

T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

TİYOFEN-2,5-DİKARBOKSİLAT KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN  
X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİYLE ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Servet Uğur OĞUZ

Fizik Anabilim Dalı

EYLÜL 2014  
SAMSUN





T.C.  
ONDOKUZ MAYIS ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



FİZİK ANABİLİM DALI

TİYOFEN-2,5-DİKARBOKSİLAT KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN  
X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİYLE ARAŞTIRILMASI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Servet Uğur OĞUZ  
11210126

Tezin Savuma Tarihi : 25 Eylül 2014

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR



**Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Fizik Anabilim Dalında**

**Servet Uğur OĞUZ Tarafından Hazırlanan**

**TİYOFEN-2,5-DİKARBOKSİLAT KOMPLEKSLERİNİN  
SENTEZİ VE YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN  
X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİYLE ARAŞTIRILMASI**

**başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından 25/09/2014 tarihinde yapılan sınav ile  
YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.**

**Başkan** : **Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR** .....  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

**Jüri Üyeleri** : **Prof. Dr. Ahmet ERDÖNMEZ** .....  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

: **Prof. Dr. Hümeysra BATI** .....  
Ondokuz Mayıs Üniversitesi

**25/09/2014**

**Prof. Dr. Hüseyin DEMİR**  
Enstitü Müdürü



## ÖNSÖZ

Yüksek lisans öğrenimimin her aşamasında bilgi ve engin tecrübesiyle beni yönlendiren, her konuda yakın ilgisini ve desteğini gördüğüm, bilimsel çalışma yöntemleri ve disiplini ile örnek olan değerli tez danışmanı hocam Sayın Prof. Dr. Orhan BÜYÜKGÜNGÖR'e,

Tezimde yer alan kristallerin sentezlenmesinde emeği geçen Sayın Prof. Dr. Okan Zafer YEŞİLEL'e,

Bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan, çalışmalarımın her aşamasında bana yardımcı olan ve kendisini bir hocadan daha çok abi gibi sevdiğim Sayın Yrd. Doç. Dr. Ersin TEMEL'e,

Çalışmalarım süresince beni her zaman destekleyen, çok değerli arkadaşlığı ile hep yanımda olan Ersin İNKAYA'ya,

Ayrıca tüm hayatım boyunca manevi ve maddi desteklerini hiç esirgemeyen, her zaman yanımda olan çok değerli canım aileme en içten dileklerle teşekkür ederim.

Eylül 2014

Servet Uğur OĞUZ

Fizikçi



## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

ÖNSÖZ.....	v
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	xi
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xiii
KISALTMALAR .....	xvii
ÖZET.....	xix
ABSTRACT .....	xxi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>2. GENEL BİLGİLER .....</b>	<b>5</b>
2.1. Tiyofen-2,5-dikarboksilik Asit.....	5
2.2. Tiyofen-2,5-dikarboksilik Asitin Ligant Özelliği .....	6
<b>3. X-IŞINLARI.....</b>	<b>9</b>
3.1. X-Işınları ve Elde Edilmesi .....	9
3.2. X-Işınlarının Kristal Yapı ile Etkileşimi ve Bragg Yasası.....	14
3.3. X-Işınlarının Kristallerden Saçılması.....	17
3.3.1. Bir elektron tarafından saçılma .....	17
3.3.2. Bir atom tarafından saçılma .....	17
3.3.3. Birim hücre tarafından saçılma ve yapı faktörü ( $F_{hkl}$ ).....	19
3.3.4. Anormal saçılma .....	21
3.4. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler .....	22
3.4.1. Skala faktörü (K).....	22
3.4.2. Lorentz faktörü düzeltmesi (L) .....	23
3.4.3. Kutuplanma faktörü düzeltmesi (P) .....	23
3.4.4. Debye-Waller sıcaklık faktörü (T) .....	23
3.4.5. Soğurma faktörü düzeltmesi (A).....	24

3.4.6. Sönüm faktörü düzeltilmesi (E).....	25
<b>4. KRİSTAL YAPI .....</b>	<b>27</b>
4.1. Kristal Örgü ve Birim Hücre .....	27
4.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri .....	29
4.3. Nokta Grupları.....	31
4.3.1. Dönme işlemi ve simetri eksenini .....	32
4.3.2. Terslenme işlemi ve simetri merkezi.....	32
4.3.3. Yansıma işlemi ve simetri düzlemi .....	33
4.3.4. Dönme-Yansıma işlemi ve elemanı .....	34
4.3.5. Değişmezlik işlemi .....	35
4.4. Uzay Grupları .....	35
<b>5. VERİ TOPLAMA VE DEĞERLENDİRME .....</b>	<b>37</b>
5.1. STOE IPDS II Difraktometresi .....	37
5.1.1. Alan dedektörleri.....	40
5.1.2. Görüntü plakasının çalışma prensibi .....	41
5.2. STOE IPDS II Difraktometresi ile Veri Toplama .....	42
<b>6. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ .....</b>	<b>45</b>
6.1. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu .....	45
6.2. Patterson Yöntemi .....	46
6.3. Direkt Yöntemler.....	48
<b>7. KRİSTAL YAPI ARITIMI .....</b>	<b>51</b>
7.1. Fark-Fourier Yöntemi.....	51
7.2. En Küçük Kareler Yöntemi .....	52
7.3. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi.....	52
<b>8. MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>	<b>55</b>
8.1. Materyal.....	55
8.2. Yöntem .....	56
8.3. Komplekslerin Sentezi.....	56
8.3.1. Bis(2-amino-3-hidroksipiridinyum)tiyofen-2,5-dikarboksilat dihidrat [(ahpyH) <sub>2</sub> (tdc)·2H <sub>2</sub> O] (I) Kompleksinin sentezi .....	56
8.3.2. Tetraakuabis(hidrojen tiyofen-2,5-dikarboksilat)çinko(II) dihidrat [Zn(Htdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (II) Kompleksinin sentezi.....	57

8.3.3. Poli-Bis[bis(1-metilimidazol)( $\mu$ -tiyofen-2,5-dikarboksilat)Çinko(II) [Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -tdc) <sub>2</sub> (1-meim) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (III) Kompleksinin sentezi .....	57
8.3.4. Catena-poli- $\mu$ -tiyofen-2,5-dikarboksilatobis(2,2-dimetilpropan-1,3- diamin)çinko(II) [Zn( $\mu$ -tdc)(dmpen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (IV) Kompleksinin sentezi .....	57
8.3.5. Diakua( $\mu$ -etilendiamin)bis(etilendiamin)bis( $\mu$ -tiyofen-2,5-dikarboksilat) diçinko(II) dihidrat [Zn <sub>2</sub> (tdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ( $\mu$ -en)(en) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O (V) Kompleksinin sentezi .....	58
<b>9. BULGULAR ve TARTIŞMA .....</b>	<b>59</b>
9.1. (ahpyH) <sub>2</sub> (tdc) $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O (I) Kristali .....	59
9.1.1. (ahpyH) <sub>2</sub> (tdc) $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O (I) Kristalinin yapı çözümü ve arıtımı .....	59
9.1.2. (ahpyH) <sub>2</sub> (tdc) $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O (I) Kristali üzerine tartışma.....	61
9.2. [Zn(Htdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O (II) Kristali .....	65
9.2.1. [Zn(Htdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O (II) Kristalinin yapı çözümü ve arıtımı .....	65
9.2.2. [Zn(Htdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O (II) Kristali üzerine tartışma .....	67
9.3. [Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -tdc) <sub>2</sub> (1-meim) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (III) Kristali.....	72
9.3.1. [Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -tdc) <sub>2</sub> (1-meim) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (III) Kristalinin yapı çözümü ve arıtımı .....	72
9.3.2. [Zn <sub>2</sub> ( $\mu$ -tdc) <sub>2</sub> (1-meim) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (III) Kristali üzerine tartışma.....	76
9.4. [Zn( $\mu$ -tdc)(dmpen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (IV) Kristali.....	80
9.4.1. [Zn( $\mu$ -tdc)(dmpen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (IV) Kristalinin yapı çözümü ve arıtımı .....	80
9.4.2. [Zn( $\mu$ -tdc)(dmpen) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub> (IV) Kristali üzerine tartışma.....	83
9.5. [Zn <sub>2</sub> (tdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ( $\mu$ -en)(en) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O (V) Kristali.....	87
9.5.1. [Zn <sub>2</sub> (tdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ( $\mu$ -en)(en) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O (V) Kristalinin yapı çözümü ve arıtımı .....	87
9.5.2. [Zn <sub>2</sub> (tdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ( $\mu$ -en)(en) <sub>2</sub> ] $\cdot$ 2H <sub>2</sub> O (V) Kristali üzerine tartışma .....	89
<b>10. SONUÇ VE ÖNERİLER.....</b>	<b>95</b>
<b>KAYNAKLAR .....</b>	<b>99</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>105</b>



## ÇİZELGELER LİSTESİ

### Sayfa

<b>Çizelge 4.1.</b> Kristal Sistemleri ve Bravais örgüler.....	28
<b>Çizelge 4.2.</b> Simetri elemanları ve simetri işlemleri.....	31
<b>Çizelge 8.1.</b> Bileşiklerin sentezinde kullanılan ligantlar ve bazı fiziksel özellikleri.	55
<b>Çizelge 9.1.</b> (ahpy) <sub>2</sub> (tdc)·2H <sub>2</sub> O (I) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.....	59
<b>Çizelge 9.2.</b> (ahpyH) <sub>2</sub> (tdc)·2H <sub>2</sub> O (I) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve U <sub>iso</sub> <sup>*</sup> /U <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> ) değerleri.....	60
<b>Çizelge 9.3.</b> (ahpyH) <sub>2</sub> (tdc)·2H <sub>2</sub> O (I) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).....	64
<b>Çizelge 9.4.</b> (ahpyH) <sub>2</sub> (tdc)·2H <sub>2</sub> O (I) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °).....	65
<b>Çizelge 9.5.</b> [Zn(Htdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (II) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.....	65
<b>Çizelge 9.6.</b> [Zn(Htdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (II) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve U <sub>iso</sub> <sup>*</sup> /U <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> ) değerleri.....	67
<b>Çizelge 9.7.</b> [Zn(Htdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (II) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).....	71
<b>Çizelge 9.8.</b> [Zn(Htdc) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ]·2H <sub>2</sub> O (II) molekülüne ait hidrojen bağları (Å, °) ..	71
<b>Çizelge 9.9.</b> [Zn <sub>2</sub> (μ-tdc) <sub>2</sub> (1-meim) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (III) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.....	72
<b>Çizelge 9.10.</b> [Zn <sub>2</sub> (μ-tdc) <sub>2</sub> (1-meim) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (III) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve U <sub>iso</sub> <sup>*</sup> /U <sub>eq</sub> (Å <sup>2</sup> ) değerleri.....	73
<b>Çizelge 9.11.</b> [Zn <sub>2</sub> (μ-tdc) <sub>2</sub> (1-meim) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (III) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).....	79
<b>Çizelge 9.12.</b> [Zn <sub>2</sub> (μ-tdc) <sub>2</sub> (1-meim) <sub>4</sub> ] <sub>n</sub> (III) molekülüne ait hidrojen bağları (Å, °)..	80

<b>Çizelge 9.13.</b> $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$ (IV) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.....	80
<b>Çizelge 9.14.</b> $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$ (IV) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ ( $\text{Å}^2$ ) değerleri. ....	82
<b>Çizelge 9.15.</b> $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$ (IV) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları ( $\text{Å}$ ), bağ açıları ( $^\circ$ ) ve torsiyon açıları ( $^\circ$ ). ....	86
<b>Çizelge 9.16.</b> $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$ (IV) molekülüne ait hidrojen bağları ( $\text{Å}$ , $^\circ$ ). ....	86
<b>Çizelge 9.17.</b> $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (V) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları. ....	87
<b>Çizelge 9.18.</b> $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (V) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ ( $\text{Å}^2$ ) değerleri. ....	88
<b>Çizelge 9.19.</b> $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (V) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları ( $\text{Å}$ ), bağ açıları ( $^\circ$ ) ve torsiyon açıları ( $^\circ$ ). ....	93
<b>Çizelge 9.20.</b> $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (V) molekülüne ait hidrojen bağları ( $\text{Å}$ , $^\circ$ ). ....	94
<b>Çizelge 10.1.</b> İncelenen moleküllere ait bazı kristalografik bilgilerin karşılaştırmalı listesi. ....	96

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

Şekil 2.1. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin yapısı.....	5
Şekil 2.2. Monoanyonik tiyofen-2,5-dikarboksilat (Htdc) (a) ve dianyonik tiyofen-2,5-dikarboksilat (tdc) (b).....	6
Şekil 2.3. Tiyofen-2,5-dikarboksilat ligantının bağlanma modları.....	7
Şekil 3.1. X-ışını tüpü .....	10
Şekil 3.2. Hızlandırıcı gerilime bağlı olarak elde edilen sürekli X-ışını spektrumu..	11
Şekil 3.3. Karakteristik X-ışınlarının elde edilmesi.....	12
Şekil 3.4. Molibden'in X-ışını spektrumu. ....	13
Şekil 3.5. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi. ....	14
Şekil 3.6. Bragg yasasının şematik gösterimi. ....	15
Şekil 3.7. X-ışınlarının bir atom tarafından saçılması. ....	18
Şekil 4.1. Birim Hücre .....	27
Şekil 4.2. Bir düzlemin miller indisi.....	30
Şekil 4.3. BF <sub>3</sub> molekülünün dönme eksenlerinin gösterilişi.....	32
Şekil 4.4. İnversiyon merkezi ve inversiyon işleminin uygulanması. ....	33
Şekil 4.5. H <sub>2</sub> O molekülüne yansıma işleminin uygulanması.....	34
Şekil 4.6. CH <sub>4</sub> molekülüne dönme-yansıma işleminin uygulanması.....	35
Şekil 4.7. Kristal sistem, bravais örgü, nokta grubu ve uzay grubu arasındaki ilişki.	36
Şekil 5.1. STOE IPDS II difraktometresinin şematik gösterimi.....	37
Şekil 5.2. STOE IPDS II difraktometresinin iç kısım görünümü. ....	38
Şekil 5.3. Kolimatör.....	39
Şekil 5.4. Gonyometre başlığı ve difraktometre içindeki konumu. ....	40
Şekil 9.1. (ahpyH) <sub>2</sub> (tdc)·2H <sub>2</sub> O (I) molekülünün Ortep-3 programı kullanılarak %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir.....	62

- Şekil 9.2.** (ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) molekülünde  $R_2^2(10)$  ve  $R_2^2(8)$  halkalarının Ortep-3 programı kullanılarak gösterimi. Kesikli çizgiler molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. .... 63
- Şekil 9.3.** (ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) molekülünün birim hücre istiflenmesi.  $R_6^4(20)$  halkasının Mercury programı kullanılarak gösterimi. Kesikli çizgiler molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. .... 64
- Şekil 9.4.** [Zn(Htdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (II) molekülünün Ortep-3 programı kullanılarak %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir. .... 68
- Şekil 9.5.** [Zn(Htdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (II) molekülünde  $R_4^2(24)$ ,  $R_2^2(20)$ ,  $R_6^4(16)$  ve  $S(6)$  halkalarının Mercury programı kullanılarak gösterimi. Kesikli çizgiler molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir. .... 70
- Şekil 9.6.** [Zn(Htdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (II) molekülünün birim hücre istiflenmesi.  $R_4^2(8)$  halkasının Ortep-3 programı kullanılarak gösterimi. Kesikli çizgiler molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir. .... 70
- Şekil 9.7.** [Zn<sub>2</sub>(μ-tdc)<sub>2</sub>(1-meim)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (III) molekülünün Ortep-3 programı kullanılarak %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı. .... 76
- Şekil 9.8.** [Zn<sub>2</sub>(μ-tdc)<sub>2</sub>(1-meim)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (III) molekülünün zik-zak yapısı. .... 77
- Şekil 9.9.** [Zn<sub>2</sub>(μ-tdc)<sub>2</sub>(1-meim)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (III) molekülünde 2D tabakasının bir gösterimi. 78
- Şekil 9.10.** [Zn<sub>2</sub>(μ-tdc)<sub>2</sub>(1-meim)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (III) molekülünde kristal paketlenmesi.  $R_2^1(10)$  ve  $R_2^2(10)$  halkalarının gösterimi. .... 78
- Şekil 9.11.** [Zn(μ-tdc)(dmpen)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (IV) molekülünün Ortep-3 programı kullanılarak %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir. .... 83
- Şekil 9.12.** [Zn(μ-tdc)(dmpen)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (IV) molekülünde  $R_2^1(6)$ ,  $R_2^2(12)$  ve  $R_2^2(20)$  halkalarının Mercury programı kullanılarak gösterimi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir. .... 85

- Şekil 9.13.**  $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$  (IV) molekülünde kristal paketlenmesi. .... 85
- Şekil 9.14.**  $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V) molekülünün Ortep-3 programı kullanılarak %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir. .... 90
- Şekil 9.15.**  $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V) molekülündeki su kümeleri. Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir. .... 92
- Şekil 9.16.**  $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V) molekülünde  $R_2^2(20)$  halkalarının Mercury programı kullanılarak gösterimi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir. .... 92
- Şekil 9.17.**  $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V) molekülünde kristal paketlenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir. .... 93
- Şekil 10.1.** Komplekslerde gözlenen tiyofen-2,5-dikarboksilatın Zn(II) iyonlarına bağlanma biçimleri. .... 97



## KISALTMALAR

<b>H<sub>2</sub>tdc</b>	: Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit
<b>Htdc</b>	: Monoanyonik tiyofen-2,5-dikarboksilat
<b>tdc</b>	: Dianyionik tiyofen-2,5-dikarboksilat
<b>ahpy</b>	: 2-amino-3-hidroksipiridin
<b>ahpyH</b>	: 2-amino-3-hidroksipiridinyum
<b>1-meim</b>	: 1-metilimidazol
<b>dmpen</b>	: 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin
<b>en</b>	: etilendiamin
<b>1D</b>	: Tek boyutlu
<b>2D</b>	: İki boyutlu
<b>3D</b>	: Üç boyutlu



**TİYOFEN-2,5-DİKARBOKSİLAT KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve  
YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN X-IŞINI KIRINIMI YÖNTEMİYLE  
ARAŞTIRILMASI**

**ÖZET**

Bu çalışma, Bis(2-amino-3-hidroksipiridinyum) tiyofen-2,5-dikarboksilat dihidrat [(ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O] (I), Tetraakuabis(hidrojen tiyofen-2,5dikarboksilat) çinko(II) dihidrat [Zn(Htdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (II), Poli-Bis[bis(1-metilimidiazol)(μ-tiyofen-2,5-dikarboksilat)çinko(II)] [Zn<sub>2</sub>(μ-tdc)<sub>2</sub>(1-meim)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (III), Catena-poli-μ-tiyofen-2,5-dikarboksilatobis(2,2-dimetilpropan-1,3-diamin)çinko(II) [Zn(μ-tdc) (dmpen)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (IV), ve Diakua(μ-etilendiamin)bis(etilendiamin)bis(μ-tiyofen-2,5-dikarboksilat) diçinko(II) dihidrat [Zn<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ-en)(en)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (V)'in kristal yapıları, X-ışını kırınımları tekniği ile belirlenmiştir.

İncelenen tüm kristaller Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında sentezlenmiştir. Kristal verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Kristalografi Laboratuvarındaki STOE IPDS II difraktometresinde toplanmıştır.

Moleküllerin kristal yapıları, WinGX paket programı içinde bulunan SHELXS-97 programı yardımıyla direkt yöntemler kullanılarak çözülmüş ve SHELXL-97 programı yardımıyla en küçük kareler yöntemi ile arıtılmıştır.

Yapıların geometrik parametreleri (bağ uzunlukları, bağ açıları, burulma açıları), molekül içi ve moleküller arası etkileşimleri hakkında bilgiler elde edilmiştir ve yorumlanmıştır.

X-ışını kırınım çalışmalarında ağırlıklı olarak tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin bileşiklerdeki ligant davranışı ile kristal paketlenmesindeki rolüne değinilmiştir. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ligantının Zn(II) metal iyonlarına karboksil grubunun oksijen atomu üzerinden tek veya çift dişli koordine olduğu belirlendi. Ayrıca Zn(II) iyonlarının bozuk oktahedral geometrisiyle veya bozuk tetrahedral geometrisiyle koordineli olduğu görüldü.

**Anahtar Kelimeler :** X-Işını Kristalografisi; Tiyofen-2,5-dikarboksilik Asit; Tiyofen-2,5-dikarboksilat Kompleksleri; 2-amino-3-hidroksipiridin; 1-metilimidazol; 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin; Etilendiamin; Zn(II) Kompleksleri.



**THE SYNTHESIS OF THIOPHENE-2,5-DICARBOXYLATE COMPLEXES  
AND THE RESEARCH OF THEIR STRUCTURAL PROPERTIES BY X-  
RAY DIFFRACTION METHOD**

**ABSTRACT**

In this study, the crystal structures of Bis(2-amino-3-hydroxypyridinium) thiophene-2,5-dicarboxylate dihydrate [(ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O] (I), Tetraaquabis(hydrogen thiophene-2,5-dicarboxylate)zinc(II) dihydrate [Zn(Htdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (II), Poly-Bis[bis(1-methylimidazole)(μ-thiophene-2,5-dicarboxylate)zinc(II)] [Zn<sub>2</sub>(μ-tdc)<sub>2</sub>(1-meim)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (III), Catena-poly-μ-thiophene-2,5-dicarboxylato bis(2,2-dimethylpropane-1,3-diamine)zinc(II) [Zn(μ-tdc)(dmpen)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> and Diaqua(μ-ethylenediamine) bis(ethylenediamine)bis(μ-thiophene-2,5-dicarboxylate)dizinc(II) dihydrate [Zn<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ-en)(en)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (V) have been determined by X-ray diffraction technique.

All crystals investigated in this study were synthesized in the Research Laboratory of Chemistry Department at Eskişehir Osmangazi University. The crystal data were collected on a STOE IPDS-II diffractometer in the Crystallography Laboratory of Physics Department at Ondokuz Mayıs University.

The crystal structures of the molecules have been solved by using direct methods with the program SHELXS-97 and refined by using least squares refinement with the program SHELXL-97 in WinGX packet program.

Geometrical parameters (bond lengths, bond angles, torsion angles), intramolecular and intermolecular interactions of the structures were obtained and interpreted.

In X-ray studies, thiophene-2,5-dicarboxylic acid was investigated by considering its ligand behaviour as well as its role in crystal packing. The thiophene-2,5-dicarboxylic acid ligand coordinates to the Zn metal ions through the oxygen atom of carboxyl group as mono- or bidentate manner. In addition, Zn(II) ion was found to be coordinated with distorted octahedral geometry or distorted tetrahedral geometry.

**Key Words :** X-Ray Crystallography; Thiophene-2,5-dicarboxylic Acid; Thiophene-2,5-dicarboxylate Complexes; 2-amino-3-hydroxypyridine; 1-methylimidazole; 2,2-dimethylpropane-1,3-diamine; ethylenediamine; Zn(II) Complexes.



## 1. GİRİŞ

Kristalografi, kristal halindeki maddelerde atomların düzenlenişini belirleyen, fiziksel ve kimyasal yapılarını inceleyen bir bilim dalıdır. Maddelerin fiziksel ve kimyasal özellikleri kristal yapının içerdiği düzen ve moleküler yapı ile oldukça yakından ilişkili olduğundan dolayı, kristal yapı çalışmaları geçmişten günümüze her zaman olduğu gibi büyük önem taşımaya devam etmektedir.

X-ışını (veya nötron) difraksiyonu ile kristal yapı analizinin temel amacı, incelenen kristalin içeriğinin ayrıntılı bir görüntüsünü atomik seviyede elde etmektir. Elde edilen bu görüntüye dayanarak yapıda bulunan bütün atomların konumları belirlendikten sonra, bağ uzunlukları, bağ açıları, belirli atomların oluşturduğu düzlemler (düzlem denklemleri), düzlemler arası açılar, bağlar etrafındaki torsiyon açıları gibi moleküler geometriye ait ilgilenilen özellikler hesaplanabilir.

Kristaller üç boyutta periyodik aralıklarda ve aynı yönelimde dizilmiş olan atom gruplarıdır. Düzenli ve kendini tekrarlayan iç yapıları nedeniyle kristaller, yapı analizi için ideal materyallerdir. Kristalografide incelenen maddelerin çoğu doğal olarak kristal halinde meydana gelmedikleri için bu maddeler kimyasal yöntemlerle kristalleştirilir.

Bir metal atomun, ligant adı verilen farklı sayıda atom veya atom gruplarıncı koordine edilmesiyle oluşan bileşiğe koordinasyon bileşiği denir. Koordinasyon bileşiklerinden boyar madde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayisinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, metarüljide, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında ve bunlardan başka daha birçok alanda yararlanılmakta ve yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar yoğun bir şekilde devam etmektedir [1].

Günümüze kadar pek çok koordinasyon bileşiği sentezlenmiştir ve sentezlenen bu bileşiklerin yapılarının aydınlatılmasında X-ışını kırınımı, kızılötesi spektroskopisi, morötesi görünür bölge spektroskopisi, manyetik duyarlılık, termik analiz, elementel analiz gibi teknikler kullanılmaktadır. X-ışınları kırınım yöntemi ile bileşiklerin kesin yapıları belirlenebildiği için kompleks yapıların aydınlatılmasında kullanılan çok önemli bir yöntemdir. Bu yöntem ile kompleksdeki

merkez atomuna koordine olan ligantların sayısı ve konumları, hangi atomlar üzerinden koordine oldukları, kompleksteki atomlara ait bağ uzunlukları ve bağ açıları, kompleksin geometrisi, birim hücrenin türü, birim hücredeki molekül sayısı ve birim hücrenin hacmi gibi kristal parametreler belirlenerek kompleksin yapısı tamamen aydınlatılır. Ayrıca X-ışınları kırınım yöntemi, moleküler paketlenme ve molekül içi etkileşimler hakkında da bilgiler vermektedir.

Bu kompleks yapılar monomerik yapıda elde edilebildikleri gibi polimerik yapıda da sentezlenen pek çok koordinasyon bileşiği vardır ve bu alandaki çalışmalar genel olarak koordinasyon polimerleri olarak adlandırılmaktadır. Koordinasyon polimeri metal atomlarını birbirine bağlayan köprü ligantların kullanılmasıyla oluşan polimerik yapılardır. Metal iyonuna ve metalin değerliğine bağlı olarak tetrahedral, oktahedral, kare piramidal, üçgen bipiramidal, üçgen çiftprizma v.b. gibi çeşitli koordinasyon geometrileri bulunmaktadır [2].

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde, çok dişli ligant özelliğine sahip karboksilat grubu içeren ligantlar daha fazla kullanılmaktadır. Karboksilik asitler, proton verici karboksil grubu içeren ve -COOH formülüne sahip organik asitlerdir. Halkalı dikarboksilik asitler, yapısında bulundurduğu iki karboksilik asit grubundaki dört oksijen ve tiyofen, pirazol, pirazin, imidazol ve pirimidin gibi bir halka eşliğinde, halkalarda bulunan verici azot veya kükürt atomları ile metal atomlarına koordine olabilmekte ve farklı koordinasyon modları içeren polimerik kompleksler oluşturabilmektedir. Buna ek olarak, koordinasyon polimerleri kullanılan metal atomuna ve liganta bağlı olarak bir boyutlu, iki boyutlu ve üç boyutlu olabilmektedir ve bir boyutlu (1D) çokçekerdekli zincirlerin koordine kovalent bağlar ile birbirine bağlanması ile iki boyutlu (2D) ve üç boyutlu (3D) polimerler meydana gelebilmektedir [3].

Bu çalışmada halkalı karboksilik asitlerin bir üyesi olan tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ( $H_2tdc$ ) birincil ligant olarak seçildi. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin Zn(II) geçiş metali ile karışık ligantlı kompleksleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında sentezlendi ve tek kristalleri elde edildi. Elde edilen tek kristallere ait X-ışını verileri Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümünde bulunan Kristalografi Laboratuvarındaki STOE IPDS II difraktometresiyle toplandı. Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA [4] ve X-RED32 [4] programları kullanılmıştır. Yapı çözümü sırasında WinGX [5] paketi içindeki

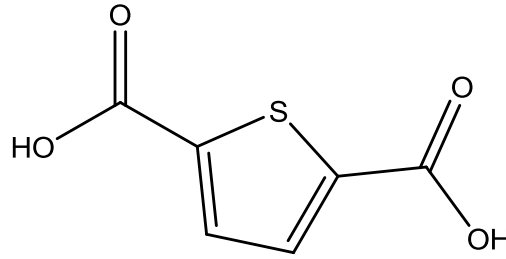
SHELXS-97 [6] yazılımı, çözülen yapıların arıtımı sırasında SHELXL-97 [6] yazılımı kullanıldı ve bulunan sonuçları görsel hale getirmek için ORTEP-III [7] programı ve Mercury [8] programı kullanıldı.



## 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Tiyofen-2,5-dikarboksilik Asit

Yapısında karboksil grubu bulunduran ligantlar, farklı boyutlarda polimerik kompleksler vermesi ve farklı koordinasyon özellikleri sergilemesinden dolayı oldukça fazla çalışılmıştır. İki karboksil grubu içeren tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ( $H_2tdc$ ), halkada kükürt atomu bulundurması nedeniyle diğer karboksilik asitlerden ayrılmaktadır (Şekil 2.1).  $H_2tdc$ 'nin yapısındaki tiyofen halkası kükürt içeren kararlı aromatik yapıların en basit örneğidir. Tiyofen  $4n+2\pi$  elektron kuralına uyar ve bu nedenle aromatik olarak kabul edilir [9].

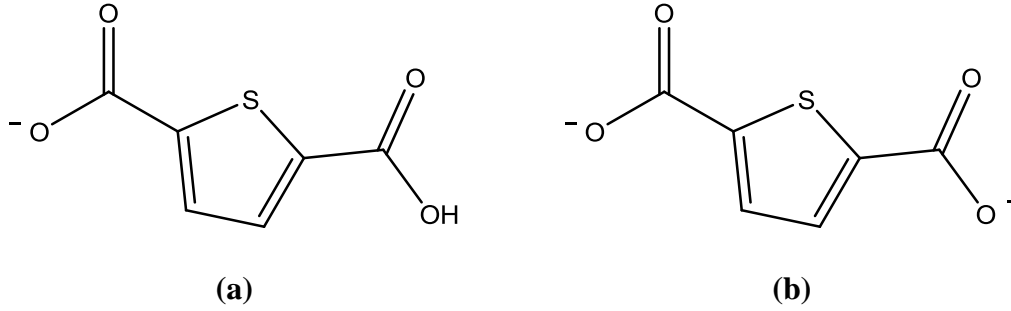


Şekil 2.1. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin yapısı.

Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit çok iyi yük transfer özelliği göstermektedir. Bunun sebebi, kükürt (S) atomunun yarıçapı C, N ve O atomlarının yarıçaplarından daha büyük olduğu için, eşleşmemiş elektronları aromatik halkaya daha kolay delokalize olur ve böylelikle tiyofen elektronca zengin çok atomlu halka olarak düşünülebilir [10]. Ayrıca  $H_2tdc$  bu özelliğinden dolayı, endüstride floresans teknolojisinde kullanılmaktadır [11, 12]. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asitin potansiyel bir anti-kanser ajan olduğu da bildirilmiştir [13].

Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ( $H_2tdc$ ) koordinasyon polimerleri oluşturmak için mükemmel bir yapı bloğudur [14].  $H_2tdc$ 'nin farklı koordinasyon özelliklerine sahip olmasından dolayı çeşitli koordinasyon polimerlerinin sentezinde tercih edilebilmektedir. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit, yapısında bulundurduğu hidrojenlerin uzaklaşmasıyla hem monoanyonik ( $Htdc$ ) hem de dianyonik ( $tdc$ )

olarak bulunabilmektedir. Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit ligantının, monoanyonik ve dianyonik formu Şekil 2.2’de görülmektedir.



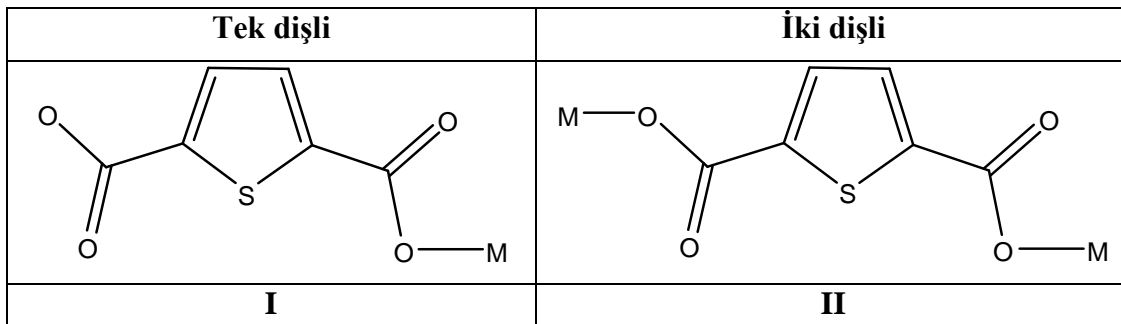
**Şekil 2.2.** Monoanyonik tiyofen-2,5-dikarboksilat (Htdc) (a) ve dianyonik tiyofen-2,5-dikarboksilat (tdc) (b).

