

34202

X-IŞINLARI KIRINIMI YÖNTEMİ  
İLE  $C_{15}H_{10}N_2O_2$  VE  $C_{16}H_{12}N_2O_2$   
BİLEŞİKLERİNİN MOLEKÜL VE  
KRİSTAL YAPI ANALİZLERİ

34202

STRUCTURES OF  $C_{15}H_{10}N_2O_2$   
AND  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  COMPOUNDS BY X-RAY  
DIFFRACTION METHODS

Semra İDE

Hacettepe Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetmeliğinin  
Fizik Anabilim Dalı İçin Öngördüğü

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANASYON MERKEZİ

1994

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK ANABİLİM DALI'nda  
DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : .....  
(Prof.Dr.Engin KENDİ)

Üye : .....  
(Prof.Dr.Dinçer ÜLKÜ)

Üye : .....  
(Prof.Dr.Özcan ÖKTÜ)

Üye : .....  
(Prof.Dr.Yalçın ELERMAN)

Üye : .....  
(Doç.Dr.Tuncer HÖKELEK)

ONAY

Bu tez 28./3./1994 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca  
belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul  
edilmiştir.

30./3./1994

1994  
d. g. un

Prof.Dr. Gültekin GÜNAY

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

## ÖZET

Bu çalışmada, azo bileşikleri olarak sentezlenen, 2-phenylazo-1, 3-indandione ( $C_{15}H_{10}N_2O_2$ ) kristali ile 2-(2-methylphenylazo)-1,3-indandione ( $C_{16}H_{12}N_2O_2$ ) kristalinin yapı analizi, x-ışını kırınımı yöntemi kullanılarak yapıldı.

Hem fotografik yöntemlerle hem de difraktometre ile elde edilen Bragg yansımalarından, her iki kristalin de monoklinik sistemin  $P2_1/c$  uzay grubuna ait olduğu belirlendi. Birim hücre parametrelerinin en iyi değerleri,

$C_{15}H_{10}N_2O_2$  kristali için;

$a=4.523(1)\text{Å}$ ,  $b=18.870(1)\text{Å}$ ,  $c=14.205(1)\text{Å}$ ,  $\beta=91.134(9)^\circ$ ,

$C_{16}H_{12}N_2O_2$  kristali için ise;

$a=7.047(04)\text{Å}$ ,  $b=11.309(1)\text{Å}$ ,  $c=16.225(04)\text{Å}$ ,  $\beta=90.310(3)^\circ$

olarak bulundu.

Her iki kristal için de yapılan yoğunluk ölçümlerinden yararlanılarak, birim hücredeki molekül sayısı 4 olarak hesaplandı.

Yapı çözümünde kullanılan Bragg yansımaları, Enraf-Nonius CAD4 difraktometresi ile,  $MoK\alpha$  ışını kullanılarak toplandı ve her iki kristal için, 2475'er adet bağımsız yansıma elde edildi.

Yapı çözümü, SHELXS86 paket programı kapsamındaki direkt yöntemlerle, arıtım ise en küçük kareler yöntemi kullanılarak, SHELX76 paket programı ile yapıldı.

Yapılar aydınlatıldığında, her iki kristalin de, katı fazda, '*keto-hydrazone tautomer*' formunda olduğu, indandione grubunda bulunan azot atomuna bağlı hidrojen ile 3-oxo grubu arasında güçlü bir molekül içi bağın oluştuğu ( $NH\dots O=2.08(2)\text{Å}$ ) ve bu bağlanma ile '*chelate*' yapının meydana geldiği belirlendi.

Arıtım işlemi sonucunda,  $C_{15}H_{10}N_2O_2$  kristali için,  $R=0.053$ ,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  kristali için,  $R=0.040$  residü değer-

lerine erişildi. Kristallerin moleküler geometrileri, PARST-88 programı kullanılarak belirlendi ve  $C_{15}H_{10}N_2O_2$  kristalinin tamamen,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  kristalinin ise, metil grubu dışında, yaklaşık düzlemsel olduğu görüldü.

Bu çalışmada ayrıca,  $Cd(C_5H_5N)_2Cd(CN)_4$  kristalinin birim hücre parametreleri ve şiddet verileri, Enraf-Nonius CAD4 difraktometresi ile  $MoK_{\alpha}$  ışını kullanılarak elde edildi. Birim hücre parametreleri;  
 $a=8.588(7)\text{Å}$ ,  $b=14.456(12)\text{Å}$ ,  $c=8.589(1)\text{Å}$ ,  $\beta=113.657(5)^{\circ}$  olarak belirlendi.

Soğurma düzeltmesi için gereken yansımalar da toplanarak, veriler yapı çözümünde kullanılacak formata uygun hale getirildi.

## ABSTRACT

In this work, crystal structures of 2-phenylazo-1,3-indandione ( $C_{15}H_{10}N_2O_2$ ) and 2-(2-methylphenylazo)-1,3-indandione ( $C_{16}H_{12}N_2O_2$ ) which synthesised as azo compounds were analysed by using x-ray diffraction methods.

Bragg reflections obtained by photographic methods and also diffractometer show that both crystals are monoclinic and have  $P2_1/c$  space group.

The best values of unit-cell parameters were determined as follows :

for  $C_{15}H_{10}N_2O_2$ ,

$a=4.523(1)\text{\AA}$ ,  $b=18.870(1)\text{\AA}$ ,  $c=14.205(1)\text{\AA}$ ,  $\beta=91.134(9)^\circ$  and

for  $C_{16}H_{12}N_2O_2$ ,

$a=7.047(04)\text{\AA}$ ,  $b=11.309(1)\text{\AA}$ ,  $c=16.225(04)\text{\AA}$ ,  $\beta=90.310(3)^\circ$

The number of molecules in the unit-cell were calculated as 4 by using density measurements for both crystals.

Bragg reflections used in structure analysis were collected on an Enraf-Nonius CAD4 diffractometer with  $MoK\alpha$  radiation. For both crystals, 2475 unique reflections were obtained.

Structures were solved by direct methods using SHELXS86 and refined by least squares method using SHELX76.

As the result of our structure analysis, it was obtained that both crystals have '*keto hydrazone tautomer*' form and a strong intra-molecular bond was formed in the solid state between hydrogen atom bonding nitrogen atom in the indandione group and 3-oxo group. '*Chelate*' structure was created due to this intra-molecular bond

(NH...O=2.08(2)Å). At the end of the refinement, residue values  $R=0.053$  for  $C_{15}H_{10}N_2O_2$  and  $R=0.040$  for  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  were reached.

Molecular geometry of both crystals were defined by PARST 88 and it was seen that,  $C_{15}H_{10}N_2O_2$  molecule is completely planar while  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  molecule without methyl group is approximately planar.

Unit-cell parameters and intensity data of  $Cd(C_5H_5N)_2Cd(CN)_4$  were also obtained in this work on an Enraf-Nonius CAD4 diffractometer with  $MoK_{\alpha}$  radiation. Unit-cell parameters,  $a=8.588(7)\text{\AA}$ ,  $b=14.456(12)\text{\AA}$ ,  $c=8.589(1)\text{\AA}$ ,  $\beta=113.657(5)^{\circ}$  were determined.

## TEŞEKKÜR

Yazar, bu çalışmanın oluşumundaki katkılarından dolayı, aşağıda adı geçen kişilere içtenlikle teşekkür eder :

Prof.Dr. Engin Kendi (tez danışmanı), çalışmanın çeşitli evrelerinde değerli bilgi, tecrübe ve düşünceleri ile her zaman yol gösterici olmuştur. Ayrıca, ilgili ve sıcak davranışları ile iyi bir çalışma ortamı sağlamıştır.

Prof.Dr. Dinçer Ülkü, bölümümüz, x-ışınları kristallografi laboratuvarında bulunan, tek kristal difraktometresinin tanınması ve kullanılması imkanını sağlamış ve bu konuda yardımlarını esirgememiştir.

Frank de Meurs (Delf Instruments X-Ray Diffraction BV, Hollanda), kristal yapı çözümünde gerekli şiddet verilerinin difraktometrede toplanmasını sağlamıştır.

Yrd.Doç.Dr. Süheyla Özbey, yapıcı eleştirilerde bulunmuş ve D.G. bilgi sayar kullanımında yardımcı olmuştur.

Muazzez Yılmaz, akıcı ve bilinçli çalışması ile tezin yazımına emek vermiştir.

Tayfun İde, her zaman özverili davranarak, maddi ve manevi desteğini esirgememiştir.

## İÇİNDEKİLER DİZİNİ

	<u>Sayfa</u>
<b>ÖZET.....</b>	iii
<b>ABSTRACT.....</b>	v
<b>TEŞEKKÜR.....</b>	vii
<b>İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....</b>	viii
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ.....</b>	x
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ.....</b>	xi
<b>1. GİRİŞ.....</b>	1
<b>2. ÖN HAZIRLIKLAR.....</b>	3
2.1. Kristallerin Özellikleri ve Hazırlanması....	3
2.2. Kristallerini Geometrik Verilerinin Toplanması .....	5
2.2.1. Buerger Presesyon yöntemi .....	5
2.2.2. Döner kristal ve osilasyon yöntemi.....	8
2.2.3. Weissenberg yöntemi.....	9
2.2.4. Birim hücre parametrelerinin belirlenmesi.....	13
2.2.5. Nokta ve uzay gruplarının saptanması.....	14
2.2.6. Kristal yoğunluğunun ölçülmesi ve birim hücre içeriğinin belirlenmesi.....	14
<b>3. BRAGG YANSIMALARININ ŞİDDETİ</b>	17
3.1. X-Işınlarının Birim Hücreden Saçılması .....	17
3.2. Yapı Faktörü.....	19
3.3. Fourier Sentezi.....	20
3.4. Şiddet İfadesi.....	21
3.5. P2 <sub>1</sub> /c Uzay Grubu.....	22



<b>4. FAZ SORUNU.....</b>	<b>26</b>
4.1. Faz Sorunu Nedir?.....	26
4.2. Direkt Yöntemler.....	27
4.2.1. Direkt yöntemlerin tarihsel gelişimi.....	27
4.2.2. Orijin belirleme.....	31
4.2.3. Birimsel yapı faktörü.....	33
4.2.4. Normalize yapı faktörü.....	35
4.2.5. $\Sigma_1$ bağıntıları.....	36
4.2.6. Faz belirlemede kullanılan bağıntılar.....	37
4.2.7. Sembolik toplama yöntemi.....	40
4.2.8. Sihirli tamsayılar.....	41
4.2.9. Figures of merit (FOM) ler.....	44
<b>5. SHELXS86 VE DİREKT YÖNTEMLERLE YAPI ANALİZİ.....</b>	<b>48</b>
<b>6. ARITIM.....</b>	<b>61</b>
6.1. Arıtım Yöntemleri.....	61
6.2. SHELX76 ve Arıtım.....	65
<b>7. MOLEKÜLLERİN GEOMETRİLERİ...</b>	<b>90</b>
<b>8. ENRAF-NONIUS CAD4 DİFRAKTOMETRESİ.....</b>	<b>100</b>
8.1. Difraktometre Geometrisi.....	100
8.2. Yansıma Verilerinin Toplanması.....	104
<b>9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....</b>	<b>108</b>
<b>10. KAYNAKLAR DİZİNİ.....</b>	<b>116</b>
<b>EKLER.....</b>	<b>124</b>
Ek 1. Kristallerin Sentezlenmesi.....	124
Ek 2. Piknometre Yöntemi.....	125
<b>ÖZGEÇMİŞ.....</b>	<b>126</b>

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Kristallerin sentezi.....	3
2.2. Tekrar kristalleştirme işlemi.....	4
2.3. Buerger presesyon yönteminin geometrisi.....	6
2.4. M2 kristaline ait okl tabakasının Buerger presesyon filmi.....	8
2.5. a) C noktasında, a eksenini boyunca takılmış kristalde P' noktasında, sıfırıncı tabaka yansımayı veren Weissenberg kamerasının geometrik gösterimi.....	10
b) Filmin iki boyutta görünümü.....	10
2.6. Perde yardımı ile tek bir tabakanın seçimi.....	10
2.7. Eş-eğim Weissenberg yönteminin geometrisi.....	11
2.8. M1 kristaline ait Weissenberg hol tabaka filmi..	12
2.9. 1179 organik kristal için uzay gruplarının ve kristal sistemlerinin dağılımı	
a) kristal sistemleri	
b) uzay grupları.....	15
3.1. M1 kristal için $P2_1/c$ uzay grubuna ait simetri elemanlarının birim hücrede gösterimi ( $1mm=2A$ ) $\bar{1}$ simetri merkezli.....	24
4.1. P ye en yakın nokta Q olmak üzere $\phi_1=3x$ , $\phi_2=4x$ 'in grafiğinin mod(1)'e göre faz uzayında gösterimi ( $0 \leq x < 1$ ).....	42
7.1. M1 molekülünün %50 olasılıklı termal elipsoidlerle elde edilen ORTEP-II çizimi.....	94
7.2. M1 molekülünün, birim hücre içinde gösterimi.....	95

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
7.3. Birim hücrede bulunan, 4 adet M1 molekülünün birim hücrede gösterimi. Karmaşıklığı önlemek amacı ile hidrojen bağları çizim dışı bırakılmıştır.....	96
7.4. M2 molekülünün, %50 olasılıklı termal elipsoidlerle elde edilen ORTEP-II çizimi.....	97
7.5. M2 molekülünün, birim hücre içinde gösterimi.....	98
7.6. Birim hücrede bulunan, 4 adet M2 molekülünün birim hücrede gösterimi.....	99
8.1. Dört çemberli tek kristal difraktometresinin geometrisi	
a) Gelen x-ışını demeti ile kırınım ağırlamış demet xy düzleminde bulunur. B halkası, sabit konumlu A halkası içinde X açısı yönünde dönebilmektedir.	
b) Aletin temel eksenleri.....	100
8.2. İki farklı geometride kristalin hareketi	
a) Dört çemberli difraktometre	
b) Kappa difraktometresi.....	103
9.1. M1 ve M2 moleküllerinin genel gösteriminde hidroksi-azo bileşikleri. M1 için X=H, M2 için X=O-CH <sub>3</sub> dür.	
a) ve b) sırası ile hidrazone ve azo tautomer durumlarına karşılık gelmektedir.....	109
9.2. Hidrazone tautomer formunu etkileyen rezonans olayı	
a) Hidrazone tautomer yapısı	
b) Hidrazone tautomer yapısının rezonans durumu...	111
9.3. Torsiyon açılarının molekül çizimi üzerinde gösterimi	
a) ve b) sırası ile C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ve C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> moleküllerine karşılık gelmektedir.....	113
9.4. NH...O bağı ile ilgili bilgiler	
a) M1 için	
b) M2 için.....	115

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Çizelge</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Renk verici kimyasal maddelerin içerdikleri en önemli atom grupları.....	1
2.1. M1 ve M2 için birim hücre parametreleri.....	13
2.2. Birim hücre içeriği ile ilgili sonuçlar.....	16
4.1. Direkt yöntemlerin tarihsel gelişimi.....	28
5.1. SHELXS86 programı ile direkt yöntemler kullanarak çözüme ulaşmak için izlenen yol.....	49
5.2. M2 için program çıktısının I. kesimi.....	50
5.3. M2 için program çıktısının II. kesimi.....	51
5.4. M2 için program çıktısının III. kesimi.....	52
5.5. M2 için program çıktısının IV. kesimi.....	55
5.6. M2 için program çıktısının V. kesimi.....	56
5.7. M2 için program çıktısının VI. kesimi.....	58
6.1. M1 ve M2 kristalleri için arıtım sonuçları.....	67
6.2. M1 için kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ( $A^2$ ) .....	68
6.3. M1 için,bağ uzunlukları ve bağ açıları( $A,^\circ$ )....	69
6.4. M1 için, hidrojen atomları dışında kalan atomların anizotropik yerdeğiştirme parametreleri ( $\times 10^4$ ) $A^2$ .....	70
6.5. M1 için, hidrojen atomlarını kapsayan geometrik veriler ( $A^2,^\circ$ ) .....	71
6.6. M1 için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri.....	72
6.7. M2 için, kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ( $A^2$ ) .....	79
6.8. M2 için, bağ uzunlukları ve bağ açıları ( $A,^\circ$ ).....	80

CizelgeSayfa

6.9.	M2 için, hidrojen atomları dışında kalan atomların anizotropik yerdeğiştirme parametreleri ( $\times 10^4$ ) $\text{\AA}^2$ .....	81
6.10.	M2 için, hidrojen atomlarını kapsayan geometrik veriler ( $\text{\AA}^2, ^\circ$ ).....	82
6.11.	M2 için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri.....	83
7.1.	M1 için torsiyon açıları( $^\circ$ ).....	91
7.2.	M2 için torsiyon açıları( $^\circ$ ).....	92
8.1.	Dört çemberli bir difraktometrede bir yansımanın gözlenebilmesi için gerekli açı grupları.....	102
8.2.	Enraf-Nonius CAD4 difraktometresi ile veri toplamada izlenen aşamalar.....	104
8.3.	TH komutu ile elde edilen bilgiler.....	106
8.4.	Birim hücre arıtımı ile belirlenen parametre değerleri.....	107
9.1.	Tautomerizm tartışmasına açıklık getiren önemli bağlar.....	110



***"Cehalet tanrının laneti olduğuna göre,  
bilgi göklere ulaşabileceğimiz kanatlardır."***

***Shakespeare***

## 1. GİRİŞ

Organik bileşikler arasında, 'chromophores' olarak adlandırılan ve genelde, belli atom gruplarını içeren, renk verici kimyasal maddeler bulunmaktadır. Bu kimyasal maddelerin içerdikleri atom gruplarından en önemlileri, Çizelge 1.1.'de verilen gruplardır (Turner, 1988).

Çizelge 1.1. Renk verici kimyasal maddelerin içerdikleri en önemli atom grupları

$-N = N-$ <p>Azo</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -N \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ <p>Nitro</p>
$-CH = N-$ <p>Azomethine</p>	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \end{array}$ <p>Carbonyl</p>
$\begin{array}{c} -N = N- \\   \\ \text{O} \end{array}$ <p>Azoxy</p>	$-N = \text{O}$ <p>Nitroso</p>

Bu boya maddelerinde, benzen gibi, bir ya da, daha fazla aromatik halka birbirine bağlanmış durumdadır. Azo grubunu içeren bileşikler, azo boyaları olarak da adlandırılırlar. Tekstil endüstrisi ile boya endüstrisinde oldukça yaygın kullanıma sahip olan azo boyaları, sentetik renk verici maddeler içinde en önemli grubu oluştururlar. Öyle ki, boya maddelerinin renk kataloğunda yer alan boyaların %50'si bu gruba dahildir (Venkataraman, 1952). Azo bileşiklerinin kimyası, organik kimyanın başlangıcına uzanan 1930'lu yıllarda, benzenin keşfi ile ortaya çıkmıştır. Bu bileşikler, aromatik azo

grubunun, organik moleküller içine sokulması ile elde edilmektedirler. İlk buldukları tarihin çok eski yıllara uzanmasına karşın, boya maddesi olarak, ilk kez, 19.yüzyılın başlarında kullanılmışlardır. Yine de bu tür bileşiklerin, kimyasal ve fiziksel reaksiyonlarının, sistematik olarak, ayrıntısı ile incelenmeleri uzun yıllar gerçekleştirilememiştir. Bunun da en önemli sebebi, aromatik azo bileşiklerinin çoğu reaksiyonunda, ortaya çıkan ürünlerin birbirine karışması, dolayısı ile, kimyasal zorluklarla karşılaşılmasıdır (Zollinger, 1961). Oysa günümüzde, azo kimyası ile ilgili problemler, endüstri laboratuvarları ile üniversitelerdeki, bilimsel ve teknolojik çalışmalarda önemli sorunlar oluşturmaktadır. Bu nedenden, bu tür problemlerin çözümü ve azo bileşiklerinin kimyasının açıklığa kavuşturulması, hem bilimsel, hem de teknolojik çalışmalara ışık tutmaktadır. Sadece kimyacılar değil, fizikçiler de azo bileşikleriyle ilgilenmektedir. Azo bileşiklerinin boya maddesi oluşu, sahip oldukları rengin önemini ortaya çıkarmaktadır. Bu yüzden, bu bileşiklerin soğurma spektrumları ile enerji seviyelerinin belirlenmesi ve incelenmesi de fizikçilerin ilgi alanına girmektedir (Bigelow, 1976).

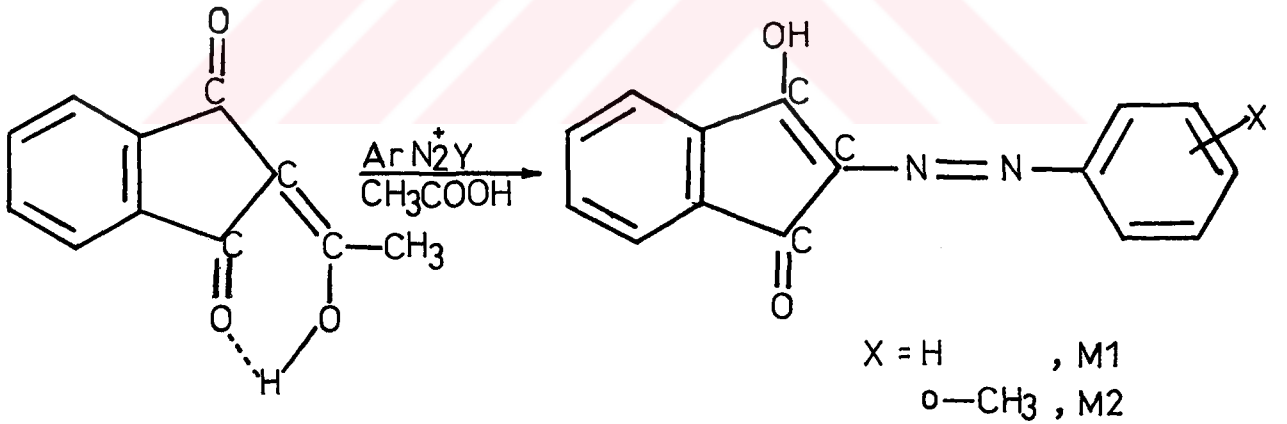
Bu çalışma, azo bileşiği olan, iki boya maddesinin stereo kimyasına ışık tutmak amacı ile yapılmıştır. Ayrıca, boya maddelerinin tautomerizmi incelenerek, katı fazda, hidrazone tautomer ya da azo tautomer formlarından hangisinin bulunduğu, açıklığa kavuşturulmak istenmiştir. Kimyasal reaksiyonlar ve spektroskopik yöntemlerin kullanımı sonucunda azo bileşiklerinin tautomerizminin tartışması, çok eskilerden beri çalışma konusu olmuştur (Özgirgin ve Vartürk, 1948). Böylece, her iki azo bileşiğinin tautomerizminin aydınlatılması ile boya maddesinin boyama işlemi sonucunda, nesneye tamamı ile homojen ve tek renkte difüz edip etmeyeceği de açıklığa kavuşturulabilmektedir.



## 2. ÖN HAZIRLIKLAR

### 2.1. Kristallerin Özellikleri ve Hazırlanması

2-Phenylazo-1,3-indandione (M1) ve 2-(2-methylphenyl-azo)-1,3-indandione (M2) kristallerinin her ikisi de boya maddesi olup, kimya literatüründe azo bileşikleri olarak adlandırılmaktadır<sup>1</sup>. Bu iki azo bileşiği, 2-acetyl-1,3-indandione ve çeşitli diazonium tuzlarının, Japp-Kligeman reaksiyonlarından geçirilmesi ile Şekil 2.1'de görüldüğü gibi elde edilmiştir. Kristallerin sentezleme işlemi Dr.Nermin Ertan (Gazi Üniv., Kimya Böl.) tarafından yapılmıştır. Konu ile ilgili ayrıntılı bilgi Ek 1'de verilmektedir.

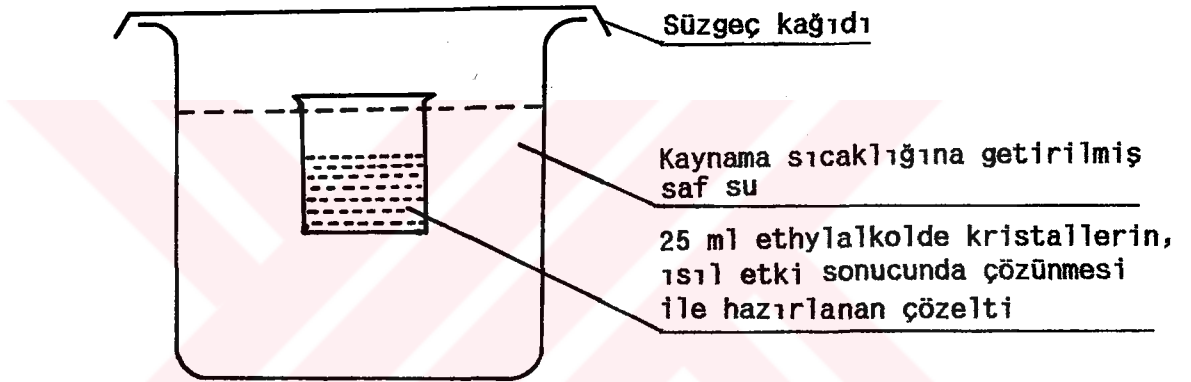


Şekil 2.1. Kristallerin sentezi

<sup>1</sup> M1 ve M2 kimyasal bir anlam taşımayıp, ilerdeki bölümlerde anlatıma kolaylık getirmesi amacı ile kullanılan isimlendirmelerdir.

Sentezleme sonucunda elde edilen kristaller uygun büyüklüklerde olmadığı için tekrar büyütme işlemine gidildi. Kristallerin tekrar büyütülmesi işleminde, üç temel yöntem kullanılmaktadır (Stout and Jensen, 1989). Yöntemlerin esası, yavaş buharlaştırma, yavaş soğutma ve difüzyon temeline dayanır.

Bu çalışmada, kristaller yavaş soğutma esasına dayanan, buhar difüzyonu yöntemine benzer bir yöntemle, tekrar kristalleştirildi. Yöntemin uygulaması Şekil 2.2'de görülmektedir.



Şekil 2.2. Tekrar kristalleştirme işlemi

Kristaller, son bir aşamadan daha geçirilerek çalışmaya hazır hale getirildi. Bu aşamada, polarizasyon mikroskobu kullanılarak, düzgün sönümler veren, şekli düzgün, boyutu uygun ve fiziksel kusuru olmayan bir dizi kristal seçildi. Bilindiği üzere, polarizasyon mikroskobu kullanılarak, dikkatli bir çalışma ile, kristallerin hangi optik sınıfa ait olduğu tespit edilebilmektedir (Ladd and Palmer, 1977). Böyle bir çalışma, kristalin kolay yönlendirilmesi açısından önem kazanmaktadır. Genelde, iğne şeklinde büyümüş kristallerin iğne doğrultusu bir eksenin varlığını göstermektedir. Bu çalışmadaki kristallerin her ikisi de iğne şeklinde olduğu için, uzun eksenleri gonyometre ekseni ile çakışacak şekilde gonyometre başlığına takıldı.

## 2.2. Kristallerin Geometrik Verilerinin Toplanması

Yapı analizi için, öncelikle, kristalin birim hücre parametrelerinin ve uzay grubunun bilinmesine gerek duyulur. Bu bilgilerin elde edilmesinde fotoğrafik çalışmalar temel oluşturmuştur. Ancak X-ışını yansımalarının kaydedildiği filmler iki boyutlu olduğu için, üç boyutlu kristalin bütün düzlemleri hakkında aynı anda bilgi edinmek mümkün olamamaktadır (Buerger, 1964). Bu eksikliğin giderilebilmesi için hareketli filmler kullanılmıştır. Aynı zamanda çeşitli tabaka seçici perdeler yardımı ile,  $h, k, l$  indislerinden biri sabit tutulup, diğer indisler kullanılarak üç boyuta geçiş sağlanmıştır. Bu işlemlerin yapılabilmesi için ise, teknik açıdan farklılıklar taşıyan yöntemler geliştirilmiştir. Bu teknik yöntemlerden en yaygın kullanıma sahip olanlar; Buerger presesyon, Weissenberg, döner kristal ve osilasyon yöntemleridir.

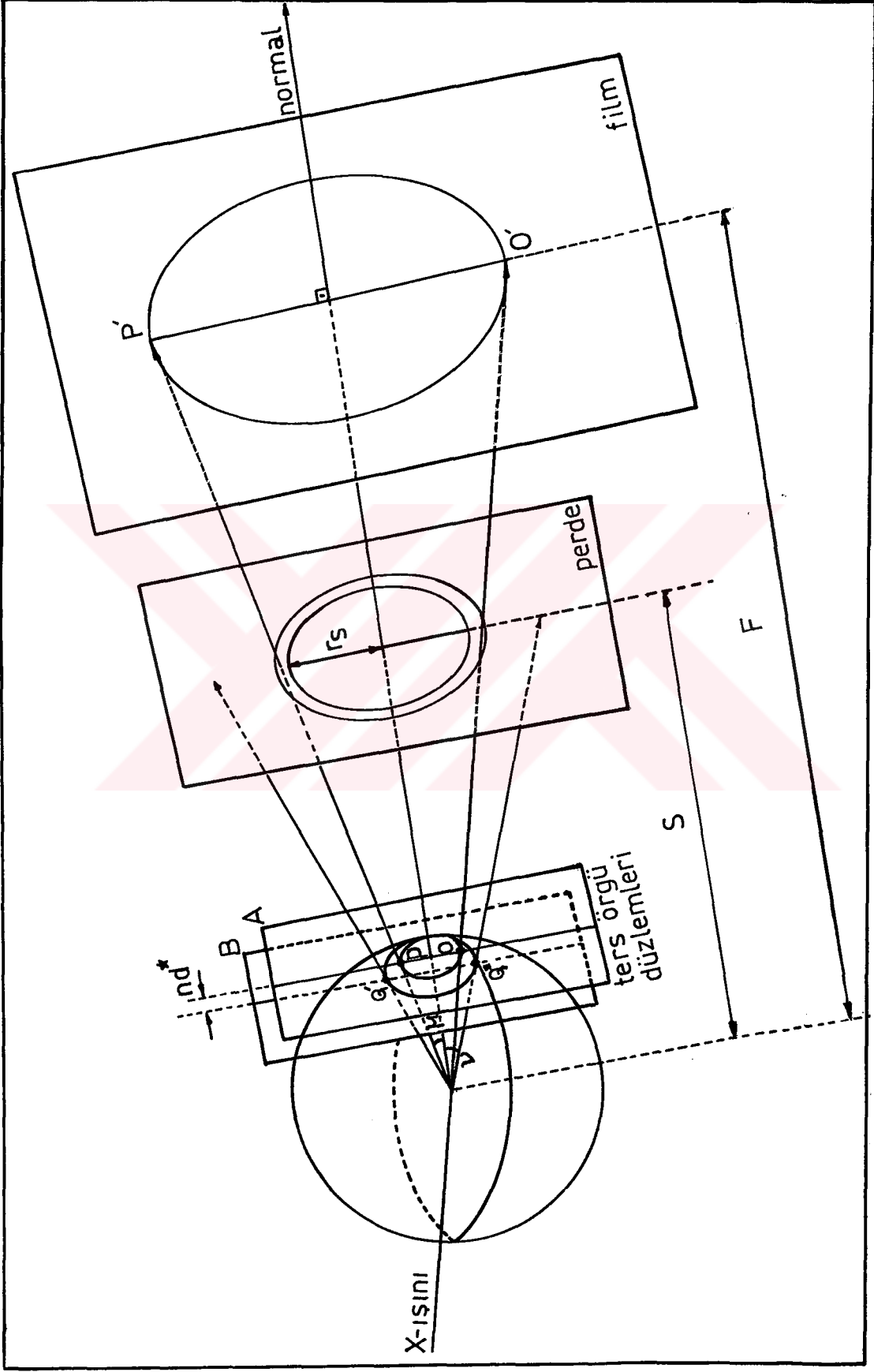
### 2.2.1. Buerger presesyon yöntemi

Bu yöntemde, kristalin dönme eksenine paralel ters örgü düzlemleri, hiçbir eğilme, bükülme olmaksızın, sadece büyültülerek film üzerine kaydedilir. Yöntemin geometrik gösterimi Şekil 2.3'de görülmektedir. Bu şekilde, kristalin A ters örgü düzlemine ait O,P noktalarının, film üzerine O' ve P' noktaları olarak kaydedilişi gösterilmektedir.

Şekil 2.3'den de görülebileceği gibi, yöntemle ilgili geometrik bağıntılar aşağıda verilmiştir.

$$F = \frac{P'O'}{PO}, \quad \text{tg } \nu = \frac{r_s}{s}, \quad d^* = \frac{\lambda}{d} \quad \text{ve} \quad \cos \mu = \cos \nu - n \frac{\lambda}{d}$$

olmak üzere,



Şekil 2.3. Buerger presesyon yönteminin geometrisi

$$v = \cos^{-1}(\cos\mu - nd^*) \quad (2.1.a)$$

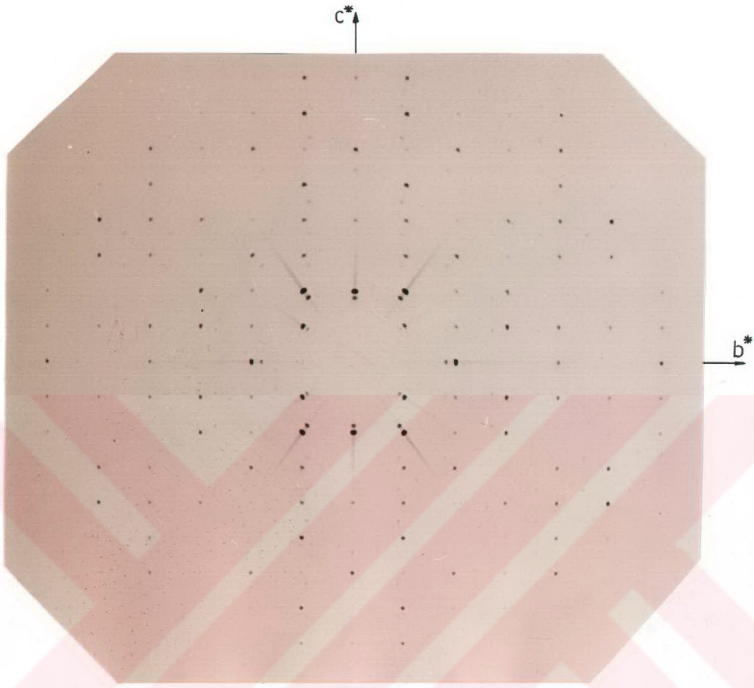
$$s = r_s \cot \cos^{-1}(\cos\mu - nd^*) \quad (2.1.b)$$

dır.

Burada,

- $\mu$  = presesyon açısı (x-ışını doğrultusu ile ters örgü düzleminin normali arasındaki açı),
- $v$  = yansıma konisinin tepe yarım açısı,
- $s$  = perdenin kristale uzaklığı,
- $r_s$  = perdedeki açıklığın yarıçapı,
- $d^*$  = ters örgüde düzlemler arası uzaklık,
- $nd^*$  = n. ters örgü düzlemi ile sıfırıncı ters örgü düzlemi arasındaki uzaklık,
- $F$  = kristal film uzaklığıdır.

$r_s$  yarıçaplı perde kullanılarak, sadece A ters örgü düzlemindeki noktalar film üzerine kaydedilmektedir. A' ters örgü düzlemine ait Q\* ve Q' noktalarında kırınıma uğrayan ışınlar, perde tarafından engellenerek, filme ulaşmaları önlenir. Böylelikle, uygun  $r_s$ ,  $s$ ,  $\mu$  ve  $nd^*$  değerleri belirlenerek istenen ters örgü tabakalarının kırınım desenleri alınabilir. Şekil 2.4'de  $M_2$  kristaline ait,  $0k\ell$  tabakasının Buerger presesyon filmi görülmektedir.



Şekil 2.4.  $M_2$  kristaline ait okl tabakasının Buerger presesyon filmi

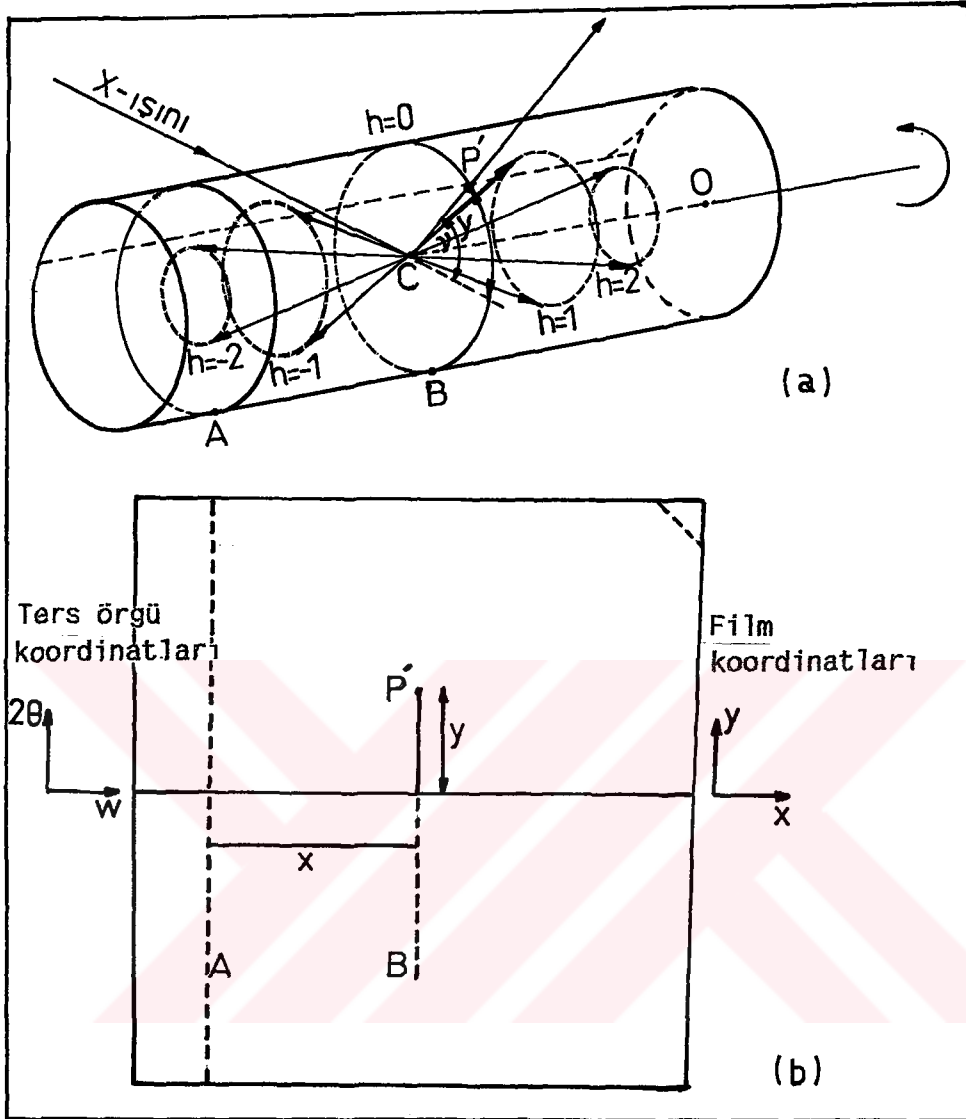
### 2.2.2. Döner kristal ve osilasyon yöntemi

Döner kristal yönteminde, kristal x-ışını demetine dik doğrultuda sürekli döndürülürken, osilasyon yönteminde dönme hareketi yerine, kristale küçük açılarda ileri geri osilasyon hareketi yaptırılır (Glusker and Trueblood, 1985). Döner kristal yöntemi ile, kristalin dönme eksenine dik düzlemlere ait ters örgü noktaları silindirik film üzerine kaydedilir ve tek boyutta bilgi edinilir.

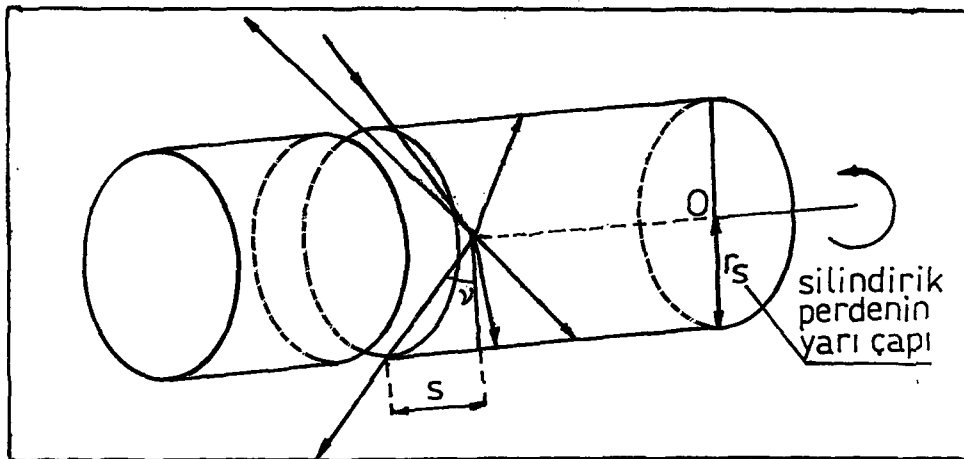
### 2.2.3. Weissenberg yöntemi

Bu yöntem kullanılarak, gelen x-ışını demetine paralel ters örgü düzlemleri hakkında bilgi edinmek mümkündür. Silindirik film kullanıldığı için geri yansımalar da film üzerine kaydedilir. Böylece, ters örgü uzayının daha büyük bir bölümü incelenmiş olur.

Yöntemin geometrik gösterimi Şekil 2.5'deki gibidir. Şekilde, kristal CO eksenini doğrultusunda takılmıştır. Bu durumda kristale CO eksenini etrafında osilasyon hareketi yaptırılırken bu harekete senkronize olacak şekilde, film de aynı eksen boyunca belirli miktarlarda ötelenir (Ladd and Palmer, 1977). Uygun perde kullanılarak Şekil 2.6'daki gibi tek bir ters örgü tabakası seçilerek film üzerine kaydedilebilir. Film üzerine kaydedilen çok sayıda ters örgü noktası yardımı ile birim hücre parametreleri hassaslıkla belirlenebilir. Gelen ve yansıyan x-ışını demeti ters örgü düzlemlerini aynı eğimle keserse, yöntem, Weissenberg eş-eğim yöntemi adını alır. Bu yöntemle, istenen tabakanın filmi çekmek için gerekli hesaplamalar Şekil 2.7'deki geometri yardımı ile yapılır.

