

X-IŞINLARI DİFRAKSİYONU İLE C₂₀H₁₉O₇N BİLEŞİĞİNİN KRİSTAL PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

Sait YILMAZ, Ayhan GÜLDESTE , Makbule TEZCAN

Erciyes Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, TR-38039 Kayseri

Özet: Bu çalışmada kristal yapısı incelenen Dimetoksi Dibenzoine↔Asetikasit-N-Karboksümetil↔Amit (C₂₀H₁₉O₇N) bileşiği etanol ile çözülüp oda sıcaklığında yeniden kristallendirildi. Uygun büyüklük ve düzgün geometriye sahip olan tek kristaller polarizasyon mikroskobu ile seçilerek Buerger Presesyon ve Weissenberg kameralarında sıfırıncı ve üst tabaka filmleri çekildi. Bu filmlerden kristal sistemi, birim hücre parametreleri sönüm şartları, birim hücredeki molekül sayısı ve uzay grubu saptandı.

Kristal verileri: C₂₀H₁₉O₇N , M_r=385,379akb, ortorombik, a=22,511±0,03Å, b=23,065±0,01Å, c=18,104±0,01Å, α=β=γ=90°, V=9399,89 Å³, Z=16, d=1,09gr/cm³, λ(CuKα)=1,54182 Å, Imma (No=74), μ(Cu)=7,089cm⁻¹, t=2,82mm, F(000)=3232, T=293 °K 'dir.

Anahtar Kelimeler: X-ışını diffraksiyonu, C₂₀ H₁₉ O₇ N, Kristalstal sistemi

DETERMINATION OF THE CRYSTAL PARAMETERS OF C₂₀H₁₉O₇N BY X-RAY DİFFRACTION METHOD

Abstract: In this study, we have investigated the crystal structure of “ Dimethoxy Dibenzoine ↔ Aceticacide-Nitrogen-Carboxymethyl ↔ Amide (C₂₀H₁₉O₇N). The substance was solved with ethanol and crystalized at room temperature. Single crystals which have suitable size and smooth surfaces was chosen with an optical polarization microscope. The zeroth and upper layer films were obtained by Buerger and Weissenberg cameras. From the layer films, crystal system, cell-parameters, systematic absences, molecule numbers in unit cell and space group were determined.

Crystal data: C₂₀H₁₉O₇N , M_r=385,379 amu , orthorhombic, a=22,511±0,03Å, b=23,065±0,01Å, c=18,104±0,01Å, α=β=γ=90°, V=9399,89 Å³, Z=16, d=1,09gr/cm³, λ(CuKα)=1,54182 Å, Imma (No=74), μ(Cu)=7,089cm⁻¹, t=2,82mm, F(000)=3232, T=293 °K 'dir.

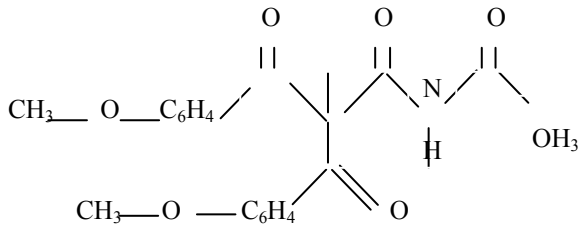
Keywords: X-ray diffraction, C₂₀ H₁₉ O₇ N, Crystal system

1. Giriş

Kristal yapısı tayin edilmeyen bir maddenin fiziksel özellikleri tam olarak belirlenemez. Elektronik sanayinde kullanılan kristallerin yapılarının belirlenebilmesi için maddelerin sıcaklık ile faz değişiklikleri arasındaki ilişkilerin ve polikristallerin özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bunun yanı sıra kristallerin elektriksel, manyetik, iletkenlik, kapasitif, elastikiyet ve benzeri özellikleri kristal yapısına ve anizotropik maddeler için kristallerin doğrultularına bağlıdır. Kristal yapı tayininde kullanılan teknikler elektron diffraksiyonu, nötron diffraksiyonu ve X-ışını diffraksiyonudur.

