

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



**PT(CN)<sub>4</sub> ÜN KRİSTAL MÜHENDİSLİĞİNDE KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NİL GÖRKEM ARIN**

**BALIKESİR, KASIM – 2015**

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



**PT(CN)<sub>4</sub> ÜN KRİSTAL MÜHENDİSLİĞİNDE KULLANIMI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**NİL GÖRKEM ARIN**

**BALIKESİR, KASIM – 2015**

## KABUL VE ONAY SAYFASI

Nil GÖRKEM ARIN tarafından hazırlanan “Pt(CN)<sub>4</sub> ÜN KRİSTAL MÜHENDİSLİĞİNDE KULLANIMI” adlı tez çalışmasının savunma sınavı 13.11.2015 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

Doç. Dr. Zekai TEK

  
.....

Üye

Yrd. Doç. Dr. Gülay İNLEK

  
.....

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

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Doç. Dr. Necati ÖZDEMİR

.....

**Bu tez çalışması Bahkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma  
Projeleri Birimi tarafından BAP 2014-118 nolu proje ile desteklenmiştir.**



## ÖZET

PT(CN)<sub>4</sub> ÜN KRİSTAL MÜHENDİSLİĞİNDE KULLANIMI  
YÜKSEK LİSANS TEZİ  
NİL GÖRKEM ARIN  
BALIKESİR ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
(TEZ DANIŞMANI: PROF. DR. HÜLYA KARA SUBAŞAT)

BALIKESİR, KASIM – 2015

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, NGA1 [4-pbaH][Pt(CN)<sub>2</sub>] ve NGA2 [3-pbaH][Pt(CN)<sub>2</sub>] kompleksleri sentezlenmiş ve yapısal olarak karakterize edilmiştir. Komplekslerin kristal yapıları X-ışını kırınımı yöntemiyle belirlenmiştir.

NGA1 kompleksi monoklinik kristal sisteminde, P2<sub>1</sub>/c uzay grubunda; a=5.6159(11) Å, b=14.656(3) Å, c=11.618(2) Å, α=90°, β= 110.35°, γ=90°, V= 896.6(3) Å<sup>3</sup>, Z=2 birim hücre parametrelerinde, NGA2 kompleksi ortorombik kristal sisteminde, C<sub>mca</sub> uzay grubunda; a=6.4372(13) Å, b=14.769(3) Å, c=19.045(4) Å, α=90°, β=90°, γ=90°, V=1810.6(6)Å<sup>3</sup>, Z=4 birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir.

NGA1 ve NGA2 komplekslerinin asimetric biriminde, bir adet boronik asit ve bir adet [Pt(CN)<sub>2</sub>] molekülü vardır. Her iki komplekste de merkez Pt atomu çevresine yerleşmiş olan dört koordinasyonlu CN<sup>-</sup>anyonu ile [Pt(CN)<sub>4</sub>], kare düzlemsel bir geometriye sahiptir. Her iki yapıda da boronik asit grupları düzlemsel geometriye sahiptir. NGA1 ve NGA2 kompleksleri b eksenı boyunca OH...NC ve CN...HO hidrojen bağlarıyla 2 boyutlu (2D) yapı oluşturmaktadırlar.

**ANAHTAR KELİMELELER:** Kristal Mühendisliği, Tetracyanoplatinate, Tek kristal yapı analizi, Hidrojen bağları, Boronik asit bileşikleri.

## ABSTRACT

THE USE OF  $\text{Pt}(\text{CN})_4$  IN CRYSTAL ENGINEERING  
MSC THESIS  
NİL GÖRKEM ARIN  
BALIKESİR UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE  
PHYSICS  
(SUPERVISOR: PROF. DR. HÜLYA KARA SUBAŞAT)

BALIKESİR, NOVEMBER 2015

In this M.Sc. thesis,  $[\text{4-pbaH}][\text{Pt}(\text{CN})_2]$  NGA1 and  $[\text{3-pbaH}][\text{Pt}(\text{CN})_2]$  NGA2 has been synthesized and structurally characterized. The crystal structures of complexes are determined by the single crystal X-ray diffraction method.

The compound NGA1 crystallizes in monoclinic, space group  $P2_1/c$ ,  $a=5.6159(11)$  Å,  $b=14.656(3)$  Å,  $c=11.618(2)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=110.35^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=896.6(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$ ; the compound NGA2 crystallizes in orthorhombic, space group  $Cmca$ ,  $a=6.4372(13)$  Å,  $b=14.769(3)$  Å,  $c=19.045(4)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1810.6(6)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$  respectively.

NGA1 and NGA2 compounds contain one boronic acid and one  $[\text{Pt}(\text{CN})_2]$  molecule in the asymmetric unit. In both structures boronic acid groups have planar symmetry. In both complexes  $\text{CN}^-$  anion which located around the center Pt atom is four coordinated with  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ , in a square planar geometry. In the crystal structure of NGA1 and NGA2, molecules are linked by intermolecular  $\text{OH}\cdots\text{NC}$  ve  $\text{CN}\cdots\text{HO}$  hydrogen bonds, forming a two-dimensional (2D) network in  $b$  plane.

**KEYWORDS:** Crystal Engineering, Tetracyanoplatinate, Single-crystal X-ray diffraction, Hydrogen bonding, Boronic acid.

# İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SEMBOL LİSTESİ.....	vi
ÖNSÖZ.....	vii
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	4
2.1 Kristal Yapılar .....	4
2.1.1 Kristal Örgü ve Kristal Sistemleri.....	4
2.2 X- Işınları .....	6
2.2.1 X- Işınlınının Oluşumu .....	7
2.2.2 X- Işını Kırınımı ve Bragg Yansıması.....	10
2.2.3 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler .....	12
2.2.3.1 Kristal Yapı Faktörü.....	13
2.2.3.2 Skala Faktörü .....	13
2.2.3.3 Lorentz Faktörü .....	14
2.2.3.4 Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü .....	14
2.2.3.5 Sıcaklık Faktörü .....	15
2.2.3.6 Soğurma Faktörü .....	16
2.2.3.7 Sönüm Katsayısı.....	17
2.3 Kristal Yapı Analizi .....	17
2.3.1 Faz Problemi .....	18
2.3.2 Faz Belirleme Yöntemleri.....	18
2.3.2.1 Direkt Yöntemler.....	18
2.3.2.2 Patterson Yöntemi .....	19
2.4 Kristal Yapının Arıtımı .....	20
2.4.1 Fark Fourier Yöntemi .....	21
2.4.2 En Küçük Kareler Yöntemi .....	22
2.4.3 Doğruluk Kriterleri.....	23
2.5 Tek Kristal Difraktometresi.....	24
3. MATERYAL VE METHOD .....	28
3.1 İncelenen Metal Komplekslerin Elde Edilmesi .....	28
3.1.1 Boronik Asitlerin Sentezlenmesi.....	28
3.1.2 NGA1 [4-pbaH][Pt(CN) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Sentezlenmesi.....	29
3.1.3 NGA2 [3-pbaH][Pt(CN) <sub>2</sub> ] Kompleksinin Sentezlenmesi.....	30
3.1.4 X-ışını Kırınım Yöntemi ile Kristal Yapı Analizi.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI.....	33
4.1 Komplekslerin Kristal Yapı Çözümleri .....	33
4.1.1 NGA1 Kompleksinin Kristal Yapısı .....	34
4.1.2 NGA2 Kompleksinin Kristal Yapısı .....	40
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	48
6. KAYNAKLAR .....	49

## ŞEKİL LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1: Boyutta Kare Örgü, Tek Atom ve Atom Grupları (motif). ....	5
Şekil 2.2: Birim hücrede eksen ve açılar. ....	5
Şekil 2.3: Elektromanyetik spektrumda X-ışınları. ....	7
Şekil 2.4: Bir X-ışını tüpü. ....	8
Şekil 2.5: Tungsten hedefli X-ışını tüpünden alınan sürekli ışının dağılımı. ....	8
Şekil 2.6: Karakteristik X-ışını dağılımı. ....	9
Şekil 2.7: Karakteristik X-ışını spektrumunun oluşumu. ....	10
Şekil 2.8: Bragg Yasası. ....	11
Şekil 2.9: Yansıma düzlemine göre kutuplanmış X-ışınları. ....	15
Şekil 2.10: Bir maddeden soğurulma. ....	16
Şekil 2.11: Kappa geometrisine sahip bir difraktometrede x, y, z koordinat sistemi ve dönme eksenlerinin şematik gösterimi. ....	25
Şekil 2.12: Bruker Kappa Apex II CCD difraktometresinin iç görünümü. ....	26
Şekil 2.13: Kristal kendi yansıma aralığı boyunca difraktometre $\omega$ ekseninde taraması ile yavaşça döndürülürken detektör uygun bir $2\theta$ açısında sabit tutulur. ....	26
Şekil 2.14: Bruker Kappa Apex II CCD difraktometresinin dış görünümü. ....	27
Şekil 3.1: Piridin-4 boronik asit.HCl. ....	29
Şekil 3.2: Piridin-3 boronik asit.HCl. ....	29
Şekil 3.3: NGA1 Kompleksinin şematik gösterimi. ....	30
Şekil 3.4: NGA2 Kompleksinin şematik gösterimi. ....	31
Şekil 4.1: Siyanat gruplarının Pt merkez atomu çevresinde kare düzlemsel koordinasyonu. ....	33
Şekil 4.2: NGA1 kompleksinin moleküler yapısının Ortep görünümü. ....	35
Şekil 4.3: NGA1 kompleksinin moleküller arası etkileşimlerinin hidrojen bağlarıyla 2D paketlenmiş yapısı. ....	36
Şekil 4.4: NGA1 kompleksinin b ekseninde OH $\cdots$ NC ve CN $\cdots$ HO hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 2 boyutlu (2D) paketlenmiş yapısı. ....	36
Şekil 4.5: NGA1 kompleksinin birim hücre içerisinde gösterimi. ....	37
Şekil 4.6: NGA2 kompleksinin moleküler yapısının Ortep görünümü. ....	42
Şekil 4.7: NGA2 kompleksinin moleküller arası etkileşimlerinin hidrojen bağlarıyla 2D paketlenmiş yapısı. ....	42
Şekil 4.8: NGA2 kompleksinin b ekseninde OH $\cdots$ NC ve CN $\cdots$ HO hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 2 boyutlu (2D) paketlenmiş yapısı. ....	43
Şekil 4.9: NGA2 kompleksinin birim hücre içinde gösterimi. ....	44

## TABLO LİSTESİ

### Sayfa

<b>Tablo 2.1:</b> Kristal sistemleri ve birim hücre parametreleri .....	<b>6</b>
<b>Tablo 4.1:</b> NGA1 kompleksine ait kristalografik bilgiler .....	<b>38</b>
<b>Tablo 4.2:</b> NGA1 kompleksi için Pt atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) ...	<b>39</b>
<b>Tablo 4.3:</b> NGA1 kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları.....	<b>40</b>
<b>Tablo 4.4:</b> NGA2 kompleksine ait kristalografik bilgiler .....	<b>45</b>
<b>Tablo 4.5:</b> NGA2 kompleksi için Pt atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) ..	<b>46</b>
<b>Tablo 4.6:</b> NGA2 kompleksinde oluşan H-bağları için bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve atomların konumları.....	<b>47</b>

## 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
Fhkl	: 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 2014/118 numaralı proje ile maddi olarak destekleyen Balıkesir Üniversitesi Rektörlüğü Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim.

Tez çalışmalarım sırasında yardımları ve desteği için arkadaşım Fümet Duygu YAZICI'ya çok teşekkür ederim. Ayrıca bu süreçte yanımda olan anneme, aileme ve beni destekleyen Gökhan BOSTANCI'ya teşekkür ederim.

## 1. GİRİŞ

Bu yüksek lisans tez çalışmasında, NGA1 [4-pbaH][Pt(CN)<sub>2</sub>] ve NGA2 [3-pbaH][Pt(CN)<sub>2</sub>] komplekslerinin sentezlenmesi ve kristal yapılarının X-ışını kırınım yöntemiyle belirlenmesi amaçlanmıştır.

X-ışınları kristalografisi, kristallerin atomik ve moleküler yapılarının elde edilmesinde oldukça hassas ve güvenilir sonuçlar sunar. Kristaller, üç boyutta belli bir düzene göre tekrar eden atom grupları ya da atomlardan oluşmuş katılardır. Başarılı bir yapı analizi kristal yapıyı meydana getiren moleküldeki bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açılarının yanı sıra molekül içindeki bağımsız etkileşimleri ve molekülleri bir arada tutarak kristal yapıyı meydana getiren moleküller arası etkileşimleri de aydınlatır [1].

Kristal mühendisliğinin amacı, moleküller arası etkileşimleri temel alarak moleküler ve supramoleküler yapı arasındaki güvenilir bağlantıları kurmaktır [2]. Kısacası, kristal mühendisliği modelleme, sentezleme, değerlendirme ve kristal katıların kullanımı gibi farklı alanlarda bilim adamları tarafından uygulanan hızla genişleyen küresel bir disiplindir. Kristal mühendisliği; fizik ve biyolojinin yanı sıra malzeme bilimi, ilaç endüstrisi ve nanoteknolojideki uygulamaları ile kimya biliminin köklerini oluşturmaktadır [3].

Bor elementi, moleküler formda veya katı formda çok sayıda ve çok çeşitli bileşikler oluşturur [4]. Bununla birlikte, bor zengini katı yapıların en çarpıcı özelliklerinden biri geometrileridir ve genelde yapısal birimlerin bir araya gelmesiyle kristal yapılar oluşur [5]. Bu özelliklerinden dolayı malzeme biliminde, yüksek sıcaklık materyalleri, aşındırıcılar ve yüksek sıcaklık yarıiletkenleri gibi uygulama alanlarında fazlaca ilgi görmektedirler [6].