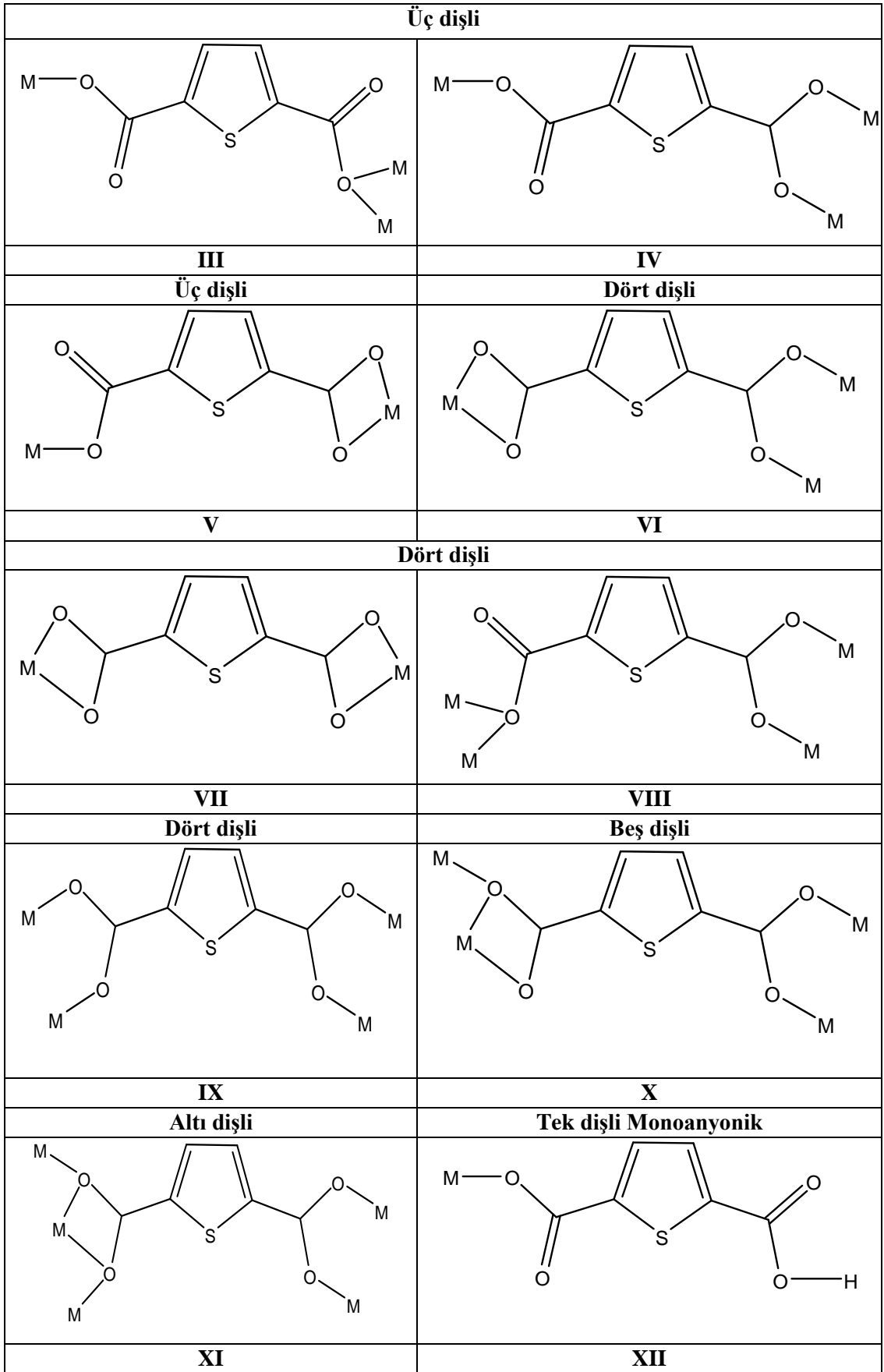
## 2.2. Tiyofen-2,5-dikarboksilik Asitin Ligant Özelliği

Merkez atomuna koordine olabilen, üzerlerinde bir ya da daha fazla sayıda ortaklanmamış elektron çifti bulduran atom veya atom gruplarından oluşmuş molekül veya iyonlara ligant adı verilir.

Tiyofen-2,5-dikarboksilat (tdc) yapısında bulundurduğu iki karboksil grubundaki oksijen atomları ile kolaylıkla metal atomlarına koordine olabilmektedir ve termal kararlılığı ile simetrisi nedeniyle farklı yapısal özelliklere sahip koordinasyon polimerleri elde edilebilmektedir. Tiyofen-2,5-dikarboksilat ligantının çok sayıda kompleksi literatürde mevcuttur. Bu komplekslerde, Htdc ve tdc ligantlarının tek dişli, iki dişli, üç dişli, dört dişli, beş dişli hatta altı dişli köprü ligantı olarak metal iyonuna koordine olabildiği görülmektedir.

Şimdiye kadar sentezlenen tüm tiyofen-2,5-dikarboksilat kompleksleri incelendiğinde tiyofen-2,5-dikarboksilat ligantının metal atomlarına oniki farklı şekilde koordine olduğu görülmektedir (Şekil 2.3).





**Şekil 2.3.** Tiyofen-2,5-dikarboksilat liganının bağlanma modları.



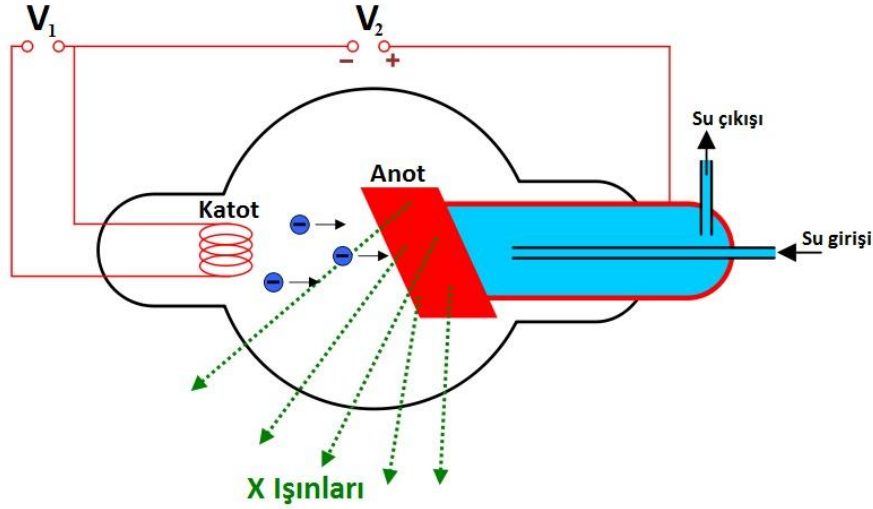
### 3. X-IŞINLARI

#### 3.1. X-Işınları ve Elde Edilmesi

Yüksek enerjili elektronların metal hedefteki atomlarla çarpışarak hızlarının aniden azalmasıyla meydana gelen ve 0,1-100 Å aralığında dalgaboylarına sahip olan elektromanyetik dalgalara X-ışınları denir. X-ışınları Alman fizikçi Wilhelm Roentgen tarafından 1895’de keşfedilmiştir. Bu ışınlar kısa dalga boylu elektromagnetik dalgalardır. Elektromagnetik spektrumda mor ötesi ışınlarla, gama ışınları arasındaki bölgede yer alan X-ışınları, girginlik dereceleri az olan (dalga boyu büyük) yani “yumuşak X-ışını” ve girginlik dereceleri fazla olan (dalga boyu küçük) yani “sert X-ışını” olmak üzere iki kısma ayrılabilir. Kırınım deneylerinde kullanılan X-ışınları, dalgaboyu 0,5-2,5 Å aralığında olan X-ışınlarıdır.

X-ışınları ya da diğer adı ile Röntgen ışınları, kırınım açısı ile düzlemler arası ilişkinin daha kolay anlaşılmasını sağladığından dolayı bilim ve teknolojinin birçok dalında örneğin hasarsız muayene, kristal yapı çözümlenmesi, sağlık alanında ve daha birçok alanda kullanılmaktadır[15].

Havası boşaltılmış bir katot ışınları tüpünün içinde ısıtılan katoddan salınan elektronların, anot ile katot arasında uygulanan yüksek gerilim etkisi ile hızlandırılarak yüksek atom numaralı hedef anot metaline çarptırılması sonucu X-ışını oluşur. Böylece anot hedef X-ışını kaynağı haline gelir. Katottan salınan elektronların kinetik enerjisinin sadece yüzde ikisi kadarı elektromanyetik enerji olan X-ışınına dönüşür. Geriye kalan enerji ise hedefte ısıya dönüşür. X-ışını üretim düzeneği Şekil 3.1’de şematik olarak gösterilmektedir.



Şekil 3.1. X-ışını tüpü

X-ışını tüpündeki hedefin elektronlarla bombardıman edilmesi sonucu elde edilen X-ışınlarının maddenin içine işleyebilme gücüne “sertlik” denir. Bu ışınların sertliği başlıca iki şeye bağlıdır. Bunlardan birincisi, tüpdeki havanın ya da gazın ne derece boşaltılmış olduğudur, yani tüpte kalan gaz moleküllerinin sayısı ne kadar azsa, bu moleküllerle çarpışarak hedeften sapan elektronların sayısı da o kadar az olur. İkinci etken tüpe uygulanan gerilimin şiddeti, yani gerilim ne kadar yüksekse, hedefe çarpan elektron akımının darbe etkisi de o ölçüde büyük olur.

X-ışını tüpünün pencere kısmı, X-ışınını soğurmeyen saydam bir malzemeden olması gerekir. X-ışınını soğurmeyen malzeme atom numarası küçük ve işlenebilir bir malzeme olmalıdır. Bunun için en uygun malzeme berilyumdur. Bu yüzden X-ışını tüpünün pencere kısmı berilyum malzeme ile korunur [15]. X-ışını tüpünden elde edilen X-ışınları berilyum kaplı pencereden çıkarak kırınım veya inceleme yapılacak malzeme üzerine demet halinde yollanır. Hedeften çıkan X-ışınları nokta veya çizgi şeklinde üretilir.

Bir X-ışını tüpünden elde edilen X-ışınları sürekli spektrum ve karakteristik spektrum olarak gözlenir.

#### a. Sürekli spektrum :

Sürekli spektrum “beyaz ışınım” olarak da tanımlanır. Beyaz ışınım enerjisi, hedef metalin atom ağırlığı ve elektronları hızlandırmada kullanılan yüksek gerilimin büyüklüğünün karesiyle doğru orantılıdır [16].

Katot metalden gönderilen hızlandırılmış elektronlar bütün kinetik enerjilerini tek bir çarpışmada X-ışınlarına dönüştürür ve meydana gelen X-ışınının frekansı, enerjisinin korunumu ilkesi dikkate alınarak;

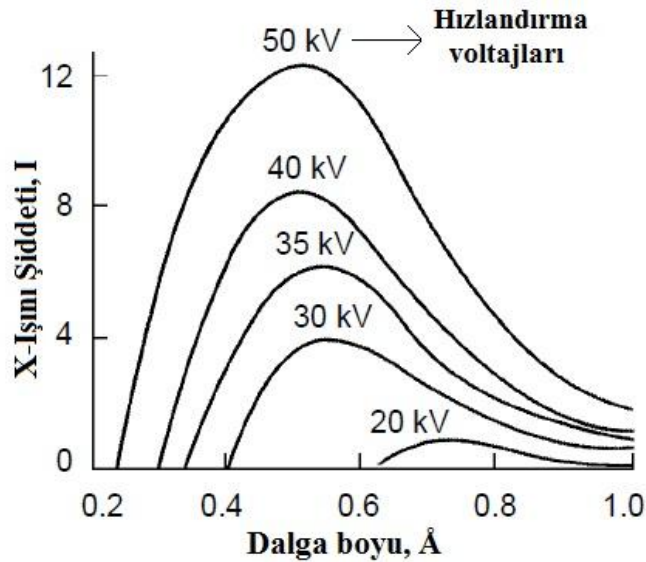
$$eV = hv \quad (3.1)$$

şeklinde yazılır.

Gerçekte bütün elektronlar hedefe eV enerjisi ile çarparlar ancak enerjilerinin tamamının foton olarak dönüşmüş olmasını beklemek pek doğru değildir. Çünkü ısı enerjisine dönüşüm de söz konusudur. Kinetik enerjinin büyük bir kısmı ısı enerjisine dönüşür ve geriye kalan küçük miktardaki enerji, anot hedefi bir X-ışını kaynağına dönüştürür. Bu şekilde sürekli bir spektrum elde edilir. Yayınlanan X-ışınının enerjisi uygulanan voltajla doğru orantılıdır (Şekil 3.2) ve sürekli spektrumun limit dalga boyu Angstrom (Å) olarak,

$$\lambda_{\min} = \frac{c}{\nu_{\max}} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V} \quad (3.2)$$

ifadesi ile verilir [17]. Burada,  $h=6,62 \times 10^{-27}$  erg.sn büyüklüğüne sahip Planck sabiti,  $c$  ışık hızı,  $\lambda$  angstrom ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$  cm) cinsinden dalga boyunu göstermektedir.



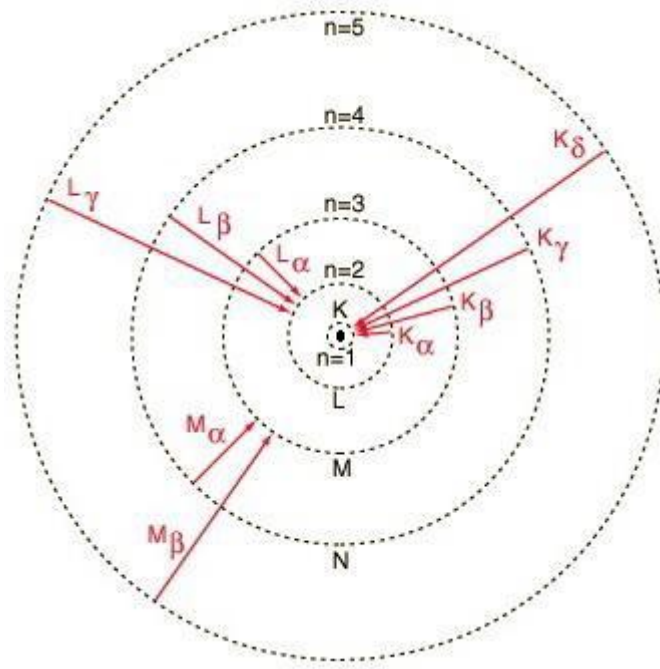
**Şekil 3.2.** Hızlandırıcı gerilime bağlı olarak elde edilen sürekli X-ışını spektrumu

#### **b. Karakteristik spektrum :**

Bir X-ışını tüpünde voltaj, kullanılan hedef metal için karakteristik olan belirli bir değerün üstüne yükseltir ise, belirli bazı dalgaboylarında sürekli spektruma ilave

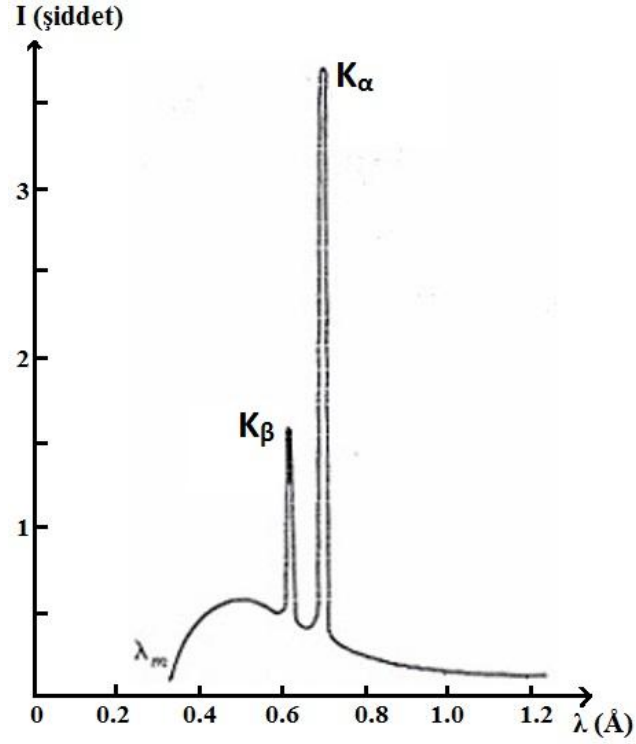
olarak keskin şiddet çizgileri görülür. Karakteristik spektrum; yeterli derecede kinetik enerjiye sahip elektronların, hedef atomun iç yörünge elektronlarını uyarmasıyla oluşur.

Hedefi bombardıman eden elektronlardan biri yeterli derecede kinetik enerjiye sahip ise hedef atomunun K kabuğundan dışarıya bir elektron fırlatır ve atomu uyarılmış hale getirir. Oluşan boşluk L kabuğundan ya da daha üst tabakadan gelen bir elektron ile hemen doldurur (Şekil 3.3) ve bu geçiş sırasında ortaya çıkan  $h\nu$  enerjisi karakteristik X-ışınını oluşturur.



Şekil 3.3. Karakteristik X-Işınlarının elde edilmesi.

K kabuğundaki boşluğun L'deki elektronlarla doldurulması ile  $K_{\alpha}$ , M'deki elektronlarla doldurulması ile  $K_{\beta}$  çizgisi oluşur. Karakteristik ışınımı elde etmek için, iç yörünge elektronlarını uyaracak kritik bir uyarma potansiyeline ihtiyaç duyulur. L ve K enerji seviyeleri arasındaki farkın M ve K seviyeleri arasındaki farktan daha az olması sebebiyle  $K_{\alpha}$  daima  $K_{\beta}$ 'den daha uzun dalgalıdır ve  $K_{\alpha}$  çizgisi  $K_{\beta}$  çizgisinden daha şiddetlidir (Şekil 3.4) [18].



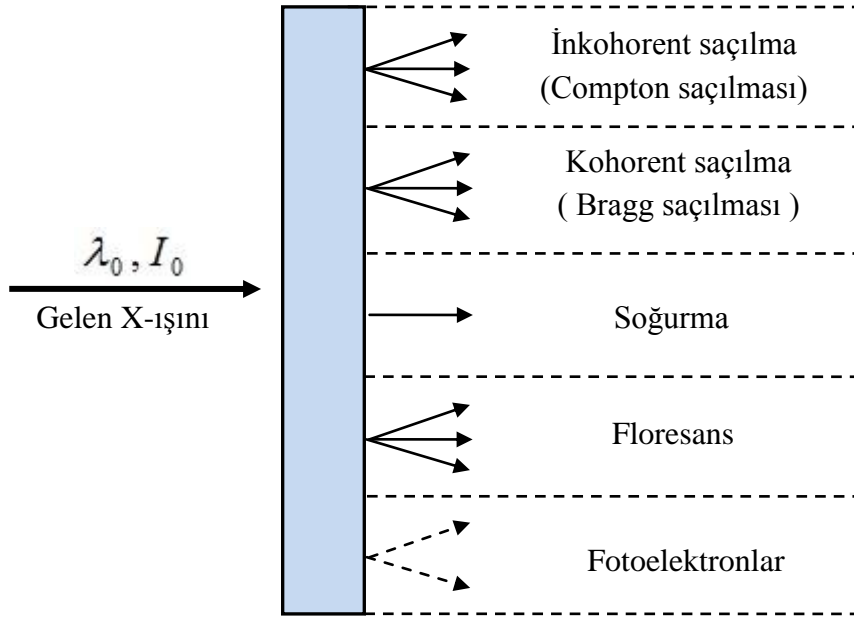
Şekil 3.4. Molibden'in X-ışını spektrumu.

X-ışını kırınım çalışmalarında çoğunlukla tek dalga boylu (tek renkli, monokromatik) ışın kullanılır. Oysa ki, bir X-ışını tüpündeki gerilim belirli bir kritik değer üzerinde çalıştırılır ise sadece kuvvetli  $K_{\alpha}$  radyasyonu değil, beraberinde  $K_{\beta}$  ve sürekli spektrumu da içerir. Bu nedenle, karakteristik spektrumda en şiddetli piki diğerlerinden ayırmak gerekir. Bunun için tüpten saçılan X-ışınları demeti, K soğurma kenarı, hedef metalin  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  dalga boyları arasında olan bir maddeden yapılmış bir süzgeçten geçirilir ki,  $K_{\beta}$  radyasyonu  $K_{\alpha}$ 'ya oranla daha çok soğurulur ve  $K_{\alpha}$  süzölmüş olur. Örneğin bakır hedefle birlikte, tüpten çıkan  $K_{\beta}$  radyasyonunu seyreltmek için nikel filtre, molibden hedef için zirkonyum filtre kullanılır.

Süzgeç olarak kullanılan maddenin kalınlığı arttıkça, süzgeçten geçirilen demetteki  $K_{\beta}$ 'nin şiddetinin  $K_{\alpha}$ 'nın şiddetine oranı da o derece küçük olur. Fakat süzgeçler ne kadar kalın olursa olsun, hiçbir zaman  $K_{\beta}$  ışınlarının tamamını soğuramazlar. Monokromatör de ise bir tek kristal bulunur. Bu kristal üzerine düşen  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  çizgileri farklı dalga boylarına sahip oldukları için farklı açılarda kırınımına uğrarlar. Bragg yasasına göre kırınımına uğrayan  $K_{\alpha}$  ve  $K_{\beta}$  çizgilerinden  $K_{\alpha}$  çizgilerinin kırınım açısına uygun olarak yerleştirilen hedef noktadaki oyuk yardımı ile bu çizgiler  $K_{\beta}$  çizgilerinden ayırt edilir. Monokromatör kristallerinden bazıları grafit ve silisyum'dur.

### 3.2. X-Işınlarnın Kristal Yapı ile Etkileşimi ve Bragg Yasası

X-ışını fotonları bir madde üzerine düşürüldüğünde Şekil 3.5’de gösterildiği gibi çeşitli etkileşimlere uğrar. Burada bunlardan ayrıntılı bahsetmeyeceğiz. Fakat bu etkileşimlerden X-ışınlarının dalga boyu değişmeden maddeden saçılması (elastik veya Bragg saçılması) X-ışını kırınımının açıklanmasına imkan verir [19].



Şekil 3.5. X-ışınlarının madde ile etkileşmesi.

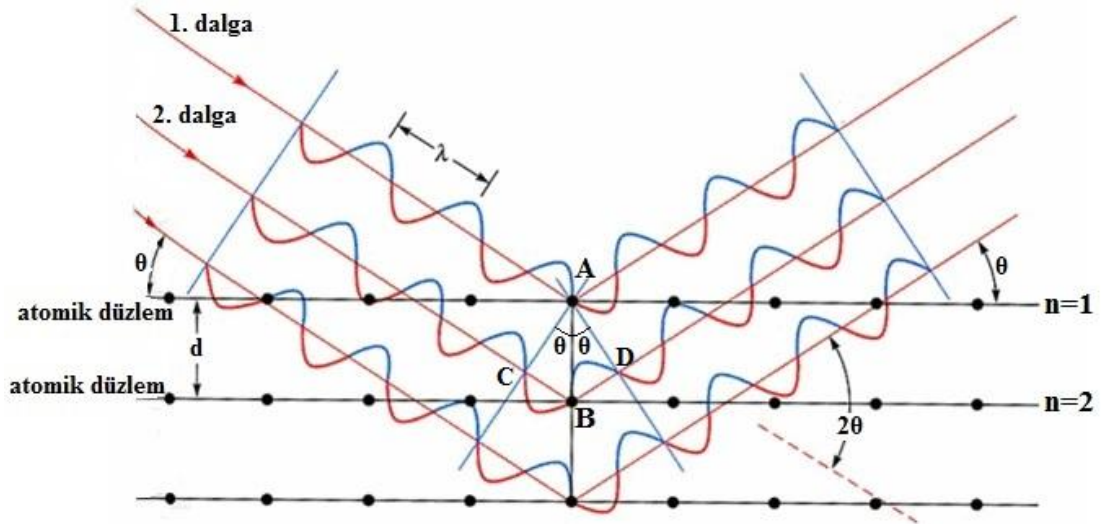
X-ışınlarının kristalin atomları ile etkileşmesinde, ışın atom üzerinden geçerken ışının elektrik alanı atomun elektronlarını etkiler ve onların bir tür titreşim hareketi yapmasına neden olur. Bilindiği gibi, herhangi bir yük titreşince aynı radyo anteni gibi elektromagnetik ışınım yaymaya başlar. Böylece ortaya çıkan ışınım, gelen, yani madde üzerine düşen ışınla aynı frekansa sahip olup, uyumlu (kohorent) özellik gösterir, dolayısıyla kohorent olmayan özelliğe sahip olan compton saçılması ile ortaya çıkan ışınımın farklıdır. Daha sonra bütün elektronlardan çıkan ışınım bir araya gelir ve bir noktadan çıkıyormuş gibi kabul edilebilecek bir ışınım oluştururlar. Bu olay pek çok atom için düşünülürse, her bir atomdan çıkan ışınım üst üste binerek kırınım olayını gerçekleştirirler.

X-ışınlarının dalga boyu, katılardaki atomlar arası mesafelerle kıyaslanabilir büyüklüktedir. Bu durum X-ışınları için kristalin üç boyutlu kırınım ağı gibi davranabileceği anlamına gelir. Optiksel bir kırınım deneyinde kırınım ağı üzerindeki çizgilerin mesafesini, kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların

ölçülmesinden elde etmek mümkündür. Bir kristalden oluşan X-ışını kırınım maksimumlarının aralarındaki uzaklıkların ölçülmesi, birim hücrenin büyüklüğünü belirlememize izin verir ve kırınıma uğramış demetlerin şiddetlerinden de hücre içindeki atomların düzenlenmesi hakkında bilgi elde ederiz [18].

Kristallerde kırınım olayını fiziksel bir modele oturtmamızı sağlayan Bragg yasası çalışmalarda kullandığımız önemli bir bağıntıdır.

X-ışınlarının kristallerden kırınımı 1912 yılında Alman Fizikçi Max von Laue tarafından keşfedilmiştir. Laue'nin bu çalışması, uzun yıllar parçacık özelliği olduğu düşünülen X-ışınlarının dalga özelliğinin de olduğunu gösterdi. Deneysel çalışmalar devam ederken, W. L. Bragg, kırınımın sıradan yansımayla olan benzerliğini fark etti. Bu yansıma, gelme ve yansıma açılarının eşit olması bakımından ayna yansımasına benzemektedir ve Bragg, kırınımı örgü düzlemlerinden yansıma olarak ele alan basit bir denklem türetti. Şekil 3.6'da  $n=1$  düzlemine gelen 1. dalga ve  $n=2$  düzlemine gelen 2. dalga olmak üzere kristal üzerine gönderilen X-ışının izlediği yol görülmektedir.



Şekil 3.6. Bragg yasasının şematik gösterimi.

Bragg'ın türettiği denklemle, saçılan ışınların doğrultusu belirlenebilir. Bu denklem Bragg yasası olarak adlandırılır. Bu yasa; farklı düzlemlerden saçılan ışınlar arasındaki yol farkı, kullanılan ışığın dalgaboyunun tam katları olduğu zaman, saçılan ışınların yapıcı girişim oluşturmasıdır.

Bragg yasası;

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.3)$$

formülüyle ifade edilir. Burada; kullanılan X-ışının dalga boyu  $\lambda$ , atomik düzlemler arası mesafe  $d$ , gelen ve saçılan ışının düzlem ile yaptığı açı  $\theta$  ve  $n$  ise yansımanın mertebesini gösteren bir tamsayıdır.

Şekil 3.6'daki düzlemleri incelediğimiz zaman A'dan C ve D'ye çizilen diklere göre  $\hat{C}AB$  ve  $\hat{D}AB$  açıları  $\theta$ 'ya eşittir. Bu sebeple  $CB=BD$  olacaktır. Şekil'de 2. ışının daha fazla yol aldığını görüyoruz. Bu yol farkını hesaplayacak olursak;

$$Yol\ Farkı = |CB| + |BD| = d \sin \theta + d \sin \theta = 2d \sin \theta \quad (3.4)$$

formülü elde edilir. Yol farkının, dalga boyunun tam katlarına eşit olması gerektiğini söylemiştik. Bu durumda;

$$Yol\ Farkı = 2d \sin \theta = n\lambda \quad (3.5)$$

olarak Bragg yasası elde edilir. Yansıma süreci, sabit kristal düzlemleri ile  $\theta$  açısı yapan gelen ve yansıyan demetler cinsinden bu şekilde tanımlanabilir.

Kısaca, tek renkli bir x-ışını demeti bir kristalin yüzeyine düştüğünde o kristalin atomlarının paralel düzlemleri tarafından saçılır. Her düzlem x-ışınının yalnızca küçük bir oranını yansıtır ve yansıma sadece gelme açısına uygun değerlerde meydana gelir. Bu değerler kristalin örgü sabitine ve gelen ışının dalga boyuna bağlıdır.

Yansıyan ışının şiddeti  $n$  yansıma mertebesi büyüdükçe kısmen azalır, bu nedenle  $n=1$  alınır ve birinci yansıma mertebesi kullanılır. Bu durumda eşitlik;

$$\frac{\lambda}{2d} = \sin \theta \quad (3.6)$$

şeklinde düzenlenir. Ayrıca,  $\sin \theta$ 'nın değeri, 1'den büyük olamayacağından;

$$\frac{\lambda}{2d} = \sin \theta \leq 1 \quad (3.7)$$

şeklinde yazabiliriz.

Bragg yasası kristal örgüde ortaya çıkan periyodik yapılanmanın sonucudur ve örgü noktalarını dikkate alır. Fakat örgü noktalarına karşılık gelen atomik düzen burada önemli değildir. Ayrıca bu düzen yalnızca ortaya çıkacak yansımanın şiddeti üzerinde bağlı bir etkiye sahiptir. Denklem 3.6'dan da görüleceği gibi, Bragg

yansımaları, yalnızca  $\lambda \leq 2d$  olması durumunda söz konusudur. Görünür ışık için  $\lambda=400-700$  nm aralığındayken, X-ışını için  $\lambda=0,1-100$  Å (0,01-10 nm) aralığında olduğundan; bu sonuç, aynı zamanda görülebilir ışığın neden kristal yapı analizinde kullanılamamasının da fiziksel bir açıklamasını vermektedir [20].

### 3.3. X-Işınlının Kristallerden Saçılması

#### 3.3.1. Bir elektron tarafından saçılma

X-ışınları, herhangi bir noktadaki büyüklüğü zamanla harmonik olarak değişen elektrik ve magnetik alan vektörleriyle karakterize edilen elektromagnetik dalgalar olduğundan, birim hücre içerisinde X-ışınları ile etkileşen atomik elektron, elektriksel alanın etkisiyle ivmeli titreşim hareketi yapar. İvmeli hareket eden yüklü parçacıklar, bunun sonucunda elektromagnetik dalga yayar ve böylece X-ışınları elektronlardan her doğrultuda saçılmış olur [18, 21].

X-ışınlarının elektron tarafından her yöne saçılmalarına rağmen, bu saçılmada gelen ve saçılan (kırınımına uğrayan) ışının dalga boyunun değişmediği kabulü (kohorent saçılma) X-ışını kırınımını oluşturur. Bu durumda saçılan ışınların şiddeti, saçılma açısına bağlıdır ve ilk kez J. J. Thomson tarafından çalışılmıştır.

J. J. Thomson,  $e$  (coulomb) yüklü ve  $m$  (kg) kütleli bir elektron tarafından saçılan X-ışının elektrondan  $r$  uzaklığındaki  $I$  şiddetinin;

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (3.8)$$

bağıntısı ile verilmiş olduğunu bulmuştur. Burada,  $I_0$  gelen ışının şiddeti,  $c$  ışık hızı,  $\alpha$  saçılma doğrultusu ile elektronun ivmelenme doğrultusu arasındaki açıdır. Başka bir ifade ile ışının şiddeti Denklem 3.9'daki gibi gösterilir ve bu denklem Thomson denklemi olarak bilinir [18].

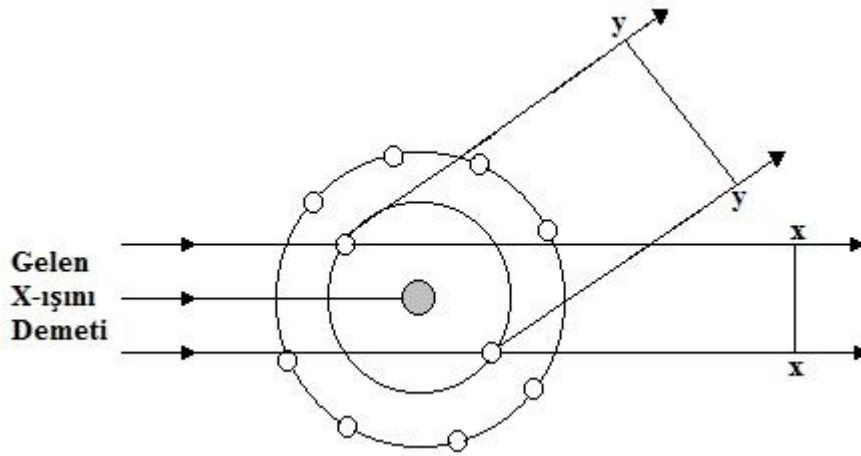
$$I_p = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (3.9)$$

#### 3.3.2. Bir atom tarafından saçılma

X-ışını demeti atom üzerine düştüğünde atomdaki her bir elektron Thomson eşitliğine göre kohorent olarak ışınlar saçar. Çekirdeğin yükü olmasına rağmen elektrona göre çok büyük bir kütleyle sahip olduğundan gelen ışın demeti etkisi

altında salınım yapması mümkün değildir ve bu yüzden saçılmada bir etkisi olmaz. Böylece bir atom tarafından saçılmaya net etki sadece atomda bulunan elektronlar sebebiyle olur.

$Z$  tane elektron içeren atom, bir elektron tarafından saçılan dalganın genliğinin  $Z$  katı olması sadece  $\theta=0^\circ$  olduğunda geçerlidir. Çünkü atomun tüm elektronları tarafından saçılan dalgalar aynı fazdadırlar ve saçılan dalgaların genliği direk olarak toplanabilir. Ancak  $\theta \neq 0^\circ$  için bu doğru değildir. Atomun elektronları uzayda farklı noktalara yerleşmişlerdir ve farklı elektronlar tarafından saçılan dalgalar arasında faz farkı vardır. Şekil 3.7’de X-ışınlarının bir atom tarafından saçılması gösterilmiştir.