Bu çalışmada Dimetoksi Dibenzoine↔Asetikasit-N-Karboksümetil↔Amit 'in kristal yapısı X-ışınları kırınım yöntemiyle araştırıldı. Elde edilen deneysel verilerden hareketle birim hücre parametreleri, kristal sistemi, uzay grubu, kristalin yoğunluğu ve birim hücredeki molekül sayısı hesaplandı. IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) kurallarına göre adı Dimetoksi Dibenzoine↔Asetikasit-N-Karboksümetil↔Amit olan bileşiğin

açık formülü,



şeklindedir. Kristal etanol içerisinde kaynatılarak çözülebilir. Suda çözünmez ve havaya karşı hassas bir yapıda değildir.

2. Deneysel Çalışmalar, Veriler ve Hesaplamalar

2.1 Buerger Presesyon Yöntemi

Kare prizma şekline sahip beyaz renkli $C_{20}H_{19}O_7N$ kristallerinden uygun büyüklükte olanlar stereo mikroskop altında (Euromex-Arnheim, Model KTD-2) seçildi ve polarizasyon mikroskobunda (Hertel & Reus, Optic Kassel CN-hF) tek kristaller tespit edildi. Seçilen bu kristaller iyi bir yapıştırıcı ile fiber çubuğun ucuna yapıştırılarak gonyometre başlığına yerleştirildi. Bu işlem yapılırken kristallerin büyüme doğrultusunun fiber çubuğa ve yüzeylerinin de gonyometre arklarına paralel olmasına özen gösterildi. Bakır tüpten 40kV-20mA şartlarında elde edilen $\lambda_{CuK\alpha}=1,54182 \text{ \AA}$ dalga boylu X-ışını ile Buerger presesyon ve Weissenberg kameralarında deneme filmleri çekilerek kristalin takıldığı doğrultunun X-ışınlarına dik olması hassasiyetle sağlandı. Kristal takıldığı eksen doğrultusunda 10 derecelik aralıklarla döndürülerek X-ışınlarına dik olan ikinci eksen bulundu. Bu iki eksen a^* ve b^* olarak adlandırıldı. c^* eksen de kristal yeniden döndürülerek elde edildi.

2.1.1 Tabaka Filmlerinin Çekilmesi ve Örgü Parametrelerinin Hesaplanması

Eksenler adlandırdıktan sonra tabaka filmlerini çekmek için film ile kristal arasına ortası boş tabaka seçici (screen) yerleştirildi. Eğer tabaka seçici kullanılmazsa film üzerine kristalin bütün tabakalarından yansımalar kaydedilir. Kristal ile tabaka seçici arasındaki mesafesi;

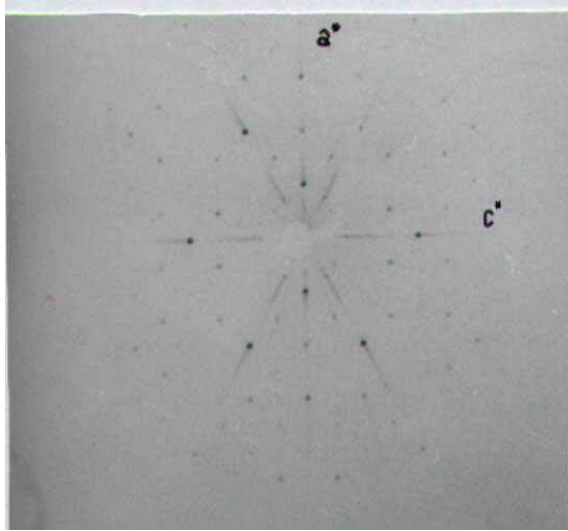
$$S=r_s[\cot \cos^{-1}(\cos \mu \cdot nd^*)] \quad (1)$$

r_s ; tabaka seçicinin yarıçapı, μ ; presesyon açısı, n ; ters örgü tabaka sayısı olmak üzere d^* ters örgü birimine $d^* = \frac{\lambda}{d}$