Yapısal olarak boronik asitler üç değerlikli bor-ihativa eden, boron atomu üzerinde geriye kalan değerlikleri doldurmak için bir alkil yerine geçen metal (örneğin, bir C-B bağı) ve iki hidroksil gruba sahip olan organik bileşiklerdir. İlk olarak boronik asitlerin ayrıştırılması ve hazırlanması, 1860 yılında Frankland tarafından gerçekleştirilmiştir [7]. Boronik asitler, serin proteazlar gibi hidrolitik enzimler inhibe ederler [8]. Bazı boronik asitler ise, yumuşak nötron yakalama teknolojisine dayalı beyin kanseri tedavisinde kullanım için potansiyel bor kaynağı olarak değerlendirilmiştir [9]. Aynı zamanda boronik asitler ve bunların esterleri, güçlü bir antifungal aktivite göstermektedirler [10]. Anti-kanser ajanı olarak kabul edilen Velcade, boronik asit içeren ilk ticari ilaç olmasıyla bu bileşiklerin kimya ve tıp alanında büyük önem taşıdığını doğrulamaktadır [11]. Son dönemlerde, boronik asitlerinhidrojen-bağlı türevleri açısından supramoleküler kimyada kullanımı ilgi görmeye başlamıştır. Bu nedenle kristal mühendisliği ilkeleri esas alınarak farklı türlerde supramoleküler topluluklar üretebilmek için kullanımlarını araştırmak amacıyla, piridin boronik asitlere dikkat çekilmiştir [12].

Platin (II) metal komplekslerinin iyi bir katalitik aktivite ve antitümör kemoterapötik özellik taşıdığına keşfedilmesiyle, bu bileşikler üzerinde yapılan çalışmalar artmıştır. Platin, organik kimyada özellikle kataliz işlemlerinde kullanılmaktadır [13]. Sisplatin, karboplatin, oksaliplatin ve diğer birçok platin bileşikleri apoptoz indüksiyonu ile tümörlerde hasara neden olmaktadır [14]. Sisplatin, birçok kanser türünde kullanılan en etkili kemoterapötik ilaçtır. Sisplatin, en iyi bilinen DNA hasar ajanıdır ve sitotoksik aktivitesini göstermesinde DNA-platin etkileşimi ilk adımı oluşturur [15].

Platin laboratuvarında, tel elektrotlar için kullanılır. İnce teller, paslanmaz laboratuvar kapları, tıbbi cihazlar, diş protezleri, elektrik kontakları ve ısı çiftleri dâhil olmak üzere çeşitli metal ürünleri için bir alaşım maddesi olarak kullanılır. Platin-Kobalt, kabaca üç parça platin ve bir kısmı kobalt alaşımı, nispeten güçlü kalıcı mıknatıslar yapmak için kullanılır [16].

Bu tez çalışmasının ilk kısmında, NGA1 ve NGA2 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. KURAMSAL TEMELLER

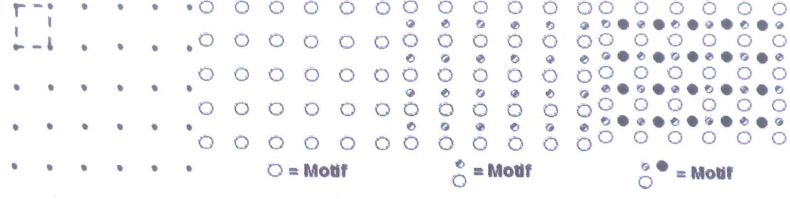
### 2.1 Kristal Yapılar

Bir kristal kararlı bir ortamda büyümeye başladığında meydana gelen yapı, birbirine özdeş yapıtaşlarının art arda eklenmesiyle oluşur. Bu yapıtaşları tek atomlar veya atom grupları olabilir. O halde kristal, atom gruplarından oluşan üç boyutlu bir örgüdür [17]. Bir kristal, bazı birim atom veya moleküllerin üç boyutlu tekrarı ile oluşur [18].

Kristal yapının anlaşılabilmesi, 1912 yılında Max von Laue'nun x-ışınlarının kristalde kırınımına uğradığını bulmasından sonra mümkün olmuştur [19]. Kristalli katılarda atomların birbirlerine göre konumları tekrarlı bir düzen içerir. Atom merkezlerinin koordinatları uzayda işaretlendiğinde tekrarlayan nokta kümelerinden oluşan bir kafes yapısı elde edilir. Bu yapı kristal kafesi olarak adlandırılır. Nokta kafeslerin tekrarlanabilir olması, onları tanımlayabilecek olan birim hücre - ya da birim kafes - olarak adlandırılan basit geometrilere indirgenmelerine olanak sağlar. Yapının tekrarlayan en temel elemanı birim hücredir. Bir yapı için birden farklı geometriye sahip birim hücre bulunabilir. Bu hücreler arasından en fazla simetriye sahip olanı birim hücre olarak adlandırılır [20].

#### 2.1.1 Kristal Örgü ve Kristal Sistemleri

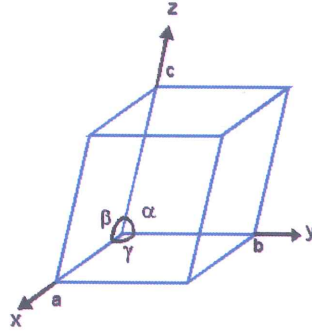
Örgü noktaları sonsuz sayıda ve düzgün biçimde tek boyutta, iki boyutta veya üç boyutta düzenlenerek örgüyü oluşturur. Özgün desen her bir örgü noktasına motif ilave edilerek elde edilir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1: Boyutta Kare Örgü, Tek Atom ve Atom Grupları (motif).

Düzenli yapıların en küçük hacimsel birimine birim hücre denir. Birim hücre toplam kristalin tüm geometrik özelliklerine sahiptir [21].

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi bir birim hücrenin büyüklüğü, orjin olarak alınan köşeden itibaren  $a$ ,  $b$  ve  $c$  vektörleriyle tarif edilebilir. Bu vektörlerin kendi uzunlukları  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ve vektörlerin aralarındaki açı  $\alpha, \beta, \gamma$  ile gösterilir [22].



Şekil 2.2: Birim hücrede eksen ve açılar.

19. yüzyılın başlarında Auguste Bravais çalışmaları sadece 14 farklı kafes yapıları olduğunu ortaya koymuştur (genellikle Bravais örgüleri olarak anılacaktır). Bu 14 farklı örgü tipi atomların birim hücre içinde nasıl düzenlendiğini açıklayan, birim hücrenin sahip olduğu farklı şekilleri ve 4 çeşit kafes tipini belirten, hücre parametrelerinin farklı kombinasyonu ile meydana gelen 7 tane kristal sistemden türetilmiştir. Bu örgü tipleri Bravais örgüleri olarak adlandırılır. Tablo 2.1.1 de kristal sistemleri ve sahip oldukları Bravais örgüleri listelenmiştir [23].

**Tablo 2.1:** Kristal sistemleri ve birim hücre parametreleri

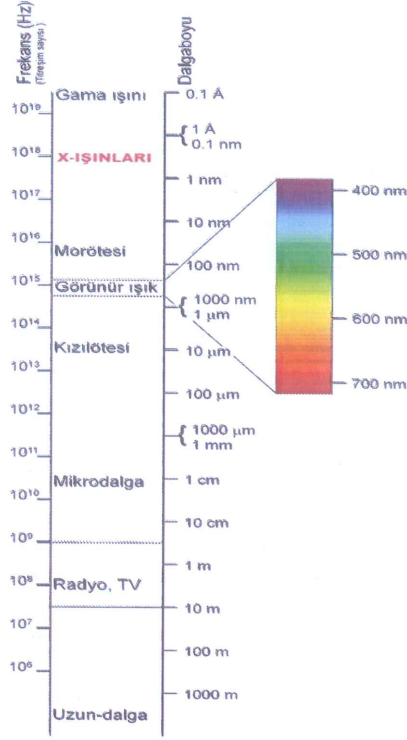
Sistem	Kafes Parametreleri	Bravais Kafes	Kafes Sembolu
Kübik	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit	P
		Hacim merkezli	I
		Yüzey merkezli	F
Tetragonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit Hacim merkezli	P I
Ortorombik	$a \neq b \neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Basit	P
		Hacim merkezli	I
		Taban merkezli	C
		Yüzey merkezli	F
Rombohedral	$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Basit	R
Hekzagonal	$a=b \neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ$	Basit	P
Monoklinik	$a \neq b \neq c, \alpha=\gamma=90^\circ, \beta \neq 90^\circ$	Basit Taban Merkezli	P C
Triklirik	$a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit	P

## 2.2 X- Işınları

1895'te Wilhelm Röntgen, hızlı elektronlar maddenin üstüne düştüğünde, doğası bilinmeyen, çok girici bir radyasyonun oluştuğunu buldu [24]. O zaman için özellikleri bilinmediğinden bunlara X-ışınları ismi verildi.

Adi ışıktan farklı olarak, bu ışınlar görünmez cinstendi, fakat gözle görülen ışınlarda olduğu gibi doğru çizgiler boyunca enlemesine titreşime sahip olup, fotoğraf plağını ışığın etkilediği şekilde etkiliyordu. Diğer taraftan, çok fazla nüfuz ediciydi oldukça kalın metal parçaları ve diğer saydam olmayan maddeler içinden kolayca geçebiliyordu. 1912 yılında X-ışınlarının kristallerden kırınımı keşfedildi. Bu keşif X-ışınlarının dalga karakterinde olduğunu kanıtladı hem de maddenin ince yapısını saptamak için yeni bir yöntem oluşturdu. X-ışınlarının oluşumu, atomların yüksek enerjili madde parçacıkları tarafından bombardımanından meydana gelmektedir.

X-ışını kaynağı tarafından yayınlanan elektromanyetik dalga boylarının gözün hassas olduğu dalga boylarından farkı, dalga boyunun daha kısa, dolayısıyla frekansı ve enerjisinin yüksek olmasıdır. X-ışınlarının dalga boyu  $0.1 < \lambda < 100 \text{ \AA}$  aralığındadır [25].

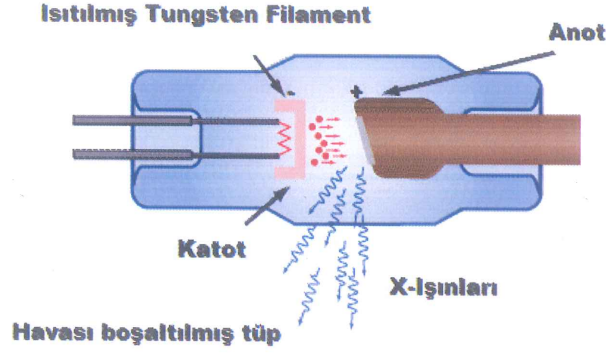


Şekil 2.3: Elektromanyetik spektrumda X-ışınları.

X-ışınları elektromanyetik spektrumda gama ışınları ile mor ötesi ışınlarının bölgesi arasında kalırlar (Şekil 2.3). X-ışınları bölgesinde ölçü birimi  $10^{-8}$ cm'ye eşit olan angstromdur. X-ışınları az girici yani yumuşak (dalga boyu büyük) ve çok girici yani sert (dalga boyu küçük) olmak üzere iki gruba ayrılabilirler. Ancak X-ışınları spektroskopisi  $0.1\text{Å}$  ile  $25\text{Å}$  arasındaki bölgeyi kapsar. X-ışınları, diğer adıyla Röntgen ışınları bilim ve teknolojinin birçok dalında kullanılmaktadır [26].

### 2.2.1 X- Işınlarının Oluşumu

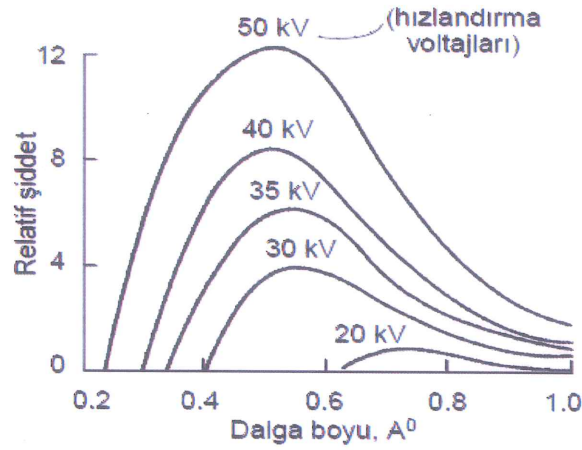
Şekil 2.4 bir X-ışını tüpünün diyagramıdır. İçinden elektrik akımı geçirilen bir telin ısıttığı bir katot, termo iyonik yayımlama yolu ile elektron sağlar. Katot ile metal hedef arasında uygulanan yüksek bir V voltajı, elektronları hedefe doğru hızlandırır [24].



Şekil 2.4: Bir X-Işını tüpü.

Bu etkileşimde çift oluşumu, Compton saçılması, Auer olayı gibi olaylar oluşur. Hedefe ısı enerjisi şeklinde enerji aktarımı da meydana gelir. Hedefe elektronların kaybettiği enerjinin bir kısmı Bremsstrahlung X-ışını olarak (frenleme ışını) olarak yayılır [27].

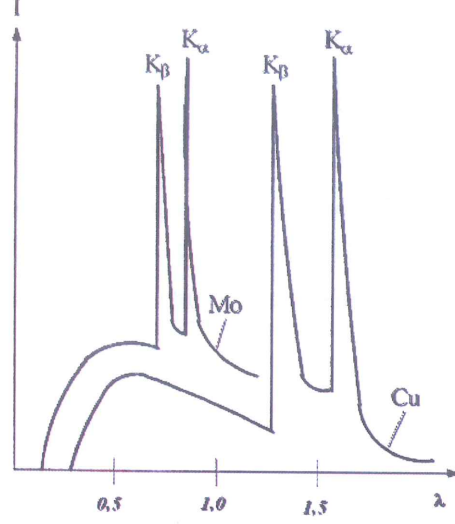
Hedefeye çarpan elektronlar hızlı bir şekilde yavaşlar. Elektronların yavaşlaması ile sürekli spektrum meydana gelir (Şekil 2.5) [28].



Şekil 2.5: Tungsten hedefli X-Işını tüpünden alınan sürekli ışının dağılımı.



