, ağırlıklı güvenilirlik faktörü ve yerleştirme faktörü olarak tanımlanır. Gözlenen ve hesaplanan kristal yapı faktörleri arasındaki uyum güvenilirlik faktörü denilen bir oran ile gösterilir:

$$R = \frac{\sum | |F_{ölç} | - |F_{hes} | |}{\sum |F_{ölç} |} \quad (2.34)$$

Yapıların, arıtım aşamasında, doğruluğunu test etmek için bir de ağırlıklı güvenilirlik faktörü kullanılır:

$$wR = \sqrt{\frac{\sum [w(|F_{ölç}|^2 - |F_{hes}|^2)]}{\sum [w(|F_{ölç}|^2)]}} \quad (2.35)$$

Doğruluk derecesini belirlemede kullanılan bir diğer kriter de yerleştirme faktörüdür ve S ile gösterilir. Bir birimde gözlenen standart sapma olarak da adlandırılır. Arıtımda kullanılan yansımaya sayısı n, p ise arıtılan toplam parametre sayısıdır. En iyi durumda Goof'un değeri 1 veya 1'e yakın değerlerdir [29].

$$GOOF = S = \sqrt{\frac{\sum [w(|F_{ölç}|^2 - |F_{hes}|^2)]}{(n - p)}} \quad (2.36)$$

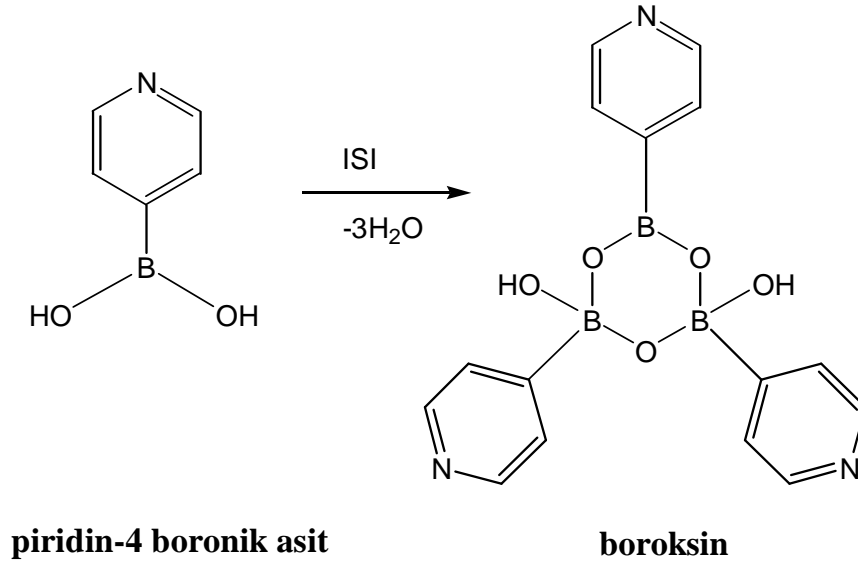
### **3. MATERYAL VE METOD**

Bu tez çalışması kapsamında, yapılan literatür taraması sonucu ne tür malzemelerin kullanılacağına karar verilerek malzemelerin dizaynları yapılmıştır. İlk olarak ana malzeme olan boroksin bileşiği sentezlenmiştir. İkinci aşamada boroksin halkalı, Pt(SCN)<sub>4</sub> (platin tiyosiyanat) ve Pd(SCN)<sub>4</sub> (paladyum tiyosiyanat) ile iki adet yeni metal kompleksi sentezlenmiş, ve tek kristalleri başarılı bir şekilde elde edilmiştir. Elde edilen tek kristallerin molekül yapıları, X-ışını kırınımı ölçümleri sonucu aydınlatılmıştır.

#### **3.1 İncelenen Metal Komplekslerin Elde Edilmesi**

##### **3.1.1 Boroksin Sentezlenmesi**

Birinci aşamada boroksin bileşiği sentezlenmiştir. Bunun için 1 mmol piridin-4 boronik asit içerisine, %37 lik 1 mmol HCl (hidroklorik asit) ve 20 ml saf su eklenerek ultrasonik banyoda çözülmüştür. Daha sonra kaynama sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile 30 dakika karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında bırakılıp bir süre bekledikten sonra çökme gözlenmiştir. Çöken beyaz renkli kristaller etil alkol ile süzülüp açık havada kurutulmuştur. Böylece ana malzeme olan boroksin sentezlenmiştir.



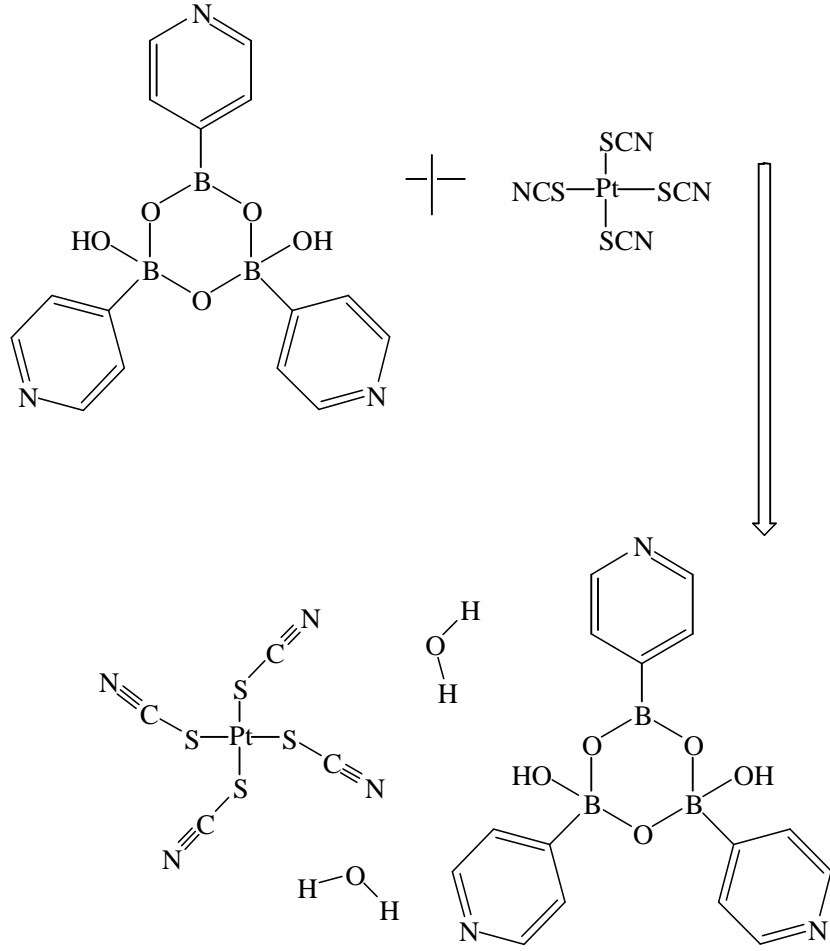
**Şekil 3.1:** Boroksin kompleksinin şematik gösterimi.

### 3.1.2 FDY1 Kompleksinin Sentezlenmesi

1 mmol (0.1229 g) piridin-4 boronik asit, 1 mmol (0.4274 g)  $Pt(SCN)_4$  ayrı ayrı oda sıcaklığında 10 mL saf suda çözülmüştür. Daha sonra çözünen boroksin manyetik karıştırıcıda karıştırken üzerine çözünen  $Pt(SCN)_4$  damla damla eklenmiş ve 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında bırakılıp bir süre bekledikten sonra çökme gözlenmiştir. Çöken toz kristaller soğuk etil alkol ile süzülüp açık havada kurutulmuştur.

Kompleksin tek kristallerini elde etmek için H-tüp metodu kullanılmıştır. Oluşan turuncu renkli tek kristaller XRD için uygun hale gelmiştir. Elde edilen **FDY1** metal kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.2' de gösterilmektedir.