**Şekil 3.7.** X-ışınlarının bir atom tarafından saçılması.

$f$  niceliği verilen bir atomun verilen bir doğrultudaki saçılmasının verimini tanımlamada kullanılır ve atomik saçılma faktörü olarak adlandırılır. Bu nicelik genliklerin oranı ile Denklem 3.10’deki gibi ifade edilir [18].

$$f = \frac{\text{Bir atomun saçtığı dalganın genliği}}{\text{Bir elektronun saçtığı dalganın genliği}} \quad (3.10)$$

Atomik saçılma faktörü atomun cinsine bağlıdır ve çeşitli atomlar için değerleri kaynaklardan bulunabilir. Atomik saçılma faktörünün en büyük değeri, atom numarası  $Z$ ’ye eşittir ve bu durum  $\theta=0^\circ$  için gerçekleşir ( $\theta$ , gelen demetle saçılan demet doğrultusu arasındaki açıdır). Fakat  $\theta$  açısı arttıkça elektronların her birinin saçtıkları dalgalar arasındaki faz farkı artacağından  $f$  azalır. Buna ek olarak, atomik saçılma faktörü; gelen X-ışınının  $\lambda$  dalga boyuna da bağlıdır ve  $\sin\theta/\lambda$  büyüdükçe  $f$  küçülür [22].

### 3.3.3. Birim hücre tarafından saçılma ve yapı faktörü ( $F_{hkl}$ )

Kristallerle etkileşen X-ışınları birim hücre içerisinde düzenli bir şekilde dizilmiş bulunan atomlar tarafından Bragg yansıma şartını sağlayan belirli doğrultulara yönlendirilirler. Kristalden kırınımına uğrayan X-ışını demetleri arasındaki faz farkı atomların birim hücre içerisindeki dizilişlerine bağlıdır.

Birim hücre tarafından saçılan X-ışını, özel bir genlik ve faz kombinasyonuna sahiptir. Bu kombinasyon, yapı faktörü olarak bilinir ve  $F_{hkl}$  ile sembolize edilir. Yapı faktörü,  $F_{hkl}$ , birim hücredeki tüm atomlardan saçılan toplam dalga genliğinin, bir elektrondan saçılan dalga genliğine oranı olarak tanımlanır. Kesirsel koordinatları;  $x_j, y_j, z_j$  ( $j=1, 2, 3 \dots N$ ) olan  $N$  atomdan oluşan bir kristal yapı düşünüldüğünde, atomlardan saçılan dalgaların üst üste binmesi sonucu yapı faktörü;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\vec{r}_j \cdot \vec{s}} \quad (3.11)$$

şeklinde yazılabilir. Bu eşitlikte;  $f_j$ , birim hücrede  $r_j$  konumundaki  $j$ . atoma ait atomik saçılma faktörü,  $\phi_j = \vec{r}_j \cdot \vec{s}$  çarpanı ise birim hücre orijinine göre  $j$ . atoma ait faz değerini verir. Bu durumda;

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\phi_j} \quad (3.12)$$

şeklinde yazılabilir.

Birim hücredeki atomların konumları kristal örgüde  $\vec{r}$  örgü vektörü ile,

$$\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c} \quad (3.13)$$

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

$$\vec{s} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad (3.14)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  kristalin örgü vektörleri,  $x, y, z$  atomun kesirsel koordinatları,  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  ters örgünün örgü vektörleridir. Bu değerler  $\phi_j = \vec{r}_j \cdot \vec{s}$  'de yerine yazılırsa, Denklem (3.12);

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.15)$$

şeklinde yazılır. Bu eşitlikten bir  $hkl$  yansımasına ait yapı çarpanının büyüklüğü, birim hücredeki atomların atomik saçılma faktörüne ve konumların kesirsel koordinatlarına bağlı olduğu açıkça görülmektedir. Denklem 3.15 açık bir şekilde yazılırsa anlamı daha kolay anlaşılabilir.

$$F_{hkl} = f_1 e^{i2\pi(hx_1 + ky_1 + lz_1)} + f_2 e^{i2\pi(hx_2 + ky_2 + lz_2)} + \dots + f_N e^{i2\pi(hx_N + ky_N + lz_N)} \quad (3.16)$$

Genel olarak kompleks bir sayı olan yapı faktörü bileşke dalganın hem genliğini hem de fazını ifade eder. Yapı faktörü, gerçel ve sanal bileşenlerine ayrılarak aşağıdaki gib ifade edilebilir.

$$F_{hkl} = A_{hkl} + iB_{hkl} \quad (3.17)$$

Burada,

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos \phi_j \quad (3.18)$$

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin \phi_j \quad (3.19)$$

dir. Denklem 3.16'daki terimlerin her birinin fazı  $f_j$ , faz değeri  $\phi_j = i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)$  olan bir dalgayı temsil eder ve trigonometrik gösterimde bileşenler;

$$F_{hkl} = f_1 \cos \phi_1 + f_2 \cos \phi_2 + \dots + f_N \cos \phi_N + i(f_1 \sin \phi_1 + f_2 \sin \phi_2 + \dots + f_N \sin \phi_N) \quad (3.20)$$

şeklinde yazılabilir.

Deneysel olarak yapı faktörünün büyüklüğü yani saçılma şiddeti ölçülebilmekte fakat faz değerini bulmak zor olmaktadır. Bu sonuç, kristal yapı çözümünde faz problemi denen güçlüğü özetler. Atomların birim hücre içindeki yerleri Denklem 3.15 ve 3.20'deki faz faktörüne bağlı olduğundan atomların koordinatları, fazlar hesaplanmadıkça bulunamaz [23].

$F_{hkl}$  yapı faktörüne karşılık gelen faz açısı;

$$\phi_{hkl} = \tan^{-1} \left( \frac{B_{hkl}}{A_{hkl}} \right) \quad (3.21)$$

olarak ifade edilir.

Kristallerden kırınımına uğrayan ışın demetlerinin gözlenebilmesi için yapı faktörünün sıfırdan farklı bir değer alması gerekir. Çünkü Bragg şartını sağlayan kırınımına uğramış ışınların şiddetleri  $F_{hkl}$  ile orantılıdır.

Yapı faktörü, birim hücre içindeki atomların konumlarına bağlı olup, birim hücrenin şekli ve büyüklüğünden bağımsızdır [24].

### 3.3.4. Anormal saçılma

Bilindiği gibi elektronlar, çekirdeğe, atomik alan şiddetine ve elektronların kuantum durumlarına göre bağlanmaktadır. Bu yüzden elektronlar doğal frekanslı titreşkenler olarak göz önüne alınabilir. Eğer kristal üzerine gönderilen X-ışınlarının frekansı bu doğal frekansa yakın ise rezonans durumu oluşur ve bu şartlar altında oluşan saçılma “anormal saçılma” olarak isimlendirilir [25].

Friedel kanununa göre; kristal yapı, simetri merkezine sahip olmasa bile bütün kırınım desenleri simetri merkezlidir.  $F(hkl)$  ve  $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  yapı faktörleri, birbirinin kompleks eşleniği olup özdeş genliğe ve zıt faza sahiptirler  $\{|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})|$  ve  $\phi[F(hkl)] = -\phi[F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})]\}$ . Zıt işaretli bu yansıma çifti, Friedel çifti olarak bilinir. Friedel çiftlerinin bu bağıntısı simetri merkezli yapılar için daima doğrudur. Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise sadece anormal saçılma olmadığı durumlarda doğrudur.

Bir kristal üzerine düşen X-ışınlarının dalga boyu, kristaldeki atomlardan herhangi birinin doğal frekansına karşılık gelen dalga boyuna yakınsa, atomdan saçılan X-ışınlarının fazı ve genliği normal durumdakinden farklı olacak şekilde anormal saçılma oluşur.

Normal saçılma durumunda atomik saçılma faktörü  $f_a$  iken, anormal saçılma durumunda atomik saçılma faktörü  $f$  ise, bunlar arasındaki bağıntı;

$$f = f_a + \Delta f' + if'' = f' + f'' \quad (3.22)$$

eşitliği ile ifade edilir. Burada;

- $f$  : atomik saçılma faktörü
- $f_a$  : Normal atomik saçılma faktörü
- $f'$  : Anormal atomik saçılma faktörünün gerçel terimi
- $f''$  : Anormal atomik saçılma faktörünün sanal terimidir.

Anormal saçılma etkisini ortadan kaldırmak için, gönderilen ışının frekansı elektronların doğal titreşim frekansından farklı seçilmelidir [26].

### 3.4. Bragg Yansıma Şiddetini Etkileyen Faktörler

X-ışını kırınımı ile yapı analizinde, çok sayıda Bragg yansımasının şiddet ölçümleri dikkate alınır. Bragg şartı sağlanarak elde edilmiş olan demetin şiddeti,

$$I(hkl) \approx |F_{hkl}|^2 \quad (3.23)$$

biçiminde bir doğru orantı söz konusudur. Bu orantıyı eşitliğe dönüştürmek için bazı geometrik ve fiziksel düzeltmeleri dikkate almak gerekir. Bu durumda şiddet ifadesi;

$$I(hkl) = KLPTAE|F_{hkl}|^2 \quad (3.24)$$

ile verilmektedir. Bu ifade, N atomlu bir birim hücrenin ( $hkl$ ) düzleminde kırınımına uğrayan X-ışınlarının şiddetidir. Burada;

K : Skala Faktörü

L : Lorentz Faktörü

P : Kutuplanma Faktörü

T : Debye-Waller Sıcaklık Faktörü

A : Soğurma Faktörü

E : Sönüm Katsayısı

$|F_{hkl}|^2$  : Yapı Faktörünün Genliğinin Karesi'dir.

Bu eşitlikte; Lorentz (L) ve Kutuplanma (P) geometrik düzeltme faktörü, Skala (K), Sıcaklık (T) ve Soğurma (A) ise fiziksel düzeltme faktörüdür.

#### 3.4.1. Skala faktörü (K)

Deneysel olarak ölçülen şiddet değerleri ile yapılan hesaplamalar sonucu bulunan şiddet değerleri arasındaki bağıntının birbirine uyması için kullanılır. Deneysel olarak elde edilen şiddet;  $I(gözlenen)$ , hesaplanan şiddet;  $I(hesaplanan)$  ve skala faktörü;  $K$  ile gösterilirse,

$$I(gözlenen) = KI(hesaplanan) \quad (3.25)$$

veya

$$|F(\text{gözlenen})|^2 = K|F(\text{hesaplanan})|^2 \quad (3.26)$$

şeklinde ifade edilebilir [23].

### 3.4.2. Lorentz faktörü düzeltmesi (L)

Deneysel çalışmalarda, kristalin ( $hkl$ ) düzlemlerine ait yansımaların şiddet değerleri ölçülürken sabit bir açısal hızla döndürülmektedir. Ancak farklı ( $hkl$ ) düzlemlerinden yansıyan ışınların sayaç tarafından gözlenme süreleri düzleme ait Bragg açısı ( $2\theta$ )'na bağlı olarak değişmektedir ve sürelerinin birbirine eşit olmaması nedeniyle, şiddet değerleri farklı olmaktadır. Bunun sonucunda ortaya çıkan şiddet farklılıklarını kaldırabilmek için Lorentz faktörü düzeltmesi yapılır.

Difraktometre ile yapılan X-ışını kırınım deneylerinde bu faktör;

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta_{hkl}} \quad (3.27)$$

olarak tanımlanır.

### 3.4.3. Kutuplanma faktörü düzeltmesi (P)

X-ışını kaynağından kristal üzerine gönderilen ışınlar kutuplanmamış elektromagnetik dalgalardır ve kristal düzlemi tarafından yansıtıldığı zaman kısmen kutuplanır. Işının üzerine düştüğü maddenin titreşen elektronları ışığı asimetric olarak yayarlar. Kutuplanmamış X-ışınları kristalden kırınımına uğrayıp Bragg saçılması yaptıktan sonra kutuplanırlar, kutuplanmış bu ışınların şiddetlerinde ise bir azalma görülür. Bu azalma Bragg yansıma şiddetini etkileyecektir. Bu etkiyi gidermek için Bragg yansıma şiddetlerine kutuplanma faktörü düzeltmesi uygulanır. Bu faktör sadece Bragg yansıma açısına bağlı olarak,

$$p = \frac{(1 + \cos^2 2\theta)}{2} \quad (3.28)$$

ile verilir. Burada  $p$  kutuplanma faktörüdür [27].

### 3.4.4. Debye-Waller sıcaklık faktörü (T)

X-ışınları kırınımında şiddet hesabı yapılırken kristal içindeki atomlar durgun olarak ele alınır. Oysaki gerçekte, mutlak sıfır sıcaklığının üzerindeki bütün sıcaklık değerlerinde, atomlar denge konumları etrafında sahip oldukları termal enerji

nedeniyle titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşim hareketinin genliği her doğrultuda aynı ise izotropik, farklı ise anizotropiktir. Atomların titreşim genlikleri, kristalin içinde bulunduğu ortamın sıcaklığı ile doğru orantılı olarak artar. Sıcaklığın artması ile kristaldeki atomların termal titreşimleri artmaktadır ve atomlardaki bu termal titreşim etkisi nedeniyle kristal numuneden kırılan X-ışınlarının şiddetinde azalma saptanır. Bu nedenle şiddet ölçümleri sırasında ortaya çıkacak bu fark sıcaklık faktörü ile ortadan kaldırılır.

Debye-Waller tarafından sıcaklığa bağlı olarak  $f$  atomik saçılma faktörü,

$$f = f_0 e^{-(B \sin^2 \theta) / \lambda^2} \quad (3.29)$$

şeklinde tanımlanmıştır [28]. Burada  $B$ , izotropik sıcaklık faktörü olup,

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (3.30)$$

şeklinde yazılır. Burada,  $\langle u^2 \rangle$  atomik titreşim genliğinin karesinin ortalaması,  $f_0$  mutlak sıfırdaki atomik saçılma faktörü, ve  $e^{-B_{izo} \sin^2 \theta / \lambda^2}$  ise Debye-Waller sıcaklık faktörüdür [29].

### 3.4.5. Soğurma faktörü düzeltmesi (A)

Kristal üzerine düşen X-ışınlarının bir kısmı atomlar tarafından soğurulurken diğer kısmı da hiçbir etkileşime girmeden kristalden çıkar. X-ışınlarının kristaldeki atomlar tarafından soğurulması sonucu, yansıyan X-ışınlarının şiddetinde azalma olur. Soğurulma miktarı, X-ışınının kristal içinde aldığı yol  $\tau$ 'ya ve kristalin çizgisel soğurma katsayısı  $\mu$ 'ye 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.

Kristale gelen ışınının şiddeti  $I_0$  ile geçen ışının şiddeti  $I$  arasındaki bağıntı,

$$I = I_0 e^{-\mu \tau} \quad (3.31)$$

ifadesi ile verilir [15].

Çizgisel soğurma katsayısı, moleküldeki atomların kütle soğurma katsayısı  $(\mu/\rho)_i$ 'ye, kristal yoğunluğu  $d$ 'ye ve her bir atomun moleküldeki ağırlık yüzdesi  $P_i$ 'ye bağlıdır.

$$\mu = d \sum_{i=1} P_i \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_i \quad (3.32)$$

Çizgisel soğurma katsayısının değeri X-ışını kırınımı şiddet verilerine soğurma düzeltmesinin yapılıp yapılmayacağını belirler. Maddenin çizgisel soğurma katsayısı bilindiği takdirde, en az şiddet kaybı olacak şekilde hangi kalınlıktaki bir maddenin kullanılması gerektiği anlaşılabilir. Maksimum şiddette bir yansıma elde etmek için optimum kalınlıkta kristal seçilmelidir. Optimum kalınlık,

$$\tau = \frac{2}{\mu} \quad (3.33)$$

formülü ile hesaplanır.

#### 3.4.6. Sönüm faktörü düzeltmesi (E)

Kristali oluşturan mozaik blokların birbirine paralel yerleşmesinden dolayı, kristale gelen demet ilk düzlemlerle karşılaşınca şiddetin küçük bir kısmı yansır ve alt düzlemlere geçen ışının şiddetinde azalma meydana gelir. Meydana gelen bu azalmayı düzeltmek için sönüm faktörü düzeltmesi gereklidir. Ters örgü noktalarına gelen ışının şiddetindeki bu azalma daha çok kusursuz kristallerde ve düzlemler arası mesafenin küçük olduğu kristallerde görülür.

Sönüm faktörü düzeltmesi çizgisel soğurma katsayısının bir miktar artmasına sebep olacağı için yeterince küçük kristallerde ve çok hassas ölçümler dışında ihmal edilebilir.

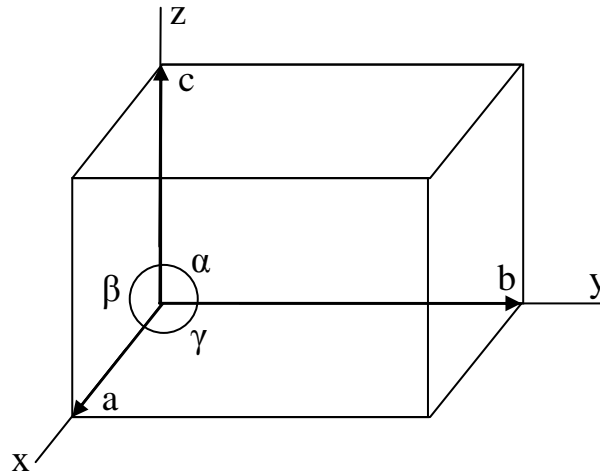


## 4. KRİSTAL YAPI

### 4.1. Kristal Örgü ve Birim Hücre

Kristal, atomların veya atom gruplarının ortaya koydukları yerleşim düzeninin üç boyutta periyodik olarak tekrar etmesiyle oluşur. Bu kendini tekrarlayan atom ya da atom grubuna yapı birimi veya baz denir. Kristallerde süren periyodiklik, tekrarlanan bazın özellikleri yerine tekrarlama geometrisinin düşünülmesi ile daha rahat anlaşılabilir. Eğer yapı birimi (baz), paralel olmayan üç doğrultü boyunca uzanan  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  vektörlerinin ulaştığı noktalarda periyodik olarak tekrarlanıyorsa, tekrarlama geometrisi  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  vektörlerinin uçlarında bulunan noktalar takımı ile tanımlanabilir ve bu noktalar takımına “örgü” adı verilir.

Kristalin tüm özelliklerini taşıyan en küçük yapı taşıma birim hücre denir, öyle ki birim hücre üç boyutta ötelenerek tüm kristal yapı elde edilebilir. Bir birim hücrenin şekli ve büyüklüğü, orijin olarak alınan bir başlangıç noktasından çizilen  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  vektörleri ile belirtilir (Şekil 4.1).  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  vektörleri arasındaki açılar  $\alpha, \beta, \gamma$  olarak tanımlanır ve bu açılar aynı veya farklı değerlere sahip olabilirler. Bu vektörler ve bu vektörler arasındaki açılar ( $\alpha, \beta, \gamma$ ) birim hücre parametreleri olarak adlandırılır.



Şekil 4.1. Birim Hücre

Herhangi bir örgü noktası koordinat başlangıcı olarak seçilirse, örgüdeki başka bir noktanın koordinat başlangıcına göre konumu;

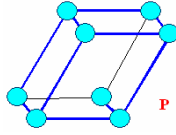
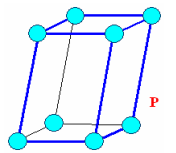
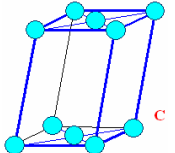
$$\vec{R}_{uvw} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c} \quad (4.1)$$

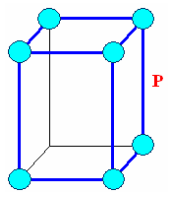
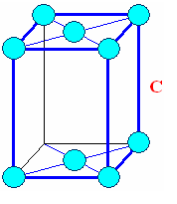
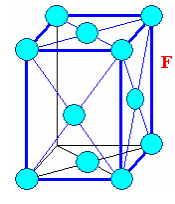
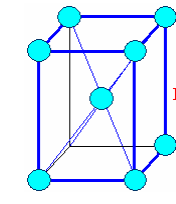
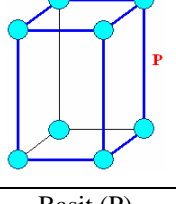
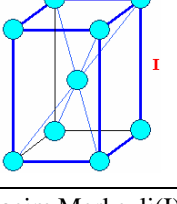
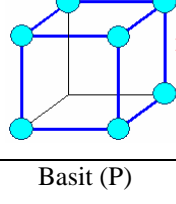
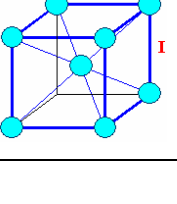
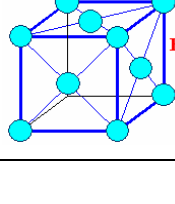
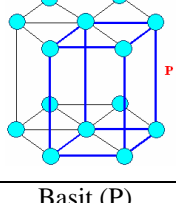
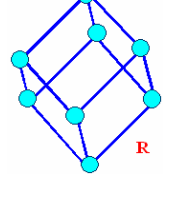
şeklindedir. Burada  $u, v, w$  tamsayılar,  $\vec{a}, \vec{b}$  ve  $\vec{c}$  ise birim hücrenin temel vektörleridir. Bu vektör yer (konum) vektörü olarak tanımlanır.

$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  vektörleri kristalin referans eksenlerini oluşturur. Vektörler birbirine dik olabileceği gibi aralarında birbirinden farklı açılarda olabilir. Vektörlerin arasındaki açıların ve vektörlerin uzunluklarının birbirine eşit olup olmaması dikkate alındığında 7 kristal sistemi, yüzeyde, taban merkezinde ya da cisim merkezinde örgü noktasının olup olmamasına bağlı olarak birbirinden farklı 14 şekillenim ortaya çıkar [16]. Kristallerde örgü kavramını belirleyen ilk gösterim Bravais tarafından bulunduğu için bu 14 değişik örgü çeşidine Bravais örgüleri ismi verilmiştir.

Bravais örgü, birim hücrenin şekil ve simetrisine sahip 7 kristal sistemi; triklinik, monoklinik, ortorombik, tetragonal, kübik, trigonal (rombohedral) ve hegzagonal olarak gruplandırılır. Çizelge 4.1’de kristal sistemleri ve Bravais örgüleri gösterilmiştir. Çizelge’de ayrıca Herman-Mauguin gösterimi olarak bilinen uluslararası gösterimin sembolleri de yer almaktadır.

**Çizelge 4.1.** Kristal Sistemleri ve Bravais örgüler.

Kristal Sistemleri, Eksenler ve Açılar	Bravais Örgüler			
TRİKLİNİK $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Basit (P) 			
MONOKLİNİK $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$	Basit (P) 	Taban Merkezli (C) 		

<b>Çizelge 4.1. (Devam) : Kristal Sistemleri ve Bravais örgüler.</b>				
<b>ORTOROMBİK</b> $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	Basit (P) 	Taban Merkezli (C) 	Yüz Merkezli (F) 	Hacim Merkezli (I) 
<b>TETRAGONAL</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	Basit (P) 	Hacim Merkezli (I) 		
<b>KUBİK</b> $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$	Basit (P) 	Hacim Merkezli (I) 	Yüz Merkezli (F) 	
<b>HEKZAGONAL</b> $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 120^0$	Basit (P) 			
<b>TRİGONAL</b> (Rombohedral) $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	Basit (P) 			

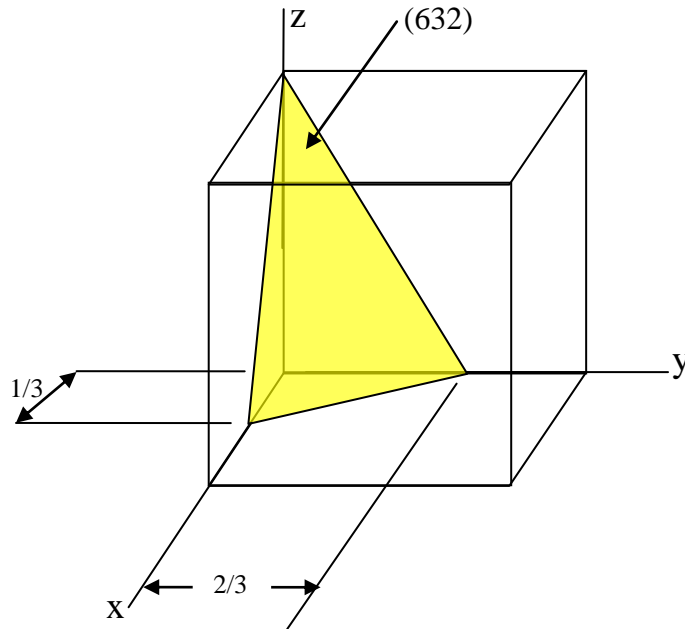
## 4.2. Kristal Düzlemleri ve Miller İndisleri

Kristal düzlemler, adı geçen düzlemin kristal eksenlerini kestiği noktaların orijine olan uzaklıkları cinsinden ifade edilebilir. Düzlem eksene paralel olduğunda bu eksen kesmez yani kesim noktası sonsuzdur. Sonsuzda işlem yapılamaması nedeniyle kristallerde işlem kolaylığı için, doğrultuları ve düzlemleri göstermek üzere bazı özel gösterimler kullanılır. Düzlemin kristal eksenini kestiği uzaklıklar yerine bu uzunlukların terslerinden türetilen büyüklükler kullanılarak Miller indisleri tanımlanır. Böylece düzlemin eksene paralel olduğu durumda bu değer sıfır olur.

Bir düzlemin Miller indislerini bulabilmek için;

- Düzlemin birim hücre eksenleri ile kesişme noktaları bulunur.
- Bu noktalara ait uzaklığın birim hücrenin koordinatlarına oranı belirlenir ve bu oranın tersi alınır.
- Bulunan sayılar hepsi en küçük mümkün tam sayılar olacak şekilde ortak bir sayı ile çarpılır.
- Sonuç  $(hkl)$  şeklinde gösterilir ve negatif sayıların üzerine (-) işareti konulur.

Örnek olarak bir düzlemin miller indisleri Şekil 4.2’de görüldüğü gibi bulunabilir.



**Şekil 4.2.** Bir düzlemin miller indisleri.

1. Düzlemin eksenleri kestiği noktalar belirlenir,

$$x = \frac{1}{3}, y = \frac{2}{3}, z = 1$$

2. Bu oranların tersi alınır,

$$\frac{1}{x} = 3, \frac{1}{y} = \frac{3}{2}, \frac{1}{z} = 1$$

3. Tam sayıya tamamlamak için bu sayılar 2 ile çarpılır,

4. Miller indisleri  $(hkl)=(632)$  olarak bulunur.

### 4.3. Nokta Grupları

İki şekil herhangi bir yolla birbiri üzerine çakışıyorsa bu şekillere simetriktir deriz. Örneğin bir şekli bir düzlemle ayırınca ayrılan parçaların arasında özdeş olması ve şekillerin birbiri ile çakışması durumunda bu parçalar arasında simetrisinin olduğunu söyleriz [15].

Nokta grubu moleküllerin simetrilerini özetleyen bir simgedir (Örneğin  $H_2O$  molekülü  $C_{2v}$  nokta grubundandır) [30]. Kristaldeki örgü noktaları, simetri işlemleri uygulanarak kendini tekrarlayabilir. Aynı simetri elemanlarına sahip olan molekülleri sınıflandırmak ve bir grup altında toplamak mümkündür [31]. Örgünün herhangi bir noktasını tekrar kendi üzerine getiren simetri işlemlerinin bütününe nokta grubu denilir. Bu simetri işlemlerinin tamamına nokta grubu denilmesinin nedeni hepsinin uzayda bir noktada (bazen bir doğrudaki veya ortak bir düzlemde ama en az bir noktada) kesişmesidir.

Toplam 32 nokta grubu vardır. Dönme, terslenme ve yansıma olmak üzere üç temel simetri, nokta grubu simetrisini oluşturur.

**Çizelge 4.2.** Simetri elemanları ve simetri işlemleri.

Simetri elemanları	Simge	Simetri işlemleri
Simetri eksen	$C_n$	Dönme
Simetri merkezi	$i$	Terslenme
Simetri düzlemi	$\sigma$	Yansıma
Dönme-Yansıma eksen	$S_n$	Dönme-Yansıma
Özdeşlik	$E$	Değişmezlik

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi simetri elemanı eksen, nokta ve düzlem gibi bir geometrik niceliktir. Çizelgede görülen simetri işlemleri beş adet gözükmesine rağmen aslında moleküler simetrisinin temelinde 3 adet simetri işlemi vardır. Bu simetri işlemleri dönme, terslenme ve yansıma işlemleridir.

Çizelge’de görülen diğer iki simetri işlemi, temel simetri işlemleri ile aynı veya benzer işlemlerdir. Örneğin dönme-yansıma işlemi art arda uygulanan iki işlem içermektedir. Değişmezlik işlemi ele alacak olursak atomun  $360^\circ$  lik bir açı yapacak şekilde dönme işleminin uygulanmasıyla kendi üstüne gelmesidir. Atomun konumunda bir değişim olmadığı için ve orijinal konumunu koruduğu için bu işlem

değişmezlik işlemi olarak adlandırılmıştır. Yani uygulanan işlem aynıdır sadece dönme işlemi belirli bir açıyla döndürme yaparken, değişmezlik işlemi 360° lik bir döndürme yapmasıdır.

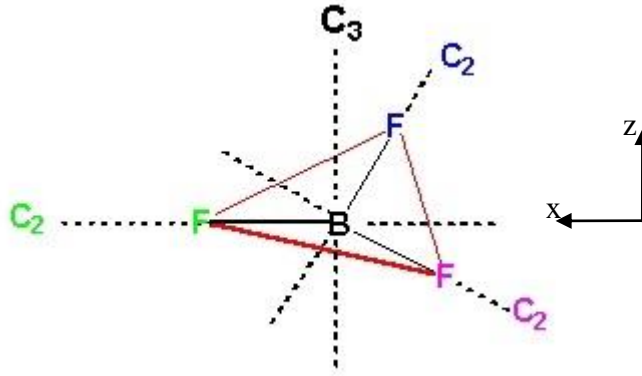
#### 4.3.1. Dönme işlemi ve simetri eksenleri

Dönme işlemi, molekül içinden geçen bir eksen etrafında molekülün belirli bir açı ile döndürülmesi işlemidir. Bu işlem sonunda molekül, orijinal yönelmesine eşdeğer olan bir yönelme alır. Dönme işleminin uygulandığı eksen bir simetri (dönme) eksenidir. Simetri eksenleri bir simetri elemanıdır. Simetri işleminin ve simetri ekseninin simgesi  $C_n$  ile verilir. Bir molekülün birden çok simetri eksenleri olabilir. En büyük  $n$  değerine sahip eksene baş dönme eksenleri adı verilir.  $n$ 'in değeri, "θ" dönme açısı olmak üzere,

$$n = \frac{360}{\theta} \quad (4.2)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Ancak bu bağıntı ile θ dönmesi n kere uygulanınca ilk konumuna gelir. Kristallerde beş çeşit dönme eksenleri bulunur. Bunlar 1, 2, 3, 4 ve 6 katlı dönme eksenleridir.

Örnek olarak Şekil 4.3'de görüldüğü gibi  $BF_3$  molekülünün dönme eksenlerini ele alalım.



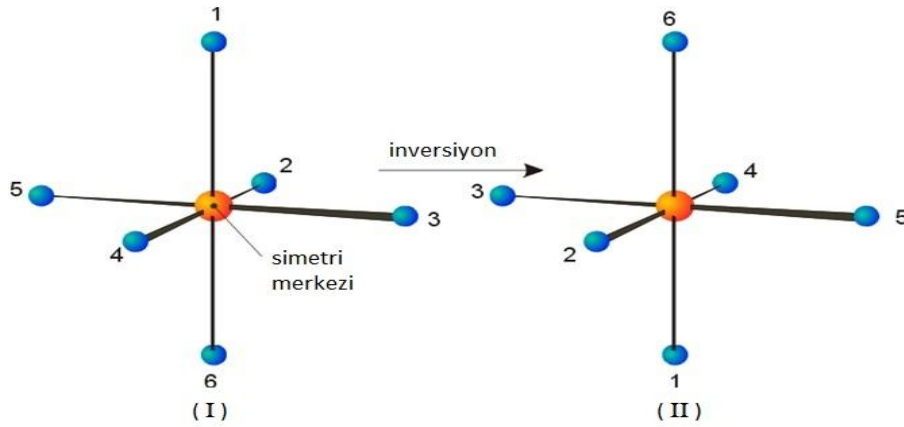
Şekil 4.3.  $BF_3$  molekülünün dönme eksenlerinin gösterilişi.

#### 4.3.2. Terslenme işlemi ve simetri merkezi

Bir moleküldeki her atomun, atom ve molekül merkezinden geçen doğru boyunca merkezin diğer tarafına ilk konumuna eşit uzaklığa taşınma işlemidir. Bu işlemle molekülün her bir atomunun x, y, z koordinatları -x, -y, -z koordinatlarına dönüşür.

Molekülün merkezine simetri merkezi ya da terslenme noktası, uygulanan işleme terslenme işlemi (inversiyon) denir ve  $i$  ile gösterilir.

Şekil 4.4'de görüldüğü gibi, molekülün merkezinde bulunan atomun olduğu konumu simetri merkezi olarak adlandırabiliriz ve molekülün atomlarını simetri merkezine göre inversiyon işlemi uyguladığımızda 1, 2, 3, 4, 5 ve 6 ile numaralandırılmış atomlar işlem uygulandıktan sonra (II) ile numaralandırılmış şekildeki konumlara taşınır.



Şekil 4.4. İversiyon merkezi ve inversiyon işleminin uygulanması.

