UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE
COMPLEXOS DE ACIDO PICRICO COM
DERIVADOS DE PIRIDINA

ANNA PAULA BECHEPECHE

Tese apresentada ao Instituto de
Física e Química de São Carlos, para
obtenção do Título de Mestre em
Física Aplicada.

Orientador:

Prof. Dr. Regina Helena de Almeida Santos

SÃO CARLOS
1992

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO - IFQSC
FÍSICA

**IFSC UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física e Química de São Carlos

Fone (0162) 72-6222
Fax (0162) 72-2218

Av. Dr. Carlos Botelho, 1465
Caixa Postal 369
CEP 13560 - São Carlos - SP
Brasil

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANNA PAULA BECHEPECHE APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 11.03.1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dra. Regina Helena de Almeida Santos

Prof. Dr. Milan Trsic

Prof. Dra. Sandra Helena Pulcinelli

CAPES, CNPq, FINEP, FAPESP

Muitos amam o poder, outros têm o poder de amar.

(SANTANA)

Aos meus pais, FUED E TEREZINHA

Ao meu marido, RUGLES

Ao meu filho, RÍGUEL

Ao ser anônimo que me acompanha nesta jornada terrestre.

AGRADECIMENTOS

Agradeço as pessoas que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho e em especial:

A Profa. Dra. Regina Helena de Almeida Santos pela acolhida, orientação e compreensão;

Ao Prof. Dr. Johannes Rüdiger Lechat pelas sugestões, críticas e solitudes;

Ao Prof. Dr. Walmir Guedes Machado por ter me iniciado e incentivado na área de cristalografia;

Ao Prof. Dr. Glaucius Oliva por sua disposição e incentivos demonstrados;

A Profa. Dra. Sandra Helena Pulcinelli pelo fornecimento de amostras;

Ao colega Fernando Delboni pela paciência e coleguismo demonstrados;

Ao Prof. Dr. Milan Trsic pela ajuda e principalmente pela sua grande amizade;

A todos os professores dos grupos de Cristalografia e Quântica pela cordialidade e simpatia;

Aos colegas do grupo de cristalografia, Rodolfo, Eustáquio, Ricardo Celeste e Ricardo Mercadante pela amizade e discussões;

A Ângela, Vânia, Rôse e Joel pela colaboração e tempo dispensados;

A meu marido, pela paciência, incentivo e carinho dispensados a mim;

Aos meus pais minha eterna gratidão, pelo amor e incentivo que sempre recebi.

ÍNDICE

Lista de figuras.....	iii
Lista de tabelas.....	iv
Resumo.....	v
Abstract.....	vi
 Capítulo I - Considerações a respeito de ligações de hidrogênio.....	1
I.1 - Introdução.....	2
I.2 - Análise da estrutura cristalina e ligação de hidrogênio.....	5
I.2.1 - Estudo de raios-x de ligações de hidrogênio.....	6
I.2.2 - Erros em posições de hidrogênio determinados por raios-x.....	7
I.2.3 - A geometria de ligações O-H...O	8
I.2.4 - O diagrama de energia potencial para ligações O-H...O.....	8
I.3 - Método de cálculo e resultados.....	10
 Capítulo II - Introdução aos métodos de determinação de estruturas por difração de raios-x.....	13
II.1 - Espalhamento de raios-x por um átomo.....	14
II.2 - O espalhamento de raios-x por uma molécula.....	15
II.3 - Espalhamento de raios-x por um cristal.....	16
II.4 - Teoria de difração cinética e dinâmica.....	18
II.5 - Fundamentos de difração por cristais.....	19
II.5.1 - Equações de Maxwell.....	19
II.5.2 - O campo ondulatório de raios-x na matéria.....	21
II.5.2.1 - Constante dielétrica para raios-x.....	21
II.5.2.2 - A forma diferencial da equação do campo.....	22
II.5.2.3 - A forma integral da equação do campo.....	23
II.6 - O problema da fase.....	24
II.6.1 - Métodos diretos.....	25
II.6.1.1 - Fatores de estrutura normalizados e unitários.....	25
II.6.1.2 - Determinante de Karle-Hauptman.....	26
II.6.1.3 - Equação de Sayre.....	29
II.6.1.4 - Invariantes estruturais.....	31
II.6.1.5 - Semi-invariantes estruturais.....	32
II.6.1.6 - Definição de origem.....	33
II.6.1.7 - Tratamento probabilístico.....	34
II.6.1.7.1 - Caso centrossimétrico.....	34
II.6.1.7.2 - Caso não centrossimétrico.....	36

II.6.1.8 - Método de Multissolução.....	37
II.7 - Refinamento por mínimos quadrados.....	41
Capítulo III - Considerações sobre difração de raios-x e fatores que afetam as intensidades difratadas.....	
III.1 - Introdução.....	44
III.2 - A rede recíproca.....	44
III.2.1 - Relação entre o espaço recíproco e o fenômeno de difração.....	45
III.2.2 - Lei de Bragg.....	46
III.3 - Método de Weissenberg.....	48
III.4 - Difratorômetro automático CAD4.....	49
III.4.1 - Localização e centragem das reflexões.....	50
III.4.2 - Determinação da matriz de orientação e coleta de dados.....	51
III.5 - Fatores que afetam a intensidade.....	52
III.5.1 - Fator de polarização.....	52
III.5.2 - Fator de Lorentz.....	53
III.5.3 - Fator de absorção.....	54
III.5.4 - Fator de temperatura.....	55
III.6 - Redução de dados.....	56
III.7 - Obtenção do fator de escala e temperatura.....	57
Capítulo IV - Determinação das estruturas cristalinas e moleculares dos complexos formados pelo ácido pícrico com piridina-N-óxido e com o 4-nitropiridina-N-óxido.....	
IV.1 - Introdução.....	59
IV.2 - Estrutura cristalina e molecular do complexo 1:1 formado pelo ácido pícrico com o piridina-N-óxido.....	59
IV.2.1 - Dados experimentais.....	60
IV.2.2 - Solução e refinamento da estrutura.....	62
IV.2.3 - Resultados e conclusões.....	63
IV.3 - Estrutura cristalina e molecular do complexo 1:1 formado pelo ácido pícrico com o nitropiridina-N-óxido.....	73
IV.3.1 - Dados experimentais.....	73
IV.3.2 - Solução e refinamento da estrutura.....	75
IV.3.3 - Resultados e conclusões.....	75
IV.4 - Conclusões.....	86
Sugestões para trabalhos futuros.....	90
Apendice I - Tabelas de fatores de estrutura observados e calculados....	91
Referências bibliográficas.....	112

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 - Alguns tipos de ligações de hidrogênio.....	3
Fig. 2 - A variação da energia potencial quando um próton se move ao longo da linha entre os dois átomos de oxigênio.....	9
Fig. 3 - Curvas de potencial para transferência do próton em $[H_2O...H...OH_2]^+$	12
Fig. 4 - As posições dos átomos em uma cela unitária.....	15
Fig. 5 - Diagrama vetorial ilustrando a onda total espalhada em uma direção S no espaço de difração pelos seis átomos.....	16
Fig. 6 - Diagramas vetoriais ilustrando a onda total espalhada por uma molécula em uma rede cristalina.....	17
Fig. 7 - Diagrama de Argand.....	29
Fig. 8 - Representação de $\rho(r)$ e $\rho^2(r)$ unidimensionais.....	30
Fig. 9 - P_+ para átomos iguais.....	35
Fig. 10 - Diagrama de processos de convergência.....	38
Fig. 11 - Relação entre o vetor S_h e o plano hkl	46
Fig. 12 - Lei de Bragg.....	47
Fig. 13 - A construção de Ewald.....	47
Fig. 14 - Método de Weissenberg segundo a construção de Ewald.....	48
Fig. 15 - Difratorômetro automático CAD4.....	49
Fig. 16 - Perfil da reflexão.....	52
Fig. 17 - Ilustração do efeito do fator de Lorentz na intensidade do feixe difratado.....	54
Fig. 18 - O caminho percorrido pela radiação espalhada por elemento de volume dv do cristal.....	54
Fig. 19 - Esquema de ligações de hidrogênio para os complexos piridina-N-óxido. ácido picrico e 4-nitropiridina-N-óxido. ácido picrico.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela I	10
Tabela II - Geometria das moléculas isoladas usadas em cálculos CNDO.....	10
Tabela III - Distâncias e energias calculadas nas estruturas com ligações de hidrogênio.....	11
Tabela IV - Comparação de dados experimentais e calculados.....	11
Tabela V - Dados cristalográficos do complexo ácido pícrico com o piridina-N-óxido.....	61
Tabela VI - Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes (A^2) com os respectivos desvios padrão para o piridina-N-óxido.ácido pícrico.....	65
Tabela VII - Distâncias interatômicas (A) com os respectivos desvios padrão para o complexo piridina-N-óxido.ácido pícrico.....	67
Tabela VIII - Ângulos interatômicos ($^{\circ}$) com os respectivos desvios padrão para o piridina-N-óxido.ácido pícrico.....	68
Tabela IX - Fatores de temperatura anisotrópicos com os respectivos desvios padrão para o piridina-N-óxido.ácido pícrico.....	69
Tabela X - Ângulos de torção ($^{\circ}$) com os respectivos desvios padrão para o piridina-N-óxido.ácido pícrico.....	71
Tabela XI - Dados cristalográficos do complexo ácido pícrico com o 4-nitropiridina-N-óxido.....	74
Tabela XII - Coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes (A^2) com os respectivos desvios padrão para o 4-nitropiridina-N-óxido.ácido pícrico.....	78
Tabela XIII - Distâncias interatômicas (A) com os desvios para o complexo 4-nitropiridina-N-óxido.ácido pícrico.....	80
Tabela XIV - Ângulos interatômicos ($^{\circ}$) com os respectivos desvios padrão para o 4-nitropiridina-N-óxido.ácido pícrico.....	81
Tabela XV - Ângulos de torção ($^{\circ}$) com os respectivos desvios padrão para o 4-nitropiridina-N-óxido.ácido pícrico.....	82
Tabela XVI - Fatores de temperatura anisotrópicos com os respectivos desvios padrão para o 4-nitropiridina-N-óxido.ácido pícrico.....	84
Tabela XVII - Ângulos diedros ($^{\circ}$) entre planos.....	89

RESUMO

Neste trabalho são apresentas algumas considerações sobre o estudo de ligações de hidrogênio encontradas na literatura, aspectos teóricos de métodos de resolução de estruturas cristalinas e as estruturas dos complexos piridina-N-óxido.ácido pícrico (I) e 4-nitropiridina-N-óxido.ácido pícrico (II).

O complexo I cristaliza-se no sistema triclinico, grupo espacial P1 e o II no sistema monoclinico, grupo espacial Cc, tendo em comum o fato de apresentarem duas unidades de complexos independentes por unidade assimétrica.

A formação dos complexos I e II é devida a ligações de hidrogênio com esquemas diferentes, tanto a nível dos dois complexos quanto a nível de diferenças encontradas nas unidades independentes do mesmo complexo.

Na conclusão desse trabalho é apresentada uma comparação com a estrutura do picrato de piridina.

ABSTRACT

Some considerations on the hydrogen bonds as found in literature, theoretical aspects of crystal structure resolution methods and the structures of the pyridine-N-oxide.picric acid (I) and 4-nitropyridine-N-oxide.picric acid (II) complexes are presented in this work.

Complex I crystallizes in the triclinic system, space group P1, and complex II in the monoclinic system, space group Cc. For both the cases two independent units of the complex are found in the asymmetric unit.

The complexes I and II formation is mainly due to hydrogen bonds with different schemes, both at the level of the two complexes as at differences found in the independent units of the same complex.

The conclusion shows a comparison between the structure of pyridine picrate and the studied I and II complexes.

CAPITULO I

CONSIDERAÇÕES A RESPEITO DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

I 1- INTRODUÇÃO

Em termos gerais pode-se dizer que na ligação de hidrogênio um átomo de hidrogênio único aparece sendo ligado à dois átomos distintos, um dos quais é mais comumente o oxigênio (Miranda,1986). A ligação de hidrogênio é particularmente importante devido a sua energia ser pequena, da ordem de 25 KJ mol^{-1} e também ao grupo hidroxila de ocorrência frequente na maioria dos sistemas biológicos.

O exemplo mais óbvio desta ligação está no gelo, onde as ligações entre as moléculas de água podem ser representadas pelas linhas pontilhadas ilustradas na figura 1(a). A temperaturas suficientemente baixas existe coordenação entre hidrogênios e oxigênios dando surgimento a uma estrutura tetraédrica relativamente aberta, em volta de cada átomo de oxigênio. Se não fosse pelo caráter direcional dessas ligações de hidrogênio, seria difícil ver como esta estrutura aberta poderia ser estável. O processo de fusão pode ser imaginado como a quebra de um certo número destas ligações, e a temperatura ambiente só a metade do número máximo possível de tais ligações imóveis se tornam inquebráveis. A quebra de todas elas está associada com transição do líquido para a fase gasosa (calor absorvido na fusão, 6.02 KJ mol^{-1} ; calor absorvido na sublimação, 51.2 KJ mol^{-1}). Este argumento sugere, como é de fato verdade, que líquidos fortemente associados, com alta constante dielétrica, geralmente podem fazer uso deste tipo de ligação.

Pode-se distinguir no mínimo seis tipos distintos de ligação de hidrogênio. Estes são mostrados na figura 1 e podem ser descritos como:

- (a) Intermolecular, estendendo-se sobre muitas moléculas.
- (b) Intermolecular, estendendo-se sobre duas moléculas, as quais formam um dímero.
- (c) Intramolecular, na qual o hidrogênio está ligado a dois átomos da mesma molécula mas existe apenas uma ligação de hidrogênio.
- (d) Intramolecular, na qual o hidrogênio é mantido pelas duas ligações de hidrogênio iguais (ligações de hidrogênio bifurcadas).
- (e) $(F H F)^-$ no estado sólido.
- (f) As ligações $F H F$ no $H F$ líquido que formam ângulos de 120° como mostrado na figura 1f.

Fig. 1 - Alguns tipos de ligações de hidrogênio: (a) Água, mostrando coordenação tetraédrica em volta de cada átomo de oxigênio; (b) O dímero do ácido fórmico; (c) Ortoclorofenol cis e trans (apenas a forma cis mostra a ligação de hidrogênio); (d) Ligação de hidrogênio bifurcada em certos diacil-difenilaminas; (e) A unidade HF_2^- no cristal iônico $\text{K}^+ (\text{HF}_2)^-$; (f) HF polimérico.

A primeira questão que surge refere-se à posição do átomo H. Evidências obtidas em estudos de raios-x podem, em alguns casos, ser consideradas inconclusivas devido ao pequeno espalhamento produzido pela baixa densidade eletrônica ao redor do próton. Entretanto, evidências indiretas através de espectroscopia de infravermelho e Raman mostram que em muitos casos a ligação é melhor representada como A-H...B, onde A-H tem o comprimento normal para um hidreto, enquanto que H...B é consideravelmente maior. Em outras palavras a ligação de hidrogênio forma uma conexão fraca entre moléculas (ou grupos químicos), as quais apesar disso conservam sua individualidade. As unidades ligadas no gelo são ainda reconhecíveis como moléculas de água, e aquelas no dímero da figura 1b são reconhecíveis como moléculas de ácido fórmico. No gelo, a distância O-H é 1 Å, enquanto que a mesma vale 0.96 Å para a fase gasosa; a distância O...O, contudo, é da ordem de 2.76 Å e o comprimento da ligação de hidrogênio H...O resulta quase duas vezes o da ligação O-H normal. Em geral, a posição do hidrogênio em A-H...B depende da distância A...B, e se a geometria dos compostos força A e B estarem anormalmente juntos, o átomo H pode adotar uma posição central. Assim no hidrogenomalonato de potássio a distância O...O é 2.49 Å, e o hidrogênio é exatamente central (Currie & Speakman, 1970). Tais casos são excepcionais e em geral a distância A-H assemelha-se a uma ligação covalente normal enquanto que H...B, a ligação de hidrogênio, é muito mais longa e muito mais fraca.

Devido a variação do comprimento da ligação de hidrogênio para os mesmos elementos quando em compostos diferentes, não é possível tabelar energias de ligação únicas, mas a tabela I resume a ordem de grandeza esperada para estas energias (Mc Weeny, 1979). Se a ponte de hidrogênio é fraca, a interação entre os sistemas que ela conecta é, em primeira ordem, eletrostática; a energia de ligação pode então ser estimada classicamente a partir do conhecimento das formas das nuvens eletrônicas dos dois sistemas. Esta descrição é substancialmente correta e é suportada pelo fato de que as ligações de hidrogênio apenas ocorrem entre os átomos de alta eletronegatividade, o que consequentemente produz dipolos fortes, e pela observação de que, em tais ligações, uma região deficiente em elétrons (ex: em volta do próton) ocorre simultaneamente à uma região rica em elétrons, tal como um par livre (ex: um par livre de oxigênio em H₂O). Pode-se, facilmente, verificar porque apenas o hidrogênio (ou deutério) servirá melhor como o átomo médio da ligação: Para que a energia eletrostática de interação seja maior, é desejável que as unidades aproximem-se o máximo possível. O hidrogênio possui duas propriedades favoráveis, seu raio atômico (0.3 Å) é extremamente pequeno e ele não possui nenhum elétron na camada interna. Como resultado a molécula

TABELA I

ENERGIAS DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO (A-H...B)

A\B	N	O	F	S
C	12 ^a - 20	8 - 12	-	-
N	12 - 50	12 - 16	~ 20	-
O	16 - 30	12 - 30	-	-
F	-	~ 45	25 - 35 ^b	-
S	-	-	-	~ 20

a _ Valores de energia em (-) KJ mol⁻¹. A passagem na junção da linha A e coluna B refere-se a ligação de hidrogênio em A-H...B.

b _ Estes valores são para polímeros (HF)_n, e não para o íon (FHF)⁻.

adjacente pode se aproximar muito substancialmente, sem a introdução de grandes termos de energia repulsiva. Para facilitar a aproximação entre os eletronegativos é necessário ter um átomo eletropositivo no centro, mas, por exemplo, se o H for trocado por Na, o maior tamanho do átomo Na e a presença de uma camada L interna completa, abriria a estrutura a tal grau que a energia de ligação seria inadequada. A conveniência de ter um átomo eletronegativo em cada lado do sistema é explicada de modo similar, porque neste caso também o tamanho relativamente pequeno de tais átomos permite uma aproximação maior de duas moléculas (Mc Weeny, 1979).

Em uma aproximação de ordem superior, é claro, a ligação eletrostática seria modificada pelos efeitos de polarização, com cada nuvem eletrônica sendo ligeiramente perturbada pela presença da outra, e a contribuição de van der Waals pode também ser apreciável. Contudo tais refinamentos não afetam o quadro geral de interação entre dois sistemas distintos.

A ligação de hidrogênio é de extrema relevância. Todos os fenômenos enumerados a seguir têm na ligação de hidrogênio a sua origem:

As constantes dielétricas anormalmente altas de líquidos tais como CH₃OH, H₂O e HCN, quando comparados com outros líquidos, onde os momentos de dipolo individuais são da mesma ordem de grandeza;

A associação que ocorre frequentemente em líquidos;

A orientação mútua das moléculas em muitos cristais orgânicos

tais como as purinas e pirimidinas;

O processo de ligação da sujeira comum à pele do corpo humano;

O arranjo regular de cadeias polipeptídicas em uma estrutura de proteína na hélice dupla de um ácido nucleico (Stryer,1975).

De fato,quase todos os processos biológicos parecem envolver a ligação de hidrogênio em algum estágio, um exemplo interessante é a anestesia (Paolo,1974) na qual a potência anestésica geralmente parece depender da capacidade de um composto de quebrar ligações de hidrogênio no sistema biológico.

1.2 - ANÁLISE DA ESTRUTURA CRISTALINA E LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Algumas das primeiras evidências diretas de ligação de hidrogênio foram derivadas da análise por difração de raios-x em cristais, (Mathieson,1965) ; (Blount e outros,1969).A priori a difração de raios-x em cristais capacita a designação das posições relativas para todos os átomos.Quando aplicado a um cristal molecular,pode revelar a presença de ligação de hidrogênio "in situ " , seja entre moléculas diferentes ou entre partes diferentes da mesma molécula.

De acordo com J.C. Speakman pode-se fazer um estudo de raios-x e as ligações de hidrogênio do tipo:O-H...O

1.2.1- ESTUDO DE RAIOS-X DE LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

Os raios-x são espalhados pela densidade eletrônica em volta de um núcleo atômico, portanto átomos com maior número atômico aparecem mais proeminentemente.Devido a baixa densidade eletrônica associada ao átomo de hidrogênio, estes são mais difíceis de serem encontrados.Nos primeiros trabalhos usando raios-x, os hidrogênios não eram localizados em absoluto, e a evidência para a ligação de hidrogênio era portanto incompleta, embora bastante convincente.O resultado experimental era um par de átomos de oxigênio afastados demais para serem diretamente ligados por covalência, mas perto demais para não estarem ligados.O valor de Pauling para o raio de van der Waals do oxigênio é 1.40 Å, o raio covalente 0.66 Å (embora a distância O-O na molécula peróxido de hidrogênio seja 1.50 Å).Assim qualquer par de átomos separados por uma distância no intervalo de 1.5 -

2.8 Å seria passível de alguma forma de ligação mais fraca que a covalência normal. Na prática distâncias significativamente menores que 2.4 Å são raras, a ligação de hidrogênio seria então indicada por distâncias 0...0 entre 2.4 e 2.8 Å.

O limite superior acima merece a seguinte consideração: para existir ligação um átomo de hidrogênio deve ser ligado à um dos oxigênios. Supondo que este esteja próximo à linha 0...0, deve-se adicionar, ao raio de van der Waals do átomo de oxigênio aceitador (1.40 Å), a distância O-H do doador (1.0 Å), mais o raio de van der Waals do hidrogênio (0.9 Å), dando uma distância 0...0 total de 3.3 Å para o limite superior.

Aplicação deste critério aos resultados dos trabalhos de raios-x revelou muitos exemplos de ligação O-H...O, com as distâncias estando no intervalo 2.5 - 3.2 Å. Ligações com 0...0 maior que 2.75 Å são chamadas de "longas", enquanto que aquelas entre 2.5 e 2.6 Å são as "curtas" (Fleischer e outros, 1964).

Atualmente existem muitos exemplos de ligações com 0...0 entre 2.4 e 2.5 Å. Estas têm sido chamadas de ligações de hidrogênio "muito curtas".

A esse nível da análise da estrutura por raios-x a participação do átomo de hidrogênio era deduzida por inferência. Como havia sempre evidência química para a presença do hidrogênio e em uma posição estereoquimicamente razoável, a inferência era forte. Melhoramentos nos métodos de raios-x confirmaram a inferência. Em uma análise moderna, baseada em medidas de intensidade mais precisas, o pequeno pico de densidade eletrônica devido ao hidrogênio pode normalmente ser detectado pelo menos em cristais que não contenham elementos de alto número atômico. Tais picos aparecem melhor na "Fourier diferença" da densidade eletrônica - uma série de Fourier cujos coeficientes são $(F_o - F_c')$, onde F_o é a amplitude do fator de estrutura observado e F_c' é o fator de estrutura calculado para todos os átomos (com exceção do hidrogênio a ser localizado). É possível também fazer o estudo de ligações de hidrogênio por difração de neutrons, que é muito mais eficiente, porém muito mais caro e requer cristais muito maiores, geralmente difíceis de obter. Todavia os átomos de hidrogênio são localizados com maior precisão por neutrons. Em análises de qualidade comparável, desvios padrão de posições de hidrogênio baseados nas intensidades de raios-x serão em torno de dez vezes maiores que aqueles baseados nas intensidades de neutrons.

I.2.2 - ERROS EM POSIÇÕES DE HIDROGÊNIO DETERMINADOS POR RAIOS-X

As posições dos H encontradas por difração de raios-x não têm boa concordância com aquelas encontradas por neutrons. Em quase todos os casos as distâncias A-H parecem ser menores se medidas a partir de difração de raios-x.

Quando se fala da "posição do átomo de hidrogênio", normalmente refere-se à posição do próton. Isto é o que a análise de neutrons encontra. Associado com o próton deve existir um máximo local de densidade eletrônica. Este máximo deve coincidir com o próton, ou muito próximo a ele.

Em princípio, a análise de raios-x encontra a densidade eletrônica, mas isto não é verdade estrita, pela seguinte razão: devido ao átomo de hidrogênio estar perto do seu companheiro covalente e eletronegativo, a nuvem local de densidade eletrônica poderá ser bem pouco simétrica. O modelo usado para qualquer átomo, no refinamento da estrutura baseado nos dados de raios-x, é uma distribuição esférica da densidade eletrônica. (Qualquer modelo mais sofisticado é muito difícil de tratar). O refinamento produz tentativas de ajustar o modelo para a nuvem não esférica, implícita, nos dados observados. Para um hidrogênio ele encontra um "melhor ajuste" quando a esfera é deslocada da densidade máxima em uma direção voltada para o átomo mais eletronegativo. O erro será maior quanto mais alta a eletronegatividade do átomo ao qual o hidrogênio está covalentemente ligado.

I.2.3 - A GEOMETRIA DE LIGAÇÕES O-H...O

O ângulo R-O-H é usualmente um pouco menor que o tetraédrico. Esta molécula formará uma ligação de hidrogênio com outro átomo de oxigênio, apenas se o grupo O-H estiver na direção do átomo aceitador. Como as energias da ligação de hidrogênio não são usualmente grandes o bastante para causar grandes mudanças em ângulos de valência, esta orientação favorável tem que ser obtida forçosamente pelos ajustes de torção. O alinhamento exato de O-H e O não é essencial; mas em ligações de hidrogênio fortes O-H...O é sempre maior que 160° . Também é favorável se a situação conformacional do átomo aceitador é tal que permita supor que este átomo apresenta um par livre de elétrons na direção do doador.

Em ligações de hidrogênio mais fracas estas considerações geométricas tornam-se menos importantes. Quando as circunstâncias não permitem a formação de uma ligação de hidrogênio palpável, o átomo de hidrogênio ainda causa a minimização da energia total, se ele se encontra mais ou menos na direção de algum átomo eletronegativo.

Muitos exemplos de ligação de hidrogênio bifurcada podem ser explicados por uma extensão desse argumento. Um próton pode assim encontrar um "ponto de repouso" - um ponto de energia mínima - mais ou menos equidistante de dois átomos aceitadores vizinhos.

I.2.4 - DIAGRAMA DE ENERGIA POTENCIAL PARA LIGAÇÕES O-H...O

É relevante discutir a representação gráfica da energia potencial quando o próton move-se ao longo de uma linha reta entre dois átomos de oxigênio fixos. Algumas situações concebíveis são descritas pelas curvas da figura 2. A primeira (a) poderia corresponder à uma ligação longa entre um grupo hidroxila e um grupo carbonila simples. A posição média do próton situa-se no mínimo de mais baixa energia no estado normal, $R-O-H...O=C$, enquanto que no mínimo de maior energia existe a alternativa tautomérica menos estável, $R-O^-\dots H-O^+=C$.

Uma curva de energia potencial deste tipo é obtida para a maioria das ligações O-H...O. A segunda curva (b) corresponde a uma situação onde a ligação, embora ainda um pouco longa, tem simetria exata ou quase exata. Um exemplo familiar, com simetria virtual, é o gelo. Existem posições alternativas para o próton; métodos de difração encontram estatisticamente um "meio-próton".

A medida que as distâncias O...O decrescem, a barreira de energia, separando o duplo mínimo, diminuirá em altura, como mostrado em (c); finalmente esta desaparece, deixando uma curva de mínimo único, a qual pode ser de formato parabólico indicado pela curva (e), ou de formato achatado (d). Curvas (d) e (e) representam ligações genuinamente simétricas O...H...O.

A curva (c) representaria uma ligação idealmente simétrica, na qual o próton vibra harmonicamente em torno do ponto médio.

FIGURA 2 - A VARIAÇÃO DA ENERGIA POTENCIAL DE UM PRÓTON QUE SE MOVE AO LONGO DE UMA LINHA ENTRE DOIS ÁTOMOS DE OXIGÊNIO.

I.3 - MÉTODO DE CÁLCULO TEÓRICO PARA LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

O método CNDO, "complete neglect of differential overlap" (método químico quântico semiempírico), desenvolvido por Pople e colaboradores (1965, 1966) foi usado para calcular as estruturas eletrônicas e energias de vários sistemas modelo (Schuster, 1970). Os cálculos foram efetuados para as estruturas com ligações de hidrogênio ($Y...H-X$) e as moléculas isoladas. As diferenças da energia são representadas pela equação:

$$\Delta E = - \{ E(Y...H-X) - (E_Y + E_{HX}) \}$$

onde: ΔE = diferença de energia;

$E(Y...H-X)$ = energia da molécula;

E_Y = energia do átomo Y;

E_{HX} = energia dos átomos ligados H-X.

que dá a energia da ligação de hidrogênio.

Para complementar, alguns exemplos de moléculas isoladas podem ser vistos na tabela II que mostra as moléculas e a sua geometria.