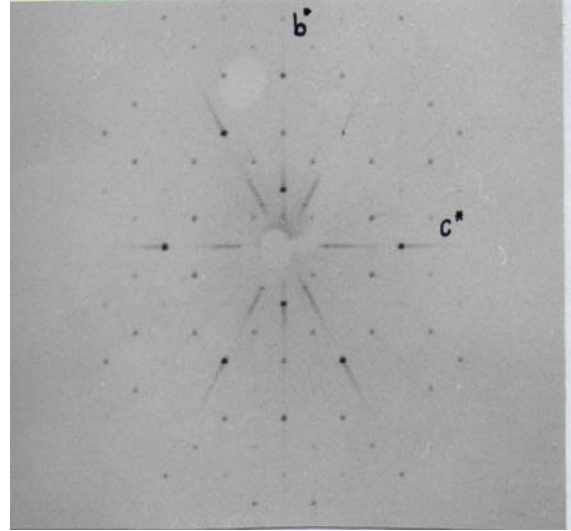
(1) ifadesi ile iliştilir. Sıfırıncı tabaka için $n=0$ olduğundan

$$S=r_s \cot \mu \quad (2)$$

olur. $r_s=15 \text{ mm}$, $\mu=20^\circ$ için $s=41,2 \text{ mm}$ alındı ve sıfırıncı tabaka filmleri çekildi. Kristal c^* eksen boyunca takılı iken çekilen $(h0\ell)$ ve $(0k\ell)$ tabaka filmleri sırasıyla şekil 1 ve şekil 2'de gösterilmiştir.



Şekil 1. (h0ℓ) Buerger presesyon sıfırncı tabaka filmi



Şekil 2. (0kℓ) Buerger presesyon sıfırncı tabaka filmi

0,01 mm duyarlıklı Enraf-Nonius marka mikrodensitometre ile (h0ℓ) ve (0kℓ) filmlerinden a^* , b^* ve c^* ters örgü eksen uzunlukları ve ters karşıt örgü eksenleri arasındaki açılar α^* , β^* , ve γ^* ölçüldü. Bu parametrelerden kristalin ortorombik yapıda olduğu anlaşıldı.

Ortorombik yapı için ters örgü parametreleri ile gerçek örgü parametreleri

$$\alpha^* = \alpha = 90^\circ, \quad \beta^* = \beta = 90^\circ, \quad \gamma^* = \gamma = 90^\circ$$

(3)

$$a = \frac{\lambda F}{a^*}, \quad b = \frac{\lambda F}{b^*}, \quad c = \frac{\lambda F}{c^*}$$

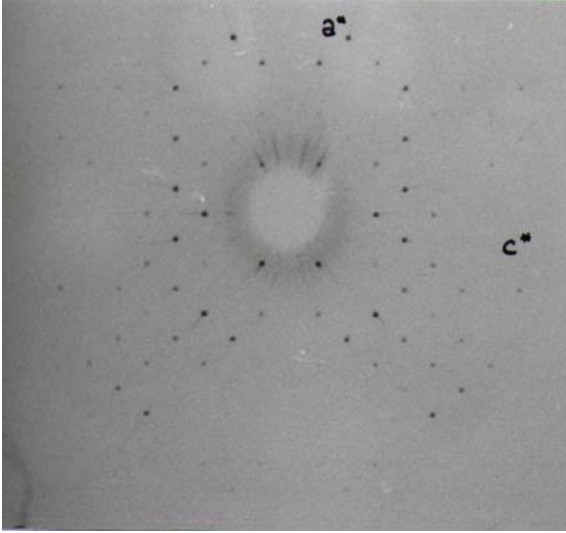
(4)

bağıntıları ile birbirine iliştilir. Burada F büyütme faktörü olup filmin kristale olan uzaklığıdır ve bu değer 60 mm'dir [16]. λ , F, a^* , b^* ve c^* değerleri yerine yazılarak $a = 22,511 \pm 0,03 \text{ \AA}$, $b = 23,065 \pm 0,01 \text{ \AA}$, $c = 18,104 \pm 0,01 \text{ \AA}$ şeklinde hesaplandı.