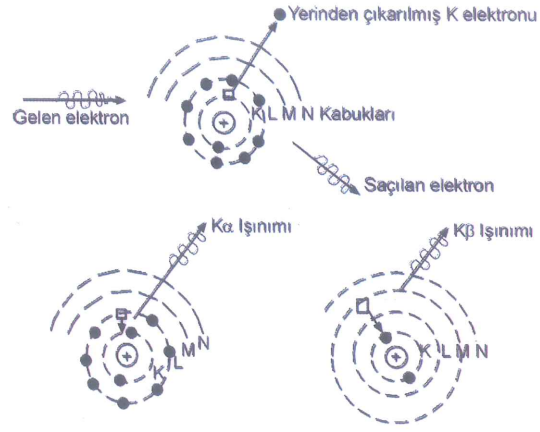
X-ışını katot ve anoduna belirli seviyenin üzerinde yüksek voltaj uygulandığında sürekli radyasyona ek olarak spektrumda keskin çizgiler görülür (Şekil 2.6). Bu çizgilerin şiddeti, aynı dalga boylu sürekli radyasyondan binlerce kez daha büyük olabilir. Bu lineer spektrum karakteristik spektrum olarak adlandırılır [29].



Şekil 2.6: Karakteristik X-ışını dağılımı.

Bu emisyon çizgilerinin yayınlanması anot atomlarının elektronların bombardımanına maruz kalmaları dolayısıyla  $E_0$  temel enerji durumundan  $E_1$  enerjili uyarılmış atom haline gelmesi ve bu son durumda kalamayan atomun temel duruma dönmek için serbest bıraktığı enerjinin foton halinde yayınlanmasıdır ( $E_0 - E_1 = h \cdot \nu$ ). Atomun,  $E_0$  temel enerji durumundan  $E_1$  uyarılmış durumuna geçişi, elektron demetine ait elektronların çarpması sonucu atomun bir iç elektronunu sonsuza yollamasıyla olur. Bu kararsız halde kalamayan atomda dış elektronlar bir süre sonra iç katlara doğru düşerler. Yukarıdaki elektron hareketleri neticesi atom çeşitli dalga boylarında elektromanyetik yayım yapar. Bir atomda K, L, M, N gibi elektronik katlar mevcuttur. K seviyesindeki bir elektron L katından geliyorsa  $K\alpha$ , M katından geliyorsa  $K\beta$ , N katından geliyorsa  $K\gamma$  spektrumu yayınlanır [30].





Şekil 2.7: Karakteristik X-Işını spektrumunun oluşumu.

### 2.2.2 X- Işını Kırınımı ve Bragg Yansıması

X-ışınlarının bulunmasından sonra, 1912 yılında Max Von Laue tarafından X-ışınlarının kristallerden kırınımı keşfedildi. Bu keşifle birlikte maddenin yapısını belirlemek için *X-Işını Kırınım Yöntemi* bulunmuş oldu.

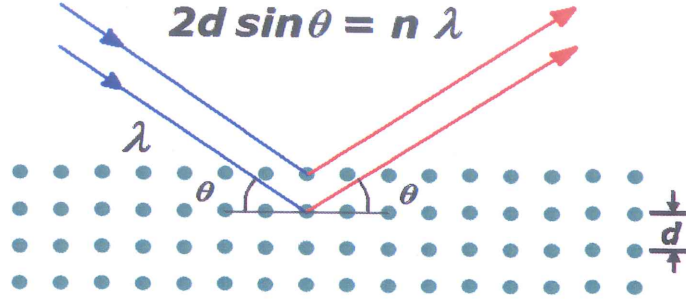
Atomlar kristaller içinde periyodik olarak yerleşmiştir ve bu atomlar X-ışınları için birer saçıcı merkez rolü oynamaktadır. Atomlar arasındaki mesafe ile aynı mertebede dalga boyuna sahip olan X-ışınları kristaller tarafından kırınıma uğratılmaktadır.

X-ışınları kırınımı yardımıyla kırınım deseni alınabilir ve bu kırınım deseninden kristal özellik taşıyan maddelerin kristal sistemi, birim hücre parametreleri gibi bilgiler tayin edilebilir [31].

İngiliz fizikçiler W. H. Bragg ve oğlu W. L. Bragg tarafından kırınım için gerekli şartlar matematiksel olarak basit bir formül ile ifade edilmiştir.

$$n\lambda=2d\sin\theta \text{ (Bragg yasası)} \quad (2.1)$$

Burada  $d$  ve  $\lambda$  sırasıyla düzlemler arasındaki mesafe ve kullanılan X-ışını dalga boyudur. Kristaldeki atomların oluşturmuş olduğu paralel düzlemler arasındaki mesafe dolduğunu kabul edilirse komşu iki düzlemden yansıyan ışınlar arasındaki bu yol farkının dalga boyunun tam katları olması gerekir ve bunun matematiksel ifadesi *Bragg Yasası*'dır (Şekil 2.8).



Şekil 2.8: Bragg Yasası.

X-ışınları kırınımı her açıda oluşmayıp sadece Bragg yasasını sağlayan  $\theta$  açılarında gerçekleşmektedir.  $\lambda$ , bağımsız olarak belirlendiğinden ve  $\theta$  açısı yansıma deneyinde doğrudan ölçülebildiğinden, düzlemler arasındaki  $d$  uzaklığını hesaplamak için (2.1) eşitliği kullanılır. Eğer kristal döndürülürse elde edilen yeni açılar için yeni düzlemler arası  $d$  uzaklıkları elde edilir.

n=1 için (2.1) eşitliği,

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (2.2)$$

veya

$$\sin\theta = \lambda/2d \quad (2.3)$$

olur.  $\sin\theta$ , 1 den büyük olmayacağından, kırınım deneyinde kullanılabilen x-ışınları dalga boyları,

$$\lambda \leq 2d \quad (2.4)$$

ile sınırlıdır. Bu ise görünen ışığın kristalde kırınımına uğramamasının nedenini açıklar.

### 2.2.3 Kırınım Şiddetlerini Etkileyen Faktörler

Birim hücreden saçılan dalganın şiddeti ile yapı faktörünün karesi arasında bir doğru orantı söz konusudur. Bu orantıyı, eşitliğe dönüştürmek için deneysel şartlara bağımlı olan, bir takım geometrik ve fiziksel faktörleri göz önüne almak gerekir. Bu faktörler, lorentz (L) , kutuplanma (P), sıcaklık (T), skala (K), soğurma (A) ve sönüm(E) faktörleridir. Şiddet ifadesi yapı faktörünün karesi ile orantılıdır.

$$I(hkl) \approx F(hkl)^2 \quad (2.5)$$

Birim hücrede N atom bulunan bir kristalde (hkl) indisli düzlemden yansıyan X-ışını şiddeti ile yapı faktörü arasındaki bağıntı;

$$I(hkl) = K. L. P. T. A. / F(hkl)^2 \quad (2.6)$$

$I_{hkl}$  = Ölçülen düzeltilmemiş şiddet

K = Skala Faktörü

L = Lorentz Faktörü

P = Kutuplanma (polarizasyon) Faktörü

A = Soğurma Faktörü

T = Sıcaklık Faktörü.

E = Sönüm Faktörü [32].

### 2.2.3.1 Kristal Yapı Faktörü

Kristali oluşturan atomlardan, Bragg Yasasını sağlayacak şekilde saçılan X-ışınlarının toplamı yapı faktörü olarak isimlendirilir. Yapı faktörü her bir atom tarafından saçılan X-ışınlarının toplamına eşittir. Kristal yapı faktörü  $F(hkl)$  ile gösterilir ve kristal yapı faktörü;

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N (f_j e^{2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)}) \quad (2.7)$$

şeklinde tanımlanır. Buradaki  $f_j$  çarpanı, birim hücredeki  $j$ . atomun atomik saçılma gücünün bir ölçüsü olup  $\sin\theta/\lambda$ 'ya bağlı olarak değişir.  $f_j$ 'nin değeri, atomik elektronların sayısına ve dağılımına, gelen ısınımın dalga boyuna ve saçılma açısına bağlıdır. Atomik saçılma faktörü eşitlik 2.8'de gösterildiği gibi tanımlanır [33].

$$f = \frac{\text{atomdan saçılma genliği}}{\text{bir elektrondan saçılan dalga genliği}} \quad (2.8)$$

### 2.2.3.2 Skala Faktörü

Deneysel olarak ölçülen bağıl şiddet ile hesaplanan mutlak şiddetin karşılaştırılabilmesi için bir skala faktörü ile ikisinin aynı skalaya getirilmesi gerekir. Deneysel olarak elde edilen şiddet;  $I(den.)$ , hesaplanan şiddet;  $I(hes.)$  ve skala faktörü;  $K$  ile gösterilirse, Denk. 2.9 ve Denk. 2.10 ile ifade edilebilir [34].

$$I(den.) = K I(hes.) \quad (2.9)$$

$$|F(den.)|^2 = K |F(hes.)|^2 \quad (2.10)$$

### 2.2.3.3 Lorentz Faktörü

Lorentz faktörü, kısaca ters örgü noktalarının yansıma küresinden geçiş süresi ile ilgili düzeltme faktörüdür.

Bragg yansıma koşulunun sağlanması için ters örgü noktasının yansıma küresi üzerinde olması gerekir. Bu koşulu sağlayan her bir noktanın yansıma konumunda kalma süresi birbirinden farklıdır ve bu süre  $2\theta_{hkl}$ ' nin bir fonksiyonudur [34].

Kristal sabit  $w$  açısal hızı ile döndürüldüğünden herhangi bir ters örgü noktasının yansıma konumundan geçiş süresi Denk. 2.11 ile orantılıdır. Bu değere Lorentz Faktörü denir.

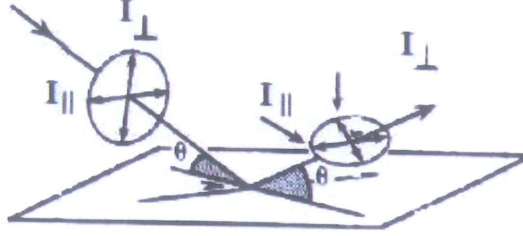
$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (2.11)$$

### 2.2.3.4 Polarizasyon (Kutuplanma) Faktörü

Kristal üzerine düşürülen X-ışını ile yansıyan ışın arasında en belirgin fark, ışığın kutuplanmasıdır. Işının üzerine düştüğü maddenin titreşen elektronları ışığı asimetric olarak yayar. Kutuplanmamış ışın, yayılma doğrultusuna dik bütün yönlerde titreşim doğrultusuna sahiptir. Kutuplanmamış X-ışınları kristalden kırınımına uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra kutuplanırlar, kutuplanmış bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalma görülür. Işının kısmen kutuplanması, şiddetinde bir azalmaya yol açacaktır. Bir elektron tarafından saçılan X-ışınlarının  $r$  uzaklıktaki şiddetleri Thomson tarafından;

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left[ \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right] \quad (2.12)$$

olarak verilmektedir. Denklemdeki  $(1+\cos^2 2\theta)/2$  ifadesi kutuplanma faktörü olarak verilmektedir. Bu çarpan ile yapılan düzeltme de *kutuplanma faktörü (P)* kullanılır [35].



Şekil 2.9: Yansıma düzlemine göre kutuplanmış X-Işınları.

### 2.2.3.5 Sıcaklık Faktörü

Atomlar sıcaklık nedeniyle denge konumları etrafında titreşim hareketi yapar. Titreşimin büyüklüğü sıcaklığa, atomun kütlesine ve çevresindeki atomlarla olan etkileşim kuvvetlerine bağlıdır. Bu titreşim hareketi üç boyutlu olup, bir elipsoid hacim içinde gerçekleşir. Bu elipsoidler her atom için farklıdır. Şiddet ölçümlerine, termal titreşiminin etkisi sıcaklık faktörü ile düzeltilir.

Debye ve Waller tek tip atom içeren kübik kristaller için sıcaklık faktörü üzerindeki düzeltmeyi;

$$f=f_0 e^{\left(\frac{-B\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)} \quad (2.13)$$

şeklinde vermişlerdir.

Burada;

f; deneyin gerçekleştiği ortamdaki saçılma faktörü (genliği)

f<sub>0</sub>; mutlak sıfırdaki saçılma faktörü

B; atomun ortalama konumundan ayrılması ile ilgili olan “sıcaklık katsayısı”dır. B atomun cinsine ve sıcaklık değerine bağlı olarak değişim gösterir.

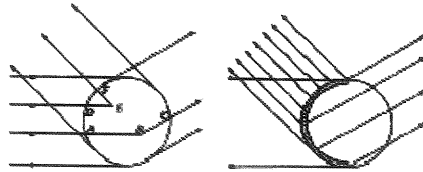
### 2.2.3.6 Soğurma Faktörü

Soğurma faktörü, incelenen kristalin kalınlığı ile doğrudan ilgilidir. X-ışını demetinin kristal üzerine gönderildiği doğrultu boyunca, demet bir miktar soğurulacaktır. Dolayısıyla kristal içinden geçtiği yol arttıkça, soğurulma da artacaktır.

$$I=I_0e^{-\mu x} \quad (2.14)$$

I, X-ışını demetinin kristal içinden geçtikten sonraki şiddeti;  
I<sub>0</sub>, gelen demetin şiddetidir.

Organik kristaller hafif element içerdiklerinden, soğurma düzeltmesi küçük olur. Fakat küresel olmayan kristaller (plaka v.b.) ve metal atomu içeren kristallerde soğurma düzeltmesi veri kalitesini etkileyen bir faktördür. Bu şekilde verilerdeki soğurma etkisini *soğurma faktörü (A)* ile düzeltilmektedir. Sayısal ve yarı ampirik düzeltmeler olmak üzere iki tür soğurma düzeltmesi vardır. Bu iki yoldan en iyisinin sayısal düzeltme olduğu bilinmektedir. Bu yolda gerekli olan tek şey kristalin boyutlarının belirlenmesidir. Diğer yollardan biri olan yarı-ampirik düzeltmelerde, farklı gonyometre şartlarında toplanmış özel yansımalara ihtiyaç vardır [36].



Şekil 2.10: Bir maddeden soğurulma.

