

SODYUM-BAKIR(II)-GLUTAMAT " $\text{Cu}(\text{NaC}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_2$ " TEK KRİSTALİNDE X-IŞINI DİFRAKSİYONU ÇALIŞMALARI

Mehmet AKKURT

Erciyes Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 38039 KAYSERİ

Hüseyin SOYLU

Doğu Akdeniz Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Mağusa,KKTC.

ÖZET

Sodyum-bakır(II)-glutamat kristallerinin, kristal sistemi, uzay grubu ve birim hücre parametreleri, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak, Buerger Presesyon tekniği ile alınan $h01$, $0k1$ ve $hk1$ fotoğraflarından tayin edildi. Kristal verileri : $a=11.06(2)\text{Å}$, $b=10.34(3)\text{Å}$, $c=7.24(3)\text{Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, Ortorombik, P $2_12_12_1$ (No:19),

$M_r=399.751$ akb, $V=827.969\text{Å}^3$, $D_g=2.973\text{ g.cm}^{-3}$ (piknometre ile), $Z=4$, λ ($\text{CuK}\alpha$)= 1.5418 Å , $F(000)=812$, $\mu(\text{Cu})=54.3\text{cm}^{-1}$ [1].

THE INVESTIGATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF THE SODIUM-COPPER(II)-GLUTAMATE " $\text{Cu}(\text{NaC}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_2$ " SINGLE CRYSTAL WITH X-RAY DIFFRACTION

SUMMARY

The crystal system, space group and unit cell parameters of the sodium-copper(II)-glutamate crystal have been determined by using $\text{CuK}\alpha$ radiation, from the $h01$, $0k1$ and $hk1$ photographs taken by Buerger Precession Technique. Crystal Data $a=11.06(2)\text{Å}$, $b=10.34(3)\text{Å}$, $c=7.24(3)\text{Å}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, Orthorhombic, P $2_12_12_1$ (No:19),

$M_r=399.751$ a.m.u., $V=827.969\text{Å}^3$, $D_m=2.973\text{ g.cm}^{-3}$ (by pycnometer), $Z=4$, λ ($\text{CuK}\alpha$)= 1.5418 Å , $F(000)=812$, $\mu(\text{Cu})=54.3\text{cm}^{-1}$ [1].

GİRİŞ

Gerek kimyada ve gerekse biyolojideki önemi sebebiyle karboksilik asitlerin ve peptitlerin yapı analizi çalışmaları son yıllarda bunların metal kompleksleri üzerinde yoğunlaştırılmıştır. Bu çalışmada sodyum-bakır(II)-glutamat kristallerinin Buerger Presesyon kamerasıyla tabaka filmleri çekildi. Bu filmlerden birim hücre parametreleri, bunlar yardımıyla kristal sistemi ve sistematik sönüm şartlarının belirlenmesiyle de uzay grubu tayin edildi.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR VE BULGULAR

a. Kristallerin Elde Edilişi

Kristal yapı analizi çalışmalarının sağlıklı yürütülebilmesi için, iyi büyütülmüş ve kristal yapı hatalarından arınmış bir kristal ile çalışmak gerekir.

Cu-Na-Glutamat kristallerini elde etmek için önce, aşağıdaki reaksiyon denklemine göre; 0.2 mol NaOH ve 0.1 mol glutamik asitin 50 ml'lik çözeltileri karıştırılarak glutamik asitin sodyum tuzu elde edildi.



Daha sonra bu elde edilen çözeltiliye 0.05 mol 50 ml bakır-iki-klorür (CuCl₂·2H₂O) çözeltisi ilave edildi ve aşağıdaki denkleme göre reaksiyon beklendi. [2].



çözelti oda sıcaklığında yavaş buharlaşmaya bırakıldı. Mavi renkli ve prizmatik olarak oluşan kristallar bir hafta içinde, yeterli büyüklüğe ulaştılar.

b. Buerger Presesyon Metodu ile İncelemeler

Bu araştırmada, kristalin birim hücre parametrelerinin bulunmasına, simetri sınıfının ve uzay grubunun tayin edilmesine çalışıldı. Buerger Presesyon metodu ile ters örgü tabakaları bir faktörle büyütülerek distorsiyonsuz olarak düz bir film üzerine tesbit edilebilir. Böyle bir film üzerindeki difraksiyon deseninde ters örgünün geometrisi tam olarak görülür. Bu sebeple, birim hücrenin seçimi ve boyutlarının ölçülmesi, uzay grubunun tayini ile yansımaların indislenmesi, diğer röntgenografik metodlara kıyasla daha kolay olur[3].