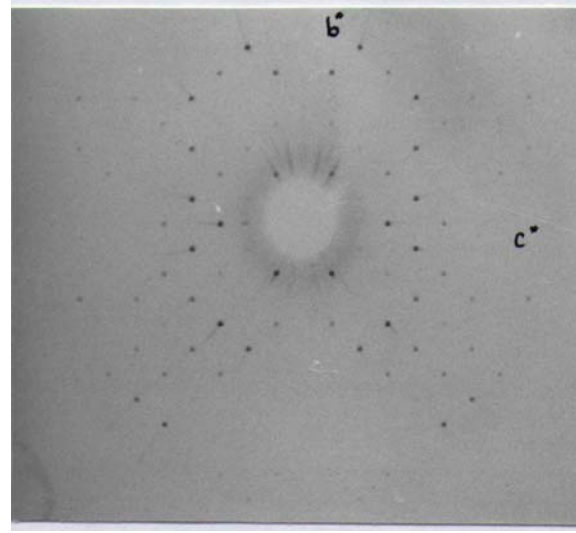
Bu hesaplamalardan sonra üst tabakaların filmlerinin çekimine geçildi. Önce (h0ℓ) ile (h1ℓ) ve sonrada (0kℓ) ile (1kℓ) arasında ara tabaka filmleri çekildi ve ara tabaka olmadığı görüldü. Daha sonra (h1ℓ) ve (1kℓ) 1. tabaka filmleri çekimine başlandı. (h11) 1. tabaka filmi için $s = 20[\cot \cos^{-1}(\cos 20 - 1,0,0719)]$ ifadesinden $s = 34,9 \text{ mm}$ olarak hesaplandı. Kameranın kristale yaklaşma miktarı Fnd^* şeklinde verilir. Burada $d^* = \frac{\lambda}{b} = 0,0719$ 'dur. $Fnd^* = 4,3 \text{ mm}$ şeklinde hesaplandı 0,1 mm hassasiyetle ayarlandı (Şekil 3).

Bunlardan sonra (1kℓ) tabaka filminin çekimi için; $d^* = \frac{\lambda}{a}$ ifadesinden $d^* = 0,072 \text{ mm}$, kameranın kristale yaklaşma

miktarı $Fnd^*=4,32$ mm ve $s=20[\cot\cos^{-1}(\cos 20-1.0,0720)]=20$ mm olarak hesaplandı. Diğer film çekimlerinde olduğu gibi r_s ve μ değerleri kamera hareketi dikkate alınarak en uygun biçimde seçildi ve şekil 4' deki $(1k\ell)$ filmi çekildi.