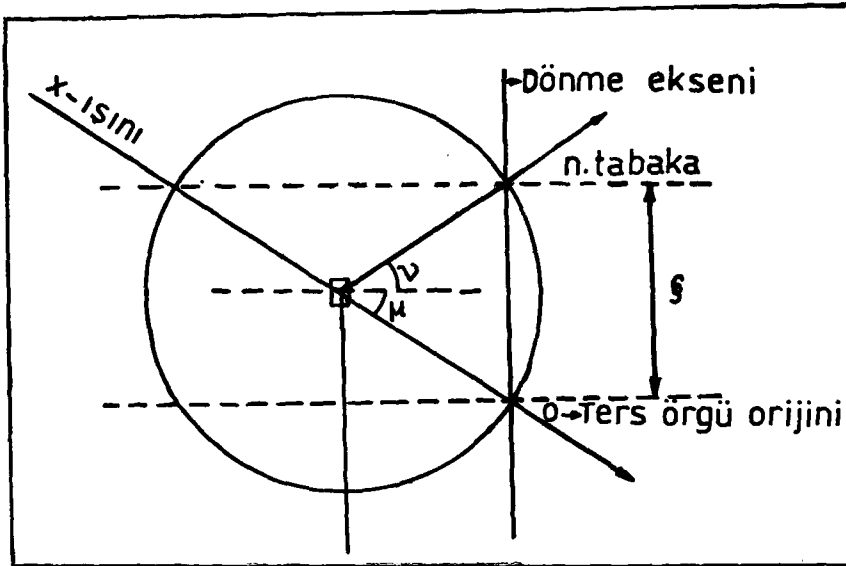


Şekil 2.5. a) C noktasında, a eksenini boyunca takılmış kristalde  $P'$  noktasında, sıfırıncı tabaka yansımayı veren Weissenberg kamerasının geometrik gösterimi  
b) Filmin iki boyutta görünümü



Şekil 2.6. Perde yardımı ile tek bir tabakanın seçimi





Şekil 2.7. Eş-eğim Weissenberg yönteminin geometrisi

$\mu$  = eş-eğim açısı

$s$  = ters örgü düzleminin dönme eksenini boyunca koordinatı

$r$  = silindirik kameranın yarıçapı

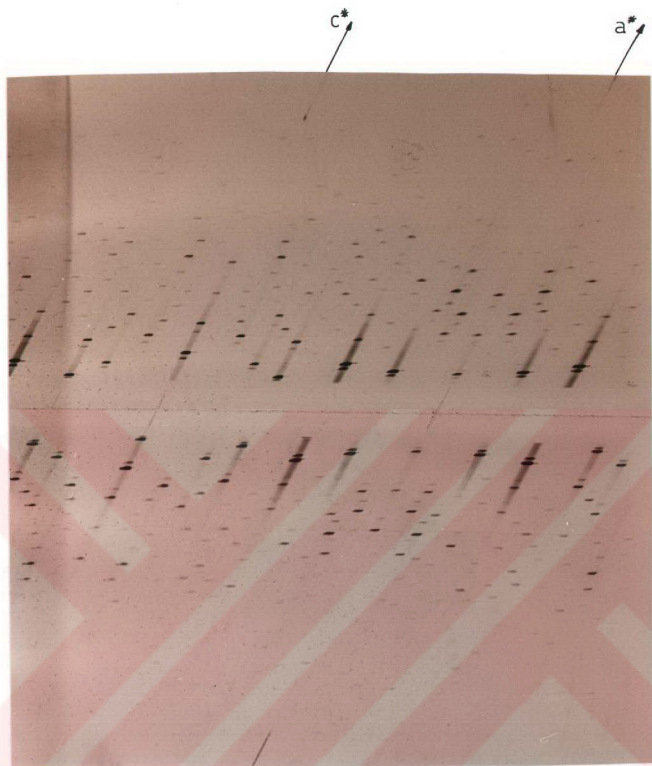
$y$  = filmde ölçülen tabaka yüksekliği

olmak kaydı ile  $\mu = -\nu$  ,  $\sin\mu = s/2$  ve  $\tan\nu = y/r$  bağıntıları yardımı ile Eş.2.2 elde edilir.

$$\mu = \sin^{-1} \frac{\sin \tan^{-1} \left( \frac{y}{r} \right)}{2} \quad (2.2)$$

$\mu \leq 26^\circ$  olup  $\mu$  açısı, döner kristal yönteminde film üzerinden ölçülen  $y$  değerinden belirlenir.

Şekil 2.6'daki tabaka seçicisi,  $s = r \cdot \tan\mu$  değeri kadar kaydırılarak, filmi çekilmek istenen tabakaya göre ayarlanır. Şekil 2.8'de  $M_1$  kristaline ait bir Weissenberg filmi görülmektedir.



Şekil 2.8.  $M_1$  kristaline ait Weissenberg ho $\ell$  tabaka filmi

#### 2.2.4. Birim hücre parametrelerinin belirlenmesi

Birim hücre parametreleri her iki kristal için, hem fotoğrafik çalışmalarla, hem de difraktometre verileri ile belirlendi. Fotoğrafik çalışmalarda, Weissenberg ve Buerger presesyon yöntemi ile elde edilen filmlerden, kristalin üç eksenine ait ters örgü noktalarının konumları tek tek ölçüldü. Daha sonra birim hücre boyutları, farklı  $\theta$  yansıma açıları için hesaplandı.  $\theta$ 'nın  $10^\circ$ 'den büyük olan değerleri için hesaplanan hücre boyutları,  $\theta$ 'ya bağlı bir ekstrapolasyon fonksiyonu olan ve  $10^\circ$ 'den büyük  $\theta$  değerleri için hücre boyutu ile çizgisel bir değişim gösteren Nelson-Rieley fonksiyonundan yararlanarak inceltildi (Cullity, 1956). Ayrıca, birim hücre parametreleri, CAD-4 tipi difraktometre verileri ile de belirlendi. İki şekilde elde edilen veriler bir birine çok yakın olmakla birlikte, daha duyarlı olduğu için difraktometre ile belirlenen değerler alındı.  $M_1$  ve  $M_2$  kristalleri için belirlenen birim hücre parametreleri, Çizelge 2.1.'de görülmektedir.

Çizelge 2.1.  $M_1$  ve  $M_2$  için birim hücre parametreleri

	$M_1 (C_{15}H_{10}N_2O_2)$	$M_2 (C_{16}H_{12}N_2O_2)$
a(Å)	4.523(1)	7.047(04)
b(Å)	18.870(1)	11.309(1)
c(Å)	14.205(1)	16.225(04)
$\beta(^\circ)$	91.134(9)	90.310(3)
$\alpha, \gamma(^\circ)$	$\alpha = \gamma = 90$	

### 2.2.5. Nokta ve uzay gruplarının saptanması

Birim hücre parametreleri belirlendikten sonra, çekilen tabaka filmlerindeki sistematik sönümler incelendi. Bu incelemeler sonunda yansımaların,

$$h0l : l = 2n$$

$$oko : k = 2n$$

$$ool : l = 2n$$

koşullarını sağladığı belirlendi (International Tables for X-Ray Crystallography Vol I, Vol A). Bu durumda her iki kristal için de kristal sisteminin monoklinik, uzay grubunun da  $P2_1/c$  olduğu sonucuna ulaşıldı. Şekil 2.9'dan da görüldüğü gibi, bu sonuçlar, organik kristallerde en sık rastlanan kristal sistemine ve uzay grubuna karşılık gelmektedir. Dağılımlar 1972 verilerine göre oluşturulmuştur.

### 2.2.6. Kristal yoğunluğunun ölçülmesi ve birim hücre içeriğinin belirlenmesi

$M_1$  ve  $M_2$  kristallerinin yoğunluğunu ölçmek için, piknometre yöntemi kullanıldı (Bkz.Ek 2). Yoğunluklar belirlendikten sonra, bu değerler kullanılarak, Eş.2.3 yardımı ile birim hücredeki molekül sayısı saptandı (Jeffery, 1971).

$$Z = \frac{V \times 10^{-24} \times D}{M \times 1.66 \times 10^{-24}} \quad (2.3)$$

$Z$  = birim hücredeki molekül sayısı

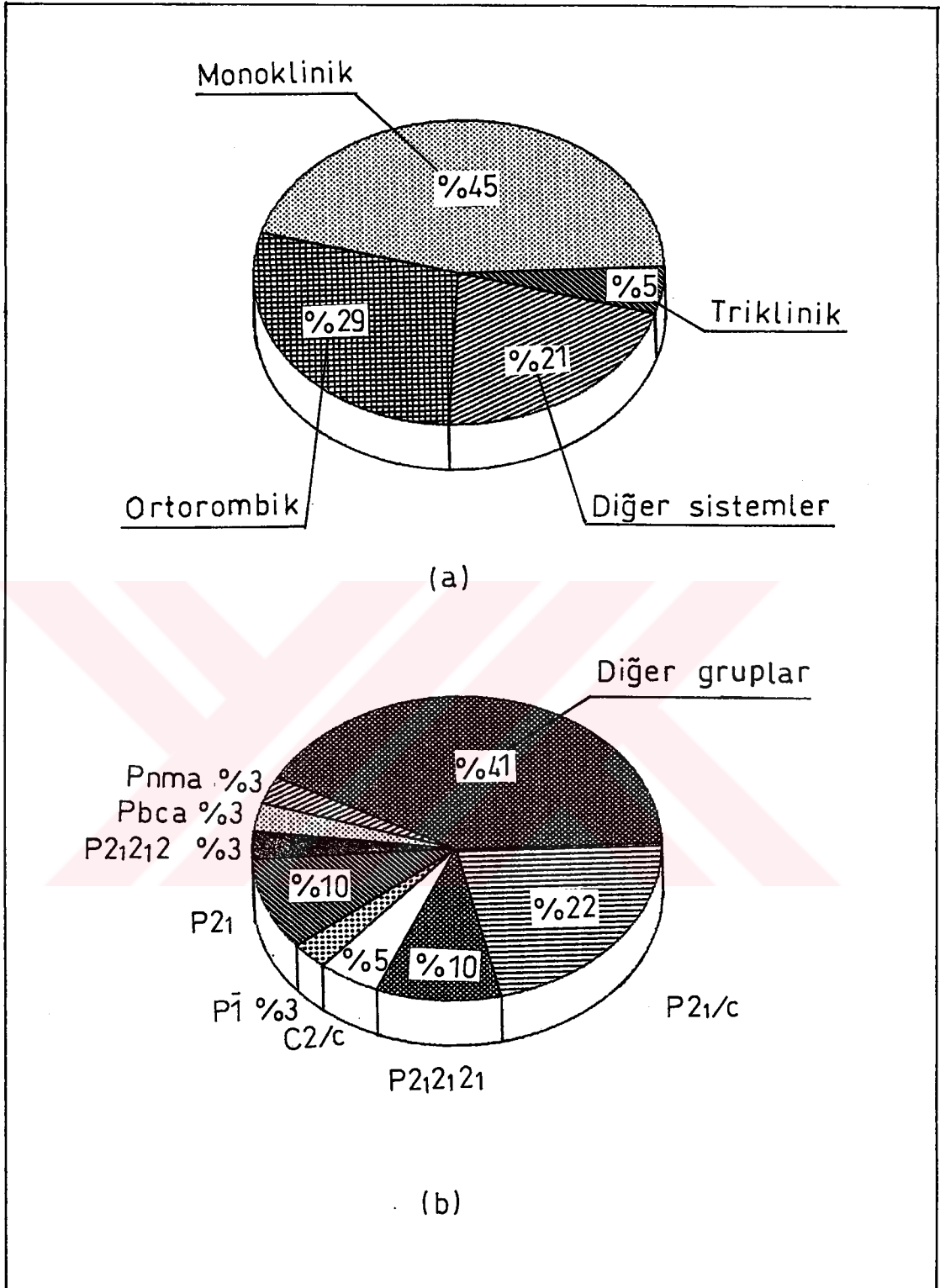
$V$  = birim hücre hacmi ( $\text{\AA}^3$ )

$D$  = kristal yoğunluğu ( $\text{g/cm}^3$ )

$M$  = molekülün kütlesi (a.k.b.)

$V \times 10^{-24} \times D$  = birim hücrenin kütlesi (g)

$M \times 1.66 \times 10^{-24}$  = molekülün kütlesi (g)



Şekil 2.9. 1179 organik kristal için uzay gruplarının ve kristal sistemlerinin dağılımı.

a) Kristal sistemleri

b) Uzay grupları

Ayrıca, yoğunluklar, difraktometre verileri ile de belirlendi.

Birim hücre içeriği ile ilgili sonuçlar, Çizelge 2.2.'de verilmiştir.

Çizelge 2.2. Birim hücre içeriği ile ilgili sonuçlar

	D(g.cm <sup>-3</sup> )		V (Å <sup>3</sup> )	M (a.k.b)	Z
	Ölçülen yoğunluk	Hesaplanan yoğunluk			
M <sub>1</sub>	1.31	1.3713	1212.14	250.26	4
M <sub>2</sub>	1.30	1.3576	1293.00	264.29	4

### 3. BRAGG YANSIMALARININ ŞİDDETİ

#### 3.1. X-Işınlarının Birim Hücreden Saçılması

Kesirsel koordinatları,  $x_j, y_j$  ve  $z_j$  ( $j=1,2,\dots,N$ ) olan,  $N$  atomdan oluşmuş bir yapı gözönüne alındığında,  $N$  atomdan saçılan dalgaların üst üste binmesi sonucunda,

$$F = \sum_{j=1}^N f_j e^{i\delta_j} \quad (3.1)$$

dalgası elde edilir. Bu dalga daha yalın olarak

$$F = |F| e^{i\theta} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu ifadede dalganın genliği

$$|F| = (A^2 + B^2)^{1/2} \quad (3.3)$$

olarak yazılabilir.  $A$  ve  $B$  sırasıyla  $F$ 'in gerçel ve sanal kısımları olmak üzere,

$$A = \sum_{j=1}^N f_j \cos\delta_j \quad (3.4.a)$$

$$B = \sum_{j=1}^N f_j \sin\delta_j \quad (3.4.b)$$

şeklinde verilir.  $\theta$  ise net dalganın fazıdır ve  $\tan\theta = B/A$  ile belirlenir.

$j$ . atom tarafından Bragg yansımasına uğrayan dalgaların toplam yol farkı  $\delta_j$ , Eş.3.5'deki gibi olacaktır (Ladd and Palmer, 1977).

$$\delta_j = \lambda(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.5)$$

Bu yol farkından kaynaklanan faz farkı ise,

$$\phi_j = (2\pi/\lambda)\delta_j \quad (3.6)$$

ya da,

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (3.7)$$

şeklinde belirlenir. Bu durumda yapı faktörü,

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad (3.8)$$

bağıntısı ile verilir.

Birim hücredeki atomların tamamından saçılan dalgalar göz önüne alındığında, Eş.3.1'deki  $f_j$  atomik saçılma faktörü kavramı işin içine girer. Bu faktör atomun cinsine, ışının saçılma doğrultusuna, atomun ısı titreşimine ve x-ışınının dalga boyuna bağlıdır. Tanım olarak, bir atomun saçtığı dalga genliğinin, bir elektronun saçtığı dalga genliğine oranı anlamına gelmektedir. Saçılma açısının büyümesi, x-ışınının dalga boyunun azalması durumlarında, girişim artar ve  $\sin\theta/\lambda$ 'nin fonksiyonu olarak  $f$  azalır.  $f$ 'in azalması, verilen bir kristal için,  $hkl$ 'nin fonksiyonudur.



### 3.2. Yapı Faktörü

Eş.3.8'deki  $F$ , kristallografide yapı faktörü olarak bilinmektedir. Tanım olarak, birim hücredeki bütün atomlar tarafından saçılan dalga genliğinin, bir tek elektronun saçtığı dalga genliğine oranıdır. Kristal yapının birim hücresinde  $N$  atom bulunuyorsa, bu atomların her biri, dolayısı ile çevresindeki elektron bulutu, birer saçıcı merkez oluşturur. Yapı faktörü ifadesini, elektron yoğunluğuna bağlamak da mümkündür.  $\rho(x,y,z)$ ,  $x,y,z$  noktasındaki elektron yoğunluğu olmak üzere her hangi bir  $dv$  hacmindeki elektron yoğunluğu,

$$\rho(x,y,z)dv \quad (3.9)$$

olarak alınır. Bu hacim elemanından saçılan net dalga, üstel formda,

$$\rho(x,y,z)e^{2\pi i(hx+ky+lz)}dv \quad (3.10)$$

olacaktır. Birim hücre içindeki bütün  $dv$  hacim elemanları üzerinden toplam alındığında, yapı faktörü elektron yoğunluğu cinsinden,

$$F_{hkl} = \int_V \rho(x,y,z) e^{2\pi i(hx+ky+lz)} dv \quad (3.11)$$

şeklinde elde edilir.

### 3.3. Fourier Sentezi

Bilindiği üzere Fourier serileri, düzenli periyodik fonksiyonları tanımlamak için kullanılır. Atomlar, dolayısı ile elektron yoğunlukları, kristal yapı içinde, üç boyutta, periyodik olarak dizildiklerinden, elektron yoğunluklarını tanımlamada, Fourier serileri kullanılabilir. Üç boyutlu elektron yoğunluğu, Fourier serileri cinsinden yazılıp, Eş.3.11'de yerine konularak, integral alınır. sonuçta ,

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_n \sum_k \sum_l F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (3.12)$$

eşitliği elde edilir (Stout and Jensen, 1989).

Bu eşitlik ile Eş.3.8 karşılaştırıldığında aralarındaki benzerlik açıkça görülmektedir. Bu benzerliğe göre, *'gerçek uzaydaki elektron yoğunlukları, ters örgü uzayındaki yapı faktörlerine karşılık gelmektedir'* denilebilir. Bu durumda  $\rho(x,y,z)$  elektron yoğunluğu ile,  $F_{hkl}$  yapı faktörü birbirinin Fourier dönüşümü olarak ele alınır. Ancak Eş.3.12 bire bir dönüşümü sağlamadığı için üç boyutlu Fourier serisine bir alternatif açılım,

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx+ky+lz-\phi_{hkl}) \quad (3.13)$$

ile verilir. (3.13) bağıntısında kırınım desenlerinin simetri merkezli olma özelliğini ifade eden Friedel yasası ve Fourier dönüşümünde, Fourier katsayılarının işareti de gözönüne alınmıştır. (3.13) eşitliğine göre herhangi bir düzlem takımından yansıyan çeşitli mertebelerden yansımaların şiddetleri, bu düzlemler arasında bulunan atomların dağılımlarına bağlıdır.

Sonuçta, bir kristale ait  $|F_{hkl}|$  yapı faktörleri ile  $\rho_{hkl}$  fazları biliniyorsa,  $\rho(x,y,z)$  değerleri, Eş.3.13'deki bağıntıdan hesaplanarak, üç boyutlu elektron yoğunluğu haritaları oluşturulur. Bu haritalarda elde edilen piklerin yerleri atom konumlarını belirlemede kullanılır.

### 3.4. Şiddet İfadesi

Birim hücreden saçılan dalganın şiddeti ile yapı faktörünün karesi arasında bir doğru orantı söz konusudur. Bu orantıyı, eşitliğe dönüştürmek için deneysel şartlara bağımlı olan, bir takım geometrik ve fiziksel faktörleri gözönüne almak gerekir. Bu faktörler, Lorentz (L), polarizasyon (P), sıcaklık (T), skala (K) ve soğurma (A) faktörleridir (Bunn, 1961). Bu durumda yapı faktörü ile kristalin (hkl) düzleminden yansıyan x-ışınlarının şiddeti arasındaki bağıntı Eş.3.14 ile verilir.

$$I(hkl) = L.P.T.K.A |F(hkl)|^2 \quad (3.14)$$

Deneysel çalışmalarda, kristalin, dönme hareketi süresince açısal hızı sabit olduğundan, farklı ters örgü noktaları yansıma küresini farklı sürelerde geçer. Yani; yansıma konumunda kalma süresi bütün ters örgü noktaları için aynı değildir. Bu düzeltme Lorentz faktörü ile yapılır (Stout and Jensen, 1989).

Bilindiği üzere, kristal üzerine düşürülen x-ışını ile yansıyan ışın arasında en belirgin fark ışığın kutuplanmasıdır. Kristale gönderilen x-ışını kutuplanmamış, oysa yansıyan x-ışını kısmen kutuplanmıştır. Dolayısı ile, ışının kısmen kutuplanması, şiddetinde bir azalmaya yol açacaktır. Bu farkın giderilmesi için, polarizasyon faktörü kullanılır (Marton, 1962).

Isıl etkilenme sonucunda, kristali oluşturan atomlar titreşim hareketi yaparlar. Bu titreşim hareketi üç boyutlu olup, bir elipsoid hacim içinde gerçekleşir. Bu elipsoidler her atom için özdeş değildir. Farklı büyüklüklerde ve farklı yönelimlerde olabilirler. Isıl titreşimin, şiddet ölçümlerine etkisi sıcaklık faktörü ile düzeltilir (Jeffery, 1971).

Skala faktörü ise, ölçülen şiddetlerin mutlak skalaya getirilmesi gerektiğinden gözönüne alınır.

Soğurma faktörü, incelenen kristalin kalınlığı ile doğrudan ilgilidir. X-ışını demetinin kristal üzerine gönderildiği doğrultu boyunca, demet, ne kadar fazla atomla karşılaşır o kadar fazla soğurulacaktır. Dolayısı ile, kristal içinden ışının geçtiği yol arttıkça, soğurma da artacaktır. Şiddet verilerindeki soğurma etkisi, soğurma faktörü ile düzeltilir (Hubell, 1969).

### 3.5. $P2_1/c$ Uzay Grubu

$2/m$  nokta grubuna giren bu uzay grubunun iki simetri elemanı vardır. Bunlardan biri,  $b$  eksenini boyunca  $2_1$  vida eksenini, diğeri ise  $b$  eksenine dik  $c$  kayma düzlemidir.

$P2_1/c$ , simetri merkezli bir uzay grubudur. Eşdeğer konumları,

$$\pm \left| x, y, z ; x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z \right|$$

şeklinde verilir. Bu uzay grubuna ait, Eş.3.3'deki A ve B geometrik yapı faktörleri aşağıdaki gibidir.

$$A(hkl) = 2\{\cos 2\pi(hx+ky+lz) + \cos 2\pi[hx+ky+lz + \frac{1}{2}(k+l)]\} \quad (3.15.a)$$

$$B(hkl) = 0 \quad (3.15.b)$$

Eş.3.15.a, trigonometrik bağıntılar yardımı ile

$$A(hkl) = 4 \cos 2\pi [hx + lz + \frac{1}{4}(k+l)] \cos 2\pi [ky - \frac{1}{4}(k+l)] \quad (3.16)$$

şeklinde yazılabilir.

$(k+l)$  nin tek ve çift olması durumlarına göre  $A(hkl)$  değişik değerler alır.

$$k + l = 2n \quad : \quad A(hkl) = 4 \cos 2\pi (hx + lz) \cos 2\pi ky \quad (3.17)$$

$$k + l = 2n + 1 \quad : \quad A(hkl) = -4 \sin 2\pi (hx + lz) \sin 2\pi ky \quad (3.18)$$

Fotografik çalışmalarda, elde edilen kırınım desenlerindeki yansıma koşullarının her biri, uzay grubunda bir durumu açıklığa kavuşturur.

Öyleki;

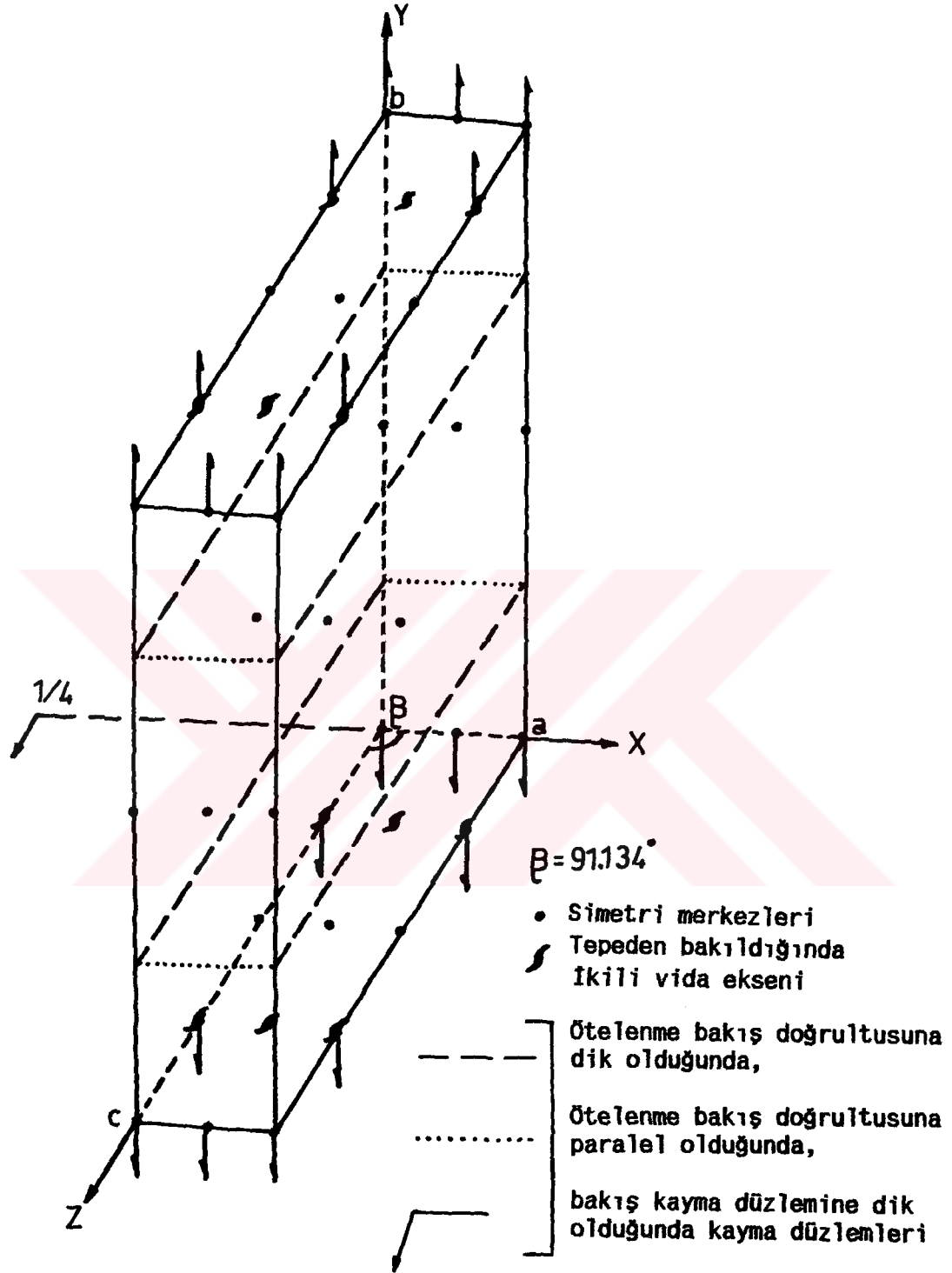
**koşul**

*hkl* : yok — *P* birim hücrenin varlığı,  
*hol* :  $l=2n$  — *b* ye dik *C*-kayma düzleminin varlığı,  
*oko* :  $k=2n$  — *b* ye paralel 2<sub>1</sub> vida ekseninin varlığı

gösterir.

Şekil 3.1'de,  $M_1$  kristali için  $P2_1/c$  uzay grubuna ait simetri elemanları, birim hücre içinde gösterilmiştir.

Bu durumda, kırınım desenlerinin, simetri merkezli olma özelliğini ifade eden ve  $I(hkl) = I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$  olduğunu söyleyen Friedel yasası ile, Eş.3.17 ve 3.18 kullanılarak şu sonuçlara ulaşıılır.



Sekil 3.1.  $M_1$  kristali için  $P2_1/c$  uzay grubuna ait simetri elemanlarının birim hücrede gösterimi. ( $1mm=2A$ )  $\bar{1}$  simetri merkezli

$$|F(hk\ell)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell})| = |F(h\bar{k}\ell)| = |F(\bar{h}k\bar{\ell})| \quad (3.19)$$

$$k + \ell = 2n \quad : \quad s(hk\ell) = s(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}) = s(h\bar{k}\ell) = s(\bar{h}k\bar{\ell}) \quad (3.20)$$

$$k + \ell = 2n + 1 \quad : \quad s(hk\ell) = s(\bar{h}\bar{k}\bar{\ell}) = -s(h\bar{k}\ell) = -s(\bar{h}k\bar{\ell}) \quad (3.21)$$

s harfi işaret anlamında kullanılmaktadır. Her uzay grubuna göre değişen bu bağıntılar, faz belirlemede önemli rol oynamaktadır.



## 4. FAZ SORUNU

### 4.1. Faz Sorunu Nedir?

Eğer yapı faktörleri ile fazlar biliniyorsa, birim hücredeki elektron yoğunluğu, Eş.4.1 yardımı ile hesaplanabilir.

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cos 2\pi(hx+ky+lz-\phi_{hkl}) \quad (4.1)$$

Bu eşitliğe göre,  $\rho$  elektron yoğunluğu;

$|F_{hkl}|$  genlikli,

uzaysal doğrultuda yayılan,

$h,k, l$  ile belirlenen dalga boyuna sahip,

$\phi_{hkl}$  fazları ile belirlenen orijinde maksimum değere ulaşan, kosinüs formülü, düzlemsel dalgaların üst üste binmesi ile oluşmuştur.

$\rho(x,y,z)$  elektron yoğunluğunu, Fourier toplamları ile ifade edebilmek için,  $|F_{hkl}|$  ve  $\phi_{hkl}$  değerlerinin bilinmesi gerekmektedir. Ancak bu verilerle, '*örnek elektron yoğunluğu*' değerleri hesaplanabilir. Oysa, x-ışınları kırınımı yöntemi ile deneysel olarak elde edilebilen veriler,  $I_{hkl}$ , dolayısı ile  $|F_{hkl}|^2$  değerleridir. Yani, Eş.4.1'den elektron yoğunluğu değerlerinin hesaplanabilmesi için,  $\phi_{hkl}$  faz bilgisi eksik kalmaktadır. Deneysel yöntemlerle ölçülemeyen bu faz değerlerinin, bazı yollar-dan türetilmeleri gerekmektedir. Kristallografide 'faz sorunu' olarak bilinen bu problem çözülmeyen, örnek yapı belirlenemez. Bu nedenle, bu sorunun çözümünü temel alan, pek çok yöntem geliştirilmiştir.



## 4.2. Direkt Yöntemler

Direkt yöntemler, bazı faz bağıntıları yardımı ile, şiddet verilerinden '*direkt*' olarak, matematiksel yollarla,  $\phi_{hkl}$  fazlarını hesaplamaya çalışır.

Yöntemde, öncelikle güçlü yansımaların, yapı faktörleri arasında oluşturulan bağıntılar yardımı ile faz farkları arasında bazı bağıntılar elde edilir. Bu bağıntıların sayısı ne kadar fazla olursa, sonuca o denli kolay ulaşılır. Daha sonraki adımda, birkaç uygun yansıma seçilerek, bunların fazları ile orijin sabit tutulur. Sonuçta, elde edilen faz bağıntıları kullanılarak, yeni fazlar hesaplanabilir. Genelde, başlangıç yansımalarının sayısı artırılarak çok sayıda faz setinin elde edilmesi sağlanabilir.

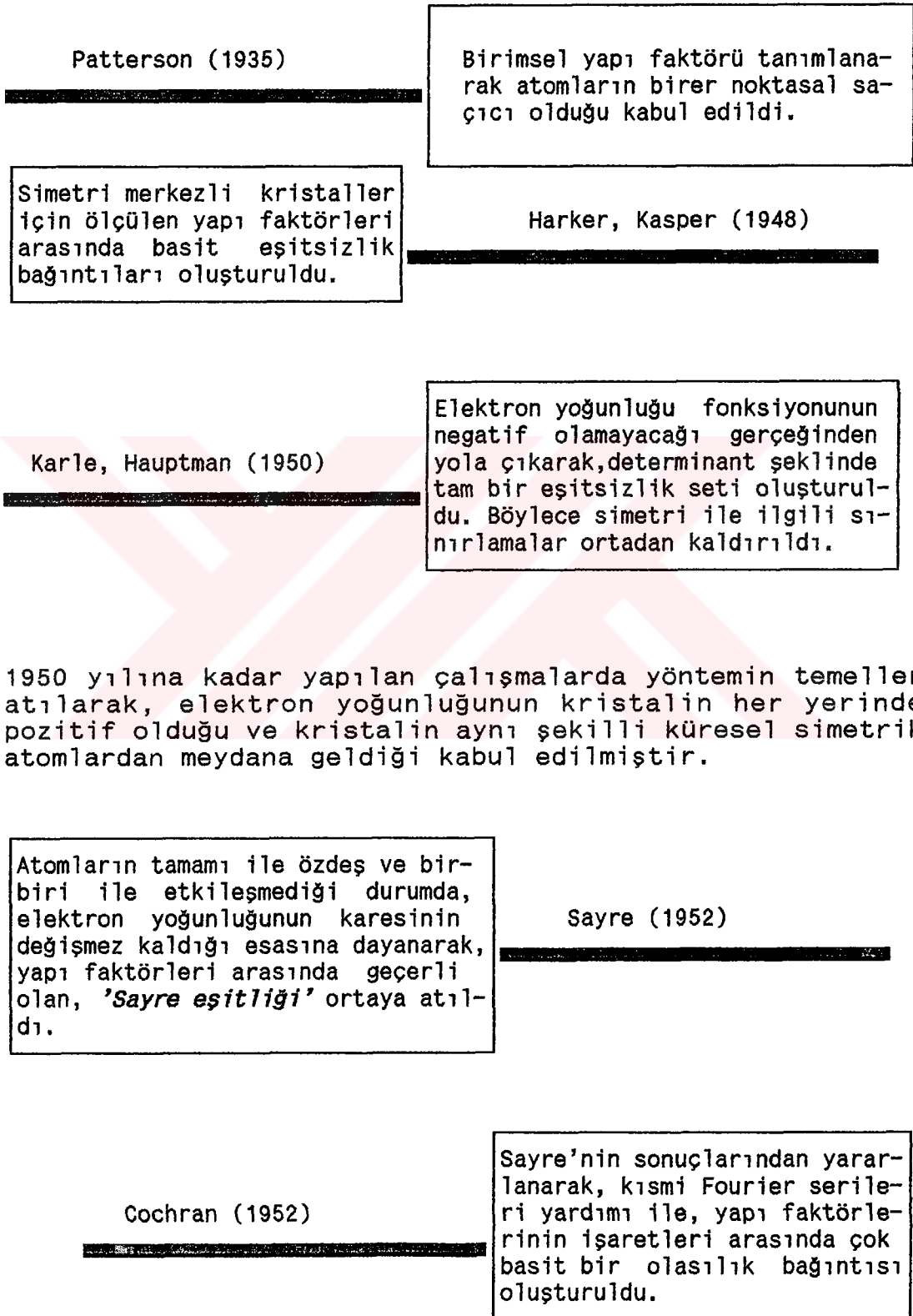
Bu açıklama yöntemin, çok kısa bir özetini oluşturmaktadır. Yöntem, Schenk'in tanımlaması ile aynen bir kartopu şeklinde gelişmektedir. Orijin belirleyen yansımalar, çok iyi seçildiğinde, bilinmeyen yansımaların fazları, seçilenler üzerine kurulu bir şekilde elde edilmektedir (Schenk, 1990).

200 atomdan daha az atomlu moleküllerde oldukça iyi sonuç veren bu yöntemlerle, günümüzde çözülmüş en büyük yapı 334 atomdan oluşan '*antibiyotik gramicidin A*' nın yapısıdır (Moffat, 1992; Langs, 1988).

### 4.2.1. Direkt yöntemlerin tarihsel gelişimi

Yöntemin tarihsel gelişiminde önemli rol oynayan çalışmalar, Çizelge 4.1'de belli bir akış içinde sunulmaya çalışılmıştır.

#### Çizelge 4.1. Direkt yöntemlerin tarihsel gelişimi



Çizelge 4.1. "Devam" direkt yöntemlerin tarihsel gelişimi

Cochran ile aynı yıllarda farklı çalışmalar yapılarak, Sayre eşitliğinin, aslında bir olasılık bağıntısı olduğu gözönüne alındı.

Zachariasen (1952)

Hauptman, Karle (1953)

Faz bağıntıları ile ilgili çalışmalar yaparak orijin seçimi üzerinde durdular. Böylece fazların tamamının yapı tarafından kontrol edilmediğini, orijin seçimine de bağlı olduğunu gösterdiler. Normalize yapı faktörü tanımını kullanarak, normalize yapı faktörlerinin işaretleri arasındaki bağıntıları,  $\Sigma$  bağıntıları ile ifade ettiler.

Belirlenen faz bağıntılarının geçerli olma olasılığını veren eşitlikler elde ederek, yapı ne kadar çok atomdan oluşuyorsa olasılık değerinin o kadar küçük olacağı sonucuna ulaştılar.

Cochran, Woolfson (1955)

Karle, Hauptman (1956)

Simetri merkezi olmayan kristallerde fazların hesaplanmasında kullanılan tanjant formülünü oluşturdular.

Simetri merkezi olan ve olmayan kristaller için, fazları belirlemede, teorik temele dayalı, oldukça pratik bir yöntem olan sembolik toplama yöntemi belirlendi. Ayrıca  $P2_12_12_1$  uzay grubuna sahip L-Arginine Dihydrate'in yapısı üzerinde bu yöntem denenerek olumlu sonuçlar alındı. Olasılık dağılımı ifadelerinden yola çıkarak, elde edilen fazların varyansları hesaplandı.

Karle, Karle (1963,1964,1966)

Çizelge 4.1. "Devam" direkt yöntemlerin tarihsel gelişimi

Schenk (1971,1972,1973)

Sembolik toplama yönteminde bilinmeyen sembollerin hızlı bir şekilde belirlenmesi üzerinde çalıştı. Ayrıca simetri merkezli olan ve olmayan yapılar üzerinde  $\Sigma_2$  ve tanjant formüllerinin uygulanması ile ilgili araştırmalar yaptı. Triplet ve kuartet faz bağıntıları ile uğraştı.

Elde edilen ve sayıları oldukça fazla olan faz setlerinden en olası çözümü belirlemek için "Figure of Merit"ler araştırılmaya başlandı.

Karle, Main, Woolfson.... (1970'li yıllar)

1970'li yıllardan başlayarak, pek çok bilim adamı faz bağıntılarının, atom sayısı fazla olan, karmaşık yapılar üzerinde uygulanması üzerinde çalıştılar. Ayrıca simetri merkezi olmayan yapılar için kullanılan tanjant bağıntısı, ağırlıklı hale getirilerek daha hızlı sonuca ulaşma imkanları yaratıldı. Bu tarihsel gelişim içinde, bilgisayarların da hızla gelişmesi ile, kristal yapıları açıklamaya yönelik, çeşitli paket programlar geliştirildi. Bu paket programlar; *MULTAN*, *SIMPEL*, *QTAN*, *SHELX*, *DIRDIF*, *TEXSAN*, *TEXRAY*, *SHELXTL*, *NRCVAX*, *SOLVER*, *SIR* ve *CRYSTALS* gibi temel adlarla geliştirilmiş, halen de geliştirilmeye devam edilmektedir.

Günümüzde, direkt yöntemlerin, 200 ile 500 arasında atoma sahip, "orta boyutlu" moleküllerde başarılı olabilmesi

#### 4.2.2. Orijin belirleme

Kristal yapıyı bütünü ile tanımlayabilmek için bazı referans noktalarına göre, atom konumlarını, tanımlamak gerekmektedir. Bunun yapılabilmesi için, bir eksen takımını, birim hücrede orijin olarak tanımlanan bir noktaya yerleştirmek gerekir. Birim hücreye bakıldığında, aynı çevreye sahip orijin olabilecek birden fazla konum belirlemek mümkündür. Bu konumlar farklı uzay grupları için International Tables, Vol.IV'de verilmiştir. Ancak, bu konumlardan birinin orijin olarak seçilmesi gerekmektedir. Eğer orijin, simetri merkezinde ise, yapı faktörlerinin fazlarının tamamı,  $0^\circ$  ya da  $180^\circ$  olacaktır. Her fazı, bu iki değerden birine sınırlandırarak, orijinin simetri merkezlerinden birinde bulunması sağlanabilir. Ayrıca orijin konumunu, bir simetri merkezinden diğerine kaydırduğumuzda bu durum yapı faktörlerinin fazlarını etkileyecektir. Buna göre, yapı faktörlerinin fazlarının hesaplanmasındaki doğruluk, tek bir orijinin iyi bir şekilde belirlenmesi ile sağlanır.

Bu durumda, olası konumların her birine orijin taşınarak, yapı faktörlerinin orijin ötelenmesinden nasıl etkilendiğine bakılır. Orijin değişiminden etkilenmeyen ve sadece yapı tarafından kontrol edilen fazlara ve bu fazlar arasındaki lineer kombinasyonlara '*yapı değişmezleri*' denir. Orijin seçiminden bağımsız, fakat orijin ötelenmelerinden etkilenen fazlara ve bu fazların lineer kombinasyonlarına "*yapı yarı değişmezi*" adı verilir.

$P2_1/c$  uzay grubu için verilen orijin ötelenmeleri  $(0,0,0); (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}), (\frac{1}{2}, 0, 0); (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}), (0, \frac{1}{2}, 0); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0), (0, 0, \frac{1}{2}); (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  dir. Yani orijin koordinatları sadece 0 veya  $\frac{1}{2}$  dir.

Fazlar da simetriden dolayı, ya (+) ya da (-) olduğundan  $hk\ell$  indislerinin tek, çift değerler alabildiği sekiz parite grubu vardır. Faz bilgisinin iyi bir şekilde oluşturulması amacı ile farklı parite gruplarından lineer bağımlı olmayan üç yansıma seçilerek orijin belirlenmiş olur.

Yarı yarı değişmezleri ,

$$\sum_h A_h \phi_h \quad (4.1.)$$

ile ifade edilen lineer kombinasyonlardır. (4.1) ifadesinde  $A_h$ , (4.2) şartını sağlayan tamsayılardır.

$$\sum_h A_h h_s \equiv 0 \pmod{w_s} \quad (4.2)$$

Burada  $h_s$  ,  $h$  vektörü ve  $w_s$  modulosu ile birleştirilen yarı değişmez vektördür.

$P2_1/c$  uzay grubu için  $w_s$  , yarı değişmez modulosudur ve değeri (2,2,2) dir. Eşdeğer orijinler 1,2,4 ve 8 sınıf olduğu için 3,2,1 veya 0 yansımanın fazını belirlemek gerekir.  $P2_1/c$  uzay grubu için orijin belirleyen yansıma sayısı 3 olarak verilmiştir (Hauptmann, 1972). Bu uzay grubu için orijin belirlenmesinde kullanılan, lineer bağımlı olmayan üç yansıma,

$$\begin{aligned} \phi_{t\bar{c}\bar{c}} &= 0 \\ \phi_{\bar{c}t\bar{c}} &= 0 \\ \phi_{\bar{c}t\bar{t}} &= 0 \end{aligned} \quad (4.3)$$

( $\bar{c}$ =çift,  $t$ =tek)

şeklindedir (International Tables Vol.IV).

Eş.4.3.'deki orijini belirleyen üç yansımanın lineer bağımlı olup olmadığını sınamak için küçük bir uygulama yapılabilir. Bu yansıma şartlarını sağlayan üç yansıma (3 6 4), (6 3 4) ve (4 3 5) olarak alındığında  $P2_1/c$  uzay grubu için verilen  $w_s=(2\ 2\ 2)$  modulosuna göre,

$$\begin{aligned} (3\ 6\ 4) &\equiv (1\ 0\ 0) \pmod{(2\ 2\ 2)} \\ (6\ 3\ 4) &\equiv (0\ 1\ 0) \pmod{(2\ 2\ 2)} \\ (4\ 3\ 5) &\equiv (0\ 1\ 1) \pmod{(2\ 2\ 2)} \end{aligned} \quad (4.4)$$

elde edilir. Görüldüğü gibi,  $\text{mod}(2\ 2\ 2)$  ye göre bu üç yansıma lineer bağımlı değildir. Eğer lineer bağımlı olsaydı,  $\text{mod}(2\ 2\ 2)$  ye göre aynı indislere ulaşmamız gerekirdi.

Simetri merkezli olmayan yapılar için, orijinin yanında enantiomorfun da belirlenmesi gerekir. Orijin ve enantiomorfun her ikisi de aynı fazları, farklı yollardan etkilerler.

#### 4.2.3. Birimsel yapı faktörü (U)

Saçılma açısı sıfır olduğunda, atomik saçılma faktörünün değeri maksimuma ulaşır ve Z atom numarasına eşit olur. Böylece hiç bir saçılan dalganın genliği, Z'den büyük olamaz. Cauchy-Schwarz eşitsizliğinden yola çıkılarak elde edilen matematiksel ifade ile

$$|F_{hkl}|^2 \leq Z^2 \quad (4.5)$$

yazılabilir.