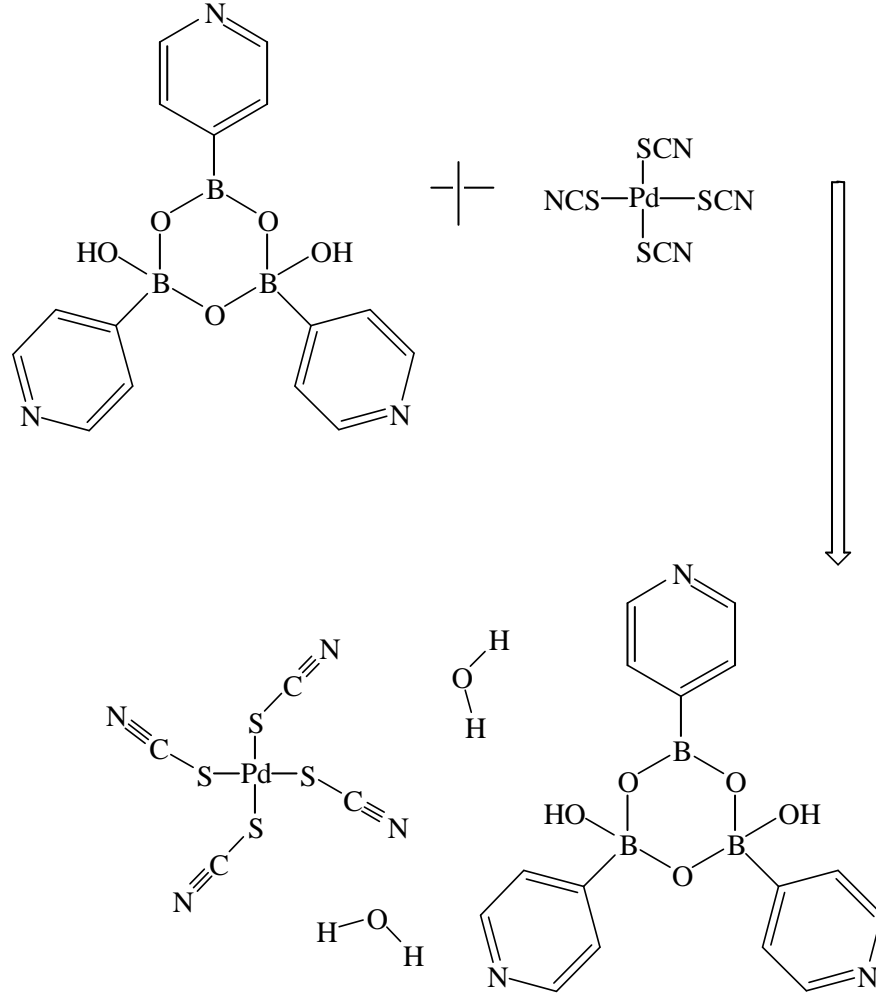


**Şekil 3.2:** FDY1 Kompleksinin Şematik Gösterimi.

### 3.1.3 FDY2 Kompleksinin Sentezlenmesi

1 mmol (0.1229 g) piridin-4 boronik asit, 1 mmol (0.3387 g) Pd(SCN)<sub>4</sub> ayrı ayrı oda sıcaklığında 10 ml saf suda çözülmüştür. Daha sonra çözünen boroksin manyetik karıştırıcıda karıştırken üzerine çözünen Pd(SCN)<sub>4</sub> damla damla eklenmiş ve 30 dakika manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Çözelti oda sıcaklığında bırakılıp bir süre bekledikten sonra çökme gözlenmiştir. Çöken toz kristaller soğuk etil alkol ile süzülüp açık havada kurutulmuştur.

Kompleksin tek kristallerini elde etmek için H-tüp metodu kullanılmıştır. Oluşan kırmızı renkli tek kristaller XRD için uygun hale gelmiştir. Elde edilen **FDY2** metal kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.3' de gösterilmektedir.



**Şekil 3.3:** FDY2 Kompleksinin Şematik Gösterimi.

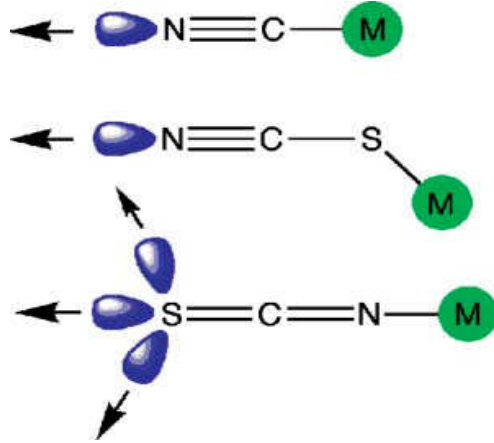
### 3.2 X-ışını Kırınım Yöntemi İle Kristal Yapı Analizi

Bu tez çalışmasında sentezlenen **FDY1**, **FDY2** komplekslerinin tek kristalleri başarı ile elde edilmiştir. Bu kristallerin X-ışını kırınımı şiddet verileri İngiltere, Bristol Üniversitesinde Bruker SMART CCD tek kristal difraktometresinde toplanmıştır. Bu kristallerin kristal yapıları SHELXTL yapı çözümüleme programı kullanılarak, direk yöntemlerle çözümlenmiştir. Kristal yapı çözümlemesinden elde edilen atomsal parametreler; atomların konum ve sıcaklık parametreleri en küçük kareler yöntemine göre arıtılarak atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları bulunup ve kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

Kristal yapıların gösteriminde, MERCURY 2.3 ve PLATON programı kullanılmıştır. Moleküller arası en yakın bağ uzunlukları SHELXTL programı ile hesaplanmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1 Komplekslerin Kristal Yapı Çözümleri



**Şekil 4.1:** Siyanat (başta) , Tiyosiyanat (ortada) ve izotiyosiyanat (sonda) koordinasyonları ve olası alıcı H bağları. (Ok olası H atomlarının yönünü temsil eder. M=Pt ve Pd metallerini temsil etmektedir.)

Şekil 4.1’de gösterilen tiyosiyanat iyonu merkezi metal atomuna bağlı olarak  $SCN^-$  anyonu aracılığıyla metallerle hem tiyosiyanat (M-SCN) hem de izotiyosiyanat (M-NCS) kompleksleri oluşturabilir [30,31]. 1970’lerden itibaren bu liganda olan ilgi artmıştır. Bunun nedeni ise tiyosiyanatın metallerle hem S atomu üzerinden hem de N atomu üzerinden bağlanabilme yeteneğinden kaynaklanmaktadır. Tiyosiyanat ligandları çoğunlukla N-C-S bağ açısından dolayı, düzlemseldir. Pearson’a göre  $SCN^-$  ligandındaki S atomu yumuşaktır ve yumuşak asitlerle (*b* sınıfı metaller) koordinasyona girmeyi tercih edecektir. Bunun yanında N atomu serttir ve sert asitlerle (*a* sınıfı metaller) koordine olmayı tercih edecektir [32]. **FDY1** ve **FDY2** komplekslerinde Pt(II) ve Pd(II) *b* sınıfı metaller olduğu için M-SCN şeklinde bileşik oluşturmuşlardır. Tiyosiyanat iyonunun N atomu ya da S atomu üzerinden

bağlandığını anlamının bir diğer yolu da dipol momenttir. Çünkü M-NCS çizgisel, M-SCN ise açılıdır ve dipol momentleri birbirinden farklıdır.

