UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

*INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO
DE ESTRUTURAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X
EM MONOCRISTAIS: APLICAÇÃO A ALGUNS
COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS E METAIS DE
TRANSIÇÃO COM LIGANTES ORGÂNICOS*

GLAUCIUS OLIVA

*Dissertação apresentada no Instituto de Física e
Química de São Carlos, USP, para a obtenção do
título de MESTRE EM FÍSICA APLICADA*

Orientador: Prof. Eduardo E. Castellano

Departamento de Física e Ciência dos Materiais
1983

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Glaucius Oliva

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 14 DE outubro DE 1983.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Eduardo Ernesto Castellano - Orientador

Dr. Luiz Nunes de Oliveira

Dr. Cesar Gusatis

À Livia, minha esposa
e Maria Amélia, minha filha.

Patrocinadores: FAPESP

CNPq

CAPES

BID-FINEP

AGRADECIMENTOS

O autor agradece a todos que direta ou indiretamente, nos diferentes planos da realidade, tornaram possível a realização deste trabalho, em particular:

- ao Prof. Eduardo E. Castellano, pela inestimável ajuda e orientação no preparo do presente trabalho e principalmente pela sua amizade;
- ao Prof. Julio Zukerman-Schpector pelas valiosas discussões;
- à Profa. Yvonne P. Mascarenhas pelo apoio e estímulo;
- aos Profs. Geraldo Vicentini, Lilian R. F. de Carvalho, Rafael Calvo e Antonio C. Massabni, que gentilmente nos forneceram as amostras estudadas neste trabalho;
- aos técnicos Geraldo Catarino e Carlos A. Trombella pela eficiência, boa vontade e colaboração e Augusto Lopes da Rocha pelo preparo das ilustrações;
- aos Srs. Valdeci Massaro e Valdir Melchior pela eficiente colaboração na parte computacional.

Finalmente o Autor expressa aqui sua profunda gratidão a seus pais Apolo e Neide e seu Mestre Hernani Guimarães Andrade que o guiaram nos insondáveis caminhos da vida.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO I- CONSTRUÇÃO DE UM MODELO MOLECULAR DA MIOGLOBINA	
1.1- CONSIDERAÇÕES GERAIS	4
1.2- PROCEDIMENTO DA MONTAGEM	6
1.2.1- Cálculo dos Angulos Diédricos ϕ e ψ	7
1.2.2- Montagem da Cadeia Principal	10
1.2.3- União dos Oligopéptidos e Fixação da Molécula sobre as Hastes de Sustentação	11
1.2.4- Fixação dos Resíduos e do Grupo Heme	14
1.3- CONCLUSÕES	16
CAPÍTULO II- INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ESTRU TURAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	
2.1- ESPALHAMENTO DE RAIOS-X PELA MATÉRIA	
2.1.1- Espalhamento por uma Partícula Carregada Livre	18
2.1.2- Espalhamento por uma Distribuição não Uniforme de Elê trons	19
2.1.3- Espalhamento por um Átomo - O Fator de Espalhamento Atô mico	21
2.1.4- Espalhamento por uma Molécula ou Grupo de Átomos	24
2.2- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR UM MONOCRISTAL. O FATOR DE ESTRU TURA E A REDE RECÍPROCA	23
2.3- O PROBLEMA DA FASE	27
2.4- O MÉTODO DE PATTERSON	28
2.5- AS SÍNTESES DE FOURIER E FOURIER-DIFERENÇA	29
2.6- MÉTODOS DIRETOS	
2.6.1- Introdução	32
2.6.2- Invariantes e Seminvariantes Estruturais e a Definição da Origem	36
2.6.3- A Distribuição da Fase de um Invariante Estrutural e o Procedimento dos Métodos Diretos de Multisolução	39
2.7- REFINAMENTO DA ESTRUTURA	47

2.8- VIBRAÇÕES TÉRMICAS	50
2.9- CONCLUSÕES	53
CAPÍTULO III- MÉTODOS EXPERIMENTAIS	
3.1- A LEI DE BRAGG E A CONSTRUÇÃO DE EWALD	55
3.2- O DIFRATÔMETRO CAD-4	58
3.3- OBTENÇÃO DA CELA UNITÁRIA E COLETA DE DADOS	60
3.4- OBTENÇÃO DOS FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS ($ F_o(h) $) À PARTIR DAS INTENSIDADES MEDIDAS	
3.4.1- O Fator de Lorentz	63
3.4.2- O Fator de Polarização	64
3.4.3- Absorção	66
3.4.4- $ F_o(h) $ e seu Desvio Padrão ($\sigma(F_o)$)	67
3.5- OBTENÇÃO DOS FATORES DE ESTRUTURA NORMALIZADOS	68
3.6- EXTINÇÕES SISTEMÁTICAS E REFLEXÕES EQUIVALENTES	70
CAPÍTULO IV- AS ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS COMPLEXOS DE <u>PER</u> <u>CLORATO</u> DE EURÓPIO E LANTÂNIO COM <u>DIFENILFOSFI</u> <u>NAMIDA</u>	
4.1- INTRODUÇÃO	74
4.2- A ESTRUTURA DA DIFENILFOSFINAMIDA (DPPA)	77
4.2.1- Parte Experimental	78
4.2.2- Solução e Refinamento da Estrutura	80
4.2.3- Descrição da Estrutura e Conclusões	84
4.3- AS ESTRUTURAS DESORDENADAS DOS COMPLEXOS DE <u>PERCLORATO</u> DE EURÓPIO E DE LANTÂNIO COM A DIFENILFOSFINAMIDA	85
4.3.1- Parte Experimental	86
4.3.2- Solução e Refinamento da Estrutura do complexo $Eu(ClO_4)_3 \cdot 6DPPA$	88
4.3.3- Solução e Refinamento da Estrutura do complexo $La(ClO_4)_3 \cdot 6DPPA$	103
4.3.4- Descrição das Estruturas e Conclusões	106
CAPÍTULO V- A ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPLEXO DE COBRE(II) COM O AMINOÁCIDO DIMETILALANINA	
5.1- INTRODUÇÃO	119
5.2- PARTE EXPERIMENTAL	120
5.3- SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA	123
5.4- DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA E CONCLUSÕES	128

CAPÍTULO VI- AS ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS COMPLEXOS DE BROMETO DE NÍQUEL COM TRIFENILARSINÓXIDO

6.1- INTRODUÇÃO	134
6.2- PARTE EXPERIMENTAL	136
6.3- SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA DO COMPLEXO VERDE DE NiBr ₂ COM TRIFENILARSINÓXIDO	139
6.4- SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA DO COMPLEXO ALARANJA DO DE NiBr ₂ COM TRIFENILARSINÓXIDO	145
6.5- DESCRIÇÃO DAS ESTRUTURAS E CONCLUSÕES	152
CONSIDERAÇÕES FINAIS	155
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	158
ANEXO I	164
ANEXO II	169
ANEXO III	176

LISTA DE FIGURAS

1- Modelos em escala de átomos e ligações	6
2- Formação da ligação peptídica	6
3- Ângulos diédricos numa ligação peptídica	7
4- Geometria dos planos na ligação peptídica	8
5- Vetores que definem a geometria da ligação peptídica	9
6- Os elementos da cadeia principal	11
7- Ponto de fixação das hastes de sustentação nos átomos de nitrogênio .	12
8- Vetores envolvidos no cálculo dos ângulos azimutais	13
9- Fotografia estereoscópica do modelo da Mioglobina	16
10- Espalhamento por uma distribuição de elétrons	19
11- Geometria do espalhamento	21
12- Fatores de espalhamento atômicos	22
13- A convolução de uma função com uma série de δ 's de Dirac	24
14- Relação entre a densidade eletrônica e o Fator de Estrutura	26
15- A contribuição dos átomos pesados e leves ao Fator de Estrutura	30
16- Representação gráfica do determinante de Karle-Hauptman de ordem 3 ..	34
17- Relação entre $\rho(x)$ e $\rho^2(x)$	35
18- Dependência de $\langle F(h) ^2 \rangle$ e $\langle E(h) ^2 \rangle$ com o ângulo de espalhamento ...	42
19- Distribuição de probabilidades da fase do produto triplo ($P(\phi)$)	43
20- Variância de $P(\phi)$	43
21- Relação entre o vetor de espalhamento e os planos cristalinos	56
22- A Lei de Bragg	57
23- A Construção de Ewald	57
24- Geometria do Difratorômetro CAD-4	59
25- O Goniômetro Kappa do Difratorômetro CAD-4	60
26- Perfil do feixe difratado	62
27- Polarização parcial pelo cristal monocromador	65
28- Absorção de raio-X pelo cristal	66
29- A molécula do DPPA com as distâncias entre ligações	84
30- A posição de simetria puntual 23	91
31- A coordenação do complexo de európio	91
32- A desordem dos grupos DPPA	92
33- Graus de liberdade dos anéis fenila no DPPA	93
34- Relação entre os fatores de espalhamento atômico dos átomos de C e Eu em função de $\sin \theta/\lambda$	95
35- Fluxograma de operações para a localização dos anéis fenila	97
36- O cátion (La+ligantes) da estrutura $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	106
37- Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	110

38- Coordenação antiprismática trigonal no complexo $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	110
39- Configuração de cátions e ânions no complexo $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	113
40- Empacotamento dos cátions nas estruturas $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{La}$	117
41- Gráfico de Wilson do complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$	123
42- O complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$	129
43- Coordenadas esféricas polares	130
44- Arranjo em camadas dos complexos nos cristais de $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$	132
45- O complexo $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{O}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de coloração verde	152
46- O complexo $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{O}] \cdot 1,5[\text{tol}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ de coloração alaranjada	153

LISTA DE TABELAS

I-	Ângulos diédricos, azimutais e altura de fixação dos aminoácidos da Mioglobina	15
II-	Dados cristalográficos da difenilfosfinamida	79
III-	Mapa de Patterson do DPPA	80
IV-	Posições equivalentes do grupo espacial $P2_1^2 2_1^2 2_1^2$	80
V-	Vetores interatômicos do grupo espacial $P2_1^2 2_1^2 2_1^2$	81
VI-	Coordenadas atômicas e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes do DPPA	83
VII-	Parâmetros térmicos anisotrópicos do DPPA	84
VIII-	Ângulos entre ligações do DPPA	85
IX-	Dados cristalográficos dos complexos de perclorato de európio e lantânio com DPPA	88
X-	Número de posições equivalentes dos grupos espaciais possíveis do complexo $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	89
XI-	Índices de consistência para os anéis fenila em diversas posições	98
XII-	Coordenadas atômicas e B's equivalentes para os complexos $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{La}$	100
XIII-	Coordenadas atômicas dos átomos de hidrogênio dos complexos $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{La}$	101
XIV-	Parâmetros térmicos anisotrópicos nos complexos $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$, $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{La}$	102
XV-	Distâncias e ângulos entre ligações nos complexos $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	103
XVI-	Dados dos espectros de infravermelho dos complexos $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$ ($\text{Ln} = \text{lantanídeos e ítrio}$)	108
XVII-	Desdobramentos dos níveis 7F_J e atividade das transições $^5D_0 - ^7F_J$ para o íon Eu(III)	109
XVIII-	Dados cristalográficos do complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$	122
XIX-	Mapa de E's para o complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$	125
XX-	Coordenadas atômicas e B's equivalentes para o complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$	127
XXI-	Parâmetros térmicos anisotrópicos do complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$	127
XXII-	Distâncias e ângulos entre ligações no complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$	128
XXIII-	Ângulos polares da normal ao plano do cobre e ângulo entre as normais aos planos dos diferentes cobres medidos por EPR para diversas temperaturas	130
XXIV-	Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio no complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$	131
XXV-	Dados cristalográficos dos complexos de brometo de níquel com trifenilarsinóxido	138

XXVI-	Coordenadas atômicas e B's equivalentes (H excluídos) no complexo NiBr ₂ .4[tfa _s o].8H ₂ O de coloração verde	141
XXVII-	Coordenadas atômicas dos átomos de hidrogênio do complexo de Ni(II) verde	142
XXVIII-	Parâmetros térmicos anisotrópicos do complexo de Ni(II) verde ...	143
XXIX-	Distâncias e ângulos entre ligações no complexo de Ni(II) verde .	144
XXX-	Coordenadas atômicas e B's isotrópicas (H excluídos) no complexo NiBr ₂ .4[tfa _s o].1,5[tol].H ₂ O de coloração alaranjada	148
XXXI-	Parâmetros térmicos anisotrópicos do complexo de Ni(II) alaranja do	150
XXXII-	Distâncias interatômicas do complexo de Ni(II) alaranjado	151
XXXIII-	Ângulos entre ligações no complexo de Ni(II) alaranjado	151
XXXIV-	Distâncias e ângulos das ligações de hidrogênio no complexo de Ni(II) verde	153

RESUMO

As estruturas cristalinas dos complexos

$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6[\text{PONH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ onde $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{La}$, $\text{Cu}[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2]_2$, $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (verde) e $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 1,5(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (alaranjado) bem como do ligante $\text{PONH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ foram determinadas por difração de raios-X. Os complexos envolvendo íons lantanídeos refinaram a fatores R finais de $R(\text{Eu}) = 0,125$ e $R(\text{La}) = 0,133$ e foram encontradas as seguintes características principais: a) o sistema cristalino é cúbico; b) a coordenação do cátion é feita por seis átomos de oxigênio dos ligantes em configuração octaédrica (Eu) e antiprismática trigonal (La) com as terras raras em posições de alta simetria (23 para Eu e $\bar{3}$ para La); c) o restante das estruturas apresentam diferentes graus de desordem. À luz da sua configuração geométrica, a presença de uma forte banda $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ no espectro de fluorescência do complexo de Eu, proibida por considerações de simetria, é explicada como decorrente de acoplamentos vibrônicos. O desdobramento da linha $\nu_{\text{P}=0}$ do espectro de infravermelho do complexo de La é atribuído à presença de grupos $\text{P} = 0$ não equivalentemente ligados a terra rara devido à desordem desta. O composto envolvendo o íon Cu(II) (fator R final 0,053) cristaliza no sistema monoclinico com os complexos se empacotando em camadas paralelas ao plano cristalino (100) com redes de pontes de H intracamada e com fracas interações entre camadas consecutivas, o que explica o comportamento magnético quasi-bidimensional observado nestes cristais. O complexo de Ni(II) de coloração verde (fator R final 0,039) apresenta o íon metálico sobre um centro de simetria coordenado por seis moléculas de água numa conformação octaédrica distorcida, as quais estão ligadas aos grupos $\text{AsO}[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ e íons brometo por fortes pontes de H. No complexo de coloração alaranjada (fator R final 0,087) o cátion está pentacoordenado com

os quatro oxigênios dos ligantes tfas formando a base de uma pirâmide quadrangular e um ânion Br^- ocupando a quinta posição. Como uma consequência da resolução e refinamento da estrutura do complexo de Eu, a estrutura cristalina do ligante $\text{PONH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ puro foi também determinada e refinada a um fator R de 0,033.

ABSTRACT

The crystal structure of the complexes $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6[\text{PONH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ where $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{La}$, $\text{Cu}[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2]_2$, $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (green), $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 1,5(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$ (orange) and of the ligand $\text{PONH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ have been determined by X-ray diffraction. The complexes involving lanthanide ions refined to final R factors of $R(\text{Eu}) = 0.125$ and $R(\text{La}) = 0.133$ and the following main features were found: a) the crystal system is cubic; b) the cation is coordinated to six ligand oxygens in octahedral (Eu) and trigonal antiprismatic (La) configurations with the rare earths on positions of high symmetry (23 for Eu and $\bar{3}$ for La); c) the rest of the structures shows different degrees of disorder. In the light of the geometrical configuration, the occurrence of a strong band $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ in the fluorescence spectrum of the Eu complex, forbidden on symmetry grounds, is interpreted as a consequence of vibronic coupling. A splitting of the infrared $\nu_{\text{P}=0}$ band in the La complex is attributed to the presence of $\text{P} = 0$ groups non-equivalently bonded to the rare earth due to the disorder of this atom. The compound involving the Cu(II) ion (final R factor of 0.053) crystallizes in the monoclinic system with the complexes packed in layers parallel to the (100) crystal plane, with intralayer nets of H bonds and weak interactions between consecutive layers, which explains the quasi two-dimensional magnetic behavior observed in these crystals. In the green Ni(II) complex (final R = 0.039), the metallic ion is sited on a center of symmetry and is octahedrally coordinated to six water molecules which are hydrogen bonded to the $\text{tpa}_\text{S}[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ groups and the bromide ions. In the orange complex (final R = 0.087) the cation is pentacoordinated with the four oxygens of the tpa_S ligands forming the basis of a quadrangular pyramid and one Br^- anion in the fifth position. As a by

product in the solution and refinement of the Eu complex structure, the crystal structure of the pure ligand $\text{PONH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ was also determined and refined to a R-factor of 0.033.

INTRODUÇÃO

A cristalografia é a ciência dos cristais, dos quais estuda seu desenvolvimento e crescimento, sua forma externa, estrutura interna e propriedades físicas. Este nome é derivado da palavra grega *krystallos*, originalmente utilizada para designar o cristal de rocha (quartzo), e que significa "congelado pelo frio". Acontece que magníficos espécimens de cristal de rocha eram encontrados nas altas regiões dos Alpes, sendo considerados então como gelo que havia sido resfriado a tal ponto que não podia voltar a se fundir.

Do ponto de vista de seus objetivos e métodos, a Cristalografia pode ser dividida em quatro partes:

- 1- *Geométrica*: Lida com a forma externa dos cristais.
- 2- *Estrutural*: Descrição e determinação da geometria interna da estrutura.
- 3- *Química*: Descrição e estudo do arranjo estrutural dos átomos no cristal.
- 4- *Física*: Descrição e explanação das propriedades físicas dos materiais no estado cristalino.

Esta dissertação, conforme o título, visa a uma introdução aos métodos de determinação de estruturas por difração de raios-X em monocristais, aplicados a alguns problemas específicos, bem como a análise de suas características estruturais, dentro dos

itens 2, 3 e 4 acima.

Do conhecimento da estrutura de uma substância, advêm inúmeras informações úteis aos mais variados ramos da Ciência: em Física e Ciência dos Materiais é fundamental a relação entre propriedades físicas e a estrutura interna dos sólidos^(1,2); em Química as características estéricas de novos compostos ou complexos só podem, em muitos casos, serem conhecidas através da determinação de sua estrutura^(3,4,5,6); em Biologia e Bioquímica a atividade funcional de uma biomolécula está intimamente relacionada com sua estrutura tridimensional^(7,8); em Medicina e Farmacologia a ação de certas drogas envolve interações entre entidades tridimensionais, sendo que a maneira como a união droga-receptor acontece é determinada pela estrutura de ambos componentes^(9,10).

O grupo de Cristalografia do DFCM-IFQSC tem se dedicado a investigações estruturais por difração de raio-X aplicadas a estes diversos campos, conforme as referências acima. Dentro deste programa situam-se os trabalhos contidos nesta dissertação: as propriedades espectroscópicas dos complexos de lantanídeos de fórmula química $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NOP}$, $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$, La^{3+} , descritos na literatura^(11,12), serão estudadas à luz das estruturas destes complexos e de seu ligante $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NOP}$, que constam no Capítulo IV; a estrutura do complexo $\text{Cu}[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2]_2$ foi determinada (Capítulo V) visando a compreensão do comportamento magnético quasi-bidimensional deste composto no estado cristalino⁽¹³⁾; as estruturas de dois complexos de Brometo de Níquel com o ligante trifenilarsinóxido, cuja preparação está descrita por Goodgame & Cotton⁽¹⁴⁾ foram determinadas (Capítulo VI) para elucidar as diferenças estereoquímicas na coordenação do metal.

No Capítulo II é dada uma pequena introdução à teoria dos métodos de determinação de estruturas por difração de raio-X em monocristais e no Capítulo III faz-se a descrição dos métodos

experimentais empregados.

O Capítulo I é dedicado a um exemplo do tipo de informa
ção estrutural e estereoquímica que se pode obter através da difra
ção de raio-X: é descrita a construção de um modelo molecular tri
dimensional da proteína Mioglobina, à partir apenas das coordena
das de cada átomo da molécula, que foram determinadas por Perutz e
Kendrew^(15,16) por difração de raio-X, o que lhes valeu o Prêmio
Nobel em Química no ano de 1962.

Os trabalhos citados e suas particularidades, constituem
uma amostragem relativamente ampla de diversos problemas cristalo
gráficos, caracterizando o ênfase no aspecto estrutural que esta
dissertação visa a dar.

CAPÍTULO I

CONSTRUÇÃO DE UM MODELO MOLECULAR
DA MIOGLOBINA

1.1- CONSIDERAÇÕES GERAIS

Um cristal é um arranjo periódico de grupos de átomos, que se repetem em intervalos regulares nas três dimensões do espaço, com a mesma orientação. É o objetivo da determinação de estruturas por difração de raio-X em monocristais encontrar a posição de cada átomo do grupo em relação a um sistema referencial qualquer, em geral adotado como sendo o sistema definido pelos três vetores de translação unitária que descrevem a rede cristalina. Uma vez determinadas as coordenadas atômicas torna-se necessário traduzi-las em modelos fisicamente intuitivos, fazendo-se desenhos ou modelos moleculares tridimensionais em escala, dos quais podem então ser extraídas as informações físicas, estruturais e estereoquímicas desejadas. No caso das proteínas, em que o número de átomos por molécula é muito grande (em proteínas pequenas, da ordem de 1000 átomos), os modelos moleculares são de grande valor, como se depreende das seguintes palavras de James D. Watson, ganhador do Prêmio Nobel de Biologia de 1962, juntamente com Francis Crick, pela determinação da estrutura em dupla hélice do DNA, por difração de raio-X:

"Particularly important were the exact arguments needed to understand how Linus Pauling had discovered the α -helix.

... the key to Linus' success was his reliance on the

simple laws of structural chemistry. The α -helix had not been found by only staring at X-ray pictures: the essential trick, instead, was to ask which atoms like to sit next to each other. In place of pencil and paper, the man working tools were a set of molecular models superficially resembling the toys of preschool children." (17)

"... our hooting about model building represented a serious approach to science, not the easy resort of slackers who wanted to avoid the hard work necessitated by an honest scientific career". (18)

No DFCM-IFQSC vêm se desenvolvendo pesquisas com amostras de Mioglobina dopadas com marcadores de spins paramagnético, por técnicas de ressonância paramagnética eletrônica e difração de raio-X, com vistas a determinar a localização do dopante na estrutura da molécula^(8,19,20). Neste sentido, a construção de um modelo da molécula de Mioglobina poderia auxiliar bastante na análise do problema. Por esta razão e pelo aspecto formativo da construção de modelos moleculares foi feito o modelo da Mioglobina.

Para a construção deste modelo tínhamos em mãos:

- 1) as coordenadas atômicas de todos os átomos da molécula referidas a um sistema cartesiano⁽²¹⁾;
- 2) os modelos, em escala, dos átomos presentes na molécula (Fig. 1);
- 3) uma projeção da molécula sobre o plano xy do sistema de coordenadas.

O problema era aparentemente simples, mas as primeiras tentativas de montar-se o modelo seguindo a projeção e as coordenadas, mostraram a impraticabilidade do processo, devida ao elevado número de átomos bem como aos graus de liberdade de cada ligação, que se acumulavam na montagem da cadeia.

Fig. 1- Modelos em escala dos átomos e ligações.

1.2- PROCEDIMENTO DA MONTAGEM

Em vista das dificuldades citadas, decidiu-se montar inicialmente apenas a cadeia polipeptídica principal para posteriormente agregar-se os resíduos dos aminoácidos.

A típica ligação peptídica entre aminoácidos está representada na Fig. 2a. Ligações peptídicas sucessivas formam a cadeia polipeptídica (Fig. 2b) da proteína.

Fig. 2- Formação da ligação peptídica. R_1 , R_2 e R_3 são os resíduos dos aminoácidos.

Fig. 1- Modêlos em escala dos átomos e ligações.

1.2- PROCEDIMENTO DA MONTAGEM

Em vista das dificuldades citadas, decidiu-se montar inicialmente apenas a cadeia polipeptídica principal para posteriormente agregar-se os resíduos dos aminoácidos.

A típica ligação peptídica entre aminoácidos está representada na Fig. 2a. Ligações peptídicas sucessivas formam a cadeia polipeptídica (Fig. 2b) da proteína.

Fig. 2- Formação da ligação peptídica. R_1 , R_2 e R_3 são os resíduos dos aminoácidos.

Existem algumas características importantes na cadeia principal:

- o átomo de carbono ao qual se liga o resíduo do aminoácido, chamado de carbono-alfa (C_α), é tetraédrico (hibridação sp_3);
- o átomo de carbono ao qual se liga o átomo de oxigênio, chamado carbono-beta (C_β), é plano (hibridação sp_2).

Estas características permitem definir-se dois ângulos diédricos ϕ e ψ , indicados na Fig. 3.

Fig. 3- Definição dos ângulos diédricos ϕ e ψ .

1.2.1- Cálculo dos Ângulos Diédricos ϕ e ψ

Lembrando que três pontos distintos no espaço definem um plano e que dados uma reta e um ponto no espaço existe um

único plano que é perpendicular à reta que passa pelo ponto, considere as seguintes definições:

η ... plano da unidade peptídica, definido pelos átomos N_1 C_α C_2

ϕ ... plano perpendicular à ligação N_1-C_α

γ ... plano da amida, definido pelos átomos C_1 N_1 C_α

Na Fig. 3 acima, fica claro que o ângulo ϕ deve ser medido sobre um plano perpendicular ao eixo de rotação, ou seja, perpendicular à ligação N_1-C_α . Este plano foi por nós chamado de plano ϕ .

Além disso, ϕ é medido com referência no plano da unidade peptídica (plano η).

Lembrando que dois planos se interceptam sempre segundo uma reta, definimos:

r ... reta correspondente à intersecção dos planos η e ϕ .

s ... reta correspondente à intersecção dos planos γ e ϕ .

Da Fig. 4 vê-se que ϕ é o ângulo entre as retas r e s .

Fig. 4- Geometria dos planos na ligação peptídica.

Pode-se observar que existem dois valores suplementares entre si para os ângulos entre $\underline{r}$ e $\underline{s}$. Além disso é preciso definir um sinal para ϕ . Para tanto, definimos os seguintes vetores:

PF vetor unitário normal ao plano ϕ e definido como $\overline{N_1 - C_\alpha}$

PP vetor unitário definido como $\overline{C_2 - C_\alpha}$

NCF vetor unitário definido como $\overline{C_1 - N_1}$

NCFPRO ... vetor projeção de NCF sobre o plano ϕ (unitário)

CACPRO ... vetor projeção de PP sobre o plano ϕ (unitário)

representados na Fig. 5 abaixo.

Fig. 5- Vetores que definem a geometria da ligação peptídica.

Como ϕ deve ser medido a partir de $\underline{r}$ e $\underline{s}$, no sentido anti-horário, segue-se, da definição de produto escalar entre dois vetores que:

$$\cos \phi = \frac{-(\text{CACPRO} \cdot \text{NCFPRO})}{|\text{CACPRO}| |\text{NCFPRO}|} \quad (1.1)$$

onde o símbolo "." indica o produto escalar usual.

Como $|\text{CACPRO}| = |\text{NCFPRO}| = 1$ segue-se que:

$$u = \cos \phi = \cos (-\phi) = \text{CACPRO} \cdot \text{NCFPRO} \quad (1.2)$$

ou seja $\phi = \pm \arccos u$ e temos uma ambiguidade de sinais.

Para resolver esta questão, definimos um vetor de referência "REF Fi" que é um vetor unitário na direção do produto vetorial entre CACPRO E PF.

Assim:

$$\text{REF Fi} = \frac{\text{CACPRO} \wedge \text{PF}}{\text{CACPRO} \wedge \text{PF}} = \text{CACPRO} \wedge \text{PF} \quad (1.3)$$

pois $|\text{CACPRO}| = |\text{PF}| = 1$. O símbolo " $\wedge$ " indica o produto vetorial.

Agora efetua-se um novo produto escalar entre NCFPRO e REF Fi e, dependendo do seu sinal teremos o sinal de ϕ .

Assim, se

$$\begin{aligned} (\text{NCFPRO} \cdot \text{REF Fi}) &> 0 & \phi &> 0 \\ (\text{NCFPRO} \cdot \text{REF Fi}) &< 0 & \phi &< 0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

O procedimento para calcular o ângulo ψ é absolutamente análogo ao adotado para o cálculo de ϕ , bastando considerar como plano de projeções (plano ψ) o plano ortogonal à reta definida por $\text{C}_\alpha - \text{C}_2$. A direção que define o ângulo ψ é obtida por $\text{C}_2 - \text{N}_2$. O programa que foi elaborado para calcular os ângulos diédricos está no Anexo I.

1.2.2- Montagem da Cadeia Principal

Tendo em vista o considerável tamanho da Mioglobina, não seria possível montar diretamente toda a cadeia principal. Assim, decidiu-se inicialmente montar trechos compreendendo aproximadamente 10 unidades peptídicas, os quais seriam posteriormente unidos e fixados sobre hastes de sustentação. O procedimento de montagem dos trechos é o seguinte:

1) Unir os grupos nitro-carboxila ($\text{N}-\text{C}_\beta-\text{O}$) com os carbonos-alfa (Fig. 6) alternadamente, de forma a obter oligopéptidos com aproximadamente 10 aminoácidos.

2) Rodar as unidades de forma a obter uma cadeia polipeptídica estendida com os ângulos diédricos na posição zero. Esta posição se caracteriza pelo fato de que as ligações ainda livres

Fig. 6- Elementos da cadeia principal. (a) grupo nitrocarboxila; (b) carbono- α .

dos carbonos- α apontam alternadamente, uma para cada lado.

3) Com o auxílio de um transferidor, fixar os ângulos diédricos de cada unidade peptídica.

1.2.3- União dos Oligopéptidos e Fixação da Molécula sobre as Hastes de Sustentação

Estando os oligopéptidos montados, era preciso uní-los e, de alguma forma, sustentá-los no espaço. A sustentação no espaço foi feita com hastes metálicas, cujas extremidades eram fixadas uma na base de madeira sobre a planta (projeção) da molécula, e a outra introduzida no átomo a ser suspenso. Para que a molécula ficasse bem sustentada, era preciso colocar-se cerca de 10 hastes de apoio. A experiência mostrou que os nitrogênios da cadeia peptídica eram os átomos mais próprios para a fixação das hastes. Além disso, como as hastes deveriam ser introduzidas até a metade do modelo do átomo de nitrogênio, era preciso evitar aqueles átomos nos quais o furo para a haste coincidissem com alguma das ligações C-N ou N-C $_{\alpha}$. Desta forma era preciso calcular exatamente em qual ponto o átomo de nitrogênio deveria ser perfurado.

O processo de cálculo é baseado no princípio de que um

Fig. 6- Elementos da cadeia principal. (a) grupo nitrocarboxila; (b) carbono- α .

dos carbonos- α apontam alternadamente, uma para cada lado.

3) Com o auxílio de um transferidor, fixar os ângulos diédricos de cada unidade peptídica.

1.2.3- União dos Oligopéptidos e Fixação da Molécula sobre as Hastes de Sustentação

Estando os oligopéptidos montados, era preciso uní-los e, de alguma forma, sustentá-los no espaço. A sustentação no espaço foi feita com hastes metálicas, cujas extremidades eram fixadas uma na base de madeira sobre a planta (projecção) da molécula, e a outra introduzida no átomo a ser suspenso. Para que a molécula ficasse bem sustentada, era preciso colocar-se cerca de 10 hastes de apoio. A experiência mostrou que os nitrogênios da cadeia peptídica eram os átomos mais próprios para a fixação das hastes. Além disso, como as hastes deveriam ser introduzidas até a metade do modelo do átomo de nitrogênio, era preciso evitar aqueles átomos nos quais o furo para a haste coincidissem com alguma das ligações C-N ou N-C $_{\alpha}$. Desta forma era preciso calcular exatamente em qual ponto o átomo de nitrogênio deveria ser perfurado.

O processo de cálculo é baseado no princípio de que um

ponto sobre a superfície de uma esfera fica perfeitamente definido pela intersecção de dois meridianos equatoriais distintos. No problema em questão, desejamos saber em que ponto a reta vertical $\underline{g}$ intercepta a superfície do nitrogênio. Porém uma reta no espaço pode ser representada pela intersecção de dois planos. No caso do nitrogênio, que tem duas ligações, N-C(O) e N-C_α , podemos definir dois planos verticais que passam por estas ligações.

Estes planos são equatoriais (passam pelo centro da esfera do nitrogênio) e como são ambos verticais, a intersecção entre eles será exatamente a reta vertical $\underline{g}$. Logo, o ponto em que estes planos se cortarem sobre a superfície da esfera do nitrogênio será o ponto em que a reta vertical $\underline{g}$ atravessa este átomo. A maneira de determinar-se as intersecções dos planos verticais com a superfície do nitrogênio está esquematizada abaixo.

Fig. 7- Ponto de fixação das hastas de sustentação no átomo de nitrogênio.

Os dois planos equatoriais verticais que determinam o ponto de perfuração do nitrogênio ficam perfeitamente definidos pelos ângulos s_1 e s_2 (chamados "ângulos azimutais") formados pela intersecção destes planos com outros planos, indicados por S_1 e S_2 e que são ortogonais às pontes de ligação N-C(O) e N-C_α .

Para calcular os ângulos azimutais s_1 e s_2 considere os

versores $PFI = NC_\alpha$ e $NCF = NC(0)$ que definem os planos S_1 e S_2 respectivamente. Considere também o versor vertical $\hat{V} = (0,0,1)$. Os versores PFI e $\hat{V}$ pertencem a um dos planos equatoriais (o que caracteriza s_1) e os versores NCF e $\hat{V}$ pertencem ao outro (o que caracteriza s_2).

O processo de determinação dos ângulos azimutais se assemelha ao cálculo dos ângulos diédricos. Assim, considere os vetores NCF , PFI e $\hat{V}$ na figura abaixo, representados juntamente com o plano S_1 .

Fig. 8- Vetores envolvidos no cálculo de ângulos azimutais.

Sejam $VPPS_1$ e $NCFPS_1$ as projeções de V e NCF respectivamente, sobre o plano S_1 .

Supondo que todos os vetores sejam normalizados de modo a terem módulo unitário, temos:

$$\cos s_1 = -(NCFPS_1 \cdot VPPS_1) \quad (1.5)$$

Como a função cosseno é par, segue-se que:

$$s_1 = \pm \arccos(\cos s_1) \quad (1.6)$$

Para se determinar o sinal de s_1 , considere um vetor de referência do plano S_1 ($REF S_1$) definido por:

$$\text{REF } S_1 = \frac{\text{PFI} \wedge (-\text{NCFPS}_1)}{|\text{PFI} \wedge (-\text{NCFPS}_1)|} = \text{PFI} \wedge (-\text{NCFPS}_1) \quad (1.7)$$

pois todos os vetores têm módulo unitário.

E o sinal de s_1 fica definido pelo sinal do produto escalar entre VPPS_1 e $\text{REF } S_1$ ou seja, se:

$$\begin{aligned} (\text{VPPS}_1 \cdot \text{REF } S_1) &> 0 & s_1 &> 0 \\ (\text{VPPS}_1 \cdot \text{REF } S_1) &< 0 & s_1 &< 0 \end{aligned} \quad (1.8)$$

O ângulo s_2 é obtido de maneira análoga à do ângulo s_1 . Os valores de s_1 e s_2 para todos os nitrogênios da cadeia principal são calculados dentro do programa que consta no Anexo I. A experiência mostrou que os nitrogênios a serem fixados deveriam apresentar ângulos azimutais próximos de $\pm 90^\circ$.

Como os átomos a serem fixados deveriam estar na altura z indicada pelos arquivos das coordenadas atômicas, foi conveniente calcular de antemão todas as alturas dos átomos de nitrogênio, de modo a ter-se as alturas corretas das hastes de sustentação.

Assim, definimos $\text{ROD} = 22 + z$ (cm) onde o fator 22 é uma constante de modo a manter toda a molécula acima do plano de base onde foram fixadas as hastes.

A listagem dos resultados do programa citado, aonde se encontram os ângulos ϕ , ψ , s_1 , s_2 e a altura ROD pode ser vista na Tabela I.

1.2.4- Fixação dos Resíduos e do Grupo Heme

Os resíduos de cada um dos 153 aminoácidos constituintes da Mioglobina foram fixados aos correspondentes carbonos alfa, sendo seu ajuste feito por critérios químicos (distâncias interatômicas, pontes de hidrogênio) e, em alguns casos, por consulta ao arquivo das coordenadas atômicas. O grupo HEME (Fe-protoporfirina IX)

é o sítio ativo da Mioglobina pois pode fixar uma molécula de oxi
gênio. Este grupo não tem ligações covalentes com a cadeia proteica
e foi fixado com uma haste metálica individual.

O modelo foi então completamente montado e pode ser visto
na Fig. 9 que é uma fotografia estereoscópica da proteína.

Fig. 9- Fotografia estereoscópica do modelo da Mioglobina (utilizar o visor adequado).

1.3- CONCLUSÕES

Além do aspecto formativo que a construção do modelo da Mioglobina proporcionou, várias informações sobre cadeias proteicas e sobre a estrutura da Mioglobina puderam ser visualizadas com o auxílio do modelo, como:

a) a formação das hélices- α e sua estabilização por pontes de hidrogênio;

b) a ocorrência de curvas na cadeia devidas a pequenos trechos de cadeia- β intercalados entre dois trechos de hélice- α e estabilizadas por pontes de hidrogênio ou mesmo, pela presença de certos aminoácidos especiais, como é o caso da prolina;

é o sítio ativo da Mioglobina pois pode fixar uma molécula de oxigênio. Este grupo não tem ligações covalentes com a cadeia proteica e foi fixado com uma haste metálica individual.

O modelo foi então completamente montado e pode ser visto na Fig. 9 que é uma fotografia estereoscópica da proteína.

Fig. 9- Fotografia estereoscópica do modelo da Mioglobina (utilizar o visor adequado).

1.3- CONCLUSÕES

Além do aspecto formativo que a construção do modelo da Mioglobina proporcionou, várias informações sobre cadeias proteicas e sobre a estrutura da Mioglobina puderam ser visualizadas com o auxílio do modelo, como:

- a) a formação das hélices- α e sua estabilização por pontes de hidrogênio;
- b) a ocorrência de curvas na cadeia devidas a pequenos trechos de cadeia- β intercalados entre dois trechos de hélice- α e estabilizadas por pontes de hidrogênio ou mesmo, pela presença de certos aminoácidos especiais, como é o caso da prolina;

c) a presença quase total de aminoácidos não polares no interior da molécula, enquanto os resíduos polares, na sua maioria, estão na parte externa da proteína;

d) a ligação do grupo heme com a cadeia proteica;

e) o átomo de Ferro no centro do anel porfirínico, com a quinta posição sendo preenchida por um resíduo polar (histidina F8) enquanto a sexta posição é a que será ocupada pela molécula de oxigênio (O_2);

f) a possibilidade de movimentos das cadeias em hélice- α que permitiram explicar a isotropia do espectro de EPR de Mioglobi na dopada com cobre a temperaturas acima de 40 °C, como proposto por Nascimento et al. (20,22).

CAPÍTULO II

INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO
DE ESTRUTURAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

2.1- ESPALHAMENTO DE RAIOS-X PELA MATÉRIA

2.1.1- Espalhamento por uma Partícula Carregada

O raio-X é radiação eletromagnética com comprimento de onda compreendido na faixa de 0,1 a 100 Å. Partículas carregadas livres, quando submetidas a um feixe de raios-X, são forçadas a oscilar pelo campo elétrico da radiação, tornando-se uma nova fonte de radiação e neste sentido espalhando o feixe incidente. Thomson⁽²³⁾ mostrou que, para o caso de radiação eletromagnética numa polarização arbitrária, se o feixe incidente forma um ângulo 2θ com a direção de observação da radiação espalhada, então:

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi \cos^2 2\theta) \quad (2.1)$$

onde: I = intensidade da radiação espalhada na direção observada;

I_0 = intensidade do feixe incidente;

e = carga da partícula;

r = distância da partícula ao ponto de observação

m = massa da partícula;

ϕ = ângulo de polarização da radiação incidente.

c = velocidade da luz.

Para o caso habitual de radiação não polarizada, ou seja,

com todos os valores de ϕ igualmente prováveis, tomamos a média de (2.1) para todas as orientações possíveis e obtemos:

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} (1/2 + 1/2 \cos^2 2\theta) \quad (2.2)$$

onde o termo entre parenteses é chamado fator de polarização.

Ao incidir-se raio-X na matéria, teremos prótons e elétrons espalhando radiação. Como ambos têm a mesma carga e a massa do próton é 1840 vezes maior que a massa do elétron, estes dominam no espalhamento, em vista da expressão (2.2).

2.1.2- Espalhamento por uma Distribuição Não Uniforme de Elétrons

Seja uma distribuição de elétrons com densidade eletrônica ρ não uniforme (Fig. 10).

Fig. 10- Espalhamento de radiação por uma distribuição de elétrons.

Tomemos O como referência, consideremos o ponto P genérico e calculemos a expressão da onda espalhada em P. Para tal, chamemos $\underline{r}$ ao vetor posição do ponto P em relação a O e chamemos ϕ o ângulo entre $\underline{r}$ e o feixe incidente e ψ ao ângulo entre $\underline{r}$ e o feixe espalhado. Então, a diferença de caminho óptico entre os feixes que são espalhados em P e em O será $r(\cos\psi - \cos\phi)$ e a diferença de fase entre os feixes espalhados será $(2\pi/\lambda) \cdot r(\cos\psi - \cos\phi)$, onde λ é o comprimento de onda da radiação incidente.

Por conveniência, adotaremos a fase da onda espalhada na

origem como 0^0 bem como utilizaremos a amplitude espalhada por um elétron livre na origem, dada em termos absolutos pela raiz quadrada da expressão 2.2, como unidade de medida para amplitudes espalhadas por $\rho(\underline{r})$ que serão então descritas em número de elétrons.

O elemento de volume dV em torno do ponto P contém $\rho(\underline{r})dV$ elétrons que é, portanto, a amplitude espalhada em P na unidade adotada. Assim, a expressão para a onda espalhada em P , relativamente à onda espalhada por um elétron na origem é:

$$\rho(\underline{r})dV \exp i \frac{2\pi}{\lambda} \underline{r}(\cos \psi - \cos \phi) \quad (2.3)$$

A onda total espalhada por toda a distribuição é:

$$\int \rho(\underline{r}) \exp \frac{2\pi i}{\lambda} \underline{r} (\cos \psi - \cos \phi) dV \quad (2.4)$$

Definindo $\underline{s}_0$ e $\underline{s}$ como vetores com direção e sentido do feixe incidente e espalhado respectivamente, ambos de módulo $1/\lambda$, podemos reescrever a expressão 2.4 como:

$$\int \rho(\underline{r}) \exp 2\pi i \underline{r} \cdot (\underline{s} - \underline{s}_0) dV \quad (2.5)$$

onde o símbolo " $\cdot$ " indica produto escalar.

Ainda se chamamos $\underline{S} = \underline{s} - \underline{s}_0$, teremos:

$$G(\underline{S}) = \int \rho(\underline{r}) \exp 2\pi i \underline{r} \cdot \underline{S} dV \quad (2.6)$$

onde $G(\underline{S})$, chamada de Função de Espalhamento, é a transformada de Fourier da densidade eletrônica $\rho(\underline{r})$.

O vetor $\underline{S}$ assim definido, determina completamente a geometria do espalhamento sendo por isso chamado "vetor de espalhamento".

Fig. 11- Geometria do espalhamento.

Da Fig. 11 temos que $S = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}$ onde 2θ é o ângulo de espalhamento. A dimensão de S é o inverso de um comprimento e por esta razão S é também chamado de "vetor recíproco". Como temos espalhamento em diversas direções, a extremidade de S percorre uma região chamada de "espaço recíproco", no qual é definida a função de espalhamento $G(S)$.

A intensidade I da onda espalhada, que é a grandeza fisicamente mensurável, pode ser obtida da função de espalhamento por:

$$I \propto G(S) \cdot G^*(S) \quad (2.7)$$

onde o símbolo "*" indica conjugação complexa.

2.1.3- Espalhamento por um Átomo - O Fator de Espalhamento Atômico

Suponha que o objeto espalhador seja um único átomo, que pode ser considerado como uma nuvem esférica de elétrons ligados ao núcleo central. Suponha também que a energia do fóton de raio-X seja grande comparada com a energia de ligação de qualquer dos elétrons que então espalham sem introduzir de per si deslocamentos de fase (a menos da defasagem de π devida à carga negativa do elétron).

Se $\rho_{\text{at}}(\underline{r})$ é esfericamente simétrica, para $\underline{r}$ referido ao centro do átomo, então $G(\underline{S})$ será real e escreve-se:

$$f(\underline{S}) = G_{\text{at}}(\underline{S}) = \int \rho_{\text{at}}(\underline{r}) \exp 2\pi i \underline{r} \cdot \underline{S} dV \quad (2.8)$$

onde $f(\underline{S})$, chamado de "fator de espalhamento atômico", depende apenas de $S = (2 \sin \theta) / \lambda$ e está representado na Fig. 12 para diversos átomos. Note-se que para o valor especial $\theta = 0^\circ$, todos os elétrons do átomo estão espalhando em fase e a amplitude da onda espalhada é Z , número total de elétrons.

Fig. 12- Fatores de espalhamento atômicos de alguns elementos.

Se o raio-X incidente em um átomo possuir comprimento de onda justamente inferior a uma aresta de absorção do átomo, então a suposição feita de que os fótons de raio-X têm energia muito

maior que a energia de ligação de qualquer elétron não é mais adequada. O espalhamento muda um pouco, tanto em magnitude quanto em fase. Este efeito é conhecido como ESPALHAMENTO ANÔMALO. o fator de espalhamento passa a ser escrito como:

$$f = f^0 + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (2.9)$$

onde f^0 é o resultado usual (2.8) e $\Delta f'$ e $\Delta f''$ são as partes real e imaginária da correção por espalhamento anômalo e que estão tabuladas nas Tabelas Internacionais de Cristalografia de Raios-X, tomo III.

2.1.4- Espalhamento por Uma Molécula ou Grupo de Átomos

Suponha agora que o objeto espalhador seja uma molécula ou grupo de átomos e que tenhamos N átomos no grupo, cada qual com um fator de espalhamento $f_n(S)$ e vetor posição $\underline{r}_n$ em relação a uma origem arbitrária. A expressão da onda espalhada pelo n-ésimo átomo, relativamente à origem escolhida é:

$$\begin{aligned} G_{at}(\underline{S}) &= \int \rho(\underline{r}) \exp 2\pi i (\underline{r} + \underline{r}_n) \cdot \underline{S} \, dV = \\ &= f_n(S) \exp 2\pi i \underline{r}_n \cdot \underline{S} \end{aligned}$$

onde $\underline{r}$ é referido ao centro do átomo. Então, a onda total espalhada pelos N átomos será:

$$G_o(\underline{S}) = \sum_{n=1}^N f_n(S) \exp 2\pi i \underline{r}_n \cdot \underline{S} \quad (2.10)$$

2.2- DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR UM MONOCRISTAL. O FATOR DE ESTRUTURA E A REDE RECÍPROCA

Um cristal consiste num grupo de átomos arranjado regu

larmente em três dimensões, ou seja, numa REDE, chamada DIRETA, a qual supomos ter translações primitivas $\underline{a}$, $\underline{b}$ e $\underline{c}$. Uma rede pode ser considerada como uma função no espaço constituída de uma soma de funções δ de Dirac, definidas sobre cada ponto da rede. Assim, definimos a "função rede direta" como:

$$RD(\underline{r}) = \sum \delta(\underline{r}-\underline{R}) \quad \text{onde } \underline{R} = m\underline{a} + n\underline{b} + p\underline{c} \quad m, n, p = \text{inteiros} \quad (2.11)$$

Como a convolução de uma função com uma série de δ 's de Dirac somente faz reproduzir a função sobre cada uma das δ 's⁽²⁴⁾ (ver Fig. 13 para um exemplo unidimensional), podemos dizer que:

Fig. 13- A convolução de $f(x)$ com uma série de funções δ .

a função densidade eletrônica no cristal, $\rho_{\text{crist.}}(\underline{r})$, pode ser escrita como

$$\rho_{\text{crist.}}(\underline{r}) = \rho_{\text{cela}}(\underline{r}) * RD(\underline{r}) \quad (2.12)$$

onde $\rho_{\text{cela}}(\underline{r})$ é a densidade eletrônica de uma "cela unitária".

Da expressão 2.6 sabemos que a onda espalhada por todo cristal $G_{\text{crist.}}(\underline{S})$ é a transformada de Fourier de $\rho_{\text{crist.}}(\underline{r})$:

$$G_{\text{crist.}}(\underline{S}) = \text{T.F.} \left\{ \rho_{\text{crist.}}(\underline{r}) \right\} = \text{T.F.} \left\{ \rho_{\text{cela}}(\underline{r}) * RD(\underline{r}) \right\} \quad (2.13)$$

onde T.F. significa Transformada de Fourier.

Do Teorema de Convolução⁽²⁵⁾, segue-se:

$$G_{\text{crist.}}(\underline{S}) = \text{T.F.}\left\{\rho_{\text{cela}}(\underline{r})\right\} \cdot \text{T.F.}\left\{RD(\underline{r})\right\} \quad (2.14)$$

Lembrando que a transformada de Fourier de uma série in finita de δ 's é outra série infinita de δ 's⁽²⁶⁾ a qual chamamos REDE RECÍPROCA (RR), então podemos escrever:

$$RR(\underline{S}) = \text{T.F.}\left\{RD(\underline{r})\right\} = \sum \delta(\underline{S}-\underline{S}') \quad (2.15)$$

onde $\underline{S}'$ cumpre com as condições geométricas:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad \underline{a} \cdot \underline{S}' &= h \\ \text{b)} \quad \underline{b} \cdot \underline{S}' &= k \quad h, k, \ell = \text{inteiros} \\ \text{c)} \quad \underline{c} \cdot \underline{S}' &= \ell \end{aligned} \quad (2.16)$$

que em Cristalografia são chamadas de CONDIÇÕES DE LAUE. É fácil ver que $\underline{S}'$ assim definido descreve uma rede. A expressão 2.16.a pode ser reescrita como:

$$\underline{a} \cdot (\underline{S}' - \frac{h}{|\underline{a}|} \hat{\underline{a}}) = 0 \quad (2.17)$$

o que significa que $\underline{S}'$ só pode assumir valores sobre uma família de planos paralelos e igualmente espaçados no espaço recíproco, todos normais a $\underline{a}$ e separados de $\frac{1}{|\underline{a}|}$.

As equações 2.16.b e 2.16.c definem outras duas famílias de planos perpendiculares a $\underline{b}$ e $\underline{c}$ respectivamente com separações $\frac{1}{|\underline{b}|}$ e $\frac{1}{|\underline{c}|}$. Três famílias de planos independentes se interceptam sempre numa rede de pontos a qual descrevemos por vetores de translação recíprocos $\underline{a}^*$, $\underline{b}^*$ e $\underline{c}^*$. Assim, $\underline{S}'$ é escrito como

$$\underline{S}' = \underline{h} = h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + \ell\underline{c}^* \quad h, k, \ell \text{ inteiros} \quad (2.18)$$

Se queremos determinar $\underline{a}^*$, basta aplicar as condições 2.16 e chega-se a:

$$\underline{a}^* = \frac{\underline{b} \wedge \underline{c}}{\underline{a} \cdot \underline{b} \wedge \underline{c}}; \quad \underline{b}^* = \frac{\underline{c} \wedge \underline{a}}{\underline{a} \cdot \underline{b} \wedge \underline{c}}; \quad \underline{c}^* = \frac{\underline{a} \wedge \underline{b}}{\underline{a} \cdot \underline{b} \wedge \underline{c}} \quad (2.19)$$

onde o símbolo " $\wedge$ " indica produto vetorial.

Da expressão 2.10, temos:

$$\text{T.F.} \left\{ \rho_{\text{cela}}(\underline{r}) \right\} = G_o(\underline{s}) = \sum_{n=1}^N f_n(\underline{s}) \exp 2\pi i \underline{r}_n \cdot \underline{s} \quad (2.20)$$

De 2.14, 2.15, 2.18 e 2.20, temos:

$$G_{\text{crist.}}(\underline{s}) = F(\underline{h}) = \sum_{n=1}^N f_n(|\underline{h}|) \exp 2\pi i \underline{r}_n \cdot \underline{h} \quad (2.21)$$

onde $\underline{h} = h\mathbf{a}^* + kb^* + \ell c^*$

ou seja, a onda total espalhada pelo cristal, chamada de FATOR DE ESTRUTURA ($F(\underline{h})$) é a transformada de Fourier do conteúdo da cela unitária, que é uma função contínua no espaço recíproco, tomada apenas nos pontos da rede recíproca. Estas idéias estão representadas na Fig. 14 abaixo.

Fig. 14- Relação entre a Densidade Eletrônica e o Fator de Estrutura. "*" indica convolução e "." produto e T.F. a transformada de Fourier.

2.3- O PROBLEMA DA FASE

Do item 2.2, sabemos como podemos obter $F(\underline{h})$, onda espalhada pelo cristal, se conhecida a densidade eletrônica da cela unitária. Podemos agora colocar o problema inverso, qual seja calcular $\rho_{\text{cela}}(\underline{r})$ conhecida $F(\underline{h})$. Basta calcularmos a transformada inversa de $F(\underline{h})$ e escrevemos:

$$\rho(\underline{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{h}} F(\underline{h}) \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}) \quad (2.22)$$

No entanto $F(\underline{h})$, como definido em 2.21, é uma quantidade complexa, possuindo AMPLITUDE ($|F(\underline{h})|$) e FASE ($\phi(\underline{h})$):

$$F(\underline{h}) = |F(\underline{h})| \exp[i\phi(\underline{h})] \quad (2.23)$$

que correspondem respectivamente à amplitude da onda difratada na direção definida pelo vetor de espalhamento $\underline{h} = h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*$ e à fase desta onda difratada, medida em relação à origem.

Assim, se os $F(\underline{h})$'s fossem conhecidos (em módulo e fase), seria possível, usando 2.22, calcular $\rho_{\text{cela}}(\underline{r})$ e dela inferir uma imagem da estrutura cristalina. Entretanto, o que se mede num experimento de difração de raios-X é a intensidade do feixe difratado que é proporcional a $|F(\underline{h})|^2$, perdendo-se toda informação relacionada às fases $\phi(\underline{h})$. Isto é conhecido como o "Problema da Fase" e a meta perseguida pelos diferentes métodos de determinação de estruturas é obter a densidade eletrônica sem o conhecimento prévio das fases. Existem alguns métodos para encontrar soluções aproximadas para este problema dos quais destacamos o Método de Patterson e os Métodos Diretos, que serão empregados na Parte Experimental desta Dissertação, e que passamos a descrever a seguir.

2.4- O MÉTODO DE PATTERSON

Sejam $v(\underline{r})$ e $w(\underline{r})$ duas funções no espaço direto e $V(\underline{S})$ e $W(\underline{S})$ suas respectivas transformadas de Fourier. Indicando por T.I.F. a transformada inversa de Fourier, mostra-se que⁽²⁵⁾:

$$\text{T.I.F.}\{V(\underline{S}) \cdot W(\underline{S})\} = C_v(\underline{r}) = \int_{V_{\underline{r}'}} v(\underline{r}) w(\underline{r}-\underline{r}') dV_{\underline{r}'}, \quad (2.24)$$

onde $C_v(\underline{r})$ é chamada de "convolução de v com w ", e mostra-se também que⁽²⁷⁾:

$$\text{T.I.F.}\{V(\underline{S}) \cdot W^*(\underline{S})\} = C_r(\underline{r}) = \int_{V_{\underline{r}'}} v(\underline{r}') w(\underline{r}+\underline{r}') dV_{\underline{r}'}, \quad (2.25)$$

onde $C_r(\underline{r})$ é chamada de "correlação de v com w ".

Temos visto que a intensidade do feixe difratado, a grandeza medida num experimento de difração, é proporcional a $|F(\underline{h})|^2$:

$$I \propto |F(\underline{h})|^2 = F(\underline{h}) \cdot F^*(\underline{h}) \quad (2.26)$$

e como $\text{T.I.F.}\{F(\underline{h})\} = \rho_{\text{crist.}}(\underline{r})$

então:

$$\text{T.I.F.}\{|F(\underline{h})|^2\} = P(\underline{u}) = \int_{V_{\underline{r}}} \rho(\underline{r}) \rho(\underline{u}+\underline{r}) dV_{\underline{r}} \quad (2.27)$$

onde $P(\underline{u})$ é chamada de "Função de Patterson", em homenagem a A.L. Patterson que a definiu em 1935⁽²⁸⁾ como:

$$P(\underline{u}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{h}} |F(\underline{h})|^2 \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{u}) \quad (2.28)$$

onde V é o volume da cela unitária e onde a integral de Fourier é substituída pela soma pois $F(\underline{h})$ é discreta.

Assim, a função de Patterson corresponde a tomar a densi

dade eletrônica referida à origem e tomar a mesma densidade eletrônica com a origem transladada do vetor $\underline{u}$, fazer o produto entre elas e integrar esta função produto. Logo $P(\underline{u})$ será grande se muitas regiões da densidade eletrônica se superpõem com a densidade eletrônica transladada. Em particular quando $\underline{u} = 0$, a densidade eletrônica se superpõem totalmente com ela mesma e temos um máximo de $P(\underline{u})$.

A utilidade maior da função de Patterson é quando há na estrutura a ser determinada alguns átomos pesados. Como um exemplo, suponha que haja um átomo pesado em $\underline{r}_1$ e um outro em $\underline{r}_2$, o que significa que $\rho(\underline{r}_1)$ e $\rho(\underline{r}_2)$ são grandes. Então, quando $\underline{u} = \underline{r}_1 - \underline{r}_2$

$$P(\underline{u}) = \int_{V_r} \rho(\underline{r}) \rho(\underline{r} + \underline{u}) dV_r = \int_{V_r} \rho(\underline{r}) \rho(\underline{r}_1 - \underline{r}_2 + \underline{r}) dV_r \quad (2.29)$$

e teremos que $P(\underline{u})$ será grande. Assim, se fizermos uma síntese de Fourier utilizando os $|F(\underline{h})|^2$ como coeficientes, como indicado em 2.28 poderemos reconhecer nos picos da função de Patterson os vetores interatômicos entre átomos pesados e daí inferir suas posições. Por esta razão o Método de Patterson é também chamado de Método do Átomo Pesado.

Encontrada a posição do(s) átomo(s) pesado(s) é preciso completar a estrutura o que é feito, em geral, através de sínteses de Fourier, e Fourier-diferença que passamos a descrever a seguir.

2.5- AS SÍNTESES DE FOURIER E FOURIER-DIFERENÇA

O fator de estrutura $F(\underline{h})$, como em 2.21, é uma soma de vetores do plano complexo, cada um com comprimento $f_n(|\underline{h}|)$ e com fase $\phi_n(\underline{h}) = \exp 2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_n$. Se uma estrutura possui N_p átomos pesados e N_L átomos leves, então $F(\underline{h})$ pode ser reescrita como:

$$F(\underline{h}) = \sum_{n_p=1}^{N_p} f_{n_p}(|\underline{h}|) \exp 2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_{n_p} + \sum_{n_L=1}^{N_L} f_{n_L}(|\underline{h}|) \exp 2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_{n_L}$$

$$= F_p(\underline{h}) + F_L(\underline{h})$$

Se $F_L(\underline{h})$ não é muito grande então $\phi_p(\underline{h})$ se aproxima muito de $\phi(\underline{h})$, como ilustrado pela Fig. 15.

Fig. 15- O fator de estrutura e seus componentes de átomos pesados e átomos leves.

Neste estágio pode-se calcular uma SÍNTESE DE FOURIER, como em 2.22, na qual os coeficientes são definidos como:

$$F(\underline{h}) = |F_o(\underline{h})| \cdot \exp[i\phi_p(\underline{h})] \quad (2.31)$$

onde $F_o(\underline{h})$ é o fator de estrutura observado, ou seja, o módulo do fator de estrutura total e $\phi_p(\underline{h})$ é a fase de $F_p(\underline{h})$. Em condições favoráveis, este "mapa de Fourier" apresentará, além dos picos correspondentes aos átomos pesados, outros que podem ser associados a átomos leves. Com estas novas posições conhecidas, calculam-se novas fases para os fatores de estrutura e uma nova síntese de Fourier poderá mostrar a posição de novos átomos. O processo seguiria até completar-se a estrutura.

Para que o processo funcione, é preciso que as fases dos

fatores de estrutura calculadas com a estrutura parcial sejam suficientemente próximas de seu valor real. Para determinar se uma estrutura é adequada ao Método do Átomo Pesado, SIM⁽²⁹⁾ mostrou que basta calcular a razão

$$r = \frac{\sum_{i=1}^{N_P} z_i^2}{\sum_{j=1}^{N_L} z_j^2} \quad (2.32)$$

onde N_P e N_L são os números de átomos pesados e leves, respectivamente, e z_i é o número atômico do i -ésimo átomo. Para aplicar o Método do Átomo Pesado, r deveria estar entre 0,5 e 2,0. Além disso, as fases calculadas com a estrutura parcial podem ser boas estimativas para certos valores de h e não para outros. No mesmo trabalho⁽²⁹⁾, SIM mostrou que a resolução entre picos de átomos leves num "mapa de Fourier" pode ser melhorada, utilizando-se um peso para cada coeficiente da síntese definido como:

$$W = \frac{I_1(x)}{I_0(x)}, \quad x = \frac{2|F_O(\tilde{h})| |F_P(\tilde{h})|}{\sum_{n=1}^{N_L} f_n^2(\tilde{h})} \quad (2.33)$$

onde $I_n(x)$... função modificada de Bessel de primeira classe de ordem n .

Assim, o melhor mapa de Fourier para localizar átomos leves seria:

$$\rho(\underline{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\tilde{h}} W |F_O(\tilde{h})| \cdot \exp[i\phi_P(\tilde{h})] \cdot \exp[-2\pi i \tilde{h} \cdot \underline{r}] \quad (2.34)$$

com W definido em 2.33.

A presença de átomos pesados promove flutuações de fundo nos mapas de Fourier, muitas vezes comparáveis à altura dos picos dos átomos leves, como é o caso, por exemplo, dos mapas finais

para localização de hidrogênios. Neste caso, a contribuição do átomo pesado (e de outros átomos leves já encontrados) pode ser subtraída do mapa, o que é feito na SÍNTESE DE FOURIER DIFERENÇA⁽³⁰⁾, $\rho(\underline{r})$, dada então por

$$\Delta\rho(\underline{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{h}} (W|F_O(\underline{h})| - |F_P(\underline{h})|) \exp i[\phi_P(\underline{h}) - 2\pi\underline{h} \cdot \underline{r}] \quad (2.35)$$

2.6- MÉTODOS DIRETOS

2.6.1- Introdução

O termo DIRETO é aqui utilizado para definir aqueles métodos que procuram derivar as fases dos fatores de estrutura diretamente, por meios matemáticos, de um único conjunto de intensidades de raio-X medidas para um dado monocristal. No entanto, a amplitude e a fase de uma onda são grandezas independentes. Porém, na medida em que a densidade eletrônica é uma soma de Fourier (Eq. 2.22), certas condições impostas sobre esta densidade eletrônica podem ser transladadas como restrições aos coeficientes da soma de Fourier que são os fatores de estrutura. Como as amplitudes dos F 's são conhecidas, estas condições se tornam restrições às fases dos fatores de estrutura e, em casos favoráveis, são suficientes para determinar as fases corretamente.

As principais condições sobre a densidade eletrônica são: $\rho(\underline{r})$ é sempre positiva; $\rho(\underline{r})$ é constituída de átomos discretos; $\rho(\underline{r})$ contém átomos iguais ou moléculas com geometria e/ou orientação molecular conhecidas.

Historicamente, a positividade da densidade eletrônica foi a primeira condição a ser utilizada, através das Desigualdades de Harker e Kasper⁽³¹⁾ as quais foram generalizadas por Karle e Hauptman⁽³²⁾ em forma determinantal: se define uma forma quadrática

hermitiana

$$q = X F X^+ \quad (2.36)$$

onde F , matriz de Karle e Hauptman, é definida como

$$F = \begin{bmatrix} F(\underline{0}-\underline{0}) & F(\underline{0}-\underline{h}_1) & \dots & F(\underline{0}-\underline{h}_n) \\ F(\underline{h}_1-\underline{0}) & F(\underline{h}_1-\underline{h}_1) & \dots & F(\underline{h}_1-\underline{h}_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ F(\underline{h}_n-\underline{0}) & F(\underline{h}_n-\underline{h}_1) & \dots & F(\underline{h}_n-\underline{h}_n) \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

com n , ordem da matriz, qualquer e X é uma matriz linha do tipo

$$X = (x(\underline{0}) \ x(\underline{h}_1) \ \dots \ x(\underline{h}_n)) \quad (2.38)$$

e X^+ é sua adjunta. Foi então mostrado que $q > 0$ para qualquer n e X arbitrários ou seja, a matriz F é semi-definida positiva, ou, o que é equivalente, todos os menores principais de F são > 0 .

Um exemplo clássico é o determinante de ordem 3, que aparece no trabalho de Karle & Hauptman⁽³²⁾ na seguinte forma:

$$\left| F(\underline{h}_2) - \frac{F(\underline{h}_1) F(\underline{h}_2 - \underline{h}_1)}{F(\underline{0})} \right| < \frac{\left| F(\underline{0}) \ F(\underline{h}_1) \right|^{1/2} \cdot \left| F(\underline{0}) \ F(\underline{h}_1 - \underline{h}_2) \right|^{1/2}}{F(000)} \quad (2.39)$$

Se conhecidos $F(\underline{h}_1)$ e $F(\underline{h}_1 - \underline{h}_2)$ e $|F(\underline{h}_2)|$ então 2.39 tem a forma

$$\left| F(\underline{h}_2) - \delta \right| < r \quad (2.40)$$

cujo significado está ilustrado na Fig. 16.

As desigualdades decorrentes do determinante de Karle & Hauptman podem ser reforçadas substituindo-se os $F(\underline{h})$ pelos FATORES DE ESTRUTURA UNITÁRIOS, $U(\underline{h})$, definidos como:

Fig. 16- Representação da equação $|F(h_2) - \delta| < r$. $F(h_2)$ está limitado a assumir valores sobre a linha cheia.

$$U(\underline{h}) = \frac{F(\underline{h})}{\sum_{n=1}^N f_n(\underline{h})} \quad (2.41)$$

cujo efeito é eliminar a dependência do fator de espalhamento atômico com $\sin \theta/\lambda$, ou seja, considerar átomos pontuais. Utilizando-se os $U(\underline{h})$ pode-se mostrar que se a ordem do determinante é igual ao número de átomos independentes, então o determinante é identicamente nulo⁽³³⁾.

Outra forma de utilizar a informação sobre a atomicidade de $\rho(\underline{r})$ é através da EQUAÇÃO DE SAYRE⁽³⁴⁾: se $\rho(\underline{r})$ é composta de picos discretos e aproximadamente iguais, então pode-se afirmar que a menos de um fator de escala e eventualmente de forma "C":

$$\rho^2(\underline{r}) = \rho(\underline{r}) \cdot \rho(\underline{r}) = C \cdot \rho(\underline{r}) \quad (2.42)$$

o que está ilustrado no exemplo unidimensional da Fig. 17.

Calculando a transformada de Fourier de 2.42 em vista da definição de $F(\underline{h})$ e do teorema da convolução, temos

Fig. 17- $\rho(x)$ unidimensional com átomos discretos e iguais (a) e $\rho^2(x)$ (b).

$$C F(\underline{h}) = \frac{1}{V} \sum_{\underline{k}} F(\underline{k}) F(\underline{h}-\underline{k}) \quad (2.43)$$

que é chamada de Equação de Sayre. Note que 2.43 é uma relação exata e que a soma do 2º membro é sobre toda a rede recíproca, o que torna difícil sua aplicação direta. Porém, se multiplicamos ambos os lados por $F(\underline{h})$, teremos

$$|F(\underline{h})|^2 = \frac{1}{CV} \sum_{\underline{k}} F(\underline{h}) F(\underline{k}) F(\underline{h}-\underline{k}) \quad (2.44)$$

Se $|F(\underline{h})|$ é grande, o lado esquerdo de 2.44 será grande, real e positivo. Então podemos esperar que os termos grandes da soma à direita sejam também reais e positivos. Isto significa que se $|F(\underline{h})|$ é grande e $|F(\underline{k})|$ e $|F(\underline{h}-\underline{k})|$ também o são, então no caso centrossimétrico

$$s(\underline{h}) \cdot s(\underline{k}) \cdot s(\underline{h}-\underline{k}) \approx + \quad (2.45)$$

e no caso não-centrossimétrico:

$$\phi(\underline{h}) + \phi(\underline{k}) + \phi(\underline{h}-\underline{k}) \approx 0 \pmod{2\pi} \quad (2.46)$$

onde $s(\underline{h})$ representa o sinal de $F(\underline{h})$, $\phi(\underline{h})$ representa a fase de $F(\underline{h})$ e o símbolo " $\approx$ " significa "provavelmente igual".

A expressão "provavelmente igual" é muito vaga para ser utilizada de forma prática. É preciso então uma medida da probabilidade de que por exemplo, o sinal do produto triplo, representado na equação 2.45, seja positivo, conhecidos os módulos dos fatores de estrutura envolvidos.

Antes de abordarmos o cálculo das distribuições de fases de fatores de estrutura e suas combinações, o que é justamente o cerne dos métodos diretos, faremos algumas definições prévias, úteis à continuidade do assunto.

2.6.2- Invariantes e Semi-Invariantes Estruturais e a Definição da Origem

Desde o início deste capítulo, temos referido coordenadas atômicas, e portanto fases dos fatores de estrutura, relativamente a uma origem arbitrária no cristal. Porém, o que acontece se mudamos a origem do sistema de referência? Temos, de 2.21:

$$F(\underline{h}) = \sum_{n=1}^N f_n \exp 2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_n \quad (2.47)$$

onde subentende-se que $f_n = f_n(|\underline{h}|)$. Mudando a origem de $\Delta \underline{r}$:

$$F'(\underline{h}) = \sum_{n=1}^N f_n \exp 2\pi i \underline{h} \cdot (\underline{r}_n - \Delta \underline{r})$$

$$F'(\underline{h}) = F(\underline{h}) \cdot \exp (-2\pi i \underline{h} \cdot \Delta \underline{r}) \quad (2.48)$$

isto é,

$$|F'(\underline{h})| = |F(\underline{h})| \quad \text{e} \quad \phi'(\underline{h}) = \phi(\underline{h}) - 2\pi \underline{h} \cdot \Delta \underline{r} \quad (2.49)$$

Portanto a fase de $F(\underline{h})$ depende da origem de coordenadas e a magnitude não. Como um experimento de difração fornece apenas as magnitudes, não há nenhuma informação acerca da posição da origem. Como queremos estabelecer relações entre fases e módulos do tipo 2.45 e 2.46, é preciso utilizarmos os INVARIANTES ESTRUTURAIS que são combinações de fatores de estrutura cujo valor não dependa da escolha da origem. Pode-se verificar facilmente que produtos de fatores de estrutura do tipo:

$$F(\underline{h}_1) F(\underline{h}_2) \cdots F(\underline{h}_n) \quad \text{com} \quad \underline{h}_1 + \underline{h}_2 + \cdots + \underline{h}_n = 0 \quad (2.50)$$

são invariantes estruturais, em particular o produto $F(\underline{h})F(\underline{k})F(\underline{h}-\underline{k})$ como em 2.44.

Até agora temos comentado apenas sobre a simetria translacional dos cristais, expressa por 2.12. No entanto, podemos ter simetria interna de diferentes formas, o que dá origem aos 230 grupos espaciais⁽³⁵⁾. Devido à simetria interna, a expressão geral 2.21 para o fator de estrutura pode ser bastante simplificada se a origem for convenientemente escolhida. O exemplo mais simples é o caso do grupo espacial $P\bar{1}$ cuja simetria interna é o centro de simetria nos nós da rede, o que gera outros 7 centros de simetria independentes na cela unitária. Se a origem é tomada sobre um centro de simetria, então um átomo presente em $\underline{r}$ também estará em $-\underline{r}$. Se temos N átomos na cela unitária, então mostra-se que

$$F(\underline{h}) = 2 \sum_{n=1}^{N/2} f_n \cos(2\pi \underline{h} \cdot \underline{r}_n) \quad (2.51)$$

onde a soma é feita sobre os $N/2$ átomos independentes. Assim, se a origem for tomada sobre qualquer centro de simetria, a forma funcional de $F(\underline{h})$ fica simplificada como em 2.51. Por isso dizemos que os centros de simetria são equivalentes. Assim, duas origens

serão ditas "equivalentes" se fornecerem a mesma forma funcional para o fator de estrutura.

Agora podemos introduzir o conceito de SEMI-INVARIANTE ESTRUTURAL: é qualquer combinação de fatores de estrutura cujo valor não se modifica quando a origem é mudada para outro ponto equivalente. Seja por exemplo o grupo espacial $P\bar{1}$. De 2.50 sabemos que $F(\bar{h})F(\bar{h})F(2\bar{h})$ é um invariante estrutural, ou, o que é equivalente, $2\phi(\bar{h}) + \phi(2\bar{h})$ é um invariante estrutural. Se a origem for escolhida sobre um centro de simetria então $\phi(\bar{h}) = 0$ ou π e portanto $2\phi(\bar{h}) = 0$ ou 2π sempre. Logo $\phi(2\bar{h})$ é um semi-invariante estrutural. Costuma-se indicar isto dizendo que (h,k,ℓ) é o VETOR SEMI-INVARIANTE do grupo espacial $P\bar{1}$ e que $(2,2,2)$ é seu módulo semi-invariante. Os vetores semi-invariantes e seus módulos estão tabulados para todos os grupos espaciais⁽³⁶⁾.

Resta agora um problema: em alguma etapa do processo de determinação da estrutura, será necessário conhecer as fases individuais dos fatores de estrutura e não apenas relações entre elas. Será preciso então definir, de forma unívoca, a origem do sistema de referência. Isto é feito atribuindo-se, a priori, valores para as fases de alguns fatores de estrutura, em geral três, uma para cada dimensão. Em alguns casos este número pode ser reduzido porque o tipo de origens equivalentes, quer dizer, a forma funcional eleita para o fator de estrutura, impõe condições extras. Pode-se mostrar⁽³⁷⁾ que "um conjunto de reflexões especifica a origem se e somente se elas são linearmente independentes e primitivas relativamente ao módulo semi-invariante". Num elegante trabalho, Hovmoller⁽³⁸⁾ mostrou que esta regra geral pode ser traduzida num conjunto de regras operacionais que determinam quando um conjunto de reflexões especifica ou não a origem.

2.6.3- A Distribuição da Fase de um Invariante Estrutural e o Procedimento dos Métodos Diretos de Multisolução

Retomemos então o problema de estimar o valor mais provável da fase de um invariante estrutural (i.e.) e quanto este valor médio é uma boa estimativa para o seu valor real, quando conhecidos os módulos dos fatores de estrutura envolvidos. Na teoria probabilística, a probabilidade de um evento é escrita como função de alguma variável que define completamente o evento, chamada de VARIÁVEL ALEATÓRIA. Na derivação de distribuições de probabilidades condicionais de combinações de fatores de estrutura do tipo

$$F(\underline{h}) = \sum_{n=1}^N f_n \exp 2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_n$$

podemos considerar a estrutura como fixa ($\underline{r}_n$ fixos), embora desconhecida, e os vetores recíprocos $\underline{h}$ como "variáveis aleatórias" primitivas, ou podemos considerar os vetores recíprocos fixos e os vetores posição dos átomos como as variáveis aleatórias primitivas. Pode-se mostrar⁽³⁹⁾ que ambas as escolhas levam ao mesmo resultado, embora as condições sejam diferentes. A vantagem do segundo caso é que informações prévias sobre a estrutura, como a presença de grupos de conformação conhecida, podem ser introduzidas.

Sendo $F(\underline{h})$ um complexo, pode ser escrito como

$$F = A + iB \quad (2.52)$$

onde:

$$A = \sum_{n=1}^N f_n \cos(2\pi \underline{h} \cdot \underline{r}_n); \quad B = \sum_{n=1}^N f_n \sin(2\pi \underline{h} \cdot \underline{r}_n) \quad (2.53)$$

Portanto A e B podem ser vistos como somas de variáveis aleatórias. Se N é suficientemente grande, pelo Teorema do Limite Central, as distribuições de A e B se aproximam de gaussianas.

Assim, os invariantes estruturais, que são produtos de fatores de estrutura, deverão ter também distribuições gaussianas.