### 4.3.3. Yansıma işlemi ve simetri düzlemi

Bir moleküldeki tüm atomların bir düzleme göre yansıması alındığı zaman her iki tarafta da birbirinin aynı görüntüsü elde ediliyorsa, bu düzleme simetri düzlemi denir. Moleküle yansıma işlemi uygulandığında düzlemin sağında kalan atomlar sola, solunda kalan atomlar ise sağa taşınır. Bu taşınmada benzer atomlar birbirinin yerine geçer. Eğer atomlar düzlem içinde kalıyorsa atomların bir yarısı diğer yarısına yansır. Kısacası, simetri düzlemi molekülü birbirinin ayna görüntüsü olan iki parçaya böler. Seçilen düzlem bir simetri düzlemi, düzleme uygulanan işlem ise bir yansıma işlemidir. Simetri düzlemi ve yansıma işlemi  $\sigma$  ile gösterilir.

Bir molekül için birden fazla simetri düzlemi bulunabilir. Bu düzlemler simetri eksenlerini içine alabilir veya simetri eksenlerine dik olabilir. Bu nedenle simetri ekseninin durumunu anlayabilmek için simetri düzlemi ifadesinde alt indisler kullanılır. Bunlar;

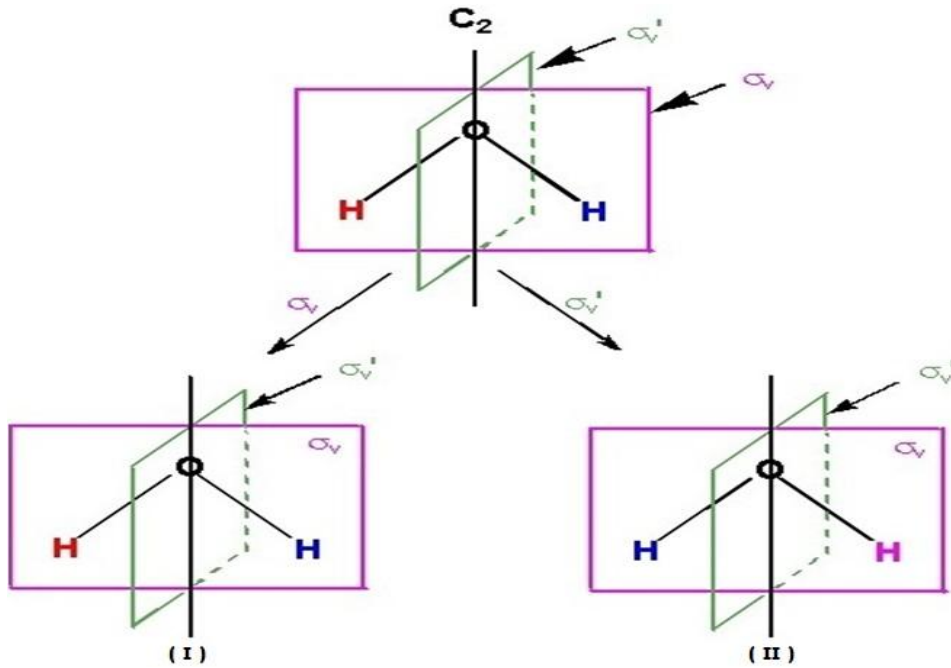
$\sigma_v$  : Baş dönme eksenini içeren simetri düzlemi

$\sigma_h$  : Baş dönme eksenine dik simetri düzlemi

$\sigma_d$  : Baş dönme eksenini içeren ve açortaylardan geçen simetri düzlemi

olarak ifade edilir.

Şekil 4.5’de görüldüğü gibi, H<sub>2</sub>O molekülünde birbirine dik iki tane yansıma düzlemi vardır. Bunlar baş dönme eksenini içeren simetri düzlemi oldukları için  $\sigma_v$  olarak isimlendirilir ve birbirine karışmaması için biri  $\sigma_v$  diğeri  $\sigma'_v$  olarak adlandırılır. Aynı zamanda  $\sigma_v$  düzlemi molekül düzlemidir (yani atomları içine alan düzlemdir) ve üzerindeki atomlar yer değiştirmez sadece atomların bir yarısı diğeri yarısına yansır.  $\sigma'_v$  düzlemi ise,  $\sigma_v$  düzlemine diktir ve H atomları birbirinin yerine geçer.



Şekil 4.5. H<sub>2</sub>O molekülüne yansıma işleminin uygulanması.

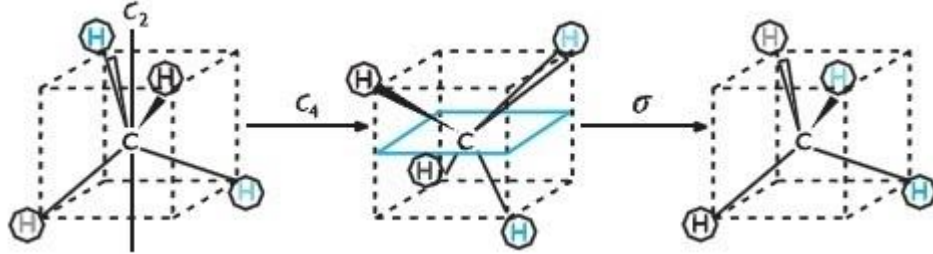
#### 4.3.4. Dönme-Yansıma işlemi ve elemanı

Dönme-yansıma işlemi art arda uygulanan iki işlem içermektedir. Bu işlemler iki farklı şekilde uygulanır. Birinci yöntemde molekül önce bir eksen etrafında  $360^\circ/n$  'lik bir açıyla döndürülür, daha sonra bu eksene dik olan bir düzlemden yansıtılır. İkinci yöntemde ise molekül ilk önce düzlemden yansıtılır ve daha sonra bu düzleme dik bir eksen etrafında  $360^\circ/n$  'lik bir açıyla döndürülür. Dönme-yansıma işlemi art arda uygulandığında, bu iki işlem sonucunda ilk halinden ayırt edilemeyen yeni bir durum geliyorsa, bu işlem dönme-yansıma işlemidir ve molekülde dönme-yansıma eksenine sahiptir. Dönme-yansıma işlemi  $S_n$  ile gösterilir.  $S_n$  aynı zamanda dönme-yansıma elemanı simgesidir.

Uygulanan dönme işlemi  $C_n$  olmak üzere,

$$S_n = C_n \sigma = \sigma C_n \quad (4.3)$$

eşitliği ile verilir.



Şekil 4.6. CH<sub>4</sub> molekülüne dönme-yansıma işleminin uygulanması.

#### 4.3.5. Değişmezlik işlemi

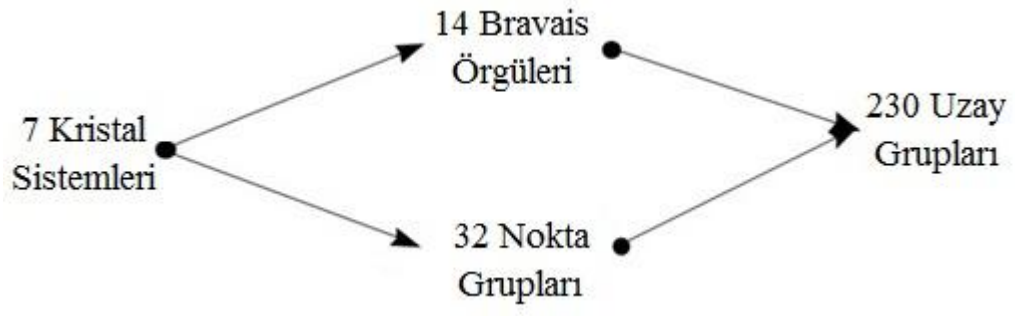
Molekülün içinden geçen bir eksen etrafında 360° döndürülmesi ile tekrar orijinal konumuna gelen bir dönüşüm işlemidir. Her molekül değişmezlik işlemine sahiptir. Değişmezlik işlemi  $E$  ile gösterilir ve moleküle değişmezlik işlemi uygulandığında molekülün ilk konumu ile son konumu arasında hiçbir değişiklik yoktur. Değişmezlik, molekülün orijinal konumunu koruduğunu belirtir.

#### 4.4. Uzay Grupları

Öteleme dışındaki simetri öğelerinin bileşimlerinin nokta gruplarını verdiğini biliyoruz. O halde nokta grupları ile ötelemelerin bileşimleri uzay gruplarını verecektir [15].

Kristal uzayında bir atom ya da bir molekülü simetri işlemleri ile eşlenik noktalara götüren simetri öğelerinin oluşturduğu gruba uzay grubu denir. Nokta gruplarındaki simetri öğeleri topluluklarının öteleme simetri işlemi ile bileşimi sonunda uzay grupları elde edilir. Nokta grupları ve öteleme işlemlerinin birleşimiyle elde edilemeyen uzay grupları da vardır. Böyle gruplar; vida eksenleri (dönme ve öteleme), kayma düzlemleri gibi simetri elemanlarını bulundurlar. Bütün bu işlemlerle toplam 230 farklı uzay grubu elde edilir.

Şekil 4.7’de, şematik olarak 7 kristal sistemleri, 14 Bravais örgüleri, 32 nokta grupları ve 230 uzay grupları arasındaki ilişkisi verilmiştir.



Şekil 4.7. Kristal sistem, bravais örgü, nokta grubu ve uzay grubu arasındaki ilişki.

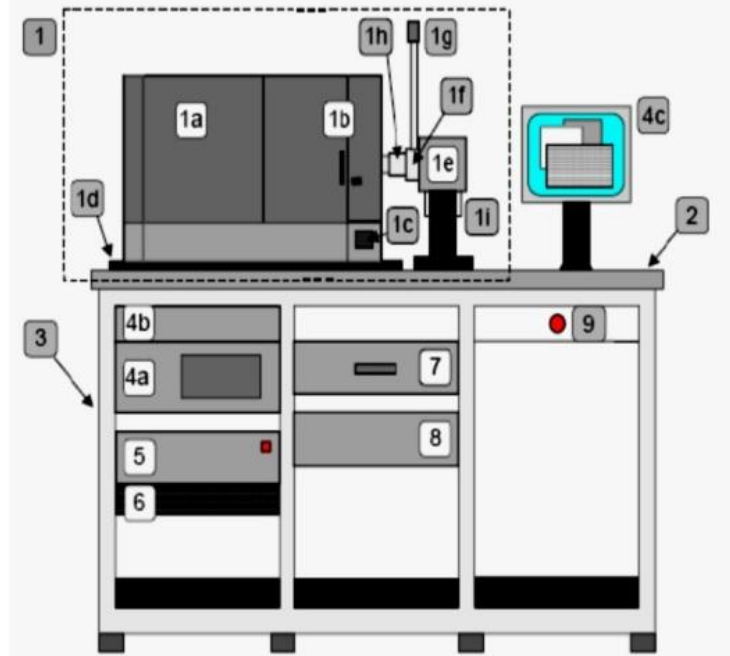
## 5. VERİ TOPLAMA VE DEĞERLENDİRME

Bu bölümde, X-ışını kırınımı ile moleküllerin incelenmesi sürecinde kullanılan difraktometrenin özelliklerine ve veri toplama sürecine kısaca değinilecektir.

### 5.1. STOE IPDS II Difraktometresi

STOE IPDS II (Stoe Imaging Plate Diffraction System II), tek kristal numunelerin yapı verilerini ölçmek için kullanılan iki çemberli gonyometre ve 34 cm çapında görüntü plakasına sahip otomatik bir difraktometredir (Şekil 5.1). PC üzerinden, Windows NT ile çalışacak şekilde tasarlanmıştır. Genellikle tek kristal örneklerin karakterizasyonu için kullanılır. STOE IPDS II döner kristal sabit detektör yöntemi ile çalışır ve kullanılan karakteristik X-ışını ise  $MoK_{\alpha}$ 'dır [4].

X-ışını kırınım difraktometreleri genel olarak; X-ışını kaynağı, gonyometre ve X-ışını dedektörlerinden oluşmaktadır.



Şekil 5.1. STOE IPDS II difraktometresinin şematik gösterimi.

Şekil 5.1’de numaralandırılmış kısımlar şöyledir.

- |  |                                      |
|--|--------------------------------------|
| 1 : IPDS II cihazı   | 2 : Çalışma alanı (Tezgah)           |
| 1a : Gonyometre ve tarayıcı içeren radyasyon koruma yuvası | 3 : Sistemi barındıran raf           |
| 1b : Bölme (kilitlenebilir)                                | 4 : Kırınım kontrolü için PC sistemi |
| 1c : Kristali aydınlatma düğmesi                           | 4a : Pc                              |
| 1d : Hizalama için alt plaka                               | 4b : PC tuş takımı                   |
| 1e : X-ışını tüpünü barındıran yuva                        | 4c : Monitör                         |
| 1f : X-ışını panjuru                                       | 5 : Arabirim ve şalter               |
| 1g : Panjur ışığı  | 6 : Toz filtreleri ve fanlar         |
| 1h : Monokromatör  | 7 : Çekmece                          |
| 1i : Güvenlik devresi                                      | 8 : Jeneratör                        |
|  | 9 : Acil durum kapatma düğmesi       |

Öte yandan Şekil 5.2’de ise IPDS II sisteminin difraktometre bölümü tanıtılmıştır.



Şekil 5.2. STOE IPDS II difraktometresinin iç kısım görünümü.

1 : Görüntü plakası	7 : Kolimatör
2 : Okuyucu başlık	7a : Kolimatör tutucusu
3 : Birincil demeti durdurma tabakası	7b : Ek sabitleme vidası
4 : Silici ışıklar	7c : Güvenlik düğmesi
5 : Kristali aydınlatan iki ışık kaynağı	8 : Omega ekseni (düşey yönü)
6 : Video kamera	9 : Phi ekseni (kristali döndüren eksen)
6a : Kamerayı hareket ettirmek için sap	10 : Gonyometre başlığı
6b : Optik kısmı	11 : Görüntü plaka taşıyıcısı

Şekil 5.2’de görülen difraktometrenin iç kısmını detaylı bir şekilde açıklayacak olursak;

**Görüntü plakası (Image Plate)** : 34 cm çapında ve 0,3 mm kalınlığındaki BaFBr:Eu<sup>+2</sup> tabakası içeren esnek polyestlerden imal edilmiştir. Görüntü plakası (GP), bir stepper motora bağlıdır ve motor ekseni etrafında dönebilir.

**Okuyucu başlık** : GP üzerinde depolanan bilgiyi okumaya yarayan opto-elektronik cihazdır. Bir foto çoğaltıcı, mavi ışınımı algılar ve onu elektrik sinyaline dönüştürür.

**Silici ışıklar** : Difraktometrenin bu kısmında halojen lambalar kullanılır ve her bir kırınım desenine ait şiddetler okunup kaydedildikten sonra GP üzerindeki bir görüntüye ait kırınım bilgisini siler.

**Video kamera** : Gonyometre başlığına takılan kristal numunenin istenildiği gibi yönlendirilmesi ve numunenin merkezlenmesi işlemini kolaylaştırır. Ölçeklendirilmiş olan kamera numunenin boyut tayininde ve soğurma düzeltmesinde kullanılan numune yüzeylerinin (facet) endekslenmesinde kolaylık sağlar.

**Kolimatör** : 0.5 mm veya 0.8 mm iç çaplı metal tüptür (Şekil 5.3). Monokromatize edilmiş X-ışınlarının sapmalarını azaltır. Genelde tek kristal X-ışını kırınımında 0.5 mm iç çaplı kolimatör kullanılır. Kristalin seçimi sırasında, kristal boyutlarının kullanılan kolimatörün iç çapından daha büyük olmamasına dikkat edilmelidir. İdeal kristal boyutları 0.2-0.3 mm arasındadır.



**Şekil 5.3.** Kolimatör.

**İki eksenli gonyometre** : Gonyometre, verisinin toplanması amacıyla difraktometreye monte edilmiş olan kristalin değişik açılarla dönebilmesini sağlamak amacıyla difraktometrede bulunan sistemdir. En sık kullanılanları Euler Gonyometresi, Kappa Gonyometresi ve İki Eksenli Gonyometredir. Veri toplamada kullanılan STOE IPDS II difraktometresinin sahip olduğu gonyometre sistemi iki eksenli gonyometredir. Bu eksenler, birbirlerine 45° açı ile yerleşmiş olan Omega ( $\omega$ ) ve Phi ( $\phi$ ) eksenleridir ve  $\omega$  eksenini 0-180° aralığında dönerken  $\phi$  eksenini 0-360° aralığında döner. Gonyometre başlığı ise  $\phi$  eksenini üzerindedir.

**Gonyometre başlığı** : Phi eksenine üzerine yerleştirilmiştir. Kristalin difraktometre ekseninde farklı açılarda dönebilmesi için önce numune gonyometre başlığındaki metal iğneye (pin) takılır, sonra gonyometre başlığı makine içindeki yerine yerleştirilir (Şekil 5.4).



**Şekil 5.4.** Gonyometre başlığı ve difraktometre içindeki konumu.

**GP taşıyıcısı** : Bu birim, okuyucu kafa, silici halojen lambalar v.b. gibi tarayıcının tüm aksamını taşıyan parçadır. Stepper motor yardımıyla örnek ile GP arasındaki mesafe hassas biçimde ayarlanabilir.

### **5.1.1. Alan dedektörleri**

Difraktometrenin en önemli parçası dedektörlerdir. X-ışını kırınım verilerinin toplandığı iki tip dedektör vardır. Bunlar nokta dedektörleri ve alan dedektörleridir. Nokta dedektörlerde ölçme işlemi, kırınıma uğrayan fotonları dedektörle tek tek sayarak yapılmaktadır.

Alan dedektörleri, protein ve diğer makro molekül kristallerden veri toplamak için kullanılan difraktometrelerde yaygın şekilde görülen iki boyutlu ve yer

hassasiyetli dedektörlerdir. Alan dedektörleri geniş yüzeye sahiptir ve verileri çok yüksek hızda toplar. Kristal küçük açılarda dönerken, farklı pozisyonlarda dedektöre gelen kırınımına uğramış foton sayısını ve şiddetini ölçebilir. Beş çeşit alan dedektörü vardır. Bunlar;

- X-ışınları Filmleri
- Televizyon Dedektörleri
- CCD (Charged Coupled Device) Dedektörü
- Çoktelli (Multiwire) Orantılı Sayaçlar
- Görüntü Plakaları (Image Plates)

Çalışmada kullanılan STOE IPDS II difraktometresinin sahip olduğu alan dedektörü 34 cm çapında 0,3 mm kalınlığında esnek polyster bir film olan görüntü plakası yani imaging plate'dir. Kristal ile dedektör arası mesafe 40-200 mm arasında değişebilirken, maksimum  $2\theta$  açısı  $77^\circ$  olabilmektedir.

Alan dedektörlü STOE IPDS II difraktometresinde, veri toplama işleminde  $\Phi$  sabit tutulur ve  $w$  açısı, belirli aralıklarla  $\Delta w$  kadar değiştirilerek kırınımına uğrayan ışınların görüntü plakasında kırınım deseni oluşturması sağlanır. Bu işlem  $w$  açısının belirli aralığındaki (örneğin  $0-180^\circ$  arasındaki) her değer için tekrarlanır. Görüntü plakasındaki kırınım deseni lazer ile taranarak okunur ve daha sonra görünür ışıkla görüntü plakası silinir. Bu şekilde  $w$ 'nin her bir açı değeri için kırınım şiddetleri daha sonra işlenmek üzere kayıt altına alınır.

### **5.1.2. Görüntü plakasının çalışma prensibi**

X-ışını kristale gönderildiğinde oluşan yansımaların tabakada görüntülenmesini sağlayan madde fosfordur. Kullanılan fosfor,  $Eu^{+2}$  iyonu katkılanmış BaFBr (baryumfloridbromid)'dir. Numuneden kırınımına uğrayan X-ışınlarına maruz kalan plakadaki BaFBr'de elektronlar F merkezlerinde tuzaklanarak geçici renk merkezleri (Renk merkezi bir ya da daha fazla elektron ile doldurulan kristaldeki iyonik olmayan boşluklardır. Bu tip bir boşluktaki elektronlar görünür bölgede ışık yayma eğilimindedirler ve böylece saydam olan madde renkli hale gelir.) oluştururlar [32]. Böylece görüntü plakası, saçılan X-ışınının düştüğü bölgelerde renk değiştirir. Tabakada oluşan görüntüler okuyucu başlık üzerinde bulunan He-Ne lazeriyle taranır.

Görüntü tabakası kendi eksenini etrafında dönerken, lazer okuma başlığı yukarıdan aşağı doğru tabakadaki tüm görüntüleri okur ve bunları foto-çoğaltıcı tüpe

gönderir. Foto-çoğaltıcı tüpte bu veriler belli bir zamanda integre edilir. İntegre edilmiş piksel şiddetler bilgisayar sistemine aktarılır ve burada kartezyen koordinatlara dönüştürülür [33].

Görüntülerin tabaka üzerinden silinmesi işlemi görünür ışıkla yapılır. F merkezlerinde tutulan elektronlar, görünür ışık uyarılması ile tekrar iletkenlik bandına geçerler,  $\text{Eu}^{+3}$  iyonlarına dönüşürler ve bu durumda fazla kalamayıp, tekrar  $\text{Eu}^{+2}$  iyonlarına dönüşürler.  $\text{Eu}^{+2}$  iyonlarındaki elektronların 5d enerji seviyesinden 4f enerji seviyesine geçişinde ışıldama meydana gelir. Bu olaya optik uyarımlı ışıldama denir. Bir kristalin yapı analizi için difraktometre ile kristal sistemine göre ortalama 180 – 360 arasında tabakanın görüntüsü alınır.

## 5.2. STOE IPDS II Difraktometresi ile Veri Toplama

STOE IPDS II difraktometresi ile veri toplama süreci, aşağıda sırayla numaralandırılmış süreçlerin art arda uygulanması ile gerçekleşir:

1. Jeneratör yüksek gerilimi istenilen değere ayarlanır. Örneğin Mo tüp için 50kV/40mA.
2. Örnek gonyometre başlığına yerleştirilir.
3. Örnek video kameranın merkezine çakışacak şekilde ayarlanır.
4. Ön kapak kapatılır.
5. Omega eksenini, phi eksenini, taşıyıcı, başlık, GP'nin silinmesi için ilgili beş motor çalıştırılır.
6. X-Area programında, yeni bir dosya açılır (X-Area : Veri toplama ve veriler üzerinde işlem yapmada kullanılacak programları içinde bulunduran paket program).
7. "Instrument" ve "Measure" kısımlarına girerek "Run list" penceresinden "Start"a basılır. Çıkan yürütme listesi (programın sorduğu şekilde) tamamlanır.
8. Veri toplanması esnasında, her bir görüntünün (frame) pozlanması otomatik olarak yapılır.
9. Sabit disk üzerinde her bir görüntü bir dosya olarak kaydedilir. Görüntüler, bir veri analiz bilgisayarına transfer edilerek burada değerlendirilir.

10. Eğer ölçümden sonra bir sayısal soğurma düzeltmesi yapılacaksa, kristalin şekli belirlenmelidir. Bu işlemin öncesinde, bir pik araştırması ve piklerin doğru bir biçimde indislenmesi gereklidir.

11. Örnek çıkartılır ve yenisi takılır.

Tarama esnasında, GP hızla döner, bu arada okuyucu kafa da GP'nin kenarından merkezine doğru hareket ederek okuma yapar. Pozlandırmadan sonra GP'yi taramak için IPDS II bir diyot lazerle donatılmıştır. Söz konusu diyot 670 nm dalgaboyunda lazer ışığı yayar. Bu lazer, IPDS II'nin görüntü plakası üzerine yönlendirilmiştir.



## 6. KRİSTAL YAPI ÇÖZÜMÜ

### 6.1. Elektron Yoğunluğu Fonksiyonu

Yapı analizi, kırınım verilerini kullanarak kristalin atomik elektron yoğunluğu dağılımını ve buna bağlı olarak atomların kesirsel koordinatlarının hesaplanması amacıyla yapılır. Kristal içerisinde bulunan atomlar periyodik bir düzen içerisinde. Periyodik bir fonksiyon da, Fourier serileri ile ifade edilebilir. Bu nedenle, kristal yapı analizinde elektron yoğunluklarının hesaplanması için Fourier serilerinden yararlanılabilir. Fourier serilerinin en genel şekli;

$$Y(\phi) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} K_n e^{in\phi} \quad (6.1)$$

olarak yazılabilir. Burada  $K_n$ , Fourier katsayıları genelde kompleks sayılardır ve  $K_n$  ile yapı faktörü  $F_{hkl}$  arasında;

$$K_n = \frac{1}{V} F_{hkl} \quad (6.2)$$

bağıntısı vardır. Burada  $V$ , birim hücrenin hacmidir. Kristal içindeki bir  $x$ ,  $y$ ,  $z$  noktasındaki elektron yoğunluğu  $\rho(x,y,z)$ ;

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (6.3)$$

şeklinde yazılabilir [34]. Denklem 6.3'ün sağ tarafında sanal terimler bulunmasına rağmen elektron yoğunluğunun değeri daima pozitifdir. Ayrıca yapı faktörü;

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| e^{i\phi_{hkl}} \quad (6.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $\phi_{hkl}$  faz açısıdır. Bu sonuç Denklem 6.3'de yerine yazılırsa,

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| e^{-i[2\pi(hx+ky+lz)-\phi_{hkl}]} \quad (6.5)$$

elde edilir. Bu eşitlikteki üstel fonksiyon, sinüs ve kosinüs terimleri cinsinden yazılabilir ve Friedel kanunu göz önüne alınırsa  $F_{hkl}$  ve  $F_{\bar{h}\bar{k}\bar{l}}$  çiftleri için sinüslü terimler birbirini yok edeceğinden elektron yoğunluğu fonksiyonu için,

$$\rho(x, y, z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}| \cos[2\pi(hx + ky + lz) - \phi_{hkl}] \quad (6.6)$$

sonucu elde edilir [35]. Bir yapıya ait elektron yoğunluğu haritasını elde etmek için kristal yapı faktörü ve ilgili kristal yapı faktörüne ait faz açısına ihtiyaç vardır. Bu ifadedeki  $|F_{hkl}|$  yapı genliği ifadesi difraktometre çıktısından doğrudan elde edilmesine rağmen,  $\phi_{hkl}$  faz açısı değerini doğrudan ölçmek mümkün değildir.

Sonuç olarak; Ölçülen X-ışını şiddetleri, yapı faktörünün genliklerini vermesine rağmen, fazlarını vermez. Bu nedenle elektron yoğunluğunun hesabı, doğrudan deneysel ölçümlerden yapılamaz. Bu durum faz sorunu olarak bilinir. Faz sorununun üstesinden gelmek için kullanılan çeşitli yöntemler vardır.

- i. Patterson yöntemi
- ii. Direkt yöntemler
- iii. Anormal dağılımın kullanımı
- iv. İzomorf yer değiştirme
- v. Moleküler yer değiştirme

(i) ve (ii) nolu yöntem küçük molekül kristalografisinde çok önemlidir. Diğerleri ise makromoleküler kristalografide önem taşır [21]. Faz bilgisi elde edilirse atomların konumları, dolayısıyla elektron yoğunlukları bulunarak, kristal yapının elektron yoğunluğu haritaları belirlenir.

## 6.2. Patterson Yöntemi

Elektron yoğunluğu haritasını belirlemek için gerekli olan kristal yapı faktörü fazlarının doğrudan ölçülememesi nedeni ile ortaya çıkan sorunu çözmek için Arthur Lindo Patterson kendi adı ile anılan bir yöntem geliştirmiştir. Patterson yönteminde atomlar birer saçıcı olarak kabul edilir. Bir kristal yapıda doğrudan atom koordinatlarını vermemekle birlikte, atomlar arası uzaklıkları doğrudan hesaplayabilmektedir. Tek boyutlu uzayda Patterson fonksiyonu;

$$P(u) = \int_0^1 \rho(x)\rho(x+u)dx \quad (6.7)$$

şeklindedir. Burada,  $\rho(x)$  ve  $\rho(x+u)$  sırasıyla  $x$  ve  $x+u$  noktalarındaki elektron yoğunluğunu göstermektedir. Bu noktalardaki elektron yoğunlukları fazla ise,  $P(u)$  fonksiyonun değeri de büyük olur. Birim hücre içinde iki atom arasındaki uzaklık,  $P(u)$  fonksiyonunun maksimum değerine karşılık gelir.

Patterson fonksiyonu, Fourier serisi katsayıları  $F(hkl)$  yerine  $|F_{hkl}|^2$  olan bir Fourier dönüşümüdür. Bu fonksiyon şiddet değerlerini içerdiğinden hesaplanabilmesi için  $\phi$  faz açısının bilinmesine gerek yoktur. Patterson yöntemi ile ağır atom koordinatları bulunduktan sonra ardışık Fark Fourier hesaplarıyla diğer atomların koordinatları bulunabilir. Şöyle ki, Üç boyutlu uzayda  $(x, y, z)$  ve  $(x+u, y+v, z+w)$  noktalarındaki elektron yoğunluklarını sırasıyla  $\rho(x, y, z)$  ve  $\rho(x+u, y+v, z+w)$  olarak gösterebiliriz ve bu durumda Denklem 6.7'nin birim hücre hacmi üzerinden integrali alındığında, üç boyutlu Patterson fonksiyonu;

$$P(u,v,w) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \cos(hu + kv + lw) \quad (6.8)$$

şeklinde elde edilir.  $u=x_1-x_2$ ,  $v=y_1-y_2$ ,  $w=z_1-z_2$  olmak üzere, Patterson uzayında  $(u,v,w)$  noktasında bir tepenin (pik) olması, birim hücre içinde  $(x_1, y_1, z_1)$  ve  $(x_2, y_2, z_2)$  noktalarında atomların bulunması anlamına gelmektedir. Birim hücrede N tane atom içeren bir kristal için Patterson sentezinde  $N^2$  tane vektör elde edilir. Patterson uzayında, N tane atomun kendi üzerine çizilen N tane vektörün büyüklüğü sıfır olur ve bu vektörler orijinde büyük bir tepe verirler. Sonuç olarak, birim hücrede  $N^2-N$  tane Patterson tepesi mevcuttur [23].

Denklem 6.8'den yararlanarak Patterson uzayının orijindeki tepe yüksekliği;

$$P(0,0,0) = \frac{2}{V} \sum_{h=0}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{l=-\infty}^{\infty} |F(hkl)|^2 \quad (6.9)$$

ile bulunabilir. Birim hücrede N tane atom bulunduğu varsayılırsa, j. atomun atom numarası olan  $Z_j$ ,  $n(x_j, y_j, z_j)$  ile orantılı olacağından, Denklem 6.9 için yaklaşık

$$P(0,0,0) \approx \sum_{j=1}^N Z_j^2 \quad (6.10)$$

ifadesi elde edilir [36].

Eğer molekül içinde ağır bir atom veya atomlar var ise, bu ağır atomdan saçılan dalgaların fazı diğerlerine göre baskın olur. Ağır atomun konumu bulunur ve bu atomun fazı hesaplanırsa bu tüm yapının fazı gibi alınabilir. Bu şekilde faz belirlenmesine “ağır atom yöntemi” denir. Patterson uzayında ağır atom tepeleri kendilerini açık bir şekilde gösterirler. Ağır atom yöntemi ile faz belirleyebilmek için en uygun koşul ağır atomların atom numaraları ile hafif atomların atom numaraları arasında,

$$\sum Z_a^2 / \sum Z_h^2 \approx 1 \quad (6.11)$$

şeklinde bir ilişkinin olmasıdır [23].

### 6.3. Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, genellikle yapısında ağır atom bulunmayan kristallerde faz sorununu çözmek için kullanılan analitik bir yöntemdir. Bu 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 önemli özelliği göz önüne alınır [25];

- i. Elektron yoğunluğu fonksiyonu her zaman pozitifdir, sıfır olabilir ama negatif olamaz ( $\rho \geq 0$ ).
- ii. Elektron yoğunluğu haritalarında atomlar bulunduğu konumlarda birbirinden ayrı küresel ve simetrik pikler verir, atomların olmadığı yerlerde ise pikler gözlenmez.

Simetri merkezi bulunan bir kristalin birim hücresinde  $(x, y, z)$  koordinatlarında bulunan bir atom  $(-x, -y, -z)$  koordinatlarında da bulunur. Bu yüzden simetri merkezli kristal yapılarda, kristal yapı faktörlerinin faz açısı  $0^\circ$  veya  $180^\circ$  olacağından faz açısını belirlemek daha kolaydır. Bu nedenle kristal yapı faktörü  $F_h^- = |F_h^-| \cos \phi$  ile verildiğinden,  $F_h^-$  değeri ya  $|F_h^-|$  yada  $-|F_h^-|$  değerine sahip olacaktır. Yapı için N tane yansıma gözlenmiş ise elektron yoğunluğu haritası sayısı  $2^N$  tane olup bunlardan sadece bir tanesi gerçek atoma ait olacaktır.

Simetri merkezine sahip olmayan yapılarda ise faz açısını belirlemek oldukça zordur. Çünkü  $\phi$  faz açısında herhangi bir sınırlama yoktur ve  $0^\circ$  ile  $360^\circ$  arasında herhangi bir değer alabilir. Bununla birlikte faz belirlemede, eşitsizlikler ve işaret

belirleme yöntemleri oldukça isabetli sonuçların ortaya çıkmasına katkıda bulunmuştur [37].

Direkt yöntemlerin dayandığı fiziksel düşünce; elektron yoğunluğunun birbirinden ayrı, küresel şekle sahip atomlardan oluştuğu varsayımı ve birim hücredeki elektron yoğunluğunun hiçbir zaman eksi olamayacağı gerçeğidir.



## 7. KRİSTAL YAPI ARITIMI

Kristal yapı analizi çalışmalarının ilk aşamasında atomların birçoğunun konumu yaklaşık olarak belirlenerek model yapı oluşturulur. Önemli olan model yapının gerçek yapıya uygunluğunun sağlanmasıdır. Bu uyumun sağlanması için atomik parametrelerin sistematik olarak değiştirilmesi ve daha duyarlı hale getirilmesi gerekmektedir. Bu yapılan işleme arıtım işlemi denilmektedir. Arıtım işlemi ile yapıdaki eksiklikler ortaya çıkarılarak, yapı çözümü sırasında bulunamayan atomlar ve hidrojen atomlarının konumları belirlenmeye çalışılır.