#### 4.1.1 FDY1 Kompleksinin Kristal Yapısı

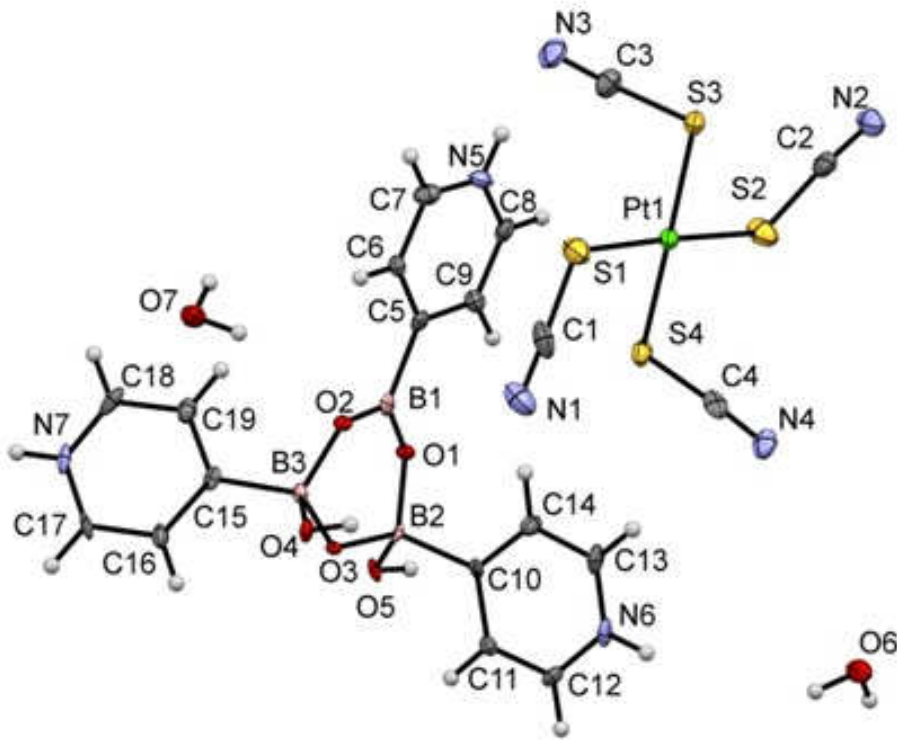
**FDY1** kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 4.1’de, seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.2’de, H-bağları için bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.3’de verilmektedir. **FDY1** kompleksinin moleküler yapısının Platon görünümü Şekil 4.2’de, Pt-SCN...HN(boroksin) ve Pt-SCN...HO(su) hidrojen bağlarıyla bağlanarak paketlenmiş 1D yapısı Şekil 4.3’de, hidrojen bağlarıyla üç boyutta (3D) paketlenmiş yapısının Mercury görünümü ise Şekil 4.4’de verilmektedir.

$[C_{15}H_{17}B_3N_3O_5].[Pt(SCN)_4].2(H_2O)$ , **FDY1** kompleksi monoklinik kristal sisteminde,  $P2_1/c$  uzay grubunda,  $a=10.443$  Å,  $b=24.918$  Å,  $c=15.048$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=133.945^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=2819.4$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$  birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir.

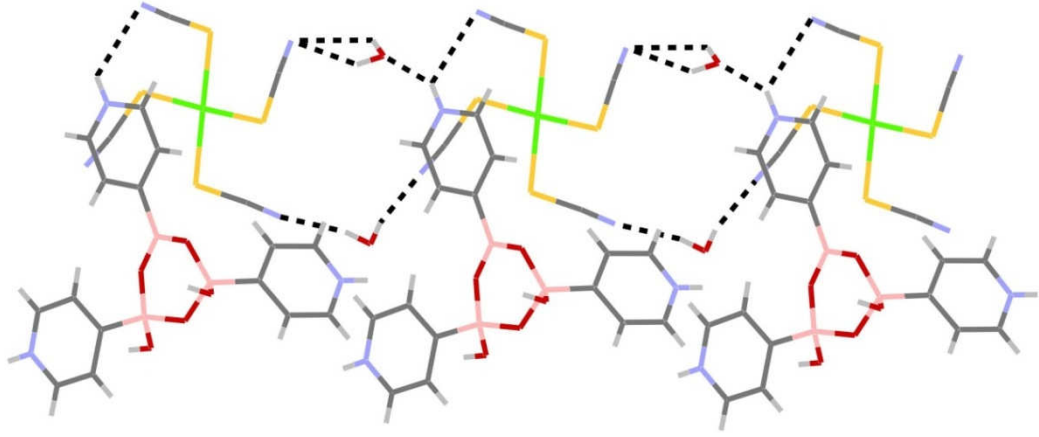
Boroksin halkası bir tane üç koordinatlı, iki tane dört koordinatlı bor atomu içermektedir. Üç koordinatlı bor atomu genellikle trigonal düzlemsel geometriye sahiptir. B1 atomu trigonal geometrinin merkezinde, iki bor atomu B2 ve B3 ise tetrahedral geometrinin bir parçasıdır. Boroksin halkasındaki B-O-B bağ açılarının ortalaması  $124.01^\circ$  ve O-B-O bağ açılarının ortalaması ise  $110.817^\circ$ ’dir. Üç koordinatlı B1 atomunun halka açısı  $124.2(8)^\circ$ , B-O atomlar arası bağ uzunluğunun ortalaması  $1.4429$  Å’dur.  $Sp^2$  hibritleşmesi olan B1-C5 atomlar arası bağ uzunluğu ( $1.595(1)$  Å) halkadaki diğer B-C atomlar arası bağ uzunluğundan ( $1.64$  Å) daha kısadır. B-C atomlar arası bağ uzunluğunun ortalaması  $1.6289$  Å’dur.

**FDY1** kompleksinde  $[Pt(SCN)_4]^{-2}$  anyonu, Pt atomunun merkezi etrafında bozulmuş bir kare geometriye sahiptir. Şekil 4.2’de görülen Pt-S bağı Pt-S-C açısıyla bükülmüştür. Pt-S bağ uzunluğunun ortalaması  $2.3130$  Å ve Pt-S-C bağ açısının ortalaması  $105.37^\circ$ ’dir. S-C ve  $C\equiv N$  atomlar arası bağ uzunlukları yaklaşık  $1.6827$  Å ve  $1.1448$  Å’dur. Bu uzunluklar genellikle  $[Pt(SCN)_4]^{-2}$  anyonu için beklenen uzunluktur. S-Pt-S bağ açılarının ortalaması  $119.10^\circ$ ’dir.

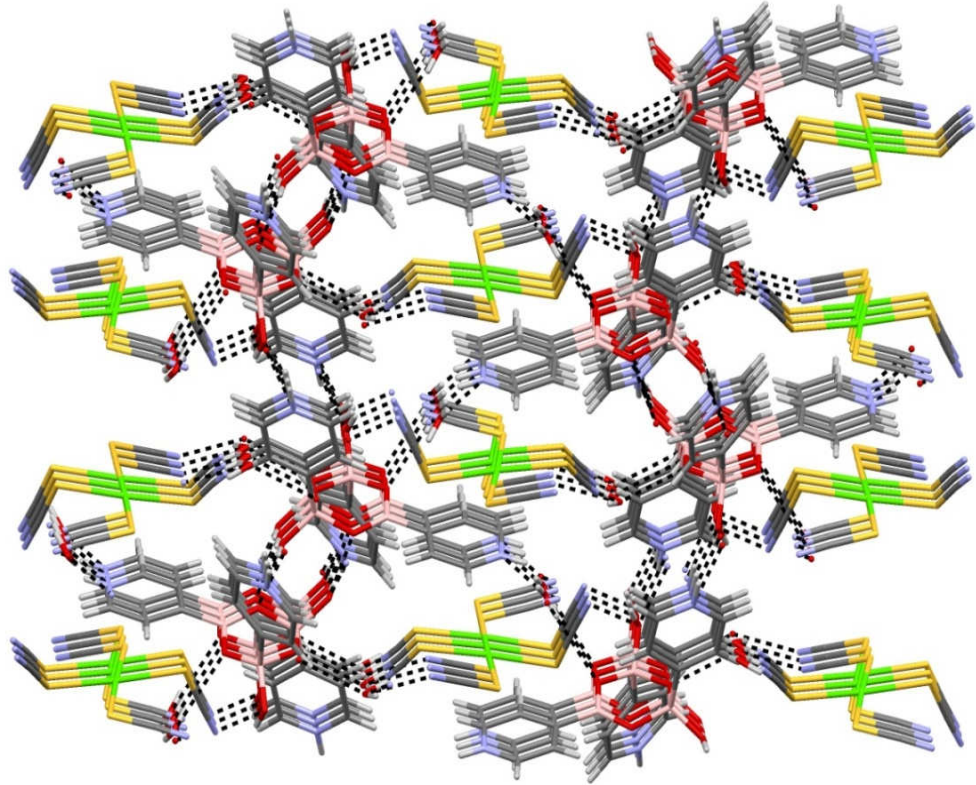
Şekil 4.2’de **FDY1** kompleksinin moleküler yapısının asimetrik biriminde bir  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ , bir boroksin ve iki su molekülünden oluştuğu gösterilmiştir. **FDY1** kompleksinin  $\text{Pt-SCN}\cdots\text{HN}(\text{boroksin})$  ve  $\text{Pt-SCN}\cdots\text{HO}(\text{su})$  hidrojen bağlarıyla bağlanarak paketlenmiş 1D yapısı Şekil 4.3’de görülmektedir ve Tablo 4.3’de H bağ uzunlukları detaylı bir şekilde verilmiştir. Şekil 4.4’de ise **FDY1** kristal yapısının  $\text{Pt-SCN}\cdots\text{HN}$ ,  $\text{BO}\cdots\text{HN}$  ve  $\text{BO}\cdots\text{OH}$  hidrojen bağlarıyla bağlanarak  $b$  eksenine boyunca üç boyutlu (3D) paketlenmiş olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.2:** FDY1 kompleksinin moleküler yapısının Platon görünümü.