TABELA II - GEOMETRIA DAS MOLÉCULAS ISOLADAS USADAS EM CÁLCULOS
CNDO

MOLÉCULA	GEOMETRIA	ORIGEM
H - F	$R_{HF}=1.004 \text{ \AA}$	1
	$R_{HF}=1.006 \text{ \AA}$	
H ₂ O	$R_{HO}=1.030 \text{ \AA}$	1
	$\angle HOH=107.1^\circ$	
H ₃ N	$R_{HN}=1.066 \text{ \AA}$	1
	$\angle HNH=106.7^\circ$	
H ₂ CO	$R_{HC}=1,120 \text{ \AA}$	2
	$R_{CO}=1.210 \text{ \AA}$	
	$\angle HCH=120^\circ$
$R_{HC}=1.080 \text{ \AA}$	2
	$R_{NC2}=1.340 \text{ \AA}$	
	$R_{C2C3}=1.390 \text{ \AA}$	
	$R_{C3C4}=1.400 \text{ \AA}$	
	$\angle CNC=116^\circ$	
	$\angle NCC=124^\circ$	
	$\angle C_2C_3C_4=120^\circ$	

1:CNDO - ENERGIA MÍNIMA;
2:VALORES EXPERIMENTAIS.

A tabela III mostra as distâncias e energias calculadas nas estruturas com ligações de hidrogênio (Schuster,1970).

TABELA III - DISTÂNCIAS E ENERGIAS CALCULADAS NAS ESTRUTURAS COM
LIGAÇÕES DE HIDROGÊNIO

MOLÉCULAS OU ÍONS		CALCULOS CNDO/2		
Y	H - X	R _{YX} (Å)	R _{HX} (Å)	ΔE _{HB} (KCAL/MOL)
H ₂ CO	H-NH ₂	2.72	1.071	3.6
H ₂ O	H-NH ₂	2.69	1.075	4.5
H ₃ N	H-NH ₂	2.74	1.080	5.8
H ₂ CO	H-OH	2.55	1.040	7.2
H ₂ O	H-OH	2.54	1.040	8.7
HF	H-F	2.44	1.010	9.4
H ₃ N	H-OH	2.58	1.050	11.2
H ₂ CO	H-F	2.44	1.017	13.2
H ₂ O	H-F	2.42	1.020	15.4
	H-F	2.46	1.030	19.4
H ₃ N	H-F	2.46	1.030	20.0
H ₂ O	H-OH ₂ ⁺	2.34	1.170	59.7
HO ⁻	H-OH	2.34	1.170	72.2
F ⁻	H-F	2.25	1.125	102.1

TABELA IV - COMPARAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS E CALCULADOS
(Schuster, 1970)

MOLÉCULA	R _{YX} (Å) (calc.)	R _{YX} (Å) (exp.) ^a	ΔE _{HB} (kcal/mol)
N			
H ₃ N...HNH ₂	2.74	3.10	5.8
H ₂ O...HOH	2.54	2.76	8.7
HF...HF	2.44	2.49	9.4
[H ₂ O...H...OH ₂]	2.34	-	60
[HO...H...OH] ⁻	2.34	-	72
[F...H...F] ⁻	2.25	2.26	106

(a) - Dados de difração de raio-x

Na tabela IV os resultados calculados são comparados com os dados experimentais disponíveis.No caso do sistema formaldeído/água, o valor da distância de energia mínima dos dois átomos pesados, R_{xy}, é muito

pequeno. Consistentemente, as energias de interação são muito grandes. Nas estruturas ligadas fracamente por ligações de hidrogênio a diferença entre as energias calculadas e a entalpia de reação na fase de vapor é em torno de 30%. Esta diferença aumenta com o aumento da força da ligação de hidrogênio alcançando cerca de 100% em sistemas com ligações de hidrogênio fortes.

As curvas de hidrogênio para $[H_2O...H-OH_2]^+$ para a transferência de próton mostram dois mínimos para grandes distâncias $O...O$ ($R_{OO} > 2.6 \text{ \AA}$ - figura 3). Quando a distância entre os dois oxigênios é aumentada, a altura da barreira aumenta rapidamente. Abaixo de $R_{OO} = 2.6 \text{ \AA}$, um potencial simétrico com mínimo único é obtido.

FIG. 3 - CURVAS DE POTENCIAL PARA TRANSFERÊNCIA DE PRÓTON EM $[H_2O...H...OH_2]^+$

CAPITULO II

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

I.1 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X POR UM ÁTOMO.

Quando um feixe de raios-x interage com a matéria espalhando ocorrem dois processos, o espalhamento coerente ou Thomson e o espalhamento incoerente ou Compton (Blundell,1976).

O espalhamento Thomson ocorre quando a radiação-x atinge um elétron livre, a influência do campo eletromagnético flutuante da onda incidente força o elétron a oscilações da mesma frequência que a onda incidente. A carga oscilante forma a fonte de um raio-x espalhado secundariamente, o qual é do mesmo comprimento de onda que a radiação incidente mas difere na fase por 180° . Todos os raios espalhados de um único elétron tem a mesma relação de fase do feixe incidente. Por isso o espalhamento é coerente.

A teoria eletromagnética deste processo de espalhamento, desenvolvida por J.J.Thomson, mostra que a intensidade espalhada $I_{2\theta}$ em um ângulo 2θ de um feixe de raios-x não polarizados é dada por:

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

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente; n é o número efetivo de elétrons espalhados independentemente; r é a distância total do espalhamento; e é a carga do elétron; m é a massa do elétron; e c é a velocidade da luz. O termo $(1 + \cos^2 2\theta)$ representa a polarização parcial dos raios-x espalhados.

A relação inversa entre a intensidade espalhada e m , a massa do elétron, demonstra porque apenas os elétrons no átomo contribuem para o espalhamento coerente. A massa do próton é aproximadamente 2000 vezes a massa do elétron e por isso o próton é muito pesado para se tornar um emissor secundário.

A proporção de raios-x espalhados pela matéria é fraca. Woolfson (1970) calculou que a fração da radiação-x incidente espalhada por um "cristal" composto somente de elétrons livres e de dimensões 1mm é menos que 2%.

O poder total dos raios-x espalhados em todos os ângulos é encontrado pela integração da equação (1) através de todo espaço.

O espalhamento Compton, ou espalhamento incoerente é essencialmente um efeito de bola de bilhar. Aqui o aspecto partícula de radiação-x é enfatizado. O fóton incidente colide com um elétron e é desviado de seu caminho original com alguma perda de energia. Devido a mudança na energia existe também uma mudança no comprimento de onda do raio espalhado. Para um único átomo, considerado sozinho, o espalhamento Compton pode ser significativo em comparação ao espalhamento Thomson

especialmente em grandes ângulos de espalhamento. Contudo na difração de raios-x por um cristal, o, espalhamento coerente cooperativo de muitos átomos se torna significativamente maior que a soma das contribuições incoerentes. O espalhamento incoerente é portanto usualmente ignorado em cristalografia de raios-x.

II.2 - O ESPALHAMENTO DE RAIOS-X POR UMA MOLECULA.

Segundo Blundell,(1976) pode-se derivar a expressão para o espalhamento por uma reunião de átomos colocados em posições definidas em uma cela unitária.

Considerando o átomo 1 da figura (4),o qual está a uma distância r_1 da origem. Esta mudança na origem do centro do átomo, significa que a distância r na equação para o espalhamento por um átomo se torna $r + r_1$. Por isso o espalhamento pelo átomo 1 relativo a nova origem é:

$$f_1 = \int_{v. \text{átomo}} \rho(r) \exp (2\pi i (r_1 + r) \cdot S) dv \quad (2)$$

$$= f'_1 \exp (2\pi i r_1 \cdot S)$$

onde:

$$f'_1 = \int_{v. \text{átomo}} \rho(r) \exp (2\pi i r \cdot S) dv$$

$$\rho(r) = \text{densidade eletrônica}$$

S = é o vetor de espalhamento e por construção tem a direção bissetora entre a onda incidente e a espalhada, e módulo igual a $(2/\lambda) \sin \theta$ onde θ é o ângulo de espalhamento.

Expressões similares podem ser deduzidas para os átomos 2,3 e todos os outros átomos na cela unitária.

A onda total espalhada por todos os átomos é dada pelo vetor soma das contribuições de cada um dos átomos (fig.5). Por isso a onda total espalhada é dada por:

$$G(S) = f_1 + f_2 + f_3 + \dots + f_N$$

isto é,

$$G(S) = \sum_{j=1}^N f_j \exp (2\pi i r_j \cdot S) \quad (3)$$

FIGURA 4 - AS POSIÇÕES DOS ÁTOMOS EM UMA CELA UNITÁRIA.

A equação (3) representa a transformada molecular. A função é complexa e varia continuamente sobre todo o espaço de difração S .

FIGURA 5 - DIAGRAMA VETORIAL ILUSTRANDO A ONDA TOTAL ESPALHADA EM UMA DIREÇÃO S NO ESPAÇO DE DIFRAÇÃO PELOS SEIS ÁTOMOS.

II.3 - ESPALHAMENTO DE RAIOS-X POR UM CRISTAL.

Com o intuito de trabalhar a expressão para o espalhamento por um cristal deve-se primeiro considerar o caso de um cristal unidimensional, o qual é composto de um arranjo linear de celas unitárias com uma distância que se repete, a . A onda total espalhada pelo cristal será a soma das ondas espalhadas por cada cela unitária.

A onda espalhada pela primeira cela unitária relativa a origem é simplesmente $G(S)$. A onda espalhada pela segunda cela unitária, relativa a mesma origem, é $G(S) \exp 2\pi i a \cdot S$, já que todas as distâncias são mudadas pelo vetor a . A onda espalhada pela n -ésima cela unitária é portanto $G(S) \exp 2\pi i(n-1) a \cdot S$. Por isso a onda total espalhada é:

$$F(S) = \sum_{n=1}^T G(S) \exp 2\pi i(n-1) a \cdot S \quad (4)$$

onde T é o número total de celas unitárias.

O modo pelo qual essas contribuições individuais se adicionam pode ser visto no diagrama vetorial figura 6 (a). A onda de cada cela unitária está fora de fase com sua vizinha por uma quantidade de $2\pi a \cdot S$. Como o número de celas unitárias se torna grande, a onda espalhada, $F(S)$, será aproximadamente da mesma ordem de magnitude que $G(S)$, a transformada

molecular, a qual como já foi visto, é muito pequena para ser observada. Como então é qualquer espalhamento observado para um cristal?

O espalhamento apenas será observado quando a diferença de fase entre as ondas espalhadas por celas unitárias sucessivas for igual a um múltiplo inteiro de 2π (fig.6 (b)), isto é, $2\pi a \cdot S = 2\pi h$, ou seja, $a \cdot S = h$, onde h é um inteiro.

Sobre esta circunstância as ondas se somam construtivamente para formar uma onda espalhada significativa, a qual é proporcional em magnitude a $T \times |G(S)|$.

Em suma, para uma rede unidimensional, o espalhamento apenas será observado em uma direção particular S onde S satisfaz a equação $a \cdot S = h$.

Quando o problema é estendido para três dimensões com uma cela unitária definida pelos vetores a, b, c , a condição para difração se torna:

$$a \cdot S = h$$

$$b \cdot S = k$$

$$c \cdot S = l$$

onde h, k e l são inteiros. Essas equações são conhecidas como as equações de Laue.

FIGURA 6 - DIAGRAMAS VETORIAIS ILUSTRANDO A ONDA TOTAL ESPALHADA POR UMA MOLÉCULA EM UMA REDE CRISTALINA. (a) A DIFERENÇA DE FASE ENTRE ONDAS ESPALHADAS POR CELAS UNITÁRIAS ADJACENTES É $2\pi a \cdot S$. (b) A DIFERENÇA DE FASE É UM MÚLTIPLO INTEIRO DE 2π .

II.4 - TEORIA DE DIFRAÇÃO CINÉTICA E DINÂMICA

No espaço de dois anos após a descoberta da difração de raios-x, Darwin (Azároff,1974) produziu muitos artigos discutindo a intensidade de difração de um cristal perfeito. Sua abordagem tratava o fenômeno como um problema de difração Fraunhofer em três dimensões, e se tornou conhecida como a teoria cinemática de difração de raios-x. Por esta teoria o espalhamento de volume de um cristal era considerado independente dos outros elementos de volume e considerava os raios-x passando pelo cristal sem espalhamentos secundários. Tal tratamento da direção dos feixes difratados, e geralmente suas intensidades, com acuidade bem adequada para muitos propósitos. As suposições básicas da teoria cinemática, contudo, não são completamente justificáveis. Por exemplo, os feixes espalhados no interior do cristal podem ser reespalhados, e podem combinar novamente com o feixe primário e com um outro. Darwin rapidamente considerou isto, e fez concessão para espalhamentos múltiplos em sua teoria.

Ewald (Azároff,1974) também tratou do mesmo problema, independentemente e num maior alcance. Sua teoria, chamada de teoria dinâmica, leva em consideração todas interações ondulatórias no interior do cristal. Os feixes incidente e difratados são coerentemente emparelhados dentro do cristal e mudam de energia oscilantemente. Assim a teoria dinâmica considera o campo eletromagnético em um cristal. Para pós cristalinos finos a mesma expressão de intensidade resulta de ambas teorias. Contudo, quando a difração de cristais perfeitos grandes é considerada, a teoria dinâmica deve ser usada.

O fenômeno de difração de raios-x por cristais resulta de um processo de espalhamento no qual os raios-x são espalhados pelos elétrons dos átomos sem mudança no comprimento de onda. Um feixe difratado é produzido por tal espalhamento apenas quando certas condições geométricas são satisfeitas, as quais podem ser expressas em ambas as formas: a lei de Bragg ou as equações de Laue. O modelo de difração resultante de um cristal, incluindo ambas as posições e intensidades dos efeitos de difração, é uma propriedade física fundamental da substância, servindo não apenas para sua identificação rápida, mas também para a elucidação completa da estrutura. A análise das posições do efeito de difração leva imediatamente ao conhecimento do tamanho, formato, e orientação da cela unitária. Para localizar as posições dos átomos individuais na cela, as intensidades devem ser medidas e analisadas. O mais importante, em se tratando das posições dos átomos, para as intensidades de difração é a equação do fator de estrutura, a qual será visto mais tarde.

II.5 - FUNDAMENTOS DE DIFRAÇÃO POR CRISTAIS

II.5.1 - EQUAÇÕES DE MAXWELL

Os raios-x são uma forma de radiação eletromagnética. Quando eles interagem com a matéria, em geral, eles revelam duas propriedades de onda e partícula.

As equações de Maxwell são compostas de dois conjuntos de equações. Um conjunto descreve as interrelações de quatro campos vetoriais, o vetor elétrico E , o vetor deslocamento elétrico D , o vetor magnético H , e o vetor indução magnética B , para uma dada densidade de carga real ρ e densidade de corrente real J_t . As equações são:

$$\nabla \times H = (1/c) \partial D / \partial t + (4\pi/c) J_t \quad (5)$$

$$\nabla \times E = (-1/c) \partial B / \partial t \quad (6)$$

$$\nabla \cdot D = 4\pi \rho_t \quad (7)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (8)$$

onde a constante c é a velocidade da luz no vácuo, cujo valor numérico é aproximadamente 3×10^{10} cm/seg usando o sistema Gaussiano de unidades. Já que a carga deve ser conservada, a relação de continuidade:

$$\nabla \cdot J_t + \partial \rho_t / \partial t = 0 \quad (9)$$

se mantém no espaço e tempo.

O outro conjunto de equações de Maxwell são chamadas de equações materiais. Na presença do campo vetorial E , os materiais são eletricamente polarizados. O vetor de polarização elétrica P de materiais é definido pelo momento elétrico por unidade de volume. O vetor deslocamento D , então, é dado por:

$$D = E + 4\pi P \quad (10)$$

Similarmente, o vetor indução B pode ser expresso como:

$$B = H + 4\pi M \quad (11)$$

onde M é o vetor de polarização magnética o qual é definido pelo momento magnético por unidade de volume.

Para campos suficientemente fracos E e H , os vetores de polarização P e M podem ser assumidos como lineares com respeito a E e H , respectivamente. Então:

$$P = N E \quad (12)$$

$$M = k H \quad (13)$$

onde N e k são a susceptibilidade (polarizabilidade) elétrica e magnética,

respectivamente. Em geral, eles devem ser tensores, mas comumente podem ser assumidos como escalares.

Inserindo-os nas equações (10) e (11), pode-se escrever:

$$D = \epsilon E \quad (14)$$

$$B = \mu H \quad (15)$$

onde os fatores $\epsilon = 1+4\pi N$ e $\mu = 1+4\pi k$ são chamados a constante dielétrica e permeabilidade magnética, respectivamente. As equações (14) e (15) são representações alternativas das equações materiais (10) e (11).

Com a ajuda das equações (10) e (11), o conjunto de equações (5) a (8) pode ser escrito na forma:

$$\nabla \times B = (1/c)\partial E / \partial t + 4\pi J / c \quad (16)$$

$$\nabla \times E = (-1/c)\partial B / \partial t \quad (17)$$

$$\nabla \cdot E = 4\pi \rho \quad (18)$$

$$\nabla \cdot B = 0 \quad (19)$$

onde:

$$J = J_t + J_p \quad (20)$$

$$\rho = \rho_t + \rho_p \quad (21)$$

e ρ_t e ρ_p são dados por:

$$\rho_p = -\nabla \cdot P \quad (22)$$

$$J_p = \partial P / \partial t + c \nabla \times M \quad (23)$$

As quantidades ρ_p e J_p podem ser interpretadas como densidade de carga e densidade de corrente devido a polarização da matéria. Na verdade, elas satisfazem a relação de continuidade (9) por causa do operador (div,rot) de qualquer vetor ser identicamente nulo.

Originalmente as equações de Maxwell em suas duas formas foram estabelecidas para fenômenos eletromagnéticos macroscópicos. Isto é usado, para postular que as equações em (16) a (19) também sejam válidas para fenômenos microscópicos em qualquer escala. A confirmação do postulado vem com a comparação entre a teoria e os resultados experimentais. Do ponto de vista microscópico, ρ em (18) é a densidade de carga de núcleos e elétrons, os quais constituem a matéria. Da mesma forma, J em (16) é a densidade de corrente devida ao movimento das partículas carregadas. Obviamente elas satisfazem a relação de continuidade,(9).

As equações de Maxwell macroscópicas são interpretadas como uma média espacial das equações microscópicas da forma (16) a (19). Portanto para raios-x, estas relações devem ser usadas como as equações básicas. As equações da forma (5) a (8) podem ser usadas apenas depois das constantes materiais ϵ e μ serem conhecidas previamente.

II.5.2 - O CAMPO ONDULATÓRIO DE RAIOS-X NA MATÉRIA

O problema agora é encontrar o campo de onda eletromagnética para uma reunião de partículas carregadas e um dado campo ondulatório incidente. Em primeiro lugar deve-se considerar a constante dielétrica ϵ adequada para raios-x, a qual é derivada de um ponto de vista microscópico. Com o propósito de simplicidade, um tratamento clássico é adotado, e a matéria constituinte é assumida ser uma reunião de elétrons. Os núcleos atômicos são assumidos como fixos. Mais tarde, as equações fundamentais de D são derivadas nas formas diferencial e integral. Com isto, o conjunto de equações (16) a (19) é usado como as leis físicas microscópicas. A forma integral é aplicada a problemas de espalhamento cinemático por cristais. A forma diferencial é adequada a problemas de propagação de ondas.

II.5.2-1 - CONSTANTE DIELETRICA PARA RAIOS-X

Se um elétron livre em uma posição r é submetido a uma onda eletromagnética, o elétron é movido por força de Lorentz (isto não significa que o elétron esteja permanentemente fixo em r quando tais campos estão ausente). Então, um deslocamento adicional x , velocidade x' , e aceleração x'' são introduzidas. A equação clássica do movimento deve ser:

$$mx'' = e [E + (1/c)(V \times H)] \quad (24)$$

onde $V = X' + r'$ é a velocidade do elétron. Para campos vetoriais com a seguinte dependência temporal:

$$E = E(r) e^{-i\omega t} \quad (25)$$

$$B = B(r) e^{-i\omega t} \quad (26)$$

A velocidade e deslocamento adicionais são representados por:

$$X' = i (e/m\omega) E \quad (27)$$

$$X = (-e/m\omega^2) E \quad (28)$$

Assim a parte oscilante da polarização elétrica é dada por:

$$P = e N(r) X = (-e^2/m\omega^2) N(r) E \quad (29)$$

onde $N(r)$ é a densidade de elétrons. A densidade de corrente, de acordo com a equação (23) tem a forma:

$$J = e N(r) X' = i(e^2/m\omega) N(r) E \quad (30)$$

A parte magnética $\text{rot } M$ é desprezível já que a magnetização induzida pelo campo eletromagnético é suficientemente pequeno.

Agora, consideremos as equações de Maxwell (16) a (19)). As partes estáticas ou estacionárias de ρ e J produzem um campo vetorial estático. Já que as equações de Maxwell são lineares com respeito aos campos vetoriais e a ρ e J , pode-se separar a parte estática da parte oscilatória do campo:

$$E = E_{\text{est}} + E_{\text{osc}}$$

Assim, as partes dependentes do tempo de E e B tendo a forma (25) e (26) também satisfazem as equações de Maxwell (16) a (19)

nas quais a densidade de corrente J é dada por (30) e a densidade de carga ρ é dada pela divergência de $-P$ (22)

Sobre tais circunstâncias, as equações de Maxwell são representadas por:

$$\text{rot } B = -i(\omega/c)D \quad (31)$$

$$\text{rot } E = i(\omega/c) B \quad (32)$$

$$\text{div } D = 0 \quad (33)$$

$$\text{div } B = 0 \quad (34)$$

onde:

$$D = \epsilon E \quad (35)$$

$$\epsilon = 1 - (4\pi e^2/m\omega^2)N(r) \quad (36)$$

Obviamente, a quantidade D faz papel de um deslocamento elétrico, e ϵ pode ser interpretado como a constante dielétrica da matéria para raios-x. Introduzindo a quantidade $\chi = \epsilon - 1$, obtem-se:

$$\chi(r) = (-4\pi e^2/m\omega^2)N(r) \quad (37)$$

II.5.2-2- A FORMA DIFERENCIAL DA EQUAÇÃO DO CAMPO

Eliminando B das equações (31) e (32), obtém-se:

$$\text{rot rot } E = (\omega/c)^2 D$$

$$\text{Já que } E = D - \chi E \quad \text{e, } \text{div } D = 0$$

$$\Delta D - (1/c^2) \partial^2 D / \partial t^2 = - \text{rot rot } [\chi / (1 + \chi) D]$$

onde ω^2 é substituído pelo operador $-(\partial^2/\partial t^2)$. Em adição, já que χ é da ordem de magnitude de 10^{-5} , $[\chi / (1 + \chi)]$ pode ser substituído simplesmente por χ . Assim, finalmente,

$$\Delta D(r,t) - (1/c^2)(\partial^2/\partial t^2) D(r,t) = - \text{rot rot } [\chi(r) D(r,t)] \quad (38)$$

ou

$$\Delta D(r) + k^2 D(r) = - \text{rot rot } [\chi(r) D(r)] \quad (39)$$

$$\text{onde: } k = \omega/c \quad (40)$$

Estas são as equações fundamentais do campo vetorial $D(r,t)$ ou $D(r)$ na forma diferencial. O vetor B é derivado de $E = D / \epsilon$ pelo uso de (32).

II.5.2-3 - FORMA INTEGRAL DA EQUAÇÃO DO CAMPO

Já que (38) tem a forma de uma equação de onda não-homogênea, uma solução especial, a qual desaparece no infinito pode ser escrita:

$$D_s(r,t) = (1/4\pi) \int R^{-1} \text{rot rot} [x(r') D(r',t')] dv' \quad (41)$$

onde $R = |r - r'|$ é a distância de r' a r ; e t' é o tempo $t - R/c$. Uma solução mais geral pode ser construída adicionando qualquer solução $D_e(r,t)$ da equação de onda homogênea ($x = 0$) para a equação acima. Deste modo, a condição de contorno requerida para que o campo D tenda a um campo D_e no infinito é automaticamente satisfeita. Isto leva a:

$$D(r,t) = D_e(r,t) + (1/4\pi) \int R^{-1} \text{rot rot} [x(r') D(r',t')] dv' \quad (42)$$

Esta é uma representação integral de (38) (matematicamente falando (42) é uma equação integrodiferencial), incluindo a condição de contorno. Fisicamente, D_e implica em uma onda incidente, e o segundo termo é a onda espalhada devido ao material. Para um caso especial, no qual o campo vetorial tem a dependência do tempo, $e^{-i\omega t}$, a equação (42) reduz-se a:

$$D(r) = D_e(r) + (1/4\pi) \int R^{-1} \text{rot rot} [x(r') D(r') e^{ikR}] dv' \quad (43)$$

onde o fator comum $e^{-i\omega t}$, é omitido. As equações da forma (42) e (43) são apropriadas para tratar o problema de espalhamento.

Finalmente, é conveniente notar uma similaridade de (39) com a equação de Schrodinger independente do tempo para a onda material:

$$\Delta\psi + (8\pi^2 m/h^2) [E - V(r)]\psi = 0 \quad (44)$$

onde h é a constante de Planck; E a energia total; e $V(r)$ é o potencial escalar. De fato, pela eficácia da relação de Broglie, $(8\pi^2 m/h^2) E = K^2 = (2\pi/\lambda)^2$, λ sendo o comprimento de onda no vácuo. $(8\pi^2 m/h^2) V(r)\psi$ corresponde a $-\text{rot rot } x D$ em (39). A forma integral de (44) é:

$$\psi(r) = \psi_e(r) - (2\pi m/h^2) \int R^{-1} V(r') \psi(r') e^{ikR} dv' \quad (45)$$

Isto corresponde a (43). Em vista da similaridade das equações fundamentais para ψ e D , nós podemos esperar que as teorias de difração sejam essencialmente similares para ondas materiais e para raios-x.

II.6 - O PROBLEMA DA FASE

Para calcular a densidade eletrônica é necessário conhecer $F(hkl)$ Blundell (1976) ou seja, conhecer sua amplitude $|F(hkl)|$ e fase $\phi(hkl)$. No modelo de difração é registrado apenas a intensidade dos raios difratados, e por isso somente a amplitude pode ser medida. Toda a informação das fases é perdida. Portanto, percebe-se que é impossível determinar uma estrutura diretamente das medidas do modelo de difração registrado, já que parte da informação é perdida. O problema da determinação da fase é o problema básico em qualquer determinação de estrutura cristalina.

Existem quatro métodos pelos quais o problema da fase pode ser resolvido. São eles:

- a) Métodos diretos;
- b) Função de Patterson;
- c) Substituição isomorfa;
- d) dispersão anômala.

Métodos diretos são métodos nos quais relações matemáticas, entre os fatores de estrutura, podem ser usadas para obter informação das fases. A partir de um conjunto de dados de intensidade, exploram-se relações entre os fatores de estrutura, obtidos através de informações físicas e químicas a respeito do problema. São aplicáveis a estruturas pequenas (até 100 átomos).

A função de Patterson consiste em uma série de Fourier baseada nos coeficientes $F(hkl)^2$ observáveis experimentalmente. É essencialmente um mapa vetorial da estrutura, e é usado para moléculas contendo relativamente poucos átomos (menos que 25), e pode geralmente ser interpretado em termos de uma aproximação da estrutura. Esta interpretação pode subsequentemente ser aperfeiçoada pelo refinamento.

Substituição isomorfa é o método no qual um átomo pesado é introduzido em uma estrutura de átomos leves e é usado como um átomo marcador para obter informação da fase.

Dispersão anômala é o método pelo qual a informação da fase é obtida da informação contida no espalhamento por um átomo, cuja frequência de absorção natural é próxima ao comprimento de onda da radiação incidente. Explora-se a quebra da lei de Friedel (Miranda, 1986), $|F(h)| \neq |F(-h)|$, devido ao fenômeno de espalhamento anômalo a fim de obter informação de fases.

A próxima seção de estudo é restrita ao primeiro método citado, o qual foi utilizado na resolução das estruturas que constam deste

trabalho.

II.6.1 - MÉTODOS DIRETOS

O termo "direto" (Miranda,1986), é usado para designar uma série de métodos que se propõem a determinar fases por meios puramente matemáticos, a partir das intensidades medidas. Para estabelecer estas relações matemáticas (Oliveira,1986), é necessário introduzir informações físicas que a priori são conhecidas. Estas informações são restrições à densidade eletrônica, $\rho(r)$, a qual pode ser expressa como uma soma de Fourier. Qualquer restrição imposta à densidade eletrônica pode ser traduzida a seus coeficientes de Fourier: os fatores de estrutura. Como estes têm seus módulos medidos experimentalmente, estas restrições recaem basicamente sobre suas fases.

Inicialmente, há duas informações importantes a respeito de $\rho(r)$: a positividade e a atomicidade da função. Estas duas condições podem ser expressas como:

$$\rho(r) \propto \rho^2(r) \quad (46)$$

Esta expressão em termos dos fatores de estrutura, dá origem à equação de Sayre que será discutida mais adiante. A condição de positividade, traduzida em termos dos fatores de estrutura dá origem ao determinante de Karle-Hauptman,(1950), também descrito mais adiante.