### 2.2.3.7 Sönüm Katsayısı

Sönüm düzeltme faktörü kristalin mozaik yapısına bağlı olup, birincil ve ikincil sönüm olmak üzere iki bileşene sahiptir. İkincil sönüm, mozaik blokların birbirine paralel olmasından kaynaklanmaktadır. Gelen demetin örgü düzlemlerinden birincisi ile karşılaşması sonucunda, ilk şiddetin önemsiz bir kısmı yansır ve alttaki düzlemlere gelen ışınların daha azı düşer. İkincil sönüm katsayısı, bu şiddet azalmasını düzelten katsayıdır. Kırınıma uğrayan ışınların şiddetlerindeki bu azalma, daha çok oldukça mükemmel kristallerde ve  $\sin\theta/\lambda$ 'nın küçük değerlerinde, yüksek şiddetli yansımalar için gözlenir. İkincil sönüm, çizgisel soğurma katsayısının bir miktar artmasına eşdeğer olmasından dolayı, yeterince küçük kristaller için ihmal edilebilir. Eğer yansımalarda ikincil sönüm etkisi bazı yüksek şiddetli yansımalar için  $|F_{göz}| < |F_{hes}|$  olursa, kristal yapı arıtımının son aşamasında dikkate alınabilir [37].

## 2.3 Kristal Yapı Analizi

Kristal yapının çözümlenmesi; kristal sisteminin, uzay grubunun, atomların birim hücre içindeki konumlarının belirlenmesi anlamına gelir. Aynı zamanda atomların yapmış oldukları ısısal titreşim hareketlerinin, atomlar arasındaki bağ uzunlukları ve bağ açılarının da belirlenebilmesidir.

Kristalden kırınıma uğrayan X-Işınlarının şiddeti, atomların elektron sayısına ve atomların birim hücre içerisindeki konumlarına bağlıdır. X-ışınları ile kristal yapı analizinin temel amacı, kristalin içindeki atomların konumlarını bulmaktır. Atomlar, yoğunluğun maksimum olduğu yerlerde bulunurlar. Bu nedenle kristalin birim hücredeki atomik elektron yoğunluğu dağılımları bulunmalıdır.

Kristalden kırınıma uğrayan X-Işınlarının şiddetleri difraktometre ile ölçülür. Şiddet verilerinden yararlanarak gerekli fiziksel ve geometrik düzeltmeler yapılarak yapı faktörleri elde edilir.



### 2.3.1 Faz Problemi

Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritalarını elde etmek için kristal yapı faktörü ve ilgili kristal yapı faktörüne ait faz açısına ihtiyaç vardır. Bu eşitlikteki  $|F_{hkl}|$  yapı faktörü genliği ifadesine deneyde ölçülen şiddetlerden doğrudan ulaşılabilmemesine rağmen,  $\phi_{hkl}$  faz açısı değerlerini doğrudan ölçmek mümkün olmamaktadır. Bu probleme kristalografide faz problemi denir [38]. Kristal yapıyı çözmek demek, faz problemini çözmektir.

Bir kristalin birim hücreindeki elektron yoğunluğu;  $F(hkl)=|F(hkl)| \exp(i\phi)$  olduğu düşünüldüğünde; aşağıdaki denklem ile açık ifadesi ortaya çıkar.

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx + ky + lz - \phi_{hkl}) \quad (2.15)$$

Bu denklemde  $|F_{hkl}|$  genliği,  $\phi_{hkl}$  ise fazı ifade etmektedir. X-ışınları kırınım verileri  $I(hkl)$  veya  $|F_{hkl}|^2$  şeklindedir.  $\phi_{hkl}$  fazlarının bulunması, faz problemi olarak bilinir ve bu problemin çözümü için geliştirilen yöntemlerden en çok kullanılanı direkt yöntemlerdir.

### 2.3.2 Faz Belirleme Yöntemleri

#### 2.3.2.1 Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, ağır atom içermeyen yapılar için, bazı faz bağıntıları yardımıyla elde edilen şiddet verilerinden direkt olarak matematiksel yollarla  $\phi_{hkl}$  fazlarını hesaplamaya çalışır [39].

Direkt yöntemler ile çözüm yapılırken elektron yoğunluğu fonksiyonunun şu iki özelliği dikkate alınmalıdır:

- 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 [40].

Bu yöntemde, öncelikli olarak güçlü yansımaların neticesinde, yapı faktörleri arasında meydana getirilen bağıntılar yardımıyla faz farkları arasında bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayıca fazlalığı sonuca ulaşmayı kolaylaştırır. Her ne kadar faz değerleri deneysel olarak elde edilemese de bunların  $|F_0|$  içerisinde kodlandığı düşünülebilir.

Bir sonraki adımda uygun yansımalar seçilerek elde edilen faz ifadeleri ile orijin sabitlenir. Orijin belirlemekteki amaç kristal yapıyı bütünüyle tanımlamak için bazı referans noktalarına göre atomların konumlarını tanımlamak gereğidir. Bunun içinde herhangi bir eksen takımı birim hücrede orijin olarak tanımlanan bölgeye yerleştirilir. Böylelikle elde edilen fazlarla yeni faz değerleri elde edilir.

### 2.3.2.2 Patterson Yöntemi

Bu yöntem 1935'de A. L. Patterson tarafından faz problemini ortadan kaldırmak için geliştirilmiş bir yöntemdir. Yöntemde, verilen kristal yapısı için atomlar arası uzaklık ifadesi vektörel olarak yer almaktadır.

Kırınımına uğramış gözlenen ışınların genliklerinin Fourier dönüşümü  $|F_0|$  doğru elektron yoğunluğunu verir, fakat bu bütün yansımaların fazlarının bilinmesini gerektirir. Fourier dönüşümü genliğinin karesi  $F_0^2$  ile bütün fazlar sıfıra eşit olacak şekilde ayarlanır (fazdaki tüm dalgalar alınır) ve buna *Patterson Sentezlemesi* (*Patterson Fonksiyonu*) adı verilir [41].

$$P(u, v, w) = \frac{2}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (2.16)$$

Patterson haritası, çeşitli konumlardaki pozitif yoğunluk piklerine sahip olan bir elektron yoğunluğu haritası olarak görünür. Ancak bunlar yapı içerisindeki atomların konumları değildir. Elektron yoğunluğu haritasındaki pikler elektronların sayısına eşit olduğundan titreşim etkilerini, ilgili elementlerin atom numaralarıyla orantılı boyutlarını dikkate almaz. Patterson fonksiyonu, özellikle ağır atom bulunmayan yapılar dâhil olmak üzere pek çok durum için bir çözüm methodu sağlayabilir. Eğer belirli bir kısım molekül bilinen bir şekle sahipse, bu atomlar tarafından oluşturulan vektör grubu hesaplanabilir. Böyle bir model Patterson haritasını oluşturur. Ancak bunun yönelimi belirsizdir, yapının geri kalanını oluşturan moleküller ve farklı moleküllerin atomları arasındaki vektörlerle karıştırılır [41].

#### 2.4 Kristal Yapının Arıtımı

X-ışını kırınım verileri toplanan tek kristallerin kristal yapıları OLEX bilgisayar programı kullanılarak, direkt yöntemlerle çözülmüştür. Bir kristal yapı analizi çalışmasında ilk olarak, molekül yapısındaki atomların tamamının ya da çoğunluğunun konumları yaklaşık olarak belirlenerek örnek yapı oluşturulur. Elde edilen örnek yapıda Fourier sentezi ile konumları belirlenemeyen atomlar varsa, bu atomların konumlarını belirlemek için fark Fourier sentezi kullanılır. Molekül yapısındaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra yapının doğruluk derecesinin artırılması için “arıtım” işlemi yapılır.

Arıtım işlemi ile yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve H atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır. Ayrıca atomların termal titreşim genliklerinin büyüklükleri ve yönelimleri bu aşamada belirlenir.

Yapı arıtımı işleminde yaygın olarak *En Küçük Kareler Yöntemi* ve *Fark Fourier Sentezi* kullanılmaktadır.

#### 2.4.1 Fark Fourier Yöntemi

Fark Fourier yönteminde ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki fark incelenir. Bir kristal için hesaplanan elektron yoğunluğu,

$$\rho_c(\vec{r}) = \rho_c(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^c \exp[-2\pi i(hx+ky+lz)] \quad (2.17)$$

İken, gözlenen elektron yoğunluğu da;

$$\rho_o(\vec{r}) = \rho_o(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F_{hkl}^o \exp[-2\pi i(hx+ky+lz)] \quad (2.18)$$

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

$$\rho_o(\vec{r}) - \rho_c(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} [F_{hkl}^o - F_{hkl}^c] \exp[-2\pi i(hx+ky+lz)] \quad (2.19)$$

şeklinde verilir. Bu şekilde yapılan senteze *Fourier sentezi* denir.

Eğer gözlenen ve hesaplanan elektron yoğunluklarının fazları birbirine eşit ise  $\Delta\rho$ 'nun değeri sıfır olacaktır. Yani öngörülen yapı ile gerçek yapı uyumludur. Fakat bu değer sıfırdan farklı ise model yapıda elektron yoğunluğu hesabına katılmamış atomlar olabilir.

Özetle; bu metotla, atom konumlarındaki hatalar, sıcaklık parametrelerindeki hatalar ve elektron yoğunluğu hesabına katılmayan atomların koordinatları doğrudan fark-elektron yoğunluğu haritalarından belirlenebilir [42].

#### 2.4.2 En Küçük Kareler Yöntemi

Atomların konumuna ve ısısal titreşim parametrelerine göre arıtımını yapan ve yapıyı gerçeğine yakınlaştırmaya çalışan diğer bir yöntem de *En Küçük Kareler* yöntemidir. Bu yöntemde, örnek yapının  $F_{hes}$  ile gerçek yapının  $F_{ölç}$  değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu fonksiyonun değerini minimum yapan, doğru parametre değerleri araştırılır. Taylor serileri yardımı ile bu yöntemde,

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) [ |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| ]^2 \quad (2.20)$$

bağıntısı kullanılır. Ağırlık çarpanı  $w(hkl)$ , veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenir. Bu değerlerde kullanılarak denklemdeki toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

### 2.4.3 Doğruluk Kriterleri

Kristalograflar yapı arıtım sonucunu değerlendirirken ilk olarak baktıkları değer R değeridir. R değeri deneysel ve hesaplanan veriler arasındaki farkı gösterir ve şu şekilde yazılabilir;

$$R = \frac{\sum_{hkl} |F_{ölç} - F_{hes}|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}|} \quad (2.21)$$

Hesaplanan yapıda yer alabilecek R ne kadar küçükse gözlenenle farkı o kadar az demektir. R faktörü arıtımın başlangıcında 0,4 ve 0,5 gibi büyük değerler almasına rağmen arıtımın sonunda 0,02-0,06 arasında değerler alması istenir [43].

Ağırlıklı güvenilirlik faktörü şu şekilde gösterilebilir:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w (\Delta F(hkl))^2}{\sum_{hkl} w |F_{ölç}(hkl)|^2}} \quad (2.22)$$

Bu eşitlikte w ağırlık fonksiyonudur. W = 1 için, bütün yansımalar eşit ağırlıktadır. Yapı çözme işleminde çeşitli ağırlık fonksiyonları kullanılır. Ağırlıklı R faktörü ( $R_w$ ), güvenilirlik (R) faktöründen çok az büyük bir değer alabilir [44].

Denklem 2.23'de verilen  $R_{int}$  değeri x-ışını kırınım şiddet verilerinin iyi kalitede olup olmadığının bir göstergesidir [43].

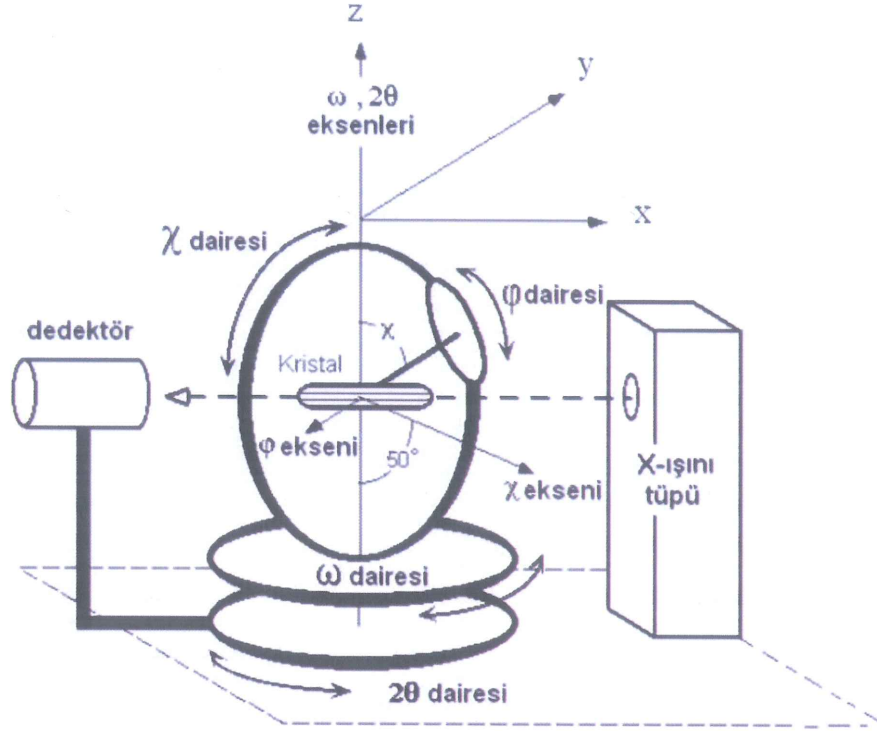
$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F(hkl)^2 - F_{ort(hkl)}|^2}{\sum_{hkl} F(hkl)^2} \quad (2.23)$$

## 2.5 Tek Kristal Difraktometresi

Bu tez çalışmasında X-ışını kırınım verileri tek kristal difraktometreleri kullanılarak elde edilmiştir. Kristaller üzerinden elde edilen kırınım verilerinin toplanmasında kullanılan ve teknolojinin ilerlemesiyle her geçen gün gelişmekte olan difraktometreler genel olarak üç ana kısımdan oluşmaktadır. Bunlar X-ışını kaynağı, gonyometre ve X-ışını dedektörüdür.