Bu çalışmada büyütme faktörü, F=60 mm olan bir kamera ile dalga boyu $\lambda(\text{CuK}\alpha)=1.5418 \text{ \AA}$ olan x-ışını kullanıldı. Oluşan kristaller içinden uygun bir kristal seçilerek prizma eksen gonyometre başlığı eksen ile çakışacak şekilde yapıştırılıp, oriyantasyon

yapıldı. Sonra şekil-1'de görülen h01 tabakasının fotoğrafı elde edildi.



Şekil 1. Cu-Na-Glutamat Kristallerinin h01 tabakasının Buerger presesyon fotoğrafı. CuK α , 45kV, 10mA, 4 saat, filtresiz.

Şekil-1'deki yatay eksen c^* , düşey eksen a^* olarak adlandırıldı. İki eksen arasındaki açı, $\beta^*=90^\circ$ olarak ölçüldü. Her şey aynı kalıp, sadece kristal dönme eksenini etrafında 90° çevrilerek, şekil-2'deki fotoğraf elde edildi.

Bu fotoğrafta c^* eksenine dik olan b^* 'dir. Şekil-1 ve şekil-2' deki, h01 ve 0k1 sıfırıncı tabaka fotoğrafları incelenince bu kristalin ortogonal bir koordinat sistemine sahip olduğu görüldü.



Şekil-2. Cu-Na-Glutamat kristalinin 0k1 tabakasının Buerger presesyon fotoğrafı. $\text{CuK}\alpha$, 45 kV, 10 mA, 5 saat filtresiz.

h01 ve 0k1 filmlerinin üzerinde, merkezden itibaren eksenler boyunca her iki tarafta belirli yansıma noktaları arasındaki ortalama uzaklıklar bulundu.

$$d = \frac{\lambda \cdot F}{x} \quad (3)$$

(3) eşitliği kullanılarak birim hücre boyutları hesaplandı. Her eksen üzerinde hesaplanan ortalama uzaklıklar ve hesaplanan birim hücre boyutları tablo-1, tablo-2 ve tablo-3'de verilmiştir.

Tablo-1. Şekil-1'deki film üzerinde ölçülen değerler ve hesaplanan a-birim hücre boyutu (parantez içinde standart sapması ile)

	x_i (mm)	x_g (mm)	Δx (mm)	n	$x = \frac{\Delta x}{n}$ (mm)	$a = \frac{\lambda F}{x}$ (Å)
1	160.80	211.10	50.30	6	8.38	11.04
2	152.10	235.80	83.70	10	8.37	11.05
3	144.05	236.10	92.05	11	8.37	11.05
4	143.75	227.65	83.90	10	8.39	11.03
5	145.10	237.10	92.00	11	8.36	11.07
6	145.40	228.90	83.50	10	8.35	11.08
7	170.40	220.50	50.10	6	8.35	11.08

$a=11.06(2)\text{Å}$

Tablo-2. Şekil-2'deki film üzerinde ölçülen değerler ve hesaplanan b-birim hücre boyutu (parantez içinde standart sapması ile)

	y_i (mm)	y_g (mm)	Δy (mm)	m	$y = \frac{\Delta y}{m}$ (mm)	$b = \frac{\lambda F}{y}$ (Å)
1	183.80	237.20	53.40	6	8.90	10.39
2	174.65	255.30	80.65	9	8.96	10.33
3	165.50	255.00	89.50	10	8.95	10.34
4	151.40	223.00	71.60	8	8.95	10.34
5	152.20	205.80	53.60	6	8.93	10.36
6	133.95	214.60	80.65	9	8.96	10.33
7	133.60	223.35	89.75	10	8.98	10.30

$b=10.34(3)\text{Å}$

Tablo-3. Şekil-2'deki film üzerinde ölçülen değerler ve hesaplanan c-birim hücre boyutu (parantez içinde standart sapması ile)

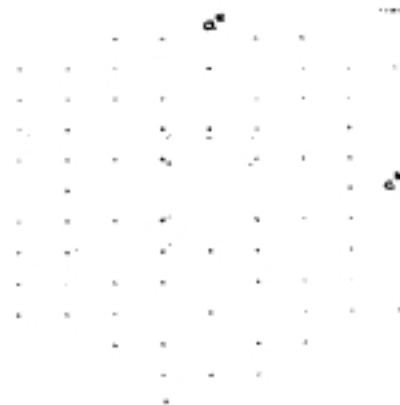
	z_i (mm)	z_g (mm)	Δz (mm)	n	$z = \frac{\Delta z}{n}$ (mm)	$c = \frac{\lambda F}{z}$ (Å)
1	173.80	199.60	25.80	2	12.90	7.17
2	160.95	211.90	50.95	4	12.74	7.26
3	148.10	224.55	76.45	6	12.74	7.26
4	147.85	224.25	76.40	6	12.73	7.27
5	147.65	224.15	76.50	6	12.75	7.26
6	160.95	211.95	51.00	4	12.75	7.26
7	179.40	230.65	51.25	4	12.81	7.22
8	179.25	230.50	51.25	4	12.81	7.22
9	166.35	243.05	76.70	6	12.78	7.24
10	166.00	242.70	76.70	6	12.78	7.24
11	165.50	242.45	76.55	6	12.76	7.25