**Şekil 4.3:** FDY1 kompleksinin Pt-SCN...HN(boroksin) ve Pt-SCN...HO(su) hidrojen bağlarıyla bağlanarak paketlenmiş 1D yapısı. (Siyah kesikli çizgiler H bağlarını göstermektedir.)



**Şekil 4.4:** FDY1 kompleksinin b eksenine boyunca hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 3 boyutlu (3D) paketlenmiş yapısı

**Tablo 4.1:** FDY1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	Bruker SMART CCD
Molekül Formülü	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> N <sub>4</sub> PtS <sub>4</sub> , 2(H <sub>2</sub> O)
Molekül Ağırlığı (g.mol <sup>-1</sup> )	815.19
Sıcaklık (K)	100(2)
X-ışını ve Dalga Boyu (MoK $\alpha$ ),(Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 <sub>1</sub> /c
Birim hücre parametreleri	a= 10.443(2) Å $\alpha$ = 90° b= 24.918(5) Å $\beta$ =133.945(17)° c= 15.048(4) Å $\gamma$ = 90°
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	2819.4(11)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Kristalin yoğunluğu (g.cm <sup>-3</sup> )	1.920
Soğurma katsayısı [mm <sup>-1</sup> ]	5.327
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	2.05-27.49
h,k,l aralığı	-13 ≤ h ≤ 12, -32 ≤ k ≤ 23, -19 ≤ l ≤ 17
Ölçülen yansıma sayısı	19798
Bağımsız yansıma sayısı	6459 [Rint = 0.018]
Gözlenen yansıma sayısı	5159 [I>2 $\sigma$ (I)]
Aritim Metodu	En Küçük Kareler Yöntemi
S	1.132
R1	0.0637
WR <sub>2</sub>	0.1367



**Tablo 4.2:** FDY1 kompleksi için Pt atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

---

***Bağ uzunlukları***

Pt1-S1	2.296(3)	N2-C2	1.134(1)
Pt1-S2	2.315(3)	N3-C3	1.141(1)
Pt1-S3	2.313(2)	N4-C4	1.168(1)
Pt1-S4	2.329(2)	O1-B1	1.361(1)
S1-C1	1.684(1)	O1-B2	1.458(1)
S2-C2	1.691(1)	O2-B3	1.463(1)
S3-C3	1.691(9)	B1-C5	1.595(1)
S4-C4	1.664(1)	B2-C10	1.646(1)
N1-C1	1.137(1)	B3-C15	1.646(1)

***Bağ açıları***

S2-Pt1-S4	83.3(8)	Pt1-S4-C4	101.3(3)
S3-Pt1-S4	177.0(9)	S1-C1-N1	176.2(1)
S1-Pt1-S4	94.7(9)	S2-C2-N2	174.4(9)
S1-Pt1-S3	86.9(9)	S3-C3-N3	175.9(9)
S1-Pt1-S2	177.6(9)	S4-C4-N4	176.3(8)
S2-Pt1-S3	95.2(9)	O1-B2-O5	113.1(7)
B1-O1-B2	121.1(7)	O1-B1-O2	124.2(8)
B1-O2-B3	123.9(7)	O1-B2-O3	108.2(6)
B2-O3-B3	127.0(6)	O2-B3-O3	107.6(6)
Pt1-S1-C1	107.2(4)	O2-B3-O4	114.0(7)
Pt1-S2-C2	109.7(4)	O3-B3-O4	105.2(6)
Pt1-S3-C3	103.4(3)	O3-B2-O5	103.5(6)

---

**Tablo 4.3:** FDY1 kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları.

<i>D-H...A*</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>	<i>Simetri kodu</i>
O(4)-H(4) ... N(6)	0.84	2.11	2.6637	123	1-x,-y,2-z
O(5)-H(5) ... O(1)	0.84	2.12	2.8815	150	-x,-y,1-z
O(5) -H(5) ... O(5)	0.84	2.57	3.1639	129'	-x,-y,1-z
N(5)-H(5A) ... O(7)	0.88	2.00	2.7233	138	
N(5)-H(5A) ... N(4)	0.88	2.61	3.2113	126	-1+x,y,z
N(6)-H(6A) ... O(4)	0.88	1.81	2.6637	164	1-x,-y,2-z
O(6)-H(6B) ... N(2)	0.87	2.01	2.8299	157	-1+x,y,z
O(6)-H(6C) ... N(3)	0.87	2.06	2.9020	163	
N(7) -H(7A) ... O(5)	0.88	1.79	2.6468	163	-1-x,-y,1-z
O(7) -H(7B) ... N(1)	0.86	2.50	2.9172	110	
O(7) -H(7B) ... O(2)	0.86	2.20	2.9613	146'	x,1/2-y,-1/2+z
O(7) -H(7C) ... N(1)	0.87	2.21	2.9172	138	
C(11) -H(11) ... N(2)	0.95	2.56	3.4860	165	1-x,-y,1-z
C(12) -H(12) ... N(1)	0.95	2.54	3.3097	139	1-x,-1/2+y,3/2-z
C(14) -H(14) ... O(1)	0.95	2.58	2.9226	102	
C(19) -H(19) ... O(2)	0.95	2.54	2.9016	103	

#### 4.1.2 FDY2 Kompleksinin Kristal Yapısı

**FDY2** kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 4.4'de, seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.5'de, H-bağları için bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.6'da verilmektedir. **FDY2** kompleksinin Platon görünümü Şekil 4.5'de, Pd-SCN...HN(boroksin) ve Pd-SCN...HO(su) hidrojen bağlarıyla bağlanarak paketlenmiş 1D yapısı Şekil 4.6'da, hidrojen bağlarıyla paketlenmiş 3D yapısının Mercury görünümü ise Şekil 4.7'de verilmektedir.

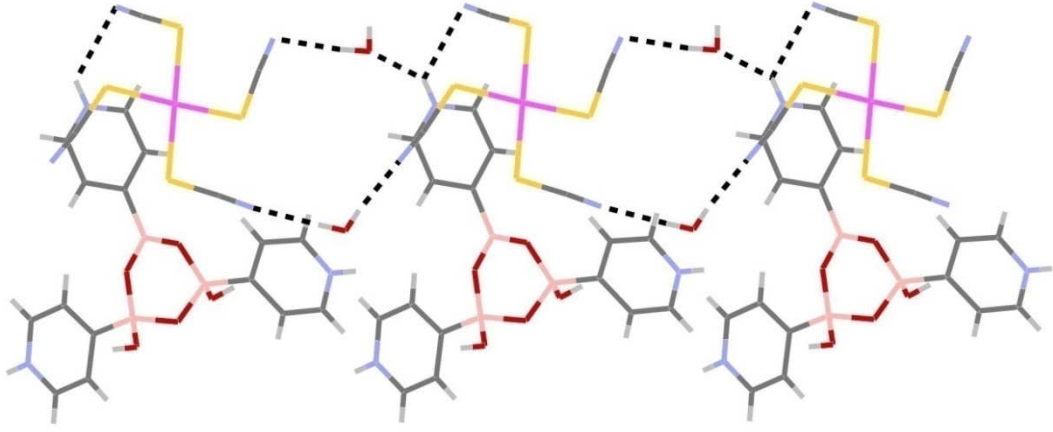
[C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>].[Pd(SCN)<sub>4</sub>].2(H<sub>2</sub>O)], **FDY2** kompleksi monoklinik kristal sisteminde, P2<sub>1</sub>/c uzay grubunda, a=10.515 Å, b= 24.947 Å, c= 15.078 Å, α=90°, β=134.215°, γ=90°, V=2834.8 Å<sup>3</sup>, Z=4 birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir.