Şekil 2.11'de şematik olarak difraktometredeki kappa geometrisi gösterilmiştir. Kappa geometrisinde, doğrultuları difraktometrenin merkezinde kesişen üç dönme eksenidir. Ölçüm için seçilen tek kristallerin yerleştirildiği gonyometre başlığı, kappa bloğu ile desteklenen  $\phi$  eksenidir. Kappa bloğu, omega bloğunun taşıdığı kappa eksenini etrafında döndürülebilmektedir.

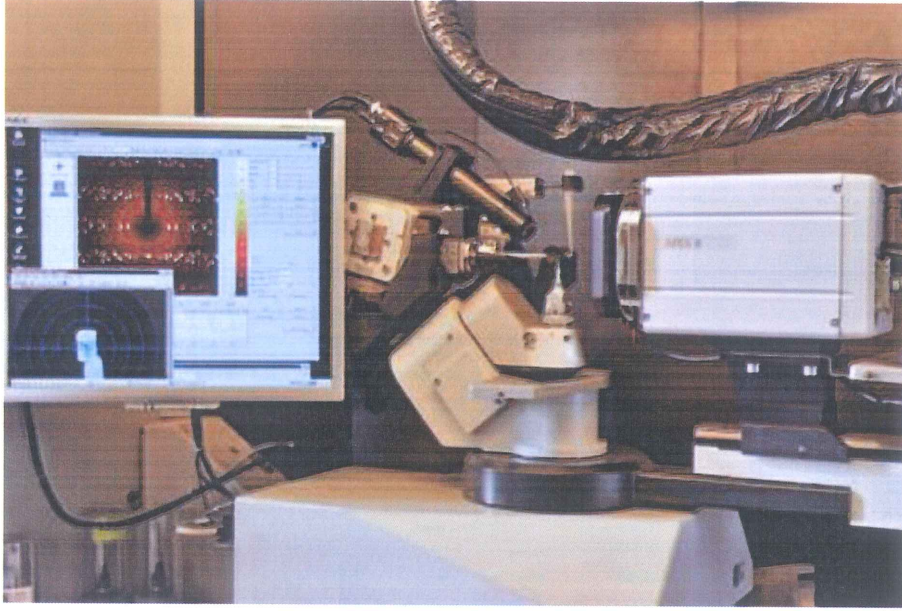
Gonyometre başlığının merkezinden X-ışını kaynağına doğru yönelmiş olan vektör x-ekseni olarak tanımlanmıştır. Z-ekseni w boyunca yukarı doğru yönelmiştir. Y-ekseni ise sağ el kuralına uyan eksenler takımını tanımlar. Difraktometre, gonyometre ek olarak sayacın yatay düzlemde hareket etmesini sağlayan  $2\theta$  eksenini de içermekte olup,  $2\theta$  eksenini ile  $\omega$  eksenini çalışmaktadır.



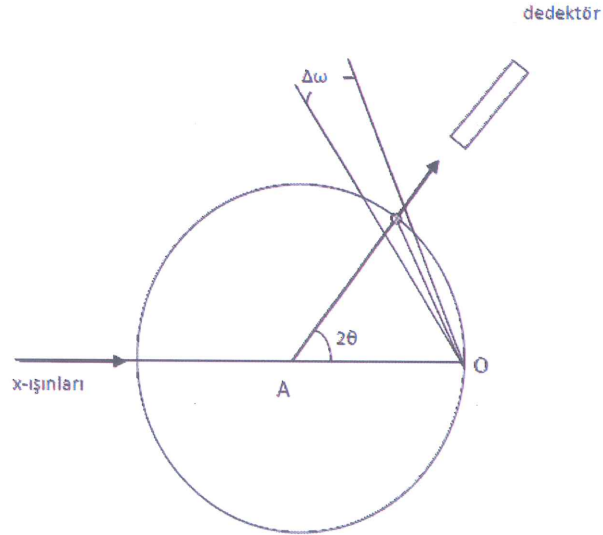
**Şekil 2.11:** Kappa geometrisine sahip bir difraktometrede x, y, z koordinat sistemi ve dönme eksenlerinin şematik gösterimi.

Difraktometreler değişik firmalar tarafından üretilmiş olsa da, tüm tek kristal X-ışını difraktometrelerin hepsinde temel ilke olarak gelen ve yansıyan ışınlar yatay düzlemedir. X-ışını kaynağı sabit bir doğrultudadır ve sayaç sadece yatay düzlemede, bu düzleme dik bir  $\theta$ -ekseni etrafında dönmektedir. Böylece bir (hkl) düzlemi Bragg yansıma konumuna geldiğinde, sayaç  $2\theta$  konumuna hareket ederse kırınımına uğrayan X-ışını şiddeti ölçülebilir [45].

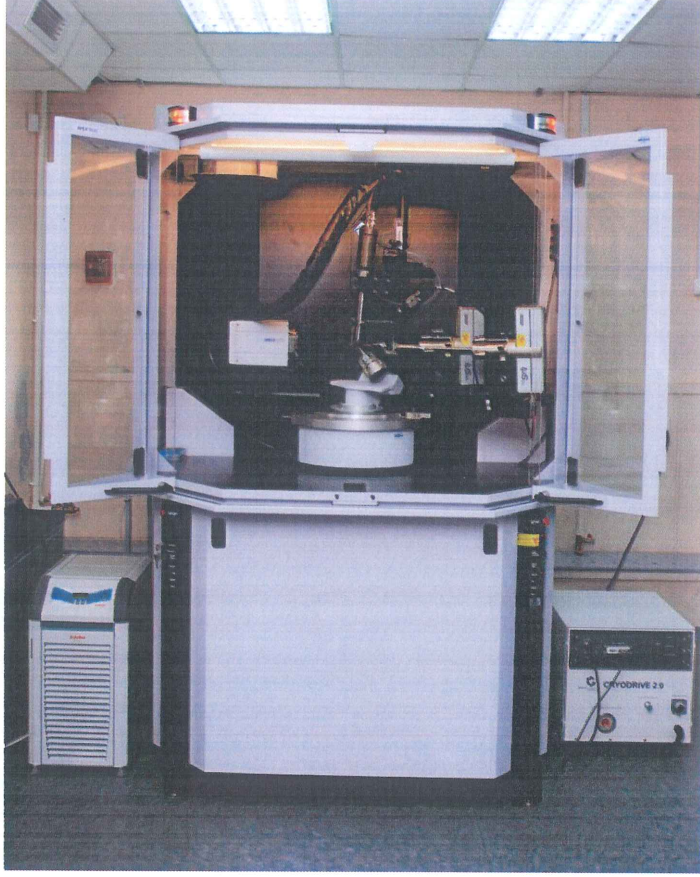




Şekil 2.12: Bruker Kappa Apex II CCD difraktometresinin iç görünümü.



Şekil 2.13: Kristal kendi yansıma aralığı boyunca difraktometre  $\omega$  eksenini çevresinde taraması ile yavaşça döndürülürken dedektör uygun bir  $2\theta$  açısında sabit tutulur.



Şekil 2.14: Bruker Kappa Apex II CCD difraktometresinin dış görünümü.

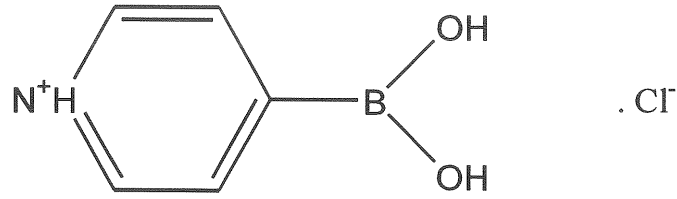
### 3. MATERYAL VE METHOD

Bu tez çalışması kapsamında, yapılan literatür taraması sonucu ne tür malzemelerin kullanılacağına karar verilerek malzemelerin dizaynları yapılmıştır. Öncelikle piridin-4boronik asit(4-pba) ve piridin-3boronik asit(3-pba) bileşikleri sentezlenmiştir. Daha sonra bu bileşikler kullanılarak  $K_2[Pt(CN)_4]$  (Potasyum tetrasiyano platin) 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.

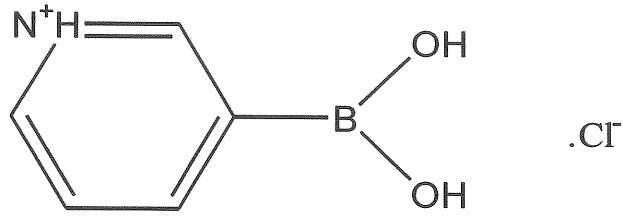
#### 3.1 İncelenen Metal Komplekslerin Elde Edilmesi

##### 3.1.1 Boronik Asitlerin Sentezlenmesi

İlk olarak 1 mmol 4-piridin-boronik asit / 3-piridin-boronik asit, %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 beklendikten sonra çökme gözlenmiştir. Çöken beyaz renkli kristaller etil alkol ile süzülüp dietil eter ile yıkanmış ve açık havada kurutulmuştur. Böylece ara malzemeler olan 4-piridin-boronik asit.HCl ve 3-piridin-boronik asit.HCl sentezlenmiştir.



Şekil 3.1: Piridin-4 boronik asit.HCl

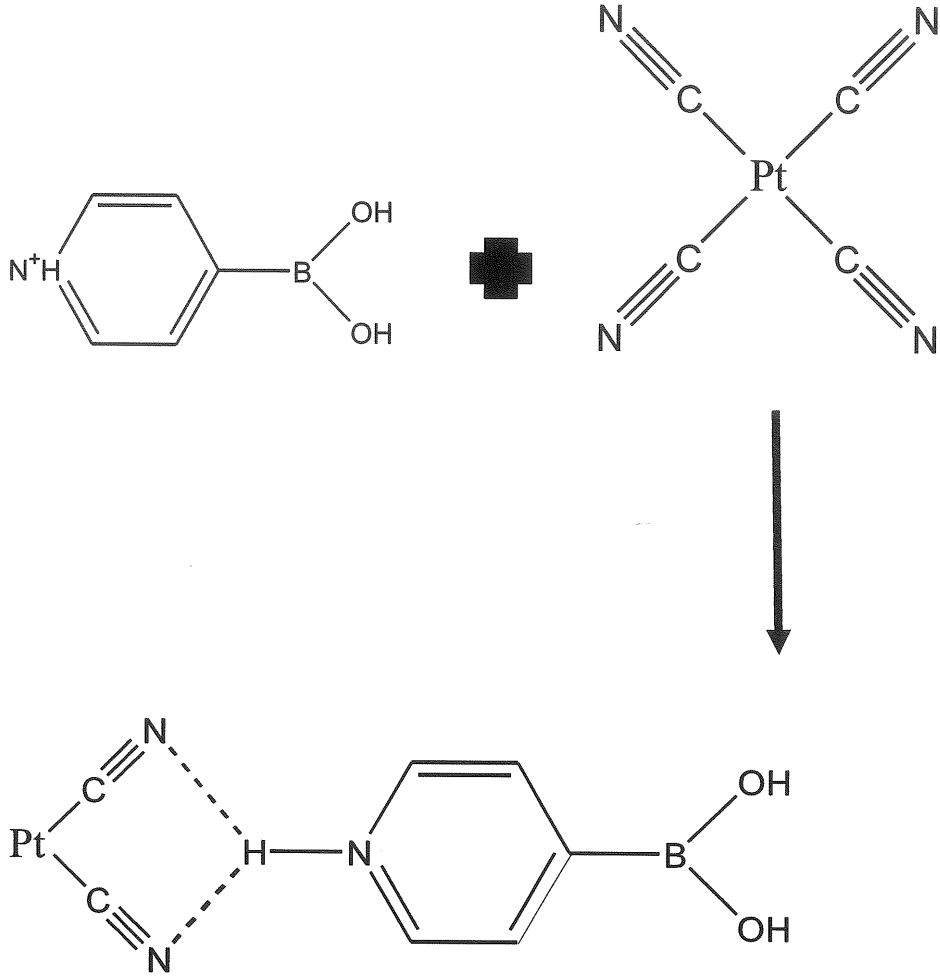


Şekil 3.2: Piridin-3 boronik asit.HCl

### 3.1.2 NGA1 [4-pbaH][Pt(CN)<sub>2</sub>] Kompleksinin Sentezlenmesi

1 mmol (0.1229 g) 4-piridin-boronikasit.HCl, 1 mmol (0.3773 g) K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>] (Potasyum tetrasiyano platin) ayrı ayrı oda sıcaklığında 10 mL saf suda çözülmüştür. Daha sonra çözünen boronik asit manyetik karıştırıcıda karıştırırken üzerine çözünen K<sub>2</sub>Pt(CN)<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.