Baseado apenas nesta condição, Heinerman, Krabbendam e Kroon⁽⁴⁰⁾ mostraram que os principais termos das formas exponenciais de distribuição de probabilidade de fase de invariantes estruturais são distribuições de von Mises⁽⁴¹⁾ (distribuição circular normal) do tipo:

$$P(\phi | |F|) = \frac{1}{2\pi I_0(K)} \exp[K \cos(\phi - q)] \quad (2.54)$$

onde: F = invariante estrutural

ϕ = fase de F

$$K e^{iq} = \frac{2\langle F \rangle |F|}{\sigma^2} \quad (2.55)$$

$\langle F \rangle$ = valor médio de F

$$\sigma^2 = \text{variança de } F = \langle |F|^2 \rangle - |\langle F \rangle|^2 \quad (2.56)$$

$I_0(K)$ = função modificada de Bessel de primeira classe de ordem zero.

No mesmo trabalho, são analisadas distribuições de diferentes invariantes estruturais, das quais destacamos a distribuição de probabilidades da fase de um produto triplo:

Neste caso, $F = F(h_1)F(h_2)F(h_3)$ com $h_1 + h_2 + h_3 = 0$, e mostra-se que

$$q = \text{fase de } \langle F \rangle = 0 \quad (2.57)$$

o que confirma a hipótese contida em 2.46 e mostra-se que:

$$K = 2 \frac{\left[\sum_{j=1}^N f_j(h_1) f_j(h_2) f_j(h_3) \right] |F(h_1)F(h_2)F(h_3)|}{\left[\sum_{j=1}^N f_j(h_1)^2 \right] \left[\sum_{j=1}^N f_j(h_2)^2 \right] \left[\sum_{j=1}^N f_j(h_3)^2 \right]} \quad (2.58)$$

Foi comentado (Eq. 2.39) que desigualdades do tipo 2.40 podem ser reforçadas supondo-se que os átomos são pontuais, através da definição dos $U(\underline{h})$, fatores de estrutura unitários. Podemos também reforçar as relações probabilísticas com esta informação. Porém, como estamos calculando médias e variâncias, é preciso que diferentes classes de reflexões tenham igual peso estatístico.

Isto pode ser visto no seguinte exemplo do grupo espacial Pm , que tem um plano de simetria, p. ex., perpendicular ao eixo b . Para um vetor recíproco $\underline{h} = (h, k, \ell)$ geral, mostra-se que⁽⁴²⁾:

$$\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_j(\underline{h})^2 \quad (2.59)$$

Porém, para uma reflexão do tipo $\underline{h}' = (h, 0, \ell)$:

$$\langle |F(\underline{h}')|^2 \rangle = 2 \sum_{j=1}^N f_j(\underline{h})^2 \quad (2.60)$$

Por isso definimos $E(\underline{h})$, FATOR DE ESTRUTURA NORMALIZADO, tal que

$$|E(\underline{h})|^2 = \frac{|F(\underline{h})|^2}{\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle} = \frac{1}{\epsilon_{\underline{h}}} \frac{|F(\underline{h})|^2}{\sum_{j=1}^N f_j(\underline{h})^2} \quad (2.61)$$

onde $\epsilon_{\underline{h}}$ é um fator que leva em conta o efeito da simetria do grupo espacial sobre as intensidades e que está tabulado por Rogers⁽⁴³⁾ para diferentes elementos de simetria.

Podemos notar pela Fig. 18 que a hipótese de átomos pontuais está incluída na definição de $E(\underline{h})$, pois $\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_j(\underline{h})^2$ é uma função de $\sin \theta/\lambda$ (pois os $f_j(\underline{h})_0$ são) enquanto que:

$$\langle |E(\underline{h})|^2 \rangle = 1$$

não tem esta dependência.

Fig. 18- $\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle$ e $\langle |E(\underline{h})|^2 \rangle$.

Assim, temos que

$$E(\underline{h}) = \frac{1}{\left[\epsilon_{\underline{h}} \sum_{j=1}^N f_j(\underline{h})^2 \right]^{1/2}} \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j \quad (2.62)$$

Supondo que os N átomos têm a mesma forma (ver Fig. 12) escrevemos

$$f_j(\underline{h}) = z_j \hat{f}(\underline{h}) \quad (2.63)$$

onde: z_j nº atômico do j -ésimo átomo;

$\hat{f}(\underline{h})$... fator de forma atômico,

em cujo caso temos:

$$E(\underline{h}) = \frac{1}{(\epsilon_{\underline{h}} \sigma_2)^{1/2}} \sum_{j=1}^N z_j \exp (2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_j) \quad (2.64)$$

onde:

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^N z_j^n$$

Com estas definições, podemos reescrever 2.58 como:

$$K = 2 \frac{\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} |E(\underline{h}_1) E(\underline{h}_2) E(\underline{h}_3)| \quad (2.65)$$

De 2.54, 2.57 e 2.65, temos:

$$P(\phi) = \frac{1}{2\pi I_0(K)} \exp K \cos \phi \quad (2.66)$$

A forma de $P(\phi)$ é vista na Fig. 19.

Fig. 19- Distribuição de probabilidades da fase do produto triplo.

As distribuições são centradas em zero e sua variância depende dos valores de K . Karle & Karle⁽⁴⁴⁾ dão a variância V como

$$V = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \frac{I_n(K)}{I_0(K)} \quad (2.67)$$

cuja dependência com K é mostrada na Fig. 20.

Fig. 20- Variância de $P(\phi)$.

Se K é suficientemente grande então o valor zero atribuído ao invariante estrutural terá grande chance de estar correto.

A maneira prática de utilizar esta informação, é que, dado um i.e. do tipo

$$\phi(\underline{h}_1) + \phi(\underline{h}_2) + \phi(\underline{h}_3) = 0, \quad \underline{h}_1 + \underline{h}_2 + \underline{h}_3 = 0 \quad (2.68)$$

se conhecemos $\phi(\underline{h}_1)$ e $\phi(\underline{h}_2)$ (reflexões que definem a origem, por exemplo), então podemos calcular $\phi(\underline{h}_3)$ e com estas reflexões e, eventualmente, algumas outras mais, construir outros invariantes estruturais e determinar novas fases. Obviamente, quanto menor a variância, melhor será a exatidão da fase atribuída. Uma fase será mais exata se houver indicação por mais de um i.e.. Assim, dado um conjunto de pares de fases conhecidas, $\phi(\underline{h}')$ e $\phi(\underline{h}-\underline{h}')$, cada qual contribuindo para o conhecimento de $\phi(\underline{h})$, pode-se achar uma probabilidade total para $\phi(\underline{h})$ como

$$P(\phi(\underline{h})) = C \exp \left[\sum_{\underline{h}'} K(\underline{h}, \underline{h}') \cos(\phi(\underline{h}) - \phi(\underline{h}') - \phi(\underline{h}-\underline{h}')) \right] \quad (2.69)$$

onde C é uma constante de normalização e

$$K(\underline{h}, \underline{h}') = 2 \frac{\sigma_3}{\sigma_2^{3/2}} \left| E(\underline{h}) \cdot E(\underline{h}') \cdot E(\underline{h}-\underline{h}') \right| \quad (2.70)$$

Esta distribuição combinada terá um máximo em $\phi(\underline{h})$, valor mais provável, tal que:

$$\tan \phi(\underline{h}) = \frac{\sum_{\underline{h}} K(\underline{h}, \underline{h}') \sin \left[\phi(\underline{h}') + \phi(\underline{h}-\underline{h}') \right]}{\sum_{\underline{h}'} K(\underline{h}, \underline{h}') \cos \left[\phi(\underline{h}') + \phi(\underline{h}-\underline{h}') \right]} = \frac{T(\underline{h})}{B(\underline{h})} \quad (2.71)$$

Esta é a fórmula das tangentes, dada por Karle & Hauptman⁽⁴⁵⁾ em 1956, que é a mais útil ferramenta na aplicação dos métodos diretos. Quando há vários pares de fases conhecidas

então a variância de $P(\phi(\underline{h}))$ pode ser encontrada calculando

$$\alpha(\underline{h}) = \left[T(\underline{h})^2 + B(\underline{h})^2 \right]^{1/2} \quad (2.70)$$

e substituindo K por α em 2.67.

Com o conjunto de fases obtido pelo processo acima descrito, pode-se então calcular $\rho(\underline{r})$ a qual, em casos favoráveis, mostrará a estrutura aproximada ou mesmo parte dela. Neste caso, pode-se completar a estrutura pelos métodos indicados no item 2.5.

Pode-se também encontrar outras distribuições de probabilidades de fases (D.P.F.) de invariantes estruturais, das quais as principais são:

a) D.P.F. de produtos triplos (tripletos) introduzindo informação estrutural *à priori*;

b) D.P.F. de quartetos do tipo:

$$E(\underline{h}_1)E(\underline{h}_2)E(\underline{h}_3)E(\underline{h}_4), \quad \underline{h}_1 + \underline{h}_2 + \underline{h}_3 + \underline{h}_4 = 0$$

c) D.P.F. de quartetos utilizando também as magnitudes dos termos cruzados

$$E(\underline{h}_1 + \underline{h}_2); \quad E(\underline{h}_2 + \underline{h}_3), \quad E(\underline{h}_3 + \underline{h}_1)$$

e cujas expressões constam no citado trabalho de Heinerman et. al.⁽⁴⁰⁾. Porém todas são de uso menor na prática dos métodos diretos.

O método mais largamente aplicado na aplicação sistemática das relações probabilísticas é o MÉTODO DE MULTISOLUÇÃO, no qual dá-se valores numéricos a um certo grupo de fases inicialmente desconhecidas, tendo de ser experimentado um conjunto de valores para cada uma delas. O método atualmente utilizado foi criação original de Germain & Woolfson⁽⁴⁶⁾ e foi desenvolvido por P. Main, L. Lessinger, J.P. Declercq e outros. A sequência de operações a ser executada será brevemente discutida a seguir. Para maiores detalhes nos referimos ao trabalho de P. Main⁽⁴⁷⁾. Assim, as

principais operações são:

- a) *Cálculo dos $|E(\underline{h})|$* : obtêm-se os valores dos $|E(\underline{h})|$ (eq. 2.59) a partir dos $|F(\underline{h})|_{\text{obs}}$. Escolhem-se os $|E(\underline{h})|$ maiores para determinar o grupo inicial de fases.
- b) *Obtenção das relações de fase*: para os $E(\underline{h})$ escolhidas em a) constroem-se os invariantes estruturais e calculam-se seus valores médios e varianças.
- c) *Escolha do conjunto inicial de reflexões*: as reflexões que definem a origem mais um pequeno número de outras são cuidadosamente escolhidas de modo que levem a múltiplas indicações de novas fases. Isto é feito pelo procedimento de convergência de Germain, Main & Woolfson⁽⁴⁸⁾.
- d) *Atribuição de fases ao conjunto inicial*: no caso de estruturas centrossimétricas e se temos n fases iniciais, todas as 2^n permutações serão testadas. No caso não-centrossimétrico os valores numéricos são atribuídos de acordo com o procedimento de permutações dos chamados "inteiros mágicos"⁽⁴⁹⁾.
- e) *Determinação de novas fases*: para cada conjunto inicial de fases feitos em d), novas fases são geradas usando a fórmula das tangentes (2.69) ou uma forma pesada da mesma com o esquema de pesos desenvolvido por Hull & Irwin⁽⁵⁰⁾.
- f) *Cálculo de Figuras de Mérito*: para cada grupo de fases são calculadas figuras de mérito que permitem rejeitar grupos obviamente errados, ou para detectar o grupo de fases provavelmente correto.
- g) *Cálculo de mapas de $E(\underline{h})$* : são sínteses de Fourier nas quais os fatores de estrutura normalizados, $E(\underline{h})$, são usados como coeficientes da série. O número de mapas e a ordem na qual são calculados depende das figuras de mérito. Critérios estereoquímicos

cos simples são aplicados aos picos encontrados de forma a produzir uma molécula com sentido químico. Isto pode ser comparado com a molécula esperada e átomos podem ser identificados⁽⁵¹⁾.

2.7- Refinamento da Estrutura

Temos descrito métodos que levam a uma estrutura aproximada. Agora examinaremos o MÉTODO DOS MÍNIMOS QUADRADOS usado no refinamento de uma versão aproximada, para a estrutura mais acurada que os dados experimentais permitem.

Assim, temos um conjunto de átomos, descritos por certos parâmetros, com os quais calculamos $F_c(\underline{h})$ para todos os $\underline{h}$ medidos. Se a aproximação da estrutura é boa, é de se esperar que os $|F_c(\underline{h})|$ se aproximem dos $|F_o(\underline{h})|$, que são os valores observados, à menos de um fator de escala K. Assim definimos uma função M, FUNÇÃO DE MINIMIZAÇÃO, como:

$$M = \sum_{\underline{h}} w_{\underline{h}} (|F_o| - K|F_c|)^2 \quad (2.73)$$

onde $w_{\underline{h}}$ é um peso aplicado a cada reflexão de forma que todas as observações tenham igual valor estatístico na função de minimização e onde $F_o(\underline{h})$ e $F_c(\underline{h})$ estão indicados por F_o e F_c por simplicidade de notação. Obviamente M é uma função dos parâmetros $P_1, P_2, \dots, P_m$ que definem os átomos aproximados, com os quais calculamos $F_c = F_c(P_1, P_2, \dots, P_m)$. Se estamos próximos da estrutura real, M deve ser aproximar de um mínimo, ou seja,

$$\frac{\partial M}{\partial P_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (2.74)$$

onde m é o número total de parâmetros. As equações representadas por 2.74 são funções das variáveis P_i através dos fatores de estrutura calculados F_c e podem ser resolvidas, em princípio, para

os valores de todas as variáveis. Contudo, isto não pode funcionar diretamente porque as equações estão longe de serem lineares e equações não-lineares simultâneas são extremamente difíceis, senão impossíveis, de se resolver.

Contudo, se temos uma aproximação $a_1, a_2, \dots a_m$ para os parâmetros $P_1, P_2, \dots P_m$ podemos expandir $|F_c|$ em série de Taylor, escrevendo:

$$|F_c| = |F_c|^0 + \sum_{j=1}^m \frac{\partial |F_c|^0}{\partial P_j} \Delta P_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^M \frac{\partial^2 |F_c|^0}{\partial P_j \partial P_k} \Delta P_j \cdot \Delta P_k + \dots \quad (2.75)$$

onde $\Delta P_j = P_j - a_j$ e o superíndice "o" indica que a função é calculada em $(a_1, a_2, \dots a_m)$.

Se a aproximação é suficientemente boa, os ΔP_j são pequenos e $\Delta P_j \Delta P_k$ também. Provado que as derivadas segundas de $|F_c|$ não são grandes, poderemos desprezar os termos de ordem superior escrevendo:

$$|F_c| = |F_c|^0 + \sum_{j=1}^m \frac{\partial |F_c|^0}{\partial P_j} \delta P_j \quad (2.76)$$

e $|F_c|$ torna-se uma função linear com variáveis δP_j e as equações 2.74 ficam:

$$\sum_h w_h \left(|F_c| - K |F_c|^0 - K \frac{\partial |F_c|^0}{\partial P_1} \delta P_1 - \dots - K \frac{\partial |F_c|^0}{\partial P_m} \delta P_m \right) \frac{\partial |F_c|^0}{\partial P_j} K = 0$$

$$j = 1, 2, \dots m \quad (2.77)$$

que são chamadas de EQUAÇÕES NORMAIS. Note que 2.77 é um sistema de m equações lineares com m incógnitas δP_j , que podem então ser determinadas. Como 2.77 foi derivada ignorando-se os termos não-lineares, é de se esperar que os deslocamentos δP_j não levem as aproximações a_j aos parâmetros reais P_j , mas sim a novas aproximações

ções $a'_j = a_j + \delta P_j$ melhores que as primeiras. O processo pode então ser repetido até que os deslocamentos δP_j sejam desprezíveis. Teremos então as melhores aproximações para $P_1, P_2, \dots, P_m$ que os da dos permitam.

É útil e instrutivo extrair de 2.75 os termos decorrentes de uma única reflexão h . Este resultado é simplesmente

$$W(h) \frac{K \partial |F_c|^0}{\partial P_j} \sum_{i=1}^M \frac{K \partial |F_c|^0}{\partial P_i} \delta P_i = W(h) \frac{K \partial |F_c|^0}{\partial P_j} (|F_o| - K |F_c|^0)$$

ou seja

$$\sum_{i=1}^m K \frac{\partial |F_c|^0}{\partial P_i} \delta P_i = |F_o| - K |F_c|^0 \quad (2.78)$$

Estas equações são chamadas de EQUAÇÕES OBSERVACIONAIS e há uma delas para cada reflexão h . Estas equações podem ser escritas em forma matricial da seguinte forma. Definimos uma matriz D com elementos d_{ij} dados por

$$d_{ij} = w(h_i) K \frac{\partial |F_c(h_i)|}{\partial P_j} \quad (2.79)$$

D é uma matriz $n_r \times m$ onde n_r é o número total de reflexões e m é o número de parâmetros e que tem, em geral, mais linhas que colunas. Definimos ainda o vetor coluna P cujos elementos são os δP_j , $j = 1, \dots, m$ e o vetor coluna Δ cujos elementos Δ_i são

$$\Delta_i = |F_o(h_i)| - K |F_c(h_i)|^0; \quad i = 1, \dots, n_r \quad (2.80)$$

Assim, as equações observacionais são escritas como:

$$D \cdot \delta P = \Delta \quad (2.81)$$

Nesta notação, as equações normais se escrevam simples mente:

$$D^T D \delta P = D^T \Delta \quad (2.82)$$

chamando $M = D^T D$ e $C = D^T \Delta$ a solução δP desejada fica

$$\delta P = M^{-1} \cdot C \quad (2.83)$$

Para avaliar a consistência entre o modelo da estrutura encontrado e a estrutura real, define-se o "índice de discordância R ", denominado simplesmente por "fator R ", dado por:

$$R = \frac{\sum_h (|F_o| - K|F_c|)}{\sum_h |F_o|} \quad (2.84)$$

e também o índice de discordância ponderado, R_w :

$$R_w = \left| \frac{\sum_h w_h (|F_o| - K|F_c|)^2}{\sum_h w_h |F_o|^2} \right|^{1/2} \quad (2.85)$$

2.8- VIBRAÇÕES TÉRMICAS

Temos descrito o conjunto de átomos da estrutura aproximada por parâmetros indicados por $a_1, a_2, \dots, a_m$. É preciso agora explicitarmos quem são estes parâmetros. Da expressão 2.21, temos:

$$F_c(\underline{h}) = \sum_{n=1}^N f_n \exp 2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_n$$

onde os $\underline{r}_n = x_n \underline{a} + y_n \underline{b} + z_n \underline{c}$ são os vetores posição dos átomos na cela unitária e $\underline{h} = h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*$ é um vetor recíproco qualquer.

Então:

$$F_c(\underline{h}) = \sum_{n=1}^N f_n \exp 2\pi i (hx_n + ky_n + lz_n) \quad (2.86)$$

Logo as coordenadas atômicas fracionais (x_n, y_n, z_n) fazem parte dos parâmetros incluídos no refinamento, a menos daquelas

dos átomos em posições especiais em cujo caso pode haver duas, uma ou mesmo nenhuma coordenada variável para especificar suas posições.

Na obtenção da expressão 2.21 foi implicitamente suposto que os átomos no cristal estão em repouso: no cálculo dos fatores de espalhamento atômico os átomos são fixos e centrados na origem do sistema de coordenadas. Na realidade, átomos em cristais sempre vibram, com, no mínimo, sua amplitude do "ponto zero", e com amplitude crescente com a temperatura. Os raios-X vêem a densidade eletrônica atômica como que "esparrramada" por esta vibração térmica visto que o período deste movimento é insignificante comparado com o tempo de coerência do feixe incidente em um experimento de difração típico. Seja u o deslocamento de um átomo em relação à posição de equilíbrio. Como sua energia, que na aproximação de um oscilador clássico é proporcional a u^2 , segue a distribuição de Boltzman, pode-se mostrar⁽⁵²⁾ que no caso de um deslocamento isotrópico, o fator de espalhamento deve ser multiplicado pelo fator

$$T = \exp(-8\pi^2 \langle w^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}) = \exp(-2\pi^2 \tilde{h}^T \langle u^2 \rangle \tilde{h}) \quad (2.87)$$

chamado de FATOR DE DEBYE-WALLER, onde $\langle u^2 \rangle$ significa o valor médio quadrático do deslocamento atômico u (note que $\tilde{h}^T \tilde{h} = |\tilde{h}|^2 = \frac{4\sin^2 \theta}{\lambda^2}$). Se o deslocamento é anisotrópico T passa a ser escrito como

$$T = \exp(-2\pi^2 \tilde{h}^T U \tilde{h}) \quad (2.88)$$

onde U é uma matriz simétrica 3x3 do tipo

$$U = \begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{12} & U_{22} & U_{23} \\ U_{13} & U_{23} & U_{33} \end{pmatrix} \quad (2.89)$$

que é chamada de tensor de vibração térmica anisotrópica. U é tal que quando diagonalizada, tem a forma

$$\begin{pmatrix} \langle u_1^2 \rangle & 0 & 0 \\ 0 & \langle u_2^2 \rangle & 0 \\ 0 & 0 & \langle u_3^2 \rangle \end{pmatrix}$$

onde $\langle u_1^2 \rangle$, $\langle u_2^2 \rangle$ e $\langle u_3^2 \rangle$ são os valores médios quadráticos dos deslocamentos atômicos ao longo dos eixos de um sistema cartesiano centrado na posição de equilíbrio e orientado nas direções principais do tensor térmico.

O fator de estrutura 2.86 fica:

$$F_c(\underline{h}) = \sum_{n=1}^N f_{O_n} \exp(-2\pi^2 \underline{h}^T U \underline{h}) \exp 2\pi i (h x_n + k y_n + l z_n) \quad (2.90)$$

e vemos que os seis parâmetros térmicos anisotrópicos independentes por átomo podem também ser incluídos no refinamento. Se um átomo está sobre um elemento de simetria puntual, pode haver um número menor de parâmetros independentes⁽⁵³⁾.

O tensor térmico é habitualmente representado nos modelos moleculares como elipsóides de equiprobabilidade definidos como

$$\underline{v}^T U \underline{v} = c^2 \quad (2.91)$$

onde $\underline{v} = (v_1, v_2, v_3)$ é o vetor deslocamento referido ao sistema cartesiano citado, U já está diagonalizado e c é uma constante. Neste caso 2.91 fica:

$$\frac{v_1^2}{\langle u_1^2 \rangle} + \frac{v_2^2}{\langle u_2^2 \rangle} + \frac{v_3^2}{\langle u_3^2 \rangle} = c^2 \quad (2.92)$$

que é a equação de um elipsóide cuja superfície é uma região de equiprobabilidade de encontrar o átomo⁽⁵⁴⁾. A probabilidade de encontrar o átomo dentro do elipsóide depende só de c . Em geral

costuma-se desenhar elipsóides com 45% de probabilidade do átomo ser encontrado dentro dele.

Por razões de notação, muitas vezes se substitui $\langle u^2 \rangle$ em 2.87 por um valor B definido como:

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \quad (2.93)$$

em cujo caso, o Fator de Debye-Waller fica:

$$T = \exp\left(-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.94)$$

Da mesma forma substitui-se o tensor térmico U por uma matriz 3x3 simétrica β , cujos elementos são definidos como:

$$\begin{aligned} \beta_{ii} &= 2\pi^2 U_{ii} \\ \beta_{ij} &= 4\pi^2 U_{ij} \end{aligned} \quad (2.95)$$

E neste caso o fator de Debye-Waller fica:

$$T = \exp(-\underline{h}^T \beta \underline{h}) \quad (2.96)$$

Para facilitar o entendimento nas publicações em Cristalografia, não se costuma apresentar os elementos do tensor térmico. No seu lugar, calcula-se um fator de temperatura isotrópico equivalente definido como o qual dá lugar a um mesmo valor médio $\langle u^2 \rangle$ (ou seja o mesmo valor da energia no primeiro estado vibracional) que o obtido com o tensor térmico. W.C. Hamilton⁽⁵⁵⁾ mostrou que Beq se obtém por

$$Beq = \frac{4}{3} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 \beta_{ij} \underline{a}_i \underline{a}_j \quad (2.97)$$

onde $\underline{a}_1$, $\underline{a}_2$ e $\underline{a}_3$ são os parâmetros de rede direta.

2.9- CONCLUSÕES

Do conteúdo deste Capítulo II pode-se verificar que a

técnica de determinação de estruturas por difração de raios-X é poderosa o bastante para reconstruir a imagem interna do cristal, com resolução atômica (em geral, da ordem de centésimos de Ângstron), a partir do espectro de intensidades de difração. Muitas das etapas dos processos utilizados nesta técnica estão automatizadas em sistemas de programas de computador. No entanto, nenhum dos métodos até hoje conhecidos e empregados sistematicamente em termos práticos, entre eles os descritos neste capítulo, são diretos no sentido de serem automáticos e não ambíguos de forma a prescindir de atuação crítica do experimentador, a qual é, na maioria dos casos, indispensável para o bom termo da experiência.

No próximo capítulo passaremos a descrever os arranjos experimentais usados na coleta dos dados de intensidade de difração e sua preparação para a aplicação dos métodos de determinação da estrutura.

CAPÍTULO III

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1- A LEI DE BRAGG E A CONSTRUÇÃO DE EWALD

No Capítulo II mostrou-se que se incidimos um feixe de raios-X num cristal, haverá difração nas direções caracterizadas pelos vetores de espalhamento $\underline{S}$, definidos na Fig. 11, que satisfazem as condições de Laue (Equações 2.16) que podem ser escritas como:

$$\underline{S} \cdot \frac{\underline{a}}{h} = 1; \quad \underline{S} \cdot \frac{\underline{b}}{k} = 1; \quad \underline{S} \cdot \frac{\underline{c}}{\ell} = 1, \quad h, k, \ell \text{ inteiros} \quad (3.1)$$

Fazendo subtrações entre as equações 3.1, chega-se a:

$$\begin{aligned} \underline{S} \cdot \left(\frac{\underline{a}}{h} - \frac{\underline{b}}{k} \right) &= \underline{S} \cdot \underline{d}_1 = 0 \\ \underline{S} \cdot \left(\frac{\underline{a}}{h} - \frac{\underline{c}}{\ell} \right) &= \underline{S} \cdot \underline{d}_2 = 0 \\ \underline{S} \cdot \left(\frac{\underline{b}}{k} - \frac{\underline{c}}{\ell} \right) &= \underline{S} \cdot \underline{d}_3 = 0 \end{aligned} \quad (3.2)$$

ou seja $\underline{S}$ é perpendicular simultaneamente aos três vetores diferença $\underline{d}_1, \underline{d}_2, \underline{d}_3$, ou seja, é normal ao plano definido por eles, indicado por (hkl) . Se queremos calcular a distância d_{hkl} deste plano à origem, basta projetar por exemplo $\underline{a}/h$ na direção de $\underline{S}$ caracterizada pelo versor $\hat{S} = \frac{\underline{S}}{|\underline{S}|}$. Então:

$$d_{hkl} = \frac{\underline{a}}{h} \cdot \frac{\underline{S}}{|\underline{S}|} = \frac{h}{h|\underline{S}|} = \frac{1}{|\underline{S}|} \quad (3.2)$$

Portanto, o comprimento do vetor $\underline{S}$ é o inverso da distância entre o plano (hkl) e a origem.

Fig. 21- Relação entre o vetor $\underline{S}$ e o plano (hkl) .

Da Fig. 11 do Capítulo II, segue-se que:

$$|\underline{S}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d_{hkl}}$$

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (3.3)$$

que é justamente a Lei de Bragg⁽⁵⁶⁾. Note que os índices de Miller (hkl) definem uma família de planos paralelos e equidistantes, com distância interplanar d_{hkl} . Então, para o feixe difratado na direção caracterizada por $\underline{S}$, tudo se passa como se os raios-X fossem refletidos por esta família de planos, conforme representado na Fig. 22 abaixo.

A análise da Lei de Bragg no espaço recíproco leva a uma construção geométrica de extrema importância, chamada de CONSTRUÇÃO DE EWALD. Para tal, imaginemos um cristal num feixe de raios-X

Fig. 22- A Lei de Bragg.

de comprimento de onda λ e consideremos uma secção de sua rede recíproca que passa pela origem. Supondo que o cristal está orientado de forma que o feixe de raios-X é paralelo a esta secção, desenhamos uma linha XO na direção do feixe e que passa através da origem da rede recíproca. Finalmente, faz-se um círculo de raio $1/\lambda$ com seu centro C sobre XO e localizado de forma que O esteja sobre sua circunferência. Consideremos agora as propriedades de um ponto P da rede recíproca que caia sobre a circunferência.

Fig. 23- A Construção de Ewald.

O ângulo OPB é inscrito em um semi-circulo e portanto é um angulo reto. Logo

$$\text{sen OBP} = \text{sen } \theta = \frac{OP}{OB} = \frac{OP}{2/\lambda}$$

$$\text{sen } \theta = \frac{OP}{2} \lambda \quad (3.4)$$

Como P é um ponto da rede recíproca o vetor $\overline{OP} = \underline{S}$ é um vetor recíproco e portanto

$$OP = |\underline{S}| = \frac{1}{d_{hkl}} \quad (3.5)$$

e substituindo em 3.4

$$\text{sen } \theta = \frac{1 \cdot \lambda}{2 d_{hkl}} \quad (3.6)$$

ou seja

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (3.7)$$

que é justamente a Lei de Bragg. Logo haverá difração na direção caracterizada por $\underline{S}$ e indicada por OX! Esta derivação é completamente geral e implica que sempre que um vetor recíproco $\underline{S}$ coincide com a superfície de uma esfera de raio $1/\lambda$, obtida pela rotação do círculo da Fig. 23 em torno de seu diâmetro, então a Lei de Bragg é satisfeita e ocorrerá difração na direção caracterizada por $\underline{S}$. Esta esfera é chamada de ESFERA DE REFLEXÃO: rodando a rede sobre sua origem, vários vetores recíprocos podem ser levados a coincidir com a superfície de reflexão e a reflexão correspondente ser observada. Esta é a essência de todos os métodos de coleta de dados de intensidades de difração.

3.2- O DIFRATÔMETRO CAD-4

O equipamento por nós utilizado é um difratômetro automã

tico CAD-4 da Enraf.Nonius instalado no Laboratório de Cristalografia do DFCM. Neste equipamento, o feixe de raios-X e o detetor de radiação espalhada (um contador de fótons de raios-X) estão num mesmo plano (plano horizontal). O cristal, montado sobre uma cabeça goniométrica que lhe permite ser rodado, é colocado no centro do plano. Passando pelo cristal, podemos imaginar a esfera de reflexão, cuja intersecção com o plano horizontal é um círculo. A coleta de dados consistirá então em levar cada vetor recíproco $\underline{S}$ a coincidir com este círculo e medir, na direção correta determinada pela Lei de Bragg, a correspondente intensidade (Fig. 24).

Fig. 24- Geometria do Difratormetro CAD-4.

A Fig. 25 é um esquema mais detalhado do Difratormetro CAD-4. Este equipamento consiste de um goniômetro com três graus de liberdade (chamado goniômetro Kappa), e mais um quarto grau de liberdade para a posição do detetor. A fibra onde se fixa o cristal está montada no eixo ϕ que por sua vez está apoiado no bloco K. Este bloco pode girar ao redor do eixo K, que é suportado pelo bloco ω . Este por sua vez, pode girar ao redor do eixo ω , suportado

pela base do difratômetro e que é coincidente com o eixo 2θ de giro do detetor.

As orientações dos vetores recíprocos $\vec{S}$ são caracterizadas pelos ângulos ϕ , κ , ω e 2θ podendo também ser descritas em termos de um sistema de coordenadas cartesianas com a origem no centro do goniômetro onde os eixos e o feixe incidente se interceptam: o eixo X está na direção da fonte de raios-X, o eixo Z é tomado na direção do eixo ω e o eixo Y completa um sistema ortogonal direito.

Fig. 25- O Goniômetro Kappa e seus graus de liberdade.

3.3- OBTENÇÃO DA CELA UNITÁRIA E COLETA DE DADOS

O monocristal a ser montado deve ter, quando possível, faces bem definidas e de dimensões parecidas para minimizar e eventualmente corrigir, os efeitos de absorção de raios-X pelo cristal (ver seção 3.4.3). Estas dimensões, quando possível, não devem ultrapassar 0,3 mm, diâmetro uniforme do feixe incidente.

Uma vez que o cristal se acha geometricamente centrado na intersecção dos eixos do goniômetro é preciso encontrar a orientação absoluta do sistema cristalino recíproco ($\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$) em

relação ao sistema XYZ fixo à cabeça goniométrica. Para este fim é necessário que as posições angulares de um certo número de reflexões sejam conhecidas. Uma das possibilidades oferecidas pelo difratômetro CAD-4 é a procura automática de reflexões. O que se faz é incidir raios-X no cristal e varrer com o detetor uma certa região do espaço, previamente definida pelo operador, através de rotações do cristal em intervalos fixos, até que sejam encontradas reflexões. Baseado nestas reflexões, se compõe um conjunto de vetores $\{\underline{v}\}$ em coordenadas XYZ, constituído dos vetores recíprocos $\underline{S}_i$ de cada uma das reflexões mais os vetores soma e diferença $(\underline{S}_i \pm \underline{S}_j)$ entre eles. Deste conjunto, selecionam-se 3 vetores de acordo com o seguinte critério:

$\underline{a}^*$: menor vetor de $\underline{V}$

$\underline{b}^*$: segundo menor vetor de $\underline{V}$ e que ainda é o mais perpendicular a $\underline{a}^*$

$\underline{c}^*$: terceiro menor vetor e que é o mais perpendicular possível ao plano formado por $\underline{a}^*$ e $\underline{b}^*$.

Com estes três vetores como base, procura-se indexar todos os outros vetores $\underline{S}_i$ por um procedimento de mínimos quadrados. Os índices assim calculados são geralmente fracionários (e não inteiros, como se espera), mas por meio de sucessivas recentragens das posições e a inclusão de novos vetores no cálculo, pode-se obter uma cela unitária (direta e/ou recíproca) tentativa.

A análise do tensor métrico, definido como

$$T = \begin{bmatrix} \underline{a}.\underline{a} & \underline{a}.\underline{b} & \underline{a}.\underline{c} \\ \underline{b}.\underline{a} & \underline{b}.\underline{b} & \underline{b}.\underline{c} \\ \underline{c}.\underline{a} & \underline{c}.\underline{b} & \underline{c}.\underline{c} \end{bmatrix} \quad (3.8)$$

permite obter a transformação à cela unitária que apresenta a simetria máxima do sistema⁽⁵⁷⁾. O controle dos motores angulares do

difratômetro, bem como a medida de intensidades é feita por computador, sendo efetuado com o auxílio de um conjunto de programas que permitem uma ampla e rápida interação do operador com o sistema⁽⁵⁸⁾.

Conhecendo-se a orientação absoluta do sistema recíproco $\underline{a}^*$, $\underline{b}^*$, $\underline{c}^*$, pode-se agora posicionar os vetores $\underline{S} = h\underline{a}^* + k\underline{b}^* + l\underline{c}^*$, h, k, l inteiros, na condição de difração como na Fig. 24 e medir a intensidade de cada reflexão. A medida de intensidade integrada (ver Seção 3.4.1) é feita por varredura movendo-se o detetor e/ou o cristal de forma a se obter o perfil da reflexão, que tem a seguinte forma:

Fig. 26- Perfil do Feixe Difractado.

A e C são consideradas regiões onde só há radiação de fundo. Sendo N_A , N_B e N_C os números de contagens medidas pelo detector nas regiões A, B e C, w a velocidade com que é feita a varredura e $w_{\text{máx}}$ a máxima velocidade de varredura, então a intensidade I_O é dada por:

$$I_O = \frac{w}{w_{\text{máx}}} [N_B - 2(N_A + N_C)] \quad (3.9)$$

O desvio padrão da reflexão é calculada como:

$$\sigma(I_O) = \frac{w}{w_{\text{máx}}} \sqrt{N_B + 4(N_A + N_C)} \quad (3.10)$$

Ao final da coleta de dados temos então I_0 e $\sigma(I_0)$ para cada vetor recíproco. Como o poder de espalhamento dos átomos de cai marcadamente com $\sin \theta/\lambda$ crescente (ver Fig. 12), as intensidades serão colhidas apenas para reflexões numa faixa limitada de θ , onde se espera sejam maiores que o ruído de fundo.

3.4- OBTENÇÃO DOS FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS ($|F_0(h)|$) A PARTIR DAS INTENSIDADES MEDIDAS

As intensidades das reflexões, as quais foram medidas por difratometria, estão afetadas por uma série de fatores que de pendem do arranjo experimental, da polarização do raio-X, da forma e dimensões do cristal, etc. O objetivo da redução dos dados é obter-se os módulos dos fatores e seus respectivos desvios-padrão a partir das intensidades observadas corrigidas pelos diversos fatores que a afetam, os quais passamos a discutir.

3.4.1- O Fator de Lorentz

Devido a fatores diversos como imperfeições cristalinas com o caráter de mosaicidade ou como o fato do cristal real ser finito, este refletirá raios-X em uma pequena faixa angular centrada no ângulo de Bragg θ , como na Fig. 26. Assim, se um cristal é rodado num feixe de raios-X e alguns dos pontos da rede recíproca passam através da esfera de reflexão e fazendo isso, ocorrem reflexões, então estas ocorrências não serão instantâneas, o que pode ser entendido se os nós da rede recíproca não são pontos infinitesimais, sendo associados a pequenos volumes idênticos. É então evidente que o tempo tomado por um ponto recíproco para passar através de sua condição de reflexão varia com a posição do ponto e seu movimento. O Fator de Lorentz visa a levar em conta este tempo

variável de ocorrência de uma reflexão. Baseado na hipótese de que o eixo de rotação do cristal é perpendicular tanto ao vetor recíproco correspondente a uma dada reflexão quanto ao feixe incidente de raios-X (que é justamente a condição do difratômetro, como na Fig. 24), mostra-se que⁽⁵⁹⁾ a intensidade medida desta reflexão deve ser dividida pelo valor

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (3.11)$$

chamado FATOR DE LORENTZ, no qual θ é o ângulo de Bragg da reflexão.

3.4.2- O Fator de Polarização

Para o caso de um feixe de raios-X incidente com uma dada polarização caracterizada pelo ângulo ϕ entre o vetor campo elétrico e a direção horizontal, a intensidade da radiação espalhada por um elétron livre é dada pela expressão 2.1

$$I = I_{Th} (\cos^2 \phi + \sin^2 \phi \cos^2 2\theta) \quad (3.12)$$

onde I_{Th} é a intensidade de Thomsom quando a observação é feita no plano horizontal e 2θ é o ângulo de observação. O termo entre parênteses é chamado de Fator de Polarização e deve ser dividido pela intensidade medida para cada reflexão com ângulo de Bragg 2θ , de forma a normalizar todas as reflexões ao caso da observação no plano horizontal.

O fator de polarização

$$p = \cos^2 \phi + \sin^2 \phi \cos^2 2\theta \quad (3.13)$$

toma formas especiais para diferentes casos. No caso comum de radiação não polarizada, ou seja, com todos os valores de ϕ igualmente prováveis, tomamos a média de 3.13 para todas as orientações

possíveis e obtem-se

$$p = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos^2 \theta \quad (3.14)$$

No caso do difratômetro CAD-4, a radiação do tubo além de ser filtrada é monocromatizada. O processo é simplesmente incidir a radiação filtrada num cristal monocromador, no caso um cristal de grafite, com o ângulo de Bragg de uma dada reflexão, no caso a reflexão 002. Como o cristal tem um desalinhamento entre mosaicos bastante pequeno (da ordem de $0,4^\circ$) o colimador é colocado justamente na direção de Bragg e tem-se um feixe bastante monocromatizado. No entanto neste processo há polarização parcial da radiação, pois a eficiência de reflexão da componente paralela ao plano refletor do cristal é maior, como representado na Fig. 27.

Fig. 27- Polarização parcial pelo cristal monocromador.

Pode-se mostrar⁽⁶⁰⁾ que neste caso o fator de polarização fica:

$$p = (\text{PERF}) \frac{\cos 2\theta_m + \cos^2 2\theta}{1 + \cos 2\theta_m} + (1-\text{PERF}) \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m} \quad (3.15)$$

onde θ_m é o ângulo de Bragg da reflexão usada para monocromatização e PERF é um fator que leva em conta o grau de mosaicidade do cristal monocromador. Para um cristal idealmente imperfeito, PERF = 0 e para um cristal idealmente perfeito, PERF = 1. O valor de PERF pode ser determinado experimentalmente⁽⁶¹⁾, mas o valor 0,5, por nós utilizado tem mostrado ser uma boa aproximação.

3.4.3- Absorção

A absorção de raios-X por um cristal reduz a intensidade dos feixes incidente e difratado numa quantidade que depende da densidade média de elétrons no cristal, do comprimento do caminho percorrido dentro do cristal e do comprimento de onda λ .

Dado um cristal real, como na Fig. 28, o efeito total de absorção sobre a intensidade espalhada por um elemento de volume dV é reduzi-la de um fator $e^{-\mu x}$ onde μ é o coeficiente de absorção linear e $x = x_1 + x_2$ é o caminho total percorrido pela radiação no cristal. Como para diferentes elementos de volume o caminho percorrido é diferente, define-se o fator de transmissão como

$$T = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu x} dV \quad (3.16)$$

onde a integração é feita sobre todo o volume do cristal.

Fig. 28- O caminho percorrido pela radiação espalhada por um elemento dV do cristal.

Como para cada reflexão a direção do feixe incidente e do feixe difratado em relação ao cristal é diferente, teremos diferentes fatores de transmissão. A maneira correta de levar em conta o efeito de absorção é dividir a intensidade medida de cada reflexão pelo correspondente fator de transmissão.

A integração de 3.16 é feita numericamente e para tal requer o conhecimento exato da forma do cristal e sua orientação absoluta em relação aos feixes incidente e difratado o que somente

é possível quando a forma do cristal é simples e de faces facilmente identificáveis, condição nem sempre presente nos experimentos de difração.

O cálculo do coeficiente de absorção linear μ de um cristal requer o conhecimento de sua composição química, densidade e coeficientes de absorção de massa dos elementos, indicados por μ/ρ e obtidos de tabelas⁽⁶²⁾.

Se um cristal é composto de elementos A, B, C, ..., com frações em peso P_A , P_B , P_C , etc., o coeficiente de absorção linear é dado por:

$$\mu = G \left\{ P_A \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_A + P_B \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_B + P_C \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_C + \dots \right\} \quad (3.17)$$

onde G é a densidade do cristal.

3.4.4- $|F_o(h)|$ e seu Desvio Padrão ($\sigma(F_o)$)

Chamando de I_c a intensidade observada já corrigida pelos fatores acima expostos, e $\sigma(I_c)$ o seu desvio padrão, temos:

$$I_c(h) = \frac{I_o(h)}{L p T} \quad (3.18)$$

$$e \quad \sigma(I_c) = \frac{\sigma(I_o)}{L p T} \quad (3.19)$$

onde I_o é dada por 3.9, $\sigma(I_o)$ por 3.10, L por 3.11, p por 3.15 e T por 3.16. Da expressão 2.7 temos:

$$|F_o(h)| = \sqrt{I_c(h)} \quad (3.20)$$

e neste caso:

$$\sigma(F_o) = \frac{\sigma(I_c)}{2 |F_o(h)|} \quad (3.21)$$

Desta forma tem-se os dados já preparados para serem

atacados pelos métodos de determinação de estruturas descritos no Capítulo II. Na aplicação dos Métodos Diretos serão utilizados os fatores de estrutura normalizados, definidos nas expressões 2.59 e 2.62 e que podem ser derivadas dos $F_0(\underline{h})$ como descreveremos a seguir.

3.5- OBTENÇÃO DOS FATORES DE ESTRUTURA NORMALIZADOS

A expressão 2.59 que define $E(\underline{h})$ pode ser entendida como:

$$|E(\underline{h})|^2 = \frac{\text{intensidade real}}{\text{intensidade esperada}} \quad (3.22)$$

Como os E 's serão usados no cálculo de fases é importante que eles possam ser calculados o mais acuradamente possível. Para tal é preciso a melhor estimativa da intensidade esperada, o que é usualmente feito através do gráfico de Wilson⁽⁶³⁾. Considere o fator de estrutura 2.90 escrito como:

$$F(\underline{h}) = \sum_{n=1}^N f_{o_n} \exp(-B_n s^2) \exp 2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_n \quad (3.23)$$

onde $B_n = 8\pi^2 \langle u_n^2 \rangle$ é o fator de temperatura isotrópico do n -ésimo átomo e $s^2 = \sin^2 \theta / \lambda^2$.

Supondo que todos os átomos tenham o mesmo fator de temperatura B , então a intensidade esperada é

$$\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_{o_j} f_{o_k} \exp 2\pi i \underline{h} \cdot (\underline{r}_j - \underline{r}_k) \right\rangle \exp(-2Bs^2) \quad (3.24)$$

a média do 2º membro pode ser escrita como:

$$\left\langle \sum_{j=1}^N f_{o_j}^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{\substack{k=1 \\ j \neq k}}^N f_{o_j} f_{o_k} \exp 2\pi i \underline{h} \cdot (\underline{r}_j - \underline{r}_k) \right\rangle \quad (3.25)$$

Na hipótese de estarmos no grupo espacial P_1 e supondo os átomos aleatoriamente distribuídos na cela unitária, ou seja,

os r_j e r_k com $j \neq k$ são variáveis aleatórias, então a 2.^a média em 3.25 se anula e temos:

$$\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle = \sum_{j=1}^N f_{oj}^2 \quad (3.26)$$

ou seja, a intensidade esperada depende apenas de $|\underline{h}|$, isto é de $s = \sin \theta / \lambda$. Assim, se tomamos agora as intensidades observadas (já corrigidas como em 3.18) e fazemos a média em pequenos intervalos de s , o que indicamos por $\langle I \rangle$ então deve valer que

$$A \langle I \rangle = \left(\sum_{j=1}^N f_{oj}^2 \right) \exp(-2Bs^2) \quad (3.27)$$

onde A é um fator de escala. Tomando logs de 3.27 e rearranjando chega-se a:

$$\log \left(\frac{\langle I \rangle}{\sum_{j=1}^N f_{oj}^2} \right) = -2Bs^2 - \log A \quad (3.28)$$

Assim, o gráfico de $\log(\langle I \rangle / \sum f_{oj}^2)$ contra s^2 deverá ser uma reta de inclinação $-2B$ e intercepto $-\log A$. No entanto, se a hipótese feita de que os átomos estão aleatoriamente distribuídos não é válida como no caso da presença majoritária de grupos com conformação molecular especial, p. ex., anéis benzenicos, então o gráfico poderá se distanciar bastante de uma reta. O que se faz então é obter a reta que melhor se aproxime dos pontos do gráfico, segundo o critério dos mínimos quadrados. Da inclinação e intercepto desta reta, obtêm-se A e B e então $\langle I(\underline{h}) \rangle$, a intensidade esperada da reflexão $\underline{h}$ e que vai no denominador de 3.22, pode ser determinada analiticamente como

$$\langle I(\underline{h}) \rangle = \left(\sum_{j=1}^N f_{oj}^2 \right) \frac{\exp(-2Bs^2)}{A} \quad (3.29)$$

No caso do grupo espacial apresentar outras simetrias que não a trivial (eixos, planos, etc.) os átomos não são todos independentes, o que deve ser considerado no cálculo de $\langle |F(\underline{h})|^2 \rangle$. Isto é feito incluindo-se um fator $\epsilon_{\underline{h}}$, previamente citado na expressão 2.61, e que leva em conta o efeito da simetria do grupo espacial sobre as intensidades. Rogers⁽⁴³⁾ fornece uma tabela para os valores de $\epsilon_{\underline{h}}$, para diferentes elementos de simetria. Assim, reescrevemos 3.29 como:

$$\langle I(\underline{h}) \rangle = \left(\epsilon_{\underline{h}} \sum_{j=1}^N f_{O_j} \right)^2 \frac{\exp(-2Bs^2)}{A} \quad (3.30)$$

A linearidade do gráfico de Wilson pode ser bastante melhorada se informações estruturais conhecidas a priori, como o citado caso da presença de anéis benzênicos, forem introduzidas no cálculo das médias em 3.25⁽⁴⁷⁾.

Desta forma obtêm-se $|E(\underline{h})|$ como

$$|E(\underline{h})| = \frac{|F_O(\underline{h})|^2}{\langle I(\underline{h}) \rangle} \quad (3.31)$$

3.6- EXTINÇÕES SISTEMÁTICAS E REFLEXÕES EQUIVALENTES

Quando o grupo espacial contém elementos de simetria com translação, isto é, redes não primitivas, eixos helicoidais e planos de reflexão com deslizamento, o padrão de difração apresenta certas classes de reflexões ausentes. Estas ausências sistemáticas são chamadas EXTINÇÕES do grupo espacial e estão tabuladas para todos os grupos⁽³⁵⁾. Como exemplo, consideremos o grupo espacial $P2_1/c$. Um átomo numa posição geral x, y, z deve, em vista dos elementos de simetria presentes, aparecer também nas posições: $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$; $x, 1/2-y, 1/2+z$; $\bar{x}, 1/2+y, 1/2-z$. A expressão geral do fator de estrutura (Eq. 2.21) pode ser reescrita como:

$$F(\underline{h}) = \sum_{\substack{j \text{ átomos} \\ \text{independentes}}} f_j \sum_{\substack{k \text{ posições} \\ \text{equivalentes}}} \exp 2\pi i \underline{h} \cdot \underline{r}_k \quad (3.32)$$

Explicitando a 2ª soma em 3.32, indicada por G,

$$\begin{aligned} G &= \exp 2\pi i (hx+ky+lz) + \exp -2\pi i (hx+ky+lz) + \exp 2\pi i (hx+\frac{k}{2}-ky+\frac{l}{2}+lz) + \\ &+ \exp -2\pi i (hx-\frac{k}{2}-ky-\frac{l}{2}+lz) = 2 \cos 2\pi (hx+ky+lz) + \\ &+ 2 \exp 2\pi i (\frac{k}{2}+\frac{l}{2}) \cos 2\pi (hx-ky+lz) \end{aligned} \quad (3.33)$$

para reflexões do tipo $h \ 0 \ l$, temos:

$$\begin{aligned} G &= 2 \cos 2\pi (hx+lz) [1 + \exp \pi i l] \quad (3.34) \\ &= 4 \cos 2\pi (hx+lz) \quad \text{se } l = 2n \\ &= 0 \quad \text{se } l = 2n+1 \end{aligned}$$

logo, $F(h0l) = 0$ para l ímpar, ou seja, é uma extinção sistemática.

Ainda, para reflexões do tipo $0k0$, temos:

$$\begin{aligned} G &= 2 \cos 2\pi (ky) [1 + \exp \pi i k] \quad (3.35) \\ &= 4 \cos 2\pi ky \quad \text{se } k = 2n \\ &= 0 \quad \text{se } k = 2n+1 \end{aligned}$$

logo, $F(0k0) = 0$ para k ímpar.

A presença de extinções sistemáticas será muito útil na identificação do grupo espacial.

A simetria dos grupos espaciais implica também que teremos certas famílias de planos cristalinos relacionadas pelos elementos de simetria do grupo: as reflexões correspondentes a estes planos terão mesma intensidade. Assim, consideremos o citado grupo espacial $P2_1/c$. Em vista de 3.33 o fator de estrutura 3.32 pode ser escrito como

$$\begin{aligned}
 F(hkl) &= 4 \sum_{j=1}^{N/4} f_j \cos 2\pi(hx_j + lz_j) \cos 2\pi ky_j \quad p/k+l = 2n \\
 &= -4 \sum_{j=1}^{N/4} f_j \sin 2\pi(hx_j + lz_j) \sin 2\pi ky_j \quad p/k+l = 2n+1 \quad (3.36)
 \end{aligned}$$

e pode-se observar que neste caso:

$$\begin{aligned}
 F(hkl) &= F(h\bar{k}l) = F(\bar{h}k\bar{l}) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad k+l = 2n \\
 F(hkl) &= -F(h\bar{k}l) = -F(\bar{h}k\bar{l}) = F(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad k+l = 2n+1 \quad (3.37)
 \end{aligned}$$

Logo somente um quarto da rede recíproca é independente e precisamos medir apenas a parte em que todos os índices são positivos e aquela outra em que h ou l (não ambos) seja negativos.

De uma forma geral, pode-se mostrar⁽⁶⁴⁾ que a "rede recíproca pesada", aquela em que a cada ponto $\underline{h}$ é associada a correspondente intensidade $|F(\underline{h})|^2$, possui a simetria do grupo puntual do cristal a que ela corresponde ainda acrescida de um centro de simetria. Por esta razão a rede recíproca pesada é dita possuir as simetrias de Laue.

As expressões simplificadas dos fatores de estrutura bem como as reflexões equivalentes estão também tabuladas para os 230 grupos espaciais⁽³⁵⁾.

Em alguns casos se costuma medir conjuntos de dados contendo reflexões equivalentes. Uma medida da qualidade dos dados de intensidade pode ser obtida calculando-se um índice de consistência interna dos dados definido como:

$$R_e = \sqrt{\frac{\sum_a |N \cdot \sum_b w(F(\text{médio}) - F)|^2}{\sum_a (N-1) \sum_b w F^2}} \quad (3.38)$$

onde: $\sum_a$... soma sobre todas as reflexões independentes;

$\sum_b$... soma sobre as N reflexões equivalentes;

N ... número de reflexões equivalentes;

$F(\text{médio})$... valor médio dos fatores de estrutura observados

das reflexões equivalentes (F);

$w = \frac{1}{\sigma^2(F)}$... peso aplicado a cada valor de F cujo sentido é
levar em conta a precisão da medição.

CAPÍTULO IV

AS ESTRUTURAS CRISTALINAS E MOLECULARES DOS COMPLEXOS DE
PERCLORATOS DE EURÓPIO E LANTÂNIO COM DIFENILFOSFINAMIDA

4.1- INTRODUÇÃO

Os elementos denominados por lantanídeos ou terras raras, de números atômicos 57 a 71, entre os quais se inclui o itrio (nº atômico 39), constituem uma família com propriedades físicas e químicas extremamente semelhantes.

Durante muitos anos, os elementos lantanídicos não possuíam muitas aplicações, com exceção da fabricação de camisas de lâmpadas a gás. Entretanto o desenvolvimento de técnicas de separação e purificação está dando um grande impulso às pesquisas de novas aplicações industriais.

Uma das principais aplicações já estabelecida para esses elementos é a fabricação de uma liga metálica denominada "Mischmetal" que é utilizada na produção de ligas para pedras de isqueiro, na obtenção de ferro fundido nodular, metalurgia do aço, etc. Os óxidos de terras-raras são também empregados como catalisadores nos processos de "Cracking" de petróleo.

Outro emprego para compostos de terras-raras é para o uso como substâncias fluorescentes, por exemplo nos televisores em cores. Os "Fósforos", no entanto, não são utilizados apenas em aparelhos de TV, sendo também empregados em revestimentos que fluorescem na luz ultravioleta e utilizados em tintas, vernizes e ceras.

Foram descobertos diversos usos para substâncias de terras-raras ligadas com a indústria do vidro. O maior uso está baseado nos materiais de polimento de vidro, onde é utilizado o óxido de cério e na descoloração dos mesmos e também na fabricação de filtros óticos.

As aplicações nucleares podem ser subdivididas em dois tipos: a primeira utiliza a propriedade de absorção de neutrons que certos isótopos de elementos lantanídicos possuem, a segunda é baseada na radiação γ emitida pelo túlio e a β do ^{147}Pm .

Uma outra aplicação, embora no momento de pequeno uso, está na fabricação de granadas e lasers.

Recentemente hidretos das terras-raras, ou melhor, hidretos mistos com metais de transição, estão sendo estudados para uso em processos de estocagem e transferência de energia.

A separação industrial dos íons lantanídeos é um problema complicado em vista da semelhança acentuada de comportamento físico e químico de seus compostos. Por esta razão, inúmeros pesquisadores⁽⁶⁵⁾ vêm se dedicando ao estudo sistemático dos compostos de adição entre sais das terras raras e diversos ligantes com a intenção, num sentido amplo, de contribuir para o conhecimento da química de coordenação destes elementos. Mais especificamente, esta contribuição se traduz no acréscimo de informações a respeito da preparação de novos compostos de adição, no estudo de suas características e na proposição de modelos estruturais que as interpretem, no intuito de encontrar propriedades discriminadoras que permitam eventualmente a criação de novas técnicas de separação.

Após preparados, estes compostos tem sido extensamente estudados por métodos físico-químicos e em particular por técnicas espectroscópicas⁽⁶⁶⁾. Porém, nestes complexos a correlação entre a estrutura e características espectrais é particularmente complicada devido ao fato do número de coordenação do íon lantanídeo ser

em geral muito elevado bem como o aparecimento de níveis vibracionais coexcitados termicamente.

Uma técnica de extrema importância em análises estruturais é a difração de raios-X em monocristais. Esta técnica tem sido pouco aplicada aos compostos de lantanídeos, comparativamente a compostos de outros elementos, o que justifica o seu emprego para aprofundar os estudos estruturais e efetuar um trabalho comparativo com outras técnicas.

O Grupo de Cristalografia do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do IFQSC-USP desde 1980 vem desenvolvendo um amplo programa de pesquisa com compostos de adição de sais lantanídicos, dentro do qual se insere a determinação da estrutura cristalina e molecular dos complexos de perclorato de lantanídeos com o ligante Difenilfosfinamida que passaremos a denominar simplesmente DPPA.

A síntese e cristalização do DPPA e de seus adutos com Percloratos de Lantanídeos foi primeiramente feita por G. Vicentini e P.O. Dunstan do Instituto de Química da USP⁽⁶⁷⁾. Compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$ ($\text{Ln} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$ e Y) foram preparados, isolados e caracterizados por análise, espectros de infravermelho, condutância molar em nitrometano e nitrobenzeno e por espectrometria de raios-X em pós. Foi então constatado que os complexos formam três famílias isomorfas: uma contendo os compostos de lantânio e cério, uma segunda de praseodímio até európio e uma terceira de gadolínio até lutécio e ítrio. Posteriormente, L.R.F. de Carvalho, G. Vicentini e K. Zinner⁽⁶⁸⁾ publicaram os espectros de fluorescência de vários adutos de DPPA, em particular, de $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$. Porém, estudos de fluorescência não foram feitos em nenhum outro membro das primeira e terceira família isomorfa.

Para interpretar os resultados químicos e espectroscó-

picos e cooperar para uma melhor compreensão destes compostos, foi levada a efeito a determinação das estruturas dos complexos com lantânio e európio, que pertencem respectivamente à primeira e segunda família isomorfa. Nenhum composto pertencente à terceira família isomorfa produziu monocristais apropriados para determinação de estrutura por métodos difratométricos.

No processo de determinação das estruturas destes complexos, mostrou-se útil o conhecimento prévio da conformação do ligante DPPA, cuja estrutura foi então determinada em monocristais de DPPA puro.

Por razões didáticas, apresentaremos primeiramente a determinação da estrutura do DPPA e posteriormente as estruturas dos complexos.

4.2- A ESTRUTURA DA DIFENILFOSFINAMIDA (DPPA)

O interesse na determinação da estrutura da difenilfosfinamida [DPPA, $(C_6H_5)_2PONH_2$] surgiu da necessidade de duas informações acerca de sua conformação: primeiramente, como será visto no estudo do complexo $Eu(ClO_4)_3 \cdot 6DPPA$, a única possibilidade de que o ligante estivesse ordenado na estrutura cristalina residia na existência de um eixo de simetria de ordem 2 na molécula, o que implicaria numa configuração plana em torno do átomo de fósforo (P), pouco esperada do ponto de vista estereoquímico; além disso, como a hipótese de desordem foi confirmada, estando presente em diferentes graus nos complexos de Eu e La, o refinamento do modelo proposto para estas estruturas só foi possível impondo-se restrições sobre os parâmetros a serem refinados, ou seja fixando os valores de certas distâncias e ângulos do ligante e do ânion.

Assim, era preciso conhecer-se a configuração em torno do átomo de P do DPPA e também determinar-se as distâncias e ângulos

entre os átomos da molécula.

4.2.1- Parte Experimental

Os cristais de DPPA puro foram preparados pela Profa. Lillian R. F. de Carvalho do Depto. de Química Fundamental do Instituto de Química da USP, São Paulo, segundo procedimento descrito por Vicentini & Dunstan⁽⁶⁷⁾.

Um cristal em forma de um paralelepípedo retangular de dimensões 0,4x0,6x0,8 mm foi montado no difratometro CAD-4 (seção 3.2).

As dimensões da cela unitária bem como a orientação absoluta do sistema cristalino em relação à cabeça goniométrica foram determinadas a partir de 25 reflexões encontradas por varredura automática, conforme descrito na seção 3.3. O sistema cristalino é ortorrômbico com os parâmetros de rede indicados na Tabela II.

As intensidades foram medidas utilizando-se a técnica de varredura θ - 2θ na qual detetor e cristal são girados em torno do eixo ω , sendo o primeiro com velocidade angular o dobro da do segundo. A velocidade de varredura variou de 2,8 a 6,7 $^{\circ}.\text{min}^{-1}$, sendo seu valor determinado pela intensidade medida em uma pré-varredura a 6,7 $^{\circ}.\text{min}^{-1}$.

Foram medidas 926 reflexões independentes na faixa $0 < \theta < 22^{\circ}$ usando-se radiação K_{α} de molibdênio, de comprimento de onda $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$, monocromatizada por um cristal de grafite (seção 3.4.2).

A intensidade da reflexão 037, que foi medida como teste a cada 3600 segundos de exposição, permaneceu constante ao longo do experimento.

Na hipótese da existência de quatro moléculas por cela unitária, calcula-se uma densidade de $1,34 \text{ g.cm}^{-3}$, valor próximo

do esperado para compostos orgânicos. Neste caso, o fator de absorção μ calculado pela expressão 3.17, vale $0,231 \text{ mm}^{-1}$, suficientemente baixo para justificar a não correção das intensidades por absorção, em vista das dimensões do cristal (seção 3.4.3).

Os módulos dos fatores de estrutura com seus respectivos desvios-padrão foram então obtidos (seção 3.4.4) a partir das intensidades medidas corrigidas pelos fatores de Lorentz (seção 3.4.1) e polarização (3.4.2).

A análise dos fatores de estrutura observados indicou as seguintes condições de existência para reflexões: $h00$, $h=2n$ (par); $0k0$, $k=2n$; 00ℓ , $\ell=2n$. Estas condições caracterizam sem ambiguidade o grupo espacial $P2_1^2 2_1^2 2_1^2$, de nº 19 nas Tabelas Internacionais de Cristalografia, tomo I⁽³⁵⁾.

Um resumo dos dados cristalográficos é apresentado na Tabela II.

Tabela II- Dados cristalográficos da difenilfosfinamida.

Fórmula molecular	$C_{12}H_{12}NOP$
Peso molecular	217,21
Sistema cristalino	ortorrômbico
a	5,520(1) Å
b	11,863(2) Å
c	16,378(3) Å
Volume	1072,61 Å ³
Z (nº de mol. p/cela unitária)	4
D_c (densidade calculada)	1,34 g.cm ⁻³
λ (Mo K_α)	0,71073 Å
μ (Mo K_α)	0,231 mm ⁻¹
Tamanho do cristal	0,4x0,6x0,8 mm
Grupo espacial	$P2_1^2 2_1^2 2_1^2$
Nº de reflexões coletadas	926
Nº de reflexões com $I > 3\sigma(I)$	788

4.2.2- Solução e Refinamento da Estrutura

A estrutura foi resolvida pelo método de Patterson des_ crito na seção 2.4. Para tal foram utilizadas 788 reflexões as quais apresentaram $I > 3\sigma(I)$ ou seja $|F_o| > 6\sigma(F_o)$. O mapa de Patterson numa escala em que o pico na origem tem valor 1000, apresentou os seguintes 10 principais picos:

Tabela III- Mapa de Patterson do DPPA.

No. do Pico	Altura	X/a	Y/b	Z/c
1	1000.0	0.0000	0.0000	0.0000
2	156.1	0.1172	0.5000	0.3594
3	152.4	0.9395	0.5000	0.3594
4	134.0	0.2344	0.0547	0.0000
5	111.3	0.4102	0.1660	0.5000
6	97.1	0.4687	0.8320	0.1387
7	89.6	0.1758	0.2207	0.5000
8	88.5	0.0000	0.4434	0.3594
9	77.0	0.2930	0.4434	0.3594
10	77.0	0.5293	0.4434	0.0586

A simetria do grupo espacial implica que um átomo em po_ sição geral na cela unitária aparece também em outras três posi_ ções relacionadas da seguinte forma:

Tabela IV- Posições equivalentes do grupo espacial $P2_12_12_1$.

Posição	Coordenadas
1	x, y, z
2	1/2-x, -y, 1/2+z
3	1/2+x, 1/2-y, -z
4	-x, 1/2+y, 1/2-z

Neste caso os vetores interatômicos entre átomos equiva_ lentes dentro de uma mesma cela unitária terão a seguinte forma:

Tabela V- Vetores interatômicos do grupo espacial $P2_1^2 2_1^2 2_1^2$.

Tipo	Átomos Envolvidos	Coordenadas dos Vetores Interatômicos
a	1-4 ou 2-3	$\pm 2x, 1/2, \pm 2z \pm 1/2$
b	1-2 ou 3-4	$\pm 2x \pm 1/2, \pm 2y, 1/2$
c	1-3 ou 2-4	$1/2, \pm 2y \pm 1/2, \pm 2z$

Note que todos os vetores interatômicos entre átomos equivalentes têm a equação de um plano, chamado de "Plano de Harker", em homenagem a aquele que pela primeira vez os utilizou para a solução de estruturas⁽⁶⁹⁾.

Assim, o pico mais alto do mapa de Patterson, excluída a origem, é o nº 2 que é um pico do tipo "a" da Tabela V. Supondo que ele seja um pico entre átomos de fósforo equivalentes, então indicando por x_p, y_p, z_p as coordenadas de um dos átomos de fósforo escrevemos:

$$\pm 2x_p = 0,1172 \quad x_p = \pm 0,0586$$

e

$$\pm 2z_p \pm 1/2 = 0,3594 \quad z_p = \pm 0,4297 \text{ ou } z_p = \pm 0,0703$$

A indeterminação de y_p só pode ser resolvida por Planos de Harker do tipo "b" e "c" da tabela V. No mapa de Patterson o primeiro deles é o pico 5, do tipo b, o qual fornece:

$$\pm 2y_p = 0,1660 \quad y_p = \pm 0,0830$$

Porém temos aqui uma nova indicação para x_p :

$$\pm 2x_p \pm 1/2 = 0,4102 \quad x_p = \pm 0,4551 \text{ ou } x_p = \pm 0,0449$$

Assim temos 2 indicações próximas para x_p :

$$x_p = \pm 0,0586 \text{ e } x_p = \pm 0,0449$$

Como a pequena diferença pode decorrer da rede adotada

para a síntese de Fourier, adotaremos o valor médio. Assim temos:

$$x_p = \pm 0,0518; y_p = \pm 0,0830; z_p = \pm 0,0703 \text{ ou } \pm 0,4297$$

Calculando-se fatores de estrutura para as diversas combinações dos valores possíveis das coordenadas x_p , y_p , z_p , encontrou-se que a melhor solução era

$$x_p = 0,0518; y_p = -0,0830 \text{ e } z_p = 0,0703.$$

No intuito de tomar o átomo dentro da cela unitária, aplicou-se a operação 2 da Tabela IV e chegou-se a

$$x_p = 0,4482; y_p = 0,0830; z_p = 0,5703$$

Uma síntese de Fourier (seção 2.5) com fases calculadas a partir da posição do átomo de fósforo forneceu todos os átomos restantes (hidrogênios excluídos). Este modelo foi então refinado por mínimos quadrados (seção 2.7) com fatores de temperatura isotrópicos (seção 2.8) até um fator R (equação 2.84) de 0,11. Passando-se a fatores de temperatura anisotrópicos o fator R chegou a 0,06. Neste estágio, uma síntese de Fourier-diferença (seção 2.5) permitiu encontrar todos os átomos de hidrogênio. Estes foram então incluídos no refinamento com fatores de temperatura isotrópicos e o fator R final foi $R = 0,033$. Foi constatado que o esquema de pesos unitários era apropriado (Eq. 2.85). Um mapa-diferença final não apresentou picos significantes.

As coordenadas atômicas finais bem como os fatores de temperatura (B_{eq}) calculados segundo a equação 2.97, estão na tabela VI. A tabela VII contém os parâmetros anisotrópicos dos tensores térmicos. A listagem final de todos os fatores de estrutura observados e calculados está no Anexo III.

Na solução e refinamento da estrutura foram utilizados os fatores de espalhamento atômico dados por Cromer & Waber⁽⁷⁰⁾ e

os coeficientes de correção por dispersão anômala dados por Cromer & Ibers⁽⁷¹⁾

Tabela VI- Coordenadas atômicas com os desvios-padrão estimados entre parênteses e respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes calculados pela expressão 2.97. (B's isotrópicos verdadeiros para átomos de H).

ATOMO	X/A	Y/B	Z/C	B(EQ)
P	0.4577(2)	0.0867(1)	0.57011(7)	2.12(2)
O	0.2225(5)	0.1492(2)	0.5729(2)	2.72(3)
N	0.6883(7)	0.1699(3)	0.5549(2)	2.96(4)
C(1)	0.5311(8)	0.0097(4)	0.6622(3)	2.18(4)
C(2)	0.3681(9)	-0.0727(4)	0.6862(3)	2.86(5)
C(3)	0.4145(10)	-0.1403(4)	0.7533(3)	3.34(5)
C(4)	0.6276(11)	-0.1235(4)	0.7976(3)	3.64(4)
C(5)	0.7862(10)	-0.0410(4)	0.7754(3)	3.59(6)
C(6)	0.7414(10)	0.0272(4)	0.7969(3)	2.87(4)
C(7)	0.4405(8)	-0.0229(3)	0.4931(3)	2.19(4)
C(8)	0.6220(9)	-0.1026(4)	0.4871(3)	3.23(5)
C(9)	0.6077(9)	-0.1888(4)	0.4298(3)	3.40(5)
C(10)	0.4106(11)	-0.1948(4)	0.3777(3)	3.51(6)
C(11)	0.2303(10)	-0.1143(4)	0.3825(3)	3.55(4)
C(12)	0.2428(9)	-0.0285(4)	0.4407(3)	2.90(5)
				B(ISO)
H(C2)	0.215(8)	-0.085(4)	0.650(3)	3.(1)
H(C3)	0.265(9)	-0.198(4)	0.771(3)	4.(1)
H(C4)	0.640(10)	-0.174(4)	0.848(3)	5.(1)
H(C5)	0.933(9)	-0.024(4)	0.809(3)	5.(1)
H(C6)	0.864(9)	0.092(4)	0.701(3)	4.(1)
H(C8)	0.753(8)	-0.105(3)	0.526(2)	4.(1)
H(C9)	0.744(9)	-0.251(4)	0.425(3)	4.(1)
H(C10)	0.400(9)	-0.259(4)	0.334(3)	4.(1)
H(C11)	0.089(10)	-0.129(4)	0.349(3)	5.(1)
H(C12)	0.118(8)	0.039(3)	0.444(3)	3.(1)
H(N)	0.829(8)	0.147(3)	0.561(2)	3.(1)
H'(N)	0.678(8)	0.216(3)	0.516(2)	4.(1)

Tabela VII- Parâmetros térmicos anisotrópicos com seus desvios-padrão estimados.

ATOMO	B(1,1)	B(2,2)	B(3,3)	B(1,2)	B(1,3)	B(2,3)
F	0.0166(3)	0.00348(6)	0.00222(3)	0.0003(3)	-0.0007(2)	0.0007(1)
O	0.0184(9)	0.0045(2)	0.0032(1)	0.0008(9)	-0.0012(7)	0.0006(3)
N	0.020(1)	0.0044(2)	0.0037(2)	-0.002(1)	-0.0011(8)	0.0025(4)
C(1)	0.020(1)	0.0033(3)	0.0021(1)	0.002(1)	0.0010(9)	0.0002(4)
C(2)	0.025(2)	0.0055(3)	0.0023(2)	-0.004(1)	-0.0005(9)	0.0014(5)
C(3)	0.034(2)	0.0049(3)	0.0029(2)	-0.006(2)	0.002(1)	0.0015(4)
C(4)	0.042(2)	0.0059(4)	0.0023(2)	0.008(2)	0.000(1)	0.0012(5)
C(5)	0.029(2)	0.0077(4)	0.0027(2)	0.002(2)	-0.004(1)	0.0004(5)
C(6)	0.023(2)	0.0052(3)	0.0027(2)	-0.002(2)	-0.002(1)	0.0002(4)
C(7)	0.018(1)	0.0040(3)	0.0020(1)	-0.001(1)	0.001(1)	0.0007(4)
C(8)	0.024(2)	0.0063(4)	0.0030(2)	0.004(1)	-0.001(1)	0.0003(5)
C(9)	0.028(2)	0.0050(3)	0.0037(2)	0.004(1)	0.000(1)	-0.0018(5)
C(10)	0.035(2)	0.0052(3)	0.0030(2)	0.000(2)	0.005(1)	-0.0018(5)
C(11)	0.027(2)	0.0077(4)	0.0028(2)	-0.004(2)	-0.003(1)	-0.0002(5)
C(12)	0.023(1)	0.0055(3)	0.0026(2)	0.002(1)	-0.002(1)	0.0003(5)

4.2.3- Descrição da Estrutura e Conclusões

A molécula com os átomos identificados e as distâncias interatômicas com seus desvios⁽⁷²⁾ pode ser vista na Fig. 29. Os ângulos entre os átomos ligados são dados na Tabela VIII.

Fig. 29- Vista da molécula de DPPA com os átomos identificados e com as distâncias interatômicas.

Todas as distâncias e ângulos interatômicos são próximos dos valores esperados⁽⁷³⁾. Os grupos fenil são planos dentro dos erros experimentais e formam um ângulo diédrico de $76,2^\circ$. As distâncias C-C são essencialmente idênticas, com um valor médio de

Tabela VIII- Ângulos intramoleculares ($^{\circ}$) com respectivos desvios-padrão para o DPPA.

N-P-N	112,5(2)
O-P-C(1)	114,8(2)
O-P-C(7)	109,3(2)
N-P-C(1)	104,9(2)
N-P-C(7)	111,6(2)
C(1)-P-C(7)	103,3(2)
P-C(1)-C(2)	116,5(4)
P-C(1)-C(6)	123,5(4)
C(2)-C(1)-C(6)	119,9(5)
C(1)-C(2)-C(3)	120,9(5)
C(2)-C(3)-C(4)	119,0(6)
C(3)-C(4)-C(5)	121,4(5)
C(4)-C(5)-C(6)	120,9(5)
C(1)-C(6)-C(5)	118,9(5)
P-C(7)-C(8)	120,2(4)
P-C(7)-C(12)	120,4(4)
C(8)-C(7)-C(12)	119,4(5)
C(7)-C(8)-C(9)	120,7(5)
C(8)-C(9)-C(10)	119,9(5)
C(9)-C(10)-C(11)	119,7(5)
C(10)-C(11)-C(12)	120,5(5)
C(7)-C(12)-C(11)	119,7(5)

1,39(1) Å. Os ângulos entre as ligações com o átomo de fósforo são próximos do ângulo tetraédrico ($109,5^{\circ}$), variando entre um máximo de $114,8(2)^{\circ}$ e um mínimo de $103,3(2)^{\circ}$. Isto elimina qualquer possibilidade da molécula possuir um eixo de simetria de ordem 2.

O desenvolvimento do trabalho de determinação de uma estrutura cristalina e molecular, como a aqui apresentada, envolve a manipulação de um grande número de dados, o que a torna impraticável sem o uso de computadores digitais. Para a realização deste trabalho, foram utilizados os computadores PDP 11/45 e Vax-11-780 do DFCM, com os programas do sistema SDP (Structure Determination Package) da Enraf Nonius⁽⁷⁴⁾.

4.3- AS ESTRUTURAS DESORDENADAS DOS COMPLEXOS DE PERCLORATO DE EURÓPIO E DE LANTÂNIO COM DIFENILFOSFINAMIDA

Descreveremos agora a determinação das estruturas dos complexos $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$ e $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$.

4.3.1- Parte Experimental

Os cristais dos complexos acima foram preparados pela Profa. Lilian R. F. de Carvalho do Depto. de Química Fundamental do Instituto de Química da USP, São Paulo, segundo procedimento descrito por Vicentini & Dunstan⁽⁶⁷⁾.

Em ambos casos as medidas de difração de raios-X foram feitas no difratometro CAD-4 da Enraf-Nonius. O cristal do complexo de Európio escolhido tinha a forma de um octaédro de arestas com aproximadamente 0,25 mm. Já o cristal do complexo de Lantânio era um fragmento de forma irregular de máxima e mínima dimensão linear respectivamente 0,30 e 0,25 mm.

As dimensões das celas unitárias e respectivas matrizes de orientação para a coleta de dados foram obtidas por mínimos quadrados utilizando-se, em ambos os casos, 25 reflexões encontradas por varredura automática. Nos dois cristais o sistema cristalino é cúbico, com os parâmetros de rede cristalina indicados na Tabela IX.