Direkt yöntemlerle ilgili matematiksel ifadelerin geliştirildiği dönemlerde kristal yapının, birbiri ile özdeş atomlardan meydana gelmesi kabulü gibi kolaylıklar kullanılmıştır. Ama gerçekte bunun böyle olmadığı hesaba katıldığında, yapı faktörü ile ilgili matematiksel

bağıntılar, daha karmaşık hale gelmiştir (Stout and Jensen, 1989). Bu karmaşıklığı daha yalın hale getirerek, yapılan hesaplamaları kolaylaştırmak amacı ile birimsel yapı faktörü tanımlanmıştır.

$$U_{hkl} = \frac{F_{hkl}}{Z} \quad (4.6)$$

Eş. 4.12'den yararlanarak,

$$|U_{hkl}|^2 \leq 1 \quad (4.7)$$

yazılabilir. Ayrıca, birimsel yapı faktörü,  $F_{hkl}$  yapı faktörünün bilinen formülü şeklinde de yazılabilmektedir.

$$U_H = \sum_{j=1}^N n_j \exp 2\pi i H \cdot X_j \quad (4.8)$$

Bu ifadedeki  $n_j$ , birimsel saçılma faktörü olarak tanımlanarak,

$$n_j = \frac{f_j}{\sum_{j=1}^N f_j} \quad (4.9)$$

ifadesi ile verilmektedir. Simetri merkezli yapılar için Cauchy eşitsizliği Eş.4.8.'e uygulandığında,

$$|U_{hkl}|^2 \leq \left( \frac{1}{2} (1 + U_{2h2k2l}) \right) \quad (4.10)$$

elde edilir.



#### 4.2.4. Normalize yapı faktörü (E)

Teorik çalışmaların uygulanma sürecinde, bazı dağılım fonksiyonlarını basitleştirmek amacı ile, normalize yapı faktörü tanımlanmıştır (Karle, Hauptmann, 1956).

$$|E_h|^2 = \frac{|F_h|^2}{\epsilon \sum_{j=1}^N f_j^2} \quad (4.11)$$

Eş.4.11.'de 'normalize yapı faktörü' olarak tanımlanan  $E_h$ , yapı faktörünün içerdiği fiziği bozmadan, bütün yansıma sınıflarının normalizasyonuna izin vererek,  $\theta$  ya bağımlılığın ortadan kaldırılmasını sağlar.  $\epsilon$ , uzay grubu sönümleri için düzeltme faktörüne karşılık gelmektedir. Bütün nokta grupları için bu değerler, Iwasaki ve Ito tarafından verilen tablolar yardımı ile belirlenebilir (Iwasaki, Ito, 1977).  $P2_1/c$  uzay grubu için,  $h0l$  ve  $oko$  yansımaları için  $\epsilon=2$ , diğer yansımalar için ise  $\epsilon=1$  olarak verilmiştir (International Tables, Vol.III).

Normalize yapı faktörlerinin dağılımı, simetri merkezli ve simetri merkezi olmayan kristaller için farklı şekillerdedir. Bu yüzden kristalin simetri merkezinin olup olmadığı, E değerlerinin dağılımı incelenerek de belirlenebilir. Normalize yapı faktörünün dağılımı simetri merkezli kristaller için,

$$P_1(E) = (2\pi)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E^2}{2}\right) \quad (4.12)$$

simetri merkezi olmayan kristaller için ise,

$$P_1(|E|) = 2|E| \exp(-|E|^2) \quad (4.13)$$

fonksiyonları şeklinde verilmektedir.

#### 4.2.5. $\Sigma_1$ bağıntıları

Karle ve Hauptmann, 1953 yılında, normalize yapı faktörlerinin, simetri merkezli ve simetri merkezli olmayan kristaller için tanımlanan dağılım fonksiyonlarından yararlanarak, tamamen istatistiksel yollarla sigma-1, sigma-2, sigma-3, .....vb. şekilde adlandırılan sigma bağıntılarını oluşturdular. Örnek olarak  $P_1$  uzay grubu için sigma-1 bağıntısı

$$\Sigma_1 = S(E_{2h}) \approx S(E_{h^2-1}) \quad (4.14)$$

şeklinde belirlendi.

$P_{21}/c$  uzay grubu için ise, bu bağıntı daha karmaşık bir şekildedir. Bu uzay grubu için normalize yapı faktörleri arasında,

$$E_{h^2,k,\ell} \approx 1 + \frac{1}{\sqrt{N}} \{E_{2h,2k,2\ell} + [E_{2h,o,2\ell} + E_{o,2k,o}](-1)^{k+\ell}\} + V_{j_1.j_2} \quad (4.15)$$

bağıntısı geçerlidir. Burada  $V_{j_1.j_2}$ ,  $E_{h_1}.E_{h_2}$  çarpımlarına karşılık gelen terimlerdir (Giacovazzo, 1980). Bu ifade üzerinde gerçekleştirilen matematiksel işlemler sonucunda, indislerden bazıları sabit tutulup, ifadenin her iki tarafının ortalamaları alınarak aşağıdaki yaklaşık eşitlikler elde edilmiştir (Giacovazzo, 1980).

$$\begin{aligned} E_{2h,2k,2\ell} &\approx N^{\frac{1}{2}} (E_{h^2,k,\ell} - 1) \\ \sqrt{2} E_{2h,o,2\ell} &\approx N^{\frac{1}{2}} \langle (-1)^{k+\ell} (E_{h^2,k,\ell} - 1) \rangle_k \\ \sqrt{2} E_{o,2k,o} &\approx N^{\frac{1}{2}} \langle (-1)^{k+\ell} (E_{h^2,k,\ell} - 1) \rangle_{h,\ell} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Buradan,  $P_{21}/c$  uzay grubu için geçerli olan,

$$\begin{aligned} S(E_{2h,2k,2\ell}) &\approx S(E_{h^2,k,\ell} - 1) \\ S(E_{2h,o,2\ell}) &\approx S(\langle (-1)^{k+\ell} E_{h^2,k,\ell} \rangle_k) \\ S(E_{o,2k,o}) &\approx S(\langle (-1)^{k+\ell} E_{h^2,k,\ell} \rangle_{h,\ell}) \end{aligned} \quad (4.17)$$

$\Sigma_1$  bağıntıları elde edilir. Böylece,  $\Sigma_1$  bağıntıları kullanılarak bazı yapı yarı değişmezlerinin işaretleri belirlenebilir.

Diğer sigma bağıntılarına bundan sonraki kesimde, yeri geldikçe değinilecektir.

#### 4.2.6. Faz belirlemede kullanılan bağıntılar

Simetri merkezli olan ve olmayan kristaller için yapı değişmezleri arasında en önemli bağıntı,

$$\phi_n = \phi_{h_1} + \phi_{h_2} + \dots + \phi_{h_n} \quad (4.18)$$

formundadır. Bu bağıntıda,

$$h_1 + h_2 + \dots + h_n = 0 = (0,0,0) \quad (4.19)$$

olmalıdır. Diğer bir ifade ile, indislerinin toplamı sıfıra eşit olan, n yansımanın fazlarının toplamı, orijin seçimine bakılmaksızın, verilen bir yapı için sabittir. Dikkate alınabilecek ilk örnek, fazların üçlü durumudur.

$$\phi_3 = \phi_{h_1} + \phi_{h_2} + \phi_{\bar{h}_1 + \bar{h}_2} \quad (4.20)$$

Normalize yapı faktörlerinin büyüklükleri dikkate alınmadan, orijin seçiminden bağımsız, bu fazların toplamı  $\phi_3$  sabit değerine eşittir.

Simetri merkezli uzay grupları için Eş.4.20, normalize yapı faktörlerinin işaretlerinin çarpımı olarak yeniden yazılabilir.

$$S(E_{h,k,l}) \cdot S(E_{h',k',l'}) \cdot S(E_{h-h',k-k',l-l'}) \approx +1 \quad (4.21)$$

(4.21) bağıntısında '  $\approx$  ' işareti bu ifadenin bir yaklaşıklık ifadesi olduğunu göstermektedir. Simetri merkezli kristaller için, bu bağıntının pozitif olma olasılığı ise, Cochran ve Woolfson tarafından,

$$P_f = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\{N^{-\frac{1}{2}} |E_{hkl} E_{h'k'l'} E_{h-h', k-k', l-l'}|\} \quad (4.22)$$

bağıntısı ile verilmiştir. Bu bağıntının elde edilmesinde, atomlar birbiri ile özdeş kabul edilmişlerdir (Cochran and Woolfson, 1955).

Eş.4.22'ye göre, birim hücredeki atom sayısı  $N$  büyürse, olasılık ifadesinin değeri azalacaktır. Bu yüzden, çok sayıda atom içeren yapılarda, direkt yöntemler başarısızlığa uğramaktadır. Aynı zamanda,  $E_{h,k,l}$ ,  $E_{h',k',l'}$  ve  $E_{h-h', k-k', l-l'}$  değerlerinin büyük olması ise olasılık ifadesinin doğruluğunu güçlendirecektir. Kısaca, direkt yöntemlerin, yapı çözümünde başarılı olabilmesi, faz belirlemede güçlü yansımaların seçilmesine ve yapının çok fazla büyük olmamasına bağlıdır.

Simetri merkezi olmayan kristaller için Eş.4.20,

$$\phi(h) \approx \phi(h') + \phi(h-h') \quad (4.23)$$

ya da,

$$\phi(h) + \phi(h') + \phi(\bar{h}+\bar{h}') = \phi_3 \approx 0 \quad (4.24)$$

ile verilir. Bu eşitliğin olasılık dağılımı ise,

$$P\{\phi(h)\} = \frac{\exp[K(h,h')\cos\{\phi(h)-[\phi(h')+\phi(h-h')]\}]}{2\pi I_0[K(h,h')]} \quad (4.25)$$

ile verilmektedir. Burada,

$$K(h,h') = 2(N^{-\frac{1}{2}}) |E(h)E(h')E(\bar{h}+\bar{h}')| \quad (4.26)$$

olup,  $I_0$ , modifiye edilmiş Bessel fonksiyonuna karşılık gelmektedir. Karle ve Karle, 1966'da Eş.4.25'deki olasılık dağılımını kullanarak, fazların varyansını hesaplamışlar ve aynı zamanda  $\phi(h)$  fazının geçerliliğinin bir ölçüsü olarak, Eş.4.26'daki K niceliğini de kapsayan, bir  $a(h)$  ifadesi tanımlamışlardır. Sonuçta  $a$  değerinin büyük olması, varyansı küçültmektedir. Dolayısı ile faz ne kadar doğrulukla hesaplanırsa  $a(h)$ 'ın değeri de o kadar büyük olacaktır.

Simetri merkezli kristaller için geçerli olan ve  $\Sigma_2$  bağıntısı olarak da adlandırılan

$$s(h,k,l) = \sum_{h',k',l'} S(h'h',k-k',l-l') \quad (4.27)$$

bağıntısının, simetri merkezi olmayan yapılardaki karşılığı '*tanjant formülü*' olarak bilinen

$$\tan[\phi(h)] = \frac{\sum_{h'} K(h,h') \sin[\phi(h') + \phi(h-h')]}{\sum_{h'} K(h,h') \cos[\phi(h') + \phi(h-h')]} \quad (4.28)$$

bağıntısıdır (Karle, Hauptmann, 1956).

Ayrıca, simetri merkezi olmayan yapılar için Eş. 4.24, triplet faz bağıntısının ya da  $\Sigma_2$  bağıntısının genel hali olarak bilinmektedir. Bu triplet faz bağıntısına göre elektron yoğunlukları,  $h$  ve  $h'$  düzlemlerinin arakesitlerine yakın yerlerde bulunmaktadır.

Triplet faz bağıntısından başka, yapı çözümünde  $\Sigma_4$  bağıntısı olarak da bilinen, üç boyutlu, kuartet faz bağıntısı da kullanılmaktadır. Kuartet faz bağıntısı, triplet faz bağıntısının benzeri olarak,

$$\phi(h) + \phi(h') + \phi(h'') + \phi(\bar{h}+\bar{h}'+\bar{h}'') = \phi_4 \quad (4.29)$$

şeklinde yazılır.

$\Phi_4$ , sıfıra yakın değerler alırsa, bağıntı pozitif kuartet;  $\pi$ 'ye yakın değerler alırsa, negatif kuartet olarak adlandırılır. Negatif kuartetlerin sayısı,  $\Sigma_2$ -tripletlerinin sayısına kıyasla oldukça azdır. Ayrıca, Eş.4.29'un güvenilirliği,  $N^{-1}[E(h)E(h')E(h'')E(h+h'+h'')]$  ifadesi ile verilir. Eş.4.26'daki triplet faz bağıntısının güvenilirliğinin ölçüsü olan,  $N^{-\frac{1}{2}}$  çarpanı, daima  $N^{-1}$  çarpanından büyük olacağı için, triplet faz bağıntısı, kuartet bağıntıdan daha güvenilir bir sonuç verecektir. Ancak bazı uzay gruplarında, çoklu çözüm yöntemi ile elde edilen faz setlerinden, doğru olan seti seçmede negatif kuartetler kullanılabilirler (Schenk, 1974).

#### 4.2.7. Sembolik toplama yöntemi

Uygulamada, çok başarılı bir yöntem olan sembolik toplama yöntemi (Karle and Karle, 1963), fazların gösteriminde, harfleri sembol olarak kullanır. Bu yöntemle fazların belirlenebilmesi için öncelikle orijin belirlenir. Daha sonra,  $\Sigma_1$  ve  $\Sigma_2$  bağıntıları kullanılarak, belirlenebilen fazlar elde edilir. Sonuçta sayısı 5 ile 10 adet civarında olan ilk fazlar saptanır. Ayrıca bütün olası, güçlü triplet bağıntılar sınanır. Böylece, elde edilen yansımalarından biri seçilerek, bu seçilen yansıma, örneğin, A sembolü verilir. Bu sembolü kullanarak,  $\Sigma_2$  bağıntısı yardımı ile yeni fazlar üretilir. Eğer güçlü yansımaların tamamına bu yolla ulaşılamazsa, bir diğer yansıma seçilerek, onun fazı da B sembolü ile gösterilebilir. Bu işlem, gerektiği durumda, C ve D gibi semboller kullanılarak da devam ettirilebilir. Faz üretiminin sonunda, bütün güçlü yansımaların fazları, semboller cinsinden elde edilir.

Yöntemin son aşamasında, sembolik fazlar, örneğin,  $\pm (\pi/4) \pm (3/4)\pi$  açı değerlerinin bütün permütasyonları kullanılarak sayısal değerlere dönüştürülür. Pratikte, kullanılan semboller arasında bir bağıntı da bulunabilir. Örneğin, bir triplet bağıntıdan bir yansımanın fazı A olarak bulunmuşsa, bir diğer triplet bağıntıdan da B olarak belirlenmişse,  $A=B$  alınarak, olası çözümlerin sayısı azaltılabilir. Bundan başka,  $\Sigma_3$  bağıntıları ya da, bütün fazların sıfıra eşit olamayacağı gibi özellikler çözümlerin sayısını azaltmada kullanılır. Böylece, pek çok faz seti elde edilebilir. Dolayısı ile, birden fazla çözüm ortaya çıkar. Bu durumda Fourier sentezleri sonunda, hangi setin anlamlı sonuca ulaştırdığı, elektron yoğunluğu haritaları incelenerek belirlenebilir.

Sembolik toplama yöntemi hem simetri merkezli, hem de simetri merkezi olmayan yapılarda iyi sonuçlar vermektedir. Daha çabuk sonuca ulaşmada, bilinmeyen sembollerin daha hızlı belirlenmesi üzerine yapılan çalışmalar 1970'li yıllarda başlamıştır (Schenk, 1971).

#### 4.2.8. Sihirli tamsayılar

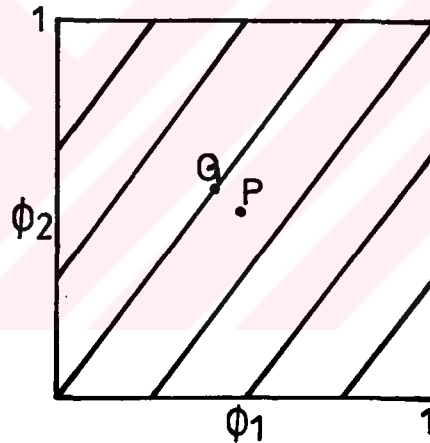
Başlangıçta belirlenen fazların, sayılarının artırılmasında, sihirli tam sayıların kullanılmasına, 1975 yılında, White, Woolfson, Declercq, Germain ve Taylor tarafından, çeşitli çalışmalarda başlanmıştır. Sihirli tam sayılarla, fazların artırılmasında, genel olarak

$$\phi_i = m_i x \pmod{1} \quad i=1, \dots, n \quad (4.30)$$

bağıntısı kullanılmaktadır (Declercq, et.al., 1975). Burada fazlar  $\phi_i$  ile, sihirli tam sayılar ise  $m_i$  ile gösterilmektedir.  $x$ , sihirli tam sayı değişkeni olarak tanımlanır. Faz açıları ve değişkenler aşağıdaki şartları sağlamalıdır.

$$\begin{aligned} 0 \leq \phi < 1 \\ 0 \leq x < 1 \end{aligned} \quad (4.31)$$

Main, 1978 yılında, Eş. 4.30'u, n boyutlu faz uzayında bir düzgün çizginin denklemi olarak ele aldı. En basit durumda  $n=1$  alınırsa,  $\phi_1=x$  olacak ve tek boyutlu faz uzayı  $\phi_1=x$  çizgileri ile tamamen dolacaktır. Sonuçta, herhangi bir hata olmaksızın faz,  $x$  değerine eşit olacaktır.  $n=2$  olarak ele alınırsa, iki boyutlu faz uzayındaki çizgiler  $\phi_1=m_1x$  ve  $\phi_2=m_2x$  denklemleri ile verilecektir.  $m_1$  ve  $m_2$  sihirli tam sayılarının değerleri, sırası ile, 3 ve 4 olarak alınırsa mod(1)'e göre iki boyutlu faz uzayındaki çizgiler Şekil 4.1'deki gibi olacaktır.



Şekil 4.1. P ye en yakın nokta Q olmak üzere,  $\phi_1=3x$ ,  $\phi_2=4x$ ' in grafiğinin mod(1)'e göre faz uzayında gösterimi ( $0 \leq x < 1$ ).

Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi faz uzayındaki herhangi bir  $P \equiv (\phi_1, \phi_2)$  noktası, herhangi bir çizginin, P'ye en yakın noktası anlamına gelen, 3 ve 4 sihirli tamsayıları cinsinden tanımlanabilir. Uzaklık ne kadar büyükse faz belirlemedeki hata da o kadar artar. Bu durumda, değeri daha büyük olan  $m_i$  sihirli tamsayıları, faz uzayını daha



sık örten düzgün çizgileri oluşturarak, hata miktarını azaltır. Bu açıklamalar, daha genel anlamda şöyle ifade edilebilir.  $n$  boyutlu faz uzayında, herhangi bir  $P = (\phi_1, \phi_2, \dots, \phi_n)$  noktasının sihirli tamsayılarla ifadesi,  $P$ 'ye en yakın çizginin üzerinde bulunan  $Q$  noktası ile belirlenir.  $QP$  uzaklığının karesi, faz hatalarının karesinin toplamına eşittir.

Bu aşamada, orijini ve enantiomorfı belirleyen, önceden bilinen ya da sihirli tamsayılar cinsinden tanımlanabilen fazların setine '*birincil set*', birincil setten iki faz içeren ve  $\Sigma_2$  bağıntısı ile belirlenen diğer sete de '*ikincil set*' tanımlaması getirilir. Öncelikle, fazlar arasında bilinen bütün tripletler kullanılarak fazların birincil ve ikincil setleri elde edilir. Kullanılan tripletlerin genel formu,

$$mx + ny + pz + b \equiv 0 \pmod{1} \quad (4.32)$$

şeklindedir. Burada  $b$ , simetri ötelenmesinden elde edilen faz sabitidir. Bilinmeyen  $x, y, z$  değişkenlerinin en iyi değerleri aşağıda belirtilen  $\psi(x, y, z)$  fonksiyonunu maksimum yapan değerlerdir (White and Woolfson, 1975).

$$\psi(x, y, z) = \sum |E_1 E_2 E_3| \cos 2\pi(mx + ny + pz + b) \quad (4.33)$$

$$0 \leq x, y, z < 1$$

Eş. 4.33 aynı zamanda,  $\Sigma_2$  bağıntısı ile uyum içinde olan,  $x, y, z$  gibi az sayıda değişken cinsinden tanımlanabilen, çok sayıda faz için geçerli bir FOM dur.  $\psi$  haritası yardımı ile  $x, y, z$  değişkenleri için çeşitli çözümleri veren bazı pikler elde edilir. En uygun çözümü belirlemek için  $\psi$  haritaları en az üç kez hesaplanarak, sihirli tamsayıların değerleri optimum değerde tutulmalıdır. Çünkü sihirli tamsayıların değeri büyük olduğunda hata

azalırken, küçük olduğunda, fonksiyonunun boyutu azalacak ve hesaplamalar kolaylaşacaktır. Bu durumda, sihirli tamsayıların, sayısı ve değerleri oldukça önem kazanmaktadır. Fibonacci serileri, kuadrant permütasyon (QP) ve sihirli tamsayı permütasyonu gibi tanımlamalara ve bunların uygulamalarına çeşitli yayınlarda rastlamak mümkündür (Lessinger and Margulis, 1978; Giacomazzo, 1980; Main, 1978).

#### 4.2.9. Figures of merit (FOM) ler

Elde edilen ve sayıları oldukça fazla olan faz setlerinden en olası çözümü bulmak için uygun kriterlerin (Figure of merit (FOM) lerin) araştırılması genel bir ihtiyaçtan doğmuştur. FOM'ların türetilmesindeki teorinin, faz bağıntılarının elde edilmesindeki teori ile, aynı olasılık teorisine dayanması işi bir miktar kolaylaştırmaktadır. En olası  $\phi_h$  fazını belirlemede en uygun çözüm,  $\sum_h a_h$  nin maksimum olduğu duruma karşılık gelir (Giacovazzo, 1980). Burada,

$$a_h = 2\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(h)| \left| \sum_{h'} E(h') E(h-h') \right| \quad (4.34)$$

dir.

$\sigma_3$  ve  $\sigma_2$  terimleri Eş. 4.35'deki bağıntılar ile tanımlanır.

$$\sigma_3 = \sum_{j=1}^N n_j^3, \quad \sigma_2 = \sum_{j=1}^N n_j^2 \quad (4.35)$$

$\sum_b a_h^2$  'nin maksimum olduğu duruma karşılık gelen pek çok

ifade türetilerek çeşitli FOM lar elde edilmiştir. Bunlardan ilki, 1966 yılında Karle ve Karle tarafından tanımlanan '*R<sub>Karle</sub>*' kriteridir. Bu kritere göre,

$$R_{kar1e} = \frac{\sum_h ||E_h| - |E_{nc}||}{\sum_h |E_h|} \quad (4.36)$$

dır.  $R_{kar1e}$ 'nin büyük değerleri için çözümler geçersizdir. Diğer taraftan, 0.2-0.3 arasındaki  $R_{kar1e}$  değerleri için çözüm, doğru olarak kabul edilir.

Diğer bir kriter ' $t_h$ ' kriteridir (Schenk, 1971; Riche, 1973; Hasek, 1974).

$$A_h = \sum_j |E_{k_j} E_{h-k_j}| \cos(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j}) \quad (4.37)$$

$$B_h = \sum_j |E_{k_j} E_{h-k_j}| \sin(\phi_{k_j} + \phi_{h-k_j})$$

olmak üzere,  $t_h$ ,

$$t_h = \frac{(A_h^2 + B_h^2)^{\frac{1}{2}}}{\sum_j |E_{k_j} E_{h-k_j}|}, \quad 0 \leq t_h \leq 1 \quad (4.38)$$

bağıntısı ile verilir. Doğru çözüm için  $\langle t_h \rangle_h$  maksimum olmalıdır.  $\langle t_h \rangle_h \approx 0.7-0.8$  değerleri için çözüm, doğru olarak kabul edilebilir.

Simetri merkezli uzay grupları için kullanılan bir diğer FOM, " $Q_c$ " dir.

$$Q_c = \frac{|\sum_h E_h \sum_k E_k E_{h-k}|}{\sum_h |E_h| \sum_k |E_k E_{h-k}|} \quad (4.39)$$

Eğer  $k$  değiştiğinde, her  $h$  için bütün  $E_k E_{h-k}$  terimlerinin işaretleri sabitse  $Q_c=1$  olacaktır. Doğru çözüm ise  $Q_c$ 'nin büyük değerlerine karşılık gelmektedir. Karmaşık istatistik bilgilerinin ustaca kullanımı sonucunda Germain, Woolfson ve Main, 1971 yılında, FOM olarak  $M$  kriterini belirlediler.

$$M = \frac{Z - Z_{\text{random}}}{Z_{\text{exp}} - Z_{\text{random}}} \quad (4.40)$$

$$Z = \sum_h a_h,$$

$Z_{\text{random}} = \sum_h \langle a_h^2 \rangle_{\text{random}}^{\frac{1}{2}}$ , gelişigüzel fazların  $a_h$  değerlerinin toplamı,

$Z_{\text{exp}} = \sum_h \langle a_h^2 \rangle_{\text{exp}}^{\frac{1}{2}}$ ,  $a_h$  nın beklenen değerlerinin toplamıdır.

Eğer çözüm doğru ise,  $Z \approx Z_{\text{exp}}$  olacağından,  $M=1$  olacaktır. Pratikte,  $M=1.3 \pm 0.3$  olduğunda çözüm doğrudur. Gelişigüzel fazlar için ise,  $M=0$  dır. Bir diğer FOM olarak,  $R(\text{alf})$  residüsü tanımlanmıştır.

$R(\text{alf})$  değeri;

$$\frac{\{\sum_h |E_h|^{-k} |\sum_{h'} E_h E_{h-h'}|\}}{\{\sum_h |E_h|\}} \quad (4.41)$$

bağıntısı ile verilir. Burada skala sabiti olarak bilinen  $k$  değeri,

$$k = \frac{\{\sum_h |E_h|\}}{\{\sum_h |\sum_{h'} E_h E_{h-h'}|\}} \quad (4.42)$$

eşitliği ile ifade edilir (Glusker and Trueblood, 1985).

Eş. 4.36'daki  $a_h$  lar cinsinden,  $R(\text{alf})$ ,

$$R(\text{alf}) = \frac{\sum_h |a_h - \langle a_h \rangle_{\text{exp}}|}{\sum_h \langle a_h \rangle_{\text{exp}}} \quad (4.43)$$

şeklinde yazılabilir (Cascarano et al., 1992).

$M(\text{abs})$ ,  $\psi(0)$ ,  $N(\text{QUAL})$  gibi diğer önemli FOM lar aşağıdaki şekilde tanımlanmıştır.

$$M(\text{abs}) = \frac{\sum_h a_h}{\sum_h \langle a_h \rangle_{\text{exp}}} \quad (4.44)$$

$$\psi(0) = \sum_h a_h / \sum v_h^2 \quad (4.45)$$

Burada,

$$a_h = [(\sum_{j=1}^r A_j \cos\theta_j)^2 + (\sum_{j=1}^r A_j \sin\theta_j)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (4.46.a)$$

$$v_h = \sum_{j=1}^r A_j^2 \quad (4.46.b)$$

$$A_j = |E_{k_j} - E_{h-k_j}| / N^{\frac{1}{2}} \quad (4.46.c)$$

dir.

$$NQUAL = \frac{\sum[\sum(E_1 * E_2) * \sum(E_3 * E_4 * E_5)]}{\sum[|\sum(E_1 * E_2)| * |\sum(E_3 * E_4 * E_5)|]} \quad (4.47)$$

Burada dış toplamlar, arıtılmış yansımalar üzerinden, iç toplamlar ise negatif kuartet bağıntılarla tripletler üzerinden alınmaktadır. Doğru çözüm için NQUAL, -1'e yaklaşmalıdır. Gelişi güzel fazlar için, bu değer sıfıra eşittir.

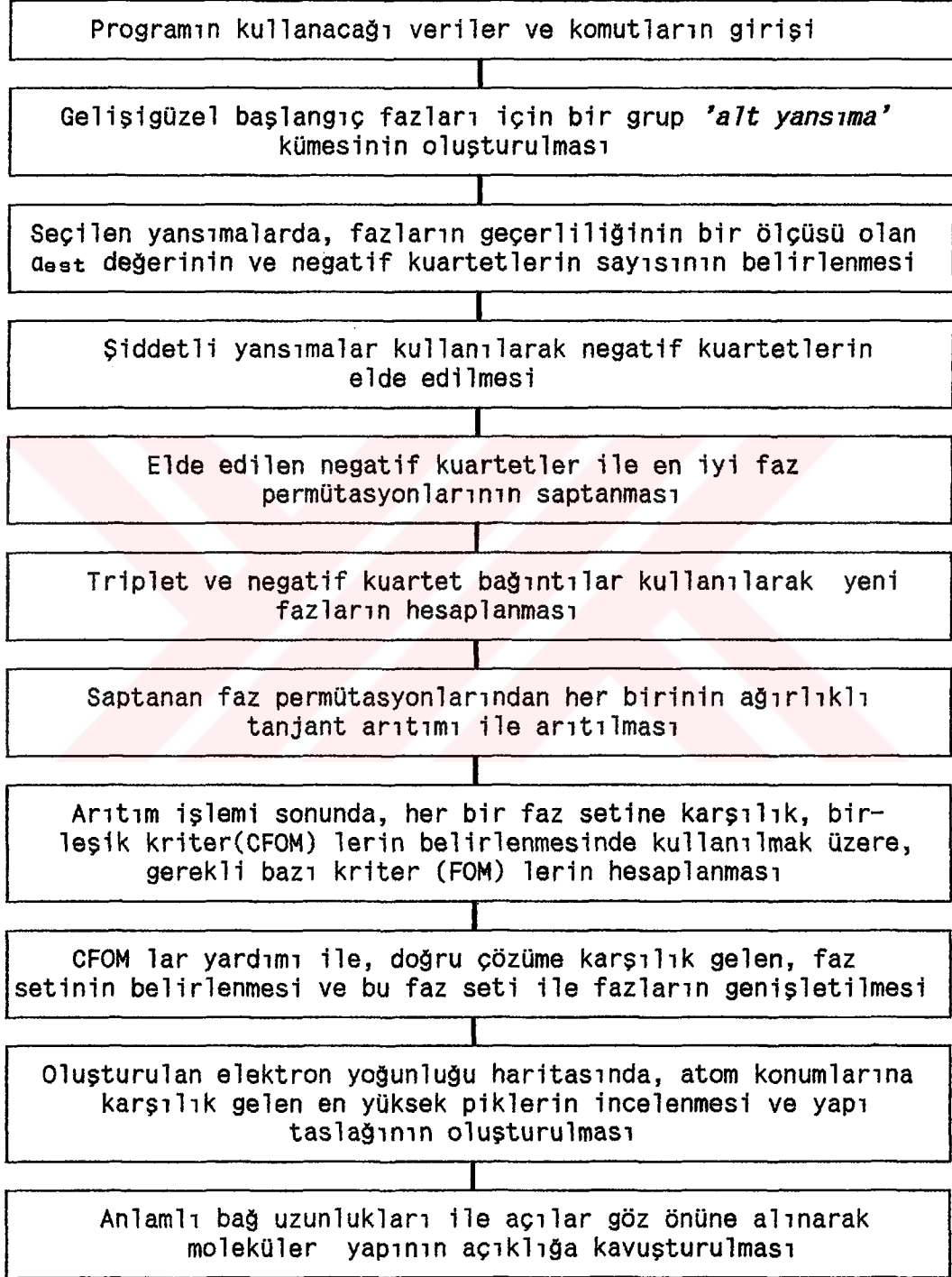
Farklı şekillerde tanımlanmış bu FOM'ların ayrı ayrı etkinliği, tek başına yeterli olmadığı için, birden fazla FOM, ağırlıklı bağıntılarla bir araya getirilerek, CFOM adı altında Combined Figures of Merit ler oluşturulmuştur. Her bir FOM gibi, CFOM lerde farklı bağıntılar halinde, bir çok tanımlamaya sahiptir. Doğru çözüm daima, CFOM ile elde edilir. Doğru ve yanlış çözüm arasındaki fark, çoğu durumda, ayırım yapılabilecek kadar belirgin olmaktadır.

## 5. SHELXS86 VE DİREKT YÖNTEMLERLE YAPI ANALİZİ

Bu çalışmada, SHELXS86 (Sheldrick, 1985) programı kapsamında bulunan direkt yöntemlerle çalışılmıştır. Programda, deneysel olarak elde edilen  $h, k, l, F, \sigma(F)$  ya da  $h, k, l, F^2, \sigma(F^2)$  verileri girdi olarak kullanılır. Fazların elde edilmesinde, program, çoklu deneme-tek çözüm prensibine dayanarak çalışır. Yani gelişigüzel başlangıçla çoklu çözüm denemeleri yapılır ve bu çözümlerden en doğru olanı, çeşitli kriterler kullanılarak seçilir. Direkt yöntemler kullanılarak çözüme ulaşmada izlenen yol, ana hatları ile Çizelge 5.1 de verilmiştir.

Program girişinde,  $h, k, l, F, \sigma(F)$  ya da  $h, k, l, F^2, \sigma(F^2)$  verilerinin yanısıra, TITLE, CELL, LATT, SYMM, SFAC, UNIT, TREF, HKLF ve END komutları da kullanılmıştır. Çizelge 5.2 den de izlenebileceği üzere, TITLE'dan UNIT'e kadar olan giriş komutları ile, programa birim hücre ile ilgili bilgiler verilerek, uzay grubu tanımlanır. Bu aşamada dikkat edilecek önemli komutlardan biri, SFAC komutudur. SFAC ile, bileşiği oluşturan atomlar tanımlanmakta ve program bu atomlar için belleğinde bulunan atomik saçılma faktörü değerlerini kullanmaktadır. Ancak periyodik cetvelde bulunan elementlerin tümü, bellekte tanımlanmamış olduğundan, tanımlı olmayan elementlere ait, saçılma faktörleri, lineer soğurma katsayıları, atomik yarıçap ve atomik ağırlık gibi bilgilerin, dışarıdan, programa yüklenmesi gerekir. Bu bilgiler bazı yayınlarda toplu halde verilmektedir (Mann and Cramer, 1968; Doyle and Turner, 1968).

Çizelge 5.1. SHELXS86 programı ile direkt yöntemler kullanılarak çözüme ulaşmak için izlenen yol



Çizelge 5.2. M2 için program çıktısının I. kesimi\*

```

+++++
+
+ SHELXS-86 - CRYSTAL STRUCTURE SOLUTION +
+
+++++

TITL phenylazo...
CELL 0.71073 7.047 11.309 16.225 90.000 90.310 90.000
LATT 1
SYMM -X, .5+Y, .5-Z
SFAC C H O N
UNIT 64.0 48.0 8.0 8.0

V = 1293.02 AT VOL = 16.2 F(000) = 552.0 MU = .09 MM-1

MAX SINGLE PATTERSON VECTOR = 19.6 CELL WT = 1057.13 RHO = 1.358

TREF 20
HKLF 3

```

TREF komutu kullanılarak programın direkt yöntemlerle çalışması sağlanmıştır. Yapının büyük olması, ya da yeterli sayıda negatif kuartetin bulunamaması gibi durumlarda, değişik TREF komutlarının kullanılabilmesi, programın çoklu çözüm felsefesine bir örnek oluşturmaktadır. Bu komut ile birlikte kullanılan 20 sayısı ise başlangıçta kullanılacak en iyi faz setlerinin sayısını belirler. Program deneysel verileri, ya doğrudan ölçülen şiddetler ya da yapı faktörlerinin genlikleri şeklinde kabul eder ve kullanır. Deneysel verilerin hangi şekilde verileceği, HKLF komutu ile belirlenir. HKLF 3 komutu, h,k,l,F, $\sigma(F)$  verilerinin, HKLF 4 ise h,k,l,I, $\sigma(I)$  verilerinin kullanılacağını gösterir. Bu veriler, (3I4, 2F8.2) formatına uygun olarak kullanılmışlardır. Çizelge 5.3'den kolayca takip edildiği gibi, M2 kristali için, 2475 bağımsız yansıma verisi ile programa giriş yapılmış, bu yansılardan  $F > 4\sigma(F)$  şartını sağlayan 1903 adet

\* Program çıktısı uzun olduğu için, çeşitli kesimlere ayrılarak açıklanmaya çalışılmıştır.



yansıma ile yapı çözülmüştür. Bu yansıma sayısı, M1 kristali için 2064 dır. Ayrıca, difraksiyon verilerinin iyi kalitede olup olmadığının bir göstergesi olan R(int) ve R(sigma) değerleri incelenerek, her iki kristal verisinin de kaliteli olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

$$R(\text{int}) = \frac{\sum |F^2 - (F^2)_{\text{ort}}|}{\sum F^2} \quad (5.1.a)$$

$$R(\text{sigma}) = \frac{\sum \sigma(F^2)}{\sum F^2} \quad (5.1.b)$$

Çizelge 5.3. M<sub>2</sub> için program çıktısının II. kesimi.

2475 REFLECTIONS READ, OF WHICH 0 REJECTED

MAXIMUM H, K, L AND 2-THETA = 8. 13. 19. 51.52

2475 UNIQUE REFLECTIONS, OF WHICH 1903 OBSERVED

R(INT) = .0000 R(SIGMA) = .0200 FRIEDEL OPPOSITES MERGED

NUMBER OF UNIQUE DATA AS A FUNCTION OF RESOLUTION IN ANGSTROMS

RESOLUTION	INF	5.00	3.50	2.50	2.00	1.70	1.50	1.40	1.30	1.20	1.10	1.00	.90	.80
N(OBSERVED)		11.	18.	55.	79.	105.	110.	79.	116.	134.	196.	266.	343.	391.
N(MEASURED)		11.	18.	59.	84.	107.	119.	87.	136.	156.	240.	327.	502.	629.
N(THEORY)		11.	18.	59.	84.	107.	119.	87.	136.	156.	240.	327.	502.	800.
TWO-THETA	0.0	8.2	11.7	16.3	20.5	24.1	27.4	29.4	31.7	34.5	37.7	41.6	46.5	52.7

OBSERVED E .GT. 1.200 1.300 1.400 1.500 1.600 1.700 1.800 1.900 2.000 2.100

NUMBER 618 547 469 390 334 275 240 200 175 140

CENTRIC ACENTRIC OKL HOL HKO REST

MEAN ABS(E\*E-1) 0.968 0.736 1.028 1.024 1.236 1.005

HIGHEST MEMORY FOR DATA REDUCTION = 17251

2 $\theta$  açısının aldığı maksimum ve minimum değerlere karşılık rezolusyon saptanmış ve rezolusyonun fonksiyonu olarak, bağımsız veri sayıları çıktıda belirlenmiştir. Çıktının bu bölümü incelenerek rezolusyonun zayıf olduğu saptanırsa, difraksiyon verileri yeniden daha büyük bir kristalle, Cu-K $\alpha$  ışını kullanılarak, daha uzun ölçüm süresinde ve düşük sıcaklıkta toplanır.

Bu çalışmada, E>1.2 olan yansımalar gözönüne alınmış, her iki yapı için de bu E değerleri ve onlara karşılık gelen yansıma sayıları belirlenmiştir. M2 için bu sonuçlar Çizelge 5.3 de görülmektedir. Ayrıca, yapının simetri merkezli olup olmadığı sınındığında, kristalin simetri merkezli olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.4. M2 için program çıktısının III. kesimi

```

1
SUMMARY OF PARAMETERS FOR phenylazo...

ESEL EMIN 1.200 EMAX 5.000 DELU .005 RENORM .700 AXIS 0
OMIT S 4.00 2THETA(MAX) 180.0
TREF NP 20. NE 257 NTAN -4 TW .100 WN -1.100
SUBS TYPE 4 NS 148
FMAP CODE 7
PLAN NPEAKS 27 DEL1 .500 DEL2 1.500
TIME T 999999.

148 SUBSET REFLECTIONS AND 765. UNIQUE TPR FOR FILTER

257 LARGE E-VALUES REFINED USING 3064. UNIQUE TPR
405 REFLECTIONS AND 6153. UNIQUE TPR FOR R(ALPHA)

892 NEGATIVE QUARTETS FOUND, 892 USED

HIGHEST MEMORY USED TO DERIVE PHASE RELATIONS = 24083

```

$E_{min}$  değeri, büyük E değerlerinin listelenmesi için program tarafından hafızada saklanır.  $E_{max}$ ,  $\delta U$ , renorm ve axis ise E değerlerinin normalizasyonunu kontrol eden parametrelerdir. Omit komutu, '*gözlenmeyen yansımalar*' olarak yansımaların işaretlenmesinde bir sınır oluşturur. Omit girişi verilmezse,  $F < 4\sigma(F)$  şartını sağlayan bütün yansımalar (gözlenmeyen yansımalar olarak) işaretlenir. Toplam 257(NE) yansımaya ve 4(NTAN) tanjant arıtımı daha kullanılarak, 20 (NP) adet en iyi faz seti arıtılmıştır. 148(NS) alt yansımaya dışında kalan yansımalar için 0.100(TW), diğerleri için 1 değeri başlangıç ağırlığı olarak alınmıştır. -1.100(WN) değeri ise program kapsamındaki CFOM bağıntısında kullanılan bir değerdir.

$$CFOM = R_a + [0 \text{ ya da } (NQUAL-WN)]^2 \quad (5.2)$$

Eşitlik 5.2'de 0 ya da (NQUAL-WN) değerlerinden hangisi daha büyükse, o kullanılır. NQUAL değerleri Eş.4.48' de olduğu gibi hesaplanır.

148 adet yansımaların oluşturduğu alt yansımaya kümesinde bulunan yansımaya fazlarının permütasyonları saptanarak bunların %10'u en iyi çözüm olarak belirlenir. Bu çözümü belirlemek için  $R_a$  ve NQUEST FOM'larını içeren bir '*filtre*' kullanılır.

NQUEST FOM'u Eş.5.2 ile verilmektedir.

$$NQUEST = \frac{\sum_h |E_h E_k E_l E_m| \cos(\phi_h + \phi_k + \phi_l + \phi_m)}{\sum_h |E_h E_k E_l E_m|} \quad (5.3)$$

Doğru çözüm, NQUEST'in -1 olduğu duruma karşılık gelir. Programda kullanılan filtre,

$$Filtre = R_a + [0 \text{ ya da } (0.25+NQUEST)]^2 \quad (5.4)$$

bağıntısı ile hesaplanır. Bu bağıntıda, 0 ile  $(0.25+N_{QUEST})$  terimlerinden hangisi büyükse, köşeli parantez içinde sadece o terimin varlığı kabul edilir. M2 kristali için, yapı çözümünde, 148 alt yansıma ve 765 triplet faz bağıntısı kullanılarak filtre değerleri hesaplanmıştır. 3064 triplet faz bağıntısı yardımı ile 257 büyük E değerleri arıtılmıştır. Eş.5.4 de kullanılan  $R_a$ , ise 405 yansıma ve 6153 triplet faz bağıntısı ile hesaplanmıştır. Ayrıca 892 negatif kuartet bulunarak, hepsi yapı çözümünde kullanılmıştır. 34 adet yapı yarı değişmezi ile bunlara uygulanan faz permütasyonları sonucu elde edilen 20 adet faz seti, Çizelge 5.5'de sunulmuştur. Bu çizelgede TRY, yansıma kodunu göstermektedir. Sonuçta belirlenen 20 faz setinden en iyi olanı, CFOM'un en küçük değerine karşılık gelen 1447161 kodlu settir. En iyi çözümü veren set, hesaplanan CFOM değerinin yanına bir yıldız işareti konularak belirlenmiştir (Bkz.Çizelge 5.5).

Sonuçların daha iyi izlenebilmesi için CFOM değerleri belli bölgelere ayrılarak, bu bölgelere düşen faz setlerinin frekansları program tarafından belirlenir. Bu sonuç ise Çizelge 5.6'da görülmektedir.