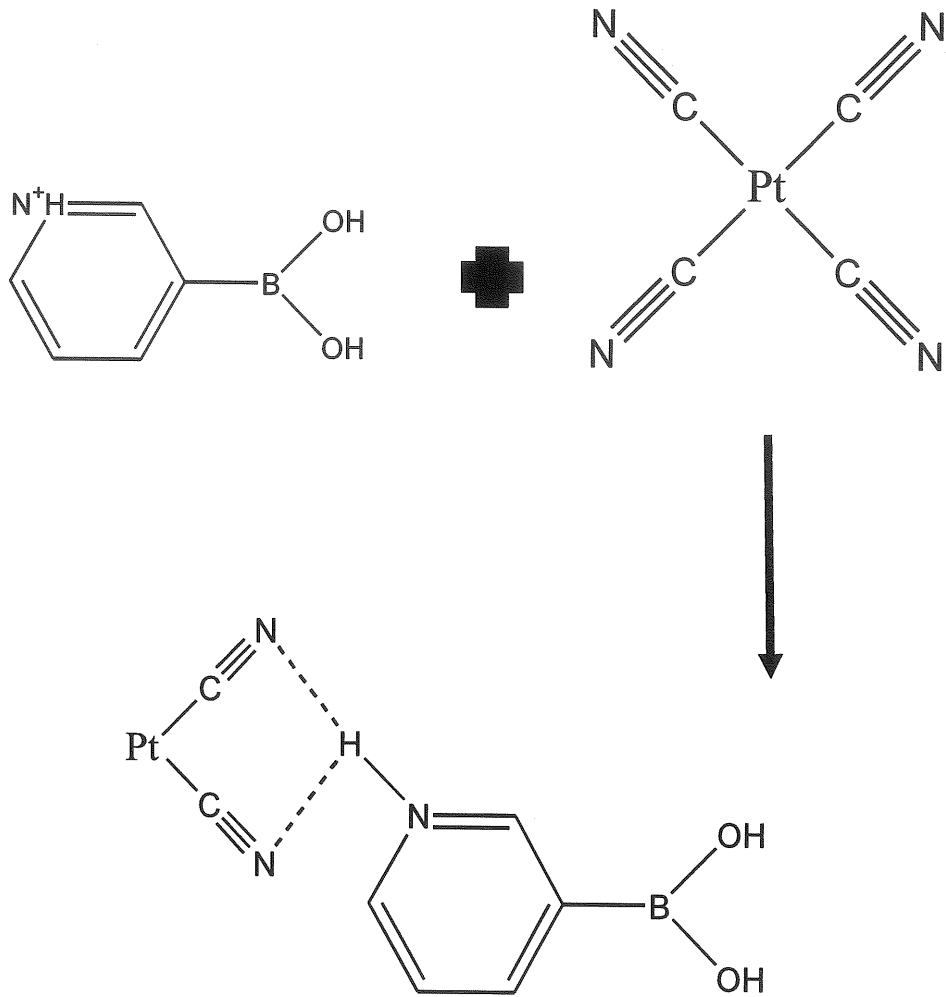
Kompleksin tek kristallerini elde etmek için H-tüp metodu kullanılmıştır. Elde edilen NGA1 metal kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.1' de gösterilmektedir.



Şekil 3.3: NGA1 Kompleksinin şematik gösterimi.

### 3.1.3 NGA2 [3-pbaH][Pt(CN)<sub>2</sub>] Kompleksinin Sentezlenmesi

1 mmol (0.1229 g) 3-piridin-boronikasit.HCl, 1 mmol (0.3773 g) K<sub>2</sub>[Pt(CN)<sub>4</sub>] (Potasyum tetrasiyano platin) ayrı ayrı oda sıcaklığında 10 mL saf suda çözülmüştür. Daha sonra çözünen boronik asit manyetik karıştırıcıda karıştırırken üzerine çözünen K<sub>2</sub>Pt(CN)<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. Elde edilen NGA2 metal kompleksinin şematik gösterimi Şekil 3.2' de gösterilmektedir.



Şekil 3.4 NGA2 Kompleksinin şematik gösterimi.

### 3.1.4 X-ışını Kırınım Yöntemi ile Kristal Yapı Analizi

Bu tez çalışmasında sentezlenen NGA1 ve NGA2 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 OLEX yapı çözümlene programı kullanılarak, direkt yöntemlerle çözümlenmiştir.

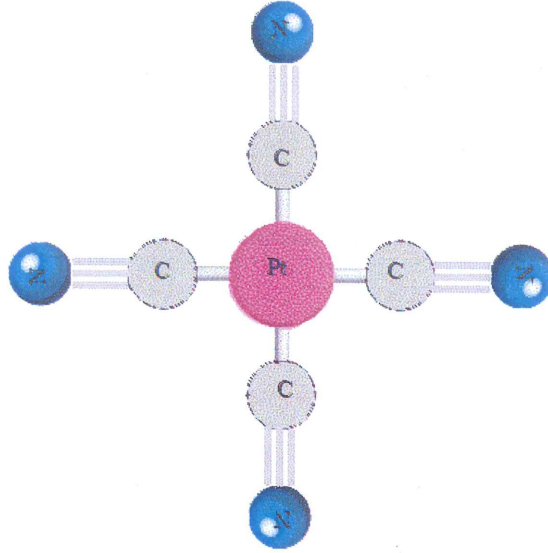
Hidrojen olmayan tüm atomlar anizotropik olarak arıtılmıştır, hidrojen atomlarının konumları ise birim hücredeki elektron yoğunluğunun fark-fourier haritasından veya bindirme yöntemine göre geometrik olarak elde edilmiş ve izotropik olarak arıtılmıştır. Veri toplama şartları ve arıtım sürecindeki parametreler her bir kristal için kendine ait bölümde tablo haline getirilmiştir.

Kristal yapı çözümlenmesinden 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 OLEX programı ile hesaplanmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

### 4.1 Komplekslerin Kristal Yapı Çözümleri



**Şekil 4.1:** Siyanat gruplarının Pt merkez atomu çevresinde kare düzlemsel koordinasyonu.

Siyanit; geçiş metali iyonlarına tek fonksiyonlu, iki fonksiyonlu ve üç fonksiyonlu gibi çeşitli yollarla bağlanabilme özelliğinden dolayı koordinasyon kimyasında çok yönlü bir ligand olarak bilinmektedir [46]. Şekil 4.1’de gösterilen siyanat iyonu, merkezi Pt metal atomuna bağlanarak  $CN^-$  anyonu aracılığıyla metallerle ile siyanat (Pt-CN) kompleksini oluşturmaktadır. Şekil 4.2’de ise siyanat gruplarının Pt merkez atomu çevresindeki dördü koordinasyonu gösterilmektedir. Dördü siyanat gruplarının çeşitli geçiş metali iyonlarını bağlama yeteneği nedeniyle, çok-boyutlu malzemelerin sentezi için  $[Pt(CN)_4]^{2-}$  bir yapı bloğu olarak kullanılmıştır.  $[Pt(CN)_4]^{2-}$  (tetra siyano platin) hem basit tuzlarda hem de tek boyutlu iletken malzemelerde, metal-metal etkileşimleriyle sütun şekilli yapıları oluşturma yeteneğine sahiptir [47].



NGA1 ve NGA2 komplekslerini, Pt(II) merkez atomu etrafında yerleşmiş olan dörtlü siyanat grupları ve boronik asit grubu oluşturmaktadır. Komplekslerin her ikisinde de Pt···Pt etkileşimleri görülmemektedir.

Bu tez çalışmasında elde edilen NGA1 ve NGA2 komplekslerinin kristal yapı çözümleri aşağıda özetlenmiştir.

#### 4.1.1 NGA1 Kompleksinin Kristal Yapısı

NGA1 kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 4.1’de gösterilmiştir. Seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.2’de, H-bağları için bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.3’de verilmektedir.

NGA1 kompleksinin moleküler yapısının Ortep görünümü Şekil 4.2’de, moleküller arası etkileşimlerinin hidrojen bağlarıyla paketlenmiş yapısının görünümü Şekil 4.3’de, OH···NC ve CN···HO hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 2 boyutlu (2D) paketlenmiş yapısının Mercury görünümü Şekil 4.4’de, kompleksin birim hücrede paketlenmiş yapısı ise Şekil 4.5’de verilmektedir.

NGA1 kompleksi monoklinik kristal sisteminde,  $P2_1/c$  uzay grubunda;  $a=5.6159(11)$  Å,  $b=14.656(3)$  Å,  $c=11.618(2)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=110.35^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=896.6(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=2$  birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir.

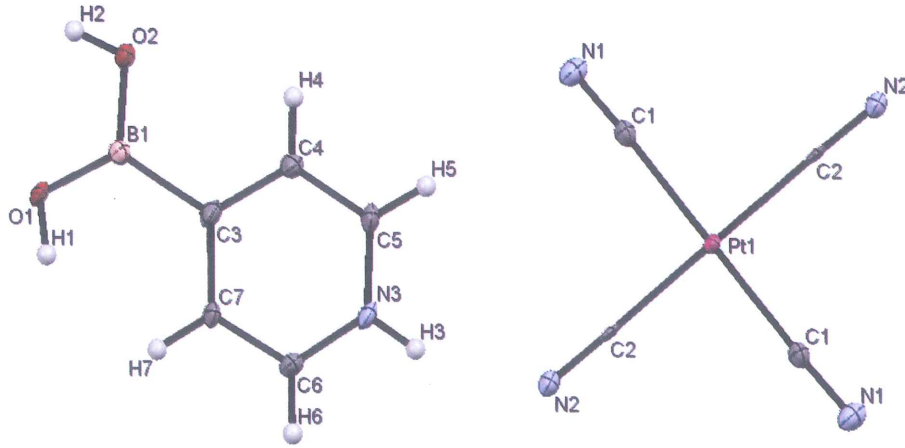
NGA1 kompleksinin asimetrik biriminde, bir adet boronik asit ve bir adet [Pt(CN)<sub>2</sub>] molekülü vardır. Şekil 4.3’de görüldüğü gibi siyano grupları merkez Pt atomu etrafında düzlemsel bir şekilde yerleşmişlerdir. Merkez Pt atomu çevresine yerleşmiş olan dört koordinasyonlu CN<sup>-</sup> anyonu ile [Pt(CN)<sub>4</sub>], kare düzlemsel bir geometriye sahiptir.

Boronik asit grubu düzlemsel geometriye sahiptir. O-B-O bağ açısı  $120.7(4)^\circ$ , B-O atomları arası bağ uzunluğunun ortalaması  $1.352$  Å dur. Pt-C bağ uzunluğunun ortalaması  $1.99$  Å ve Pt-C-N bağ açısının ortalaması  $178^\circ$  dir. C≡N atomlar arası bağ uzunlukları ortalama  $1.243$  Å dur.

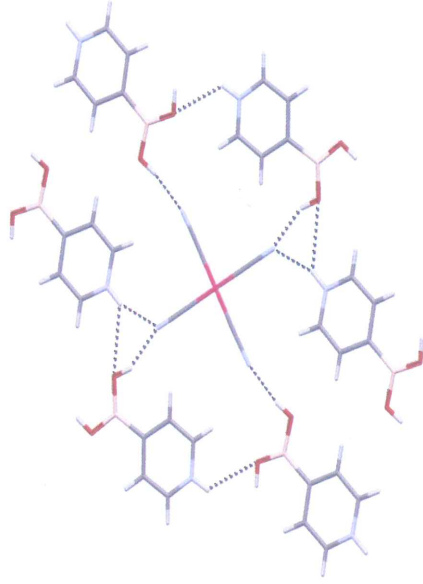
Bu uzunluklar genellikle  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonu için beklenen uzunluklardır. C-Pt-C bağ açılarının ortalaması  $120^\circ$ 'dir. Piridin-4boronikasit(4-pba) ve  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonları arasındaki etkileşimler çoğunlukla  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}\equiv\text{C}$  hidrojen bağlarıyla gerçekleşmektedir.

NGA1 kompleksinin temel özelliği, doğrusal C-N $\cdots$ H hidrojen bağları için siyano gruplarının stereokimyasal tercihidir.  $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ , hacimli organik kısımların varlığı nedeniyle Pt $\cdots$ Pt etkileşimlerinin eksikliğini ortaya koyan bileşiklere bir örnektir. Bu bileşikte Pt $\cdots$ Pt etkileşimi görülmemektedir.

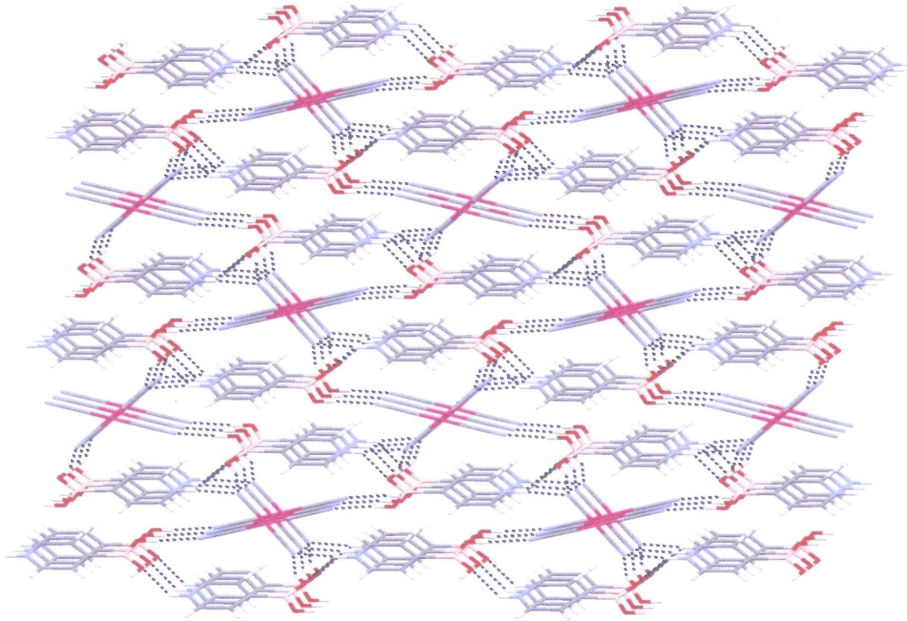
Şekil 4.3'de NGA1 kompleksinin bir boronik asit ve  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]$  ile oluştuğu gösterilmiştir. Şekil 4.4'de kare düzlemsel geometriye sahip  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonlarının, altı adet boronik asit grubunun merkezinde yer aldığı gösterilmiştir. Tablo 4.3'de H bağ uzunlukları detaylı bir şekilde verilmiştir. Şekil 4.5'de NGA1 kompleksinin kristal yapısında,  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonlarının hidrojen bağları ile boronik asit grubuna bağlı oldukları gösterilmektedir. Şekil 4.6'da ise NGA1 kompleksinin birim hücrede paketlenmiş yapısı gösterilmektedir.