As intensidades de difração para reflexões tendo θ na faixa $0-22^\circ$ foram medidas utilizando-se a técnica de varredura $\theta-2\theta$ com velocidades variáveis entre $2,8$ a $6,7^\circ.\text{min}^{-1}$, determinadas pela razão intensidade/ruído obtida em pré-varreduras, a $6,7^\circ.\text{min}^{-1}$. A radiação utilizada foi da linha K_α do Mo, monocromatizada por cristal de grafite.

A intensidade das reflexões $\bar{2}10$ no caso do Eu e 006 no caso do La, medidas como controle a cada 3600 segundos de exposição, permaneceram constantes durante os experimentos.

Na hipótese da existência de quatro moléculas por cela unitária para os dois cristais, calcula-se uma densidade de $1,40\text{ g.cm}^{-3}$ para o complexo de Eu e de $1,45\text{ g.cm}^{-3}$ para o complexo de La, valores um pouco abaixo dos esperados para complexos contendo

do íons lantanídeos. Os fatores de absorção calculados pela expressão 3.17 valem 9.46 cm^{-1} (complexo de Eu) e 7.48 cm^{-1} (complexo de La) suficientemente pequenos para justificar a não correção das intensidades por absorção, em vista das dimensões do cristal.

Os módulos dos fatores de estrutura com seus respectivos desvios-padrão foram então obtidos a partir das intensidades medidas corrigidas pelos fatores de Lorentz e polarização.

Em ambos cristais foram medidas intensidades de reflexões contidas em um octante completo do espaço recíproco, com as reflexões sistematicamente extintas (não conhecidas a priori) incluídas. Assim, para o complexo de Eu foram medidas 5603 reflexões das quais 2615 tinham intensidade I maior que $1\sigma(I)$ onde $\sigma(I)$ é o desvio padrão da intensidade; 1674 tinham $I > 2\sigma(I)$ e 1638 tinham $I > 3\sigma(I)$. Para o complexo de La foram medidas 5414 reflexões das quais 2219 tinham $I > \sigma(I)$, 1257 tinham $I > 2\sigma(I)$ e 832 tinham $I > 3\sigma(I)$.

Os conjuntos de reflexões independentes foram então obtidos tomando a média entre as reflexões equivalentes (seção 3.6). No caso cúbico a rede recíproca pesada tem pelo menos a simetria de Laue $m\bar{3}$, o que, para as intensidades medidas, significa que reflexões com índices hkl , lkh e klh (obtidas por rotações cíclicas dos índices) são equivalentes.

O índice de consistência interna dos dados R_e , definido na equação 3.38, foi calculado para os dois conjuntos de reflexões sendo 0,054 para o complexo de Eu e 0,051 para o complexo de La.

A determinação dos grupos espaciais, bem como a solução e o refinamento das estruturas estão contidos nas duas seções seguintes. Um resumo dos dados cristalográficos é apresentado na Tabela IX.

Tabela IX- Dados cristalográficos dos complexos de percloratos de Európio e Lantânio com Difenilfosfinamida.

Fórmula Molecular	$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NOP})$	$\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{NOP})$
Peso molecular	1753,57	1740,52
Sistema cristalino	cúbico	cúbico
a	20,290(5) Å	19,980(7) Å
Volume	8353(5) Å ³	7976(7) Å ³
z	4	4
D _c	1,40 g.cm ⁻³	1,45 g.cm ⁻³
λ (Mo K _α)	0,71073 Å	0,71073 Å
μ (Mo K _α)	9,46 cm ⁻¹	7,48 cm ⁻¹
Grupo espacial	F23	Pa3
Nº de reflexões independentes coletadas	475	1637
Nº de reflexões usadas no refinamento	450 (I>2σ(I))	454 (I>3σ(I))

4.3.2- Solução e Refinamento da Estrutura do Complexo $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$

O primeiro problema que se apresentou nesta estrutura foi a determinação do grupo espacial. A análise dos fatores de estrutura observados indica que as condições de existência para reflexões gerais do tipo hkl são $h+k = 2n$ (par), $k+l = 2n$ e $l+h = 2n$, ou seja, os índices hkl devem ser todos pares ou todos ímpares. Algumas reflexões violam estas condições, porém nenhuma com intensidade muito grande. Estas condições caracterizam os grupos espaciais cúbicos de face centrada. Como não há nenhuma condição suplementar, os grupos espaciais possíveis são F23 (nº 196), Fm3 (nº 202), $F\bar{4}3m$ (nº 216) e Fm3m (nº 225). A Tabela X fornece, para estes grupos espaciais, o número de posições equivalentes a que um átomo em posição geral x,y,z é levado, dentro da cela unitária, pelos elementos de simetria do grupo.

Tabela X- Número de posições equivalentes dos grupos espaciais possíveis para o complexo de Európio.

Grupo Espacial	Nº de Posições Equivalentes
F23	48
Fm3	96
$\bar{F}43m$	96
Fm3m	192

Como temos 4 complexos por cela unitária e cada complexo tem 6 moléculas do ligante DPPA, espera-se encontrar 24 destes grupos dentro da cela unitária.

Átomos ou grupos em posições especiais, com simetria puntual diferente da trivial, podem aparecer menos vezes na cela unitária. Porém, a determinação prévia da estrutura do ligante DPPA (seção 4.2.3) mostrou que este grupo não possui nenhuma simetria interna, o que implica que o grupo todo, ou pelo menos parte dele, deve estar em posição geral dentro da cela unitária. Como todos os grupos da Tabela X apresentam posições equivalentes à posição geral em número superior a 24, deve haver desordem na estrutura. Este tipo de desordem, chamado de desordem ocupacional, é aquele em que as posições equivalentes não estão todas ocupadas.

Como se espera um mínimo de desordem na estrutura, a escolha do grupo espacial recaiu sobre o grupo F23 que apresenta o menor número de posições equivalentes (48).

Eliminando então as extinções sistemáticas do conjunto de reflexões independentes já promediadas, restam 475 reflexões das quais 450 têm intensidade $I > 2\sigma(I)$ e que foram usadas na determinação e refinamento da estrutura.

Escolhido o grupo espacial e sendo $Z = 4$ (número de ocupação), deveremos ter 4 átomos de Eu por cela unitária. Isto só é possível se o átomo de Eu independente estiver em posição especial

com simetria puntual 23, a qual, no grupo F23, tem justamente multiplicidade 4. Existem 4 destas posições que são independentes. No caso, a escolha de uma delas é arbitrária e apenas representa uma definição da origem do sistema de coordenadas (ver seção 2.6.2).

A posição especial 23 é um ponto na cela unitária pelo qual passam simultaneamente um eixo de ordem 2 e um eixo de ordem 3, formando um ângulo $\frac{\alpha}{2}$ com o eixo de ordem 2 onde α é o chamado ângulo tetraédrico ($\alpha = 109,47^\circ$). Geometricamente, o eixo de ordem 3 é uma das quatro diagonais maiores do cubo da cela unitária e o eixo de ordem 2 é paralelo à uma aresta do cubo. Naturalmente o eixo de ordem 3 gera outros dois eixos de ordem 2 paralelos às outras duas arestas do cubo. Da mesma forma, estes três eixos de ordem 2 geram os outros três eixos de ordem 3 à partir do primeiro. A representação de um ponto com simetria 23 com os eixos que passam por ele pode ser vista na Fig. 30.

O átomo de Eu foi então colocado na posição $1/4, 1/4, 1/4$. Calculando-se fatores de estrutura apenas com o átomo pesado, obteve-se um fator R (eq. 2.84) de 0,325.

Uma síntese de Fourier-Diferença com fases calculadas à partir da posição da terra-rara, permitiu encontrar o grupo fosforil ($P=0$) do ligante DPPA cristalograficamente independente. Os dois átomos (P e O) estão sobre um dos eixos de ordem 2 que passa pela posição de simetria 23 do átomo de Eu, estando o átomo de oxigênio coordenado ao íon lantanídeo. Os eixos de ordem 3 que passam pela posição do átomo pesado, geram, por simetria, os outros cinco grupos $P=0$ que coordenam a terra rara, todos eles sobre os eixos de ordem 2, como indicado na Fig. 31. A coordenação em torno do átomo de Eu é octaédrica. Com os átomos de P e O incluídos, o fator R calculado foi 0,21.

O grupo fosforil se encontra numa posição especial pois está sobre um eixo de ordem 2. A multiplicidade desta posição é

Fig. 30- A posição $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$, do grupo espacial $F23$ com simetria local 23 .

Fig. 31- O átomo de Eu e seu envoltório imediato no complexo $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$.

24, ou seja, teremos 24 grupos $P=O$ na cela unitária, conforme esperado. No entanto, já sabemos de antemão que o ligante DPPA não possui simetria interna de ordem 2 (vide seção 4.2.3). Logo, os dois anéis fenílicos e o nitrogênio do DPPA estarão desordenados. O significado da desordem presente pode ser visto na Fig. 32 onde representamos a molécula do DPPA, como determinada na seção 4.2 com seu grupo $P=O$ sobre um eixo de ordem 2. O eixo de simetria espera encontrar os anéis e o átomo de N nas duas configurações representadas. Naturalmente, só encontraremos uma delas para cada molécula do ligante no complexo, e, neste sentido temos DESORDEM OCUPACIONAL.

Fig. 32- As duas configurações possíveis do DPPA quando o grupo $P=O$ está sobre um eixo de ordem 2.

Mapas de Fourier e Fourier-Diferença obtidos com fases calculadas a partir do átomo pesado e do grupo fosforil apresentaram inúmeros picos de alturas semelhantes que não puderam ser

interpretados sem ambiguidade.

Para prosseguir, a solução encontrada foi buscar a posição de cada grupo fenil calculando-se fatores de estrutura a partir da estrutura parcial (európio, fósforo e oxigênio) mais um anel fenílico rígido localizado em uma série de posições e orientações estereoquimicamente razoáveis, até que um mínimo fator R fosse atingido.

Assim, com base na configuração conhecida do grupo DPPA, e pelas posições dos átomos de fósforo e oxigênio já encontradas, pode-se prever aproximadamente a região onde deveriam localizar-se os grupos fenil, como indicado na Fig. 33.

Fig. 33- Graus de liberdade de um anel fenílico do DPPA na estrutura $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$.

Dos resultados da seção 4.2, espera-se que o ângulo θ tenha valor próximo do ângulo tetraédrico ($109,5^\circ$) (ver Tabela VIII). Além disso, espera-se uma distância de ligação P-C de $1,81 \text{ \AA}$ e uma distância C-C no anel benzênico com seu típico valor $1,39 \text{ \AA}$ (ver Fig. 29). Porém, os ângulos ϕ e ψ podem em princípio,

assumir quaisquer valores.

Assim, para valores de ϕ e ψ variando dentro de intervalos fixados, foram calculadas as coordenadas do anel benzênico, fatores de estrutura e fator R, para um conjunto limitado de reflexões. Quando as coordenadas se aproximassem de seu valor real de veria-se obter um fator R mínimo.

No cálculo de fatores de estrutura, utilizou-se a expressão simplificada como indicada nas Tabelas Internacionais de Cristalografia, tomo I⁽³⁵⁾. A expressão é:

$$|F(\tilde{h})| = \left\{ \left[\sum_r f_r A_r \right]^2 + \left[\sum_r f_r B_r \right]^2 \right\}^{1/2} \quad (4.1)$$

onde $\sum_r$ indica soma sobre os átomos independentes, f_r são seus fatores de espalhamento atômico e A_r e B_r representam as somas das partes real e imaginária de $F(\tilde{h})$ devidas aos átomos equivalentes na cela unitária. Para o grupo espacial F23, temos:

$$\begin{aligned} A &= 16 \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} \cos^2 2\pi \frac{k+l}{4} \{ \cos 2\pi hx \cos 2\pi ky \cos 2\pi lz + \cos 2\pi kx \cos 2\pi ly \cos 2\pi hz + \\ &\quad \cos 2\pi lx \cos 2\pi hy \cos 2\pi kz \} \\ B &= -16 \cos^2 2\pi \frac{h+k}{4} \cos^2 2\pi \frac{k+l}{4} \{ \sin 2\pi hx \sin 2\pi ky \sin 2\pi lz + \sin 2\pi kx \sin 2\pi ly \sin 2\pi hz + \\ &\quad \sin 2\pi lx \sin 2\pi hy \sin 2\pi kz \} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Assim na soma em 4.1 entrarão os 3 átomos conhecidos mais os átomos do anel, para cada posição deste, cada qual com seu fator de espalhamento atômico f_r e com um fator de ocupação 0,5 devido à desordem. Da Fig. 12 no Capítulo II, vemos que o decaimento do poder de espalhamento com o ângulo de Bragg θ , é mais acentuado para os átomos de menor número atômico. Como exemplo, graficamos na Fig. 34 a relação entre os fatores de espalhamento atômico dos átomos de C e Eu (f_C/f_{Eu}) em função de $\sin \theta/\lambda$.

Fig. 34- Relação entre os fatores de espalhamento atômico dos átomos de C e Eu em função de $\sin \theta / \lambda$.

Assim, para reflexões com alto valor de $\sin \theta / \lambda$ contribuirão principalmente apenas os átomos pesados. Com o intuito então de ampliar o efeito dos átomos leves na busca da posição dos anéis fenílicos, calculou-se fatores de estrutura para um subconjunto de reflexões com baixo $\sin \theta / \lambda$. Além disso, como os átomos pesados têm muito mais elétrons que os átomos de carbono, é de se esperar que reflexões com intensidade alta sejam por eles dominadas. Por esta razão as reflexões incluídas no cálculo de fatores de estrutura no processo de busca dos anéis foram limitadas a um valor máximo de intensidade convenientemente escolhido.

Todos estes cálculos foram implementados em um programa cujo fluxograma de operações está na Fig. 35. Uma listagem completa do programa está no Anexo II. Na Tabela XI temos uma listagem de saída do programa, no qual os ângulos ϕ e ψ foram variados entre seus valores mínimo e máximo, com um intervalo de 10° . Pode-se notar claramente a existência de dois mínimos distintos, um para

$\phi = 50^\circ$ e $\psi = 140^\circ$ e outro para $\theta = -50^\circ$ e $\psi = 50^\circ$, correspondendo aos dois grupos fenil independentes.

O programa foi rodado outras vezes em torno destes valores de ϕ e ψ , utilizando-se intervalos angulares menores e também para alguns valores de θ próximos ao ângulo tetraédrico. Desta forma, duas posições independentes e estereoquimicamente consistentes foram encontradas. Comparando as posições atômicas determinadas pelo método acima com o mapa de Fourier-Diferença feito anteriormente, pode-se identificar picos próximos àquelas posições, os quais, no entanto, não podiam ser associados a átomos devido ao grande ruído do mapa.

Os átomos dos anéis foram então refinados anisotropicamente em torno destas posições, como grupos rígidos, com a distância P-C constrangida ao valor $1,81 \text{ \AA}$ com um desvio padrão de $0,02 \text{ \AA}$. Neste grupo rígido foram incluídos os átomos de hidrogênio a uma distância de $1,01 \text{ \AA}$ dos respectivos átomos de carbono do anel, todos com um fator de temperatura comum de $0,05 \text{ \AA}^2$. O fator R caiu para perto de 0,15.

Uma síntese de Fourier subsequente apresentou cinco primeiros picos em posições que podiam ser atribuídas a átomos de cloro dos ânions percloratos. A ocupação total destas cinco posições é muito maior que os 12 átomos de cloro esperados dentro da cela unitária, indicando também que estes átomos apresentam desordem ocupacional. O refinamento dos fatores de ocupação destes átomos, com seus fatores de temperatura fixos em $0,09 \text{ \AA}^2$ e o resto da estrutura também fixa, forneceu um fator R de cerca de 11%. Os fatores de ocupação dos átomos de cloro somados deram 0,28, o que se compara bastante bem com o valor 0,25 ($= 12/48$) esperado para a ocupação total dos cloros na cela unitária.

No entanto, somente um destes picos dá uma contribuição significativa (0,166) à ocupação dos cloros. Como o refinamento

Fig. 35- Fluxograma de operações do programa para a localização dos grupos fenil na estrutura $\text{Eu}(\text{C}_{10}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$.

Tabela XI- Listagem de saída do programa para a localização dos grupos fenil na estrutura $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$.

FOBS(MAX) = 200.00
 FOBS(MIN) = 0.00
 FOBS/SIGF(MIN) = 4.00
 SINTH/LAM(MAX) = 0.30
 NUMERO DE REFLEXOES NO CALCULO = 50
 FATOR R INICIAL = 0.289
 COORDENADAS DO FOSFORO = 0.25000 0.25000 0.06400
 DISTANCIA P-C = 1.810
 DISTANCIA C-C NO FENIL = 1.390
 ANGULO TETRAEDRICO O-P-C = 109.50
 LADO DA CELA UNITARIA = 20.29
 FI MINIMO, FI MAXIMO E VAR. DE FI = 90.00 -80.00 -10.00
 PSI MINIMO, PSI MAXIMO E VAR. DE PSI = 0.00 170.00 10.00

	90.0	80.0	70.0	60.0	50.0	40.0	30.0	20.0	10.0
0.0	0.360	0.319	0.278	0.271	0.297	0.322	0.310	0.316	0.318
10.0	0.353	0.310	0.272	0.266	0.323	0.332	0.315	0.321	0.325
20.0	0.345	0.319	0.272	0.266	0.342	0.344	0.326	0.328	0.336
30.0	0.339	0.334	0.273	0.274	0.345	0.351	0.336	0.333	0.347
40.0	0.344	0.337	0.275	0.272	0.331	0.357	0.351	0.346	0.356
50.0	0.357	0.330	0.284	0.271	0.319	0.357	0.361	0.358	0.364
60.0	0.373	0.335	0.311	0.288	0.321	0.347	0.354	0.365	0.380
70.0	0.394	0.348	0.333	0.315	0.335	0.334	0.339	0.357	0.390
80.0	0.420	0.370	0.339	0.327	0.340	0.328	0.317	0.343	0.391
90.0	0.439	0.392	0.343	0.324	0.330	0.322	0.306	0.341	0.395
100.0	0.432	0.404	0.353	0.308	0.307	0.318	0.307	0.343	0.394
110.0	0.407	0.410	0.362	0.296	0.285	0.312	0.316	0.354	0.381
120.0	0.386	0.400	0.361	0.293	0.268	0.299	0.327	0.359	0.367
130.0	0.370	0.386	0.355	0.291	0.256	0.295	0.342	0.365	0.361
140.0	0.357	0.367	0.338	0.281	0.250	0.301	0.346	0.362	0.354
150.0	0.351	0.356	0.324	0.272	0.254	0.310	0.344	0.349	0.343
160.0	0.351	0.344	0.316	0.271	0.268	0.319	0.331	0.335	0.327
170.0	0.356	0.330	0.297	0.270	0.281	0.323	0.313	0.323	0.319
	0.0	-10.0	-20.0	-30.0	-40.0	-50.0	-60.0	-70.0	-80.0
0.0	0.344	0.321	0.312	0.301	0.320	0.298	0.270	0.289	0.328
10.0	0.341	0.320	0.324	0.307	0.317	0.286	0.273	0.299	0.336
20.0	0.339	0.332	0.339	0.328	0.314	0.274	0.271	0.313	0.356
30.0	0.337	0.350	0.350	0.337	0.309	0.261	0.267	0.325	0.368
40.0	0.348	0.367	0.364	0.340	0.302	0.256	0.273	0.336	0.372
50.0	0.363	0.377	0.367	0.335	0.303	0.255	0.281	0.349	0.387
60.0	0.380	0.384	0.362	0.324	0.307	0.268	0.282	0.354	0.399
70.0	0.404	0.394	0.349	0.312	0.309	0.284	0.285	0.353	0.401
80.0	0.429	0.401	0.338	0.298	0.307	0.297	0.297	0.345	0.395
90.0	0.438	0.397	0.334	0.292	0.309	0.318	0.310	0.337	0.394
100.0	0.420	0.391	0.339	0.302	0.318	0.327	0.324	0.340	0.384
110.0	0.396	0.394	0.360	0.322	0.328	0.328	0.317	0.337	0.369
120.0	0.372	0.390	0.369	0.341	0.337	0.321	0.290	0.315	0.357
130.0	0.355	0.374	0.360	0.352	0.347	0.318	0.266	0.288	0.355
140.0	0.343	0.366	0.343	0.344	0.354	0.323	0.264	0.282	0.353
150.0	0.333	0.359	0.327	0.333	0.353	0.335	0.271	0.277	0.344
160.0	0.336	0.347	0.318	0.322	0.348	0.333	0.269	0.281	0.324
170.0	0.341	0.330	0.312	0.306	0.337	0.320	0.265	0.284	0.319

dos outros quatro átomos de cloro nada adiciona a uma interpretação física coerente da estrutura, decidiu-se não incluí-los no modelo final.

Nenhum dos átomos de oxigênio dos grupos ClO_4^- nem o átomo de nitrogênio do ligante puderam ser localizados. Este modelo incompleto produziu um fator R final de 12,4%.

As correções aos parâmetros num último ciclo de refinamento por mínimos quadrados foram todas inferiores a 10% dos correspondentes desvios-padrão. Os fatores de espalhamento atômico utilizados foram os dados por Cromer & Waber⁽⁷⁰⁾ e os coeficientes de correção por dispersão anômala foram os dados por Cromer & Ibers⁽⁷¹⁾. Todos os cálculos foram executados no Computador VAX-780 com o sistema de programas SHELX-76⁽⁷⁵⁾.

As coordenadas atômicas finais (exceto hidrogênios) bem como os fatores de temperatura isotrópicos (B_{eq}) calculados segundo a equação 2.97 estão na Tabela XII. Na Tabela XIII temos as coordenadas dos átomos de hidrogênio. Na Tabela XIV temos os parâmetros térmicos anisotrópicos e na Tabela XV temos as distâncias e ângulos entre ligações. A listagem final de todos os fatores de estrutura observados e calculados está no Anexo III.

Por razões didáticas, as Tabelas citadas acima contém também os dados relativos à estrutura do complexo $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$, cuja solução e refinamento descreveremos a seguir.

Tabela XII- Coordenadas atômicas com os desvios-padrão estimados entre parênteses e respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes calculados pela expressão 2.97 para as estruturas $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$, Ln = Eu, La.

ATOMO	X/A	Y/B	Z/C	B(EQ)
a) Complexo de Europio				
Eu	0.25	0.25	0.25	3.6(1)
P	0.25	0.25	0.0654(3)	9.1(7)
O	0.25	0.25	0.138(1)	5.(1)
Cl	0	0.330(2)	0	4.(1)
C(1)	0.188(2)	0.1915(9)	0.039(2)	9.(1)
C(2)	0.140(2)	0.2096(9)	-0.007(2)	9.(1)
C(3)	0.092(2)	0.1645(9)	-0.026(2)	9.(1)
C(4)	0.092(2)	0.1012(9)	0.000(2)	9.(1)
C(5)	0.139(2)	0.0831(9)	0.047(2)	9.(1)
C(6)	0.187(2)	0.1283(9)	0.066(2)	9.(1)
C(7)	0.318(2)	0.220(2)	0.015(1)	21.(1)
C(8)	0.365(2)	0.180(2)	0.044(1)	21.(1)
C(9)	0.427(2)	0.173(2)	0.015(1)	21.(1)
C(10)	0.442(2)	0.208(2)	-0.042(1)	21.(1)
C(11)	0.395(2)	0.249(2)	-0.072(1)	21.(1)
C(12)	0.333(2)	0.255(2)	-0.043(1)	21.(1)
b) Complexo de Lantânio				
La	0.5	0.5	0.5	9.0(2)
O(1)	0.099(1)	0.045(2)	0.451(2)	8.(1)
P	0.1428(7)	0.0680(8)	0.3987(7)	7.1(7)
N	0.115(2)	0.049(3)	0.326(2)	12.(1)
C(1)	0.152(2)	0.1577(9)	0.403(1)	14.(1)
C(2)	0.164(2)	0.1949(9)	0.345(1)	14.(1)
C(3)	0.177(2)	0.2634(9)	0.350(1)	14.(1)
C(4)	0.177(2)	0.2948(9)	0.412(1)	14.(1)
C(5)	0.165(2)	0.2576(9)	0.470(1)	14.(1)
C(6)	0.152(2)	0.1890(9)	0.465(1)	14.(1)
C(7)	0.226(1)	0.034(2)	0.409(1)	11.(1)
C(8)	0.250(1)	0.021(2)	0.473(1)	11.(1)
C(9)	0.313(1)	-0.007(2)	0.482(1)	11.(1)
C(10)	0.352(1)	-0.023(2)	0.426(1)	11.(1)
C(11)	0.327(1)	-0.011(2)	0.362(1)	11.(1)
C(12)	0.264(1)	0.018(2)	0.353(1)	11.(1)
Cl(1)	0.3730(8)	0.3730(8)	0.3730(8)	*
O(Cl1)	0.4118(9)	0.4118(9)	0.4118(9)	11.(1)
O'(Cl1)	0.365(4)	0.403(3)	0.314(2)	*
Cl(2)	0.139(1)	0.139(1)	0.139(1)	12.3(7)
O(Cl2)	0.100(1)	0.100(1)	0.100(1)	33.(1)
O'(Cl2)	0.156(4)	0.105(2)	0.194(2)	25.(1)

Tabela XIII- Coordenadas atômicas com desvios-padrão estimados entre parênteses dos átomos de hidrogênio nas estruturas $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$, Ln = Eu, La.

ATOMO	X/A	Y/B	Z/C
a) Complexo de Europio			
H(C2)	0.141(2)	0.2586(9)	-0.028(2)
H(C3)	0.056(2)	0.1785(9)	-0.062(2)
H(C4)	0.055(2)	0.0662(9)	-0.015(2)
H(C5)	0.139(2)	0.0341(9)	0.068(2)
H(C6)	0.224(2)	0.1142(9)	0.102(2)
H(C8)	0.353(2)	0.153(2)	0.088(1)
H(C9)	0.464(2)	0.142(2)	0.038(1)
H(C10)	0.491(2)	0.203(2)	-0.065(1)
H(C11)	0.407(2)	0.275(2)	-0.116(1)
H(C12)	0.296(2)	0.286(2)	-0.066(1)
b) Complexo de Lantanio			
H(C2)	0.164(2)	0.1707(9)	0.297(1)
H(C3)	0.186(2)	0.2922(9)	0.305(1)
H(C4)	0.187(2)	0.3478(9)	0.416(1)
H(C5)	0.165(2)	0.2818(9)	0.518(1)
H(C6)	0.143(2)	0.1602(9)	0.510(1)
H(C8)	0.220(1)	0.034(2)	0.517(1)
H(C9)	0.332(1)	-0.017(2)	0.532(1)
H(C10)	0.401(1)	-0.046(2)	0.433(1)
H(C11)	0.357(1)	-0.023(2)	0.319(1)
H(C12)	0.245(1)	0.027(2)	0.304(1)

Tabela XIV- Parâmetros térmicos anisotrópicos com seus desvios-padrão estimados entre parênteses para as estruturas $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$, Ln = Eu, La.

ATOMO	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
a) Complexo de Europio						
P	0.19(2)	0.11(1)	0.050(7)	0	0	-0.02(3)
O	0.08(2)	0.07(2)	0.05(1)	0	0	-0.05(3)
Cl	0.06(2)	0.08(2)	0.04(2)	0	-0.01(2)	0
O(1)	0.11(3)	0.13(3)	0.05(2)	-0.02(2)	-0.02(2)	0.00(3)
O(7)	0.38(4)	0.36(4)	0.03(2)	-0.02(3)	0.04(3)	-0.08(4)
b) Complexo de Lantanio						
La	0.114(4)	0.114(4)	0.114(4)	0.082(5)	0.082(5)	0.082(5)
O(1)	0.05(2)	0.12(2)	0.13(2)	0.01(2)	0.04(2)	-0.05(2)
P	0.07(1)	0.14(1)	0.07(1)	0.01(1)	0.008(9)	0.01(1)
N	0.17(3)	0.20(3)	0.10(2)	-0.04(2)	-0.06(2)	0.00(3)
O(1)	0.21(2)	0.12(2)	0.21(3)	-0.02(2)	-0.01(2)	0.00(2)
O(7)	0.10(2)	0.17(2)	0.15(2)	0.01(2)	0.00(2)	0.02(2)
Cl(1)	0.06(1)	0.06(1)	0.06(1)	-0.04(1)	-0.04(1)	-0.04(1)
Cl(2)	0.16(1)	0.16(1)	0.16(1)	0.03(1)	0.03(1)	0.03(1)
O(Cl1)	0.14(3)	0.14(3)	0.14(3)	-0.06(3)	-0.06(3)	-0.06(3)
O'(Cl1)	0.13(3)	0.30(3)	0.05(3)	0.09(3)	-0.07(3)	-0.05(3)
O(Cl2)	0.42(3)	0.42(3)	0.42(3)	-0.09(3)	-0.09(3)	-0.09(3)
O'(Cl2)	0.43(3)	0.24(3)	0.27(3)	0.04(3)	-0.05(3)	0.13(3)

Tabela XV- Distâncias (Å) e ângulos (°) entre ligações com desvios-padrão estimados entre parênteses para as estruturas $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$, $\text{Ln}=\text{Eu}$, La .

a) Complexo de Europio

Eu-O	2.27(2)	O-P-C(1)	107.(1)
P-O	1.47(2)	O-P-C(7)	124.(1)
P-C(1)	1.81(3)	C(1)-P-C(7)	98.(2)
P-C(7)	1.81(3)	P-C(1)-C(2)	120.(2)
		P-C(1)-C(6)	119.(2)
		P-C(7)-C(8)	118.(3)
		P-C(7)-C(12)	118.(3)

b) Complexo de Lantânio

La-O	2.40(3)	La-O-P	157.(1)
P-O	1.44(3)	O-P-N	112.(2)
P-N	1.60(4)	O-P-C(1)	110.(2)
P-C(1)	1.80(1)	N-P-C(1)	108.(2)
P-C(7)	1.81(1)	O-P-C(7)	111.(2)
C1(1)-O(C11)	1.34(2)	N-P-C(7)	109.(2)
C1(1)-O'(C11)	1.33(2)	C(1)-P-C(7)	106.(2)
C1(2)-O(C12)	1.35(2)	P-C(1)-C(2)	120.(1)
C1(2)-O'(C12)	1.34(2)	P-C(1)-C(6)	119.(1)
		P-C(7)-C(8)	119.(1)
		P-C(7)-C(12)	120.(1)

4.3.3- Solução e Refinamento da Estrutura do Complexo $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$

A análise dos fatores de estrutura observados indica que as condições de existência para reflexões são: $0kl$, $k = 2n$, $h0l$, $l = 2n$; $hk0$, $h = 2n$. Estas condições caracterizam sem ambiguidade o grupo espacial $\text{Pa}3$, de nº 205 nas Tabelas Internacionais de Cristalografia, tomo I. Eliminando então as extinções sistemáticas do conjunto de reflexões independentes já promediadas, restam 1637 reflexões das quais apenas 454 têm intensidade $I > 3\sigma(I)$ e que foram utilizadas na solução e refinamento da estrutura.

Da mesma forma que na estrutura do complexo de Európio, $Z = 4$, ou seja, devemos ter 4 átomos de La na cela unitária. Como no grupo espacial $\text{Pa}3$ um átomo em posição geral é levado, devido aos elementos de simetria, a outras 23 posições dentro da cela unitária, conclui-se que os lantanídeos devem estar em posição especial

de ocupação 4. Neste grupo espacial existem duas destas posições que são independentes, ambas com simetria local $\bar{3}$ (um centro de simetria pelo qual passa um eixo de ordem 3). No nosso caso, a escolha de uma delas é arbitrária e apenas representa uma definição da origem.

Uma síntese de Fourier-Diferença, com fases calculadas com o átomo pesado colocado na posição especial $1/2, 1/2, 1/2$, de simetria puntual $\bar{3}$, permitiu identificar os átomos de oxigênio e fósforo (grupo P = 0) do único ligante DPPA independente. Estes átomos, e portanto todo o ligante, estão em posição geral aparecendo então num total de 24 vezes dentro da cela unitária, o que fornece a estequiometria esperada para o complexo, indicando assim que neste caso o ligante não está desordenado.

Ciclos de refinamento por mínimos quadrados com fatores de temperatura isotrópicos, alternados com sínteses de Fourier, permitiram localizar todos os átomos (exceto hidrogênios) do grupo DPPA. Um mapa diferença neste estágio, indicou dois picos sobre o eixo de ordem 3, os quais foram associados a átomos de cloro. Um átomo sobre o eixo de ordem 3 tem multiplicidade 8. Assim, os dois picos associados a cloros produzem uma ocupação total de 16 átomos na cela unitária. Como a estequiometria prevê apenas 12 átomos de cloro por cela unitária, estes apresentam, portanto, de sordem ocupacional. Fixando os fatores de temperatura destes áto mos em um valor comum de $0,06 \text{ \AA}^2$, bem como fixando o resto da estrutura, seus números de ocupação refinam para cerca de $1/6$ (Cl(1)) e $1/3$ (Cl(2)) respectivamente, dando assim uma ocupação total de 12 átomos de cloro por cela unitária, como esperado.

O refinamento com fatores de temperatura anisotrópicos (exceto La) no qual inclui-se os átomos encontrados até este estágio forneceu um fator R de 0,24.

Neste refinamento, o fator de temperatura da terra rara

convergiu para o valor $0,092 \text{ \AA}^2$, muito alto para um átomo pesado. Este fato sugeriu a possibilidade do átomo de La apresentar desordem posicional. Para testar esta hipótese, dois átomos de La, cada qual com ocupação 2/24, foram colocados próximos à posição especial $1/2, 1/2, 1/2$ e com liberdade para refinar sua posição ao longo do eixo de ordem 3. Este refinamento convergiu com os átomos a $0,25 \text{ \AA}$ do centro $\bar{3}$ e observou-se uma dramática redução do fator R de 0,24 para 0,14. Um efeito similar sobre o valor do fator R foi observado quando o átomo de Lantânio, com sua posição fixa ao centro de simetria sobre o eixo de ordem 3, foi refinado anisotropicamente. Este foi o esquema escolhido para o modelo final. Um mapa diferença neste estágio mostrou alguns pequenos picos em torno dos átomos de cloro, os quais foram interpretados como átomos de oxigênio desordenados dos grupos perclorato.

O refinamento anisotrópico foi feito com os anéis do DPPA tratados como grupos rígidos, com seus átomos de hidrogênio incluídos, colocados a $1,01 \text{ \AA}$ dos seus correspondentes átomos de C e a todos atribuído um mesmo fator de temperatura de $0,06 \text{ \AA}^2$, e com a distância P-C constrangida ao valor $1,81(2) \text{ \AA}$. Também neste refinamento, os percloratos foram tratados como grupos tetraédricos rígidos com a distância Cl-O constrangida ao valor $1,34(2) \text{ \AA}$. O fator R final foi 13,3%.

Os tensores térmicos anisotrópicos dos átomos Cl(1) e O'(Cl1) assumiram valores não definido-positivos, provavelmente devido a sua desordem.

Como na estrutura do complexo com Európio, as correções aos parâmetros num último ciclo de refinamento foram todas inferiores a 10% dos correspondentes desvios-padrão estimados. Os fatores de espalhamento atômicos e os coeficientes de correção por dispersão anômala utilizados foram os já citados^(70,71), bem como o sistema de programas utilizado⁽⁷⁵⁾.

Os dados finais da estrutura do Complexo de Lantânio es
tão contidos nas Tabelas XII, XIII, XIV e XV. Um desenho do cátion
(lantânídeo + ligantes) pode ser visto na Fig. 36.

Fig. 36- Projeção do cátion (La + 6DPPA) da estrutura $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$.

4.3.4- Descrição das Estruturas e Conclusões

Como visto na Fig. 31, o cátion do complexo de Eu é coordenado pelos átomos de oxigênio de seis grupos DPPA numa configuração cristalograficamente octaédrica. O grupo fosforil está alinhado com o átomo de Eu ao longo de um eixo de ordem 2 e com uma

distância interatômica Eu-O de 2,27(2) Å, idêntica à obtida por Castellano et al.⁽⁷⁶⁾ na estrutura do complexo do sal Hexafluoroarsenato de Európio com tetrametiluréia $[\text{Eu}(\text{AsF}_6)_3 \cdot 3(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O})]$.

A alta simetria local da posição especial do átomo de Eu faz com que todos os outros átomos além do oxigênio e fósforo sejam desordenados. Há duas posições independentes para anéis fenílicos, cada qual com meia-ocupação. As outras duas são geradas pelo eixo de ordem 2 (ver Fig. 32). Isto possibilita que o arranjo local em torno do átomo de Eu seja diferente em diferentes posições ao longo da cela unitária e mesmo do cristal. Embora possa-se imaginar várias maneiras em que estes arranjos possam ser efetuados, é concebível supor que haja apenas um padrão dominante como sugerido pelo fato de que não se observa desdobramento ou mesmo alargamento da banda de infravermelho $\nu_{\text{P=O}}$, como consta no trabalho de Vicentini e Dunstan⁽¹¹⁾ do qual reproduzimos a Tabela XVI que se segue.

Em outro trabalho, Carvalho, Vicentini & Zinner⁽¹²⁾ estudaram, entre outros, o espectro de fluorescência do complexo de Európio. Este espectro, que reproduzimos na Fig. 37, mostra uma banda fraca correspondente a uma transição $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_0$ e duas bandas fortes correspondentes a transições $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$, respectivamente. Comparando as bandas observadas com a Tabela XVII extraída do trabalho de Forsberg⁽⁷⁷⁾, vemos que as transições $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_J$, $J = 0, 2$ são incompatíveis com uma simetria de coordenação O_h (octaédrica) e foram interpretadas como uma distorção da simetria local de O_h para C_{4v} . Nossos resultados cristalográficos, no entanto, indicam uma simetria de coordenação perfeitamente octaédrica, o que leva a atribuir estes efeitos no espectro a distorções dinâmicas da simetria O_h devido a efeitos térmicos. Esta hipótese é também apoiada pelo fato de que a intensidade relativa da banda "proibida" $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ diminui sensivelmente com a temperatura.

Tabela XVI- Dados dos espectros de infravermelho (cm^{-1}) para os complexos de lantanídeos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}^{(11)}$.

Composto	$\nu_{\text{as.NH}_2}$	$\nu_{\text{s.NH}_2}$	$\nu_{\text{P=O}}$	$\nu_{\text{P-N}}$	$\nu_{\text{3O-ClO}_3}$	$\nu_{\text{1O-ClO}_3}$
DPPA (solução de CHCl_3)	3484	3401				
DPPA (moído com Nujol)	3305	3165	1176	915		
$\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3483	3367	1153-1141	925	1101-1093-1080	1038
$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3497	3378	1151-1141	929	1096-1078	1035
$\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3413	3322	1139	928	1095-1074	1031
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3401	3322	1140	929	1094-1075	1032
$\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3436	3356	1144	931	1101	1035
$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3460	3333	1143	933	1086	1034
$\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3483	3344	1151-1140	936	1096-1080	1032
$\text{Tb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3472	3333	1149-1140	939	1104-1098-1080	1034
$\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3472	3322	1153-1140	939	1103-1089-1079	1034
$\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3425	3300	1149-1142	935	1096-1075	1031
$\text{Er}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3460	3333	1151-1139	936	1103-1091-1079	1031
$\text{Tm}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3460	3333	1152-1140	936	1093-1075	1031
$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3448	3322	1155-1140	933	1095-1076	1036
$\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3472	3344	1153-1140	936	1107-1091-1078	1034
$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$	3436	3305	1155-1140	940	1103-1095	1031

Fig. 37- Espectro de emissão a 77 K do complexo $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}^{(12)}$.

No complexo de Lantânio, o cátion é também coordenado aos átomos de oxigênio de seis grupos DPPA, porém numa configuração de um antiprisma trigonal como representada na Fig. 38.

Fig. 38- Coordenação antiprismática trigonal da estrutura $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$.

Tabela XVII- Desdobramento dos níveis 7F_J e atividade^(a) das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ para o íon Eu(III). (Tabela extraída do trabalho de Forsberg⁽⁷⁶⁾).

Simetria	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4
	Γ^{b} DE DM	Γ DE DM	Γ DE DM	Γ DE DM	Γ DE DM
5D_0	$A_1 - -$	$T_1 + +$	$E - -$ $T_2 - -$	$A_2 - -$ $T_1 + +$ $T_2 - -$	$A_1 - -$ $E - -$ $T_1 + +$ $T_2 - -$
5D_1	$A_1 - -$	$T_1 - +$	$E - -$ $T_2 + +$	$A_2 - -$ $T_1 - -$ $T_2 + +$	$A_1 - -$ $E - -$ $T_1 - -$ $T_2 + +$
5D_2	$A_1 - -$	$A_2 + +$ $E + +$	$A_1 - -$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $E + +$	$A_2 + +$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $2E + +$	$2A_1 - -$ $A_2 + +$ $E - -$ $B_1 - -$ $2E + +$
5D_3	$A_1 - -$	$A_2 + +$ $E + +$	$A_1 - -$ $2E + +$	$A_1 - -$ $2A_2 + +$ $2E + +$	$2A_1 - -$ $A_2 + +$ $3E + +$
${}^5D_{3b}$	$A_1 - -$	$A_2 - +$ $E' - +$	$A_1 - -$ $A_2 - +$ $E' - +$ $E'' - +$	$A_2 - +$ $E' - +$ $A_1' - -$ $A_2' - +$ $E' - +$	$A_1 - -$ $2E' - +$ $A_1' - -$ $A_2' - +$ $E' - +$
${}^5D_{2d}$	$A_1 - -$	$A_2 - +$ $E + +$	$A_1 - -$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $E + +$	$A_2 - +$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $2E + +$	$2A_1 - -$ $A_2 - +$ $D_1 - -$ $B_2 - -$ $2E + +$
5D_2	$A - -$	$B_1 + +$ $B_2 + +$ $B_3 + +$	$2A - -$ $B_1 + +$ $B_2 + +$ $B_3 + +$	$A - -$ $2B_1 + +$ $2B_2 + +$ $2B_3 + +$	$3A - -$ $2B_1 + +$ $2B_2 + +$ $2B_3 + +$
${}^5D_{4v}$	$A_1 + -$	$A_2 - +$ $E + +$	$A_1 + -$ $B_1 - -$ $B_2 - -$ $E + +$	$A_2 - +$ $B_1 - -$ $E_2 - -$ $2E + +$	$2A_1 + -$ $A_2 - +$ $E_1 - -$ $B_2 - -$ $2E + +$
${}^5D_{3v}$	$A_1 + -$	$A_2 - +$ $E + +$	$A_1 + -$ $2E + +$	$A_1 + -$ $2A_2 - +$ $2E + +$	$2A_1 + -$ $A_2 - +$ $3E + +$
${}^5D_{3b}$	$A_1' - +$	$A' - +$ $E'' - +$	$A' - +$ $E' - +$ $E'' - +$	$A' - +$ $E' - +$ $2A_2'' - +$ $E'' - +$	$A' - +$ $2E' - +$ $2A'' - +$ $E'' - +$
${}^5D_{2v}$	$A_1 + -$	$A_2 - +$ $B_1 + +$ $B_2 + +$	$2A_1 + -$ $A_2 - +$ $B_1 + +$ $B_2 + +$	$A_1 + -$ $2A_2 - +$ $2B_1 + +$ $2B_2 + +$	$3A_1 + -$ $2A_2 - +$ $2B_1 + +$ $2B_2 + +$
5D_4	$A + +$	$A + +$ $E + +$	$A + +$ $2E - -$ $E + +$	$A + +$ $2B - -$ $2E + +$	$3A + +$ $2B - -$ $2E + +$
5D_3	$A + +$	$A + +$ $E + +$	$A + +$ $2E + +$	$3A + +$ $2E + +$	$3A + +$ $3E + +$
5D_2	$A + +$	$A + +$ $2E + +$	$3A + +$ $2E + +$	$3A + +$ $4E + +$	$5A + +$ $4E + +$
5D_1	$A' + +$	$A'' + +$ $2A'' + +$	$3A' + +$ $2A'' + +$	$3A' + +$ $2A'' + +$	$5A' + +$ $4A'' + +$

a - Transições fortes de caráter dipolo magnético esperadas somente para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J-ímpar) é usualmente fraca para transições de caráter dipolo elétrico.

b - Abreviações e símbolos: Γ representação irredutível, DE, transição permitida por dipolo elétrico; DM, transição permitida por dipolo magnético.

Da Fig. 38 vemos que o antiprisma trigonal é um octaédro distorcido ao longo do eixo de ordem 3. Se a distância La-O observada é $2,40(3) \text{ \AA}$ (ver Tabela XV) e se a coordenação fosse perfeitamente octaédrica, deveríamos ter $h = 2,94 \text{ \AA}$. No nosso caso, $h = 2,59 \text{ \AA}$ e portanto o octaédro está achatado ao longo do eixo de ordem 3.

A distância Ln-O é maior no caso Ln = La ($2,40 \text{ \AA}$) do que Ln = Eu ($2,27 \text{ \AA}$). Isto é de fato esperado pois apesar de possuir número atômico menor ($N_{\text{La}} = 57$, $N_{\text{Eu}} = 63$), o átomo de Lantânio possui raio iônico maior ($r_{\text{La}} = 1,50$, $r_{\text{Eu}} = 1,087 \text{ \AA}$). Este efeito se deve ao fato de que estes elementos possuem a camada eletrônica mais externa idêntica ($6s^2$), diferindo apenas nas camadas mais internas [$5d^1$ (La) e $4f^7$ (Eu)]. Desta forma, aumentando-se o número atômico temos mais carga positiva a atrair a camada externa que determina o raio do átomo, o qual, então, é reduzido.

A distância interatômica La-O de $2,40(3) \text{ \AA}$ é muito menor que a distância média La-O de $2,54(1)$ observada na estrutura do complexo de Hexafluorofosfato de Lantânio com N,N,N',N'-tetrametilurêia determinada por Castellano e Becker⁽⁴⁾. Este efeito é parcialmente devido às diferentes vizinhança e número de coordenação nos dois casos mas também se supõe que a distância La-O esteja subestimada no presente caso. Isto seria atribuído à desordem do átomo de Lantânio mencionada na seção prévia. Esta desordem dá lugar a um fator de temperatura incomumente alto o qual, por sua vez, produz a diminuição aparente das distâncias interatômicas, que envolvem este átomo, como descrito por Busing & Levi⁽⁷⁸⁾. De fato, diagonalizando o tensor térmico (seção 2.8) do átomo de La, dado na Tabela XIV, com uma matriz ortogonal que transforma a direção $[100]$ em $[111]$, por exemplo

$$\begin{bmatrix} 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} & 1/\sqrt{3} \\ 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} & 0 \\ 1/\sqrt{6} & 1/\sqrt{6} & -2/\sqrt{6} \end{bmatrix}$$

obtêm-se os valores transformados:

$$\langle u_1^2 \rangle = 0,278(4) \text{ \AA}^2 \quad \text{e} \quad \langle u_2^2 \rangle = \langle u_3^2 \rangle = 0,031(4) \text{ \AA}^2$$

os quais claramente mostram o aparente movimento térmico anômalo ao longo do eixo de ordem 3 citado anteriormente.

A análise do espectro de infravermelho deste complexo, cujos dados constam da Tabela XVI, mostra um desdobramento da linha $\nu_{\text{P=O}}$, o qual foi atribuído pelos autores⁽¹¹⁾ à existência de ligantes não equivalentes no estado sólido. De fato, foi citado na seção anterior, quando da descrição do refinamento da estrutura, que a dramática redução do fator R de 24 para 14% foi obtida refinando-se 2 átomos isotrópicos de La, cada um com meia ocupação, em torno do centro $\bar{3}$ e ao longo do eixo de ordem 3. O refinamento converge com os átomos separados de 0,25 Å do centro $\bar{3}$. Assim, neste modelo, em algumas celas unitárias teremos a terra rara deslocada para um lado do centro de simetria e em outras celas para o outro. Nestes complexos então, o lantanídeo estaria mais próximo de três átomos de oxigênio (p. ex. os três átomos da base superior da Fig. 38) e mais distante dos outros três átomos de O do complexo (neste exemplo, os três átomos da base inferior da Fig. 38). Desta forma teríamos realmente dois tipos distintos de ligantes, o que então daria lugar ao citado desdobramento da linha $\nu_{\text{P=O}}$ do espectro de infravermelho.

A causa desta desordem posicional do átomo de Lantânio poderia ser entendida em função da configuração do cátion e dos ânions na cela unitária. De acordo com a Tabela XII, os átomos de cloro Cl(1) e Cl(2) estão sobre o eixo de ordem 3 que passa pelo

Lantanídeo. Assim, a configuração ao longo de um dos eixos de ordem 3 do cristal seria o seguinte:

A = Cl(2)

B = Cl(1)

Fig. 39- Configuração de cátions e ânions ao longo de um eixo de ordem 3 do cristal de $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$. A

Como o átomo A(Cl(2)) apresenta ocupação completa (1/3) e o átomo B(Cl(1)) apresenta meia ocupação (1/6) a distribuição dos ânions em relação à terra rara não será simétrica, porém tendo mais átomos de cloro para um lado do que para outro em diferentes posições ao longo do cristal. Esta assimetria provocaria então um pequeno deslocamento do lantanídeo em relação ao centro $\bar{3}$, na direção em que há mais átomos de cloro. Os ligantes certamente não acompanham o átomo de La em seu deslocamento, fato este evidenciado pela análise dos tensores térmicos diagonalizados dos átomos do ligante, os quais não apresentam deslocamentos médios quadráticos dominantes na direção paralela ao eixo de ordem 3.

Um aspecto interessante a ser discutido nestas estruturas, bem como na grande maioria das outras estruturas de complexos de lantanídeos com ligantes orgânicos determinadas no Laboratório de Cristalografia do DFCM-IFQSC, é o aparecimento de desordem em diversas formas e dimensões. Nas estruturas com coordenação 8 e 9 (3,4,79,80) observa-se em geral desordem nos ânions, manifestada através de altos fatores de vibração térmica. Nestes casos, a simetria puntual de coordenação (C_{4v} , D_{4d} , D_{4d} , D_{3h}) é em geral aproximada e não cristalográfica, e a cristalização se dá em grupos espaciais de menor simetria com a terra rara e ligantes em posição geral. Já nas estruturas com número de coordenação 6 com ligantes

monodentados (as descritas neste trabalho e a da referência 76), observa-se que a configuração em torno da terra rara é sob a forma de poliedros perfeitos do tipo octaedro e antiprisma trigonal cuja simetria puntual é cristalográfica e está presente nos grupos espaciais cúbicos. Nestes casos a cristalização coorre em grupos espaciais de alta simetria ($F23$, $Pa3$, $F23$) com a terra rara em posição especial também de alta simetria (23 , $\bar{3}$, 23) de forma que os poliedros de coordenação são perfeitos. No entanto, a manutenção desta alta simetria é acompanhada de grande desordem ocupacional e posicional de ânions e até mesmo dos ligantes e da terra rara.

Coloca-se então a seguinte questão: porque estes complexos cristalizam em grupos espaciais de alta simetria provocando desordem parcial na estrutura, quando poderiam cristalizar-se em grupos espaciais de menor simetria, digamos, em posição geral, de forma a manter a ordem cristalina?

O arranjo molecular num cristal deve ser tal que minimize a ENERGIA LIVRE $F^{(81)}$, que se escreve como:

$$F = U - TS \quad (4.3)$$

onde U é a ENERGIA DE REDE, T a temperatura e S a entropia do sistema. O termo TS engloba efeitos de movimento térmico e desordem. Assim, para minimizar a energia livre, o sistema busca minimizar a energia de rede e maximizar a entropia.

O termo U engloba a energia potencial de interação interna das unidades estruturais que constituem o cristal e a energia de interação entre todas as unidades estruturais do arranjo cristalino periódico.

Analisando então a estrutura do complexo de Európio, vemos que se temos o cátion (terra rara + ligantes) isolado, por exemplo em solução, a configuração de cargas no núcleo do complexo é de uma forte carga positiva (átomo de Eu^{3+}) rodeada por seis

cargas negativas (átomos de O polarizados). Naturalmente, a configuração de mínima energia deste sistema é a de máxima simetria, ou seja, octaédrica. Além disso, a ligação P=O forma um dipolo elétrico cuja configuração de equilíbrio deve ser com o dipolo alinhado com o centro da carga positiva do complexo.

Para analisar agora a minimização da energia de interação entre unidades estruturais no cristal, torna-se útil o modelo geométrico chamado de PRINCÍPIO DO EMPACOTAMENTO MAIS PRÓXIMO⁽⁸²⁾, que consiste no seguinte: sujeitos à ação de forças de atração centrais ou aproximadamente centrais, os átomos ou unidades estruturais mais complexas do cristal sempre tendem a se aproximar uns dos outros de maneira a maximizar a ocupação espacial, respeitadas as limitações físicas que caracterizam a "impenetrabilidade" dos átomos. Introduzindo o chamado COEFICIENTE DE EMPACOTAMENTO como a razão entre a soma dos volumes ocupados pelas unidades estruturais de uma cela unitária (V_i) e o volume da cela (Ω), então o princípio do empacotamento mais próximo pode ser descrito com aquele do máximo coeficiente de empacotamento:

$$\frac{\sum V_i}{\Omega} = q \rightarrow \max. \quad (4.4)$$

Assim, para cristais iônicos (NaCl, KBr, etc.) e metálicos (Cu, Fe, Au, etc.) em que suas estruturas consistem basicamente no empacotamento de esferas rígidas, pode-se mostrar⁽⁸³⁾ que o máximo coeficiente de empacotamento é obtido nas redes cúbicas de face centrada (f_{cc}) ou hexagonal ($q = 74,05\%$).

Temos visto que no complexo de Eu isolado deve-se ter o câtion com um núcleo constituído pela terra rara mais o grupo fosforil numa configuração octaédrica bastante estável. Já o restante do ligante, os grupos fenil e o nitrogênio, não sofrem interações fortes externas, tendo liberdade de rotação ao longo das ligações P=O, P-C e P-N. Desta forma os câtions apresentam uma configuração

final aproximadamente esférica, de raio de cerca de $7 \text{ \AA}$ que é a distância média entre a terra-rara e os átomos de carbono mais distantes dos anéis fenílicos. Já os ânions, ClO_4 , são bem menos volumosos e têm configuração tetraédrica que numa aproximação, se parece com uma esfera.

Ao cristalizar-se, parece ser mais favorável em termos energéticos manter a conformação octaédrica perfeita (com muita semelhança à uma esfera) e, sendo assim, empacotar-se na rede de maior eficiência para esferas que é a cúbica de face centrada. Este empacotamento, no entanto, leva à desordem dos anéis benzênicos e dos átomos de nitrogênio. No entanto, o aumento da energia da rede decorrente do inevitável aparecimento de espaços vazios na estrutura devido a esta desordem, é aparentemente compensado por um aumento no termo da entropia na equação 4.3. De fato, se empacotarmos esferas rígidas de $7 \text{ \AA}$ de raio numa rede f_{cc} , teremos uma cela unitária de $19,8 \text{ \AA}$, valor bastante próximo de $20,29 \text{ \AA}$ encontrado na estrutura do complexo de Európio. Na Fig. 40.a está representada uma cela unitária completa a qual, por razões didáticas, foi escolhida com origem sobre a terra rara. Nesta figura estão indicados os octaedros formados pelos átomos de oxigênio em torno do átomo de Eu.

Quando a terra rara é mudada de Eu para La, poderia-se esperar que a estrutura continuasse a mesma, à menos de um aumento nas dimensões da cela unitária pois o raio iônico do La^{3+} (1,50) é maior do que o do Eu^{3+} (1,087), conforme comentado anteriormente. No entanto, temos visto que a estrutura muda bastante. Vários fatores devem estar contribuindo para isto. Primeiramente, se a distância entre o íon positivo (La^{3+}) e os átomos de O negativamente polarizados é maior, há um enfraquecimento na energia de ligação do complexo, cuja minimização pode não mais ser tão dominante no cálculo geral da energia livre F. Outro aspecto é que havendo um

Fig. 40- Empacotamento dos complexos (terra rara + átomos de O) nas estruturas $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPPA}$, $\text{Ln} = \text{Eu}$ (a) e La (b).

aumento na distância Ln-O , deve haver um aumento ΔV no volume do complexo (V_i na equação 4.4). Supondo que o volume da cela unitária aumentasse na mesma quantidade (o que é uma estimativa otimista) o novo coeficiente de empacotamento seria

$$q_{\text{La}} = \frac{\sum (V_i + \Delta V)}{\Omega + \sum \Delta V} \quad \text{onde} \quad \frac{\sum V_i}{\Omega} = q_{\text{Eu}}$$

Obviamente $q_{\text{La}} < q_{\text{Eu}}$ (a função $y = \frac{a+x}{b+x}$ é decrescente) e teríamos uma diminuição do empacotamento e consequentemente um aumento da energia de rede. Nesta situação, parece ser mais favorável ao sistema sacrificar a configuração de máxima simetria local do complexo, passando de um octaédro para um antiprisma trigonal e inclusive desalinhando o dipolo O=P com o núcleo de cargas positivas ($\angle \text{La-O-P} = 157^\circ$), efeitos estes que representam um aumento na energia própria do complexo. No entanto, o sistema passa a um empacotamento muito mais eficiente tanto que se observa uma diminuição no parâmetro de rede [passa de 20,29 Å (Eu) para 19,98 Å (La)]

e um aumento na densidade [$1,40 \text{ g.cm}^{-3}$ (Eu) e $1,45 \text{ g.cm}^{-3}$ (La)].

A diminuição de energia livre devido a este aumento no empacotamento parece então suplantiar o aumento da energia local do complexo devido à perda de simetria e também à diminuição da entropia devido ao menor grau de desordem.

Vale notar que os átomos de lantânio da cela unitária continuam a constituir uma rede cúbica f_{cc} . Porém, os antiprismas trigonais formados pelos átomos de oxigênio em torno dos lantânídeos têm orientações diferentes em diferentes posições na cela unitária como pode ser visto na Fig. 40.b, na qual, por clareza, representamos apenas às bases superior e inferior dos antiprismas trigonais. Em vista disto, o grupo espacial do cristal do complexo de La não é centrado na face.

Certamente estas considerações acerca da energia de formação das estruturas cristalinas em questão são apenas qualitativas e representam especulações em um campo que é bastante complexo. No entanto o problema nos parece extremamente interessante sobretudo para análises quantitativas das energias em jogo na formação de cristais, estudo este que foge ao escopo desta dissertação e fica como uma sugestão para trabalhos futuros no campo.

Dentro dos objetivos fixados para este trabalho, contidos na Introdução deste capítulo, vemos que as estruturas dos dois complexos são bastante distintas o que pode, em algum sentido, contribuir para a obtenção de propriedades discriminadoras entre o lantânio e o európio. Quanto aos dados espectroscópicos, comparando-os com os resultados cristalográficos encontrados vemos que informações estruturais obtidas por aqueles processos são difíceis de serem extraídas sem ambiguidade. Em verdade, consideramos que o ideal é a aplicação conjunta das diferentes técnicas (infravermelho, fluorescência, difração de raios-X, etc.) ao mesmo problema, o que se mostrou extremamente eficiente nas estruturas descritas neste capítulo.

CAPÍTULO V

A ESTRUTURA CRISTALINA DO COMPLEXO DE
COBRE(II) COM O AMINOÁCIDO DIMETILALANINA

3.1- INTRODUÇÃO

O estudo das características estruturais bem como propriedades eletrônicas e magnéticas de derivados metálicos de aminoácidos tem vários propósitos. Primeiramente, pode-se salientar que estes compostos são bons modelos para o estudo da atividade funcional das metaloproteínas e para complexos de proteínas com íons metálicos e seu estudo é proveitoso no entendimento das propriedades biológicas destas macromoléculas^(84,85). Além disso, já foi indicado⁽⁸⁶⁾, que alguns complexos metal-aminoácido envolvendo o cobre têm um comportamento magnético quasi-bidimensional com interações de troca muito menores que outros sistemas magnéticos de duas dimensões descritos na literatura. Em vista disso, grande tem sido o interesse em obter novos complexos deste tipo e estudar suas propriedades e características estruturais. O Grupo de Biofísica do DFCM-IFQSC em conjunto com o Grupo de Biofísica do Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC) tem desenvolvido pesquisas na síntese de complexos deste tipo e de seu estudo através de espectros de infravermelho, ultravioleta, ressonância paramagnética eletrônica e ressonância magnética nuclear. A interpretação destes resultados é, em geral, muito facilitada se conhecidas as características estruturais dos complexos em questão.

Como apontado por FREEMAN⁽⁸⁷⁾ em um artigo de revisão sobre estruturas cristalinas de complexos metal-peptídeos, os métodos de difração são até o presente, os únicos capazes de fornecer modelos tridimensionais completos de moléculas mais complicadas. Segundo suas palavras, os métodos espectroscópicos citados são todos capazes de gerar detalhes específicos de uma estrutura, mas somente o cristalógrafo pode ver tudo, no caso em que alguma coisa pode ser vista. Por esta razão, grande tem sido a colaboração entre o Grupo de Cristalografia do DFCM-IFQSC e os citados grupos^(88,89,90). Neste contexto se insere o trabalho contido neste capítulo. O complexo de cobre(II) com o aminoácido dimetilalanina (α -amino isobutirato) foi sintetizado e cristalizado pelo Prof. Rafael Calvo do IVIC e estudado por medidas de susceptibilidade magnética a temperaturas entre 1,4 e 12 K e por medidas de EPR com diversas orientações do campo magnético e a diferentes temperaturas entre 1,5 e 300 K. Para interpretar os resultados obtidos por estas técnicas mostrou-se útil levar a efeito a determinação da estrutura da fase cristalina do complexo, a qual passaremos a descrever a seguir.

5.2- PARTE EXPERIMENTAL

O complexo Cobre(II) bis(α -amino isobutirato) de fórmula química $\{\text{Cu}(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2)_2\}$, a seguir designado simplesmente por $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$, foi obtido pela reação de ácido α -amino isobutírico, fornecido pela Sigma⁽⁹¹⁾ com carbonato de cobre (CuCO_3) fornecido pela Merck⁽⁹²⁾. O composto foi purificado por recristalização e monocristais foram crescidos à temperatura ambiente e à cerca de 40 °C, a partir de soluções aquosas. Os cristais crescem como placas finas, com dimensões típicas entre 2 e 8 mm. Quando cortados, os cristais apresentam deslizamento laminar ao longo do plano maior, o que muito dificultou a obtenção de um monocristal adequado

à difratometria. Um cristal em forma de placa retangular de dimensões $0,08 \times 0,5 \times 0,8$ mm foi escolhido e montado no difratômetro Enraf Nonius CAD-4.

Vinte e cinco reflexões encontradas por varredura automática e centradas por critérios de mínimos quadrados produziram as dimensões da cela unitária e a matriz de orientação para a coleta de dados. O sistema cristalino é monoclinico, com os parâmetros de rede indicados na Tabela XVIII. Foi encontrado que as faces maiores do cristal utilizado são paralelas ao plano cristalino bc, tendo então índices (100) e sendo o eixo $\vec{b}$ paralelo à aresta menor desta face (0,5 mm) e o eixo $\vec{c}$ paralelo à aresta maior da face (0,8 mm).

As intensidades de difração foram medidas utilizando-se a técnica de varredura θ - 2θ com velocidades variáveis entre $2,8$ - $6,7$ $^{\circ}.\text{min}^{-1}$, para reflexões com θ no intervalo 0 - 75° , usando a radiação da linha K_{α} do Cu ($\lambda = 1,54184$ Å) monocromatizada por cristal de grafite. A intensidade das reflexões 222 e 206 foram medidas como controle a cada 3600 segundos de exposição e permaneceram constantes durante os experimentos. Assim, foram medidas 1245 reflexões com os índices de Miller variando nos intervalos $h = -11$ a 11 , $k = 0$ a 6 e $\ell = 0$ a 12 e que estavam contidas na faixa $0 < \theta < 75^{\circ}$.

O peso molecular do complexo é $M = 267,7$. O volume da cela unitária observado é $V = 531,9(5)$ Å³. Na hipótese da existência de duas moléculas por cela unitária obtêm-se uma densidade calculada $D_c = 1,730$ g.cm⁻³. O fator de absorção calculado pela expressão 3.17 vale $\mu = 27,9$ cm⁻¹. Como o cristal tem dimensões muito distintas, reflexões diferentes podem corresponder a caminhos ópticos dentro do cristal com grande diferença, o que requer então a correção dos dados por absorção (seção 3.4.3). No nosso caso, os fatores de transmissão calculados numericamente segundo a

expressão 3.16, assumiram valores mínimo e máximo 0,3394 e 0,8119 respectivamente.

Os módulos dos fatores de estrutura com seus respectivos desvios-padrão foram então obtidos a partir das intensidades medidas corrigidas pelos fatores de absorção, Lorentz e polarização. A análise dos fatores de estrutura observados indicou as seguintes condições de existência para reflexões: $h0\ell$, $\ell = 2n$ e $0k0$, $k = 2n$. Estas condições caracterizam sem ambiguidade o grupo espacial $P2_1/c$ de nº 14 nas Tabelas Internacionais de Cristalografia, Tomo I. Eliminando então as extinções sistemáticas e tomando a média entre reflexões equivalentes, restaram 1001 reflexões independentes, das quais 840 tinham intensidade $I > 3\sigma(I)$ e foram utilizadas no refinamento da estrutura. Um resumo dos dados cristalográficos é dado na Tabela XVIII.

Tabela XVIII- Dados cristalográficos do $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$.

Fórmula molecular	$\text{Cu}[(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CCO}_2)_2]$
Peso molecular	267,7
Sistema cristalino	monoclínico
a	10,470(3) Å
b	5,335(1) Å
c	10,201(3) Å
β	115,6(2)°
Volume	531,9(5) Å ³
Z	2
D_c	1,730 g.cm ⁻³
λ (Cu K $_{\alpha}$)	1,54184 Å
μ (Cu K $_{\alpha}$)	27,9 cm ⁻¹
Dimensões do cristal	0,08x0,5x0,8 mm
Grupo espacial	$P2_1/c$
Nº reflexões independentes	1001
Nº de reflexões com $I > 3\sigma(I)$	840

5.3- SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA

Esta estrutura foi resolvida pelo método direto de multi solução descrito na seção 2.6.3.

Os fatores de estrutura normalizados $|E(h)|$ foram obtidos pelo procedimento descrito na seção 3.5: do gráfico de Wilson que está mostrado na Fig. 41, obteve-se o fator de escala ($A = 0,7193$) o fator de temperatura isotrópico médio ($B = 1,745 \text{ \AA}^2$) utilizados no cálculo de $\langle I(h) \rangle$ (eq. 3.30) e então calculou-se $|E(h)|^2$ pela equação 3.31.

Fig. 41- Gráfico de Wilson para a determinação dos fatores de escala e de temperatura isotrópico médio para o $\text{Cu}(\alpha\text{-AlB})_2$.

O conjunto inicial de dados foi então composto com os 230 maiores $|E(h)|$, com valores compreendidos no intervalo $1,253 < |E(h)| < 2,910$. Com estas 230 reflexões escolhidas foram construídos 3666 invariantes estruturais (tripletos) e calculadas as suas variâncias (eq. 2.67). O mínimo valor K obtido (eq. 2.65) foi 1,44.

A escolha do conjunto inicial de reflexões, as que definem a origem e algumas outras mais, foi feita pelo procedimento de convergência de Germain, Main & Woolfson⁽⁴⁸⁾. As reflexões escolhidas para definir a origem foram 154, 625 e 148, às quais atribui-se $\phi = 360^\circ$. Foram escolhidas quatro outras reflexões para compor o conjunto inicial: -749, -118, -312 e 530. Estas quatro reflexões podem ter fase $\phi = 180^\circ$ ou $\phi = 360^\circ$, gerando portanto $2^4 = 16$ conjuntos diferentes de fases. Para cada uma das 16 combinações das fases iniciais, foi feita a determinação das fases das reflexões restantes usando a fórmula das tangentes (2.69) e para cada conjunto foram calculadas as figuras de mérito. O conjunto provavelmente correto foi obtido usando $\phi(154) = \phi(625) = \phi(148) = \phi(-749) = 360^\circ$ e $\phi(-118) = \phi(-312) = \phi(530) = 180^\circ$. Neste conjunto, as figuras de mérito ABSFOM, PSIZERO e RESID definidas por Main et al.⁽⁹³⁾, foram:

$$\text{ABSFOM} = 1,003; \text{PSIZERO} = 1,603; \text{RESID} = 14,06$$

Para este conjunto de fases foi feita uma síntese de Fourier com os 230 valores iniciais de $|E(h)|$, (mapa de $E(h)$), cujos 15 principais picos estão relacionados na Tabela XIX.

Os oito primeiros picos indicaram sem ambiguidade a molécula esperada. Note-se que o pico maior, correspondente ao átomo de Cu, está num centro de inversão (000) e portanto só temos um grupo α -AIB independente, com seus 7 átomos "pesados" (hidrogênios excluídos) correspondendo aos picos 2 a 8 no mapa de E's.

Tabela XIX- Mapa de E(h) para Cu(α -AIB)₂.

PICO	ALTURA	X	Y	Z
1	2791	0,9973	0,0119	1,0017
2	1914	0,9606	0,1668	0,8191
3	1848	0,8373	0,1182	0,5803
4	1606	0,8510	-0,2475	0,8760
5	1437	0,8668	0,0705	0,7090
6	1373	0,7738	-0,1314	0,7468
7	1369	0,6908	-0,3134	0,6161
8	1034	0,6512	0,0336	0,7609
9	607	0,7130	-0,5055	0,7852
10	521	0,5402	-0,0954	0,6821
11	518	0,6783	0,3195	0,8172
12	517	1,0085	0,1331	0,5595
13	513	1,0979	0,1898	0,7467
14	496	0,5594	-0,4256	0,4933
15	491	0,5010	0,0714	0,5244

As coordenadas e fatores de temperatura anisotrópicos destes 8 átomos foram refinadas pelo método de mínimos quadrados utilizando 840 reflexões com $I > 3\sigma(I)$.

Todos os 6 átomos de hidrogênio dos dois grupos metil (CH_3) do α -AIB independente foram colocados em posições calculadas, assumindo configuração tetraédrica em torno do átomo de carbono e distância C-H de 1,0 Å. Os radicais metila foram então refinados como grupos rígidos com um fator de temperatura isotrópico comum para os átomos de hidrogênio de um mesmo grupo.

Já os 2 átomos de hidrogênio do grupo terminal NH_2 foram encontrados por uma síntese de Fourier-Diferença neste estágio do refinamento, e foram posteriormente refinados com a distância N-H restringida ao valor 1,01(1) Å e com um fator de temperatura isotrópico comum.

Os índices de discordância finais (Eq.s. 2.84 e 2.85) obtidos foram $R = 0,053$ e $R_w = 0,057$ para o que foi utilizado o esquema de pesos:

$$w = \{\sigma(F_o)^2 + K|F_o|^2\}^{-1}$$

onde K é uma constante também refinada e que convergiu para $K = 0,006718$.

As correções aos parâmetros num último ciclo de refinamento por mínimos quadrados foram todas inferiores a 5% dos correspondentes desvios-padrão. Na solução e refinamento da estrutura foram utilizados os fatores de espalhamento atômico dados por Cromer & Waber⁽⁷⁰⁾ e os coeficientes de correção por dispersão anômala dados por Cromer & Ibers⁽⁷¹⁾. A aplicação dos métodos diretos para a resolução da estrutura foi feita através do sistema de programas MULTAN 80⁽⁹³⁾ e o refinamento por mínimos quadrados com o programa SHELX-76⁽⁷⁵⁾, todos implantados no computador VAX-11 do DFCM-IFQSC.

As coordenadas atômicas finais juntamente com os fatores de temperatura equivalentes (eq. 2.97) estão na Tabela XX. A Tabela XXI contém os parâmetros finais dos tensores térmicos anisotrópicos. As distâncias interatômicas do complexo e os ângulos entre ligações estão indicados na Tabela XXII. A listagem final dos fatores de estrutura observados e calculados encontra-se no Anexo III.

Tabela XX- Coordenadas atômicas com os desvios-padrão estimados entre parênteses e respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes (B's isotrópicos verdadeiros para átomos de H) para o $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$.

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	B(EQ)
Cu	0	0	0	2,34(3)
O(1)	0,0461(3)	0,1689(4)	0,1843(2)	2,17(6)
O(2)	0,1751(3)	0,1250(4)	0,4214(3)	2,17(6)
C(1)	0,1462(3)	0,0678(6)	0,2954(3)	1,67(7)
C(2)	0,2366(3)	-0,1260(5)	0,2597(3)	1,51(7)
C(3)	0,3081(4)	-0,3127(7)	0,3813(4)	2,46(9)
C(4)	0,3469(4)	0,0223(6)	0,2319(4)	2,19(8)
N(1)	0,1386(3)	-0,2525(5)	0,1232(3)	1,80(6)
				B(ISO)
H(C3)	0,3834(4)	-0,2197(7)	0,4779(4)	6,1(9)
H'(C3)	0,3640(4)	-0,4295(7)	0,3369(4)	6,1(9)
H''(C3)	0,2382(4)	-0,4275(7)	0,4088(4)	6,1(9)
H(C4)	0,4116(4)	0,1241(6)	0,3298(4)	4,3(7)
H'(C4)	0,2939(4)	0,1530(6)	0,1442(4)	4,3(7)
H''(C4)	0,4131(4)	-0,1011(6)	0,2039(4)	4,3(7)
H(N1)	0,185(5)	-0,340(9)	0,068(5)	3,8(8)
H'(N1)	0,077(5)	-0,368(8)	0,149(6)	3,8(8)

Tabela XXI- Parâmetros térmicos anisotrópicos com desvios-padrão estimados para o $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$.

ÁTOMO	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Cu	0,0296(5)	0,0348(5)	0,0159(5)	-0,0104(2)	-0,0012(3)	0,0112(3)
O(1)	0,031(1)	0,027(1)	0,018(1)	-0,0035(9)	0,0052(9)	0,0089(9)
O(2)	0,037(1)	0,027(1)	0,016(1)	-0,0041(8)	0,010(1)	-0,005(1)
C(1)	0,025(1)	0,016(1)	0,022(2)	-0,003(1)	0,011(1)	-0,001(1)
C(2)	0,021(1)	0,019(1)	0,013(1)	-0,001(1)	0,003(1)	0,001(1)
C(3)	0,042(2)	0,024(2)	0,023(2)	0,009(1)	0,010(1)	0,007(1)
C(4)	0,030(2)	0,027(2)	0,026(2)	-0,001(1)	0,012(1)	-0,005(1)
N(1)	0,023(1)	0,026(1)	0,015(1)	-0,0078(9)	0,005(1)	-0,002(1)

Tabela XXII- Distâncias ($\text{\AA}$) e ângulos ($^{\circ}$) entre ligações com desvios-padrão estimados entre parênteses para o $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$.

Cu-O(1)	1,948(2)	N(1)-Cu-O(1)	83,9(1)
Cu-N(1)	1,981(3)	O(1)-C(1)-O(2)	124,0(3)
O(1)-C(1)	1,284(4)	O(1)-C(1)-C(2)	115,0(3)
O(2)-C(1)	1,225(4)	O(2)-C(1)-C(2)	121,0(3)
C(1)-C(2)	1,548(4)	C(1)-C(2)-C(3)	112,5(3)
C(2)-C(3)	1,513(4)	C(1)-C(2)-C(4)	106,7(2)
C(2)-C(4)	1,524(4)	C(1)-C(2)-N(1)	106,2(2)
C(2)-N(1)	1,488(4)	C(3)-C(2)-C(4)	110,4(3)
		C(3)-C(2)-N(1)	111,5(2)
		C(4)-C(2)-N(1)	109,4(3)
		H(N1)-N(1)-H'(N1)	112,(4)

5.4- DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA E CONCLUSÕES

Há dois átomos de cobre por cela unitária, localizados sobre centros de simetria de coordenadas (0,0,0) e (0, 1/2, 1/2) referidas aos parâmetros de rede adotados. Cada um deles está coordenado por dois resíduos ácidos α -AIB relacionados um com o outro pelo centro de inversão. Os grupos α -AIB atuam como ligantes bidentados complexados com o cátion através dos átomos de nitrogênio das aminas e dos átomos de oxigênio O(1) dos grupos carboxilato. A coordenação resultante é quadrado planar com átomos ligantes iguais em vértices opostos, como mostrado na Fig. 42.

Sendo as distâncias interatômicas Cu-N e Cu-O(1) levemente diferentes, e o ângulo N-Cu-O(1) de $83,9(1)^{\circ}$, o resultado é uma simetria local quadrado-planar distorcida.