II.6.1.1. - FATORES DE ESTRUTURA NORMALIZADOS E UNITÁRIOS

Na determinação de estruturas cristalinas, o objetivo é obter apenas as posições atômicas (Miranda,1986), e não a forma de suas distribuições. O átomo pode ser considerado como um ponto geométrico, o que significa que o fator de espalhamento atômico assume um valor constante igual ao seu número atômico. Define-se então os fatores de estrutura quasi-normalizados que são descritos pela expressão:

$$\epsilon(h) = \sigma_2^{-1/2} \sum_{j=1}^N Z_j e^{2\pi i h \cdot r_j} \quad (47)$$

onde:

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

Z é o número atômico;

h representa os índices de Miller;

r é o vetor posição do átomo j ;

e a somatória Σ , é feita sobre todos os átomos da cela unitária

O fator de normalização $\sigma_2^{-1/2}$ garante que o valor médio de $|E(h)|^2$ em todo o espaço recíproco, seja unitário.

Hauptman e Karle, (1953) introduziram o fator de estrutura normalizado $E(h)$:

$$E(h) = F(h)/\langle |F(h)|^2 \rangle^{1/2} \quad (48)$$

esta quantidade é importante, pois garante a confiabilidade das relações de probabilidade que veremos mais adiante. Os fatores de estrutura normalizados não correspondem a átomos pontuais, mas são quantidades usadas em relações de probabilidade que dão uma medida correta de probabilidade estatística das fases dos fatores de estrutura. Quando não se dispõe de nenhuma informação, supõe-se que os átomos estejam uniformemente distribuídos na cela unitária, qualquer posição é igualmente provável, para o cálculo da média em (48). Neste caso:

$$E(h) = (1/\epsilon_h) \sum_{j=1}^N \phi_j \exp 2\pi i(h \cdot r_j) \quad (49)$$

onde:

$$\phi_j = f_j / (\sum_{j=1}^N f_j^2)^{1/2} ;$$

no qual f_j é o fator de espalhamento atômico do átomo j ; e $\epsilon(h)$ é um fator que leva em consideração a simetria do grupo espacial e garante que todos os tipos de reflexões sejam igualmente considerados:

$$\langle |E(h)|^2 \rangle = 1 \quad (50)$$

para todo h .

Uma outra quantidade, utilizada nos métodos diretos, é o fator de estrutura unitário, que difere de $E(h)$ apenas por um fator de escala, sendo definido como:

$$U(h) = \sigma_1^{-1} \sum_{j=1}^N z_j \exp (2\pi i h \cdot r_j) \quad (51)$$

O valor esperado de $|U(h)|^2$ para uma estrutura de átomos iguais é dada por:

$$\langle |U(h)|^2 \rangle = \epsilon_h / N$$

ou seja, o valor esperado de $|U(h)|^2$ depende do tamanho da estrutura.

II.6.1.2 - DETERMINANTE DE KARLE-HAUPTMAN

O primeiro passo em métodos diretos para a determinação de fases, usa as desigualdades de Harker e Kasper, (1948). Usando a relação de desigualdade de Cauchy e Schwarz (Miranda, 1986), eles derivaram relações de fatores de estrutura, que em determinados casos podem fornecer informações de fases. Em termos gerais, a positividade da densidade eletrônica $\rho(r)$ permite (Oliveira, 1986), o uso das desigualdades na

obtenção das fases dos fatores de estrutura ou sinais no caso centro-simétrico.

Dado um conjunto de módulos de fatores de estrutura, suas fases possíveis não são quaisquer, mas devem ser tais que sua transformada de Fourier, ou seja, a densidade eletrônica $\rho(r)$, seja positiva em todo o espaço, o que é uma condição física (Lariucci,1984). Como esta é uma condição no espaço real (espaço dos r), deve-se levá-la para o espaço recíproco (espaço do h) (Miranda,1986). Posteriormente em 1950, Karle e Hauptman generalizaram em forma de determinantes todas relações de desigualdades existentes, impondo explicitamente a condição de positividade (não negatividade) da função de densidade eletrônica. A função de distribuição da densidade eletrônica, $\rho(r)$, descreve a estrutura de um cristal. Os máximos desta função localizam as posições atômicas. Por causa da periodicidade tridimensional, de uma estrutura cristalina, $\rho(r)$ pode ser representada por uma série de Fourier tridimensional.

Considere $\Phi(r)$ uma função arbitrária de coeficientes de Fourier dados por $x(r)$, definida no domínio da cela unitária:

$$\Phi(r) = \sum_h x(r) \exp - (2\pi i h \cdot r) \quad (52)$$

$$\text{se, } F(h) = \sum_{j=1}^N f_j \exp h \cdot r_j = |F_h| \exp i\phi_h \quad (53)$$

é hermitiano, pode-se construir a forma hermitiana:

$$\sum_h \sum_k x(-h) F(h-k) x(k) = \int_V \rho(r) |\Phi(r)|^2 dv \quad (54)$$

Expressando o lado esquerdo desta equação em forma matricial:

$$X F X^T = \int \rho(r) |\Phi(h)|^2 dv \quad (55)$$

onde X é o vetor de coeficientes de Fourier de $\Phi(r)$, X^T seu transposto conjugado e F é uma matriz quadrada de elemento geral $F_{hk} = F(h - k)$. Se $\rho(r) \geq 0$ então $X F X^T \geq 0$. Como o vetor X é arbitrário, pode-se mostrar que esta condição implica em:

$$\begin{vmatrix} F(0) & F(-h_1) & F(-h_2) & \dots & F(-h_m) \\ F(h_1) & F(0) & F(h_1-h_2) & \dots & F(h_1-h_m) \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & & \cdot \\ F(h_m) & F(h_m-h_1) & F(h_m-h_2) & \dots & F(0) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (56)$$

Este determinante pode ser de qualquer ordem que qualquer conjunto de fatores de estrutura pode ocupar a primeira linha do determinante, apenas garantindo que sejam diferentes entre si. Em geral, usa-se o determinante de fatores de estrutura unitários, que são mais eficientes (Main,1976), pois removem a dependência decrescente com $\sin \theta/\lambda$ dos F 's.

Tendo-se que $U(0) = 1$, para o determinante de ordem m :

$$D_m = \begin{vmatrix} 1 & U(-h_1) & U(-h_2) & \dots & U(-h_m) \\ U(h_1) & 1 & U(h_1-h_2) & \dots & U(h_1-h_m) \\ U(h_2) & U(h_2-h_1) & 1 & \dots & U(h_2-h_m) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ U(h_m) & U(h_m-h_1) & U(h_m-h_2) & \dots & 1 \end{vmatrix} \geq 0 \quad (57)$$

Para exemplificar, considere um determinante de ordem 3,

$$\begin{vmatrix} 1 & U(-h) & U(-2h) \\ U(h) & 1 & U(-h) \\ U(2h) & U(h) & 1 \end{vmatrix} \geq 0$$

Supondo inicialmente uma estrutura centrossimétrica, tal que: $U(h) = U(-h)$, o determinante resulta:

$$\begin{aligned} 1 - 2|U(h)|^2 - |U(2h)|^2 + 2|U(h)|^2 U(2h) &\geq 0 \\ (1 - U(2h))(1 + U(2h)) - 2|U(h)|^2 (1 - U(2h)) &\geq 0 \\ (1 - U(2h)) [1 + U(2h) - 2|U(h)|^2] &\geq 0 \end{aligned}$$

$$|U(h)|^2 \leq (1/2) [1 + U(2h)] \quad (58)$$

que é uma desigualdade de Harker-Kasper.

Para tornar claro como esta relação fornece informações sobre as fases (Lariucci, 1984), supondo que $|U(h)| = 0,6$ e $U(2h) = \pm 0,5$, a desigualdade fornece $0,36 \leq (1/2) (1 \pm 0,5)$, a qual só é satisfeita se o sinal de $U(2h)$ for positivo. Isto implica que a fase de $U(2h)$ é 2π .

Karle e Hauptman (1950), rearranjaram o determinante D_3 para que este expressasse a região de fases para um único fator de estrutura, em termos de dois outros fatores de estrutura, cujas fases sejam conhecidas.

$$|U(h) - \delta(h, k)| \leq r \quad (59)$$

onde:

$$\delta(h, k) = U(h - k)U(k) \quad (60)$$

$$r = \begin{vmatrix} 1 & U(h-k)^* \\ U(h-k) & 1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} 1 & U(k)^* \\ U(k) & 1 \end{vmatrix} \quad (61)$$

A expressão acima pode ser representada no diagrama de Argand (fig. 7).

FIGURA 7 - DIAGRAMA DE ARGAND

A fase de $F(h)$, cujo módulo é conhecido está restrita à região do arco AB. Este arco será tão menor quanto menor for o raio r do círculo centrado em f e r será tanto menor quanto maiores forem os valores de $|F(h)|$, $|F(k)|$ e $|F(h-k)|$. De uma maneira geral, quanto maior a ordem do determinante D_m (ou seja, quanto mais fatores de estrutura são conhecidos em módulo e fase) mais limitados serão os valores da fase de um fator de estrutura adicional.

II.6.1.3 - EQUAÇÃO DE SAYRE

Em 1952, Sayre, Cochran e Zachariasen (Miranda, 1986), separadamente, deram o passo seguinte no desenvolvimento dos métodos diretos. Para a aproximação da estrutura composta de átomos iguais, o que é quase verdadeiro no caso de materiais orgânicos, foi derivada uma relação exata para fatores de estrutura.

Partindo-se da suposição, de que, se $\rho(r)$ é composta de picos discretos e idênticos (Lariucci, 1984), então $\rho^2(x)$ também o será, a menos de um fator de escala e, às vezes, de um fator de forma :

$$\rho(r) \propto \rho^2(r) \quad (62)$$

Esta condição é ilustrada na figura 8, onde $\rho(r)$ é composta de "átomos" iguais e discretos. Pode-se notar que $\rho^2(r)$ possui os picos na mesma posição, porém ligeiramente maiores e com forma um pouco diferente.

FIG.8 - REPRESENTAÇÃO DE $\rho(r)$ E $\rho^2(r)$ UNIDIMENSIONAIS

$$\rho_{\text{cela}}(r) = V^{-1} \sum_{\mathbf{h}} F(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (63)$$

então:

$$\rho^2(r) = (V^{-1})^2 \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) F(\mathbf{h}') \exp(-2\pi i (\mathbf{h}'+\mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}) \quad (64)$$

Substituindo, $\mathbf{h} = \mathbf{h}'+\mathbf{k}$:

$$\rho^2(r) = (V^{-1})^2 \sum_{\mathbf{h}} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) F(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (65)$$

Em três dimensões, pode-se escrever o fator de estrutura $F(\mathbf{h})$ correspondente a $\rho(\mathbf{x})$ como:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (66)$$

e para átomos iguais:

$$F(\mathbf{h}) = f \sum_{j=1}^N \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (67)$$

Como $\rho^2(r)$ também possui N átomos nas posições $\mathbf{r}_j$, a sua transformada de Fourier, ou seja, o seu fator de estrutura $G(\mathbf{h})$ será:

$$G(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N g_j \exp(2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (68)$$

onde g_j é a transformada de Fourier de cada pico de $\rho^2(r)$. Então:

$$\rho^2(r) = V^{-1} \sum_{\mathbf{h}} G(\mathbf{h}) \exp(-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}) \quad (69)$$

Assim de (67) e (68), temos:

$$G(\mathbf{h}) = F(\mathbf{h})g/f$$

Substituindo este valor em (69) e igualando a (64), obtém-se a equação de Sayre:

$$F(\mathbf{h}) = V^{-1}(f/g) \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) F(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \quad (70)$$

Esta é uma expressão exata. Para tanto é necessário que o somatório à direita da expressão inclua um número suficiente de termos, para que a hipótese de resolução atômica seja válida.

Da equação (70), pode-se ainda derivar uma relação de fases. Tomando $|F(h)|^2$, resulta

$$|F(h)|^2 = F(h) \cdot F(-h) = V^{-1}(f/g) \sum_k F(-h)F(k)F(h-k) \quad (71)$$

O lado esquerdo desta equação é real e positivo. Se este for grande, ($F(h)$ grande) espera-se que os maiores termos da soma do lado direito, desta mesma equação, sejam também reais e positivos. Isto significa que $F(h)$ sendo grande, $F(k)$ e $F(h-k)$ também deverão ser. Então para o caso centrossimétrico:

$$S(-h)S(k)S(h-k) \sim + \quad (72)$$

e no caso não centrossimétrico

$$\phi(-h) + \phi(k) + \phi(h-k) \sim 0 \quad (73)$$

onde $S(h)$ e $\phi(h)$ representam sinal e fase de $F(h)$, respectivamente.

Pode-se observar que as expressões (72) e (73) não constituem uma relação exata. Desta forma há necessidade de um desenvolvimento de um tratamento probabilístico para o problema da fase.

II.6.1.4 - INVARIANTES ESTRUTURAIS

Embora os valores das fases dos fatores de estrutura dependam do arranjo atômico e da escolha de uma origem no cristal, há uma certa combinação de fases (Oliveira, 1986), chamadas de invariantes estruturais cujos valores são determinados pela estrutura sendo independentes da escolha da origem.

Tendo-se :

$$F(h) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i h \cdot X_j) = |F(h)| \exp i\phi_h$$

e fazendo um deslocamento da origem de ΔX ,

$$F'(h) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i h \cdot (X_j - \Delta X)]$$

$$= \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i h \cdot X_j) \exp(-2\pi i h \cdot \Delta X)$$

$$F'(h) = F(h) \exp(-2\pi i h \cdot \Delta X)$$

obtém-se que:

$$|F'(h)| = |F(h)| \text{ e } \phi'(h) = \phi(h) - 2\pi h \cdot \Delta X \quad (74)$$

Isto leva a concluir que as fases dependem da origem das coordenadas e as amplitudes não. Em experimentos de difração de raios-x obtém-se informação apenas das amplitudes, não há nenhuma informação sobre a posição da origem.

As expressões que envolvem apenas amplitudes não podem, portanto, fornecer informações sobre as fases individuais, a não ser que seja fornecida informação para alguma função das fases que seja independente da origem. Tal função é chamada "Invariante estrutural".

Para cada grupo espacial (Oliveira,1986), com exceção de P1, a origem é preferencialmente escolhida de modo a simplificar a expressão do fator de estrutura. Para um cristal com simetria espacial $P\bar{1}$, por exemplo, que tem oito centros de simetria por cela unitária, sendo um nos vértices, um no centro da cela, um no centro de cada face distinta e um na metade de cada aresta distinta, se a origem for escolhida sobre um dos centros de simetria, então:

$$\rho(r) = \rho(-r) \quad (75)$$

e

$$F(h) = F(-h) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos(2\pi i h \cdot r_j) \quad (76)$$

que é uma função real. As fases se restringem aos valores 0 ou π , que anulam a componente imaginária na expressão de $F(h)$. Portanto todos os centros de simetria são origens equivalentes. Na prática tem-se que qualquer produto de fatores de estrutura, em que a soma de seus índices seja zero, deve ser um invariante estrutural. Alguns exemplos de invariantes são:

$F(0)$ que depende apenas do conteúdo da cela unitária;

$F(h).F(-h) = |F(h)|^2$ que estabelece que as amplitudes dos fatores de estrutura são independentes da origem;

$F(-h).F(k).F(h-k)$ conhecido por invariante de três fases ou relação $\sum_2$, ou produto triplo, ou tripleto;

$F(-h).F(-k).F(-l).F(h+k+l)$ conhecido por quarteto.

II.6.1.5 - SEMI-INVARIANTES ESTRUTURAIS

Uma vez fixado o tipo de origem conveniente, ou a forma funcional dos fatores de estrutura, define-se por semi-invariante estrutural qualquer produto de fatores de estrutura que seja invariante quando se muda a origem para outro ponto equivalente (Miranda,1986). Dois pontos são "equivalentes" se estão geometricamente situados da mesma maneira em relação aos elementos de simetria.

Em dois trabalhos, Karle e Hauptman (1956,1959), descrevem as translações possíveis e as fases dos semi-invariantes, para todos os grupos espaciais centro-simétricos e não centro-simétricos.

Em geral, a escolha da origem fixa as fases, inversamente, a atribuição de valores a um conjunto de fases pode fixar a origem. Hauptman e Karle, [19], determinaram as características necessárias para que um grupo de fases fixe uma única origem.

No caso de estruturas não centro-simétricas, além da origem deve-se fixar o enantiomorfo (enantiomorfos são duas estruturas cristalinas, com mesma origem, relacionadas por diferença de fase de uma reflexão do conjunto inicial. Sendo esta diferença de fase de π radianos.). Ocorre que os fatores de estrutura de cristais enantiomorfos têm o mesmo módulo (se não considerarmos o espalhamento anômalo) e diferem apenas nos sinais das fases. Como só são medidos os módulos, o enantiomorfo deve ser fixado escolhendo-se o sinal de uma fase conveniente (Main, 1976). Note que as fases 0, π ou próximas a estes valores não discriminam o enantiomorfo.

II.6.1.6 - DEFINIÇÃO DE ORIGEM

Como as fases dos fatores de estrutura dependem da origem, com exceção dos invariantes e semi-invariantes estruturais, para definir a estrutura é necessário especificar as posições atômicas com respeito a algum ponto de referência (Oliveira, 1986).

Em cada grupo espacial existem conjuntos de pontos cuja vizinhança em termos de elementos de simetria é idêntica. A cada um destes conjuntos, chamamos de classes equivalentes.

Uma regra prática para definir a origem em qualquer grupo espacial, descrita por Hauptman e Karle (1956), é dada por:

1 - escolhe-se as reflexões não semi-invariantes, ou seja, aquelas que dependam da origem reduzindo o módulo do vetor invariante, das reflexões;

2 - dentre as reflexões que dependem da origem é necessário escolher um conjunto linearmente independente. Para garantir esta condição de independência linear, monta-se o determinante com as reflexões já reduzidos os módulos semi-invariantes,

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = \pm 1 \quad (77)$$

onde h_i , k_i , l_i , são os índices das reflexões. Se o determinante for ± 1 a condição está garantida e pode-se atribuir valores arbitrários de fase,

definindo uma origem a partir desta reflexões.

II.6.1.7 - TRATAMENTO PROBABILÍSTICO

Em 1953, Hauptman e Karle, introduziram o tratamento probabilístico como solução do problema de fase. Eles derivaram pela primeira vez a distribuição de probabilidades conjuntas de n fatores de estrutura normalizados de invariantes e semi-invariantes estruturais no caso de cristais centrossimétricos (Miranda,1986).

Posteriormente, este tratamento foi desenvolvido para o caso mais geral de estruturas não centrossimétricas (Bertaut,1955), (Klug,1958), (Naya,1964).

A seguir examina-se algumas relações de probabilidade entre as fases dos fatores de estrutura. Por meio desta relações, é possível encontrar o valor "mais provável" ao invés de saber por meio das desigualdades, os "valores possíveis".

Do ponto de vista probabilístico, o problema cristalográfico é claro: A distribuição de Karle e Hauptman, envolve n fatores de estrutura normalizados, cada qual sendo uma soma de variáveis aleatórias. Nos experimentos de raios-x, os vetores recíprocos h são conhecidos, enquanto que as posições atômicas não. É imediato identificar as coordenadas atômicas como as variáveis aleatórias. No entanto, é possível mostrar (Giacovazzo,1977),que probabilisticamente é indiferente tomar as posições atômicas, definidas continuamente na cela unitária, ou os vetores recíprocos h , que tomam valores discretos por todo o espaço recíproco. A escolha das posições atômicas como variáveis aleatórias, tem a vantagem de facilitar a introdução de informações estruturais nos cálculos dos fatores de estrutura normalizados (Krabbendam,1977). O teorema do limite central diz que a distribuição de uma soma de variáveis aleatórias independentes aproxima-se de uma gaussiana, quando o número destas variáveis aumenta. Como as variáveis estão associadas às posições atômicas, deve-se ter um número suficiente de átomos para que a distribuição da equação do fator de estrutura seja gaussiana.

II.6.1.7-1 - CASO CENTROSSIMÉTRICO

Para o caso de estruturas centrossimétricas pode-se definir uma função $P(x)$ na forma de uma distribuição Gaussiana normal :

$$P(x) = [1/(2\pi\sigma^2)^{1/2}] \exp [-(x-\langle x \rangle)^2/2\sigma^2] \quad (78)$$

onde x é a variável; $\langle x \rangle$ é o valor médio; σ^2 sua variância.

A normalização é feita fazendo: $P_+ + P_- = 1$ e a probabilidade do produto triplo $P_+(E_1 E_2 E_3)$ ser positiva é dada por:

$$P_+ = (1/2) + (1/2) \tanh(|X|\langle X \rangle/\sigma^2) \quad (79)$$

onde

$$X = E(h)E(k)E(h - k) \quad (80)$$

Calculando o valor médio e a variância admitindo que todas as posições são igualmente prováveis, obtém-se:

$$X = \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} \quad (81)$$

$$\sigma^2 = \langle |X|^2 \rangle - |\langle X \rangle|^2 = 1 \quad (82)$$

A probabilidade P_+ do invariante estrutural conhecido os sinais de $E(k)E(h - k)$ é dada por:

$$P_+(h) = (1/2) + (1/2) \tanh [\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(h)| E(k) E(h - k)] \quad (83)$$

onde $\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} = N^{-1/2}$ é calculado para estruturas de átomos iguais.

FIG.(9) - P_+ PARA ÁTOMOS IGUAIS.

Se o produto $E_k E_{h-k}$ for positivo, pode-se dizer que a probabilidade de $E(h)$ será maior que 1/2, o contrário ocorre para o produto $E_k E_{h-k}$ negativo. Pode-se inferir que E_h tem probabilidade maior que 1/2 de ser positivo, se o produto $E_k E_{h-k}$ for positivo. Quando o produto $E_k E_{h-k}$ for negativo, o valor correspondente de P_+ será menor que 1/2. Em

ambos os casos, a probabilidade de $S(E_h) = S(E_k; E_{h+k})$ é maior que 1/2.

A distribuição P_+ no caso de átomos pontuais e diferentes é obtida substituindo $(N)^{-1/2}$ por $\sigma_3 \sigma_2^{-3/2}$ em:

$$P_+(E_1) = (1/2) + (1/2) \tanh [(|E_1|E_2E_3) / N^{1/2}] \quad (84)$$

II.6.1.7-2 - CASO NÃO CENTROSSIMÉTRICO

A distribuição de probabilidade de um invariante triplo para estruturas não centrossimétricas foi deduzida por Cochran utilizando as mesmas hipóteses anteriores. A distribuição de probabilidade de ϕ_h dando o valor $\phi_h + \phi_{h-k}$ é descrita como:

$$P_o(\phi_h) = [2\pi I_o(k)]^{-1} \exp(k \cos(\phi_h - \phi_k - \phi_{h-k})) \quad (85)$$

onde I_o é a função de Bessel modificada e

$$k = k(h,k) = 2\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(h)E(k)E(h-k)|$$

A expressão tem um máximo quando:

$$\phi_h = \phi_k + \phi_{h-k}$$

Uma série de conjuntos $\phi_k + \phi_{h-k}$ calcula-se $P(\phi_h)$ por:

$$P(\phi_h) = \pi_k P_o(\phi_{h,k} | k(h,k) |) = \exp \{ \alpha_h \cos(\phi(h) - \beta(h)) \} / 2\pi I_o(\alpha) \quad (86)$$

onde

$$\alpha(h) = | \sum_k k(h,k) \exp(i(\phi_k + \phi_{h-k})) | \quad (87)$$

sendo

$$\tanh \beta(h) = [\sum_k k(h,k) \sin(\phi_k + \phi_{h-k})] / [\sum_k k(h,k) \cos(\phi_k + \phi_{h-k})] \quad (88)$$

O máximo ocorrerá para $\phi_h = \beta(h)$ dado na expressão (88), a qual é conhecida como fórmula da tangente. Ela expressa a fase de um fator de estrutura $\phi(h) = \beta(h)$ em termos das fases conhecidas para outros fatores de estrutura e é a fórmula mais empregada para determinação de fase para estruturas não centrossimétricas.

O critério utilizado para avaliar a confiabilidade de uma indicação da fase é calcular a variância V de ϕ_h para um dado conjunto $(\phi_k + \phi_{h-k})$,

$$V = (\pi^2/3 + I_o(\alpha)^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} (I_{2n}(\alpha)/n^2) + 4 I_o(\alpha)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} (I_{2n+1}(\alpha)/(2n+1)) \quad (89)$$

Este resultado foi originalmente obtido por Karle & Karle (1966). Como se espera, quanto maior k , menor a variância; K está ligado a dois fatores importantes: módulos de E grandes e alto índice de relação

com os outros E's.

Estes resultados são de extrema importância no processo de determinação de fase de estruturas pequenas (até 100 átomos na unidade assimétrica).

II.6.1.8 - MÉTODO DE MULTISSOLUÇÃO

O método de multissolução (Germain, 1968), sistematiza o processo de determinação de fases com base nos resultados obtidos nas seções anteriores.

Neste método, atribui-se valores numéricos a um conjunto de fases inicialmente desconhecidas. O conjunto inicial é convenientemente escolhido levando-se em conta dois fatores importantes: módulo de E altos e grande número de relações a várias outras reflexões, via invariantes estruturais. O procedimento usado para obter este conjunto é chamado de convergência e é descrito por Germain, Main & Woolfson (1968). Os valores numéricos são atribuídos de acordo com o procedimento de permutação chamado "inteiros mágicos" descritos por Main (1976).

Após atribuir valores ao conjunto inicial, usa-se a fórmula da tangente ou uma forma otimizada desta, descrita por Hull e Irwin (1978), para calcular as fases do restante das reflexões. Para cada grupo de fases, calcula-se um valor que represente a consistência entre os dados observados e o modelo, chamado de figura de mérito. A análise dos mapas de E's obtidos a partir do conjunto de fases calculadas permite verificar se a solução foi encontrada ou ao menos parte dela. Caso não possa ser encontrada a solução será necessário reestudar os diversos passos tomados.

A seguir, são descritos os principais passos do método de multissolução (Miranda, 1986).

- (1) - São calculados os módulos dos fatores de estrutura normalizados a partir das intensidades medidas.
- (2) - Das reflexões medidas, são consideradas apenas as de maior intensidade, em número suficiente para distinguir com clareza as moléculas no mapa de Fourier, se lhes forem atribuídas fases corretas. Isto representa de 6 a 10 reflexões por parâmetro a ser determinado, descontando átomos de hidrogênio.
- (3) - O passo seguinte, é selecionar um conjunto inicial de reflexões que, através da fórmula da tangente, determinem um maior número de fases, e com a maior confiabilidade possível. Em outras palavras, encontrar o conjunto de reflexões que estejam envolvidas num maior número de relações e ao mesmo tempo tenham maiores módulos.

A grandeza que caracteriza este critério de seleção, a qual não depende das fases, é:

$$\alpha_{hes}^{\alpha} \sum_j G_{hk_j} (I_1(G_{hk_j})) / (I_0(G_{hk_j})) \quad (90)$$

onde I_0 e I_1 são funções de Bessel modificadas.

As reflexões de α_h mais baixas são eliminadas bem como as relações $(\phi_{-h} + \phi_k + \phi_{h-k})$ que as envolve, conforme mostra o diagrama da fig.(10).

FIG.10 - DIAGRAMA DE PROCESSOS DE CONVERGÊNCIA

(4) - O processo de determinação de fases através da fórmula da tangente (2.4.47) tem início com as fases que definem a origem e enantiomorfo, as indicadas pelas relações ($\phi_{-h} = \phi_k^+ - \phi_k$), e mais um conjunto de fases atribuídas, cujos valores são permutados de maneira a cobrir uniformemente o diagrama de Argand (fig.7), desta forma gerando as múltiplas soluções do problema.

(5) - Atribuindo-se valores numéricos às fases do conjunto inicial, pode-se determinar novas fases usando a fórmula da tangente (88). Neste estágio inicial, as novas fases são definidas por um número muito pequeno de indicações e é conveniente pesar cada contribuição na fórmula da tangente de acordo com a confiabilidade da indicação (Hull & Irwin, 1978).

(6) - Agora que as fases de todos os conjuntos foram calculados, calcula-se "figuras de mérito", baseadas em propriedades que o conjunto correto de fases deve ter, a fim de analisar a consistência de cada conjunto.

Alguns exemplos de figuras de mérito utilizadas são:

(a) - Figura de meio absoluto (Woolfson, 1976).

A primeira figura de mérito utilizada é:

$$Z = \sum_h \alpha_h \quad (91)$$

onde α_h é definido por:

$$\alpha_h = \{ [\sum_h k(h,k) \cos[\phi(h) + \phi(h-k)]]^2 + [\sum_h k(h,k) \sin[\phi(k) + \phi(h-k)]]^2 \}^{1/2}$$

Quanto melhores as indicações de fase, maiores os valores de α e consequentemente de Z . No entanto, é necessário estabelecer um padrão absoluto de qualidade da solução. Neste sentido, é definida a figura de mérito absoluta:

$$M_{abs} = (Z - Z_{al}) / (Z_{es} - Z_{al}) \quad (92)$$

onde $Z_{es} = \sum_h \alpha_{es}$

onde α_{es} é definido por (90) e Z_{al} é o caso extremo da inconsistência dos dados, calculados a partir de valores esperados para distribuições aleatórias.

$$Z_{al} = \sum \langle \alpha_h^2 \rangle_{al}^{1/2} = \sum_h (\sum_j G_{hk_j}^2)^{1/2} \quad (93)$$

Para soluções incorretas, Z tende a Z_{al} e M_{abs} tende a zero. Quanto mais próxima a solução proposta estiver da verdadeira, mais próximo o valor de M_{abs} estará da unidade.