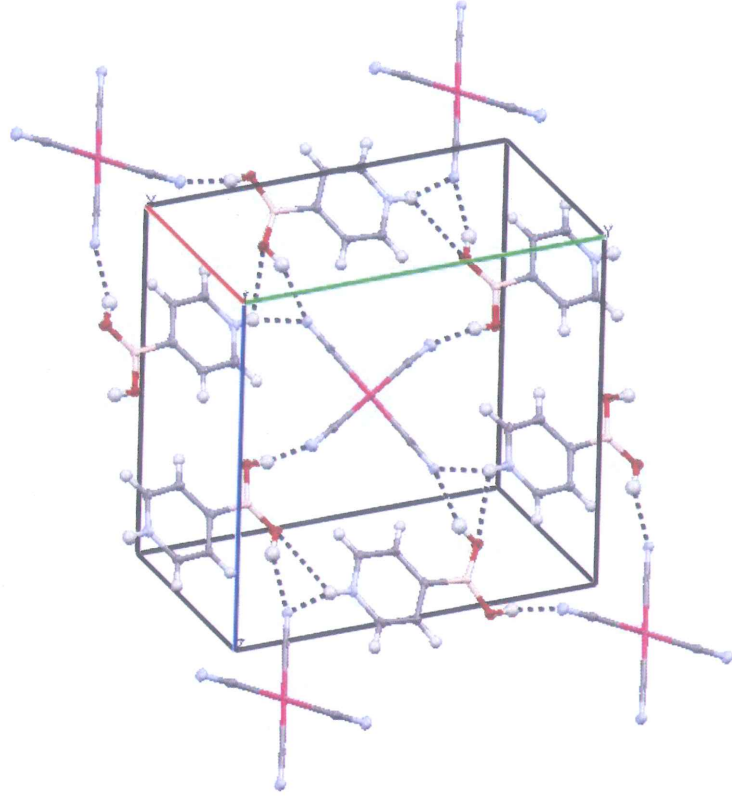
Şekil 4.2: NGA1 kompleksinin moleküler yapısının Ortep görünümü.



Şekil 4.3: NGA1 kompleksinin moleküller arası etkileşimlerinin hidrojen bağlarıyla 2D paketlenmiş yapısı.



Şekil 4.4: NGA1 kompleksinin *b* eksenine boyunca OH $\cdots$ NC ve CN $\cdots$ HO hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 2 boyutlu (2D) paketlenmiş yapısı.



Şekil 4.5: NGA1 kompleksinin birim hücre içerisinde gösterimi.

**Tablo 4.1:** NGA1 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	Bruker SMART CCD
Molekül Formülü	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> B <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pt
Molekül Ağırlığı (g.mol <sup>-1</sup> )	547.01
Sıcaklık (K)	100
X-ışını ve Dalga Boyu (MoK $\alpha$ ),(Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay grubu	P2 <sub>1</sub> /c
Birim hücre parametreleri	a= 5.616(2) Å $\alpha$ = 90° b= 14.656(3) Å $\beta$ =110.35(3)° c= 11.618(2) Å $\gamma$ = 90°
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	896.6(3)
Birim hücredeki molekül sayısı	2
Kristalin yoğunluğu (g.cm <sup>-3</sup> )	2.026
Soğurma katsayısı [mm <sup>-1</sup> ]	7.859
$\theta$ min- $\theta$ max (°)	2.3-27.5
Ölçülen yansıma sayısı	6177
Bağımsız yansıma sayısı	2053 [Rint = 0.0860]
Gözlenen yansıma sayısı	1584 [I > 2 sigma(I)]
Aritim Metodu	En küçük kareler yöntemi
S	0.95
R1	0.0309
WR2	0.0727

**Tablo 4.2:** NGA1 kompleksi için Pt atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları</i>		<i>Bağ açıları</i>	
Pt1-C1	1.999(3)	C1-Pt1-C2a	88.81(15)
Pt1-C2	1.981(4)	C1-Pt1-C2	91.19(15)
O1-B1	1.347(5)	C1-Pt1-C1a	180
O2-B1	1.358(6)	Pt1-C1-N1	177.5(4)
N1-C1	1.151(4)	Pt1-C2-N2	178.5(3)
N2-C2	1.149(5)	C7-C3-B1	121.9(4)
N3-C5	1.340(6)	N3-C5-C4	119.7(4)
N3-C6	1.333(5)	N3-C6-C7	119.0(4)
C3-B1	1.605(6)	O1-B1-O2	120.7(4)

**Tablo 4.3:** NGA1 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(1)-H(1) ... N(2)	0.84	2.03	2.810	154	-x,1/2+y,3/2-z
O(2)-H(2) ... N(1)	0.84	1.95	2.777	170	x,1+y,z
N(3)-H(3) ... N(2)	0.85	2.04	2.856	160	
C(4)-H(4) ... O(2)	0.95	2.56	2.904	101	
C(4)-H(4) ... O(2)	0.95	2.59	3.337	136	1-x,2-y,1-z
C(6)-H(6) ... O(1)	0.95	2.52	3.177	126	-x,-1/2+y,3/2-z
C(7)-H(7) ... N(2)	0.95	2.48	3.397	163	x,1/2+y,3/2-z

#### 4.1.2 NGA2 Kompleksinin Kristal Yapısı

NGA2 kompleksine ait kristalografik bilgiler Tablo 4.4'de gösterilmiştir. Seçilen bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo 4.5'de, H-bağları için bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°) Tablo 4.6'de verilmektedir.

NGA2 kompleksinin moleküler yapısının Ortep görünümü Şekil 4.6'de, moleküller arası etkileşimlerinin hidrojen bağlarıyla paketlenmiş yapısının görünümü Şekil 4.7'de, OH...NC ve CN...HO hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 2 boyutlu (2D) paketlenmiş yapısının Mercury görünümü Şekil 4.8'de, kompleksin birim hücrede paketlenmiş yapısı ise Şekil 4.9'da verilmektedir.

NGA2 kompleksi ortorombik kristal sisteminde, *Cmca* uzay grubunda;  $a=6.4372(13)$  Å,  $b=14.769(3)$  Å,  $c=19.045(4)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ ,  $V=1810.6(6)\text{Å}^3$ ,  $Z=4$  birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir.

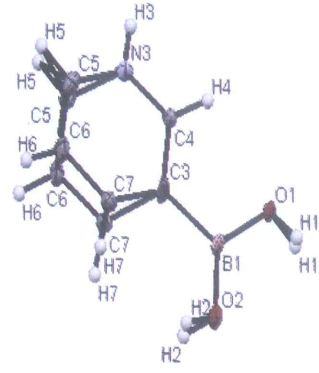
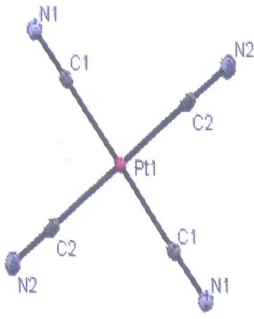
NGA2 kompleksi NGA1 kompleksiyle benzer yapıya sahiptir. NGA2 kompleksinin asimetrik biriminde bir adet boronik asit ve bir adet  $[\text{Pt}(\text{CN})_2]$  molekülü vardır ve Şekil 4.6'de gösterilmiştir. Boronik asit grubu düzlemsel geometriye sahiptir. O-B-O bağ açısı  $120.9(4)^\circ$ , B-O atomları arası bağ uzunluğunun ortalaması  $1.351$  Å'dur.

NGA2 kompleksinde Pt(II) etrafında koordinasyon geometrisi neredeyse mükemmel kare düzlemsel olan  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ , inversiyon merkezinde yer almaktadır. Şekil 4.9'da görüleceği üzere,  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  birimleri kafesin merkezine yerleşmiş bulunmaktadır. Organik-inorganik (C – H $\cdots$ N) etkileşimleri hidrojen bağları yoluyla meydana gelmektedir.

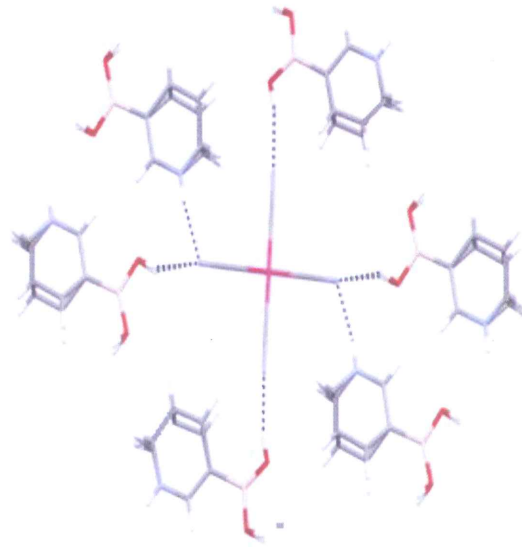
Pt-C bağ uzunluğunun ortalaması  $1.9885(3)$  Å ve Pt-C-N bağ açısının ortalaması  $179.25(3)^\circ$ dir. C $\equiv$ N atomlar arası bağ uzunlukları ortalama  $1.254$  Å'dur. Bu uzunluklar genellikle  $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$  anyonu için beklenen uzunluklardır. C-Pt-C bağ açılarının ortalaması  $120^\circ$ dir. NGA2 kompleksinde de NGA1 kompleksinde olduğu gibi Pt $\cdots$ Pt etkileşimi görülmemektedir.

NGA2 kompleksi NGA1 kompleksinden farklı olarak *Cmca* uzay grubunda kristallendiği için tüm atomlarında disorder bulunmaktadır.

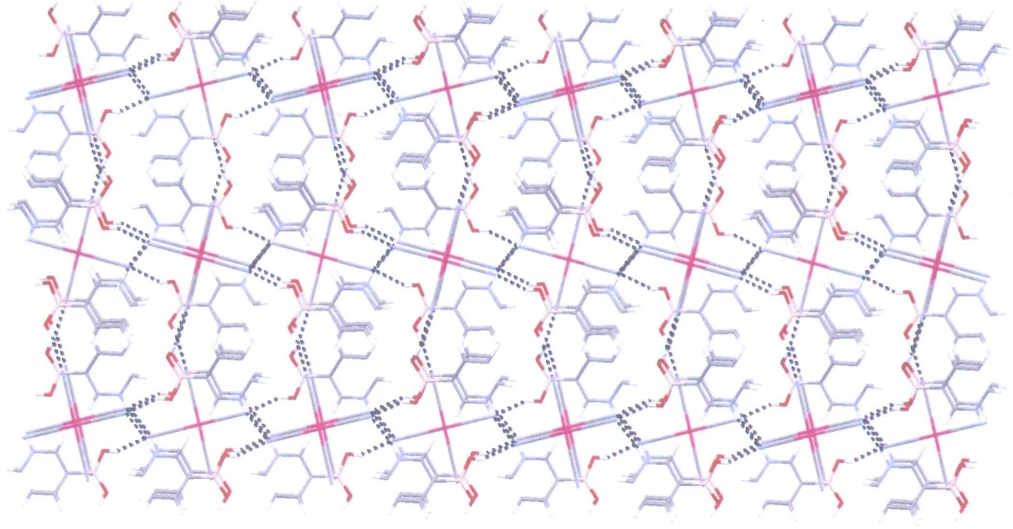




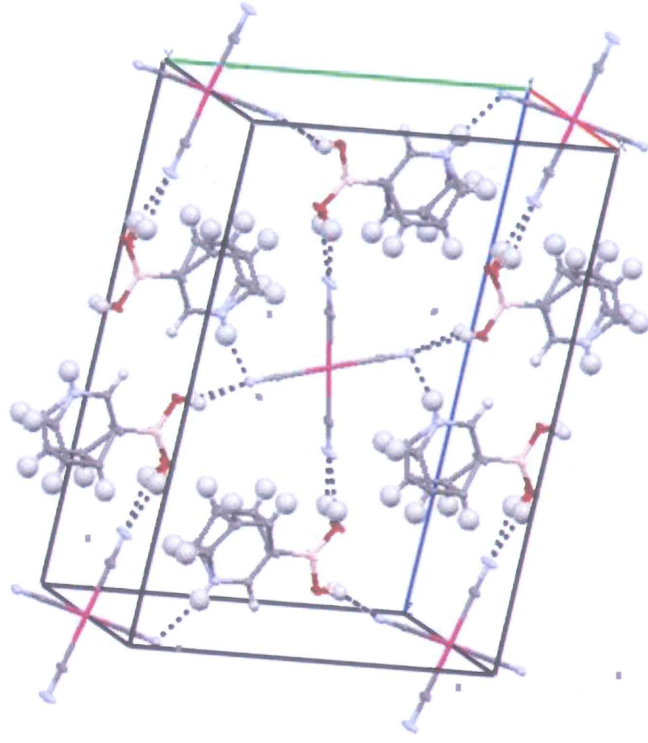
Şekil 4.6: NGA2 kompleksinin moleküler yapısının Ortep görünümü.



Şekil 4.7: NGA2 kompleksinin moleküller arası etkileşimlerinin hidrojen bağlarıyla 2D paketlenmiş yapısı.



**Şekil 4.8:** NGA2 kompleksinin b eksenini boyunca OH $\cdots$ NC ve CN $\cdots$ HO hidrojen bağlarıyla oluşturduğu 2 boyutlu (2D) paketlenmiş yapısı.



Şekil 4.9: NGA2 kompleksinin birim hücre içinde gösterimi.

**Tablo 4.4** NGA2 kompleksine ait kristalografik bilgiler.

Difraktometre	Bruker SMART CCD
Molekül Formülü	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> B <sub>2</sub> N <sub>6</sub> O <sub>4</sub> Pt
Molekül Ağırlığı (g.mol <sup>-1</sup> )	547.01
Sıcaklık (K)	100
X-ışını ve Dalga Boyu (MoK $\alpha$ ),(Å)	0.71073
Kristal Sistemi	Ortorombik
Uzay grubu	Cmca
Birim hücre parametreleri	a= 6.437(2) Å $\alpha$ = 90° b= 14.769(3) Å $\beta$ = 90° c= 19.045(4) (2) Å $\gamma$ = 90°
Birim hücre hacmi [Å <sup>3</sup> ]	1810.6(6)
Birim hücredeki molekül sayısı	4
Kristalin yoğunluğu (g.cm <sup>-3</sup> )	2.007
Soğurma katsayısı [mm <sup>-1</sup> ]	7.783
$\theta$ min- $\theta$ max (°)	2.8-27.5
Ölçülen yansıma sayısı	6174
Bağımsız yansıma sayısı	1137 [Rint = 0.025]
Gözlenen yansıma sayısı	1016 [I > 2 sigma(I)]
Arıtım Metodu	En küçük kareler yöntemi
S	1.12
R1	0.0147
WR2	0.0368

**Tablo 4.5:** NGA2 kompleksi için Pt atomlarının koordinasyonunu oluşturan atomlar arasından seçilen bağ uzunlukları (Å) ve bağ açıları (°).

