

X-Işınları Kırınımıyla C₁₂H₂₈P₂S₂'nin Kristal Yapısının Araştırılması

Sedat AĞAN*

ÖZET

Sistemantik adı Tetra-n-propil -1.2- ditiyoksodi - λ⁵- fosfan olan bileşiği, kimyacılar Grignard tepkimesiyle elde ettiler. Metanoldeki çözeltisinin oda sıcaklığında yavaş buharlaştırılmasıyla, prizmatik tek kristaller elde edildi.

HgO'nun HCl çözeltisinde yüzdürme yöntemiyle kristalin yoğunluğu 1.135 g cm⁻³ olarak ölçüldü. ENRAF-NONIUS Focus F x-ışınları difraktometresinde CuK_α (λ = 1.54178 Å) x-ışınlarıyla çalışıldı. Buerger presesyon, salınım, Weissenberg filmlerinden birim hücre parametreleri ölçüldü ve kristalin monoklinik sistemde olduğu belirlendi. Sönüm koşullarından uzay grubu P₁₁₂_{1/b} olarak bulundu. Birim hücre parametrelerinden kristalin yoğunluğu 1.142 g cm⁻³ ve birim hücredeki molekül sayısı 2 olarak hesaplandı.

Debye-Scherrer kamerasıyla toz fotoğrafı çekildi ve yansımalar indistlendi. Toz fotoğraf verileri, en küçük kareler yöntemine göre yazılmış QUASI-NEWTON minimizer bilgisayar programı kullanılarak, birim hücre parametrelerine ait hassaslaştırılmış,

$$\begin{aligned}a &= 6.56 \mp 0.08 \text{ \AA} \\b &= 13.75 \mp 0.05 \text{ \AA} \\c &= 10.16 \mp 0.02 \text{ \AA} \\ \gamma &= 106.60 \mp 0.05 \text{ \AA} \\ \alpha &= \beta = 90^\circ\end{aligned}$$

değerleri elde edildi.

* Araş. Gör.; U.Ü. Necatibey Eğitim Fakültesi, Fen Bilimleri Eğitimi Bölümü, Fizik Eğitimi Anabilim Dalı.

ABSTRACT

The Study of Crystal Structure of $C_{12}H_{28}P_2S_2$ by X-Ray Diffraction

Chemists have obtained the crystalline substance whose systematic name is Tetra-n-propyl -1,2- dithiooxodyl - λ^5 - fosphan by Grignard Reaction method. It's crystalized by slow evaporation method in the methanol solution at room temperature and obtained the single crystals were prismatic. The crystal density was measured as 1.135 g cm^{-3} by flotation technique in HgO solution in HCl. ENRAF-NONIUS Focus F x-ray diffractometer and $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) tube are used in the experiments. The crystal lattice parameters were calculated and crystal system was determined as monoclinic by using Buerger precession, ossilation and Weissenberg photographs. The space group was found $P_{112_1/b}$ from systematic extinctions. According to this space group, density was calculated 1.142 g cm^{-3} . So, there are two molecules per unit cell.

The powder photograph was taken by Debye-Scherrer camera and these reflections were indiced with the parameters which were determined from photographs above. By using the QUASI-NEWTON minimizer computer program, the unit cell parameters were found as,

$$\begin{aligned} a &= 6.56 \mp 0.08 \text{ \AA} \\ b &= 13.75 \mp 0.05 \text{ \AA} \\ c &= 10.16 \mp 0.02 \text{ \AA} \\ \gamma &= 106.60 \mp 0.05 \text{ \AA} \\ \alpha &= \beta = 90^\circ \end{aligned}$$

by the least squares refined method.

GİRİŞ

$C_{12}H_{28}P_2S_2$ organik tek kristalleri parlak yüzü, açık sarı renginde, kolayca kırılabilen özelliklere sahiptir. Sistematik adı Tetra-n-propil-1,2-ditiyoksodil-5-fosfan olan bu madde olağandışı Grignard tepkimesiyle elde edilmiştir.

Bu çalışmada Enraf-Nonius Focus-F x-ışınları difraktometresinde 44 kV-20 mA koşullarında $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) ışınlarıyla yapılmıştır. Kırınım lekeleri Buerger presesyon, salınım ve Weissenberg fotoğraflarıyla kaydedilmiştir. Bileşiğin metanoldeki çözeltisinin oda sıcaklığında yavaş buharlaştırılmasıyla elde edilen $1.5 \times 0.5 \times 0.25$ mm boyutlarında prizmatik tek kristaller kullanılmıştır. Ayrıca toz haline getirilen numuneden de Debye-Scherrer kamerasıyla toz fotoğrafları çekilmiştir. Fotoğraflardaki lekeler arası mesafeler mikrodensitometreyle ölçülmüştür.

MATERYAL VE YÖNTEM

A- Buerger Presesyon Yöntemi¹

Buerger presesyon kamerasında hem kristal hem de film hareketli durumdadır. Kristal yaklaşık $\mp 5-10^\circ$ lik salınımlar yaparken film iki katı kadarlık bir açıyla presesyon hareketi yapar. Yöntemin en önemli özelliği karşıt örgünün bozulmadan sadece bir tabakasının film üzerinde elde edilmesidir. Böylece bir filmden iki karşıt örgü boyutu ve boyutlar arasındaki açı olmak üzere üç parametre ölçülür. Sistematik sönümlerden de uzay grubu belirlenir.