**FDY2** kompleksi **FDY1** kompleksiyle benzer yapıya sahiptir. Şekil 4.5'de kompleksin moleküler yapısının asimetrik biriminde bir Pt(SCN)<sub>4</sub>, bir boroksin ve iki su molekülünden oluştuğu gösterilmiştir. Boroksin halkası bir tane üç koordinatlı, iki tane dört koordinatlı bor atomu içermektedir. Üç koordinatlı bor bileşikleri genellikle trigonal düzlemsel geometriye sahiptir. **FDY2** kompleksinde B3 atomu trigonal geometrinin merkezinde, iki bor atomu B1 ve B2 ise tetrahedral geometrinin bir parçasıdır. Boroksin halkasındaki B-O-B bağ açıları ortalama 124.46° ve O-B-O bağ açıları ortalama 108.865°'dir. Üç koordinatlı B3 atomunun halka açısı 112.8(4)°, B-O atomlar arası bağ uzunluğunun ortalaması 1.4515 Å'dur. Sp<sup>2</sup> hibritleşmesinden dolayı B3-C10 atomlar arası bağ uzunluğu (1.588(6) Å) halkadaki diğer B-C atomlar arası bağ uzunluğundan daha kısadır. B-C atomlar arası bağ uzunluğunun ortalaması 1.6144 Å'dur.

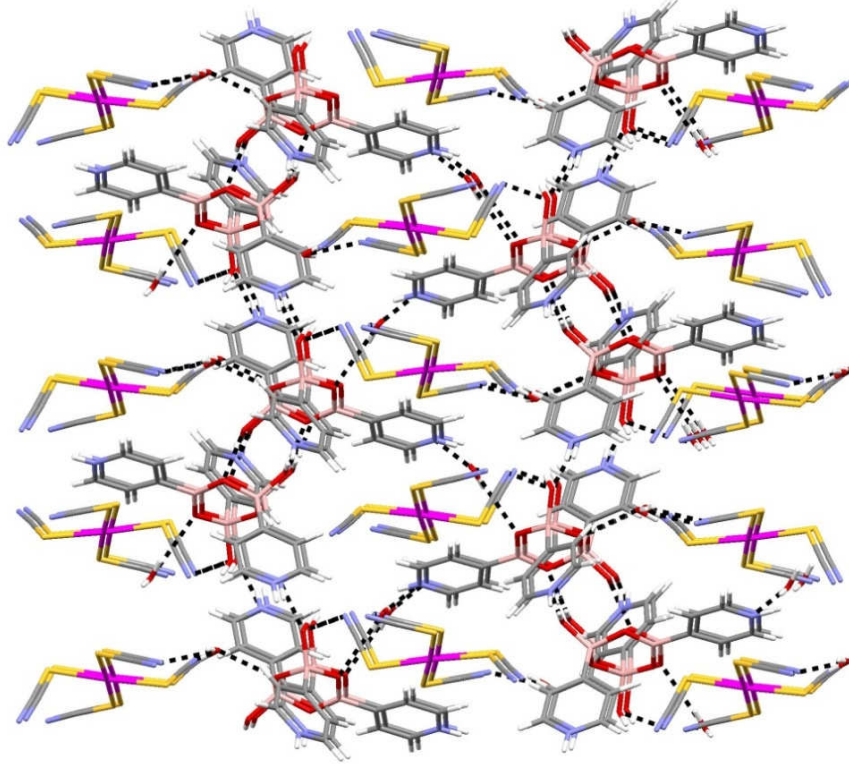
**FDY2** kompleksinde [Pd(SCN)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> anyonu, Pd atomunun merkezi etrafında bozulmuş bir kare geometriye sahiptir. Şekil 4.5'de görülen Pd-S bağı Pd-S-C açısıyla bükülmüştür. Pd-S bağ uzunluğunun ortalaması 2.3276 Å ve Pd-S-C bağ açılarının ortalaması 105.51° 'dir. S-C ve C≡N atomlar arası bağ uzunlukları yaklaşık 1.6772 Å ve 1.1533 Å 'dur. Bu uzunluklar genellikle [Pd(SCN)<sub>4</sub>]<sup>-2</sup> anyonu için beklenen uzunluktur. S-Pd-S bağ açılarının ortalaması ise 118.91° 'dir.

Şekil 4.5'de **FDY2** kompleksinin moleküler yapısının asimetrik biriminde bir Pd(SCN)<sub>4</sub>, bir boroksin ve iki su molekülünden oluştuğu gösterilmiştir. Şekil 4.6'da





**Şekil 4.6:** FDY2 kompleksinin Pd-SCN...HN(boroksin) ve Pd-SCN...HO(su) hidrojen bağlarıyla bağlanarak paketlenmiş 1D yapısı. (Siyah kesikli çizgiler H bağlarını göstermektedir.)



**Şekil 4.7:** FDY2 kompleksinin b eksenine boyunca hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 3 boyutlu (3D) paketlenmiş yapısı.

**Tablo 4.4:** FDY2 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	Bruker SMART CCD
Molekül Formülü	C <sub>15</sub> H <sub>17</sub> B <sub>3</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> N <sub>4</sub> PdS <sub>4</sub> , 2(H <sub>2</sub> O)
Molekül Ağırlığı (g.mol <sup>-1</sup> )	726.54
Sıcaklık (K)	100
X-ışını ve Dalga Boyu (MoK $\alpha$ ),(Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 <sub>1</sub> /c (No:14)
Birim hücre parametreleri	a= 10.515(2) Å $\alpha$ = 90° b= 24.947(5) Å $\beta$ =134.215(17)° c= 15.078(4) Å $\gamma$ = 90°
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	2834.8(14)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Kristalin yoğunluğu (g.cm <sup>-3</sup> )	1.702
Soğurma katsayısı [mm <sup>-1</sup> ]	1.002
$\theta_{\min}$ - $\theta_{\max}$ (°)	2.05–27.5
h,k,l aralığı	-13 ≤ h ≤ 11, -32 ≤ k ≤ 32, -11 ≤ l ≤ 19
Ölçülen yansıma sayısı	10501
Bağımsız yansıma sayısı	3918 [Rint = 0.054]
Gözlenen yansıma sayısı	3114 [I>2 $\sigma$ (I)]
Aritim Metodu	En Küçük Kareler Yöntemi
S	0.85
R1	0.0413
WR <sub>2</sub>	0.0857

**Tablo 4.5:** FDY2 kompleksi için Pd atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

---

***Bağ uzunlukları***

Pd1-S1	2.336(2)	B2-C15	1.623(9)
Pd1-S2	2.331(1)	B3-C10	1.588(6)
Pd1-S3	2.316 (2)	S1-C1	1.679(6)
Pd1-S4	2.328(2)	S2-C2	1.670(6)
N1-C1	1.146(8)	S3-C3	1.678(5)
N2-C2	1.157(7)	S4-C4	1.682(7)
N3-C3	1.150(6)	O1-B1	1.520(8)
N4-C4	1.158(1)	O1-B2	1.529(6)
B1-C5	1.630(8)	O2-B3	1.361(8)

***Bağ açıları***

S2-Pd1-S4	176.1(4)	S4-C4-N4	177.3(4)
S3-Pd1-S4	87.4(6)	Pd1-S1-C1	109.9(2)
S1-Pd1-S3	177.2(4)	Pd1-S2-C2	100.9(1)
S1-Pd1-S4	94.8(6)	Pd1-S3-C3	107.1(2)
S1-Pd1-S2	83.4(5)	Pd1-S4-C4	104.1(2)
S2-Pd1-S3	94.5(5)	O1-B1-O4	103.3(4)
B1-O1-B2	127.0(3)	O3-B1-O4	112.8(3)
B2-O2-B3	124.1(3)	O1-B1-O3	107.3(4)
B1-O3-B3	122.2(4)	O1-B2-O2	108.2(5)
S1-C1-N1	174.1(6)	O2-B2-O5	113.1(5)
S2-C2-N2	176.9(4)	O1-B2-O5	104.3(3)
S3-C3-N3	176.1(6)	O2-B3-O3	112.8(4)