### 7.1. Fark-Fourier Yöntemi

Fark-Fourier Yöntemi; yapıdaki atomların konumlarının bazıları bulunduktan sonra yapının geri kalan atomlarının konumlarını belirlemek için kullanılır. Eksik atom olup olmadığı, deneysel ve hesaplanan olarak elde edilen elektron yoğunlukları arasındaki farktan anlaşılır. Deneysel ve teorik olarak elde edilen elektron yoğunluklarının farkı alınarak bir fark sentezi oluşturulur. Dolayısıyla, (x, y, z) konumunda ölçülen elektron yoğunluğu ( $\rho_{ölç}$ ) ile hesaplanan elektron yoğunluğu ( $\rho_{hes}$ ) arasındaki fark;

$$\Delta\rho(x, y, z) = (\rho_{ölç}) - (\rho_{hes}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{ölç}(hkl) - F_{hes}(hkl)| e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (7.1)$$

şeklinde ifade edilir ve bu şekilde yapılan arıtım işlemine Fark-Fourier sentezi denir.

Eksik atomlar için  $\Delta\rho$  değeri sıfırdan farklı olacaktır. Çözülen yapıda bulunmayan herhangi bir atom,  $\Delta\rho(\vec{r})$  Fark-Fourier haritasında şiddetli bir pik olarak gözlenecektir. Ayrıca hidrojen atomları da Fark-Fourier haritasından kolayca bulunabilir [23].  $\rho_{ölç}(hkl) \approx \rho_{hes}(hkl)$  olduğu durumda Fark-Fourier haritasında şiddetli herhangi bir pik gözlenmez. Fark-Fourier yöntemi ile yapıda bulunmayan atomlarla birlikte atomik parametrelerde arıtılır ve böylece çözüm işleminin daha duyarlı hale getirilmesi sağlanır.

## 7.2. En Küçük Kareler Yöntemi

En küçük kareler yöntemini kullanarak, atomların konumlarını ve sıcaklık titreşim faktörlerini daha duyarlı ölçmek mümkündür. En küçük kareler yönteminde, atomik parametrelerin duyarlılığını arttırmak için, deneysel ( $F_{ölç}$ ) ve hesaplanan ( $F_{hes}$ ) yapı faktörleri arasındaki farkın karesi hesaplanarak bu değer minimum olması sağlanır. Bu yöntemin amacı, hesaplanan yapı faktörü değerleri ile ölçülen yapı faktörü değerleri arasındaki farkı tanımlayan bir fonksiyon ( $D$ ) seçerek bu fonksiyonu minimum yapan değeri bulmaktır. Moleküler yapıdaki bütün atomların konumları belirlendikten sonra,

$$D = \sum_{hkl} \left[ |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (7.2)$$

fonksiyonunun minimizasyonu ile yapı parametrelerinin en iyi değerleri bulunur. Bu ifadedeki toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır. Bragg yansıma şiddet verilerinin tümü aynı duyarlılıkta toplanamadığı için ölçülen şiddetler, ölçümdeki duyarlılık derecesine göre belirli bir ağırlık faktörü ( $w$ ) ile çarpılır. Ağırlık faktörü  $w(hkl)$ , veri işleme aşamasında her yansıma için belirlenerek Denklem 7.2 ifadesindeki toplama işlemi tüm yansımalar üzerinden yapılır.

$$D = \sum_{hkl} w(hkl) \left[ |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right]^2 \quad (7.3)$$

## 7.3. Kristal Yapıların Doğruluk Derecesi

Bir kristal yapı uygun yöntem ile çözüldükten sonra, parametreleri sistematik biçimde değiştirilerek arıtım işlemine tabi tutulur. Arıtımı sonlandırmak için, arıtım sürecinden sonra gerçek yapıya yaklaşımın doğruluğu ve duyarlılığını ortaya koyan çeşitli kriterler vardır.

i. Bu kriterlerden birisi olan “Güvenilirlik Faktörü” ( $R$ ), hesaplanan ve deneysel olarak ölçülen yapı faktörleri arasındaki uyumu göstermektedir.

$$R = \frac{\sum_{hkl} \left| |F_{ölç}(hkl)| - |F_{hes}(hkl)| \right|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}(hkl)|} \quad (7.4)$$

Formülden de anlaşılacağı gibi, ölçülen ve hesaplanan yapı faktörleri arasındaki fark ne kadar küçük ise kristal yapı çözümü o kadar doğrudur. Arıtımın başlangıcında 0.4 ve 0.5 gibi oldukça büyük değerler alan  $R$  güvenlik faktörünün, arıtımın sonunda 0.06'dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir. Ancak yapıda herhangi bir uyumsuzluk varsa veya veri kalitesi kötü olması  $R$  değerinin beklenenden bir miktar büyük çıkmasına neden olur.

ii. Arıtım sürecinden sonra yapının doğruluğunu belirleyen başka bir kriter ise “Ağırlıklı Güvenilirlik Faktörü” 'dür ve bu faktör  $R_w$  ile sembolize edilir. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü ile amaçlanan, hatası fazla olan yansımaların arıtımda daha az kullanılması ve böylece gerçek yapıya daha iyi bir yakınsama sağlanmasıdır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü;

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 \right)}} \quad (7.5)$$

şeklinde verilir. Burada,  $w$  ağırlık fonksiyonudur ve  $w=1$  değeri için tüm yansımalar eşit ağırlıkta alınır. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü  $R_w$ , güvenilirlik faktörü  $R$ 'den biraz daha büyük değerler alabilir.

iii. Doğruluk derecesini belirlemede kullanılan başka bir faktör olan “Yerleştirme Faktörü (Goodness of Fit)”dür. Bu faktör,  $Goof$  ya da  $S$  ile sembolize edilir ve birim ağırlık başına düşen hata değeri olarak tanımlanır. Buna göre  $S$  ifadesi;

$$Goof = S = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} w \left( |F_{ölç}(hkl)|^2 - |F_{hes}(hkl)|^2 \right)}{(n - m)}} \quad (7.6)$$

şeklinde tanımlanır [21]. Burada,  $n$  arıtım işleminde kullanılan toplam yansıma sayısı,  $m$  ise arıtılmakta olan toplam parametre sayısı olmak üzere  $(n-m)$  ifadesine serbestlik derecesi denir.  $S$  değerinin arıtım sonucunda 1 veya bu değere yakın olması beklenir. Bu değerden sapmalar yapıdaki uyumsuzluğu gösterir.

Bu üç kriterin haricinde, kristal numunenin ve toplanan datanın iyi kalitede olup olmadığını saptamak için  $R_{int}$  ve  $R_{sigma}$  ifadeleri tanımlanmaktadır [38]. Bu değerler;

$$R_{int} = \frac{\sum_{hkl} |F_{ölç}^2(hkl) - F_{ölç(ort)}^2(hkl)|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}^2(hkl)|} \quad (7.7)$$

$$R_{sigma} = \frac{\sum_{hkl} |\sigma(F_{ölç}^2(hkl))|}{\sum_{hkl} |F_{ölç}^2(hkl)|} \quad (7.8)$$

olarak tanımlanır [6]. Burada,  $\sigma(F_{ölç}^2(hkl))$  ifadesi  $|F_{ölç}^2(hkl)|^2$ 'deki standart sapma değeridir.  $hkl$  düzlemlerinden gelen yansıma şiddetlerini iyi kalitede olup olmadığının göstergesi,  $R_{int}$  ve  $R_{sigma}$  değerlerinin sıfıra yakın küçük değerlere ulaşım ulaşmaması ile anlaşılır. Sıfıra yakın küçük değerlerde  $hkl$  düzlemlerinden gelen yansıma şiddetlerinin iyi kalitede olduğu düşünülür.

Bu kriterlerden başka yapı çözümü sonunda Fark-Fourier haritasında, ölçülen ve hesaplanan elektron yoğunlukları arasındaki farkın, yani artık yük değerinin küçük değerlerde ( $1e/\text{Å}^3$  'ten küçük) olması istenir.

Ayrıca yapı çözümü sonunda atomik parametrelerin duyarlılığı incelenir. Koordinatlarda ( $0.001$ ) Å, bağ uzunluklarında ( $0.01$ ) Å ve bağ açılarında  $1^\circ$  den daha küçük standart sapmalar, yapının duyarlı biçimde çözüldüğünün göstergesidir.

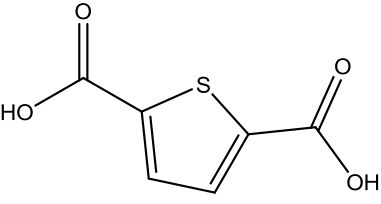
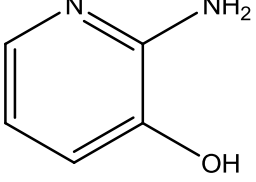
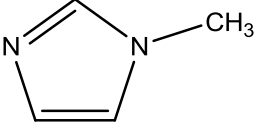
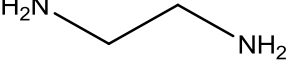
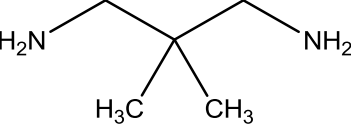
## 8. MATERYAL ve YÖNTEM

### 8.1. Materyal

Bu tezde ele alınan tüm kristallerin elde edilmesi ve kristallendirilmesi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır.

Komplekslerin sentezinde, Aldrich marka; tiyofen-2,5-dikarboksilik asit, 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin, 1-metilimidazol, 2-amino-3-hidroksipiridin, Fluka marka; etilendiamin ve çözücü olarak da saf su, Riedel-de Haen marka;  $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$  ve etanol kullanıldı. Kullanılan ligantların açık yapısı ve bazı özellikleri Çizelge 8.1’de verilmiştir.

**Çizelge 8.1.** Bileşiklerin sentezinde kullanılan ligantlar ve bazı fiziksel özellikleri.

Adı	Formülü	Açık yapısı	MA (g/mol)	Erime Nok. °C
Tiyofen-2,5-dikarboksilik Asit (H <sub>2</sub> tdc)	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S		172.16	355-366
2-amino-3-hidroksipiridin (ahpy)	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>2</sub> O		110.11	168-172
1-metilimidazol (1-meim)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>		82.10	-60
Etilendiamin (en)	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>		60.10	8.5
2,2-dimetilpropan-1,3-diamin (dmpen)	C <sub>5</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub>		102.18	29-31

## 8.2. Yöntem

Kristallere ait kırınım şiddeti verileri, Samsun Ondokuz Mayıs Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü X-Işınları Kristalografi Laboratuvarında bulunan STOE IPDS II difraktometresinde 0,71073 Å dalgaboylu  $M_0K_\alpha$  X-ışınları kullanılarak elde edildi.

Veri toplama ve indirgeme süreçlerinde sırasıyla X-AREA [4] ve X-RED [4] programları kullanılmıştır. Yapılar, direkt metotları kullanan SHELXS-97 [6] yapı çözüm programı ile çözümlenmiş, tam matris en küçük kareler yöntemini kullanan SHELXL-97 [6] programı ile arıtılarak sonuçlar elde edilmiştir. Arıtım işlemleri tamamlanan kristal yapılara ait moleküler gösterimler Mercury [8] programı ve WinGX [5] paket programı altında çalışan ORTEP-III [7] programı kullanılarak yapıldı.

Çalışılan tüm yapılarda, SHELXS-97 programı ile yapılan çözüm işleminde hidrojen atomu haricindeki tüm atomların konumları belirlenmiştir ve çözüm işleminden sonra SHELXL-97 programı ile yapı arıtımına başlanmıştır. Arıtımın ilk aşamasında hidrojen atomu haricinde tüm atomların konumlarının daha duyarlı hale gelmesi ve eksik atomların belirlenmesi için izotropik arıtım yapılmıştır. Hidrojen atomu haricinde diğer tüm atomların konumları belirlendikten sonra ise anizotropik arıtım yapılmıştır. Son olarak yapıda bulunması gereken hidrojen atomları, belirlenen atomlara geometrik olarak bağlanmıştır.

Yapılarda karşılaşılan özel durumlar, her kristal için yapı çözümü ve arıtımı bölümünde ayrı olarak açıklanmıştır.

## 8.3. Komplekslerin Sentezi

### 8.3.1. Bis(2-amino-3-hidroksipiridinyum)tiyofen-2,5-dikarboksilat dihidrat [(ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O] (I) Kompleksinin sentezi

Tiyofen-2,5-dikarboksilik asit (H<sub>2</sub>tdc) (0.25g, 1.45mmol) ve 2-amino-3-hidroksipiridin (ahpy) (0.32g, 2.90mmol) 1:1 mol oranında su/etanol (20mL) karışımı içinde çözüldü ve çözelti sıcaklık kontrollü bir banyo içerisinde 50 °C'ye kadar ısıtıldı ve 2 saat karıştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Birkaç gün sonra açık sarı bloklar oluştu, etanol ile yıkandı ve kurutuldu.

### **8.3.2. Tetraakuabis(hidrojen tiyofen-2,5-dikarboksilat)çinko(II) dihidrat [Zn(Htdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (II) Kompleksinin sentezi**

Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.63g, 2.90mmol) 25mL sudaki çözeltisine tiyofen-2,5-dikarboksilik asit'in (H<sub>2</sub>tdc) (0.50g, 2.90mmol), 25mL sulu çözeltisi, oda sıcaklığında karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözelti 60 °C'de yaklaşık 3 saat karıştırıldı ve renksiz çökelti oluştu. Oluşan çökelekler süzüldü, su ve etanol ile yıkandı ve kurutuldu.

### **8.3.3. Poli-Bis[bis(1-metilimidazol)(μ-tiyofen-2,5-dikarboksilat)Çinko(II) [Zn<sub>2</sub>(μ-tdc)<sub>2</sub>(1-meim)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (III) Kompleksinin sentezi**

Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.63g, 2.90mmol) 25mL sudaki çözeltisine tiyofen-2,5-dikarboksilik asit'in (H<sub>2</sub>tdc) (0.50g, 2.90mmol), 25mL sulu çözeltisi, oda sıcaklığında karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözelti 60 °C'de yaklaşık 3 saat karıştırıldı ve renksiz çökelti oluştu. Ardından, üzerine 1:2 mol oranında 1-metilimidazol (1-meim) (0.21g, 2.06mmol) sulu çözeltisi damla damla ilave edildi ve berrak çözelti elde edildi. 60 °C'de 3 saat boyunca karıştırıldı ve daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Birkaç gün sonra kristaller oluştu ve etanol ile yıkanarak kurutuldu.

### **8.3.4. Catena-poli-μ-tiyofen-2,5-dikarboksilatobis(2,2-dimetilpropan-1,3-diamin)çinko(II) [Zn(μ-tdc)(dmpen)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (IV) Kompleksinin sentezi**

Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (0.63g, 2.90mmol) 25mL sudaki çözeltisine tiyofen-2,5-dikarboksilik asit'in (H<sub>2</sub>tdc) (0.50g, 2.90mmol), 25mL sulu çözeltisi, oda sıcaklığında karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözelti 60 °C'de yaklaşık 3 saat karıştırıldı ve renksiz çökelti oluştu. Ardından, üzerine 1:2 mol oranında 2,2-dimetilpropan-1,3-diamin (dmpen) (0.21g, 2.06mmol) sulu çözeltisi damla damla ilave edildi ve berrak çözelti elde edildi. 60 °C'de 3 saat boyunca karıştırıldı ve daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Birkaç gün sonra renksiz kristaller oluştu ve etanol ile yıkanarak kurutuldu.

**8.3.5. Diakua( $\mu$ -etilendiamin)bis(etilendiamin)bis( $\mu$ -tiyofen-2,5-dikarboksilat) diçinko(II) dihidrat  $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V) Kompleksinin sentezi**

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.63g, 2.90mmol) 25mL sudaki çözeltilisine tiyofen-2,5-dikarboksilik asit'in ( $\text{H}_2\text{tdc}$ ) (0.50g, 2.90mmol), 25mL sulu çözeltilisi, oda sıcaklığında karıştırılarak damla damla ilave edildi. Çözelti 60°C'de yaklaşık 3 saat karıştırıldı ve renksiz çökelti oluştu. Ardından, üzerine 1:2 mol oranında etilendiamin (en) (0.21g, 2.06mmol) sulu çözeltilisi damla damla ilave edildi ve berrak çözelti elde edildi. 60°C'de 3 saat boyunca karıştırıldı ve daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Birkaç gün sonra kristaller oluştu ve etanol ile yıkanarak kurutuldu.

## 9. BULGULAR ve TARTIŞMA

### 9.1. (ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) Kristali

#### 9.1.1. (ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) Kristalinin yapı çözümü ve arıtımı

(ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) kristalinin monoklinik C2/c uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. X-ışını kırınımı sonucu toplam 10283 yansıma gözlenmiştir ve bunların 2184 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür.  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1876 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS-97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Arıtımda kullanılan 2184 yansımaya karşılık saptanan parametre sayısı 153'dür. Arıtım sonucunda  $R_{int}=0.057$  olarak bulunmuştur. Arıtım detayları ve sonuçlar Çizelge 9.1'de verilmiştir.

**Çizelge 9.1.** (ahpy)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.

Kimyasal Formül	C <sub>16</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub> S
Kristal Boyutları (mm)	0.36 x 0.25 x 0.17
Molekül Ağırlığı (M <sub>r</sub> )	428.42
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C2/c
a (Å), b (Å), c (Å)	13.699 (5), 12.631 (5), 10.987 (5)
α (°), β (°), γ (°)	90, 94.707 (5), 90
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	1894.7 (13)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı, Z	4
Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1.502
Soğurma Katsayısı μ (mm <sup>-1</sup> )	0.225
Dalgaboyu (Å)	0,71073 (M <sub>0</sub> K <sub>α</sub> )
Θ <sub>max</sub> (°)	27.54
Ölçülen Yansıma Sayısı	10283
Bağımsız Yansıma Sayısı	2184, 1876 ( $I > 2\sigma(I)$ için)
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T <sub>min</sub> =0.9338, T <sub>max</sub> =0.9676

<b>Çizelge 9.1 (Devam) :</b> (ahpy) <sub>2</sub> (tdc)·2H <sub>2</sub> O (I) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.	
R <sub>int</sub>	0.057
h, k, l aralığı	-17→17, -16→16, -14→14
Parametre Sayısı	153
R	0.039
wR	0.097
Goof (S)	1.07
Δρ <sub>min</sub> / Δρ <sub>max</sub> (e Å <sup>-3</sup> )	-0.28 / 0.30
Difraktometre	STOE IPDS II

Kristale ait moleküler yapı en küçük kareler yöntemiyle arıtıldı. N2, O1 ve O4 atomlarına bağlı hidrojen atomları serbest olarak arıtıldı ve N2–H2A, N2–H2B, O1–H1A, O4–H4A ve O4–H4B bağ uzunlukları sırasıyla 0.84(2) Å, 0.91(2) Å, 0.90(2) Å, 0.86(3) Å ve 0.84(3) Å olarak bulundu. N2, O1 ve O4 atomlarına bağlı hidrojen atomlarının haricindeki hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C–H bağ uzunluğu 0.93 Å [ $U_{iso}(H)=1.2U_{eq}(C)$ ] ve amino N–H bağ uzunluğu 0.86 Å [ $U_{iso}(H)=1.2U_{eq}(C)$ ] olarak sabitlendi.

Kristalin moleküler yapısında bulunan atomların kesirsel koordinatlar ve  $U_{iso}^*/U_{eq}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri Çizelge 9.2’de verilmiştir.

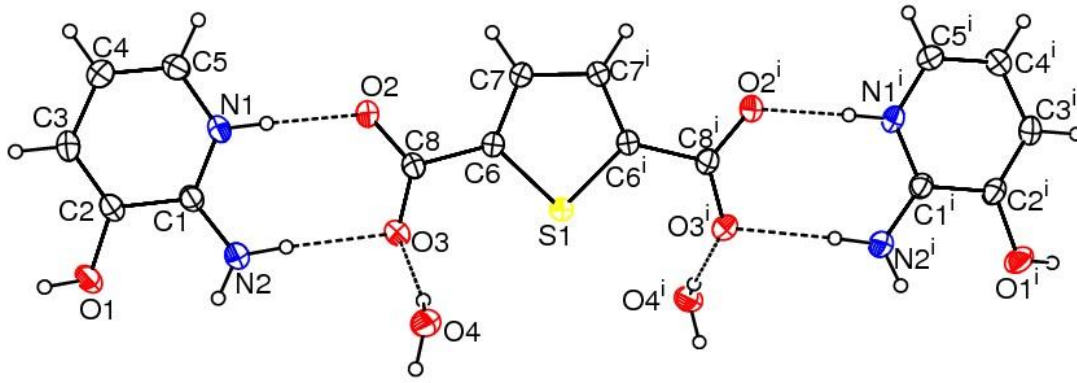
**Çizelge 9.2.** (ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{iso}^*/U_{eq}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri.

Atom	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$
C1	0.54002 (10)	0.30378 (11)	0.40885 (12)	0.0351 (3)
C2	0.43896 (10)	0.31422 (11)	0.42924 (13)	0.0380 (3)
C3	0.38245 (11)	0.22607 (12)	0.42896 (15)	0.0437 (3)
C4	0.42275 (12)	0.12538 (12)	0.41381 (15)	0.0456 (4)
C5	0.51925 (12)	0.11729 (11)	0.39858 (15)	0.0430 (3)
C6	0.91633 (9)	0.23387 (11)	0.28299 (13)	0.0341 (3)
C7	0.95217 (10)	0.13445 (11)	0.26881 (15)	0.0420 (3)
C8	0.81815 (10)	0.26274 (11)	0.32302 (13)	0.0365 (3)

<b>Çizelge 9.2 (Devam) : (ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>eq</sub> (Å<sup>2</sup>) değerleri.</b>				
<b>Atom</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>eq</sub></b>
N1	0.57496 (9)	0.20588 (9)	0.39562 (11)	0.0381 (3)
N2	0.59784 (10)	0.38717 (11)	0.40081 (14)	0.0462 (3)
O1	0.41088 (8)	0.41499 (9)	0.44687 (12)	0.0514 (3)
O2	0.76329 (8)	0.18742 (8)	0.34727 (12)	0.0499 (3)
O3	0.79691 (8)	0.35860 (8)	0.33116 (12)	0.0510 (3)
O4	0.76398 (9)	0.47435 (10)	0.12271 (14)	0.0538 (3)
S1	1.0000	0.32858 (4)	0.2500	0.03658 (16)
H1	0.6360	0.1987	0.3846	0.046*
H3	0.3160	0.2325	0.4390	0.052*
H4	0.3837	0.0652	0.4142	0.055*
H5	0.5475	0.0510	0.3901	0.052*
H7	0.9171	0.0731	0.2825	0.050*
H1A	0.3467 (18)	0.4225 (18)	0.423 (2)	0.071 (6)*
H2A	0.5755 (14)	0.4474 (16)	0.4156 (16)	0.049 (5)*
H2B	0.6627 (16)	0.3765 (16)	0.3928 (18)	0.055 (5)*
H4A	0.7846 (19)	0.448 (2)	0.192 (2)	0.083 (8)*
H4B	0.7549 (19)	0.539 (2)	0.139 (2)	0.085 (8)*

### 9.1.2. (ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) Kristali üzerine tartışma

(ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 9.1'de, moleküler arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 9.2 ve Şekil 9.3'de, moleküle ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 9.3'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 9.4'de verilmiştir.



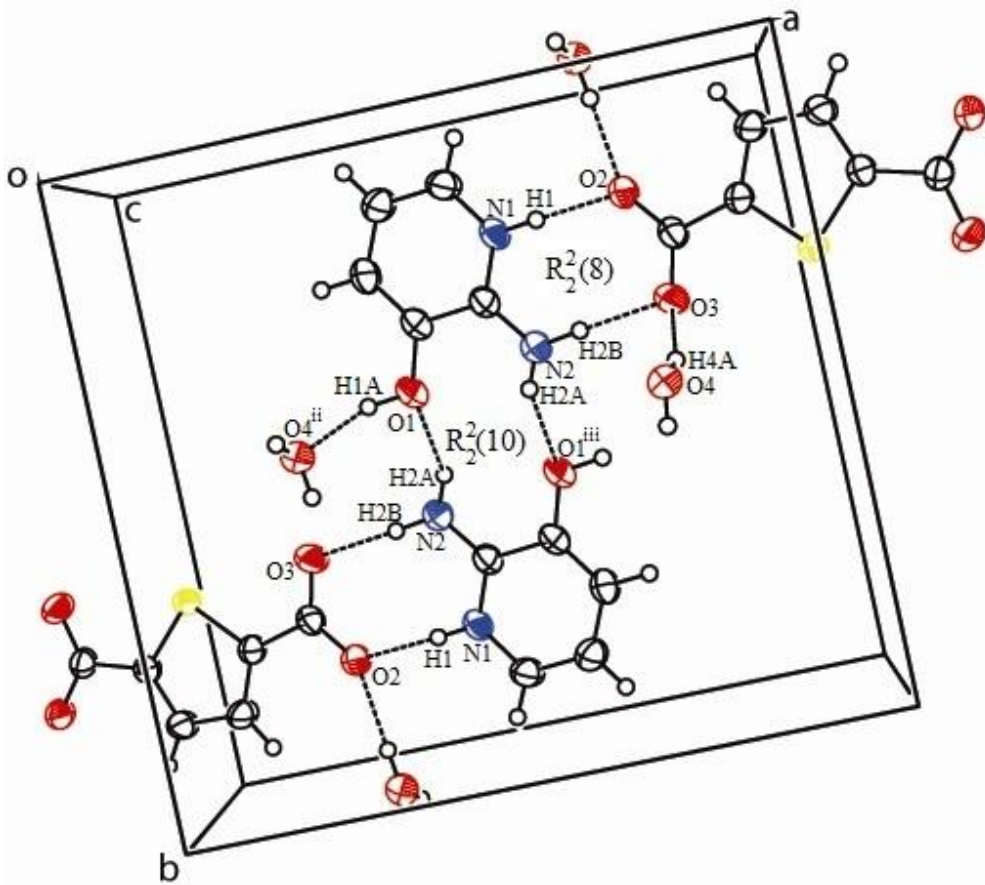
**Şekil 9.1.** (ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) molekülünün Ortep-3 programı kullanılarak %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir.

Moleküler yapı, bir tdc ligandı, iki ahpyH ligandı ve iki kristal su'dan oluşmaktadır. (I) yapısının C1–N1, C5–N1, C2–O1 ve C1–N2 bağ uzunluklarına bakıldığında, sırasıyla 1.338(18) Å, 1.356(19) Å, 1.348(18) Å ve 1.325(19) Å'luk değerleriyle, literatürdeki “(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N<sub>2</sub>O)Cu<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>:template synthesis of a two-dimensional copper(I) bromide lattice (1.38(5) Å, 1.37(6) Å, 1.49(6) Å ve 1.40(5) Å; [39]) ve “structure of catalically related species involving copper(II) halides V.” (1.355(7) Å, 1.339(8) Å, 1.352(6) Å ve 1.316(8) Å; [40]) bileşiklerinde bu bağ uzunluklarına karşılık gelen bağ uzunluklarıyla uyumludur. Yapıdaki tiyofen-2,5-dikarboksilat'ın tiyofen halkasındaki C6–S1 bağ uzunluğu 1.716(14) Å'luk değeriyle, literatürdeki “2-[(4-Hydroxyphenyl)iminomethyl]-thiophene” (1.712(2) Å; [41]) ve “Benzoylmethyl-3-(2-thienylmethyl)-4-(2-thienylmethyleneamino)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-one” (1.716(3) Å; [42]) bileşiklerinde bu bağ uzunluğuna karşılık gelen bağ uzunluğuyla uyum içersindedir. S1–C6–C8–O3, S1–C6–C8–O2, N2–C1–N1–C5 ve N2–C1–C2–O1 torsiyon açıları sırasıyla 0.7(2)°, -175.58(11)°, -177.68(14)° ve -4.0(2)°'dir. Yapıdaki bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 9.3'de verilmiştir.

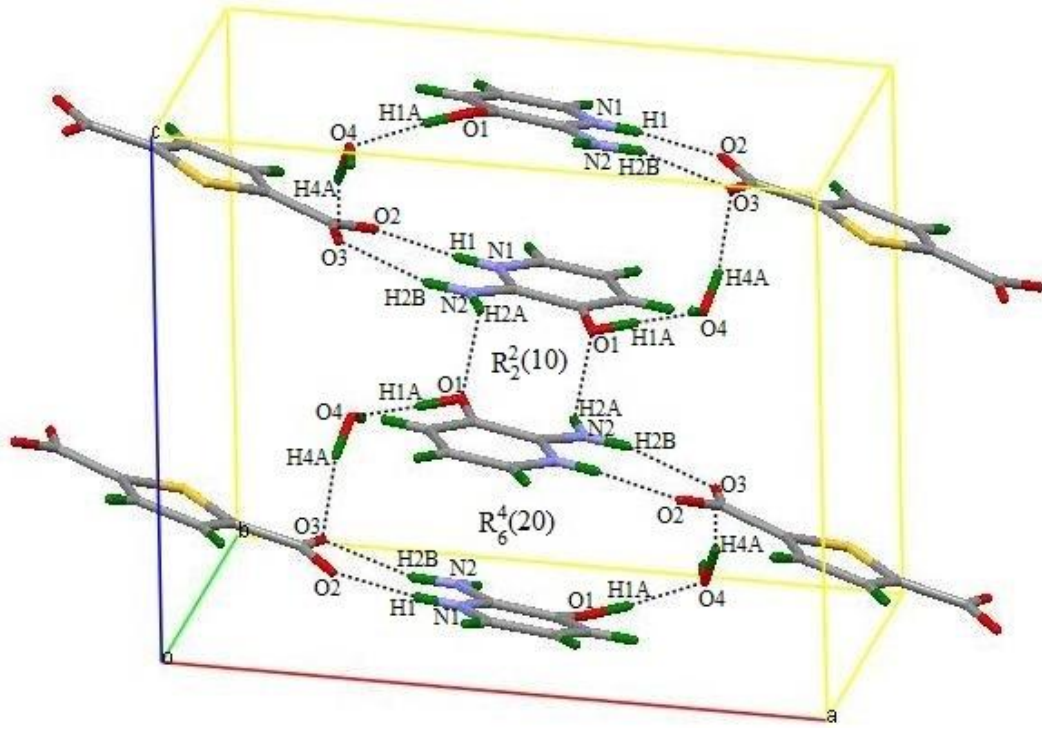
Moleküllerin düzlemsellikleri iki aromatik halka arasındaki açı ile belirlenir. Molekülde tiyofen halkası ile piridin halkası arasında 10.40(10)°'lik bir dihedral açı bulunmaktadır ve bu değer yapının düzlemsel olmadığını gösterir.

Kristal paketlenme moleküller arası hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır. Altı tane hidrojen bağı vardır ve bu bağlardan üçü molekül içi olup, diğer üçü moleküller arası hidrojen bağlarıdır (Çizelge 9.4).

ahpy ligantı ile tdc ligantının karboksilat grubu oksijen (O2 ve O3) atomları N1–H1···O2 ve N2–H2B···O3 molekül içi hidrojen bağlarıyla bağlanarak  $R_2^2(8)$  halkalarını oluşturmaktadır (Şekil 9.2). aphy'lerin birbirleriyle karşılıklı olarak yaptıkları N2–H2A···O1<sup>iii</sup> (iii: -x+1, -y+1, -z+1) moleküller arası hidrojen bağları dimerik  $R_2^2(10)$  halkalarını oluşturmaktadır (Şekil 9.2). Ayrıca N2–H2B···O3 ve O4–H4A···O3 molekül içi hidrojen bağları ile O1–H1A···O4<sup>ii</sup> (-x+1/2, y, -z+1/2) moleküller arası hidrojen bağlarının kombinasyonu  $R_6^4(20)$  halkasını oluşturmaktadır (Şekil 9.3) [43].



**Şekil 9.2.** (ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) molekülünde  $R_2^2(10)$  ve  $R_2^2(8)$  halkalarının Ortep-3 programı kullanılarak gösterimi. Kesikli çizgiler molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir.



**Şekil 9.3.** (ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) molekülünün birim hücre istiflenmesi.  $R_6^4(20)$  halkasının Mercury programı kullanılarak gösterimi. Kesikli çizgiler molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir.

**Çizelge 9.3.** (ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).

Bağ Uzunlukları (Å)	
C1–N1	1.338(18)
C5–N1	1.356(19)
C2–O1	1.348(18)
C1–N2	1.325(19)
C6–S1	1.716(14)
C8–O2	1.256(17)
C8–O3	1.250(17)
Bağ Açıları (°)	
C6–S1–C6 <sup>i</sup>	91.60(9)
O1–C2–C3	127.30(13)
N2–C1–N1	120.42(13)
O3–C8–O2	124.91(13)
Torsiyon Açıları (°)	
S1–C6–C8–O3	0.7(2)

<b>Çizelge 9.3 (Devam) :</b> (ahpyH) <sub>2</sub> (tdc)·2H <sub>2</sub> O (I) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).	
S1–C6–C8–O2	-175.58(11)
N2–C1–N1–C5	-175.68(14)
N2–C1–C2–O1	-4.0(2)

Simetri kodları: (i)  $-x+2, y, -z+1/2$

**Çizelge 9.4.** (ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O (I) molekülüne ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °).