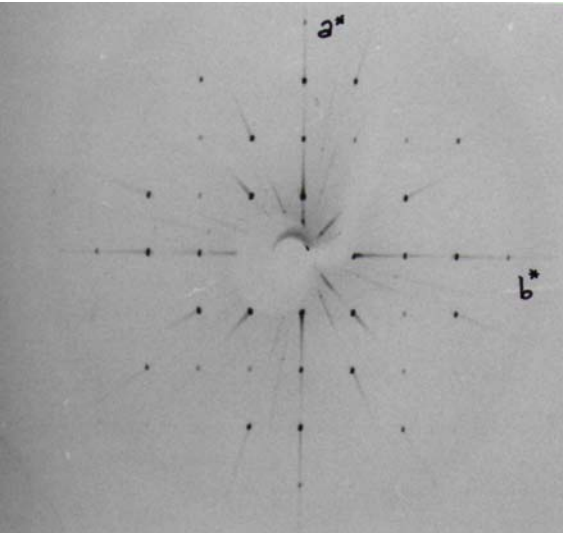


Şekil 3. $(h1\ell)$ Buerger presesyon birinci tabaka filmi



Şekil 4. $(1k\ell)$ Buerger presesyon birinci tabaka filmi

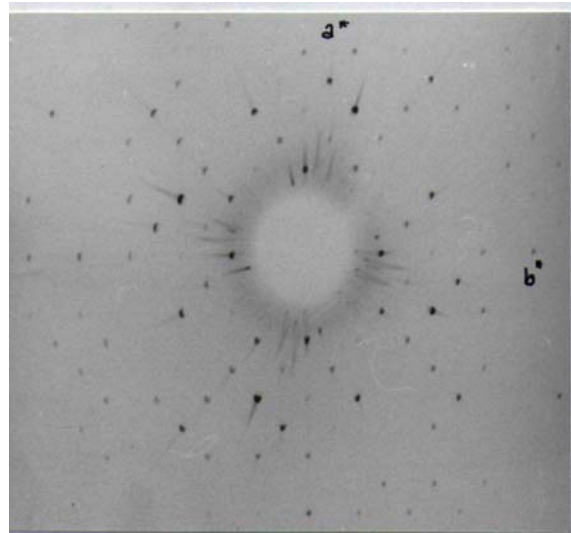
$(hk0)$ ve $(hk1)$ filmlerinin çekilmesi için kristalin a yada b eksenlerinden biri boyunca takılması gerekir. a, b ve c örgü parametrelerinin hepsi birbirlerine dik olduğundan kristalin a yada b eksenini boyunca takılması farketmez. Kristal b eksenini boyunca yeniden takılarak $(hk0)$ ve $(hk1)$ filmleri çekildi (Şekil 5 ve 6). $(hk0)$ ve $(hk1)$ arasında ara tabaka olmadığı tespit edildi. b^* ekseninde takılı olan kristalden $(hk0)$ tabakasının yanı sıra $(0k\ell)$ filmi yeniden çekildi ve daha önce çekilen $(0k\ell)$ filmiyle aynı olduğu görüldü. Çekilen $(h0\ell)$, $(0k\ell)$, $(hk0)$, $(1k\ell)$, $(h1\ell)$ ve $(hk1)$ tabaka filmleri incelenerek yansıma şartlarının aşağıdaki gibi olduğu görüldü.



Şekil 5. $(hk0)$ Buerger Presesyon Birinci Tabaka Film

$$(h00) : h=2n, (0k0) : k=2n, (00\ell) : \ell=2n$$

$$(0k\ell) : k+\ell=2n, (h0\ell) : h+\ell=2n, (hk0) : h,k=2n$$

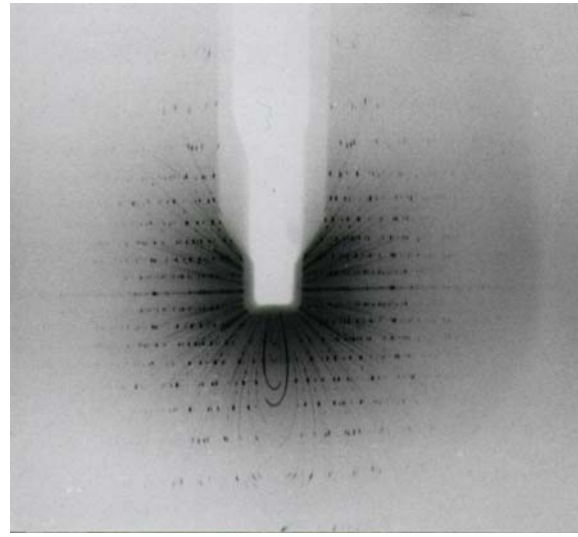
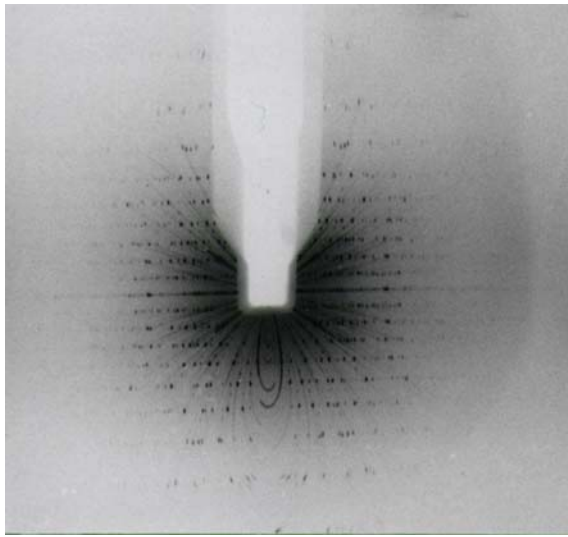