Çizelge 5.5. M2 için program çıktısının IV. kesimi

## ONE-PHASE SEMINVARIANTS

H	K	L	E													
-2	4	12	3.381													
4	2	2	3.023													
2	4	14	3.277													
2	0	0	3.292													
6	2	0	3.291													
				40 / 20 PARALLEL REFINEMENTS, HIGHEST MEMORY = 19647												
4	2	0	2.505	1												
0	4	12	2.734	STRUCTURE SOLUTION FOR phenylazo...												
2	2	14	2.760													
4	2	12	2.737													
-4	4	14	3.036													
				TRY	FILTER	RALPHA	NQUAL	M(ABS)	CFOM	SEMINVARIANTS						
				264277.	.030	.142	-.545	.739	.450	++-++	+++++	+--+	-+-	++++	---	-+-
				74517.	.096	.186	-.593	.678	.443	++-+	-+-+	++---	---++	++---	---++	+++
-4	4	12	2.793	1692625.	.087	.232	-.724	.606	.374	++-+	-+-+	++++	---+	++-+	++++	+++
0	6	16	3.041	2082489.	.010	.070	-.905	.880	.108	++---	-+-	++---	---++	++---	+++	+++
-2	4	18	2.849	1674789.	.007	.034	-.986	.956	.047	-+-	++-+	++---	-+-	++-+	---++	---
-2	0	2	2.418	1426605.	.037	.241	-.648	.602	.445	++-++	+++++	+---	-+-	-+-	+---	---
2	2	18	2.612	1576941.	.029	.128	-.913	.753	.163	-+++	++---	-+-	++-+	++-+	++-+	+++
-4	2	14	2.275	1154249.	.094	.239	-.761	.602	.354	++-+	++-+	++---	++-+	++-+	---++	+++
8	2	0	2.695	338525.	.086	.233	-.755	.604	.353	++-+	-+-	++-+	---+	++---	++++	+++
2	2	12	1.971	315469.	.035	.131	-.863	.751	.187	-+++	++---	-+-	++-+	++-+	++-+	+++
-4	6	14	2.485	1485629.	.083	.045	-.985	.916	.058	-+-	++-+	++---	-+-	++-+	---++	---
2	6	4	2.013	926017.	.007	.034	-.986	.956	.047	-+-	++-+	++---	-+-	++-+	---++	---
-6	4	10	2.191	1988805.	.023	.128	-.769	.766	.237	-+-	++-+	++-+	-+-	++-+	+++	++-
6	2	2	1.590	397761.	.036	.158	-.803	.729	.246	++---	-+-	++---	++-+	---++	++-	++-
2	4	4	1.769	35837.	.032	.193	-.317	.659	.807	-+++	++---	---++	++-+	++-+	---++	++-
-4	0	8	1.908	841569.	.050	.181	-.837	.663	.250	++-+	++++	+---	-+-	---++	++++	---
-4	0	2	1.536	179185.	.007	.034	-.986	.956	.047	-+-	++-+	++---	-+-	++-+	---++	---
6	2	6	1.819	13541.	.087	.223	-.718	.617	.369	++-+	-+-	++-+	---+	++-+	++++	+++
2	0	6	1.695	1684889.	.037	.241	-.648	.602	.445	++-+	++++	+---	-+-	---++	++-	---
0	2	14	1.748	1447161.	.023	.034	-.986	.956	.047*	-+-	++-+	++---	-+-	++-+	---++	---
4	2	6	1.757													
4	0	6	1.638													
0	4	14	1.768													
0	8	10	2.103													
-4	4	2	1.563													
-2	6	16	2.040													

Çizelge 5.6. M2 için program çıktısının V. kesimi

CFOM RANGE	FREQUENCY	
.000 - .020	0	
.020 - .040	0	
.040 - .060	5	
.060 - .080	0	
.080 - .100	0	
.100 - .120	1	
.120 - .140	0	
.140 - .160	0	
.160 - .180	1	FMAP AND GRID SET BY PROGRAM
.180 - .200	1	
.200 - .220	0	FMAP 7 -2 12
.220 - .240	1	GRID -2.777 -2 -2 2.778 2 2
.240 - .260	2	
.260 - .280	0	FOURIER FOR phenylazo...
.280 - .300	0	MAXIMUM = 255.57, MINIMUM = -81.08 HIGHEST MEMORY USED = 14918
.300 - .320	0	
.320 - .340	0	
.340 - .360	2	PEAK LIST OPTIMISATION
.360 - .380	2	RE = .230 FOR 20 SURVIVING ATOMS AND 618 E-VALUES
.380 - .400	0	HIGHEST MEMORY USED = 7145
.400 - .420	0	
.420 - .440	0	
.440 - .460	4	FOURIER FOR phenylazo...
.460 - .480	0	MAXIMUM = 256.89, MINIMUM = -73.05 HIGHEST MEMORY USED = 14918
.480 - .500	0	
.500 - .520	0	
.520 - .540	0	
.540 - .560	0	
.560 - .580	0	
.580 - .600	0	
.600 - 9.999	1	

20. PHASE SETS REFINED - BEST SOLUTION IS CODE 1447161. WITH CFOM = .0468

TANGENT EXPANDED TO 618 OUT OF 618 E GREATER THAN 1.200  
HIGHEST MEMORY USED = 6222

Program çıktısından da görülebileceği üzere 20 faz setinden 5 tanesi, 0.040-0.060 CFOM değeri aralığında değerlere sahiptir. Bunlardan doğru çözümü veren 1447161 kodlu set için CFOM değeri, 0.0468 olarak belirlenmiştir. Daha sonra en iyi çözüm, ileri tanjant açılımı ile

genişletilir.

Yeni fazların hesaplanmasında, simetri merkezli yapılar için,

$$\phi = [\sum (E_1 * E_2)] - wq * t * \sum (E_3 * E_4 * E_5) \quad (5.5)$$

ifadesi kullanılmıştır. Bu ifadede bulunan ilk toplam, triplet faz bağıntıları üzerinden alınır. t, yaklaşık değeri  $2/\sqrt{N}$  olan ; wq ise kullanılan negatif kuartet sayısına göre 1 ile 4 arasında değerler alabilen sabitlerdir.

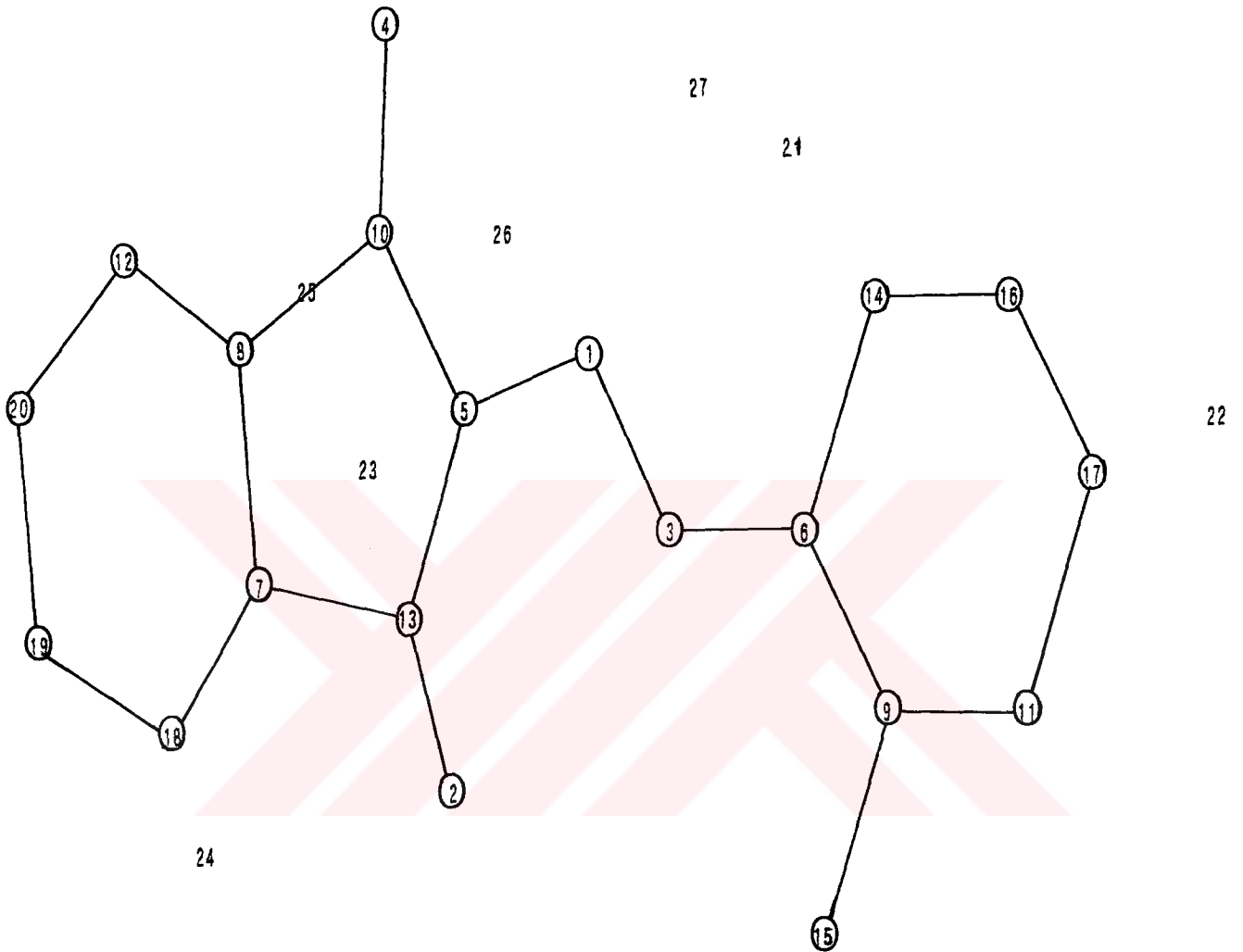
Doğru fazlarla elektron yoğunluğu haritası oluşturulur. Bu haritadaki en yksek pikler atom konumlarına karşılık geleceği için, incelenerek, yapı taslağı elde edilir. Çizelge 5.7'de elektron yoğunluğu haritasında belirlenen piklerin yksekliği incelendiğinde, ilk 20 pikten sonra pik yksekliğinde belirgin bir azalma gürlmektedir. İlk bakışta, gerçek moleküler yapıdaki atomların konumlarının büyük bir olasılıkla bu 20 pik tarafından belirleneceğine karar verilmiştir. Daha sonra, atomlar arası anlamlı bağ uzunlukları ve bağ açıları gözden geçirilmiştir. Sonuçta, program çıktısından elde edilen moleküler taslak üzerinde, moleküler yapı çizilerek çözümlün doğruluğunu gösteren RE değeri M1 için 0.2628; M2 için ise 0.2272 olarak bulunmuştur. RE değeri, Eş.5.5'deki bağıntı yardımı ile ve atomlar, nokta atom olarak kabul edildiğinde, hesaplanan bir değerdir.

$$RE = \frac{\sum_q ||E_o| - |E_c||}{\sum_q |E_o|} \quad (5.6)$$

SHELXS86, uzay grubu doğru belirlenmişe, yapı fazla büyük değilse ve difraksiyon verileri zayıf yansımaları da içeren kaliteli verilerse, moleküler yapıyı açıklığa kavuşturmada çok etkin bir programdır.

Çizelge 5.7. M2 için program çıktısının VI.kesimi

MOLECULE 1 SCALE 2.411 INCHES =



ATOM	PEAK	X	Y	Z	SOF	HEIGHT	DISTANCES AND ANGLES				
1	257.	.7380	.0296	.5167	1.000	.81	0 3	1.297			
							0 5	1.323	118.6		
							0 26	1.296	168.6	51.5	
							0 27	1.938	109.7	131.2	79.7
2	243.	.7672	.0069	.3352	1.000	.75	0 13	1.244			
3	225.	.7800	-.0761	.4917	1.000	.78	0 1	1.297			
							0 6	1.368	123.0		
4	211.	.6458	.2824	.5457	1.000	.85	0 10	1.238			
							0 25	2.035	31.1		
							0 26	1.683	52.2	72.1	







## 6 . ARITIM

### 6.1. Arıtım Yöntemleri

Bir kristal yapı analizi çalışmasında, ilk aşamada, moleküler yapıdaki atomların tamamının olmasa bile çoğunun konumları yaklaşık olarak belirlenerek örnek yapı oluşturulur. Elde edilen örnek yapı ile gerçek yapının birbiri ile uyuşumu, çalışmanın doğruluğunu gösterir. Bu durumda, örnek yapı için hesaplanan yapı faktörü genlikleri ile gerçek yapıya karşılık gözlenen yapı faktörü genliklerinin, mümkün olan en iyi uyuşumu göstermesi gerekir. Bu durumun sağlanabilmesi için atomik parametrelerin sistematik bir şekilde değiştirilerek, gerçek değerlerine ulaştırılmaları yoluna gidilir. Yapı çözümünde, bu aşama '*arıtım*' aşaması olarak bilinir.

Faz belirlemede olduğu gibi, arıtım işleminde de pek çok farklı yöntem kullanılabilir. En yaygın kullanıma sahip olan '*en küçük kareler yöntemi*' nden başka, Fourier sentezleri de bu amaçla kullanılmaktadır.

Arıtım işleminde, hidrojen dışında, yapıda konumları belirlenemeyen atomlar varsa, öncelikle bu atomlar belirlenmeye çalışılır. Bu atomların konumları belirlendikten sonra yapı arıtılır. Daha sonra hidrojen atomlarının konumları belirlenerek tekrar arıtım işlemi uygulanır. Yapı çözümünde belirlenemeyen, hidrojen gibi hafif atomların konumlarını belirlemede  $\Delta F$ , '*Fark Fourier*' sentezi oldukça etkin bir yöntemdir. Bu yöntemde, gerçek yapı ile örnek yapıya ait elektron yoğunluğu haritaları arasındaki fark incelenir. Bu incelemenin yapılabilmesi için fark Fourier haritası oluşturulur. Eğer örnek yapı, gerçek yapı ile tamamen uyuşum içinde ise  $\Delta F$  haritasında hiç bir pik gözlenmeyecektir. Ancak, bazı pikler bulunursa, yapıda bu piklere karşılık, belirlenmemiş atomların varlığından şüphe edilir. Bu pikler incelen-

rek, yapıda olması mümkün olan atom konumları belirlenebilir. Ayrıca bu yöntemle yaklaşık konumları belirlenen atomlar için arıtım işlemi de yapılabilir. Bunun için öncelikle,  $\Delta F = F_o - F_c$  değerleri hesaplanır. Bu değerler yardımı ile fark Fourier haritasını oluşturmak üzere, Eş.6.1 den yararlanılır.

$$\rho_o - \rho_c = \frac{1}{v} \sum_h \sum_k \sum_l \Delta F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)} \quad (6.1)$$

Burada,  $\rho_o$ , gözlenen;  $\rho_c$ , hesaplanan elektron yoğunluklarına karşılık gelmektedir. Eğer bir atomun yaklaşık konumu, xyz olarak belirlenmişse, bu konum doğru konum yakınlarında bir yerde olacaktır. Bu durumda,  $\Delta F$  haritasında negatif bölgede bulunan yanlış konum, doğru konuma karşılık gelen pozitif bölgeye doğru kayacaktır. Atomu bu doğru konuma hareket ettirme miktarı,

$$x = - \frac{\partial \Delta \rho / \partial x}{\partial^2 \rho / \partial x^2} ; \quad y = - \frac{\partial \Delta \rho / \partial y}{\partial^2 \rho / \partial y^2} ; \quad z = - \frac{\partial \Delta \rho / \partial z}{\partial^2 \rho / \partial z^2} \quad (6.2)$$

olarak verilmektedir.

'En küçük kareler' yönteminde ise, örnek yapının  $F_c$  değerleri ile gerçek yapının  $F_o$  değerleri arasındaki farkı belirleyen bir fonksiyon tanımlanır. Bu fonksiyonun değerini minimum yapan, doğru parametre değerleri araştırılır. X-ışını kırınımında, yapı faktörünün fonksiyonel formu fazla karmaşık olduğundan, Taylor serileri yardımı ile bu yöntemde,

$$D = \sum_{hkl} w_{hkl} (|F_o| - |kF_c|)^2 \quad (6.3)$$

bağıntısı kullanılır. Bu eşitlikteki toplam, bütün gözlenen yansımalar üzerinden alınır.  $w, F_0(hkl)$  için ağırlık faktörüne;  $k$  ise skala faktörüne karşılık gelmektedir. Şu halde, Eş.6.3'ü minimum yapan, parametre değerlerinin belirlenebilmesi için, bu eşitliğin değişken parametrelere göre türevinin alınıp, sıfıra eşitlenmesi gerekir. Bu işlem yapıldığında, aşağıdaki denklemler elde edilir.

$$\begin{aligned} a_{11}X_1 + a_{12}X_2 + \dots + a_{1n}X_n &= v_1 \\ a_{21}X_1 + a_{22}X_2 + \dots + a_{2n}X_n &= v_2 \\ &\vdots \\ a_{n1}X_1 + a_{n2}X_2 + \dots + a_{nn}X_n &= v_n \end{aligned} \quad (6.4)$$

Burada;

$$a_{ij} = \sum_{r=1}^m w_r \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial P_i} \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial P_j} \quad (6.5.a)$$

$$x_j = \Delta P_j, \quad (6.5.b)$$

$$v_i = \sum_{r=1}^m w_r (\Delta F_r) \frac{\partial |kF_{c,r}|}{\partial P_i} \quad (6.5.c)$$

olarak ifade edilir.  $m$  indisi ölçüm sayısını,  $n$  indisi ise parametre sayısını belirtmektedir.  $P$  ile tanımlanan; skala, sıcaklık ve konum parametreleridir. (6.4)'deki denklemlerin daha kolay ve hızlı çözülebilmeleri için matris gösterimi kullanılmaktadır. Bu denklemler matris formunda,

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ \vdots & & & \\ \vdots & & & \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nn} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_n \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} v_1 \\ v_2 \\ \vdots \\ v_n \end{vmatrix} \quad (6.6)$$

şeklinde yazılabilir.  $a_{ij}$  elemanlarından oluşan matris simetrik ( $a_{ij}=a_{ji}$ ) ve kare matristir. Matris gösterimi ile

$$Ax = V \quad (6.7)$$

elde edilir. Bulunması istenilen değerler  $x$  değerleri, dolayısı ile  $P$  değerleri olduğu için,

$$\begin{aligned} A^{-1}Ax &= A^{-1}V \\ x &= A^{-1}V \end{aligned} \quad (6.8)$$

işlemi bizi sonuca götürür.  $A^{-1}$  matrisi,  $A$  matrisinin özelliklerine sahip olup, elemanları genelde  $b_{ij}$  sembolü ile gösterilir. Bilgisayar programlarında, bu yöntem kullanıldığında, matris hesabı hem uzun zaman alır, hem de bilgisayar belleğinde fazla yer tutar. Bu sorunların önüne geçebilmek için,  $A^{-1}$  matrisinin diyagonal terimleri dışında kalan eleman değerleri, diyagonal terimlere göre ihmal edilebildiğinde '*diyagonal en küçük kareler matrisi*' yaklaşımı yapılır.

Bunun dışında bir başka yaklaşım yöntemi olarak, '*blok-diyagonal en küçük kareler matrisi*' de kullanılmaktadır. Bu yöntemde, aynı atoma ait skala, sıcaklık ve konum parametrelerini kapsayan diyagonal bloklar hesaplama işlemine katılır. Matris bloklar, dışında kalan elemanların değeri sıfır alınır.

Sonucun güvenilirliğini artırmak için '*bir*' den fazla arıtım döngüsüne ihtiyaç duyulur. Her arıtım döngüsünde, sonucun doğruluğunun bir ölçüsü olan  $R$  residü değerleri hesaplanır.  $X$ -ışınları kırınımında, yapı arıtımı sonucunda belirlenen residü değerleri;

$$R = \frac{\sum_q ||F_o| - |F_c||}{\sum_q |F_o|} , \quad (6.9)$$

$$R_w = \frac{\sum_q (w_{hkl})^2 (|F_o| - |F_c|)}{\sum_q (w_{hkl})^2 |F_o|} \quad (6.10)$$

şeklinde tanımlanır. Eş. 6.10'daki  $R_w$  değeri, ağırlıklı residü değeri olarak bilinir.

## 6.2. SHELX76 ve Arıtım

Bu çalışmada arıtım işlemi için, SHELX76 programı kapsamındaki '*en küçük kareler yöntemi*' kullanılmıştır (Sheldrick, 1976). Her iki yapı için de, aşağıdaki aşamalar adım, adım izlenerek sonuca ulaşılmıştır.

- a) SHELXS86 programından elde edilen, hidrojenler dışında kalan atomların konum parametreleri, SHELX76 programı girişinde kullanıldı. Ayrıca, giriş dosyasında bütün atomların sıcaklık parametreleri 0.05 olarak alınıp, izotropik arıtım yapıldı ( $R=0.1324(M1); 0.1412(M2)$ ).
- b) Parametrelerde belirgin bir değişim olmadığı gözleninceye kadar izotropik arıtım işlemleri ard arda sürdürüldü ( $R=0.1324(M1); 0.1412(M2)$ ).
- c) Tüm atomlar için anizotropik arıtım yapıldı ( $R=0.0808(M1); 0.0815(M2)$ ).
- d) Hidrojen atomlarının belirlenebilmesi için fark Fourier sentezi uygulandı ve yapıda yer aldığı düşünülen tüm hidrojenler bulundu ( $R=0.0808(M1); 0.0804(M2)$ ).
- e) Belirlenen hidrojen verileri kullanılarak tekrar fark Fourier sentezi ile, yapıda başka hidrojen atomlarının olup olmadığı araştırıldı ve olmadığı görüldü ( $R=0.0600(M1) ; 0.0614(M2)$ ).
- f) Fark Fourier sentezi ile bulunan hidrojen koordinatları kullanılarak arıtıma devam edildi. Ancak, bu adımda, hidrojenlerin sıcaklık parametreleri sabit tutularak sadece konumları arıtıldı. Diğer atomlar ise anizotro-

- pik arıtıma tutuldu ( $R=0.0576(M1); 0.0433(M2)$ ).
- g) Hidrojenlerin sıcaklık parametreleri serbest bırakılarak, izotropik arıtım yapıldı ( $R=0.0572(M1); 0.0405(M2)$ ).
- h) Ağırlık faktörü gözönüne alınarak, ağırlıklı arıtım yapıldı ( $R=0.0532(M1); 0.0405(M2)$ ).

Arıtım işlemi ile ilgili sonuçlar Çizelge 6.1. de özetlenmiştir.

Ayrıca, Çizelge 6.2'den Çizelge 6.11'e kadar M1 ve M2 yapılarının her ikisi için de, sırası ile;

- a) Kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri
- b) Bağ uzunlukları ve bağ açıları değerleri
- c) Hidrojen dışındaki atomların anizotropik yer değiştirme parametreleri
- d) Hidrojen atomlarını kapsayan geometrik veriler
- e) Yansımaların, gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü verileri

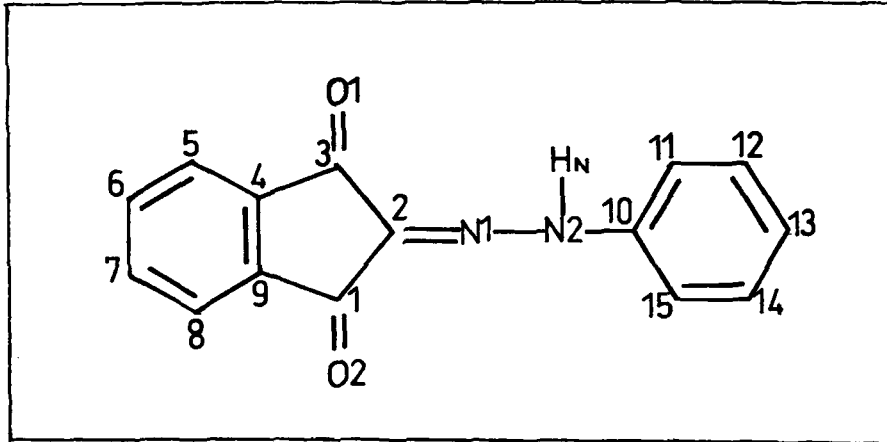
verilmiştir.



Çizelge 6.1. M1 ve M2 kristalleri için arıtım sonuçları

	M1	M2
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı	1979	1796
Arıtılan parametre sayısı	212	229
R	0.0532	0.0405
$w_{hkl}$ ifadesi	$1.4/(\sigma^2(F_o)+10^{-5}(F_o)^2)$	1
Rw	0.0520	0.0405
$\Delta \rho_{\min}(e\text{\AA}^{-3})$	-0.2239	-0.1954
$\Delta \rho_{\max}(e\text{\AA}^{-3})$	0.2048	0.1625
$(\Delta/\sigma)_{\max}$	0.007	0.020

Çizelge 6.2. M1 için kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri (Å<sup>2</sup>)



$$U_{eq} = (1/3) \sum_{ij} U_{ij} a_i \cdot a_j \cdot a_i \cdot a_j$$

	x	y	z	U <sub>eq</sub>
N1	0.3049(3)	0.6303(1)	0.3089(1)	0.0493(5)
N2	0.1935(3)	0.5713(1)	0.3400(1)	0.0515(5)
O1	0.5595(3)	0.5895(1)	0.4994(1)	0.0694(5)
O2	0.5984(3)	0.7635(1)	0.2608(1)	0.0707(5)
C1	0.6393(4)	0.7302(1)	0.3333(1)	0.0485(6)
C2	0.5031(4)	0.6630(1)	0.3622(1)	0.0457(6)
C3	0.6204(4)	0.6436(1)	0.4556(1)	0.0490(6)
C4	0.8215(4)	0.7014(1)	0.4852(1)	0.0457(6)
C5	0.9816(5)	0.7109(1)	0.5690(1)	0.0593(7)
C6	1.1559(5)	0.7706(1)	0.5777(2)	0.0665(8)
C7	1.1722(5)	0.8194(1)	0.5054(2)	0.0641(8)
C8	1.0124(4)	0.8110(1)	0.4219(2)	0.0547(7)
C9	0.8380(4)	0.7515(1)	0.4129(1)	0.0452(6)
C10	-0.0163(4)	0.5336(1)	0.2845(1)	0.0487(6)
C11	-0.1370(5)	0.4728(1)	0.3227(2)	0.0604(7)
C12	-0.3391(5)	0.4341(1)	0.2706(2)	0.0687(8)
C13	-0.4220(5)	0.4554(1)	0.1816(2)	0.0691(8)
C14	-0.3017(5)	0.5161(1)	0.1441(2)	0.0713(9)
C15	-0.0988(4)	0.5562(1)	0.1958(2)	0.0600(7)

Çizelge 6.3. M1 için bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å,°)

N1-N2	1.303(3)	C9-C1	1.486(2)
N1-C2	1.316(2)	C4-C3	1.476(3)
N2-C10	1.414(2)	C3-C2	1.466(2)
O1-C3	1.230(3)	C2-C1	1.472(3)
O2-C1	1.217(2)	C10-C11	1.386(3)
C5-C6	1.379(3)	C10-C15	1.375(3)
C5-C4	1.393(2)	C11-C12	1.375(3)
C6-C7	1.383(4)	C12-C13	1.372(4)
C7-C8	1.386(4)	C13-C14	1.380(3)
C8-C9	1.377(3)	C14-C15	1.388(3)
C9-C4	1.399(2)		
N2-N1-C2	118.0(2)	C3-C2-C1	108.8(1)
N1-N2-C10	120.1(2)	N1-C2-C1	121.9(1)
C6-C5-C4	117.9(2)	C9-C1-C2	105.7(1)
C5-C6-C7	121.1(2)	O2-C1-C2	128.6(2)
C6-C7-C8	121.7(2)	O2-C1-C9	125.7(2)
C7-C8-C9	117.5(2)	N2-C10-C15	121.5(2)
C8-C9-C1	128.9(2)	N2-C10-C11	117.6(2)
C8-C9-C4	121.5(2)	C11-C10-C15	120.9(2)
C4-C9-C1	109.6(2)	C10-C11-C12	119.5(2)
C5-C4-C9	120.4(2)	C11-C12-C13	120.5(2)
C9-C4-C3	109.4(1)	C12-C13-C14	119.8(2)
C5-C4-C3	130.2(2)	C13-C14-C15	120.7(2)
O1-C3-C4	127.8(2)	C10-C15-C14	118.7(2)
C4-C3-C2	106.5(2)		
O1-C3-C2	125.8(2)		
N1-C2-C3	129.4(2)		

Çizelge 6.4. M1 için, hidrojen atomları dışında kalan atomların anizotropik yerdeğiştirme parametreleri ( $\times 10^4$ )Å<sup>2</sup>\*

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N1	544(9)	448(8)	488(9)	-34(7)	6(6)	4(6)
N2	593(10)	456(9)	493(9)	-31(7)	-36(7)	-31(7)
O1	1017(11)	542(8)	523(8)	107(7)	-13(7)	-80(7)
O2	948(11)	686(9)	479(8)	165(7)	-179(7)	-131(7)
C1	545(10)	491(10)	419(10)	5(8)	-11(7)	23(8)
C2	505(10)	451(9)	414(9)	-18(7)	-9(7)	22(7)
C3	615(11)	440(10)	417(9)	-8(7)	35(8)	59(8)
C4	530(10)	454(9)	385(9)	-40(7)	-6(7)	83(7)
C5	767(14)	586(12)	422(11)	-37(9)	-94(9)	109(10)
C6	721(14)	722(14)	545(13)	-174(11)	-180(10)	100(11)
C7	646(13)	625(13)	649(14)	-153(11)	-77(10)	-66(10)
C8	577(11)	511(11)	553(12)	-20(9)	-13(9)	-20(9)
C9	472(10)	477(10)	406(9)	-40(7)	-6(7)	48(7)
C10	498(10)	424(9)	538(10)	-68(8)	4(8)	41(7)
C11	689(13)	495(11)	628(14)	-27(10)	6(10)	-34(9)
C12	699(14)	499(12)	864(17)	-103(12)	22(12)	-70(10)
C13	591(13)	597(13)	882(17)	-230(12)	-82(11)	-28(10)
C14	753(15)	706(15)	672(15)	-108(12)	-176(11)	29(11)
C15	661(13)	529(12)	607(13)	-9(10)	-61(9)	-43(9)

\*  $U_{ij}$  ler anizotropik sıcaklık faktörü katsayılarıdır ve sıcaklık faktörü,  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2}+U_{22}k^2b^{*2}+U_{33}l^2c^{*2}+2U_{12}hka^*b^*+2U_{13}hla^*c^*+2U_{23}klb^*c^*)]$  ile tanımlanmıştır.

Çizelge 6.5. M1 için, hidrojen atomlarını kapsayan geometrik veriler ( $\text{Å}^2, ^\circ$ ):

	x	y	z	U11
H5	0.9629(40)	0.6743(13)	0.6187(16)	0.0861(70)
H6	1.2895(44)	0.7782(12)	0.6400(17)	0.0850(66)
H7	1.3024(40)	0.8608(11)	0.5115(14)	0.0679(58)
H8	1.0112(37)	0.8481(11)	0.3712(15)	0.0711(61)
H11	-0.0861(47)	0.4596(13)	0.3831(18)	0.0927(78)
H12	-0.4234(45)	0.3879(13)	0.2948(17)	0.0958(75)
H13	-0.5658(42)	0.4255(12)	0.1481(15)	0.0780(64)
H14	-0.3624(44)	0.5333(13)	0.0827(18)	0.0922(78)
H15	-0.0167(40)	0.5985(12)	0.1733(15)	0.0725(63)
HN	0.2682(45)	0.5509(12)	0.3967(17)	0.0884(74)
N2-HN	0.949(23)	C11-H11	0.918(25)	
C5-H5	0.992(24)	C12-H12	1.014(24)	
C6-H6	1.071(23)	C13-H13	0.977(21)	
C7-H7	0.981(20)	C14-H14	0.965(25)	
C8-H8	1.004(21)	C15-H15	0.939(22)	
N1-N2-HN	120.1(1)	C11-C12-H12	121.6(1)	
C10-N2-HN	119.5(1)	C13-C12-H12	117.8(1)	
C4-C5-H5	117.9(1)	C12-C13-H13	116.5(1)	
C6-C5-H5	124.1(1)	C14-C13-H13	123.7(1)	
C5-C6-H6	119.7(1)	C13-C14-H14	121.4(1)	
C7-C6-H6	119.1(1)	C15-C14-H14	117.9(1)	
C6-C7-H7	120.4(1)	C14-C15-H15	123.0(1)	
C8-C7-H7	117.9(1)	C10-C15-H15	118.3(1)	
C7-C8-H8	122.0(1)			
C9-C8-H8	120.5(1)			

Çizelge 6.6. M<sub>1</sub> için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
2	0	0	108	115	2	9	0	50	53	3	1	1	221	-231	2	6	1	93	-89	-1	12	1	108	109
3	0	0	11	10	5	9	0	22	19	4	1	1	32	-38	3	6	1	48	49	0	12	1	103	91
4	0	0	71	-66	0	10	0	326	-310	-5	2	1	24	20	-4	7	1	94	-94	1	12	1	109	110
5	0	0	58	59	1	10	0	161	155	-4	2	1	93	-90	-2	7	1	161	161	2	12	1	132	-131
1	1	0	105	-115	2	10	0	19	11	-3	2	1	148	151	-1	7	1	51	-50	3	12	1	49	-47
2	1	0	230	242	4	10	0	71	74	-2	2	1	47	52	0	7	1	130	-121	-4	13	1	60	58
3	1	0	182	-192	1	11	0	17	-17	-1	2	1	216	222	1	7	1	58	-56	-2	13	1	19	-19
4	1	0	36	42	2	11	0	28	-23	0	2	1	460	-420	2	7	1	88	-89	-1	13	1	156	-155
5	1	0	19	18	3	11	0	79	79	1	2	1	268	-284	3	7	1	17	25	0	13	1	127	122
0	2	0	314	-316	0	12	0	12	-5	2	2	1	194	214	4	7	1	55	52	1	13	1	51	-53
1	2	0	105	-109	1	12	0	197	-193	3	2	1	79	-78	5	7	1	33	-29	2	13	1	148	154
2	2	0	11	-14	2	12	0	22	-23	4	2	1	30	30	-5	8	1	19	21	3	13	1	79	82
3	2	0	70	71	3	12	0	118	-118	5	2	1	30	30	-4	8	1	73	-73	4	13	1	46	-40
4	2	0	27	27	1	13	0	120	-120	-5	3	1	17	21	-3	8	1	107	-104	-2	14	1	101	-104
5	2	0	37	-40	2	13	0	170	168	-4	3	1	49	51	-2	8	1	188	-184	-1	14	1	66	65
1	3	0	575	635	3	13	0	44	42	-2	3	1	43	-46	-1	8	1	101	-97	0	14	1	21	-19
2	3	0	152	-162	1	14	0	83	-83	-1	3	1	887	949	0	8	1	143	-139	1	14	1	48	53
3	3	0	31	-33	2	14	0	86	-96	0	3	1	333	-315	1	8	1	236	234	2	14	1	23	16
4	3	0	35	-42	3	14	0	47	48	1	3	1	46	48	2	8	1	85	-87	3	14	1	46	-47
5	3	0	47	-50	4	14	0	20	-18	2	3	1	21	-19	3	8	1	80	-77	4	14	1	24	-28
0	4	0	679	681	1	15	0	36	-37	3	3	1	95	-94	4	8	1	78	-80	-4	15	1	31	-30
1	4	0	430	456	2	15	0	137	142	4	3	1	35	-38	-4	9	1	24	-23	-2	15	1	110	-111
2	4	0	25	-26	3	15	0	31	-30	5	3	1	19	15	-3	9	1	52	-50	-1	15	1	17	2
3	4	0	21	-23	0	16	0	19	18	-4	4	1	33	-36	-2	9	1	98	100	0	15	1	57	54
4	4	0	69	-71	1	16	0	62	60	-3	4	1	16	-11	-1	9	1	40	-41	1	15	1	110	101
5	4	0	43	44	2	16	0	134	-134	-2	4	1	352	-366	0	9	1	97	91	2	15	1	66	-69
1	5	0	150	-148	4	16	0	25	-21	-1	4	1	1125	-1209	1	9	1	178	184	3	15	1	47	-45
2	5	0	40	45	1	17	0	25	24	0	4	1	57	-62	2	9	1	27	23	4	15	1	20	-21
3	5	0	27	-25	3	17	0	21	-18	1	4	1	61	-59	3	9	1	135	135	-3	16	1	31	27
4	5	0	69	-68	0	18	0	104	-105	2	4	1	226	223	5	9	1	28	28	-2	16	1	24	32
0	6	0	399	-389	1	18	0	50	-54	3	4	1	61	-64	-4	10	1	23	-20	-1	16	1	59	55
1	6	0	214	223	2	18	0	28	27	4	4	1	81	-83	-3	10	1	194	-195	0	16	1	37	-36
2	6	0	77	76	1	19	0	91	92	5	4	1	62	-62	-2	10	1	83	83	1	16	1	91	84
3	6	0	58	56	2	19	0	32	30	-3	5	1	41	-39	-1	10	1	16	-12	2	16	1	43	48
4	6	0	103	101	0	20	0	35	-34	-2	5	1	42	44	0	10	1	67	-57	3	16	1	29	-23
5	6	0	29	-25	2	20	0	36	32	-1	5	1	432	447	1	10	1	17	17	-3	17	1	33	32
1	7	0	206	210	1	21	0	68	-72	0	5	1	382	-371	2	10	1	58	60	-2	17	1	54	-51
2	7	0	90	-92	2	21	0	73	-70	1	5	1	21	-20	3	10	1	206	-211	-1	17	1	59	-60
3	7	0	130	128	1	22	0	47	-46	2	5	1	14	11	5	10	1	15	12	0	17	1	173	-174
4	7	0	110	-102	2	22	0	26	25	3	5	1	42	46	-3	11	1	168	-178	3	17	1	31	31
5	7	0	27	-29	-5	1	1	17	9	4	5	1	19	-17	-1	11	1	112	-107	-2	18	1	77	75
0	8	0	212	-201	-4	1	1	34	36	-5	6	1	20	-15	0	11	1	43	-40	-1	18	1	47	-46
1	8	0	309	-311	-3	1	1	121	121	-4	6	1	39	-40	1	11	1	131	-137	0	18	1	27	-28
2	8	0	138	-141	-2	1	1	24	25	-3	6	1	18	14	2	11	1	56	57	1	18	1	44	50
3	8	0	84	84	-1	1	1	85	96	-2	6	1	138	136	3	11	1	44	-38	2	18	1	35	31
4	8	0	55	-57	0	1	1	504	444	-1	6	1	167	-181	-4	12	1	43	-46	3	18	1	16	18
5	8	0	37	-35	1	1	1	476	-509	0	6	1	210	203	-3	12	1	84	-86	-3	19	1	13	-12
1	9	0	112	-111	2	1	1	103	105	1	6	1	373	-382	-2	12	1	51	53	-2	19	1	15	10
-1	19	1	73	79	-3	3	2	126	124	-5	8	2	18	-24	-2	14	2	16	-19	1	23	2	42	43
0	19	1	28	30	-2	3	2	439	-442	-4	8	2	90	-91	-1	14	2	65	-65	-4	1	3	27	-39
2	19	1	43	41	-1	3	2	527	533	-3	8	2	64	63	0	14	2	31	28	-2	1	3	86	91

Çizelge 6.6. "Devam" M<sub>1</sub> için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri

3	19	1	17	-17	0	3	2	61	-61	-2	8	2	176	182	1	14	2	81	80	-1	1	3	454	-453
-2	20	1	13	11	1	3	2	467	-482	-1	8	2	176	178	2	14	2	207	209	0	1	3	32	-36
-1	20	1	28	-24	2	3	2	470	480	0	8	2	168	-161	-3	15	2	52	52	1	1	3	314	-316
1	20	1	59	63	3	3	2	83	-83	1	8	2	172	-161	-1	15	2	114	114	2	1	3	268	279
2	20	1	45	-41	4	3	2	24	-25	2	8	2	149	-141	0	15	2	88	83	3	1	3	93	94
-2	21	1	17	-21	-5	4	2	68	-70	3	8	2	108	-111	2	15	2	32	-28	4	1	3	35	-33
-1	21	1	60	-60	-3	4	2	61	-61	4	8	2	34	30	3	15	2	19	-14	-5	2	3	30	-24
0	21	1	29	-36	-2	4	2	13	-12	-4	9	2	29	25	4	15	2	20	17	-4	2	3	37	31
1	21	1	54	-57	-1	4	2	683	687	-3	9	2	85	-80	-3	16	2	35	-34	-3	2	3	96	95
2	21	1	18	-20	0	4	2	446	-414	-1	9	2	96	92	-1	16	2	48	49	-2	2	3	148	151
0	22	1	27	28	1	4	2	64	65	0	9	2	69	-64	0	16	2	50	-48	-1	2	3	1187	1216
1	22	1	29	-28	2	4	2	392	-395	1	9	2	181	177	1	16	2	170	169	0	2	3	122	-114
-1	23	1	31	-24	3	4	2	73	-72	2	9	2	113	-113	2	16	2	46	37	1	2	3	235	-232
1	23	1	22	22	4	4	2	68	66	3	9	2	27	-28	3	16	2	22	-21	2	2	3	76	80
-5	0	2	18	-16	5	4	2	14	16	5	9	2	16	13	4	16	2	39	37	3	2	3	82	84
-4	0	2	47	-46	-5	5	2	62	-70	-5	10	2	34	35	-2	17	2	47	49	4	2	3	82	81
-3	0	2	120	-119	-4	5	2	47	-41	-2	10	2	83	84	-1	17	2	21	-30	5	2	3	30	29
-2	0	2	80	83	-3	5	2	19	-19	-1	10	2	58	-61	0	17	2	44	-44	-5	3	3	50	-49
-1	0	2	291	304	-2	5	2	220	220	0	10	2	494	466	1	17	2	192	-190	-4	3	3	22	16
0	0	2	275	-239	-1	5	2	13	-11	1	10	2	61	52	2	17	2	35	28	-3	3	3	44	-39
1	0	2	272	273	0	5	2	250	235	2	10	2	107	108	3	17	2	16	17	-2	3	3	57	54
2	0	2	80	-76	1	5	2	82	89	3	10	2	22	18	-2	18	2	58	-55	-1	3	3	492	-495
3	0	2	295	-296	2	5	2	71	-74	4	10	2	22	27	-1	18	2	36	40	0	3	3	294	256
4	0	2	86	78	3	5	2	92	92	-3	11	2	70	-70	0	18	2	77	-77	1	3	3	211	-197
5	0	2	109	110	4	5	2	92	92	-2	11	2	34	35	1	18	2	76	73	2	3	3	137	-144
-5	1	2	17	-20	5	5	2	55	-55	-1	11	2	9	-5	2	18	2	29	36	3	3	3	80	79
-4	1	2	34	-12	-5	6	2	48	46	0	11	2	304	284	3	18	2	38	36	4	3	3	31	31
-3	1	2	44	-44	-4	6	2	71	-73	1	11	2	63	-64	-3	19	2	19	-15	5	3	3	48	-46
-2	1	2	38	-40	-3	6	2	62	65	2	11	2	103	-101	-1	19	2	25	-21	-5	4	3	23	-12
-1	1	2	458	475	-1	6	2	153	-154	3	11	2	112	-109	0	19	2	48	48	-4	4	3	28	13
0	1	2	742	-654	0	6	2	311	304	-3	12	2	32	34	1	19	2	80	80	-3	4	3	108	-104
1	1	2	252	262	1	6	2	116	119	-1	12	2	24	23	3	19	2	42	42	-2	4	3	21	-22
3	1	2	50	48	2	6	2	173	-187	0	12	2	110	107	-2	20	2	16	-15	-1	4	3	42	44
-4	2	2	60	56	3	6	2	76	75	1	12	2	84	-77	0	20	2	86	86	0	4	3	100	-92
-3	2	2	65	63	4	6	2	19	-17	2	12	2	81	85	1	20	2	19	-19	1	4	3	252	-250
-2	2	2	108	114	-5	7	2	37	-32	3	12	2	30	-28	2	20	2	22	-25	3	4	3	162	-154
-1	2	2	1371	-1451	-4	7	2	102	-105	-4	13	2	34	-33	-2	21	2	34	32	4	4	3	66	-68
0	2	2	1074	-974	-3	7	2	27	23	-3	13	2	41	47	-1	21	2	16	14	-4	5	3	35	17
1	2	2	189	-189	-2	7	2	333	-339	-2	13	2	24	-28	0	21	2	23	28	-3	5	3	44	43
2	2	2	16	-15	-1	7	2	65	63	-1	13	2	194	-195	1	21	2	38	-37	-2	5	3	338	-358
3	2	2	73	77	0	7	2	93	92	0	13	2	23	18	2	21	2	19	-17	-1	5	3	117	111
4	2	2	66	-63	1	7	2	57	52	1	13	2	34	38	0	22	2	21	23	0	5	3	112	-99
5	2	2	67	-71	2	7	2	108	-104	2	13	2	186	-187	1	22	2	14	-12	1	5	3	43	44
-5	3	2	30	-29	3	7	2	29	-31	3	13	2	19	19	-1	23	2	34	-32	2	5	3	152	-152
-4	3	2	93	-88	4	7	2	57	-58	-3	14	2	58	62	0	23	2	23	25	3	5	3	47	44
4	5	3	20	24	-4	11	3	16	16	2	17	3	31	35	-4	3	4	26	29	4	7	4	16	20
-4	6	3	26	8	-3	11	3	75	78	-3	18	3	40	-40	-3	3	4	38	-33	5	7	4	28	28
-3	6	3	52	56	-2	11	3	85	87	-1	18	3	40	46	-2	3	4	30	31	-4	8	4	87	86
-2	6	3	642	650	-1	11	3	82	-87	0	18	3	55	-53	-1	3	4	8	-1	-2	8	4	50	50
-1	6	3	441	449	0	11	3	76	77	1	18	3	71	-74	0	3	4	137	-125	-1	8	4	37	-31
1	6	3	232	237	1	11	3	80	-76	2	18	3	21	-17	1	3	4	26	-24	0	8	4	118	-110
2	6	3	109	-114	2	11	3	166	-159	-1	19	3	45	50	2	3	4	213	-214	1	8	4	160	-154
3	6	3	132	135	3	11	3	84	76	0	19	3	115	119	3	3	4	74	-74	2	8	4	191	191