---

**Tablo 4.6:** FDY2 kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları.

<i>D-H...A*</i>	<i>D-H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D-H...A</i>	<i>Simetri kodu</i>
O(4)-H(4) ... O(3)	0.82	2.16	2.896(4)	150	2-x,2-y,1-z
O(5)-H(5) ... N(2)	0.82	2.05	2.857(7)	169	-1+x,y,z
N(5) -H(5A) ... O(5)	0.86	1.82	2.661(5)	165	1-x,2-y,-z
N(6) -H(6A) ... O(6)	0.86	2.02	2.720(7)	138	1+x,3/2-y,1/2+z
N(6) -H(6A) ... N(2)	0.86	2.58	3.176(5)	127'	x,3/2-y,1/2+z
O(6)-H(6B) ...O(2)	0.87(3)	2.13(3)	2.974(4)	162(3)	
O(6)-H(6B) ...O(5)	0.87(3)	2.55(4)	3.232(4)	136(4)'	
O(6)-H(6C) ...N(3)	0.88(7)	2.06(7)	2.927(9)	168(5)	
N(7) -H(7A) ... O(4)	0.86	1.84	2.664(7)	161	1-x,2-y,1-z
O(7) -H(7B) ... N(4)	0.87(7)	2.10(7)	2.889(9)	151(5)	x,3/2-y,1/2+z
O(7) -H(7C) ... N(1)	0.85(5)	2.00(6)	2.834(6)	167(6)	-1+x,3/2-y,1/2+z
C(6)-H(6) ...O(3)	0.95	2.60	2.948(6)	102	
C(8) -H(8) ... N(3)	0.95	2.47	3.315(6)	148	1-x,2-y,-z
C(9) -H(9) ... N(1)	0.95	2.56	3.491(7)	166	2-x,1/2+y,1/2-z
C(13) -H(13) ... O(6)	0.95	2.59	3.010(6)	107	1+x,3/2-y,1/2+z
C(16)-H(16) ...O(2)	0.95	2.58	2.932(7)	102	
C(19) -H(19) ...N(4)	0.95	2.60	3.362(5)	137	1-x,1/2+y,1/2-z



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında **FDY1** ve **FDY2** kodlu iki yeni tek kristal sentezlenmiştir. Boroksin halkalı,  $\text{SCN}^-$  (tiyosiyanat) koordinasyonlu Pd(II) ve Pt(II) metal komplekslerinin tek kristal yapıları X-ışını kırınım yöntemiyle belirlenmiştir. Böylece atomların konum ve sıcaklık parametreleri artırılarak atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları bulunarak kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

**FDY1** ve **FDY2** kompleksi benzer kristal yapıya sahiptir. **FDY1** kompleksi monoklinik kristal sisteminde,  $P2_1/c$  uzay grubunda,  $a=10.443 \text{ \AA}$ ,  $b= 24.918 \text{ \AA}$ ,  $c= 15.048 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=133.945^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=2819.4 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$  birim hücre parametrelerinde, **FDY2** kompleksi monoklinik kristal sisteminde,  $P2_1/c$  uzay grubunda,  $a=10.515 \text{ \AA}$ ,  $b= 24.947 \text{ \AA}$ ,  $c= 15.078 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=134.215^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=2834.8 \text{ \AA}^3$ ,  $Z=4$  birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir. **FDY1** kompleksi asimetrik birim hücresinde bir  $\text{Pt}(\text{SCN})_4$ , bir boroksin ve iki su molekülü, **FDY2** kompleksi ise bir  $\text{Pd}(\text{SCN})_4$ , bir boroksin ve iki su molekülü içermektedir. Her iki yapıda da bir tane üç koordinatlı, iki tane dört koordinatlı bor atomu bulunmaktadır. **FDY1** kompleksinde B1 atomu trigonal geometrinin merkezinde, iki bor atomu B2 ve B3 ise tetrahedral geometrinin bir parçasıdır. **FDY2** kompleksi de **FDY1** kompleksiyle benzer geometrik yapıya sahiptir. **FDY2** kompleksinde B3 atomu trigonal geometrinin merkezinde, iki bor atomu B1 ve B2 ise tetrahedral geometrinin bir parçasıdır.  $[\text{Pt}(\text{SCN})_4]^{-2}$  ve  $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{-2}$  anyonları, Pt ve Pd atomunun merkezi etrafında bozulmuş kare düzlemsel geometriye sahiptir. Bunun nedeni her iki yapıda da M-S bağının M-S-C açısıyla bükülmüş olmasıdır (M=Pt, Pd). **FDY1** kompleksinde Pt, **FDY2** kompleksinde ise Pd metali tiyosiyanat bileşiğindeki S atomu ile koordinasyona girerek bileşik oluşturmuştur. **FDY1** ve **FDY2** komplekslerinin benzer yapıları arasındaki tek fark tiyosiyanat bileşiğine bağlanan merkez atom metallerdir. Her iki kristal yapısında M-SCN...HN(boroksin), M-SCN...HO(Su) ve BO...HN hidrojen bağlarıyla bağlanarak üç boyutlu (3D) paketlenmiş görülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1] Glusker, J. P. and Trueblood, K. N., *Crystal Structure Analysis*, London: Oxford University Press, (1972).
- [2] Kara, H., “Çok çekirdekli geçiş metali komplekslerinin kristal yapılarının ve manyetik özelliklerinin incelenmesi”, Doktora Tezi, *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Ankara, (2001).
- [3] Aakeröy, C. B., Desper, J., Levin, B., “Crystal engineering gone awry and the emergence of the boronic acid–carboxylate synthon”, *CrystEngComm*, 7(15), 102–107, (2005).
- [4] Desiraju, G. R., “Crystal engineering: from molecule to crystal”, *Journal of the American Chemical Society*, 135(27), 9952-9967, (2013).
- [5] Wuest, J. D. “Engineering crystals by the strategy of molecular tectonics”. *Chemical communications*, (47), 5830-5837, (2005).
- [6] Kara, H., Adams, C. J., Orpen, A. G. and Podesta, T. J., “Pyridinium boronic acid salts in crystal synthesis”, *New journal of chemistry*, 30(10), 1461-1469, (2006).
- [7] Hall, Dennis G., *Structure, properties, and preparation of boronic acid derivatives. overview of their reactions and applications*, John Wiley&Sons: Weinheim, Germany, (2006).
- [8] Crawford, P. C., Gillon, A. L., Green, J., Orpen, A. G., Podesta, T. J. and Pritchard, S. V., “Synthetic crystallography: synthon mimicry and tecton elaboration in metallate anion salts”, *CrystEngComm*, 6(70), 419-428, (2004).

- [9] Korich, A. L. and Iovine, P. M., “Boroxine chemistry and applications: A perspective”, *Dalton Transactions*, 39(6), 1423-1431, (2010).
- [10] Hızal, J., Tor, İ. and İbiş, C., “Analytical investigation of complexes Occured Between Pd (II) Ion and Trichloroethylen derivatives”, *Sigma*, 1, (2006).
- [11] Pranczk, Joanna, et al. “Platinum (II) and Palladium (II) Complex Compounds as Anti-cancer Drugs. Methods of Cytotoxicity Determination”. *Current Pharmaceutical Analysis* 10(1), 2-9, (2014).
- [12] Donzelli, E., Carfi, M., Miloso, M., Strada, A., Galbiati, S., Bayssas, M. and Tredici, G., “Neurotoxicity of platinum compounds: comparison of the effects of cisplatin and oxaliplatin on the human neuroblastoma cell line SH SY5Y”, *Journal of neuro-oncology*, 67(1-2), 65-73, (2004).
- [13] Krebs, R. E., *Platinum The History and Use of our Earth's Chemical Elements*, (1998).
- [14] Lide, D. R., (Ed.), *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC press, (2004).
- [15] Hindsén, M., Spiren, A. and Bruze, M., “Cross-reactivity between nickel and palladium demonstrated by systemic administration of nickel”, *Contact Dermatitis*, 53(1), 2-8, (2005).
- [16] Cullity, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, (2001).
- [17] Glusker, Jenny P., Mitchell Lewis, and Miriam Rossi, *Crystal structure analysis for chemists and biologists*, Vol. 16. John Wiley & Sons, (1994).
- [18] Bragg, W. H. and Bragg, W. L., The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 88(605), 428-438, (1913).
- [19] Özdoğan, T., Kara, M., Gümüş, S. ve Orbay, M., *Modern Fizik*, Pegem A Yayıncılık, Ankara, (2005).