Şekil 6. $(hk1)$ Buerger presesyon birinci tabaka filmi

$(hk\ell) : h+k+\ell=2n$. Bu yansıma şartları ve birim hücredeki molekül sayısı $Z=16$ dikkate alınarak incelenen kristalin uzay grubunun $Im\bar{3}m$ (No:74) olduğu tayin edildi [8,9].

2.1.2 Döner Kristal Metodu İle İnceleme

Buerger Presesyon kamerasında b ve c eksenlerinden takılı olan kristaller Weissenberg kamerasına alınarak düşey ve yatay ark ayarları yapıldı. Daha sonra her iki kristalin 40kV-20mA şartları altında $\pm 40^\circ$ 'lik salınım verilerek 10 saat süreyle filtresiz olarak filmleri çekildi (Şekil 7,8).



Şekil 7. b* Eksenine Doğrultusunda Çekilen Döner Kristal Filmi Şekil 8. c* Eksenine Doğrultusunda Çekilen Döner Kristal Filmi

Filmlerden mikrodensitometre ile karşıt örgü tabakaları arası (film merkezinden itibaren) dik uzaklık ölçüldü. Bu uzaklıklar b* ekseninden takılı kristal için y_n ve c* ekseninden takılı kristal için de z_n alınarak r_f kamera yarıçapını göstermek üzere ($r_f=28,65$ mm) b ve c eksen uzunlukları n'inci tabaka için sırasıyla

$$b = \frac{n\lambda}{\sin \tan^{-1}\left(\frac{z_i}{r_f}\right)}, \quad c = \frac{n\lambda}{\sin \tan^{-1}\left(\frac{y_i}{r_f}\right)}$$

bağıntılarından hesaplandı. b ve c eksen uzunlukları için bulunan

değerler Tablo 1 verildi. b ve c eksen uzunluklarının ayrı ayrı ağırlıklı ortalaması alınarak $b=23,043 \pm 0,04$ Å, $c=18,108 \pm 0,03$ Å olarak hesaplandı.

Tablo 1. b ve c birim hücre parametresinin hesabı

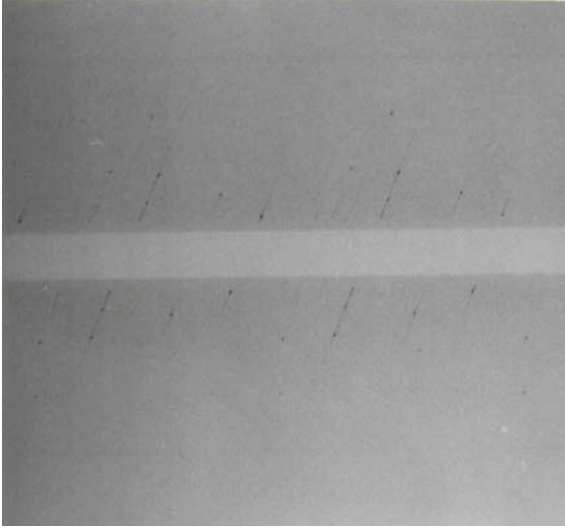
y_i (mm)	b (Å)	z_i (mm)	c (Å)
1,92	23,012	2,45	18,139
3,86	23,012	4,95	18,139
5,88	23,012	7,59	18,068
7,95	23,098	10,375	18,086
10,16	23,081