(b) - Figura de mérito ψ_0 (Woolfson, 1976).

$$\psi_o = \sum_h \sum_{k_j} E_{k_j} E_{h-k_j} \quad (94)$$

onde a soma sobre k_j cobre todas as relações disponíveis e da soma h contam apenas as reflexões com $|E_h|$ pequenos ou nulos. Para o conjunto correto de fases, espera-se que ψ_o seja pequeno, uma vez que a soma k_j é essencialmente uma seleção das contribuições da equação de Sayre.

(c) - Índice R (Karle & Karle, 1966), (fator de concordância ou fator residual)

$$R = (\sum_h |E_o(h)| - |E_c(h)|) / (\sum_h |E_o(h)|) \quad (95)$$

onde $|E_o(h)|$ são módulos de fatores de estrutura normalizados observados e $|E_c(h)|$ os calculados de acordo com:

$$E_c(h) = k \sum_{k_j} E_{k_j} E_{h-k_j} \quad (96)$$

e k é uma constante de normalização que garante:

$$\sum_h |E_o(h)|^2 = \sum_h |E_c(h)|^2 \quad (97)$$

Assim tem-se que, quanto menor R , melhor será o modelo encontrado.

A partir desta etapa, são consideradas apenas as soluções de melhores figuras de mérito. O que ocorre na maioria das vezes é que o conjunto de fase encontrado não satisfaz as três figuras de mérito ao mesmo tempo (Lariucci, 1984). Pode ser bom para uma, mas ruim para outra. Para solucionar este problema foi definida uma figura de mérito combinada envolvendo Z , ψ_o e R :

$$C = w_1 [(M - M_{\min}) / (M_{\max} - M_{\min})] + w_2 [((\psi_o)_{\max} - \psi_o) / ((\psi_o)_{\max} - ((\psi_o)_{\min}))] + w_3 [(R_{\max} - R) / (R_{\max} - R_{\min})] \quad (98)$$

onde w_1 , w_2 , w_3 são pesos geralmente tomados como unitários.

Desta forma, C é melhor figura de mérito do que Z , ψ_o ou R consideradas separadamente, e C deverá ser máximo para o melhor conjunto de fases.

(7) - Finalmente, mapas de Fourier das melhores soluções são construídos de tal forma que se possa analisar a consistência da solução do ponto de vista químico e estéreo químico (Main, 1978).

Em geral, a maioria dos átomos se apresentam no final desta sequência de passos. Os átomos que não aparecem podem ser encontrados por

meio de sínteses de Fourier consecutivas, que nada mais é do que calcular a densidade eletrônica usando como coeficientes da série de Fourier os fatores de estrutura normalizados com as fases atribuídas. A densidade eletrônica apresentará picos em determinados lugares, sendo estes, posições possíveis para os átomos. As alturas desses picos são proporcionais ao número de elétrons, assim, os maiores picos devem estar relacionados com os átomos que possuem maior número de elétrons. De qualquer forma, as posições atômicas obtidas da interpretação destes mapas são aproximadas e devem passar por um estágio de refinamento. Para tanto, utiliza-se o "método de mínimos quadrados", apresentado a seguir.

II.7 - REFINAMENTO POR MÍNIMOS QUADRADOS

A aplicação dos métodos descritos anteriormente como resultado um modelo aproximado para a estrutura. O uso do método de mínimos quadrados, neste estágio do problema, otimiza o modelo até o ponto que os dados experimentais permitirem (Oliveira, 1986). O conjunto inicial de átomos que formam o modelo aproximado, descrito por um certo número de parâmetros, permite o cálculo dos fatores de estrutura $|F_o(h)|$ para todos os valores de h medidos. O "melhor" modelo será aquele que minimize, com algum critério, convenientemente definido, a discrepância entre os fatores de estrutura observados e os calculados a partir do modelo. Pode-se conseguir isto minimizando, por exemplo, a função:

$$M = \sum_h w_h (|F_o(h)| - k|F_c(h)|)^2 \quad (99)$$

onde w_h é um peso aplicado a cada uma das reflexões levando em consideração a precisão e o erro estatístico de cada medida.

A função M é função dos parâmetros que definem o átomo. Como a solução é aproximada a função M deve ter um valor mínimo, ou seja:

$$\partial M / \partial P_i = 0 \text{ com } i = 1, 2, \dots, m \quad (100)$$

onde m é o número total de parâmetros.

O sistema de equações observacionais é:

$$|F_o(h)| = k|F_c(h)| = k \left| \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i h \cdot r_j \right| \quad (101)$$

onde $|F_o(h)|$ são valores dos fatores de estrutura obtidos experimentalmente, $|F_c(h)|$ seus valores teóricos dados por:

$$F(h) = \sum_{j=1}^N f_j \exp h \cdot r_j = |F_h| \exp i\phi_h$$

e k é um fator de escala, o sistema é não linear com relação às incógnitas

r_j , e também sobredeterminado. Logicamente, não tem solução exata, por este motivo, a melhor solução pode ser obtida por mínimos quadrados.

De posse do modelo, é possível linearizar o sistema (101) desenvolvendo cada equação em série de Taylor e tomando apenas o termo de primeira ordem:

$$k|F_c(h)| \propto k|F_c(h)||_{\{P_{oj}\}} + k \sum_{j=1}^m (\partial F_c(h) / \partial P_j)|_{\{P_{oj}\}} \Delta P_j \quad (102)$$

onde m é o número total de parâmetros, P_j e P_{oj} seus valores aproximados.

Substituindo (101) em (102) obtém-se um sistema linear sobredeterminado para os ΔP_j .

Para avaliar a consistência entre o modelo encontrado, por mínimos quadrados e a estrutura real, define-se o índice de discordância R , dado por:

$$R = [\sum_h (|F_o| - k |F_c|)] / [\sum_h |F_o|^2] \quad (103)$$

Outro índice utilizado é o índice de discordância ponderado R_w dado por:

$$R_w = \{ [\sum_h w_h (|F_o| - k |F_c|)^2] / [\sum_h w_h |F_o|^2] \}^{1/2} \quad (104)$$

CAPITULO III

CONSIDERAÇÕES SOBRE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E FATORES QUE AFETAM AS INTENSIDADES DIFRATADAS

III.1 - INTRODUÇÃO

Os principais meios usados para detectar feixes de raios-x são telas fluorescentes, filme fotográfico, e "esquemas" de ionização, (Cullity,1967).

Para uma descrição qualitativa do fenômeno de difração em redes cristalinas exemplifica-se neste capítulo apenas o método do filme fotográfico, por ter sido a etapa inicial dos experimentos deste trabalho.

O filme fotográfico é afetado pelos raios-x da mesma forma que pela luz visível, e este é o meio de detecção de feixes de raios-x mais amplamente usado. Todavia, a emulsão no filme fotográfico comum é muito fina para absorver grande quantidade da radiação-x incidente, e apenas absorver raios-x pode ser insuficiente para o enegrecimento do filme. Por esta razão, filmes de raios-x são feitos com camadas bastante espessas de emulsão em ambos os lados para aumentar a absorção total.

Devido ao fato do coeficiente de absorção de massa de qualquer substância variar com o comprimento de onda, segue que a sensibilidade do filme, isto é, a quantidade de enegrecimento causada pelos feixes de raios-x da mesma intensidade, depende do comprimento de onda.

A técnica mais precisa utilizada para medir as intensidades dos feixes difratados é por meio de contadores proporcionais e de cintilação, capazes de contar quanta individuais dando uma estimativa mais direta da intensidade dos raios-x, que o filme fotográfico. Isto levou a um aumento no interesse por esta técnica e ao desenvolvimento de difratômetros totalmente automáticos, como o CAD-4 da Enraf-Nonius. A alta velocidade e precisão dos difratômetros e o fato de que cada reflexão é registrada ao mesmo tempo em que é medida, permite um processamento rápido dos dados através do uso de um computador (Oliveira,1986).

O aparelho utilizado na solução das estruturas deste trabalho foi um difratômetro CAD-4 da Enraf-Nonius.

III.2 - A REDE RECÍPROCA

Correspondendo a qualquer rede cristalina, pode ser construída uma rede recíproca, assim chamada porque muitas de suas propriedades são recíprocas àquelas da rede cristalina (Cullity). Supondo que a rede cristalina tenha uma cela unitária definida pelos vetores a_1 , a_2 , a_3 . Então a rede recíproca correspondente tem uma cela unitária definida pelos vetores b_1 , b_2 e b_3 , onde:

$$b_1 = (a_2 \times a_3) / V, \quad (105)$$

$$b_2 = (a_3 \times a_1) / V, \quad (106)$$

$$b_3 = (a_1 \times a_2) / V, \quad (107)$$

e V é o volume da cela unitária cristalina.

O arranjo de pontos da rede recíproca descreve completamente o cristal, no sentido de que cada ponto da rede recíproca está relacionado a um conjunto de planos no cristal e representa a orientação e o espaçamento daquele conjunto de planos.

A maneira de definir os vetores b_1 , b_2 , b_3 em termos dos vetores a_1 , a_2 , a_3 dá à rede recíproca certas propriedades descritas a seguir:

(1) Um vetor S_{hkl} partindo da origem da rede recíproca para qualquer ponto da mesma, de coordenadas, hkl é perpendicular ao plano na rede cristalina cujos índices de Miller são hkl . Este vetor é dado em termos de suas coordenadas pela expressão:

$$S_h = h b_1 + k b_2 + l b_3 \quad (108)$$

(2) O comprimento do vetor S_{hkl} é igual ao recíproco do espaçamento d dos planos hkl , ou

$$S_{hkl} = 1 / d_{hkl}$$

III.2.1 - Relação entre o espaço recíproco e o fenômeno de difração

As equações de Laue podem ser escritas na seguinte forma:
(Oliveira,1986)

$$S_h \cdot a/h = 1 \quad (109a)$$

$$S_h \cdot b/k = 1 \quad (109b)$$

$$S_h \cdot c/l = 1 \quad (109c)$$

Subtraindo duas a duas as expressões anteriores obtém-se:

$$S_h (a/h - b/k) = S_h \cdot d_1 = 0 \quad (110a)$$

$$S_h (a/h - c/l) = S_h \cdot d_2 = 0 \quad (110b)$$

$$S_h (b/k - c/l) = S_h \cdot d_3 = 0 \quad (110c)$$

Segundo estas relações o vetor $\vec{S}_h$ é perpendicular ao plano formado pelos três vetores $\vec{d}_1$, $\vec{d}_2$, $\vec{d}_3$. A distância d_{hkl} deste plano à origem é dada pela projeção de qualquer um dos vetores $\vec{a}/h$, $\vec{b}/k$, $\vec{c}/l$ na direção do vetor de espalhamento $\vec{S}_h$.

$$d_{hkl} = \vec{a}_1/h \cdot \vec{S}_h / S_{hkl} = \vec{a}_1/h \cdot (h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3) / S$$

$$d_{hkl} = 1 / S$$

como mostrado nas propriedades da rede recíproca.

Fig. 11. - Relação entre o vetor $\vec{S}_h$ e o plano hkl

III.2.2 - Lei de Bragg

A realização de Bragg, segundo Blundell (1976), foi visualizar o espalhamento de raios-X por um cristal em termos de reflexões dos planos de átomos já em 1913. Os raios-X são espalhados com um ângulo de reflexão igual a θ (Fig. 12), estando os raios incidente e difratados no mesmo plano que a normal aos planos difratantes. A interferência construtiva entre os raios espalhados, pelos sucessivos planos no cristal, apenas aparecerá se a diferença de caminho entre os raios for equivalente a um número inteiro de comprimentos de onda. Sendo d a separação entre planos sucessivos de átomos, a diferença de caminho entre os raios 1 e 2 é $AB + BC = 2d \sin \theta$. Então, para que a interferência seja construtiva:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Lei de Bragg} \quad (111)$$

onde λ é o comprimento de onda de raios-X e n é inteiro. Esta equação fundamental prediz a posição no espaço de qualquer raio difratado. Assim, o difratograma de primeira ordem de um conjunto particular de planos ocorrerá em um ângulo θ , o qual satisfaz a Lei de Bragg para $n = 1$; o difratograma de segunda ordem ocorrerá em $n = 2$ e assim por diante.

Fig. 12 - Lei de Bragg

A condição para a difração de raios-X por um cristal pode ser expressa tanto em termos da Lei de Bragg, quanto em termos das equações de Laue.

Ewald, em 1921, propôs uma construção geométrica simples a qual abrange ambas estas leis e demonstrou uma forma mais proveitosa na descrição da difração, que é mostrada na Fig. 13. Uma esfera é desenhada com centro no cristal (c) e raio $1/\lambda$. A origem da rede recíproca é colocada em um ponto O, onde o feixe de raios-X é incidente, e viajando em uma direção AC, encontra a esfera. A condição para que um raio particular, CB, seja um raio difratado, é: Raios x serão difratados na direção CB se o ponto B representa um ponto da rede recíproca, isto é, o vetor OB é um vetor da rede recíproca do tipo:

$$\mathbf{S}_h = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (112)$$

onde $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*$ e $\mathbf{c}^*$ são os parâmetros da rede recíproca.

Para trazer a reflexão hkl à posição de difração, o cristal deve ser girado de tal modo que este ponto particular da rede recíproca corte a esfera de reflexão.

O fator de escala λ , comprimento de onda, é tomado no cálculo das dimensões da rede recíproca e o raio da esfera de Ewald é unitário.

Fig. 13 - A construção de Ewald.

III.3 - Método de Weissenberg

Em 1924, K. Weissenberg propôs um método fotográfico para registrar os feixes difratados por um monocristal, de tal forma que cada ponto do filme possa ser indexado (Azároff,1968). Com este método, cada reflexão pode ser examinada individualmente permitindo a verificação de extinções sistemáticas que dão informações a respeito do grupo espacial.

A figura (14) mostra a geometria de difração na câmera de Weissenberg.

Fig. 14 - Método de Weissenberg segundo a construção de Ewald.

O cristal girante é colocado no eixo de um cilindro metálico contendo uma fenda anular (Azároff,1968). Ao girar o cristal, pontos do espaço recíproco entram em condição de difração. Os pontos do espaço recíproco do tipo $hk/$ (fig.14a) geram feixes com direção determinada, em outras palavras formam um cone de difração. Quando este cone intercepta o filme cilíndrico indicado na figura 14, todas estas reflexões são impressas numa linha no filme (fig.14b).

O eixo girante no qual o cristal é montado é acoplado a um mecanismo que faz com que o filme translate (paralelo ao eixo de rotação) durante a rotação do cristal. Assim, enquanto o cristal irradiado roda, causando a entrada de sucessivos pontos da rede recíproca na esfera de reflexão, o filme está se movendo continuamente. Assim as reflexões sucessivas que emanam do cristal, são registradas no filme que é deslocado por uma quantidade finita. Cada fotografia de Weissenberg grava as reflexões para uma camada da rede recíproca, decomposta em porções diferentes do filme.

Usando-se fendas colocadas em posições especiais, é possível

Imprimir no filme somente reflexões com mesmo valor de ν . Ao fazer esta escolha, determina-se um dos índices das reflexões, por exemplo $hk/$, $l=1,2,3...$. Dado o valor de ν_n é possível calcular l . Uma vez que o filme movimenta-se de modo sistemático acoplado com o movimento do cristal, as reflexões $hk/$ que antes se concentravam numa linha, se espalham por todo o plano do filme. Desta maneira, cada filme representará um plano do espaço recíproco sendo possível encontrar os índices h e k de cada reflexão de acordo com sua posição.

III.4 - Difratorômetro Automático CAD4

Para a resolução de estruturas a forma mais conveniente é registrar as intensidades de reflexões automaticamente por contagem em detetores.

O difratômetro CAD4 foi introduzido pela primeira vez na Reunião Internacional de Cristalografia em Stany Braak, 1969 (Enraf-Nonius, 1977). Ele utiliza uma nova geometria chamada Kappa que oferece uma série de vantagens em relação a geometria Euleriana, tais como, diminuição das obstruções físicas e com um aumento no espaço, possibilitando o uso de vários acessórios de baixa temperatura, células de alta e baixa pressão entre outras, para a coleta dos dados. A geometria do CAD4 mostrada na Fig. 15 é tal que o feixe incidente e o difratado, a ser medido, estão ambos no chamado plano horizontal. Ressalta também os graus de liberdade do aparelho.

Fig. 15 - Difratorômetro automático CAD4.

O feixe incidente é fixo, enquanto o detetor, contador de fótons difratados, gira em torno do eixo 2θ , no plano horizontal. O cristal é

montado na cabeça goniométrica que se localiza no centro do aparelho, na intersecção do plano horizontal com o eixo 2θ . Para que possa ser integralmente banhado pela radiação incidente, o cristal deve ter dimensões aproximadas de 0,3 mm ou menos (Miranda,1986).

São três os graus de liberdade do goniômetro. A cabeça goniométrica é montada no eixo azimutal, ϕ , que por sua vez é apoiado no bloco Kappa. Este gira ao redor do eixo K e é montado sobre o bloco ω , sobre a base do aparelho. O eixo ω coincide com o eixo 2θ e faz um ângulo de 50° com o eixo K. Na posição $K = 0^\circ$, o eixo azimutal também coincide com os eixos 2θ e ω .

Define-se um sistema de coordenadas cartesianas (x,y,z) fixo à cabeça goniométrica da seguinte maneira: a origem do sistema coincide com o centro do aparelho. Quando os ângulos difratométricos são nulos, o vetor x é dirigido à fonte de radiação, z é tomado verticalmente e y completa o sistema ortogonal direito, conforme pode ser visto na fig.15.

A rotação completa do cristal é feita pela operação composta:

$$W(\omega) \cdot K(k) \cdot \Phi(\phi)$$

onde as letras maiúsculas indicam operadores de rotação em torno dos eixos difratométricos ω , k e ϕ . As minúsculas indicam os ângulos de rotação. A sequência de operações reflete a montagem dos blocos do aparelho.

Partindo da posição $\omega = k = \phi = 0^\circ$, nota-se que a operação $\Phi(\phi)$ é equivalente a rotação $Z(\phi)$; $K(k)$ corresponde a uma rotação imaginária $Y(50^\circ)$, que leva à coincidência os eixos K e Z, em seguida, uma rotação $Z(k)$ e outra $Y(-50^\circ)$; finalmente a operação $W(\omega)$ corresponde a $Z(\omega)$.

O posicionamento para a medida de uma reflexão exige que o vetor S da mesma, seja trazido ao plano horizontal. Para tanto, é necessário a determinação da orientação absoluta do sistema de coordenadas recíprocas a, b e c, com relação ao sistema x, y, z fixo à cabeça goniométrica, como será visto a seguir.

III.4.1 - LOCALIZAÇÃO E CENTRAGEM DAS REFLEXÕES

Para se determinar a cela unitária de um cristal, é necessário que o difratômetro tenha armazenado as posições angulares de um certo número de reflexões (máximo de 25). Estas são obtidas através da varredura automática de uma certa região do espaço recíproco, de forma sistemática, especificada pelo operador.

A centragem de uma reflexão é exatamente determinar a posição da reflexão. Ela envolve ajustar o cristal na melhor posição de difração e medir a intensidade nesta posição (Oliveira,1986).

III.4.2 - DETERMINAÇÃO DA MATRIZ DE ORIENTAÇÃO E COLETA DE DADOS

O monocristal deve ter, quando possível, faces bem definidas e dimensões pequenas para minimizar e eventualmente corrigir, os efeitos de absorção dos raios-x pelo cristal. Usualmente, estas dimensões não devem ultrapassar 0,3 mm.

Estando o cristal centrado na intersecção dos eixos do goniômetro é necessário encontrar a orientação do sistema cristalino recíproco em relação ao sistema fixo X Y Z da cabeça goniométrica, que é composto dos vetores de espalhamento das reflexões armazenadas e ainda de outros vetores, resultados das somas e subtrações dos mesmos. Deste conjunto, três vetores são selecionados para comporem os parâmetros da cela recíproca, seguindo os seguintes critérios:

- a^* = menor vetor da lista ;
- b^* = o menor e "mais perpendicular" a a^* possível ;
- c^* = o menor e "mais perpendicular" a a^* e b^* possível.

Estes três vetores formam a base do espaço recíproco a partir da qual todas as reflexões são indexadas, usando o processo de mínimos quadrados. Novas recentragens e a substituição de alguns vetores do conjunto inicial, por outros encontrados pelo método tentativo, permitem obter os parâmetros mais precisos, e finalmente a matriz de orientação absoluta procurada.

Conhecendo a orientação absoluta do sistema recíproco a^* b^* c^* é possível posicionar qualquer vetor de espalhamento S em condição de difração e medir a intensidade da reflexão.

A medida da intensidade integrada neste trabalho foi feita utilizando varredura $\omega - 2\theta$ na qual ambos, cristal e detetor, se movimentam de forma acoplada, numa relação de 1:2.

A medida do perfil das intensidades é dividida em passos, sendo que os primeiros e os últimos 16 passos, são reservados para medidas da radiação do fundo, à direita e à esquerda, conforme mostra a fig. 16.

FIGURA 16 - PERFIL DA REFLEXÃO

Inicialmente, faz-se uma pré-varredura com velocidade especificada pelo operador, desta calculam-se a intensidade e seu desvio padrão:

$$I = I_0 - 2(I_D + I_E) \quad (113.1)$$

e

$$\sigma(I) = [I_0 + 4(I_D + I_E)]^{1/2} \quad (113.2)$$

onde I_0 é a intensidade medida na região II da figura e I_E e I_D são as intensidades de fundo medidas expectativamente nas regiões I e III. De acordo com a razão $I/\sigma(I)$ da pré-varredura, determina-se se a reflexão é considerada observada, não observada ou se é necessária nova medida com velocidade mais baixa. Neste caso, as intensidades e seus desvios padrão são remedidos.

III.5 - FATORES QUE AFETAM A INTENSIDADE

A manipulação preliminar dos valores de intensidade, obtidas das medidas feitas pelo difratômetro e afetadas por uma série de fatores que dependem do método utilizado para a coleta de dados da polarização do feixe de raios-x, da forma e dimensão do cristal entre outros, é chamada de "redução de dados", que permite calcular $|F_0'(h)|$ e $\sigma(|F_0'(h)|)$ (desvio padrão).

Os fatores inerentes ao processo experimental que afetam as intensidades, serão descritos a seguir.

III.5.1 - FATOR DE POLARIZAÇÃO

Para o caso do feixe de raios-x com uma dada polarização, a onda espalhada é proporcional ao número de elétrons, ou seja, os elétrons espalham a radiação eletromagnética segundo o modelo de Thomson (Compton & Allison, 1967).

$$I_0/I = e^4 \cdot \sin^2 \phi / r^2 \cdot m_e^2 \cdot c^4 \quad (114)$$

onde:

ϕ = é o ângulo formado pela direção de oscilação do elétron e a direção de propagação da onda espalhada ;

I_0 = intensidade da radiação espalhada na direção ϕ ;

I = intensidade do feixe incidente ;

e = carga do elétron ;

m_e = massa do elétron ;

c = velocidade da luz ;

r = distância da partícula que oscila ao ponto de observação.

Em experiências com raios-x, os feixes incidentes são não polarizados. Este fato faz com que a intensidade espalhada seja reduzida de um fator P , que corrige o efeito do feixe difratado ser polarizado. P , fator de polarização é dado por:

$$P = [1/2 + 1/2(\cos^2 2\theta)] \quad (115)$$

III.5.2- FATOR DE LORENTZ

Devido ao fato do cristal real ser finito e imperfeito, com caráter mosaico, o raio-x incidente será difratado numa faixa angular pequena, centrada no ângulo de Bragg da reflexão. Quando um feixe de raios-x monocromáticos paralelos incide em um cristal que gira à uma velocidade angular uniforme em torno de um eixo (fig.17a), de tal forma que os pontos do espaço recíproco entrem em condição de difração, os feixes difratados não surgirão instantaneamente, a intensidade aumentará até atingir um valor máximo e depois decairá (fig.17b). Ao girar o cristal, os pontos do espaço recíproco cruzam a esfera de Ewald com velocidades diferentes. O fator de Lorentz tem como objetivo corrigir estas diferenças, e como o fator depende da forma em que um ponto recíproco é levado a interceptar a esfera de Ewald, o fator de Lorentz é diferente para cada aparelho experimental. No caso do difratômetro CAD4 (Buerger, 1960), a intensidade medida de cada reflexão deve ser dividida pelo valor

$$L = 1/\text{SEN } \theta_B \quad (116)$$

chamado de fator de Lorentz, onde θ_B é o ângulo de Bragg da reflexão.

FIGURA 17

III.5.3 - FATOR DE ABSORÇÃO

Quando os raios-x interagem com a matéria, parte de sua energia é absorvida pelo material. A extensão com que este fenômeno ocorre em cristais pequenos, usados na análise de estruturas, depende da densidade média de elétrons no cristal, do comprimento do caminho percorrido pelos raios-x no cristal e do comprimento de onda λ (Buerger, 1960). Podemos então, escrever a equação para a intensidade incidente:

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (117)$$

onde:

I_0 = intensidade incidente ;

μ = coeficiente de absorção linear ;

$x = x_1 + x_2$, é o caminho que o feixe percorre dentro do cristal.

Define-se como coeficiente de transmissão, a razão:

$$T_r = I/I_0 \quad (118)$$

como I depende do caminho percorrido (fig.18), a equação deve ser integrada.

$$T_r = \int I \, dv / \int I_0 \, dv = \int V e^{-\mu x} \, dv / V \quad (119)$$

onde V é o volume total do cristal.

FIGURA 18 - O CAMINHO PERCORRIDO PELA RADIAÇÃO ESPALHADA POR ELEMENTO DE VOLUME dv DO CRISTAL

Para efetuar o cálculo de T é necessário conhecer a forma do cristal e a sua orientação em relação aos feixes incidentes e difratados. Para conseguir isto, basta encontrar um volume aproximado, conhecendo as dimensões do cristal para cada face indexada. O coeficiente de absorção linear μ é calculado a partir da composição química, densidade e os coeficientes de absorção massica (μ/ρ) de cada um dos elementos, os quais são tabelados (Cromer & Libermann, 1970).

μ é expresso por:

$$\mu = G [P_1(\mu/\rho)_1 + \dots + P_n(\mu/\rho)_n] \quad (120)$$

onde:

n é o número de tipos diferentes de átomos, ρ é o volume específico do cristal. $P_1, P_2, \dots, P_n$ são as frações em peso e G é a densidade do cristal.

No cálculo de intensidades relativas, o fator de absorção é independente de θ para uma amostra de superfície plana fazendo ângulos iguais com os feixes incidente e difratado. Esta independência de θ é devido ao balanceamento exato de dois efeitos opostos. Quando θ é pequeno, a área da amostra irradiada pelo feixe incidente de seção transversal fixa é grande, mas a profundidade efetiva da penetração de raios-x é pequena; quando θ é grande, a área irradiada é pequena, mas a profundidade de penetração é relativamente grande. O efeito na rede é que o volume irradiado efetivo é constante e independente de θ . Absorção ocorre em qualquer caso, e quanto maior o coeficiente de absorção da amostra, menor a intensidade dos feixes difratados. É importante notar que a absorção diminui as intensidades de todos os feixes difratados pelo mesmo fator e portanto não entra no cálculo de intensidades relativas (Cullity, 1967)

III.5.4 - FATOR DE TEMPERATURA

Até aqui considerou-se o cristal como uma coleção de átomos localizados em pontos fixos na rede. Na verdade o átomo é submetido à uma vibração térmica em torno de sua posição de equilíbrio, e a amplitude desta vibração aumenta com o aumento da temperatura (Miranda, 1986).

As vibrações térmicas fazem com que os raios-x "enxerguem" a densidade eletrônica menos concentrada, provocando um decréscimo das intensidades observadas.

Partindo da expressão do fator de estrutura da cela:

$$F_{\text{cela}}(S) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i S \cdot r_j)$$

onde f_j é dado por:

$$f_j = \int_{\text{Vatôm.}} \rho_{\text{atôm.}}(r') \exp(-2 \pi i \mathbf{S} \cdot \mathbf{r}') d^3 r' \quad (121)$$

que é a amplitude dispersada pela distribuição eletrônica do átomo j, para pequenos deslocamentos em torno da posição de equilíbrio pode-se mostrar que o fator de espalhamento deve ser multiplicado pelo fator:

$$T = \exp -8 \pi^2 \langle u_h^2 \rangle (\sin^2 \theta_B) / \lambda^2 \quad (122.a)$$

chamado de fator de Debye-Waller onde: $\langle u_h^2 \rangle$ significa o valor quadrático médio do deslocamento atômico na direção de h. Se o deslocamento for anisotrópico, T passa a ser descrito como:

$$T = \exp (-2 \pi^2 \mathbf{h} \mathbf{U} \mathbf{h}) \quad (122.b)$$

onde h é o vetor de espalhamento e U é a matriz simétrica 3x3.

$$\mathbf{U} = \begin{vmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{vmatrix} \quad (122.c)$$

conhecida como tensor térmico anisotrópico.

No início do processo de resolução de estruturas, só é possível estimar o fator de temperatura isotrópico médio de toda a estrutura, posteriormente, este valor é modificado pelo refinamento pelo método dos mínimos quadrados.