Çizelge 6.6. "Devam" M<sub>1</sub> için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri

-1 15 4 159 168	1 2 5 33 31	5 7 5 22 -19	1 13 5 88 -90	-5 0 6 48 -40
0 15 4 45 47	2 2 5 53 54	-5 8 5 22 -23	2 13 5 75 -75	-4 0 6 64 -60
1 15 4 81 82	3 2 5 31 -36	-4 8 5 53 51	3 13 5 19 -21	-3 0 6 137 -125
3 15 4 32 -31	4 2 5 145 146	-3 8 5 105 -111	4 13 5 29 -29	-2 0 6 244 -226
4 15 4 68 57	5 2 5 24 -22	-2 8 5 58 -59	-4 14 5 49 53	-1 0 6 129 -120
-2 16 4 22 23	-3 3 5 53 -49	-1 8 5 68 -64	-2 14 5 42 -47	0 0 6 446 401
-1 16 4 48 52	-2 3 5 108 101	0 8 5 284 -263	-1 14 5 96 -103	1 0 6 517 -489
1 16 4 139 -136	-1 3 5 53 -48	1 8 5 25 -21	0 14 5 76 74	2 0 6 115 -111
2 16 4 83 -84	0 3 5 70 -67	2 8 5 69 -69	1 14 5 154 -148	3 0 6 138 -138
-2 17 4 54 -58	1 3 5 237 232	3 8 5 91 -94	2 14 5 70 63	-5 1 6 24 -22
-1 17 4 23 -15	3 3 5 43 -40	4 8 5 40 39	3 14 5 30 -33	-4 1 6 56 50
0 17 4 106 -104	4 3 5 32 32	5 8 5 61 -59	4 14 5 60 -55	-3 1 6 66 -62
2 17 4 73 -72	-5 4 5 60 55	-4 9 5 34 -44	-4 15 5 18 -15	-2 1 6 47 48
-3 18 4 22 21	-4 4 5 37 -34	-3 9 5 104 -104	-3 15 5 26 26	0 1 6 86 -77
-2 18 4 35 36	-2 4 5 523 -513	-2 9 5 39 38	-2 15 5 103 -110	1 1 6 194 193
-1 18 4 24 22	-1 4 5 144 -138	-1 9 5 226 -233	-1 15 5 85 86	2 1 6 101 93
0 18 4 51 -56	0 4 5 66 -63	0 9 5 274 247	1 15 5 224 -218	3 1 6 89 -91
1 18 4 75 78	1 4 5 231 218	1 9 5 156 148	3 15 5 36 -31	-5 2 6 21 19
2 18 4 94 -88	2 4 5 93 -91	2 9 5 99 -105	4 15 5 35 36	-4 2 6 36 31
3 18 4 19 -17	3 4 5 113 -115	3 9 5 65 -72	-3 16 5 13 11	-3 2 6 123 -113
-3 19 4 41 -40	4 4 5 62 -65	4 9 5 40 -40	-1 16 5 77 79	-2 2 6 90 88
-2 19 4 18 23	5 4 5 47 -45	-4 10 5 15 11	0 16 5 33 -34	-1 2 6 161 148
-1 19 4 41 -46	-5 5 5 40 35	-3 10 5 95 102	1 16 5 107 102	0 2 6 685 588
0 19 4 64 62	-3 5 5 28 -24	-2 10 5 27 -30	2 16 5 58 -56	1 2 6 130 116
1 19 4 50 52	-2 5 5 53 55	-1 10 5 175 -182	-3 17 5 15 10	2 2 6 116 121
2 19 4 70 -70	-1 5 5 29 28	0 10 5 101 -93	-2 17 5 16 14	4 2 6 65 -64
-1 20 4 22 15	0 5 5 104 -107	1 10 5 19 -8	-1 17 5 36 -44	5 2 6 15 13
0 20 4 29 33	1 5 5 644 614	3 10 5 88 91	0 17 5 110 -107	-4 3 6 29 -25
1 20 4 40 -43	2 5 5 106 -103	4 10 5 43 -39	2 17 5 66 -61	-2 3 6 144 -136
-2 21 4 46 42	3 5 5 29 25	-2 11 5 131 136	3 17 5 69 63	-1 3 6 83 -81
0 21 4 90 -95	-5 6 5 19 11	-1 11 5 39 -38	-3 18 5 16 22	0 3 6 37 25
-1 22 4 15 -13	-4 6 5 24 -18	0 11 5 21 19	-1 18 5 85 -89	1 3 6 50 50
0 22 4 44 40	-3 6 5 62 64	1 11 5 134 -129	0 18 5 124 121	2 3 6 97 97
1 22 4 30 -25	-2 6 5 84 -81	2 11 5 113 112	1 18 5 15 16	3 3 6 132 -137
-3 1 5 56 50	-1 6 5 18 18	3 11 5 47 -49	2 18 5 58 -63	4 3 6 40 -42
5 3 6 25 -26	-2 9 6 57 55	0 15 6 16 -19	4 2 7 34 33	2 8 7 135 -134
-3 4 6 26 12	-1 9 6 83 -88	1 15 6 65 -65	-5 3 7 15 7	4 8 7 14 -12
-2 4 6 50 -49	0 9 6 237 -224	2 15 6 57 63	-4 3 7 37 -34	-4 9 7 61 -64
-1 4 6 115 121	1 9 6 196 184	3 15 6 14 -16	-3 3 7 18 -10	-2 9 7 67 -68
0 4 6 426 -378	2 9 6 65 -55	-3 16 6 15 -12	-2 3 7 44 -46	-1 9 7 22 20
1 4 6 111 -101	3 9 6 34 -34	-2 16 6 56 -64	-1 3 7 69 70	1 9 7 97 -95
2 4 6 60 -57	4 9 6 29 -29	0 16 6 69 -67	0 3 7 212 -175	2 9 7 36 -37
3 4 6 100 106	-4 10 6 46 -47	1 16 6 92 88	1 3 7 40 39	3 9 7 23 -10
4 4 6 44 -43	-3 10 6 80 -83	2 16 6 40 -39	2 3 7 161 -161	4 9 7 43 -42
5 4 6 13 -14	-1 10 6 32 -34	3 16 6 18 20	4 3 7 69 -71	-4 10 7 20 5
-5 5 6 22 -18	0 10 6 136 121	-3 17 6 12 9	-5 4 7 34 31	-3 10 7 88 -87
-2 5 6 246 -240	1 10 6 123 -119	-2 17 6 40 -41	-4 4 7 29 24	-2 10 7 34 -34
-1 5 6 80 82	2 10 6 149 -140	-1 17 6 28 -33	-3 4 7 89 83	-1 10 7 92 99
0 5 6 96 82	3 10 6 63 -62	0 17 6 48 -48	-2 4 7 58 -57	1 10 7 186 182
1 5 6 67 61	4 10 6 29 -27	1 17 6 90 87	-1 4 7 177 -173	2 10 7 45 45
2 5 6 86 -83	-4 11 6 75 -84	2 17 6 36 34	0 4 7 147 140	3 10 7 52 -55
3 5 6 63 63	-3 11 6 30 -29	3 17 6 21 -14	1 4 7 28 22	-4 11 7 81 81
4 5 6 139 -145	-2 11 6 55 56	-1 18 6 14 -16	2 4 7 88 90	-3 11 7 22 -25



Çizelge 6.6. "Devam" Mı için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri

-5	6	6	24	-20	-1	11	6	62	65	1	18	6	41	41	3	4	7	57	-57	-2	11	7	124	125
-4	6	6	32	-29	0	11	6	164	-155	2	18	6	36	39	4	4	7	75	-77	-1	11	7	87	-91
-3	6	6	47	-51	1	11	6	93	-88	3	18	6	46	44	-5	5	7	27	-24	0	11	7	66	61
-2	6	6	73	-73	2	11	6	42	-43	-1	19	6	21	19	-4	5	7	30	-26	1	11	7	73	75
-1	6	6	87	84	3	11	6	43	45	0	19	6	74	75	-2	5	7	45	-44	2	11	7	63	65
0	6	6	164	128	4	11	6	27	27	1	19	6	20	-18	-1	5	7	188	184	3	11	7	150	153
1	6	6	20	-16	-4	12	6	64	71	2	19	6	43	44	0	5	7	61	-59	4	11	7	26	28
2	6	6	150	-149	-3	12	6	16	15	-2	20	6	12	5	1	5	7	230	-213	-4	12	7	108	-112
3	6	6	96	-99	-2	12	6	38	36	-1	20	6	28	-21	3	5	7	20	-17	-2	12	7	39	38
4	6	6	48	-45	-1	12	6	35	30	0	20	6	54	-52	-5	6	7	41	-35	-1	12	7	63	-66
5	6	6	14	-13	1	12	6	45	-40	2	20	6	43	44	-4	6	7	34	-32	0	12	7	202	195
-5	7	6	38	-37	2	12	6	126	127	-1	21	6	17	18	-3	6	7	51	54	1	12	7	84	-78
-3	7	6	103	-104	3	12	6	16	18	0	21	6	50	45	-2	6	7	22	-18	2	12	7	92	-98
-2	7	6	31	-28	4	12	6	20	23	1	21	6	15	-14	-1	6	7	56	-57	3	12	7	49	48
-1	7	6	98	-96	-4	13	6	14	19	-4	1	7	35	-33	1	6	7	62	-53	4	12	7	22	24
0	7	6	17	13	-3	13	6	37	-47	-3	1	7	55	-51	4	6	7	40	38	-4	13	7	27	27
1	7	6	110	-96	-2	13	6	103	-110	-2	1	7	107	100	-4	7	7	22	24	-3	13	7	16	-16
4	7	6	48	-46	-1	13	6	152	-158	-1	1	7	60	-55	-3	7	7	19	17	-2	13	7	47	-49
5	7	6	30	-33	0	13	6	23	22	0	1	7	33	34	-2	7	7	107	108	-1	13	7	22	-19
-4	8	6	41	40	1	13	6	52	-51	1	1	7	119	-101	-1	7	7	17	-15	0	13	7	122	117
-3	8	6	285	290	2	13	6	90	87	2	1	7	61	62	0	7	7	374	-330	1	13	7	66	-62
-2	8	6	57	56	3	13	6	20	-17	3	1	7	267	-274	1	7	7	67	68	2	13	7	98	100
-1	8	6	49	-47	4	13	6	39	-38	-4	2	7	23	20	2	7	7	62	66	3	13	7	69	-65
0	8	6	200	-184	-4	14	6	16	-20	-3	2	7	49	-45	3	7	7	57	61	4	13	7	21	-23
1	8	6	31	34	-2	14	6	70	-80	-2	2	7	32	25	4	7	7	57	60	-2	14	7	90	-93
2	8	6	78	77	-1	14	6	66	68	-1	2	7	139	134	-4	8	7	20	-17	-1	14	7	29	24
3	8	6	144	145	0	14	6	37	44	0	2	7	400	-357	-3	8	7	86	-88	0	14	7	44	41
4	8	6	49	51	3	14	6	15	-17	1	2	7	160	-145	-2	8	7	124	121	1	14	7	133	133
-4	9	6	24	23	4	14	6	27	21	2	2	7	153	159	-1	8	7	87	-88	2	14	7	29	31
-3	9	6	174	-176	-1	15	6	76	81	3	2	7	76	-75	0	8	7	180	171	3	14	7	75	-72
-3	15	7	16	-14	2	2	8	98	-102	-4	9	8	39	41	2	15	8	70	-75	3	4	9	24	-24
-2	15	7	20	16	3	2	8	69	73	-3	9	8	60	-60	3	15	8	20	21	4	4	9	30	28
-1	15	7	45	49	4	2	8	68	70	-2	9	8	64	-62	-2	16	8	31	-28	-3	5	9	25	-25
0	15	7	51	-52	-3	3	8	51	49	-1	9	8	133	136	0	16	8	20	-20	-1	5	9	128	128
1	15	7	234	220	-2	3	8	23	-28	0	9	8	166	149	1	16	8	82	79	0	5	9	100	-96
2	15	7	55	-50	-1	3	8	90	96	1	9	8	21	26	2	16	8	20	-23	1	5	9	71	66
-2	16	7	21	24	0	3	8	144	-131	2	9	8	55	-56	-3	17	8	25	-22	2	5	9	128	-128
0	16	7	45	-48	1	3	8	43	39	3	9	8	23	-27	-1	17	8	29	28	4	5	9	38	37
1	16	7	39	35	2	3	8	95	98	4	9	8	25	-19	0	17	8	27	26	-4	6	9	48	-47
3	16	7	30	29	3	3	8	72	76	-4	10	8	68	-74	1	17	8	21	-24	-3	6	9	36	-38
-3	17	7	50	47	-3	4	8	74	66	-3	10	8	53	-54	2	17	8	17	19	-2	6	9	144	146
-2	17	7	26	33	-2	4	8	104	-103	-2	10	8	34	33	-2	18	8	23	24	-1	6	9	33	-34
-1	17	7	24	28	-1	4	8	215	-201	0	10	8	106	102	-1	19	8	53	-47	0	6	9	128	-119
0	17	7	51	49	0	4	8	81	-62	1	10	8	100	-89	0	19	8	52	-49	1	6	9	57	-57
1	17	7	59	64	2	4	8	132	-133	2	10	8	151	-150	1	19	8	22	-23	2	6	9	70	-71
2	17	7	60	54	3	4	8	121	120	3	10	8	51	-50	-1	20	8	24	23	4	6	9	14	-12
3	17	7	29	29	4	4	8	19	-16	-4	11	8	28	17	0	20	8	16	17	-4	7	9	43	43
-2	18	7	26	-24	-4	5	8	50	-45	-3	11	8	32	34	1	20	8	12	-16	-2	7	9	84	-85
-1	18	7	44	39	-3	5	8	38	32	-2	11	8	63	64	0	21	8	15	-15	-1	7	9	132	139
0	18	7	93	-88	-2	5	8	42	42	-1	11	8	87	84	-4	1	9	62	56	0	7	9	29	-26
1	18	7	35	33	-1	5	8	34	32	0	11	8	145	141	-1	1	9	50	-49	1	7	9	18	-19
2	18	7	26	27	0	5	8	31	24	1	11	8	112	-112	0	1	9	68	58	2	7	9	93	95
1	19	7	25	-28	1	5	8	90	-89	2	11	8	36	-38	1	1	9	121	-126	-4	8	9	45	41

Çizelge 6.6. "Devam" Mı için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri

2 19 7 23 -22	2 5 8 122 128	3 11 8 44 44	2 1 9 211 215	-3 8 9 40 41
-2 20 7 28 23	3 5 8 63 -61	4 11 8 15 16	3 1 9 125 130	-2 8 9 27 25
-1 20 7 53 -49	4 5 8 93 93	-4 12 8 34 35	-4 2 9 62 -55	-1 8 9 154 154
0 20 7 24 20	-4 6 8 41 -39	-3 12 8 33 33	-3 2 9 27 25	0 8 9 73 -74
-1 21 7 57 58	-3 6 8 73 -75	-1 12 8 176 -185	-2 2 9 24 20	1 8 9 117 117
0 21 7 40 39	-2 6 8 23 23	0 12 8 236 221	-1 2 9 94 92	2 8 9 38 -40
1 21 7 18 -15	-1 6 8 284 285	1 12 8 37 32	0 2 9 109 -95	3 8 9 32 37
-4 0 8 54 53	0 6 8 13 -16	2 12 8 134 138	1 2 9 43 -45	4 8 9 18 -18
-3 0 8 77 -73	1 6 8 20 -21	3 12 8 19 16	2 2 9 176 -185	-3 9 9 78 -73
-2 0 8 58 -52	2 6 8 154 -154	-4 13 8 16 -15	3 2 9 77 79	-2 9 9 20 17
-1 0 8 431 -380	3 6 8 93 -97	-3 13 8 44 47	4 2 9 17 14	-1 9 9 113 121
0 0 8 104 -89	4 6 8 65 68	-2 13 8 58 -57	-3 3 9 65 59	0 9 9 45 -41
1 0 8 239 -232	-3 7 8 74 72	-1 13 8 62 64	-1 3 9 160 -154	1 9 9 51 -46
2 0 8 38 38	-2 7 8 69 70	0 13 8 161 157	0 3 9 163 149	2 9 9 130 -137
3 0 8 134 -136	-1 7 8 54 53	1 13 8 60 55	1 3 9 48 44	3 9 9 92 -95
-2 1 8 28 -25	1 7 8 175 166	3 13 8 49 -50	2 3 9 73 80	-4 10 9 71 73
-1 1 8 197 183	3 7 8 102 105	-3 14 8 16 20	3 3 9 122 121	-3 10 9 24 -25
0 1 8 131 -118	4 7 8 23 26	-1 14 8 21 23	4 3 9 20 -21	-2 10 9 55 53
2 1 8 98 99	-4 8 8 32 35	0 14 8 60 -54	-4 4 9 28 28	-1 10 9 114 -117
4 1 8 50 49	-3 8 8 21 18	2 14 8 19 22	-3 4 9 54 52	0 10 9 109 98
-3 2 8 128 121	-1 8 8 24 27	3 14 8 46 -46	-2 4 9 76 73	1 10 9 58 58
-2 2 8 117 105	0 8 8 88 -71	-2 15 8 54 57	-1 4 9 142 146	4 10 9 29 -28
-1 2 8 41 -38	1 8 8 68 66	-1 15 8 19 18	0 4 9 173 157	-4 11 9 35 -34
0 2 8 76 -63	2 8 8 203 209	0 15 8 84 -80	1 4 9 65 62	-3 11 9 55 54
1 2 8 154 141	3 8 8 66 67	1 15 8 56 -57	2 4 9 122 130	-2 11 9 18 21
-1 11 9 131 -137	0 1 10 48 -49	0 8 10 71 -68	-2 17 10 42 37	-4 7 11 26 23
0 11 9 124 112	1 1 10 66 59	1 8 10 150 148	-1 17 10 36 35	-3 7 11 33 35
1 11 9 78 -74	2 1 10 201 -199	2 8 10 46 41	0 17 10 82 76	-2 7 11 111 -111
2 11 9 46 42	3 1 10 87 88	-3 9 10 36 -34	1 17 10 43 46	0 7 11 35 -40
3 11 9 21 17	4 1 10 15 14	-2 9 10 46 43	2 17 10 30 -25	1 7 11 222 221
-3 12 9 38 42	-3 2 10 77 74	-1 9 10 167 -172	0 18 10 42 -41	3 7 11 23 25
-2 12 9 27 -26	-2 2 10 126 116	0 9 10 44 -41	1 18 10 13 11	4 7 11 16 -18
-1 12 9 53 51	-1 2 10 53 -56	1 9 10 84 83	-4 1 11 24 -24	-4 8 11 14 15
0 12 9 126 -118	0 2 10 79 66	2 9 10 142 -149	1 1 11 51 -52	-3 8 11 57 -56
1 12 9 169 -170	1 2 10 147 -145	-4 10 10 18 -17	2 1 11 138 -143	-2 8 11 49 47
2 12 9 77 79	2 2 10 156 163	-3 10 10 20 -20	3 1 11 25 -28	-1 8 11 78 -78
3 12 9 52 -49	3 2 10 49 55	-2 10 10 104 103	4 1 11 23 21	0 8 11 38 -38
0 13 9 107 -99	-3 3 10 40 35	-1 10 10 88 -87	-4 2 11 36 -36	1 8 11 73 74
2 13 9 39 -39	-2 3 10 63 -60	0 10 10 58 58	-3 2 11 34 -30	3 8 11 55 55
3 13 9 44 -48	0 3 10 89 91	1 10 10 145 -141	-2 2 11 23 -21	-2 9 11 52 54
-2 14 9 28 25	1 3 10 100 -100	2 10 10 65 -68	-1 2 11 46 -46	-1 9 11 114 -110
-1 14 9 19 19	3 3 10 79 -77	-3 11 10 38 36	0 2 11 84 -85	0 9 11 210 200
1 14 9 69 68	4 3 10 21 13	-1 11 10 126 -132	1 2 11 59 -63	1 9 11 56 -58
3 14 9 26 -23	-3 4 10 56 -55	0 11 10 81 -77	2 2 11 32 -36	-2 10 11 17 -17
-2 15 9 86 -85	-1 4 10 15 -12	1 11 10 68 -67	3 2 11 49 -52	-1 10 11 63 -62
-1 15 9 22 25	0 4 10 79 -76	2 11 10 68 76	4 2 11 32 25	0 10 11 53 -41
1 15 9 55 -56	1 4 10 250 241	3 11 10 13 -10	-4 3 11 22 19	1 10 11 18 14
2 15 9 17 13	2 4 10 69 67	-3 12 10 30 -26	-3 3 11 36 -37	-3 11 11 26 -25
0 16 9 80 -77	3 4 10 88 -97	-1 12 10 27 -27	-1 3 11 16 -15	0 11 11 28 26
1 16 9 86 -86	-4 5 10 28 -24	0 12 10 52 -52	0 3 11 70 64	1 11 11 16 -19
2 16 9 26 24	-3 5 10 18 -21	1 12 10 64 62	2 3 11 17 20	2 11 11 66 68
0 17 9 67 -59	-1 5 10 24 -20	2 12 10 29 25	3 3 11 41 -46	-1 12 11 29 -29
1 17 9 42 39	1 5 10 239 -241	-2 13 10 47 -48	4 3 11 18 -14	0 12 11 69 -62

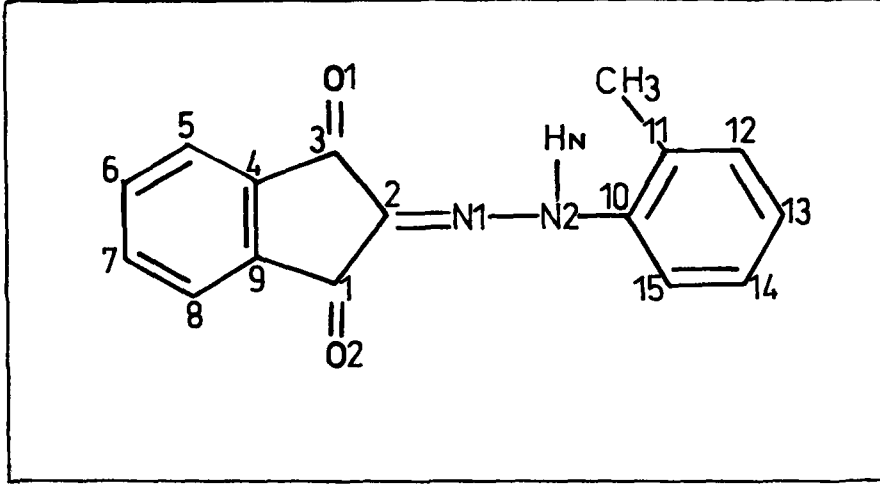
Çizelge 6.6. "Devam" Mı için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri

2 17 9 20 -17	2 5 10 111 -117	-1 13 10 43 43	-4 4 11 22 25	1 12 11 61 -61
-2 18 9 30 23	3 5 10 21 -21	1 13 10 73 76	-2 4 11 149 -148	3 12 11 33 35
-1 18 9 23 -20	-3 6 10 34 36	2 13 10 60 57	-1 4 11 30 28	-3 13 11 32 28
0 18 9 50 48	-2 6 10 37 -35	3 13 10 20 -17	0 4 11 81 83	-2 13 11 50 51
1 18 9 35 -35	-1 6 10 97 94	-2 14 10 24 25	1 4 11 80 77	-1 13 11 21 22
2 18 9 24 -21	0 6 10 41 -37	-1 14 10 17 21	2 4 11 101 110	1 13 11 28 -25
-1 19 9 29 -25	1 6 10 72 65	0 14 10 92 -88	4 4 11 24 18	2 13 11 19 18
0 19 9 41 38	2 6 10 97 -96	1 14 10 101 -100	-4 5 11 36 -32	3 13 11 30 32
0 20 9 25 -24	3 6 10 17 16	2 14 10 15 -17	-2 5 11 33 -36	-2 14 11 62 -62
-3 0 10 38 -36	-4 7 10 34 33	3 14 10 14 19	0 5 11 44 -41	-1 14 11 60 57
-2 0 10 76 -73	-3 7 10 36 35	-2 15 10 32 -30	1 5 11 19 11	0 14 11 89 88
-1 0 10 244 223	-1 7 10 29 -31	-1 15 10 31 -31	2 5 11 90 -87	2 14 11 18 17
0 0 10 64 62	0 7 10 62 -63	0 15 10 92 -90	3 5 11 22 16	-2 15 11 23 21
1 0 10 84 84	1 7 10 36 -36	1 15 10 23 -21	4 5 11 28 -25	-1 15 11 56 56
2 0 10 87 78	2 7 10 51 49	2 15 10 25 -23	-4 6 11 19 -21	2 15 11 26 -21
3 0 10 96 -99	4 7 10 26 -28	-2 16 10 18 -20	-2 6 11 177 -177	-2 16 11 25 24
-4 1 10 47 -45	-4 8 10 48 48	-1 16 10 58 58	0 6 11 86 -84	-1 16 11 30 -30
-3 1 10 34 32	-3 8 10 39 -34	0 16 10 41 37	1 6 11 229 -225	0 16 11 32 -32
-2 1 10 71 61	-2 8 10 105 -108	1 16 10 31 -28	3 6 11 15 -15	1 16 11 19 21
-1 1 10 63 -61	-1 8 10 80 -82	2 16 10 16 -15	4 6 11 13 -12	2 16 11 27 -28
-1 17 11 33 -35	-2 6 12 19 -18	-2 1 13 47 46	0 10 13 36 35	-2 5 14 30 24
0 17 11 37 -35	-1 6 12 129 135	-1 1 13 17 -13	2 10 13 35 -38	-1 5 14 33 34
1 17 11 23 -21	0 6 12 182 -181	0 1 13 36 39	-1 11 13 79 -83	0 5 14 141 -148
-1 18 11 42 40	1 6 12 40 47	1 1 13 17 19	0 11 13 37 34	1 5 14 15 13
0 18 11 37 36	-3 7 12 48 -47	2 1 13 31 30	1 11 13 63 -59	-3 6 14 26 -29
-4 0 12 64 -62	-2 7 12 32 32	3 1 13 54 -47	2 11 13 27 -28	-2 6 14 42 41
-3 0 12 101 -92	-1 7 12 47 -44	-2 2 13 76 77	-2 12 13 16 -13	-1 6 14 42 -40
-2 0 12 68 65	0 7 12 43 40	1 2 13 73 -75	-1 12 13 42 42	0 6 14 26 27
-1 0 12 30 31	1 7 12 152 158	2 2 13 20 16	0 12 13 25 20	1 6 14 40 38
0 0 12 245 245	3 7 12 29 27	-3 3 13 41 43	2 12 13 26 25	2 6 14 19 -18
1 0 12 34 35	-1 8 12 53 -55	-2 3 13 24 -22	-2 13 13 21 -21	3 6 14 61 57
2 0 12 140 -148	1 8 12 15 8	0 3 13 80 88	-1 13 13 20 -16	-1 7 14 15 -16
3 0 12 25 -21	3 8 12 32 -30	1 3 13 22 22	1 13 13 28 30	0 7 14 20 20
4 0 12 22 -22	-3 9 12 42 -43	-3 4 13 43 43	2 13 13 14 10	1 7 14 68 -71
-2 1 12 18 16	-2 9 12 59 61	-2 4 13 38 -38	0 14 13 47 48	2 7 14 14 13
-1 1 12 34 -35	-1 9 12 22 28	-1 4 13 18 19	1 14 13 16 13	-1 8 14 34 32
0 1 12 21 -19	0 9 12 21 21	0 4 13 56 59	-1 15 13 25 28	0 8 14 82 -84
1 1 12 99 -100	1 9 12 14 3	1 4 13 127 133	0 15 13 14 12	1 8 14 24 -27
2 1 12 130 130	2 9 12 14 18	2 4 13 24 27	1 15 13 41 37	2 8 14 17 -19
3 1 12 42 -33	3 9 12 21 18	3 4 13 15 -12	0 16 13 32 -33	-2 9 14 28 28
-3 2 12 39 -37	-3 10 12 41 40	-3 5 13 27 28	-2 0 14 74 76	-1 9 14 15 13
-2 2 12 49 -46	-2 10 12 47 48	-1 5 13 54 56	-1 0 14 166 170	0 9 14 46 42
-1 2 12 86 -87	-1 10 12 63 63	0 5 13 81 -81	0 0 14 102 106	2 9 14 46 -47
0 2 12 164 -163	0 10 12 59 58	1 5 13 37 -33	1 0 14 41 -39	-1 10 14 34 -33
1 2 12 103 -106	1 10 12 65 -63	2 5 13 17 -21	2 0 14 46 47	0 10 14 78 75
2 2 12 38 42	2 10 12 62 64	3 5 13 26 26	3 0 14 57 -52	-2 11 14 21 -21
4 2 12 18 19	0 11 12 80 -74	-3 6 13 42 43	-3 1 14 15 12	-1 11 14 58 57
-4 3 12 14 12	2 11 12 16 -14	-2 6 13 77 77	-2 1 14 19 23	0 11 14 17 15
-3 3 12 69 -65	3 11 12 28 28	-1 6 13 20 20	-1 1 14 64 -67	1 11 14 31 -31
-1 3 12 30 27	-2 12 12 31 -33	2 6 13 44 -52	0 1 14 83 -81	2 11 14 12 -13
0 3 12 21 25	-1 12 12 24 22	3 6 13 15 -12	2 1 14 14 -12	-1 12 14 73 -78
1 3 12 242 242	0 12 12 80 74	-3 7 13 34 -37	3 1 14 24 25	0 12 14 29 26
3 3 12 25 -30	1 12 12 22 -18	-2 7 13 50 52	-3 2 14 48 48	1 12 14 44 -40

Çizelge 6.6. "Devam" M<sub>1</sub> için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri

-4	4	12	31	-31	0	13	12	74	71	0	7	13	148	-145	-2	2	14	29	-29	-1	13	14	35	38
-3	4	12	28	-27	1	13	12	27	-29	1	7	13	47	47	-1	2	14	155	-156	1	13	14	19	17
-2	4	12	26	-24	2	13	12	41	39	3	7	13	30	-28	0	2	14	30	-27	-3	1	15	13	-15
-1	4	12	25	24	-2	14	12	15	12	-3	8	13	16	-18	1	2	14	17	17	-1	1	15	45	-51
0	4	12	160	162	0	14	12	46	-45	-2	8	13	61	62	3	2	14	61	59	1	1	15	39	-40
1	4	12	92	-97	1	14	12	39	38	0	8	13	152	153	-3	3	14	45	43	2	1	15	58	57
2	4	12	34	-34	-2	15	12	13	-15	1	8	13	26	27	-2	3	14	34	-35	-3	2	15	46	46
3	4	12	24	22	-1	15	12	55	-58	3	8	13	25	18	0	3	14	84	86	-2	2	15	22	25
-4	5	12	19	-18	0	15	12	20	-21	-3	9	13	14	15	1	3	14	106	-116	1	2	15	24	-30
-3	5	12	44	46	1	15	12	19	-21	-2	9	13	27	28	2	3	14	33	30	2	2	15	18	-17
-2	5	12	108	-105	-1	16	12	23	25	-1	9	13	40	38	-3	4	14	65	66	-3	3	15	24	25
-1	5	12	86	86	0	16	12	33	34	0	9	13	60	-61	-1	4	14	124	125	-2	3	15	38	-41
2	5	12	63	66	1	16	12	40	37	3	9	13	20	16	2	4	14	34	-36	0	3	15	40	-46
3	5	12	16	-15	0	17	12	31	-28	-3	10	13	27	-27	3	4	14	12	-6	1	3	15	20	23
-3	6	12	32	30	-3	1	13	23	-22	-1	10	13	59	62	-3	5	14	28	27	-2	4	15	63	-65
0	4	15	20	-24	2	7	15	46	-45	-2	0	16	86	94	-2	4	16	28	27	-1	8	16	42	-42
1	4	15	21	-19	-2	8	15	24	-24	-1	0	16	37	-42	-1	4	16	18	20	0	8	16	13	-13
-2	5	15	18	21	-1	8	15	34	-38	0	0	16	33	36	0	4	16	39	-40	1	8	16	12	13
-1	5	15	33	34	1	8	15	19	21	2	0	16	57	-56	2	4	16	16	-20	-1	9	16	72	-73
1	5	15	13	8	2	8	15	44	-42	-1	1	16	48	-52	0	5	16	41	43	0	9	16	31	31
2	5	15	25	23	-1	9	15	58	59	0	1	16	19	21	1	5	16	47	-45	0	10	16	28	27
-2	6	15	34	32	0	9	15	41	42	-2	2	16	68	-75	2	5	16	25	27	0	1	17	21	25
-1	6	15	41	39	2	9	15	17	18	-1	2	16	47	-52	-2	6	16	52	-53	-1	2	17	22	26
0	6	15	94	-100	-1	10	15	73	-76	2	2	16	68	64	-1	6	16	18	14	0	3	17	14	17
1	6	15	24	-30	-1	11	15	14	-13	-1	3	16	50	54	1	6	16	41	43	1	3	17	50	-47
2	6	15	22	21	1	11	15	43	-40	0	3	16	19	-20	-1	7	16	15	15	-1	5	17	30	34
0	7	15	16	21	0	12	15	21	-21	2	3	16	37	-39	0	7	16	48	-49					

Çizelge 6.7. M2 için kesirsel atomik koordinatlar ve eşdeğer izotropik sıcaklık parametreleri ( $\text{Å}^2$ )



	x	y	z	$U_{eq}$
N1	0.7400(2)	0.0319(2)	0.5180(1)	0.0484(7)
N2	0.7816(3)	-0.0751(2)	0.4918(1)	0.0506(7)
O1	0.7655(3)	0.0059(2)	0.3348(1)	0.0644(7)
O2	0.6472(3)	0.2835(2)	0.5465(1)	0.0663(7)
C1	0.6689(3)	0.2376(2)	0.4795(1)	0.0495(8)
C2	0.7155(3)	0.1126(2)	0.4612(1)	0.0470(8)
C3	0.7291(3)	0.0981(2)	0.3712(1)	0.0501(8)
C4	0.6892(3)	0.2154(2)	0.3350(1)	0.0475(9)
C5	0.6829(4)	0.2884(3)	0.2522(1)	0.0552(9)
C6	0.6414(4)	0.3647(3)	0.2343(2)	0.0623(10)
C7	0.6070(4)	0.4466(3)	0.2964(2)	0.0630(10)
C8	0.6125(4)	0.4138(3)	0.3794(2)	0.0562(9)
C9	0.6542(3)	0.2975(2)	0.3973(1)	0.0474(9)
C10	0.8087(3)	-0.1707(2)	0.5456(1)	0.0471(8)
C11	0.8397(3)	-0.2817(2)	0.5112(1)	0.0513(8)
C12	0.8609(4)	-0.3777(3)	0.5639(2)	0.0610(10)
C13	0.8548(4)	-0.3633(3)	0.6490(2)	0.0641(11)
C14	0.8278(4)	-0.2524(3)	0.6815(2)	0.0647(11)
C15	0.8037(4)	-0.1547(3)	0.6309(1)	0.0558(9)
C16	0.8497(5)	-0.2976(3)	0.4186(2)	0.0646(12)

Çizelge 6.8. M2 için bağ uzunlukları ve bağ açıları (Å, °)

N1-N2	1.316(3)	C9-C1	1.499(3)
N1-C2	1.308(3)	C4-C3	1.477(3)
N2-C10	1.402(3)	C3-C2	1.473(2)
O1-C3	1.226(3)	C2-C1	1.482(2)
O2-C1	1.215(3)	C10-C11	1.392(3)
C5-C6	1.378(5)	C10-C15	1.396(2)
C5-C4	1.395(3)	C11-C12	1.390(4)
C6-C7	1.391(5)	C11-C16	1.515(4)
C7-C8	1.397(5)	C12-C13	1.391(5)
C8-C9	1.378(4)	C13-C14	1.374(5)
C9-C4	1.396(3)	C14-C15	1.386(4)
N2-N1-C2	116.3(2)	C3-C2-C1	108.7(2)
N1-N2-C10	122.5(2)	N1-C2-C1	123.6(2)
C6-C5-C4	117.6(3)	C9-C1-C2	105.5(1)
C5-C6-C7	121.4(3)	O2-C1-C2	128.0(2)
C6-C7-C8	121.2(3)	O2-C1-C9	126.5(2)
C7-C8-C9	117.5(3)	N2-C10-C15	120.9(2)
C8-C9-C1	129.2(2)	N2-C10-C11	117.9(2)
C8-C9-C4	121.4(2)	C11-C10-C15	121.3(2)
C4-C9-C1	109.4(2)	C10-C11-C16	120.9(2)
C5-C4-C9	121.0(2)	C10-C11-C12	118.3(2)
C9-C4-C3	110.1(2)	C12-C11-C16	120.8(2)
C5-C4-C3	128.9(2)	C11-C12-C13	121.0(3)
O1-C3-C4	127.7(2)	C12-C13-C14	119.5(3)
C4-C3-C2	106.3(2)	C13-C14-C15	121.1(3)
O1-C3-C2	125.9(2)	C10-C15-C14	118.7(2)
N1-C2-C3	127.7(2)		

Çizelge 6.9. M2 için, hidrojen atomları dışında kalan atomların anizotropik yerdeğiştirme parametreleri ( $\times 10^4$ )Å<sup>2</sup>

Atom	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N1	512(12)	603(13)	336(10)	3(10)	2(8)	-47(10)
N2	618(13)	590(14)	309(10)	16(10)	12(9)	-38(10)
O1	962(15)	609(12)	361(9)	-61(9)	10(9)	-55(10)
O2	916(14)	750(13)	324(9)	-73(9)	8(8)	65(11)
C1	484(14)	662(16)	340(12)	9(11)	-9(9)	-57(12)
C2	504(14)	590(15)	317(11)	3(11)	5(10)	-64(11)
C3	548(15)	623(16)	331(12)	-3(11)	-6(10)	-109(12)
C4	481(14)	601(15)	343(12)	15(11)	-10(9)	-103(12)
C5	635(16)	691(18)	330(12)	18(13)	11(11)	-104(14)
C6	703(18)	759(20)	406(14)	124(14)	-25(12)	-88(15)
C7	706(19)	637(19)	546(16)	114(14)	-21(13)	-4(15)
C8	595(16)	621(18)	470(14)	-2(13)	12(11)	-28(13)
C9	464(13)	614(16)	343(12)	21(11)	-6(9)	-73(12)
C10	439(13)	637(16)	338(11)	64(11)	5(9)	-41(11)
C11	497(14)	654(17)	387(13)	40(12)	11(10)	-35(12)
C12	599(17)	678(19)	554(16)	105(14)	27(13)	21(14)
C13	581(17)	821(22)	520(16)	227(16)	14(12)	16(15)
C14	599(17)	1005(25)	336(13)	102(15)	7(11)	0(16)
C15	566(16)	761(20)	347(12)	19(13)	18(11)	13(14)
C16	835(23)	693(21)	409(15)	-47(14)	23(14)	8(18)

Çizelge 6.10. M2 için, hidrojen atomlarını kapsayan geometrik veriler  
(Å<sup>2</sup>, °)

	x	y	z	U <sub>11</sub>
H5	0.7109(36)	0.1888(23)	0.2093(16)	0.0715(84)
H6	0.6309(37)	0.3921(24)	0.1762(17)	0.0789(87)
H7	0.5770(39)	0.5299(27)	0.2853(17)	0.0855(97)
H8	0.5836(35)	0.4744(24)	0.4234(15)	0.0723(83)
H15	0.7912(34)	-0.0721(22)	0.6532(15)	0.0606(76)
H14	0.8229(37)	-0.2400(24)	0.7408(17)	0.0785(86)
H13	0.8780(38)	-0.4403(25)	0.6850(16)	0.0804(87)
H12	0.8782(39)	-0.4637(26)	0.5399(17)	0.0853(95)
HN	0.7916(39)	-0.0869(25)	0.4396(18)	0.0800(96)
HC1	0.9607(39)	-0.2497(25)	0.3955(16)	0.0739(88)
HC2	0.7154(43)	-0.2770(27)	0.3924(18)	0.0907(100)
HC3	0.8950(45)	-0.3804(31)	0.4044(19)	0.1058(116)
N2-HN	0.861(29)		C13-H13	1.061(28)
C5-H5	0.990(26)		C14-H14	0.973(28)
C6-H6	0.995(28)		C15-H15	1.006(25)
C7-H7	0.982(31)		C16-HC1	1.024(28)
C8-H8	1.011(26)		C16-HC2	1.061(30)
C12-H12	1.055(29)		C16-HC3	1.016(35)
N1-N2-HN	118.7(2)		C12-C13-H13	116.4(2)
C10-N2-HN	118.8(2)		C14-C13-H13	124.0(1)
C4-C5-H5	119.3(2)		C13-C14-H14	121.1(2)
C6-C5-H5	123.0(2)		C15-C14-H14	117.8(2)
C5-C6-H6	120.8(2)		C14-C15-H15	122.5(1)
C7-C6-H6	117.8(2)		C10-C15-H15	118.7(1)
C6-C7-H7	123.0(2)		C11-C16-HC3	110.5(2)
C8-C7-H7	115.9(2)		C11-C16-HC2	109.0(2)
C7-C8-H8	119.7(2)		C11-C16-HC1	110.0(2)
C9-C8-H8	122.8(1)		HC2-C16-HC3	113.1(3)
C11-C12-H12	120.4(2)		HC1-C16-HC3	99.4(2)
C13-C12-H12	118.6(2)		HC1-C16-HC2	114.7(2)