As normais dos planos que contêm os íons Cu(II) e seus ligantes próximos N e O(1), referidas a um sistema ortogonal xyz onde $\hat{x} = \hat{b} \wedge \hat{c}$, $\hat{y} = \hat{b}$ e $\hat{z} = \hat{c}$, são

$$\hat{n}_A \rightarrow (0,7346, 0,4986, -0,4601)$$

$$\hat{n}_B \rightarrow (-0,7346, 0,4986, 0,4601)$$

Fig. 42- Vista do complexo $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$ com os átomos identificados.

onde $\hat{n}_A$ é o versor normal ao plano do cobre em $(0,0,0)$ chamado A e $\hat{n}_B$ é o versor normal ao plano do cobre $(1/2, 1/2, 1/2)$ chamado B. Note que as normais estão relacionadas entre si por um eixo de simetria de ordem 2 paralelo a $\hat{y} = \hat{b}$. Isto é de se esperar pois no grupo espacial $P2_1/c$ temos um eixo parafuso 2_1 paralelo a $\hat{b}$ e passando pela posição $(0,0,1/4)$. Assim, o plano do cobre A $(0,0,0)$ está relacionado com o plano do cobre B $(0, 1/2, 1/2)$ por uma rotação de 180° em torno do citado eixo 2_1 mais uma translação de $b/2$. Como para as normais não importa a translação, estas são relacionadas apenas pela rotação, ou seja, um eixo de ordem 2.

Passando agora as normais $\hat{n}_A$ e $\hat{n}_B$ a um sistema de coordenadas esféricas polares com origem coincidente com o sistema ortogonal xyz na forma indicada pela Fig. 43 abaixo, obtêm-se:

$\theta_A = 117,4^\circ$ e $\phi_A = 34,2^\circ$

$\theta_B = \pi - \theta_A$ e $\phi_B = \pi - \phi_A$

Fig. 43- Coordenadas esféricas polares.

Ainda, chamando 2α ao ângulo entre as normais $\hat{n}_A$ e $\hat{n}_B$, ob-
têm-se:

$2\alpha = 59,8^\circ$

O interesse em calcular θ_A , ϕ_A e 2α decorre do fato que estes valores podem, em alguns casos, ser obtidos por dados de res-
sonância paramagnética eletrônica quando se mede o tensor giro-
magnético $\vec{g}$. Como mostrado por Calvo et al. ⁽¹³⁾, os valores θ_A ,
 ϕ_A e 2α podem ser obtidos dos autovalores e autovetores de $\vec{g}^2$. Es-
tes valores foram medidos para diferentes temperaturas e são mos-
trados na Tabela XXIII extraída do citado trabalho ⁽¹³⁾.

Tabela XXIII- Ângulos polares da normal ao plano do cobre na posição $A(\theta_A, \phi_A)$ e
o ângulo entre as normais aos planos das posições A e B (2α) medi-
dos com EPR por Calvo et al. ⁽¹³⁾.

	300 K	77 K	4 K	1,5 K
θ_A	115,6°	116,2°	119,9°	123,7°
ϕ_A	32,7°	33,4°	39,4°	37,0°
2α	58,3°	59,2°	66,8°	75,0°

Os valores calculados dos dados de EPR a 300 K e a 77 K estão em concordância com os dados cristalográficos. Contudo, os valores calculados a temperaturas menores mostram grandes desvios. Este fato levou aqueles autores a concluir que à temperatura ambiente e também a 77 K, os dados de EPR para o fator giromagnético refletem com razoável precisão a estrutura eletrônica e molecular em torno dos íons de cobre. A temperaturas menores outra contribuição ao fator g começa a ser importante. De acordo com o modelo proposto por Nagata & Tazuke⁽⁹⁴⁾, este efeito de deslocamento de g pode ser produzido por interações magnéticas dipolares quando ordem magnética de curto alcance é criada pelo decréscimo na temperatura⁽¹³⁾.

Outro aspecto interessante a ser discutido nesta estrutura é o esquema de empacotamento. Os átomos de cobre estão empacotados sob forma de camadas paralelas ao plano bc [índices de Miller (100)] com distâncias Cu-Cu intracamada de 5,335 Å e 5,756 Å e intercamada de 10,470 Å. Os átomos de cobre das camadas estão conectadas entre si por uma rede de pontes de hidrogênio, todas envolvendo o grupo amina de um complexo e átomos de oxigênio de outros dois complexos relacionados por simetria e pertencentes à mesma camada. As distâncias e os ângulos em torno dos prótons envolvidos em pontos de hidrogênio são dados na Tabela XXIV. A ponte N...O(1) forma um caminho direto entre átomos de cobre contíguos. Uma destas camadas está mostrada na Fig. 44, onde a cadeia de átomos ligando átomos de cobre vizinhos está indicada.

Tabela XXIV- Distâncias (Å) e ângulos (°) envolvidos em ligações de hidrogênio para o Cu(α-AIB)₂.

A	DISTÂNCIA		DISTÂNCIA		ÂNGULO	DISTÂNCIA
	A-B	B	B-C	C	A-B-C	
O(2)	2,10(1)	H(N1)	1,00(1)	N(1)	149,(1)	3,002(4)
O(1)	2,54(1)	H'(N1)	1,01(1)	N(1)	134,(1)	3,325(4)

Fig. 44- Vista do arranjo em camadas de átomos de cobre nos cristais de $\text{Cu}(\alpha\text{-AIB})_2$. Os átomos que participam diretamente nas ligações entre átomos de cobre vizinhos são mostrados. O caminho mais curto entre estes átomos de Cu é uma ponte de H entre um ligante O(1) de um cobre e um ligante N de outro. As distâncias dos átomos ao plano de projeção está dada em Å.

As camadas de cobre estão bastante isoladas na direção de $\vec{a}$ o que, de certa forma, justifica o fato dos cristais crescerem como lâminas com face maior paralela ao plano bc e que quando cortados apresentarem deslizamento entre lâminas.

Esta distribuição dos átomos de cobre em camadas sugere a possibilidade de um comportamento magnético bidimensional, o qual, de fato, foi observado, como descrito no trabalho de Calvo

et al.⁽¹³⁾. Neste trabalho, são descritas medidas de susceptibilidade magnética para temperaturas entre 1,4 e 12 K com pequenos campos magnéticos aplicados ($H = 12$ e 24G) nas direções $\hat{a}' = \hat{b} \wedge \hat{c}$, $\hat{b}$ e $\hat{c}$. Estes dados mostram um comportamento do tipo Curie-Weiss com uma temperatura de Curie média, para as três direções de medida, de $T_C = (0,66 \pm 0,05)$ K. Pode ser visto na Fig. 44 que a distância entre um átomo de cobre aos dois outros átomos de cobre do mesmo tipo mais próximos é $d_{AA} = d_{BB} = 5,335 \text{ \AA}$ e que a dos quatro outros vizinhos mais próximos porém do tipo diferente é $d_{AB} = 5,756 \text{ \AA}$. Aqui é dada a denominação A e B para os dois átomos de cobre na cela unitária do $\text{Cu}(\alpha\text{-AlB})_2$. Assim, a distância intercamada de cerca de $10 \text{ \AA}$ faz com que qualquer acoplamento de troca entre camadas seja muito menor que o acoplamento dentro das camadas. Por esta razão os autores atribuem a temperatura de Curie observada a um predominante acoplamento antiferromagnético entre cada cobre a os seis átomos de cobre vizinhos mais próximos da mesma camada. Com este esquema calcula-se a constante de acoplamento de troca $J^{(86)}$ usando o modelo de campo molecular e obtêm-se $J \approx -0,22 \text{ K}$ (antiferromagnético) o qual é comparável com o observado em outros sistemas similares^(86,95).

CAPÍTULO VI

AS ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS COMPLEXOS DE
BROMETO DE NÍQUEL COM TRIFENILARSINÓXIDO

6.1- INTRODUÇÃO

O estudo de complexos de níquel(II) tem grande interesse devido ao largo número de formas estereoquímicas em que o íon ocorre. Um grande número de complexos é conhecido em cada classe estereoquímica⁽⁹⁶⁾. As estruturas mais comuns são a octaédrica com coordenação seis, e a tetraédrica e a quadrado planar com coordenação quatro.

Complexos estáveis de Ni(II) com fosfinóxidos e arsinóxidos foram extensamente estudados a alguns anos atrás, principalmente por Cotton e colaboradores^(14,97,98,99). Em geral, os compostos eram sintetizados e então caracterizados por espectro eletrônico, condutância molar e susceptibilidade magnética e as estruturas em torno do metal inferidas da comparação com os espectros de outros complexos de coordenação com estrutura já conhecida. Com o objetivo de estudar e eventualmente estender estes resultados, o Grupo de Química Analítica do Instituto de Química de Araraquara (UNESP) e o Grupo de Cristalografia do DFCM-IFQSC vêm desenvolvendo um amplo programa de síntese e caracterização de complexos de vários íons metálicos de transição com ligantes orgânicos, entre os quais os fosfinóxidos e arsinóxidos^(5,100).

Neste contexto se insere o trabalho contido neste capítulo.

lo: serão descritas as estruturas de dois compostos não isomorfos resultantes da interação entre o brometo de níquel (NiBr_2) e o tri-fenilarsinóxido (tfa_3O). Goodgame & Cotton⁽¹⁴⁾ relataram a preparação de um complexo de coloração azul, com estequiometria determinada por análise como sendo $1:2[\text{NiBr}_2(\text{tfa}_3\text{O})_2]$ e caracterizaram o complexo como pseudotetraédrico a partir de suas propriedades espectrais e magnéticas. No processo de preparação do complexo, estes autores observaram a formação de uma mistura de sólidos azuis, verdes e alaranjados quando uma solução etanólica verde de NiBr_2 e tfa_3O na proporção de 1:2,25 era mantida em vácuo sobre ácido sulfúrico por vários dias. O complexo azul era então isolado dissolvendo a mistura de sólidos em clorobenzeno quente: após a filtração, a solução fornecia cristais azuis.

Na tentativa de preparar este complexo azul com propósitos de comparações espectrais, A.C. Massabni do Instituto de Química da UNESP observou⁽¹⁰¹⁾ que os outros dois complexos, o verde e o alaranjado, podiam ser obtidos variando-se as condições experimentais. Dependendo dos solventes utilizados, da proporção metal-ligante e do tempo de aquecimento ou resfriamento no processo de secagem e recristalização, um, dois ou mesmo uma mistura dos três complexos pode se formar. Os cristais alaranjados podem ser obtidos pela dissolução do complexo azul em clorobenzeno quente e posterior adição de tolueno quente. A estequiometria obtida por análise é de $1:4[\text{NiBr}_2.4(\text{tfa}_3\text{O})]$. O sólido alaranjado pode também ser obtido diretamente misturando soluções etanólicas de NiBr_2 e tfa_3O na proporção molar metal-ligante 1:4 e então mudando o solvente para clorobenzeno. Dissolvendo o complexo azul em benzeno quente, obteve-se uma solução de coloração azul intensa, a qual, quando concentrada, forneceu um precipitado azul com um resíduo verde. Este sólido foi separado por filtração e no filtrado, após alguns dias, formaram-se bons cristais de coloração verde clara,

em pequena quantidade. O complexo verde contém água e a proporção $\text{NiBr}_2:\text{tfa}_3\text{O}$ é 1:4.

No intuito de determinar a estereoquímica de coordenação destes dois complexos foi feita a determinação das suas estruturas cristalinas por difração de raios-X, as quais, passamos a descrever a seguir.

6.2- PARTE EXPERIMENTAL

Os cristais foram preparados como descrito na seção anterior. Para as medidas difratométricas do complexo verde, foi montado no difratômetro Enraf-Nonius CAD-4 um cristal de forma irregular com máxima e mínima dimensão linear de cerca de 0,35 e 0,25 mm respectivamente. Já para o complexo laranja, como os cristais são bastante higroscópicos e se decompõem com a umidade do ar, um cristal também de forma irregular e de dimensões lineares próximas a 0,3 mm foi montado no difratômetro CAD-4 dentro de capilar de quartzo de 0,5 mm de diâmetro o qual foi imediatamente selado.

Em ambos os casos, as dimensões da cela unitária e as matrizes de orientação para coleta de dados foram obtidas por mínimos quadrados com 25 reflexões encontradas por varredura automática. No cristal verde o sistema cristalino é monoclinico e no alaranjado é triclinico. Os parâmetros de rede estão indicados na Tabela XXV.

Nos dois cristais as intensidades de difração foram medidas utilizando-se a técnica de varredura θ -2 θ com velocidades variáveis entre 2,8-6,7 $^\circ.\text{min}^{-1}$, determinadas por uma pré-varredura rápida a 6,7 $^\circ.\text{min}^{-1}$. Durante a coleta de dados do cristal verde mediu-se a intensidade das reflexões 304 e 156 a cada 3600 seg. de exposição do cristal ao feixe de raio-X e suas intensidades permaneceram constantes por todo o experimento. O mesmo foi feito na

coleta de dados do cristal alaranjado, porém utilizando-se como padrão as reflexões 600 e 087, cujas intensidades também não sofreram variações significativas durante os experimentos. Para o cristal verde foram medidas 3741 reflexões independentes na faixa $0 < \theta < 50^\circ$ utilizando-se a radiação K_α do cobre ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$) monocromatizada por cristal de grafite. Destas, 3203 tinham intensidade $I > 3\sigma(I)$, as quais foram utilizadas na solução e refinamento da estrutura. Para o cristal alaranjado foram medidas 8600 reflexões independentes na faixa $0 < \theta < 23^\circ$, utilizando-se a radiação K_α do Mo ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) também monocromatizada por cristal de grafite. Entre estas reflexões, 4293 apresentaram intensidade $I > 3\sigma(I)$ e foram utilizadas durante o processo de determinação e refinamento da estrutura.

As formas dos cristais eram muito irregulares, o que tornava inadequada a correção dos dados de intensidade por absorção. Desta forma, os módulos dos fatores de estrutura com seus respectivos desvios-padrão foram então obtidos a partir das intensidades medidas corrigidas pelos fatores de Lorentz e polarização.

A análise dos fatores de estrutura observados para o cristal verde, indicaram como condições de existência para reflexões, $h0\ell$, $\ell = 2n$ e $0k0$, $k = 2n$, as quais caracterizam sem ambiguidade o grupo espacial $P2_1/C$ de nº 14 nas Tabelas Internacionais de Cristalografia, Tomo I.

Para o complexo alaranjado, de sistema cristalino triclinico, não há condições sobre as intensidades que permitam resolver a indeterminação entre os grupos $P\bar{1}$ e $P1$ (centrossimétrico ou não). No entanto, o volume da cela unitária [$V(\text{alar.}) = 3727,8 \text{ \AA}^3$] sugere a presença de dois complexos por cela unitária o que implica que o grupo espacial seja $P\bar{1}$. Esta hipótese foi posteriormente confirmada no refinamento da estrutura.

As fórmulas moleculares de ambos complexos não eram

completamente conhecidas a priori e só foram confirmadas com a determinação das estruturas, as quais indicaram a fórmula $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{O}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ para o complexo verde e para o complexo alaranjado, a fórmula $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{O}] \cdot 1,5(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Com estas composições, os pesos moleculares dos complexos são $M(\text{verde}) = 1650,2$ e $M(\text{alar.}) = 1663,7$ e as densidades calculadas são $D_c(\text{verde}) = 1,501 \text{ g.cm}^{-3}$, supondo 2 moléculas por cela unitária e $D_c(\text{alar.}) = 1,482 \text{ g.cm}^{-3}$ também para 2 moléculas por cela unitária. Para estes valores, os fatores de absorção calculados são $\mu(\text{verde}) = 38,67 \text{ cm}^{-1}$ e $\mu(\text{alar.}) = 30,48 \text{ cm}^{-1}$. Um resumo dos dados cristalográficos é dado na Tabela XXV.

Tabela XXV- Dados cristalográficos dos complexos de brometo de níquel com tri fenilarsinóxido.

Fórmula Molecular	$\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{AsO}(\text{C}_6\text{H}_5)_3] \cdot 1,5[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Cor	Verde	Alaranjado
Peso Molecular	1650,2	1663,7
Sistema Cristalino	monoclínico	triclínico
a	13,731(2)	12,647(8)
b	16,267(3)	13,953(5)
c	17,647(2) Å	22,853(6) Å
α	-	90,91(3)°
β	112,04(1)°	96,70(4)°
γ	-	111,16(4)°
Volume	3651,4 Å ³	3727,8 Å ³
Z	4	2
D_c	1,501 g.cm ⁻³	1,482 g.cm ⁻³
λ	1,54184 Å (Cu K _α)	0,71073 Å (Mo K _α)
μ	38,67 cm ⁻¹	30,48 cm ⁻¹
Grupo Espacial	P2 ₁ /C	P1̄
Nº reflexões independentes	3741	8600
Nº reflexões com I>3σ(I)	3203	4293

6.3- SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA DO COMPLEXO VERDE DE NiBr_2 COM TRIFENILARSINÓXIDO

Como se esperam apenas duas moléculas por cela unitária ($Z = 2$) e o grupo espacial $P2_1/c$ apresenta 4 posições gerais, deve-se ter necessariamente o átomo de Ni sobre um centro de simetria. Neste grupo espacial há quatro destas posições que são independentes e a escolha de uma delas, no nosso caso, representa apenas uma definição da origem de coordenadas. De fato, colocando-se o átomo de Ni na posição $(0,0,0)$ e calculando-se fatores de estrutura, obtêm-se um fator R de 0,42 que é um valor usual para estruturas com átomos pesados em que estes estão corretamente posicionados.

Um mapa de Fourier com fases calculadas apenas com o átomo de Ni apresentou como pico maior o correspondente ao único átomo de Br independente. Neste mesmo mapa pode-se identificar 3 picos em posição de coordenação do átomo de Ni. Estes picos não estavam ligados a nada e foram associados a átomos de oxigênio de moléculas de água. Como o átomo de níquel está num centro de simetria, a estas três moléculas de água encontradas correspondem outras três relacionadas pelo centro de simetria, completando a coordenação seis do metal.

Um mapa de Fourier-Diferença neste estágio permitiu encontrar todos os átomos dos dois grupos trifenilarsinóxidos independentes. Nenhum deles está coordenando diretamente o átomo de níquel. Após alguns ciclos de refinamento isotrópico, o fator R chegou a 0,12 e um mapa-diferença apontou a existência de mais uma molécula de água em posição geral, a qual também não está coordenando diretamente o átomo de níquel.

Foi então feito o refinamento com parâmetros de vibração térmica anisotrópicos. Neste refinamento os anéis fenila foram

tratados como grupos rígidos, porém com tensores térmicos individuais para cada átomo dos anéis. Nestes grupos rígidos foram incluídos os átomos de hidrogênio, por critérios estereoquímicos, com uma distância C-H de 1,06 Å e com um fator de temperatura isotrópico comum de 0,06 Å². O fator R obtido foi 0,045. O mapa de Fourier-Diferença neste ponto do refinamento indicou a posição de cinco dos oito átomos de hidrogênio das quatro moléculas de água independentes. Com estes átomos incluídos ($U = 0,06 \text{ Å}^2$ comum), o refinamento levou a um fator R final de 0,039. O mapa-diferença final era essencialmente plano e não permitiu identificar a posição dos 3 átomos de hidrogênio que faltavam. O esquema de pesos unitários mostrou-se eficiente.

As correções aos parâmetros num último ciclo de refinamento por mínimos quadrados foram todas inferiores a 5% dos correspondentes desvios-padrão. Na solução e refinamento da estrutura foram utilizados os fatores de espalhamento atômico dados por Cromer & Waber⁽⁷⁰⁾ e os coeficientes de correção por dispersão anômala dados por Cromer & Ibers. As sínteses de Fourier e Fourier-Diferença bem como o refinamento da estrutura foram feitos com o programa SHELX-76⁽⁷⁵⁾ implantado no computador VAX-11 do DFCM-IFQSC.

As coordenadas atômicas finais, com respectivos fatores de temperatura equivalentes (eq. 2.97) estão nas Tabelas XXVI (átomos pesados) e XXVII (hidrogênios). A Tabela XXVIII contém os parâmetros finais dos tensores térmicos anisotrópicos. As distâncias interatômicas e os ângulos entre ligações estão na Tabela XXIX. A listagem final dos fatores de estrutura observados e calculados encontra-se no Anexo III.

Tabela XXVI- Coordenadas atômicas finais e B's equivalentes ($\text{\AA}^2$) dos átomos pesados do complexo $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{O}]\cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	B(EQ)
Br	0,1271(1)	-0,0196(1)	0,2601(1)	5,98(3)
Ni	0	0	0	2,56(4)
O(W1)	-0,1362(3)	0,0216(3)	0,0193(2)	3,1(1)
O(W2)	0,0332(3)	-0,1004(2)	0,0787(2)	3,2(1)
O(W3)	0,0780(3)	0,0834(2)	0,0931(2)	2,9(1)
O(W4)	0,3462(5)	0,0176(5)	0,2276(4)	10,5(3)
As(1)	0,3468(1)	0,1648(0)	0,0573(0)	2,92(2)
O(1)	0,2666(3)	0,0974(3)	0,0752(3)	3,5(1)
C(111)	0,4760(3)	0,1161(3)	0,0662(3)	3,0(2)
C(112)	0,5372(3)	0,0807(3)	0,1409(3)	3,8(2)
C(113)	0,6347(3)	0,0466(3)	0,1518(3)	4,3(3)
C(114)	0,6712(3)	0,0479(3)	0,0879(3)	4,4(2)
C(115)	0,6100(3)	0,0833(3)	0,0131(3)	4,5(3)
C(116)	0,5125(3)	0,1174(3)	0,0022(3)	3,9(2)
C(121)	0,3871(4)	0,2492(3)	0,1372(3)	3,9(2)
C(122)	0,4812(4)	0,2913(3)	0,1530(3)	5,3(3)
C(123)	0,5123(4)	0,3528(3)	0,2124(3)	6,6(3)
C(124)	0,4492(4)	0,3723(3)	0,2561(3)	6,8(3)
C(125)	0,3551(4)	0,3302(3)	0,2403(3)	7,1(4)
C(126)	0,3240(4)	0,2687(3)	0,1809(3)	5,2(3)
C(131)	0,2797(3)	0,2127(3)	-0,0474(2)	3,5(2)
C(132)	0,1835(3)	0,1807(3)	-0,0993(2)	4,4(3)
C(133)	0,1288(3)	0,2182(3)	-0,1744(2)	5,8(3)
C(134)	0,1703(3)	0,2878(3)	-0,1976(2)	6,4(3)
C(135)	0,2665(3)	0,3198(3)	-0,1457(2)	6,3(3)
C(136)	0,3212(3)	0,2823(3)	-0,0706(2)	4,8(3)
As(2)	-0,1605(1)	0,2596(0)	0,0331(0)	2,90(2)
O(2)	-0,1677(3)	0,1789(3)	-0,0257(3)	3,7(1)
C(211)	-0,0364(3)	0,3207(3)	0,0494(3)	3,3(2)
C(212)	0,0143(3)	0,3123(3)	-0,0055(3)	4,7(3)
C(213)	0,0999(3)	0,3624(3)	0,0019(3)	6,0(3)
C(214)	0,1347(3)	0,4209(3)	0,0641(3)	6,8(3)
C(215)	0,0840(3)	0,4293(3)	0,1190(3)	7,0(3)
C(216)	-0,0015(3)	0,3792(3)	0,1116(3)	4,9(3)
C(221)	-0,2777(3)	0,3296(3)	-0,0195(3)	3,4(2)
C(222)	-0,2844(3)	0,4085(3)	0,0093(3)	5,0(3)
C(223)	-0,3716(3)	0,4577(3)	-0,0317(3)	6,7(3)
C(224)	-0,4520(3)	0,4281(3)	-0,1015(3)	6,4(3)
C(225)	-0,4452(3)	0,3492(3)	-0,1303(3)	5,9(3)
C(226)	-0,3580(3)	0,3000(3)	-0,0893(3)	4,3(2)
C(231)	-0,1612(3)	0,2284(3)	0,1372(2)	3,1(2)
C(232)	-0,2251(3)	0,2668(3)	0,1722(2)	4,5(3)
C(233)	-0,2242(3)	0,2399(3)	0,2475(2)	5,6(3)
C(234)	-0,1594(3)	0,1747(3)	0,2878(2)	5,5(3)
C(235)	-0,0955(3)	0,1364(3)	0,2528(2)	5,0(3)
C(236)	-0,0964(3)	0,1632(3)	0,1775(2)	4,0(2)

Tabela XXVII- Coordenadas atômicas finais dos átomos de hidrogênio do complexo $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{O}^-] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. ($U = 0,06 \text{ \AA}^2$ comum).

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C
H(C112)	0,5090(3)	0,0797(3)	0,1904(3)
H(C113)	0,6821(3)	0,0192(3)	0,2097(3)
H(C114)	0,7467(3)	0,0215(3)	0,0963(3)
H(C115)	0,6382(3)	0,0843(3)	-0,0364(3)
H(C116)	0,4651(3)	0,1448(3)	-0,0556(3)
H(C122)	0,5301(4)	0,2762(3)	0,1192(3)
H(C123)	0,5852(4)	0,3853(3)	0,2246(3)
H(C124)	0,4733(4)	0,4199(3)	0,3021(3)
H(C125)	0,3062(4)	0,3453(3)	0,2742(3)
H(C126)	0,2511(4)	0,2362(3)	0,1687(3)
H(C132)	0,1514(3)	0,1268(3)	-0,0813(2)
H(C133)	0,0544(3)	0,1934(3)	-0,2146(2)
H(C134)	0,1279(3)	0,3168(3)	-0,2558(2)
H(C135)	0,2986(3)	0,3736(3)	-0,1637(2)
H(C136)	0,3956(3)	0,3071(3)	-0,0304(2)
H(C212)	-0,0127(3)	0,2670(3)	-0,0537(3)
H(C213)	0,1391(3)	0,3559(3)	-0,0406(3)
H(C214)	0,2010(3)	0,4597(3)	0,0699(3)
H(C215)	0,1110(3)	0,4746(3)	0,1672(3)
H(C216)	-0,0408(3)	0,3857(3)	0,1541(3)
H(C222)	-0,2222(3)	0,4315(3)	0,0633(3)
H(C223)	-0,3768(3)	0,5188(3)	-0,0094(3)
H(C224)	-0,5194(3)	0,4662(3)	-0,1332(3)
H(C225)	-0,5074(3)	0,3263(3)	-0,1843(3)
H(C226)	-0,3528(3)	0,2389(3)	-0,1116(3)
H(C232)	-0,2752(3)	0,3172(3)	0,1410(2)
H(C233)	-0,2736(3)	0,2696(3)	0,2746(2)
H(C234)	-0,1587(3)	0,1539(3)	0,3462(2)
H(C235)	-0,0454(3)	0,0859(3)	0,2841(2)
H(C236)	-0,0469(3)	0,1336(3)	0,1504(2)
H(W1)	-0,188(3)	-0,010(3)	-0,020(3)
H(W3)	0,132(3)	0,107(3)	0,080(3)
H'(W3)	0,091(4)	0,056(3)	0,143(2)
H(W4)	0,319(4)	0,042(3)	0,173(2)
H'(W4)	0,294(3)	-0,006(3)	0,246(3)

Tabela XXVIII- Parâmetros térmicos anisotrópicos com desvios-padrão estimados do complexo $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{o}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

ÁTOMO	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Br	0,1186(8)	0,0640(6)	0,0464(5)	0,0073(4)	0,0331(5)	-0,0074(5)
Ni	0,0306(8)	0,0299(8)	0,0385(8)	-0,0014(7)	0,0151(7)	-0,0008(7)
O(W1)	0,031(2)	0,045(3)	0,047(3)	-0,007(2)	0,020(2)	-0,001(2)
O(W2)	0,043(3)	0,034(3)	0,044(3)	0,006(2)	0,016(2)	0,000(2)
O(W3)	0,037(2)	0,036(3)	0,038(2)	-0,001(2)	0,014(2)	-0,003(2)
O(W4)	0,072(4)	0,176(7)	0,135(6)	0,091(6)	0,020(4)	0,029(5)
As(1)	0,0321(4)	0,0364(4)	0,0428(4)	-0,0006(3)	0,0145(3)	-0,0041(3)
O(1)	0,034(3)	0,049(3)	0,051(3)	0,007(2)	0,016(2)	-0,007(2)
C(111)	0,030(4)	0,037(4)	0,049(4)	-0,005(3)	0,017(4)	-0,005(3)
C(112)	0,040(4)	0,052(5)	0,055(5)	-0,001(4)	0,018(4)	-0,004(4)
C(113)	0,040(5)	0,051(5)	0,068(5)	0,000(4)	0,017(4)	0,000(4)
C(114)	0,043(5)	0,038(4)	0,089(6)	-0,004(4)	0,028(5)	-0,002(4)
C(115)	0,051(5)	0,057(5)	0,076(6)	-0,005(4)	0,037(5)	-0,005(4)
C(116)	0,048(5)	0,051(5)	0,055(5)	-0,001(4)	0,026(4)	-0,005(4)
C(121)	0,046(5)	0,041(4)	0,056(5)	-0,003(4)	0,015(4)	0,004(4)
C(122)	0,058(5)	0,050(5)	0,089(6)	-0,023(5)	0,022(5)	-0,015(4)
C(123)	0,077(6)	0,047(5)	0,112(8)	-0,022(5)	0,018(6)	-0,018(5)
C(124)	0,105(8)	0,056(6)	0,079(6)	-0,030(5)	0,015(6)	0,008(6)
C(125)	0,102(8)	0,088(7)	0,091(7)	-0,035(6)	0,050(6)	0,000(6)
C(126)	0,064(5)	0,068(6)	0,065(5)	-0,019(5)	0,025(4)	0,003(4)
C(131)	0,042(4)	0,048(5)	0,046(4)	0,009(4)	0,021(4)	0,002(4)
C(132)	0,047(5)	0,063(5)	0,053(5)	0,019(4)	0,013(4)	0,001(4)
C(133)	0,047(5)	0,103(7)	0,058(5)	0,011(5)	0,006(4)	-0,005(5)
C(134)	0,065(6)	0,105(8)	0,073(6)	0,043(6)	0,024(5)	0,019(6)
C(135)	0,077(6)	0,073(6)	0,099(7)	0,047(6)	0,045(6)	0,015(5)
C(136)	0,052(5)	0,059(5)	0,070(5)	0,019(4)	0,023(4)	0,002(4)
As(2)	0,0379(4)	0,0347(4)	0,0375(4)	-0,0025(3)	0,0138(3)	0,0041(3)
O(2)	0,054(3)	0,043(3)	0,046(3)	-0,009(2)	0,020(2)	0,005(2)
C(211)	0,041(4)	0,040(4)	0,045(4)	0,002(4)	0,018(3)	0,001(3)
C(212)	0,060(5)	0,063(5)	0,059(5)	-0,001(4)	0,028(4)	0,001(4)
C(213)	0,068(6)	0,085(7)	0,090(7)	0,001(6)	0,049(5)	-0,004(5)
C(214)	0,062(6)	0,071(6)	0,128(9)	-0,011(6)	0,040(6)	-0,025(5)
C(215)	0,072(6)	0,072(6)	0,118(8)	-0,048(6)	0,034(6)	-0,027(5)
C(216)	0,057(5)	0,058(5)	0,072(6)	-0,020(5)	0,027(4)	-0,008(4)
C(221)	0,039(4)	0,041(5)	0,048(4)	0,004(4)	0,018(4)	0,008(3)
C(222)	0,053(5)	0,047(5)	0,078(6)	-0,003(4)	0,012(4)	0,013(4)
C(223)	0,077(7)	0,050(5)	0,124(8)	0,005(6)	0,032(6)	0,022(5)
C(224)	0,054(6)	0,085(7)	0,090(7)	0,024(6)	0,009(5)	0,024(5)
C(225)	0,043(5)	0,097(7)	0,066(6)	0,010(5)	0,001(4)	0,004(5)
C(226)	0,050(5)	0,057(5)	0,047(5)	0,004(4)	0,010(4)	0,004(4)
C(231)	0,037(4)	0,037(4)	0,041(4)	-0,002(3)	0,011(3)	-0,003(3)
C(232)	0,067(5)	0,049(5)	0,062(5)	0,003(4)	0,034(4)	0,012(4)
C(233)	0,070(6)	0,099(7)	0,059(5)	-0,007(5)	0,041(5)	-0,001(5)
C(234)	0,073(6)	0,095(7)	0,044(5)	0,004(5)	0,022(5)	-0,019(5)
C(235)	0,058(5)	0,072(6)	0,053(5)	0,018(4)	0,013(4)	0,004(4)
C(236)	0,044(4)	0,061(5)	0,047(5)	0,002(4)	0,015(4)	0,003(4)

Tabela XXIX- Distâncias (Å) e ângulos (°) entre ligações com desvios-padrão estimados entre parênteses para o complexo $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{O}].8\text{H}_2\text{O}$.

Ni-O(W1)	2,053(4)	O(W1)-Ni-O(W2)	90,5(2)
Ni-O(W2)	2,080(4)	O(W1)-Ni-O(W3)	89,3(2)
Ni-O(W3)	2,089(4)	O(W2)-Ni-O(W3)	93,7(1)
As(1)-O(1)	1,666(5)	O(1)-As(1)-C(111)	112,0(2)
As(1)-C(111)	1,895(4)	O(1)-As(1)-C(121)	111,4(2)
As(1)-C(121)	1,895(4)	O(1)-As(1)-C(131)	109,9(2)
As(1)-C(131)	1,895(4)	C(111)-As(1)-C(121)	103,8(2)
As(2)-O(2)	1,652(4)	C(111)-As(1)-C(131)	110,5(2)
As(2)-C(211)	1,899(4)	C(121)-As(1)-C(131)	109,1(2)
As(2)-C(221)	1,904(4)	As(1)-C(111)-C(112)	117,7(3)
As(2)-C(231)	1,909(4)	As(1)-C(111)-C(116)	122,4(3)
O(W1)-H(W1)	0,94(4)	As(1)-C(121)-C(122)	119,6(4)
O(W3)-H(W3)	0,94(6)	As(1)-C(121)-C(126)	120,5(3)
O(W3)-H'(W3)	0,94(4)	As(1)-C(131)-C(132)	118,7(3)
O(W4)-H(W4)	0,98(4)	As(1)-C(131)-C(136)	121,1(3)
O(W4)-H'(W4)	0,97(6)	O(2)-As(2)-C(211)	110,4(2)
Br...H'(W3)	2,293	O(2)-As(2)-C(221)	109,1(2)
Br...H'(W4)	2,406	O(2)-As(2)-C(231)	111,9(2)
O(1)...H(W1)	1,829	C(211)-As(2)-C(221)	107,9(2)
O(1)...H(W3)	1,888	C(211)-As(2)-C(231)	108,8(2)
O(1)...H(W4)	1,837	C(221)-As(2)-C(231)	108,6(2)
		As(2)-C(211)-C(212)	119,8(3)
		As(2)-C(211)-C(216)	120,0(4)
		As(2)-C(221)-C(222)	122,1(3)
		As(2)-C(221)-C(226)	117,9(3)
		As(2)-C(231)-C(232)	122,5(3)
		As(2)-C(231)-C(236)	117,4(4)
		Ni-O(W1)-H(W1)	106,(3)
		Ni-O(W3)-H(W3)	107,(3)
		Ni-O(W3)-H'(W3)	107,(3)
		H(W3)-O(W3)-H'(W3)	122,(5)
		H(W4)-O(W4)-H'(W4)	116,(5)

6.4- SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA DO COMPLEXO ALARANJADO DE NiBr_2 COM TRIFENILARSINÓXIDO

A estrutura deste complexo foi resolvida pelo método direto de multissolução descrito na seção 2.6.3.

Os fatores de estrutura normalizados $|E(\underline{h})|$ foram obtidos segundo o método descrito na seção 3.5. Para tal foi feito o gráfico de Wilson, cuja interpolação linear forneceu o fator de escala ($A = 0,4432$) e o fator de temperatura isotrópico médio ($B = 1,321 \text{ \AA}^2$) os quais foram utilizados no cálculo de $\langle I(\underline{h}) \rangle$ (eq. 3.30). Os $|E(\underline{h})|$ foram calculados como:

$$|E(\underline{h})| = \frac{|F_o(\underline{h})|^2}{\langle I(\underline{h}) \rangle}$$

Foram empregados na solução da estrutura os 500 maiores $|E(\underline{h})|$, com valores compreendidos no intervalo $1,413 < E < 2,577$. Com estas reflexões foram construídos 9197 produtos triplos e calculadas suas varianças. Destes, apenas 8000 foram salvos para o processo de determinação de fases. O mínimo valor de K foi 1,43. A escolha do conjunto inicial de reflexões foi feita pelo método de convergência⁽⁴⁸⁾. As reflexões escolhidas para definir a origem foram $1\bar{4}1$, $3\bar{9}\bar{9}$ e 144 , às quais atribui-se fases de 360° . Outras cinco reflexões compuseram o conjunto inicial (139 , $7\bar{5}\bar{9}$, $6\bar{1}\bar{9}$, $3\bar{6}11$ e $2\bar{1}413$) o que implica na existência de até $2^5 = 32$ conjuntos de fases iniciais. Para cada um destes conjuntos fez-se a determinação de novas fases usando a fórmula das tangentes (2.69) e calculou-se as figuras de mérito. O conjunto provavelmente correto foi obtido fazendo $\phi(139) = 360^\circ$, $\phi(7\bar{5}\bar{9}) = 360^\circ$, $\phi(6\bar{1}\bar{9}) = 360^\circ$, $\phi(3\bar{6}11) = 360^\circ$ e $\phi(2\bar{1}413) = 180^\circ$. Neste conjunto, as figuras de mérito ABS FOM, PSIZERO e RESID definidas por Main et al.⁽⁹³⁾, foram:

$$\text{ABSFOM} = 1,485, \text{PSIZERO} = 2,85 \text{ e } \text{RESID} = 16,14$$

Para este conjunto de fases foi feita uma síntese Fourier com os 500 valores iniciais de $|E(h)|$, cujos sete principais picos correspondiam aos átomos pesados da estrutura (4 átomos de Arsênio, 2 de Bromo e 1 de Níquel), todos em posição geral. Calculando-se fatores de estrutura com estes átomos incluídos obteve-se um fator R de 0,32. Num único mapa de Fourier-Diferença subsequente foi possível identificar todos os átomos dos anéis benzênicos dos quatro grupos trifenilarsinóxido independentes. O refinamento isotrópico com todos estes átomos levou a um fator R de 0,12. Uma síntese de Fourier-Diferença neste estágio indicou ainda a presença de uma molécula de água e duas moléculas do solvente tolueno ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$) empregado na preparação do complexo descrita na introdução deste capítulo. Uma destas moléculas de solvente (T2) apresenta desordem ocupacional: a molécula não é centrosimétrica mas encontra-se sobre um centro de simetria, aparecendo, portanto, em algumas células unitárias numa posição e em outras na posição centrosimétrica. Este tipo de desordem, bastante comum na literatura⁽¹⁰²⁾, é levado em conta atribuindo-se um fator de ocupação 0,5 para cada átomo desordenado. Assim sendo, a estequiometria final do complexo é $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_5\text{O}] \cdot 1,5[\text{tol}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Nesta estrutura temos 90 átomos pesados (H excluídos) independentes o que representa um elevado número de parâmetros a serem refinados no procedimento de mínimos quadrados. Cada átomo tem como parâmetros suas 3 coordenadas fracionais e, no caso de refinamento anisotrópico os 6 parâmetros do tensor térmico, totalizando 9 parâmetros por átomo e portanto 810 parâmetros para a estrutura. No procedimento de mínimos quadrados descrito na seção 2.7 só a etapa de inversão da matriz variância-covariância (matriz) cuja ordem é do número de parâmetros do refinamento (810×810 no nosso caso) já representaria um tempo (e custo) enorme de computação. Além disso, os programas para refinamento por mínimos quadra

dos atualmente implantados no Laboratório de Cristalografia do DFCM não estão planejados para levar em conta um número tal de parâmetros. Por estas razões, o refinamento final foi anisotrópico apenas para os átomos pesados e oxigênios de coordenação e isotrópico para os átomos restantes, com os anéis fenila tratados como grupos rígidos (distância C-C 1,395 Å). Não foram incluídos nenhum dos átomos de hidrogênio. Com este modelo, o fator R final obtido foi 0,087.

Na determinação e refinamento parcial da estrutura empregou-se os fatores de espalhamento atômico dados por Cromer & Waber⁽⁷⁰⁾ e os coeficientes de correção por dispersão anômala dados por Cromer & Ibers⁽⁷¹⁾. A aplicação dos métodos diretos para a determinação da estrutura foi feita através do sistema de programas MULTAN 80⁽⁹³⁾ e o refinamento por mínimos quadrados com o programa SHELX 76⁽⁷⁵⁾, todos implantados no computador VAX-11 do DFCM-IFQSC.

As coordenadas atômicas finais, com respectivos fatores de temperatura equivalentes (para os anisotrópicos) e isotrópicos (para os restantes) estão na Tabela XXX. A Tabela XXXI contém os parâmetros finais dos tensores térmicos anisotrópicos. A Tabela XXXII apresenta as distâncias interatômicas e a Tabela XXXIII os ângulos entre ligações. A listagem final dos fatores de estrutura observados e calculados encontra-se no Anexo III.

Tabela XXX- Coordenadas atômicas finais dos átomos pesados do complexo $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{rfa}_5\text{c}] \cdot 1,5[\text{tol}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. B's equivalentes indicados com asterisco.

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	B(ISO)
Br(1)	-0,2038(3)	0,1864(3)	0,6248(1)	3,7(1)*
Br(2)	0,4525(5)	0,3234(3)	0,0619(2)	7,7(2)*
Ni	-0,0531(3)	0,2447(3)	0,7129(2)	2,2(1)*
As(1)	0,1969(3)	0,2998(2)	0,6529(1)	2,75(9)*
O(1)	0,081(1)	0,225(1)	0,6822(8)	2,6(3)*
C(111)	0,292(1)	0,418(1)	0,7032(7)	3,0(5)
C(112)	0,353(1)	0,512(1)	0,6807(7)	3,6(5)
C(113)	0,425(1)	0,594(1)	0,7188(7)	5,5(6)
C(114)	0,437(1)	0,583(1)	0,7795(7)	5,3(6)
C(115)	0,377(1)	0,490(1)	0,802(7)	4,7(6)
C(116)	0,305(1)	0,407(1)	0,7639(7)	4,3(5)
C(121)	0,158(1)	0,344(1)	0,5768(7)	3,0(5)
C(122)	0,239(1)	0,374(1)	0,5376(7)	5,2(6)
C(123)	0,212(1)	0,408(1)	0,4828(7)	6,7(6)
C(124)	0,103(1)	0,412(1)	0,4671(7)	5,5(6)
C(125)	0,022(1)	0,382(1)	0,5063(7)	6,1(6)
C(126)	0,049(1)	0,348(1)	0,5611(7)	3,2(5)
C(131)	0,290(2)	0,221(1)	0,6400(8)	3,5(5)
C(132)	0,244(2)	0,134(1)	0,6010(8)	5,2(6)
C(133)	0,310(2)	0,075(1)	0,5915(8)	8,4(7)
C(134)	0,420(2)	0,103(1)	0,6209(8)	7,7(7)
C(135)	0,466(2)	0,190(1)	0,6598(8)	6,4(6)
C(136)	0,401(2)	0,249(1)	0,6693(8)	4,3(5)
As(2)	-0,2075(3)	0,2127(2)	0,8248(1)	2,72(9)*
O(2)	-0,148(1)	0,276(1)	0,7666(8)	2,8(4)*
C(211)	-0,325(1)	0,080(1)	0,8054(7)	3,8(5)
C(212)	-0,354(1)	0,039(1)	0,7470(7)	3,5(5)
C(213)	-0,437(1)	-0,059(1)	0,7333(7)	4,2(5)
C(214)	-0,492(1)	-0,116(1)	0,7779(7)	5,4(6)
C(215)	-0,462(1)	-0,075(1)	0,8363(7)	5,4(6)
C(216)	-0,379(1)	0,022(1)	0,8500(7)	5,3(6)
C(221)	-0,093(1)	0,202(1)	0,8867(7)	3,1(5)
C(222)	-0,093(1)	0,108(1)	0,9057(7)	5,0(6)
C(223)	-0,005(1)	0,104(1)	0,9473(7)	7,0(6)
C(224)	0,084(1)	0,195(1)	0,9698(7)	6,3(6)
C(225)	0,084(1)	0,290(1)	0,9507(7)	5,4(6)

Tabela XXX- Continuação.

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	B(ISO)
C(226)	-0,005(1)	0,293(1)	0,9092(7)	4,2(5)
C(231)	-0,283(1)	0,294(1)	0,8563(8)	3,9(5)
C(232)	-0,296(1)	0,299(1)	0,9160(8)	3,8(5)
C(233)	-0,348(1)	0,363(1)	0,9366(8)	5,7(6)
C(234)	-0,388(1)	0,422(1)	0,8976(8)	6,5(6)
C(235)	-0,376(1)	0,417(1)	0,8379(8)	5,9(6)
C(236)	-0,323(1)	0,353(1)	0,8172(8)	3,3(5)
As(3)	0,0072(3)	0,5028(2)	0,7314(1)	2,72(9)*
O(3)	0,018(2)	0,397(1)	0,7026(8)	3,0(3)*
C(311)	0,119(1)	0,619(1)	0,6993(7)	2,8(5)
C(312)	0,145(1)	0,603(1)	0,6431(7)	3,7(5)
C(313)	0,222(1)	0,684(1)	0,6169(7)	6,1(6)
C(314)	0,273(1)	0,781(1)	0,6470(7)	6,1(6)
C(315)	0,247(1)	0,796(1)	0,7032(7)	4,7(6)
C(316)	0,170(1)	0,715(1)	0,7293(7)	4,8(6)
C(321)	-0,140(1)	0,511(1)	0,7044(7)	3,1(5)
C(322)	-0,162(1)	0,598(1)	0,7213(7)	4,3(5)
C(323)	-0,267(1)	0,606(1)	0,7010(7)	6,0(6)
C(324)	-0,349(1)	0,527(1)	0,6638(7)	4,8(6)
C(325)	-0,327(1)	0,441(1)	0,6469(7)	4,8(6)
C(326)	-0,222(1)	0,433(1)	0,6672(7)	3,7(5)
C(331)	0,040(2)	0,532(1)	0,8163(7)	3,5(5)
C(332)	-0,044(2)	0,533(1)	0,8500(7)	3,7(5)
C(333)	-0,017(2)	0,557(1)	0,9107(7)	4,8(6)
C(334)	0,095(2)	0,580(1)	0,9377(7)	6,2(6)
C(335)	0,179(2)	0,578(1)	0,9041(7)	7,0(6)
C(336)	0,152(2)	0,554(1)	0,8434(7)	5,9(6)
As(4)	-0,0004(3)	0,0349(2)	0,7494(1)	2,49(9)*
O(4)	-0,077(2)	0,111(1)	0,7514(7)	2,3(3)*
C(411)	-0,018(1)	-0,035(1)	0,6735(7)	2,4(5)
C(412)	0,008(1)	-0,124(1)	0,6687(7)	4,8(6)
C(413)	-0,005(1)	-0,173(1)	0,6134(7)	6,4(6)
C(414)	-0,042(1)	-0,134(1)	0,5629(7)	5,7(6)
C(415)	-0,068(1)	-0,045(1)	0,5676(7)	5,7(6)
C(416)	-0,056(1)	0,004(1)	0,6229(7)	3,6(5)
C(421)	-0,065(1)	-0,078(1)	0,7990(7)	3,0(5)
C(422)	0,006(1)	-0,117(1)	0,8342(7)	4,4(5)
C(423)	-0,041(1)	-0,198(1)	0,8697(7)	5,4(6)

Tabela XXX- Continuação

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	B(ISO)
C(424)	-0,159(1)	-0,240(1)	0,8700(7)	5,0(6)
C(425)	-0,230(1)	-0,201(1)	0,8348(7)	4,9(6)
C(426)	-0,183(1)	-0,120(1)	0,7993(7)	4,0(5)
C(431)	0,156(1)	0,097(1)	0,7831(7)	2,7(5)
C(432)	0,183(1)	0,163(1)	0,8337(7)	3,7(5)
C(433)	0,293(1)	0,199(1)	0,8643(7)	4,8(6)
C(434)	0,377(1)	0,169(1)	0,8444(7)	5,4(6)
C(435)	0,351(1)	0,103(1)	0,7939(7)	5,5(6)
C(436)	0,241(1)	0,067(1)	0,7632(7)	3,7(5)
C(T11)	0,511(2)	0,407(2)	0,481(1)	3,1(5)
C(T12)	0,494(3)	0,292(2)	0,464(1)	10,1(7)
C(T13)	0,396(3)	0,232(2)	0,427(1)	15,7(8)
C(T14)	0,374(3)	0,127(2)	0,416(1)	12,1(7)
C(T15)	0,449(3)	0,083(2)	0,443(1)	12,2(7)
C(T16)	0,546(3)	0,144(2)	0,481(1)	13,2(8)
C(T17)	0,568(3)	0,248(2)	0,491(1)	11,4(7)
C(T21)	0,712(5)	0,098(4)	0,044(3)	4,4(7)
C(T22)	0,627(3)	0,119(3)	0,032(2)	7,5(8)
C(T23)	0,513(3)	0,102(3)	0,010(2)	7,6(8)
C(T24)	0,440(3)	0,004(3)	-0,012(2)	11,0(8)
C(T25)	0,480(3)	-0,077(3)	-0,012(2)	11,6(8)
C(T26)	0,593(3)	-0,060(3)	0,009(2)	6,6(8)
C(T27)	0,667(3)	0,038(3)	0,031(2)	6,5(8)
O(W)	0,357(2)	0,444(2)	0,956(1)	7,2(5)

Tabela XXXI- Parâmetros térmicos anisotrópicos finais do complexo $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{O}] \cdot 1,5[\text{tol}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ÁTOMO	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Br(1)	0,049(2)	0,053(2)	0,039(2)	0,004(2)	-0,002(2)	0,021(2)
Br(2)	0,142(4)	0,081(3)	0,083(3)	0,029(3)	0,059(3)	0,045(3)
Ni	0,032(2)	0,033(2)	0,024(2)	0,007(2)	0,008(2)	0,018(2)
As(1)	0,035(2)	0,041(2)	0,034(2)	0,013(2)	0,014(2)	0,018(2)
O(1)	0,015(7)	0,036(7)	0,057(8)	0,018(7)	0,030(7)	0,011(6)
As(2)	0,036(2)	0,038(2)	0,035(2)	0,009(2)	0,015(2)	0,016(2)
O(2)	0,026(7)	0,056(8)	0,038(8)	0,020(7)	0,029(6)	0,025(6)
As(3)	0,035(2)	0,034(2)	0,039(2)	0,006(2)	0,004(2)	0,018(2)
O(3)	0,054(8)	0,026(7)	0,027(8)	0,000(7)	0,011(7)	0,006(7)
As(4)	0,037(2)	0,031(2)	0,031(2)	0,007(1)	0,006(2)	0,017(2)
O(4)	0,046(8)	0,031(7)	0,027(8)	0,009(6)	0,011(7)	0,030(6)

Tabela XXXII- Distâncias interatômicas (Å) do complexo
 $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{O}] \cdot 1,5[\text{tol}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Ni-Br(1)	2,506(2)	As(2)-C(231)	1,91(2)
Ni-O(1)	2,01(2)	As(3)-O(3)	1,66(2)
Ni-O(2)	1,96(2)	As(3)-C(311)	1,95(2)
Ni-O(3)	2,02(2)	As(3)-C(321)	1,94(1)
Ni-O(4)	2,01(2)	As(3)-C(331)	1,94(2)
As(1)-O(1)	1,68(2)	As(4)-O(4)	1,68(2)
As(1)-C(111)	1,92(1)	As(4)-C(411)	1,93(2)
As(1)-C(121)	1,92(2)	As(4)-C(421)	1,94(1)
As(1)-C(131)	1,92(2)	As(4)-C(431)	1,91(1)
As(2)-O(2)	1,70(2)	C(T11)-C(T12)	1,58(4)
As(2)-C(211)	1,92(2)	C(T21)-C(T22)	1,22(8)
As(2)-C(221)	1,95(2)	O(W)...Br(2)	3,33(6)
		O(W)...Br(2)	3,34(6)

Tabela XXXIII- Ângulos entre ligações (°) para o complexo
 $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{O}] \cdot 1,5[\text{tol}] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

O(1)-Ni-Br(1)	102,2(6)	C(226)-C(221)-As(2)	117,3(5)
O(2)-Ni-Br(1)	96,7(6)	C(232)-C(231)-As(2)	123,0(5)
O(3)-Ni-Br(1)	101,6(5)	C(236)-C(231)-As(2)	117,1(5)
O(3)-Ni-O(1)	89,5(7)	C(311)-As(3)-O(3)	106,6(8)
O(3)-Ni-O(2)	88,0(7)	C(321)-As(3)-O(3)	111,1(8)
O(4)-Ni-Br(1)	101,1(5)	C(321)-As(3)-C(311)	105,4(7)
O(4)-Ni-O(1)	86,1(7)	C(331)-As(3)-O(3)	119,1(8)
O(4)-Ni-O(2)	89,1(7)	C(331)-As(3)-C(311)	104,7(7)
C(111)-As(1)-O(1)	113,5(8)	C(331)-As(3)-C(321)	108,9(7)
C(121)-As(1)-O(1)	112,5(8)	As(3)-O(3)-Ni	135,6(9)
C(121)-As(1)-C(111)	109,1(7)	C(312)-C(311)-As(3)	117,1(5)
C(131)-As(1)-O(1)	108,9(8)	C(316)-C(311)-As(3)	122,7(5)
C(131)-As(1)-C(111)	106,6(7)	C(322)-C(321)-As(3)	119,2(5)
C(131)-As(1)-C(121)	105,8(8)	C(326)-C(321)-As(3)	120,7(5)
As(1)-O(1)-Ni	136,0(8)	C(332)-C(331)-As(3)	121,6(5)
C(112)-C(111)-As(1)	122,2(5)	C(336)-C(331)-As(3)	118,5(5)
C(116)-C(111)-As(1)	118,1(5)	C(411)-As(4)-O(4)	114,1(8)
C(122)-C(121)-As(1)	119,9(5)	C(421)-As(4)-O(4)	107,0(8)
C(126)-C(121)-As(1)	120,2(5)	C(421)-As(4)-C(411)	102,7(7)
C(132)-C(131)-As(1)	118,6(6)	C(431)-As(4)-O(4)	115,0(8)
C(136)-C(131)-As(1)	121,2(6)	C(431)-As(4)-C(411)	112,4(7)
C(211)-As(2)-O(2)	115,6(8)	C(431)-As(4)-C(421)	104,2(7)
C(221)-As(2)-O(2)	112,4(8)	As(4)-O(4)-Ni	128,3(9)
C(221)-As(2)-C(211)	109,6(7)	C(412)-C(411)-As(4)	120,6(5)
C(231)-As(2)-O(2)	105,6(8)	C(416)-C(411)-As(4)	119,6(5)
C(231)-As(2)-C(211)	104,7(7)	C(422)-C(421)-As(4)	120,4(5)
C(231)-As(2)-C(221)	108,3(7)	C(426)-C(421)-As(4)	119,6(5)
As(2)-O(2)-Ni	130,9(9)	C(432)-C(431)-As(4)	118,6(5)
C(212)-C(211)-As(2)	120,3(5)	C(436)-C(431)-As(4)	121,4(5)
C(216)-C(211)-As(2)	120,0(5)	C(T13)-C(T12)-C(T11)	118,(2)
C(222)-C(221)-As(2)	122,5(5)	C(T17)-C(T12)-C(T11)	120,(2)
		C(T23)-C(T22)-C(T21)	157,(3)
		C(T27)-C(T22)-C(T21)	37,(3)

6.5- DESCRIÇÃO DAS ESTRUTURAS E CONCLUSÕES

No cristal verde, a coordenação do metal é feita por 6 moléculas de água numa configuração octaédrica distorcida. Os grupos tfa_2O , bem como o ânion brometo e a molécula de água de cristalização (W4) não estão diretamente ligados ao metal, porém constituem uma segunda esfera de coordenação através de fortes ligações de hidrogênio com as moléculas de água coordenadas (W1, W2 e W3). Este interessante arranjo de ligações de hidrogênio pode ser visto na Fig. 45. As distâncias e ângulos entre os átomos envolvidos nestas ligações estão na Tabela XXXIV.

Fig. 45- Projeção do complexo $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_2\text{O}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com as ligações de hidrogênio indicadas.

Tabela XXXIV- Distâncias (Å) e ângulos (°) entre átomos pesados envolvidos em ligações de hidrogênio no complexo $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{o}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

A	DISTÂNCIA		DISTÂNCIA		ÂNGULO
	A-B	B	B-C	C	A-B-C
O(1)	2,711(8)	O(W1)	2,665(8)	O(2)	120,5(3)
Br	3,241(5)	O(W2)	2,665(8)	O(2)	118,1(3)
Br	3,227(6)	O(W3)	2,702(9)	O(1)	105,9(2)
Br	3,297(9)	O(W3)	2,784(10)	O(1)	102,2(2)

O complexo alaranjado, por sua vez, apresenta um caso bastante incomum de número de coordenação 5 em torno do metal. Neste caso, o átomo de níquel está ligado aos quatro átomos de oxigênio dos quatro grupos tfa_so que compõem o complexo e a um dos átomos de bromo. A configuração da coordenação é de uma pirâmide de base quadrada com os átomos de oxigênio formando a base de pirâmide e o átomo de bromo ocupando a quinta posição. Uma projeção do complexo pode ser vista na Fig. 46.

Fig. 46- Vista do complexo $\text{NiBr}_2 \cdot 4[\text{tfa}_s\text{o}] \cdot 1,5[\text{tol}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ com átomos não coordenados excluídos.

Os outros átomos do composto quais sejam o segundo brometo $[\text{Br}(2)]$, a água de cristalização (OW) e duas moléculas do solvente tolueno não apresentam qualquer tipo de ligação com o complexo propriamente dito $[\text{NiBr}.4(\text{tfa}_\text{s}\text{o})]$. Apenas o átomo de bromo não coordenado está a distâncias 3,33(6) e 3,34(6) Å dos átomos de oxigênio das duas moléculas de água de cristalização presentes na célula unitária indicando então a presença de ligações de hidrogênio entre estes átomos.

Como as interações entre as moléculas de solvente e o resto do composto são de baixa energia (ligações de Van der Waals) estes apresentam desordem térmica indicada pelos altos fatores de temperatura (ver Tabela XXX) de seus átomos e mesmo desordem ocupacional no caso de uma destas moléculas (T2).

Desta forma ficam esclarecidas as dúvidas quanto à estequiometria e geometria de coordenação dos sólidos verde e alaranjado que se formam na preparação de complexos de brometo de níquel com trifenilarsinóxido. Seria agora extremamente interessante fazer-se a determinação da estrutura do complexo de coloração azul, no qual, segundo Goodgame & Cotton⁽¹⁴⁾, a coordenação em torno do metal seria feita através dos átomos de oxigênio de dois grupos $\text{tfa}_\text{s}\text{o}$ e dos dois átomos de bromo que compõem o complexo, numa configuração tetraédrica. Este estudo ainda não foi realizado por não terem sido obtidos, até o presente momento, monocristais adequados à difratometria.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Temos visto que embora a reconstrução da imagem eletrônica do cristal a partir das ondas espalhadas num experimento de difração de raios-X não seja um problema fechado, com solução geral garantida, pode-se, em casos favoráveis, chegar a modelos atômicos bastante acurados da estrutura cristalina. O poder das técnicas de resolução de estruturas está, no estágio atual, limitada a compostos com, digamos, até a ordem de 100 átomos independentes (H excluídos), nos quais pode-se medir até cerca de alguns milhares de reflexões diferentes e, com alguma segurança, chegar a modelos estruturais que reproduzem os dados experimentais com precisão de 5 a 10%. Por esta razão a difração de raios-X em monocristais é hoje uma técnica indispensável a todos os ramos da Ciência que lidam com materiais em seu sentido mais amplo. As informações obtidas nestes casos são de extrema valia e justificam plenamente o considerável esforço envolvido, como vimos nos exemplos descritos nesta dissertação. O modelo da Mioglobina permitiu a compreensão da correlação entre a estrutura da proteína e o mecanismo de ação de suas funções biológicas. Já as determinações das estruturas cristalinas contidas nos capítulos IV, V e VI, permitiram: esclarecer as características espectrais e detalhes estruturais dos complexos de percloratos de európio e lantânio com a difenilfosfinamida; interpretar as propriedades magnéticas e os aspectos do espectro de EPR do complexo de cobre(II) com a dimetilalanina; elucidar a

estequiometria e estereoquímica dos dois complexos não isomorfos de níquel(II) com trifenilar-sinóxido.

Um fato importante que depreende-se deste trabalho é a importância do ataque interdisciplinar a um mesmo problema. As estruturas acima citadas tiveram mais interesse tendo em vista as informações prévias obtidas por outras técnicas.

No que diz respeito a um dos objetivos a que este trabalho foi proposto, qual seja, o de uma introdução a teoria e métodos da Cristalografia Estrutural, cremos tenha sido ele plenamente atingido na medida em que dentre as 6 estruturas determinadas tivemos oportunidade de aplicar os principais métodos de resolução do problema das fases. Assim, tivemos uma estrutura resolvida pelo Método de Patterson, duas por Métodos Diretos e três por Métodos de Fourier. Muito importante neste aspecto formativo foi a construção do modelo da Mioglobina o qual nos introduziu ao universo de formas que compõe o microcosmo molecular. Destacamos também a resolução das estruturas desordenadas dos complexos de lantanídeos que exigiram maior esforço e aprofundamento na teoria da difração de raios-X na medida em que os métodos empregados tiveram que ser desenvolvidos de primeiros princípios.

Alguns aspectos interessantes das estruturas determinadas nesta dissertação sugerem que seria muito útil a extensão destes trabalhos no futuro. Assim os complexos de lantanídeos nos parecem terreno fértil para investigações e cálculos da energia envolvida na formação de cristais. Além disso, a determinação de estruturas de outros complexos de lantanídeos seria necessária para uma maior compreensão da exatidão das informações estruturais extraídas de dados espectroscópicos. Mais complexos de metais de transição com aminoácidos deveriam ser sintetizados e caracterizados de forma a buscar novos sólidos com comportamento magnético anisotrópico, como o observado no composto $\text{Cu}-(\alpha\text{-AIB})_2$, com aplica

ções tecnológicas potenciais. Também neste caso destacamos a utilidade do conhecimento estrutural destes complexos na compreensão da atividade funcional de metaloproteínas. Já nos complexos de Ni(II) com trifenilarsinóxido, seria de interesse a determinação da estrutura do complexo de coloração azul citado no capítulo VI para estabelecer as causas da obtenção de diferentes complexos quando o sal e o ligante são os mesmos e muda-se apenas o solvente ou os métodos de preparação.

Estes trabalhos constam dos programas de pesquisa do Laboratório de Cristalografia do DFCM e novos resultados são aguardados para breve.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DELLA VEDOVA, C.O., LESK, J.H., VARETTI, E.L., AYMUNINO, P.J., PIRO, O.E., RIVERO, B.E. & CASTELLANO, E.E. - J. Mol. Struc. 70, 241-254, (1981).
2. CASTELLANO, E.E., RIVERO, B.E., PODJARNY, A.D. & ROSELI, M.E. - Acta Cryst. B36, 1726-1728, (1980).
3. CASTELLANO, E.E. & RONALD WALTER BECKER - Acta Cryst. B37, 61-67, (1981a).
4. CASTELLANO, E.E. & RONALD WALTER BECKER - Acta Cryst. B37, 1998-2001, (1981b).
5. FRANCISCO, R.H.P., DE ALMEIDA SANTOS, R.H., LECHAT, J.R. & MASSABNI, A.C. - Acta Cryst., B37, 232-234, (1981).
6. MASCARENHAS, Y.P., DE ALMEIDA, V.N., LECHAT, J.R. & BARELLI, N. Acta Cryst., B36, 502-504, (1980).
7. CASTELLANO, E.E., PETER MAIN & EDWIN WESTBROOK - Acta Cryst. B36, 3063-3067, (1980).
8. CASTELLANO, E.E., NASCIMENTO, O.R. & MASCARENHAS, Y.P. - Acta Cryst. Suppl. A37, ref. 02.1-12, Aug., (1981).
9. CASTELLANO, E.E., ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. & CARVAJAL, G. - Acta Cryst. B37, 284-286, (1981).
10. ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., MASCARENHAS, Y.P. & KATZ, N. - X-ray structure analysis of amoscanate, an antischistosomal agent. In: VII CONGRESSO BRASILEIRO DE BIOFÍSICA, Rio de Janeiro, (1982).
11. VICENTINI, G. & DUNSTAN, P.O. - J. inorg. nucl. Chem. 33, 1749-1756, (1971).
12. CARVALHO, L.R.F., VICENTINI, G. & ZINNER, K. - J. inorg. nucl. Chem. 43, 1088, (1981).
13. CALVO, R., MESA, M., OLIVA, G., ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., NASCIMENTO, O.R., TOVAR, M. & ARCE, R. - Structural and Magnetic Properties of a Copper-Aminoacid Salt: Copper(II) bis(α -Amino Isobutyrate). Submetido ao Phys. Rev. B em junho/1983.
14. GOODGAME, D.M.L. & COTTON, F.A. - J. Am. Chem. Soc. 82, 5774-5776, (1960).

15. KENDREW, J.C. - Science, 139, 1259, (1963).
16. PERUTZ, M.F. - Science, 140, 863, (1963).
17. WATSON, J.D. - The Double Helix. New York, The New American Library, p. 38, 1969.
18. Idem, p. 136.
19. NASCIMENTO, O.R., COSTA RIBEIRO, S. & BEMSKI, G. - FEBS Letters 53, 2190-2192, 1975.
20. NASCIMENTO, O.R., COSTA RIBEIRO, S. & BEMSKI, G. - Biophys. J., 19, 95-101, 1977.
21. WATSON, H.C. & KENDREW, J.C. - Progress in Stereochemistry, 4, 299, (1969).
22. TABAK, M., NASCIMENTO, O.R. & SAY, J.C. - FEBS Letters, 140(2), 241-244, 1982.
23. CARPENTER, G.B. - Principles of Crystal Structure Determination. New York, W.A. Benjamin, Inc., pp. 36-39, 1969.
24. BRIGHAM, E.O. - The Fast Fourier Transform. New Jersey, Prentice-Hall, p. 57-58, 1974.
25. Idem, p. 58.
26. PAPOULIS, A. - The Fourier Integral and Its Applications. New York, McGraw-Hill, p. 44, 1962.
27. Idem, p. 241.
28. PATTERSON, A.L. - Z. Krist., A90, 517, 1935.
29. SIM, G.A. - In: Computing Methods and the Phase Problem in X-ray Crystal Analysis. Oxford, Pergamon Press, 1961.
30. LADD, M.F.C. & PALMER, R.A. - Structure Determination by X-ray Crystallography. New York, Plenum Press, 252-253, 1979.
31. HARKER, D. & KASPER, J.S. - Acta Cryst., 1, 70, 1948.
32. KARLE, J. & HAUPTMAN, H. - Acta Cryst., 3, 181, 1950.
33. GOEDKOOP, J.A. - Acta Cryst., 3, 374, 1950.
34. SAYRE, D. - Acta Cryst., 5, 60, 1952.
35. International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. I, Birmingham, The Kynoch Press, 1962.
36. KARLE, J. - In: International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. IV, Birmingham, The Kynoch Press, 1974.

37. HAUPTMAN, H. & KARLE, J. - Acta Cryst., 9, 45-55, 1956.
38. HOVMÖLLER, S. - Acta Cryst., A37, 133-135, 1981.
39. HEINERMAN, J.J.L. - Acta Cryst., A33, 100-106, 1977a.
40. HEINERMAN, J.J.L., KRABBENDAM, H. & KROON, J. - Acta Cryst., A33, 873-878, 1977.
41. MISES, R. Von - Phys. Z., 19, 490-500, 1918.
42. LIPSON, H. & COCHRAN, W. - The Determination of Crystal Structures. London, G. Bell & Sons, p. 53, 1968.
43. ROGERS, D. - The Scaling of Intensities. In: Computing Methods in Crystallography. Oxford, Pergamon Press, 1965.
44. KARLE, J. & KARLE, J.L. - Acta Cryst., 21, 849, 1966.
45. KARLE, J. & HAUPTMAN, H. - Acta Cryst., 9, 635, 1956.
46. GERMAIN, G. & WOOLFSON, M.M. - Acta Cryst., B24, 91, 1968.
47. MAIN, P. - Recent Developments in Multan. In: Direct Methods in Crystallography, Univers. of York, 1980.
48. GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M.M. - Acta Cryst., B26, 274-285, 1970.
49. WHITE, P.S. & WOOLFSON, M.M. - Acta Cryst., A31, 53-56, 1975.
50. HULL, S.E. & IRWIN, M.J. - Acta Cryst., A34, 863-870, 1978.
51. MAIN, P. & HULL, S.E. - Acta Cryst., A34, 353-361, 1978.
52. CASTELLANO, E.E. & MAIN, P. - Comunicação pessoal, 1980.
53. JOHNSON, C.K. & LEVY, H.A. - In: International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. IV, Birmingham, The Kynoch Press, 1974.
54. WILLIS, B.T.M. & PRYOR, A.W. - Thermal Vibrations in Crystallography. Cambridge, University Press, 1975.
55. HAMILTON, W.C. - Acta Cryst., 12, 609, 1959.
56. BRAGG, W.L. - Proc. Cambridge Phil. Soc., 17, 43, 1913.
57. ROOF, R.B. - A Theoretical Extension of the Reduced Cell Concept in Crystallography. Report of the Los Alamos Scientific Laboratory, USA. Atomic Energy Commission, 1969.
58. CAD-4 Operation Manual. Enraf-Nonius, Delft, Holland, 1977.

59. BUERGER, M.J. - Crystal Structure Analysis. New York, John Wiley & Sons, pp. 156-158, 1960.
60. KERR, K.A. & ASMORE, J.P. - Acta Cryst., A30, 176, 1974.
61. HOPE, H. - Acta Cryst., A27, 392, 1971.
62. CROMER, D.T. & LIBERMAN, D. - J. Chem. Phys., 53, 1891, 1970.
63. WILSON, A.J.C. - Nature, 150, 151, 1942.
64. BUERGER, M.J. - Contemporary Crystallography. New York, McGraw-Hill, p. 84-87, 1970.
65. SINHA, S.P. - Complexes of the Rare Earths. New York, Pergamon Press, 1966.
66. SINHA, S.P. - Some Spectroscopic Aspects of the Lanthanides. In: Anais do VI Simpósio Anual da Aciesp, São Paulo, 1982.
67. VICENTINI, G. & DUNSTAN, P.O. - J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1749-1756, 1971.
68. CARVALHO, L.R.F., VICENTINI, G. & ZINNER, K. - J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 1088, 1981.
69. HARKER, D. - J. Chem. Phys., 4, 381, 1936.
70. CROMER, D.T. & WABER, J.T. - In: International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, pp. 71-98. Birmingham, Kynoch Press, 1974.
71. CROMER, D.T. & IBERS, J.A. - In: International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, p. 149. Birmingham, Kynoch Press, (1974).
72. CRUICKSHANK, D.W.J. - In: Computing Methods in Crystallography, Edited by J.S. ROLLET, Oxford, Pergamon Press, 112-116, (1965).
73. ONDIK, H. & SMITH, D. - In: International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. III, 255-286, Birmingham, Kynoch Press, 1962.
74. ENRAF-NONIUS Structure Determination Package (SDP). Delft, Holland, 1975.
75. SHELDRICK, G.M. - SHELX-76. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England, 1976.
76. CASTELLANO, E.E., SANTOS, C.O.P., MELO, S. & JATAHY, L.M.C. - A ser publicado.

77. FORSBERG, J.H. - Coord. Chem. Rev., 10, 195-226, 1973.
78. BUSING, W.R. & LEVY, H.A. - Acta Cryst., 17, 142, 1964.
79. BECKER, R.W., CASTELLANO, E.E., VICENTINI, G. & TAMURA, T. -
Estrutura do composto de adição de fórmula
 $[\text{Pr}(\text{DMA})_3(\text{H}_2\text{O})_6](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$. In: VI Simpósio Anual da ACIESP,
1981.
80. CASTELLANO, E.E., OLIVA, G., ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. & VICENTINI, G. - A Estrutura Cristalina e Molecular do Complexo 1:2 entre o Trifluoracetado de Neodímio e Tetrametilsulfóxido. In: VIII Simpósio Anual da ACIESP, 1983.
81. FAST, J.D. - Entropy, London, MacMillan, 1970.
82. VAINSHTAIN, B.K., FRIDKIN, V.M. & INDENBOM, V.L. - Modern Crystallography II, Springer Series in Solid-State Sciences 21, Berlin, Springer-Verlag, 1982.
83. BRAGG, W.H. & BRAGG, W.L. - The Crystalline State. London, Bradford and Dickens, 144-145, 1949.
84. FREEMAN, H.C. - In: Inorganic Biochemistry, ch.4, edited by G. L. Bichorn, Elsevier, Amsterdam, 1973.
85. BRILL, A.S. - Transition Metal Ions in Biochemistry, Springer Verlag, Berlin, 1977.
86. NEWMAN, P.R., IMES, J.L. & COWEN, J.A. - Phys. Rev. B13, 4093, 1976.
87. FREEMAN, H.C. - Adv. Protein Chem., 22, 257-424, 1967.
88. CASTELLANO, E.E., NASCIMENTO, O.R. & CALVO, R. - Acta Cryst., B38, 1303-1305, (1982).
89. NASCIMENTO, O.R. - Complexos do Dipeptídeo Glicil-Triptofano com Ion Eu^{2+} : Caracterização por Medidas de Absorção Eletrônica no Visível e por Ressonância Paramagnética Eletrônica. Tese de Livre-Docência, IFQSC, USP, 1982.
90. ZUKERMAN-SCHPECTOR, J., OLIVA, G., NASCIMENTO, O.R. & CALVO, R. - X-ray analysis of metal-(α -amino isobutinic acid) complexes. In: VII Congresso Anual da Sociedade Brasileira de Biofísica, Rio de Janeiro, 1982.
91. Sigma Chemical Co., St. Louis MO, 63178.
92. E. Merck, Darmstadt, Germany.

93. MAIN, P., FISKE, S.J., HULL, S.E., LESSINGER, I., GERMAIN, G., DECLERQ, J.P. & WOOLFSON, M.M. - MULTAN 80. A System of Computer Programs for Automatic Solution of Crystal Structures from X-Ray Diffraction Data. University of York, England, and Louvain, Belgium. 1980.
94. NAGATA, K. & TAZUKE, Y. - J. Phys. Soc. Jpn., 32, 337, (1972).
95. CALVO, R. & MESA, M.A. - Phys. Rev. - A ser publicado.
96. LEVER, A.B.P. - Inorganic Electronics Espectroscopy, Elsevier, Amsterdam, 1968.
97. COTTON, F.A. & BANNISTER, E. - J. Am. Chem. Soc., 82, 1873, 1960.
98. COTTON, F.A. & GOODGAME, D.M.L. - J. Am. Chem. Soc., 82, 5771, 1960.
99. GOODGAME, D.M.L., GOODGAME, M. & COTTON, F.A. - J. Am. Chem. Soc., 82, 4161, 1961.
100. MASSABNI, A.C. & SERRA, O.A. - J. Coord. Chem., 7, 67, 1977.
101. CASTELLANO, E.E., OLIVA, G., ZUKERMAN-SCHPECTOR, J. & MASSABNI, A.C. - Crystal Structures of NiBr_2 Complexes with Triphenylarsine Oxide. A ser publicado.
102. KITAIGORODSKY, A.I. - Molecular Crystals and Molecules. New York, Academic Press, 85-94, (1973).