III.6 - REDUÇÃO DE DADOS

Os fatores de estrutura $|F'_0(h)|$ e $\sigma|F'_0(h)|$ estão relacionados à intensidade observada pela relação

$$I_o^*(h) = |F'_0(h)|^2 \quad (123)$$

As intensidades das reflexões de um cristal são geralmente medidas numa escala arbitrária e são coletadas com varreduras distintas. Os dados de $F'_0(h)$ obtidos devem ser convertidos para valores absolutos $|F_0(h)|$ usando um fator de escala K, onde:

$$K' = I_o/I = |F'_0(h)|^2 / |F_0(h)|^2 \quad (124)$$

A intensidade observada corrigida pelos fatores que afetam a intensidade é dada por

$$I_o'(h) = I'(h)^* / L_p T_r \quad (125.a)$$

$$\sigma(I_o') = I'_\sigma(F(h)) / L_p T_r \quad (125.b)$$

onde I_o' e $I'(h)$ são as intensidades corrigidas e observadas em escala

relativa, onde L é dado por (116) e P por (115). Os fatores de estrutura em escala relativa são dados por:

$$|F'_0(h)| = [I'_0(h)]^{1/2} \quad (126.a)$$

$$\sigma(F'_0(h)) = \sigma(I'_0(h))/2|F'_0(h)| \quad (126.b)$$

III.7 - OBTENÇÃO DO FATOR DE ESCALA E TEMPERATURA

O método proposto por Wilson (1942), permite estimar ao mesmo tempo os fatores de temperatura médio e o fator de escala absoluto.

Considere I'_0 as intensidades corrigidas dadas pela expressão (125.a) e I_h as intensidades em escala absoluta, tem-se:

$$\langle I_h \rangle = \langle I'_0(h) \rangle / K \quad (127.1)$$

onde K é o fator de escala

$$\langle I_h \rangle = \langle |F(h)|^2 \rangle \exp(-2B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2) \quad (127.2)$$

$F(h)$ é dado por:

$$F(h) = \sum_{j=1}^N f_j \exp h \cdot r_j = |F_h| \exp i\phi_h$$

Substituindo (127.2) em (127.1) e tomando o logaritmo, obtém-se:

$$\log \langle I'_0(h) \rangle / \langle |F(h)|^2 \rangle = -2B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2 - \log K \quad (128)$$

Graficando o termo à esquerda da equação (128) em função de $\sin^2 \theta / \lambda^2$, obtém-se o valor de B e K, o fator de temperatura e escala, respectivamente, que ajustam a melhor reta que passa pelos pontos plotados.

CAPITULO IV

DETERMINAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS E MOLECULARES DOS COMPLEXOS FORMADOS PELO ACIDO PICRICO COM PIRIDINA-N-OXIDO E COM O 4-NITROPIRIDINA-N-OXIDO

IV.1 - INTRODUÇÃO

O estudo de difração de raios-x dos complexos ácido pícrico com piridina-N-óxido e 4-nitropiridina-N-óxido, foi empreendido com o objetivo de dar continuidade aos trabalhos que vem sendo desenvolvidos no IFQSC, com estruturas de caráter orgânico que contém ligações de hidrogênio. (Lechat, 1983; Lariucci, 1984; Zukerman Schpector, 1984; Funquen, 1991).

A descrição das interações em complexos de ligações de hidrogênio, assim como a descrição das demais interações moleculares, tem sido feita nestes últimos anos através do conceito doador - aceitador amplamente usado em química de coordenação, segundo Lechat (1983). Várias abordagens permitem predições quantitativas para sistemas apresentando número de átomos grande demais para serem submetidos a tratamento quântico rigoroso. De todos os métodos destacam-se principalmente o método de dois parâmetros, número de doação e número de aceitação, de Gutmann (1978) e o método de quatro parâmetros, de interação eletrostática e de interação covalente definidos para o doador e para o aceitador, de Drago (1973). Estes métodos permitem, por exemplo calcular com boa aproximação a energia de formação de complexos. As estimativas que podem ser feitas a partir dos parâmetros apresentados por Gutmann (1978) e por Drago (1980) são válidas quando as interações entre doadores e aceptadores envolvem apenas um centro da molécula doadora e um centro da molécula aceitadora. Através do método apresentado por Kroeger e Drago (1981) envolvendo seis parâmetros, os quatro primeiros de natureza idêntica aos originalmente apresentados por Drago (1973), os últimos indicando a tendência apresentada pelo doador e pelo aceitador de sofrerem transferência de elétrons por formação do complexo, podem ser calculadas as entalpias de interação entre íons e moléculas em fase gasosa. Porém este último método apresenta as mesmas limitações que os anteriores à medida em que é possível estimar a energia de interação entre um cátion e uma molécula de ligante, todavia, não é possível fazer estimativa alguma com relação à interação de um mesmo íon com vários ligantes simultaneamente.

IV.2 - ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO COMPLEXO 1:1 FORMADO PELO ÁCIDO PÍCRICO COM O PIRIDINA N - ÓXIDO

As amostras deste composto foram fornecidas pela professora Sandra Helena Pulcinelli do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química de Araraquara, UNESP. O objetivo de determinação da estrutura foi analisar a formação de ligação de hidrogênio no composto.

IV.2.1 - DADOS EXPERIMENTAIS

Um monocristal de forma aproximada a de um prisma de dimensões 0,20 x 0,15 x 0,10 mm , foi selecionado e colocado na ponta de um capilar de vidro e montado no difratômetro CAD4 para que fossem medidas as intensidades difratadas.

As dimensões da cela unitária e a matriz de orientação foram obtidas a partir de 25 reflexões encontradas por varredura automática do espaço recíproco, e por inspeções tentativas. A fim de minimizar o erro na determinação dos parâmetros usou-se $\theta > 10^\circ$ e reflexões uniformemente distribuídas no espaço recíproco. Os valores da matriz de orientação e parâmetros recíprocos foram refinados usando o método dos mínimos quadrados.

Os principais dados cristalográficos obtidos são apresentados na tabela V. Dos parâmetros obtidos e da simetria observada concluiu-se que o sistema cristalino é triclinico.

Devido ao efeito de decaimento das intensidades difratadas com o ângulo de reflexão θ , foram medidas apenas as reflexões na faixa de 0 a 23° . Utilizou-se o método de varredura $\omega - 2\theta$. A velocidade da pré-varredura foi fixada em $10^\circ/\text{min}$.

A radiação utilizada no experimento foi a linha K_α do molibdênio ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), monocromatizada por um cristal de grafite.

O espaço da difração de um cristal triclinico tem no mínimo simetria $\bar{1}$, o que faz com que seja necessário medir apenas 1/2 do volume recíproco total. Tendo em vista o limite máximo de θ , mediu-se reflexões com índices entre: $-4 \leq h \leq 4$; $-14 \leq k \leq 14$ e $0 < l < 14$.

Os módulos dos fatores de estrutura com os seus respectivos desvios padrão foram obtidos a partir dos valores das intensidades dos feixes difratados. Estes foram corrigidos pelos fatores de Lorentz e polarização para a obtenção do fator de estrutura observado e seus desvios padrão.

Ao total, foram medidas 1844 reflexões independentes com 1138 intensidades maiores que três vezes seus respectivos desvios padrão ($I > 3\sigma(I)$).

Uma medida de qualidade dos dados de intensidade pode ser obtida calculando um índice de consistência interna(Sheldrick, 1976), dos dados definidos como:

$$R_{int} = \left[\sum_a \left| N \sum_b \omega (F(\text{médio}) - F)^2 \right| \right]^{1/2} / \sum_a (N-1) \sum_b \omega F^2 \quad (131)$$

onde:

$\sum_a$ = soma sobre todas as reflexões independentes;

$\sum_b$ = soma sobre todas as N reflexões equivalentes;

F(médio) = valor médio dos fatores de estrutura observados das reflexões equivalentes;

$w = 1/\sigma^2(F)$ = peso aplicado a cada valor de F que leva em conta a precisão medida.

Para os dados do complexo piridina N-óxido com o ácido picrico obteve-se um valor final para $R_{int} = 0,03$.

TABELA V - DADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPLEXO ÁCIDO PÍCRICO COM O PIRIDINA N - ÓXIDO

Fórmula molecular

Fórmula estrutural

Peso molecular

324,20

F(000)

332,00

Sistema cristalino

triclinico

Grupo espacial

P1

a

3,683(4) Å

b

12,956(1) Å

c

13,662(1) Å

α

94,35(4)°

β

94,91(4)°

γ

91,30(1)°

Volume

647,3(2) Å³

Z(n° de mol/cela unitaria)

2

D_c

1,663g/cm³

λ (MoK α)

0,71073 Å

μ (MoK α)

114,08cm⁻¹

Dimensões do cristal

0,30 x 0,25 x 0,40 mm

N° de reflexões independentes

1844

N° de reflexões com $I > 3\sigma(I)$

1138

IV.2.2 - SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA

A escolha do método a ser utilizado na determinação da estrutura depende das informações que se dispõe a respeito do problema.

A estrutura foi resolvida por métodos diretos feita através do sistema de programa SHELXS-86 e o refinamento por mínimos quadrados foi feito através do sistema de programa SHELXS-76, ambos implantados no computador VAX 6420 do Departamento de Física e Ciências dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo.

Os fatores de escala e de temperatura isotrópica média foram determinados segundo o método de Wilson. Obteve-se:

$$K = 0,288$$

$$B = 0,072$$

Após normalização dos fatores de estrutura, foram usadas as reflexões com $E \geq 1.2$, obtendo-se assim as relações de fase.

A partir de um conjunto que apresentou as melhores figuras de mérito, calculou-se um mapa de E que apresentou os máximos de densidade eletrônica, todos com aproximadamente a mesma intensidade, o que já era esperado uma vez que a molécula possui apenas N,C,O. Os Hidrogênios não foram localizados devido ao seu pequeno poder de espalhamento.

As posições atômicas encontradas foram introduzidas no cálculo do fator de estrutura e após vários ciclos de refinamento, dos parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópicos, além da escala, resultou o fator de discordância $R = 0,13$. Através de uma primeira Fourier diferença verificou-se que todos os átomos estavam corretamente localizados.

O refinamento dos átomos com fatores de vibração anisotrópicos, levou o índice de discordância após refinamento a $R = 0.075$.

Os átomos de hidrogênio foram posicionados usando-se a geometria do carbono ao qual estavam ligados e atribuindo-se a eles fator de vibração térmica isotrópica igual a $6 \text{ \AA}^2$. Suas posições foram recalculadas a cada estágio de refinamento até convergência final. Quando as modificações nos parâmetros atômicos tornaram-se menores que seus respectivos desvios padrão, o refinamento foi considerado satisfatório.

Os parâmetros atômicos foram refinados por mínimos quadrados usando a matriz completa até $R = 0,0452$ $RW = 0,0483$ para reflexões observadas, com $R = 0,089$ incluindo os não observados.

Nos estágios finais do refinamento foi utilizado o sistema de pesos $W = 1/(\sigma^2(F_o) + p|F_o|^2)$ para as reflexões observadas e $w = 0$ para as não observadas sendo o valor final de $p = 6,14 \times 10^{-3}$.

IV.2.3 - RESULTADOS E CONCLUSÕES

O complexo cristaliza-se no grupo espacial P1 com dois complexos independentes por cela unitária.

Diversas análises de simetria demonstraram a não existência do centro de inversão.

A figura 18 mostra uma representação ORTEP (Johnson,1965) das duas unidades independentes do complexo com seus átomos identificados.

As coordenadas atômicas e parâmetros de vibração isotrópicos equivalentes (Hamilton,1959) são dados na tabela V, sendo os desvios das coordenadas dos hidrogênios assumidos iguais aos dos carbonos aos que estão ligados.

Os comprimentos e ângulos de ligação são mostrados nas tabelas VI e VII, respectivamente.

A tabela VIII mostra os parâmetros de vibração térmica anisotrópicos, excluídos os dos hidrogênios que foram assumidos nos cálculos como $6 \text{ \AA}^2$.

Para melhor descrição da molécula foram calculados os ângulos de torção mostrados na tabela IX. Os fatores de temperatura calculados estão listados no apêndice I.

As distâncias e ângulos interatômicos encontrados para as duas unidades independentes do complexo são consideradas normais para o tipo de composto.

O esquema de ligação de Hidrogênio nas duas unidades complexadas apresenta diferenças nos valores de distâncias e ângulos.

As ligações na unidade A (fig. a) $\text{O}(1) \cdots \text{O}(2)$ ($2,534(4) \text{ \AA}$) e na unidade B (fig. b) $\text{O}(11) \cdots \text{O}(22)$ ($2,445(7) \text{ \AA}$) apresenta-se mais curtas que $\text{O}(2) - \text{O}(3)$ e $\text{O}(22) - \text{O}(42)$ iguais a $2,674 \text{ \AA}$.

Os ângulos $\text{O}(1) \cdots \text{H}(\text{O}2) \cdots \text{O}(2)$ e $\text{O}(12) \cdots \text{H}(\text{O}22) \cdots \text{O}(22)$ são $160(6)$ e $113(8)^\circ$, respectivamente, enquanto que para a ligação mais longa vale $100(4)$ e $112(8)^\circ$ para as unidades A e B.

As distâncias e ângulos indicam que na unidade A o $\text{H}(\text{O}2)$ está envolvido em uma ligação mais forte em $\text{O}(1)$ e uma contribuição mais fraca em $\text{O}(3)$, enquanto que em B apenas $\text{O}(12)$ e $\text{O}(22)$ estariam ligados por $\text{H}(\text{O}22)$ numa ligação forte.

A distância entre $\text{O}(1)$ e $\text{O}(3)$ é de $2,771(4) \text{ \AA}$ e o ângulo $\text{O}(1)-\text{H}(\text{o}2)-\text{O}(3)$ vale $100(4)^\circ$. Para a unidade B a distância entre $\text{O}(12)$ e $\text{O}(42)$ é de $2,629(7) \text{ \AA}$, da mesma ordem que a observada para $\text{O}(22)-\text{O}(42)$ entretanto o ângulo $\text{O}(22)-\text{H}(\text{o}22)-\text{O}(42)$ de $76(3)^\circ$ desfavorece essa cooperação, mas poderia contribuir para o esquema.

TABELA VI

COORDENADAS ATOMICAS FRACIONARIAS E FATORES DE TEMPERATURA
ISOTROPICOS EQUIVALENTES ($\text{\AA}^2$) COM OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRAO
ENTRE PARENTESSES PARA O PIRIDINA-N-OXIDO . ACIDO PICRICO

Atomo	X/a	Y/b	Z/c	B _{eq}
O(1)	0,696(1)	1,1647(3)	0,3769(3)	3,4(1)
O(2)	0,497(1)	1,0347(3)	0,4927(3)	4,0(1)
O(3)	0,529(2)	1,2328(3)	0,5645(3)	5,0(2)
O(4)	0,291(3)	1,2743(5)	0,6946(5)	5,3(3)
O(5)	-0,015(2)	1,0284(4)	0,9146(3)	6,4(2)
O(6)	-0,005(2)	0,8686(4)	0,8766(4)	6,4(2)
O(7)	0,513(2)	0,7556(4)	0,5572(4)	5,3(2)
O(8)	0,246(2)	0,8368(4)	0,4466(4)	5,2(2)
N(1)	0,750(2)	1,0990(4)	0,2959(3)	3,1(2)
N(2)	0,381(2)	1,2108(4)	0,6354(4)	3,8(2)
N(3)	0,048(2)	0,9619(6)	0,8585(4)	5,1(3)
N(4)	0,380(2)	0,8304(4)	0,5300(4)	3,6(2)
C(2)	0,655(2)	1,1357(5)	0,2051(5)	3,7(2)
C(3)	0,724(2)	1,0779(5)	0,1249(5)	3,9(2)
C(4)	0,821(2)	0,9823(4)	0,1316(4)	2,8(2)
C(5)	0,936(2)	0,9415(5)	0,2220(4)	3,1(2)
C(6)	0,879(2)	1,0104(5)	0,3056(5)	4,5(2)
C(7)	0,382(2)	1,0205(4)	0,5724(4)	1,6(2)
C(8)	0,342(2)	1,1019(5)	0,6488(4)	2,6(2)
C(9)	0,215(2)	1,0786(6)	0,7400(6)	4,0(2)
C(10)	0,190(2)	0,9723(5)	0,7604(6)	3,5(2)
C(11)	0,243(0)	0,8999(0)	0,6951(0)	2,1(2)
C(12)	0,327(2)	0,9152(5)	0,6029(5)	3,6(2)
O(12)	0,105(2)	0,3602(3)	0,2448(3)	5,0(2)
O(22)	0,310(2)	0,4903(3)	0,1395(3)	4,1(2)
O(32)	0,541(3)	0,2507(6)	-0,0651(8)	6,5(3)
O(42)	0,252(2)	0,2926(4)	0,0666(4)	5,0(2)
O(52)	0,790(2)	0,4972(5)	-0,2869(4)	8,4(3)
O(62)	0,733(2)	0,6618(5)	-0,2485(4)	8,5(3)
O(72)	0,250(2)	0,7636(4)	0,0716(4)	5,6(2)
O(82)	0,607(2)	0,6872(3)	0,1825(4)	5,9(2)
N(12)	0,077(1)	0,4239(4)	0,3278(4)	3,1(2)
N(22)	0,400(2)	0,3171(3)	-0,0086(3)	3,7(2)
N(32)	0,727(2)	0,5745(4)	-0,2292(3)	3,7(2)
N(42)	0,456(2)	0,6916(3)	0,1002(4)	3,7(2)
C(22)	-0,063(2)	0,5252(4)	0,3196(4)	2,2(2)

(TABELA VI ,continuação)

C(32)	-0,084(2)	0,5827(5)	0,4019(5)	3,2(2)
C(42)	-0,030(2)	0,5546(6)	0,4948(6)	4,3(3)
C(52)	0,131(2)	0,4518(5)	0,5007(5)	3,6(2)
C(62)	0,156(2)	0,845(5)	0,4140(4)	2,8(2)
C(72)	0,397(2)	0,019(5)	0,0499(5)	4,0(2)
C(82)	0,470(2)	0,4268(4)	-0,0241(4)	3,1(2)
C(92)	0,561(2)	0,4462(4)	-0,1150(3)	2,4(2)
C(102)	0,636(2)	0,5448(5)	-0,1348(4)	3,2(2)
C(112)	0,595(2)	0,6356(6)	-0,0639(5)	4,7(2)
C(122)	0,490(1)	0,6025(4)	0,0257(4)	2,2(2)
H(02)	0,57(2)	1,109(5)	0,448(6)	
H(2)	0,522(2)	1,2088(5)	0,1992(5)	
H(3)	0,704(2)	1,1106(5)	0,0543(5)	
H(4)	0,809(2)	0,9317(4)	0,0648(4)	
H(5)	1,056(2)	0,8665(5)	0,2271(4)	
H(6)	0,948(2)	0,9863(5)	0,3787(5)	
H(9)	0,139(2)	1,1397(6)	0,7918(6)	
H(11)	0,2177(0)	0,8206(0)	0,7146(0)	
H(022)	0,13(2)	0,452(7)	0,133(7)	
H(22)	-0,147(2)	0,5530(4)	0,2488(4)	
H(32)	-0,155(2)	0,6623(5)	0,3947(5)	
H(42)	-0,097(2)	0,6023(6)	0,5586(6)	
H(52)	0,232(2)	0,4274(5)	0,5715(5)	
H(62)	0,232(2)	0,3048(5)	0,4178(4)	
H(92)	0,569(2)	0,3836(4)	-0,1715(3)	
H(112)	0,640(2)	0,7154(6)	-0,0787(5)	

TABELA VII

DISTANCIAS INTERATOMICAS ($\text{\AA}$) COM OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRAO
ENTRE PARENTESSES PARA O COMPLEXO PIRIDINA-N-OXIDO . ACIDO PICRICO

O(1)	N(1)	1,375(5)	O(12)	N(12)	1,364(8)
N(1)	C(2)	1,383(8)	N(12)	C(22)	1,430(7)
C(2)	C(3)	1,326(9)	C(22)	C(32)	1,310(8)
C(3)	C(4)	1,305(9)	C(32)	C(42)	1,35(2)
C(4)	C(5)	1,416(8)	C(42)	C(52)	1,48(2)
N(1)	C(6)	1,264(8)	N(12)	C(62)	1,331(8)
C(5)	C(6)	1,428(9)	C(52)	C(62)	1,427(9)
O(2)	C(7)	1,227(7)	O(22)	C(72)	1,310(9)
N(2)	C(8)	1,442(8)	N(22)	C(82)	1,473(7)
C(7)	C(8)	1,446(7)	C(72)	C(82)	1,396(8)
C(8)	C(9)	1,42(1)	C(82)	C(92)	1,354(8)
N(3)	C(10)	1,49(1)	N(32)	C(102)	1,438(7)
C(9)	C(10)	1,43(2)	C(92)	C(102)	1,353(8)
C(10)	C(11)	1,279(7)	C(102)	C(112)	1,485(9)
C(7)	C(12)	1,472(8)	C(72)	C(122)	1,411(8)
C(11)	C(12)	1,352(7)	C(112)	C(122)	1,409(9)
N(4)	C(12)	1,454(8)	N(42)	C(122)	1,495(7)
O(4)	N(2)	1,182(9)	O(42)	N(22)	1,261(8)
O(3)	N(2)	1,201(8)	O(32)	N(22)	1,26(1)
O(5)	N(3)	1,150(8)	O(52)	N(32)	1,266(8)
O(6)	N(3)	1,27(1)	O(62)	N(32)	1,181(9)
O(7)	N(4)	1,167(8)	O(72)	N(42)	1,279(7)
O(8)	N(4)	1,212(7)	O(82)	N(42)	1,217(8)
O(1)	O(2)	2,534(4)	O(12)	O(22)	2,445(7)
O(1)	H(O2)	1,36(8)	O(12)	H(O22)	2,01(9)
O(2)	H(O2)	1,22(7)	O(22)	H(O22)	0,81(9)
O(2)	O(3)	2,674(6)	O(22)	O(42)	2,674(7)
O(3)	H(O22)	2,19(7)	O(42)	H(O22)	2,26(9)
O(1)	O(3)	2,771(4)	O(12)	O(42)	2,629(7)

TABELA VIII

ANGULOS INTERATOMICOS ($^{\circ}$) COM OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRAO ENTRE PARENTESSES PARA O PIRIDINA-N-OXIDO . ACIDO PICRICO

O(1)	N(1)	C(2)	116,1(4)	O(12)	N(12)	C(22)	119,7(6)
C(2)	N(1)	C(6)	123,0(5)	C(22)	N(12)	C(62)	122,9(5)
O(1)	N(1)	C(6)	121,0(5)	O(12)	N(12)	C(62)	117,3(5)
N(1)	C(2)	C(3)	118,4(6)	N(12)	C(22)	C(32)	116,9(5)
C(2)	C(3)	C(4)	120,1(6)	C(22)	C(32)	C(42)	128,0(6)
C(3)	C(4)	C(5)	123,4(5)	C(32)	C(42)	C(52)	113,1(6)
C(4)	C(5)	C(6)	112,7(5)	C(42)	C(52)	C(62)	120,9(7)
N(1)	C(6)	C(5)	121,4(6)	N(12)	C(62)	C(52)	117,1(6)
O(2)	C(7)	C(8)	124,1(5)	O(22)	C(72)	C(82)	129,4(6)
C(8)	C(7)	C(12)	114,3(5)	C(82)	C(72)	C(122)	111,7(6)
O(2)	C(7)	C(12)	121,0(5)	O(22)	C(72)	C(122)	118,1(5)
N(2)	C(8)	C(7)	124,0(5)	N(22)	C(82)	C(72)	118,5(5)
N(2)	C(8)	C(9)	115,0(5)	N(22)	C(82)	C(92)	115,7(5)
C(7)	C(8)	C(9)	120,6(6)	C(72)	C(82)	C(92)	125,3(5)
C(8)	C(9)	C(10)	118,0(6)	C(82)	C(92)	C(102)	119,5(5)
N(3)	C(10)	C(9)	110,8(7)	N(32)	C(102)	C(92)	124,1(5)
N(3)	C(10)	C(11)	127,3(6)	N(32)	C(102)	C(112)	112,4(5)
C(9)	C(10)	C(11)	121,4(6)	C(92)	C(102)	C(112)	123,2(5)
C(10)	C(11)	C(12)	124,1(4)	C(102)	C(112)	C(122)	110,1(6)
N(4)	C(12)	C(7)	116,5(5)	N(42)	C(122)	C(72)	118,8(5)
N(4)	C(12)	C(11)	121,1(5)	N(42)	C(122)	C(112)	111,8(5)
C(7)	C(12)	C(11)	121,1(5)	C(72)	C(122)	C(112)	129,3(5)
O(3)	N(2)	O(4)	122,4(6)	O(32)	N(22)	O(42)	122,0(7)
O(3)	N(2)	C(8)	116,3(5)	O(32)	N(22)	C(82)	117,0(6)
O(4)	N(2)	C(8)	121,2(6)	O(42)	N(22)	C(82)	120,3(5)
O(5)	N(3)	O(6)	120,4(6)	O(52)	N(32)	O(62)	125,7(6)
O(6)	N(3)	C(10)	113,0(6)	O(62)	N(32)	C(102)	122,2(5)
O(5)	N(3)	C(10)	126,5(7)	O(52)	N(32)	C(102)	112,2(5)
O(7)	N(4)	O(8)	123,5(6)	O(72)	N(42)	O(82)	126,1(5)
O(7)	N(4)	C(12)	118,1(5)	O(72)	N(42)	C(122)	115,4(5)
O(8)	N(4)	C(12)	117,8(6)	O(82)	N(42)	C(122)	118,4(5)
O(1)	H(O2)	O(2)	160(6)	O(12)	H(O22)	O(22)	113(8)
O(2)	H(O2)	O(3)	100(4)	O(22)	H(O22)	O(42)	112(8)
O(1)	H(O2)	O(3)	100(4)	O(12)	H(O22)	O(42)	76(3)

TABELA IX

FATORES DE TEMPERATURA ANISOTROPICOS COM OS RESPECTIVOS DESVIOS
PADRAO ENTRE PARENTESSES PARA O PIRIDINA-N-OXIDO . ACIDO PICRICO

Atomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O(1)	0,079(3)	0,024(2)	0,029(2)	-0,003(2)	0,021(2)	0,008(2)
O(2)	0,081(4)	0,043(3)	0,036(2)	0,004(2)	0,040(2)	-0,005(2)
O(3)	0,122(5)	0,036(2)	0,037(3)	0,003(2)	0,030(3)	-0,007(3)
O(4)	0,140(8)	0,037(4)	0,025(4)	-0,008(3)	0,027(4)	0,005(4)
O(5)	0,138(5)	0,068(4)	0,043(3)	0,006(3)	0,038(3)	0,014(3)
O(6)	0,134(6)	0,058(4)	0,055(3)	0,024(3)	0,031(4)	-0,015(4)
O(7)	0,100(5)	0,036(3)	0,068(4)	0,021(3)	0,007(3)	0,017(3)
O(8)	0,111(5)	0,050(3)	0,037(3)	-0,002(2)	0,005(3)	0,019(3)
N(1)	0,061(4)	0,032(3)	0,027(3)	-0,004(2)	0,013(2)	0,013(3)
N(2)	0,051(4)	0,051(4)	0,044(4)	0,008(3)	0,005(3)	0,012(3)
N(3)	0,073(5)	0,083(5)	0,042(4)	0,017(4)	0,012(3)	0,000(4)
N(4)	0,070(4)	0,044(4)	0,022(3)	0,004(2)	-0,003(3)	0,003(3)
C(2)	0,053(5)	0,045(4)	0,043(4)	0,005(3)	0,003(3)	0,007(3)
C(3)	0,061(5)	0,046(4)	0,041(4)	0,002(3)	0,013(3)	0,000(3)
C(4)	0,046(4)	0,028(3)	0,027(3)	-0,015(2)	-0,007(3)	0,005(3)
C(5)	0,046(4)	0,042(3)	0,034(4)	0,000(3)	0,025(3)	0,007(3)
C(6)	0,060(5)	0,059(5)	0,052(4)	0,009(3)	0,004(4)	0,003(4)
C(7)	0,027(3)	0,022(3)	0,011(3)	-0,004(2)	0,004(2)	0,004(2)
C(8)	0,045(4)	0,033(3)	0,024(3)	0,011(3)	0,004(3)	0,011(3)
C(9)	0,026(4)	0,073(5)	0,055(4)	0,012(4)	0,000(3)	0,006(3)
C(10)	0,048(5)	0,036(4)	0,055(4)	0,022(3)	0,022(4)	0,006(3)
C(11)	0,033(4)	0,008(3)	0,042(4)	0,017(3)	0,005(3)	0,000(2)
C(12)	0,069(5)	0,032(4)	0,038(4)	0,010(3)	0,014(4)	0,027(3)
O(12)	0,101(4)	0,047(3)	0,040(3)	-0,004(2)	0,011(3)	-0,002(3)
O(22)	0,082(4)	0,031(3)	0,040(3)	0,001(2)	0,001(3)	0,002(2)
O(32)	0,096(7)	0,050(5)	0,102(7)	-0,009(5)	0,019(6)	0,020(5)
O(42)	0,073(4)	0,050(3)	0,071(4)	0,014(3)	0,017(3)	0,003(3)
O(52)	0,152(6)	0,119(5)	0,050(3)	-0,015(4)	0,044(4)	-0,011(4)
O(62)	0,176(7)	0,092(5)	0,067(4)	0,034(3)	0,046(4)	0,022(4)
O(72)	0,081(4)	0,055(3)	0,075(3)	-0,013(3)	0,003(3)	0,033(3)
O(82)	0,125(5)	0,045(3)	0,050(3)	0,000(2)	-0,014(3)	-0,005(3)
N(12)	0,033(3)	0,033(3)	0,051(4)	0,001(3)	0,012(3)	-0,008(2)
N(22)	0,083(4)	0,022(3)	0,033(3)	-0,003(2)	0,000(3)	-0,002(2)
N(32)	0,069(4)	0,042(3)	0,031(3)	0,005(3)	0,015(3)	0,008(3)
N(42)	0,053(3)	0,023(3)	0,066(4)	0,002(3)	0,021(3)	0,005(2)
C(22)	0,042(4)	0,014(3)	0,029(3)	0,010(3)	0,011(3)	0,006(2)