**Çizelge 6.11. M2 için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri**

H	K	L	10FD	10FC	H	K	L	10FD	10FC	H	K	L	10FD	10FC	H	K	L	10FD	10FC	H	K	L	10FD	10FC
1	0	0	246	-247	3	7	0	32	34	0	2	1	200	202	1	6	1	24	22	1	10	1	139	-144
2	0	0	1875	-1902	4	7	0	81	-75	1	2	1	338	-341	2	6	1	97	-89	2	10	1	48	-51
3	0	0	60	57	7	7	0	29	-34	3	2	1	111	103	3	6	1	89	88	4	10	1	20	22
4	0	0	271	-261	0	8	0	126	126	4	2	1	456	-451	4	6	1	99	95	5	10	1	22	23
5	0	0	84	85	1	8	0	24	30	5	2	1	59	59	6	6	1	32	-30	-5	11	1	42	-45
6	0	0	176	174	2	8	0	89	-84	6	2	1	232	234	7	6	1	20	-25	-3	11	1	80	83
1	1	0	214	214	3	8	0	27	26	8	2	1	29	-31	-7	7	1	37	42	-2	11	1	46	46
2	1	0	1911	-1953	5	8	0	68	-73	-8	3	1	19	-20	-6	7	1	37	-35	-1	11	1	55	-56
4	1	0	762	736	6	8	0	30	33	-7	3	1	33	-32	-5	7	1	46	-44	0	11	1	58	-54
6	1	0	32	-33	7	8	0	28	30	-6	3	1	98	-97	-4	7	1	133	136	2	11	1	19	15
7	1	0	23	-23	1	9	0	48	43	-5	3	1	36	33	-3	7	1	72	-69	3	11	1	35	35
8	1	0	44	-53	3	9	0	68	-71	-4	3	1	177	164	-2	7	1	25	-24	-3	12	1	32	-33
0	2	0	721	-759	5	9	0	22	28	-3	3	1	149	145	-1	7	1	32	29	-1	12	1	33	35
1	2	0	57	-57	0	10	0	45	49	-2	3	1	59	62	0	7	1	188	-185	0	12	1	25	-26
2	2	0	171	165	2	10	0	43	-46	-1	3	1	282	-281	1	7	1	100	98	1	12	1	32	-33
3	2	0	160	-165	4	10	0	21	23	0	3	1	422	-424	2	7	1	89	90	3	12	1	42	40
4	2	0	399	384	5	10	0	22	-26	1	3	1	87	87	3	7	1	21	23	-2	13	1	21	15
5	2	0	103	100	1	11	0	97	97	2	3	1	180	188	5	7	1	55	-57	-1	13	1	25	-26
6	2	0	321	-325	2	11	0	23	-23	3	3	1	70	-74	-6	8	1	31	34	0	13	1	19	-22
8	2	0	83	93	3	11	0	92	-92	5	3	1	35	34	-5	8	1	36	-36	-7	0	2	51	-44
1	3	0	29	-29	5	11	0	38	39	6	3	1	96	95	-4	8	1	35	32	-5	0	2	125	122
2	3	0	100	87	0	12	0	20	-19	8	3	1	95	-106	-3	8	1	82	84	-4	0	2	363	349
3	3	0	19	19	3	12	0	24	-27	-8	4	1	26	-31	-2	8	1	154	-150	-3	0	2	304	-295
4	3	0	191	-181	4	12	0	41	40	-5	4	1	94	92	-1	8	1	33	-39	-2	0	2	1258	-1255
5	3	0	130	122	1	13	0	17	19	-4	4	1	35	33	0	8	1	65	68	-1	0	2	673	690
7	3	0	89	-90	2	13	0	33	33	-3	4	1	120	-111	2	8	1	77	77	0	0	2	753	770
8	3	0	97	102	-6	1	1	195	189	-2	4	1	193	-192	3	8	1	28	30	1	0	2	24	-20
0	4	0	297	302	-5	1	1	80	-82	0	4	1	322	314	4	8	1	30	-27	2	0	2	326	318
1	4	0	167	-162	-4	1	1	533	-525	1	4	1	164	-158	5	8	1	77	-83	3	0	2	79	-84
2	4	0	177	-175	-3	1	1	323	324	2	4	1	130	129	6	8	1	31	-32	4	0	2	208	-203
3	4	0	197	191	-2	1	1	318	326	3	4	1	113	111	7	8	1	65	71	5	0	2	119	-122
4	4	0	29	31	-1	1	1	121	-117	4	4	1	167	-169	-6	9	1	39	41	6	0	2	46	47
5	4	0	40	-39	0	1	1	458	-477	-5	5	1	35	-36	-5	9	1	47	52	7	0	2	56	60
6	4	0	62	61	1	1	1	51	49	-4	5	1	48	-45	-4	9	1	56	-59	-7	1	2	35	34
7	4	0	27	-26	2	1	1	1162	1170	-3	5	1	72	71	-3	9	1	48	-53	-6	1	2	89	87
8	4	0	27	-34	3	1	1	323	-327	-2	5	1	69	67	-2	9	1	19	11	-5	1	2	23	-17
1	5	0	411	393	4	1	1	402	-400	-1	5	1	129	-131	-1	9	1	88	-86	-4	1	2	209	-194
2	5	0	206	-201	5	1	1	82	76	0	5	1	223	220	0	9	1	87	85	-3	1	2	77	-90
4	5	0	55	55	7	1	1	24	23	1	5	1	28	25	1	9	1	199	202	-2	1	2	133	-137
5	5	0	51	-51	8	1	1	22	29	2	5	1	280	-262	2	9	1	34	-31	-1	1	2	271	279
0	6	0	270	-259	-8	2	1	110	119	3	5	1	60	55	3	9	1	150	-153	0	1	2	949	1028
1	6	0	165	155	-7	2	1	39	-37	6	5	1	66	63	4	9	1	63	-65	1	1	2	279	-291
2	6	0	51	42	-6	2	1	198	-194	-6	6	1	50	-48	5	9	1	70	71	2	1	2	758	-747
3	6	0	191	-182	-5	2	1	63	55	-5	6	1	79	76	6	9	1	30	30	3	1	2	55	-63
4	6	0	71	70	-4	2	1	106	-103	-3	6	1	68	-67	-4	10	1	41	-44	4	1	2	80	78
5	6	0	49	46	-3	2	1	37	45	-2	6	1	199	199	-3	10	1	94	-99	5	1	2	44	45
1	7	0	90	-80	-2	2	1	499	496	-1	6	1	98	-92	-2	10	1	64	65	6	1	2	80	77
2	7	0	134	128	-1	2	1	57	-62	0	6	1	142	-137	-1	10	1	212	213	8	1	2	38	-44
-8	2	2	20	24	-2	5	2	104	94	6	9	2	22	23	-2	3	3	158	-163	-3	7	3	66	-71
-5	2	2	29	-29	-1	5	2	258	-250	-4	10	2	60	-60	-1	3	3	121	120	-2	7	3	51	-55
-3	2	2	63	-69	0	5	2	58	-55	-3	10	2	52	-48	0	3	3	123	-118	-1	7	3	68	-60

Çizelge 6.11. "Devam" M<sub>2</sub> için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri

-2	2	2	96	-108	1	5	2	90	-80	-1	10	2	140	140	1	3	3	158	156	0	7	3	70	73
-1	2	2	405	411	2	5	2	35	34	0	10	2	74	80	2	3	3	153	149	2	7	3	41	-40
0	2	2	182	-180	3	5	2	151	141	1	10	2	163	-170	3	3	3	120	-120	3	7	3	53	47
1	2	2	191	-186	5	5	2	44	-42	2	10	2	27	-25	4	3	3	94	-89	4	7	3	76	74
2	2	2	238	-233	-7	6	2	19	18	3	10	2	59	59	6	3	3	68	71	5	7	3	25	25
3	2	2	53	50	-4	6	2	32	-32	4	10	2	39	-45	7	3	3	20	19	6	7	3	64	-65
4	2	2	464	453	-3	6	2	32	-25	-5	11	2	68	-71	8	3	3	21	-25	7	7	3	51	-54
5	2	2	133	-133	-2	6	2	136	136	-3	11	2	87	91	-7	4	3	35	-31	-6	8	3	24	-23
6	2	2	145	-144	-1	6	2	119	-104	-2	11	2	33	36	-5	4	3	51	47	-4	8	3	69	70
7	2	2	58	63	0	6	2	91	-88	-1	11	2	62	-65	-4	4	3	44	36	-3	8	3	52	-51
8	2	2	19	-20	1	6	2	144	125	1	11	2	33	31	-3	4	3	26	-22	-2	8	3	76	-78
-7	3	2	28	31	2	6	2	14	-8	2	11	2	60	-66	-2	4	3	344	-335	-1	8	3	61	67
-6	3	2	56	50	4	6	2	19	-14	4	11	2	33	30	-1	4	3	132	130	1	8	3	53	-62
-5	3	2	45	-45	6	6	2	20	19	-2	12	2	22	23	0	4	3	274	272	2	8	3	37	37
-4	3	2	148	-144	-7	7	2	28	-24	0	12	2	30	-32	2	4	3	161	154	3	8	3	104	108
-3	3	2	112	114	-5	7	2	32	31	-2	13	2	15	-13	3	4	3	223	-217	5	8	3	111	-116
-2	3	2	166	-170	-4	7	2	36	-33	-1	13	2	24	-17	4	4	3	111	-110	6	8	3	24	-23
-1	3	2	143	149	-2	7	2	75	72	1	13	2	19	17	5	4	3	88	82	-5	9	3	31	33
0	3	2	452	453	0	7	2	97	-92	-8	1	3	30	-36	6	4	3	44	43	-2	9	3	98	-100
1	3	2	184	-188	1	7	2	39	-39	-6	1	3	92	89	8	4	3	37	-39	-1	9	3	97	-103
2	3	2	107	102	2	7	2	47	51	-5	1	3	23	-17	-6	5	3	31	-27	0	9	3	174	170
3	3	2	185	-177	3	7	2	21	-10	-4	1	3	36	-33	-4	5	3	20	-18	1	9	3	92	96
4	3	2	43	42	4	7	2	36	34	-3	1	3	44	-44	-3	5	3	136	-127	2	9	3	64	-57
5	3	2	107	109	5	7	2	70	72	-2	1	3	86	88	-2	5	3	39	-29	3	9	3	61	-61
6	3	2	199	-197	7	7	2	62	-65	-1	1	3	49	-59	-1	5	3	307	294	-5	10	3	24	23
7	3	2	52	53	-6	8	2	20	-21	0	1	3	298	-310	0	5	3	364	349	-3	10	3	125	-132
8	3	2	90	99	-5	8	2	34	33	1	1	3	310	315	1	5	3	318	-298	-2	10	3	44	44
-6	4	2	24	23	-3	8	2	52	-56	2	1	3	63	-60	2	5	3	279	-276	-1	10	3	103	113
-5	4	2	62	-55	-2	8	2	63	67	4	1	3	102	99	3	5	3	67	66	2	10	3	75	-71
-4	4	2	177	-171	-1	8	2	57	-61	5	1	3	55	-57	5	5	3	52	50	3	10	3	20	-16
-3	4	2	133	127	0	8	2	115	-110	-8	2	3	45	47	6	5	3	52	53	4	10	3	34	37
-2	4	2	306	299	2	8	2	113	110	-4	2	3	68	-63	-7	6	3	36	-39	-5	11	3	55	-62
-1	4	2	123	117	3	8	2	154	149	-2	2	3	109	101	-6	6	3	26	-19	-3	11	3	57	59
0	4	2	46	-40	4	8	2	55	-52	0	2	3	347	-348	-5	6	3	50	-46	-2	11	3	40	-47
1	4	2	402	-395	5	8	2	110	-114	1	2	3	191	195	-4	6	3	53	57	-1	11	3	41	45
2	4	2	71	-65	-6	9	2	25	28	2	2	3	362	349	-3	6	3	172	162	1	11	3	36	-45
3	4	2	138	140	-5	9	2	19	-21	3	2	3	172	-166	-2	6	3	26	-26	3	11	3	44	-42
4	4	2	56	-50	-4	9	2	31	29	4	2	3	87	-82	-1	6	3	54	-54	4	11	3	41	40
5	4	2	84	81	-3	9	2	39	-45	5	2	3	23	-18	0	6	3	11	-10	5	11	3	27	26
7	4	2	60	-65	-2	9	2	90	-90	7	2	3	29	31	1	6	3	129	-117	1	12	3	26	-31
8	4	2	55	55	1	9	2	157	157	-7	3	3	49	-43	2	6	3	133	-120	3	12	3	22	24
-6	5	2	29	-32	2	9	2	59	64	-6	3	3	59	-54	3	6	3	76	67	4	12	3	29	-35
-5	5	2	32	28	3	9	2	162	-168	-5	3	3	22	14	4	6	3	142	138	-2	13	3	16	-15
-4	5	2	42	-37	4	9	2	55	-62	-4	3	3	158	152	-7	7	3	50	-50	2	13	3	22	-26
-3	5	2	142	128	5	9	2	34	32	-3	3	3	80	-81	-5	7	3	135	131	-5	0	4	90	-88
-4	0	4	54	53	4	3	4	118	-120	4	7	4	61	-62	0	1	5	484	-480	-6	5	5	19	-19
-3	0	4	213	213	5	3	4	90	-87	5	7	4	115	115	1	1	5	235	-232	-5	5	5	111	108
-1	0	4	370	-365	7	3	4	44	47	6	7	4	36	37	2	1	5	282	285	-4	5	5	116	-109
0	0	4	222	223	-7	4	4	67	65	7	7	4	67	-74	3	1	5	138	139	-3	5	5	222	-215
1	0	4	15	-25	-6	4	4	31	28	-6	8	4	35	35	4	1	5	68	-70	-2	5	5	226	226
2	0	4	384	-385	-5	4	4	97	-93	-5	8	4	46	-51	5	1	5	55	-60	-1	5	5	259	241
3	0	4	113	108	-4	4	4	148	-144	-4	8	4	41	-42	7	1	5	28	32	0	5	5	80	-78
4	0	4	24	22	-3	4	4	105	99	-3	8	4	142	143	8	1	5	18	-18	1	5	5	173	-161

Çizelge 6.11. "Devam" M<sub>2</sub> için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri

5 0 4	33 26	-2 4 4	139 135	-2 8 4	55 -54	-5 2 5	59 -57	2 5 5	28 -30
6 0 4	53 53	-1 4 4	247 -245	-1 8 4	83 -83	-4 2 5	134 132	-7 6 5	50 54
7 0 4	45 -45	0 4 4	330 320	1 8 4	105 -102	-3 2 5	44 39	-6 6 5	73 -75
-7 1 4	40 -42	1 4 4	259 249	2 8 4	89 85	-2 2 5	286 -290	-5 6 5	63 -59
-5 1 4	48 46	2 4 4	371 -361	3 8 4	118 117	-1 2 5	70 67	-4 6 5	162 163
-4 1 4	53 -55	3 4 4	134 -130	4 8 4	65 -65	0 2 5	23 28	-3 6 5	74 -72
-2 1 4	169 173	4 4 4	42 34	5 8 4	36 -34	1 2 5	35 -29	-2 6 5	31 -33
-1 1 4	268 -270	5 4 4	46 43	6 8 4	23 28	2 2 5	148 141	-1 6 5	142 131
0 1 4	309 -300	-6 5 4	34 29	-4 9 4	39 -38	3 2 5	40 -42	0 6 5	49 -53
1 1 4	204 198	-5 5 4	80 -74	-3 9 4	50 54	5 2 5	43 47	1 6 5	84 -65
2 1 4	74 -62	-4 5 4	114 -112	-2 9 4	78 80	6 2 5	41 -37	2 6 5	63 -60
3 1 4	55 54	-3 5 4	31 23	-1 9 4	220 -225	7 2 5	30 -33	3 6 5	56 52
4 1 4	160 162	-2 5 4	358 341	1 9 4	221 217	8 2 5	15 17	4 6 5	40 37
5 1 4	67 -66	-1 5 4	124 120	2 9 4	52 -56	-7 3 5	41 -43	5 6 5	26 -26
6 1 4	30 -34	0 5 4	439 -417	3 9 4	27 -23	-6 3 5	63 59	-7 7 5	40 -40
-7 2 4	20 16	1 5 4	45 -37	5 9 4	43 -47	-5 3 5	47 48	-6 7 5	65 65
-6 2 4	75 -71	3 5 4	25 -27	6 9 4	25 21	-4 3 5	165 -165	-3 7 5	42 46
-4 2 4	200 194	4 5 4	157 156	-5 10 4	26 28	-3 3 5	16 8	-2 7 5	110 -110
-3 2 4	32 -24	6 5 4	43 -41	-3 10 4	66 -65	-2 3 5	63 64	-1 7 5	111 115
-2 2 4	151 -150	-6 6 4	74 -73	-2 10 4	40 33	-1 3 5	49 55	0 7 5	46 49
-1 2 4	183 -178	-5 6 4	48 -46	-1 10 4	52 47	0 3 5	57 48	1 7 5	168 -158
0 2 4	126 -125	-4 6 4	61 53	0 10 4	110 -113	1 3 5	301 -294	2 7 5	32 27
1 2 4	393 391	-3 6 4	192 184	1 10 4	79 88	2 3 5	245 240	3 7 5	26 24
2 2 4	197 195	-2 6 4	31 38	2 10 4	72 77	3 3 5	263 254	4 7 5	25 23
3 2 4	127 -127	-1 6 4	228 -217	3 10 4	109 -113	4 3 5	207 -202	5 7 5	26 24
5 2 4	22 28	0 6 4	196 -187	-4 11 4	19 14	5 3 5	106 -105	6 7 5	24 -21
6 2 4	54 -51	1 6 4	134 129	-1 11 4	23 20	6 3 5	55 52	7 7 5	16 -16
7 2 4	37 -30	2 6 4	253 241	1 11 4	21 -13	7 3 5	22 22	-5 8 5	73 78
8 2 4	21 25	3 6 4	95 -90	2 11 4	43 45	-6 4 5	39 -37	-4 8 5	42 -43
-8 3 4	35 -36	4 6 4	68 -64	3 11 4	20 -23	-5 4 5	75 73	-3 8 5	29 -26
-7 3 4	25 24	5 6 4	32 34	4 11 4	38 -43	-3 4 5	41 -37	-2 8 5	54 60
-6 3 4	87 86	6 6 4	25 -29	-2 12 4	20 -18	-2 4 5	83 -83	-1 8 5	24 -32
-4 3 4	20 -25	7 6 4	34 35	2 12 4	18 17	-1 4 5	128 -124	0 8 5	84 80
-3 3 4	54 -47	-6 7 4	21 26	0 13 4	21 25	0 4 5	289 280	1 8 5	99 -100
-2 3 4	281 -276	-4 7 4	53 54	-8 1 5	19 -20	1 4 5	245 224	2 8 5	89 -91
-1 3 4	212 210	-1 7 4	24 25	-5 1 5	44 45	2 4 5	218 -211	3 8 5	158 153
0 3 4	293 281	0 7 4	81 -86	-4 1 5	92 -90	3 4 5	85 -82	5 8 5	59 -57
1 3 4	128 -137	1 7 4	39 37	-3 1 5	148 -147	5 4 5	27 -25	-5 9 5	33 36
2 3 4	115 118	2 7 4	88 86	-2 1 5	332 330	6 4 5	41 43	-4 9 5	24 29
3 3 4	58 59	3 7 4	104 -95	-1 1 5	200 201	7 4 5	26 23	-3 9 5	69 -77
-2 9 5	22 23	-5 2 6	79 -79	-6 6 6	38 -40	0 11 6	34 -27	-2 4 7	158 -153
-1 9 5	22 19	-4 2 6	89 77	-5 6 6	34 -34	1 11 6	91 99	-1 4 7	190 -178
0 9 5	77 -77	-3 2 6	168 162	-3 6 6	88 81	2 11 6	32 32	0 4 7	299 279
1 9 5	59 59	-2 2 6	324 -331	-2 6 6	22 14	3 11 6	67 -71	1 4 7	52 -54
4 9 5	38 37	-1 2 6	153 148	0 6 6	20 -12	-3 12 6	23 -25	2 4 7	143 -134
5 9 5	25 -26	0 2 6	376 368	2 6 6	34 -30	0 12 6	28 26	3 4 7	137 136
-3 10 5	80 -82	1 2 6	217 -205	4 6 6	76 71	3 12 6	18 -20	5 4 7	67 -65
-1 10 5	100 104	2 2 6	173 -166	5 6 6	27 -23	-6 1 7	38 43	6 4 7	47 46
0 10 5	25 29	3 2 6	50 -55	6 6 6	35 -33	-5 1 7	37 36	-7 5 7	21 -23
1 10 5	82 -81	4 2 6	192 189	7 6 6	33 34	-4 1 7	138 -140	-5 5 7	74 75
3 10 5	40 39	5 2 6	106 110	-6 7 6	22 -20	-3 1 7	35 32	-4 5 7	32 -30
-1 11 5	31 32	6 2 6	129 -130	-5 7 6	41 40	-2 1 7	350 344	-3 5 7	89 -87
1 11 5	26 -29	7 2 6	60 -66	-3 7 6	41 35	-1 1 7	320 -312	-2 5 7	105 96

Çizelge 6.11. "Devam" M<sub>2</sub> için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri

2 11 5 32 -33	8 2 6 36 39	-2 7 6 46 43	0 1 7 540 -522	-1 5 7 48 -51
3 11 5 60 60	-8 3 6 27 -30	-1 7 6 144 -137	1 1 7 318 308	0 5 7 126 -122
4 11 5 29 33	-6 3 6 30 33	0 7 6 33 -33	2 1 7 265 266	1 5 7 254 243
-8 0 6 24 -23	-4 3 6 58 -61	1 7 6 84 77	3 1 7 59 60	2 5 7 57 -48
-7 0 6 39 37	-3 3 6 100 103	2 7 6 69 69	4 1 7 131 -127	3 5 7 129 -123
-6 0 6 70 -68	-2 3 6 111 110	3 7 6 76 -73	5 1 7 85 -84	4 5 7 100 99
-5 0 6 127 126	-1 3 6 116 -110	4 7 6 51 -51	6 1 7 76 80	5 5 7 37 -40
-4 0 6 221 212	0 3 6 178 -172	5 7 6 69 74	8 1 7 21 -22	7 5 7 39 42
-3 0 6 258 -254	1 3 6 83 -57	6 7 6 19 -20	-7 2 7 29 32	-7 6 7 31 35
-2 0 6 376 -374	2 3 6 178 167	-4 8 6 28 30	-6 2 7 91 -94	-6 6 7 41 -43
-1 0 6 246 -239	3 3 6 106 106	-3 8 6 62 -66	-5 2 7 25 23	-5 6 7 24 -21
0 0 6 477 475	4 3 6 65 -65	-2 8 6 45 -48	-4 2 7 155 145	-4 6 7 75 75
1 0 6 595 580	5 3 6 62 -61	-1 8 6 51 57	-3 2 7 267 -262	-3 6 7 63 -65
2 0 6 582 -582	6 3 6 33 -33	0 8 6 24 26	-2 2 7 56 -57	-2 6 7 102 -105
3 0 6 185 -182	-6 4 6 21 20	4 8 6 39 -39	-1 2 7 222 221	-1 6 7 220 214
4 0 6 263 265	-4 4 6 39 35	5 8 6 26 26	0 2 7 181 -168	0 6 7 44 -42
5 0 6 30 -32	-3 4 6 55 58	6 8 6 21 22	1 2 7 275 259	1 6 7 117 -112
-8 1 6 37 -39	-2 4 6 278 -268	-6 9 6 17 -17	2 2 7 144 136	2 6 7 129 122
-7 1 6 61 63	-1 4 6 111 -120	-5 9 6 33 -35	3 2 7 204 -199	3 6 7 94 -91
-6 1 6 87 88	0 4 6 299 283	-4 9 6 25 -21	7 2 7 29 29	5 6 7 56 56
-5 1 6 105 -99	1 4 6 161 150	-3 9 6 82 83	-5 3 7 146 -142	6 6 7 60 -62
-4 1 6 43 -44	2 4 6 60 -60	-1 9 6 65 -63	-4 3 7 84 84	7 6 7 17 21
-3 1 6 170 -169	3 4 6 136 -126	0 9 6 70 69	-3 3 7 104 99	-6 7 7 22 19
-2 1 6 23 31	4 4 6 23 -19	2 9 6 29 -27	-2 3 7 162 -153	-5 7 7 81 -82
-1 1 6 429 420	5 4 6 27 31	4 9 6 27 -31	-1 3 7 293 279	-3 7 7 116 114
0 1 6 170 -170	-6 5 6 48 51	5 9 6 30 31	0 3 7 127 -127	-2 7 7 124 -124
1 1 6 68 63	-4 5 6 157 -151	-4 10 6 33 38	1 3 7 226 -212	-1 7 7 28 28
2 1 6 34 35	-3 5 6 28 -25	-2 10 6 26 25	2 3 7 279 270	0 7 7 117 113
3 1 6 215 -212	-2 5 6 158 153	-1 10 6 70 -77	3 3 7 41 -43	1 7 7 142 -139
4 1 6 147 141	-1 5 6 20 16	1 10 6 50 52	4 3 7 156 -152	2 7 7 43 45
5 1 6 57 58	0 5 6 56 51	2 10 6 73 -75	5 3 7 51 53	3 7 7 35 33
6 1 6 41 -40	2 5 6 86 -75	3 10 6 39 47	6 3 7 64 62	4 7 7 63 -63
8 1 6 27 -30	5 5 6 38 37	4 10 6 38 40	-7 4 7 65 -68	5 7 7 45 46
-8 2 6 34 35	6 5 6 27 34	5 10 6 33 -36	-5 4 7 22 27	-4 8 7 71 -74
-6 2 6 33 -33	7 5 6 24 -26	-1 11 6 48 -50	-3 4 7 160 153	-3 8 7 123 130
-1 8 7 112 -119	-3 1 8 166 -162	-4 5 8 41 -38	1 12 8 50 -49	-4 5 9 38 38
0 8 7 110 110	-2 1 8 166 -159	-3 5 8 74 73	-6 1 9 28 29	-3 5 9 215 -215
1 8 7 79 -76	-1 1 8 55 47	-2 5 8 68 69	-5 1 9 37 37	-2 5 9 105 -111
2 8 7 66 -61	0 1 8 381 353	0 5 8 173 -172	-4 1 9 28 -27	-1 5 9 72 80
3 8 7 110 113	1 1 8 315 307	1 5 8 53 56	-3 1 9 42 40	0 5 9 182 183
5 8 7 53 -57	2 1 8 238 -223	2 5 8 79 70	-2 1 9 41 40	1 5 9 78 81
-5 9 7 68 74	3 1 8 105 -108	3 5 8 46 -45	-1 1 9 179 -166	2 5 9 182 -188
-2 9 7 81 80	4 1 8 46 42	4 5 8 42 43	0 1 9 35 28	3 5 9 62 60
-1 9 7 150 -157	5 1 8 94 -95	5 5 8 31 -33	1 1 9 20 -22	4 5 9 32 29
0 9 7 31 -27	6 1 8 46 53	7 5 8 22 19	2 1 9 23 -17	5 5 9 101 -104
1 9 7 155 163	7 1 8 55 61	-6 6 8 20 20	3 1 9 77 69	6 5 9 53 57
2 9 7 29 -25	-4 2 8 80 -78	-4 6 8 36 -42	6 1 9 36 -38	-6 6 9 51 -50
3 9 7 48 -53	-3 2 8 94 -95	-2 6 8 73 74	-5 2 9 40 38	-5 6 9 41 -40
-5 10 7 27 29	-2 2 8 127 123	0 6 8 149 -156	-4 2 9 48 -47	-4 6 9 49 45
-3 10 7 90 -101	-1 2 8 226 220	1 6 8 77 80	-3 2 9 85 -83	-3 6 9 78 -78
-1 10 7 106 113	0 2 8 54 54	2 6 8 115 112	-2 2 9 70 63	-1 6 9 120 123
0 10 7 34 -31	1 2 8 150 -147	3 6 8 70 -73	-1 2 9 84 -77	0 6 9 31 33
1 10 7 27 -33	2 2 8 253 -244	-4 7 8 21 14	0 2 9 102 -95	1 6 9 80 77

Çizelge 6.11. "Devam" M<sub>2</sub> için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri

2 10 7 36 31	3 2 8 39 -37	-3 7 8 62 -68	1 2 9 193 180	2 6 9 179 -184
3 10 7 35 -35	4 2 8 160 156	-1 7 8 141 142	2 2 9 133 129	3 6 9 99 -101
5 10 7 27 29	5 2 8 80 83	0 7 8 93 -100	3 2 9 34 -33	4 6 9 136 136
-3 11 7 35 37	6 2 8 78 -80	2 7 8 108 112	4 2 9 86 -84	-6 7 9 21 -23
-2 11 7 19 22	-7 3 8 44 47	3 7 8 112 -113	-7 3 9 18 -12	-4 7 9 82 87
-1 11 7 18 -11	-5 3 8 35 -35	4 7 8 23 -22	-6 3 9 87 -89	-3 7 9 50 -49
1 11 7 48 -50	-4 3 8 38 -35	5 7 8 65 69	-4 3 9 51 51	-2 7 9 60 -59
2 11 7 21 18	-2 3 8 103 106	-6 8 8 31 35	-3 3 9 70 -65	-1 7 9 175 177
3 11 7 28 30	0 3 8 97 -94	-5 8 8 49 -45	-1 3 9 101 99	1 7 9 125 -126
4 11 7 28 -31	1 3 8 58 -54	-3 8 8 54 53	0 3 9 72 82	2 7 9 36 -36
3 12 7 52 56	2 3 8 26 -31	-2 8 8 58 -59	1 3 9 94 -94	4 7 9 109 112
-7 0 8 29 -31	3 3 8 123 123	-1 8 8 81 85	2 3 9 23 13	5 7 9 51 54
-6 0 8 71 -66	4 3 8 33 36	1 8 8 162 -169	4 3 9 128 -124	6 7 9 55 -60
-5 0 8 127 125	6 3 8 33 -36	2 8 8 92 91	5 3 9 28 32	-5 8 9 60 -63
-4 0 8 270 265	7 3 8 52 -53	3 8 8 66 73	6 3 9 57 56	-4 8 9 62 66
-3 0 8 88 -83	-7 4 8 51 48	4 8 8 49 -47	-7 4 9 36 -36	-3 8 9 75 80
-2 0 8 364 -352	-6 4 8 32 34	-5 9 8 24 22	-6 4 9 48 -51	-2 8 9 95 -99
-1 0 8 260 -250	-5 4 8 97 -97	-4 9 8 64 -69	-5 4 9 44 45	0 8 9 34 30
0 0 8 211 205	-4 4 8 28 -28	-3 9 8 67 69	-4 4 9 142 134	1 8 9 75 -84
1 0 8 37 30	-2 4 8 125 124	-1 9 8 72 -74	-2 4 9 94 -88	3 8 9 108 114
2 0 8 22 -24	-1 4 8 22 22	0 9 8 56 56	-1 4 9 132 -139	4 8 9 26 28
3 0 8 353 346	0 4 8 130 -130	4 9 8 24 -24	0 4 9 73 74	5 8 9 66 -71
4 0 8 85 -86	1 4 8 94 82	-4 10 8 25 -29	1 4 9 55 56	-4 9 9 19 21
5 0 8 117 -120	2 4 8 50 -51	-3 10 8 60 -60	2 4 9 74 -75	-3 9 9 59 58
6 0 8 26 33	3 4 8 41 44	-2 10 8 53 54	3 4 9 78 81	-2 9 9 71 -72
7 0 8 30 -34	4 4 8 42 42	1 10 8 34 -41	4 4 9 54 -57	-1 9 9 84 -91
-7 1 8 42 40	5 4 8 81 -79	3 10 8 38 39	6 4 9 70 70	0 9 9 46 43
-6 1 8 90 94	-7 5 8 21 -17	-2 11 8 28 -29	7 4 9 50 -51	1 9 9 104 111
-5 1 8 25 22	-6 5 8 48 52	3 11 8 20 -18	-7 5 9 20 -23	2 9 9 35 -39
-4 1 8 55 -56	-5 5 8 51 -49	0 12 8 40 37	-5 5 9 106 104	3 9 9 53 -51
4 9 9 50 51	5 2 10 44 42	-1 7 10 63 -66	-2 3 11 125 129	-5 8 11 40 40
5 9 9 22 -26	-5 3 10 95 94	0 7 10 95 -89	-1 3 11 55 47	-4 8 11 33 38
-3 10 9 21 -25	-4 3 10 38 36	1 7 10 202 205	0 3 11 239 -236	-3 8 11 67 -70
-2 10 9 38 -41	-3 3 10 52 -49	3 7 10 143 -143	1 3 11 146 -141	-2 8 11 33 32
-1 10 9 31 40	-1 3 10 192 -192	4 7 10 40 -40	2 3 11 194 192	0 8 11 31 -34
2 10 9 28 24	1 3 10 60 63	5 7 10 48 47	3 3 11 143 149	1 8 11 40 -42
3 10 9 57 -57	3 3 10 153 149	6 7 10 45 47	4 3 11 40 -24	2 8 11 61 -57
4 10 9 17 16	5 3 10 77 -81	-4 8 10 50 51	5 3 11 106 -111	3 8 11 104 106
-3 11 9 30 32	6 3 10 45 -52	-3 8 10 34 -32	6 3 11 26 -30	4 8 11 69 72
-2 11 9 22 -22	7 3 10 35 38	-2 8 10 84 90	-6 4 11 56 -56	5 8 11 60 -65
0 11 9 43 48	-7 4 10 74 79	-1 8 10 64 59	-5 4 11 72 70	-4 9 11 28 28
3 11 9 26 -27	-6 4 10 76 79	0 8 10 154 -161	-4 4 11 88 88	3 9 11 30 32
-7 0 10 38 -41	-5 4 10 63 -62	2 8 10 42 38	-3 4 11 62 64	4 9 11 17 17
-6 0 10 62 -60	-4 4 10 58 -62	3 8 10 34 -29	-2 4 11 118 -113	-2 10 11 20 -21
-5 0 10 60 60	-2 4 10 42 -48	5 8 10 38 36	-1 4 11 236 -240	1 11 11 17 11
-4 0 10 53 51	-1 4 10 60 -57	-4 9 10 45 47	0 4 11 68 65	-6 0 12 86 92
-3 0 10 30 28	0 4 10 109 112	-3 9 10 32 39	1 4 11 161 168	-5 0 12 157 -161
-2 0 10 40 40	1 4 10 244 237	-2 9 10 32 -40	2 4 11 78 83	-4 0 12 55 53
-1 0 10 77 -79	3 4 10 200 -198	0 9 10 81 -85	3 4 11 84 -85	-2 0 12 198 -201
0 0 10 216 -208	5 4 10 84 85	2 9 10 83 88	4 4 11 55 -55	-1 0 12 280 274
1 0 10 86 91	6 4 10 25 -27	-4 10 10 19 -18	5 4 11 45 49	0 0 12 46 43
2 0 10 267 257	-6 5 10 26 26	-3 10 10 21 -23	6 4 11 34 -38	2 0 12 48 49
3 0 10 133 -133	-5 5 10 72 -74	-2 10 10 26 -22	-6 5 11 44 46	3 0 12 180 -181

Çizelge 6.11. "Devam" M<sub>2</sub> için, yansımaların gözlenen ve hesaplanan yapı faktörü değerleri

4	0	10	65	-64	-4	5	10	159	-156	2	10	10	36	37	-5	5	11	137	138	4	0	12	26	-24
5	0	10	84	83	-3	5	10	39	37	4	10	10	27	-35	-3	5	11	294	-292	5	0	12	57	58
7	0	10	16	-13	-2	5	10	217	221	-1	11	10	30	32	-2	5	11	35	-34	-6	1	12	50	50
-7	1	10	19	15	-1	5	10	94	94	-7	1	11	18	-21	-1	5	11	208	215	-5	1	12	20	-13
-6	1	10	23	-27	0	5	10	62	-54	-6	1	11	32	31	1	5	11	30	-36	-4	1	12	128	-129
-4	1	10	91	85	1	5	10	205	-209	-5	1	11	22	-20	2	5	11	120	117	-3	1	12	172	173
-3	1	10	64	-65	3	5	10	122	120	-4	1	11	36	-34	4	5	11	135	-135	0	1	12	125	129
-2	1	10	183	-175	4	5	10	49	-51	-3	1	11	33	36	6	5	11	43	43	1	1	12	193	-185
-1	1	10	151	150	5	5	10	21	27	-2	1	11	39	-41	-6	6	11	27	-28	2	1	12	54	-52
0	1	10	123	113	-6	6	10	34	-36	-1	1	11	167	166	-5	6	11	56	-60	3	1	12	60	59
1	1	10	141	-138	-5	6	10	95	-94	1	1	11	182	-186	-2	6	11	121	-121	4	1	12	58	-55
2	1	10	67	63	-3	6	10	207	205	4	1	11	30	32	-1	6	11	165	165	6	1	12	73	78
3	1	10	32	27	-2	6	10	89	84	7	1	11	36	39	0	6	11	255	263	-6	2	12	41	-44
4	1	10	99	-97	-1	6	10	332	-328	-6	2	11	21	29	1	6	11	163	-168	-5	2	12	56	57
6	1	10	46	49	0	6	10	91	-92	-4	2	11	84	-87	2	6	11	107	-110	-2	2	12	99	106
-5	2	10	33	-36	1	6	10	203	197	-3	2	11	89	89	4	6	11	53	-54	-1	2	12	71	-69
-4	2	10	36	-35	3	6	10	39	41	-2	2	11	81	78	6	6	11	44	50	0	2	12	36	-41
-3	2	10	208	201	4	6	10	35	-34	-1	2	11	108	-113	-5	7	11	31	36	1	2	12	96	95
-2	2	10	27	-25	5	6	10	66	-72	1	2	11	41	-42	-4	7	11	58	-58	2	2	12	185	-182
-1	2	10	172	-172	6	6	10	27	27	2	2	11	62	-66	-2	7	11	114	121	3	2	12	76	-74
0	2	10	140	134	-6	7	10	17	19	4	2	11	91	92	0	7	11	64	60	4	2	12	193	191
1	2	10	102	-97	-5	7	10	51	53	5	2	11	70	72	1	7	11	133	-124	5	2	12	66	67
2	2	10	63	-56	-4	7	10	60	-65	6	2	11	61	-65	2	7	11	164	-173	6	2	12	43	-41
3	2	10	29	25	-3	7	10	64	-62	7	2	11	44	-54	3	7	11	112	112	-6	3	12	67	-72
4	2	10	27	25	-2	7	10	131	134	-4	3	11	47	-44	4	7	11	58	62	-5	3	12	52	56
-4	3	12	106	103	4	7	12	51	-48	-2	4	13	102	-104	2	1	14	98	102	-2	7	14	43	46
-1	3	12	73	71	5	7	12	29	31	-1	4	13	171	-169	3	1	14	112	114	-1	7	14	28	-35
0	3	12	244	-246	-3	8	12	33	37	0	4	13	43	-40	4	1	14	114	-119	0	7	14	28	-29
1	3	12	176	-176	0	8	12	50	51	1	4	13	207	205	6	1	14	67	73	1	7	14	40	43
2	3	12	270	271	1	8	12	31	-37	3	4	13	35	-36	-6	2	14	42	45	-2	8	14	28	24
3	3	12	136	135	4	8	12	40	-42	4	4	13	74	76	-5	2	14	32	37	0	8	14	44	-45
4	3	12	47	-48	-3	9	12	28	31	5	4	13	95	-100	-4	2	14	100	-102	2	8	14	47	47
5	3	12	47	-51	-2	9	12	26	26	-5	5	13	66	71	-3	2	14	71	72	3	8	14	21	-24
6	3	12	30	-31	-1	9	12	93	-97	-4	5	13	34	-34	-2	2	14	72	80	-5	1	15	29	29
-6	4	12	17	22	1	9	12	60	64	-3	5	13	58	-57	-1	2	14	210	-218	-2	1	15	35	-45
-4	4	12	157	157	1	10	12	28	27	0	5	13	38	-39	0	2	14	158	147	0	1	15	90	90
-3	4	12	24	10	-6	1	13	33	-35	1	5	13	125	116	1	2	14	82	84	3	1	15	56	55
-2	4	12	334	-340	-5	1	13	53	-54	2	5	13	123	119	2	2	14	214	-209	4	1	15	82	-84
-1	4	12	129	-132	-4	1	13	88	89	3	5	13	143	-144	3	2	14	86	86	5	1	15	36	-38
0	4	12	259	258	-3	1	13	63	-62	4	5	13	47	-46	4	2	14	47	45	-4	2	15	48	50
1	4	12	165	165	-1	1	13	63	64	5	5	13	63	68	5	2	14	40	-41	-2	2	15	40	-44
2	4	12	62	-54	0	1	13	74	-70	-3	6	13	59	-56	-5	3	14	41	40	-1	2	15	31	-31
3	4	12	32	-26	1	1	13	100	104	-2	6	13	52	-56	-4	3	14	50	-52	0	2	15	101	113
4	4	12	23	-19	3	1	13	56	-55	-1	6	13	115	116	-3	3	14	146	-148	1	2	15	92	86
5	4	12	51	-48	4	1	13	58	-57	0	6	13	43	37	-2	3	14	251	254	2	2	15	145	-148
-6	5	12	126	132	5	1	13	55	-57	1	6	13	56	-57	-1	3	14	119	120	3	2	15	60	-61
-4	5	12	192	-199	6	1	13	72	75	2	6	13	36	38	0	3	14	310	-309	4	2	15	40	39
-3	5	12	50	-49	-6	2	13	29	33	4	6	13	53	-54	1	3	14	83	86	5	2	15	25	21
-2	5	12	34	35	-5	2	13	78	-77	-3	7	13	45	50	2	3	14	26	24	-5	3	15	31	32
-1	5	12	113	111	-4	2	13	21	17	0	7	13	64	68	3	3	14	76	-77	-3	3	15	34	-30
0	5	12	84	88	-3	2	13	108	111	1	7	13	42	-33	4	3	14	101	102	-1	3	15	47	39
1	5	12	28	-27	-2	2	13	116	-119	-3	8	13	47	-49	-5	4	14	31	-32	0	3	15	29	32
2	5	12	39	-42	-1	2	13	97	100	2	8	13	44	-46	-4	4	14	113	119	1	3	15	71	-66



## 7. MOLEKÜLLERİN GEOMETRİLERİ

Atomik parametrelerin incelikli tayininden sonra, moleküler geometrilerin incelenmesine başlandı. Bu işlem için önce PARST88 (Nardelli, 1983) programı ile torsiyon açıları hesaplandı ve molekülleri oluşturan atom gruplarının oluşturdukları düzlemler incelendi. Hesaplanan torsiyon açıları Çizelge 7.1 ve 7.2 ile verilmiştir.

Moleküler çizimler için; ORTEP-II(PC) ve KRISTALL programları kullanılmıştır (Johnson, 1976; Weidenaver and Mohr, Version 2.0). Elde edilen çizimler Çizelge 7.1-7.6'da sunulmuştur.