- [20] Kittel, C. and McEuen, P., *Introduction to solid state physics* (Vol. 8). New York: Wiley, (1976).
- [21] Stout, G. H. and Jensen, L. H., *X-ray structure determination: a practical guide* (Vol. 2), New York: Macmillan, (1968).
- [22] Ladd, M. F. ve Palmer, R. A., *Structures Determination By X-Ray Crystallography*, New York : Planum Press, (1985).
- [23] Giacovazzo, C., *Symmetry in Crystals*, Oxford: Oxford University Press, (1992).
- [24] Azarof L. V., *Elements of X-ray Crystallography*, Newyork: McGraw-Hill Book company Inc., (1968).
- [25] Kabak, M., *X-ışınları Kristallografisi*, Ankara: Bıçaklar Kitabevi, (2004).
- [26] Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordani, F. G., Zanotti, G.,Catti, M., *Fundamentals of Crystallography*, International Union of Crystallography Oxford University Press, (1995).
- [27] Sheldrick, G. M., *SHELXS97 and SHELXL97*, University of Göttingen, Germany, (1997).
- [28] Clegg, W., *Crystal Structure Determination*, New York: Oxford University Press, (1998).
- [29] Stout, G. H. and Jensen, L. H., *X-Ray Structure Determination: A Practical Guide*, New York, USA: A Wiley-Interscience publication, (1989).
- [30] Marinescu, G., Ferlay, S., Kyritsakas, N. and Hosseini, M. W., ‘‘Molecular tectonics: design and generation of charge-assisted, H-bonded, hybrid molecular networks based on amidinium cations and thio-or isothiocyanatometallates’’, *Dalton Transactions*, (5), 615-619, (2008).

- [31] Buckley, R. C. and Wardeska, J. G., "Linkage isomerism of bridging thiocyanate in binuclear complexes". *Inorganic chemistry*, 11(7), 1723-1726, (1972).
- [32] Burmeister, J. L. and Basolo, F., "Inorganic linkage isomerism of the thiocyanate ion", *Inorganic Chemistry*, 3(11), 1587-1593, (1964).

# **EKLER**

## 7. EKLER

### EK A. Kristallerin Atomlarının Kesirsel Koordinatları ve Isısal Titreşim Parametrelerine Ait Bilgiler

**Tablo A.1:** FDY1 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ( $\times 10^4$ ) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

Atom	x	y	z	$U_{izo}^*/U_{eq}$
O1	0.01913	0.06449	0.60233	0.0118
O2	-0.01972	0.10942	0.72281	0.0121
O3	-0.01836	0.01217	0.71717	0.0107
O4	0.03548	0.05513	0.88006	0.0145
O5	-0.03499	-0.03105	0.57316	0.0128
N5	0.07091	0.26346	0.54534	0.0189
N6	0.63423	-0.01690	0.95147	0.0154
N7	-0.63850	0.05352	0.52992	0.0167
C5	0.02557	0.16609	0.60726	0.0158
C6	-0.00550	0.21426	0.63664	0.0169
C7	0.01493	0.26311	0.60352	0.0203
C8	0.10214	0.21816	0.51471	0.0188
C9	0.08169	0.16981	0.54724	0.0202
C10	0.27334	0.00255	0.76780	0.0099
C11	0.33960	-0.04874	0.81683	0.0199
C12	0.51885	-0.05759	0.90646	0.0198
C13	0.57778	0.03252	0.91028	0.0269
C14	0.39563	0.04320	0.81661	0.0190
C15	-0.28066	0.05966	0.66744	0.0108
C16	-0.34958	0.01996	0.68876	0.0174
C17	-0.53058	0.01705	0.61743	0.0187
C18	-0.57824	0.09279	0.50713	0.0199

**Tablo A.1** (devam)

C19	-0.39694	0.09623	0.57544	0.0170
B1	0.00793	0.10957	0.64770	0.0173
B2	0.05692	0.01240	0.66036	0.0103
B3	-0.06526	0.06139	0.75201	0.0140
Pt1	0.57590	0.24352	0.28892	0.0169
S1	0.47206	0.23458	0.38163	0.0302
S2	0.68451	0.25612	0.19882	0.0303
S3	0.61366	0.15141	0.30713	0.0274
S4	0.52783	0.33577	0.25942	0.0227
N1	0.43201	0.33772	0.43676	0.0363
N2	0.88364	0.16686	0.23621	0.0313
N3	0.29256	0.10980	0.22231	0.0317
N4	0.87725	0.37784	0.43463	0.0246
C1	0.44870	0.29688	0.41212	0.0295
C2	0.79896	0.20107	0.22147	0.0267
C3	0.41930	0.12834	0.25519	0.0232
C4	0.73535	0.35895	0.36237	0.0203
O6	-0.00427	0.07693	0.18994	0.0286
O7	0.16112	0.32183	0.44256	0.0280

**Tablo A.2:** FDY1 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O1	0.0121	0.0093	0.0143	0.0028	0.0093	0.0014
O2	0.0138	0.0072	0.0179	-0.0004	0.0119	0
O3	0.0100	0.0059	0.0177	0.0018	0.0103	0.0007
O4	0.0063	0.0189	0.0154	0	0.0064	0.0004
O5	0.0109	0.0168	0.0172	-0.0019	0.0121	-0.0037



**Tablo A.2** (devam)

---

N5	0.0181	0.0121	0.0194	0.0031	0.0104	-0.0020
N6	0.0060	0.0302	0.0063	0.0012	0.0028	0.0001
N7	0.0066	0.0242	0.0172	-0.0113	0.0076	-0.0054
C5	0.0072	0.0175	0.0142	0.0037	0.0042	0.0027
C6	0.0129	0.0147	0.0254	0.0013	0.0141	-0.0013
C7	0.0233	0.0146	0.0195	-0.0012	0.0136	0.0006
C8	0.0142	0.0251	0.0202	0.0041	0.0130	0.0064
C9	0.0173	0.0165	0.0276	0.0029	0.0158	-0.0003
C10	0.0086	0.0169	0.0074	0.0039	0.0068	0.0011
C11	0.0174	0.0134	0.0342	0.0030	0.0198	-0.0001
C12	0.0152	0.0150	0.0266	0.0062	0.0135	0.0069
C13	0.0071	0.0304	0.0321	0.0018	0.0095	-0.0005
C14	0.0111	0.0130	0.0214	-0.0014	0.0070	0.0012
C15	0.0101	0.0172	0.0080	-0.0045	0.0073	0.0005
C16	0.0109	0.0176	0.0241	-0.0055	0.0123	-0.0041
C17	0.0168	0.0199	0.0320	-0.0092	0.0216	-0.0084
C18	0.0101	0.0258	0.0122	-0.0027	0.0033	0.0075
C19	0.0117	0.0181	0.0182	-0.0053	0.0093	-0.0016
B1	0.0038	0.0203	0.0169	0.0048	0.0031	0
B2	0.0088	0.0123	0.0149	0.0033	0.0102	0.0046
B3	0.0158	0.0128	0.0229	0.0016	0.0170	0.0016

---

**Tablo A.3:** FDY2 kompleksinin yapısındaki atomların koordinatları ( $\times 10^4$ ) ve izotropik yer değiştirme parametreleri ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