(TABELA IX ,continuação)

C(32)	0,043(5)	0,029(3)	0,052(4)	0,013(3)	0,013(3)	0,002(3)
C(42)	0,072(6)	0,047(4)	0,052(5)	0,014(4)	0,032(4)	0,005(4)
C(52)	0,051(5)	0,053(4)	0,033(4)	0,017(3)	0,000(3)	0,000(3)
C(62)	0,044(4)	0,039(4)	0,026(3)	0,017(3)	0,011(3)	-0,001(3)
C(72)	0,040(4)	0,060(4)	0,052(4)	0,022(3)	-0,005(3)	-0,002(3)
C(82)	0,049(4)	0,031(3)	0,037(3)	-0,005(3)	0,002(3)	0,001(3)
C(92)	0,049(4)	0,025(3)	0,015(3)	-0,007(2)	0,000(3)	0,004(2)
C(102)	0,052(4)	0,052(4)	0,015(3)	0,003(3)	-0,003(3)	-0,002(3)
C(112)	0,067(5)	0,073(5)	0,036(4)	-0,006(3)	-0,010(4)	-0,003(4)
C(122)	0,030(3)	0,036(3)	0,016(3)	-0,007(2)	-0,003(2)	-0,017(2)

TABELA X
ANGULOS DE TORÇÃO (°) COM OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÃO ENTRE
PARENTESSES PARA O PIRIDINA-N-OXIDO . ACIDO PICRICO

O(1)	N(1)	C(2)	H(2)	-6(1)	O(12)	N(12)	C(22)	H(22)	-0.2(9)
O(1)	N(1)	C(2)	C(3)	175.7(6)	O(12)	N(12)	C(22)	C(32)	179.9(6)
C(6)	N(1)	C(2)	H(2)	174.2(8)	C(62)	N(12)	C(22)	H(22)	-174.6(7)
C(6)	N(1)	C(2)	C(3)	-4(1)	C(62)	N(12)	C(22)	C(32)	5.5(9)
O(1)	N(1)	C(6)	C(5)	180.0(7)	O(12)	N(12)	C(62)	C(52)	179.2(6)
O(1)	N(1)	C(6)	H(6)	0(1)	O(12)	N(12)	C(62)	H(62)	-2(1)
C(2)	N(1)	C(6)	C(5)	0(1)	C(22)	N(12)	C(62)	C(52)	-6.3(9)
C(2)	N(1)	C(6)	H(6)	180.0(7)	C(22)	N(12)	C(62)	H(62)	172.9(7)
N(1)	C(2)	C(3)	H(3)	-167.7(7)	N(12)	C(22)	C(32)	H(32)	172.0(6)
N(1)	C(2)	C(3)	C(4)	11(1)	N(12)	C(22)	C(32)	C(42)	-8(1)
H(2)	C(2)	C(3)	H(3)	14(1)	H(22)	C(22)	C(32)	H(32)	-8(1)
H(2)	C(2)	C(3)	C(4)	-167.3(8)	H(22)	C(22)	C(32)	C(42)	171.7(8)
C(2)	C(3)	C(4)	H(4)	164.7(7)	C(22)	C(32)	C(42)	H(42)	-169.0(9)
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	-14(1)	C(22)	C(32)	C(42)	C(52)	11(1)
H(3)	C(3)	C(4)	H(4)	-16(1)	H(32)	C(32)	C(42)	H(42)	11(1)
H(3)	C(3)	C(4)	C(5)	164.6(7)	H(32)	C(32)	C(42)	C(52)	-169.4(7)
C(3)	C(4)	C(5)	H(5)	-170.1(7)	C(32)	C(42)	C(52)	H(52)	168.7(8)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	9.4(9)	C(32)	C(42)	C(52)	C(62)	-11(1)
H(4)	C(4)	C(5)	H(5)	11(1)	H(42)	C(42)	C(52)	H(52)	-11(1)
H(4)	C(4)	C(5)	C(6)	-169.7(7)	H(42)	C(42)	C(52)	C(62)	169.1(9)
C(4)	C(5)	C(6)	N(1)	-2(1)	C(42)	C(52)	C(62)	N(12)	9(1)
C(4)	C(5)	C(6)	H(6)	177.9(8)	C(42)	C(52)	C(62)	H(62)	-169.9(7)
H(5)	C(5)	C(6)	N(1)	177.3(7)	H(52)	C(52)	C(62)	N(12)	-170.5(7)
H(5)	C(5)	C(6)	H(6)	-3(1)	H(52)	C(52)	C(62)	H(62)	10(1)
H(O2)	O(2)	C(7)	C(8)	-9(5)	H(O22)	O(22)	C(72)	C(82)	-56(7)
H(O2)	O(2)	C(7)	C(12)	-180(5)	H(O22)	O(22)	C(72)	C(122)	136(6)
O(3)	N(2)	C(8)	C(7)	-16.3(9)	O(32)	N(22)	C(82)	C(72)	-164.7(7)
O(3)	N(2)	C(8)	C(9)	171.3(6)	O(32)	N(22)	C(82)	C(92)	22.7(9)
O(4)	N(2)	C(8)	C(7)	168.1(8)	O(42)	N(22)	C(82)	C(72)	5.2(9)
O(4)	N(2)	C(8)	C(9)	-4(1)	O(42)	N(22)	C(82)	C(92)	-167.4(6)
O(5)	N(3)	C(10)	C(9)	-4(1)	O(52)	N(32)	C(102)	C(92)	-11.3(9)
O(5)	N(3)	C(10)	C(11)	-175.9(7)	O(52)	N(32)	C(102)	C(112)	174.8(6)
O(6)	N(3)	C(10)	C(9)	175.0(6)	O(62)	N(32)	C(102)	C(92)	167.5(7)
O(6)	N(3)	C(10)	C(11)	3(1)	O(62)	N(32)	C(102)	C(112)	-6.5(9)
O(7)	N(4)	C(12)	C(7)	143.2(7)	O(72)	N(42)	C(122)	C(72)	-123.1(6)
O(7)	N(4)	C(12)	C(11)	-35(1)	O(72)	N(42)	C(122)	C(112)	53.3(7)
O(8)	N(4)	C(12)	C(7)	-45.1(9)	O(82)	N(42)	C(122)	C(72)	53.2(8)
O(8)	N(4)	C(12)	C(11)	136.9(7)	O(82)	N(42)	C(122)	C(112)	-130.5(6)
O(2)	C(7)	C(8)	N(2)	9(1)	O(22)	C(72)	C(82)	N(22)	9(1)
O(2)	C(7)	C(8)	C(9)	-178.5(6)	O(22)	C(72)	C(82)	C(92)	-179.5(7)

(TABELA X ,continuação)

C(12)	C(7)	C(8)	N(2)	-179.5(6)	C(122)	C(72)	C(82)	N(22)	177.9(5)
C(12)	C(7)	C(8)	C(9)	-7.5(9)	C(122)	C(72)	C(82)	C(92)	-10.3(9)
O(2)	C(7)	C(12)	N(4)	-6.1(9)	O(22)	C(72)	C(122)	N(42)	-4.9(8)
O(2)	C(7)	C(12)	C(11)	172.0(5)	O(22)	C(72)	C(122)	C(112)	179.5(7)
C(8)	C(7)	C(12)	N(4)	-177.4(6)	C(82)	C(72)	C(122)	N(42)	-175.4(5)
C(8)	C(7)	C(12)	C(11)	1.0(9)	C(82)	C(72)	C(122)	C(112)	9.0(9)
N(2)	C(8)	C(9)	H(9)	4(1)	N(22)	C(82)	C(92)	H(92)	2.2(9)
N(2)	C(8)	C(9)	C(10)	-176.5(6)	N(22)	C(82)	C(92)	C(102)	-178.8(5)
C(7)	C(8)	C(9)	H(9)	-169.0(7)	C(72)	C(82)	C(92)	H(92)	-169.8(7)
C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	10.8(9)	C(72)	C(82)	C(92)	C(102)	9.2(9)
C(8)	C(9)	C(10)	N(3)	-179.3(6)	C(82)	C(92)	C(102)	N(32)	-178.5(6)
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	-7(1)	C(82)	C(92)	C(102)	C(112)	-5.1(9)
H(9)	C(9)	C(10)	N(3)	0(1)	H(92)	C(92)	C(102)	N(32)	0(1)
H(9)	C(9)	C(10)	C(11)	172.5(7)	H(92)	C(92)	C(102)	C(112)	173.8(7)
N(3)	C(10)	C(11)	H(11)	-8.8(8)	N(32)	C(102)	C(112)	H(112)	-3(1)
N(3)	C(10)	C(11)	C(12)	171.1(6)	N(32)	C(102)	C(112)	C(122)	177.4(5)
C(9)	C(10)	C(11)	H(11)	-179.5(5)	C(92)	C(102)	C(112)	H(112)	-176.9(8)
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	0.4(9)	C(92)	C(102)	C(112)	C(122)	3.3(9)
C(10)	C(11)	C(12)	N(4)	-179.1(6)	C(102)	C(112)	C(122)	N(42)	178.4(5)
C(10)	C(11)	C(12)	C(7)	3.0(9)	C(102)	C(112)	C(122)	C(72)	-5.8(9)
H(11)	C(11)	C(12)	N(4)	0.7(8)	H(112)	C(112)	C(122)	N(42)	-1(1)
H(11)	C(11)	C(12)	C(7)	-177.2(4)	H(112)	C(112)	C(122)	C(72)	174.5(8)

IV.3 - ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO COMPLEXO 1:1 FORMADO PELO ÁCIDO PÍCRICO COM O NITRO - PIRIDINA N - ÓXIDO

IV.3.1 - DADOS EXPERIMENTAIS

Este composto foi sintetizado no laboratório de Cristalografia do Departamento de Química e Física Molecular do Instituto de Física e Química de São Carlos da Universidade de São Paulo.

Um monocristal de dimensões 0,15 x 0,20 x 0,15 mm, foi montado no difratômetro automático Cad-4 da Enraf-Nonius. Utilizando as posições angulares de 25 reflexões, obteve-se o sistema cristalino, as dimensões da cela unitária e a matriz de orientação necessária para a coleta das intensidades dos feixes espalhados. Assim como para o outro composto, os valores da matriz de orientação e parâmetros recíprocos foram refinados usando o método dos mínimos quadrados.

Os principais dados cristalográficos obtidos são apresentados na tabela VI. Dos parâmetros obtidos e da simetria observada em algumas reflexões, concluiu-se que o sistema cristalino é monoclinico.

A coleta de dados de intensidade dos feixes difratados foi efetuada no modo Zig-Zag, no intervalo de θ entre 0 e 25°, com radiação K_{α} do molibdênio monocromatizada por cristal de grafite, obtendo-se 2804 reflexões das quais 823 foram consideradas observadas ($I \geq 3\sigma(I)$). O intervalo de coleta foi $-17 \leq h \leq 17$; $0 \leq k \leq 9$ e $0 \leq l \leq 18$.

Os módulos dos fatores de estrutura foram corrigidos pelos fatores de Lorentz e Polarização.

Pela análise dos fatores de estrutura obtem-se condições de extinção indicando os grupos espaciais C_c e $C2/c$. A decisão pelo grupo espacial Cc foi tomada durante a resolução de estrutura pois foi o que apresentou melhor comportamento. Mesmo após a estrutura resolvida e refinada voltou-se a tentar o grupo $C2/c$ sem resultados satisfatórios.

Para os dados do complexo Nitro-Piridina-N-Óxido com o ácido pícrico obteve-se um valor final para $R_{int} = 0,02$.

TABELA XI - DADOS CRISTALOGRAFICOS DO COMPLEXO ACIDO PÍCRICO
COM O NITRO-PIRIDINA N-ÓXIDO.

Fórmula molecular

Fórmula estrutural

Peso molecular

369,21

F(000)

1504.00

Sistema cristalino

monoclínico

Grupo espacial

Cc

a

15,142(2) Å

b

8,234(1) Å

c

23,409(2) Å

β

97,54(1) °

Volume

2893,30 Å³

Z(n- de mol/cela unitaria)

8

D_c

1,695

$\lambda(\text{MoK}_{\alpha})$

0,71073 Å

$\mu(\text{MoK}_{\alpha})$

1,04 cm⁻¹

Dimensões do cristal

0,15 x 0,20 x 0,15

N de reflexões independentes

2181

N de reflexões com I > 3 σ (I)

823

IV.3.2 - SOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA

A estrutura também foi resolvida por métodos diretos, assim como o refinamento foi feito por mínimos quadrados.

As posições atômicas encontradas foram introduzidas no cálculo do fator de estrutura e após vários ciclos de refinamento com pesos unitários obteve-se o fator de discordância $R = 0,10$.

Após vários ciclos de refinamento os fatores de temperatura transformados em anisotrópicos e o sistema de pesos foi adotado como $w = 1 / (\sigma^2 (F_o) + p \sigma |F_o|^2)$ para as reflexões observadas e $w = 0$ para as não observadas, p assumiu o valor $2,07 \times 10^{-3}$ no final do refinamento.

No estágio final de refinamento as posições dos átomos de hidrogênio foram localizadas usando a geometria dos átomos aos quais estão ligados e atribuindo-se a eles o fator de vibração térmica isotrópica igual a $6,0 \text{ \AA}^2$.

Os parâmetros atômicos foram refinados por mínimos quadrados usando a matriz completa até $R = 0,0367$; $RW = 0,0387$, para 853 reflexões observadas, e $R = 0,17$ incluindo todas as reflexões.

IV.3.3 - RESULTADOS E CONCLUSÕES

A estrutura cristalina do 4-Nitropiridina-N-Oxido. Ácido pícrico é formada por duas unidades independentes do complexo ligados através de ligação de Hidrogênio conforme mostrado na figura 19, que é uma representação ORTEP com os átomos identificados.

A tabela X contém as coordenadas atômicas fracionárias e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes para as duas unidades independentes. Nas tabelas XI e XII são mostradas as distâncias e ângulos interatômicos e os ângulos de torção estes na tabela XIII.

Os fatores de estrutura observados e calculados estes tabelados no Apendice I.

Devido a ambiguidade do grupo espacial (Cc ou $C2/c$) foram feitos testes de detecção do centro de inversão através de testes de geração de 2° harmônico num LASER de $\lambda = 1064 \text{ nm}$, que apresentaram resultados inconclusivos.

Tentativas de adotar o grupo espacial $C2/c$ falharam por não apresentarem resultados satisfatórios pois o menor R obtido foi $0,15$, para a estrutura completamente refinada em $C2/c$ incluindo os hidrogênios.

A análise das ligações de hidrogênio obtidas para o 4-nitropiridina-N-óxido.ácido pícrico mostra diferenças de distâncias e ângulos, O(1)-O(4) e O(11)-O(41) (2,622(6) e 2,45(1) Å°); O(1)-O(5) e O(11)-O(51) (2,67(1) e 2,460(9) Å°); O(4)-O(5) e O(1)-O(51) (2,75(1) e 2,677(9)) respectivamente, o que dá uma indicação da real ausência do centro de inversão.

As distâncias e ângulos Interatômicos encontrados para o composto são considerados normais a excessão de algumas distâncias dos grupos nitro do ácido pícrico não envolvidos na ligação de hidrogênio.

As duas unidades independentes apresentam diferenças no esquema de ligação de hidrogênio podendo se observar que na unidade A (figura .a) apresentam-se distâncias O-O mais longas que na unidade B (figura b), distâncias estas apresentadas na tabela XIV.

A unidade B apresenta duas distâncias curtas (O(11)-O(41), 2,45(1) Å° e O(11)-O(51), 2,460(9) Å°) entretanto a distância O(51)-H(o41) é 2,6(1) Å°, mais longa que a O-O correspondente parecido indicar que apenas O(11) e O(41) estão ligados por hidrogênio. Entretanto deve ser considerada a contribuição O(41)-O(51) que apresenta uma distância de 2,677(9) Å°.

A unidade A apresenta também 2 distâncias mais curtas (O(1)-O(4), 2,622(6) Å° e O(1)-O(5), 2,67(1) Å° e uma mais longa (O(4)-O(5), 2,75(1) Å°). Entretanto neste caso a ligação O(5)-H(o4) é 1,98(9) Å° indicando que H(o4) deve estar contribuindo para 3 ligações de hidrogênio.

Deve-se, entretanto, considerar que embora a posição dos hidrogênios envolvidos na ligação tenham sido obtidos em mapas de densidade eletrônica , o número de reflexões observadas é muito pequeno para permitir um refinamento a esse nível.

Os ângulos calculados (tabela XV) para as possíveis ligações de hidrogênio reforça a indicação de que na molécula A o hidrogênio está envolvido com O(1), O(4) e O(5), enquanto na molécula B apenas O(1) e O(4) apresentam ligações de hidrogênio.

Figura 19 - Representação ORTEP das unidades A e B do complexo 4-NITROPIRIDINA-N-OXIDO . ACIDO PICRICO, com os átomos identificados.

TABELA XII

COORDENADAS ATOMICAS FRACIONARIAS E FATORES DE TEMPERATURA
ISOTROPICOS EQUIVALENTES ($\text{\AA}^2$) COM OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRAO
ENTRE PARENTESSES PARA O 4-NITROPIRIDINA-N-OXIDO . ACIDO PICRICO

Atomo	X/a	Y/b	Z/c	B _{eq}
O(1)	0,9231(5)	0,5835(8)	0,2780(3)	5,6(3)
O(2)	0,7399(6)	0,049(1)	0,1307(4)	7,9(4)
O(3)	0,8263(7)	-0,098(1)	0,1891(4)	7,6(4)
O(4)	1,0268(5)	0,5559(8)	0,3764(3)	4,0(3)
O(5)	0,9969(7)	0,855(1)	0,3252(4)	7,0(4)
O(6)	1,0607(5)	1,0603(9)	0,3638(3)	5,4(3)
O(7)	1,1679(5)	1,074(1)	0,5583(3)	5,7(3)
O(8)	1,1926(8)	0,852(1)	0,6050(3)	6,6(4)
O(9)	1,0046(8)	0,349(1)	0,4784(6)	9,9(5)
O(10)	1,1202(7)	0,327(1)	0,4478(5)	8,5(5)
N(1)	0,8974(7)	0,455(1)	0,2515(4)	6,3(4)
N(2)	0,7955(6)	0,040(2)	0,1709(5)	7,3(5)
N(3)	1,0331(7)	0,921(1)	0,3623(4)	3,7(4)
N(4)	1,1563(8)	0,914(2)	0,5683(6)	7,1(6)
N(5)	1,074(1)	0,396(2)	0,4767(8)	10,2(8)
C(2)	0,9265(6)	0,295(1)	0,2730(4)	3,9(4)
C(3)	0,8879(7)	0,170(2)	0,2517(5)	5,0(4)
C(4)	0,8324(7)	0,183(1)	0,1989(5)	4,5(4)
C(5)	0,8066(6)	0,344(1)	0,1748(3)	3,3(3)
C(6)	0,8362(6)	0,471(1)	0,2050(4)	3,0(3)
C(7)	1,0488(5)	0,664(1)	0,4160(4)	1,8(3)
C(8)	1,0643(5)	0,830(1)	0,4129(4)	1,9(3)
C(9)	1,1028(5)	0,9111(9)	0,4671(4)	1,3(3)
C(10)	1,1230(7)	0,829(1)	0,5152(4)	4,1(4)
C(11)	1,1148(6)	0,670(1)	0,5200(4)	3,1(4)
C(12)	1,0884(7)	0,586(1)	0,4680(4)	2,9(3)
O(11)	0,4635(4)	0,6007(8)	1,1102(3)	5,0(3)
O(21)	0,5709(5)	-0,091(1)	1,2004(4)	7,3(4)
O(31)	0,6548(5)	0,0551(9)	1,2609(3)	7,0(3)
O(41)	0,3869(5)	0,5627(8)	1,0122(4)	5,6(3)
O(51)	0,4200(5)	0,8560(8)	1,0596(3)	6,2(3)
O(61)	0,3321(5)	1,0509(9)	1,0265(3)	5,3(3)
O(71)	0,2459(6)	1,062(1)	0,8190(3)	6,0(3)
O(81)	0,2105(5)	0,836(1)	0,7730(3)	6,3(3)
O(91)	0,2582(6)	0,322(1)	0,9197(5)	10,5(5)
O(101)	0,3769(6)	0,348(1)	0,8863(4)	8,7(4)

(TABELA XII , continuação)

N(11)	0,5007(5)	0,4573(8)	1,1330(3)	3,1(3)
N(21)	0,5971(6)	0,0344(9)	1,2175(4)	3,9(3)
N(31)	0,3613(6)	0,913(1)	1,0174(4)	5,4(4)
N(41)	0,2357(5)	0,922(1)	0,8213(4)	3,6(3)
N(51)	0,3244(5)	0,4062(7)	0,9123(3)	1,4(2)
C(21)	0,5553(7)	0,466(1)	1,1819(4)	4,9(4)
C(31)	0,5898(6)	0,319(1)	1,2087(4)	3,8(3)
C(41)	0,5652(7)	0,184(1)	1,1885(4)	3,8(4)
C(51)	0,5030(5)	0,170(1)	1,1409(4)	2,7(3)
C(61)	0,4738(7)	0,326(1)	1,1128(4)	4,8(4)
C(71)	0,3380(7)	0,643(1)	0,9661(6)	4,8(5)
C(81)	0,3447(6)	0,821(2)	0,9647(4)	4,1(4)
C(91)	0,3099(7)	0,911(1)	0,9235(4)	5,2(5)
C(101)	0,2743(5)	0,831(1)	0,8702(4)	2,9(3)
C(111)	0,2809(6)	0,652(1)	0,8684(4)	3,8(4)
C(121)	0,3232(6)	0,579(1)	0,9130(5)	3,1(3)

H(04)	0,975(6)	0,62(1)	0,334(4)
H(2)	0,9816(6)	0,284(1)	0,3071(4)
H(3)	0,8973(7)	0,054(2)	0,2735(5)
H(5)	0,7652(6)	0,356(1)	0,1338(3)
H(6)	0,8107(6)	0,590(1)	0,1920(4)
H(9)	1,1145(5)	1,0405(9)	0,4671(4)
H(11)	1,1265(6)	0,609(1)	0,5611(4)

H(041)	0,373(6)	0,55(1)	1,057(4)
H(21)	0,5730(7)	0,583(1)	1,2012(4)
H(31)	0,6376(6)	0,326(1)	1,2472(4)
H(51)	0,4768(5)	0,054(1)	1,1253(4)
H(61)	0,4279(7)	0,324(1)	1,0734(4)
H(91)	0,3073(7)	1,042(1)	0,9283(4)
H(111)	0,2514(6)	0,584(1)	0,8314(4)

TABELA XIII
DISTANCIAS INTERATOMICAS ($\text{\AA}$) COM OS DEVIOS ENTRE PARENTESSES
PARA O COMPLEXO 4-NITROPIRIDINA-N-OXIDO . ACIDO PICRICO

O(1)	N(1)	1,26(1)	O(11)	N(11)	1,385(9)
N(1)	C(2)	1,46(1)	N(11)	C(21)	1,32(1)
N(1)	C(6)	1,35(1)	N(11)	C(61)	1,23(1)
C(2)	C(3)	1,25(2)	C(21)	C(31)	1,44(1)
C(3)	C(4)	1,40(1)	C(31)	C(41)	1,25(1)
C(4)	N(2)	1,43(2)	C(41)	N(21)	1,46(1)
C(4)	C(5)	1,47(1)	C(41)	C(51)	1,37(1)
C(5)	C(6)	1,31(1)	C(51)	C(61)	1,48(1)
N(2)	O(2)	1,18(1)	N(21)	O(21)	1,16(1)
N(2)	O(3)	1,28(2)	N(21)	O(31)	1,26(2)
O(4)	C(7)	1,30(2)	O(41)	C(71)	1,39(1)
C(7)	C(8)	1,40(1)	C(71)	C(81)	1,47(2)
C(7)	C(12)	1,44(1)	C(71)	C(121)	1,34(2)
C(8)	C(9)	1,48(1)	C(81)	C(91)	1,27(1)
C(9)	C(10)	1,31(1)	C(91)	C(101)	1,46(1)
C(10)	C(11)	1,32(1)	C(101)	C(111)	1,48(1)
C(11)	C(12)	1,41(1)	C(111)	C(121)	1,30(1)
C(8)	N(3)	1,43(1)	C(81)	N(31)	1,44(1)
C(10)	N(4)	1,46(2)	C(101)	N(41)	1,43(1)
C(12)	N(5)	1,60(2)	C(121)	N(51)	1,42(2)
N(3)	O(5)	1,11(1)	N(31)	O(51)	1,33(1)
N(3)	O(6)	1,22(1)	N(31)	O(61)	1,25(1)
N(4)	O(7)	1,35(2)	N(41)	O(71)	1,17(1)
N(4)	O(8)	1,08(2)	N(41)	O(81)	1,35(2)
N(5)	O(9)	1,13(2)	N(51)	O(91)	1,25(1)
N(5)	O(10)	1,19(2)	N(51)	O(101)	1,17(1)
O(1)	O(4)	2,622(6)	O(11)	O(41)	2,45(1)
O(1)	H(O4)	1,47(9)	O(11)	H(O41)	1,78(8)
O(4)	H(O4)	1,29(9)	O(41)	H(O41)	1,10(9)
O(1)	O(5)	2,67(1)	O(11)	O(51)	2,460(9)
O(4)	O(5)	2,75(1)	O(41)	O(51)	2,677(9)
O(5)	H(O4)	1,98(9)	O(51)	H(O41)	2,6(1)

TABELA XIV

ANGULOS INTERATOMICOS ($^{\circ}$) COM OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRAO ENTRE
PARENTESSES PARA O 4-NITROPIRIDINA-N-OXIDO . ACIDO PICRICO

O(1)	N(1)	C(2)	121,9(8)	O(11)	N(11)	C(21)	117,6(7)
O(1)	N(1)	C(6)	116,9(9)	O(11)	N(11)	C(61)	120,3(7)
C(2)	N(1)	C(6)	121,0(9)	C(21)	N(11)	C(61)	121,3(8)
N(1)	C(2)	C(3)	120,0(9)	N(11)	C(21)	C(31)	119,0(9)
C(2)	C(3)	C(4)	119(1)	C(21)	C(31)	C(41)	121,0(9)
C(3)	C(4)	C(5)	120,2(9)	C(31)	C(41)	C(51)	121,6(9)
C(3)	C(4)	N(2)	120(2)	C(31)	C(41)	N(21)	120,9(8)
C(4)	C(5)	C(6)	117,2(8)	C(41)	C(51)	C(61)	115,0(8)
C(5)	C(4)	N(2)	120(1)	C(51)	C(41)	N(21)	117,3(8)
N(1)	C(6)	C(5)	120,8(9)	N(11)	C(61)	C(51)	121,9(8)
C(4)	N(2)	O(2)	121(1)	C(41)	N(21)	O(21)	121,0(8)
C(4)	N(2)	O(3)	118(1)	C(41)	N(21)	O(31)	114,4(7)
O(2)	N(2)	O(3)	121(1)	O(21)	N(21)	O(31)	124,6(8)
O(4)	C(7)	C(8)	131,8(9)	O(41)	C(71)	C(81)	117,3(9)
O(4)	C(7)	C(12)	109,8(7)	O(41)	C(71)	C(121)	122,6(9)
C(7)	C(8)	C(9)	116,7(7)	C(71)	C(81)	C(91)	126(1)
C(7)	C(8)	N(3)	121,3(8)	C(71)	C(81)	N(31)	120,6(9)
C(7)	C(12)	C(11)	123,5(8)	C(71)	C(121)	C(111)	124,7(9)
C(7)	C(12)	N(5)	119,8(9)	C(71)	C(121)	N(51)	113,7(9)
C(8)	N(3)	O(6)	113,2(8)	C(81)	N(31)	O(61)	126,8(9)
C(9)	C(8)	N(3)	121,5(7)	C(91)	C(81)	N(31)	111(2)
C(8)	C(9)	C(10)	121,5(8)	C(81)	C(91)	C(101)	117(2)
C(8)	C(7)	C(12)	115,4(7)	C(81)	C(71)	C(121)	113(1)
C(8)	N(3)	O(5)	118(1)	C(81)	N(31)	O(51)	118,5(9)
O(5)	N(3)	O(6)	129(2)	O(51)	N(31)	O(61)	114,4(8)
C(9)	C(10)	C(11)	124,6(9)	C(91)	C(101)	C(111)	117,3(8)
C(9)	C(10)	N(4)	120(2)	C(91)	C(101)	N(41)	121,3(8)
C(10)	C(11)	C(12)	115,6(9)	C(101)	C(111)	C(121)	117,8(8)
C(10)	N(4)	O(7)	111(2)	C(101)	N(41)	O(71)	120,9(8)
C(10)	N(4)	O(8)	122(1)	C(101)	N(41)	O(81)	116,1(7)
O(7)	N(4)	O(8)	123(1)	O(71)	N(41)	O(81)	120,4(9)
C(11)	C(10)	N(4)	115(1)	C(111)	C(101)	N(41)	121,6(8)
C(11)	C(12)	N(5)	113(1)	C(111)	C(121)	N(51)	117,3(8)
C(12)	N(5)	O(9)	120(1)	C(121)	N(51)	O(91)	122,8(8)
C(12)	N(5)	O(10)	107(1)	C(121)	N(51)	O(101)	115,3(9)
O(9)	N(5)	O(10)	119(2)	O(91)	N(51)	O(101)	117,4(9)
O(1)	H(O4)	O(4)	143(7)	O(11)	H(O41)	O(41)	115(7)
O(1)	H(O4)	O(5)	101(5)	O(11)	H(O41)	O(51)	65(3)
O(4)	H(O4)	O(5)	113(6)	O(41)	H(O41)	O(51)	81(6)