Çizelge 7.1. M1 için torsiyon açıları (°)

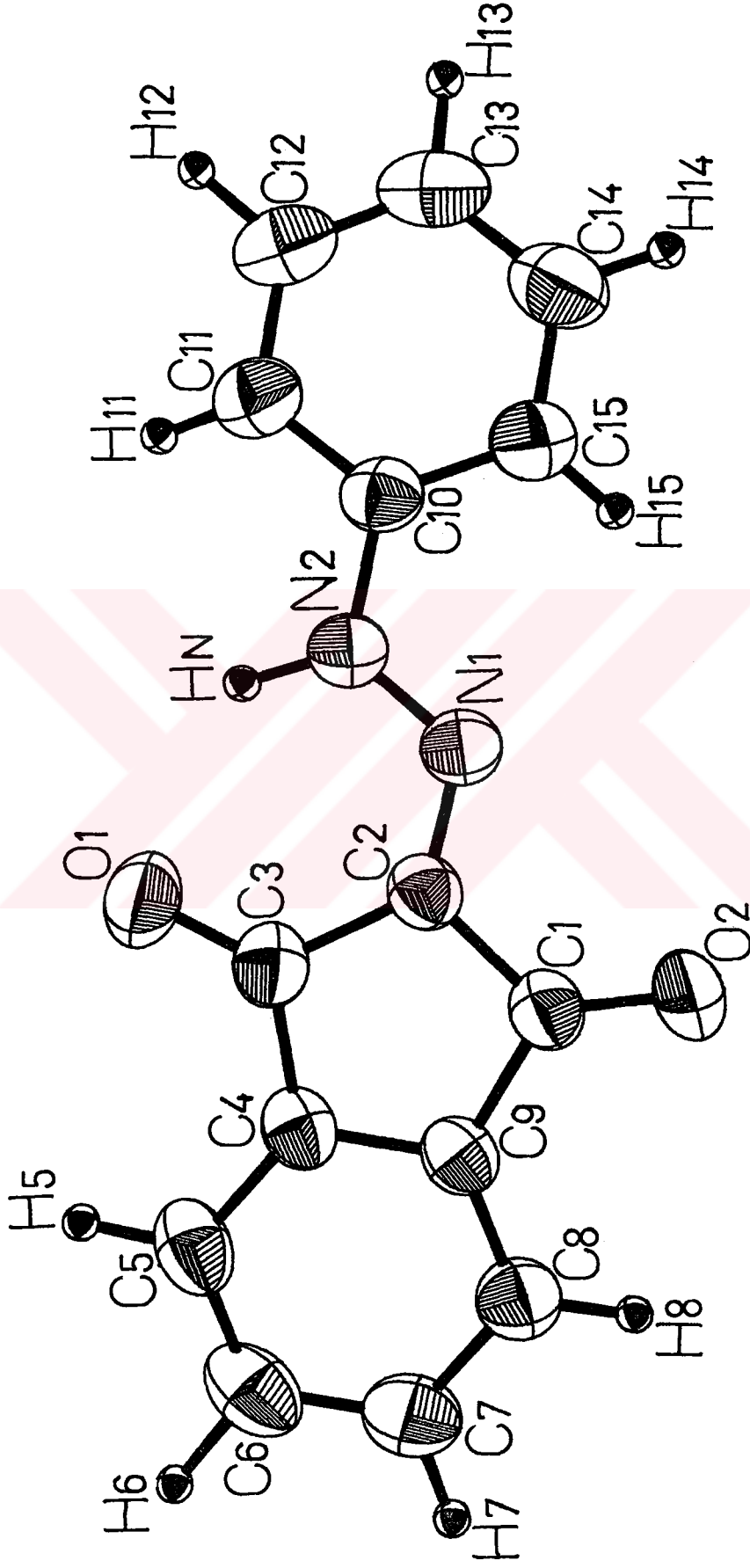
N2-N1-C2-C1	-179.5(2)	C5-C4-C3-O1	-2.5(3)
N2-N1-C2-C3	-1.2(3)	C9-C4-C3-O1	177.5(2)
C2-N1-N2-HN	-6 (2)	C9-C4-C3-C2	-2.6(2)
C2-N1-N2-C10	-178.9(2)	C5-C4-C3-C2	177.4(2)
N1-N2-C10-C11	-177.3(2)	O1-C3-C2-N1	3.6(3)
N1-N2-C10-C15	2.6(3)	C4-C3-C2-N1	-176.2(2)
HN-N2-C10-C15	-171 (2)	C4-C3-C2-C1	2.2(2)
HN-N2-C10-C11	9 (2)	O1-C3-C2-C1	-177.9(2)
C6-C5-C4-C3	179.7(2)	N1-C2-C1-C9	177.5(2)
H5-C5-C4-C9	179 (1)	N1-C2-C1-O2	-1.1(3)
C6-C5-C4-C9	-0.3(3)	C3-C2-C1-C9	-1.1(2)
C4-C5-C6-H6	-177 (1)	C3-C2-C1-O2	-179.7(2)
C4-C5-C6-C7	-0.2(3)	N2-C10-C15-H15	-2(1)
H5-C5-C6-H6	3 (2)	N2-C10-C11-C12	-178.8(2)
H5-C5-C6-C7	180 (2)	N2-C10-C11-C12	-179.2(2)
H5-C5-C4-C3	0 (1)	N2-C10-C11-H11	3(2)
C5-C6-C7-C8	0.8(4)	C11-C10-C15-H15	178(1)
C5-C6-C7-H7	-178 (1)	C11-C10-C15-C14	-1.3(3)
H6-C6-C7-H7	-1 (2)	C15-C10-C11-H11	-177(2)
H6-C6-C7-C8	178 (1)	C15-C10-C11-C12	0.9(3)
C6-C7-C8-C9	-0.7(3)	C10-C11-C12-C13	-0.2(4)
C6-C7-C8-H8	175 (1)	C10-C11-C12-H12	176(2)
H7-C7-C8-H8	-6 (2)	H11-C11-C12-H12	-6(2)
H7-C7-C8-C9	178 (1)	H11-C11-C12-C13	176(2)
C7-C8-C9-C4	0.2(3)	C11-C12-C13-C14	0.0(4)
C7-C8-C9-C1	178 (2)	C11-C12-C13-H13	180(1)
H8-C8-C9-C1	2 (1)	H12-C12-C13-H13	3(2)
H8-C8-C9-C4	-176 (1)	H12-C12-C13-C14	-177(1)
C8-C9-C4-C5	0.4(3)	C12-C13-C14-C15	-0.4(4)
C8-C9-C1-O2	0.0(3)	C12-C13-C14-H14	-177(2)
C4-C9-C1-O2	178.1(2)	H13-C13-C14-H14	3(2)
C8-C9-C1-C2	-178.7(2)	H13-C13-C14-H15	180(1)
C8-C9-C4-C3	-179.6(2)	C13-C14-C15-C10	1.0(4)
C1-C9-C4-C5	-178.0(2)	C13-C14-C15-H15	-178(1)
C4-C9-C1-C2	-0.6(2)	H14-C14-C15-C10	178(2)
C1-C9-C4-C3	2.0(2)	H14-C14-C15-H15	-1(2)

Çizelge 7.2. M2 için torsiyon açıları (°)

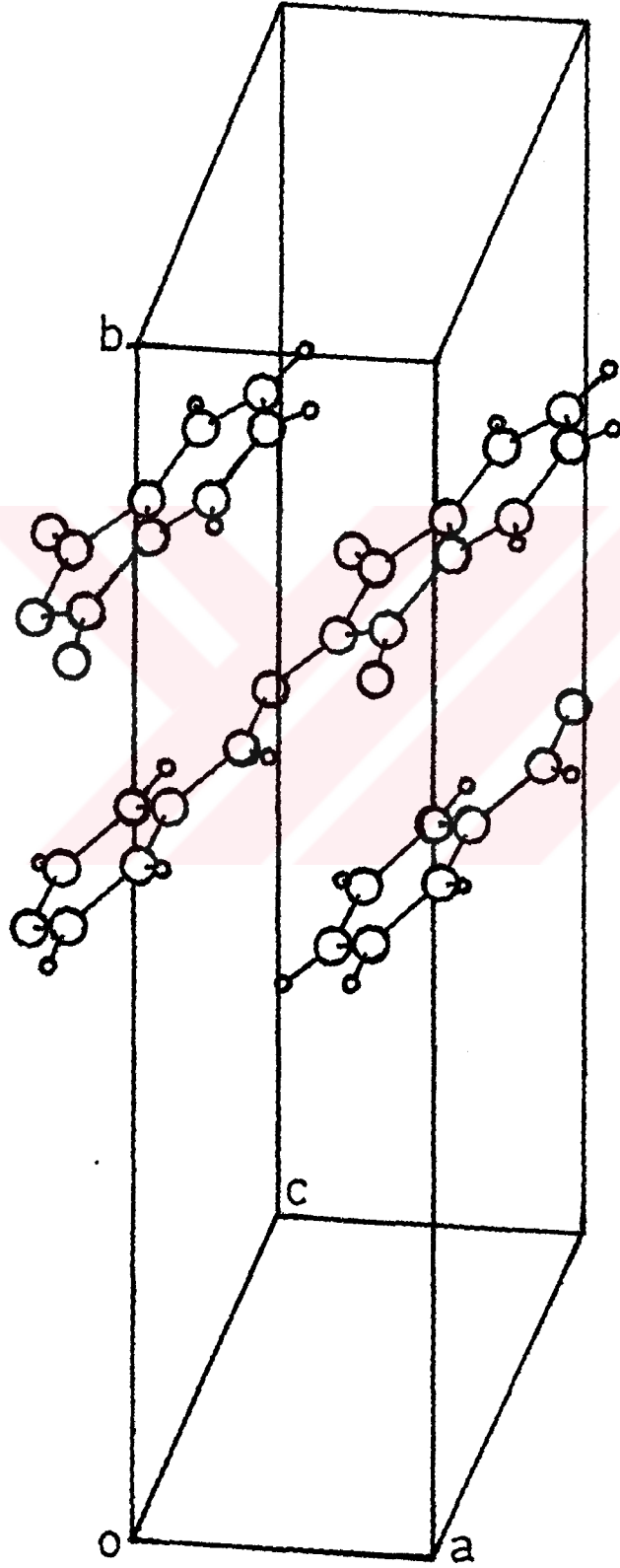
N2-N1-C2-C1	-179.7(2)	C4-C9-C1-O2	179.8(2)
N2-N1-C2-C3	-0.1(3)	C8-C9-C1-C2	179.5(2)
C2-N1-N2-HN	0(2)	C8-C9-C4-C3	-179.8(2)
C2-N1-N2-C10	-179.0(2)	C1-C9-C4-C5	179.5(2)
N1-N2-C10-C11	175.8(2)	C4-C9-C1-C2	-0.1(2)
N1-N2-C10-C15	-3.9(3)	C1-C9-C4-C3	-0.2(2)
HN-N2-C10-C15	177(2)	C5-C4-C3-O1	0.3(4)
HN-N2-C10-C11	-4(2)	C9-C4-C3-O1	179.9(2)
C6-C5-C4-C3	179.8(2)	C9-C4-C3-C2	0.3(2)
H5-C5-C4-C9	179(2)	C5-C4-C3-C2	-179.4(2)
C6-C5-C4-C9	0.1(4)	O1-C3-C2-N1	0.4(4)
C4-C5-C6-H6	-178(2)	C4-C3-C2-N1	180.0(2)
C4-C5-C6-C7	0.0(4)	C4-C3-C2-C1	-0.3(2)
H5-C5-C6-H6	3(3)	O1-C3-C2-C1	-180.0(2)
H5-C5-C6-C7	-178(2)	N1-C2-C1-C9	179.9(2)
H5-C5-C4-C3	-2(2)	N1-C2-C1-O2	0.1(4)
C5-C6-C7-C8	-0.3(5)	C3-C2-C1-C9	0.2(2)
C5-C6-C7-H7	-180(2)	C3-C2-C1-O2	-179.5(2)
H6-C6-C7-H7	-2(3)	N2-C10-C15-H15	-5(2)
H6-C6-C7-C8	178(2)	N2-C10-C15-C14	178.8(2)
C6-C7-C8-C9	0.3(5)	N2-C10-C11-C12	-178.1(2)
C6-C7-C8-H8	-178(2)	N2-C10-C11-C16	1.8(3)
H7-C7-C8-H8	1(3)	C11-C10-C15-H15	175(2)
H7-C7-C8-C9	-180(2)	C11-C10-C15-C14	-0.9(4)
C7-C8-C9-C4	-0.2(4)	C15-C10-C11-C16	-178.5(2)
C7-C8-C9-C1	-179.7(2)	C15-C10-C11-C12	1.7(3)
H8-C8-C9-C1	-1(2)	C10-C11-C16-HC1	62(2)
H8-C8-C9-C4	178(2)	C10-C11-C16-HC2	-65(2)
C8-C9-C4-C5	-0.1(3)	C10-C11-C16-HC3	170(2)
C8-C9-C1-O2	-0.7(4)	C10-C11-C12-C13	-1.1(4)
C10-C11-C12-H12	177(2)	C12-C11-C16-HC3	-10(2)
C12-C11-C16-HC1	-118(2)	C16-C11-C12-H12	-3(2)
C12-C11-C16-HC2	115(2)	C16-C11-C12-C13	179.0(3)
C11-C12-C13-C14	-0.1(5)	C11-C12-C13-H13	-177(2)

H12-C12-C13-H13	4(2)
H12-C12-C13-C14	-178(2)
C12-C13-C14-C15	1.0(5)
C12-C13-C14-H14	180(2)
H13-C13-C14-H14	-3(3)
H13-C13-C14-C15	178(2)
C13-C14-C15-C10	-0.5(4)
C13-C14-C15-H15	-176(2)
H14-C14-C15-C10	-179(2)
H14-C14-C15-H15	5(2)

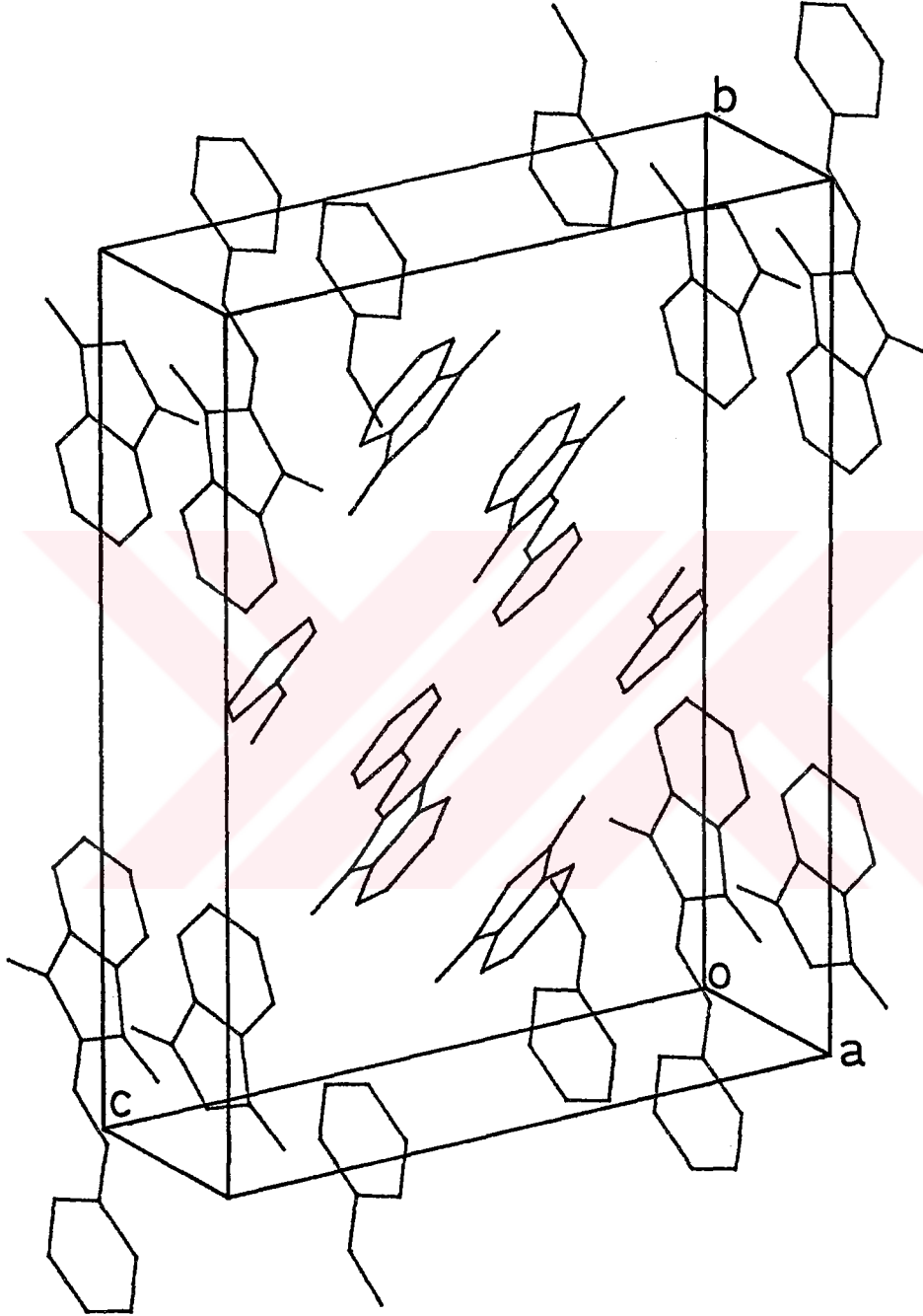




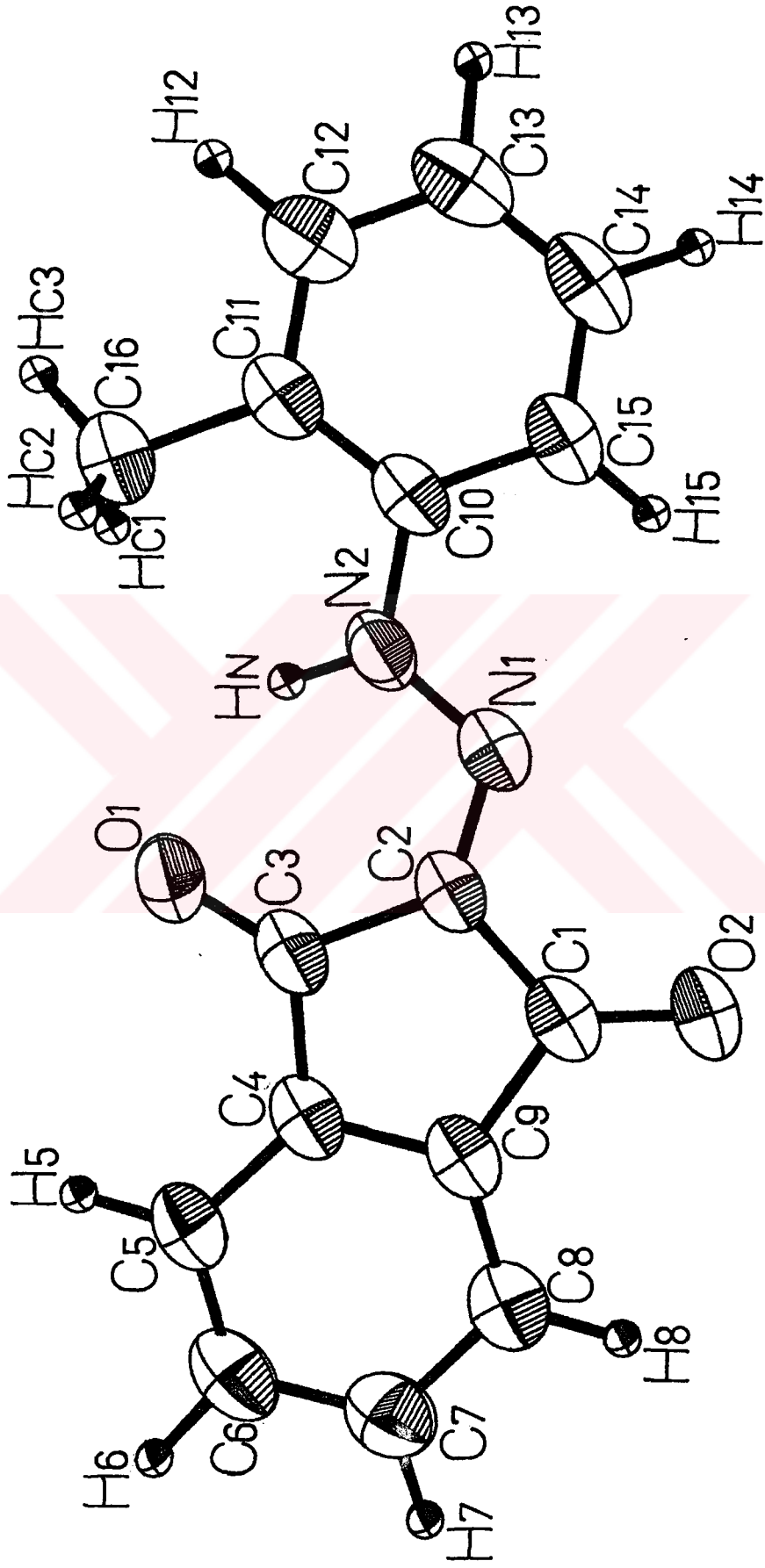
Şekil 7.1. M<sub>1</sub> molekülünün, 50 olasılıklı termal elipsoidlerle elde edilen ORTEP-II çizimi.



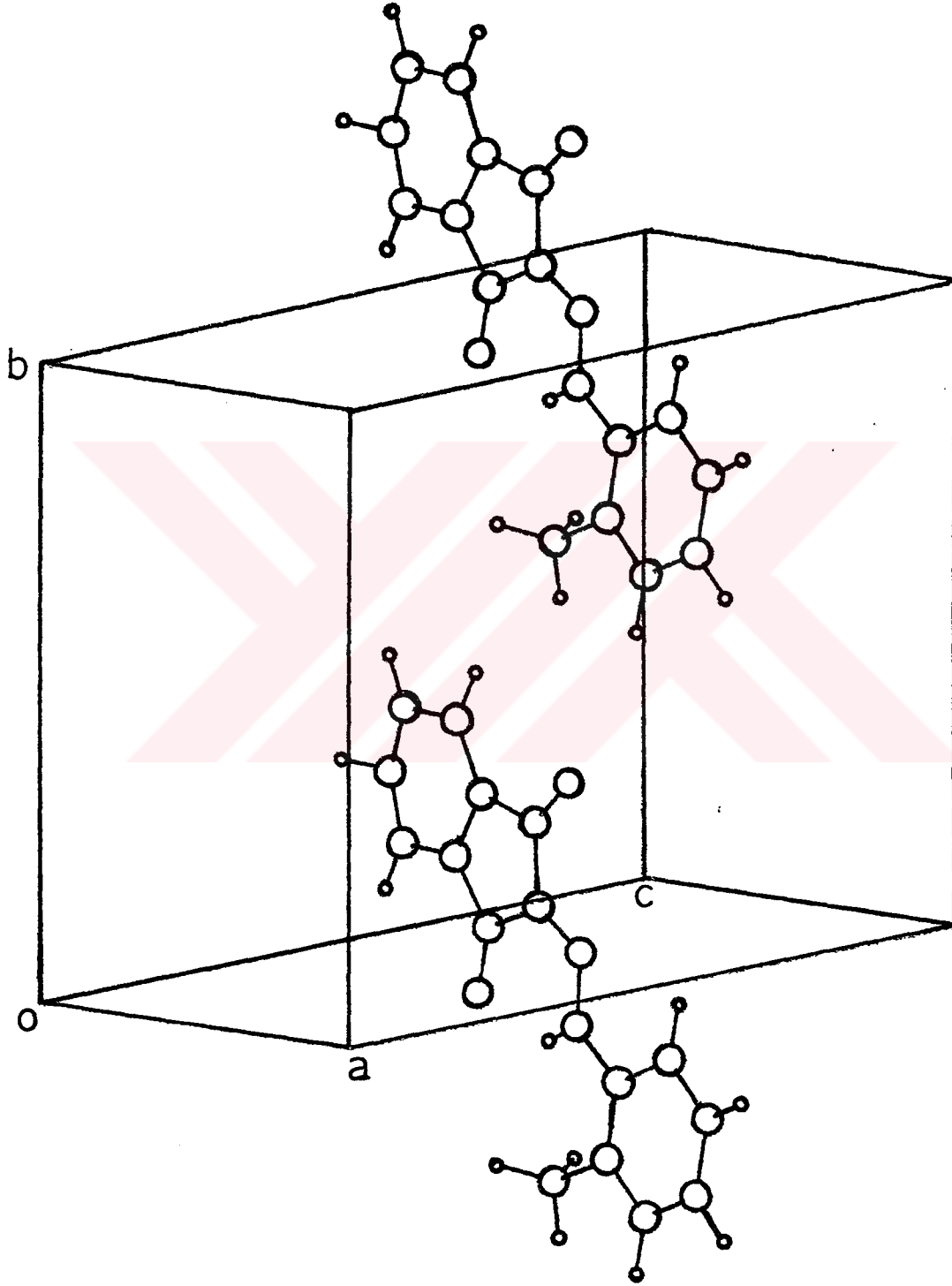
Şekil 7.2. H<sub>2</sub>O molekülünün, birim hücre içinde gösterimi.



Şekil 7.3. Birim hücrede bulunan, 4 adet  $M_1$  molekülünün birim hücrede gösterimi. Karmaşıklığı önlemek amacıyla ile hidrojen bağları çizim dışı bırakılmıştır.

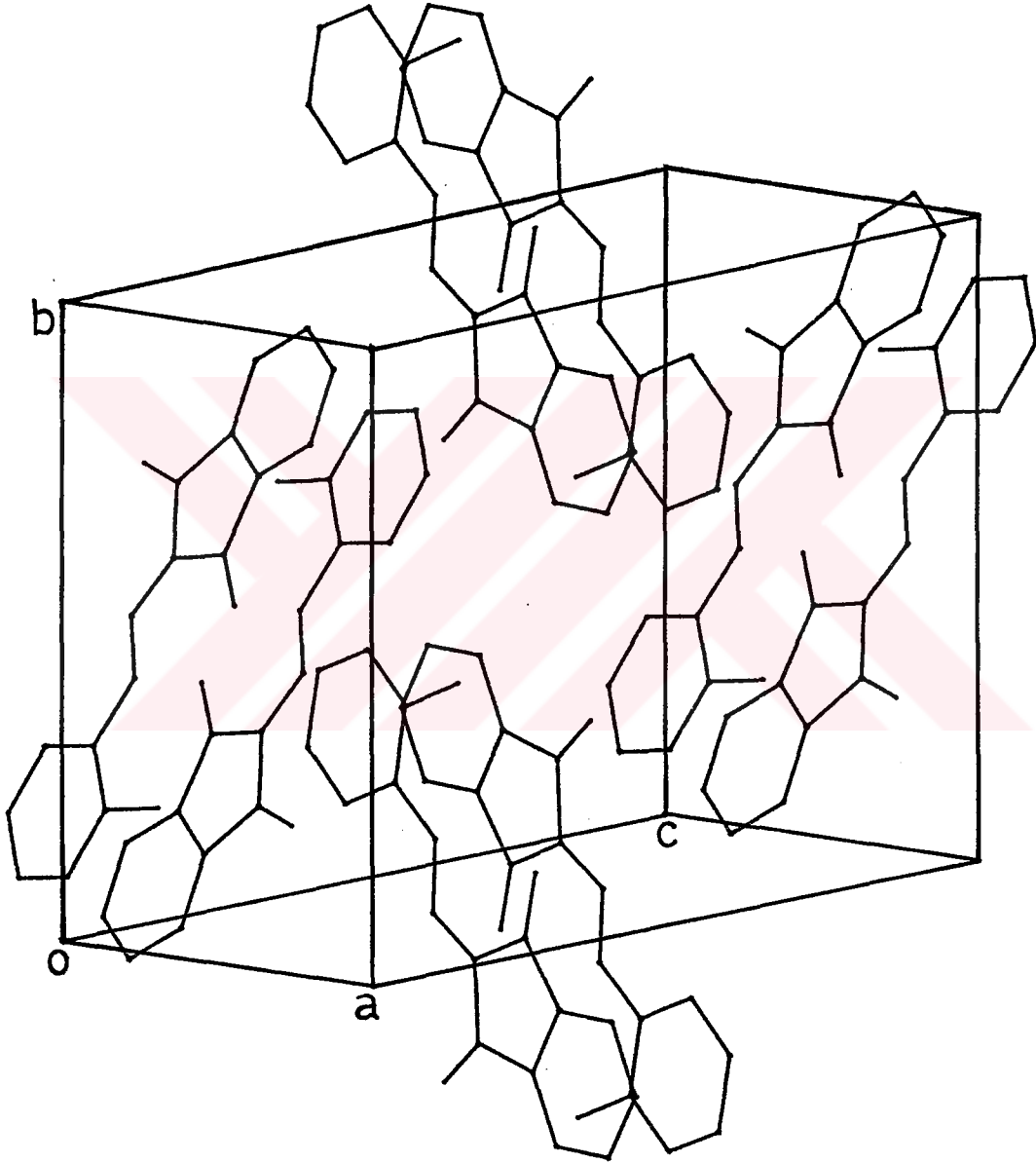


Şekil 7.4. M<sub>2</sub> molekülünün, %50 olasılıklı termal elipsoidlerle elde edilen ORTEP-II çizimi.



Şekil 7.5. M<sub>2</sub> molekülünün, birim hücre içinde gösterimi.



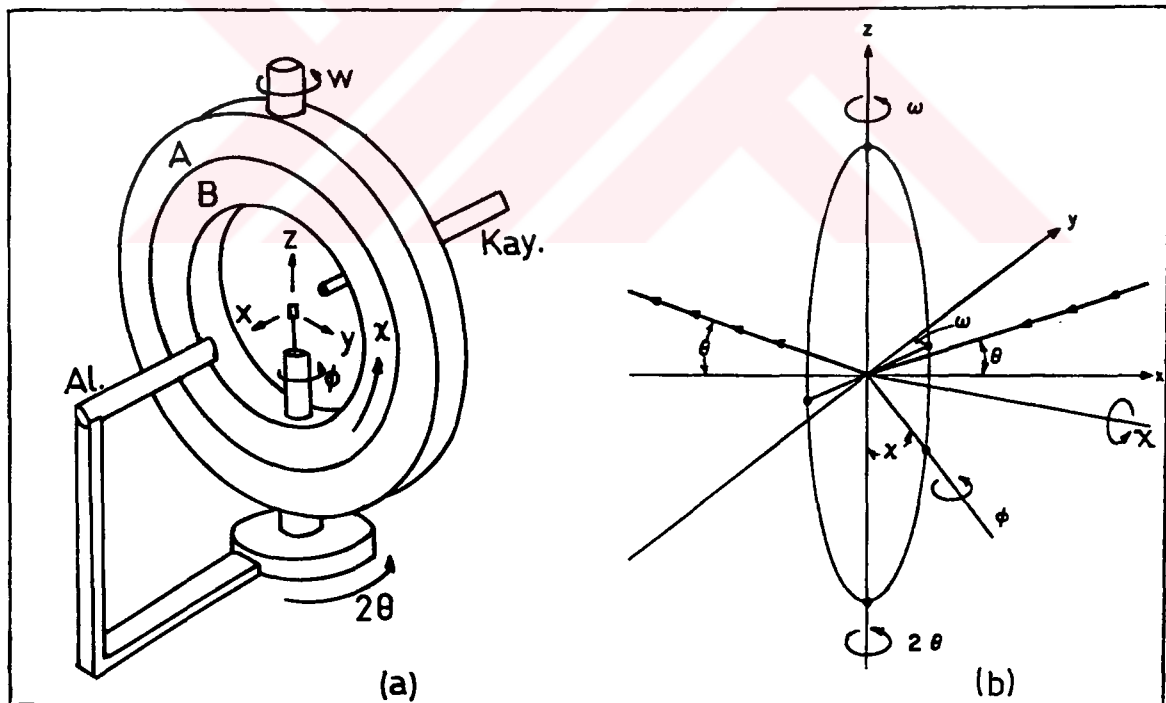


Şekil 7.6. Birim hücrede bulunan, 4 adet  $M_2$  molekülünün birim hücrede gösterimi.

## 8. ENRAF-NONIUS CAD4 DİFRAKTOMETRESİ

### 8.1. Difraktometre Geometrisi

Tek kristal kırınım verilerinin toplanmasında kullanılan difraktometrenin geometrisi hakkında edinilen bilgi ne kadar iyi olursa, toplanan verilerin kalitesi de o denli artırılabilir. Enraf-Nonius CAD4 difraktometresi dört çemberli bir difraktometredir. Oldukça yaygın kullanıma sahip olan dört çemberli difraktometrelerin geometrisi, genel hatları ile Şekil 8.1'de görülmektedir (Sayre, 1981; International Tables, Vol.IV; McKie and McKie, 1986).



Şekil 8.1. Dört çemberli tek kristal difraktometresinin geometrisi.  
a) Gelen x-ışını demeti ile difraksiyona uğramış demet xy düzleminde bulunur. B halkası, sabit konumlu A halkası içinde X açısı yönünde dönebilmektedir.  
b) Aletin temel eksenleri.

Şekil 8.1'den görüldüğü gibi difraktometrenin hareketi dört ( $X, \theta, w, \emptyset$ ) farklı açı ile sağlanır. Bu yüzden difraktometrenin adlandırılmasında, '*dört çemberli*' ifadesi kullanılmaktadır. Aletin geometrisini tanıma açısından, bazı düzlemlerin, eksenlerin ve açıların tanımlanmasında yarar vardır.

Öncelikle, x-ışını kaynağı, kristal ve algıç '*difraksiyon düzlemi*' olarak adlandırılan bir düzlemde bulunmalıdır. Ayrıca, kristalin bulunduğu noktadan geçen ve difraksiyon düzlemine dik olan eksen, aletin '*temel eksen*'i olarak tanımlanır.

Kaynak ve algıç arasındaki açı  $180-2\theta$  kadardır.  $2\theta$ , Bragg yansıma açısının iki katıdır ve  $180-2\theta$  açısının açı ortayı '*difraksiyon vektörü*'nün doğrultusunu tanımlamaktadır. Algıç, sabit yarıçaplı bir çember üzerinde, '*2 $\theta$  eksen*'i olarak adlandırılan eksen etrafında dönmektedir.

Difraksiyon düzlemine paralel olup, kristalin bulunduğu noktadan geçen ve  $\chi$  açısının taradığı çembere dik eksen ise  $\chi$  eksenidir. Üçüncü eksen, gonyometre başlığının, iğne doğrultusuna karşılık gelen ' *$\emptyset$  eksen*'i dir.  $\emptyset$  eksen ile aletin temel eksen arasındaki açı  $\chi$  kadardır. Aynı zamanda,  $\emptyset$  eksen,  $\chi$  çemberi olarak adlandırılan bir çember üzerinde hareket eder.  $\chi$  değiştikçe, çember,  $\chi$  eksenine dik kalmaktadır.

Dördüncü açı, difraksiyon vektörü ve  $\chi$  çemberinin olduğu düzlem arasındaki açıya karşılık gelir. Bu açı ise,  $w$  olarak tanımlanmıştır. Aynı zamanda,  $w$  eksen,  $2\theta$  eksen ile çakışmaktadır. Üç çemberli difraktometrelerde,  $w$  daima sıfırdır.  $\chi$  çemberi ise difraksiyon vektörünü içeren düzleme daima diktir.

$\chi, \theta, w$  ile  $\emptyset$  açılarından başka, birde,  $\psi$  açısı tanımlanmaktadır. Bu açı, difraksiyon vektörü etrafındaki azimutal açıdır. Dört çemberli difraktometrelerde,  $\psi$  eksenini etrafındaki dönü hareketi, diğer açı hareketlerinin kombinasyonu ile sağlanabilmektedir. Dört çemberli difraktometrelerde, bir yansımanın gözlenebilmesi, sekiz farklı açı durumunda mümkün olabilir. Bu farklı açı durumları Çizelge 8.1'de görüldüğü gibidir.

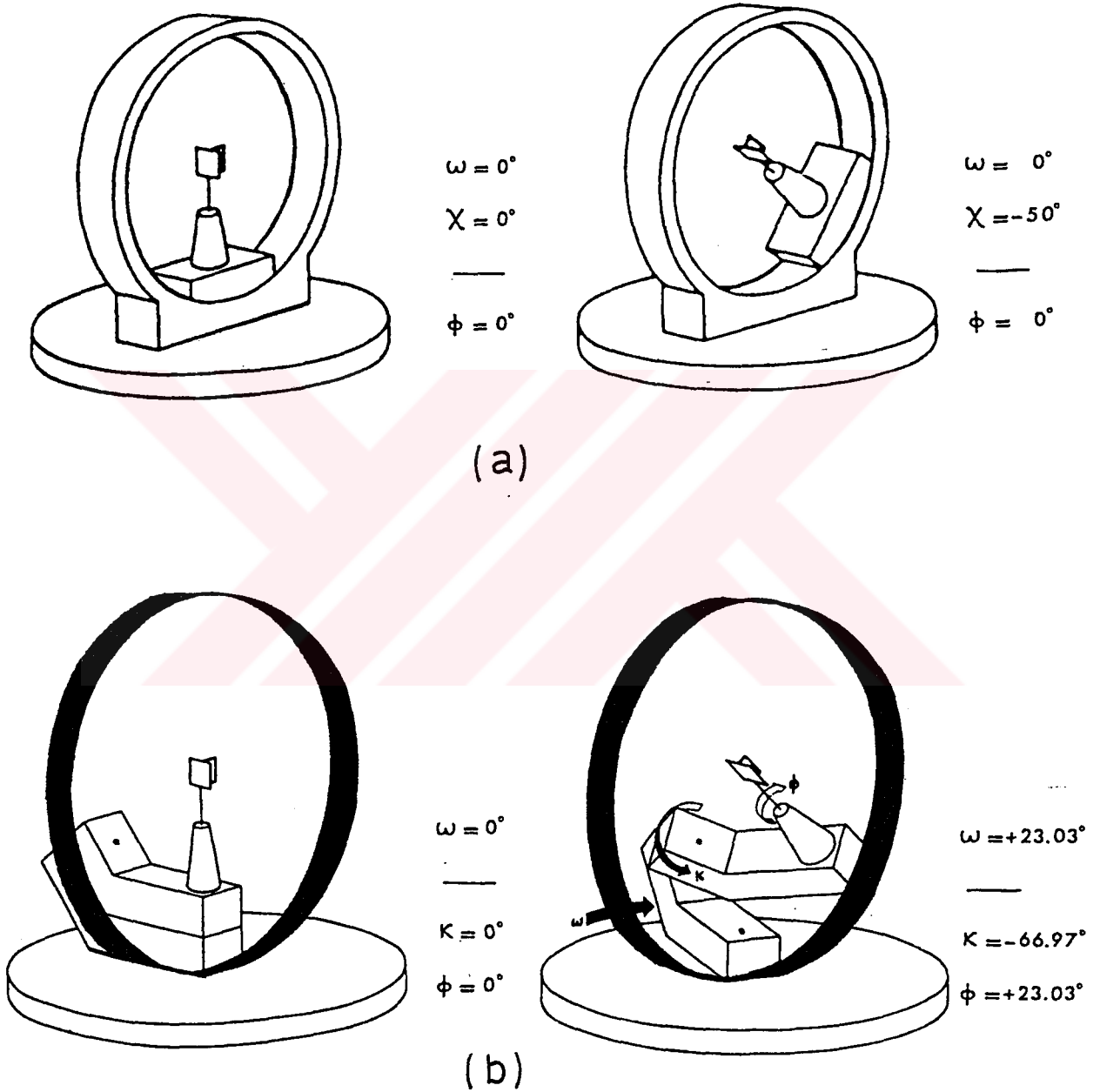
Çizelge 8.1. Dört çemberli bir difraktometrede bir yansımanın gözlenebilmesi için gerekli açı grupları.

No				
1	$\chi$	$\emptyset$	$2\theta$	$w$
2	$-\chi$	$\pi+\emptyset$	$2\theta$	$\pi+w$
3	$\pi+\chi$	$\emptyset$	$-2\theta$	$-w$
4	$\pi-\chi$	$\pi+\emptyset$	$-2\theta$	$\pi-w$
5	$\pi-\chi$	$\pi+\emptyset$	$2\theta$	$-w$
6	$\pi+\chi$	$\emptyset$	$2\theta$	$\pi-w$
7	$-\chi$	$\pi+\emptyset$	$-2\theta$	$w$
8	$\chi$	$\emptyset$	$-2\theta$	$\pi+w$

Çizelge 8.1'deki sekiz açı grubunun her biri  $hkl$  yansımasının gözlenebilmesi içindir.  $2\theta$ 'nin işareti değiştirilerek ve  $w$ 'ya  $180^\circ$  ilave edilerek, her açı grubunda  $hkl$  yansıması da elde edilebilir.

Enraf-Nonius CAD4 (Kappa Axis Diffractometer) difraktometresi, dört çemberli difraktometre olmasına karşılık, geometrisi, buraya kadar bahsedilen geometriden biraz farklıdır. Bu fark,  $\chi$  açısı yerine,  $K$  açısının tanımlı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu durumda difraktometre

'Kappa difraktometresi' olarak adlandırılır. İki difraktometre geometrisi arasındaki fark, kristali aynı yansıma konumuna getirmek için yapılan açı ayarları ile birlikte Şekil 8.2'de görülmektedir.

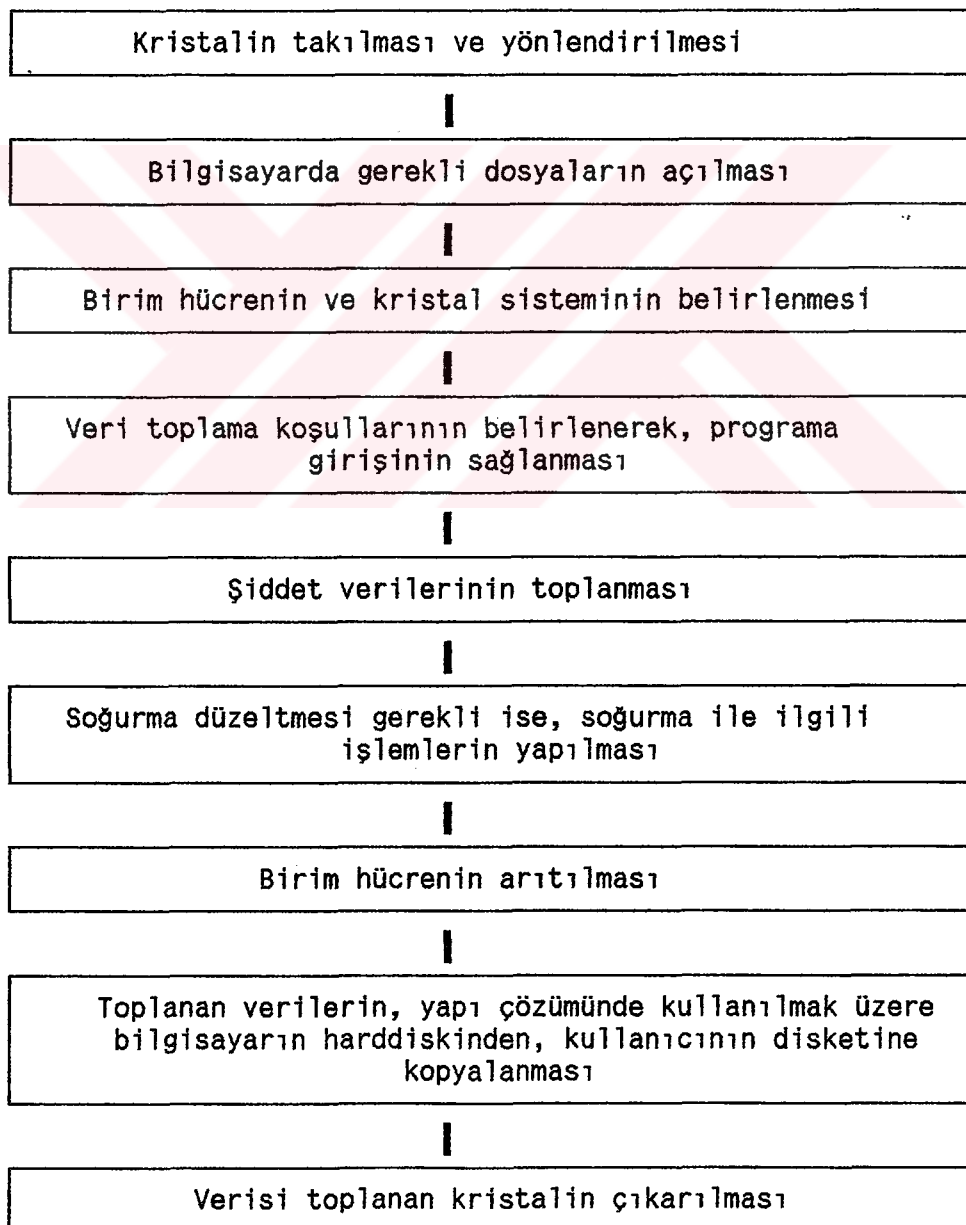


Şekil 8.2. İki farklı geometride kristalin hareketi.  
 a) Dört çemberli difraktometre  
 b) Kappa difraktometresi

## 8.2. Yansıma Verilerinin Toplanması

Çalışmanın bu aşamasında, laboratuvarımızda bulunan Enraf-Nonius CAD4 tipi difraktometre ile  $\text{Cd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2\text{Cd}(\text{CN})_4$  kristalinin difraksiyon verileri toplandı. Bu işlem için izlenen yol, iş akış şeması halinde Çizelge 8.2'de özetlenmiştir.