Tablo 2. a ve b birim hücre parametresinin hesabı

n	X_h (mm)	a (Å)	Y_k (mm)	b (Å)
4	17,6	22,508	17,18	23,098
6	26,51	22,508	25,87	23,070
8	35,51	22,549	34,68	23,055
10	44,78	22,508	43,66	23,081

2.1.3 Weissenberg Yöntemi İle İnceleme

Normal demet Weissenberg metodu kullanılarak, 40kV-20mA şartlarında $\pm 110^\circ$ lik osilasyonla 13 saat süreyle c^* eksenini boyunca gonyometre başlığına takılı kristalden elde edilen kırınım deseni filmi aşağıda verilmiştir (Şekil 9).



Şekil 9. (hk0) Normal demet Weissenberg filmi

Kristal c^* eksenini boyunca takılı olduğundan a ve b eksenleri hesaplanmıştır. Sıfırıncı tabaka Weissenberg filminden birim hücre parametrelerini hesaplamak için $n\lambda = 2d\sin\theta$ Bragg şartından yararlanılır. Bragg şartından $2\sin\theta = n \frac{\lambda}{d} = nd^*$ yazılabilir. Bu ifadeyi a^* ve b^* ters örgü

parametreleri için düzenlersek sırasıyla $2\sin\theta = h \frac{\lambda}{a} = ha^*$

ve $2\sin\theta = k \frac{\lambda}{b} = kb^*$ bulunur. Ayrıca $\sin\theta_h = \sin \frac{X_h}{\sqrt{5}}$ ve

$\sin\theta_k = \sin \frac{Y_k}{\sqrt{5}}$ bağıntılarından θ_h ve θ_k değerleri

hesaplanabilir [4]. Yukarıda verilen son ifadeleri

düzenlersek a ve b için sırasıyla ,

$$a = \frac{\lambda h}{2 \sin\left(\frac{X_h}{\sqrt{5}}\right)}, \quad b = \frac{\lambda k}{2 \sin\left(\frac{Y_k}{\sqrt{5}}\right)}$$

ifadeleri elde edilir. 0,01 mm duyarlıklı Enraf-Nonius marka

mikrodensitometre ile alınan ölçümler ve a ve b eksen uzunlukları için bu ifadelerden hesaplanan değerler Tablo 2 de verildi. Sonuç olarak $a = 22,518 \pm 0,02 \text{ \AA}$, $b = 23,076 \pm 0,02 \text{ \AA}$ değerleri bulundu.

3. Sonuç ve Tartışma

Dimetoksi Dibenzoin \leftrightarrow Asetikasit-N-Karboksümetil \leftrightarrow Amit ($C_{20}H_{19}O_7N$) tek kristali X-ışını kırınımı tekniği ile incelendi. Buerger Presesyon ve Weissenberg yöntemleri kullanılarak kristalin kırınım deseni filmleri elde edildi. Buerger Presesyon yöntemi ile (hk0), (h0 ℓ), (0k ℓ) sıfırıncı tabaka ve (hk1), (h1 ℓ) ve (1k ℓ) birinci tabaka filmleri çekilerek birim hücre parametreleri, kristal sistemi ve yansıma şartları tespit edildi. Ayrıca Döner Kristal ve Normal Demet Weissenberg filmlerinden de birim hücre parametreleri tayin edildi. Bulunan sonuçların Buerger filmlerinden elde edilen sonuçlarla iyi bir uyum içinde olduğu görüldü. Tablo 3 de farklı metotlarla elde edilen birim hücre parametreleri toplu olarak gösterilmiştir. Kristalin deneysel olarak ölçülen yoğunluğu $d = 1,09 \text{ gr/cm}^3$ 'tür. Kristalin birim hücresinde mevcut molekül sayısı $Z = 16$ olarak hesaplandı. Bu veriler ve yansıma şartları göz önüne alınarak kristalin uzay grubunun **Imma** (No:74) olduğu sonucuna varıldı. Kristalin lineer absorpsiyon katsayısı $\mu(\text{Cu}) = 7,089 \text{ cm}^{-1}$ ve optimum kristal kalınlığı da $t = 2,82 \text{ mm}$ olarak hesaplandı.