D–H···A	D–H	H···A	D···A	D–H···A
O1–H1A···O4 <sup>ii</sup>	0.90(2)	1.69(2)	2.566(19)	163(2)
N2–H2A···O1 <sup>iii</sup>	0.84(2)	2.30(2)	3.015(2)	143(17)
O4–H4B···O2 <sup>iv</sup>	0.84(3)	1.90(3)	2.741(2)	172(2)
N1–H1···O2	0.86	1.83	2.687(18)	175
N2–H2B···O3	0.91(2)	2.02(2)	2.915(19)	165(18)
O4–H4A···O3	0.86(3)	1.90(3)	2.723(2)	162

Simetri kodları: (ii)  $-x+1/2, y, -z+1/2$ ; (iii)  $-x+1, -y+1, -z+1$ ; (iv)  $-x+3/2, y+1/2, -z+1/2$

## 9.2. [Zn(Htdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (II) Kristali

### 9.2.1. [Zn(Htdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (II) Kristalinin yapı çözümü ve arıtımı

[Zn(Htdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (II) kristalinin triklinik P-1 uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. X-ışını kırınımı sonucu toplam 4526 yansıma gözlenmiştir ve bunların 1571 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür.  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 1417 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS-97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Arıtımda kullanılan 1571 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 161'dür. Arıtım sonucunda  $R_{int}=0.046$  olarak bulunmuştur. Arıtım detayları ve sonuçlar Çizelge 9.5'de verilmiştir.

**Çizelge 9.5.** [Zn(Htdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (II) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.

Kimyasal Formül	C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>14</sub> S <sub>2</sub> Zn
Kristal Boyutları (mm)	0.63 x 0.41 x 0.15
Molekül Ağırlığı (M <sub>r</sub> )	515.75
Kristal Sistemi	Triklinik

<b>Çizelge 9.5 (Devam) : [Zn(Htdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (II) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.</b>	
Uzay Grubu	P-1
a (Å), b (Å), c (Å)	6.326 (5), 6.870 (5), 11.421 (5)
$\alpha$ (°), $\beta$ (°), $\gamma$ (°)	97.222 (5), 97.322 (5), 97.834 (5)
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	482.5 (6)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı, Z	1
Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1.775
Soğurma Katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.560
Dalgaboyu (Å)	0,71073 (M <sub>0</sub> K <sub><math>\alpha</math></sub> )
$\Theta_{\max}$ (°)	27.50
Ölçülen Yansıma Sayısı	4526
Bağımsız Yansıma Sayısı	1571, 1417 (I>2 $\sigma$ (I) için)
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T <sub>min</sub> =0.5420, T <sub>max</sub> =0.8032
R <sub>int</sub>	0.046
h, k, l aralığı	-8→8, -8→8, -14→14
Parametre Sayısı	161
R	0.029
wR	0.079
GooF (S)	1.06
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-0.23 / 0.30
Difraktometre	STOE IPDS II

Moleküller arası hidrojen bağı yapan, O3 atomuna bağlı H3A hidrojen atomu geometrik olarak yerleştirildi ve DFIX komutu kullanılarak hidroksil O–H bağı uzunluğu 0.83(6) Å olarak sabitlendi ve arıtıldı. Metal atomuna koordine olan su molekülleri ile serbest halde bulunan su molekülüne ait hidrojen atomları geometrik olarak yerleştirildi ve DFIX komutu kullanılarak O–H<sub>2</sub> bağı uzunlukları 0.83 Å sınırlamaları altında arıtıma tabi tutuldu. Bu hidrojen atomların haricindeki H3 ve H4 hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C–H bağı uzunluğu 0.93 Å [ $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ ] olarak sabitlendi.

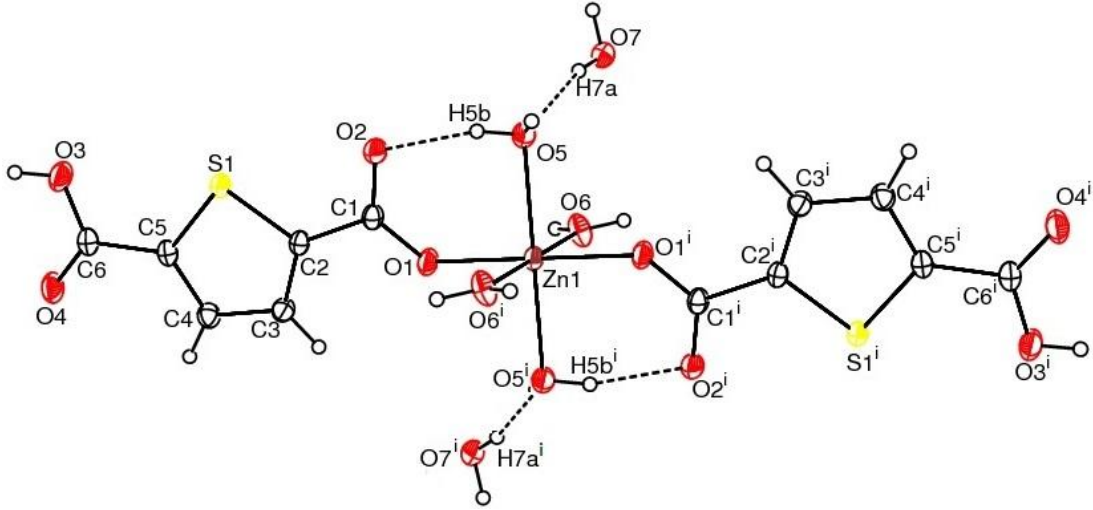
Kristal ikiz kristal olduğu için yapı arıtımında yansımaların ancak % 71'i kullanılabilirdi. Kristalin moleküler yapısında bulunan atomların kesirsel koordinatlar ve  $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri Çizelge 9.6'de verilmiştir.

**Çizelge 9.6.**  $[\text{Zn}(\text{Htdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) değerleri.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
C1	0.8254 (3)	0.6662 (3)	0.7140 (2)	0.0269 (5)
C2	0.8772 (3)	0.6982 (3)	0.8456 (2)	0.0264 (4)
C3	0.7396 (3)	0.6737 (4)	0.9279 (2)	0.0300 (5)
C4	0.8450 (4)	0.7130 (4)	1.0454 (2)	0.0313 (5)
C5	1.0632 (4)	0.7692 (3)	1.0518 (2)	0.0280 (5)
C6	1.2182 (4)	0.8231 (4)	1.1628 (2)	0.0311 (5)
O1	0.6306 (3)	0.6119 (3)	0.67095 (16)	0.0335 (4)
O2	0.9792 (3)	0.6931 (3)	0.65463 (17)	0.0346 (4)
O3	1.4183 (3)	0.8675 (3)	1.14320 (19)	0.0443 (5)
O4	1.1636 (3)	0.8247 (3)	1.26063 (19)	0.0449 (5)
O5	0.7875 (3)	0.6199 (3)	0.42940 (17)	0.0323 (4)
O6	0.3733 (3)	0.7596 (3)	0.47911 (18)	0.0400 (4)
O7	0.7138 (3)	0.9674 (3)	0.33523 (18)	0.0354 (4)
S1	1.13944 (8)	0.77193 (8)	0.91317 (5)	0.02825 (16)
Zn1	0.5000	0.5000	0.5000	0.02644 (13)
H3	0.5914	0.6349	0.9076	0.036*
H4	0.7752	0.7023	1.1117	0.038*
H3A	1.504 (8)	0.891 (8)	1.207 (5)	0.086 (15)*
H5A	0.842 (5)	0.539 (4)	0.388 (2)	0.050 (10)*
H5B	0.866 (4)	0.654 (5)	0.4949 (16)	0.050 (10)*
H6A	0.309 (5)	0.783 (5)	0.4167 (15)	0.047 (9)*
H6B	0.382 (6)	0.851 (4)	0.534 (2)	0.063 (11)*
H7A	0.756 (4)	0.869 (3)	0.359 (3)	0.043 (9)*
H7B	0.820 (3)	1.046 (3)	0.326 (3)	0.045 (9)*

### 9.2.2. $[\text{Zn}(\text{Htdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) Kristali üzerine tartışma

$[\text{Zn}(\text{Htdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II) kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 9.4'de, moleküler arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 9.5 ve Şekil 9.6'da, moleküle ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 9.7'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 9.8'de verilmiştir.



**Şekil 9.4.**  $[Zn(Htdc)_2(H_2O)_4] \cdot 2H_2O$  (II) molekülünün Ortep-3 programı kullanılarak %30 olasılıklı elipsoitlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir.

Moleküler yapı, bir Zn(II) iyonu, iki Htdc ligandı, dört akua ligandı ve iki kristal su'dan oluşmaktadır. Komplekste Htdc ligandı karboksilat grubu oksijeninden (O1) tek dişli olarak Zn(II) iyonuna koordine olmaktadır. Zn(II) iyonu iki farklı Htdc ligantının iki O atomları (O1 ve O1<sup>i</sup>) ve dört farklı akua ligantının dört O atomları ile koordine olarak oktahedral yapı oluşturmaktadır.

Kompleksin içerdiği kristal su ana yapıya hidrojen bağıyla tutunmaktadır. Kompleksin ekvatorial düzlemi iki Htdc ligantlarının oksijen atomları [Zn1–O1=2.031(2) Å ve Zn1–O1<sup>i</sup>=2.031(2) Å] ve iki akua ligantının oksijen atomları [Zn1–O6=2.080(2) Å ve Zn1–O6<sup>i</sup>=2.080(2) Å] oluştururken düşey eksenini ise diğer iki akua ligantının oksijen atomları [Zn1–O5=2.184(2) Å ve Zn1–O5<sup>i</sup>=2.184(2) Å] oluşturmaktadır.

Zn1–O1 ve Zn1–O6 bağ uzunlukları sırasıyla 2.031(2) Å ve 2.080(2) Å olup  $[Zn(Tda)(bipy)(H_2O) \cdot 1.5H_2O]_n$  (2.015(2) Å ve 2.086(2) Å; [44]) bileşiğindeki bu bağlara karşılık gelen bağ uzunluklarıyla uyum içersindedir. Kompleksde düşey eksenindeki O atomları hidrojen bağı yaptıkları için düşey eksenindeki Zn–O bağları, ekvatorial düzlemdeki bağlardan daha uzundur. Tdc anyonundaki karboksilat grubu C–O bağları ortama bağlı olarak değişkenlik gösterebilirler [C1–O1=1.255(3) Å, C1–O2=1.261(3) Å, C6–O4=1.210(3) Å ve C6–O3=1.315(3) Å].

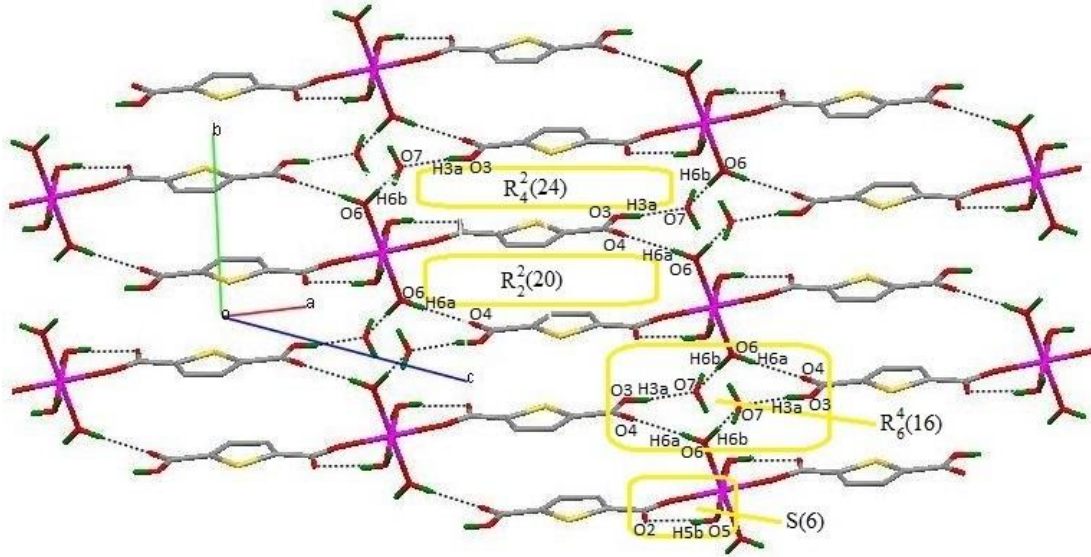
Htdc ligantının tiyofen halkası (C3/C2/S1/C5/C4) ile karboksilat grubunun (O1/C1/O2) arasındaki dihedral açı 1.92(8)° olurken, karboksilat grubu oksijenin

Zn(II) iyonuyla koordinesi (Zn1/O1/C1/O2)  $10.13(7)^\circ$  dihedral açıyla eğilmiştir. Bu değer yapının düzlemsel olmadığını gösterir. C1–O1–Zn1–O5, C1–O1–Zn1–O6, O2–C1–C2–S1 ve O1–C1–C2–C3 torsiyon açıları sırasıyla  $-20.0(2)^\circ$ ,  $-109.7(2)^\circ$ ,  $0.6(3)^\circ$  ve  $1.0(4)^\circ$ 'dir. Yapıdaki bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 9.7'de verilmiştir.

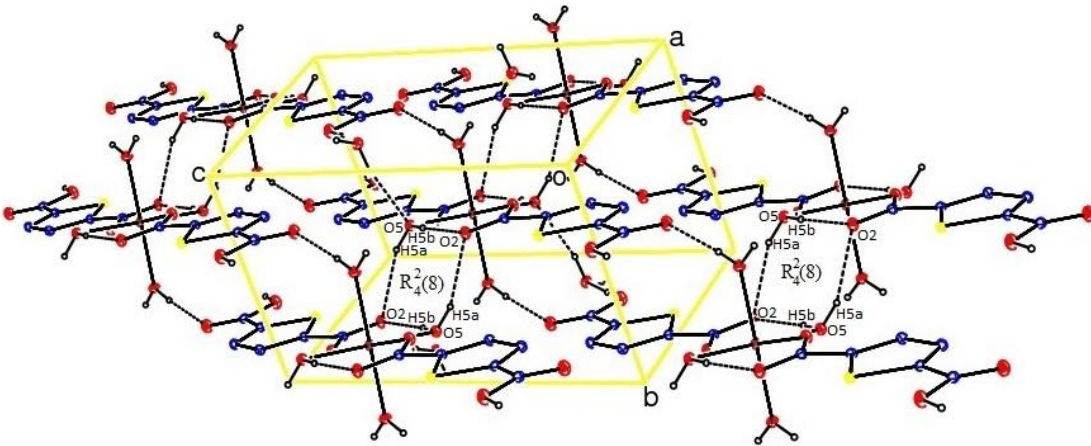
Kristal paketlenme moleküller arası hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır. Yedi tane hidrojen bağı vardır ve bu bağlardan ikisi molekül içi, beş tanesi moleküller arası hidrojen bağlarıdır (Çizelge 9.8).

Akua ligantları, karboksilat oksijenleri ve kristal su molekülleri aralarında O3–H3A···O7<sup>ii</sup>, O6–H6A···O4<sup>iv</sup> ve O6–H6B···O7<sup>v</sup> moleküller arası hidrojen bağlarıyla birbirine bağlanarak  $R_6^4(16)$  halkalarını oluşturmaktadır ve bu su kümeleri tarafından ac eksenine paralel tek boyutta (1D) zincir meydana getirirken b eksenine paralel de iki boyutta (2D) tabakayı oluşturmaktadırlar. Ayrıca molekül içi O5–H5B···O2 hidrojen bağı S(6) halkasını oluştururken O3–H3A···O7<sup>ii</sup> ve O6–H6B···O7<sup>v</sup> moleküller arası hidrojen bağları  $R_4^2(24)$  halkalarını, O6–H6A···O4<sup>iv</sup> moleküller arası hidrojen bağları ise  $R_2^2(20)$  halkalarını oluşturmaktadır (Şekil 9.5).

O5–H5A···O2<sup>iii</sup> moleküller arası hidrojen bağları ile O5–H5B···O2 molekül içi hidrojen bağları etkileşimleri ile sekiz üyeli halka ( $R_4^2(8)$ ) oluşmaktadır ve iki boyutlu yapı üç boyutlu (3D) boyutlu yapıya genişlemektedir (Şekil 9.6) [43].



**Şekil 9.5.**  $[\text{Zn}(\text{Htdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II) molekülünde  $R_4^2(24)$ ,  $R_2^2(20)$ ,  $R_6^4(16)$  ve  $S(6)$  halkalarının Mercury programı kullanılarak gösterimi. Kesikli çizgiler molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir.



**Şekil 9.6.**  $[\text{Zn}(\text{Htdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II) molekülünün birim hücre istiflenmesi.  $R_4^2(8)$  halkasının Ortep-3 programı kullanılarak gösterimi. Kesikli çizgiler molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir.

**Çizelge 9.7.**  $[\text{Zn}(\text{Htdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ( $^\circ$ ) ve torsiyon açıları ( $^\circ$ ).

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>	
Zn1–O1	2.021(2)
Zn1–O5	2.184(2)
Zn1–O6	2.080(2)
C1–O1	1.255(3)
C1–O2	1.261(3)
C6–O4	1.210(3)
C6–O3	1.315(3)
C2–S1	1.718(2)
C5–S1	1.715(2)
<b>Bağ Açıları (<math>^\circ</math>)</b>	
O1–Zn1–O6	90.86(8)
O1–Zn1–O5	92.77(8)
O6–Zn1–O5	89.62(9)
O1 <sup>i</sup> –Zn1–O6	89.14(8)
O1–Zn1–O5 <sup>i</sup>	87.23(8)
O6 <sup>i</sup> –Zn1–O5 <sup>i</sup>	89.62(9)
C1–O1–Zn1	128.79(16)
C5–S1–C2	91.23(12)
O1–C1–O2	125.5(2)
<b>Torsiyon Açıları (<math>^\circ</math>)</b>	
C1–O1–Zn1–O5	-20.0(2)
C1–O1–Zn1–O6	-109.7(2)
O2–C1–C2–S1	0.6(3)
O1–C1–C2–C3	1.0(4)

Simetri kodları: (i)  $-x+1, -y+1, -z+1$

**Çizelge 9.8.**  $[\text{Zn}(\text{Htdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (II) molekülüne ait hidrojen bağları (Å,  $^\circ$ ).

<b>D–H<math>\cdots</math>A</b>	<b>D–H</b>	<b>H<math>\cdots</math>A</b>	<b>D<math>\cdots</math>A</b>	<b>D–H<math>\cdots</math>A</b>
O3–H3A $\cdots$ O7 <sup>ii</sup>	0.83(6)	1.82(6)	2.646(3)	171(5)
O5–H5A $\cdots$ O2 <sup>iii</sup>	0.83(1)	2.12(2)	2.904(3)	158(3)
O6–H6A $\cdots$ O4 <sup>iv</sup>	0.82(1)	1.97(1)	2.790(3)	176(3)

<b>Çizelge 9.8 (Devam) :</b> $[\text{Zn}(\text{Htdc})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (II) molekülüne ait hidrojen bağları (Å, °).				
O6–H6B···O7 <sup>v</sup>	0.82(1)	2.04(2)	2.810(3)	158(4)
O7–H7B···O2 <sup>vi</sup>	0.83(1)	2.02(2)	2.805(3)	157(3)
O5–H5B···O2	0.83(1)	1.85(1)	2.656(3)	165(4)
O7–H7A···O5	0.83(1)	2.00(1)	2.810(3)	166(3)

Simetri kodları: (ii)  $x+1, y, z+1$ ; (iii)  $-x+2, -y+1, -z+1$ ; (iv)  $x-1, y, z-1$ ;  
(v)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (vi)  $-x+2, -y+2, -z+1$

### 9.3. $[\text{Zn}_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$ (III) Kristali

#### 9.3.1. $[\text{Zn}_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$ (III) Kristalinin yapı çözümü ve arıtımı

$[\text{Zn}_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$  (III) kristalinin triklinik P1 uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. X-ışını kırınımı sonucu toplam 11356 yansıma gözlenmiştir ve bunların 5484 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür.  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 4956 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS-97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Arıtımda kullanılan 5484 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 438'dür. Arıtım sonucunda  $R_{\text{int}}=0.033$  olarak bulunmuştur. Arıtım detayları ve sonuçlar Çizelge 9.9'da verilmiştir.

**Çizelge 9.9.**  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$  (III) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.

Kimyasal Formül	$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{N}_8\text{O}_8\text{S}_2\text{Zn}_2$
Kristal Boyutları (mm)	0.49 x 0.38 x 0.20
Molekül Ağırlığı ( $M_r$ )	799.44
Kristal Sistemi	Triklinik
Uzay Grubu	P1
a (Å), b (Å), c (Å)	7.1534 (4), 9.1041 (5), 13.8690 (8)
$\alpha$ (°), $\beta$ (°), $\gamma$ (°)	82.746 (5), 78.728 (4), 71.160 (4)
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	836.40 (8)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı, Z	1
Yoğunluk $D_x$ (Mg m <sup>-3</sup> )	1.587
Soğurma Katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.619
Dalgaboyu (Å)	0,71073 ( $M_0K_\alpha$ )
$\Theta_{\text{max}}$ (°)	25.99

<b>Çizelge 9.9 (Devam) :</b> $[\text{Zn}_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$ (III) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.	
Ölçülen Yansıma Sayısı	11356
Bağımsız Yansıma Sayısı	5484, 4956 ( $I > 2\sigma(I)$ için)
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	$T_{\min}=0.5064$ , $T_{\max}=0.7502$
$R_{\text{int}}$	0.033
h, k, l aralığı	-8→8, -11→11, -17→17
Parametre Sayısı	438
R	0.040
wR	0.099
Goof (S)	1.00
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ ( $\text{e } \text{\AA}^{-3}$ )	-0.27 / 0.46
Difraktometre	STOE IPDS II

Kristale ait moleküler yapı en küçük kareler yöntemiyle arıtıldı. Tüm hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C–H bağ uzunlukları 0.93 Å [ $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ ] ve metil C–H bağ uzunlukları 0.96 Å [ $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ ] olarak sabitlendi.

Kristal ikiz kristal olduğu için yapı arıtımında yansımaların ancak % 90'ı kullanılabilirdi. Kristalin moleküler yapısında bulunan atomların kesirsel koordinatlar ve  $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) değerleri Çizelge 9.10'da verilmiştir.

**Çizelge 9.10.**  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$  (III) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$  ( $\text{\AA}^2$ ) değerleri.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ ( $\text{\AA}^2$ )
C1	1.6684 (9)	0.4715 (7)	0.3335 (6)	0.0684 (15)
C2	1.8051 (11)	0.5389 (8)	0.2843 (6)	0.0790 (19)
C3	1.9535 (9)	0.2937 (7)	0.3121 (5)	0.0620 (15)
C4	2.1785 (11)	0.4404 (11)	0.2226 (6)	0.088 (2)
C5	1.9355 (9)	-0.1774 (6)	0.4442 (5)	0.0616 (14)
C6	2.1051 (10)	-0.2550 (7)	0.4815 (6)	0.0718 (18)
C7	2.0281 (9)	-0.0089 (7)	0.5016 (5)	0.0606 (13)
C8	2.3409 (15)	-0.1715 (14)	0.5599 (10)	0.125 (4)
C9	1.6141 (7)	0.0019 (6)	0.2624 (4)	0.0500 (10)

**Çizelge 9.10 (Devam) :**  $[Zn_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$  (III) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{iso}^*/U_{eq}$  ( $\text{Å}^2$ ) değerleri.

Atom	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$ ( $\text{Å}^2$ )
C10	1.5057 (8)	-0.0663 (6)	0.2075 (4)	0.0474 (11)
C11	1.3313 (8)	-0.0993 (6)	0.2397 (4)	0.0529 (11)
C12	1.2779 (8)	-0.1703 (6)	0.1709 (4)	0.0551 (12)
C13	1.4113 (8)	-0.1907 (6)	0.0861 (4)	0.0469 (11)
C14	1.4099 (7)	-0.2660 (6)	-0.0032 (4)	0.0546 (11)
C15	1.3009 (7)	0.2941 (6)	0.5263 (4)	0.0470 (11)
C16	1.1363 (7)	0.3118 (6)	0.6128 (4)	0.0463 (11)
C17	1.1465 (8)	0.2546 (7)	0.7070 (4)	0.0552 (11)
C18	0.9591 (9)	0.2925 (7)	0.7689 (4)	0.0623 (13)
C19	0.8082 (8)	0.3752 (6)	0.7198 (4)	0.0529 (13)
C20	0.5891 (11)	0.4448 (8)	0.7595 (6)	0.0730 (19)
C21	-0.0090 (14)	0.8788 (10)	0.8490 (9)	0.104 (3)
C22	-0.1627 (14)	0.9477 (10)	0.8012 (9)	0.108 (3)
C23	-0.0439 (10)	0.7108 (8)	0.7704 (5)	0.0707 (16)
C24	-0.3470 (12)	0.8639 (11)	0.6980 (7)	0.090 (2)
C25	0.1966 (9)	0.2564 (7)	0.9918 (5)	0.0653 (15)
C26	0.0417 (10)	0.2074 (8)	1.0406 (5)	0.0701 (17)
C27	-0.0723 (8)	0.4505 (7)	0.9888 (4)	0.0546 (12)
C28	-0.3317 (9)	0.3353 (10)	1.0825 (6)	0.081 (2)
N1	1.7624 (7)	0.3166 (5)	0.3508 (4)	0.0528 (10)
N2	1.9855 (8)	0.4244 (6)	0.2704 (4)	0.0584 (11)
N3	1.8857 (7)	-0.0223 (5)	0.4575 (4)	0.0525 (10)
N4	2.1621 (7)	-0.1448 (6)	0.5159 (4)	0.0700 (14)
N5	0.0690 (6)	0.7250 (5)	0.8264 (4)	0.0532 (11)
N6	-0.1855 (7)	0.8455 (7)	0.7534 (4)	0.0690 (15)
N7	0.1230 (6)	0.4084 (5)	0.9590 (4)	0.0517 (10)
N8	-0.1257 (7)	0.3317 (6)	1.0393 (4)	0.0580 (11)
O1	1.5154 (6)	0.0556 (5)	0.3437 (3)	0.0679 (10)
O2	1.7833 (6)	0.0076 (6)	0.2274 (3)	0.0730 (11)
O3	1.2805 (6)	-0.3370 (5)	0.0073 (3)	0.0644 (9)
O4	1.5334 (8)	-0.2596 (7)	-0.0785 (3)	0.0846 (13)
O5	1.4649 (5)	0.1918 (4)	0.5407 (3)	0.0553 (8)

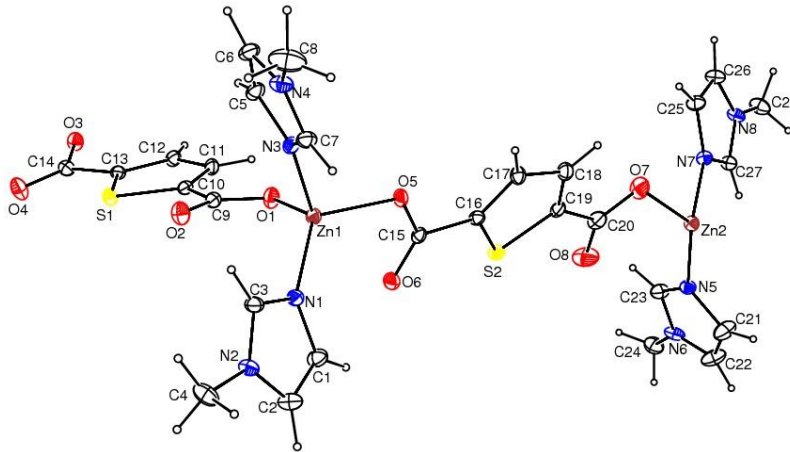
**Çizelge 9.10 (Devam) :**  $[Zn_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$  (III) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{iso}^*/U_{eq}$  ( $\text{\AA}^2$ ) değerleri.

Atom	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq}$ ( $\text{\AA}^2$ )
O6	1.2722 (6)	0.3726 (5)	0.4492 (3)	0.0651 (9)
O7	0.5411 (7)	0.4111 (6)	0.8488 (4)	0.0900 (14)
O8	0.4755 (7)	0.5258 (7)	0.7058 (6)	0.119 (2)
S1	1.60811 (18)	-0.12347 (16)	0.09075 (10)	0.0508 (3)
S2	0.8942 (2)	0.41371 (14)	0.59816 (11)	0.0551 (3)
Zn1	1.64927 (6)	0.14892 (5)	0.41608 (4)	0.04854 (15)
ZN2	0.27447 (6)	0.55950 (5)	0.89193 (4)	0.04878 (15)
H1	1.5328	0.5221	0.3525	0.082*
H2	1.7812	0.6436	0.2636	0.095*
H3	2.0525	0.1980	0.3140	0.074*
H5	1.8641	-0.2226	0.4142	0.074*
H6	2.1695	-0.3616	0.4832	0.086*
H7	2.0325	0.0845	0.5201	0.073*
H11	1.2550	-0.0767	0.3015	0.064*
H12	1.1628	-0.2006	0.1820	0.066*
H17	1.2654	0.1961	0.7287	0.066*
H18	0.9411	0.2639	0.8360	0.075*
H21	0.0380	0.9264	0.8905	0.124*
H22	-0.2397	1.0518	0.8026	0.129*
H23	-0.0302	0.6180	0.7442	0.085*
H25	0.3306	0.1965	0.9821	0.078*
H26	0.0487	0.1082	1.0694	0.084*
H27	-0.1601	0.5488	0.9764	0.066*
H4A	2.2173	0.5048	0.2596	0.132*
H4B	2.1685	0.4874	0.1570	0.132*
H4C	2.2771	0.3396	0.2195	0.132*
H8A	2.3155	-0.0948	0.6065	0.187*
H8B	2.4505	-0.1637	0.5092	0.187*
H8C	2.3743	-0.2734	0.5931	0.187*
H24A	-0.4620	0.8500	0.7424	0.135*
H24B	-0.3034	0.7876	0.6499	0.135*
H24C	-0.3817	0.9662	0.6654	0.135*

<b>Çizelge 9.10 (Devam) :</b> $[Zn_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$ (III) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve $U_{iso}^*/U_{eq} (\text{Å}^2)$ değerleri.				
Atom	x	y	z	$U_{iso}^*/U_{eq} (\text{Å}^2)$
H28A	-0.4036	0.4350	1.1081	0.121*
H28B	-0.3289	0.2554	1.1350	0.121*
H28C	-0.3971	0.3179	1.0328	0.121*

### 9.3.2. $[Zn_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$ (III) Kristali üzerine tartışma

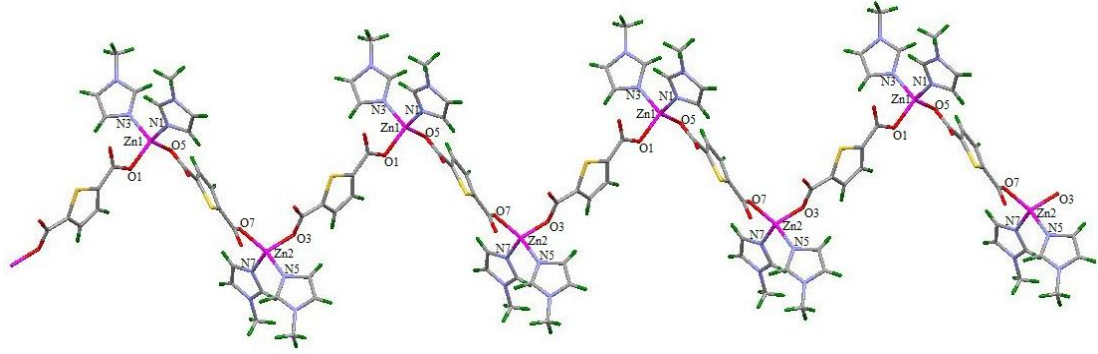
$[Zn_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$  (III) kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 9.7'de ve Şekil 9.8'de, moleküler arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 9.9 ve Şekil 9.10'da, moleküle ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 9.11'de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 9.12'de verilmiştir.



**Şekil 9.7.**  $[Zn_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$  (III) molekülünün Ortep-3 programı kullanılarak %30 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş bir diyagramı.

Moleküler yapı, iki Zn(II) iyonu, iki tdc ligantı ve dört 1-meim ligantından oluşmaktadır. Tdc ligantları farklı karboksilat oksijenleri ile iki farklı Zn(II) iyonlarına iki dişli köprü ligantları olarak koordine olmakta ve kompleksin zik-zak polimer zincirini meydana getirmektedirler (Şekil 9.8). Zn(II) iyonu iki farklı tdc ligantının karboksilat oksijenleri (O1, O5 veya O3, O7) ve iki farklı 1-meim ligantlarının azot atomları (N1, N3 veya N5, N7) tarafından bozuk tetrahedral koordinasyon geometrisiyle koordine edilir (Şekil 9.8). Zn1 ve Zn2 metal atomlarının koordinasyon geometrileri, bağ uzunlukları ve açılarının çok az farklılıkları haricinde

benzerdir. Zn–O; [Zn1–O1=1.940(4) Å, Zn1–O5=1.956(3) Å, Zn2–O3<sup>ii</sup>=1.971(4) Å ve Zn2–O7=1.978(5) Å] ve Zn–N; [Zn1–N1=1.991(4) Å, Zn1–N3=2.018(5) Å, Zn2–N5=2.001(4) Å, Zn2–N7=2.044(4) Å] bağ uzunlukları literatürdeki diğer Zn(II) bileşikleriyle karşılaştırılabilir niteliktedirler [44-46].