TABELA X V
ANGULOS DE TORÇÃO (°) COM OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÃO ENTRE
PARENTESSES PARA O 4-NITROPIRIDINA-N-OXIDO . ACIDO PICRICO

O(1)	N(1)	C(2)	C(3)	167(1)	H(O41)	O(41)	C(71)	C(121)	-137(7)
O(1)	N(1)	C(2)	H(2)	-13(2)	O(11)	N(11)	C(21)	C(31)	175.6(8)
C(6)	N(1)	C(2)	H(2)	172(1)	C(61)	N(11)	C(21)	C(31)	6(1)
O(1)	N(1)	C(6)	C(5)	179.4(9)	C(61)	N(11)	C(21)	H(21)	-174(1)
O(1)	N(1)	C(6)	H(6)	-1(1)	O(11)	N(11)	C(61)	C(51)	-171.4(8)
C(2)	N(1)	C(5)	C(5)	-5(1)	O(11)	N(11)	C(61)	H(61)	9(2)
C(2)	N(1)	C(6)	H(6)	174(1)	C(21)	N(11)	C(61)	C(51)	-2(1)
O(2)	N(2)	C(4)	C(3)	170(1)	C(21)	N(11)	C(61)	H(61)	178(1)
O(2)	N(2)	C(4)	C(5)	-5(2)	O(21)	N(21)	C(41)	C(31)	176(1)
O(3)	N(2)	C(4)	C(3)	-12(2)	O(21)	N(21)	C(41)	C(51)	1(1)
O(3)	N(2)	C(4)	C(5)	173(1)	O(31)	N(21)	C(41)	C(31)	-5(1)
O(5)	N(3)	C(8)	C(7)	-1(1)	O(31)	N(21)	C(41)	C(51)	179.6(8)
O(5)	N(3)	C(8)	C(9)	-171.9(9)	O(51)	N(31)	C(81)	C(71)	41(1)
O(6)	N(3)	C(8)	C(7)	-172.0(8)	O(51)	N(31)	C(81)	C(91)	-160.0(9)
O(6)	N(3)	C(8)	C(9)	17(1)	O(61)	N(31)	C(81)	C(71)	-146(1)
O(7)	N(4)	C(10)	C(9)	-5(1)	O(61)	N(31)	C(81)	C(91)	13(2)
O(7)	N(4)	C(10)	C(11)	176.0(9)	O(71)	N(41)	C(101)	C(91)	14(1)
O(8)	N(4)	C(10)	C(9)	-160(1)	O(71)	N(41)	C(101)	C(111)	-165.1(9)
O(8)	N(4)	C(10)	C(11)	20(2)	O(81)	N(41)	C(101)	C(91)	175.5(8)
O(9)	N(5)	C(12)	C(7)	-63(2)	O(81)	N(41)	C(101)	C(111)	-4(1)
O(9)	N(5)	C(12)	C(11)	98(2)	O(91)	N(51)	C(121)	C(71)	83(1)
O(10)	N(5)	C(12)	C(7)	76(2)	O(91)	N(51)	C(121)	C(111)	-74(1)
O(10)	N(5)	C(12)	C(11)	-124(1)	O(101)	N(51)	C(121)	C(71)	-121(1)
N(1)	C(2)	C(3)	C(4)	15(2)	O(101)	N(51)	C(121)	C(111)	81(1)
N(1)	C(2)	C(3)	H(3)	-165(1)	N(11)	C(21)	C(31)	C(41)	-4(1)
H(2)	C(2)	C(3)	C(4)	-164(1)	N(11)	C(21)	C(31)	H(31)	176(1)
H(2)	C(2)	C(3)	H(3)	15(2)	H(21)	C(21)	C(31)	C(41)	175(1)
C(2)	C(3)	C(4)	N(2)	173(1)	H(21)	C(21)	C(31)	H(31)	-4(2)
C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	-12(2)	C(21)	C(31)	C(41)	N(21)	-176.9(9)
H(3)	C(3)	C(4)	N(2)	-6(2)	C(21)	C(31)	C(41)	C(51)	-2(2)
H(3)	C(3)	C(4)	C(5)	169(1)	H(31)	C(31)	C(41)	N(21)	3(2)
N(2)	C(4)	C(5)	C(6)	174.0(9)	H(31)	C(31)	C(41)	C(51)	178(1)
N(2)	C(4)	C(5)	H(5)	-6(2)	N(21)	C(41)	C(51)	C(61)	-179.3(8)
C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	-1(1)	N(21)	C(41)	C(51)	H(51)	1(1)
C(3)	C(4)	C(5)	H(5)	179(1)	C(31)	C(41)	C(51)	C(61)	5(1)
C(4)	C(5)	C(6)	N(1)	9(1)	C(31)	C(41)	C(51)	H(51)	-174(1)
C(4)	C(5)	C(6)	H(6)	-171(1)	C(41)	C(51)	C(61)	N(11)	-4(1)
H(5)	C(5)	C(6)	N(1)	-170(1)	C(41)	C(51)	C(61)	H(61)	176(1)
H(5)	C(5)	C(6)	H(6)	9(2)	H(51)	C(51)	C(61)	N(11)	176(1)

(TABELA x V , continuação)

C(4)	C(7)	C(8)	N(3)	18(1)	H(51)	C(51)	C(61)	H(61)	-4(2)
C(4)	C(7)	C(8)	C(9)	-170.3(8)	O(41)	C(71)	C(81)	N(31)	-30(1)
C(12)	C(7)	C(8)	N(3)	176.4(8)	O(41)	C(71)	C(81)	C(91)	174(1)
C(12)	C(7)	C(8)	C(9)	-12(1)	C(121)	C(71)	C(81)	N(31)	-179.5(9)
O(4)	C(7)	C(12)	N(5)	-18(1)	C(121)	C(71)	C(81)	C(91)	25(2)
O(4)	C(7)	C(12)	C(11)	-176.3(9)	O(41)	C(71)	C(121)	N(51)	27(1)
C(8)	C(7)	C(12)	N(5)	179(1)	O(41)	C(71)	C(121)	C(111)	-177(9)
C(8)	C(7)	C(12)	C(11)	21(1)	C(81)	C(71)	C(121)	N(51)	174.6(8)
N(3)	C(8)	C(9)	C(10)	172.9(9)	C(81)	C(71)	C(121)	C(111)	-30(1)
N(3)	C(8)	C(9)	H(9)	-7(1)	N(31)	C(81)	C(91)	C(101)	-169.1(9)
C(7)	C(8)	C(9)	C(10)	2(1)	N(31)	C(81)	C(91)	H(91)	11(2)
C(7)	C(8)	C(9)	H(9)	-178.4(8)	C(71)	C(81)	C(91)	C(101)	-11(2)
C(8)	C(9)	C(10)	N(4)	-176.8(9)	C(71)	C(81)	C(91)	H(91)	169(1)
C(8)	C(9)	C(10)	C(11)	3(2)	C(81)	C(91)	C(101)	N(41)	-178.7(9)
H(9)	C(9)	C(10)	N(4)	3(2)	C(81)	C(91)	C(101)	C(111)	0(1)
H(9)	C(9)	C(10)	C(11)	-177(1)	H(91)	C(91)	C(101)	N(41)	1(1)
N(4)	C(10)	C(11)	C(12)	-176(1)	H(91)	C(91)	C(101)	C(111)	-180(1)
N(4)	C(10)	C(11)	H(11)	5(2)	N(41)	C(101)	C(111)	C(121)	174.6(9)
C(9)	C(10)	C(11)	C(12)	5(2)	N(41)	C(101)	C(111)	H(111)	-6(2)
C(9)	C(10)	C(11)	H(11)	-174(1)	C(91)	C(101)	C(111)	C(121)	-5(1)
C(10)	C(11)	C(12)	N(5)	-177(1)	C(91)	C(101)	C(111)	H(111)	175(1)
C(10)	C(11)	C(12)	C(7)	-17(1)	C(101)	C(111)	C(121)	N(51)	176.2(8)
H(11)	C(11)	C(12)	N(5)	2(2)	C(101)	C(111)	C(121)	C(71)	21(2)
H(11)	C(11)	C(12)	C(7)	162(1)	H(111)	C(111)	C(121)	N(51)	-3(2)
H(O41)	O(41)	C(71)	C(81)	77(7)	H(111)	C(111)	C(121)	C(71)	-159(1)

TABELA XVI

FATORES DE TEMPERATURA ANISOTROPICOS COM OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRAO
ENTRE PARENTESSES PARA O 4-NITROPIRIDINA-N-OXIDO . ACIDO PICRICO

Atomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
O(1)	0,108(7)	0,022(4)	0,075(6)	-0,013(4)	-0,012(5)	0,004(4)
O(2)	0,105(8)	0,084(7)	0,098(7)	-0,056(6)	-0,033(6)	0,017(6)
O(3)	0,136(9)	0,044(6)	0,105(7)	-0,033(5)	-0,006(6)	0,033(5)
O(4)	0,093(6)	0,031(4)	0,024(4)	0,008(4)	-0,019(4)	0,002(4)
O(5)	0,135(9)	0,084(7)	0,039(5)	0,027(5)	-0,024(5)	-0,004(6)
O(6)	0,070(6)	0,033(5)	0,090(7)	0,026(5)	-0,032(5)	-0,020(4)
O(7)	0,089(7)	0,058(5)	0,059(5)	-0,043(5)	-0,020(5)	0,021(5)
O(8)	0,15(1)	0,058(6)	0,033(5)	0,005(5)	-0,012(6)	-0,023(6)
O(9)	0,100(9)	0,044(6)	0,23(1)	0,007(7)	-0,001(9)	-0,030(6)
O(10)	0,14(1)	0,034(6)	0,16(1)	0,010(7)	0,068(8)	-0,020(6)
N(1)	0,093(8)	0,080(8)	0,054(6)	-0,020(6)	-0,030(6)	0,033(6)
N(2)	0,036(7)	0,13(1)	0,11(1)	0,010(9)	0,003(6)	-0,001(7)
N(3)	0,072(8)	0,035(7)	0,030(6)	0,018(6)	-0,016(5)	0,024(6)
N(4)	0,080(9)	0,10(1)	0,08(1)	-0,011(9)	0,000(8)	0,023(8)
N(5)	0,13(2)	0,05(1)	0,20(2)	-0,06(1)	-0,01(1)	0,006(9)
C(2)	0,037(6)	0,038(6)	0,068(7)	0,040(6)	-0,016(5)	0,003(5)
C(3)	0,037(6)	0,064(8)	0,090(9)	0,008(7)	0,005(6)	-0,024(6)
C(4)	0,046(7)	0,043(6)	0,073(8)	-0,015(7)	-0,026(6)	-0,011(6)
C(5)	0,074(8)	0,039(6)	0,010(5)	0,011(5)	-0,004(5)	0,022(5)
C(6)	0,043(6)	0,022(5)	0,042(6)	-0,011(5)	-0,016(5)	0,001(5)
C(7)	0,010(5)	0,033(6)	0,020(5)	-0,009(5)	-0,011(4)	0,007(4)
C(8)	0,017(5)	0,015(5)	0,039(7)	0,005(5)	0,001(5)	-0,012(5)
C(9)	0,012(5)	0,004(4)	0,034(5)	-0,010(5)	0,000(4)	-0,003(4)
C(10)	0,068(8)	0,044(7)	0,035(7)	-0,003(6)	-0,030(6)	0,014(6)
C(11)	0,043(7)	0,037(7)	0,035(6)	-0,031(5)	-0,010(5)	0,019(5)
C(12)	0,071(8)	0,016(5)	0,024(5)	0,010(5)	0,001(5)	0,010(5)
O(11)	0,078(5)	0,053(4)	0,050(4)	-0,003(4)	-0,024(4)	0,006(4)
O(21)	0,055(5)	0,092(7)	0,131(8)	-0,025(6)	0,015(5)	0,013(5)
O(31)	0,098(6)	0,070(5)	0,089(6)	-0,006(5)	-0,025(5)	0,018(5)
O(41)	0,090(6)	0,034(4)	0,080(6)	0,015(5)	-0,018(5)	-0,008(4)
O(51)	0,103(6)	0,030(4)	0,090(6)	0,004(4)	-0,041(5)	0,025(4)
O(61)	0,085(6)	0,049(5)	0,068(5)	-0,023(5)	0,015(4)	-0,005(5)
O(71)	0,119(7)	0,054(5)	0,048(5)	-0,011(5)	-0,009(5)	0,045(5)

(TABELA XVI ,continuação)

O(81)	0,096(6)	0,087(6)	0,046(5)	0,009(5)	-0,028(4)	-0,024(5)
O(91)	0,066(6)	0,059(6)	0,28(1)	-0,013(7)	0,061(7)	-0,032(5)
O(101)	0,119(8)	0,085(7)	0,147(9)	-0,019(6)	0,097(7)	0,001(6)
N(11)	0,061(5)	0,017(4)	0,037(5)	-0,019(4)	0,001(4)	0,015(4)
N(21)	0,076(7)	0,025(5)	0,044(5)	0,007(5)	-0,003(5)	0,005(5)
N(31)	0,082(8)	0,057(7)	0,066(7)	0,039(6)	0,009(6)	0,010(6)
N(41)	0,058(6)	0,026(5)	0,044(6)	0,003(5)	-0,020(5)	0,028(5)
N(51)	0,020(5)	0,019(4)	0,016(4)	-0,016(4)	0,004(3)	0,003(4)
C(21)	0,092(8)	0,066(8)	0,030(6)	-0,018(6)	0,010(6)	-0,029(7)
C(31)	0,047(6)	0,027(5)	0,068(7)	0,007(6)	-0,004(5)	0,011(5)
C(41)	0,079(8)	0,050(6)	0,020(5)	0,014(6)	0,016(5)	0,000(6)
C(51)	0,046(6)	0,023(5)	0,035(5)	-0,008(4)	0,010(5)	-0,006(5)
C(61)	0,089(8)	0,058(7)	0,032(6)	0,022(6)	-0,002(5)	-0,007(7)
C(71)	0,069(8)	0,031(7)	0,009(1)	0,012(7)	0,031(7)	0,014(6)
C(81)	0,034(6)	0,094(9)	0,025(6)	-0,004(7)	-0,004(5)	-0,031(6)
C(91)	0,078(9)	0,082(9)	0,031(7)	0,001(7)	-0,016(6)	-0,013(7)
C(101)	0,024(5)	0,029(6)	0,059(7)	-0,011(5)	0,013(5)	0,017(4)
C(111)	0,052(7)	0,040(7)	0,048(7)	-0,022(6)	-0,008(5)	-0,003(5)
C(121)	0,028(6)	0,044(6)	0,047(6)	-0,015(6)	0,009(5)	0,023(5)

IV.4 - CONCLUSÕES

As estruturas dos complexos piridina-N-óxido.ácido pícrico (I) e 4-nitropiridina-N-óxido.ácido pícrico (II) apresentam similaridades quanto a distâncias e ângulos de ligação que são consideradas normais para os compostos deste tipo (Talukdar e Chanduri,1976) e algumas discrepâncias encontradas no complexo II podem ser atribuídos ao pequeno número de reflexões observadas.

A ambiguidade de grupo espacial para ambos os complexos foi resolvida pela determinação da estrutura, com fortes indicações pela ausência de centro de inversão, reforçada pelas diferenças encontradas nas ligações de hidrogênio das unidades independentes.

Para o complexo I as distâncias do Oxigênio ao Nitrogênio da piridina tem valores similares para as duas unidades independentes (1,375(5) e 1,364(8) Å) enquanto que para o complexo II a mesma ligação apresenta diferença significativa para as unidades A e B (1,26(1) e 1,385(9) Å respectivamente). Estes resultados estão de acordo com as distâncias de ligação de hidrogênio, uma vez que para o complexo I as distâncias Oxigênio da piridina e Oxigênio da hidroxila do ácido pícrico são da mesma ordem de grandeza (2,534(4) e 2,445(7) Å) que a distância O(11)-O(41) (2,45(1) Å) do complexo II. A distância O(1)-N(1) no complexo II (1,26(1) Å) está de acordo com a O(1)-O(4) (2,622(6) Å) mais longa que as apresentadas pelas outras ligações de hidrogênio.

Os resultados indicam que as ligações de hidrogênio mais fortes influenciam na ligação do Oxigênio na piridina, o que concorda com conclusões de outros autores (Fuquen,1991),(Lechat,1983) para complexos envolvendo piridina-N-óxido.

A influência do grupo nitro, na piridina-N-óxido, nos dois complexos é sentida no esquema de ligação de hidrogênio apresentado. No composto I as unidades A e B apresentam esquemas de ligação de hidrogênio semelhantes com uma ligação mais forte e outra mais fraca. Para o composto II o esquema é mais complexo com a unidade A e B apresentando comportamentos diferentes. A figura 20 mostra um esquema para melhor comparação entre as ligações de hidrogênio com os complexos I e II.

Um dos objetivos estabelecidos neste trabalho é a comparação destes dois complexos com a estrutura do picrato de piridina (Talukdar e Chaudhuri,1976) que difere especialmente pela ausência do Oxigênio ligado a piridina.

As diferenças encontradas iniciam-se pela presença do centro de inversão encontrado por Talukdar e Chaudhuri (grupo espacial P2₁/c), com

FIGURA 20 - Esquema de ligações de hidrogênio para os complexos piridina-N-óxido . ácido pícrico (I.A e I.B) e 4-nitropiridina-N-óxido . ácido pícrico (II.A e II.B).

um complexo por unidade assimétrica.

O esquema de ligação de hidrogênio para o picrato de piridina envolve transferência do próton de piridina para o Oxigênio de um dos Nitro grupos do ácido pícrico com distância O-N, 2,69 Å ; encurtamento de distância C-O (1,29 Å), do oxigênio da "hidroxila" do ácido pícrico e uma distância de 2,82 Å entre o Nitrogênio da piridina e o Oxigênio do ácido pícrico.

Entretanto, devido ao alto índice de discordância final (R=0.11) apresentado na estrutura do picrato de piridina, fica muito difícil uma comparação melhor de resultados.

O complexo I (piridina-N-óxido.ácido pícrico) mostra uma ligação C-O mais curta na unidade A (C(7)-O(2), 1,227(7) Å) e uma mais longa na unidade B (1,310(9) Å para (C(72)-O(22))), sendo a mais longa comparável a apresentada pela ligação C(7)-O(4) (1,30(2) Å na unidade A do complexo II, enquanto que para C(71)-O(41) apresenta-se a distância mais longa encontrada (1,39(1) Å).

No picrato de piridina o ângulo diedro entre os planos de mínimos quadrados dos anéis piridina (P) e fenil do ácido pícrico (AP) é de 43°, enquanto que para o composto I o mesmo assume os valores de 31,2(2)° e 33,8(2)° para as unidades A e B respectivamente. Para o composto II este ângulo diedro tem os valores 18,9(5) e 17,0(6)°.

Em ambos os complexos o grupo nitro ligado a piridina está no mesmo plano.

A tabela XVII mostra os ângulos diedros entre os planos calculados por mínimos quadrados para o picrato de piridina, piridina-N-óxido.ácido pícrico e 4-nitropiridina-N-óxido.

TABELA XVII

ÂNGULOS DIEDROS ($^{\circ}$) ENTRE PLANOS*

PLANO	PICRATO DE PIRIDINA	PIRIDINA-N-ÓXIDO		4-NITROPIRIDINA-N-ÓXIDO	
		ÁCIDO PÍCRICO		ÁCIDO PÍCRICO	
		A	B	A	B
P-AP	43	31,6(2)	33,8(2)	18,9(5)	17,0(6)
AP-N1	23	11(1)	17,2(7)	12(2)	22,4(9)
AP-N2	29	5(4)	9(2)	20(2)	16,6(9)
AP-N3	59	42,5(3)	52,4(3)	77,6(9)	85,0(4)

* PLANOS Ni são os planos calculados para os grupos nitro do ácido pícrico, P é o plano da piridina e AP o fenil do ácido pícrico.

Pela tabela XVII pode-se verificar que a introdução do grupo nitro ligado a piridina diminui o ângulo diedro entre os planos P e AP. Pode ser também verificado que os grupos nitro em para do ácido pícrico sofrem maior torção para o complexo II.

Dos 3 complexos o piridina-N-óxido.ácido pícrico apresenta os menores ângulos diedros entre o plano AP e os grupos nitro do ácido pícrico, o que já era esperado devido ao envolvimento do grupo nitro na ligação de hidrogênio.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para uma análise mais detalhada do comportamento da série de compostos de ácido pícrico com derivados de piridina deve-se obter dados de difração a baixa temperatura, pois como pode ser verificado pelas tabelas de vibração térmica a precisão dos resultados esta afetada pela temperatura. Seria também conveniente se determinar a estrutura do picrato de piridina a baixa temperatura, para reforçar a possibilidade de transferência do próton.

APENDICE I

**TABELAS DE FATORES DE ESTRUTURA
OBSERVADOS E CALCULADOS**

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

F=-13 L= 0	-1 317 317 2	1 36 42 4	K= -1 L= 1
1 78 80 5	1 313 317 2	K= 13 L= 0	-3 49 53 4
K=-12 L= 0	2 26 25 3	-1 83 80 4	-2 243 243 3
0 84 87 4	K= 1 L= 0	K=-14 L= 1	-1 211 212 2
2 105 105 4	-3 59 66 5	0 56 56 5	0 162 171 1
K=-11 L= 0	-2 57 55 3	K=-13 L= 1	1 793 669 2
0 36 40 5	-1 214 230 2	-1 61 60 5	2 162 162 3
1 91 93 4	0 86 79 1	K=-12 L= 1	K= 0 L= 1
2 140 130 4	2 183 179 3	-2 33 30 5	-2 40 38 3
K=-10 L= 0	3 29 23 4	K=-11 L= 1	-1 382 396 2
-1 48 48 4	K= 2 L= 0	0 113 114 4	0 57 55 1
1 121 120 3	-2 48 49 3	1 75 75 4	1 90 88 2
2 210 213 4	-1 203 191 2	2 111 107 4	2 77 75 3
K= -9 L= 0	0 331 348 1	K=-10 L= 1	K= 1 L= 1
-2 45 46 4	1 717 763 2	-1 72 78 4	-3 54 51 5
-1 117 117 3	2 83 83 3	0 131 117 3	-2 53 52 3
K= -8 L= 0	3 38 41 5	2 34 38 5	-1 176 169 2
1 29 34 5	K= 3 L= 0	K= -9 L= 1	0 306 331 1
3 72 67 4	-2 195 186 3	-2 50 53 3	1 672 728 2
K= -7 L= 0	-1 114 109 2	1 77 77 3	2 136 142 3
-2 71 73 4	0 59 57 2	3 48 44 4	3 37 34 5
-1 71 73 3	1 53 57 3	K= -8 L= 1	K= 2 L= 1
0 115 113 3	2 36 32 3	-3 37 39 6	-2 32 35 4
1 94 98 3	3 124 133 4	-2 32 33 5	-1 105 124 2
K= -6 L= 0	K= 4 L= 0	-1 74 82 3	0 33 34 3
-1 74 73 3	-3 78 71 4	1 136 124 3	1 37 41 3
0 27 24 3	-2 47 46 4	K= -7 L= 1	2 41 42 4
1 61 57 3	-1 52 55 3	-1 251 239 3	K= 3 L= 1
2 156 153 3	0 198 193 2	0 35 36 3	-3 62 64 4
3 48 46 4	1 206 209 2	1 83 87 3	-2 111 104 3
K= -5 L= 0	2 218 230 3	2 53 50 4	-1 70 64 2
-3 62 65 4	K= 5 L= 0	K= -6 L= 1	0 56 61 2
-2 145 151 3	-3 65 67 4	-3 65 67 5	1 108 104 2
-1 232 228 2	-2 116 109 3	-2 28 27 3	2 158 159 3
0 169 163 2	-1 247 225 2	-1 370 348 3	3 49 50 4
1 247 225 2	0 167 163 2	0 347 332 2	K= 4 L= 1
2 115 109 3	1 234 228 2	1 157 155 3	-2 201 203 3
3 72 67 4	2 148 151 3	2 129 116 3	-1 157 146 2
K= -4 L= 0	3 61 65 4	3 34 36 6	0 224 221 2
-2 225 230 3	K= 6 L= 0	K= -5 L= 1	1 177 172 2
-1 203 209 2	-2 161 153 3	-3 34 37 4	2 106 104 3
0 198 193 2	-1 53 57 3	-2 145 141 3	3 59 58 4
1 46 55 3	1 70 73 3	-1 301 288 2	K= 5 L= 1
2 48 46 4	K= 7 L= 0	0 451 435 2	-3 77 72 4
3 66 71 4	-1 102 98 3	1 199 179 2	-1 239 237 2
K= -3 L= 0	0 117 113 3	2 57 56 4	1 189 184 2
-3 132 133 4	1 78 73 3	K= -4 L= 1	3 71 75 4
-2 28 32 3	2 71 73 4	-3 62 62 4	K= 6 L= 1
-1 56 57 3	K= 8 L= 0	-2 322 306 3	-2 32 32 3
0 60 57 2	-3 71 67 5	-1 251 242 2	-1 40 42 3
1 111 109 2	-1 41 34 4	0 59 60 2	0 44 46 3
2 192 186 3	K= 9 L= 0	1 209 196 2	1 40 41 3
K= -2 L= 0	-1 40 40 4	2 30 31 4	2 94 90 3
-2 80 83 3	1 122 117 3	3 72 76 4	3 55 51 5
-1 733 763 2	2 50 46 3	K= -3 L= 1	K= 7 L= 1
0 328 348 1	K= 10 L= 0	-3 121 124 4	-3 54 50 4
1 198 191 2	-2 213 213 4	-2 40 37 3	-1 116 114 3
2 45 49 3	-1 123 120 4	-1 69 73 2	0 65 62 3
4 42 42 5	1 47 48 4	0 521 572 2	1 100 97 3
K= -1 L= 0	K= 11 L= 0	2 216 217 3	2 69 69 4
-2 186 179 3	-2 140 130 4	K= -2 L= 1	3 27 23 4
0 84 79 1	-1 94 93 4	-2 203 219 3	K= 8 L= 1
1 219 230 2	0 35 40 5	-1 428 425 2	-2 72 68 4
2 48 55 3	K= 12 L= 0	0 44 38 2	-1 115 124 3
3 70 66 4	-2 102 105 4	1 139 141 2	0 46 42 3
K= 0 L= 0	0 80 87 4	2 217 232 3	1 38 38 3