$c=7.24(3)\text{Å}$

Bu tablolardan birim hücre boyutlarının ortalama değerleri, $\bar{a}=11.06$ Å, $\bar{b}=10.34$ Å, $\bar{c}=7.24$ Å olarak hesaplandı. Filmler üzerindeki ölçümlerden $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ olduğu tesbit edildi.

c. Yukarı Tabaka Yansımalarının Tesbiti

Buerger presesyon metodu ile $h01$ ve $0k1$ sıfırinci tabaka fotoğrafları çekilip birim hücre boyutları ve kristal sistemi bulundu. Kristalin uzay gurubunu tayin edebilmek için $(hk1)$ yansımalarındaki yansıma şartlarının da incelenmesi gerekir. Bu nedenle kristalin üst tabaka fotoğrafları çekildi. $(h11)$ tabakasına ait fotoğraf şekil-3'de görülmektedir. Bu tabakada herhangi bir sönüme rastlanmadı.



Şeki l-3. Cu-Na-Glutamat kristalinin $h11$ tabakasının Beurger presyon fotoğrafı.
CuK α , 45kV, 10mA, 4 saat, filtresiz

d. Birim Hücredeki Molekül Sayısının Tayini

50ml'lik bir piknometre ile kristal yoğunluğu $d=2.973$ g.cm $^{-3}$ olarak bulundu. Buradan birim hücredeki molekül sayısı aşağıdaki gibi hesaplandı.

$$n = \frac{d \cdot V}{M}$$

V = birim hücrenin hacmi

$$V = a \times b \times c$$

$$V = 11.6 \times 10.34 \times 7.24 \text{ \AA}^3$$

$$V = 827.969 \text{ \AA}^3$$

M = molekülün kütlesi (Cu(NaC₅H₇O₄N)₂)

$$M = 2M(\text{Na}) + M(\text{Cu}) + 10M(\text{C}) + 14M(\text{H}) + 8M(\text{O}) + 2M(\text{N})$$

$$M = 399.751 \text{ akb}$$

$$M = 399.751 \times 1.66 \times 10^{-24}$$

$$n = \frac{2.973 \times 827.969 \times 10^{-24} (\text{g.cm}^{-3}).\text{cm}^3}{399.751 \times 1.66 \times 10^{-24} \text{ g}}$$

$$n = 3.709$$

$$n = 4$$

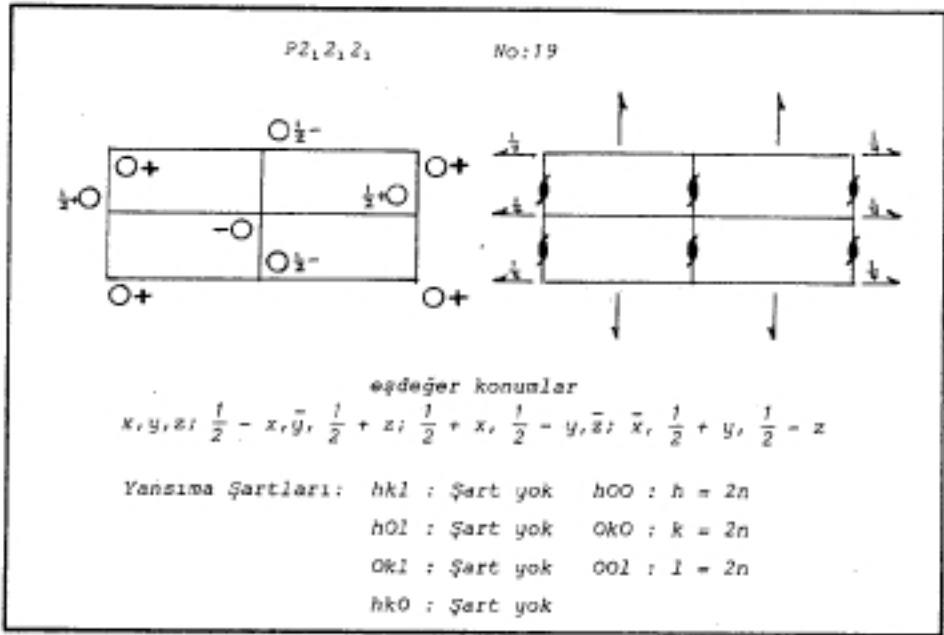
Kristalin birim hücrelerinde 4 molekül vardır.