ANEXO I

```

LOGICAL*1 AMINUN(7), AMINUN(7)
DIMENSION PFI(3),V(3),VPPS2(3),PFIPS2(3),REFS2(3),VPPS1(3)
DIMENSION REFS1(3)
REAL NCFPS1(3),NCFS1I(3)
DIMENSION X(3),TYPE0(3),XX(5,3),A(3),YY(3,3),B(3)
DIMENSION PF(3),AUX(3),PP(3),CACPRO(3),CACPRI(3)
REAL NCF(3),NCFFRO(3),REFFI(3),REFPSI(3),CHP(3),CNFFPRO(3)
REAL CANPRO(3),CNPRI(3)
DATA TYPE0/'CA','C','N'//
DATA FERRO/'FE'//

C
OPEN(UNIT=1,NAME='MIO.DAT',TYPE='OLD')
OPEN(UNIT=2,NAME='PLANE.DAT',TYPE='NEW')

C
WRITE(2,105)
105 FORMAT(15X,'RES',5X,'RES NO',7X,'GR NO',9X,'FI =',6X,'PSI =',
1 11X,'S1 =',7X,'S2 =',7X,'ROD ='//)

C
CONS=180./3.141592
NPLAN=0
DO 1 I=1,25
1 READ(1,100)
100 FORMAT(10X)
C
NVET=0
IFLAG=2
DO 21 I=1,3
101 READ(1,101)AMINO,AMINUN,TYPE,X
FORMAT(64X,A4,7A1,A2,3X,3F10.5)
IF(TYPE.NE.TYPE0(IFLAG)) GO TO 21
NVET=NVET+1
DO 10 K=1,3
10 XX(NVET,K)=X(K)
IFLAG=IFLAG+1
21 CONTINUE
C
222 IFLAG=1
2 READ(1,101,ERR=1000)AMINO,AMINUN,TYPE,X
IF(TYPE.EQ.FERRO) STOP
IF(TYPE.NE.TYPE0(IFLAG)) GO TO 2
IF(TYPE.NE.TYPE0(1)) GO TO 77
OTACIR=AMINO
DO 666 L=1,7
666 AMINUN(L)=AMINUN(L)
77 NVET=NVET+1
DO 11 K=1,3
11 XX(NVET,K)=X(K)
IFLAG=IFLAG+1
IF(IFLAG.LT.4) GO TO 2

C
C
CALCULO DA NORMAL AO PLANO FI
DO 50 I=1,3
50 PF(I)=XX(2,I)-XX(3,I)
CALL NORM(PF)

C
C
CALCULO DE NCF
DO 51 I=1,3
51 NCF(I)=XX(1,I)-XX(2,I)
CALL NORM(NCF)

C
C
CALCULO DA NORMAL AO PLANO PSI
DO 52 I=1,3
52 PF(I)=XX(4,I)-XX(3,I)
CALL NORM(PF)

C
C
PROJECAO DE NCF E PF SOBRE O PLANO FI

```

```

CALL VECPRO(PF,NCF,AUX)
CALL VECPRO(AUX,PF,NCFPRO)
CALL NORM(NCFPRO)
C
CALL VECPRO(PF,PF,AUX)
CALL VECPRO(AUX,PF,CACPRO)
CALL NORM(CACPRO)
C
OBTENCAO DO VETOR OPOSTO A CACPRO
DO 53 I=1,3
53 CACPRI(I)=-CACPRO(I)
C
OBTENCAO DO VETOR DE REFERENCIA NO PLANO FI
CALL VECPRO(CACPRO,PF,REFFI)
C
CALCULO DO COSSENO DE FI
CALL ESCPRO(CACPRI,NCFPRO,COSFI)
C
CALCULO DE FI
TANFI=SQRT(1.0/COSFI**2-1.0)
FI=ATAN(TANFI)*CONS
IF(COSFI.LT.0) FI=180.-FI
CALL ESCPRO(REFFI,NCFPRO,R)
FI=SIGN(FI,R)
C
CALCULO DE CNP
DO 54 I=1,3
54 CNP(I)=XX(5,I)-XX(4,I)
CALL NORM(CNP)
C
CALCULO DAS PROJECOES NO PLANO PSI
CALL VECPRO(PF,CNP,AUX)
CALL VECPRO(AUX,PF,CNPPRO)
CALL NORM(CNPPRO)
C
CALL VECPRO(PF,PF,AUX)
CALL VECPRO(AUX,PF,CANPRO)
CALL NORM(CANPRO)
C
VETOR OPOSTO A CNPPRO
DO 55 I=1,3
55 CNPRI(I)=-CNPPRO(I)
C
VETOR DE REFERENCIA DO PLANO PSI
CALL VECPRO(PF,CANPRO,REFPSI)
C
CALCULO DO COSSENO DE PSI
CALL ESCPRO(CNPRI,CANPRO,COSPSI)
C
CALCULO DE PSI
TANPSI=SQRT(1.0/COSPSI**2-1.0)
PSI=ATAN(TANPSI)*CONS
IF(COSPSI.LT.0) PSI=180.-PSI
CALL ESCPRO(REFPSI,CNPRI,R)
PSI=SIGN(PSI,R)
C
NPLAN=NPLAN+1
C
DO 60 K=1,3
60 PFI(K)=-PF(K)
V(1)=0
V(2)=0
V(3)=1.0
CALCULO DE S2
C
PROJECAD DO VETOR VERTICAL SOBRE O PLANO S1

```

```

C      CALL VECPRO(NCF,V,AUX)
C      CALL VECPRO(AUX,NCF,VPPS2)
C      CALL NORM(VPPS2)
C
C      PROJECAO DO VETOR PFI SOBRE O PLANO S2
C      CALL VECPRO(NCF,PFI,AUX)
C      CALL VECPRO(AUX,NCF,PFIPS2)
C      CALL NORM(PFIPS2)
C
C      OBTENCAO DO VETOR DE REFERENCIA NO PLANO S2
C      CALL VECPRO(NCF,PFIPS2,REFS2)
C
C      CALCULO DO COSSENO DE S2
C      CALL ESCPRO(PFIPS2,VPPS2,COSS2)
C
C      CALCULO DE S2
C      TANS2=SQRT(1.0/COSS2**2-1.0)
C      S2=ATAN(TANS2)*CONS
C      IF(COSS2.LT.0) S2=180.-S2
C      CALL ESCPRO(REFS2,VPPS2,S)
C      S2=SIGN(S2,S)
C
C
C      CALCULO DE S1
C
C      PROJECAO DO VETOR VERTICAL SOBRE O PLANO S1
C      CALL VECPRO(PFI,V,AUX)
C      CALL VECPRO(AUX,PFI,VPPS1)
C      CALL NORM(VPPS1)
C
C      PROJECAO DO VETOR NCF SOBRE O PLANO S1
C      CALL VECPRO(PFI,NCF,AUX)
C      CALL VECPRO(AUX,PFI,NCFPS1)
C      CALL NORM(NCFPS1)
C
C      OBTENCAO DO VETOR OPOSTO A NCFPS1
C      DO 65 K=1,3
65      NCFPS1I(K)=-NCFPS1(K)
C
C      OBTENCAO DO VETOR DE REFERENCIA NO PLANO S1
C      CALL VECPRO(PFI,NCFPS1I,REFS1)
C
C      CALCULO DO COSSENO DE S1
C      CALL ESCPRO(NCFPS1I,VPPS1,COSS1)
C
C      CALCULO DE S1
C      TANS1=SQRT(1.0/COSS1**2-1.0)
C      S1=ATAN(TANS1)*CONS
C      IF(COSS1.LT.0) S1=180.-S1
C      CALL ESCPRO(REFS1,VPPS1,S)
C      S1=SIGN(S1,S)
C
C      CALCULO DA ALTURA DO SUPORTE
C      ROD=22.0+XX(2,3)
C      WRITE(2,102)DTACIR,AKINUN,NPLAN,FI,PSI,S1,S2,ROD

```

```

102  FORMAT(15X,A4,5X,7A1,5X,I5,5X,2F10.1,5X,2F10.1,5X,F4.1)
C
C  REDEFINICAO DOS VETORES '1' E '2'
DO 30 I=1,2
DO 30 K=1,3
II=I+3
30  XX(I,K)=XX(II,K)
NVET=2
GO TO 222
1000 STOP
END
SUBROUTINE VECPRO(X,Y,Z)
DIMENSION X(3),Y(3),Z(3)
Z(1)=X(2)*Y(3)-X(3)*Y(2)
Z(2)=X(3)*Y(1)-X(1)*Y(3)
Z(3)=X(1)*Y(2)-X(2)*Y(1)
RETURN
END
SUBROUTINE NORM(X)
DIMENSION X(3)
C=SQRT(X(1)**2+X(2)**2+X(3)**2)
X(1)=X(1)/C
X(2)=X(2)/C
X(3)=X(3)/C
RETURN
END
SUBROUTINE ESCPRO(X,Y,R)
DIMENSION X(3),Y(3)
R=X(1)*Y(1)+X(2)*Y(2)+X(3)*Y(3)
RETURN
END

```

\$

ANEXO II


```

REAL T(6),ZLIN(3),P(3),R(3,3),RT(3,3),MR(3,3),MP(3,3)
REAL MF(3,3),X(6),Y(6),Z(6),XLIN(3),YLIN(3),S(3)
DIMENSION RFACT(18,18),RFAC1(9),AGRAU(9)
COMMON IH(500),IK(500),IL(500),SINT(500),AO(500),BO(500),FORM(500)
COMMON XX(6),YY(6),ZZ(6),FC(500),FO(500),NREF,RFAC
OPEN(UNIT=1,NAME='FILE.DAT',TYPE='OLD')
OPEN(UNIT=2,NAME='PHENYL.DAT',TYPE='NEW')
OPEN(UNIT=3,NAME='FCSINL.DAT',TYPE='OLD')
PI=4.*ATAN(1.0)
GRAU=PI/180.
RADI=180./PI
TYPE 80
80  FORMAT('FMAX,FMIN,MINIMO FOBS/SIGF _SLIM = ')
81  ACCEPT 81,FMAX,FMIN,CUT,SLIM
    FORMAT(4F10.0)
    NREF=0
    SFO2=0.
    SFO=0.
    SFOFC=0.
    SDEL=0.
    DO 1 I=1,500
      READ(1,85,ERR=1000)JH,JK,JL,FOBS,SIGF,SINTHL,FORMA
      READ(3,86)MH,MK,ML,X1,X2,X3,A,B
      IF(SINTHL.GT.SLIM.OR.FOBS.GT.FMAX.OR.FOBS.LT.FMIN)GO TO 1
      IF(FOBS.LT.CUT*SIGF)GO TO 1
      NREF=NREF+1
      IH(NREF)=JH
      IK(NREF)=JK
      IL(NREF)=JL
      FO(NREF)=FOBS
      SINT(NREF)=SINTHL
      FORM(NREF)=FORMA
      AO(NREF)=A
      BO(NREF)=B
      FC(NREF)=SQRT(A**2+B**2)
C    CALCULO DO FATOR R INICIAL
      SFO2=SFO2+FOBS**2
      FCALC=SQRT(A**2+B**2)
      SFOFC=SFOFC+FOBS*FCALC
      CONTINUE
1    TYPE 87,NREF
1000 87  FORMAT(' NUMERO DE REFLEXOES NOS CALCULOS = ',I4)
C    CONTINUACAO DO CALCULO DO FATOR R INICIAL
      ESCALA=SFOFC/SFO2
      DO 393 I=1,NREF
        DEL=ABS(ESCALA*FO(I)-FC(I))
        SDEL=SDEL+DEL
        SFO=SFO+FO(I)
393  CONTINUE
      RFAC=SDEL/(SFO*ESCALA)
85  FORMAT(3I4,2F8.2,2F10.5)
86  FORMAT(3I4,5F8.2)
      TYPE 479,RFAC
479  FORMAT(' FATOR R INICIAL = ',F10.5)
      TYPE 90
      90  FORMAT(' $COORDENADAS DO FOSFORO = ')
      ACCEPT 91,P(1),P(2),P(3)
      91  FORMAT(3F10.0)
      TYPE 100
100  FORMAT(' $DISTANCIA P-C = ')

```

```

ACCEPT 101,D
101  FORMAT(F10.0)
    TYPE 110
110  FORMAT('DISTANCIA C-C NO FENIL = ')
    ACCEPT 111,E
    111  FORMAT(F10.0)
    TYPE 120
120  FORMAT('ANGULO TETRAEDRICO O-P-C = ')
    ACCEPT 121,F
    121  FORMAT(F10.0)
    OM=(180.-F)*PI/180.
    TYPE 130
130  FORMAT('LADO DA CELA UNITARIA = ')
    ACCEPT 131,A
    131  FORMAT(F10.0)
    TYPE 140
140  FORMAT('FI MINIMO, FI MAXIMO E VARIACAO DE FI = ')
    ACCEPT 141,ALMIN,ALMAX,DALFA
    141  FORMAT(3F10.0)
    TYPE 150
150  FORMAT('PSI MINIMO, PSI MAXIMO E VARIACAO DE PSI = ')
    ACCEPT 151,PSIMIN,PSIMAX,DELPSI
    151  FORMAT(3F10.0)
    JMAX=INT((ALMAX-ALMIN)/DALFA)
    LMAX=INT((PSIMAX-PSIMIN)/DELPSI)
    JENA=JMAX+1
    LENA=LMAX+1
    WRITE(2,138)FMAX,FMIN,CUT,SLIG
138  FORMAT('FOBS(MAX) =',F8.2,/, 'FOBS(MIN) =',F8.2,/,
    1'FOBS/SIGF(MIN) =',F8.2,/, 'SINTH/LAM(MAX) =',F8.2)
    WRITE(2,139)NREF
139  FORMAT('NUMERO DE REFLEXOES NO CALCULO = ',I4)
    WRITE(2,1141)RFAC
1141  FORMAT('FATOR R INICIAL = ',F8.3)
    WRITE(2,200)P
    200  FORMAT('COORDENADAS DO FOSFORO = ',3F10.5)
    WRITE(2,210)D
    210  FORMAT('DISTANCIA P-C = ',F7.3)
    WRITE(2,220)E
    220  FORMAT('DISTANCIA C-C NO FENIL = ',F7.3)
    WRITE(2,230)F
    230  FORMAT('ANGULO TETRAEDRICO O-P-C = ',F8.2)
    WRITE(2,240)A
    240  FORMAT('LADO DA CELA UNITARIA = ',F7.2)
    WRITE(2,250)ALMIN,ALMAX,DALFA
    250  FORMAT('FI MINIMO,FI MAXIMO E VAR. DE FI = ',3F10.2)
    WRITE(2,260)PSIMIN,PSIMAX,DELPSI
    260  FORMAT('PSI MINIMO,PSI MAXIMO E VAR. DE PSI = ',3F10.2,/,/)
    T(1)=D*SIN(OM)/A
    T(2)=T(1) + E*COS(OM-PI/6.)/A
    T(3)=T(2) + E*SIN(OM)/A
    T(4)=(D + 2.*E)*SIN(OM)/A
    T(6)=T(1) + E*COS(5.*PI/6.-OM)/A
    T(5)=T(6) + E*SIN(OM)/A
    Z(1)=P(3) - D*COS(OM)/A
    Z(2)=Z(1) + E*SIN(OM-PI/6.)/A
    Z(3)=Z(2) - E*COS(OM)/A
    Z(4)=P(3) - (D + 2.*E)*COS(OM)/A
    Z(6)=Z(1) - E*SIN(5.*PI/6.-OM)/A
    Z(5)=Z(6) - E*COS(OM)/A

```

```

C
C
1C
    VARIACAO DE ALFA
DO 2 J=1,JEMA
    ALFA=GRAU*(ALMIN+(J-1)*DALFA)
C
C
C
    CALCULO DAS COORDENADAS INICIAIS DO FENIL,
    EM ANGSTONS, EM RELACAO AO SISTEMA ORIGI-
    NAL.
C
DO 3 K=1,6
    X(K)=0.25 - T(K)*SIN(ALFA)
    Y(K)=0.25 - T(K)*COS(ALFA)
3    CONTINUE
C
C
    OBTENCAO DO VETOR P-C NORMALIZADO
ZLIN(1)=X(1)-P(1)
ZLIN(2)=Y(1)-P(2)
ZLIN(3)=Z(1)-P(3)
CALL NORM(ZLIN)
C
C
    OBTENCAO DA MATRIZ DE ROTACAO TOTAL
S(1)=X(2)-X(1)
S(2)=Y(2)-Y(1)
S(3)=Z(2)-Z(1)
CALL VECPRO(ZLIN,S,YLIN)
CALL NORM(YLIN)
CALL VECPRO(YLIN,ZLIN,XLIN)
CALL NORM(XLIN)
DO 15 I=1,3
    R(1,I)=XLIN(I)
    R(2,I)=YLIN(I)
    R(3,I)=ZLIN(I)
15    CONTINUE
CALL TRAMA(R,RT)
C
C
    VARIACAO DE PSI
DO 4 L=1,LEMA
    PSI=GRAU*(PSIMIN+(L-1)*DELPSI)
C
MR(1,1)=COS(PSI)
MR(1,2)=-SIN(PSI)
MR(1,3)=0.
MR(2,1)=SIN(PSI)
MR(2,2)=COS(PSI)
MR(2,3)=0.
MR(3,1)=0.
MR(3,2)=0.
MR(3,3)=1.
CALL PROMA(RT,MR,MP)
CALL PROMA(MP,R,MF)
C
C
    CALCULO DAS COORDENADAS DO FENIL DEPOIS DA ROTACAO
DO 5 M=1,6
    V1=X(M)-P(1)
    V2=Y(M)-P(2)

```

```

      V3=Z(N)-P(3)
      XX(N)=MF(1,1)*V1+MF(1,2)*V2+MF(1,3)*V3+P(1)
      YY(N)=MF(2,1)*V1+MF(2,2)*V2+MF(2,3)*V3+P(2)
      ZZ(N)=MF(3,1)*V1+MF(3,2)*V2+MF(3,3)*V3+P(3)
5      CONTINUE
C
C      CALCULO DO FATOR 'R' PARA ESTAS COORDENADAS
C
C      CALL FCAL
C      RFACT(J,L)=RFAC
4      CONTINUE
2      CONTINUE
C
C      IMPRESSAO DOS RESULTADOS
C
      IF(JEMA.LT.9)GO TO 158
      DO 73 I=1,9
      AGRAU(I)=ALMIN+(I-1)*DALFA
73      CONTINUE
      WRITE(2,600)AGRAU
      FORMAT(/,F15.1,8F7.1,/)
      DO 74 I=1,LEMA
      PSGRAU=PSIMIN+(I-1)*DELPSI
      DO 75 J=1,9
      RFAC1(J)=RFACT(J,I)
75      CONTINUE
      WRITE(2,500)PSGRAU,RFAC1
      FORMAT(F8.1,9F7.3)
      500      CONTINUE
74      BGRAU=AGRAU(9)
      JEML=JEMA-9
      DO 83 I=1,JEML
      AGRAU(I)=BGRAU+(I)*DALFA
83      CONTINUE
      WRITE(2,600)AGRAU
      DO 84 I=1,LEMA
      PSGRAU=PSIMIN+(I-1)*DELPSI
      DO 1185 J=9,JEMA
      L=J-9
      RFAC1(L)=RFACT(J,I)
1185      CONTINUE
      WRITE(2,500)PSGRAU,RFAC1
84      CONTINUE
      GO TO 999
158      DO 159 I=1,JEMA
      AGRAU(I)=ALMIN+(I-1)*DALFA
159      CONTINUE
      WRITE(2,600)AGRAU
      DO 163 I=1,LEMA
      PSGRAU=PSIMIN+(I-1)*DELPSI
      DO 164 J=1,JEMA
      RFAC1(J)=RFACT(J,I)
164      CONTINUE
      WRITE(2,500)PSGRAU,RFAC1
163      CONTINUE
999      STOP
      END
C
C      *** SUBROTINAS ***
C

```

C

```

SUBROUTINE NORM(X)
  DIMENSION X(3)
  C=SQRT(X(1)**2+X(2)**2+X(3)**2)
  X(1)=X(1)/C
  X(2)=X(2)/C
  X(3)=X(3)/C
  RETURN
END

```

C
C

1

40
30

```

SUBROUTINE TRAMA(A,B)
  DIMENSION A(3,3),B(3,3)
  DO 30 I=1,3
  DO 40 J=1,3
  B(I,J)=A(J,I)
  CONTINUE
  CONTINUE
  RETURN
END

```

C
C20
10

```

SUBROUTINE PROMA(A,B,C)
  DIMENSION A(3,3),B(3,3),C(3,3)
  DO 10 I=1,3
  DO 20 J=1,3
  C(I,J)=A(I,1)*B(1,J) + A(I,2)*B(2,J) + A(I,3)*B(3,J)
  CONTINUE
  CONTINUE
  RETURN
END

```

C
C

```

SUBROUTINE FCAL
  COMMON IH(500),IK(500),IL(500),SINT(500),A0(500),B0(500),FORM(500)
  COMMON XX(6),YY(6),ZZ(6),FC(500),FO(500),NREF,RFAC
  SFO2=0.
  SFO=0.
  SFOFC=0.
  SDEL=0.
  DP=2.*3.141592
  PD=3.141592/2.
  BISO=3.0
  DO 1 I=1,NREF
  A=0.
  B=0.
  DO 3 J=1,6
  A1=(COS(PD*(IH(I)+IK(I)))*COS(PD*(IK(I)+IL(I))))**2
  ARG1=DP*IH(I)*XX(J)
  ARG2=DP*IK(I)*YY(J)
  ARG3=DP*IL(I)*ZZ(J)
  ARG4=DP*IK(I)*XX(J)
  ARG5=DP*IL(I)*YY(J)
  ARG6=DP*IH(I)*ZZ(J)
  ARG7=DP*IL(I)*XX(J)
  ARG8=DP*IH(I)*YY(J)
  ARG9=DP*IK(I)*ZZ(J)
  A2=COS(ARG1)*COS(ARG2)*COS(ARG3)
  A3=COS(ARG4)*COS(ARG5)*COS(ARG6)
  A4=COS(ARG7)*COS(ARG8)*COS(ARG9)

```

```

A=A + A1*(A2+A3+A4)
B2=SIN(ARG1)*SIN(ARG2)*SIN(ARG3)
B3=SIN(ARG4)*SIN(ARG5)*SIN(ARG6)
B4=SIN(ARG7)*SIN(ARG8)*SIN(ARG9)
B=B + A1*(B2+B3+B4)
3  CONTINUE
TEMP=EXP(-BISQ*(SINT(I)**2))
A=8.*A*TEMP*FORN(I)
B=-8.*B*TEMP*FORN(I)
1  SFO2=SFO2+FO(I)**2
FC(I)=SQRT((A0(I)+A)**2 + (E0(I)+B)**2)
1  SFOFC=SFOFC+FO(I)*FC(I)
CONTINUE
SCALE=SFOFC/SFO2
DO 4 I=1,NREF
DEL=ABS(SCALE*FO(I)-FC(I))
SDEL=SDEL+DEL
4  SFO=SFO+FO(I)
RFAC=SDEL/(SFO*SCALE)
RETURN
END

```

```

C
C
SUBROUTINE VECPRD(X,Y,Z)
DIMENSION X(3),Y(3),Z(3)
Z(1)=X(2)*Y(3)-X(3)*Y(2)
Z(2)=X(3)*Y(1)-X(1)*Y(3)
Z(3)=X(1)*Y(2)-X(2)*Y(1)
RETURN
END

```

\$

ANEXO III

DIFENILFOSFINAMIDA [P_{ONH2}(C₆H₅)₂]

PAGE 1

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

K=	0	L=	0	5	23	25	4	112	110	3	111	101	1	151	152	4	171	174
2	240	231	K=	10	L=	0	5	34	28	4	208	208	2	119	113	5	65	66
4	171	171	0	155	153		6	78	71	5	274	278	3	96	99	K=	8	L=
6	142	136	1	156	160		K=	6	L=	6	43	43	4	95	99	0	36	38
K=	1	L=	0	2	236	238	0	130	122	K=	2	L=	2	K=	11	L=	1	117
1	118	119	3	82	81		1	226	221	0	185	184	0	152	149	2	289	295
2	37	26	4	36	17		2	221	215	1	341	338	1	100	92	3	112	107
3	173	178	K=	11	L=	0	3	29	10	2	367	354	2	129	126	4	32	26
4	158	167	1	0	28		4	84	86	3	195	190	3	105	108	K=	9	L=
5	222	228	2	36	41		5	77	82	4	254	256	K=	12	L=	0	264	258
6	0	9	3	78	82		K=	7	L=	5	31	33	0	151	157	1	85	90
K=	2	L=	0	4	113	116	0	83	85	6	70	75	1	101	100	2	116	116
0	805	828	K=	12	L=	0	1	228	237	K=	3	L=	2	10	23	3	188	195
1	251	241	0	132	131		2	283	288	0	194	179	K=	0	L=	3	4	58
2	96	90	1	25	22		3	45	38	1	529	525	1	203	16	K=	10	L=
3	311	313	2	151	151		4	34	33	2	399	384	2	307	302	0	128	133
4	216	218	3	30	11		5	45	45	3	262	254	3	232	231	1	112	114
5	206	210	K=	13	L=	0	K=	8	L=	4	123	126	4	152	152	2	115	117
6	37	36	1	84	88		0	0	25	5	88	86	5	181	178	3	117	117
K=	3	L=	0	2	23	46	1	166	164	6	69	65	K=	1	L=	3	K=	11
1	90	91	K=	14	L=	0	2	161	167	K=	4	L=	0	154	154	0	198	210
2	193	193	0	10	7		3	167	174	0	200	194	1	234	229	1	31	17
3	171	159	K=	0	L=	1	4	162	164	1	237	227	2	54	60	2	112	105
4	182	180	1	559	577		5	132	133	2	169	165	3	16	30	3	80	84
5	149	149	2	86	78		K=	9	L=	3	185	167	4	206	207	K=	12	L=
6	103	104	3	80	81		0	86	92	4	142	144	5	188	196	0	34	44
K=	4	L=	0	396	397		1	68	76	5	118	118	K=	2	L=	3	181	180
0	493	486	5	21	3		2	180	184	6	124	109	0	1595	1661	2	55	53
1	414	396	6	91	81		3	110	119	K=	5	L=	1	641	633	K=	0	L=
2	53	37	K=	1	L=	1	4	115	115	0	250	252	2	217	209	0	226	222
3	199	190	0	104	93		5	101	91	1	120	101	3	158	147	1	72	80
4	84	80	1	831	853		K=	10	L=	2	264	259	4	149	146	2	66	70
5	44	41	2	210	204		0	37	46	3	128	128	5	26	15	3	204	206
6	0	8	3	208	204		1	85	88	4	119	122	K=	3	L=	4	99	92
K=	5	L=	0	175	173		2	97	97	5	54	56	0	192	192	5	249	264
1	228	225	5	80	77		3	96	95	6	84	77	1	381	376	K=	1	L=
2	39	35	6	51	50		4	54	58	K=	6	L=	2	81	79	0	88	98
3	52	61	K=	2	L=	1	K=	11	L=	0	40	48	3	133	137	1	534	527
4	14	1	0	156	149		0	230	230	1	237	239	4	75	81	2	182	180
5	167	166	1	348	347		1	249	251	2	261	264	5	219	224	3	205	191
6	105	88	2	197	190		2	18	23	3	193	189	K=	4	L=	4	66	75
K=	6	L=	0	221	216		3	37	45	4	75	72	0	42	48	5	22	15
0	136	130	4	194	196		4	15	45	5	122	114	1	255	253	K=	2	L=
1	0	4	5	126	129		K=	12	L=	K=	7	L=	2	343	322	0	365	352
2	267	274	6	74	74		0	155	154	0	33	33	3	161	170	1	319	312
3	115	121	K=	3	L=	1	1	97	108	1	108	108	4	126	125	2	121	121
4	19	32	0	214	227		2	47	47	2	160	162	5	43	38	3	105	101
5	51	54	1	131	119		3	75	88	3	131	131	K=	5	L=	4	277	280
K=	7	L=	0	355	352		K=	13	L=	4	91	89	0	190	178	5	93	97
1	21	7	3	135	126		0	40	53	5	52	50	1	221	212	K=	3	L=
2	312	315	4	162	166		1	51	59	K=	8	L=	2	234	229	0	764	733
3	210	203	5	111	112		2	87	82	0	113	119	3	124	115	1	405	404
4	48	57	6	0	8		K=	14	L=	1	174	171	4	164	173	2	300	291
5	67	50	K=	4	L=	1	0	103	106	2	145	149	5	28	20	3	205	199
K=	8	L=	0	126	126		K=	0	L=	3	107	109	K=	6	L=	4	175	170
0	191	202	1	261	250		0	458	462	4	93	84	0	79	80	5	41	48
1	45	43	2	175	170		1	49	48	5	79	81	1	352	352	K=	4	L=
2	200	205	3	211	213		2	96	97	K=	9	L=	2	77	77	0	62	52
3	49	57	4	175	176		3	221	227	0	64	60	3	176	172	1	249	248
4	24	20	5	74	67		4	94	95	1	186	192	4	49	51	2	396	392
5	9	0	6	43	41		5	36	32	2	186	195	5	0	9	3	20	8
K=	9	L=	0	5	L=	1	6	29	14	3	67	74	K=	7	L=	4	176	169
1	0	16	K=	252	240		K=	1	L=	4	118	108	0	126	121	5	116	123
2	183	184	0	84	87		0	366	365	5	25	25	1	60	63	K=	5	L=
3	47	55	2	350	331		1	648	658	K=	10	L=	2	133	140	0	492	469
4	162	160	3	163	163		2	319	307	0	138	140	3	143	148	1	252	237

[FENILFOSFINAMIDA [PDNH2(C6H5)2]

PAGE 2

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

284	280	4	160	165	5	181	177	2	0	15	3	77	65	K=	9	L=	8		
68	62	5	156	158	K=	2	L=	6	3	54	54	K=	11	L=	7	1	111	105	
146	144	K=	4	L=	5	0	294	266	4	228	232	0	33	9	2	42	38		
41	52	0	96	102	1	261	263	5	57	53	1	153	149	3	65	60			
6	L=	4	1	322	308	2	221	197	K=	1	L=	7	34	44	K=	10	L=	8	
51	51	2	285	285	3	105	102	0	637	618	K=	12	L=	7	0	34	26		
145	137	3	213	210	4	117	124	1	183	181	0	0	16	1	81	77			
42	52	4	166	163	5	43	47	2	43	47	K=	0	L=	8	2	163	155		
177	170	5	98	98	K=	3	L=	6	3	93	94	0	569	560	K=	11	L=	8	
50	50	K=	5	L=	5	0	334	325	4	89	92	1	179	188	0	28	34		
112	112	0	38	32	1	269	263	5	53	68	2	72	58	1	38	26			
7	L=	4	1	257	253	2	129	136	K=	2	L=	7	91	87	K=	0	L=	9	
0	10	2	260	261	3	89	92	0	32	30	4	122	140	1	243	240			
78	82	3	215	212	4	202	197	1	81	77	5	75	86	2	35	33			
263	259	4	128	130	5	58	44	2	168	169	K=	1	L=	8	3	53	61		
229	231	5	89	82	K=	4	L=	6	3	136	134	0	0	3	4	0	28		
145	140	K=	6	L=	5	0	423	405	4	80	78	1	80	73	5	0	26		
8	L=	4	0	43	44	1	509	493	5	212	212	2	134	126	K=	1	L=	9	
93	81	0	239	244	2	275	273	K=	3	L=	7	80	85	0	251	247			
44	51	2	102	100	3	49	47	0	698	691	4	209	216	1	173	181			
179	175	3	214	212	4	136	141	1	163	156	5	87	73	2	60	65			
120	119	4	108	101	5	77	84	2	154	147	K=	2	L=	8	3	125	130		
97	100	5	60	55	K=	5	L=	6	3	112	116	0	171	170	4	153	158		
9	L=	4	K=	7	L=	5	0	108	97	4	113	114	1	286	286	5	75	73	
64	64	0	183	173	1	2	155	5	19	32	2	79	89	K=	2	L=	9		
320	326	1	141	144	2	217	223	K=	4	L=	7	217	220	0	200	205			
114	116	2	89	93	3	235	236	0	18	4	4	101	98	1	196	198			
47	52	3	172	178	4	133	133	1	232	223	5	38	59	2	124	127			
70	67	4	27	33	5	93	85	2	195	209	K=	3	L=	8	3	45	41		
10	L=	4	K=	8	L=	5	K=	6	L=	6	3	0	14	4	151	150			
123	124	0	103	99	0	23	26	4	143	142	1	191	187	5	142	145			
100	93	1	162	165	1	180	173	5	99	96	2	63	60	K=	3	L=	9		
46	49	2	304	301	2	349	353	K=	5	L=	7	87	94	0	184	191			
135	138	3	111	114	3	47	45	0	52	46	4	177	174	1	96	95			
11	L=	4	K=	30	L=	27	4	135	137	1	237	238	5	60	2	201	205		
43	74	4	9	L=	5	K=	7	L=	6	2	198	197	K=	4	L=	8	3	188	189
86	81	0	168	162	0	123	118	3	275	280	0	116	123	4	40	52			
95	100	1	61	63	1	155	162	4	0	19	1	177	164	5	102	93			
12	L=	4	2	58	57	2	176	183	5	60	55	2	147	154	K=	4	L=	9	
73	70	3	141	134	3	111	99	K=	6	L=	7	3	187	187	0	12	13		
47	51	4	37	48	4	41	41	0	55	56	4	12	39	1	122	121			
0	L=	5	K=	10	L=	5	K=	8	L=	6	1	22	20	2	146	145			
217	213	0	210	212	0	155	152	2	126	126	5	5	L=	8	3	65	60		
79	72	1	0	27	1	226	227	3	322	321	K=	136	135	4	192	187			
127	133	2	130	124	2	125	127	4	236	244	0	146	147	K=	5	L=	9		
141	143	3	38	50	3	113	107	K=	7	L=	7	2	160	163	0	141	137		
15	10	K=	11	L=	5	4	36	24	0	130	125	3	276	286	1	210	210		
1	L=	5	0	157	160	K=	9	L=	6	1	289	291	4	18	2	312	313		
58	55	1	84	84	0	67	67	2	223	232	5	18	103	3	74	80			
209	212	2	98	97	1	86	87	3	99	98	K=	6	L=	8	4	78	81		
225	226	K=	12	L=	5	2	131	129	4	42	59	0	111	107	K=	6	L=	9	
182	179	0	37	41	3	74	81	K=	8	L=	7	1	58	68	0	19	17		
218	219	1	93	86	K=	10	L=	6	0	177	181	2	341	346	1	249	252		
107	104	K=	0	L=	6	0	33	43	1	116	118	3	0	19	2	238	246		
2	L=	5	0	494	493	1	132	131	2	84	86	4	50	51	3	105	104		
514	509	1	203	186	2	109	108	3	71	65	K=	7	L=	8	4	100	96		
254	234	2	172	159	3	90	89	4	55	48	0	63	69	K=	7	L=	9		
24	12	3	274	267	K=	11	L=	6	K=	9	L=	7	1	123	121	0	111	103	
123	123	4	198	190	0	123	125	0	56	57	2	119	128	1	124	126			
96	92	5	28	36	1	0	27	1	93	92	3	185	188	2	177	184			
99	86	K=	1	L=	6	2	54	53	2	190	181	4	19	5	3	139	143		
3	L=	5	0	196	196	K=	12	L=	6	3	97	102	K=	8	L=	8	4	99	103
292	287	1	255	247	0	70	70	K=	10	L=	7	0	150	149	K=	8	L=	9	
425	421	2	28	18	1	69	67	0	51	59	1	89	100	0	0	0	8		
307	301	3	85	87	K=	0	L=	7	1	92	97	2	75	74	1	61	66		
111	110	4	157	158	1	144	143	2	77	77	3	94	90	2	191	189			

DIFENILFOSFINANIDA [PONH2(C6H5)2]

PAGE 3

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

3	58	54	3	136	147	0	146	145	3	102	101	0	65	56	1	0	36
K=	9	L=	K=	9	L=	1	33	36	K=	106	108	1	16	19	K=	3	L=
0	138	134	0	46	52	2	267	273	4	3	L=	0	8	L=	0	17	L=
1	52	50	1	156	147	3	46	46	0	215	219	0	29	46	1	0	L=
2	41	45	2	88	97	4	9	5	1	125	135	K=	0	L=	K=	4	L=
3	46	49	K=	10	L=	K=	1	L=	2	143	140	1	0	15	K=	80	L=
K=	10	L=	0	16	25	0	158	161	3	86	85	2	135	130	0		
0	75	76	1	34	28	1	167	169	K=	4	L=	3	133	128			
1	126	121	K=	0	L=	2	194	194	0	0	3	K=	1	L=			
2	106	97	1	349	352	3	46	48	1	74	73	0	81	85			
K=	11	L=	2	111	108	4	65	69	2	33	35	1	131	136			
0	22	29	3	226	238	K=	2	L=	3	65	72	2	26	30			
1	118	122	4	20	16	0	72	77	K=	5	L=	3	79	82			
K=	0	L=	K=	1	L=	1	56	58	0	42	44	K=	2	L=			
0	60	59	0	48	53	2	228	237	1	86	90	0	70	82			
1	234	237	1	140	142	3	105	105	2	73	81	1	34	24			
2	59	52	2	118	112	4	90	98	3	31	52	2	140	135			
3	156	156	3	54	58	K=	3	L=	K=	6	L=	3	60	61			
4	81	84	4	160	169	0	159	155	0	44	47	K=	3	L=			
5	158	161	K=	2	L=	1	151	157	1	152	150	0	151	149			
K=	1	L=	0	256	261	2	170	176	2	80	78	1	46	47			
0	540	541	1	215	225	3	120	120	3	95	85	2	126	119			
1	141	140	2	135	133	4	68	74	K=	7	L=	3	88	87			
2	169	168	3	123	119	K=	4	L=	0	85	85	K=	4	L=			
3	112	104	4	78	80	0	53	45	1	69	71	0	100	95			
4	81	87	K=	3	L=	1	71	71	2	92	85	1	33	26			
5	32	47	0	101	89	2	200	198	K=	8	L=	2	75	71			
K=	2	L=	1	118	123	3	59	63	0	0	1	K=	5	L=			
0	103	97	2	84	80	4	34	32	1	47	51	0	37	42			
1	181	179	3	124	122	K=	5	L=	K=	9	L=	1	107	102			
2	58	65	4	136	134	0	192	194	0	118	120	2	79	82			
3	64	78	K=	4	L=	1	57	64	K=	0	L=	K=	6	L=			
4	141	142	0	104	105	2	63	59	0	344	351	0	31	37			
K=	3	L=	1	71	68	3	149	153	1	148	140	1	32	40			
0	139	140	2	222	221	K=	6	L=	2	60	53	K=	7	L=			
1	173	182	3	96	74	0	15	42	3	145	149	0	156	151			
2	142	149	4	46	57	1	28	13	K=	1	L=	K=	0	L=			
3	251	259	K=	5	L=	2	61	63	0	0	29	0	294	300			
4	72	63	0	72	73	3	41	36	1	17	43	1	133	126			
K=	4	L=	1	117	119	K=	7	L=	2	119	115	2	67	61			
0	13	28	2	20	35	0	23	7	3	80	84	K=	1	L=			
1	218	217	3	91	91	1	94	93	K=	2	L=	0	80	82			
2	155	155	4	93	100	2	118	116	0	139	139	1	169	178			
3	45	47	K=	6	L=	3	89	82	1	150	146	2	42	43			
4	118	118	0	20	10	K=	8	L=	2	54	61	K=	2	L=			
K=	5	L=	1	111	117	0	0	32	3	166	166	0	18	16			
0	268	259	2	31	26	1	116	119	K=	3	L=	1	42	50			
1	101	106	3	95	90	2	131	122	0	0	17	2	31	38			
2	166	171	K=	7	L=	K=	9	L=	1	36	39	K=	3	L=			
3	170	175	0	78	71	0	71	72	2	117	115	0	0	9			
4	49	38	1	17	20	1	168	161	3	127	124	1	152	151			
K=	6	L=	2	63	57	K=	0	L=	K=	4	L=	2	57	64			
0	95	95	3	195	204	1	74	82	0	39	40	K=	4	L=			
1	40	42	K=	8	L=	2	71	77	1	137	140	0	133	134			
2	145	149	0	83	75	3	18	17	2	89	86	1	148	149			
3	114	112	1	70	71	4	119	112	3	47	45	2	57	56			
4	59	61	2	198	185	K=	1	L=	K=	5	L=	K=	5	L=			
K=	7	L=	3	91	94	0	166	163	0	56	55	0	83	79			
0	95	92	K=	9	L=	1	237	230	1	37	45	1	51	42			
1	92	91	0	0	29	2	33	29	2	94	88	K=	0	L=			
2	137	131	1	47	51	3	131	131	3	77	63	1	54	60			
3	107	101	2	30	48	4	116	119	K=	6	L=	K=	1	L=			
K=	8	L=	K=	10	L=	K=	12	L=	0	56	51	0	39	37			
0	56	57	0	142	146	0	194	198	1	65	65	1	92	103			
1	23	39	1	122	119	1	230	229	2	178	168	K=	2	L=			
2	118	121	K=	0	L=	2	48	54	K=	7	L=	0	155	146			

U(C104)3.6C12H12N0F

PAGE 1

LUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

= 1 L= 1	K= 0 L= 8	2 528 1060	10 1083 1112	3 290 241	0 619 813
= 4757 5523	0 2184 2695	4 1886 1891	K= 2 L= 12	5 635 599	2 2 768 761
= 0 L= 2	2 1616 1625	6 1421 1718	0 1040 1131	7 197 562	4 4 735 307
= 2555 2408	4 1746 1539	8 1291 1358	2 776 1047	9 524 546	6 6 734 604
= 2 L= 2	6 2802 2639	K= 6 L= 10	4 865 930	11 813 700	8 8 483 410
= 1424 366	0 2127 2332	0 3059 2710	6 1655 1391	9 L= 13	10 514 691
= 372 595	2 1064 663	2 1172 1470	8 941 984	1 K= 788	12 52 429
= 1 L= 3	4 791 1015	4 1520 1441	10 1193 1146	3 495 446	K= 12 L= 14
= 1837 2382	6 1178 1108	6 1451 1349	K= 4 L= 12	5 618 683	0 341 522
= 3 L= 3	K= 4 L= 8	8 1364 1328	0 1906 1626	7 577 585	2 500 319
= 284 1441	0 1761 1645	K= 8 L= 10	2 850 980	9 382 709	4 335 313
= 2994 3372	2 915 1284	0 1159 1781	4 858 702	11 599 613	6 651 565
= 0 L= 4	4 510 536	2 1378 1218	6 777 743	K= 11 L= 13	8 248 480
= 7392 5871	6 554 920	4 1219 1473	8 896 911	1 730 769	10 435 445
= 1428 1481	K= 6 L= 8	6 1560 1342	10 708 879	3 560 492	K= 14 L= 14
= 2 L= 4	0 2361 1793	8 1218 1218	K= 6 L= 12	5 413 533	0 473 434
= 5893 5614	2 1352 1109	K= 10 L= 10	0 1455 1291	7 556 523	2 449 487
= 1283 575	4 1510 1275	2 1601 1506	2 1241 1131	9 568 616	4 258 178
= 4 L= 4	6 2024 1687	4 1000 1093	6 1548 1569	11 517 573	6 276 277
= 1981 1265	K= 8 L= 8	6 1614 1503	8 584 637	K= 13 L= 13	8 140 185
= 1338 1242	0 1711 1451	8 1162 1078	10 1139 1020	1 448 415	K= 1 L= 15
= 607 572	2 1258 1243	10 1064 1209	K= 8 L= 12	3 426 283	1 1258 1248
= 1 L= 5	4 527 566	K= 1 L= 11	0 1886 1768	5 129 380	3 662 759
= 3638 3779	6 784 995	1 2548 2408	2 921 893	7 473 425	5 973 871
= 3410 3178	8 120 677	3 1378 1742	4 661 638	9 402 322	7 758 991
= 3 L= 5	K= 1 L= 9	5 2088 1962	6 694 873	K= 0 L= 14	9 1089 912
= 1768 1838	1 2589 2623	7 1559 1763	8 399 581	0 980 973	11 717 801
= 472 860	3 1569 1553	9 1644 1478	10 757 862	2 900 695	13 450 458
= 5 L= 5	5 1817 1828	K= 3 L= 11	K= 10 L= 12	4 651 616	K= 3 L= 15
= 2207 2236	7 1655 1735	1 1591 1618	0 925 1044	6 847 878	1 905 763
= 1122 1619	K= 3 L= 9	3 891 1104	2 1417 1061	8 604 658	3 564 574
= 2900 2501	1 1815 1694	5 1735 1498	4 766 977	10 826 1007	5 856 904
= 0 L= 6	3 300 780	7 1117 1227	6 1213 1125	12 566 514	7 727 703
= 2515 3234	5 1265 1278	9 1205 1228	8 631 725	K= 2 L= 14	9 772 763
= 3924 3467	7 600 979	K= 5 L= 11	10 1050 951	11 1114 1011	11 736 738
= 1676 2235	K= 5 L= 9	1 1701 1872	K= 12 L= 12	2 578 714	13 448 386
= 2 L= 6	1 2280 2002	3 1443 1318	0 1242 1218	4 83 241	K= 5 L= 15
= 4308 3714	3 656 690	5 1535 1784	2 442 498	6 459 699	1 913 999
= 1761 1449	5 1668 1780	7 1439 1310	4 661 768	8 265 90	3 547 666
= 2426 2223	7 1160 1160	9 1329 1351	6 226 485	10 898 812	5 703 763
= 4 L= 6	K= 7 L= 9	K= 7 L= 11	8 852 703	12 468 472	7 777 756
= 2218 2238	1 1471 1539	1 1632 1895	10 458 466	K= 4 L= 14	9 719 763
= 636 1163	3 894 1060	3 1362 1336	K= 1 L= 13	0 815 767	11 752 715
= 544 586	5 1338 1335	5 1418 1441	2 102 131	2 102 131	13 390 288
= 6 L= 6	7 1175 1251	7 1235 1144	4 545 526	4 545 526	K= 7 L= 15
= 3674 3601	K= 9 L= 9	9 1306 1094	6 405 450	8 405 454	1 785 796
= 1510 1858	1 1298 1349	K= 9 L= 11	10 450 454	10 519 483	3 578 550
= 2363 2424	3 1058 837	1 1414 1705	12 585 523	12 585 523	5 740 885
= 2066 1731	5 973 1212	3 1112 1077	K= 3 L= 13	K= 6 L= 14	7 899 806
= 1 L= 7	7 1147 1168	5 1183 1335	1 675 916	0 1012 993	9 724 730
= 2022 2529	9 1036 1249	7 1099 1030	3 89 378	2 439 548	11 681 638
= 1072 1384	K= 0 L= 10	9 760 1002	5 588 525	13 436 352	K= 9 L= 15
= 2415 2480	0 2899 3129	K= 11 L= 11	7 421 374	1 274 343	1 711 868
= 3 L= 7	2 2762 2634	1 1383 1537	9 379 458	6 558 571	3 800 747
= 2250 2139	4 1883 1981	3 1247 1196	11 749 660	10 776 724	5 768 745
= 573 527	6 2712 2625	5 1218 1322	K= 5 L= 13	12 583 557	7 875 687
= 793 1054	8 1409 1376	7 1144 1088	1 K= 931	K= 8 L= 14	9 604 590
= 5 L= 7	K= 2 L= 10	9 936 973	3 352 431	0 528 557	11 691 618
= 1347 2135	0 3790 2937	11 1146 847	5 394 667	2 169 137	K= 11 L= 15
= 888 951	2 1866 1947	K= 0 L= 12	7 448 584	4 550 639	1 657 784
= 1766 2082	4 1457 1102	0 2715 2474	9 218 442	6 837 602	3 582 528
= 7 L= 7	6 1602 1721	2 1038 1132	11 543 739	8 658 743	5 661 645
= 2333 2158	8 877 820	4 1532 1601	K= 7 L= 13	10 547 544	7 683 674
= 1221 1088	K= 4 L= 10	6 1053 1275	1 K= 901	12 522 476	9 353 591
= 1616 1098	0 2379 2383	8 1623 1398	1 901 827	10 L= 14	K= 13 L= 15
= 478 903					

Eu(C104)3.6C12H12NOF

PAGE 2

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

1	591	571	7	909	767	K=	10	L=	18		
3	425	429	9	788	739	0	830	822			
5	405	429	11	762	854	2	262	485			
7	489	397	K=	3	L=	4	502	428			
K=	15	L=	15	1	1122	1099	K=	1	L=	19	
1	527	490	3	997	854	1	519	571			
K=	0	L=	16	5	1002	919	3	204	375		
0	1763	1928	7	858	725	5	548	472			
2	1214	1237	9	699	721	7	539	537			
4	1365	1179	11	662	720	9	309	564			
6	1206	1128	K=	5	L=	17	K=	3	L=	19	
8	1211	951	1	1051	1165	1	473	458			
10	900	889	3	865	793	3	356	378			
12	836	813	5	860	840	5	377	428			
14	397	450	7	769	731	7	480	445			
K=	2	L=	16	9	631	642	9	522	399		
0	1443	1399	11	661	687	K=	5	L=	19		
2	868	899	K=	7	L=	17	1	293	520		
4	1180	1104	1	1067	1038	3	401	267			
6	1162	1129	3	923	868	5	125	464			
8	1007	990	5	751	778	7	439	432			
10	720	806	7	611	648	K=	7	L=	19		
12	593	629	9	609	664	1	287	433			
14	318	315	K=	9	L=	17	3	416	292		
K=	4	L=	16	1	1048	989	5	321	462		
0	1346	1349	3	808	791	K=	9	L=	19		
2	1059	1042	5	736	636	1	479	408			
4	1040	854	7	677	627	3	437	319			
6	1070	979	9	703	664	K=	0	L=	20		
8	753	709	K=	11	L=	17	0	861	934		
10	877	874	1	784	791	2	176	538			
12	519	541	3	516	652	4	605	462			
K=	6	L=	16	5	543	648	6	338	391		
0	1198	1269	K=	0	L=	18	K=	2	L=	20	
2	989	1004	0	912	747	0	598	588			
4	658	733	2	870	825	2	325	379			
6	1146	1252	4	532	601	4	589	580			
8	712	726	6	1066	996	6	467	417			
10	708	748	8	456	456	K=	4	L=	20		
12	480	472	10	726	833	0	498	570			
K=	8	L=	16	K=	2	L=	18	2	620	539	
0	1056	1109	0	951	877	4	322	328			
2	1306	1091	2	609	594	6	463	450			
4	815	768	4	580	558	K=	6	L=	20		
6	913	842	6	520	585	0	138	479			
8	657	524	8	646	511	2	405	425			
10	862	731	10	677	640	4	452	388			
K=	10	L=	16	K=	4	L=	18				
0	1013	1037	0	675	782						
2	815	828	2	828	573						
4	819	856	4	433	500						
6	796	783	6	776	665						
8	702	745	8	622	529						
10	633	601	10	581	506						
K=	12	L=	16	K=	6	L=	18				
0	944	863	0	813	829						
2	701	645	2	385	504						
4	553	656	4	691	659						
6	479	498	6	332	327						
K=	14	L=	16	8	629	618					
0	738	582	K=	8	L=	18					
2	458	399	0	776	640						
K=	1	L=	17	2	691	536					
1	1209	1303	4	646	525						
3	926	940	6	741	591						
5	1145	1235	8	579	606						

La(C104)3.6C12H12NOF

PAGE 1

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

K=	1	L=	1	3	511	642	3	433	440	6	1051	969	2	417	530	2	365	319		
1	4399	4001		4	152	261	4	246	287	7	178	236	3	717	778	3	684	725		
K=	0	L=	2	K=	5	L=	5	5	770	749	K=	3	L=	8		4	237	492		
0	2730	2727		1	1137	1102	6	648	593	1	368	528	5	269	173	5	327	642		
1	689	872		2	262	184	K=	3	L=	7	2	782	842	6	401	154	6	266	394	
K=	1	L=	2	3	409	440	1	1478	1460	3	985	983	7	16	157	7	420	499		
1	463	395		4	447	458	2	1171	1131	4	339	290	8	253	59	8	498	305		
K=	2	L=	2	5	1074	1102	3	1092	1060	5	220	6	K=	3	L=	9	620	753		
0	1013	956		K=	0	L=	6	4	751	650	6	410	257	1	1836	1847	K=	0	L=	10
1	1004	940		0	4011	4121	5	951	710	7	537	578	2	418	466	K=	0	L=	10	
2	790	721		1	395	128	6	15	149	K=	4	L=	3	1061	945	1	756	634		
K=	1	L=	3	2	641	393	K=	4	L=	7	0	1270	1253	4	763	818	2	493	380	
1	1429	1486		3	963	968	0	873	863	1	885	878	5	884	1159	3	286	72		
2	942	889		4	1797	1757	1	311	189	2	968	780	6	741	800	4	916	832		
K=	2	L=	3	5	1042	1081	2	305	125	3	465	511	7	618	806	5	266	254		
0	2071	2014		K=	1	L=	6	3	243	168	4	1404	1394	8	271	495	6	1398	1475	
1	254	84		1	2081	2068	4	394	461	5	315	218	K=	4	L=	7	419	20		
2	335	376		2	201	91	5	194	102	6	960	991	0	960	913	8	781	983		
K=	3	L=	3	3	697	760	6	512	619	7	520	711	1	264	10	9	249	313		
1	2494	2462		4	378	411	K=	5	L=	7	K=	5	L=	2	328	77	K=	1	L=	10
2	917	795		5	633	453	1	1212	1194	1	559	380	3	529	410	1	925	1058		
3	2732	2610		K=	2	L=	6	2	838	897	2	721	739	4	16	97	2	16	150	
K=	0	L=	4	0	923	675	3	1141	1196	3	123	131	5	496	307	3	380	144		
0	2398	2281		1	319	177	4	473	457	4	397	391	6	577	643	4	50	31		
1	2900	2893		2	581	632	5	1052	1133	5	625	664	7	345	476	5	384	303		
2	3878	3652		3	565	558	6	16	122	6	138	101	8	250	107	6	384	17		
3	944	926		4	1825	2074	K=	6	L=	7	7	330	346	K=	5	L=	7	56	11	
K=	1	L=	4	5	536	660	0	230	226	K=	6	L=	8	1	843	963	8	158	50	
1	1438	1430		K=	3	L=	6	1	383	180	0	1152	1218	2	765	838	9	315	293	
2	3592	3334		1	748	671	2	310	87	1	641	462	3	1180	1227	K=	2	L=	10	
3	1779	1744		2	347	171	3	761	726	2	831	930	4	509	558	0	1004	943		
K=	2	L=	4	3	444	224	4	286	209	3	545	689	5	635	572	1	224	25		
0	308	567		4	329	339	5	770	761	4	979	996	6	276	318	2	815	907		
1	1061	1131		5	543	579	6	489	633	5	473	441	7	433	372	3	302	292		
2	1495	1403		K=	4	L=	6	K=	7	L=	6	1038	1108	8	397	320	4	575	603	
3	282	365		0	1719	1928	1	767	855	7	376	231	K=	6	L=	9	376	489		
K=	3	L=	4	1	288	289	2	385	344	K=	7	L=	8	0	347	47	5	956	1026	
1	4	240		2	1015	846	3	1596	1727	1	304	434	1	188	34	6	956	1026		
2	891	1010		3	421	140	4	416	401	2	509	548	2	51	109	7	332	534		
3	1270	1293		4	1305	1297	5	1184	1239	3	278	111	3	305	125	8	756	899		
K=	4	L=	4	5	233	84	6	278	164	4	354	465	4	410	471	9	480	355		
0	4080	4031		K=	5	L=	6	7	896	906	5	794	810	5	317	171	K=	3	L=	10
1	14	218		1	500	558	K=	0	L=	8	6	257	32	6	693	677	1	869	1041	
2	1781	1808		2	830	811	0	1907	1885	7	411	418	7	142	218	2	388	301		
3	14	193		3	515	431	1	1216	1235	K=	8	L=	8	399	212	3	243	91		
4	214	174		4	14	146	2	1958	1903	0	725	900	8	7	L=	4	425	433		
K=	1	L=	5	5	365	239	3	445	242	1	16	153	K=	7	L=	5	228	18		
1	143	139		K=	6	L=	6	4	1400	1334	2	607	512	1	359	563	6	208	136	
2	1147	1213		0	1216	1529	5	858	968	2	341	297	2	757	705	7	264	192		
3	1595	1770		1	507	632	6	1533	1679	3	416	454	3	963	984	8	351	529		
4	300	136		2	821	835	7	191	95	4	330	244	4	295	311	9	252	284		
K=	2	L=	5	3	434	226	K=	1	L=	8	5	619	666	5	803	846	K=	4	L=	10
0	3205	3123		4	1082	1253	1	539	400	6	196	64	6	490	582	0	1349	1327		
1	1170	1267		5	125	116	2	691	749	7	697	617	7	651	658	1	275	262		
2	483	462		6	1110	1008	3	495	408	K=	1	L=	9	207	76	2	1399	1513		
3	250	47		K=	1	L=	7	4	491	423	1	904	999	K=	8	L=	3	473	224	
4	236	115		1	800	883	5	468	423	2	594	515	0	16	100	4	816	819		
K=	3	L=	5	2	562	524	6	305	296	3	1407	1303	1	221	29	5	406	494		
1	2534	2403		3	1458	1450	7	229	177	4	334	486	2	252	307	6	520	488		
2	2120	2194		4	1142	1136	K=	2	L=	8	5	1659	1556	3	327	206	7	569	640	
3	1590	1692		5	971	987	0	688	655	6	402	337	4	385	463	8	526	527		
4	182	45		6	674	909	1	280	66	7	1226	1395	5	110	64	9	445	332		
K=	4	L=	5	K=	2	L=	7	2	869	844	8	347	268	6	370	254	K=	5	L=	10
0	530	367		0	941	940	3	618	515	K=	2	L=	9	7	315	187	1	764	612	
1	1153	1308		1	614	597	4	1286	1416	0	713	658	8	342	225	2	230	204		
2	559	472		2	1289	1337	5	806	803	1	238	238	K=	9	L=	3	474	640		
													1	563	609	4	281	243		

La(C104)3.6C12H12NOP

PAGE 2

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

5	866	696	7	1002	1158	4	362	276	11	126	127	2	666	801	6	347	131
6	254	121	8	474	456	5	541	688	K=	1	L=	3	18	233	7	602	558
7	345	14	9	308	526	6	263	108	1	190	257	4	663	768	8	235	14
8	401	537	10	467	523	7	351	338	2	190	158	5	136	15	9	23	78
9	210	131	K=	2	L=	8	19	66	3	332	326	6	424	559	10	413	66
K=	6	L=	10	307	215	9	322	317	4	194	125	7	20	21	11	371	8
0	932	841	1	321	394	10	506	430	5	349	61	8	422	508	K=	12	L=
1	627	607	2	324	213	K=	8	L=	6	256	73	9	68	108	0	510	675
2	990	1162	3	319	3	0	777	804	7	18	139	10	516	510	1	345	49
3	763	658	4	103	126	1	343	171	8	18	21	11	548	500	2	284	416
4	1103	1129	5	608	591	2	618	661	9	288	210	K=	7	L=	3	223	193
5	580	445	6	310	186	3	291	283	10	343	7	1	644	816	4	246	146
6	477	433	7	60	200	4	117	19	11	344	249	2	313	40	5	72	141
7	332	79	8	386	281	5	18	226	K=	2	L=	3	614	611	6	410	420
8	312	83	9	511	598	6	19	28	0	970	971	4	334	18	7	368	73
9	417	201	10	344	302	7	417	17	1	599	444	5	19	44	8	291	562
K=	7	L=	10	3	L=	8	379	205	2	637	657	6	364	98	9	22	57
1	705	698	1	995	920	9	184	102	3	355	264	7	375	75	10	323	287
2	298	115	2	321	169	10	438	268	4	707	597	8	20	127	11	233	67
3	370	316	3	841	695	K=	9	L=	5	129	84	9	237	11	12	24	106
4	290	162	4	365	187	1	329	132	6	506	546	10	21	180	K=	1	L=
5	416	405	5	725	631	2	155	160	7	463	415	11	366	84	1	583	415
6	305	176	6	529	426	3	542	615	8	591	579	K=	8	L=	2	548	504
7	400	218	7	353	354	4	211	210	9	596	561	0	291	177	3	722	780
8	330	59	8	608	671	5	626	625	10	246	465	1	93	19	4	150	91
9	443	172	9	521	591	6	401	242	11	430	265	2	503	590	5	479	435
K=	8	L=	10	410	268	7	375	441	K=	3	L=	3	292	179	6	278	221
0	347	114	K=	4	L=	8	490	274	1	107	22	4	520	818	7	122	33
1	135	139	0	436	165	9	543	614	2	108	158	5	329	364	8	300	370
2	514	670	1	235	178	10	366	148	3	652	516	6	401	383	9	509	488
3	322	44	2	372	328	K=	10	L=	4	87	73	7	331	189	10	337	243
4	928	1017	3	327	166	0	481	693	5	361	316	8	299	289	11	512	835
5	345	62	4	500	690	1	239	81	6	113	2	9	312	72	12	244	109
6	513	530	5	424	275	2	331	302	7	270	43	10	364	613	K=	2	L=
7	172	35	6	126	192	3	19	87	8	402	246	11	23	151	0	205	102
8	492	401	7	390	296	4	207	45	9	267	209	K=	9	L=	1	210	145
9	245	186	8	231	162	5	371	98	10	126	112	1	579	661	2	276	55
K=	9	L=	10	350	284	6	508	381	11	431	301	2	65	22	3	239	116
1	574	683	10	365	235	7	361	163	K=	4	L=	3	334	192	4	90	401
2	273	183	K=	5	L=	8	515	418	0	803	946	4	179	40	5	18	152
3	17	78	1	1035	984	9	134	55	1	491	453	5	244	21	6	185	136
4	18	220	2	511	412	10	146	109	2	732	666	6	375	23	7	391	282
5	256	141	3	684	898	K=	11	L=	3	571	588	7	479	87	8	265	47
6	224	94	4	255	20	1	224	180	4	561	394	8	304	25	9	197	105
7	512	476	5	618	618	2	268	179	5	318	285	9	397	114	10	361	216
8	489	585	6	598	427	3	344	396	6	529	601	10	22	85	11	373	140
9	569	576	7	135	117	4	255	158	7	295	332	11	327	138	12	284	139
K=	10	L=	8	450	380	5	285	426	8	584	654	K=	10	L=	K=	3	L=
0	304	121	9	19	332	6	536	356	9	435	372	0	205	157	1	586	722
1	281	133	10	419	363	7	408	534	10	359	241	1	240	61	2	250	353
2	345	381	K=	6	L=	8	317	172	11	490	520	2	315	338	3	584	632
3	416	404	0	234	62	9	514	650	K=	5	L=	3	236	201	4	369	76
4	460	568	1	411	51	10	299	63	1	436	155	4	466	443	5	724	800
5	20	209	2	373	581	11	284	496	2	231	132	5	709	670	6	18	98
6	471	603	3	16	52	K=	0	L=	3	455	595	6	416	497	7	725	854
7	344	245	4	437	697	0	993	908	4	357	169	7	531	497	8	435	457
8	660	708	5	197	363	1	888	757	5	467	334	8	377	512	9	362	363
9	270	294	6	322	91	2	696	604	6	283	140	9	294	40	10	576	608
10	545	862	7	18	178	3	778	839	7	297	11	10	372	483	11	155	274
K=	1	L=	8	318	242	4	1164	1071	8	413	13	11	382	30	12	397	230
1	666	647	9	447	236	5	263	230	9	150	93	K=	11	L=	K=	4	L=
2	837	838	10	302	117	6	797	871	10	300	77	1	316	210	0	322	25
3	250	289	K=	7	L=	7	354	46	11	105	81	2	370	162	1	204	28
4	260	97	1	639	686	8	539	591	K=	6	L=	3	275	85	2	394	463
5	834	770	2	199	132	9	505	517	0	675	830	4	425	58	3	203	145
6	339	148	3	645	712	10	571	632	1	289	178	5	464	430	4	528	542

a(C104)3.6C12H12NDF

PAGE 3

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

139	384	4	471	408	5	355	149	13	277	171	7	375	144	4	21	146	
158	31	5	404	438	6	211	97	K=	5	L=	8	252	243	5	441	300	
143	27	6	455	581	7	402	526	1	235	378	9	254	82	6	370	396	
300	92	7	502	481	8	19	140	2	345	209	10	321	89	7	381	122	
366	244	8	274	159	9	434	394	3	401	362	11	548	196	8	495	409	
328	184	9	182	360	10	514	706	4	72	138	12	490	111	9	347	537	
448	126	10	521	72	11	350	191	5	372	34	K=	10	L=	10	436	369	
427	20	11	407	323	12	376	586	6	292	68	0	603	757	11	396	563	
=	5	L=	13	12	13	353	424	7	432	99	1	22	30	12	479	457	
365	342	K=	10	L=	13	1	L=	14	8	477	437	2	584	603	13	311	236
251	268	0	616	513	1	126	62	9	317	237	3	330	109	14	464	383	
499	451	1	241	94	2	221	13	10	416	244	4	444	410	K=	2	L=	15
175	100	2	507	363	3	273	203	11	245	46	5	292	222	0	420	231	
613	662	3	300	22	4	236	39	12	416	221	6	420	330	1	460	469	
301	15	4	282	269	5	297	161	13	228	64	7	234	161	2	455	325	
607	753	5	415	156	6	318	219	K=	6	L=	8	352	301	3	361	290	
325	206	6	486	454	7	153	188	0	501	556	9	249	87	4	21	147	
422	515	7	338	83	8	411	130	1	398	65	10	211	179	5	420	484	
415	494	8	436	280	9	281	157	2	285	210	11	287	162	6	199	171	
308	292	9	304	45	10	510	127	3	326	145	12	25	152	7	21	246	
302	383	10	77	83	11	349	151	4	222	49	K=	11	L=	8	320	240	
=	6	L=	13	11	12	22	201	5	380	318	1	473	270	9	459	345	
256	348	12	385	167	13	22	31	6	366	555	2	163	208	10	283	82	
198	172	K=	11	L=	13	2	L=	14	461	349	3	358	384	11	290	194	
649	543	1	433	601	0	199	194	8	419	593	4	355	125	12	353	85	
213	180	2	22	247	1	313	106	9	473	310	5	434	376	13	23	83	
525	408	3	23	366	2	459	405	10	385	332	6	203	47	14	305	72	
295	106	4	434	270	3	287	84	11	305	293	7	407	229	K=	3	L=	15
306	45	5	211	350	4	637	635	12	23	332	8	223	59	1	296	47	
373	113	6	395	188	5	237	94	13	396	250	9	286	204	2	256	84	
317	91	7	112	444	6	479	359	K=	7	L=	10	423	116	3	461	443	
540	295	8	501	145	7	145	208	1	522	461	11	213	218	4	422	248	
399	91	9	167	326	8	232	209	2	508	405	K=	12	L=	5	480	559	
292	1	10	368	76	9	460	383	3	348	137	0	257	426	6	369	220	
=	7	L=	13	11	12	396	496	4	403	343	1	261	144	7	412	329	
544	557	K=	12	L=	13	538	344	5	181	211	2	311	467	8	456	207	
360	386	0	302	98	13	323	484	6	263	218	3	113	155	9	378	261	
487	522	1	394	151	K=	414	321	7	367	394	4	236	459	10	415	324	
405	223	2	291	197	1	325	227	8	269	76	5	205	56	11	365	403	
294	339	3	388	189	2	299	37	9	306	138	6	337	347	12	395	254	
333	488	4	401	365	3	282	402	10	112	81	7	300	13	13	206	402	
384	403	5	224	34	4	18	216	11	23	56	8	457	222	14	310	238	
399	38	6	470	410	5	249	190	12	421	133	9	414	178	K=	4	L=	15
480	557	7	403	6	6	426	365	13	367	44	10	293	187	0	646	623	
147	95	8	396	270	7	511	261	0	8	L=	K=	13	L=	1	344	160	
286	536	9	433	72	8	20	20	1	783	856	1	626	444	2	479	390	
561	434	10	444	177	9	152	75	2	242	103	2	188	159	3	212	52	
=	8	L=	13	11	12	170	330	3	394	410	3	114	235	4	152	48	
751	750	K=	13	L=	13	322	254	4	353	62	4	22	182	5	70	183	
325	202	1	361	445	12	361	169	5	472	28	5	288	202	6	462	67	
489	572	2	405	239	13	80	15	6	387	441	6	401	32	7	207	4	
509	443	3	321	397	K=	4	L=	7	404	331	7	379	340	8	285	18	
290	235	4	462	12	0	324	26	8	335	250	8	402	93	9	392	248	
197	225	5	221	324	1	171	68	9	462	491	K=	14	L=	10	325	77	
426	169	6	386	181	2	186	146	10	104	38	0	281	207	11	292	15	
279	59	7	222	317	3	193	74	11	352	270	1	331	33	12	355	34	
106	174	8	339	93	4	645	696	12	440	184	2	301	315	13	248	136	
335	19	9	317	249	5	236	91	13	484	185	3	422	3	14	380	27	
445	63	10	285	169	6	583	790	K=	291	342	4	386	400	K=	5	L=	15
347	58	K=	0	L=	14	467	92	1	9	L=	5	175	54	1	22	241	
116	82	0	478	308	8	487	401	2	223	193	6	476	290	2	374	262	
=	9	L=	13	11	9	414	379	3	280	35	7	350	12	3	412	311	
538	714	1	313	155	9	442	262	4	346	285	K=	1	L=	4	493	323	
204	28	2	600	548	10	390	403	5	461	273	1	290	261	5	502	508	
409	543	4	394	263	12	360	379	6	479	296	2	222	316	6	281	204	
									520	119	3	559	612	7	443	529	

La(C104)3.6C12H12NOP

PAGE 4

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

8	427	313	4	490	256	10	78	133	4	23	275	0	473	134	1	350	429
9	245	248	5	394	89	11	360	12	5	212	221	1	152	3	2	373	8
10	571	249	6	279	193	12	23	52	6	397	354	2	194	313	3	384	343
11	411	302	7	208	218	13	353	26	7	489	231	3	23	2	4	348	186
12	337	89	8	192	103	K=	2	L=	8	437	348	4	388	459	5	481	156
13	286	391	9	120	33	L=	447	135	9	411	150	5	355	33	6	236	267
K=	6	L=	15	247	222	0	226	18	10	415	274	6	124	251	7	293	62
0	305	251	K=	11	L=	15	2	468	337	11	242	64	K=	13	L=	16	8
1	21	4	1	513	386	3	248	51	12	433	251	1	539	369	9	300	208
2	293	71	2	250	93	4	507	355	K=	7	L=	16	176	135	10	359	49
3	327	11	3	346	375	5	443	284	1	310	40	2	312	318	11	297	313
4	381	69	4	153	63	6	389	423	2	269	93	4	260	53	K=	6	L=
5	268	166	5	342	352	7	323	353	3	401	129	K=	1	L=	17	0	362
6	278	300	6	386	20	8	146	349	4	23	14	1	221	155	1	23	81
7	215	225	7	471	244	9	200	326	5	226	263	2	285	187	2	22	110
8	318	311	8	82	100	10	439	448	6	234	77	3	426	128	3	434	177
9	23	7	9	340	106	11	403	314	7	461	305	4	330	229	4	365	114
10	316	50	K=	12	L=	15	229	357	8	345	70	5	345	295	5	373	4
11	310	230	0	479	458	13	404	329	9	403	243	6	374	260	6	381	232
12	356	15	1	253	128	K=	3	L=	10	341	102	7	444	493	7	343	28
13	7	76	2	523	374	1	583	536	11	344	140	8	326	218	8	312	188
K=	7	L=	15	226	239	2	547	383	K=	8	L=	16	279	396	9	307	62
1	663	747	3	367	171	3	355	71	0	468	640	10	426	357	10	151	174
2	348	112	5	148	126	4	399	7	1	23	103	11	331	235	K=	7	L=
3	410	259	6	325	134	5	323	172	2	350	363	12	383	336	1	306	353
4	269	190	7	243	26	6	309	175	3	282	75	K=	2	L=	17	2	299
5	195	230	8	430	165	7	137	58	4	260	78	0	590	344	3	218	130
6	309	203	K=	13	L=	15	188	106	5	288	33	1	236	149	4	422	42
7	473	507	1	365	251	9	338	60	6	455	382	2	150	37	5	341	148
8	347	204	2	394	50	10	21	105	7	520	53	3	416	204	6	361	42
9	463	451	3	340	454	11	372	36	8	209	455	4	563	218	7	226	256
10	374	153	4	318	18	12	314	169	9	328	216	5	303	60	8	484	206
11	391	257	5	250	376	13	217	47	10	24	161	6	354	53	9	333	226
12	334	189	6	359	33	K=	4	L=	11	470	235	7	234	2	10	428	250
13	200	212	7	250	148	0	169	112	K=	9	L=	16	22	173	K=	6	L=
K=	8	L=	15	K=	14	L=	15	1	1	389	130	9	428	6	0	271	23
0	427	141	0	436	407	2	388	191	1	299	1	10	24	41	1	202	71
1	469	124	1	410	126	3	472	440	2	402	280	11	329	138	2	465	149
2	403	21	2	378	324	4	222	235	3	367	3	12	264	68	3	237	172
3	230	221	3	122	152	5	480	541	4	275	305	K=	3	L=	17	4	303
4	23	208	4	394	221	6	250	247	5	293	109	1	177	303	5	24	97
5	23	167	K=	0	L=	16	379	364	6	343	271	2	22	77	6	227	226
6	445	350	0	364	193	8	22	328	7	391	167	3	427	396	7	420	184
7	268	82	1	470	175	9	269	115	8	329	261	4	349	266	8	363	189
8	385	226	2	499	387	10	346	251	9	423	21	5	248	329	9	199	68
9	372	161	3	388	286	11	406	326	10	10	L=	16	309	386	K=	9	L=
10	396	169	4	368	210	12	409	52	K=	302	346	6	268	233	1	115	168
11	175	65	5	564	404	13	355	458	0	295	126	8	329	243	2	474	255
12	198	81	6	394	383	K=	472	188	1	266	300	9	345	270	3	297	205
K=	9	L=	15	447	297	1	367	114	2	271	86	10	489	141	4	24	20
1	440	647	8	225	667	2	363	57	3	143	346	11	243	340	5	25	385
2	332	2	9	22	177	3	351	25	5	505	147	12	493	244	6	148	152
3	195	239	10	416	516	4	413	45	6	390	407	K=	4	L=	17	7	378
4	242	72	11	379	493	5	412	17	7	337	12	0	319	445	8	422	178
5	258	193	12	361	153	6	226	82	8	321	232	1	177	111	K=	10	L=
6	253	33	13	512	437	7	292	123	9	373	249	2	288	112	0	274	309
7	386	421	K=	1	L=	16	139	52	K=	11	L=	16	405	65	1	312	15
8	239	41	1	279	317	9	328	126	1	435	427	3	22	154	2	529	315
9	299	308	2	354	354	10	228	150	2	420	46	5	460	62	3	194	43
10	265	186	3	343	20	11	356	48	3	316	327	6	417	193	4	484	248
11	245	63	4	169	75	12	24	164	4	313	71	7	23	99	5	463	84
K=	10	L=	15	288	149	K=	6	L=	5	419	154	8	334	248	6	23	181
0	141	141	6	375	175	0	531	663	6	248	92	9	263	4	7	254	122
1	375	26	7	369	9	1	306	203	7	416	123	10	346	6	K=	11	L=
2	306	220	8	364	110	2	608	531	8	433	88	11	82	209	1	247	138
3	138	20	9	331	63	3	363	219	K=	12	L=	16	K=	5	L=	80	2

.a(C104)3.6C12H12NOF

PAGE 5

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

3	308	400	K=	5	L=	18	3	401	166	3	198	52
	237	53		1	329	127	4	221	13	4	82	1
	369	397		2	23	113	5	351	183	5	310	148
=	12	L=	17	3	185	72	6	81	309	6	25	69
	487	444		4	23	16	7	173	63	K=	2	L=
	312	6		5	403	137	8	327	194	0	449	307
	526	367		6	447	44	K=	3	L=	1	326	32
	332	42		7	312	166	1	319	307	2	23	212
=	0	L=	18	8	22	108	2	253	38	3	431	117
	22	69		9	375	124	3	116	151	4	240	117
	310	57		K=	6	L=	4	428	98	5	381	118
	160	132		0	524	281	5	228	109	6	358	143
	315	254		1	409	60	6	374	113	K=	3	L=
	162	269		2	238	313	7	240	216	1	214	113
	293	259		3	23	18	8	430	115	2	24	257
	361	374		4	272	209	K=	4	L=	3	23	103
	475	268		5	512	62	0	310	34	4	149	28
	324	332		6	141	106	1	374	132	5	203	218
	398	257		7	359	157	2	304	69	K=	4	L=
	346	244		8	198	176	3	501	105	0	249	149
=	1	L=	18	9	442	234	4	395	76	1	23	8
	175	65		K=	7	L=	5	277	100	2	158	133
	459	4		1	24	129	6	331	210	3	387	42
	330	148		2	364	127	7	349	69	4	253	131
	21	9		3	242	206	8	335	152	5	351	9
	437	14		4	226	197	K=	5	L=	K=	5	L=
	369	55		5	22	145	1	481	262	1	343	106
	409	224		6	278	192	2	324	10	2	122	72
	336	1		7	321	61	3	341	172	3	284	91
	323	13		8	236	86	4	300	34	4	362	41
=	187	113		K=	8	L=	5	283	150	K=	6	L=
	2	L=	18	0	258	36	6	429	11	0	24	20
	448	247		1	30	149	7	84	206	1	238	7
	214	29		2	23	201	K=	6	L=	2	246	91
	401	225		3	22	109	0	343	146			
	181	159		4	297	331	1	330	19			
	22	142		5	354	91	2	331	119			
	314	266		6	354	241	3	275	66			
	304	273		7	306	84	4	806	79			
	282	263		K=	9	L=	5	216	137			
	24	275		1	300	138	6	298	8			
	192	159		2	208	12	K=	7	L=			
	405	233		3	307	208	1	396	143			
=	3	L=	18	4	326	176	2	354	27			
	246	103		5	409	119	3	24	278			
	161	9		6	22	183	4	174	5			
	289	159		K=	10	L=	5	350	249			
	229	79		0	411	25	K=	8	L=			
	296	67		1	24	79	0	480	289			
	182	142		2	252	160	1	363	7			
	79	365		3	360	108	2	337	209			
	146	58		4	23	332	3	253	97			
	244	78		K=	1	L=	4	184	130			
	260	229		1	143	277	K=	9	L=			
=	4	L=	18	2	268	110	1	436	59			
	217	385		3	217	143	K=	0	L=			
	129	55		4	371	263	0	404	333			
	285	332		5	23	263	1	201	22			
	183	20		6	337	265	2	358	236			
	204	65		7	214	273	3	468	147			
	382	169		8	282	157	4	280	135			
	297	72		9	254	129	5	331	198			
	273	178		K=	2	L=	6	390	126			
	269	198		0	341	6	K=	1	L=			
	370	96		1	268	187	1	278	75			
	285	220		2	181	118	2	230	171			