<i>Bağ uzunlukları</i>		<i>Bağ açıları</i>	
Pt1-C1	1.990(3)	C1-Pt1-C2	89.40(12)
Pt1-C2	1.987(3)	C1-Pt1-C1b	180
O1-B1	1.352(4)	C1b-Pt1-C2	90.60(12)
O2-B1	1.350(5)	Pt1-C1-N1	179.4(3)
N1-C1	1.152(4)	Pt1-C2-N2	179.1(3)
N2-C2	1.144(4)	C4-C3-B1	119.8(3)
N3-C4	1.340(4)	C7-C3-B1	121.7(3)
N3-C5	1.380(5)	N3-C4-C3	122.0(3)
C3-B1	1.597(5)	N3-C5-C6	119.0(4)
		O1-B1-O2	120.9(4)

**Tablo 4.6:** NGA2 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(1)-H(1) ··· N(1)	0.84	2.12	2.849	145	1-x,3/2-y,1/2+z
O(2)-H(2) ··· N(2)	0.84	2.10	2.816	143	x,1+y,z
N(3)-H(3) ··· N(1)	0.85	2.10	2.935	169	x,2-y,1-z
C(4)-H(4) ··· O(1)	0.95	2.47	2.839	103	
C(4)-H(4) ··· O(1)	0.95	2.51	3.212	131	1-x,1/2+y,1/2-z
C(5)-H(5) ··· N(2)	0.94	2.42	3.317	160	x,2-y,1-z
C(7)-H(7) ··· N(2)	0.95	2.51	3.331	145	x,1+y,z

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu yüksek lisans tez çalışmasında NGA1 ve NGA2 kodlu iki yeni tek kristal sentezlenmiştir. Boronik asitli, CN<sup>-</sup> (siyanat) koordinasyonlu Pt(II) metal komplekslerinin tek kristal yapıları X-ışını kırınım yöntemiyle belirlenmiştir. Böylece atomların konum ve sıcaklık parametreleri arıtılarak atomlar arası bağ uzunlukları ve bağ açıları bulunarak kristal yapı duyarlı bir şekilde tanımlanmıştır.

NGA1 ve NGA2 kompleksi benzer kristal yapıya sahiptir. NGA1 kompleksi monoklinik kristal sisteminde, P2<sub>1</sub>/c uzay grubunda; a=5.6159(11) Å, b=14.656(3) Å, c=11.618(2) Å, α=90°, β= 110.35°, γ=90°, V= 896.6(3) Å<sup>3</sup>, Z=2 birim hücre parametrelerinde, NGA2 kompleksi ortorombik kristal sisteminde, *Cmca* uzay grubunda; a=6.4372(13) Å, b=14.769(3) Å, c=19.045(4) Å, α=90°, β=90°, γ=90°, V=1810.6(6) Å<sup>3</sup>, Z=4 birim hücre parametrelerinde kristallenmiştir. NGA1 ve NGA2 komplekslerinin asimetrik birim hücresinde bir boronik asit ve Pt(CN<sub>4</sub>) molekülü vardır. NGA1 kompleksinin yapısında Piridin-4boronikasit (4-pba) bulunurken, NGA2 kompleksinin yapısında Piridin-3boronikasit (3-pba) bulunmaktadır. NGA1 kompleksi de NGA2 kompleksiyle benzer geometrik yapıya sahiptir.

İki yapıda da [Pt(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> anyonları, Pt atomunun merkezi etrafında neredeyse mükemmel kare düzlemsel geometriye sahip şekilde konumlanmıştır. Bunun nedeni her iki yapıda da M-C bağının neredeyse 180°'lik M-C-N açısıyla düzlemsel bir bağ oluşturmasıdır. (M=Pt.). NGA1 ve NGA2 kompleksinde Pt metali, siyanat bileşiğindeki C atomu ile koordinasyona girerek bileşik oluşturmuştur. NGA2 kompleksi NGA1 kompleksinden farklı olarak *Cmca* uzay grubunda kristallendiği için tüm atomlarında disorder bulunmaktadır. Her iki kristal yapısında M-CN...HN(boronikasit) ve BO...HN hidrojen bağlarıyla bağlanarak üç boyutlu (3D) paketlenildiği görülmektedir.

## 6. KAYNAKLAR

- [1]. Ladd, M. F. C., Palmer, R. A., *Structure Determination by X-Ray Crystallography Second Edition*, Plenum Press, New York, 1-2, (1985).
- [2]. Desiraju, R. G., "Supramolecular Synthons in Crystal Engineering-A New Organic", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 2311-2327, (1995).
- [3]. Braga, D., "Crystal engineering, Where from? Where to?", *Chem. Commun.*, 2751-2754, (2003).
- [4]. Aydin, S., Şimşek, M., "Hypothetically superhard boron carbide structures with a B<sub>11</sub>C icosahedron and three-atom chain", *Phys. Status Solidi B*, 246, 62-70, (2009).
- [5]. Matkovich, V.I., *Boron and Refractory Borides*, Springer, Berlin, 1-666, (1977).
- [6]. Vojteer, N., Hillebrecht, H., "Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>C<sub>2</sub> and LiB<sub>13</sub>C<sub>2</sub>: Colorless Boron-Rich Boride Carbides of Lithium", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45, 165-168, (2006).
- [7] (a) Frankland, E., Duppa, B. F., *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 115, 319, (1860); (b) Frankland, E., Duppa, B., *Proc. Royal Soc.*, London, 10, 568, (1860); (c) Frankland, E., *J. Chem. Soc.*, 15, 363, (1862).
- [8] Yang, W., Gao, X., Wang, B., "Boronic acid compounds as potential pharmaceutical agents", *Med. Res. Rev.*, 23, 346-368, (2003).
- [9] Soloway, A. H., Tjarks, W., Barnum, B. A., Rong, F. G., Barth, R. F., Codogni, I. M., Wilson, J. G., "The Chemistry of Neutron Capture Therapy", *Chem. Rev.*, 98, 1515-1562, (1998).
- [10] (a) Vogels, C. M., Nikolcheva, L. G., Spinney, H. A., Norman, D. W., Baerlocher, M. O., Baerlocher, F. J., Westcott, S. A., *Can. J. Chem.*, 79, 1115-1123, (2001); (b) King, A. S., Nikolcheva, L. G., Graves, C. R., Kaminski, A., Vogels, C.



M.,Hudson, R. H. E.,Ireland, R. J.,Duffy, S. J., Westcott, S. A., *Can. J. Chem.*,80, 1217–1222, (2002); (c) Irving, A. M., Vogels, C. M., Nikolcheva, L. G., Edwards, J. P., He, X.-F., Hamilton, M. G., Baerlocher, M. O.,Baerlocher, F. J., Decken, A., Westcott, S. A., *New. J. Chem.*,27, 1419–1424, (2003); (d) Jabbour, A., Steinberg, D.,Dembitsky, V. M.,Moussaieff, A., Zaks, B., Srebnik, M., *J. Med. Chem.*,47, 2409–2410, (2004).

[11]Hall, D. G., *Boronic acids:Preparation, Applications in Organic Synthesis and Medicine* , WILEY-VCH, Weinheim, Germany, (2005).

[12] 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).

[13] Ashiq, M., Danish, M., Mohsin, M. A., Bari, S., Mukhtar, F., “Chemistry of Platinum and Palladium Metal Complexes in Homogeneous and Heterogeneous Catalysis: A Mini Review”, *International Journal of Sciences: Basic and Applied Research (IJSBAR)*, 7(1), 50-61, (2013).

[14] Boulikas, T., Pantos, A., Bellis, E.,Christofis, P., “Designing platinum compounds in cancer: structures and mechanisms”, *Cancer Therapy*, 5, 537-583, (2007).

[15] Gürbüz, V., Yılmaz, A., Gökçe, Ö., Konaç, E.,“The Apoptotic Effects of Cisplatin on Human Colon Cancer Cell Line (HT29)”, *Marmara Medical Journal*, 24(2), 100-105, (2011),

[16] Krebs, R. E., *Platinum: The History and Use of our Earth's Chemical Elements* , Greenwood Press., 124–127, (1998).

[17] Kittel,C., *Katı Hal Fiziğine Giriş Çeviri: Bekir Karaoğlu*, Güven Yayınevi, 1, (1996).

[18] Warren, B.E., *X-ray diffraction*, Addison-Wesley Pub. Co., (1969).

[19] Durlu, T. N., *Katıhal Fiziğine Giriş*, Set Ofset Ltd, Ankara, 3-5 , (1992).

- [20] Callister, Jr. W. D., *Material Science and Engineering: An Introduction*, John Wiley & Sons, Inc., ABD, 39-41, (2007).
- [21] Masel, R. I., *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, Wiley, New York, 20, (1996).
- [22] Smith, W. F., Hashemi, J., *Foundations of Materials Science and Engineering*, McGraw- Hill Professional, Boston, 68, (2004).
- [23] Petrucci, Ralph H., Harwood, W. S., Herring, F. G., Madura, J. D., *Crystal Structures General Chemistry: Principles & Modern Applications ninth Edition*, New Jersey: Pearson Education Inc., 501-508, (2007).
- [24] Beiser, A., *Modern Fiziğin Kavramları 6. Baskıdan çeviri Prof. Dr. Gülsen Öngüt*, Akademi Yayıncılık, Ankara, (2008).
- [25] Roentgen, W. C., “On a New Of Rays”, *Ann. Phys. Chem.*, 64, 1-11, (1898).
- [26] Kabak, M., *X-Işınları Kristalografisi*, Ankara, 14-17, (2004).
- [27] Langton, C. M., *The Physical Measurement of Bond*, CRC Press, London, 279, (2004).
- [28] Pecharsky, V. K., Zavalij, P.Y., *Fundamentals of Powder Diffraction and Structure Characterization of Materials*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 107, (2003).
- [29] Richard, Sears, Wehr, Zemansky, *Introductory Atomic Physics*, Addison Wesley, London, 164 – 165, (1974).
- [30] Barret, C., S., “X-ışınları Spektrometresi ve Difraksiyonu. Seminer Notları”, TÜBİTAK Marmara Bilimsel ve Endüstriyel Araştırma Enstitüsü, Malzeme Araştırma Bölümü, Gebze-Kocaeli, Proje No. 03-0093-8404, 130, (Çeviri: Tamer Büyükoğuz), (1984).

- [31] Castellan, G. W., *Physical Chemistry*, Adison Wesley Publishing Company, London, 654, (1971).
- [32] Bunn, C.W., *Chemical Crystallography : An Introduction to optical and Xray methods*, Clarendon Pres, Oxford, 509, (1921).
- [33] Kittel, C., *Introduction to Solid State Physics 6th Edition*, John Willey & Sons, Inc., 9-22, (1986).
- [34] Stout H.G., Jensen L.H., *X-Ray Structure Determination*, John Wiley & Sons, New York, (1989).
- [35] Morton, K., and Williams, D., *Methods of Experimental Physics Molecular Physics Vol.3*, Academic Pres, New York and London, 306-307, (1962).
- [36] North, A.C.T., Phillips, D.C., Mathews , F.S., “A semi-empirical method of absorption correction”, *Acta Cryst.*, A24, 351-359, (1968).
- [37] Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F.,Gilli, G., Zanotti, G., Catti, M., *Fundamentals of Crystallography*, Oxford Universty Press, Oxford, (2002).
- [38] 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).
- [39] Ladd, M.F.C., Palmer, R.A., *Structure Determination by X-Ray Crystallography Third Edition*, Plenum Publishing Corporation, New York, (1994).
- [40] Giacovazzo, C., Monaco, H. L., Viterbo, D., Scordari, F., Gilli, G., Zanotti, G., Catti,M., *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, New York, (1992).
- [41] Clegg, W., *Crystal Structure Determination*, Oxford University Press, 35, (1998).

[42] Stout, G. H., Jensen, L. H., *X-Ray Structure Determination*, The McMillan Copt. Collier- McMillan Ltd., London, (1968).

[43] Akbal, T., “Tek kristal X-ışınları yöntemi ile  $C_{22}H_{16}N_2O_2S_2$ ,  $C_{21}H_{12}N_2O_2$ ,  $C_{17}H_{14}N_2O$  ve  $C_{13}H_{20}N_2O_3S$  kristallerinin yapılarının analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 16-39, (2005).

[44] Alpaslan, G., “Tek kristal X-ışınları yöntemi ile  $C_{12}H_{13}ClN_2O_3$ ,  $C_{12}H_{12}ClFN_2O_3$ ,  $C_{13}H_{15}ClN_2O_4$ ,  $C_{12}H_{12}Cl_2N_2O_3$ ,  $C_{13}H_{15}ClN_2O_3$  ve  $C_{14}H_{17}ClN_2O_3$  kristallerinin yapılarının analizi”, Yüksek Lisans Tezi, *Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Samsun, 6-29, (2006).

[45] Yahşi, Y., “Onno Ve Ono Tipi Schiff Baz Ligandları Kullanılarak Eldeedilen Bazı Yeni Geçiş Metali Komplekslerinin Sentezlenmesi, Kristal Yapılarının Ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi”, Doktora Tezi, *Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Balıkesir, (2010).

[46] Galstyan, A., Miguel, P. J. S., Wolf, J., Freisinger, E., Lippert, B., “Discrete Molecular Squares  $\{[(en)M(CN)_4]\}^{4+}$  Derived from  $[(en)M(CN)_2](M = Pt^{II}, Pd^{II})$ ”, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 1649–1656, (2011).

[47] Liu, F., Chen, W., “Solid state structures of the chiral heterobimetallic complexes  $[Cu(dach)_2][Pt(CN)_4] \cdot 2H_2O$ ,  $[Ni(dach)_3][Pt(CN)_4] \cdot 2DMF \cdot H_2O$ , and  $[Pd(dach)_2][Pt(CN)_4] \cdot H_2O$  (dach = 1 R, 2 R -diaminocyclohexane)”, *Journal of Coordination Chemistry*, 59(14), 1629–1639, (2006).