**Şekil 9.8.**  $[Zn_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$  (III) molekülünün zik-zak yapısı.

Komplekte tdc ligantlarındaki karboksilat gruplarının C–O mesafesi değişkenlik göstermektedir [C9–O1=1.271(7) Å, C9–O2=1.228(6) Å, C14–O3=1.267(6) Å, C14–O4=1.238(7) Å, C15–O5=1.274(6) Å, C15–O6=1.223(7) Å, C20–O7=1.246(9) Å, C20–O8=1.212(10) Å]. Koordine olan karboksilat gruplarındaki, sırasıyla C9–O1, C14–O3, C15–O5 ve C20–O7 mesafelerinin, koordine olmayan karboksilat gruplarından (sırasıyla C9–O2, C14–O4, C15–O6 ve C20–O8) daha uzun olduğu görülmektedir. Tiyofen halkaları düzlemleri arasındaki dihedral açı  $58.16(14)^\circ$ 'dir. Bu değer yapının düzlemsel olmadığını gösterir. Polimerik zincirde birbirine en yakın Zn(II) iyonları arasındaki uzunluk 10.553(9) Å, 10.751(9) Å ve 16.657(9) Å ve zincirler arasındaki en yakın uzaklık ise 7.153(9) Å'dur. C9–O1–Zn1–N1, C9–O1–Zn1–O5, C15–O5–Zn1–N3 ve C20–O7–Zn2–N7 torsiyon açıları sırasıyla  $53.8(5)^\circ$ ,  $-173.3(4)^\circ$ ,  $-176.8(3)^\circ$  ve  $128.7(5)^\circ$ 'dir. Yapıdaki bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 9.11'de verilmiştir.

Kristal paketlenme moleküller arası hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır. Sekiz tane hidrojen bağı vardır ve bu bağların tamamı moleküler arası hidrojen bağıdır (Çizelge 9.12). Tüm hidrojen bağları, karboksilat oksijenleri ile 1-meim ligantının karbon atomları arasında meydana gelmektedir.

Polimer zincirler birbirlerine 1-meim ligantının karbon atomu (C6) ve karboksilat oksijeni (O6) arasındaki  $C6-H6 \cdots O6^{iv}$  moleküller arası hidrojen bağıyla bağlanarak, polimer zincirini b eksenine doğrultusunda yükselterek iki boyutlu (2D)



**Çizelge 9.11.**  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$  (III) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>			
Zn1–O1	1.940(4)	C9–O1	1.271(7)
Zn1–O5	1.956(3)	C14–O3	1.267(6)
Zn2–O3 <sup>ii</sup>	1.971(4)	C15–O5	1.274(6)
Zn2–O7	1.978(5)	C20–O7	1.246(9)
Zn1–N1	1.991(4)	C10–S1	1.713(6)
Zn1–N3	2.018(5)	C13–S1	1.721(5)
Zn2–N5	2.001(4)	C19–S2	1.713(6)
Zn2–N7	2.044(4)	C16–S2	1.718(5)
<b>Bağ Açıları (°)</b>			
O1–Zn1–N1	120.19(19)	O7–Zn2–N5	136.1(2)
O1–Zn1–N3	107.22(19)	O7–Zn2–N7	100.3(2)
O1–Zn1–O5	103.12(16)	O3 <sup>ii</sup> –Zn2–O7	110.1(2)
O5–Zn1–N1	117.33(18)	O3 <sup>ii</sup> –Zn2–N5	101.6(2)
O5–Zn1–N3	102.54(17)	O3 <sup>ii</sup> –Zn2–N7	100.1(17)
N1–Zn1–N3	104.77(19)	N5–Zn2–N7	103.29(18)
O2–C9–O1	124.6(5)	O6–C15–O5	125.2(5)
O4–C14–O3	125.4(5)	O8–C20–O7	125.3(7)
<b>Torsiyon Açıları (°)</b>			
C9–O1–Zn1–N1	53.8(5)	C15–O5–Zn1–N3	-176.8(3)
C9–O1–Zn1–O5	-173.3(4)	C20–O7–Zn2–N7	128.7(5)

Simetri kodları: (ii) x-1, y+1, z+1

**Çizelge 9.12.**  $[\text{Zn}_2(\mu\text{-tdc})_2(1\text{-meim})_4]_n$  (III) molekülüne ait hidrojen bağları (Å, °).

D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
C4-H4B...O3 <sup>iii</sup>	0.96	2.62	3.482(8)	150
C6-H6...O6 <sup>iv</sup>	0.93	2.37	3.268(7)	162
C8-H8C...O8 <sup>v</sup>	0.96	2.28	3.202(11)	162
C24-H24A...O4 <sup>vi</sup>	0.96	2.56	3.211(10)	126
C24-H24C...O5 <sup>vii</sup>	0.96	2.61	3.520(9)	159
C27-H27...O4 <sup>vi</sup>	0.93	2.51	3.375(8)	156
C28-H28B...O2 <sup>viii</sup>	0.96	2.43	3.341(8)	160
C28-H28C...O7 <sup>ix</sup>	0.96	2.66	3.463(10)	142

Simetri kodları: (iii) x+1, y+1, z; (iv) x+1, y-1, z; (v) x+2, y-1, z; (vi) x-2, y+1, z+1;

(vii) x-2, y+1, z; (viii) x-2, y, z+1; (ix) x-1, y, z

#### 9.4. $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$ (IV) Kristali

##### 9.4.1. $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$ (IV) Kristalinin yapı çözümü ve arıtımı

$[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$  (IV) kristalinin monoklinik C2/c uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. X-ışını kırınımı sonucu toplam 16525 yansıma gözlenmiştir ve bunların 2395 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür.  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 2170 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS-97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Arıtımda kullanılan 2395 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 124'dür. Arıtım sonucunda  $R_{\text{int}}=0.025$  olarak bulunmuştur. Arıtım detayları ve sonuçlar Çizelge 9.13'de verilmiştir.

**Çizelge 9.13.**  $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$  (IV) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.

Kimyasal Formül	$\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4\text{SZn}$
Kristal Boyutları (mm)	0.80 x 0.47 x 0.28
Molekül Ağırlığı ( $M_r$ )	439.87
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C2/c
a (Å), b (Å), c (Å)	21.8348 (12), 6.4435 (3), 19.9414 (11)
$\alpha$ (°), $\beta$ (°), $\gamma$ (°)	90, 132.208 (3), 90
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	2078.1 (2)

<b>Çizelge 9.13 (Devam) : [Zn(<math>\mu</math>-tdc)(dmpen)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (IV) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.</b>	
Birim Hücredeki Molekül Sayısı, Z	4
Yoğunluk D <sub>x</sub> (Mg m <sup>-3</sup> )	1.406
Soğurma Katsayısı $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.309
Dalgaboyu (Å)	0,71073 (M <sub>0</sub> K <sub><math>\alpha</math></sub> )
$\Theta_{\max}$ (°)	27.54
Ölçülen Yansıma Sayısı	16525
Bağımsız Yansıma Sayısı	2395, 2170 (I>2 $\sigma$ (I) için)
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	T <sub>min</sub> =0.4776, T <sub>max</sub> =0.7238
R <sub>int</sub>	0.025
h, k, l aralığı	-28→28, -8→8, -25→25
Parametre Sayısı	124
R	0.029
wR	0.078
GooF (S)	1.09
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ (e Å <sup>-3</sup> )	-0.47 / 0.27
Difraktometre	STOE IPDS II

Kristale ait moleküler yapı en küçük kareler yöntemiyle arıtıldı. C8 atomuna bağlı H8 atomu serbest olarak arıtıldı ve C8–H8 bağ uzunluğu 0.95(2) Å olarak bulundu. H8 atomu haricindeki hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, metil C–H bağ uzunlukları 0.96 Å [ $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.5U_{\text{eq}}(\text{C})$ ], metilen C–H bağ uzunlukları 0.97 Å [ $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ ] ve N–H bağ uzunlukları 0.90 Å olarak sabitlendi.

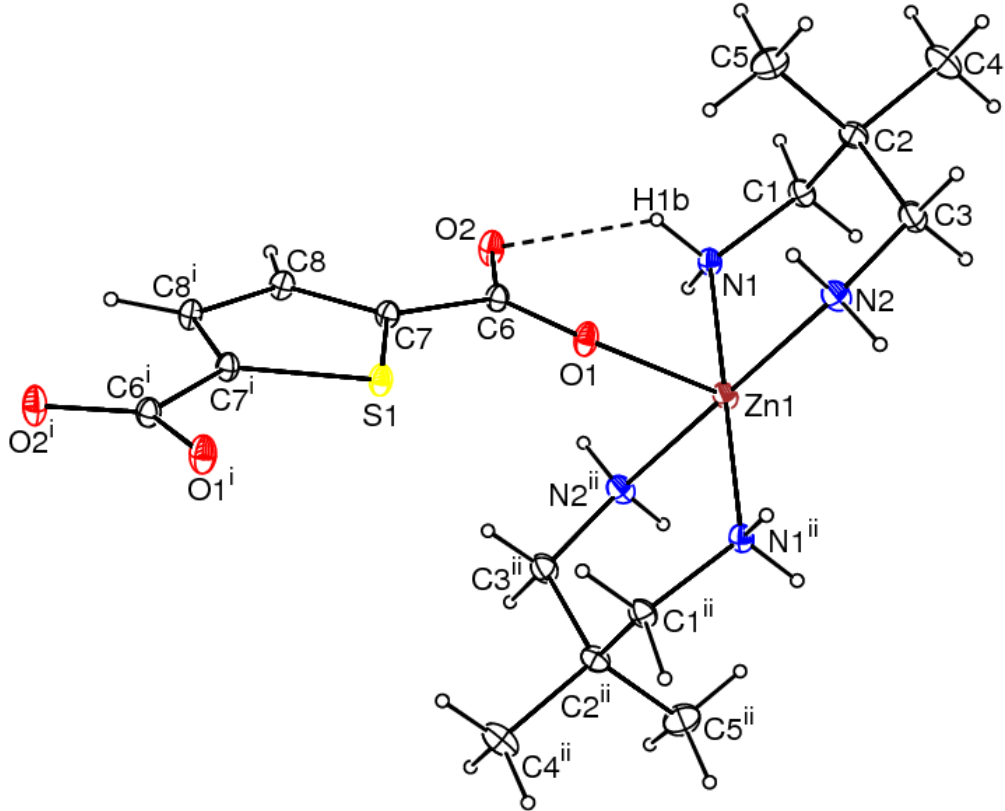
Kristalin moleküler yapısında bulunan atomların kesirsel koordinatlar ve  $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$  (Å<sup>2</sup>) değerleri Çizelge 9.14’de verilmiştir.

**Çizelge 9.14.**  $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$  (IV) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$  ( $\text{Å}^2$ ) değerleri.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$
C1	0.63668 (11)	0.6680 (3)	0.50534 (12)	0.0442 (4)
C2	0.70373 (11)	0.5300 (3)	0.58395 (13)	0.0457 (4)
C3	0.67056 (12)	0.3133 (3)	0.57735 (14)	0.0527 (4)
C4	0.76816 (16)	0.4961 (4)	0.5761 (2)	0.0734 (7)
C5	0.74477 (15)	0.6305 (4)	0.67436 (15)	0.0714 (6)
C6	0.53648 (10)	0.7974 (2)	0.64574 (10)	0.0347 (3)
C7	0.51702 (9)	0.8555 (2)	0.70239 (10)	0.0336 (3)
C8	0.51008 (11)	1.0510 (3)	0.72315 (11)	0.0376 (3)
N1	0.57118 (9)	0.7292 (2)	0.50424 (10)	0.0379 (3)
N2	0.60977 (9)	0.3132 (2)	0.58685 (11)	0.0476 (3)
O1	0.53349 (8)	0.60800 (18)	0.62851 (8)	0.0466 (3)
O2	0.55284 (10)	0.9418 (2)	0.61890 (10)	0.0507 (3)
S1	0.5000	0.66968 (8)	0.7500	0.03768 (13)
Zn1	0.5000	0.5000	0.5000	0.03923 (10)
H8	0.5167 (13)	1.174 (4)	0.7022 (14)	0.059 (6)*
H1A	0.5360	0.8124	0.4560	0.045*
H1B	0.5948	0.8070	0.5538	0.045*
H2A	0.6365	0.3507	0.6442	0.057*
H2B	0.5934	0.1809	0.5806	0.057*
H1C	0.6624	0.7928	0.5068	0.053*
H1D	0.6114	0.5961	0.4493	0.053*
H3A	0.6455	0.2530	0.5192	0.063*
H3B	0.7167	0.2256	0.6241	0.063*
H4A	0.7422	0.4322	0.5189	0.110*
H4B	0.8113	0.4075	0.6243	0.110*
H4C	0.7912	0.6273	0.5800	0.110*
H5A	0.7867	0.5396	0.7225	0.107*
H5B	0.7041	0.6559	0.6785	0.107*
H5C	0.7695	0.7595	0.6793	0.107*

#### 9.4.2. $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$ (IV) Kristali üzerine tartışma

$[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$  (IV) kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 9.11’de, moleküler arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 9.12 ve Şekil 9.13’de, moleküle ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 9.15’de, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 9.16’da verilmiştir.



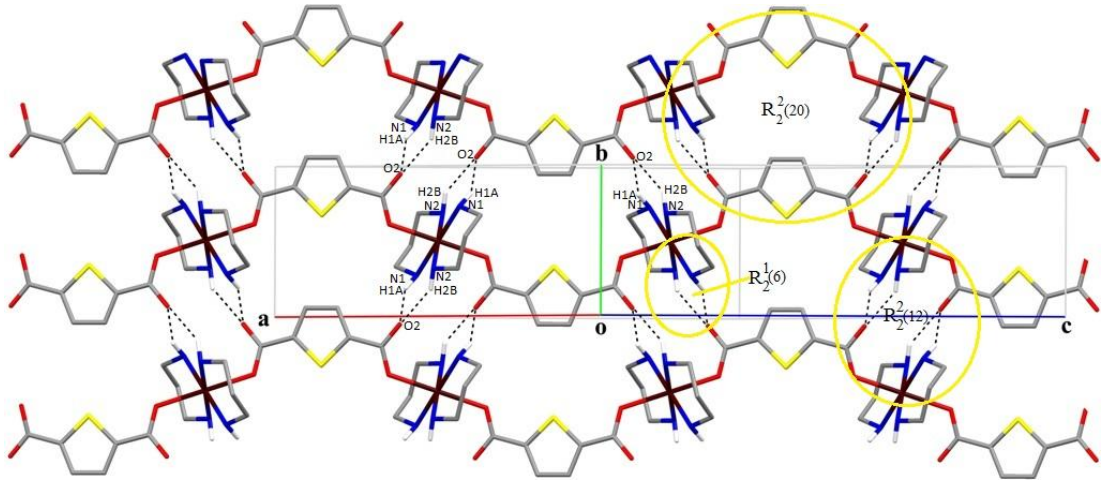
**Şekil 9.11.**  $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$  (IV) molekülünün Ortep-3 programı kullanılarak %30 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir.

Moleküler yapı, bir Zn(II) iyonu, bir tdc ligantı ve iki dmpen ligantından oluşmaktadır. Komplekste tdc ligantı karboksilat grubu oksijenleriyle (O1 ve O1<sup>i</sup>) iki dişli köprü ligantı olarak koordine olmaktadır ve c eksenini boyunca polimer zinciri meydana getirmektedir. Zn(II) iyonu iki farklı dmpen ligantının azot atomları (N1, N2, N1<sup>ii</sup> ve N2<sup>ii</sup>) ve iki farklı tdc ligantının karboksilat oksijenleri (O1 ve O1<sup>ii</sup>) tarafından bozuk oktahedral geometrisiyle koordinelidir. Kompleksin ekvatorial düzlemini iki farklı dmpen ligantının azot atomları [Zn1–N1=2.1040(13) Å, Zn1–N1<sup>ii</sup>=2.1040(13) Å, Zn1–N2=2.1484(15) Å ve Zn1–N2<sup>ii</sup>=2.1484(15) Å]

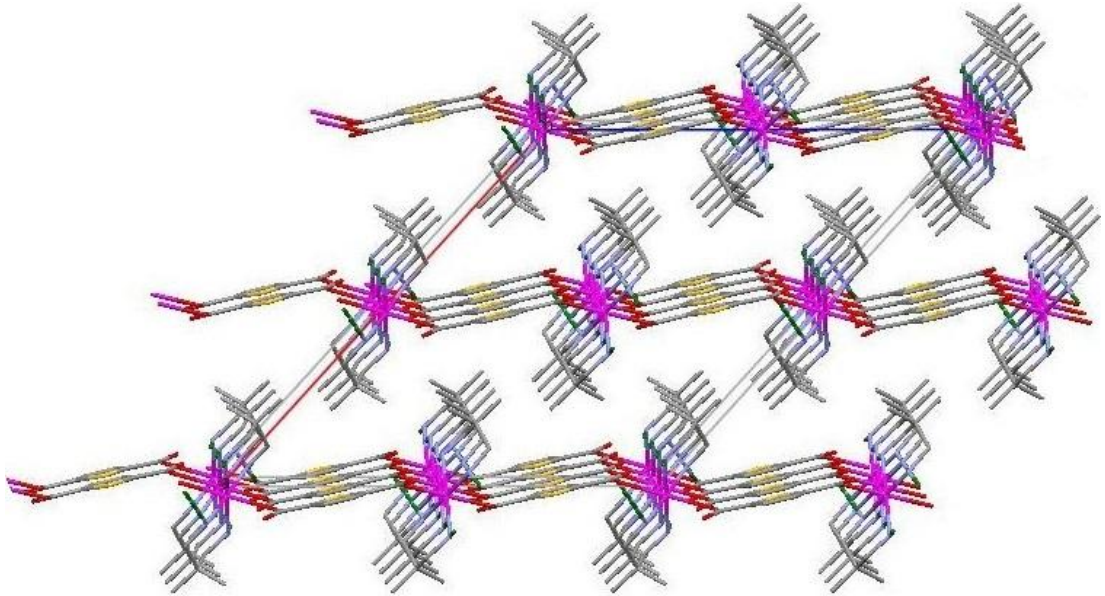
oluştururken, eksenini ise tdc ligantının karboksilat oksijenleri [ $Zn1-O1=2.2514(11)$  Å ve  $Zn1-O1^{ii}=2.2514(11)$  Å] oluşturmaktadır. Komplekte tdc ligantlarındaki karboksilat gruplarının C–O mesafesi değişkenlik göstermektedir [ $C6-O1=1.2577(19)$  Å,  $C6-O2=1.2396(19)$  Å]. Koordine olan karboksilat grubundaki C6–O1 mesafesinin, koordine olmayan karboksilat grubundaki C6–O2 mesafesinden daha uzun olduğu görülmektedir. Polimerik zincirde birbirine en yakın Zn(II) iyonları arasındaki mesafe  $9.971(6)$  Å ve zincirler arasındaki en yakın uzaklık ise  $6.443(6)$  Å'dur.

Tdc ligantının tiyofen halkası ( $C8/C7/S1/C7^i/C8^i$ ) ile karboksilat grubunun ( $O1/C6/O2$ ) arasındaki dihedral açı  $5.32(6)^\circ$  olurken, karboksilat grubu oksijenin Zn(II) iyonu ile koordinasyonu ( $Zn1/O1/C6/O2$ )  $22.88(2)^\circ$  dihedral açıyla eğilmiştir. Bu değer yapının düzlemsel olmadığını gösterir.  $N1-Zn1-O1-C6$ ,  $N2-Zn1-O1-C6$ ,  $N1-C1-C2-C5$  ve  $O1-C6-C7-S1$  torsiyon açıları sırasıyla  $41.82(13)^\circ$ ,  $129.60(13)^\circ$ ,  $-56.8(2)^\circ$  ve  $5.4(2)^\circ$ 'dir. Yapıdaki bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 9.15'de verilmiştir.

Kristal paketlenme moleküller arası hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır. Üç tane hidrojen bağı vardır ve bu bağlardan biri molekül içi, iki tanesi moleküller arası hidrojen bağlarıdır (Çizelge 9.16). Tüm hidrojen bağları, karboksilat oksijenleri ile dmpen ligantının azot atomları arasında meydana gelmektedir. dmpen ligantının azot atomları ( $N1$ ,  $N2$ ) ile tdc ligantının karboksilat oksijeni ( $O2$ ) arasındaki  $N1-H1A \cdots O2^{iii}$  ve  $N2-H2B \cdots O2^{iv}$  moleküller arası hidrojen bağlarıyla bağlanarak  $R_2^1(6)$ ,  $R_2^2(12)$  ve  $R_2^2(20)$  halkalarını oluşturmaktadır (Şekil 9.12) [43]. Ayrıca bu moleküller arası hidrojen bağları vasıtasıyla tek boyutta (1D) polimer zincir bc düzlemine paralel uzanan iki boyutlu (2D) ağ yapısını sağlamaktadır (Şekil 9.13).



**Şekil 9.12.**  $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$  (IV) molekülünde  $R_2^1(6)$ ,  $R_2^2(12)$  ve  $R_2^2(20)$  halkalarının Mercury programı kullanılarak gösterimi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir.



**Şekil 9.13.**  $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$  (IV) molekülünde kristal paketlenmesi.

**Çizelge 9.15.**  $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$  (IV) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).

<b>Bağ Uzunlukları (Å)</b>	
Zn1–O1	2.2514(11)
Zn1–N1	2.1040(13)
Zn1–N2	2.1484(15)
C6–O1	1.2577(19)
C6–O2	1.2396(19)
C7–S1	1.7165(15)
<b>Bağ Açıları (°)</b>	
N1–Zn1–N2	88.11(5)
N1–Zn1–N2 <sup>ii</sup>	91.89(5)
N1–Zn1–O1 <sup>ii</sup>	85.93(5)
N2–Zn1–O1 <sup>ii</sup>	94.46(6)
N1–Zn1–O1	94.07(5)
N2–Zn1–O1	85.54(6)
O2–C6–O1	125.98(18)
<b>Torsiyon Açıları (°)</b>	
N1–Zn1–O1–C6	41.82(13)
N2–Zn1–O1–C6	129.60(13)
N1–C1–C2–C5	-56.8(2)
O1–C6–C7–S1	5.4(2)

Simetri kodları: (ii)  $-x+1, -y+1, -z+1$

**Çizelge 9.16.**  $[\text{Zn}(\mu\text{-tdc})(\text{dmpen})_2]_n$  (IV) molekülüne ait hidrojen bağları (Å, °).

<b>D–H···A</b>	<b>D–H</b>	<b>H···A</b>	<b>D···A</b>	<b>D–H···A</b>
N1–H1A···O2 <sup>iii</sup>	0.90	2.15	2.987(2)	155
N2–H2B···O2 <sup>iv</sup>	0.90	2.16	2.9577(19)	148
N1–H1B···O2	0.90	2.21	2.9146(17)	135

Simetri kodları: (iii)  $-x+1, -y+2, -z+1$ ; (iv)  $x, y-1, z$

## 9.5. $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (V) Kristali

### 9.5.1. $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (V) Kristalinin yapı çözümü ve arıtımı

$[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V) kristalinin monoklinik C2/c uzay grubunda olduğu belirlenmiştir. X-ışını kırınımı sonucu toplam 9005 yansıma gözlenmiştir ve bunların 3269 tanesinin bağımsız olduğu görülmüştür.  $I > 2\sigma(I)$  koşulunu sağlayan 2331 yansıma gözlenen yansıma olarak alınıp, SHELXS-97 programı ile direkt yöntemler kullanılarak yapı çözülmüştür. Arıtımda kullanılan 3269 yansıma karşılık saptanan parametre sayısı 197'dür. Arıtım sonucunda  $R_{\text{int}}=0.054$  olarak bulunmuştur. Arıtım detayları ve sonuçlar Çizelge 9.17'de verilmiştir.

**Çizelge 9.17.**  $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.

Kimyasal Formül	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{S}_2\text{Zn}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Kristal Boyutları (mm)	0.27 x 0.14 x 0.04
Molekül Ağırlığı ( $M_r$ )	723.39
Kristal Sistemi	Monoklinik
Uzay Grubu	C2/c
a (Å), b (Å), c (Å)	19.3927 (10), 9.9613 (7), 15.2360 (8)
$\alpha$ (°), $\beta$ (°), $\gamma$ (°)	90, 104.310 (4), 90
Birim Hücre Hacmi (Å <sup>3</sup> )	2851.9 (3)
Birim Hücredeki Molekül Sayısı, Z	4
Yoğunluk $D_x$ ( $\text{Mg m}^{-3}$ )	1.685
Soğurma Katsayısı $\mu$ ( $\text{mm}^{-1}$ )	1.896
Dalgaboyu (Å)	0,71073 ( $M_0K_\alpha$ )
$\Theta_{\text{max}}$ (°)	27.59
Ölçülen Yansıma Sayısı	9005
Bağımsız Yansıma Sayısı	3260, 2331 ( $I > 2\sigma(I)$ için)
Soğurma Düzeltmesi	İntegrasyon
Geçirgenlik Faktörü	$T_{\text{min}}=0.6696$ , $T_{\text{max}}=0.9013$
$R_{\text{int}}$	0.054
h, k, l aralığı	-25→25, -12→12, -19→19
Parametre Sayısı	197
R	0.039
wR	0.080

<b>Çizelge 9.17 (Devam) :</b> $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (V) molekülüne ait kristal verileri ve arıtım ayrıntıları.	
GooF (S)	0.95
$\Delta\rho_{\min} / \Delta\rho_{\max}$ ( $e \text{ \AA}^{-3}$ )	-0.34 / 0.43
Difraktometre	STOE IPDS II

Kristale ait moleküler yapı en küçük kareler yöntemiyle arıtıldı. Moleküller arası hidrojen bağı yapan, metal atomuna koordine olan ile serbest halde bulunan su moleküllerine ait hidrojen atomları serbest olarak arıtıldı ve O–H5A, O–H5B, O–H6A ve O–H6B bağ uzunlukları sırasıyla 0.82(4) Å, 0.82(5) Å, 0.85(5) Å ve 0.81(5) Å olarak bulundu. Su moleküllerine ait hidrojen atomlarının haricindeki hidrojen atomlarının arıtımında riding model kullanılarak, aromatik C–H bağ uzunluğu 0.93 Å [ $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ ], metilen C–H bağ uzunlukları 0.97 Å [ $U_{\text{iso}}(\text{H})=1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$ ] ve N–H bağ uzunlukları 0.90 Å olarak sabitlendi.

Kristalin moleküler yapısında bulunan atomların kesirsel koordinatlar ve  $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$  ( $\text{Å}^2$ ) değerleri Çizelge 9.18’de verilmiştir.

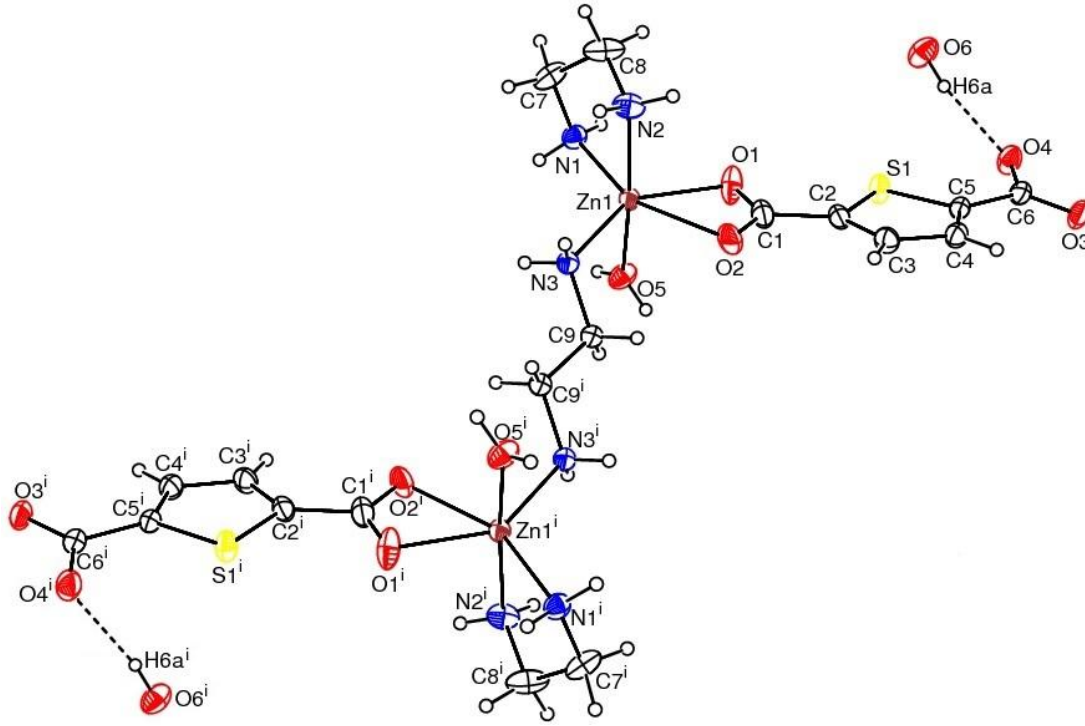
**Çizelge 9.18.**  $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve  $U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$  ( $\text{Å}^2$ ) değerleri.

Atom	x	y	z	$U_{\text{iso}}^*/U_{\text{eq}}$ ( $\text{Å}^2$ )
C1	0.36194 (17)	0.4800 (4)	0.2770 (2)	0.0446 (8)
C2	0.43423 (15)	0.5082 (3)	0.3327 (2)	0.0352 (7)
C3	0.49113 (16)	0.4244 (3)	0.3567 (2)	0.0386 (7)
C4	0.55158 (15)	0.4883 (3)	0.4101 (2)	0.0383 (7)
C5	0.54048 (14)	0.6181 (3)	0.4273 (2)	0.0318 (6)
C6	0.58947 (15)	0.7173 (3)	0.4828 (2)	0.0365 (7)
C7	0.09940 (19)	0.5189 (4)	0.2426 (3)	0.0581 (10)
C8	0.1476 (2)	0.4545 (4)	0.3224 (3)	0.0632 (12)
C9	0.26080 (15)	0.3017 (3)	0.0366 (2)	0.0336 (7)
N1	0.14062 (13)	0.5889 (3)	0.18789 (19)	0.0382 (6)
N2	0.20063 (16)	0.3714 (3)	0.2949 (2)	0.0456 (7)
N3	0.20796 (12)	0.3202 (3)	0.09070 (17)	0.0325 (5)
O1	0.31526 (12)	0.5720 (3)	0.27011 (19)	0.0571 (7)
O2	0.34786 (14)	0.3693 (3)	0.23950 (17)	0.0575 (7)
O3	0.65402 (11)	0.6867 (3)	0.51012 (18)	0.0492 (6)

<b>Çizelge 9.18 (Devam) : [Zn<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ-en)(en)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (V) molekülüne ait atomların kesirsel koordinatları ve U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>eq</sub> (Å<sup>2</sup>) değerleri.</b>				
<b>Atom</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>	<b>U<sub>iso</sub><sup>*</sup>/U<sub>eq</sub> (Å<sup>2</sup>)</b>
O4	0.56300 (12)	0.8263 (2)	0.49939 (18)	0.0478 (6)
O5	0.24319 (15)	0.6069 (3)	0.07502 (18)	0.0450 (6)
O6	0.43059 (15)	0.8952 (3)	0.5378 (2)	0.0588 (8)
S1	0.45455 (4)	0.66472 (8)	0.37700 (6)	0.03946 (19)
Zn1	0.229132 (17)	0.47399 (4)	0.18419 (2)	0.03137 (10)
H3	0.4901	0.3346	0.3396	0.046*
H4	0.5950	0.4452	0.4315	0.046*
H1A	0.1545	0.6698	0.2122	0.046*
H1B	0.1136	0.6014	0.1313	0.046*
H2A	0.1825	0.2899	0.2771	0.055*
H2B	0.2392	0.3608	0.3414	0.055*
H3A	0.2047	0.2430	0.1202	0.039*
H3B	0.1652	0.3354	0.0525	0.039*
H5A	0.279 (2)	0.616 (4)	0.057 (3)	0.054 (12)*
H5B	0.212 (2)	0.660 (4)	0.050 (3)	0.063 (14)*
H6A	0.466 (3)	0.867 (5)	0.521 (3)	0.072 (14)*
H6B	0.432 (2)	0.975 (5)	0.529 (3)	0.057 (13)*
H7A	0.0696	0.4511	0.2061	0.070*
H7B	0.0686	0.5824	0.2628	0.070*
H8A	0.1714	0.5233	0.3641	0.076*
H8B	0.1199	0.3994	0.3536	0.076*
H9A	0.3058	0.2752	0.0767	0.040*
H9B	0.2680	0.3868	0.0093	0.040*

### 9.5.2. [Zn<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ-en)(en)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (V) Kristali üzerine tartışma

[Zn<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ-en)(en)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (V) kristalinin moleküler yapısını gösteren çizimi Şekil 9.14'de, moleküler arası bağlanma şekillerini gösteren paketlenme çizimi Şekil 9.15, Şekil 9.16 ve Şekil 9.17'de, moleküle ait seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 9.19'da, hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler Çizelge 9.20'de verilmiştir.



**Şekil 9.14.**  $[Zn_2(tdc)_2(H_2O)_2(\mu\text{-en})(en)_2]\cdot 2H_2O$  (V) molekülünün Ortep-3 programı kullanılarak %30 olasılıklı elipsoidlerle çizilmiş bir diyagramı. Kesikli çizgiler molekül içi hidrojen bağlarını göstermektedir.

Moleküler yapı, iki Zn(II) iyonu, iki tdc ligantı, üç en ligantı, iki akua ligantı ve iki kristal su'dan oluşmaktadır. Komplekste tdc ligantı karboksilat grubu oksijenleriyle (O1 ve O2) iki dişli olarak Zn(II) iyonuna koordine olmaktadır. Tdc ligantının bu tip bir koordinasyonu literatürde bulunmamaktadır ve ligantın bu bağlanma biçimi ilk kez bu komplekste gözlenmektedir. Zn(II) iyonu tdc ligantının karboksilat oksijenleri (O1 ve O2), akua ligantının oksijen atomu (O5) ve iki farklı en ligantının azot atomları (N1, N2 ve N3) tarafından bozuk oktahedral geometrisiyle koordinelidir.