CU.BIS(ALPHA-AMINDISOBUTYRATE)

PAGE 1

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

K=	0	L=	0	7	17	21	-1	284	283	-6	364	397	-11	58	57	3	22	5	
1	412	994	K=	6	L=	0	0	281	291	-5	416	512	-10	42	38	K=	1	L=	3
2	21	19	0	96	104	1	0	294	302	-4	443	590	-9	38	35	-12	113	124	
3	288	313	1	58	62	2	0	365	386	-3	421	537	-8	65	73	-11	127	131	
4	131	145	2	104	107	3	0	144	135	-2	446	663	-7	34	10	-10	51	42	
5	344	378	3	190	202	4	0	168	153	-1	161	162	-6	134	127	-9	66	63	
6	437	490	4	131	135	5	0	431	442	0	114	93	-5	170	169	-8	302	306	
7	282	290	5	61	67	6	0	308	300	1	411	560	-4	25	19	-7	347	349	
8	167	167	K=	1	L=	1	7	147	140	2	237	267	-3	62	51	-6	237	244	
9	117	103	-12	40	40	8	0	180	174	3	79	50	-2	18	1	-5	288	290	
10	32	29	-11	21	9	9	0	124	116	4	158	164	-1	63	48	-4	120	120	
11	21	9	-10	153	155	10	0	89	86	5	214	207	0	54	59	-3	135	148	
K=	1	L=	0	272	284	K=	4	L=	1	6	249	245	1	56	44	-2	354	516	
1	188	208	-8	216	211	-9	0	33	28	7	315	306	2	39	40	-1	171	219	
2	180	182	-7	251	255	-8	0	41	46	8	112	96	3	61	62	0	256	313	
3	204	197	-6	293	296	-7	0	13	9	9	29	14	4	42	40	1	439	600	
4	22	22	-5	154	165	-6	0	50	54	10	173	170	5	73	63	2	192	203	
5	102	97	-4	355	415	-5	0	19	9	K=	1	L=	2	13	39	3	160	176	
6	208	199	-3	464	771	-4	0	150	143	-12	29	30	7	31	17	4	357	361	
7	171	167	-2	384	662	-3	0	88	78	-11	21	17	8	56	58	5	267	258	
8	83	76	-1	429	848	-2	0	24	13	-10	26	27	9	18	22	6	231	216	
9	16	8	0	275	382	-1	0	62	62	-9	23	14	K=	4	L=	2	212	190	
10	56	63	1	115	93	0	0	42	37	-8	48	53	-10	48	53	8	168	145	
11	24	7	2	336	402	1	0	33	35	-7	66	62	-9	124	125	9	197	190	
K=	2	L=	0	440	561	2	0	124	114	-6	117	113	-8	166	171	10	139	141	
0	215	229	4	391	437	3	0	130	123	-5	130	109	-7	126	137	K=	2	L=	3
1	173	184	5	277	280	4	0	34	37	-4	402	465	-6	31	9	-12	29	33	
2	289	322	6	112	117	5	0	39	18	-3	470	775	-5	32	43	-11	11	7	
3	332	376	7	146	144	6	0	38	27	-2	92	80	-4	160	170	-10	30	7	
4	271	276	8	181	173	7	0	57	49	-1	195	213	-3	211	188	-9	22	7	
5	324	343	9	73	70	8	0	71	64	0	63	80	-2	321	315	-8	71	66	
6	256	257	10	98	88	K=	5	L=	1	1	95	89	-1	367	372	-7	26	2	
7	129	121	11	131	129	-8	0	20	15	2	108	86	0	224	214	-6	108	110	
8	193	189	K=	2	L=	1	-7	94	102	3	259	248	1	107	103	-5	232	214	
9	162	165	-11	34	35	-6	0	155	179	4	81	76	2	99	85	-4	190	173	
10	90	93	-10	77	80	-5	0	111	116	5	70	65	3	190	174	-3	146	133	
11	134	142	-9	143	150	-4	0	171	172	6	82	77	4	341	334	-2	226	225	
K=	3	L=	0	88	95	-3	0	183	191	7	143	133	5	237	238	-1	38	40	
0	247	238	-7	90	90	-2	0	60	54	8	118	108	6	80	81	0	245	228	
1	211	201	-6	94	91	-1	0	98	91	9	24	3	7	107	102	1	14	9	
2	131	124	-5	198	197	0	0	241	231	10	19	32	8	96	99	2	330	311	
3	62	58	-4	314	310	1	0	228	220	K=	2	L=	K=	5	L=	2	174	165	
4	236	224	-3	63	67	2	0	142	130	-12	84	84	-8	77	80	4	12	1	
5	80	75	-2	164	149	3	0	56	52	-11	93	97	-7	96	99	5	38	33	
6	129	124	-1	359	419	4	0	52	44	-10	135	128	-6	50	58	6	82	84	
7	120	117	0	338	386	5	0	85	85	-9	23	18	-5	57	58	7	23	31	
8	66	66	1	9	13	6	0	77	77	-8	63	50	-4	62	64	8	22	8	
9	21	33	2	37	41	7	0	68	68	-7	204	210	-3	76	68	9	17	3	
10	K=	L=	0	136	116	K=	6	L=	1	-6	156	161	-2	23	23	K=	3	L=	3
0	102	103	3	21	24	-5	0	37	30	-5	316	329	-1	22	19	-11	65	65	
1	133	128	4	119	111	-4	0	17	20	-4	454	543	0	98	99	-10	127	126	
2	234	253	6	211	202	-3	0	23	1	-3	179	166	1	164	164	-9	50	47	
3	251	248	7	35	22	-2	0	94	101	-2	143	160	2	31	33	-8	60	76	
4	32	30	8	102	97	-1	0	31	29	-1	327	378	3	44	43	-7	117	129	
5	60	54	9	40	27	0	0	78	84	0	213	229	4	77	77	-6	196	186	
6	168	177	10	23	19	1	0	13	5	1	431	554	5	98	107	-5	362	365	
7	139	139	K=	3	L=	1	2	14	14	2	522	699	6	12	29	-4	365	372	
8	133	139	-10	74	80	3	0	33	32	3	401	426	K=	6	L=	2	272	269	
9	106	117	-9	76	84	4	0	36	26	4	325	325	-5	92	100	-2	311	308	
K=	5	L=	0	111	100	K=	0	L=	2	5	217	215	-4	62	64	-1	353	366	
0	40	25	-7	137	149	-12	0	66	69	6	112	108	-3	52	41	0	394	414	
1	81	81	-6	107	110	-11	0	176	185	7	162	149	-2	66	67	1	377	377	
2	59	61	-5	98	105	-10	0	296	316	8	189	167	-1	70	61	2	326	314	
3	21	30	-4	223	216	-9	0	235	231	9	158	158	0	66	61	3	333	333	
4	36	19	-3	104	96	-8	0	132	132	10	140	138	1	113	108	4	161	159	
5	24	4	-2	43	56	-7	0	250	257	K=	3	L=	2	52	52	5	19	24	

CU.BIS(ALPHA-AMINOISOBUTYRATE)

PAGE 2

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

6	179	163	4	424	439	3	32	13	6	174	173	-6	39	34	-7	180	184
7	181	172	5	374	359	4	26	3	7	89	86	-5	52	50	-6	180	168
8	63	60	6	266	243	5	29	25	8	114	112	-4	147	137	-5	123	117
9	4	3	7	172	167	6	23	19	K=	2	L=	5	135	131	-4	196	188
10	19	19	8	211	212	7	68	61	-12	17	18	-2	81	81	-3	191	198
11	97	102	9	130	137	8	22	26	-11	35	39	-1	115	119	-2	208	224
12	88	95	K=	1	L=	4	K=	4	L=	11	6	0	126	118	-1	247	254
13	79	99	-12	21	29	-10	75	78	-9	41	37	1	157	150	0	177	183
14	149	147	-11	16	26	-9	27	48	-8	97	91	2	186	192	1	218	209
15	7	24	-10	7	13	-8	88	89	-7	129	130	3	81	72	2	200	177
16	23	14	-9	31	35	-7	136	139	-6	13	23	4	31	39	3	115	117
17	146	135	-8	10	11	-6	215	223	-5	78	69	K=	6	L=	5	214	209
18	79	77	-7	22	3	-5	174	159	-4	234	236	-4	67	66	5	196	195
19	28	26	-6	135	121	-4	105	95	-3	140	142	-3	17	8	6	138	139
20	113	108	-5	103	80	-3	285	272	-2	84	89	-2	23	18	7	175	180
21	42	36	-4	209	203	-2	314	302	-1	180	186	-1	22	21	K=	3	L=
22	177	168	-3	130	129	-1	175	158	0	113	102	0	13	7	-11	15	7
23	77	66	-2	112	116	0	137	126	1	122	103	K=	0	L=	6	19	19
24	53	50	-1	287	341	1	76	81	2	57	30	-13	69	66	-10	19	35
25	70	70	0	249	257	2	119	112	3	112	99	-12	62	61	-9	81	76
26	16	14	1	126	107	3	206	196	4	11	45	-11	82	80	-7	78	68
27	20	4	2	15	5	4	148	143	5	84	71	-10	119	107	-6	100	98
28	5	3	3	87	78	5	144	127	6	150	142	-9	20	19	-5	131	123
29	90	96	4	30	19	6	122	121	7	94	89	-8	87	75	-4	80	72
30	22	17	5	189	174	K=	5	L=	4	13	10	-7	341	343	-3	162	149
31	76	76	6	128	125	-8	54	51	4	3	5	-6	281	258	-2	19	9
32	179	189	7	73	73	-7	29	2	-11	69	76	-5	364	336	-1	96	91
33	88	84	8	92	92	-6	21	3	-10	116	125	-4	534	586	0	139	122
34	75	66	9	52	52	-5	53	48	-9	219	220	-3	445	459	1	136	139
35	164	161	K=	2	L=	4	18	5	-8	163	152	-2	290	339	2	28	30
36	60	60	-12	19	22	-3	87	91	-7	171	169	-1	310	308	3	62	78
37	47	47	-11	33	33	-2	103	97	-6	202	205	0	137	138	4	87	84
38	154	145	-10	36	49	-1	37	38	-5	101	105	1	392	389	5	63	59
39	91	84	-9	173	174	0	97	94	-4	294	287	2	591	687	6	39	35
40	90	90	-8	250	261	1	178	164	-3	395	405	3	354	340	K=	4	L=
41	133	134	-7	300	291	2	57	58	-2	85	76	4	61	56	-10	51	54
42	56	60	-6	350	354	3	44	34	-1	27	10	5	51	46	-9	40	43
43	77	82	-5	202	196	4	44	41	0	155	151	6	88	85	-7	110	107
44	6	3	-4	144	158	5	22	17	1	128	129	7	1	6	-6	148	146
45	63	62	-3	333	383	K=	6	L=	4	166	157	K=	1	L=	6	211	195
46	12	10	-2	301	335	-5	76	85	3	180	158	-12	15	12	-5	191	172
47	46	49	-1	354	414	-4	18	12	4	104	99	-11	59	56	-4	22	29
48	5	28	0	472	599	-3	14	12	5	97	98	-10	164	157	-3	26	10
49	57	64	1	300	300	-2	44	43	6	81	80	-9	67	74	-2	196	181
50	109	104	2	117	116	-1	49	45	7	76	78	-8	54	51	-1	216	193
51	20	10	3	205	201	0	89	86	K=	4	L=	5	24	8	0	169	163
52	56	62	4	94	84	1	111	117	-10	38	37	-6	118	107	1	101	106
53	36	40	5	127	108	K=	1	L=	5	18	16	-5	187	175	2	58	63
54	0	4	6	258	251	-12	89	81	-8	26	8	-4	204	202	3	139	141
55	30	34	7	155	159	-11	91	90	-7	23	4	-3	95	91	4	122	124
56	78	76	8	94	92	-10	120	118	-6	35	39	-2	82	87	5	5	L=
57	130	118	K=	3	L=	4	153	150	-5	81	75	-1	94	94	K=	5	L=
58	107	103	-11	62	65	-8	32	42	-4	21	7	0	67	61	-8	63	65
59	277	273	-10	32	30	-7	137	123	-3	54	54	1	140	126	-7	33	39
60	249	242	-9	20	19	-6	315	317	-2	23	23	2	52	53	-6	24	28
61	183	157	-8	26	22	-3	249	249	-1	85	78	3	27	42	-5	13	8
62	75	62	-7	8	18	-4	250	273	0	78	70	4	70	60	-4	20	18
63	359	340	-6	137	120	-3	278	321	1	91	85	5	117	115	-3	46	35
64	333	323	-5	127	108	-2	313	377	2	82	85	6	17	7	-2	93	94
65	378	394	-4	162	146	-1	437	587	3	17	7	7	11	22	-1	57	51
66	312	328	-3	105	94	0	341	392	4	47	48	K=	2	L=	6	20	22
67	48	73	-2	126	113	1	147	152	5	21	15	-12	84	86	1	65	58
68	250	253	-1	121	103	2	349	345	6	42	43	-11	60	61	2	21	12
69	365	397	0	58	51	3	355	360	K=	5	L=	5	166	154	K=	1	L=
70	373	393	1	121	107	4	283	262	-8	88	91	-9	176	174	-12	53	53
71	428	468	2	24	42	5	299	291	-7	68	69	-8	121	120	-11	105	102

CU.BIS(ALPHA-AMINOISOBUTYRATE)

PAGE 3

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

-10	109	101	0	34	36	1	160	170	-4	23	4	-7	193	188	-6	41	39			
-9	52	49	1	41	27	2	153	157	-3	108	102	-6	179	178	-5	46	44			
-8	218	222	2	45	44	3	215	215	-2	20	20	-5	172	169	-4	9	10			
-7	293	297	3	41	34	4	212	213	-1	123	124	-4	205	203	-3	18	18			
-6	240	220	K=	5	L=	7	K=	3	L=	8	0	180	166	-3	66	69	-2	15	15	
-5	306	296	-7	92	89	-11	36	38	1	91	105	-2	37	48	K=	2	L=	12	12	
-4	260	266	-6	49	53	-10	53	51	2	16	5	-1	155	155	-7	76	78	-7	76	78
-3	136	148	-5	114	112	-9	71	76	3	14	13	0	97	103	-6	72	68	-6	72	68
-2	182	200	-4	162	155	-8	51	54	K=	3	L=	9	111	118	-5	70	71	-5	70	71
-1	266	276	-3	128	117	-7	18	16	-10	15	13	2	171	180	-4	51	47	-4	51	47
0	339	335	-2	141	136	-6	67	66	-9	72	77	K=	3	L=	10					
1	308	328	-1	116	108	-5	17	3	-8	142	152	-9	77	75						
2	101	105	0	17	20	-4	166	146	-7	135	133	-8	49	52						
3	19	29	1	15	18	-3	162	158	-6	127	125	-7	20	29						
4	135	129	K=	0	L=	8	38	34	-5	131	125	-6	15	14						
5	162	156	-12	18	24	-1	27	14	-4	184	181	-5	21	3						
6	168	168	-11	32	27	0	19	4	-3	211	213	-4	45	49						
K=	2	L=	7	-10	94	88	1	10	18	175	179	-3	84	85						
-12	40	38	-9	255	244	2	39	48	-1	185	190	-2	113	113						
-11	68	62	-8	338	327	3	18	11	0	146	151	-1	53	56						
-10	47	47	-7	216	216	K=	4	L=	8	88	94	0	56	58						
-9	20	31	-6	128	132	-9	12	9	2	110	114	K=	4	L=	10					
-8	25	59	-5	71	79	-8	70	67	K=	4	L=	9	20	24						
-7	123	126	-4	117	101	-7	115	110	-8	54	55	-5	78	75						
-6	101	96	-3	224	226	-6	174	169	-7	139	144	-4	152	158						
-5	133	129	-2	241	220	-5	156	150	-6	90	86	-3	87	93						
-4	178	182	-1	197	206	-4	55	55	-5	36	36	K=	1	L=	11					
-3	54	55	0	231	237	-3	91	95	-4	75	72	-10	72	68						
-2	107	113	1	24	11	-2	120	113	-3	14	9	-9	99	94						
-1	20	7	2	39	38	-1	95	94	-2	41	40	-8	137	140						
0	57	52	3	231	222	0	189	188	-1	56	62	-7	90	88						
1	118	107	4	188	192	1	196	220	0	38	40	-6	17	6						
2	129	118	5	76	73	2	136	148	K=	0	L=	10	93	94						
3	24	11	K=	1	L=	8	5	L=	8	-11	7	-4	179	181						
4	38	38	-12	80	78	-6	134	144	-10	13	16	-3	174	170						
5	46	49	-11	18	20	-5	131	125	-9	9	37	-2	184	180						
6	68	72	-10	20	15	-4	81	79	-8	52	54	-1	119	115						
K=	3	L=	7	-9	24	10	31	28	-7	209	208	0	111	104						
-11	26	26	-8	52	50	-2	15	6	-6	165	163	K=	2	L=	11					
-10	64	67	-7	86	88	-1	38	40	-5	65	66	-9	13	6						
-9	90	87	-6	39	32	K=	1	L=	9	35	39	-8	18	13						
-8	120	115	-5	24	5	-12	81	82	-3	152	148	-7	29	36						
-7	57	57	-4	43	45	-11	108	103	-2	231	249	-6	72	66						
-6	55	48	-3	58	59	-10	137	127	-1	247	255	-5	112	108						
-5	128	117	-2	134	134	-9	136	128	0	200	194	-4	78	78						
-4	28	19	-1	242	240	-8	25	27	1	176	166	-3	40	46						
-3	91	92	0	30	26	-7	18	11	2	123	125	-2	23	33						
-2	320	320	1	141	142	-6	230	214	K=	1	L=	10	24	24						
-1	187	186	2	107	106	-5	209	201	-11	70	67	K=	3	L=	11					
0	99	91	3	79	78	-4	176	170	-10	38	41	-7	128	135						
1	217	205	4	57	54	-3	179	166	-9	43	36	-6	83	82						
2	174	178	5	24	18	-2	45	47	-8	79	82	-5	76	76						
3	175	190	K=	2	L=	8	94	83	-7	36	45	-4	66	63						
4	222	228	-12	42	43	0	183	180	-6	7	38	-3	15	7						
5	109	109	-11	135	123	1	148	152	-5	34	31	K=	0	L=	12					
K=	4	L=	7	-10	80	72	2	221	213	-4	25	43	-9	70	68					
-10	13	5	-9	104	102	3	210	212	-3	163	170	-7	73	72						
-9	23	32	-8	124	118	4	77	79	-2	121	123	-6	103	106						
-8	76	74	-7	28	21	K=	2	L=	9	23	11	-5	283	274						
-7	20	2	-6	73	66	-11	9	23	0	46	41	-4	167	160						
-6	24	11	-5	226	215	-10	48	50	1	46	45	-3	102	106						
-5	63	66	-4	193	184	-9	31	23	2	46	45	-3	161	162						
-4	57	59	-3	290	289	-8	37	35	K=	2	L=	10	1	L=	12					
-3	86	77	-2	313	320	-7	20	18	-10	54	52	K=	1	L=	12					
-2	153	148	-1	148	137	-6	100	88	-9	30	35	-8	109	114						
-1	112	113	0	140	125	-5	126	122	-8	67	66	-7	79	76						

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].8H₂O

PAGE 1

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

K=	0	L=	0	12	188	206	3	327	325	2	715	666	-10	263	275	6	370	352
1	1198	1089	K=	5	L=	0	4	1027	1013	3	584	567	-9	366	370	7	276	243
2	306	329	1	2164	2086	5	5	102	96	4	514	469	-8	446	451	8	40	54
3	648	610	2	115	77	6	6	362	359	5	734	751	-7	168	167	9	64	68
4	2160	2204	3	267	276	7	7	405	407	6	1021	994	-6	390	345	10	129	118
5	808	800	4	693	637	8	8	272	251	7	8	14	-5	925	878	11	81	78
6	2524	2586	5	1843	1779	9	9	147	120	8	222	212	-4	1132	1078	K=	7	L=
7	501	540	6	122	80	K=	11	L=	0	9	6	19	-3	769	749	-11	170	148
8	913	923	7	572	570	1	1	226	239	10	350	314	-2	329	364	-10	144	139
9	86	76	8	112	70	2	2	297	315	11	135	156	-1	29	24	-9	621	625
0	892	909	9	811	821	3	3	554	553	12	197	214	0	342	286	-8	76	48
1	546	554	10	65	5	4	4	840	855	K=	2	L=	1	2138	2034	-7	52	62
2	514	525	11	643	629	5	5	576	585	-12	230	245	2	1038	1020	-6	789	760
K=	1	L=	0	111	94	6	6	227	240	-11	702	732	3	251	187	-5	229	187
1	216	168	K=	6	L=	0	7	347	332	-10	74	29	4	282	290	-4	183	130
2	2427	2531	0	695	737	8	8	360	529	-9	232	203	5	1042	1007	-3	595	614
3	121	67	1	127	131	9	9	223	219	-8	329	332	6	374	393	-2	46	36
4	1809	1858	2	227	227	K=	12	L=	0	-7	605	604	7	568	533	-1	585	554
5	95	94	3	1309	1301	0	0	1356	1349	-6	238	204	8	178	136	0	1127	1090
6	195	182	4	599	613	1	1	389	380	-5	111	89	9	672	663	1	426	379
7	396	380	5	242	260	2	2	255	279	-4	873	878	10	70	76	2	58	60
8	1243	1243	6	672	658	3	3	240	229	-3	873	813	11	273	273	3	106	120
9	66	19	7	386	367	4	4	471	446	-2	829	800	K=	5	L=	1	303	286
0	301	300	8	605	567	5	5	233	226	-1	1406	1477	-12	171	156	5	764	755
1	65	88	9	1127	1092	6	6	544	524	0	473	546	-11	211	177	6	1199	1227
2	391	395	10	51	22	7	7	97	68	1	508	612	-10	328	303	7	50	20
K=	2	L=	0	246	255	8	8	75	38	2	1782	1731	-9	767	766	8	434	428
0	1379	1430	K=	7	L=	0	K=	13	L=	0	3	119	-8	87	10	9	55	44
1	642	580	1	303	333	1	1	382	366	4	95	100	-7	156	149	10	303	306
2	1927	1900	2	517	529	2	2	1214	1219	5	481	470	-6	31	41	11	10	26
3	761	741	3	447	424	3	3	189	182	6	63	64	-5	256	216	K=	8	L=
4	87	71	4	160	155	4	4	469	476	7	140	113	-4	666	557	-11	128	139
5	712	691	5	501	492	5	5	50	35	8	484	505	-3	782	803	-10	399	348
6	1080	1045	6	760	776	6	6	524	528	9	377	406	-2	105	77	-9	95	118
7	246	241	7	888	865	7	7	122	104	10	352	372	-1	1127	1119	-8	490	496
8	764	745	8	52	58	K=	14	L=	0	11	166	149	0	309	278	-7	649	621
9	869	826	9	220	197	0	0	473	491	12	418	437	1	75	68	-6	474	419
0	649	641	10	140	124	1	1	11	37	K=	3	L=	1	818	814	-5	467	454
1	77	68	11	526	512	2	2	432	443	-12	121	111	3	126	112	-4	370	347
2	443	456	K=	8	L=	0	3	175	144	-11	121	94	4	227	199	-3	398	390
K=	3	L=	0	747	765	4	4	331	329	-10	708	663	5	704	677	-2	1111	1092
1	243	324	1	931	952	5	5	155	150	-9	70	54	6	825	826	-1	337	372
2	2014	1969	2	359	335	6	6	369	347	-8	276	281	7	336	313	0	84	69
3	661	587	3	1094	1071	K=	15	L=	0	-7	838	821	8	280	281	1	404	419
4	850	815	4	80	40	1	1	172	171	-6	1010	968	9	393	388	2	1155	1210
5	448	437	5	212	211	2	2	77	32	-5	189	159	10	137	82	3	1025	1030
6	112	67	6	471	461	3	3	126	129	-4	830	831	11	210	234	4	483	488
7	209	211	7	839	827	4	4	28	63	-3	1362	1284	K=	6	L=	1	169	155
8	320	310	8	380	359	K=	16	L=	0	-2	2250	2219	-12	12	45	6	676	678
9	95	37	9	123	122	0	0	65	59	-1	2285	2247	-11	130	120	7	57	16
0	424	458	10	149	149	1	1	272	271	0	331	302	-10	10	31	8	625	639
1	672	687	K=	9	L=	0	K=	1	L=	1	289	334	-9	82	58	9	318	331
2	123	114	1	1127	1139	-12	300	299	2	594	594	-8	402	432	10	100	131	
K=	4	L=	0	1653	1684	-11	162	141	3	935	935	-7	158	179	K=	9	L=	
0	1138	1184	3	243	249	-10	127	89	4	1301	1227	-6	65	42	-10	528	517	
1	1705	1731	4	394	377	-9	546	547	5	761	733	-5	605	575	-9	199	193	
2	1651	1584	5	685	685	-8	475	452	6	607	569	-4	514	498	-8	437	436	
3	1257	1220	6	597	605	-7	513	509	7	1458	1409	-3	609	614	-7	451	444	
4	1480	1388	7	62	36	-6	561	537	8	236	215	-2	299	302	-6	859	857	
5	766	705	8	331	339	-5	435	458	9	40	32	-1	709	692	-5	70	75	
6	1111	1040	9	127	139	-4	467	458	10	311	344	0	354	343	-4	1141	1132	
7	1230	1200	10	84	57	-3	665	708	11	236	231	1	702	718	-3	170	147	
8	352	362	K=	10	L=	0	1274	1238	12	65	33	2	448	415	-2	1326	1324	
9	233	221	0	293	255	-1	652	591	K=	4	L=	1	832	782	-1	755	770	
0	67	71	1	556	577	0	1392	1381	-12	18	120	4	304	292	0	407	398	
1	261	271	2	636	656	1	774	851	-11	295	277	5	501	484	1	189	170	

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].8H₂O

PAGE 2

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

2	355	353	8	300	300	8	775	749	-3	183	161	-12	140	136	7	572	573	
3	273	281	K=	13	L=	1	633	637	-2	2133	2112	-11	240	245	8	25	25	
4	1284	1274	-7	221	247	10	466	459	-1	666	628	-10	90	98	9	268	271	
5	70	64	-6	122	133	11	536	539	0	690	676	-9	1198	1165	10	11	19	
6	560	545	-5	75	53	K=	1	L=	2	1001	1056	-8	184	143	K=	9	L=	
7	664	632	-4	142	140	-13	158	163	2	1832	1879	-7	68	86	-10	365	338	
8	162	143	-3	887	907	-12	56	18	3	1127	1155	-6	423	411	-9	126	144	
9	98	90	-2	153	162	-11	60	90	4	590	582	-5	481	427	-8	495	475	
10	484	488	-1	59	38	-10	757	766	5	1692	1634	-4	493	501	-7	600	601	
K=	10	L=	1	68	53	-9	94	91	6	844	831	-3	1580	1558	-6	541	563	
-10	298	298	1	130	164	-8	1625	1571	7	29	20	-2	478	407	-5	148	119	
-9	142	139	2	389	407	-7	110	103	8	553	553	-1	115	134	-4	624	652	
-8	715	716	3	844	893	-6	384	336	9	392	402	0	704	693	-3	348	377	
-7	93	87	4	5	18	-5	740	694	10	147	133	1	869	866	-2	409	416	
-6	93	95	5	330	347	-4	1691	1667	11	227	228	2	918	881	-1	77	56	
-5	238	271	6	35	136	-3	226	199	K=	4	L=	2	1865	1844	0	581	585	
-4	1106	1100	7	270	275	-2	917	937	-12	331	326	4	1224	1169	1	139	131	
-3	372	354	K=	14	L=	1	149	170	-11	623	612	5	1543	1548	2	304	278	
-2	759	761	-6	53	49	0	1635	1631	-10	75	84	6	136	118	3	158	187	
-1	7	16	-5	510	518	1	465	401	-9	874	828	7	1105	1071	4	21	62	
0	899	923	-4	79	90	2	534	548	-8	475	445	8	316	337	5	546	537	
1	400	389	-3	279	263	3	90	111	-7	477	440	9	377	405	6	379	391	
2	651	622	-2	93	144	4	598	582	-6	872	828	10	75	17	7	297	310	
3	257	258	-1	867	854	5	283	280	-5	1483	1489	11	544	556	8	217	250	
4	378	374	0	168	185	6	730	727	-4	584	597	K=	7	L=	2	144	129	
5	397	379	1	317	330	7	974	953	-3	550	511	-11	245	243	K=	10	L=	
6	300	280	2	10	7	8	944	935	-2	273	221	-10	173	141	-10	358	359	
7	238	253	3	290	265	9	10	27	-1	890	802	-9	247	239	-9	205	208	
8	306	285	4	341	320	10	81	75	0	830	773	-8	120	120	-8	425	414	
9	231	218	5	334	328	11	161	170	1	1675	1637	-7	991	990	-7	221	232	
K=	11	L=	1	K=	15	L=	2	L=	2	1205	1159	-6	402	380	-6	449	430	
-9	50	64	-4	203	212	-13	216	223	3	238	250	-5	884	873	-5	236	224	
-8	12	19	-3	473	511	-12	279	301	4	223	244	-4	104	98	-4	911	922	
-7	61	10	-2	66	51	-11	144	116	5	441	425	-3	353	375	-3	526	546	
-6	514	497	-1	183	155	-10	537	545	6	376	357	-2	279	312	-2	1026	1016	
-5	349	345	0	56	63	-9	151	192	7	1081	1041	-1	1055	1076	-1	135	131	
-4	68	59	1	579	574	-8	824	824	8	119	131	0	433	417	0	190	200	
-3	82	116	2	25	12	-7	209	244	9	78	66	1	709	696	1	7	25	
-2	72	24	3	330	297	-6	1194	1165	10	50	5	2	857	813	2	118	125	
-1	624	608	4	227	240	-5	961	960	11	160	168	3	1516	1551	3	602	606	
0	959	978	K=	16	L=	1	1288	1338	K=	5	L=	2	4	530	537	4	1036	1056
1	113	116	-1	396	416	-3	602	616	-12	128	120	5	1237	1261	5	23	10	
2	98	110	0	217	230	-2	2555	2684	-11	673	651	6	73	82	6	238	250	
3	225	216	1	374	397	-1	117	60	-10	209	224	7	56	67	7	11	18	
4	536	529	K=	0	L=	2	0	1145	1260	-9	166	170	8	168	167	8	43	11
5	289	315	-13	5	22	1	1123	1139	-8	244	256	9	744	736	9	78	102	
6	521	522	-12	920	916	2	1026	1023	-7	1104	1098	10	140	131	K=	11	L=	
7	132	135	-11	366	349	3	1063	1033	-6	161	135	K=	8	L=	2	43	85	
8	105	102	-10	492	482	4	1858	1937	-5	1222	1164	-11	408	442	-8	677	634	
K=	12	L=	1	378	343	5	180	192	-4	311	277	-10	61	49	-7	364	371	
-8	183	180	-8	813	792	6	581	567	-3	508	482	-9	454	459	-6	151	151	
-7	57	34	-7	429	410	7	383	371	-2	705	718	-8	11	67	-5	96	124	
-6	66	5	-6	2141	2198	8	381	343	-1	1344	1359	-7	384	363	-4	1028	1043	
-5	219	220	-5	1305	1309	9	499	523	0	920	905	-6	685	699	-3	375	364	
-4	10	14	-4	1534	1511	10	736	763	1	510	511	-5	899	933	-2	670	666	
-3	330	316	-3	2549	2606	11	79	86	2	200	203	-4	516	514	-1	331	327	
-2	258	239	-2	1684	1878	K=	3	L=	2	1560	1526	-3	802	796	0	676	667	
-1	127	132	-1	245	141	-12	66	59	4	106	83	-2	189	184	1	284	300	
0	350	354	0	2211	2190	-11	630	665	5	1369	1291	-1	102	90	2	1144	1141	
1	611	629	1	434	391	-10	520	491	6	353	328	0	224	205	3	337	326	
2	401	428	2	1457	1430	-9	65	65	7	128	115	1	774	775	4	11	56	
3	11	8	3	497	490	-8	268	289	8	131	114	2	731	736	5	184	173	
4	730	749	4	624	572	-7	546	536	9	757	720	3	320	321	6	642	672	
5	367	338	5	697	757	-6	293	245	10	239	258	4	237	243	7	229	237	
6	25	12	6	1027	1003	-5	389	371	11	463	450	5	59	7	8	617	598	
7	317	302	7	443	412	-4	581	545	K=	6	L=	2	420	420	K=	12	L=	

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].8H₂O

PAGE 3

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

-8	237	216	-5	1336	1255	9	621	641	1	888	879	-2	930	942	5	210	215	
-7	206	183	-4	1096	1026	10	628	633	2	87	65	-1	165	153	6	6	22	
-6	822	829	-3	1018	1008	11	295	324	3	431	434	0	67	57	7	82	47	
-5	103	76	-2	317	312	K=	4	L=	3	4	683	665	1	573	597	K=	13	L=
-4	221	229	-1	290	287	-12	50	63	5	179	196	2	303	298	-8	42	51	
-3	285	297	0	984	937	-11	270	275	6	10	24	3	533	488	-7	15	136	
-2	570	582	1	961	932	-10	350	332	7	290	299	4	1079	1108	-6	202	172	
-1	607	604	2	1416	1396	-9	290	291	8	250	251	5	579	581	-5	330	344	
0	975	953	3	292	352	-8	111	94	9	331	315	6	75	52	-4	332	328	
1	106	58	4	423	383	-7	829	845	10	139	148	7	65	18	-3	813	804	
2	300	296	5	417	384	-6	634	601	K=	7	L=	8	108	82	-2	95	88	
3	10	38	6	190	202	-5	534	516	-12	406	403	9	325	314	-1	328	322	
4	695	696	7	46	53	-4	600	603	-11	9	14	K=	10	L=	3	0	42	
5	529	536	8	425	421	-3	1775	1745	-10	323	327	-10	517	485	1	540	521	
6	432	407	9	271	263	-2	25	8	-9	296	258	-9	66	50	2	298	326	
7	173	181	10	229	229	-1	1433	1454	-8	101	86	-8	304	321	3	642	659	
K=	13	L=	2	11	219	198	0	393	334	-7	663	671	155	175	4	79	13	
7	170	163	K=	2	L=	3	1	435	431	-6	1282	1249	308	289	5	640	652	
6	159	145	-13	210	209	2	2	169	218	-5	222	191	22	58	6	182	197	
5	71	77	-12	79	97	3	1619	1600	-4	48	8	-4	464	429	K=	14	L=	
4	604	606	-11	445	442	4	154	153	-3	108	114	-3	783	794	-6	101	83	
3	65	114	-10	386	378	5	232	198	-2	699	687	-2	112	116	-5	10	22	
2	11	2	-9	260	270	6	369	372	-1	367	367	-1	564	558	-4	379	370	
1	83	112	-8	457	446	7	572	567	0	1008	1009	0	74	48	-3	277	271	
0	449	472	-7	807	757	8	73	66	1	462	460	1	505	472	-2	11	106	
1	71	39	-6	226	194	9	534	528	2	1330	1333	2	475	484	-1	293	294	
2	479	475	-5	744	696	10	232	231	3	75	31	3	825	795	0	468	485	
3	289	283	-4	1477	1431	11	120	132	4	239	218	4	508	509	1	321	325	
4	155	145	-3	1258	1297	K=	5	L=	3	284	324	5	330	358	2	75	51	
5	139	155	-2	651	652	-12	10	24	6	350	386	6	168	166	3	213	219	
6	123	106	-1	2783	2849	-11	147	136	7	203	228	7	555	576	4	237	244	
K=	14	L=	2	0	1483	1529	-10	143	138	8	606	630	8	430	464	5	486	503
6	319	322	1	1662	1583	-9	284	285	9	71	19	K=	11	L=	3	15	L=	
5	97	69	2	1117	1031	-8	36	30	10	66	73	-9	72	32	-5	439	429	
4	89	79	3	237	218	-7	685	661	K=	8	L=	3	128	123	-4	55	83	
3	362	354	4	216	168	-6	796	803	-11	91	114	-7	356	356	-3	309	290	
2	405	412	5	686	700	-5	555	492	-10	587	600	-6	788	788	-2	301	315	
1	12	54	6	251	264	-4	58	57	-9	269	249	-5	492	493	-1	124	113	
0	374	379	7	447	428	-3	376	380	-8	897	904	-4	72	24	0	248	242	
1	83	75	8	39	53	-2	1229	1180	-7	342	334	-3	150	135	1	719	727	
2	75	62	9	517	497	-1	485	471	-6	113	111	-2	474	463	2	107	114	
3	263	267	10	539	556	0	606	588	-5	177	211	-1	515	518	3	162	150	
4	270	271	11	56	52	1	807	760	-4	1503	1530	0	630	632	K=	0	L=	
5	94	46	K=	3	L=	2	731	745	-3	48	13	1	294	272	-13	94	86	
K=	15	L=	2	-13	291	280	3	389	355	-2	682	678	2	301	291	-12	817	836
5	208	187	-12	295	278	4	373	361	-1	353	338	3	80	63	-11	119	142	
4	14	52	-11	339	337	5	284	279	0	1295	1329	4	825	841	-10	110	41	
3	273	271	-10	83	74	6	152	147	1	83	59	5	166	192	-9	625	604	
2	345	343	-9	642	626	7	244	203	2	991	1020	6	90	130	-8	353	343	
1	407	412	-8	891	888	8	296	293	3	131	111	7	150	149	-7	722	736	
0	25	3	-7	961	907	9	311	327	4	208	228	8	215	215	-6	1666	1632	
1	473	468	-6	185	150	10	57	27	5	10	32	K=	12	L=	3	133	82	
2	340	351	-5	1706	1684	K=	6	L=	3	1081	1135	-9	115	113	-4	584	593	
3	118	115	-4	864	844	-12	50	64	7	204	207	-8	551	547	-3	195	107	
K=	16	L=	2	-3	1507	1506	-11	83	60	8	137	163	493	511	-2	1117	1189	
1	211	207	-2	533	568	-10	390	397	9	234	230	-6	102	142	-1	2661	2595	
0	197	178	-1	171	171	-9	382	349	K=	9	L=	3	836	857	0	2744	2694	
K=	1	L=	3	0	234	223	-8	217	179	-11	247	270	660	666	1	651	625	
3	187	204	1	3905	4288	-7	88	74	-10	406	417	-3	368	359	2	172	246	
2	403	435	2	785	731	-6	53	39	-9	43	25	-2	173	185	3	1577	1453	
1	272	252	3	1003	946	-5	214	213	-8	782	758	-1	756	763	4	1767	1763	
0	248	226	4	957	959	-4	628	592	-7	242	230	0	399	387	5	91	84	
9	209	193	5	1131	1094	-3	359	334	-6	436	458	1	8	6	6	654	631	
8	353	318	6	347	351	-2	329	313	-5	839	831	2	602	587	7	1063	1062	
7	855	844	7	944	941	-1	366	395	-4	395	366	3	703	683	8	1471	1498	
6	1609	1636	8	211	202	0	355	361	-3	156	157	4	142	143	9	462	498	

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].8H₂O

PAGE 4

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

10	103	94	-2	115	134	-9	953	901	-11	99	81	-2	705	712	8	436	437	
11	55	9	-1	782	786	-8	293	294	-10	102	89	-1	577	570	9	122	133	
K=	1	L=	4	0	171	154	-7	523	545	-9	208	226	0	539	500	10	25	
-13	70	58	1	553	515	-6	253	231	-8	102	91	1	10	34	K=	2	L=	
-12	155	134	2	635	580	-5	1931	1922	-7	306	260	2	415	422	-13	193	190	
-11	72	26	3	775	695	-4	174	171	-6	204	182	3	108	98	-12	457	461	
-10	1306	1330	4	191	202	-3	591	596	-5	387	395	4	573	583	-11	103	96	
-9	186	161	5	686	650	-2	326	312	-4	562	566	5	313	309	-10	432	419	
-8	820	788	6	416	397	-1	1777	1806	-3	20	64	6	447	420	-9	405	411	
-7	92	65	7	164	188	0	1539	1508	-2	692	700	K=	13	L=	4	-8	228	
-6	735	722	8	235	235	1	336	300	-1	498	507	-8	327	354	-7	1028	1007	
-5	378	343	9	376	423	2	1218	1219	0	178	179	-7	183	171	-6	513	491	
-4	1687	1732	10	184	195	3	378	385	1	452	472	-6	86	78	-5	364	340	
-3	743	743	K=	4	L=	4	322	294	2	814	830	-5	418	401	-4	607	589	
-2	916	911	-13	11	62	5	979	980	3	616	619	-4	538	512	-3	1722	1743	
-1	1705	1684	-12	119	123	6	9	13	4	167	171	-3	351	345	-2	642	590	
0	1011	1034	-11	606	567	7	299	303	5	717	731	-2	317	294	-1	241	206	
1	736	673	-10	72	56	8	578	599	6	707	710	-1	456	438	0	132	131	
2	1572	1552	-9	144	187	9	226	249	7	118	115	0	574	571	1	1004	912	
3	45	36	-8	321	329	10	221	222	8	311	320	1	845	864	2	353	305	
4	464	466	-7	365	383	K=	7	L=	4	K=	10	L=	4	772	755	3	676	
5	540	507	-6	943	940	-12	11	23	-10	183	194	3	35	5	4	268	256	
6	1025	1005	-5	953	935	-11	116	58	-9	358	320	4	9	24	5	148	121	
7	8	20	-4	759	773	-10	65	44	-8	863	837	5	240	267	6	227	208	
8	456	457	-3	862	815	-9	782	796	-7	379	371	K=	14	L=	4	633	610	
9	55	52	-2	349	353	-8	39	7	-6	335	330	-6	221	214	8	424	451	
10	321	324	-1	623	618	-7	931	943	-5	137	125	-5	10	14	9	259	273	
11	187	188	0	1464	1512	-6	375	386	-4	248	214	-4	11	40	10	50	30	
K=	2	L=	4	1	3056	3021	-5	198	180	-3	512	510	-3	563	544	K=	3	L=
-13	25	36	2	276	279	-4	6	10	-2	1133	1145	-2	601	597	-13	118	125	
-12	538	551	3	349	349	-3	1499	1537	-1	248	275	-1	13	9	-12	43	43	
-11	76	113	4	163	92	-2	983	981	0	59	29	0	190	190	-11	814	774	
-10	116	85	5	226	223	-1	532	560	1	96	83	1	66	33	-10	61	18	
-9	650	610	6	508	522	0	187	162	2	447	446	2	200	218	-9	269	247	
-8	1862	1866	7	1349	1361	1	378	370	3	481	492	3	261	280	-8	655	639	
-7	776	766	8	278	278	2	563	563	4	527	522	4	515	517	-7	857	811	
-6	493	473	9	418	417	3	1103	1090	5	105	90	K=	15	L=	4	94	93	
-5	176	206	10	333	361	4	150	124	6	107	113	-4	170	158	-5	973	978	
-4	1165	1185	K=	5	L=	4	225	182	7	61	19	-3	383	395	-4	241	262	
-3	488	530	-12	71	7	6	427	455	8	276	296	-2	109	88	-3	194	195	
-2	1248	1300	-11	277	285	7	369	434	K=	11	L=	4	61	41	-2	1157	1152	
-1	701	693	-10	337	346	8	9	30	-9	127	151	0	184	193	-1	315	281	
0	850	822	-9	560	549	9	499	484	-8	304	294	1	25	53	0	1017	983	
1	127	142	-8	29	10	K=	8	L=	4	10	10	2	126	98	1	554	508	
2	471	444	-7	716	723	-11	557	598	-6	1107	1118	K=	1	L=	5	853	824	
3	51	34	-6	423	448	-10	187	189	-5	134	147	-13	256	262	3	538	478	
4	78	95	-5	706	656	-9	24	20	-4	768	808	-12	333	324	4	566	524	
5	195	192	-4	242	184	-8	84	98	-3	50	35	-11	54	55	5	107	108	
6	306	318	-3	757	781	-7	66	61	-2	453	441	-10	401	384	6	1005	999	
7	48	7	-2	890	937	-6	354	360	-1	9	11	-9	932	923	7	760	783	
8	33	17	-1	2055	2145	-5	545	556	0	861	878	-8	104	94	8	194	206	
9	472	476	0	358	375	-4	171	156	1	68	53	-7	561	503	9	276	311	
10	526	560	1	301	240	-3	983	969	2	193	174	-6	125	107	10	10	39	
11	42	59	2	790	803	-2	227	194	3	512	505	-5	131	37	K=	4	L=	
K=	3	L=	4	3	2103	2157	-1	198	173	4	521	533	-4	600	650	-13	236	224
-13	276	258	4	337	295	0	1187	1232	5	25	8	-3	1032	1074	-12	217	218	
-12	71	33	5	612	625	1	1208	1234	6	232	227	-2	1210	1216	-11	10	41	
-11	278	260	6	105	94	2	198	192	7	292	280	-1	1124	1134	-10	148	142	
-10	436	435	7	763	758	3	495	485	K=	12	L=	4	303	258	-9	860	839	
-9	196	191	8	350	374	4	308	333	-9	89	82	1	1272	1271	-8	58	74	
-8	79	76	9	661	692	5	867	913	-8	404	417	2	313	278	-7	217	195	
-7	1276	1214	10	145	146	6	291	308	-7	309	286	3	577	561	-6	1009	938	
-6	837	811	K=	6	L=	4	437	429	-6	632	616	4	35	20	-5	782	774	
-5	549	484	-12	162	158	8	154	132	-5	232	238	5	954	986	-4	397	434	
-4	1510	1539	-11	469	478	9	166	193	-4	607	649	6	394	425	-3	589	590	
-3	1129	1148	-10	69	76	K=	9	L=	4	-3	163	187	7	67	85	-2	156	152

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].8H₂O

PAGE 5

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

-1	125	112	-6	618	558	-3	150	130	-2	432	444	-11	196	204	6	309	323
0	628	675	-5	133	117	-2	184	171	-1	626	611	-10	269	244	7	325	320
1	705	684	-4	950	919	-1	572	572	0	149	164	-9	393	397	8	367	376
2	143	118	-3	364	384	0	755	775	1	327	332	-8	702	712	9	291	328
3	337	352	-2	153	125	1	194	208	2	14	97	-7	117	99	K=	5	L=
4	756	719	-1	934	913	2	504	496	3	630	629	-6	471	482	-12	43	35
5	64	38	0	382	396	3	248	221	K=	15	5	-5	827	819	-11	186	191
6	126	161	1	313	287	4	600	601	-4	10	20	-4	121	105	-10	275	265
7	571	578	2	486	422	5	206	182	-3	35	48	-3	1517	1535	-9	833	846
8	367	362	3	78	85	6	229	239	-2	74	51	-2	373	407	-8	363	364
9	426	449	4	146	94	7	25	16	-1	451	443	-1	630	573	-7	1032	1058
10	243	263	5	575	577	K=	11	L=	0	482	501	0	1092	1029	-6	483	508
K=	5	L=	5	125	131	-9	71	49	1	634	653	2	1083	1032	-5	592	612
12	50	8	7	440	454	-8	251	255	K=	0	L=	6	1267	1238	-3	1607	1661
11	88	109	8	325	301	-7	82	70	-13	513	492	3	1102	1112	-2	27	22
10	483	451	9	109	121	-6	526	542	-12	752	743	4	636	652	-1	670	619
-9	422	417	K=	8	L=	5	605	608	-11	10	22	5	127	119	0	79	52
-8	81	26	-11	153	130	-4	269	268	-10	757	790	6	578	580	1	1480	1484
-7	334	324	-10	398	392	-3	56	196	-8	942	937	8	426	417	2	714	696
-6	482	455	-9	54	46	-2	208	133	-7	931	933	9	140	152	3	1054	1059
-5	1611	1537	-8	39	62	-1	126	192	-6	1032	1052	10	338	344	4	80	85
-4	368	367	-7	73	43	0	210	35	-5	545	576	K=	3	L=	6	76	40
-3	1799	1796	-6	768	777	1	65	322	-4	1983	2173	-13	403	401	6	84	77
-2	981	982	-5	45	34	2	322	200	-3	1223	1212	-12	400	387	7	796	830
-1	1154	1142	-4	376	396	3	200	206	-2	1636	1623	-11	12	66	8	404	389
0	201	183	-3	723	735	4	391	432	-1	98	95	-10	8	19	9	245	267
1	390	374	-2	148	110	5	55	207	0	813	819	-9	368	366	K=	6	L=
2	320	328	-1	253	255	6	207	110	1	222	230	-8	49	49	-12	236	239
3	85	67	0	161	174	7	110	211	2	1965	1970	-7	390	408	-11	624	584
4	429	404	1	442	441	K=	12	L=	3	117	138	-6	487	462	-10	8	21
5	910	939	2	548	545	-9	211	213	4	37	27	-5	157	141	-9	176	181
6	31	55	3	521	531	-8	10	275	5	753	741	-4	470	494	-8	10	22
7	88	96	4	315	221	-7	290	221	6	396	424	-3	291	269	-7	945	935
8	209	213	5	431	472	-6	172	157	7	491	494	-2	867	841	-6	58	3
9	13	53	6	521	518	-5	55	11	8	852	852	-1	469	498	-5	941	948
10	55	106	7	329	341	-4	124	98	9	469	472	0	279	300	-4	1278	1302
K=	6	L=	8	178	175	-3	286	285	10	231	223	1	856	788	-3	313	297
12	86	46	K=	9	L=	5	126	66	K=	1	L=	6	776	767	-2	420	423
11	73	87	-11	320	331	-1	41	8	13	112	108	3	269	273	-1	1921	1948
10	182	206	-10	87	71	0	173	164	-13	451	474	4	99	112	0	458	449
-9	246	234	-9	263	268	1	386	390	-12	411	443	5	534	548	1	555	560
-8	172	171	-8	964	987	2	215	235	-11	1198	1234	6	390	404	2	773	777
-7	275	297	-7	183	171	3	123	130	-10	269	216	7	41	124	3	354	324
-6	191	151	-6	247	233	4	250	260	-9	100	99	8	351	364	4	1080	1076
-5	287	319	-5	279	298	5	228	227	-7	118	131	9	79	116	5	1108	1145
-4	449	459	-4	172	145	6	146	163	-6	889	904	K=	4	L=	6	619	633
-3	579	542	-3	727	723	K=	13	L=	5	609	597	-13	91	76	7	78	93
-2	129	98	-2	1175	1205	-8	68	28	-5	1025	1024	-12	424	398	8	59	35
-1	1096	1070	-1	126	129	-7	367	375	-4	250	237	-11	792	765	9	107	114
0	630	635	0	168	80	-6	101	106	-3	738	722	-10	47	57	K=	7	L=
1	395	391	1	138	148	-5	268	291	-2	640	632	-9	591	576	-12	81	101
2	445	419	2	579	606	-4	267	269	-1	1079	1011	-8	424	418	-11	134	114
3	633	572	3	616	658	-3	494	481	0	1081	1017	-7	246	253	-10	70	73
4	355	399	4	585	587	-2	189	194	1	93	131	-6	949	948	-9	698	705
5	8	3	5	12	37	-1	510	514	2	34	26	-5	2023	2094	-8	103	117
6	308	297	6	710	731	0	119	118	3	541	526	-4	1001	950	-7	485	471
7	302	304	7	8	4	1	364	391	4	459	474	-3	440	398	-6	568	576
8	226	219	8	298	311	2	257	235	5	783	751	-2	453	456	-5	434	445
9	213	217	K=	10	L=	3	119	143	6	374	390	-1	1234	1222	-4	300	307
K=	7	L=	5	385	405	4	233	241	7	49	12	0	749	712	-3	1021	1002
2	580	535	-9	61	21	5	549	530	8	11	25	1	1427	1377	-2	401	402
1	197	182	-8	132	121	K=	14	L=	9	282	270	2	1085	1071	-1	434	439
0	402	379	-7	257	261	-6	86	79	10	189	150	4	631	652	0	32	56
9	207	189	-6	578	599	-5	121	109	K=	2	L=	6	39	30	1	125	107
8	499	474	-5	474	477	-4	343	344	-13	182	196	5	351	367	2	949	968
7	42	99	-4	1005	997	-3	802	832	-12								

NiBr₂.4[A₅O(C₆H₅)₃].8H₂O

PAGE 6

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

3	943	934	K=	11	L=	6	-9	123	117	9	669	679	6	276	307	-10	180	174	
4	426	436	-9	183	197	-8	249	242	K=	4	L=	7	7	9	18	-9	66	105	
5	135	23	-8	185	181	-7	1421	1474	-13	130	152	8	12	45	-8	428	407		
6	599	613	-7	74	140	-6	977	999	-12	515	521	K=	7	L=	7	-7	24	26	
7	498	504	-6	639	650	-5	871	893	-11	11	52	-12	225	260	-6	778	777		
8	388	385	-5	328	368	-4	440	429	-10	67	128	-11	10	8	-5	33	6		
K=	8	L=	6	-4	137	70	-3	1543	1591	-9	649	631	-10	342	360	-4	241	244	
-11	505	496	-3	590	595	-2	547	541	-8	465	469	-9	192	215	-3	357	307		
-10	130	145	-2	87	46	-1	207	235	-7	107	142	-8	40	53	-2	883	891		
-9	214	186	-1	458	502	0	50	34	-6	441	447	-7	542	562	-1	122	92		
-8	411	435	0	633	640	1	942	933	-5	616	594	-6	284	285	0	215	201		
-7	390	381	1	685	691	2	1380	1375	-4	699	719	-5	313	295	1	514	526		
-6	714	733	2	552	551	3	260	228	-3	824	803	-4	1135	1108	2	34	14		
-5	1338	1340	3	183	204	4	56	15	-2	424	412	-3	241	270	3	228	217		
-4	553	563	4	333	343	5	106	83	-1	329	301	-2	541	497	4	291	272		
-3	282	296	5	512	548	6	168	161	0	269	224	-1	366	416	5	202	221		
-2	396	435	6	485	498	7	12	20	1	971	958	0	83	61	6	25	10		
-1	916	885	K=	12	L=	6	8	416	424	2	222	255	1	969	988	K=	11	L=	
0	208	218	-9	10	60	9	113	107	3	724	692	2	1080	1087	-9	186	191		
1	919	915	-8	408	412	K=	2	L=	7	4	184	177	3	175	156	-8	87	79	
2	402	402	-7	541	560	-13	91	97	5	304	306	4	117	112	-7	367	335		
3	419	410	-6	129	123	-12	249	242	6	292	294	5	210	215	-6	323	308		
4	445	443	-5	198	176	-11	135	111	7	659	660	6	263	286	-5	255	246		
5	485	499	-4	723	745	-10	399	415	8	6	15	7	300	291	-4	277	277		
6	283	273	-3	260	259	-9	822	817	9	70	27	8	391	396	-3	310	332		
7	180	145	-2	519	521	-8	318	321	K=	5	L=	7	K=	8	L=	7	-2	216	
8	203	202	-1	294	313	-7	103	119	-12	79	72	-11	167	177	-1	12	63		
K=	9	L=	6	0	81	44	-6	421	410	-11	331	338	-10	10	67	0	59	86	
-11	119	102	1	148	107	-5	253	250	-10	79	50	-9	482	450	1	394	362		
-10	342	342	2	668	658	-4	240	232	-9	56	13	-8	142	150	2	710	732		
-9	35	25	3	83	78	-3	1143	1129	-8	313	294	-7	315	340	3	64	62		
-8	34	15	4	122	139	-2	385	366	-7	1166	1215	-6	595	596	4	136	127		
-7	767	763	5	258	253	-1	842	783	-6	1061	1097	-5	1218	1244	5	167	180		
-6	977	991	K=	13	L=	6	0	479	487	-5	44	5	-4	639	630	K=	12	L=	
-5	86	94	-7	199	206	1	1185	1107	-4	111	93	-3	9	46	-8	201	199		
-4	692	712	-6	550	549	2	333	317	-3	395	450	-2	447	441	-7	357	349		
-3	1050	1058	-5	232	223	3	46	17	-2	100	113	-1	834	854	-6	11	75		
-2	638	636	-4	347	351	4	393	394	-1	1165	1179	0	1375	1404	-5	257	262		
-1	9	9	-3	186	188	5	411	381	0	588	603	1	270	247	-4	503	493		
0	857	886	-2	347	367	6	179	193	1	957	987	2	341	350	-3	575	584		
1	629	634	-1	362	362	7	301	268	2	491	503	3	467	492	-2	11	31		
2	204	195	0	800	792	8	529	550	3	149	135	4	894	916	-1	655	622		
3	540	550	1	97	105	9	99	132	4	185	191	5	317	306	0	708	714		
4	208	175	2	10	10	K=	3	L=	7	5	207	198	6	168	173	1	169	133	
5	111	104	3	97	86	-13	142	132	6	524	564	7	13	88	2	321	320		
6	161	153	4	393	403	-12	42	59	7	56	51	K=	9	L=	7	3	482		
7	71	94	K=	14	L=	6	-11	697	709	8	43	58	-11	183	189	4	218	210	
K=	10	L=	6	-6	208	204	-10	387	391	K=	6	L=	7	-10	384	356	K=	13	L=
-10	107	83	-5	12	21	-9	49	11	-12	77	92	-9	357	362	-7	483	469		
-9	260	280	-4	79	77	-8	860	849	-11	9	4	-8	579	593	-6	113	95		
-8	589	590	-3	245	250	-7	42	61	-10	230	235	-7	166	173	-5	231	246		
-7	197	194	-2	486	483	-6	368	406	-9	316	306	-6	524	523	-4	120	104		
-6	150	154	-1	83	39	-5	1365	1346	-8	523	517	-5	284	278	-3	12	52		
-5	230	231	0	188	165	-4	198	131	-7	51	14	-4	882	860	-2	359	382		
-4	384	359	1	147	138	-3	203	222	-6	272	273	-3	335	342	-1	525	524		
-3	396	386	2	137	120	-2	353	327	-5	426	438	-2	301	294	0	61	46		
-2	796	798	K=	15	L=	6	-1	1150	1117	-4	487	476	-1	251	249	1	75	67	
-1	167	180	-3	81	77	0	1532	1514	-3	3	24	0	564	571	2	142	140		
0	90	61	-2	199	208	1	1613	1596	-2	295	312	1	211	195	3	108	95		
1	210	217	-1	183	186	2	496	496	-1	384	378	2	394	371	K=	14	L=		
2	347	337	0	24	26	3	1213	1231	0	162	140	3	630	651	-5	614	602		
3	401	385	K=	1	L=	7	4	234	215	1	87	123	4	130	134	-4	119	113	
4	724	734	-13	488	532	5	799	852	2	135	139	5	95	81	-3	439	440		
5	103	103	-12	35	64	6	357	333	3	343	298	6	444	430	-2	13	39		
6	341	332	-11	520	490	7	250	272	4	212	199	7	60	12	-1	208	185		
7	194	193	-10	164	167	8	164	169	5	115	116	K=	10	L=	7	0	43	50	

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].8H₂O

PAGE 7

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

1	317	318	5	375	362	3	734	730	6	146	164	K=	13	L=	8-11	733	711
K=	0	L=	8	680	664	4	185	167	7	343	355	-7	11	6-10		34	5
3	516	552	7	9	22	5	11	40	K=	9	L=	8	115	122	-9	693	735
2	43	14	8	170	173	6	708	737	-11	138	127	-5	169	161	-8	30	13
1	516	515	K=	3	L=	8	542	545	-10	35	49	-4	35	11	-7	515	518
0	1284	1312	-13	333	381	8	345	357	-9	247	210	-3	43	62	-6	272	268
9	237	265	-12	604	638	K=	6	L=	8	275	255	-2	140	136	-5	326	346
8	131	109	-11	126	114	-12	91	102	-7	226	241	-1	416	450	-4	161	185
7	841	881	-10	162	140	-11	505	494	-6	74	70	0	186	191	-3	1612	1621
6	567	581	-9	822	843	-10	81	43	-5	115	108	1	230	214	-2	199	183
5	165	138	-8	237	244	-9	215	209	-4	149	149	2	10	6	-1	7	21
4	306	266	-7	473	485	-8	764	781	-3	67	60	K=	14	L=	8	914	878
3	1353	1287	-6	1018	1059	-7	1584	1625	-2	111	109	-4	5	51	1	504	492
2	183	197	-5	113	135	-6	382	385	-1	497	510	-3	227	223	2	9	22
1	242	264	-4	317	328	-5	526	537	0	275	295	-2	425	429	3	744	743
0	605	572	-3	1023	1054	-4	78	64	1	183	166	-1	198	203	4	208	205
9	1520	1487	-2	631	628	-3	345	333	2	652	701	0	181	173	5	34	20
8	1389	1408	-1	266	264	-2	1067	1084	3	582	598	K=	1	L=	9	675	703
7	580	608	0	1121	1098	-1	2040	2097	4	290	284	-13	348	345	7	128	129
6	119	89	1	675	668	0	295	284	5	238	241	-12	140	91	K=	4	L=
5	105	57	2	392	374	1	61	17	6	184	177	-11	120	114	-13	215	233
4	381	367	3	388	433	2	460	444	K=	10	L=	8-10	701	744	-12	315	326
3	832	849	4	657	659	3	686	696	-10	154	146	-9	159	166	-11	332	326
2	649	665	5	72	97	4	707	735	-9	364	362	-8	8	18	-10	473	470
1	1	L=	8	297	286	5	410	377	-8	524	518	-7	96	99	-9	684	701
0	187	181	7	66	28	6	86	82	-7	169	147	-6	375	401	-8	296	300
9	466	474	8	50	50	7	316	315	-6	305	308	-5	144	118	-7	365	404
8	392	418	K=	4	L=	8	7	L=	8	398	390	-4	523	542	-6	312	345
7	527	558	-13	199	186	-12	69	11	-4	693	689	-3	115	132	-5	1042	1047
6	61	30	-12	83	106	-11	245	231	-3	383	377	-2	961	966	-4	727	704
5	733	747	-11	599	593	-10	488	493	-2	776	807	-1	416	440	-3	253	272
4	418	415	-10	75	48	-9	785	795	-1	247	246	0	615	582	-2	378	375
3	653	691	-9	239	209	-8	132	123	0	391	370	1	6	19	-1	757	756
2	202	204	-8	297	296	-7	563	584	1	97	106	2	274	274	0	145	124
1	575	544	-7	375	404	-6	514	513	2	473	466	3	77	46	1	280	296
0	850	826	-6	548	541	-5	1024	1015	3	208	207	4	497	548	2	218	213
9	864	890	-5	965	954	-4	443	446	4	278	292	5	711	716	3	290	256
8	1248	1249	-4	242	230	-3	1124	1141	5	326	347	6	174	190	4	171	159
7	1148	1126	-3	443	443	-2	451	420	K=	11	L=	8	192	195	5	34	115
6	672	669	-2	223	162	-1	181	146	-9	10	24	8	84	80	6	429	467
5	354	325	-1	89	82	0	740	733	-8	315	304	K=	2	L=	9	12	42
4	505	465	0	880	929	1	752	784	-7	617	607	-13	70	79	K=	5	L=
3	804	781	1	903	910	2	222	236	-6	852	858	-12	35	29	-12	149	124
2	796	788	2	437	381	3	269	263	-5	49	26	-11	338	343	-11	153	111
1	789	830	3	95	78	4	140	119	-4	123	145	-10	197	189	-10	213	201
0	193	193	5	786	830	5	415	425	-3	469	449	-9	495	495	-9	231	230
9	2	L=	8	477	496	6	362	364	-2	1079	1055	-8	433	453	-8	86	107
8	79	67	7	317	322	7	336	365	-1	135	132	-7	230	194	-7	297	278
7	61	24	8	601	615	-11	473	448	1	596	569	-6	300	287	-6	135	135
6	312	289	K=	5	L=	8-10	288	288	2	233	223	-5	218	227	-5	374	361
5	159	175	-12	66	33	-9	397	361	3	484	476	-4	745	750	-4	941	894
4	859	835	-11	495	488	-8	59	53	4	184	179	-3	284	264	-3	837	817
3	1160	1215	-10	111	95	-7	484	467	K=	491	488	-2	443	433	-2	1051	1037
2	451	467	-9	811	801	-6	330	315	-8	12	L=	8	277	265	-1	823	821
1	364	360	-8	489	494	-5	593	602	-7	203	196	0	370	352	0	72	53
0	1251	1289	-7	245	227	-4	144	167	-6	200	183	1	411	394	1	400	398
9	1357	1367	-6	54	55	-3	470	458	-5	157	150	2	779	758	2	308	321
8	147	178	-5	705	698	-2	193	184	-4	228	237	3	143	82	3	272	266
7	1189	1224	-4	310	340	-1	113	110	-3	637	652	4	129	122	4	644	628
6	1320	1348	-3	818	809	0	698	717	-2	250	266	5	479	494	5	344	331
5	1568	1551	-2	786	775	1	696	684	-1	241	218	6	350	331	6	158	162
4	105	107	-1	32	57	2	502	506	0	11	23	7	95	105	7	188	187
3	915	896	0	551	603	3	12	34	1	152	162	8	240	255	K=	6	L=
2	156	115	1	89	113	4	512	528	2	392	356	K=	3	L=	9-12	122	130
1	92	104	2	1100	1105	5	366	395	3	464	453	-13	223	221	-11	50	65
0										99	72	-12	495	489	-10	177	187

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].8H₂O

PAGE 8

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FQBS & 10*FCALC

-9	72	46	0	646	649	-5	1225	1248	-5	282	278	0	325	325	-3	196	187		
-8	291	326	1	351	365	-4	1573	1594	-4	132	103	1	79	61	-2	133	136		
-7	258	239	2	121	91	-3	49	41	-3	256	285	2	286	323	-1	248	249		
-6	204	215	3	385	408	-2	91	71	-2	505	487	3	338	343	0	609	578		
-5	433	416	4	109	98	-1	581	616	-1	179	146	4	725	742	1	11	26		
-4	469	437	5	332	315	0	1128	1121	0	477	478	5	403	383	2	116	121		
-3	240	209	K=	10	L=	9	1085	1103	1	258	262	6	183	202	3	289	304		
-2	78	61	-10	193	183	2	1104	1114	2	206	199	K=	7	L=	10	11	L=		
-1	574	520	-9	138	114	3	525	522	3	649	613	-11	858	850	-8	468	439		
0	549	517	-8	168	151	4	723	730	4	603	615	-10	153	145	-7	117	102		
1	216	257	-7	590	587	5	250	238	5	84	78	-9	443	443	-6	109	118		
2	107	84	-6	387	396	6	441	426	6	257	267	-8	48	33	-5	203	190		
3	411	387	-5	552	547	7	393	412	7	411	440	-7	249	246	-4	496	487		
4	251	241	-4	220	235	K=	1	L=	10	K=	4	L=	10	-6	378	387	-3		
5	66	25	-3	218	196	-13	218	222	-12	291	300	-5	909	921	-2	143	149		
6	184	206	-2	470	485	-12	373	403	-11	574	590	-4	459	451	-1	180	173		
7	134	125	-1	378	354	-11	224	221	-10	35	23	-3	233	219	0	257	228		
K=	7	L=	9	365	350	-10	92	92	-9	493	512	-2	267	237	1	262	245		
-11	355	354	1	89	87	-9	162	175	-8	665	694	-1	254	280	2	177	166		
-10	373	334	2	285	284	-8	675	655	-7	522	504	0	542	557	K=	12	L=		
-9	194	223	3	463	463	-7	467	470	-6	819	855	1	508	512	-7	120	106		
-8	111	107	4	372	394	-6	564	566	-5	1162	1191	2	468	441	-6	352	332		
-7	252	214	K=	11	L=	9	174	145	-4	1122	1095	3	157	147	-5	372	394		
-6	134	137	-9	112	111	-4	210	214	-3	855	849	4	87	107	-4	435	443		
-5	544	560	-8	78	52	-3	733	729	-2	887	919	5	158	144	-3	103	97		
-4	930	924	-7	12	15	-2	1417	1339	-1	895	908	K=	8	L=	10	170	183		
-3	274	226	-6	11	60	-1	604	578	0	460	416	-11	333	311	-1	138	145		
-2	433	454	-5	346	326	0	231	199	1	57	39	-10	299	277	0	249	223		
-1	237	228	-4	224	219	1	379	342	2	1172	1188	-9	206	195	1	490	491		
0	488	443	-3	43	24	2	1165	1133	3	983	1007	-8	234	241	K=	13	L=		
1	160	146	-2	225	253	3	535	529	4	185	191	-7	471	482	-4	70	28		
2	65	49	-1	147	139	4	710	712	5	297	293	-6	609	610	-3	430	419		
3	24	50	0	107	111	5	321	312	6	214	222	-5	525	517	-2	412	407		
4	371	341	1	302	300	6	218	225	K=	5	L=	10	867	877	-1	198	173		
5	94	76	2	332	347	7	328	346	-12	152	175	-3	676	693	K=	1	L=		
6	93	77	3	66	83	K=	2	L=	10	11	636	650	-2	560	573	-13	217	254	
K=	8	L=	9	K=	12	L=	9	-13	413	426	-10	383	411	-1	742	767	-12	9	13
-11	133	105	-8	205	207	-12	482	490	-9	770	835	0	132	124	-11	167	158		
-10	11	41	-7	207	191	-11	374	365	-8	276	279	1	256	240	-10	169	65		
-9	256	230	-6	250	241	-10	623	578	-7	151	165	2	830	837	-9	334	417		
-8	608	634	-5	483	478	-9	83	85	-6	672	654	3	676	700	-8	441	428		
-7	393	405	-4	136	120	-8	9	51	-5	901	908	4	12	5	-7	712	720		
-6	411	402	-3	75	10	-7	656	675	-4	796	796	5	215	226	-6	388	367		
-5	353	359	-2	282	265	-6	929	979	-3	899	925	K=	9	L=	10	286	302		
-4	715	752	-1	275	235	-5	51	66	-2	397	362	-10	240	237	-4	231	240		
-3	68	63	0	88	68	-4	354	333	-1	548	525	-9	438	451	-3	729	709		
-2	927	942	1	276	280	-3	359	375	0	1128	1115	-8	76	98	-2	107	122		
-1	78	93	2	121	143	-2	385	368	1	1041	1057	-7	641	638	-1	209	193		
0	75	49	K=	13	L=	9	60	50	2	249	199	-6	765	746	0	632	616		
1	276	289	-6	51	26	0	591	582	3	289	291	-5	390	402	1	1224	1241		
2	416	441	-5	96	124	1	135	149	4	602	600	-4	325	327	2	439	466		
3	85	75	-4	123	103	2	227	213	5	521	544	-3	713	720	3	10	2		
4	289	269	-3	61	30	3	473	530	6	336	373	-2	690	679	4	132	146		
5	208	198	-2	316	313	4	336	387	K=	6	L=	10	48	3	5	193	197		
6	240	248	-1	340	330	5	568	584	-12	65	16	0	533	524	6	120	133		
K=	9	L=	9	11	41	6	142	122	-11	164	158	1	786	790	K=	2	L=		
-10	318	304	1	231	225	7	281	319	-10	144	162	2	173	160	-12	165	161		
-9	518	494	K=	0	L=	10	K=	3	L=	10	465	449	3	370	399	-11	390	393	
-8	180	181	-13	298	292	-13	5	54	-8	725	726	4	427	388	-10	463	471		
-7	492	529	-12	246	253	-12	491	496	-7	1140	1143	K=	10	L=	10	140	121		
-6	568	559	-11	453	486	-11	368	346	-6	105	86	-9	11	31	-8	207	199		
-5	288	323	-10	1002	1076	-10	360	377	-5	719	750	-8	291	287	-7	715	678		
-4	302	265	-9	835	871	-9	641	612	-4	224	226	-7	342	332	-6	235	230		
-3	798	837	-8	715	742	-8	507	487	-3	720	734	-6	538	531	-5	269	265		
-2	7	62	-7	128	151	-7	293	276	-2	592	582	-5	45	7	-4	374	369		
-1	175	190	-6	101	104	-6	403	373	-1	702	691	-4	472	480	-3	64	20		

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].8H₂O

PAGE 9

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

2	123	92	4	214	217	2	268	269	2	525	519	-7	616	644	-3	180	173
1	515	557	5	125	126	3	125	97	3	300	302	-6	594	594	-2	50	50
0	352	367	K=	6	L=	11	K=	10	L=	11	2	-5	493	514	-1	43	55
1	66	52	-11	93	101	-9	294	270	5	157	151	-4	209	227	0	66	82
2	349	380	-10	243	240	-8	358	342	K=	412	379	-2	290	273	1	11	35
3	485	491	-9	221	234	-7	204	198	-12	11	65	-1	404	393	2	60	96
4	12	22	-8	634	656	-6	394	386	-11	11	20	1	286	291	K=	10	L=
5	292	291	-7	100	101	-5	240	235	-10	309	331	0	479	495	-8	104	96
6	340	305	-6	301	254	-4	564	552	-9	10	20	1	94	107	-7	340	346
K=	3	L=	11	576	548	-3	123	114	-8	157	129	2	226	223	-6	469	456
2	459	493	-4	39	41	-2	354	332	-7	898	903	3	172	158	-5	230	243
1	101	84	-3	231	229	-1	212	187	-6	691	666	4	215	218	-4	75	18
0	155	163	-2	333	335	0	281	269	-5	580	586	K=	6	L=	12	161	135
9	632	645	-1	401	375	1	157	165	-4	841	846	-11	442	435	-2	143	172
8	69	49	0	272	267	2	377	386	-3	86	79	-10	10	20	-1	522	530
7	432	464	1	67	55	K=	11	L=	11	442	431	-9	100	113	0	545	574
6	1163	1191	2	102	109	-7	11	10	-1	1214	1212	-8	1113	1144	1	103	97
5	169	138	3	93	81	-6	90	152	0	1073	1091	-7	463	444	K=	11	L=
4	77	79	4	108	119	-5	204	207	1	100	92	-6	63	47	-6	131	139
3	109	87	5	78	48	-4	228	244	2	356	335	-5	309	289	-5	174	170
2	1140	1120	K=	7	L=	11	11	56	3	610	636	-4	858	845	-4	189	159
1	140	122	-11	241	252	-2	89	71	4	119	137	-3	644	641	-3	766	749
0	695	711	-10	251	223	-1	151	144	K=	428	453	-2	882	889	-2	473	443
9	243	213	-9	154	188	0	71	32	5	3	L=	12	659	643	-1	148	138
8	753	782	-8	291	263	1	516	514	-12	193	192	0	327	307	K=	1	L=
7	599	652	-7	334	333	K=	12	L=	11	208	233	1	453	453	-12	86	51
6	527	523	-6	279	276	-6	220	214	-10	311	304	2	541	539	-11	381	387
5	50	3	-5	678	659	-5	55	33	-9	291	309	3	301	303	-10	102	109
4	74	16	-4	425	400	-4	380	369	-8	500	520	4	135	120	-9	156	174
3	90	97	-2	307	294	-3	108	94	-7	203	205	K=	7	L=	12	229	258
2	147	141	-1	239	230	-1	146	160	-6	563	559	-10	284	258	-7	290	252
1	192	216	0	220	200	K=	243	230	-5	610	580	-9	148	139	-6	157	148
0	166	158	1	632	580	-12	371	378	-3	80	79	-8	71	49	-5	514	526
9	346	378	2	331	344	-11	348	340	-2	643	651	-7	112	122	-4	425	468
8	337	340	3	83	82	-10	782	776	-1	870	851	-6	1153	1175	-3	676	660
7	434	406	4	163	147	-9	385	384	0	437	403	-5	786	763	-2	959	977
6	107	94	K=	8	L=	11	785	826	1	353	339	-4	450	440	-1	167	155
5	1060	1043	-10	198	169	-7	419	432	2	351	341	-3	124	121	0	91	77
4	268	268	-9	11	2	-6	998	1037	3	306	307	-2	627	601	1	69	47
3	112	130	-8	352	336	-5	293	256	4	90	85	-1	384	364	2	196	226
2	57	63	-7	600	588	-4	363	365	5	295	272	0	338	331	3	266	247
1	657	617	-6	274	268	-3	307	347	K=	398	398	1	574	577	4	436	439
0	313	330	-5	508	508	-2	862	859	-12	4	L=	12	66	60	K=	2	L=
9	316	332	-4	142	144	-1	49	36	-11	49	73	3	219	211	-12	145	133
8	77	81	-3	243	231	0	401	387	-10	65	18	K=	8	L=	12	61	45
7	239	237	-2	169	146	1	730	746	-9	487	476	-10	577	561	-10	548	572
6	11	19	-1	827	811	2	95	57	-8	1073	1074	-9	428	399	-9	163	147
5	272	269	0	153	139	3	306	291	-7	10	50	-8	127	104	-8	59	6
4	5	L=	11	10	35	4	228	211	-6	234	209	-7	222	215	-7	351	346
3	169	161	2	43	81	5	597	638	-5	10	55	-6	182	181	-6	447	473
2	71	35	3	715	705	K=	1	L=	12	173	185	-5	299	295	-5	46	44
1	167	164	4	191	179	-12	260	262	-3	547	578	-4	506	527	-4	398	398
0	145	136	K=	9	L=	11	133	116	-2	603	635	-3	350	338	-3	32	21
9	584	548	-10	274	277	-10	528	531	-1	142	66	-2	144	139	-2	165	142
8	883	906	-9	325	328	-9	364	372	0	271	248	-1	50	41	-1	230	233
7	412	443	-8	251	251	-8	878	848	1	41	8	0	66	80	0	457	456
6	433	433	-7	314	321	-7	82	86	2	443	430	2	119	119	1	302	277
5	327	302	-6	618	598	-6	62	38	3	256	241	3	331	332	2	266	249
4	670	679	-5	301	287	-5	279	302	4	198	200	K=	206	187	3	168	153
3	149	142	-4	190	190	-4	765	748	5	89	60	-9	9	L=	12	208	214
2	276	256	-3	149	133	-3	614	565	K=	5	L=	12	461	442	-11	227	232
1	179	160	-2	9	48	-2	589	589	-11	507	517	-7	100	104	-10	352	372
0	636	626	-1	444	442	-1	280	240	-10	125	129	-6	175	191	-9	460	476
9	132	228	0	482	466	0	316	314	-9	152	133	-5	277	261	-8	646	650
8	214	218	1	179	170	1	632	597	-8	320	330	-4	352	344	-7	244	216