Mikrodensitometre ile α , β , ve γ açıları 90° olarak ölçüldü. Kristalle ileri aşama inceleme için yüksek ve düşük sıcaklıklarda çalışılabilir. Kristal sistemi ve birim hücre parametrelerinin değişip değişmediği araştırılabilir.

Tablo 3. Farklı Metotlarla Elde Edilen Birim Hücre Parametreleri

Kullanılan Metot	Çekilen Film	a (Å)	b(Å)	c (Å)
Buerger Presesyon	(0kℓ)		23,065 ± 0,01	18,104 ± 0,01
Buerger Presesyon	(h0ℓ)	22,511 ± 0,03		18,107 ± 0,03
Buerger Presesyon	(hk0)	22,516 ± 0,03	23,059 ± 0,03	
Döner Kristal	b* eksen		23,043 ± 0,04	
Döner Kristal	c* eksen			18,108 ± 0,03
Weissenberg	(hk0)	22,518 ± 0,02	23,076 ± 0,02	
Weissenberg	(h0ℓ)	22,512 ± 0,03		18,106 ± 0,03

Kaynaklar

- Leonid V. Azaroff, Elements of X-Ray Crystallography, Mc. Graw-Hill Book Comp., Inc., 1968.
- Dutta. S. N., Wolfson, M. M., The Crystal and Molecular Structure of Tetramethyldiphosphine disulfide, Acta Cryst., **14**, 178, 1961.
- Leonid V. Azaroff, Crystal Settings for Upper Level Photograph, Precession Method, Rev. Sci. Instr., 25, 1954.
- Harris, R. K., Merwin, L. II., Högele, G., Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solid Diphosphine Disulphides, J. Chem.Soc., Faraday Trans **1**, 83, 1987.
5. Lee, J.D., Goodacre, G. W., The Crystal Structure of BIS(cyclotetramethylene) diphosphine disulphide, Acta Cryst., B25, 2127, 1969.
- Lee, J.D., Goodacre, G. W., The Crystal and molecular structure of BIS(cyclotetramethylene) diphosphine disulphide, Acta Cryst., B26, 507, 1970.
- Buerger, M. J., X-Ray Crystallography, Robert E.Krieger Publishing Company, New York, 1980.
- Buerger, M. J., X-Ray Crystallography Robert E.Krieger, Pub.Comp., New York, Chapter 5, 1980.
- Azaroff, L. V., Elements X-Ray Crystallography Mc. Graw-Hill Book Comp., Inc., 1968.
- Integrating Precession Camera Operating Instructions, Scientific Instruments Division, Enraf-Nonius, Delft-Holland.
- C.R.C. Handbook Of Chemistry And Physics, 58th.edition, C-503, 1987-1988.
- Brown, G. M. and Levey, H. A., Acta Cryst., B29, 1973.
- Birnbaum, G. I., Budessingsky, M. and Beranek, J., Can. J. Chem., **65**, 1987.
- Yılmaz, S., Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Fen-Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 1997.
- Barnes, W.H., Some Comments on The Buerger Precession Method For The Determination of Unit Cell Constants and Space Groups, Am. Min., 34, 1949.
- Hahn, T., International Tables for X-Ray Crystallography, **II**, D.Riedel Publishing Company, Boston, 1983.
- Hahn, T., International Tables for X-Ray Crystallography, **A**, D.Riedel Publishing Company, Boston, 1983.
- Hahn, T., International Tables for X-Ray Crystallography, **III**, p. 45, D.Riedel Publishing Company, Boston, 1983.
- Hahn, T., International Tables for X-Ray Crystallography, **III**, p. 162, D.Riedel Publishing Company, Boston, 1983.