Atom	x	y	z	$U_{izo}^*/U_{eq}$
O1	0.5463(4)	0.98740(10)	0.2827(2)	0.0138(8)
O2	0.5349(4)	0.89063(10)	0.2778(2)	0.0149(7)
O3	0.8133(3)	0.93518(9)	0.3973(2)	0.0143(8)
O4	0.8187(3)	1.03149(9)	0.4271(2)	0.0142(7)
O5	0.2743(4)	0.94462(10)	0.1188(2)	0.0158(8)
N5	0.7306(4)	1.01723(12)	0.0484(3)	0.0146(9)
N6	0.9819(5)	0.73687(12)	0.4571(3)	0.0175(10)
N7	0.3046(5)	0.94506(13)	0.4719(3)	0.0204(10)
C5	0.7344(5)	0.99736(14)	0.2313(3)	0.0124(10)
C6	0.7698(6)	0.95775(15)	0.1855(4)	0.0200(11)
C7	0.7682(6)	0.96766(15)	0.0950(4)	0.0203(11)
C8	0.6908(6)	1.05687(15)	0.0855(4)	0.0201(11)
C9	0.6950(6)	1.04792(15)	0.1773(4)	0.0204(11)
C10	0.8101(5)	0.83343(14)	0.3924(3)	0.0138(10)
C11	0.7233(5)	0.78478(14)	0.3665(3)	0.0181(11)
C12	0.8109(6)	0.73713(15)	0.3991(4)	0.0219(11)
C13	1.0721(5)	0.78183(15)	0.4851(3)	0.0194(11)
C14	0.9897(5)	0.83055(15)	0.4540(3)	0.0172(11)
C15	0.3878(5)	0.93986(14)	0.3334(3)	0.0144(10)
C16	0.4533(5)	0.90282(15)	0.4272(4)	0.0173(11)
C17	0.4106(5)	0.90590(15)	0.4946(4)	0.0204(11)
C18	0.2384(6)	0.98204(16)	0.3848(4)	0.0220(11)

**Tablo A.3** (devam)

---

C19	0.2767(6)	0.98029(15)	0.3146(4)	0.0195(11)
B1	0.7347(6)	0.98757(15)	0.3383(4)	0.0131(11)
B2	0.4334(6)	0.93836(16)	0.2504(4)	0.0126(11)
B3	0.7142(6)	0.88986(16)	0.3546(4)	0.0144(11)
Pd1	1.00340(4)	0.74263(1)	0.21391(3)	0.0149(1)
S1	1.29042(15)	0.75609(4)	0.29948(11)	0.0237(3)
S2	1.01281(14)	0.83484(4)	0.24294(9)	0.0202(3)
S3	0.71476(15)	0.73312(4)	0.12385(11)	0.0248(3)
S4	1.00978(16)	0.64996(4)	0.19932(11)	0.0257(3)
N1	1.4170(5)	0.66619(13)	0.2668(4)	0.0281(11)
N2	1.0125(5)	0.87598(13)	0.0682(3)	0.0230(11)
N3	0.5625(5)	0.83608(14)	0.0683(4)	0.0309(11)
N4	0.8498(6)	0.60819(14)	0.2774(4)	0.0289(11)
C1	1.3600(6)	0.70099(16)	0.2797(4)	0.0224(11)
C2	1.0138(5)	0.85782(15)	0.1394(4)	0.0186(11)
C3	0.6296(5)	0.79499(17)	0.0923(4)	0.0226(12)
C4	0.9154(6)	0.62637(15)	0.2467(4)	0.0211(11)
O6	0.2768(5)	0.82056(13)	0.0583(3)	0.0291(10)
O7	0.6189(4)	0.92341(12)	0.8088(3)	0.0275(10)

---

**Tablo A.4:** FDY2 kompleksindeki atomların anizotropik ısısal titreşim parametrelerinin elemanları ( $\text{Å}^2 \times 10^3$ ).

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
O1	0.0176(14)	0.0095(12)	0.0196(14)	-0.0002(10)	0.0149(12)	-0.0014(11)
O2	0.0212(14)	0.0091(11)	0.0201(13)	-0.0002(10)	0.0165(11)	-0.0010(11)
O3	0.0180(14)	0.0091(12)	0.0161(13)	0.0030(10)	0.0120(11)	0.0023(10)
O4	0.0161(13)	0.0138(13)	0.0165(12)	-0.0025(10)	0.0128(11)	-0.0017(11)
O5	0.0180(14)	0.0153(12)	0.0155(13)	-0.0006(10)	0.0122(11)	-0.0036(11)
N5	0.0176(17)	0.0208(17)	0.0109(15)	0.0004(12)	0.0120(13)	-0.0013(13)
N6	0.028(2)	0.0111(15)	0.0172(16)	0.0043(13)	0.0172(15)	0.0051(14)
N7	0.0271(19)	0.0240(18)	0.0219(17)	-0.0104(14)	0.0214(15)	-0.0113(15)
C5	0.0126(18)	0.0093(15)	0.0122(17)	-0.0012(13)	0.0075(14)	-0.0028(13)
C6	0.030(2)	0.0137(18)	0.021(2)	0.0036(16)	0.0195(18)	0.0061(17)
C7	0.031(2)	0.0151(19)	0.0198(19)	0.0019(16)	0.0196(18)	0.0053(17)
C8	0.027(2)	0.0130(18)	0.023(2)	0.0024(16)	0.0184(18)	0.0001(17)
C9	0.029(2)	0.0110(17)	0.027(2)	0.0003(16)	0.0217(18)	0.0027(17)
C10	0.021(2)	0.0117(17)	0.0099(16)	0.0033(14)	0.0112(15)	0.0003(15)
C11	0.022(2)	0.0142(18)	0.0206(19)	0.0031(15)	0.0158(16)	0.0032(16)
C12	0.028(2)	0.0112(18)	0.021(2)	0.0011(16)	0.0151(18)	-0.0006(17)
C13	0.021(2)	0.0182(19)	0.0161(18)	0.0004(15)	0.0119(15)	0.0024(16)
C14	0.022(2)	0.0122(18)	0.0189(19)	0.0018(15)	0.0148(16)	0.0007(15)
C15	0.0149(19)	0.0124(17)	0.0139(17)	-0.0057(14)	0.0093(15)	-0.0062(14)
C16	0.023(2)	0.0145(18)	0.0197(19)	-0.0020(15)	0.0168(16)	-0.0028(16)
C17	0.025(2)	0.0183(19)	0.020(2)	-0.0043(16)	0.0165(17)	-0.0085(17)
C18	0.022(2)	0.0186(19)	0.030(2)	-0.0079(18)	0.0198(18)	-0.0047(17)

**Tablo A.4** (devam)

---

C19	0.025(2)	0.0133(18)	0.023(2)	-0.0026(16)	0.0178(17)	-0.0029(16)
B1	0.015(2)	0.0067(18)	0.017(2)	0.0009(16)	0.0109(17)	-0.0002(16)
B2	0.017(2)	0.0079(18)	0.0162(19)	-0.0011(15)	0.0128(16)	-0.0009(16)
B3	0.021(2)	0.0126(19)	0.016(2)	0.0031(16)	0.0153(18)	0.0019(17)
Pd1	0.0189(2)	0.0117(2)	0.0166(2)	0.0011(1)	0.0133(1)	0.0012(1)
S1	0.0211(5)	0.0166(5)	0.0291(6)	-0.0011(4)	0.0159(4)	0.0006(4)
S2	0.0282(6)	0.0145(4)	0.0250(5)	-0.0038(4)	0.0212(5)	-0.0018(4)
S3	0.0240(6)	0.0158(5)	0.0347(6)	-0.0001(4)	0.0205(5)	0.0012(4)
S4	0.0388(7)	0.0132(5)	0.0422(6)	0.0044(5)	0.0346(5)	0.0039(5)
N1	0.030(2)	0.0164(17)	0.044(2)	0.0063(16)	0.0280(18)	0.0032(16)
N2	0.029(2)	0.0165(17)	0.0281(19)	-0.0014(15)	0.0216(17)	-0.0018(15)
N3	0.027(2)	0.0229(19)	0.041(2)	-0.0028(17)	0.0231(18)	0.0032(17)
N4	0.038(2)	0.0220(18)	0.035(2)	-0.0046(16)	0.0285(19)	-0.0090(17)
C1	0.021(2)	0.0180(19)	0.027(2)	0.0052(17)	0.0163(17)	0.0016(17)
C2	0.0159(19)	0.0120(17)	0.023(2)	-0.0046(16)	0.0118(16)	-0.0002(15)
C3	0.023(2)	0.024(2)	0.023(2)	-0.0016(17)	0.0168(17)	-0.0003(18)
C4	0.027(2)	0.0116(18)	0.023(2)	-0.0002(16)	0.0168(17)	0.0024(17)
O6	0.0320(18)	0.0258(16)	0.0380(18)	-0.0166(14)	0.0275(15)	-0.0146(15)
O7	0.0220(17)	0.0134(14)	0.050(2)	0.0083(14)	0.0262(15)	0.0055(13)

---