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].8H₂O

PAGE 11

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

K=	2	L=	17
-7	85	104	
-6	115	118	
-5	228	227	
-4	57	58	
-3	82	91	
K=	3	L=	17
-6	241	250	
-5	340	351	
-4	688	701	
-3	287	269	

NiBr₂.4[CAsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃C₆H₅].H₂O

PAGE 1

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

K=	0	L=	0-11	94	30	4	161	7	0	428	380-10	402	405	5	259	223	
1	1408	2333	-10	161	126	5	258	320	1	394	349-9	167	38	6	61	146	
2	1113	1229	-9	215	29	6	157	154	2	577	545-8	192	224	7	266	209	
3	782	647	-8	170	81	7	120	134	3	1199	1220-7	184	154	8	358	386	
4	1649	1758	-7	1122	962	8	184	16	4	108	23-6	299	223	9	433	398	
5	2034	2252	-6	709	605	9	264	147	5	235	323-5	401	340	10	308	178	
6	1117	1119	-5	206	177	K=	6	L=	0	294	291-4	55	116	K=-11	L=	1	
7	296	304	-4	144	10	-13	438	376	7	176	165-3	403	292	-4	295	166	
8	266	321	-3	1077	963	-12	181	175	K=	9	L=	0	-2	384	384	248	
9	573	592	-2	1163	1089	-11	33	40	-12	270	281-1	497	513	-2	175	302	
10	626	744	-1	199	130	-10	517	422	-11	104	167	0	167	-1	349	355	
11	257	373	0	748	748	-9	1403	1262	-10	243	203	1	184	0	289	274	
12	158	96	1	1388	1509	-8	1376	1219	-9	391	413	2	402	1	228	198	
K=	1	L=	0	2	170	75	150	103	-8	831	785	3	231	78	202	242	
-12	34	227	3	170	155	-6	324	279	-7	1155	1111	K=	13	L=	0	3	
-11	200	41	4	158	277	-5	1371	1319	-6	668	631	-10	233	316	4	27	
-10	297	146	5	884	981	-4	2100	1985	-5	842	828	-9	389	418	5	869	
-9	229	163	6	410	433	-3	574	583	-4	684	692	-8	578	635	6	387	
-8	233	62	7	20	101	-2	77	41	-3	974	931	-7	477	467	7	151	
-7	260	282	8	131	224	-1	772	762	-2	250	230	-6	756	738	8	310	
-6	1063	938	9	261	194	0	150	115	-1	398	398	-5	631	630	9	380	
-5	196	162	10	202	239	1	929	911	0	111	80	-4	639	601	10	818	
-4	327	177	11	262	17	2	371	365	1	430	431	-3	586	548	11	658	
-3	1002	821	K=	4	L=	0	354	352	2	279	241	-2	481	482	K=-10	L=	
-2	475	270	-13	282	147	4	373	350	3	197	17	-1	331	242	-5	273	
-1	239	190	-12	208	139	5	554	526	4	210	71	0	248	343	-4	322	
0	304	240	-11	625	567	6	1015	1050	5	165	177	1	400	318	-3	470	
1	356	243	-10	573	456	7	349	362	6	204	317	K=	14	L=	0	-2	
2	938	1072	-9	545	460	8	187	168	K=	10	L=	0	-8	37	188	-1	
3	503	566	-8	746	687	9	198	74	-12	242	54	-7	225	5	0	419	
4	682	659	-7	648	599	K=	7	L=	0	-11	394	412	-6	335	252	1	
5	165	61	-6	1415	1194	-13	311	292	-10	792	856	-5	87	53	2	384	
6	375	313	-5	1979	1818	-12	283	123	-9	456	455	-4	260	333	3	163	
7	244	270	-4	1874	1633	-11	166	179	-8	246	30	-3	298	263	4	153	
8	231	303	-3	1008	908	-10	325	265	-7	27	24	-2	283	257	5	207	
9	225	56	-2	1221	1258	-9	430	350	-6	131	108	-1	290	52	6	524	
10	265	329	-1	2201	2598	-8	25	59	-5	548	469	K=-14	L=	1	7	637	
11	173	155	0	697	737	-7	432	400	-4	197	244	1	36	97	8	261	
K=	2	L=	0	1	249	-6	110	138	-3	554	583	2	186	121	9	31	
-12	508	521	2	155	165	-5	476	383	-2	606	584	3	327	215	10	249	
-11	118	19	3	876	867	-4	273	342	-1	126	139	4	183	264	11	411	
-10	28	57	4	1948	2046	-3	673	655	0	855	864	5	130	141	12	196	
-9	1005	948	5	328	298	-2	174	108	1	96	196	6	35	49	K=-9	L=	
-8	1959	1960	6	269	363	-1	439	486	2	411	401	7	199	62	-6	369	
-7	1116	1012	7	278	343	0	703	604	3	382	366	8	212	244	-5	392	
-6	550	505	8	476	507	1	215	285	4	302	253	K=-13	L=	1	-4	175	
-5	508	415	9	452	509	2	235	237	5	455	369	-1	443	440	-3	597	
-4	267	370	10	89	110	3	912	971	K=	11	L=	0	0	34	-2	673	
-3	2625	3428	K=	5	L=	0	466	489	-11	554	493	1	204	286	-1	24	
-2	1345	1370	-13	41	63	5	457	459	-10	450	431	2	32	32	0	630	
-1	67	34	-12	262	194	6	202	21	-9	362	386	3	450	518	1	506	
0	541	585	-11	222	194	7	182	85	-8	140	194	4	304	369	2	960	
1	565	603	-10	239	194	8	197	140	-7	220	237	5	213	181	3	1117	
2	2105	2581	-9	251	192	K=	8	L=	0	-6	119	110	6	291	399	4	364
3	1608	1766	-8	431	357	-12	558	578	-5	429	442	7	139	104	5	163	
4	322	414	-7	1171	1048	-11	250	268	-4	346	373	8	345	418	6	101	
5	443	455	-6	1051	958	-10	218	299	-3	336	337	9	190	33	7	814	
6	1304	1357	-5	410	302	-9	765	845	-2	571	532	K=-12	L=	1	8	164	
7	1376	1479	-4	276	146	-8	403	349	-1	405	400	-3	164	140	9	341	
8	818	894	-3	606	550	-7	853	725	0	681	693	-2	114	117	10	267	
9	214	127	-2	1367	1343	-6	957	841	1	269	242	-1	372	358	11	35	
10	135	21	-1	124	20	-5	210	89	2	460	491	0	276	286	12	457	
11	446	567	0	105	119	-4	95	150	3	342	358	1	29	37	K=-8	L=	
K=	3	L=	0	1	580	-3	582	532	4	477	450	2	118	130	-7	246	
-13	286	275	2	621	662	-2	1641	1634	K=	12	L=	0	3	649	-6	220	
-12	34	23	3	34	17	-1	1152	1067	-11	215	291	4	273	207	-5	27	

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃C₆H₅].H₂O

PAGE 2

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

4	179	154	-8	416	497	7	197	149	-4	405	449	11	35	92	1	94	77		
3	571	586	-7	26	105	8	1656	1479	-3	898	905	K=	3	L=	1	549	463		
2	701	698	-6	833	905	9	944	827	-2	1054	1128	-13	528	599	3	1084	1084		
1	153	142	-5	21	45	10	99	11	-1	215	226	-12	545	523	4	414	414		
0	608	598	-4	1564	1679	11	32	254	0	5	342	-11	112	149	5	483	460		
1	175	172	-3	1102	1192	12	391	399	1	1074	1183	-10	29	136	6	775	905		
2	1489	1421	-2	405	370	K=	-2	L=	1	2	38	107	-9	1219	1108	7	466	375	
3	1176	1142	-1	712	555	-11	33	236	3	44	11	-8	1452	1278	8	126	170		
4	767	772	0	1454	1326	-10	274	201	4	874	748	-7	880	810	9	207	114		
5	377	326	1	1532	1529	-9	301	294	5	956	975	-6	455	483	K=	6	L=	1	
6	373	364	2	1670	1580	-8	260	285	6	625	631	-5	657	626	-13	369	162		
7	1104	1065	3	13	61	-7	581	552	7	19	69	-4	772	747	-12	279	158		
8	948	957	4	679	609	-6	745	721	8	582	553	-3	1751	1750	-11	210	235		
9	109	56	5	213	121	-5	131	49	9	142	155	-2	1535	1554	-10	173	189		
0	567	510	6	1709	1538	-4	134	197	10	60	156	-1	2140	3025	-9	133	27		
1	175	16	7	763	710	-3	1106	949	11	32	157	0	999	976	-8	251	123		
2	124	131	8	377	370	-2	1281	1271	12	297	330	1	651	673	-7	201	78		
K=	-7	L=	1	9	490	454	-1	1199	1226	K=	1	L=	1	2	1266	1366	-6	144	254
8	338	296	10	250	265	0	593	647	-12	66	194	3	764	745	-5	168	96		
7	143	80	11	696	692	1	482	462	-11	30	88	4	457	435	-4	14	90		
6	690	694	12	357	392	2	1261	1269	-10	583	682	5	180	129	-3	41	62		
5	710	773	13	179	60	3	153	166	-9	211	105	6	807	769	-2	988	916		
4	371	372	K=	-4	L=	1	4	149	47	-8	658	696	7	644	739	-1	13	67	
3	756	798	-10	32	132	5	664	434	-7	401	510	8	317	299	0	902	866		
2	425	480	-9	214	60	6	1401	1230	-6	601	542	9	200	25	1	184	120		
1	821	774	-8	199	156	7	240	258	-5	1279	1349	10	120	25	2	857	872		
0	361	358	-7	226	155	8	209	41	-4	150	160	K=	4	L=	1	3	848	954	
1	1005	995	-6	211	93	9	483	486	-3	872	801	-13	253	210	4	869	897		
2	947	889	-5	189	109	10	330	249	-2	1050	1164	-12	37	11	5	355	403		
3	658	623	-4	175	234	11	158	176	-1	1087	1436	-11	210	203	6	433	451		
4	1703	1673	-3	1078	1094	12	186	136	0	1396	2282	-10	30	62	7	312	212		
5	602	518	-2	171	49	K=	-1	L=	1	1	1021	1146	-9	471	419	8	281	156	
6	178	185	-1	459	397	-12	463	573	2	1544	1795	-8	731	761	9	199	331		
7	546	547	0	150	143	-11	213	368	3	1115	1082	-7	852	711	K=	7	L=	1	
8	936	918	1	1563	1529	-10	206	227	4	623	599	-6	225	217	-13	395	433		
9	1440	1324	2	1290	1301	-9	201	240	5	15	70	-5	883	783	-12	276	249		
0	750	780	3	747	528	-8	748	815	6	17	27	-4	77	25	-11	470	469		
1	33	72	4	183	88	-7	1024	1099	7	1253	1277	-3	1491	1468	-10	649	667		
2	85	125	5	92	66	-6	702	800	8	499	481	-2	422	384	-9	1014	967		
3	41	210	6	1626	1440	-5	750	745	9	153	33	-1	900	911	-8	885	837		
K=	-6	L=	1	7	1405	1209	-4	318	236	10	247	378	0	397	250	-7	182	151	
8	104	295	8	646	614	-3	149	57	11	33	152	1	1228	1223	-6	227	200		
7	32	241	9	233	107	-2	1279	1358	K=	2	L=	1	2	116	154	-5	992	1001	
6	28	86	10	92	82	-1	152	243	-12	95	109	3	239	231	-4	622	576		
5	811	869	11	290	370	0	1445	2267	-11	237	9	4	103	173	-3	359	408		
4	824	891	12	324	267	1	1505	1810	-10	214	228	5	20	101	-2	977	1001		
3	623	684	13	385	330	2	82	129	-9	136	295	6	459	526	-1	206	90		
2	396	401	K=	-3	L=	1	3	762	668	-8	63	158	7	507	580	0	79	136	
1	569	590	-11	210	349	4	406	427	-7	745	688	8	275	330	1	328	279		
0	1267	1219	-10	218	55	5	1017	805	-6	221	91	9	288	111	2	147	231		
1	1016	910	-9	354	483	6	694	675	-5	133	86	10	253	110	3	250	291		
2	1050	1016	-8	119	77	7	605	628	-4	681	481	K=	5	L=	1	4	272	209	
3	571	521	-7	504	463	8	807	880	-3	1479	1512	-13	40	7	5	302	259		
4	639	524	-6	810	909	9	263	290	-2	126	136	-12	177	217	6	548	579		
5	732	589	-5	309	384	10	560	463	-1	256	360	-11	336	390	7	451	499		
6	1129	1038	-4	1229	1226	11	281	346	0	1082	1166	-10	634	539	8	56	88		
7	262	241	-3	115	140	12	189	141	1	73	159	-9	83	67	K=	8	L=	1	
8	563	572	-2	651	659	K=	0	L=	1	2	595	577	-8	83	20	-13	268	175	
9	25	0	-1	441	519	-12	254	229	3	152	130	-7	71	125	-12	36	230		
0	634	504	0	1361	1468	-11	30	18	4	187	103	-6	2114	2109	-11	32	40		
1	760	733	1	509	401	-10	28	67	5	1148	1186	-5	472	492	-10	312	199		
2	312	102	2	1805	1906	-9	244	77	6	19	42	-4	316	282	-9	91	72		
3	37	25	3	2265	2466	-8	196	263	7	237	61	-3	12	140	-8	483	507		
K=	-5	L=	1	5	1242	1040	-7	582	582	8	30	66	-2	676	665	-7	248	270	
9	304	315	6	513	471	-5	539	564	9	278	289	-1	1172	1198	-6	901	901		
							13	3	10	258	338	0	351	364	-5	511	598		

NiBr₂.4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃CO₂H₅].H₂O

PAGE 3

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

-4	781	817	3	33	18	1	414	364	K=-8	L=2	13	285	147	4	2096	1815	
-3	207	260	4	265	23	2	88	17	-7	318	284	K=-5	L=2	5	15	49	
-2	243	270	K=12	L=1	3	851	826	-6	30	80	-10	314	35	6	599	488	
-1	253	268	-11	217	176	4	163	24	-5	28	226	-9	31	7	833	693	
0	120	31	-10	35	177	5	316	352	-4	199	102	-8	80	8	208	99	
1	384	305	-9	100	46	6	540	558	-3	870	864	-7	388	9	398	385	
2	417	400	-8	236	60	7	31	90	-2	1213	1204	-6	356	10	306	223	
3	24	112	-7	378	406	8	34	125	-1	259	186	-5	250	11	198	213	
4	260	158	-6	435	450	9	136	18	0	704	635	-4	18	12	35	79	
5	361	444	-5	162	164	10	251	270	1	704	720	-3	655	K=-2	L=2		
6	367	393	-4	71	39	K=-11	L=2	2	2	1730	1725	-2	98	-11	508	685	
7	231	84	-3	210	182	-4	634	686	3	360	329	-1	245	-10	211	290	
K=9	L=1	-2	433	409	-3	544	592	4	19	127	0	143	111	-9	286	250	
-12	506	432	-1	30	21	-2	238	113	5	469	504	1	2052	2072	-8	344	430
-11	515	443	0	109	156	-1	168	91	6	425	323	2	1140	951	-7	993	1121
-10	170	222	1	254	201	0	306	324	7	785	736	3	490	426	-6	1067	1109
-9	237	166	2	36	130	1	997	958	8	169	156	4	931	794	-5	793	730
-8	26	157	3	161	37	2	267	339	9	621	610	5	181	106	-4	689	704
-7	649	616	K=13	L=1	3	27	94	10	10	224	168	6	1444	1301	-3	411	288
-6	563	554	-10	115	191	4	28	51	11	256	229	7	1082	908	-2	2197	2537
-5	152	254	-9	138	87	5	842	914	12	362	330	8	210	87	-1	1583	1657
-4	327	237	-8	249	134	6	828	757	K=-7	L=2	9	783	652	0	1412	1507	
-3	328	335	-7	343	391	7	89	143	-8	34	141	10	258	207	1	364	396
-2	1274	1338	-6	59	18	8	30	158	-7	124	128	11	46	202	2	1536	1585
-1	479	437	-5	82	239	9	34	75	-6	330	388	12	485	453	3	2230	2310
0	343	389	-4	171	79	10	689	657	-5	487	474	13	41	113	4	977	890
1	24	98	-3	436	352	11	762	778	-4	463	412	K=-4	L=2	5	997	884	
2	531	522	-2	248	248	K=-10	L=2	-3	358	327	-10	161	36	6	858	682	
3	236	265	-1	34	118	-5	366	451	-2	335	291	-9	426	448	7	1146	1103
4	248	222	0	34	41	-4	33	137	-1	198	119	-8	495	560	8	996	998
5	182	35	1	92	60	-3	165	136	0	1132	1127	-7	294	255	9	1205	1179
6	331	248	K=14	L=1	-2	661	643	1	646	553	-6	163	234	10	468	437	
K=10	L=1	-8	38	185	-1	26	29	2	342	305	-5	623	595	11	267	358	
-12	134	90	-7	373	403	0	294	273	3	363	256	-4	1483	1482	12	322	364
-11	34	112	-6	36	95	1	502	410	4	770	630	-3	1936	2045	K=-1	L=2	
-10	152	17	-5	192	48	2	281	340	5	706	682	-2	522	520	-12	160	142
-9	29	120	-4	36	32	3	508	460	6	222	119	-1	1322	1304	-11	31	88
-8	27	90	-3	35	19	4	364	301	7	334	281	0	1559	1533	-10	28	135
-7	279	200	-2	193	120	5	686	668	8	127	301	1	2291	2592	-9	245	273
-6	710	745	-1	169	62	6	398	386	9	849	879	2	1527	1384	-8	597	688
-5	249	116	K=-14	L=2	7	127	119	10	599	520	3	35	114	-7	416	519	
-4	20	141	1	202	74	8	38	77	11	34	114	4	536	531	-6	479	544
-3	519	543	2	215	25	9	213	200	12	224	126	5	945	671	-5	217	298
-2	148	244	3	334	444	10	575	549	K=-6	L=2	6	1719	1417	-4	175	200	
-1	249	218	4	35	93	11	363	334	-9	229	166	7	120	131	-3	1593	1534
0	259	326	5	36	61	12	140	57	-8	306	154	8	25	151	-2	800	585
1	664	659	6	435	418	K=-9	L=2	-7	72	40	9	28	122	-1	666	694	
2	580	529	7	284	272	-6	241	111	-6	786	843	10	216	212	0	449	421
3	507	573	8	109	88	-5	31	18	-5	411	478	11	228	379	1	916	753
4	297	249	K=-13	L=2	-4	433	368	-4	147	35	12	327	393	2	730	613	
5	35	12	-1	508	527	-3	431	430	-3	505	492	K=-3	L=2	3	87	17	
K=11	L=1	0	489	448	-2	528	539	-2	165	29	-11	34	64	4	301	244	
-11	353	413	1	213	110	-1	454	458	-1	804	762	-10	31	105	5	1400	1237
-10	585	674	2	288	250	0	267	204	0	158	139	-9	32	51	6	744	686
-9	214	302	3	788	829	1	137	100	1	193	186	-8	208	110	7	534	441
-8	96	206	4	1042	983	2	994	1023	2	540	519	-7	666	707	8	600	530
-7	244	85	5	670	681	3	994	1015	3	612	588	-6	287	289	9	116	102
-6	107	134	6	242	204	4	1044	1036	4	976	847	-5	16	83	10	136	186
-5	217	176	7	316	394	5	55	60	5	1540	1412	-4	73	77	11	32	30
-4	502	430	8	397	546	6	449	444	6	193	126	-3	256	266	12	268	274
-3	193	77	9	772	759	7	1382	1351	7	412	349	-2	541	517	K=0	L=2	
-2	199	111	K=-12	L=2	8	1380	1274	8	884	802	-1	1562	1507	-12	159	23	
-1	27	139	-3	293	120	9	281	387	9	1219	1141	0	886	737	-11	29	26
0	87	206	-2	646	605	10	33	274	10	793	825	1	1781	1838	-10	292	345
1	274	269	-1	317	438	11	261	52	11	34	26	2	318	230	-9	479	492
2	31	21	0	291	140	12	347	270	12	257	88	3	202	143	-8	256	376

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃CO₂H₂O]

PAGE 4

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

7	153	201	8	1026	1039	-2	173	220	-7	312	342	0	658	747	1	31	59	
6	1045	1142	9	559	545	-1	379	292	-6	593	564	1	882	905	2	322	273	
5	948	973	10	295	214	0	12	28	-5	1115	1111	2	420	470	3	718	709	
4	1638	1516	11	323	327	1	450	472	-4	183	193	3	240	389	4	935	943	
3	1405	1318	K=	3	L=	2	15	38	-3	137	184	4	35	152	5	30	98	
2	103	72	-13	37	11	3	516	554	-2	159	174	K=	12	L=	2	31	60	
1	1359	1269	-12	77	206	4	586	592	-1	738	742	-11	37	29	7	178	149	
0	1352	2865	-11	252	285	5	437	450	0	572	605	-10	35	102	8	478	553	
1	1959	3739	-10	193	72	6	25	160	1	277	273	-9	294	388	9	313	392	
2	229	252	-9	596	498	7	125	143	2	257	123	-8	248	180	10	107	57	
3	931	958	-8	605	568	8	29	89	3	25	141	-7	311	134	K=-11	L=	3	
4	244	235	-7	356	348	9	33	101	4	280	144	-6	320	412	-4	35	31	
5	1705	1677	-6	221	166	K=	6	L=	2	29	81	-5	237	217	-3	193	178	
6	811	732	-5	394	403	-13	439	426	6	33	3	-4	202	233	-2	139	295	
7	556	487	-4	1272	1283	-12	381	396	7	265	329	-3	164	11	-1	320	370	
8	23	64	-3	290	263	-11	395	359	K=	9	L=	2	278	253	0	375	358	
9	283	169	-2	142	109	-10	237	332	-12	336	22	-1	397	425	1	28	54	
0	358	340	-1	628	660	-9	409	385	-11	640	705	0	143	36	2	27	44	
1	409	426	0	1345	1437	-8	1388	1355	-10	413	307	1	212	175	3	27	15	
2	114	227	1	850	809	-7	248	332	-9	530	536	2	265	232	4	205	160	
K=	1	L=	2	1127	1064	-6	506	481	-8	161	246	K=	13	L=	2	591	591	
2	34	204	3	86	33	-5	120	56	-7	888	874	-10	370	286	6	277	307	
1	308	329	4	495	613	-4	482	428	-6	1303	1297	-9	35	121	7	30	108	
0	26	91	5	758	715	-3	1260	1179	-5	1295	1386	-8	465	517	8	258	132	
9	24	109	6	21	84	-2	512	448	-4	495	444	-7	839	871	9	211	107	
8	410	454	7	238	312	-1	118	99	-3	20	24	-6	784	749	10	285	252	
7	666	614	8	75	94	0	776	775	-2	700	685	-5	489	595	11	302	240	
6	149	18	9	189	164	1	351	404	-1	565	502	-4	83	84	K=-10	L=	3	
5	137	180	10	33	93	2	547	544	0	691	695	-3	541	482	-5	339	419	
4	675	404	K=	4	L=	2	647	626	1	309	312	-2	462	441	-4	635	638	
3	1827	1835	-13	300	58	4	116	68	2	153	70	-1	309	324	-3	311	222	
2	280	211	-12	36	127	5	209	179	3	27	56	0	34	107	-2	195	143	
1	141	166	-11	222	230	6	536	496	4	254	191	1	166	11	-1	168	272	
0	844	851	-10	605	526	7	426	472	5	352	263	K=	14	L=	2	903	899	
1	644	704	-9	457	446	8	405	434	6	253	193	-8	218	38	1	576	631	
2	1033	821	-8	251	209	9	36	176	K=	10	L=	2	36	237	2	26	279	
3	850	695	-7	18	27	K=	7	L=	2	223	177	-6	36	303	3	390	382	
4	853	867	-6	1091	999	-13	464	431	-11	33	93	-5	35	20	4	146	140	
5	918	879	-5	1675	1579	-12	528	523	-10	81	45	-4	208	35	5	568	535	
6	17	41	-4	844	952	-11	151	232	-9	358	316	-3	98	74	6	512	500	
7	620	640	-3	574	530	-10	28	170	-8	500	504	-2	379	342	7	99	62	
8	583	603	-2	1218	1206	-9	66	140	-7	205	178	K=-14	L=	3	8	507	489	
9	146	44	-1	483	504	-8	744	758	-6	157	214	1	373	269	9	32	130	
0	214	106	0	1769	1862	-7	165	130	-5	556	535	2	36	210	10	36	359	
1	263	135	1	611	610	-6	436	450	-4	271	197	3	113	137	11	611	712	
K=	2	L=	2	698	633	-5	465	417	-3	24	54	4	412	487	K=	-9	L=	3
2	591	585	3	139	135	-4	349	315	-2	24	129	5	61	148	-6	138	102	
1	419	424	4	333	317	-3	1062	1052	-1	576	577	6	185	155	-5	163	103	
0	341	340	5	618	677	-2	137	120	0	26	213	7	235	310	-4	29	106	
9	607	666	6	184	151	-1	401	360	1	383	358	K=-13	L=	3	-3	561	597	
8	808	868	7	25	28	0	276	284	2	169	126	-1	333	232	-2	454	480	
7	1316	1414	8	28	169	1	565	597	3	74	48	0	267	269	-1	282	313	
6	292	355	9	182	79	2	945	965	4	216	232	1	117	238	0	143	163	
5	593	565	10	76	77	3	988	1042	5	290	182	2	160	129	1	189	44	
4	818	715	K=	5	L=	2	537	541	K=	11	L=	2	96	41	2	596	490	
3	1507	1742	-13	40	104	5	146	184	-11	115	39	4	33	71	3	387	399	
2	1284	1481	-12	35	123	6	105	149	-10	361	331	5	182	139	4	464	394	
1	1169	1370	-11	31	38	7	213	127	-9	478	531	6	346	293	5	245	187	
0	508	534	-10	283	241	8	124	178	-8	591	552	7	186	195	6	72	120	
1	1554	1749	-9	666	714	K=	8	L=	2	185	15	8	134	94	7	239	227	
2	720	720	-8	557	585	-13	273	221	-6	239	12	9	37	10	8	125	33	
3	1165	1049	-7	579	544	-12	34	15	-5	118	249	K=-12	L=	3	9	145	156	
4	1514	1434	-6	776	773	-11	322	381	-4	815	806	-3	35	18	10	214	108	
5	189	129	-5	145	154	-10	244	282	-3	834	858	-2	153	189	11	191	160	
6	834	885	-4	775	742	-9	177	146	-2	360	367	-1	590	613	12	39	114	
7	818	814	-3	12	25	-8	24	104	-1	244	205	0	88	116	K=-8	L=	3	

NiBr₂.4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃CO₂H₅].H₂O

PAGE 5

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

-7	267	259	-10	167	257	7	187	96	-4	283	203	11	95	7	1	1626	1671	
-6	233	191	-9	297	329	8	421	418	-3	992	650	K=	3	L=	3	2	167	
-5	372	375	-8	224	86	9	582	663	-2	908	678	-13	221	315	3	414	372	
-4	256	152	-7	203	244	10	716	734	-1	829	716	-12	613	685	4	19	21	
-3	767	803	-6	24	61	11	242	271	0	986	957	-11	686	844	5	515	569	
-2	761	778	-5	173	172	12	35	17	1	589	457	-10	514	627	6	657	650	
-1	595	668	-4	362	400	K=	-2	L=	3	2	871	840	-9	148	46	7	279	
0	111	134	-3	793	755	-11	240	129	3	159	49	-8	196	260	8	285	186	
1	1186	1110	-2	846	785	-10	29	134	4	832	696	-7	563	574	9	33	108	
2	1085	1028	-1	1286	1076	-9	318	373	5	61	24	-6	1408	1523	K=	6	L=	
3	1485	1387	0	503	445	-8	833	944	6	18	77	-5	764	695	-13	226	188	
4	243	219	1	1622	1457	-7	883	954	7	21	29	-4	59	203	-12	452	317	
5	427	451	2	158	87	-6	1138	1141	8	223	132	-3	740	711	-11	29	72	
6	406	397	3	865	768	-5	593	560	9	171	46	-2	1016	1063	-10	26	39	
7	1034	957	4	194	118	-4	87	144	10	150	68	-1	1436	1578	-9	339	326	
8	1146	1064	5	921	808	-3	1483	1235	11	271	120	0	267	255	-8	445	484	
9	223	174	6	201	45	-2	181	211	12	269	205	1	476	446	-7	106	32	
10	376	345	7	381	280	-1	985	877	K=	1	L=	3	2	1149	1080	-6	215	
11	109	116	8	565	424	0	293	259	-12	31	3	3	1400	1354	-5	619	609	
12	258	202	9	93	66	1	473	390	-11	231	199	4	980	953	-4	93	9	
K=	-7	L=	3	10	315	300	2	594	382	-10	158	142	5	158	47	-3	846	843
-8	120	84	11	154	110	3	1502	1252	-9	632	674	6	261	238	-2	586	602	
-7	215	93	12	352	415	4	730	566	-8	495	527	7	241	233	-1	718	714	
-6	28	66	K=	-4	L=	3	5	128	22	-7	210	256	8	732	786	0	79	62
-5	435	484	-10	189	55	6	17	103	-6	185	143	9	639	556	1	635	617	
-4	528	572	-9	352	375	7	179	17	-5	535	352	10	33	98	2	433	484	
-3	405	404	-8	205	139	8	285	311	-4	1032	934	K=	4	L=	3	1254	1268	
-2	437	461	-7	278	262	9	359	266	-3	739	649	-13	205	114	4	389	413	
-1	304	364	-6	165	14	10	250	105	-2	175	115	-12	236	336	5	237	330	
0	377	316	-5	222	194	11	33	32	-1	557	494	-11	75	118	6	230	303	
1	16	25	-4	678	621	12	277	223	0	933	999	-10	140	101	7	398	405	
2	554	512	-3	452	381	K=	-1	L=	3	1	247	202	-9	938	900	8	204	94
3	196	220	-2	582	593	-12	187	290	2	1476	1536	-8	324	340	K=	7	L=	3
4	366	403	-1	955	777	-11	517	642	3	110	154	-7	17	164	-13	600	618	
5	848	753	0	1597	1580	-10	430	521	4	1072	989	-6	286	351	-12	767	810	
6	496	485	1	494	560	-9	26	73	5	549	413	-5	599	535	-11	606	609	
7	441	347	2	842	741	-8	166	236	6	382	367	-4	736	787	-10	146	18	
8	27	26	3	287	219	-7	256	146	7	92	34	-3	11	37	-9	276	343	
9	963	968	4	91	12	-6	174	117	8	411	376	-2	618	482	-8	925	916	
10	531	388	5	561	409	-5	745	663	9	354	400	-1	1457	1470	-7	816	944	
11	103	232	6	660	638	-4	972	751	10	294	363	0	98	167	-6	468	497	
12	318	246	7	253	273	-3	88	34	11	34	112	1	175	215	-5	494	505	
K=	-6	L=	3	8	106	16	-2	2534	3211	K=	2	L=	3	63	36	-4	16	79
-9	168	385	9	255	54	-1	666	438	-12	256	207	3	969	988	-3	228	231	
-8	189	295	10	79	106	0	147	256	-11	264	160	4	260	173	-2	1365	1404	
-7	392	454	11	350	343	1	279	300	-10	385	508	5	384	353	-1	581	524	
-6	862	818	12	356	322	2	372	410	-9	699	771	6	165	256	0	411	426	
-5	981	967	K=	-3	L=	3	3	969	777	-8	582	596	7	27	232	1	368	308
-4	518	488	-11	258	277	4	188	133	-7	18	62	8	281	292	2	989	1047	
-3	290	368	-10	340	344	5	95	63	-6	613	540	9	248	219	3	852	835	
-2	596	564	-9	28	80	6	640	547	-5	162	242	10	278	179	4	237	329	
-1	1038	1042	-8	365	530	7	393	380	-4	1586	1629	K=	5	L=	3	219	67	
0	812	767	-7	179	169	8	25	213	-3	163	109	-13	297	94	6	40	48	
1	215	139	-6	97	107	9	692	666	-2	402	357	-12	156	142	7	565	725	
2	101	75	-5	641	701	10	291	260	-1	1469	1615	-11	30	142	8	608	635	
3	229	176	-4	365	302	11	194	120	0	505	464	-10	476	555	K=	8	L=	3
4	1157	966	-3	297	303	12	139	285	1	55	30	-9	1014	987	-13	312	245	
5	456	366	-2	564	550	K=	0	L=	3	2	998	874	-8	357	352	-12	172	120
6	700	584	-1	1155	961	-12	215	261	3	830	820	-7	135	100	-11	220	287	
7	383	361	0	813	684	-11	309	504	4	654	640	-6	137	34	-10	634	659	
8	354	333	1	376	393	-10	213	323	5	545	514	-5	1832	1955	-9	234	139	
9	788	751	2	499	399	-9	157	148	6	108	31	-4	1120	1178	-8	260	225	
10	733	677	3	869	637	-8	350	331	7	359	391	-3	267	295	-7	191	241	
11	321	369	4	1234	1068	-7	174	129	8	198	21	-2	619	692	-6	654	715	
12	38	115	5	556	374	-6	17	63	9	55	143	-1	249	350	-5	945	1014	
K=	-5	L=	3	6	1075	1044	-5	650	614	10	234	85	0	1334	1356	-4	18	22

NiBr₂.4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃C₆H₅].H₂O

PAGE 6

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

3	119	73	4	36	180	7	291	259	-1	1122	1105	-4	253	292	K=-	-2	L=	4	
2	150	118	K=	12	L=	3	347	372	0	633	620	-3	17	38	-11	412	546		
1	611	619	-11	334	364	9	245	238	1	501	440	-2	181	253	-10	967	1088		
0	263	271	-10	100	63	10	37	138	2	358	293	-1	868	688	-9	636	693		
1	195	154	-9	33	239	K=-	-11	L=	4	562	555	0	1495	1413	-8	269	195		
2	348	333	-8	171	169	-4	359	415	4	561	534	1	33	89	-7	292	254		
3	271	24	-7	456	500	-3	503	468	5	489	477	2	1012	1061	-6	994	994		
4	463	413	-6	527	548	-2	426	336	6	530	488	3	14	167	-5	1426	1369		
5	220	142	-5	28	38	-1	30	133	7	245	214	4	491	438	-4	1481	1272		
6	256	239	-4	208	251	0	418	440	8	247	260	5	18	12	-3	244	139		
7	34	81	-3	205	54	1	455	513	9	173	152	6	231	226	-2	1695	1449		
K=	9	L=	3	80	263	2	702	705	10	322	301	7	405	351	-1	1921	1924		
2	217	32	-1	177	139	3	28	14	11	83	113	8	62	153	0	1869	1868		
1	500	491	0	325	257	4	402	441	12	40	26	9	310	232	1	461	260		
0	525	575	1	42	239	5	317	262	K=	-7	L=	4	10	325	287	2	1468	1384	
9	27	75	2	251	167	6	903	934	-8	103	280	11	35	183	3	1468	1298		
8	25	97	K=	13	L=	3	370	358	-7	256	130	12	231	21	4	1734	1487		
7	285	227	-9	267	287	8	33	68	-6	157	238	K=	-4	L=	4	5	2212	2134	
6	1262	1259	-8	202	160	9	279	246	-5	340	382	-10	134	222	6	1257	1176		
5	1303	1338	-7	440	419	10	555	598	-4	169	128	-9	262	49	7	478	449		
4	574	567	-6	737	715	11	659	621	-3	571	574	-8	406	384	8	252	366		
3	84	49	-5	151	124	K=-	-10	L=	4	175	186	-7	1093	1139	9	990	940		
2	338	355	-4	258	15	-5	112	128	-1	531	548	-6	736	734	10	1093	1147		
1	1167	1239	-3	32	21	-4	303	160	0	266	224	-5	224	295	11	478	463		
0	924	893	-2	484	521	-3	30	38	1	490	500	-4	241	193	12	35	60		
1	460	454	-1	403	460	-2	29	42	2	712	616	-3	1120	1075	K=	-1	L=	4	
2	355	307	0	208	194	-1	674	614	3	207	151	-2	2348	2447	-12	35	138		
3	27	87	1	296	274	0	297	255	4	166	186	-1	702	678	-11	222	57		
4	242	232	K=	14	L=	3	143	122	5	486	472	0	321	367	-10	180	175		
5	506	427	-8	257	261	2	769	813	6	346	264	1	351	313	-9	344	424		
6	194	48	-7	36	244	3	25	52	7	218	257	2	1160	981	-8	603	609		
K=	10	L=	3	293	322	4	171	51	8	293	281	3	1426	1291	-7	459	426		
2	233	171	-5	227	203	5	199	51	9	500	413	4	477	339	-6	280	302		
1	224	338	-4	233	7	6	571	563	10	523	553	5	610	475	-5	88	89		
0	31	85	-3	196	90	7	740	734	11	436	420	6	62	133	-4	322	279		
9	284	235	-2	172	83	8	316	328	12	325	318	7	640	619	-3	184	93		
8	27	89	K=-	14	L=	4	111	143	K=	-6	L=	4	8	749	784	-2	1227	870	
7	340	470	2	36	84	10	35	12	-9	385	509	9	634	611	-1	1568	1613		
6	585	586	3	36	14	11	367	280	-8	321	338	10	328	352	0	425	280		
5	286	318	4	36	46	K=	-9	L=	4	107	37	11	228	160	1	613	524		
4	453	494	5	258	150	-6	34	58	-6	283	291	12	363	405	2	1188	1060		
3	144	240	6	286	11	-5	31	22	-5	455	458	K=	-3	L=	4	3	1303	1186	
2	423	337	7	374	304	-4	244	55	-4	645	611	-11	34	78	4	708	615		
1	331	328	K=-	13	L=	4	188	14	-3	612	589	-10	118	43	5	531	316		
0	478	499	-1	565	554	-2	372	328	-2	991	959	-9	28	34	6	347	286		
1	658	598	0	441	387	-1	219	208	-1	60	18	-8	449	480	7	146	94		
2	427	425	1	347	412	0	675	639	0	15	109	-7	129	123	8	231	205		
3	62	324	2	34	137	1	613	584	1	895	793	-6	304	282	9	232	159		
4	42	119	3	531	602	2	878	824	2	792	672	-5	597	663	10	31	29		
5	35	207	4	785	816	3	1136	1128	3	334	308	-4	534	410	11	72	112		
K=	11	L=	3	644	670	4	716	674	4	185	206	-3	261	233	12	207	35		
1	35	38	6	176	269	5	621	597	5	1068	935	-2	1078	880	K=	0	L=	4	
0	232	8	7	347	238	6	252	204	6	1740	1681	-1	267	122	-12	320	382		
9	450	523	8	300	372	7	785	763	7	910	769	0	1546	1264	-11	104	280		
8	672	672	9	408	415	8	495	424	8	433	338	1	1071	909	-10	290	279		
7	292	269	K=-	12	L=	4	453	378	9	233	216	2	657	589	-9	716	772		
6	567	558	-3	128	66	10	34	30	10	792	731	3	698	494	-8	1309	1338		
5	161	63	-2	256	132	11	37	164	11	387	432	4	14	68	-7	1188	1155		
4	273	283	-1	447	482	12	92	127	12	265	222	5	1137	797	-6	231	198		
3	867	858	0	228	286	K=	-8	L=	4	K=	-5	L=	4	6	189	115	-5	14	27
2	143	191	1	31	185	-7	163	72	-10	192	82	7	22	50	-4	977	815		
1	289	343	2	31	209	-6	436	464	-9	176	179	8	288	319	-3	1849	1798		
0	39	57	3	30	41	-5	223	147	-8	283	340	9	27	117	-2	1975	2042		
1	471	507	4	268	343	-4	26	42	-7	404	463	10	233	257	-1	856	613		
2	730	716	5	241	135	-3	97	73	-6	391	441	11	320	245	0	9	46		
3	177	136	6	31	52	-2	775	735	-5	166	29	12	289	126	1	1400	1422		

NiBr₂.4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃CO₂H₅].H₂O

PAGE 7

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

2	2371	3137	-8	281	350	8	79	291	4	246	185	-4	275	302	2	588	542	
3	798	698	-7	323	358	9	267	221	5	372	435	-3	214	250	3	446	372	
4	197	131	-6	375	268	K=	6	L=	4	174	191	-2	205	257	4	249	71	
5	516	535	-5	1015	1165	-13	237	398	7	142	254	-1	400	452	5	213	211	
6	950	910	-4	241	263	-12	746	841	K=	9	L=	4	172	234	6	397	246	
7	887	886	-3	404	275	-11	599	697	-12	201	260	1	517	464	7	491	498	
8	437	352	-2	264	283	-10	65	293	-11	443	490	2	302	413	8	699	675	
9	164	289	-1	837	738	-9	194	276	-10	413	487	K=	13	L=	4	294	243	
10	293	144	0	596	476	-8	532	504	-9	268	294	-9	324	245	10	82	54	
11	473	503	1	1202	1112	-7	1185	1313	-8	431	526	-8	243	358	11	265	137	
K=	1	L=	4	589	525	-6	445	360	-7	557	491	-7	551	561	K=	-10	L=	
-12	329	398	3	625	634	-5	373	406	-6	1053	1137	-6	536	611	-5	240	229	
-11	172	334	4	514	564	-4	1498	1606	-5	448	370	-5	379	293	-4	330	359	
-10	28	148	5	154	95	-3	1189	1156	-4	405	459	-4	110	177	-3	509	531	
-9	481	555	6	22	24	-2	1630	1604	-3	21	26	-3	368	424	-2	285	340	
-8	396	412	7	359	365	-1	794	709	-2	477	445	-2	406	378	-1	419	427	
-7	886	788	8	232	104	0	1248	1267	-1	770	852	-1	35	86	0	217	108	
-6	197	113	9	270	176	1	932	914	0	352	425	0	139	263	1	537	509	
-5	820	749	10	297	158	2	689	746	1	157	109	K=	14	L=	4	238	263	
-4	138	124	K=	4	L=	4	951	896	2	26	58	-7	410	403	3	575	576	
-3	284	232	-13	248	188	4	634	629	3	507	521	-6	313	367	4	134	123	
-2	1675	1563	-12	225	191	5	254	245	4	119	266	-5	34	65	5	27	11	
-1	414	474	-11	32	172	6	28	17	5	33	150	-4	80	149	6	178	331	
0	51	48	-10	558	607	7	624	598	6	36	60	-3	35	106	7	770	763	
1	989	801	-9	972	1145	8	607	689	K=	10	L=	4	439	362	8	592	487	
2	580	628	-8	1187	1296	K=	7	L=	4	-12	372	429	K=	-14	L=	5	270	147
3	1483	1440	-7	129	108	-13	274	296	-11	216	213	2	36	44	10	272	299	
4	211	230	-6	203	134	-12	323	341	-10	347	293	3	235	59	11	420	461	
5	204	138	-5	1953	2027	-11	29	97	-9	247	38	4	36	53	K=	-9	L=	
6	200	136	-4	1797	2112	-10	323	260	-8	742	772	5	72	228	-6	497	421	
7	23	37	-3	1349	1471	-9	480	453	-7	25	145	6	95	332	-5	93	193	
8	26	72	-2	539	510	-8	557	578	-6	529	544	7	152	128	-4	29	101	
9	144	160	-1	94	178	-7	260	279	-5	991	1083	K=	-13	L=	-3	399	406	
10	134	305	0	54	179	-6	18	95	-4	257	200	-1	36	43	-2	339	327	
11	232	180	1	2353	2674	-5	66	25	-3	573	564	0	283	218	-1	709	710	
K=	2	L=	4	774	750	-4	781	770	-2	262	262	1	383	391	0	881	828	
-12	468	493	3	517	483	-3	916	876	-1	531	487	2	324	225	1	292	306	
-11	1056	1092	4	485	662	-2	987	1053	0	415	397	3	419	356	2	391	355	
-10	922	863	5	503	575	-1	127	60	1	461	433	4	323	287	3	204	23	
-9	133	29	6	982	939	0	837	845	2	580	574	5	158	129	4	601	653	
-8	278	255	7	212	254	1	700	692	3	429	195	6	112	41	5	695	634	
-7	836	686	8	236	231	2	937	926	4	322	258	7	219	287	6	691	689	
-6	1496	1388	9	33	104	3	364	406	5	128	28	8	405	392	7	743	700	
-5	530	499	10	57	288	4	158	214	K=	11	L=	4	297	204	8	198	183	
-4	405	403	K=	5	L=	4	514	640	-11	90	105	K=	-12	L=	5	342	346	
-3	1238	1326	-13	154	79	6	179	292	-10	180	182	-3	35	16	10	183	201	
-2	1925	2282	-12	232	88	7	32	93	-9	428	437	-2	338	324	11	37	54	
-1	1296	1381	-11	285	211	8	37	118	-8	188	220	-1	345	317	12	41	125	
0	1999	2586	-10	569	620	K=	8	L=	4	28	128	0	553	575	K=	-8	L=	
1	214	289	-9	409	378	-13	344	386	-6	148	111	1	305	346	-7	132	261	
2	251	258	-8	328	310	-12	524	641	-5	580	625	2	270	292	-6	200	167	
3	1118	1115	-7	26	150	-11	174	47	-4	332	368	3	208	48	-5	284	409	
4	2360	2404	-6	640	672	-10	576	588	-3	622	597	4	394	389	-4	127	105	
5	1034	1072	-5	974	1012	-9	429	410	-2	160	132	5	618	632	-3	346	314	
6	147	58	-4	120	63	-8	310	382	-1	333	312	6	265	305	-2	196	273	
7	478	517	-3	154	169	-7	478	513	0	677	691	7	35	35	-1	756	766	
8	791	804	-2	296	308	-6	1036	1006	1	595	513	8	210	121	0	837	825	
9	950	992	-1	730	749	-5	1270	1366	2	418	458	9	37	104	1	945	871	
10	420	426	0	221	145	-4	1499	1568	3	292	289	10	212	220	2	810	746	
11	307	84	1	286	232	-3	358	410	K=	12	L=	4	K=	-11	L=	5	754	694
K=	3	L=	4	729	701	-2	235	134	-10	33	35	-4	216	140	4	1447	1425	
-13	44	56	3	365	355	-1	700	694	-9	299	199	-3	299	304	5	729	595	
-12	304	269	4	126	104	0	1482	1540	-8	472	477	-2	63	10	6	623	623	
-11	291	85	5	158	143	1	368	311	-7	374	371	-1	199	183	7	110	47	
-10	237	279	6	275	178	2	523	530	-6	575	588	0	689	635	8	444	340	
-9	863	785	7	160	41	3	194	254	-5	326	285	1	170	268	9	790	742	

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃C₆H₅].H₂O

PAGE 8

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

0	268	343	7	139	159	-1	1597	1326	-12	249	337	4	1796	1816	-3	616	470	
1	159	189	8	1037	958	0	422	382	-11	534	540	5	474	453	-2	428	412	
2	108	134	9	290	279	1	178	91	-10	640	576	6	114	147	-1	246	184	
K=-	-7	L=	5	10	445	443	2	1077	811	-9	361	331	7	228	99	0	739	
8	377	348	11	262	254	3	1254	1122	-8	1583	1477	8	806	810	1	996	1021	
7	395	350	12	290	278	4	296	257	-7	545	512	9	592	584	2	854	802	
6	515	499	K=-	-4	L=	5	553	512	-6	397	310	10	62	31	3	192	35	
5	194	129	-10	322	229	6	1041	944	-5	14	78	K=	4	L=	5	241	339	
4	722	699	-9	160	39	7	187	155	-4	2099	2059	-13	322	116	5	367	425	
3	550	562	-8	67	140	8	151	42	-3	2641	3027	-12	172	148	6	617	522	
2	966	958	-7	288	252	9	330	425	-2	268	321	-11	144	149	7	233	161	
1	923	863	-6	791	789	10	716	752	-1	1460	1400	-10	492	503	8	34	21	
0	283	235	-5	470	478	11	424	535	0	901	788	-9	213	201	K=	7	L=	
1	1031	941	-4	147	103	12	37	138	1	1895	2111	-8	580	617	-13	477	467	
2	907	869	-3	769	674	K=-	-1	L=	5	1508	1422	-7	163	85	-12	802	678	
3	374	296	-2	1197	1012	-12	36	141	3	275	194	-6	249	289	-11	579	580	
4	770	692	-1	1894	1866	-11	411	492	4	1367	1326	-5	425	456	-10	204	12	
5	637	596	0	1421	1227	-10	925	997	5	612	556	-4	298	275	-9	23	24	
6	1421	1350	1	893	780	-9	186	306	6	558	525	-3	732	727	-8	1039	1118	
7	946	929	2	295	262	-8	750	781	7	616	673	-2	273	302	-7	783	841	
8	29	114	3	1268	1201	-7	446	480	8	129	121	-1	1091	1082	-6	543	562	
9	31	115	4	907	804	-6	654	603	9	453	413	0	12	137	-5	449	536	
0	510	551	5	577	493	-5	1335	1167	10	110	212	1	253	171	-4	547	577	
1	521	427	6	76	111	-4	755	631	11	265	263	2	738	791	-3	492	534	
2	171	207	7	204	171	-3	2047	1866	K=-	2	L=	5	3	240	-2	1535	1579	
K=-	-6	L=	5	8	569	512	-2	1035	1097	-12	35	5	3	342	349	-1	639	608
9	411	489	9	412	419	-1	1324	964	-11	219	154	5	333	319	0	701	640	
8	661	705	10	55	4	0	2616	3909	-10	431	395	6	158	166	1	174	229	
7	297	461	11	296	261	1	1280	1248	-9	295	290	7	28	152	2	597	585	
6	477	521	12	37	90	2	628	491	-8	435	375	8	199	295	3	1312	1296	
5	342	319	K=-	-3	L=	5	3	1252	1002	-7	123	143	9	522	545	4	459	406
4	1077	1099	-11	147	34	4	944	859	-6	809	631	K=	5	L=	5	28	29	
3	735	793	-10	169	372	5	1219	1192	-5	914	770	-13	62	241	6	29	27	
2	833	872	-9	425	373	6	19	201	-4	188	189	-12	310	349	7	457	413	
1	897	923	-8	245	191	7	722	647	-3	456	408	-11	158	122	K=	8	L=	
0	153	50	-7	949	987	8	235	257	-2	2157	2497	-10	268	220	-12	33	9	
1	265	318	-6	117	15	9	505	531	-1	168	164	-9	1185	1272	-11	303	300	
2	16	103	-5	630	630	10	442	552	0	416	335	-8	715	763	-10	279	343	
3	109	135	-4	955	977	11	324	41	1	44	53	-7	18	28	-9	106	134	
4	401	290	-3	694	578	12	385	421	2	1036	996	-6	207	260	-8	23	88	
5	219	201	-2	1138	1069	K=-	0	L=	5	3	701	606	-5	1016	1111	-7	443	576
6	1012	925	-1	168	288	-12	177	181	4	90	37	-4	2014	2255	-6	608	622	
7	1254	1172	0	1715	1718	-11	324	347	5	608	612	-3	394	408	-5	163	161	
8	233	235	1	568	519	-10	226	183	6	247	174	-2	182	109	-4	416	413	
9	255	250	2	889	767	-9	210	62	7	281	377	-1	617	548	-3	18	55	
0	183	202	3	890	735	-8	283	159	8	28	65	0	643	688	-2	362	339	
1	740	695	4	794	616	-7	532	460	9	367	346	1	1301	1236	-1	252	235	
2	541	551	5	2116	1979	-6	536	479	10	162	273	2	579	566	0	414	451	
K=-	-5	L=	5	6	1170	1003	-5	647	541	K=	3	L=	5	3	328	319	1	533
9	112	245	7	177	188	-4	848	701	-13	39	51	4	378	390	2	24	47	
8	506	581	8	373	314	-3	186	48	-12	607	567	5	584	611	3	287	339	
7	215	195	9	353	382	-2	1852	1835	-11	980	935	6	777	776	4	199	156	
6	604	655	10	928	938	-1	1330	1179	-10	549	536	7	65	148	5	30	104	
5	853	849	11	345	459	0	568	491	-9	97	238	8	368	308	6	33	12	
4	195	235	12	37	126	1	612	642	-8	777	774	9	88	14	7	239	354	
3	663	739	K=-	-2	L=	5	2	1661	1559	-7	803	713	K=	6	L=	5	9	L=
2	418	409	-11	256	229	3	1724	1624	-6	1316	1216	-13	34	98	-12	33	69	
1	1126	1061	-10	397	423	4	176	95	-5	127	130	-12	205	61	-11	453	472	
0	1249	1042	-9	914	1028	5	416	342	-4	1826	1899	-11	184	192	-10	604	658	
1	924	709	-8	737	834	6	515	482	-3	254	217	-10	169	122	-9	568	568	
2	1217	1060	-7	722	705	7	734	695	-2	595	621	-9	23	14	-8	25	19	
3	662	477	-6	477	417	8	486	488	-1	1895	2125	-8	208	219	-7	308	320	
4	510	463	-5	1550	1485	9	29	169	0	307	379	-7	120	201	-6	851	949	
5	976	887	-4	1324	1225	10	444	415	1	575	512	-6	764	808	-5	1753	1920	
6	1214	1163	-3	510	551	11	35	56	2	138	164	-5	426	465	-4	789	840	
K=-	-2	L=	5	923	765	K=	1	L=	5	3	1091	1084	-4	442	447	-3	22	82

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃CO₂H₅].H₂O

PAGE 9

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

-2	22	97	-1	379	482	5	87	27	10	265	185	6	214	130	-3	313	158	
-1	708	687	0	301	126	6	515	475	11	730	758	7	663	637	-2	1748	1585	
0	1294	1355	K=	14	L=	5	964	927	12	663	700	8	831	843	-1	358	327	
1	411	380	-7	35	87	8	323	329	K=	-6	L=	6	460	400	0	1172	1000	
2	27	100	-6	333	220	9	262	42	-9	456	531	10	51	60	1	616	516	
3	263	116	-5	44	271	10	36	30	-8	270	323	11	36	15	2	1658	1623	
4	252	344	-4	142	5	11	150	173	-7	30	214	12	424	499	3	1325	1126	
5	194	278	-3	143	110	K=	-9	L=	6	-6	462	460	K=	-3	L=	6	612	589
6	199	248	K=-	14	L=	6	34	106	-5	95	32	-11	35	212	5	725	648	
K=	10	L=	5	37	58	-5	491	536	-4	1174	1163	-10	245	291	6	605	529	
-12	34	112	3	259	253	-4	183	216	-3	131	53	-9	253	388	7	579	512	
-11	31	165	4	81	210	-3	124	33	-2	350	315	-8	404	420	8	289	275	
-10	30	12	5	37	149	-2	256	137	-1	1359	1291	-7	25	51	9	265	326	
-9	150	152	6	37	79	-1	795	855	0	639	486	-6	508	487	10	450	474	
-8	27	139	K=-	13	L=	6	933	900	1	1239	1120	-5	370	319	11	150	162	
-7	189	159	-1	251	188	1	810	779	2	1162	1047	-4	818	688	K=	0	L=	6
-6	153	43	0	606	714	2	388	410	3	251	249	-3	509	424	-12	373	455	
-5	236	194	1	759	823	3	244	174	4	214	184	-2	1139	1004	-11	33	34	
-4	271	92	2	550	602	4	1060	1012	5	763	704	-1	189	121	-10	454	440	
-3	112	12	3	233	67	5	1001	954	6	1035	986	0	1624	1315	-9	326	314	
-2	161	76	4	348	259	6	624	566	7	939	877	1	503	447	-8	1163	1057	
-1	384	387	5	583	625	7	435	379	8	54	47	2	536	378	-7	1187	1059	
0	119	96	6	594	759	8	211	13	9	31	30	3	1915	1687	-6	462	433	
1	269	333	7	237	243	9	572	628	10	414	419	4	724	679	-5	286	227	
2	29	17	8	199	65	10	648	622	11	375	360	5	526	484	-4	1442	1247	
3	31	153	K=-	12	L=	6	231	11	12	40	80	6	834	864	-3	2103	1989	
4	34	177	-2	34	92	K=	-8	L=	6	K=	-5	L=	6	77	-2	2064	2189	
K=	11	L=	5	92	174	-7	299	63	-9	238	350	8	524	452	-1	1331	1022	
-11	188	191	0	519	501	-6	364	360	-8	242	379	9	285	368	0	14	176	
-10	31	5	1	238	191	-5	157	269	-7	265	251	10	619	634	1	822	723	
-9	381	427	2	247	310	-4	302	353	-6	288	263	11	577	594	2	1709	1681	
-8	539	544	3	362	451	-3	564	585	-5	186	158	12	285	233	3	541	487	
-7	113	176	4	281	221	-2	197	166	-4	181	170	K=	-2	L=	6	341	431	
-6	284	265	5	435	347	-1	1225	1240	-3	932	825	-11	205	210	5	223	187	
-5	483	466	6	33	79	0	499	446	-2	551	545	-10	594	642	6	308	337	
-4	246	262	7	238	236	1	344	347	-1	1541	1391	-9	811	825	7	1257	1221	
-3	569	556	8	381	438	2	403	405	0	1019	809	-8	222	258	8	369	309	
-2	402	389	9	36	20	3	236	165	1	174	163	-7	199	185	9	29	64	
-1	210	144	10	184	110	4	1150	1089	2	145	117	-6	545	430	10	33	137	
0	275	312	K=-	11	L=	6	225	47	3	1578	1409	-5	1349	1255	11	516	474	
1	504	544	-4	226	93	6	641	597	4	1193	1122	-4	946	789	K=	1	L=	6
2	720	759	-3	322	309	7	1047	1061	5	1140	46	-3	625	480	-12	251	105	
3	401	389	-2	537	546	8	136	221	6	1364	1223	-2	697	588	-11	235	92	
K=	12	L=	5	223	27	9	189	184	7	278	274	-1	1472	1082	-10	31	118	
-10	34	99	0	215	226	10	143	120	8	404	419	0	1915	1966	-9	27	113	
-9	281	203	1	311	328	11	193	145	9	418	517	1	960	838	-8	218	150	
-8	31	18	2	338	341	12	351	24	10	120	100	2	720	449	-7	170	195	
-7	312	133	3	743	824	K=	-7	L=	6	11	559	559	3	309	259	-6	1094	1047
-6	197	17	4	315	308	-8	396	490	12	39	203	4	2181	2210	-5	424	323	
-5	65	15	5	149	40	-7	225	402	K=	-4	L=	6	2163	2077	-4	213	135	
-4	174	183	6	204	57	-6	29	156	-10	164	84	6	925	883	-3	1724	1514	
-3	164	110	7	856	894	-5	184	73	-9	176	134	7	366	415	-2	361	82	
-2	29	131	8	652	676	-4	244	179	-8	429	460	8	284	268	-1	148	114	
-1	31	29	9	493	515	-3	691	643	-7	1165	1213	9	613	683	0	302	305	
0	32	55	10	38	98	-2	304	307	-6	1361	1361	10	752	780	1	604	647	
1	33	48	K=-	10	L=	6	1011	955	-5	215	94	11	398	389	2	2005	2026	
2	36	79	-5	524	542	0	541	493	-4	110	161	12	216	78	3	1067	1042	
K=	13	L=	5	106	22	1	19	81	-3	985	865	K=	-1	L=	6	89	18	
-9	217	99	-3	325	368	2	643	582	-2	1932	1832	-11	204	10	5	1017	975	
-8	33	38	-2	300	164	3	585	502	-1	1776	1652	-10	324	278	6	78	28	
-7	248	346	-1	247	312	4	520	434	0	884	804	-9	416	415	7	110	87	
-6	631	656	0	820	844	5	360	328	1	356	303	-8	340	334	8	27	89	
-5	242	292	1	182	258	6	989	976	2	801	616	-7	505	403	9	441	588	
-4	32	57	2	423	390	7	1179	1099	3	1755	1610	-6	478	372	10	615	626	
-3	171	155	3	601	589	8	257	272	4	460	395	-5	718	577	11	189	62	
-2	352	194	4	461	410	9	177	32	5	241	50	-4	374	258	K=	2	L=	6

NiBr₂.4EaSO(C₆H₅)₃.1.5[CH₃C₆H₅].H₂O

PAGE 10

COLUMNS GIVE VALUES OF H ; 10%FORS & 10%FCALC

12	315	372	4	20	76	-1	571	532	K=	11	L=	6	5	752	805	0	1615	1639
11	770	804	5	125	127	0	442	480	-11	204	87	6	6	830	797	1	983	913
10	1237	1231	6	497	733	1	978	949	-10	31	14	7	7	36	109	2	173	206
9	196	152	7	333	312	2	261	302	-9	31	16	8	8	367	355	3	624	664
8	23	145	8	259	152	3	218	175	-8	77	50	9	9	257	211	4	1169	1164
7	198	274	9	176	144	4	229	257	-7	351	361	10	10	272	184	5	1374	1343
6	1076	953	K=	5	L=	6	569	562	-6	374	400	-4	-4	272	184	6	276	273
5	282	282	-13	179	207	6	323	292	-5	346	348	-3	-3	121	16	7	289	308
4	1109	955	-12	163	173	7	35	122	-4	509	472	-2	-2	332	26	8	31	27
3	615	666	-11	263	295	K=	8	L=	6	214	245	-1	-1	233	297	9	980	916
2	963	663	-10	164	100	-12	315	451	-2	850	834	0	0	204	137	10	625	531
1	1779	1844	-9	23	226	-11	284	323	-1	737	771	1	1	237	217	11	39	149
0	768	639	-8	261	295	-10	368	105	0	615	620	2	2	453	522	K=	-7	L=
1	274	342	-7	560	612	-9	313	317	1	117	71	3	3	429	297	-8	278	137
2	13	197	-6	537	525	-8	238	270	2	261	215	4	4	30	46	-7	32	103
3	1116	1035	-5	118	180	-7	118	282	3	357	313	5	5	160	132	-6	474	487
4	1616	1622	-4	128	117	-6	252	198	K=	12	L=	6	6	163	187	-5	38	121
5	986	868	-3	733	739	-5	841	847	-10	182	247	7	7	293	410	-4	150	83
6	237	239	-2	375	325	-4	727	762	-9	171	60	8	8	284	263	-3	605	533
7	253	263	-1	347	273	-3	586	580	-8	31	18	9	9	161	77	-2	338	349
8	529	503	0	816	821	-2	494	447	-7	229	41	10	10	38	65	-1	794	767
9	579	493	1	839	814	-1	137	102	-6	208	233	K=	-10	L=	7	303	267	
0	375	424	2	240	216	0	270	252	-5	28	88	-5	-5	104	46	0	128	176
1	3	L=	6	214	70	1	332	447	-4	195	220	-4	-4	219	6	1	580	554
2	40	160	4	499	495	2	179	179	-3	29	245	-3	-3	680	742	2	432	310
3	36	41	5	62	10	3	27	91	-2	125	88	-2	-2	530	554	3	419	346
4	478	428	6	162	174	4	29	145	-1	59	64	-1	-1	29	140	4	349	329
5	202	229	7	280	123	5	32	157	0	219	117	0	0	407	363	5	1010	946
6	195	59	8	215	337	6	220	270	1	208	5	1	1	190	180	6	689	624
7	210	33	9	301	289	K=	9	L=	6	K=	13	L=	6	1006	1024	7	158	290
8	183	241	K=	6	L=	6	200	195	-9	261	329	3	3	923	968	8	32	106
9	384	855	-13	242	187	-11	31	131	-8	205	215	4	4	728	714	9	102	130
0	137	63	-12	217	371	-10	210	296	-7	195	28	5	5	168	193	10	198	234
1	55	180	-11	502	533	-9	545	598	-6	359	411	6	6	318	248	11	272	104
2	1897	1971	-10	176	48	-8	538	553	-5	392	398	7	7	997	920	K=	-6	L=
3	163	58	-9	371	413	-7	696	828	-4	249	307	8	8	961	965	-9	388	531
4	677	539	-8	144	188	-6	74	53	-3	209	228	9	9	467	381	-8	758	866
5	657	598	-7	175	317	-5	23	209	-2	189	77	10	10	37	18	-7	332	307
6	1064	1036	-6	618	683	-4	220	191	-1	185	218	11	11	232	309	-6	146	123
7	1019	817	-5	475	538	-3	648	668	0	342	267	K=	-9	L=	7	-5	196	320
8	226	173	-4	157	155	-2	22	26	K=	14	L=	6	-6	366	341	-4	874	827
9	382	391	-3	323	293	-1	201	36	-6	396	340	-5	-5	394	388	-3	1203	1189
0	559	542	-2	1347	1341	0	234	118	-5	128	152	-4	-4	30	45	-2	158	192
1	95	176	-1	520	490	1	192	177	-4	176	183	-3	-3	176	173	-1	274	296
2	352	286	0	268	314	2	359	331	K=	-14	L=	7	-2	205	178	0	18	296
3	170	97	1	250	306	3	412	426	3	37	195	-1	-1	782	810	1	1637	1530
4	348	370	2	489	465	4	216	209	4	331	375	0	0	123	51	2	482	467
5	180	136	3	980	987	5	33	52	5	182	13	1	1	253	220	3	245	257
6	4	L=	6	718	656	K=	10	L=	6	K=	-13	L=	7	328	313	4	750	669
7	300	242	5	349	465	-12	261	263	0	203	173	3	3	137	240	5	348	271
8	188	64	6	300	206	-11	332	154	1	36	6	4	4	296	290	6	1472	1436
9	221	241	7	339	334	-10	305	213	2	35	24	5	5	386	375	7	1304	1276
0	249	7	8	296	402	-9	28	25	3	559	653	6	6	153	157	8	616	562
1	807	859	K=	7	L=	6	147	141	4	175	272	7	7	503	448	9	31	66
2	814	886	-13	34	160	-7	252	294	5	36	174	8	8	32	71	10	34	303
3	717	702	-12	42	131	-6	329	334	6	192	107	9	9	156	169	11	667	662
4	178	253	-11	28	52	-5	577	641	7	355	458	10	10	128	87	12	632	679
5	1453	1470	-10	105	132	-4	743	744	8	171	233	11	11	80	187	K=	-5	L=
6	1823	1842	-9	82	34	-3	24	16	K=	-12	L=	7	K=	-8	L=	7	203	217
7	1553	1582	-8	259	186	-2	122	207	-2	35	19	-7	-7	34	16	-8	30	29
8	341	276	-7	370	375	-1	133	71	-1	239	350	-6	-6	554	579	-7	220	159
9	383	325	-6	126	102	0	26	52	0	656	599	-5	-5	508	559	-6	970	960
0	494	502	-5	206	265	1	28	177	1	980	1005	-4	-4	578	618	-5	24	8
1	710	778	-4	460	496	2	303	315	2	33	201	-3	-3	26	101	-4	176	205
2	956	842	-3	17	92	3	324	240	3	214	174	-2	-2	515	520	-3	147	131
3	588	495	-2	35	100	4	266	144	4	31	6	-1	-1	1060	1013	-2	641	660

NiBr₂.4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃CO₂H₅].H₂O

PAGE 11

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

-1	559	525	-9	781	767	8	228	315	1	1464	1403	-5	378	411	-2	587	561	
0	786	658	-8	612	592	9	364	371	2	867	754	-4	799	827	-1	24	32	
1	421	404	-7	191	225	10	524	568	3	642	658	-3	205	241	0	411	482	
2	343	244	-6	268	354	11	37	118	4	840	850	-2	171	163	1	569	585	
3	709	680	-5	878	758	K=	1	L=	5	845	830	-1	226	196	2	557	457	
4	351	371	-4	1606	1489	-12	355	412	6	356	311	0	400	326	3	29	99	
5	151	100	-3	131	63	-11	201	123	7	250	263	1	235	250	4	268	258	
6	748	685	-2	450	494	-10	31	202	8	30	52	2	238	141	5	171	98	
7	261	66	-1	13	46	-9	56	163	9	34	109	3	23	69	K=	10	L=	
8	183	126	0	1748	1557	-8	485	420	10	371	127	4	26	25	-11	265	107	
9	30	124	1	549	472	-7	1584	1414	K=	4	L=	5	247	141	-10	188	238	
10	33	12	2	1059	777	-6	475	457	-13	37	117	6	30	35	-9	297	371	
11	36	37	3	284	271	-5	440	408	-12	119	190	7	119	5	-8	471	473	
12	161	217	4	63	256	-4	571	364	-11	324	251	8	51	37	-7	291	222	
K=	-4	L=	7	5	1397	1350	-3	1046	1007	-10	124	48	K=	7	L=	7	-6	
-10	35	70	6	934	862	-2	1046	834	-9	55	95	-12	392	417	-5	222	231	
-9	186	23	7	397	422	-1	1018	966	-8	174	117	-11	596	630	-4	221	54	
-8	30	15	8	72	201	0	160	21	-7	781	787	-10	505	534	-3	25	185	
-7	598	622	9	421	402	1	843	680	-6	207	162	-9	566	575	-2	469	469	
-6	829	841	10	657	726	2	420	359	-5	353	304	-8	148	78	-1	489	456	
-5	759	711	11	582	634	3	15	163	-4	597	605	-7	562	583	0	300	367	
-4	92	100	K=	-1	L=	7	4	467	-3	228	238	-6	391	467	1	28	56	
-3	502	402	-11	118	54	5	520	517	-2	13	119	-5	782	782	2	177	207	
-2	2119	2039	-10	337	383	6	189	70	-1	686	613	-4	18	5	3	31	40	
-1	1854	1614	-9	30	126	7	357	364	0	14	97	-3	17	17	4	300	47	
0	1858	1676	-8	195	24	8	481	468	1	1051	1070	-2	391	342	K=	11	L=	
1	12	41	-7	443	452	9	207	175	2	16	23	-1	1099	1046	-11	404	536	
2	1175	1019	-6	146	32	10	34	92	3	248	241	0	1057	1058	-10	285	199	
3	1448	1312	-5	120	128	K=	2	L=	4	545	551	1	514	482	-9	30	130	
4	1750	1661	-4	364	387	-12	211	143	5	245	182	2	517	579	-8	183	108	
5	169	91	-3	127	8	-11	639	526	6	83	25	3	454	470	-7	447	429	
6	136	96	-2	725	497	-10	434	407	7	29	97	4	890	821	-6	513	588	
7	115	40	-1	1750	1363	-9	108	43	8	318	330	5	619	644	-5	27	108	
8	669	634	0	224	110	-8	23	51	9	449	334	6	380	391	-4	267	462	
9	583	523	1	1161	1119	-7	739	719	K=	5	L=	7	67	37	-3	277	347	
10	33	58	2	397	276	-6	565	480	-13	397	382	K=	8	L=	7	-2	591	
11	272	330	3	128	289	-5	695	621	-12	333	326	-12	106	152	-1	930	907	
12	39	26	4	71	79	-4	506	475	-11	65	71	-11	180	95	0	490	423	
K=	-3	L=	7	5	1054	956	-3	712	677	-10	234	51	-10	241	244	1	31	84
-11	150	124	6	590	544	-2	586	475	-9	615	633	-9	144	127	2	34	189	
-10	140	92	7	162	171	-1	520	394	-8	1176	1262	-8	453	505	3	642	603	
-9	31	105	8	26	17	0	186	189	-7	859	949	-7	22	23	K=	12	L=	
-8	207	106	9	160	18	1	1270	1269	-6	1200	1273	-6	21	141	-10	363	190	
-7	775	767	10	33	23	2	372	220	-5	248	319	-5	206	171	-9	269	325	
-6	656	648	11	182	7	3	814	812	-4	1204	1227	-4	200	59	-8	117	98	
-5	617	507	K=	0	L=	7	4	411	-3	1541	1497	-3	405	307	-7	320	262	
-4	450	330	-12	76	71	5	122	27	-2	1035	1004	-2	210	208	-6	300	214	
-3	16	75	-11	72	68	6	204	127	-1	723	685	-1	251	246	-5	105	92	
-2	941	877	-10	23	11	7	27	190	0	327	330	0	432	421	-4	81	106	
-1	14	86	-9	245	264	8	87	196	1	489	460	1	23	75	-3	341	382	
0	639	369	-8	463	375	9	500	476	2	494	423	2	123	37	-2	256	226	
1	820	714	-7	664	568	10	243	289	3	526	463	3	149	222	-1	32	189	
2	320	289	-6	412	353	K=	3	L=	4	133	51	4	29	23	0	170	9	
3	276	292	-5	129	114	-12	36	108	5	126	154	5	31	30	1	35	97	
4	224	124	-4	460	395	-11	416	477	6	257	129	6	245	131	K=	13	L=	
5	626	535	-3	507	491	-10	779	804	7	304	293	K=	9	L=	7	-9	393	
6	195	136	-2	798	614	-9	606	623	8	259	240	-12	259	120	-8	76	111	
7	182	31	-1	1114	977	-8	121	15	K=	6	L=	7	223	248	-7	75	44	
8	26	68	0	554	425	-7	554	463	-13	302	339	-10	157	183	-6	164	158	
9	107	91	1	1449	1304	-6	217	178	-12	228	413	-9	779	802	-5	581	509	
10	273	263	2	1442	1294	-5	15	44	-11	125	111	-8	821	859	-4	495	477	
11	122	86	3	1905	1882	-4	291	360	-10	94	172	-7	387	470	-3	311	234	
12	38	64	4	428	316	-3	805	718	-9	23	33	-6	424	482	-2	268	187	
K=	-2	L=	7	5	447	-2	895	790	-8	334	391	-5	640	690	-1	151	4	
-11	258	234	6	22	50	-1	637	529	-7	399	429	-4	1491	1534	K=	13	L=	
-10	421	504	7	414	362	0	1923	1882	-6	210	210	-3	934	1015	0	532	550	