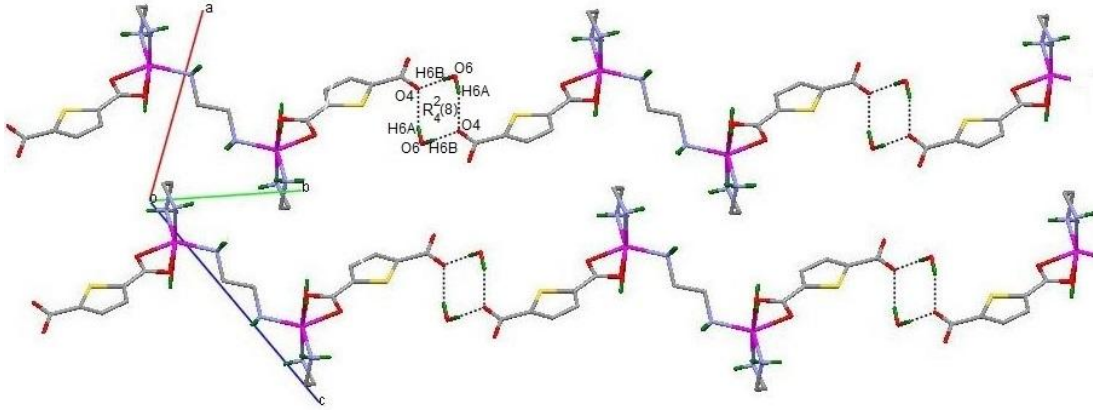
Kompleksin içerdiği kristal su ana yapıya hidrojen bağıyla tutunmaktadır. Kompleksin ekvatorial düzlemini tdc ligantının karboksilat oksijenleri [ $Zn1-O1=2.092(2)$  Å,  $Zn1-O2=2.478(3)$  Å] ve en ligantının azot atomları [ $Zn1-N1=2.075(2)$  Å,  $Zn1-N3=2.063(2)$  Å] oluştururken, düşey eksenini ise en ligantının azot atomu [ $Zn1-N2=2.158(3)$  Å] ve akua ligantının oksijen atomu [ $Zn1-O5=2.195(2)$  Å] oluşturmaktadır. Ayrıca bu değerler literatürdeki değerlerle karşılaştırıldığında  $Zn1-O2$  bağ uzunluğu dışındaki bağ uzunluklarının uyumlu olduğu görülmektedir. Komplekte tdc ligantlarındaki karboksilat gruplarının C-O

bağ uzunluğu değişkenlik göstermektedir [C1–O1=1.274(5) Å, C1–O2=1.240(4) Å, C6–O3=1.255(4) Å, C6–O4=1.254(4) Å]. Koordine olmayan karboksilat grubundaki C–O mesafelerinin eşit, koordine olan karboksilat grubundaki C–O uzaklıklarında farklılık görülmektedir.

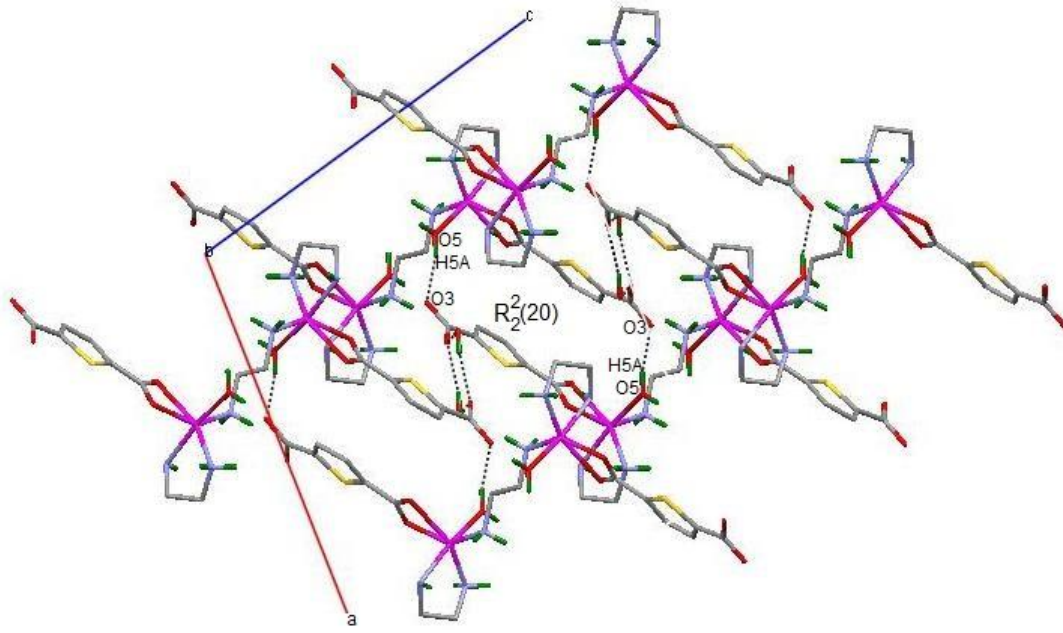
Tdc ligantının tiyofen halkası (C4/C5/S1/C2/C1) ile en ligantının (N3/C9/N3<sup>i</sup>/C9<sup>i</sup>) arasındaki dihedral açı 56.99(13)°'dir. Bu değer yapının düzlemsel olmadığını gösterir. C1–O1–Zn1–N1, C1–O2–Zn1–N2, N1–C7–C8–N2 ve C9–N3–Zn1–N1 torsiyon açıları sırasıyla 167.1(2)°, -97.1(2)°, -51.9(5)° ve 136.9(2)°'dir. Yapıdaki bazı bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Çizelge 9.19'da verilmiştir.

Kristal paketlenme moleküller arası hidrojen bağlarıyla sağlanmaktadır. Dokuz tane hidrojen bağı vardır ve bu bağların bir tanesi molekül içi, sekiz tanesi moleküller arası hidrojen bağlarıdır (Çizelge 9.20).

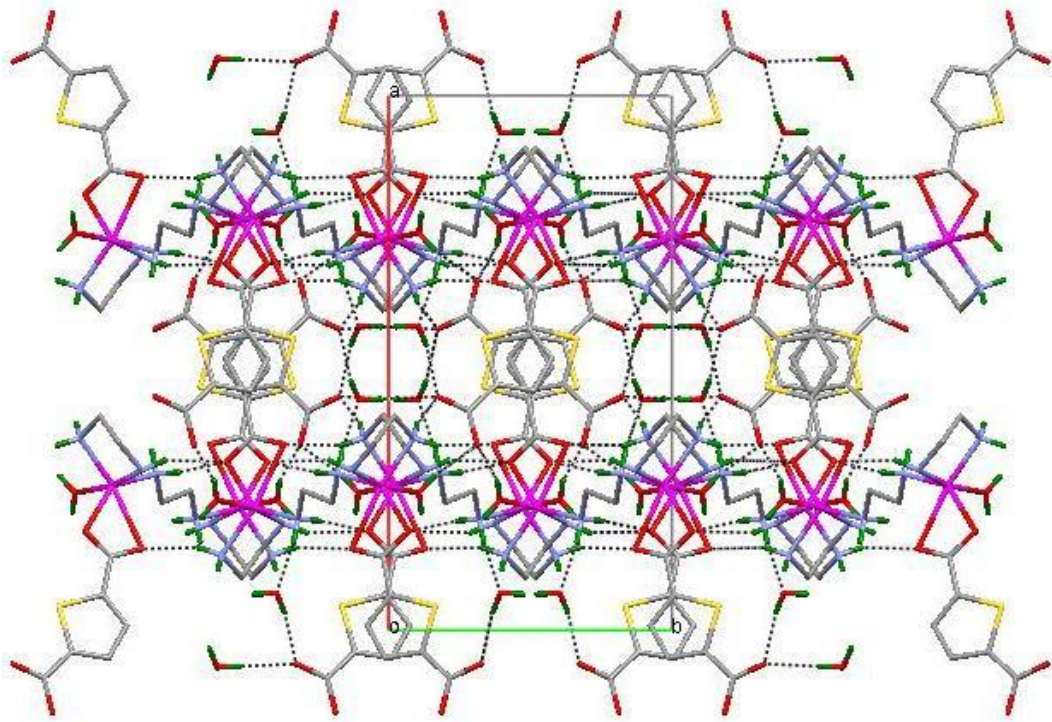
Komplekte su molekülleri, kristal içerisindeki uygun boşlukları doldurarak kristalin kararlılık kazanmasını sağlamaktadır. Kristal su molekülleri ile tdc ligantının koordine olmayan karboksilat oksijen atomu (O4) arasında O6–H6A···O4 molekül içi hidrojen bağı ile O6–H6B···O4<sup>vi</sup> moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleriyle  $R_4^2(8)$  halkaları oluşmaktadır ve molekül birimini tek boyutta merdiven basamakları gibi ilerleyen bir zincir meydana getirmektedir (Şekil 9.15). en ligantının azot atomları (N2, N3) ile karboksilat oksijen atomu (O1) arasında N2–H2A···O1<sup>iv</sup> ile N3–H3A···O1<sup>iv</sup> moleküller arası hidrojen bağı etkileşimleriyle  $R_2^1(6)$  halkaları oluşurken, akua ligantı ile karboksilat oksijen atomu (O3) arasındaki O5–H5A···O3<sup>v</sup> moleküller arası hidrojen bağları  $R_2^2(20)$  halkalarını oluşturmaktadır (Şekil 9.16) [43]. Ayrıca bu bağlara O5–H5B···O3<sup>iii</sup> ve N1–H1B···O4<sup>iii</sup> moleküller arası hidrojen bağlarının katkısıyla yapı üç boyutta (3D) genişlemektedir (Şekil 9.17).



**Şekil 9.15.**  $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V) molekülündeki su kümeleri. Kesikli çizgiler hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir.



**Şekil 9.16.**  $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V) molekülünde  $R_2^2(20)$  halkalarının Mercury programı kullanılarak gösterimi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir.



**Şekil 9.17.**  $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V) molekülünde kristal paketlenmesi. Kesikli çizgiler moleküller arası hidrojen bağlarını göstermektedir. Bağlanmaya katılmayan H atomları daha açık bir gösterim için silinmişlerdir.

**Çizelge 9.19.**  $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\mu\text{-en})(\text{en})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (V) molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları ( $^\circ$ ) ve torsiyon açıları ( $^\circ$ ).

Bağ Uzunlukları (Å)	
Zn1–O1	2.092(2)
Zn1–O2	2.478(3)
Zn1–O5	2.195(2)
Zn1–N1	2.075(2)
Zn1–N2	2.158(3)
Zn1–N3	2.063(2)
C1–O1	1.274(5)
C1–O2	1.240(4)
C5–S1	1.717(3)
Bağ Açıları ( $^\circ$ )	
N1–Zn1–N2	82.33(11)
N1–Zn1–N3	113.79(119)
N1–Zn1–O5	86.93(10)

<b>Çizelge 9.19 (Devam) : [Zn<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ-en)(en)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (V)</b> molekülüne ait seçilmiş bağ uzunlukları (Å), bağ açıları (°) ve torsiyon açıları (°).	
N1–Zn1–O1	105.28(12)
N2–Zn1–O1	92.92(11)
N2–Zn1–O2	86.03(10)
N2–Zn1–N3	98.18(11)
N3–Zn1–O5	88.03(10)
N3–Zn1–O2	86.09(9)
Zn1–N3–C9	115.51(18)
O1–C1–O2	122.0(3)
O3–C6–O4	124.6(3)
<b>Torsiyon Açılıları (°)</b>	
C1–O1–Zn1–N1	167.1(2)
C1–O2–Zn1–N2	-97.1(2)
N1–C7–C8–N2	-51.9(5)
C9–N3–Zn1–N1	136.9(2)

**Çizelge 9.20.** [Zn<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ-en)(en)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (V) molekülüne ait hidrojen bağları (Å, °).

<b>D–H···A</b>	<b>D–H</b>	<b>H···A</b>	<b>D···A</b>	<b>D–H···A</b>
N1–H1A···O2 <sup>ii</sup>	0.90	2.12	2.992(4)	162
N1–H1B···O4 <sup>iii</sup>	0.90	2.13	3.015(4)	167
N2–H2A···O1 <sup>iv</sup>	0.90	2.29	3.134(4)	156
N3–H3A···O1 <sup>iv</sup>	0.90	2.48	3.359(4)	165
N3–H3B···O6 <sup>iv</sup>	0.90	2.11	3.002(4)	173
O5–H5A···O3 <sup>v</sup>	0.82(4)	1.97(4)	2.751(3)	160(4)
O5–H5B···O3 <sup>iii</sup>	0.82(5)	1.91(5)	2.711(4)	166(4)
O6–H6B···O4 <sup>vi</sup>	0.81(5)	2.03(5)	2.840(4)	177(4)
O6–H6A···O4	0.85(5)	2.02(5)	2.855(4)	168(4)

Simetri kodları:

(ii)  $-x+1/2, y+1/2, -z+1/2$ ; (iii)  $x-1/2, -y+3/2, z-1/2$ ;

(iv)  $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$ ; (v)  $-x+1, y, -z+1/2$ ; (vi)  $-x+1, -y+2, -z+1$

## 10. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Bis(2-amino-3-hidroksipiridinyum) tiyofen-2,5-dikarboksilat dihidrat [(ahpyH)<sub>2</sub>(tdc)·2H<sub>2</sub>O] (I), Tetraakuabis(hidrojen tiyofen-2,5dikarboksilat) çinko(II) dihidrat [Zn(Htdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]·2H<sub>2</sub>O (II), Poli-Bis[bis(1-metilimidiazol)(μ-tiyofen-2,5-dikarboksilat)çinko(II) [Zn<sub>2</sub>(μ-tdc)<sub>2</sub>(1-meim)<sub>4</sub>]<sub>n</sub> (III), Catena-poli-μ-tiyofen-2,5-dikarboksilatobis(2,2-dimetilpropan-1,3-diamin)çinko(II) [Zn(μ-tdc)(dmpen)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (IV), Diakua(μ-etilendiamin)bis(etilendiamin)bis(μ-tiyofen-2,5-dikarboksilat)diçinko(II) dihidrat [Zn<sub>2</sub>(tdc)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(μ-en)(en)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O (V) kristallerinin X-ışını kırımı tekniği ile yapı analizleri yapılmıştır.

Tüm kristallerin X-ışını verileri, STOE IPDS II difraktometresi ile toplanmıştır. Yapılar, SHELXS-97 [6] programı yardımı ile direkt yöntemler kullanılarak çözülmüş ve SHELXL-97 [6] programı yardımı ile en küçük kareler yöntemi ile artırılmıştır. Bulunan sonuçları görsel hale getirmek için ORTEP-III [7] programı ve Mercury [8] programı kullanılmıştır.

Bileşikler hakkındaki kristalografik bilgiler Çizelge 10.1'de karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Bileşik (I), (IV), (V) monoklinik C2/c uzay grubunda kristallenirken, bileşik (II) triklinik P-1, bileşik (III) triklinik P1 uzay grubunda kristallenmektedir. Yerleştirme faktörü (S) değerinin 1 veya bu değere yakın olması beklenmektedir ve incelenen moleküllere ait S değerleri beklenene uygundur. İncelenen moleküllere ait R<sub>int</sub> değerlerinin sıfıra yakın küçük değerlerde olması hkl düzlemlerinden gelen yansıma şiddetlerinin iyi kalitede olduğunu göstermektedir. Güvenilirlik faktörü (R) değerinin arıtım sonunda 0.06'dan daha küçük değerlere düşmesi beklenir ve moleküllere ait R değerlerinin bu değerden düşük olduğu görülmektedir. Ağırlıklı güvenilirlik faktörü (R<sub>w</sub>), güvenilirlik faktörü (R)'den biraz daha büyük değerler alabilirler.

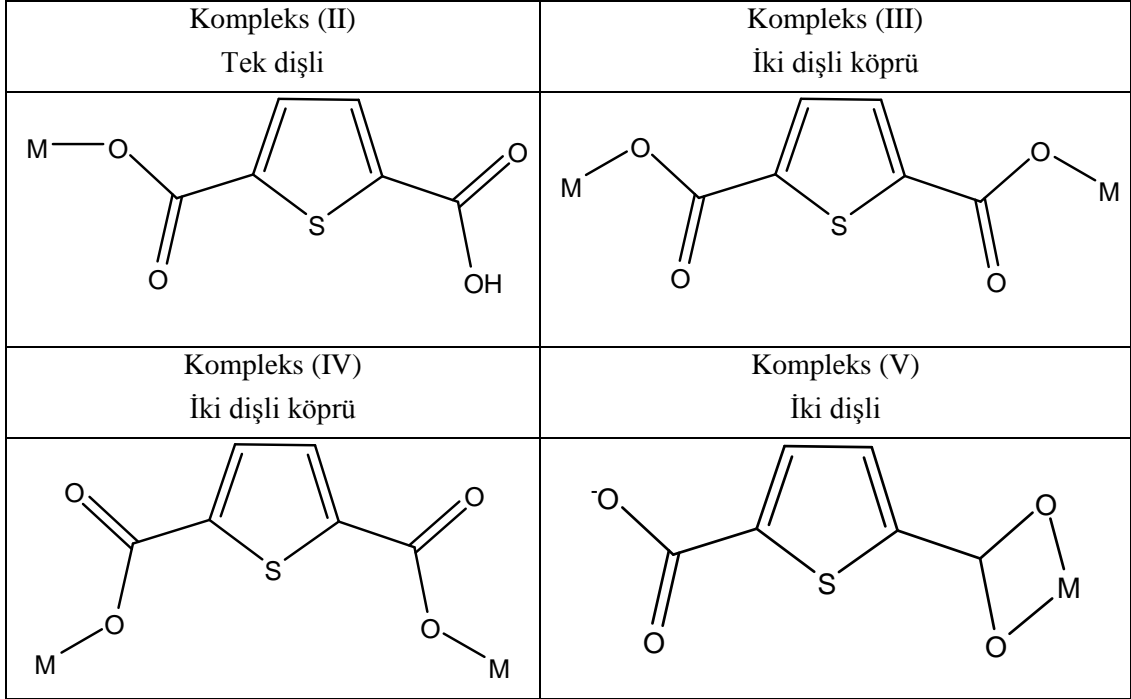
**Çizelge 10.1.** İncelenen moleküllere ait bazı kristalografik bilgilerin karşılaştırmalı listesi.

	(I)	(II)	(III)	(IV)	(V)
Kristal Sistem	Monoklinik	Triklinik	Triklinik	Monoklinik	Monoklinik
Uzay Grubu	C2/c	P-1	P1	C2/c	C2/c
S	1.07	1.06	1.00	1.09	0.95
$\Delta\rho_{\min}/\Delta\rho_{\max}$	-0.28/0.30	-0.23/0.30	-0.27/0.46	-0.47/0.27	-0.34/0.43
$R_{\text{int}}$	0.057	0.046	0.033	0.025	0.054
R	0.039	0.029	0.040	0.029	0.039
wR	0.097	0.079	0.099	0.078	0.080

Komplekslerde birincil ligant olarak seçilen tdc ligantının tiyofen halkası üzerindeki C–S bağ uzunluğu birbirine göre incelendiğinde değerlerin hemen hemen eşit olduğu görüldü [(I) için; C6–S1=1.716(4) Å. (II) için; C2–S1=1.718(2) Å, C5–S1=1.715(2) Å. (III) için; C10–S1=1.713(6) Å, C13–S1=1.712(5) Å, C16–S2=1.718(5) Å ve C19–S2=1.713(6) Å. (IV) için; C7–S1=1.716(5) Å. (V) için; C2–S1=1.706(3) Å, C5–S1=1.717(3) Å] ve bu değerler literatürdeki değerler ile uyum içindedir [12, 41, 42, 47, 48].

Tdc ligantlarındaki karboksilat gruplarının C–O mesafesi ortama bağlı olarak değişkenlik göstermektedir. Bileşik (I)'de C–O mesafelerinin [C8–O2=1.255(17) Å, C8–O3=1.250(17) Å] uyumlu olduğu görülmektedir. Bileşik (III) ve (IV)'de koordine olan karboksilat gruplarındaki C–O mesafelerinin [(III) için; C9–O1=1.271(7) Å, C14–O3=1.267(6) Å, C15–O5=1.274(6) Å, C20–O7=1.246(9) Å. (IV) için; C6–O1=1.258(9) Å] koordine olmayan karboksilat gruplarından [(III) için; C9–O2=1.228(6) Å, C14–O4=1.238(7) Å, C15–O6=1.223(7) Å, C20–O8=1.212(10) Å. (IV) için; C6–O2=1.239(19) Å] daha uzun olduğu görülmektedir. Bileşik (II)'de koordine olan karboksilat grubundaki C1–O1 [1.255(3) Å] mesafesinin koordine olmayan karboksilat gruplarındaki C6–O3 [1.315(3) Å] haricinde C1–O2 [1.261(13) Å] ve C6–O4 [1.210(3) Å] mesafelerinden daha uzun olduğu görülmektedir. Bileşik (V)'de karboksilat gruplarındaki C1–O2, C6–O3 ve C6–O4 bağ uzunlukları [sırasıyla, 1.240(4) Å, 1.255(4) Å ve 1.251(4) Å], iyonik bağ katkısıyla zayıf koordinasyon bağlı olduğu kabul edilen C1–O1 [1.274(5) Å] bağ uzunluğundan daha kısa olduğu görülmektedir.

Metal atomu içeren dört komplekste, tiyofen-2,5-dikarboksilat ligantının üç farklı koordinasyon biçimi sergilediği, Zn(II) metal iyonlarına tek ve iki dişli koordine olduğu görülmektedir (Şekil 10.1). Şekil 10.1’de görüldüğü gibi, molekül (V)’de tdc ligantının bu tip iki dişli koordinasyon biçimini ilk kez sergilediği belirlendi ve literatüre kazandırıldı. Ayrıca molekül (III) ve (IV)’de tdc ligantı köprü ligant görevi üstlenerek polimerik zincir meydana getirdikleri görülmektedir.



**Şekil 10.1.** Komplekslerde gözlenen tiyofen-2,5-dikarboksilatın Zn(II) iyonlarına bağlanma biçimleri.

(II), (IV) ve (V) komplekslerinin bozuk oktahedral geometriye, (III) kompleksinin ise bozuk tetrahedral geometriye sahip olduğu görülmektedir.

Moleküllerin düzlemsizlikleri incelendiğinde, çalışılan beş molekülün de düzlemsel olmadığı görüldü. Molekül (I)’de tiyofen halkası ile piridin halkası arasındaki dihedral açı  $10.40(10)^\circ$ , molekül (II) ve molekül (IV)’de tiyofen halkası ile karboksilat grubu oksijenin Zn(II) iyonuna koordinesi (Zn/O/C/O) arasındaki dihedral açı  $10.13(7)^\circ$  ve  $23.24(2)^\circ$ , molekül (III)’de tdc ligantlarının tiyofen halkaları düzlemleri arasındaki açı  $58.16(14)^\circ$  ve molekül (V)’de tiyofen halkası ile en ligantının arasındaki dihedral açı  $56.99(13)^\circ$ ’dir.

## **Öneriler**

Farklı geçiş metalleri kullanılarak yeni karışık tiyofen-2,5-dikarboksilat kompleksleri sentezlenebilir. Metal iyonları arasında köprü yapabilen farklı ligantlar kullanılarak çeşitli boyutlara sahip (1D, 2D ve 3D) kompleksler elde edilebilir. Bu çalışmada X-ışını kırınım tekniğiyle incelenen moleküller, IR, UV, NMR gibi spektroskopik yöntemlerle de incelenebilir. Ayrıca moleküllerin teorik olarak yarı-deneysel metotlarla özellikleri hesaplatılarak deneysel verileri ile karşılaştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- [1] Zishen W., Huixia W., Zhenhuan Y., Changhai H., 1987. XXV. *International Conference on Coordination Chemistry*, China, 26-31 July, Book of Abstracts, pp.663.
- [2] Noro S. İ., Kitagawa S., Akutagawa T., Nakamura T., 2009. Coordination polymers constructed from transition metal ions and organic N-containing heterocyclic ligands: Crystal structures and microporous properties, *Progress in Polymer Science*, 34, 240–279.
- [3] Sun X. -Z., Sun Y. -F., Ye B. -H., Chen X. -M., 2003. Hydrogen-bonding organization of (4,4) coordination layers into a 3-D molecular architecture with channels clathrating guest molecules [Cu(tdc)(bpy)(H<sub>2</sub>O)](bpy), *Inorg. Chem. Communications*, 6, 1412-1414.
- [4] Stoe and Cie, 2002. X-Area (Version 1.18) and X-RED32 (Version 1.04), Darmstadt, Germany.
- [5] Farrugia L. J., 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography, *J. Appl. Cryst.*, 32, 837–838.
- [6] Sheldrick G. M., 1997. SHELXS97 ve SHELXL97, University of Göttingen, Germany.
- [7] Farrugia L. J., 1997. ORTEP–3 for Windows – a version of ORTEP–3 with a Graphical User Interface (GUI), *J. Appl. Cryst.*, 30, 565.
- [8] Macrae C., Edgington P., McCabe P., Pidcock E., Shields G., Taylor R., Towler M, van de Streek J., 2006. Mercury: visualization and analysis of crystal structures, *J. Appl. Cryst.*, 39, 453-457.
- [9] He Y. -P., Cheng L., Gui L. -C., Hu K., Zou H. -H., 2011. Synthesis, Crystal Structure, Thermal Stability and Luminescent Properties of a New 2D Zinc Complex, *Chinese J. Struct. Chem.*, 30, 190-195.

- [10] Liu B., Guo J., Zhou S., Wang Q. -W., Li X. -M., Li C. -B., 2013. Synthesis and Crystal Structure of a Two-dimensional Coordination Polymer Constructed by Thiophene-2,5-dicarboxylic Acid and 1,4-Bis(imidazol-1-yl)-butane, *Chinese J. Struct. Chem.*, 32, 199-204.
- [11] Xu K. X., 1986. *Handbook of Fine Organic Chemical Engineering Raw Material and Intermediate*, Chemical Industry, Beijing.
- [12] Gong Y., Wang T., Zhang M., Hu C. W., 2007. Synthesis, structure and property of metal thiophene 2,5-dicarboxylates: Novel three dimensional coordination polymers, *J. Mol. Struct.*, 833, 1-7.
- [13] Sahasrabudhe M. B., Nerurkar M. K., Nerurkar M. V., Tilak B. D., Bhavasar M. D., 1960. Inhibition of Tumour Growth by Interference of Hexose Mono-phosphate Pathway. Synthesis and Anticancer Properties of Thiophene-2,5-dicarboxylic Acid, *Br. J. Cancer.*, 14, 547–554.
- [14] Chen C. T., Suslick K. S., 1993. One-dimensional coordination polymers: Applications to material science, *Coord. Chem. Rev.*, 128, 293–322.
- [15] Kabak M., 2004. *X-Işınları Kristalografisi*, Bıçaklar Kitapevi, Ankara.
- [16] Durlu T. N., 1996. *Katıhal Fiziğine Giriş*, Bilim Yayınevi, Ankara.
- [17] Özdoğan T., Kara M., Gümüş S., Orbay M., 2009. *Modern Fiziğe Giriş*, Pegem A Yayıncılık, Ankara.
- [18] Cullity B. D., 1966. *X-Işınlarının Difraksiyonu*, Çeviren: Prof. Dr. Ali Sümer, Teknik Üniversite Matbaası, Gümüşsuyu.
- [19] Erdik E., 2007. *Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler*, Gazi Büro Kitapevi, Ankara.
- [20] Hammond C., 2009. *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3rd edition, Oxford University Press Inc., New York.
- [21] Blake A. J., Clegg W., Cole J. M., Evans J. S. O., Main P., Parsons S., Watkin D. J., 2009. *Crystal Structure Analysis: Principles and Practice*, 2nd edition, Oxford University Press Inc., New York.

- [22] Rieck, G. D., MacGillavry, C. H., 1960. *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, Physical and Chemical Tables*. The Kynoch Press, Birmingham, England.
- [23] Stout G. H., Jensen L. H., 1989. *X-Ray Structure Determination*, John Wiley and Sons, Inc., New York.
- [24] Cullity B.D., 1978. *Elements Of X-Ray Diffraction*, Addison Wesley Publishing Company, Inc., London.
- [25] Giacovazzo C., Monaco H. L., Viterbo D., Scordari F., Gilli G., Zanotti G., Catti M., 1992. *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press, New York.
- [26] Okaya Y., Saito Y., Pepinsky R., 1955. New Method in X-Ray Crystal Structure Determination Involving the Use of Anomalous Dispersion, *Phys Rev.*, 98, 1857–1858.
- [27] Buerger M. J., 1960. *Crystal Structure Analysis*, John Wiley and Sons Inc., New York, London.
- [28] Waller I., 1927. Die Einwirkung der Wärmebewegung der Kristallatome auf Intensität, Lage und Schärfe der Röntgenspektrallinien, *Ann Phys.*, 388, 153-183.
- [29] Woolfson M. M., 1997. *An Introduction of X-ray Crystallography*, 2nd. Ed., Cambridge University Press.
- [30] Ölmez H., İçbudak H., 2012. *Kimyasal Yaklaşımla Simetri ve Grup Teoriye Giriş*, MKM Yayıncılık.
- [31] Karacan N., Simetri notları, <http://w3.gazi.edu.tr/~nkaracan/> (Ziyaret tarihi: 15 Ağustos 2014).
- [32] Zimmermann J., Kolb R., Hesse S., Schlapp M., Schmechel R. ve von Seggern H. 2004. Preparation-induced F-centre transformation in BaFBr :Eu<sup>2+</sup>, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37, 2352-2357.
- [33] Ermrich M., Hahn F., Wölfel E. R., 1997. Use of Imaging Plates in X-ray Analysis, *Textures and Microstructures*, 29, 89-101.
- [34] Harker D., Kasper J. S., 1948. Phases of Fourier Coefficients directly from Crystal Diffraction Data, *Acta Cryst.*, 1, 70-75.

- [35] Woolfson M. M., Hai-Fu F., 2005. *Physical and Non-Physical Methods of Solving Crystal Structures*, Cambridge University Press.
- [36] Ladd M., Palmer R., 2013. *Structures Determination by X-Ray Crystallography*, 5th edition, Springer-Verlag New York Inc., New York.
- [37] Giacovazzo C., Monaco H. L., Artioli G., Viterbo D., Ferraris G., Gilli G., Zanotti G., Catti M., 2002. *Fundamentals of Crystallography*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, UK.
- [38] Fair C. K., 1990. *MolEN. An interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.
- [39] Place H., Scott B., Long G. S., Willett R. D., 1998.  $(C_5H_7N_2O)Cu_3Br_4$ : template synthesis of a two-dimensional copper(I) bromide lattice, *Inorganica Chimica Acta*, 279, 1-6.
- [40] Willett R. D., 1988. Structure of Catalytically Related Species Involving Copper(II) Halides. V.  $C_5H_6BrN_2O^+ \cdot Br^-$  and  $2C_5H_6BrN_2O^+ \cdot Cu_2Br_6^{2-} \cdot 2H_2O$ , *Acta Cryst. C*, 44, 450-453.
- [41] Kazak C., Aygün M., Turgut G., Odabaşoglu M., Özbey S., Büyükgüngör O., 2000. 2-[(4-Hydroxyphenyl)iminomethyl]-thiophene, *Acta Cryst. C*, 56, 1044-1045.
- [42] Tanak H., Yavuz M., Lagap Z., Büyükgüngör O., 2010. 1-Benzoylmethyl-3-(2-thienylmethyl)-4-(2-thienylmethyleneamino)-1H-1,2,4-triazol-5(4H)-one, *Acta Cryst. E*, 66, 301-310.
- [43] Bernstein J., Davis R. E., Shimon L., Chang N. L., 1995. Patterns in hydrogen bonding-functionality and graph set analysis in crystals, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 34, 1555-1573.
- [44] Chen B. L., Mok K. F., Ng S. C., Drew M. G. B., 1999. Thiophene-2,5-dicarboxylic acid incorporated self-assembly of one-, two- and three-dimensional coordination polymers, *New J. Chem.*, 23, 877-883.
- [45] Sun W.-Y., Zhang L., Yu K.-B., 1999. Structure and characterization of novel zinc(II) and cadmium(II) complexes with 2-(benzoylamino)benzenethiolate and 1-methylimidazole.  $NH \cdots S$  Hydrogen bonding in metal complexes with a  $S_2N_2$  binding site, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 795-798.

- [46] Zevaco T. A., Trotzki R., Görls H., Dinjus E., 1998. A metal-assisted conversion of CO<sub>2</sub> and imidazole to carboxylate: synthesis and structural characterisation of the zinc carboxylate {bis(1-methyl-2-imidazolecarboxylato)(1-methylimidazole)}zinc(II), [Zn(1-Me-2-Imc)<sub>2</sub>(1-MeIm)], *Inorg. Chem. Communications*, 1, 30-33.
- [47] Yeşilel O. Z., İlker İ., Soylu M. S., Darcan C., Süzen Y., 2012. Synthesis, crystal structures and antimicrobial properties of copper(II)-thiophene-2,5-dicarboxylate complexes with N-donor ligands, *Polyhedron*, 39, 14-24.
- [48] Du X.-G., Zhang J., Li J.-J., 2012. Poly[tetraaquabis(μ<sub>4</sub>-thiophene-2,5-dicarboxylato)(μ<sub>2</sub>-thiophene-2,5-dicarboxylato)dieuropium(III)], *Acta Cryst. E*, 68, 1024-1030.



## ÖZGEÇMİŞ

**Adı SOYADI** : Servet Uğur OĞUZ  
**Doğum Yeri** : Samsun  
**Doğum Tarihi** : 04.02.1988  
**E-Posta** : servet\_55@hotmail.com



**Eğitim Bilgileri** :

2007 – 2011 Cumhuriyet Üniversitesi, Fen Fakültesi  
Fizik Bölümü (Lisans)

2010 – 2011 Cumhuriyet Üniversitesi, Eğitim Fakültesi  
Pedagojik Formasyon Eğitimi

2011 – 2014 Ondokuz Mayıs Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı (Yüksek Lisans)