Çizelge 8.2. Enraf-Nonius CAD4 difraktometresi ile veri toplamada izlenen aşamalar



İlk aşamada, kristalin takılı olduğu gonyometre başlığı alete yerleştirildi ve  $\phi = 0^\circ - 180^\circ$  ile  $90^\circ - 270^\circ$  değerlerinde kristal incelenerek, merkezlenmesi sağlandı.

İkinci aşamada, bilgisayarda .CRYST, .DAT ve .HKL dosyaları açıldı (SEMRA .CRYST, ..... ). .CRYST dosyası, kristal verisini ve veri toplama parametrelerini içerir. .DAT, şiddet verilerini, .HKL ise veri toplama işlemi yapılırken 'File' modunda kullanılacak olan indislerin listesini kapsar.

Bundan sonraki aşamalara; SEARCH, SETANG, INDEX, TRANS, OTPLOT, DATCIN, DATCOL, DATCON ve DATAR komutları kullanılarak devam edildi. SEARCH ile birim hücrenin belirlenmesinde kullanılacak 25 yansıma toplandı. Toplanan yansımaların şiddetli olmalarına, özdeş olmamalarına ve farklı bölgelere ait olmalarına dikkat edildi. Bu aşamada, Çizelge 8.1'deki açı bilgilerinden de yararlandı. Bu 25 yansımayı veren açıların yeniden merkezlenebilmeleri için açı statüleri değiştirildi. Bu işlemin ardından SETANG ile merkezlenen açıların arıtım işlemi başlatıldı. INDEX ile kristalin yönelim matrisi ve birim hücre parametreleri hesaplanarak 25 yansıma indislendi.

Bu işlemler sonucunda, kristal sistemi, monoklinik olarak belirlendi. TRANS ile birim hücrenin transformasyonu yapılarak yeni birim hücrenin seçilmesi sonucu, 25 yansıma yeniden indislendi. Indislenen yansımalar tekrar tek tek incelendi. Aynı indisli iki ya da daha fazla yansımadan biri alınarak diğerleri silindi. Bu eksik yansımaların boşluğunu doldurmak üzere SEARCH işlemine geri dönüldü ve tutarlı bir sonuç elde edilinceye kadar bu döngüye devam edildi.

OTPLOT ile yansımaların profili çıkarılarak, yansıma piklerinin merkezlenmesinin ve simetrisinin iyi olup olmadığı incelendi. Ayrıca, veri toplama şartlarını oluşturmada kullanılmak üzere, piklerin açısal genişliği tasbit edildi. TH komutu ile yansımaların  $\theta$  açısı verilerek,  $h, k, \ell$  indislerinin maksimum, minimum değerleri ve toplam yansıma sayıları Çizelge 8.3'deki gibi elde edildi.

Çizelge 8.3. TH komutu ile elde edilen bilgiler

> TH			
> T1 2 ?			
2 26			
H <sub>max</sub> =10	K <sub>max</sub> =17	L <sub>max</sub> =10	Total=7726

İncelenen kristalin sistemi monoklinik olduğundan, yansıma küresinin dörtte birine ait yansımaların toplanmasının yapı çözümünde yeterli olmasına karşın, toplam yansıma sayısının az olması ve daha sağlıklı şiddet verileri elde edilebilmesi için yansıma küresinin yarısına ait yansıma verileri toplandı. Bu işlem için  $h, k, \ell$  değerleri sırası ile  $-10 \leq h \leq 10$ ,  $0 \leq k \leq 17$ ,  $-10 \leq \ell \leq 10$  aralığında değiştirildi. Ayrıca şiddet ölçüm, şiddet kontrol, azimutal açı parametreleri gibi bilgiler de, sistemin otomatik veri toplama işleminin kontrol edilebilmesi için bilgisayara yüklendi. Bu işlemlerin ardından veri toplanması sırasında, şiddet ve yönelim kontrolünde kullanılmak üzere, üç adet şiddetli ve farklı indisli yansıma seçildi OTPLOT işleminden sonra, elde edilen bütün bu bilgiler, DATCIN ile oluşturuldu. DATCOL ile veri toplama işi başlatıldı. Veri toplama süresince, şiddet ve yönelim kontrolü yapıldı ve 4149 yansıma toplandı.



Şiddet verisi toplanan kristalin yapısında, ağır atom bulunması, bizi soğurma düzeltmesi için gerekli işlemlere yöneltti.

DATAR ile  $\psi$  azimutal açısı,  $0^\circ$  ile  $10^\circ$ ; yansıma şiddeti, 6000 ile 7000 ve  $\theta$  açısı,  $10^\circ$  ile  $25^\circ$  arasında değişen yansımalarından, olabildiğince farklı açı değerlerine sahip 9 yansıma, soğurma düzeltmesi için kullanıldı.

CELDIM ile birim hücre arıtımı yapılarak, Çizelge 8.4'deki sonuçlar elde edildi.

**Çizelge 8.4. Birim hücre arıtımı ile belirlenen parametre değerleri**

a =	$8.588 \pm 0.007 \text{ \AA}$	
b =	$14.456 \pm 0.012 \text{ \AA}$	
c =	$8.589 \pm 0.001 \text{ \AA}$	
$\beta$ =	$113.657 \pm 0.005^\circ$	$\alpha = \gamma = 90^\circ$
V =	$976.753 \pm 0.137 \text{ \AA}^3$	

Ayrıca, CELDIM sonucunda, 25 yansımaaya ait gözlenen ve hesaplanan  $\theta$  değerlerinin bir biri ile çok iyi uyduğu görüldü.

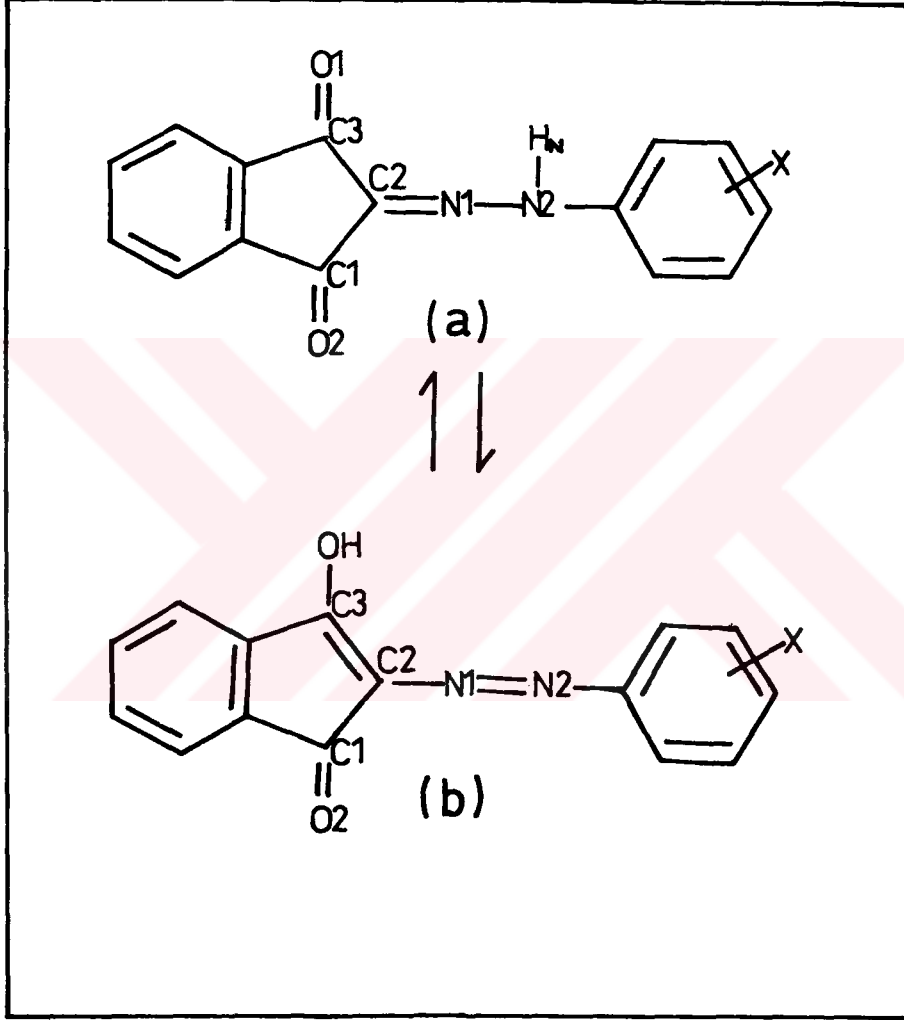
Toplanan yansıma verileri, yapı çözümünde kullanılmak üzere disketlere kopyalandı ve kristal aletten çıkarılıp, sistem yeni bir kristalle çalışabilecek duruma getirildi. Ayrıca, toplanan veriler SHELXS86 program girişinde kullanılan formata uygun hale getirildi.

## 9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada,  $C_{15}H_{10}N_2O_2$  ve  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  kristallerinin moleküler yapıları, x-ışını kırınımı yöntemi ile açıklığa kavuşturulmuştur. Her iki bileşik de monoklinik sistemde ve  $P2_1/c$  uzay grubunda kristalleşmişlerdir. Ayrıca, bu iki yapının stereo kimyalarının aydınlatılması ve katı fazda, hidrazone-azo tautomer formlarından hangisinin mevcut olduğunun açıklığa kavuşturulması, çalışmanın amacını oluşturmuştur.

Tautomerizm; bir madde içinde kolayca birbirine dönüşebilen, iki ya da daha fazla izomer karışımının, dengede olması durumudur. Ayrıca, bu tür, tautomerik, maddelerde tek ve çift bağlar birbiri ile yer değiştirebilmektedir (Braude and Nachod, 1962). Bu çalışmadaki her iki bileşik de sentezlendikten sonra, UV, IR, NMR ve kütle spektrumları çekilerek incelenmiş ve sonuçta, çözelti fazında, hydroxy-azo bileşikleri tespit edilmiştir. Bu durumda Şekil 9.1'de görülen tautomerik denge ile tautomerizmin varlığı belirlenmiştir (Hocaoğlu et al., 1990). Ancak, tautomerler arası dengenin çok çabuk sağlanmasından dolayı, benzer çalışmalarda olduğu gibi, hidrazone-tautomer formunun, azo-tautomer formundan daha kararlı olduğu saptanmıştır (Pendergrass et al., 1972; Berrie et al., 1968; Bigelow, 1976). Bu çalışma sonucunda ise her iki kristalde de katı fazda hidrazone-tautomer formunun varlığı belirlenmiştir.

X-ışını yapısal çalışmaları sonucu elde edilen ve tautomerizm tartışmasına açıklık getiren önemli bağlar, Çizelge 9.1'de görülmektedir.



Şekil 9.1. M1 ve M2 moleküllerinin genel gösteriminde hidroksi-azo bileşikleri. M1 için X=H, M2 için X=O-CH<sub>3</sub> dür. (a) ve (b) sırası ile hidrazone ve azo tautomer durumlarına karşılık gelmektedir.

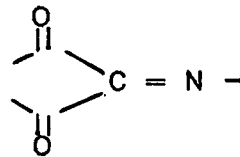
Çizelge 9.1. Tautomerizm tartışmasına açıklık getiren önemli bağlar

Önemli bağlar	Tautomerik formlara ait bağlar		Deneysel çalışmalar sonucu bulunan bağ uzunlukları		Teorik tek ve çift bağ değerleri * (Å)
	Hydrazone Form	Azo Form	C <sub>15</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> için (Å)	C <sub>16</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> için (Å)	
C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> -C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> =C <sub>2</sub>	1.466(2)	1.473(2)	C-C, 1.395-1.540
					C=C, 1.200-1.337
C <sub>3</sub> -O <sub>1</sub>	C <sub>3</sub> =O <sub>1</sub>	C <sub>3</sub> -O <sub>1</sub>	1.230(3)	1.226(3)	C-O, 1.360-1.430
					C=O, 1.150-1.230
C <sub>2</sub> -N <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> =N <sub>1</sub>	C <sub>2</sub> -N <sub>1</sub>	1.316(2)	1.308(3)	C-N, 1.360-1.390
					C=N, 1.270-1.290
N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> -N <sub>2</sub>	N <sub>1</sub> =N <sub>2</sub>	1.303(3)	1.316(3)	N-N, 1.330-1.380
					N=N, 1.230-1.280

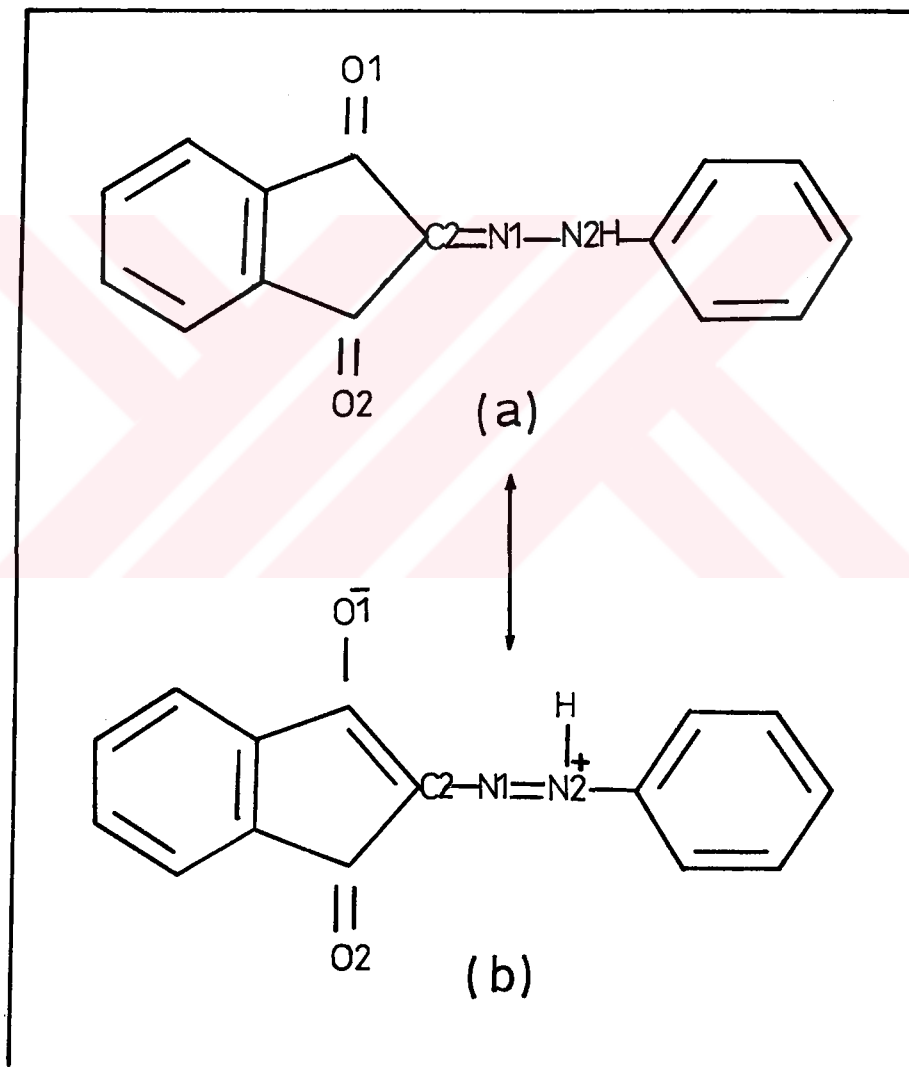
\* Bu teorik değerler *International tables, vol.III.; Huheey, 1972; Pendergrass et al., 1972 kaynaklarından alınmıştır.*

Çizelge 9.1'den teorik ve deneysel bağ uzunlukları incelendiğinde, C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> bağının tek, C<sub>3</sub>-O<sub>1</sub> bağının ise çift bağ olduğu görülmektedir. Ancak C<sub>2</sub>-N<sub>1</sub> ve N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> bağ uzunluklarının deneysel değerleri teorik değerlerle uyuşmamaktadır. Elde edilen deneysel değerler, teorik olarak ne çift bağ, ne de tek bağ uzunlukları ile uyuşmaktadır. Bunun sebebi ise rezonans etkisine dayanmaktadır.

Moleküler yapıda,



varlığını göstermektedir. Bu durumda, yerelleşmemiş  $\pi$  bağları, konjige durumdaki diğer bağlarla etkileşerek elektron yoğunluğunun yer değiştirmesine yol açacaktır. Böylece, rezonans olayı ile, yük yoğunluğu, yapıyı kararlı kılacak şekilde, diğer atomlar üzerine dağılır. Sonuçta Şekil 9.2'de görülen rezonans etkisi ile gerçekte çift bağ olan C<sub>2</sub>-N<sub>1</sub> bağı tek bağa, tek bağ olan N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub> bağı ise çift bağa kaymaktadır.



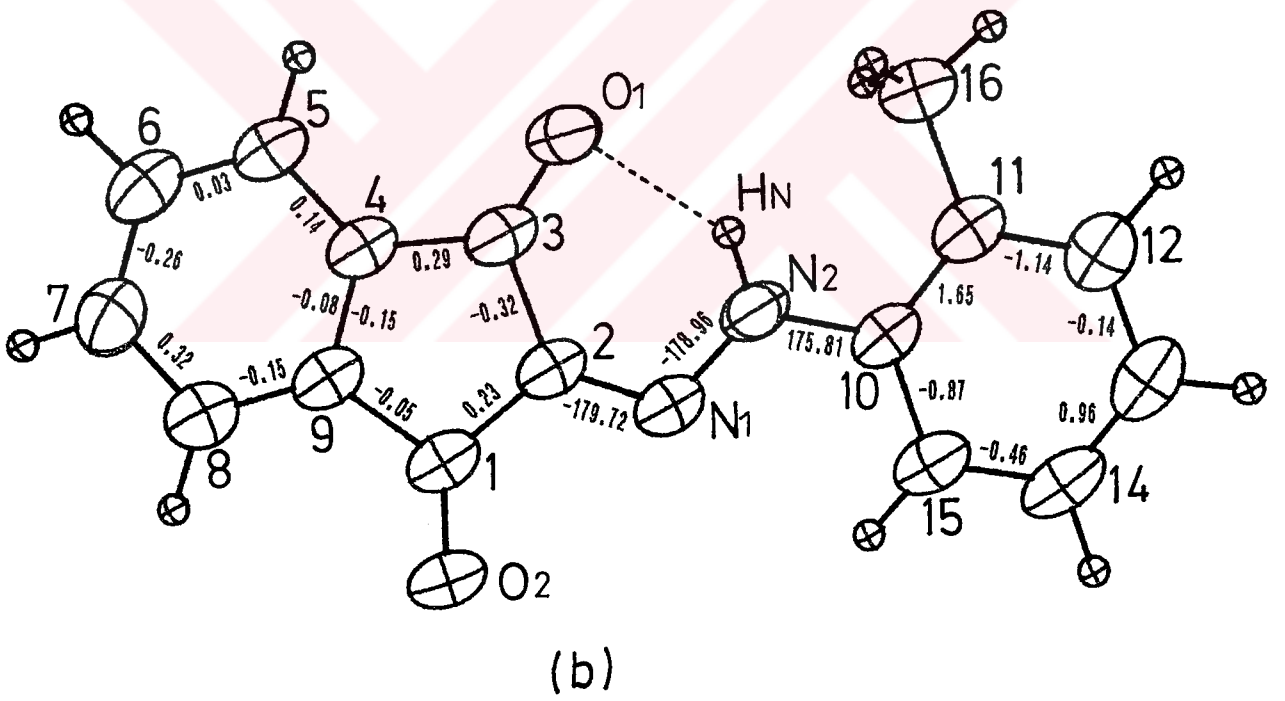
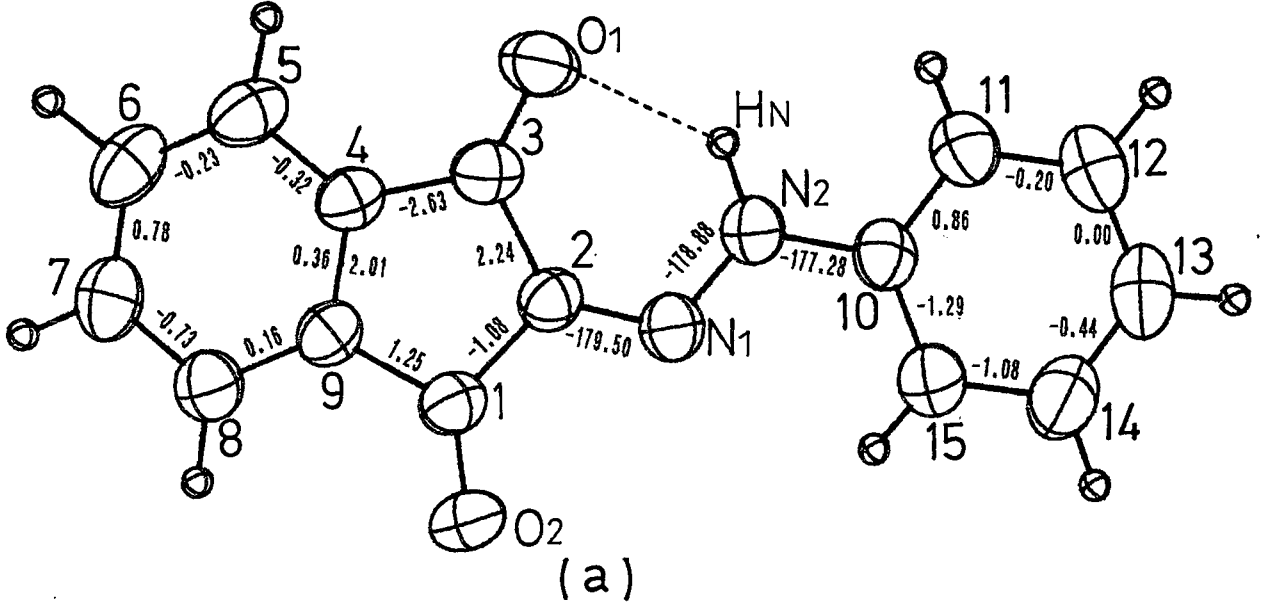
Şekil 9.2. Hydrazone tautomer formunu etkileyen rezonans

Ayrıca N<sub>2</sub> ye bağlı hidrojenin varlığını, doğrudan fark Fourier sentezi ile ortaya çıkması ve O<sub>1</sub>'e bağlı bir hidrojenin bulunmaması da hidrazone tautomer formunu destekleyen bir başka delildir. Bütün bu tartışmalar ışığında, yapıların her ikisinin de hidrazone tautomer formunda olduğu sonucuna ulaşılmıştır.

Moleküllerin stereo kimyalarının incelenmesine torsiyon açılarının hesaplanması ile başlanmıştır. Bu amaçla kullanılan PARST88 (Nardelli, 1983) bilgisayar programından elde edilen torsiyon açıları Şekil 9.3'de verilmiştir.

Her iki molekülün yapıları, Şekil 9.3'den de görüldüğü gibi benzen halkaları içermektedir. Moleküler yapıları, benzen molekülü yapısına dayanan bu tür organik yapılar '*aromatik bileşikler*' olarak bilinirler. Aromatik bileşik olan her iki yapıda da biri indandione, diğeri phenylazo grubuna ait olmak üzere iki benzen halkası bulunmaktadır. Benzen halkalarının en karakteristik özelliği, düzgün altıgen şeklinde ve düzlemsel yapıda olmalarıdır. Bütün C-C bağları özdeş ve bütün bağ açıları 120° dir. Şekil 9.3 incelendiğinde, gerçekten de benzen halkalarının her iki bileşikte de, kendi içlerinde düzlemsel olduğu açıkça görülmektedir. Ancak, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molekülünde, indandione grubunda olan beşli halkada, düzlemsellikten çok az bir sapma göze çarpmaktadır. Bu sapmanın varlığını gösteren maksimum torsiyon açısı, O<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>-N<sub>1</sub>=3.6(3)° dir.

C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> molekülü ise diğer moleküle kıyasla daha da düzlemseldir. Sadece phenylazo grubunda bulunan N<sub>2</sub> atomu, molekül düzleminin biraz dışında kalmaktadır. Bu durumu gösteren torsiyon açısı ise N<sub>1</sub>-N<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-C<sub>11</sub>=175.8(2)° dir. Bu çalışmadaki bileşiklerle aynı molekül iskeletine sahip ancak 2-methyl-2-substitutedphenyl-azo serisine ait iki molekülün yapısında beşli halka zarf konformasyonundadır. Ayrıca, indandione grubu ile phenylazo grupları bir biri ile trans durumundadır (Özbey et al., 1993, Özbey et al., 1993). Bu seriye ait bileşiklerde N-N bağı çift bağ oldu-

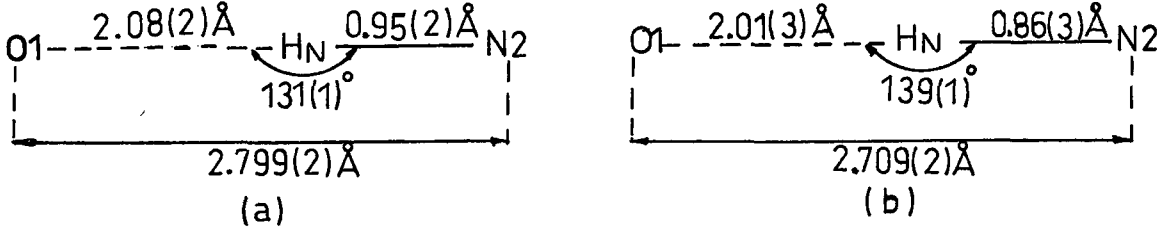


Şekil 9.3. Torsiyon açılarının molekül çizimi üzerinde gösterimi. (a) ve (b) sırası ile  $C_{15}H_{10}N_2O_2$  ve  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  molekül lerine karşılık gelmektedir.

ğundan molekül düzlemsel değildir. N=N bağının varlığı ve oksijenlerin ortaklanmamış elektronlarından dolayı, sterik etki sonucunda moleküler yapı trans durumunda oluşmuştur.

Kısaca, bu çalışmadaki moleküllerin konformasyonları,  $C_{15}H_{10}N_2O_2$  molekülünde tamamen,  $C_{16}H_{12}N_2O_2$  molekülünde ise, methyl grubu dışında, tamamen düzlemsel sayılabilir. Böylelikle, bu geometrik düzen, moleküler bağ orbitallerindeki elektron çiftlerini, birbirinden mümkün olabildiği kadar uzak tutarak minimum enerji şartını sağlamaktadır. Yapılan çalışmada, stereo kimya ile ilgili, ulaşılan bir başka sonuç ise her iki molekülde de 'chelate' yapı ile karşılaşılmasıdır. Eğer yapıda moleküler düzenlenimden dolayı güçlü bir hidrojen bağı oluşmuşsa, 'chelate' yapının varlığından söz edilebilir. Bu hidrojen bağları, hem molekül içi hem de moleküller arası oluşabilmektedir. Protein gibi yapıları karmaşık moleküllerde oldukça sık rastlanılan ve simetrik olmayan bu bağlar,  $A - H \cdots B$  formunda ifade edilirler. Bu bağın dayanıklılığı, genelde A'nın pozitif yükünün ve B'nin negatif yükünün büyümesi ile artmaktadır (Pauling, 1960). Bu çalışmada molekül içi güçlü bir bağ olan  $NH \cdots O$  bağı belirlenmiştir. Bu bağ, her iki yapıda da 3-oxo grubu ile amin-H atomu arasında oluşmuştur. Chelate yapıyı oluşturan bu bağ ile ilgili bilgiler Şekil 9.4'de verilmiştir.





Şekil 9.4. NH...O bağı ile ilgili bilgiler.  
 (a) M1 için  
 (b) M2 için

Bu bağı ortalama uzunluğu 2.8Å civarındadır (Pauling, 1960). Ayrıca, aminoasitlerin yapıları, x-ışını kırınımı yöntemi ile incelendiğinde, bu bağı lineer olduğu ve yaklaşık 10°'lik açığa sahip olduğu belirlenmiştir. Ancak bu çalışmada bulunan açı değerleri, çalışılan bileşikler için, bu bağı lineer olmadığını göstermiştir. Ayrıca, bu bağı lineer olmadığı bir başka yapısal çalışmada da görülmüş ve açı değeri 144(2)° olarak saptanmıştır (XIAO et al., 1993).

**KAYNAKLAR DİZİNİ**

- Berrie, A.H., Hompson, P., Longworth, S.W. and Mathias, A., 1968, Tautomerism in 1-phenylazo-2-naphthols by use of nitrogen-14 nuclear magnetic resonance data, J.Chem.Soc.,(B), 1308 p.
- Bigelow, R.W., 1976, Protonation of the 1-(phenylazo)-2-naphtholhydrazone tautomer, A CNDO study; The Journal of Physical Chemistry, Vol.80, No 24, 2694 p.
- Braude, E.A. and Nachod, F.C., 1962, Determination of organic structures by physical methods, Academic Press New York.
- Buerger, M.J., 1964, The precession method in x-ray crystallography, John Wiley and Sons, Inc., 276 p., New York.
- Bunn, C.W., 1961, Chemical crystallography : An introduction to optical and x-ray methods, Clarendon Press, 509 p., Oxford.
- Cascarano, G., Giacovazzo, C. and Guagliardi, A., 1992, Improved figures of merit for direct methods, Acta Cryst., A48, 859-865 p.
- Cochran, W., 1952, A relation between the signs of structure factors, Acta Cryst., 5, 65 p.

- Cochran, W. and Woolfson, M.M. 1955, The theory of sign relations between structure factors, *Acta Cryst.*, 8, 1 p.
- Cullity, B.D., 1956, *Elements of x-ray diffraction*, Add. Wesley Pub.Comp.Inc. Mass, 514 p.
- Declercq, J.P., Germain, G. and Woolfson, M.M. 1975, On the application of phase relationships to complex structures. VIII. An extension of the magic-integer approach, *Acta Cryst.*, A31, 367 p.
- Doyle, P.A. and Turner, P.S., 1968, Relativistic Hartree-Fock x-ray and electron scattering factors, *Acta Cryst.*, A24, 390 p.
- Germain, G., Main, P. and Woolfson, M.M., 1971, The application of phase relationships to complex structures III. The optimum use for phase relationships, *Acta Cryst.*, A27, 368 p.
- Giacovazzo, C., 1980, *Direct methods in crystallography*, Academic Press, 432 p, London, New York, Toronto, Sydney, San Francisco.
- Glusker, J.P. and Trueblood, K.N., 1985, *Crystal structure analysis a Primer*, Oxford University Press, 269 p., Oxford, New York.
- Harker, D. and Kasper, J.S., 1948, Phases of Fourier coefficient directly from crystal diffraction data, *Acta Cryst.* 1, 70 p.
- Hasek, J., 1974, A contribution to the determination of a correct system of signs of structure factors for centrosymmetric crystals, *Acta Cryst.*, A30, 576 p.

- Hauptman, H.A., 1972, Crystal structure determination : The role of the cosine seminvariants : Plenum Press, 7-14 p., New York-London.
- Hauptman, H.A. and Karle, J., 1953, The solution of the phase problem : AM.Cryst.Assoc.Monography No.3, Polycrystal Book service
- Hocaoğlu, N., Uyar, T. and Türker, L., 1990, The syntheses of some Novel 2-substituted phenylazo-1,3-indandiones, Dyes and Pigments, 12, 187-195 p.
- Hubell, J.H., 1969, Photon cross sections, attenuation coefficients, and energy absorption coefficients from 10 keV to 100 GeV, Nat.Stand.Ref.Data.Ser., Nat.Bur.Stand.(U.S.), 29-85 p.
- Huheey, J.E., 1972, Inorganic Chemistry, Principles of structure and reactivity, Harper and Row, 737p., New York.
- International Tables for X-Ray Crystallography, 1969, 1968, 1974, Vol.I-III-IV, Published for the international union of crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, England.
- International Tables for X-Ray Crystallography, 1983, Vol.A, D.Reidel Publishing Comp., Holland.
- Iwasaki, H. and Ito, T., 1977, Values of  $\epsilon$  for obtaining normalized structure factors, Acta Cryst., A33, 227-229 p.
- Jeffery, J.W., 1971, Methods in x-ray crystallography, Academic Press, 571 p., London and New York.

- Johnson, C.K., 1976, ORTEP II.A fortran thermal-ellipsoid plot program for crystal structure illustrations, Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, U.S.A.
- Karle, J. and Hauptman, H., 1950, The phases and magnitudes of the structure factors, *Acta Cryst.*, 3, 181 p.
- Karle, J. and Hauptman, H., 1956, A theory of phase determination for the four types of non-centrosymmetric space group, *Acta Cryst.*, 9, 635 p.
- Karle, I.L. and Karle, J., 1963, An application of a new phase determination procedure to the structure of cyclo (hexaylycyl) Hemihydrate, *Acta Cryst.*, 16, 1969 p.
- Karle I.L. and Karle, J., 1964, An application of the symbolic addition method to the structure of L-Arginine Dihydrate, *Acta Cryst.*, 17, 835 p.
- Karle, J. and Karle, I.L., 1966, The symbolic addition procedure for phase determination for centrosymmetric and noncentrosymmetric crystals, *Acta Cryst.*, 21, 849 p.
- Ladd, M.F.C and Palmer, RA., 1977, Structure determination by x-ray crystallography, Plenum Press, New York and London, 393 p.
- Langs, D.A., 1988, Three-dimensional structure at 0.86Å of the uncomplexed form of the transmembrane ion channel peptide gramicidin A, *Science*, Vol.241,188 p.

- Lessinger, L. and Margulis, T.N., 1978, The crystal structure of colchicine. A new application of magic integers to multiple-solution direct methods, *Acta Cryst.*, B34, 578-584 p.
- Main, P., 1978, On the application of phase relationships to complex structures. XII. The use of magic integers in phase determination, *Acta Cryst.*, A34, 31-38 p.
- Mann, B. and Cramer, D.T., 1968, X-ray scattering factors computed from numerical Hartree-Fock wave functions, *Acta Cryst.*, A24, 321 p.
- Marton, L., and Williams, D., 1962, *Methods of Experimental Physics : Molecular physics, Vol.3.*, Academic Press, New York and London, 306-307 p.
- McKie, D. and McKie, C., 1986, *Essentials of crystallography*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, London, Edinburgh, Boston, Palo, Alto and Melbourne, 437 p.
- Moffat, A.S., 1992, New methods make mid-sized molecules easier to solve, *Science*, Vol.256, 309 p.
- Nardelli, M., 1983, A system of computer routines for calculating molecular parameters from results of crystal structure analyses, Version for IBM-system 2 mod 50. Published in *computer and chemistry* (1983), 7, 95-98 p.
- Özbey, S., Kendi, E., Hoccoğlu, N., Uyar, T. and Mak, T. 1993, 2-Methyl-2-(4-chlorophenylazo)-1,3-indandione: *Acta Cryst.* C49, 2165-2167 p.

- Özbey, S., Kendi, E., Hoccoğlu, N., Uyar, T., Mak and Cascorano, G.L., 1994, Structure of 2-methyl-2-(4-nitrophenylazo)-1,3-indandione :  
Acta Cryst. In press.
- Özgirgin, F. ve Vartürk M., 1948, Tekstil boya teknolojisi, boya kimyası, İstanbul Cumhuriyet Matbaası, 520 s., İstanbul.
- Pauling, L., 1960, The nature of the chemical bond, Cornell Univ. Press, 644 p., New York.
- Pendergrass, D.B., Paul, I.C. and Curtin, D.Y., 1972, Crystal and molecular structures of diphenyl triketone sym-N-benzoylphenylhydrozone and diphenyl triketone sym-N-benzoyl-p-bromophenylhydrozone :  
Journal of the American Chemical Society, 94, 25, 8730 p.
- Riche, C., 1973, The phase function : New developments in the symbolic-addition procedure, Acta Cryst., A29, 133 p.
- Sayre, D., 1952, The squaring method : a new method for phase determination, Acta Cryst., 5, 60 p.
- Sayre, D., 1981, Computational crystallography, Clarendon Press, 539 p, Oxford, Clarendon.
- Schenk, H., 1971, Automation of the non-centrosymmetric symbolic addition. I. fast determination of the unknown symbols, Acta Cryst., B27, 2037 p.

- Schenk, H., 1972, The relation between space group symmetry and the properties of direct solutions based on the  $\Sigma_2$  formula. A method for using centrosymmetric  $\Sigma_2$  solutions for solving non-centrosymmetric structures, *Acta Cryst.*, A28, 412 p.
- Schenk, H., 1973, The use of phase relationships between quartets of reflections, *Acta Cryst.*, A29, 77 p.
- Schenk, H., 1974, On the use of negative quartets, *Acta Cryst.*, A30, 477 p.
- Schenk, H., 1990, Direct methods, a primer : International School of crystallography Lecture Notes, 259 p., Erice.
- Sheldrick, G.M., 1976, SHELX76. Program for crystal structure determination, Univ. of Cambridge, England.
- Sheldrick, G.M., 1985, SHELXS86. Program for the solution of crystal structures, Univ. of Göttingen, Germany.
- Sheldrick, G.M., 1990, Phase annealing in SHELX-90: Direct methods for larger structures, *Acta Cryst.*, A46, 467-473 p.
- Stout, G.H. and Jensen, L.H., 1989, X-ray structure determination, John Wiley and Sons, 453 p., New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- Turner, G.P.A., 1988, Introduction to point chemistry and principles of point technology, London, New York, Chapman and Hall, 252 p.



Venkataraman, K., 1952, The chemistry of synthetic dyes, Vol. 1, Academic Press Inc., Publishers, 703 p., New York.

Weidenaver, M. and Mahr, M., KRISTALL version 2.0

White, P.S. and Woolfson, M.M., 1975, The application of phase relationships to complex structures. VII Magic integers, Acta Cryst., A31, 53 p.

Xiao, E., Helm, D.V.D., Hider, R.C. and Dobbin, P.S., 1993, 3-[1-(Ethylamino)ethylidene]-6-methyl-3H-pyridin-2, 4-dione, Acta Cryst., C49, 980-982 p.

Zachariasen, W.H., 1952, A new analytical method for solving complex crystal structures, Acta Cryst., 5, 68 p.

Zollinger, H., 1961, Azo and diazo chemistry, Interscience Publishers, Inc., New York, Interscience Publishers, Ltd., 444 p., London.

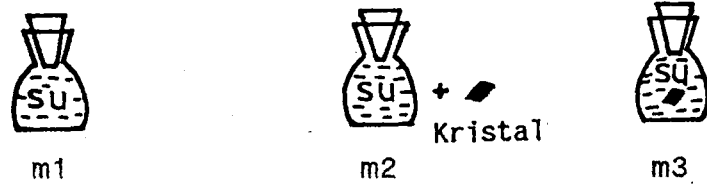
## E K L E R

### EK 1. Kristallerin Sentezlenmesi

M1 kristallerinin sentezlenmesi için, 2-acetyl-1,3-indandione 0.94g (0.005 mol), 10 ml. su ve 4.5 ml. pyridine içinde çözülmüş ve çözelti, 0-5°C ye kadar buz banyosunda soğutulmuştur. Diazonium çözeltisi, 125 ml.'lik koni içinde anilin'in 0.465 g. (0.005 mol) çözülmesi ile hazırlanmış, HCl ve 2.25 ml. su, 0°C ye kadar soğutulup, 0.38 g. sodium nitrite'in doymuş sulu çözeltisi bu karışıma yavaşça karıştırılarak eklenmiştir. Diazonium tuzunun eklenmesi esnasında çözelti turuncu renge dönerek, turuncu renkli katı çökelmiştir. Karışım, buz banyosu içinde 1 saat karıştırılıp süzölmüş, elde edilen tortu bir kaç kez buzlu su ile yıkanmıştır. Tekrar kristalleşme, ethyl alkolde yapılmış ve iğne şeklinde, (%62 ürün, m.p.192-194°C) turuncu renkli kristaller elde edilmiştir. M2 kristallerinin sentezlenmesinde ise, 1.25 ml.'lik koni içinde 0.535g (0.005 mol) P-toluidine kullanılarak diazonium chloride çözeltisi hazırlanmıştır. HCl ve 2.25 ml.su, 0°C de 10 ml su ve 4.5 ml pyridine içinde bulunan 0.94g 2-acetyl-1,3-indandione dan birine eklenmiştir. Bu malzemenin diazonium chloride çözeltisine eklenmesi ile elde edilen karışım bir gece boyunca 0°C de tutulmuş ve bordo renkli katı süzölmüştür. Tekrar kristalleşme ethylalkol ile yapılarak iğne şeklinde bordo renkli (m.p. 209-211°C) kristaller elde edilmiştir.

## EK 2. Piknometre Yöntemi

Bu yöntem damıtık suyun hacmi ile kütlesinin birbirine eşit olmasından, yani yoğunluğunun,  $1g/cm^3$  olmasından yararlanılarak geliştirilmiştir. İki farklı tartım şekli ile katı bir maddenin yoğunluğunu belirlemek mümkündür. Ancak yoğunluğu ölçülecek katı maddenin su içinde çözünmemesi gerekmektedir. İlk tartım şeklinde;



olmak kaydı ile  $m_1$ ,  $m_2$  ve  $m_3$  tartımları yapılır.

$$d = \frac{m_2 - m_1}{m_2 - m_3} = \frac{\text{Kristal kütlesi}}{\text{taşan suyun kütlesi veya hacmi}} \quad (E2.1)$$

(E 2.1) bağıntısı yardımı ile yoğunluk hesaplanır. İkinci tartım şeklinde ise;



olmak kaydı ile  $m_1, m_2, m_3$  ve  $m_4$  tartımları yapılır (E2.2)

$$d = \frac{m_2 - m_1}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} \quad (E2.2)$$

yardımı ile yoğunluk belirlenebilir. Bu çalışmada her iki şekilde de ölçüm yapılmış, ancak ikinci tartım şekli daha doğru sonuçlar vermiştir.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Semra İde  
 Doğum Yeri : Ankara  
 Doğum Yılı : 1964  
 Medeni Hali : Evli

### Eğitim ve Akademik Durumu

Lise 1979-1981 Bartın Lisesi  
 Lisans 1981-1986 H.Ü. Müh.Fak. Fizik Mühendisliği

Yabancı Dil : İngilizce

### İş Tecrübesi

1986-1987 H.Ü. Müh.Fak. Fizik Müh.Böl.,  
 Katıhal Fiziği Anabilim Dalı  
 Araştırma Görevlisi

1987-1989 U.Ü. Fen-Edebiyat Fak.,  
 Fizik Bölümü,  
 Nükleer Fizik Anabilim Dalı  
 Araştırma Görevlisi

1989-1994 H.Ü. Müh.Fak. Fizik Müh.Böl.,  
 Katıhal Fiziği Anabilim Dalı  
 Araştırma Görevlisi

T.C. İÇİŞLERİ BAKANLIĞI  
 DOKÜMANTASYON MERKEZİ