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃COH₅].H₂O

PAGE 12

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

1	782	856	6	706	662	9	368	425	7	458	472	0	36	84	-7	64	52
2	509	575	7	165	173	10	122	153	8	28	51	1	262	203	-6	577	496
3	190	75	8	32	49	11	38	10	9	150	110	2	208	232	-5	527	485
4	43	92	9	428	344	K=-5	L=8	10	246	222	3	515	363	-4	668	536	
5	584	557	10	365	365	-9	305	237	11	256	334	4	1263	1216	-3	116	91
6	459	537	11	275	212	-8	24	206	K=-2	L=8	5	350	328	-2	653	584	
7	92	233	K=-8	L=8	-7	29	135	-11	217	48	6	23	26	-1	310	302	
K=-12	L=8	-7	34	28	-6	194	58	-10	179	121	7	166	157	0	404	403	
-2	36	61	-6	214	191	-5	162	255	-9	466	433	8	438	466	1	15	114
-1	34	91	-5	249	135	-4	436	471	-8	454	386	9	541	509	2	16	111
0	34	119	-4	590	549	-3	20	100	-7	26	106	10	428	544	3	148	117
1	34	28	-3	86	170	-2	46	253	-6	257	282	11	128	233	4	20	95
2	306	378	-2	26	67	-1	1098	971	-5	870	754	K=1	L=8	5	405	394	
3	75	320	-1	78	119	0	329	179	-4	835	770	-12	121	63	6	381	331
4	294	222	0	177	74	1	304	325	-3	975	849	-11	198	88	7	287	228
5	148	20	1	361	332	2	420	342	-2	2009	1796	-10	251	149	8	304	341
6	283	237	2	77	136	3	561	493	-1	845	558	-9	28	118	9	34	144
7	339	303	3	25	257	4	1115	910	0	443	404	-8	25	217	K=4	L=8	8
8	299	46	4	465	445	5	247	179	1	873	731	-7	260	280	-12	399	482
9	39	14	5	26	32	6	796	715	2	1581	1464	-6	148	119	-11	310	302
K=-11	L=8	6	276	205	7	567	552	3	722	760	-5	490	435	-10	28	287	
-4	103	113	7	30	65	8	259	180	4	437	406	-4	896	788	-9	368	364
-3	199	309	8	476	401	9	243	279	5	875	782	-3	41	69	-8	725	729
-2	240	275	9	244	44	10	33	16	6	575	586	-2	784	679	-7	1161	1175
-1	249	169	10	36	35	11	37	192	7	935	890	-1	306	250	-6	1341	1278
0	480	485	11	277	175	K=-4	L=8	8	618	703	0	1104	948	-5	349	303	
1	427	413	K=-7	L=8	-10	184	233	9	390	345	1	486	408	-4	527	519	
2	31	187	-8	389	428	-9	278	205	10	213	195	2	1061	966	-3	877	885
3	688	695	-7	237	254	-6	29	46	11	316	323	3	868	799	-2	1381	1344
4	481	465	-6	30	15	-7	518	513	K=-1	L=8	4	193	267	-1	824	767	
5	94	38	-5	182	143	-6	997	982	-11	234	231	5	236	18	0	305	241
6	34	222	-4	118	190	-5	1457	1447	-10	196	173	6	198	291	1	75	163
7	442	460	-3	424	294	-4	575	515	-9	600	546	7	269	179	2	623	599
8	805	855	-2	177	141	-3	730	671	-8	158	141	8	29	71	3	1025	1022
9	522	549	-1	417	411	-2	472	342	-7	402	378	9	238	216	4	317	319
0	255	180	0	769	729	-1	1277	1081	-6	21	6	10	380	368	5	201	192
K=-10	L=8	1	151	88	0	1704	1499	-5	790	703	K=2	L=8	6	208	91		
-5	304	341	2	261	152	1	64	126	-4	671	537	-12	37	89	7	549	620
-4	310	414	3	561	490	2	378	263	-3	896	619	-11	194	175	8	564	535
-3	32	8	4	611	578	3	534	486	-2	635	416	-10	482	419	9	464	373
-2	184	151	5	168	28	4	455	351	-1	187	55	-9	1062	1039	K=5	L=8	8
-1	30	126	6	434	350	5	210	131	0	1210	1008	-8	314	295	-12	338	447
0	259	192	7	1103	1073	6	619	603	1	653	585	-7	502	430	-11	29	14
1	185	158	8	368	483	7	273	270	2	181	197	-6	1245	1158	-10	203	105
2	217	251	9	33	24	8	28	82	3	957	852	-5	820	765	-9	25	22
3	28	148	10	376	261	9	438	424	4	86	170	-4	860	668	-8	356	360
4	175	192	11	610	606	10	505	549	5	193	193	-3	401	348	-7	221	164
5	117	97	K=-6	L=8	11	457	473	6	23	213	-2	157	149	-6	122	172	
6	160	126	-9	168	10	K=-3	L=8	7	167	193	-1	457	326	-5	620	654	
7	235	213	-8	290	167	-10	207	268	8	148	249	0	1085	1003	-4	213	151
8	34	92	-7	171	80	-9	266	193	9	262	201	1	1446	1381	-3	335	377
9	177	178	-6	99	197	-8	29	52	10	263	200	2	1300	1219	-2	821	828
0	190	134	-5	354	321	-7	26	54	11	38	228	3	173	193	-1	379	362
K=-9	L=8	-4	203	230	-6	366	349	K=0	L=8	4	973	901	0	604	573		
-6	154	71	-3	471	455	-5	186	110	-12	249	218	5	983	1020	1	177	242
-5	559	553	-2	220	257	-4	18	84	-11	410	369	6	1144	1078	2	209	127
-4	168	315	-1	227	127	-3	460	336	-10	360	324	7	451	526	3	377	376
-3	88	109	0	333	325	-2	16	121	-9	302	119	8	30	127	4	174	154
-2	28	8	1	864	766	-1	1168	1006	-8	287	315	9	113	43	5	334	369
-1	368	394	2	388	406	0	220	220	-7	1075	1009	10	211	337	6	168	127
0	1235	1239	3	1211	1096	1	189	128	-6	1471	1353	K=3	L=8	7	280	309	
1	394	403	4	700	661	2	184	241	-5	1371	1193	-12	366	425	8	187	163
2	263	143	5	231	280	3	827	781	-4	70	42	-11	292	294	K=6	L=8	8
3	26	159	6	25	32	4	209	156	-3	131	71	-10	429	383	-12	303	260
4	877	857	7	384	378	5	98	86	-2	392	332	-9	216	78	-11	218	292
5	968	930	8	596	595	6	812	742	-1	1520	1457	-8	469	475	-10	799	977

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃CO₂H₅].H₂O

PAGE 13

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

-9	206	90	-5	231	228	1	329	284	9	36	99	-8	281	114	K=-2	L=9	
-8	373	603	-4	435	400	2	37	21	10	138	78	-7	441	415	-11	374	222
-7	543	593	-3	90	142	3	37	129	K=-8	L=9	-6	318	366	-10	355	393	
-6	19	143	-2	23	7	4	212	336	-7	36	66	-5	977	958	-9	271	243
-5	853	909	-1	24	34	5	313	295	-6	355	204	-4	460	436	-8	652	685
-4	215	187	0	288	296	6	364	385	-5	597	597	-3	180	205	-7	771	728
-3	16	25	1	185	169	7	39	80	-4	478	474	-2	1170	1097	-6	319	324
-2	646	556	2	225	222	K=-12	L=9	9	-3	716	722	-1	164	234	-5	255	272
-1	1449	1434	3	31	96	-2	213	335	-2	226	173	0	589	527	-4	421	395
0	1100	1022	4	276	262	-1	299	231	-1	926	835	1	748	583	-3	838	764
1	1061	1013	5	380	346	0	549	601	0	841	804	2	689	663	-2	1247	1015
2	101	37	K=10	L=8	1	589	687	1	1529	1485	3	760	753	-1	944	702	
3	290	293	-11	162	275	2	738	785	2	766	681	4	578	524	0	14	97
4	562	568	-10	84	14	3	241	56	3	838	765	5	394	394	1	1083	969
5	921	900	-9	545	599	4	141	201	4	472	448	6	568	589	2	712	559
6	446	451	-8	556	557	5	142	172	5	646	571	7	303	355	3	744	782
7	34	46	-7	228	84	6	437	508	6	809	726	8	358	293	4	595	501
8	7	8	-6	486	487	7	37	95	7	253	223	9	113	94	5	21	143
9	271	190	-5	359	401	8	227	74	8	210	93	10	465	432	6	701	685
10	198	67	-4	682	684	K=-11	L=9	9	9	167	145	11	188	295	7	769	757
11	186	251	-3	933	924	-3	151	226	10	227	216	K=-4	L=9	8	641	555	
12	26	45	-2	483	414	-2	339	359	11	314	198	-10	144	196	9	30	66
1	284	349	-1	798	747	-1	254	284	K=-7	L=9	-9	226	81	10	156	146	
2	359	378	0	429	435	0	32	117	-8	35	11	-8	156	302	11	162	299
3	139	164	1	145	147	1	31	108	-7	125	64	-7	29	44	K=-1	L=9	
4	467	470	2	32	122	2	31	115	-6	275	256	-6	602	524	-11	351	344
5	225	270	3	437	400	3	205	255	-5	547	556	-5	577	537	-10	321	261
6	325	293	4	574	610	4	293	248	-4	598	568	-4	1318	1182	-9	426	436
7	628	623	K=11	L=8	5	298	284	-3	27	200	-3	135	48	-8	586	574	
8	1087	1089	-11	187	33	6	34	23	-2	774	714	-2	1528	1396	-7	89	126
9	218	150	-10	191	149	7	179	168	-1	231	185	-1	1482	1378	-6	1014	986
10	197	14	-9	31	145	8	37	24	0	277	276	0	1167	991	-5	805	646
11	376	382	-8	155	215	9	265	13	1	23	83	1	1410	1377	-4	214	82
12	210	245	-7	356	359	K=-10	L=9	9	2	22	86	2	456	475	-3	1066	1046
1	483	544	-6	408	440	-5	37	210	3	1001	945	3	594	556	-2	922	638
2	112	26	-5	130	46	-4	124	246	4	614	521	4	490	457	-1	705	557
3	196	66	-4	273	297	-3	332	273	5	130	233	5	877	832	0	204	134
4	286	58	-3	697	670	-2	633	652	6	445	428	6	202	54	1	1643	1493
5	8	8	-2	461	491	-1	346	328	7	29	67	7	26	42	2	2104	2125
6	32	31	-1	632	568	0	231	213	8	283	368	8	154	159	3	275	504
7	256	345	0	128	244	1	29	15	9	34	69	9	223	105	4	18	92
8	463	520	1	242	235	2	316	246	10	37	133	10	246	181	5	105	179
9	169	244	2	237	217	3	755	773	11	39	185	11	37	113	6	1098	1129
10	570	626	K=12	L=8	4	712	668	K=-6	L=9	K=-3	L=9	7	511	513	8	802	820
11	322	361	-10	208	181	5	745	719	-8	450	424	-10	33	62	9	309	207
12	530	459	-9	496	518	6	437	376	-7	484	599	-9	29	28	10	413	470
1	379	400	-8	32	227	7	537	547	-6	301	237	-8	27	40	11	157	218
2	707	715	-7	308	243	8	564	529	-5	402	431	-7	957	905	K=0	L=9	
3	1024	968	-6	394	443	9	592	624	-4	291	316	-6	1158	1069	-12	218	168
4	603	628	-5	240	328	10	193	408	-3	583	551	-5	262	290	-11	36	186
5	550	491	-4	494	502	K=-9	L=9	9	-2	508	482	-4	597	556	-10	32	119
6	244	255	-3	309	253	-6	35	77	-1	307	268	-3	1085	892	-9	259	241
7	25	101	-2	447	436	-5	334	212	0	575	556	-2	895	815	-8	227	128
8	636	629	-1	402	339	-4	258	369	1	238	210	-1	518	365	-7	365	345
9	28	145	0	164	37	-3	455	505	2	634	583	0	223	181	-6	233	189
10	462	353	1	266	278	-2	133	190	3	387	410	1	1623	1459	-5	1300	1177
11	256	280	K=13	L=8	-1	305	343	4	5	903	871	2	874	794	-4	665	697
12	35	133	-8	34	42	0	27	46	6	496	438	3	544	488	-3	307	127
1	32	80	-6	248	191	1	112	64	7	619	598	4	768	628	-2	250	329
2	31	122	-5	344	287	3	379	451	8	1114	1110	6	157	104	-1	1027	884
3	301	339	-4	34	19	4	256	322	9	727	696	7	372	336	0	1482	1680
4	550	585	-3	33	51	5	350	340	10	189	307	8	231	285	1	14	112
5	442	368	-2	72	22	6	215	200	11	285	284	9	301	269	2	662	500
6	25	84	-1	36	233	7	231	110	K=-5	L=9	10	436	487	3	422	337	
7	238	155	K=-13	L=9	8	233	49	-9	350	238	11	242	23	4	814	805	

NIBr2.4[AsO(C6H5)3].1.5[CH3C6H5].H2O

PAGE 14

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10%FORS & 10%FCALC

5	447	466	-1	929	746	-2	341	385	4	278	263	7	135	47	8	196	169
6	24	73	0	1229	1094	-1	784	719	K=	10	L=	9	135	90	9	36	237
7	321	286	1	2434	2525	0	331	304	-11	333	11	K=-	11	L=	10	279	299
8	205	106	2	587	552	1	307	263	-10	255	288	-3	243	150	K=	-7	L=
9	32	312	3	187	55	2	109	167	-9	157	132	-2	133	106	-7	402	350
10	168	130	4	226	171	3	528	494	-8	176	33	-1	171	123	-6	258	310
K=	1	L=	5	1286	1359	4	27	86	-7	177	46	0	392	410	-5	31	184
12	314	226	6	1029	961	5	448	397	-6	456	465	1	162	109	-4	585	527
11	806	742	7	279	292	6	349	406	-5	189	224	2	32	25	-3	27	167
10	240	326	8	359	225	7	35	37	-4	297	252	3	40	170	-2	130	12
9	277	236	9	207	129	K=	7	L=	9	593	561	4	649	686	-1	813	791
8	152	17	K=	4	L=	9	112	147	-2	598	508	5	630	628	0	498	400
7	1081	1036	-12	183	131	-11	524	552	-1	167	190	6	386	404	1	1013	1008
6	1786	1693	-11	31	74	-10	920	1053	0	175	158	7	36	240	2	585	593
5	525	461	-10	28	34	-9	618	671	1	210	10	8	386	439	3	432	417
4	56	75	-9	345	368	-8	238	112	2	33	205	9	694	776	4	1053	1025
3	565	623	-8	445	473	-7	23	207	3	34	65	K=-	10	L=	5	234	183
2	1388	1433	-7	21	142	-6	1065	1065	K=	11	L=	9	36	296	6	156	113
1	1593	1452	-6	20	33	-5	1239	1302	-10	33	191	-4	549	662	7	108	8
0	945	821	-5	447	495	-4	1041	1064	-9	31	132	-3	667	18	8	701	711
1	846	759	-4	335	266	-3	606	636	-8	96	231	-2	255	266	9	534	587
2	178	316	-3	482	511	-2	359	372	-7	652	668	-1	331	124	10	166	311
3	572	549	-2	315	323	-1	1002	957	-6	575	545	0	420	455	11	40	24
4	817	759	-1	537	446	0	1630	1559	-5	267	245	1	318	344	K=	-6	L=
5	115	72	0	16	55	1	597	517	-4	423	408	2	256	175	-8	181	187
6	667	663	1	17	101	2	76	20	-3	260	279	3	440	409	-7	349	413
7	126	133	2	414	384	3	415	465	-2	523	483	4	251	260	-6	30	11
8	496	456	3	21	120	4	752	709	-1	748	731	5	249	370	-5	524	478
9	377	452	4	310	308	5	868	778	0	529	490	6	228	277	-4	736	675
10	133	196	5	371	471	6	415	371	1	262	87	7	228	277	-3	309	333
K=	2	L=	9	267	159	K=	8	L=	9	35	87	8	37	7	-2	904	846
12	170	205	6	252	243	-12	198	70	K=	12	L=	9	39	242	-1	253	203
11	212	72	8	184	26	-11	179	227	-9	243	10	10	41	128	0	22	59
10	106	172	K=	5	L=	9	151	59	-8	229	20	-6	37	65	1	383	365
9	143	222	-12	826	892	-9	230	269	-7	140	61	-5	35	71	2	1115	1084
8	647	609	-11	585	637	-8	171	228	-6	103	112	-4	465	497	3	990	943
7	234	120	-10	63	104	-7	255	301	-5	31	41	-3	207	265	4	909	901
6	95	47	-9	285	188	-6	23	225	-4	450	394	-2	121	156	5	225	128
5	995	851	-8	942	925	-5	269	353	-3	347	331	-1	29	163	6	207	203
4	177	81	-7	1851	1975	-4	45	154	-2	261	240	0	303	295	7	209	161
3	136	30	-6	901	932	-3	198	185	-1	222	105	1	718	796	8	435	479
2	210	369	-5	118	259	-2	723	705	0	193	17	2	503	499	9	235	108
1	984	893	-4	179	229	-1	440	454	K=	13	L=	9	234	197	10	36	84
0	741	705	-3	1767	1829	0	398	357	-8	397	433	4	562	548	11	39	83
1	556	471	-2	1897	1924	1	204	45	-7	33	63	5	30	79	K=	-5	L=
2	188	111	-1	649	572	2	150	143	-6	154	26	6	322	349	-9	214	155
3	238	261	0	502	476	3	256	325	-5	430	405	7	248	306	-8	234	164
4	403	366	1	329	324	4	31	23	-4	541	599	8	33	105	-7	32	261
5	23	102	2	618	669	5	300	318	-3	124	258	9	42	203	-6	394	405
6	572	544	3	850	790	K=	9	L=	9	216	193	10	40	121	-5	299	285
7	801	743	4	203	334	-12	360	377	K=-	13	L=	10	K=-	8	L=	10	867
8	202	157	5	458	426	-11	236	141	1	427	447	-7	37	125	-3	186	80
9	33	62	6	130	127	-10	170	222	2	501	642	-6	148	83	-2	21	38
10	256	26	7	540	578	-9	651	711	3	431	582	-5	235	104	-1	424	356
K=	3	L=	8	501	494	-8	1273	1342	4	37	182	-4	666	653	0	736	697
12	36	50	K=	6	L=	9	786	819	5	39	7	-3	402	374	1	1147	1007
11	133	149	-12	200	274	-6	350	351	6	40	99	-2	459	505	2	852	817
10	596	600	-11	218	82	-5	335	346	K=-	12	L=	10	391	387	3	705	739
9	1024	958	-10	227	55	-4	1053	995	-1	181	147	-1	264	402	4	187	125
8	715	686	-9	361	323	-3	1534	1439	0	425	528	1	423	441	5	177	165
7	913	840	-8	23	63	-2	582	575	1	287	310	2	226	199	6	263	346
6	831	725	-7	234	111	-1	109	20	2	247	32	3	453	421	7	109	97
5	987	888	-6	516	493	0	44	22	3	429	393	4	880	864	8	800	743
4	1715	1667	-5	19	99	1	611	573	4	403	421	5	30	50	9	358	366
3	1140	967	-4	60	122	2	633	595	5	397	500	6	379	304	10	136	200
2	537	445	-3	690	657	3	166	31	6	394	165	7	177	184	11	350	391

NiBr₂.4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃CO₂H₅].H₂O

PAGE 15

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

K=	-4	L=	10	8	523	533	3	470	500	-1	777	716	0	225	209	-4	257	279
-10	440	314	9	57	144	4	1017	1011	0	116	237	1	238	276	-3	641	650	
-9	315	358	10	42	30	5	479	294	1	109	97	2	427	441	-2	265	281	
-8	32	91	11	370	401	6	392	300	2	287	205	3	470	433	-1	191	187	
-7	275	275	K=	-1	L=	10	597	509	3	980	908	4	265	347	0	260	94	
-6	928	898	-11	330	268	8	276	149	4	440	452	5	253	140	1	294	316	
-5	1302	1209	-10	53	61	9	279	339	5	494	510	6	36	174	K=	12	L=	
-4	1177	1111	-9	322	258	10	218	173	6	171	7	K=	8	L=	10	-9	417	
-3	418	482	-8	957	910	K=	2	L=	10	448	416	-12	248	302	-8	290	324	
-2	722	681	-7	704	662	-12	113	49	8	587	632	-11	139	107	-7	32	350	
-1	18	131	-6	199	93	-11	368	437	K=	5	L=	10	222	360	-6	382	353	
0	1316	1274	-5	789	736	-10	244	116	-12	273	53	-9	229	199	-5	31	16	
1	144	175	-4	464	330	-9	873	867	-11	32	20	-8	632	651	-4	338	286	
2	737	688	-3	127	179	-8	891	795	-10	140	205	-7	308	358	-3	33	19	
3	974	881	-2	1414	1234	-7	694	711	-9	469	489	-6	131	76	-2	134	88	
4	21	76	-1	410	444	-6	735	649	-8	72	41	-5	646	526	-1	483	424	
5	998	995	0	207	242	-5	18	86	-7	266	282	-4	421	434	0	199	199	
6	266	295	1	315	215	-4	1372	1289	-6	1156	1118	-3	792	819	K=	13	L=	
7	198	210	2	1036	977	-3	402	322	-5	37	94	-2	643	592	-7	273	169	
8	29	12	3	949	864	-2	323	253	-4	320	302	-1	329	232	-6	314	277	
9	467	487	4	135	164	-1	15	60	-3	219	206	0	596	647	-5	238	60	
10	625	671	5	228	120	0	1427	1270	-2	859	821	1	254	322	-4	249	59	
11	433	410	6	25	160	1	1919	1840	-1	454	468	2	239	244	-3	36	75	
K=	-3	L=	10	7	1061	1098	2	1293	1192	0	376	359	3	30	163	K=	-13	L=
-10	219	84	8	511	568	3	263	317	1	633	600	4	87	177	2	39	92	
-9	301	315	9	203	162	4	205	190	2	308	306	5	193	29	3	38	160	
-8	225	16	10	36	181	5	1071	1065	3	570	531	K=	9	L=	10	355	365	
-7	130	63	K=	0	L=	10	1085	1083	4	155	60	-11	216	270	5	255	438	
-6	26	109	-11	668	638	7	396	304	5	465	509	-10	416	428	K=	-12	L=	
-5	1209	1130	-10	480	438	8	217	111	6	550	537	-9	239	25	-1	216	366	
-4	925	882	-9	29	42	9	108	74	7	193	158	-8	168	225	0	180	57	
-3	184	105	-8	564	553	K=	3	L=	10	83	154	-7	290	262	1	223	175	
-2	468	405	-7	816	734	-12	265	316	K=	6	L=	10	226	66	2	722	782	
-1	840	716	-6	1273	1198	-11	245	182	-12	571	611	-5	222	322	3	672	750	
0	1587	1462	-5	1233	1209	-10	244	118	-11	200	162	-4	232	273	4	180	77	
1	346	270	-4	58	47	-9	720	682	-10	278	289	-3	532	505	5	37	159	
2	246	114	-3	227	178	-8	540	495	-9	242	336	-2	533	484	6	208	122	
3	1512	1377	-2	465	451	-7	161	142	-8	616	639	-1	183	261	7	342	398	
4	259	143	-1	1529	1384	-6	978	907	-7	637	640	0	163	52	K=	-11	L=	
5	519	476	0	701	1193	-5	18	72	-6	229	230	1	155	127	-3	160	240	
6	25	176	1	1180	1088	-4	163	99	-5	927	964	2	191	21	-2	36	57	
7	723	722	2	17	57	-3	560	501	-4	484	494	3	167	106	-1	35	94	
8	715	754	3	388	308	-2	454	464	-3	360	328	4	404	405	0	308	295	
9	33	101	4	954	931	-1	1455	1476	-2	20	50	K=	10	L=	10	34	194	
10	312	266	5	424	421	0	91	131	-1	614	625	-11	34	56	2	233	55	
11	39	121	6	121	23	1	518	518	0	1383	1306	-10	32	77	3	293	125	
K=	-2	L=	10	7	226	76	2	970	927	1	557	544	-9	454	503	4	349	430
-11	39	190	8	634	652	3	445	416	2	24	84	-8	562	603	5	71	220	
-10	417	405	9	782	762	4	346	407	3	207	131	-7	27	56	6	245	225	
-9	315	230	10	340	363	5	26	162	4	589	584	-6	28	19	7	384	390	
-8	736	754	K=	1	L=	10	634	678	5	701	679	-5	27	97	8	213	124	
-7	236	277	-12	39	202	7	261	273	6	493	464	-4	289	368	K=	-10	L=	
-6	629	589	-11	296	256	8	300	42	7	37	76	-3	321	380	-4	95	49	
-5	871	882	-10	603	541	9	285	188	K=	7	L=	10	28	110	-3	88	195	
-4	19	31	-9	29	76	K=	4	L=	10	136	260	-1	554	447	-2	107	153	
-3	2234	2058	-8	206	206	-12	612	599	-11	73	89	0	223	122	-1	669	683	
-2	710	597	-7	62	204	-11	502	544	-10	303	306	1	241	10	0	638	620	
-1	457	378	-6	953	917	-10	275	325	-9	27	184	2	221	125	1	312	226	
0	1203	1002	-5	1922	1786	-9	368	371	-8	25	40	3	35	146	2	413	394	
1	1164	1045	-4	218	214	-8	451	381	-7	468	482	K=	11	L=	10	31	128	
2	1753	1631	-3	888	813	-7	1190	1169	-6	103	49	-10	33	76	4	870	918	
3	1682	1577	-2	363	367	-6	973	984	-5	387	349	-9	237	270	5	1078	1205	
4	256	217	-1	1850	1810	-5	410	348	-4	513	444	-8	254	221	6	544	509	
5	317	312	0	708	645	-4	447	446	-3	345	343	-7	239	352	7	270	104	
6	731	656	1	15	34	-3	1063	969	-2	1055	992	-6	302	131	8	478	489	
7	839	847	2	450	459	-2	963	860	-1	244	121	-5	270	151	9	738	809	

NiBr₂.4[AsO(C₆H₅)₃].1.5C₆H₅CO₂H₂O

PAGE 16

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

K=-9	L=11	3	1536	1595	2	531	551	0	1099	1108	-3	543	504	-2	835	815	
-5	245	63	4	1390	1408	3	773	780	1	34	642	-2	64	65	-1	21	35
-4	235	414	5	805	763	4	639	607	2	1345	1229	-1	645	584	0	22	174
-3	309	368	6	110	73	5	282	312	3	19	113	0	977	891	1	560	541
-2	206	62	7	353	408	6	241	200	4	777	758	1	889	934	2	212	224
-1	630	619	8	1093	1099	7	29	71	5	986	942	2	1078	998	3	388	386
0	29	199	9	900	957	8	236	163	6	26	157	3	263	203	4	167	168
1	299	314	10	165	185	9	258	392	7	475	523	4	487	471	5	363	357
2	161	199	11	42	174	10	317	342	8	309	318	5	731	614	6	36	248
3	326	358	K=-5	L=11	K=-2	L=11	9	356	534	6	453	483	K=7	L=11	7	35	60
4	820	788	-9	370	406	-10	37	16	10	460	441	7	32	31	-12	31	127
5	225	181	-8	35	102	-9	150	147	K=1	L=11	8	25	22	-11	533	521	
6	32	163	-7	96	101	-8	480	397	-11	334	393	K=4	L=11	-10	585	627	
7	232	166	-6	29	25	-7	873	779	-10	695	656	-12	37	143	-9	501	534
8	76	265	-5	703	695	-6	85	130	-9	63	120	-11	275	139	-8	279	226
9	38	88	-4	656	650	-5	365	358	-8	304	275	-10	244	174	-7	205	271
10	195	161	-3	160	208	-4	340	300	-7	498	494	-9	216	140	-6	1001	1011
K=-8	L=11	-2	725	679	-3	297	297	-6	1402	1313	-8	221	97	-5	975	1011	
-6	182	79	-1	513	418	-2	2223	2152	-5	930	910	-7	690	669	-4	806	822
-5	371	318	0	446	444	-1	17	63	-4	19	211	-6	883	768	-3	305	198
-4	750	776	1	491	478	0	416	417	-3	21	317	-5	447	441	-2	708	706
-3	1002	967	2	819	759	1	17	58	-2	199	210	-4	353	433	-1	725	765
-2	415	426	3	1256	1209	2	1497	1449	-1	1535	1461	-3	312	263	0	826	730
-1	206	273	4	240	270	3	1494	1485	0	456	382	-2	1205	1121	1	447	418
0	672	672	5	129	222	4	368	389	1	220	289	-1	346	314	2	587	550
1	988	950	6	27	16	5	280	251	2	701	660	0	111	77	3	333	362
2	1433	1474	7	139	220	6	447	409	3	63	106	1	948	973	4	387	362
3	417	398	8	194	30	7	1260	1318	4	462	380	2	21	53	K=8	L=11	362
4	278	171	9	260	291	8	869	905	5	356	330	3	23	76	-11	291	291
5	29	114	10	487	370	9	127	52	6	27	164	4	404	423	-10	28	92
6	794	849	11	207	154	10	96	229	7	130	208	5	290	346	-9	179	84
7	643	697	K=-4	L=11	K=-1	L=11	8	144	9	438	463	6	421	440	-8	409	457
8	34	13	-9	454	503	-11	38	144	9	185	262	7	141	87	-7	274	372
9	251	236	-8	389	308	-10	351	320	K=2	L=11	8	333	150	-6	24	16	
10	216	53	-7	216	65	-9	32	171	-12	177	241	K=5	L=11	-5	24	94	
K=-7	L=11	-6	28	56	-8	640	586	-11	241	175	-12	595	590	-4	597	589	
-7	36	176	-5	1334	1278	-7	167	167	-10	32	127	-11	730	795	-3	365	379
-6	340	325	-4	1549	1435	-6	455	400	-9	458	392	-10	644	690	-2	197	337
-5	31	37	-3	1287	1265	-5	649	659	-8	632	552	-9	452	463	-1	487	455
-4	685	642	-2	210	164	-4	357	433	-7	219	247	-8	720	730	0	27	43
-3	74	179	-1	1053	956	-3	1015	865	-6	1150	1067	-7	997	980	1	216	141
-2	186	272	0	1383	1296	-2	1050	1054	-5	234	245	-6	1421	1429	2	79	71
-1	801	826	1	2144	2140	-1	186	212	-4	379	292	-5	305	356	3	466	542
0	116	228	2	302	194	0	230	179	-3	471	411	-4	932	851	K=9	L=11	232
1	134	184	3	199	210	1	1380	1312	-2	441	375	-3	379	388	-11	421	465
2	274	220	4	441	362	2	1268	1095	-1	755	699	-2	1201	1201	-10	520	535
3	880	903	5	804	779	3	644	750	0	17	38	-1	392	401	-9	932	985
4	578	586	6	1073	1086	4	246	333	1	1013	916	0	20	74	-8	544	481
5	75	89	7	29	47	5	278	353	2	898	914	1	21	39	-7	344	326
6	143	51	8	266	261	6	551	558	3	21	11	2	296	323	-6	398	574
7	31	136	9	173	73	7	649	604	4	405	380	3	656	669	-5	28	155
8	315	411	10	486	613	8	111	11	5	25	41	4	361	331	-4	120	145
9	98	52	11	463	550	9	244	199	6	704	775	5	215	245	-3	277	33
10	273	288	K=-3	L=11	10	67	35	7	640	606	6	48	64	-2	344	326	
K=-6	L=11	-10	378	387	K=0	L=11	8	33	28	7	246	309	-1	28	155	574	
-8	329	328	-9	443	356	-11	185	137	9	213	151	K=6	L=11	0	120	145	
-7	603	638	-8	121	141	-10	416	398	K=3	L=11	-12	36	71	1	29	33	
-6	892	947	-7	318	274	-9	31	70	-12	206	106	-11	296	17	2	282	277
-5	270	155	-6	274	288	-8	169	105	-11	34	32	-10	445	456	3	108	166
-4	28	151	-5	1365	1307	-7	25	84	-10	30	223	-9	219	159	4	156	107
-3	186	18	-4	99	100	-6	1147	1074	-9	789	805	-8	26	146	K=10	L=11	179
-2	1134	1085	-3	241	125	-5	863	920	-8	506	416	-7	590	557	-10	202	179
-1	1124	1059	-2	432	327	-4	994	848	-7	160	125	-6	237	274	-9	114	51
0	382	377	-1	365	318	-3	685	550	-6	739	700	-5	122	138	-8	30	77
1	297	325	0	464	402	-2	1121	977	-5	106	159	-4	132	152	-7	161	159
2	23	40	1	18	145	-1	1251	1163	-4	735	668	-3	518	436	-6	181	54

NiBr₂.4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃CO₂H₅].H₂O

PAGE 17

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

-5	178	47	-5	36	32	5	261	356	7	255	63	5	546	556	4	222	214
-4	28	116	-4	246	298	6	148	190	8	481	479	6	514	515	5	27	108
-3	550	515	-3	901	955	7	320	383	9	179	67	7	460	499	6	602	615
-2	28	8	-2	31	139	8	111	29	10	333	306	8	429	582	7	290	308
-1	29	71	-1	301	269	9	36	129	K=-	-2	L=	12	509	482	8	36	33
0	31	119	0	451	386	10	112	140	-10	276	262	K=-	1	L=	12	4	L=
1	172	42	1	354	377	K=-	-5	L=	12	-9	215	86	-11	218	269	-12	38
2	137	71	2	736	737	-9	38	104	-8	31	34	-10	451	408	-11	464	492
K=-	11	L=	11	30	125	-8	169	106	-7	245	326	-9	316	479	-10	513	504
-10	322	402	4	650	654	-7	381	444	-6	191	324	-8	242	22	-9	488	438
-9	43	80	5	635	626	-6	191	256	-5	83	88	-7	432	389	-8	216	206
-8	31	72	6	443	408	-5	180	202	-4	151	110	-6	783	750	-7	335	380
-7	31	62	7	483	552	-4	922	953	-3	560	525	-5	1175	1161	-6	728	686
-6	322	303	8	37	53	-3	503	456	-2	1131	1008	-4	23	365	-5	832	871
-5	253	308	9	482	499	-2	579	611	-1	552	527	-3	19	39	-4	355	344
-4	289	367	K=-	-8	L=	12	-1	327	351	0	1226	1145	-2	1280	1142	-3	248
-3	137	73	-6	290	186	0	120	189	1	546	481	-1	725	729	-2	118	126
-2	276	331	-5	35	45	1	1244	1255	2	967	849	0	1112	1138	-1	138	238
-1	292	316	-4	53	12	2	23	44	3	402	391	1	363	347	0	422	441
0	457	439	-3	243	132	3	473	407	4	764	834	2	19	13	1	72	67
1	293	335	-2	301	259	4	875	916	5	508	535	3	134	152	2	161	48
K=-	12	L=	11	376	401	5	145	163	6	439	478	4	687	716	3	107	65
-8	180	221	0	28	8	6	305	223	7	30	82	5	88	38	4	383	336
-7	183	33	1	173	155	7	30	51	8	33	58	6	372	393	5	480	506
-6	202	239	2	188	184	8	515	542	9	254	190	7	301	284	6	506	378
-5	245	249	3	320	307	9	268	297	10	38	142	8	333	49	7	224	261
-4	472	393	4	157	256	10	139	149	K=-	-1	L=	12	393	347	K=-	5	L=
-3	388	220	5	271	182	K=-	-4	L=	12	-11	355	230	K=-	2	L=	12	36
-2	33	115	6	306	116	-9	148	268	-10	36	53	-11	92	85	-11	162	31
-1	33	168	7	33	43	-8	34	185	-9	283	87	-10	132	233	-10	178	64
K=-	-12	L=	12	36	84	-7	114	3	-8	873	813	-9	207	18	-9	28	65
0	416	437	9	39	116	-6	146	136	-7	818	790	-8	446	389	-8	363	332
1	501	516	10	271	287	-5	541	516	-6	146	160	-7	472	425	-7	338	414
2	43	262	K=-	-7	L=	12	-4	170	-5	235	152	-6	99	131	-6	410	421
3	481	509	-7	37	67	-3	496	434	-4	267	300	-5	125	83	-5	849	900
4	511	582	-6	216	341	-2	374	390	-3	1017	953	-4	18	16	-4	21	15
5	168	190	-5	32	1	-1	68	104	-2	529	504	-3	794	710	-3	611	618
6	39	108	-4	600	642	0	146	124	-1	407	426	-2	428	359	-2	20	135
K=-	-11	L=	12	785	871	1	375	329	0	576	472	-1	1518	1416	-1	156	111
-2	322	273	-2	416	443	2	217	234	1	18	219	0	89	159	0	271	381
-1	247	137	-1	568	500	3	139	174	2	480	489	1	479	486	1	323	265
0	427	495	0	374	349	4	267	148	3	722	787	2	906	887	2	182	178
1	257	358	1	1090	1069	5	237	196	4	23	39	3	1096	1136	3	27	113
2	356	393	2	519	523	6	190	87	5	26	183	4	747	684	4	116	187
3	68	9	3	362	359	7	401	341	6	105	256	5	215	275	5	427	280
4	296	491	4	1116	1064	8	602	699	7	696	722	6	445	410	6	34	139
5	846	917	5	478	430	9	538	541	8	473	483	7	158	148	7	216	217
6	347	293	6	169	272	10	103	365	9	35	45	8	277	270	K=-	6	L=
7	267	156	7	50	92	K=-	-3	L=	12	10	233	141	9	334	181	-12	133
8	200	145	8	462	478	-10	283	233	K=-	0	L=	12	K=-	3	L=	12	288
K=-	-10	L=	12	651	743	-9	353	361	-11	200	204	-12	395	278	-10	382	366
-4	304	285	10	197	107	-8	148	121	-10	615	616	-11	95	262	-9	118	104
-3	36	180	K=-	-6	L=	12	-7	184	-9	411	394	-10	479	537	-8	27	264
-2	260	185	-8	222	230	-6	686	678	-8	275	181	-9	200	296	-7	274	194
-1	34	229	-7	279	111	-5	984	978	-7	26	121	-8	644	660	-6	249	144
0	248	391	-6	180	231	-4	1491	1461	-6	760	753	-7	223	45	-5	461	510
1	83	62	-5	368	423	-3	324	244	-5	870	744	-6	22	123	-4	390	355
2	126	164	-4	208	157	-2	135	119	-4	1120	1098	-5	433	426	-3	467	501
3	260	329	-3	351	396	-1	183	227	-3	205	191	-4	314	314	-2	410	443
4	32	104	-2	400	359	0	1213	1138	-2	193	219	-3	123	120	-1	213	223
5	33	65	-1	28	173	1	943	860	-1	18	100	-2	171	243	0	133	192
6	95	233	0	275	322	2	375	438	0	21	307	-1	884	817	1	637	616
7	64	265	1	310	358	3	449	472	1	20	112	0	19	11	2	335	355
8	227	44	2	538	565	4	264	287	2	31	274	1	835	848	3	418	393
9	41	66	3	1017	1037	5	659	653	3	211	307	2	429	396	4	30	42
K=-	-9	L=	12	231	149	6	277	139	4	181	6	3	246	316	5	33	46

NiBr₂·4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃CO₂H₅].H₂O

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

PAGE 18

6	37	248	K=	11	L=	12	-6	287	434	2	413	436	4	776	775	4	144	179
K=	7	L=	-9	148	143	-5	-5	191	239	3	229	113	5	653	616	5	598	559
10	239	266	-7	134	176	-4	-4	638	674	4	432	399	6	455	417	6	705	640
-9	264	192	-6	517	477	-3	-3	827	843	5	277	195	7	311	303	7	236	287
-8	227	122	-5	404	390	-2	-2	669	601	6	306	285	8	459	453	8	149	162
-7	120	155	-4	460	412	-1	-1	230	233	7	226	155	9	274	278	9	77	58
-6	24	63	-3	361	406	0	0	172	230	8	298	425	10	148	155	10	277	13
-5	24	193	-2	275	303	1	1	661	621	9	265	251	K=	-1	-1	K=	263	222
-4	123	167	-1	228	330	2	2	748	781	10	39	55	L=	36	335	L=	236	33
-3	264	354	0	330	242	3	3	30	67	K=	-4	528	-10	443	395	K=	284	240
-2	24	99	K=	12	L=	12	12	372	398	-8	310	401	-8	227	221	-8	255	174
-1	180	74	-8	26	264	-7	-7	368	444	-7	258	329	-7	593	595	-7	551	495
0	189	350	-7	327	240	-6	-6	760	776	-6	30	274	-6	171	178	-6	126	104
1	222	123	-6	34	84	-5	-5	257	299	-5	578	558	-5	276	287	-5	194	42
2	195	82	-5	612	488	-4	-4	39	66	-4	131	125	-4	263	307	-4	391	110
3	116	322	-4	310	340	-3	-3	186	160	-3	124	121	-3	686	618	-3	342	390
4	332	77	-3	37	167	-2	-2	107	54	-2	703	691	-2	1050	1074	-2	503	555
5	208	133	-2	36	21	-1	-1	224	192	-1	223	26	-1	220	149	-1	109	142
K=	8	L=	-12	318	417	-10	-10	193	171	-10	1081	1083	1	228	195	1	225	169
10	434	485	-10	434	599	-9	-9	222	235	-9	644	621	2	142	87	2	349	321
-9	286	316	-9	549	599	-8	-8	168	132	-8	664	767	3	696	706	3	701	723
-8	245	190	-8	224	234	-7	-7	212	177	-7	354	320	4	832	813	4	300	330
-7	229	120	-7	114	234	-6	-6	355	279	-6	364	379	5	638	646	5	157	222
-6	302	320	-6	234	106	-5	-5	163	239	-5	341	351	6	299	119	6	230	306
-5	292	257	-5	189	106	-4	-4	431	389	-4	216	357	7	256	298	7	357	357
-4	214	204	-4	163	22	-3	-3	181	44	-3	99	180	8	333	86	8	243	278
-3	605	540	-3	36	220	-2	-2	337	219	-2	77	209	9	35	60	9	3	13
-2	155	70	-2	162	220	-1	-1	278	236	-1	413	419	K=	0	13	K=	105	196
-1	272	219	-1	36	130	0	0	264	230	0	-3	419	L=	255	46	L=	129	132
0	357	344	0	301	251	1	1	194	117	1	424	393	-1	196	109	-1	255	122
1	256	325	1	270	238	2	2	34	117	2	337	373	-2	278	313	2	743	711
2	274	212	2	260	308	3	3	39	194	3	197	343	-3	88	37	3	831	792
3	198	72	3	200	269	4	4	41	205	4	198	349	-4	412	405	4	163	166
4	250	310	4	233	32	5	5	38	181	5	255	230	-5	290	382	5	606	619
K=	9	L=	-10	13	13	-8	-8	133	69	-8	606	616	-6	1161	1057	-6	354	342
10	335	239	-10	121	178	-9	-9	133	297	-9	638	595	-7	213	166	-7	824	753
-9	33	85	-9	121	51	-8	-8	404	430	-8	713	627	-8	1143	1027	-8	1320	1487
-8	297	252	-8	291	172	-7	-7	393	392	-7	995	903	-7	222	207	-7	629	812
-7	28	47	-7	493	750	-6	-6	246	255	-6	152	209	-6	495	397	-6	261	277
-6	29	141	-6	396	413	-5	-5	132	185	-5	133	44	-5	380	333	-5	33	110
-5	27	154	-5	175	253	-4	-4	434	330	-4	149	113	-4	199	519	-4	664	643
-4	313	267	-4	33	17	-3	-3	1342	1316	-3	223	223	-3	223	136	-3	1160	1130
-3	227	112	-3	576	649	-2	-2	629	575	-2	113	135	-2	199	72	-2	381	303
-2	267	113	-2	786	957	-1	-1	237	146	-1	121	162	-1	177	23	-1	124	173
-1	157	126	-1	515	554	0	0	412	401	0	185	162	0	217	86	0	190	251
0	329	156	0	108	20	1	1	941	899	1	458	400	1	154	236	1	34	120
1	31	224	1	215	276	2	2	1150	1138	2	244	452	2	34	171	2	339	202
2	302	290	2	38	110	3	3	775	772	3	152	114	3	67	55	3	4	13
3	163	214	3	194	130	4	4	579	549	4	253	84	4	38	94	4	35	101
K=	10	L=	-11	196	84	-10	-10	764	958	-10	324	226	-11	L=	13	-10	222	174
10	72	135	-10	226	330	-9	-9	646	687	-9	324	226	-10	597	466	-9	30	89
-9	65	198	-9	80	91	-8	-8	242	357	-8	324	226	-9	949	889	-8	446	436
-8	269	211	-8	31	200	-7	-7	404	404	-7	403	373	-7	280	242	-7	233	145
-7	549	576	-7	242	78	-6	-6	262	253	-6	473	424	-6	26	18	-6	140	220
-6	460	429	-6	604	626	-5	-5	31	117	-5	23	97	-5	1073	329	-5	528	525
-5	123	24	-5	312	300	-4	-4	207	291	-4	22	29	-4	37	736	-4	773	780
-4	436	476	-4	33	64	-3	-3	167	197	-3	494	542	-3	33	48	-3	518	514
-3	150	23	-3	47	150	-2	-2	26	23	-2	926	832	-2	35	425	-2	375	356
-2	146	85	-2	253	140	-1	-1	262	343	-1	317	260	-1	589	581	-1	322	378
-1	352	364	-1	44	175	0	0	413	441	0	535	504	0	662	644	0	43	136
0	34	123	0	38	136	1	1	765	737	1	334	343	1	573	553	1	475	448
1	325	330	1	44	175	2	2	47	244	2	1303	1357	2	376	445	2	419	345
2	36	63	2	K=	-8	L=	13						3			3	30	12

NiBr₂.4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃C₆H₅].H₂O

PAGE 19

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

6	33	131	-4	469	464	K=-10	L= 14	-1	288	374	6	30	160	9	312	326	
7	133	93	-3	27	195	-3	37	29	0	574	532	7	161	190	K=	1	L= 14
K=	5	L= 13	-2	27	70	-2	100	35	1	840	817	8	126	147	-11	39	84
-11	803	831	-1	22	180	-1	255	275	2	284	315	9	283	201	-10	49	257
-10	1202	1347	0	72	131	0	123	38	3	145	24	K=	-2	L= 14	-9	738	728
-9	669	650	1	30	177	1	34	78	4	29	218	-10	378	111	-8	879	872
-8	208	213	2	129	265	2	321	371	5	514	530	-9	453	475	-7	228	13
-7	85	144	3	222	219	3	201	66	6	298	400	-8	433	431	-6	356	346
-6	779	747	4	36	80	4	205	227	7	33	184	-7	31	102	-5	384	393
-5	1638	1667	K=	9	L= 13	5	394	441	8	306	255	-6	581	588	-4	1071	1377
-4	268	282	-10	496	555	6	123	136	9	39	110	-5	330	232	-3	1091	1000
-3	20	15	-9	31	84	7	161	137	K=	-5	L= 14	-4	174	38	-2	24	247
-2	303	275	-8	237	141	K=	-9	L= 14	-8	37	43	-3	328	293	-1	56	70
-1	971	981	-7	590	620	-4	214	59	-7	193	248	-2	359	360	0	210	222
0	805	777	-6	1020	1098	-3	37	144	-6	286	201	-1	1519	1404	1	1033	979
1	432	367	-5	433	398	-2	412	463	-5	170	49	0	826	845	2	536	447
2	206	219	-4	216	9	-1	139	29	-4	288	206	1	105	15	3	129	134
3	195	295	-3	211	334	0	273	50	-3	724	672	2	298	363	4	412	344
4	465	460	-2	562	603	1	434	370	-2	27	15	3	559	625	5	28	16
5	616	660	-1	725	669	2	174	144	-1	409	358	4	510	618	6	307	318
6	149	304	0	159	117	3	32	219	0	526	522	5	671	719	7	342	407
K=	6	L= 13	1	198	214	4	61	19	1	301	341	6	31	35	8	162	92
-11	191	103	2	35	4	5	258	293	2	392	337	7	216	146	K=	2	L= 14
-10	32	42	3	402	385	6	284	250	3	194	95	8	355	129	-11	315	222
-9	140	39	K=	10	L= 13	7	320	174	4	267	296	9	355	354	-10	399	391
-8	190	102	-10	34	61	8	138	233	5	698	772	K=	-1	L= 14	-9	453	471
-7	136	205	-9	144	11	K=	-8	L= 14	6	186	356	-10	226	294	-8	195	101
-6	342	423	-8	279	215	-5	300	363	7	33	6	-9	255	175	-7	1052	1018
-5	177	268	-7	31	84	-4	255	231	8	36	104	-8	31	150	-6	644	632
-4	509	463	-6	30	65	-3	294	347	9	38	112	-7	612	630	-5	315	322
-3	24	130	-5	136	224	-2	209	22	K=	-4	L= 14	-6	581	628	-4	294	199
-2	23	91	-4	31	61	-1	397	395	-9	147	218	-5	258	341	-3	430	436
-1	23	17	-3	116	31	0	219	190	-8	374	282	-4	209	193	-2	1441	1462
0	93	252	-2	221	106	1	280	466	-7	439	482	-3	273	288	-1	456	495
1	157	36	-1	185	111	2	160	369	-6	32	272	-2	555	569	0	349	350
2	292	302	0	150	197	3	350	267	-5	231	151	-1	955	964	1	387	381
3	79	56	1	384	323	4	32	63	-4	42	41	0	1311	1277	2	668	705
4	118	269	K=	11	L= 13	5	33	16	-3	498	385	1	153	228	3	1307	1348
5	184	111	-9	516	478	6	184	193	-2	481	446	2	311	300	4	781	861
6	36	56	-8	36	245	7	224	126	-1	582	618	3	194	299	5	30	226
K=	7	L= 13	-7	217	114	8	185	310	0	385	275	4	931	1000	6	30	21
-11	190	185	-6	33	128	9	247	276	1	117	70	5	407	746	7	138	182
-10	32	135	-5	679	593	K=	-7	L= 14	2	805	774	6	30	68	8	266	317
-9	580	583	-4	668	621	-6	50	109	3	166	47	7	31	67	K=	3	L= 14
-8	612	688	-3	377	391	-5	34	121	4	195	83	8	35	55	-11	258	386
-7	652	629	-2	33	145	-4	32	42	5	47	53	9	388	283	-10	314	294
-6	131	82	-1	233	225	-3	407	371	6	391	399	K=	0	L= 14	-9	30	36
-5	25	74	0	423	491	-2	612	536	7	663	719	-10	478	510	-8	28	16
-4	1058	1092	K=	12	L= 13	-1	168	41	8	638	688	-9	823	857	-7	702	640
-3	1524	1557	-6	264	314	0	264	187	9	138	208	-8	604	580	-6	389	396
-2	976	1004	-5	318	307	1	320	335	K=	-3	L= 14	-7	310	301	-5	149	18
-1	26	4	-4	173	37	2	464	391	-9	268	258	-6	589	526	-4	839	794
0	543	536	-3	226	83	3	29	143	-8	500	589	-5	486	493	-3	22	149
1	843	862	K=	-12	L= 14	4	251	100	-7	520	544	-4	736	599	-2	114	197
2	1013	971	2	486	654	5	391	438	-6	167	157	-3	783	740	-1	548	561
3	317	360	3	314	368	6	303	300	-5	578	531	-2	621	641	0	136	164
4	34	77	4	41	333	7	34	9	-4	660	730	-1	25	216	1	225	74
5	122	73	K=	-11	L= 14	8	37	154	-3	1413	1381	0	22	69	2	455	407
K=	8	L= 13	-1	207	51	9	287	77	-2	397	388	1	796	801	3	876	861
-11	167	43	0	360	139	K=	-6	L= 14	-1	205	204	2	382	411	4	696	750
-10	172	246	1	241	344	-7	382	418	0	497	477	3	24	24	5	30	31
-9	179	140	2	207	231	-6	130	131	1	23	132	4	26	88	6	285	164
-8	28	23	3	221	80	-5	285	329	2	373	410	5	449	466	7	356	267
-7	27	16	4	74	238	-4	299	210	3	77	99	6	694	662	K=	4	L= 14
-6	319	279	5	335	346	-3	30	74	4	368	369	7	286	221	-11	130	332
-5	406	385	6	492	537	-2	527	535	5	592	611	8	343	256	-10	722	796

NiBr₂.4C₆H₅O(C₆H₅)₃.1.5C₆H₅CH₃C₆H₅.H₂O

PAGE 20

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

-9	495	480	0	289	294	1	732	802	5	1078	1158	-7	33	186	-2	25	292	
-8	27	48	1	298	279	2	719	812	6	964	1065	-6	242	242	-1	211	337	
-7	813	797	2	396	406	3	381	514	7	461	462	-5	770	706	0	398	366	
-6	597	602	3	485	420	4	36	14	8	36	29	-4	379	344	1	457	466	
-5	762	779	4	207	24	5	483	548	9	206	266	-3	238	206	2	120	150	
-4	410	367	K=	8	L=	14	743	857	K=	-5	L=	-2	136	235	3	220	229	
-3	861	794	-10	266	259	7	625	652	-8	314	272	-1	1205	1228	4	108	230	
-2	721	665	-9	182	200	K=	-9	L=	15	-7	375	394	0	1241	1193	5	508	
-1	98	213	-8	516	590	-4	89	200	-6	317	204	1	510	506	6	186	222	
0	605	542	-7	29	77	-3	97	94	-5	86	249	2	25	50	7	179	92	
1	469	460	-6	145	98	-2	36	97	-4	360	430	3	383	346	8	201	85	
2	239	223	-5	127	105	-1	255	113	-3	153	102	4	1388	1474	K=	2	L=	
3	28	48	-4	411	445	0	34	85	-2	116	154	5	1114	1187	-11	247	326	
4	171	141	-3	782	634	1	402	379	-1	306	340	6	181	267	-10	36	46	
5	580	531	-2	135	36	2	195	162	0	776	876	7	219	218	-9	459	453	
6	335	475	-1	269	247	3	110	89	1	193	50	8	36	231	-8	281	72	
7	147	3	0	30	142	4	35	152	2	374	306	9	429	541	-7	238	256	
K=	5	L=	14	555	514	5	159	77	3	163	64	K=	-1	L=	-6	768	777	
1	25	164	2	390	389	6	37	111	4	118	150	-10	159	35	-5	158	92	
0	393	391	3	35	94	7	43	118	5	298	236	-9	211	180	-4	729	686	
-1	397	563	K=	9	L=	14	285	243	6	33	191	-8	429	473	-3	407	392	
-2	249	132	-10	35	226	K=	-8	L=	13	7	398	-7	300	296	-2	405	392	
-3	57	39	-9	170	38	-5	431	539	8	480	460	-6	522	553	-1	1129	1140	
-4	25	243	-8	226	158	-4	36	65	9	119	76	-5	479	454	0	23	43	
-5	805	792	-7	29	91	-3	395	383	K=	-4	L=	15	121	53	1	378	399	
-6	904	897	-6	32	143	-2	443	530	-8	651	706	-3	25	159	2	25	14	
-7	23	48	-5	400	378	-1	835	877	-7	721	724	-2	810	792	3	907	975	
-8	23	45	-4	328	334	0	32	133	-6	611	652	-1	1139	1095	4	610	613	
-9	24	105	-3	253	248	1	263	285	-5	522	124	0	389	415	5	192	171	
0	614	530	-2	330	333	2	31	60	-4	538	528	1	523	542	6	283	293	
1	186	75	-1	367	344	3	518	551	-3	1523	1510	2	125	40	7	35	49	
2	377	364	0	253	148	4	626	653	-2	1449	1380	3	30	251	K=	3	L=	
3	690	690	1	286	236	5	124	145	-1	521	570	4	331	556	-11	155	83	
4	128	189	2	483	388	6	159	93	0	438	472	5	32	56	-10	196	77	
5	35	294	K=	10	L=	14	273	139	1	99	157	6	224	372	-9	253	191	
6	232	187	-9	223	71	8	613	711	2	968	959	7	255	163	-8	394	426	
K=	6	L=	14	33	94	K=	-7	L=	15	3	1072	1093	8	230	197	-7	1092	1067
11	478	472	-7	669	681	-6	38	89	4	234	103	K=	0	L=	15	637	672	
10	701	759	-6	551	515	-5	36	32	5	201	236	-10	106	95	-5	265	256	
-9	31	20	-5	32	13	-4	458	461	6	253	70	-9	625	623	-4	156	202	
-8	263	264	-4	395	451	-3	111	137	7	578	664	-8	610	629	-3	1246	1194	
-7	416	381	-3	64	216	-2	203	153	8	626	699	-7	29	119	-2	1093	1054	
-6	250	322	-2	215	192	-1	430	482	9	181	115	-6	27	30	-1	933	917	
-5	402	373	-1	345	221	0	233	246	K=	-3	L=	15	26	139	0	323	314	
-4	24	7	0	34	13	1	418	520	-9	192	150	-4	1380	1333	1	442	385	
-3	1169	1142	1	553	460	2	342	317	-8	543	533	-3	877	895	2	744	868	
-2	368	306	K=	11	L=	14	31	146	-7	194	235	-2	477	483	3	773	719	
-1	155	179	-8	35	66	4	147	23	-6	31	280	-1	1061	1034	4	245	255	
0	162	162	-7	422	366	5	404	416	-5	516	486	0	43	169	5	32	73	
1	498	433	-6	629	608	6	34	30	-4	27	89	1	301	420	6	34	124	
2	617	525	-5	456	439	7	177	161	-3	804	849	2	703	842	7	228	143	
3	77	106	-4	90	20	8	228	247	-2	241	336	3	85	78	K=	4	L=	
4	271	172	-3	402	180	9	42	41	-1	355	310	4	774	755	-11	37	125	
5	348	273	-2	235	274	K=	-6	L=	15	0	968	936	5	153	132	-10	356	370
K=	7	L=	14	395	408	-7	38	79	1	498	489	6	460	431	-9	447	467	
11	163	95	K=-11	L=	15	-6	36	29	2	123	283	7	514	508	-8	243	94	
10	328	216	0	114	10	-5	411	409	3	46	30	8	56	13	-7	142	96	
-9	390	335	1	323	379	-4	759	801	4	344	374	K=	1	L=	15	102	139	
-8	346	397	2	320	277	-3	148	139	5	117	128	-10	386	410	-5	1024	993	
-7	45	145	3	38	10	-2	124	238	6	373	326	-9	765	800	-4	842	804	
-6	26	132	4	39	122	-1	28	3	7	293	385	-8	584	554	-3	273	351	
-5	607	704	5	40	311	0	1311	1406	8	140	213	-7	317	450	-2	551	566	
-4	304	264	K=-10	L=	15	1	905	868	9	194	37	-6	156	37	-1	163	134	
-3	26	64	-2	38	94	2	477	565	K=	-2	L=	15	82	160	0	714	728	
-2	135	207	-1	37	95	3	161	178	-9	373	303	-4	911	1229	1	330	354	
-1	26	68	0	221	217	4	616	662	-8	443	399	-3	47	220	2	139	167	

NiBr₂.4[AsO(C₆H₅)₃].1.5[CH₃CO₂H₅].H₂O

PAGE 21

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

3	903	859	-1	199	258	5	117	137	6	311	320	-4	428	421	4	441	584
4	325	315	0	218	177	6	104	142	7	208	344	-3	27	31	5	175	14
5	262	302	1	263	156	7	211	287	8	164	257	-2	25	125	6	173	100
6	364	297	2	467	524	K=	-7	L= 16	K=	-3	L= 16	-1	141	99	K=	4	L= 16
-11	662	726	K=	9	L= 15	-5	144	17	-8	603	577	0	27	199	-10	229	318
-10	849	842	-9	35	199	-3	228	134	-7	962	952	1	29	176	-9	384	374
-9	753	803	-8	201	83	-2	664	720	-5	122	172	2	34	263	-8	143	18
-8	29	3	-7	426	419	-1	601	578	-4	273	138	3	29	230	-7	28	88
-7	122	87	-6	520	477	0	467	476	-3	662	698	4	34	153	-6	253	88
-6	411	355	-5	398	402	1	782	756	-2	1323	1393	5	299	297	-5	424	433
-5	1173	1189	-4	31	7	2	204	237	-1	1433	1362	6	335	357	-4	170	119
-4	621	540	-3	258	267	3	359	407	0	121	85	7	35	24	-3	66	110
-3	247	220	-2	236	290	4	231	199	1	248	221	8	38	15	-2	454	412
-2	185	96	-1	414	383	5	469	433	2	215	364	K=	1	L= 16	-1	26	225
-1	298	440	0	308	214	6	755	855	3	851	860	-10	38	197	0	115	55
0	965	998	1	67	25	7	38	147	4	651	644	-9	694	733	1	27	33
1	202	139	K=	10	L= 15	8	399	484	5	403	388	-8	925	967	2	28	101
2	28	94	-8	35	56	K=	-6	L= 16	6	552	467	-7	484	459	3	227	251
3	295	340	-7	34	126	-6	223	80	7	33	99	-6	380	317	4	89	118
4	544	467	-6	316	391	-5	193	161	8	572	597	-5	611	637	5	230	65
5	499	457	-5	280	291	-4	192	110	K=	263	380	-4	992	961	6	263	169
K=	6	L= 15	-4	125	38	-3	284	160	-9	-2	L= 16	-3	1329	1295	K=	5	L= 16
-11	37	105	-3	135	118	-2	216	119	-8	351	127	-2	25	101	-10	639	657
-10	219	352	-2	70	176	-1	113	74	-7	367	249	-1	210	421	-9	535	583
-9	325	297	-1	221	217	0	608	652	-6	123	75	0	137	97	-8	484	463
-8	300	264	0	77	77	1	148	16	-5	31	192	1	137	726	-7	231	77
-7	302	278	K=	11	L= 15	2	164	114	-4	528	588	2	554	567	-6	518	474
-6	266	231	-6	36	32	3	31	31	-3	28	56	3	91	249	-5	442	494
-5	623	710	-5	255	285	4	351	457	-2	281	380	4	319	361	-4	677	658
-4	185	257	-4	495	461	5	166	232	-1	358	365	5	32	47	-3	160	84
-3	244	247	-3	396	303	6	248	159	0	1049	1071	6	402	377	-2	250	252
-2	648	728	K=	-11	L= 16	7	94	176	1	119	227	7	414	329	-1	242	349
-1	265	232	2	496	689	8	128	121	2	78	150	K=	2	L= 16	0	308	268
0	423	379	3	259	327	K=	-5	L= 16	5	133	231	-10	37	50	1	318	296
1	164	120	K=	-10	L= 16	-7	107	239	4	257	154	-9	362	390	2	262	290
2	617	601	-1	256	272	-6	164	155	5	454	513	-8	32	21	3	340	350
3	498	552	0	252	34	-5	529	475	6	34	127	-7	30	71	4	95	39
4	34	117	1	309	181	-4	490	451	7	214	239	-6	750	707	5	427	352
5	220	202	2	197	211	-3	294	221	8	84	104	-5	27	72	K=	6	L= 16
K=	7	L= 15	3	38	85	-2	721	727	K=	211	209	-4	276	339	-10	560	609
-10	142	268	4	332	378	-1	299	315	-9	-1	L= 16	-3	684	688	-9	34	319
-9	32	140	5	40	143	0	905	908	-8	205	11	-2	684	689	-8	265	23
-8	617	670	6	160	177	1	1140	1190	-7	408	436	-1	467	450	-7	234	114
-7	256	346	K=	-9	L= 16	2	172	27	-6	238	215	0	25	183	-6	429	358
-6	613	571	-3	172	145	3	330	339	-5	989	1023	1	273	282	-5	238	15
-5	288	102	-2	255	303	4	313	373	-4	521	559	2	261	157	-4	130	41
-4	566	512	-1	533	592	5	754	804	-3	27	60	3	488	504	-3	192	127
-3	1143	1275	0	36	83	6	678	749	-2	679	686	4	30	73	-2	522	431
-2	934	933	1	449	459	7	34	180	-1	283	279	5	110	52	-1	277	10
-1	81	331	2	661	745	8	418	427	0	1571	1574	6	55	14	0	279	350
0	277	266	3	123	200	K=	-4	L= 16	1	1323	1253	7	137	123	1	29	128
1	646	655	4	279	270	-8	326	358	2	564	583	K=	3	L= 16	2	170	29
2	484	442	5	200	24	-7	36	40	3	132	97	-10	163	50	3	33	136
3	331	372	6	458	554	-6	34	50	4	511	607	-9	33	131	4	36	71
4	36	84	7	160	333	-5	307	321	5	1042	1024	-8	31	20	K=	7	L= 16
K=	8	L= 15	K=	-8	L= 16	-4	31	134	6	932	1003	-7	171	335	-10	149	279
-10	494	474	-4	409	521	-3	476	521	7	34	24	-6	645	603	-9	202	226
-9	116	101	-3	36	24	-2	257	337	8	36	158	-5	120	151	-8	174	37
-8	31	35	-2	36	110	-1	386	442	K=	104	114	-4	497	499	-7	299	273
-7	211	244	-1	251	199	0	294	280	-10	0	L= 16	-3	96	199	-6	358	442
-6	373	315	0	508	471	1	209	255	-9	38	10	-2	798	827	-5	312	297
-5	471	462	1	33	107	2	245	299	-8	531	470	-1	688	629	-4	23	35
-4	194	114	2	32	217	3	29	83	-7	176	274	0	332	342	-3	384	375
-3	28	86	3	33	61	4	140	169	-6	226	148	1	169	180	-2	288	289
-2	247	290	4	34	118	5	296	275	-5	413	343	2	436	469	-1	57	89
										27	14	3	559	532	0	207	368

N1Br2.4IAsO(C6H5)3],1.5[CH3C6H5],H2O

PAGE 22

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

1	32	157	-5	211	217	-6	161	85	4	163	283	-4	455	509	K=	9	L=	17
2	402	378	-4	37	7	-5	31	37	5	144	109	-3	112	49	-8	264	216	
3	303	261	-3	208	243	-4	31	182	6	355	330	-2	28	96	-7	173	165	
K=	8	L=	16	-2	144	52	-3	291	307	7	250	338	-1	287	280	-6	143	61
-9	33	12	-1	375	404	-2	329	421	K=	1	L=	17	0	261	15	-5	204	231
-8	125	161	0	164	297	-1	413	376	-10	214	113	1	29	50	-4	434	426	
-7	425	383	1	33	42	0	181	71	-9	196	186	2	33	32	-3	247	314	
-6	274	151	2	34	174	1	56	172	-8	361	378	3	32	123	-2	156	72	
-5	188	228	3	33	19	2	68	6	-7	339	456	4	168	181	-1	152	124	
-4	29	200	4	310	394	3	195	292	-6	94	107	5	36	9	0	296	316	
-3	285	263	5	316	125	4	31	73	-5	81	35	K=	5	L=	17	K=	10	L=
-2	431	356	6	39	183	5	122	292	-4	28	27	-10	468	393	-6	26	39	
-1	267	224	7	107	223	6	207	278	-3	35	226	-9	494	594	-5	220	193	
0	33	72	K=	-6	L=	7	104	89	-2	34	72	-8	637	639	-4	193	85	
1	174	3	-6	39	10	8	217	125	-1	31	368	-7	260	245	-3	85	44	
2	213	61	-5	199	221	K=	-2	L=	0	348	328	-6	240	135	K=	-9	L=	18
-9	9	L=	16	-4	702	779	-9	163	365	1	124	104	505	418	-1	345	160	
-8	231	82	-3	378	500	-8	196	167	2	124	105	-4	505	418	0	266	148	
-7	33	64	-2	301	261	-7	332	383	3	348	574	-3	459	436	1	421	576	
-6	70	38	-1	85	210	-6	160	310	4	541	564	-2	117	75	2	355	377	
-5	219	150	0	862	919	-5	316	343	5	326	362	-1	28	76	3	228	250	
-4	241	85	1	1246	1385	-4	428	427	6	36	166	0	120	279	4	209	12	
-3	262	115	2	537	539	-3	216	241	7	252	177	1	464	443	5	209	12	
-2	334	327	3	416	427	-2	28	178	K=	2	L=	17	524	515	K=	-8	L=	18
-1	313	145	4	373	355	-1	345	405	-10	39	224	3	549	545	5	190	33	
0	197	64	5	884	995	0	1223	1296	-9	329	289	4	362	299	6	71	189	
1	190	44	6	730	635	1	579	567	-8	479	492	K=	6	L=	17	K=	-7	L=
K=	152	181	7	150	325	2	211	335	-7	31	154	-10	37	114	-1	456	485	
-9	10	L=	16	-8	40	3	171	298	-6	30	206	-9	534	551	0	310	104	
-8	167	12	K=	-5	L=	4	793	828	-5	339	468	-8	33	97	1	219	333	
-7	258	325	-7	40	71	5	847	899	-4	378	620	-7	166	189	2	36	118	
-6	79	64	-6	86	33	6	253	213	-3	27	155	-6	46	151	3	99	9	
-5	34	21	-5	35	163	7	37	128	-2	142	217	-5	285	339	4	37	101	
-4	67	161	-4	194	115	8	45	150	-1	736	719	-4	29	152	K=	-6	L=	18
-3	197	56	-3	298	478	K=	-1	L=	0	488	483	-3	212	171	-3	36	122	
-2	37	60	-2	156	48	-9	129	51	1	112	31	-2	167	197	-2	168	404	
-1	10	L=	17	378	320	-8	100	158	2	185	235	-1	263	372	-1	145	82	
0	63	13	0	254	179	-7	66	251	3	194	313	0	176	72	0	150	208	
1	221	651	1	258	245	-6	368	375	4	378	477	1	332	74	1	33	181	
2	738	948	2	31	47	-5	205	212	5	246	192	2	211	119	2	34	119	
3	72	432	3	191	180	-4	886	849	6	243	7	3	192	232	3	214	209	
4	250	38	4	228	178	-3	475	453	K=	3	L=	17	7	L=	4	35	27	
K=	-9	L=	17	199	402	-2	619	566	-10	38	140	-9	252	102	K=	-5	L=	18
-2	68	13	6	293	399	-1	242	312	-9	104	223	-8	195	106	-4	516	536	
-1	173	56	7	173	196	0	128	23	-8	262	252	-7	540	581	-3	33	167	
0	347	220	8	41	59	1	166	221	-7	132	194	-6	550	676	-2	279	108	
1	225	208	K=	-4	L=	2	129	57	-6	641	601	-5	592	514	-1	170	63	
2	64	125	-7	673	758	3	151	203	-5	797	826	-4	29	107	0	608	647	
3	310	118	-6	560	544	4	33	293	-4	653	639	-3	403	437	1	634	538	
4	294	144	-5	312	340	5	36	109	-3	263	199	-2	650	646	2	773	808	
5	66	31	-4	31	92	6	35	192	-2	586	584	-1	837	820	3	33	119	
6	26	240	-3	897	973	7	36	27	-1	591	557	0	443	404	4	227	289	
K=	-8	L=	17	791	832	K=	0	L=	0	865	885	1	243	35	5	369	423	
-4	106	195	-1	564	517	-9	250	230	1	299	308	2	35	114	K=	-4	L=	18
-3	71	32	0	139	35	-8	647	635	2	448	496	K=	8	L=	17	-5	K=	
-2	664	715	1	303	418	-7	251	158	3	268	202	-9	253	281	-4	142	243	
-1	644	744	2	595	691	-6	98	59	4	32	270	-7	33	52	-3	137	127	
0	267	350	3	771	827	-5	190	228	5	313	270	-6	33	52	-2	524	617	
1	416	461	4	197	170	-4	463	444	6	143	264	-5	292	198	-1	180	98	
2	35	59	5	241	315	-3	1036	1008	K=	4	L=	17	161	48	0	186	117	
3	419	451	6	35	117	-2	352	378	-10	37	166	-4	64	113	1	31	65	
4	459	549	7	509	516	-1	26	158	-9	394	345	-3	33	15	2	214	26	
5	95	271	8	624	746	0	267	351	-8	349	317	-2	275	197	3	32	127	
6	310	222	K=	-3	L=	17	536	510	-7	30	117	-1	220	365	4	152	181	
7	199	51	-8	38	29	2	466	502	-6	197	99	0	34	30	5	341	344	
K=	-7	L=	17	-7	175	3	32	263	-5	28	43	1	57	77	K=	-3	L=	18

NiBr2.4[AsO(C6H5)3].1.5[CH3C6H5].H2O

PAGE 23

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

-6	745	788	K=	2	L=	18	1	304	469	2	31	6	2	719	786	0	570	514
-5	170	48	-8	149	156	2	2	690	856	3	38	364	-3	506	514	2	165	90
-4	392	487	-7	33	150	3	3	459	512	4	183	346	-3	34	18	1	230	253
-3	547	532	-6	256	226	K=	K=	-5	L=	19	1	19	-2	193	200	-6	35	202
-2	425	543	-5	893	919	-3	-3	359	357	-7	396	402	-1	185	95	-5	1028	1101
-1	634	350	-4	114	432	-2	-2	251	253	-6	37	140	0	213	334	-4	725	745
0	167	123	-3	359	383	-1	-1	336	339	-5	447	485	1	335	140	-3	225	318
1	29	70	-2	28	30	0	0	125	94	-4	34	198	2	292	197	-2	273	190
2	31	104	-1	293	290	1	1	179	166	-3	30	82	3	-3	L=	-1	243	320
3	176	285	0	506	599	2	2	337	402	-2	40	534	K=	35	99	0	837	902
4	258	330	1	212	348	3	3	118	144	-1	31	25	-4	207	119	1	733	725
5	118	224	2	180	200	4	4	188	94	0	31	46	-3	52	113	K=	4	L=
K=	-2	L=	3	274	366	K=	K=	-4	L=	19	32	153	-2	727	786	-5	360	425
-6	58	74	4	150	170	-4	-4	392	394	2	509	488	-1	484	497	-4	386	233
-5	298	345	K=	3	L=	18	-3	33	186	3	665	572	0	204	186	-3	95	23
-4	507	520	-8	143	190	-2	-2	501	408	K=	2	L=	19	390	439	-2	280	121
-3	515	541	-7	296	266	-1	-1	399	449	-7	427	470	2	34	24	-1	221	298
-2	590	569	-6	427	592	0	0	548	643	-6	33	14	3	174	323	K=	5	L=
-1	185	89	-5	484	560	1	1	72	80	-5	36	312	K=	523	527	-4	350	237
0	31	291	-4	227	228	2	2	235	273	-4	414	595	-5	266	256	-3	498	573
1	321	193	-3	28	58	3	3	132	258	-3	311	172	-4	33	139	-2	556	560
2	327	422	-2	28	46	4	4	543	576	-2	306	352	-3	33	48	K=	-4	L=
3	163	262	-1	567	567	K=	K=	-3	L=	19	30	147	-2	32	133	-1	374	443
4	190	286	0	486	554	-5	-5	227	210	0	658	741	-1	127	168	0	536	466
5	35	255	1	566	574	-4	-4	122	407	1	549	565	0	35	124	K=	-3	L=
K=	-1	L=	2	173	260	-3	-3	521	645	2	332	122	1	256	289	-2	281	334
-7	203	61	3	148	123	-2	-2	205	362	3	315	276	2	126	10	-1	169	23
-6	93	51	K=	4	L=	18	-1	103	167	K=	3	L=	19	942	962	1	347	288
-5	666	628	-7	200	299	0	0	196	143	-7	214	294	K=	714	746	K=	-2	L=
-4	327	296	-6	217	74	1	1	161	74	-6	687	693	-5	326	385	-3	668	760
-3	648	601	-5	637	621	2	2	252	270	-5	709	750	-4	324	257	-2	235	349
-2	245	156	-4	129	82	3	3	223	261	-4	638	686	-3	515	573	-1	427	434
-1	444	532	-3	86	85	4	4	247	317	-3	29	70	-2	824	865	0	33	94
0	740	709	-2	168	208	K=	K=	-2	L=	19	252	125	-1	708	809	1	639	701
1	582	555	-1	693	645	-6	-6	121	196	-1	633	613	0	35	138	2	792	840
2	395	441	0	222	270	-5	-5	34	23	0	701	719	1	119	147	-4	286	386
3	33	219	1	198	130	-4	-4	400	507	1	33	152	2	510	504	-2	36	40
4	214	349	2	484	494	-3	-3	716	766	2	212	46	3	220	281	-1	163	202
5	393	403	K=	5	L=	18	-2	395	265	K=	4	L=	19	133	87	0	211	211
K=	0	L=	18	579	610	-1	-1	232	109	-7	467	505	-6	31	149	1	39	148
-7	41	169	-6	177	77	0	0	455	392	-6	152	180	-5	190	48	K=	0	L=
-6	308	341	-5	153	139	1	1	1045	1129	-5	337	436	-4	36	128	-4	366	412
-5	389	332	-4	76	216	2	2	826	881	-4	303	229	-3	479	457	-3	537	617
-4	310	336	-3	617	583	3	3	498	493	-3	619	642	-2	380	459	-2	240	302
-3	29	93	-2	210	257	4	4	34	58	-2	317	297	-1	1	1	-1	265	266
-2	30	28	-1	178	6	K=	K=	-1	L=	19	30	149	0	397	468	1	415	502
-1	160	308	0	227	244	-6	-6	242	239	0	740	792	1	32	28	K=	1	L=
0	269	210	1	157	124	-5	-5	266	307	1	376	387	2	444	576	-4	35	101
1	35	54	K=	6	L=	18	-4	252	249	K=	5	L=	19	683	648	-3	38	231
2	31	106	-7	33	56	-3	-3	380	395	-6	34	163	3	265	283	-2	40	86
3	598	718	-6	434	469	-2	-2	315	241	-5	33	226	-6	37	19	-1	35	12
4	34	326	-5	373	437	-1	-1	219	212	-4	31	48	-5	93	337	K=	2	L=
5	127	201	-4	249	183	0	0	31	22	-3	716	677	-4	34	214	-4	446	485
K=	1	L=	18	365	304	1	1	34	267	-2	192	56	-3	36	185	-3	285	332
-7	614	595	-2	219	120	2	2	36	25	-1	32	202	-2	32	119	-2	261	205
-6	457	389	-1	467	426	3	3	367	424	0	32	186	-1	31	124	-1	189	50
-5	30	51	0	32	91	4	4	71	251	K=	6	L=	19	221	287	0	290	313
-4	30	143	K=	7	L=	18	K=	0	L=	19	273	343	1					
-3	516	478	-5	33	91	-6	-6	478	420	-4	231	150	2					
-2	637	732	-4	31	215	-5	-5	327	239	-3	176	286	K=					
-1	31	153	-3	145	48	-4	-4	653	608	-2	173	206	-6					
0	29	33	-2	291	387	-3	-3	148	225	K=	-5	L=	20					
1	274	254	K=	-6	L=	19	-2	570	559	-2	417	490	-4					
2	286	209	-2	481	467	-1	-1	438	405	-1	166	192	-3					
3	32	326	-1	223	281	0	0	31	87	0	308	271	-2					
4	33	35	0	241	111	1	1	674	674	1	35	226	-1					

NiBr₂·4H₂O(C₆H₅)₃·1.5ICH₃CO₂H₂O

PAGE 24

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

K=	3	L=	21
-4	35		188
-3	344		432
-2	199		211
-1	346		366