e. Uzay grubu tayini

Ters örgü tabaka fotoğraflarından elde edilen bilgilerden, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ve $a \neq b \neq c$ olduğu görüldü. Bu verilere göre kristal sınıfı "ortorombik"tir. Kristalin h01, 0k1 ve h11 Beurger filmleri üzerindeki tüm yansımalar dikkatle incelenerek kristal için sistematik sönümlerin varlığı araştırıldı.

h00	$h = 2n$
0k0	$k = 2n$
001	$l = 2n$
0k1	Şart yok
h01	Şart yok
hk0	Şart yok
hk1	Şart yok

olarak tesbit edildi. Sönümler ve birim hücredeki molekül sayısı dikkate alınarak incelenen kristalin uzay grubunun P 2₁2₁2₁ olduğuna karar verildi. Adı geçen uzay grubunun simetri transformasyonları ve simetri elemanları şekil-4'de gösterilmiştir.[4,5].

Şekil-4. $P2_12_12_1$ Uzay Grubu

SONUÇ

Sodyum-bakır (II)-glumat tek kristalleri, sodyum glutamat ile bakır (II) klorür çözeltileri karışımının, oda sıcaklığında yavaş buharlaşmaya bırakılmasıyla elde edildi. Kristal sistemi ve birim hücre parametreleri, $\text{CuK}\alpha$ radyasyonu kullanılarak Buerger presesyon tekniği ile alınan $h0l$ ve $0k1$ fotoğraflarından tayin edildi. [6,7]. $h0l$, $0kl$ ve $hk1$ yansımalarının tesbit edildiği filmler üzerindeki incelemede, $h00$ (h =çift), $0k0$ (k =çift), $00l$ (l =çift) değerlerinde yansımada olduğu ve başkaca sınırlama bulunmadığı belirlendi.

Üzerinde çalışılan kristalin birim hücre boyutlarının, bakır gluta-

mat dihidrat (a=11.084 Å, b=10.350 Å, c=7.238 Å) [8], çinko glutamat dihidrat (a=11.190 Å, b=10.463 Å, c=7.220 Å) [9], kadmiyum L-glutamat dihidrat (a=11.545 Å, b=10.718 Å, c=7.247 Å)[10], sodyum kadmiyum L-glutamat monohidrat (a=11.545 Å, b=10.545 Å, c=7.247 Å)[11], sodyum kobalt L-glutamat monohidrat (a=11.320 Å, b=10.479 Å, c=7.135 Å)[12] kristallerinin parametre değerlerine oldukça yakın olduğu görüldü. Cu.(NaC₅H₇O₄N)₂ kristalindeki atomların durumunu diğer kristallerle karşılaştırabilmek için kristal yapının çözülmesi gerekmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] PEISER,H.S., ROCKSBY,H.P., WILSON,A.J.C. : "X-Ray Diffraction By Polycrystalline Materials", Chapman & Hall Limited,London, (1960).
- [2] DİNÇER,S., ÜLKÜ,G., Mühendislik Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Kimya Fakültesi(1975).
- [3] BEURGER,M.J. : "The Precession Method In X-Ray Crystallography", John Wiley and Sons Inc.,New York,(1964).
- [4] "International Tables For X-Ray Crystallography", Volume I, Kynoch Press, Birmingham,(1974)
- [5] "International Tables For Crystallography", Volume A.Space Group Symmetry, R.Reidel Publishing Company, Dordrecht , (1984).
- [6] AZAROFF, L.V.: "Elements of X-Ray Crystallography", McGraw-Hillbook Company, New York,(1968).
- [7] AKKURT,M. : Bilim Uzmanlığı Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, (1982).
- [8] GRAMACCIOLI,C.M., MARSH,R.E. : Acta Crystallography, 21,594-600,(1966).
- [9] GRAMACCIOLI,C.M : Acta Crystallography, 21,600-605,(1966).

- [10] SOYLU,H., ÜLKÜ,D., MORROW,J.C. : Zeitschrift für Kristallographie, 140,281-288,(1974).
- [11] SOYLU,H. : TBTAk No:152,(1975).
- [12] TUĞLUK,K., SOYLU,H. : Hacettepe Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi,Cilt,6,44-52,(1976).