Filmlerden karşıt örgü parametreleri a^* , b^* , c^* ve α^* , β^* , γ^* ölçüldükten sonra kristalin hangi kristal sisteminde olduğu bulunur. λ kullanılan x-ışınının dalga boyu. F kristal ile film arası mesafe olmak üzere örgü parametreleri monoklinik yapıda şu bağıntılardan hesaplanır.

$$a = \frac{\lambda F}{a^* \sin(180-\gamma^*)}, \quad b = \frac{\lambda F}{b^* \sin(180-\gamma^*)}, \quad c = \frac{\lambda F}{c^*} \quad (1)$$

B- Salınım Yöntemi²

Birim hücre boyutlarını ve nokta grup simetrisini hesaplamak amacıyla bu yönteme başvurulur. Bu yöntemde Weissenberg kamerası kullanılır. Film hareketsizdir ve kristale seçilen eksen etrafında $\mp 5-15^\circ$ lik salınımlar yaptırılır.

Her tabakaya ait yansımalar aynı eksenli farklı tepe açılı koniler oluştururlar. Yansıma konileri ile silindirik filmin arakesiti olan daireler film açıldığında birer düz çizgi olarak görünürler. Bu çizgilere tabaka çizgileri denir. Kristalin birim hücre boyutu t olan örgü eksenini doğrultusunda takıldığında bu doğrultudaki birim hücre boyutu

$$t = n \lambda \left[\frac{\sqrt{r_f^2 + Y_n^2}}{Y_n} \right] \quad (2)$$

bağıntısıyla bulunur.

Burada,

n: Tabaka numarası

λ : Kullanılan x-ışınının dalga boyu (Å)

r_f : Silindirik filmin yarıçapı (mm)

Y_n : n. tabaka çizgisi ile filmin merkezi arasındaki uzaklık (mm) dır.

* Çalışılan bileşik Ege Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde Sedat ÇELEBİ tarafından temin edilmiştir.

olarak ölçülmüş ve uzay grubu doğrulanmıştır.

Kristalin çekilen toz kristal fotoğrafından 31 tane yansıma mikrodensitometrede okunmuş ve d_{hkl} (Å) düzlemler arası uzaklıkları hesaplanmıştır. Diğer yöntemlerden bulunan birim hücre parametreleri kullanılarak d_{hkl} bağıntısından film deseni indislenmiştir.

Daha sonra en küçük kareler yöntemine göre yazılmış Quasi-Newton Minimizer bilgisayar programıyla toz fotoğraf verilerinden elde edilen her (hkl) ye ait d_{hkl} değerleri kullanılarak yeniden hesaplanan hassaslaştırılmış birim hücre parametrelerinin (a, b, c, γ) değerleri aşağıda verilmiştir.

$$a = 6.56 \mp 0.08 \text{ \AA}$$

$$b = 13.75 \mp 0.05 \text{ \AA}$$

$$c = 10.16 \mp 0.02 \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 106.6^\circ$$

SONUÇ VE TARTIŞMA

Buerger presesyon yöntemiyle birer defa birim hücre parametreleri ölçülmüş ve uzay grubu belirlenmiştir. Aynı parametrelerden biri salınım diğer üçü Wiessenberg yöntemiyle de ölçülmüş ve bu iki grup ölçüm arasındaki farkın ölçümlerdeki hata mertebesinde olduğu görülmüştür. Toz film yönteminden elde edilen verilerle hassaslaştırılan parametre değerlerinin de yine yukarıda belirttiğimiz yöntemlerle elde edilen değerlerle hata sınırları içerisinde oldukça iyi uyduğu gözlenmiştir.

Yüzdürme yöntemiyle ölçülen yoğunluğun (1.135 g.cm^{-3}) birim hücre parametrelerinden hesaplanan yoğunluk ile (1.142 g.cm^{-3}) iyi uyuşması bulunan parametre değerlerinin doğruluk derecesi hakkındaki kanaatlerimizi desteklemektedir.

Numune ile ilgili N.M.R. çalışmalarından molekülün simetri merkezine sahip olduğu düşünülmüştür⁷. Bu çalışmada belirlenen uzay grubuna göre birim hücre içerisinde 4 asimetric bölge ve 2 molekül olduğu bulunmuştur. $P_{112,1b}$ uzay grubunun da simetri merkezi olduğu düşünülürse iki molekülün dört asimetric bölgede yerleşebilmesi için molekülün simetri merkezine sahip olma zorunluluğu ortaya çıkar. Böylece N.M.R. çalışmasının öngörüsü doğrulanmıştır. Bu molekülün ayrıca x-ışınlarıyla kristal yapı analizi çalışması yapılacaktır.

KAYNAKLAR

1. International Tables For X-Ray Crystallograpy, Volume II, Birmingham, Kynoch Press, (1985).
2. ERGİN, Ö.: X-Işınları Kırınımı ile $C_{24}H_{16}N_2O_2$ 'nin Kristal Yapı Analizi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi, Erzurum, (1980).
3. JEFFERY, J.W.: Method in X-Ray Crystallograpy, Academic Press, 201, (1971).
4. WOOLFSON, M.M.: X-Ray Crystallograpy, Cambridge University Press, (1970).
5. KIZILYALLI, M.: X-Ray Kırınımı ve Spektroskopi, SPEKTROSKOPİ, Trabzon, 3, (1988).
6. International Tables For X-Ray Crystallograpy, Volume A, Birmingham, Kynoch Press, (1983).
7. HARRIS, R.K., MERWIN, L.H., HÄGELE, G.: Phosphorus-31 Nuclear Magnetic Resonance studies of solid Diphosphine Disulphides. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 83, 1055-1062 (1987).