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

2	81	84	4	1	99	95	2	K=	7	L=	2	1	98	94	3
K=	9	L=	1	2	47	48	4	-2	91	84	3	K=	-4	L=	3
-2	51	55	4	K=	-3	L=	2	-1	35	35	3	-3	113	114	4
-1	82	90	3	-2	102	103	3	0	75	73	3	-2	61	59	3
0	127	130	3	-1	328	314	2	1	85	86	3	-1	157	154	2
1	49	49	4	0	23	21	4	K=	8	L=	2	0	63	62	2
2	68	61	4	1	207	208	2	-2	96	93	4	1	103	102	2
K=	10	L=	1	K=	-2	L=	2	-1	105	110	3	2	97	102	3
-2	105	99	4	-3	73	80	4	0	78	75	3	K=	-3	L=	3
-1	207	194	3	-2	309	306	3	1	151	147	3	-1	441	447	2
0	60	55	4	-1	302	291	2	K=	9	L=	2	0	64	62	2
K=	11	L=	1	0	206	196	1	-1	58	64	4	1	101	96	2
-2	93	92	4	2	266	283	3	0	71	71	4	3	90	95	4
-1	260	256	4	3	104	111	4	1	28	32	4	K=	-2	L=	3
0	137	137	4	K=	-1	L=	2	K=	10	L=	2	-3	60	68	5
1	39	39	3	-4	53	57	4	-1	199	194	3	-2	182	192	3
K=	12	L=	1	-1	132	127	2	0	234	237	3	-1	37	40	3
0	84	83	4	0	241	245	1	1	126	129	4	1	415	406	2
K=	13	L=	1	1	119	132	2	K=	11	L=	2	3	35	33	6
0	53	52	5	2	82	86	3	-2	66	71	5	K=	-1	L=	3
K=-14	L=	2		3	93	93	4	-1	250	248	4	-2	99	100	3
0	106	105	5	K=	0	L=	2	0	100	100	4	-1	49	48	3
K=-13	L=	2		-2	73	69	3	1	37	45	6	0	521	590	1
-1	54	55	5	-1	579	610	2	K=	12	L=	2	1	105	111	2
1	46	47	3	0	147	156	1	1	59	58	4	2	299	311	3
K=-12	L=	2		1	567	624	2	K=	13	L=	2	3	143	158	4
-1	63	70	4	2	397	411	3	0	104	100	4	K=	0	L=	3
1	99	103	4	3	58	61	4	K=-13	L=	3		-4	53	50	5
K=-11	L=	2		K=	1	L=	2	-1	68	68	4	-3	72	71	4
-2	32	30	5	-4	51	50	4	0	61	62	4	-2	204	212	3
-1	54	52	4	-3	61	64	4	1	60	65	4	-1	114	121	2
0	74	78	4	-1	321	320	2	K=-12	L=	3		0	51	55	2
1	56	55	4	0	93	99	2	-2	76	73	5	1	233	241	2
K=-10	L=	2		1	288	298	2	-1	62	64	4	2	353	359	3
0	83	80	3	2	43	43	4	K=-11	L=	3		3	38	36	6
2	32	27	5	3	37	41	4	0	39	42	4	K=	1	L=	3
K=	-9	L=	2	K=	2	L=	2	2	90	86	4	-1	152	152	2
-2	110	102	4	-2	77	79	3	K=-10	L=	3		0	142	132	2
-1	66	70	4	-1	194	191	2	-2	83	71	4	1	192	195	2
K=	-8	L=	2	0	454	488	1	-1	98	107	4	2	174	173	3
-2	39	40	4	2	29	28	3	0	65	72	4	K=	2	L=	3
-1	68	70	3	K=	3	L=	2	1	37	36	4	-1	142	141	2
0	77	70	3	-3	44	44	4	K=	-9	L=	3	0	311	298	2
1	35	36	3	-1	142	148	2	-2	95	93	4	1	94	96	2
K=	-7	L=	2	0	118	114	2	0	49	54	4	2	30	30	5
-3	33	29	5	2	43	47	3	2	62	61	4	3	69	67	4
-1	151	157	3	K=	4	L=	2	K=	-8	L=	3	K=	3	L=	3
0	425	395	3	-1	69	71	2	-2	52	52	4	-1	71	71	2
1	192	192	3	0	481	487	2	0	196	201	3	0	123	118	2
2	29	35	4	1	222	235	2	1	77	78	3	1	205	209	2
K=	-6	L=	2	2	84	90	3	2	47	46	4	2	40	40	4
-3	99	93	4	K=	5	L=	2	K=	-7	L=	3	K=	4	L=	3
-2	46	47	4	-3	32	30	5	-1	48	44	3	-3	36	39	5
-1	164	156	3	-2	115	112	3	0	69	68	3	-2	63	65	3
0	124	126	2	-1	117	118	2	1	31	36	5	-1	335	319	2
1	133	123	2	0	254	227	2	K=	-6	L=	3	0	189	177	2
2	34	34	4	1	56	57	3	-2	42	41	4	2	94	95	3
K=	-5	L=	2	2	93	94	3	-1	71	76	3	K=	5	L=	3
-2	102	98	3	3	84	86	4	0	343	326	2	-3	31	31	4
-1	229	222	2	K=	6	L=	2	1	458	447	3	-2	176	169	3
0	511	508	2	-3	89	85	4	2	102	99	3	-1	300	290	2
K=	-4	L=	2	-2	184	190	3	K=	-5	L=	3	0	136	135	2
-3	92	95	4	-1	140	146	3	-3	30	26	5	1	70	71	3
-2	220	218	3	0	41	41	3	-2	80	84	3	K=	6	L=	3
-1	112	105	2	1	189	193	3	-1	62	55	3	-1	70	67	3
0	137	121	2	2	65	68	4	0	176	167	2	1	138	134	3

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

K= 7 L= 3	0 152 151 2	0 68 64 3	-2 136 138 3
-3 46 45 4	1 56 57 3	1 33 35 4	-1 160 154 3
-1 100 103 3	3 58 62 5	K= 8 L= 4	0 129 115 2
0 129 127 3	K= -4 L= 4	-3 50 51 4	3 63 60 5
1 67 66 3	-3 81 75 4	-2 78 76 4	K= -3 L= 5
K= 8 L= 3	-1 186 190 2	-1 109 113 3	-3 31 32 4
-3 47 48 4	0 32 37 2	1 118 124 3	-2 50 51 3
-2 40 43 4	1 86 89 3	2 145 143 4	-1 34 32 3
-1 192 193 3	2 42 46 4	K= 9 L= 4	0 50 57 3
0 49 47 4	3 63 65 5	-2 100 105 4	1 55 58 3
1 70 76 3	K= -3 L= 4	-1 87 94 4	K= -2 L= 5
K= 9 L= 3	-2 116 110 3	0 128 119 3	-3 48 45 3
-2 69 67 4	-1 87 88 2	1 136 130 3	-2 292 286 3
0 210 209 3	0 245 236 2	2 77 80 4	-1 522 515 2
1 204 211 3	1 98 102 2	K= 10 L= 4	0 451 441 2
2 61 62 4	2 63 65 3	-2 56 59 5	K= -1 L= 5
K= 10 L= 3	K= -2 L= 4	-1 86 88 4	-3 52 51 4
-2 135 132 4	-2 53 61 4	0 111 115 4	-2 58 62 3
-1 55 53 4	-1 87 90 2	1 93 93 4	-1 121 119 2
0 322 322 3	0 57 58 2	2 75 74 5	1 115 119 2
1 47 49 3	3 129 131 4	K= 11 L= 4	3 79 75 4
2 37 30 5	K= -1 L= 4	1 237 231 4	K= 0 L= 5
K= 11 L= 3	-3 112 111 4	2 32 23 5	-1 196 195 2
-1 61 58 4	-2 202 197 3	K= 12 L= 4	0 308 302 2
0 96 88 4	-1 248 232 2	-1 43 51 5	1 340 338 2
2 65 64 5	0 258 256 2	0 40 42 5	K= 1 L= 5
K= 12 L= 3	1 161 160 2	K= 13 L= 4	-3 100 96 3
-2 56 54 4	3 90 90 4	-1 48 52 4	-1 72 78 2
-1 86 85 4	K= 0 L= 4	K=-12 L= 5	0 119 120 2
0 121 126 4	-2 58 62 3	0 103 111 4	1 55 51 3
1 83 86 4	-1 61 58 2	1 42 42 5	2 87 82 3
K=-13 L= 4	2 97 97 3	K=-11 L= 5	K= 2 L= 5
-1 78 78 4	3 114 115 4	-1 80 85 4	-2 72 78 3
0 62 71 5	K= 1 L= 4	1 33 37 5	-1 329 315 2
K=-12 L= 4	-1 287 291 2	K=-10 L= 5	1 217 209 2
-1 28 35 5	0 62 60 2	-1 76 75 4	2 204 204 3
0 52 53 4	1 235 246 2	2 62 56 4	K= 3 L= 5
K=-11 L= 4	3 75 77 4	K= -9 L= 5	-2 81 83 3
-2 44 46 3	K= 2 L= 4	-1 76 81 4	-1 206 205 2
-1 50 53 5	-2 102 100 3	0 98 90 3	0 236 221 2
0 50 54 4	-1 160 171 2	1 96 103 4	1 164 155 2
1 63 59 4	1 37 39 3	2 37 40 6	K= 4 L= 5
K=-10 L= 4	K= 3 L= 4	K= -8 L= 5	-3 82 81 4
-2 35 36 3	-2 101 101 3	-2 56 55 4	0 464 445 2
-1 59 63 4	0 52 52 3	0 97 102 3	K= 5 L= 5
0 49 46 3	1 189 180 2	1 130 138 3	-2 44 45 4
K= -9 L= 4	2 31 33 4	2 78 75 4	0 406 380 3
-3 57 55 5	K= 4 L= 4	K= -7 L= 5	1 62 60 3
-2 53 53 4	-1 362 349 2	-3 126 118 4	K= 6 L= 5
0 103 100 3	0 399 389 2	-2 60 59 4	-3 87 76 4
2 36 34 4	1 85 84 3	-1 129 124 3	-2 93 96 4
K= -8 L= 4	2 54 53 4	0 42 42 3	-1 67 63 3
3 38 42 5	K= 5 L= 4	1 110 95 3	0 42 43 4
K= -7 L= 4	-2 84 84 3	2 135 134 4	1 77 80 3
-2 65 67 5	-1 294 278 3	3 73 73 5	2 129 122 4
-1 142 142 3	0 203 193 2	K= -6 L= 5	K= 7 L= 5
1 269 255 3	1 122 127 3	-3 43 42 4	-2 103 105 4
2 78 81 4	K= 6 L= 4	-1 45 46 4	-1 59 57 4
3 37 37 5	-2 97 100 3	2 215 210 3	1 108 109 3
K= -6 L= 4	-1 133 125 3	K= -5 L= 5	K= 8 L= 5
-2 86 85 3	0 120 131 3	-3 43 40 4	-3 105 101 4
-1 37 36 3	1 132 126 3	-2 51 57 3	-2 177 165 4
1 131 131 3	2 67 59 4	0 186 187 2	0 49 54 4
2 108 118 3	K= 7 L= 4	2 122 119 3	1 44 43 3
K= -5 L= 4	-3 103 99 4	K= -4 L= 5	2 38 39 5
-2 68 60 4	-2 87 86 4	-3 51 50 5	K= 9 L= 5

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

-1	148	141	3	0	319	298	2	0	122	124	4	0	399	388	2
1	72	75	4	1	348	334	3	2	76	75	5	1	168	159	3
2	99	94	4	K= -2 L=	6			K= 10 L=	6			2	62	62	4
K= 10 L=	5			-2	55	52	4	0	73	75	4	K= -1 L=	7		
-2	53	55	4	-1	216	205	2	1	77	75	4	-3	49	51	5
-1	200	188	4	0	115	112	2	K= 11 L=	6			-2	34	34	3
1	63	63	4	2	125	127	3	-1	77	75	4	-1	234	213	3
2	123	120	4	3	53	51	5	0	61	56	5	0	156	154	2
K= 11 L=	5			K= -1 L=	6			1	57	53	5	1	76	74	3
-2	36	35	5	-3	65	66	5	K= 12 L=	6			K= 0 L=	7		
0	147	142	4	-1	232	219	2	0	40	42	4	-3	38	45	6
K= 12 L=	5			0	180	171	2	K=-12 L=	7			-2	47	45	3
0	125	122	4	1	89	89	3	-1	43	43	4	-1	88	87	3
K=-13 L=	6			2	163	162	3	0	88	82	4	0	100	101	3
0	52	51	4	K= 0 L=	6			1	62	65	6	2	57	58	4
K=-12 L=	6			-2	177	178	3	K=-11 L=	7			K= 1 L=	7		
-1	60	56	5	0	249	235	2	-2	97	98	4	-3	89	83	4
0	32	37	5	3	72	62	4	-1	77	78	4	-2	120	128	3
K=-11 L=	6			K= 1 L=	6			K=-10 L=	7			-1	195	189	3
-1	77	87	4	-2	72	69	3	-1	70	66	5	0	94	90	3
2	38	37	6	-1	143	132	2	0	98	100	4	K= 2 L=	7		
K=-10 L=	6			1	155	157	3	1	76	83	4	-3	42	47	4
-1	53	51	4	2	68	69	4	K= -9 L=	7			-2	123	120	3
0	135	142	4	3	54	57	5	-2	66	66	3	-1	47	48	3
1	78	86	4	K= 2 L=	6			-1	266	265	4	0	35	31	3
K= -9 L=	6			-2	86	88	3	0	105	104	4	2	47	50	4
-2	62	55	4	-1	78	74	3	1	100	100	4	K= 3 L=	7		
-1	64	54	4	0	271	251	2	K= -8 L=	7			-3	102	95	4
0	54	57	4	1	52	52	3	-2	109	111	4	-1	211	200	3
2	56	51	5	2	55	57	4	-1	53	47	4	1	70	74	3
K= -8 L=	6			K= 3 L=	6			0	101	107	4	2	76	83	4
-3	96	101	5	-2	35	39	4	1	139	138	3	3	64	63	4
-2	197	187	4	-1	71	72	3	2	69	73	5	K= 4 L=	7		
-1	42	39	3	0	69	64	3	K= -7 L=	7			-3	62	59	3
0	37	35	3	1	120	111	3	-2	252	244	4	-1	116	104	3
1	95	102	4	K= 4 L=	6			-1	80	85	4	0	86	78	3
2	108	106	4	-2	116	112	3	0	70	64	4	1	56	55	3
K= -7 L=	6			-1	109	104	3	1	135	143	3	K= 5 L=	7		
-3	118	111	4	0	39	40	3	2	123	121	4	-3	35	30	5
-2	63	61	4	1	318	299	3	K= -6 L=	7			-1	28	27	4
-1	46	46	4	2	87	90	4	-3	48	48	4	0	137	134	3
0	175	165	3	K= 5 L=	6			-2	177	177	4	1	96	94	3
3	78	85	5	-3	40	40	6	0	26	34	4	2	84	84	4
K= -6 L=	6			-2	62	66	4	1	100	102	3	K= 6 L=	7		
-3	155	144	4	-1	45	44	4	2	58	57	4	-3	94	89	4
-1	85	86	3	1	105	105	3	3	43	42	6	-1	59	59	4
0	40	37	4	3	45	43	4	K= -5 L=	7			1	80	82	4
1	45	45	4	K= 6 L=	6			-3	35	39	5	2	60	55	3
2	34	37	4	-3	102	102	4	-2	96	95	4	K= 7 L=	7		
3	123	116	4	-1	244	230	3	-1	118	118	3	-2	72	75	4
K= -5 L=	6			0	76	75	3	0	67	72	3	K= 8 L=	7		
-2	98	97	3	1	102	97	4	2	81	75	4	-2	119	120	4
-1	132	132	3	2	52	49	4	3	66	59	4	0	101	103	4
0	175	166	3	K= 7 L=	6			K= -4 L=	7			2	40	41	5
1	103	100	3	-2	91	99	4	-2	62	60	4	K= 9 L=	7		
3	62	62	5	-1	149	156	3	-1	175	169	3	-2	57	60	5
K= -4 L=	6			0	49	43	4	0	23	24	4	-1	67	76	4
-2	75	81	4	1	49	49	3	1	92	88	3	K= 10 L=	7		
-1	143	148	3	K= 8 L=	6			K= -3 L=	7			1	57	52	4
0	39	41	4	-2	115	123	4	-1	69	66	3	K= 12 L=	7		
1	115	117	3	-1	55	61	4	0	45	48	3	0	42	42	4
2	76	87	4	0	162	157	3	1	28	28	4	K=-12 L=	8		
K= -3 L=	6			1	35	30	5	2	43	46	4	-1	72	69	4
-3	38	43	4	K= 9 L=	6			K= -2 L=	7			0	67	67	5
-2	39	36	3	-2	102	110	4	-2	142	140	3	K=-11 L=	8		
-1	222	205	3	-1	117	116	4	-1	86	76	3	0	59	58	5

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

K=-10 L= 8	K= 3 L= 8	-2 79 85 4	-2 60 60 5
-1 97 105 4	-3 165 161 4	-1 111 110 3	0 111 108 4
0 166 166 4	-2 108 107 3	0 69 63 3	1 224 207 4
1 96 84 4	-1 46 48 4	1 97 92 3	2 84 79 4
2 49 47 4	1 32 35 5	2 41 48 5	K= -7 L= 10
K= -9 L= 8	2 57 51 4	K= -2 L= 9	-2 38 45 6
-2 30 31 5	K= 4 L= 8	-1 66 67 4	-1 48 51 4
0 55 50 3	-3 50 46 3	0 142 138 3	0 175 179 4
1 89 92 4	-1 37 36 3	1 46 48 3	2 39 46 6
2 40 41 4	0 191 190 3	2 72 76 4	K= -6 L= 10
K= -8 L= 8	2 117 113 4	K= -1 L= 9	-2 46 43 3
-1 288 283 4	K= 5 L= 8	-3 31 28 5	-1 44 43 4
0 269 274 3	-3 81 89 5	0 110 114 3	0 49 49 4
1 37 38 6	-2 85 82 4	1 94 101 3	K= -5 L= 10
2 55 53 5	-1 57 55 4	K= 0 L= 9	-2 58 61 3
K= -7 L= 8	K= 6 L= 8	-2 40 41 4	-1 45 42 4
-3 57 57 5	-3 43 46 5	-1 34 37 3	K= -4 L= 10
-2 109 113 4	0 70 66 4	0 79 80 3	-2 61 59 4
-1 216 217 3	1 104 98 4	K= 1 L= 9	-1 80 79 3
0 42 39 3	K= 7 L= 8	-2 93 91 4	0 26 27 4
2 109 101 4	-1 112 119 4	-1 68 70 3	1 28 25 4
K= -6 L= 8	0 71 65 4	0 43 45 4	K= -3 L= 10
-2 56 58 4	1 52 54 4	1 80 84 4	0 61 64 4
-1 113 106 3	K= 8 L= 8	K= 2 L= 9	1 112 111 3
0 77 70 3	-2 79 77 4	-3 101 104 4	K= -2 L= 10
1 48 45 4	-1 80 83 4	-2 202 197 3	-3 82 83 5
2 37 38 5	0 51 51 4	-1 95 97 3	-2 63 68 4
K= -5 L= 8	1 43 41 3	0 46 46 4	-1 62 55 3
-1 68 68 3	K= 9 L= 8	1 91 97 4	0 75 80 3
0 169 161 3	1 68 70 5	K= 3 L= 9	2 66 67 5
K= -4 L= 8	K= 10 L= 8	-2 141 143 4	K= -1 L= 10
-2 54 51 4	-1 50 48 5	-1 63 63 3	-2 37 46 6
-1 118 115 3	1 52 54 5	0 81 82 3	0 53 50 3
K= -3 L= 8	K=-11 L= 9	1 56 52 4	1 55 59 4
-1 164 161 3	0 76 76 5	K= 4 L= 9	K= 0 L= 10
1 225 222 3	1 46 46 4	-3 121 109 4	-2 49 49 3
2 54 57 4	K=-10 L= 9	-2 108 111 4	-1 157 160 3
K= -2 L= 8	0 45 46 4	0 94 95 3	K= 1 L= 10
-3 44 42 3	K= -9 L= 9	1 95 88 4	-1 172 176 3
-1 59 55 3	-2 43 39 4	2 70 68 4	1 64 67 4
0 333 320 3	0 158 146 4	K= 5 L= 9	2 56 57 4
1 61 64 3	1 147 142 4	-2 45 43 4	K= 2 L= 10
2 87 80 4	K= -8 L= 9	1 48 48 4	-1 195 196 3
3 52 47 4	-1 189 195 4	K= 6 L= 9	0 104 103 3
K= -1 L= 8	0 154 152 4	0 33 36 5	1 96 97 4
-1 61 63 3	1 51 48 4	1 77 76 4	K= 3 L= 10
0 50 50 3	K= -7 L= 9	2 67 67 5	-2 231 231 4
1 161 152 3	-2 57 56 4	K= 7 L= 9	-1 310 302 3
K= 0 L= 8	0 196 189 3	-2 40 40 4	1 52 52 3
-3 63 58 5	1 120 122 4	0 83 88 4	2 70 69 5
-2 41 41 4	K= -6 L= 9	K= 8 L= 9	K= 4 L= 10
-1 53 55 4	-1 108 115 3	-1 49 49 4	-2 75 80 4
0 34 32 2	1 105 102 3	0 60 63 4	-1 80 84 4
1 93 97 3	K= -5 L= 9	1 45 46 4	0 39 41 4
2 32 31 4	-1 131 137 3	K= 9 L= 9	1 160 166 4
K= 1 L= 8	0 84 80 4	-1 121 126 4	2 40 48 6
-2 55 47 4	1 64 71 4	0 100 104 4	K= 5 L= 10
-1 43 46 4	2 82 78 4	1 57 59 4	-2 118 125 4
1 56 56 4	K= -4 L= 9	K=-10 L= 10	-1 67 69 5
K= 2 L= 8	-3 43 46 5	-1 36 40 4	0 84 89 4
-3 90 87 4	-1 36 40 4	0 75 72 5	K= 6 L= 10
-2 229 218 3	0 69 67 4	1 58 53 5	-2 28 27 4
-1 116 114 3	1 46 49 4	K= -9 L= 10	-1 115 108 4
0 86 87 3	2 99 101 4	0 150 161 4	1 71 74 5
1 143 133 3	K= -3 L= 9	1 101 99 4	2 66 59 5
3 57 53 5	-3 64 67 5	K= -8 L= 10	K= 7 L= 10

OBSERVED REFLECTIONS FOR PIRPI

Page 6

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

-2	48	46	4	1	31	21	5	-1	182	186	4
0	107	116	4	K=	7	L=	11	0	109	110	4
1	69	61	4	-1	74	80	4	K=	-2	L=	13
K=	8	L=	10	1	68	65	4	-2	51	49	4
-2	58	65	5	K=	-9	L=	12	1	59	59	4
0	109	112	4	0	92	86	4	K=	-1	L=	13
1	48	40	4	K=	-8	L=	12	-1	162	157	4
K=	-9	L=	11	0	73	75	5	0	74	74	4
-1	78	68	4	K=	-7	L=	12	K=	0	L=	13
1	79	79	5	0	54	51	4	-2	112	110	4
K=	-8	L=	11	K=	-6	L=	12	1	51	46	5
-1	80	71	4	1	67	64	5	K=	1	L=	13
0	77	81	4	K=	-5	L=	12	-1	61	70	4
1	141	152	4	-2	33	32	5	0	99	103	4
K=	-7	L=	11	-1	115	111	4	1	59	72	5
-1	49	52	5	K=	-4	L=	12	K=	2	L=	13
0	49	55	4	-2	111	112	4	-2	64	74	5
1	57	57	4	-1	95	100	4	-1	126	128	4
K=	-6	L=	11	0	100	92	4	0	91	90	4
-1	55	50	4	K=	-3	L=	12	1	146	144	4
0	49	45	4	-1	84	77	4	K=	3	L=	13
K=	-5	L=	11	0	52	51	4	-2	48	46	4
-1	88	89	4	1	72	78	4	0	73	67	4
K=	-4	L=	11	K=	-2	L=	12	K=	4	L=	13
-2	56	58	5	-2	202	201	4	-1	113	109	4
0	35	41	5	2	34	31	5	0	38	42	4
1	57	62	4	K=	-1	L=	12	1	41	42	4
2	60	66	5	-1	29	32	4	K=	5	L=	13
K=	-3	L=	11	0	147	147	4	-1	90	91	5
-2	61	77	5	K=	0	L=	12	K=	6	L=	13
-1	63	64	4	-2	137	132	4	0	72	73	5
1	35	38	5	-1	112	115	4	K=	-6	L=	14
K=	-2	L=	11	0	56	60	4	0	55	51	5
-2	121	121	4	1	70	77	5	K=	-4	L=	14
0	42	41	3	K=	1	L=	12	-1	29	32	4
K=	-1	L=	11	-2	60	62	4	0	100	99	5
-1	46	47	4	0	51	55	4	K=	-3	L=	14
0	135	134	3	1	232	230	4	-1	40	45	3
2	63	62	5	K=	2	L=	12	K=	-2	L=	14
K=	0	L=	11	-1	115	121	4	0	56	56	5
-2	47	43	3	0	75	74	4	K=	-1	L=	14
-1	222	221	3	1	91	95	4	-1	125	126	4
0	128	126	3	K=	3	L=	12	K=	0	L=	14
1	36	39	4	-1	54	55	5	-1	38	41	6
K=	1	L=	11	0	218	220	4	0	64	58	5
0	126	123	3	1	151	142	4	K=	1	L=	14
1	56	62	5	K=	4	L=	12	-1	65	57	4
2	61	57	5	0	55	45	4	0	102	101	4
K=	2	L=	11	1	35	41	5	K=	3	L=	14
-2	56	53	4	K=	5	L=	12	0	56	51	5
-1	238	230	3	-2	55	47	5				
0	398	395	3	K=	6	L=	12				
K=	3	L=	11	0	58	53	4				
-2	40	40	6	K=	7	L=	12				
0	134	137	4	0	58	54	5				
2	109	114	5	K=	-7	L=	13				
K=	4	L=	11	-1	40	38	4				
-1	168	170	4	K=	-6	L=	13				
0	40	38	3	0	112	105	4				
1	95	96	4	K=	-5	L=	13				
K=	5	L=	11	0	103	108	4				
-2	60	64	5	1	67	62	4				
0	75	80	4	K=	-4	L=	13				
K=	6	L=	11	1	59	66	5				
-1	84	87	4	K=	-3	L=	13				
0	36	42	5	-2	38	44	6				

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

K=-14 L=	0	3	31	40	5	-4	25	6	6	K=	-5 L=	2			
0	14	34	9	K=	7 L=	0	3	18	30	7	-3	19	24	8	
K=-13 L=	0	-3	9	25	13	K=	0 L=	1		1	12	32	7		
-1	10	14	12	-2	15	13	8	-4	10	24	12	2	5	8	12
0	30	42	6	3	16	6	8	-3	21	7	7	3	14	14	9
K=-12 L=	0	K=	8 L=	0		3	31	30	6	K=	-4 L=	2			
-2	19	26	8	-2	29	7	5	K=	1 L=	1	3	26	30	6	
-1	35	42	6	0	19	9	5	-4	22	14	7	K=	-3 L=	2	
1	26	35	6	1	18	19	6	K=	2 L=	1	-3	30	33	6	
K=-11 L=	0	2	6	30	13	-4	37	33	6	2	5	17	14		
-2	21	19	7	3	17	17	9	-3	32	57	6	3	21	45	9
-1	9	7	11	K=	9 L=	0	3	20	21	7	K=	-2 L=	2		
K=-10 L=	0	-3	34	7	7	K=	4 L=	1		1	12	47	7		
-2	7	12	12	-2	21	33	8	-3	32	29	6	K=	-1 L=	2	
0	13	17	8	0	27	47	6	K=	5 L=	1	-3	25	64	7	
K=	-9 L=	0	3	10	11	11	-2	20	43	6	-2	18	43	4	
-3	10	11	12	K=	10 L=	0	0	8	34	7	K=	0 L=	2		
0	9	47	10	0	17	17	6	2	17	36	7	-4	12	0	12
1	26	40	6	2	27	12	5	K=	6 L=	1	-3	12	13	11	
3	14	7	10	K=	11 L=	0	-3	30	28	6	K=	1 L=	2		
K=	-8 L=	0	1	11	7	10	K=	7 L=	1		-2	22	69	5	
-3	21	17	6	2	18	19	8	-2	19	38	8	K=	2 L=	2	
-2	29	30	5	K=	12 L=	0	K=	8 L=	1		-4	25	9	8	
-1	14	19	6	-1	15	35	10	-3	29	15	7	-3	21	40	8
0	16	9	6	2	10	26	11	3	17	27	9	1	15	20	5
2	17	7	8	K=	13 L=	0	K=	9 L=	1		3	14	14	9	
K=	-7 L=	0	0	28	42	8	-3	10	31	14	K=	3 L=	2		
-3	16	6	9	1	22	14	7	K=	10 L=	1	-2	23	20	4	
2	8	13	12	K=	14 L=	0	1	19	19	7	1	4	13	11	
3	32	25	6	0	12	34	11	2	13	13	9	3	28	19	7
K=	-6 L=	0	K=-13 L=	1		K=	11 L=	1		K=	4 L=	2			
-3	18	40	8	0	24	29	6	2	22	12	6	-3	21	16	7
-2	11	17	9	1	23	9	5	K=	12 L=	1	-2	25	23	5	
K=	-4 L=	0	K=-12 L=	1		-2	33	50	7	K=	6 L=	2			
-3	11	10	9	-1	20	17	8	-1	31	45	7	3	17	8	8
K=	-3 L=	0	0	20	25	7	1	31	29	6	K=	7 L=	2		
3	17	42	9	1	22	34	7	K=	13 L=	1	-3	32	39	7	
K=	-2 L=	0	2	29	31	6	-1	20	24	9	2	30	34	6	
-3	37	41	6	K=-11 L=	1		1	12	17	12	3	34	36	6	
3	16	22	9	-2	17	30	10	K=	14 L=	1	K=	8 L=	2		
K=	-1 L=	0	-1	32	27	6	0	14	10	11	-3	23	12	7	
-4	19	16	9	K=-10 L=	1		K=-13 L=	2		2	16	29	8		
-3	27	23	6	-2	16	24	7	0	14	10	11	3	21	24	7
-1	20	26	4	1	14	41	9	K=-12 L=	2		K=	9 L=	2		
4	21	23	7	K=	-9 L=	1	-2	30	42	8	-3	27	21	8	
K=	0 L=	0	-3	24	6	8	0	18	26	8	-2	28	24	6	
-4	26	27	6	-1	8	44	11	2	7	42	14	2	16	15	7
-3	13	10	10	0	22	34	5	K=-11 L=	2		K=	10 L=	2		
-2	26	25	5	2	21	29	8	2	31	47	7	-2	20	20	9
3	14	10	8	K=	-8 L=	1	K=-10 L=	2		2	15	28	8		
4	12	27	11	0	9	10	9	-2	15	23	10	K=	11 L=	2	
K=	1 L=	0	2	20	8	8	1	28	11	6	2	22	11	9	
-4	36	23	6	3	10	19	12	K=	-9 L=	2	K=	12 L=	2		
1	16	26	6	K=	-7 L=	1	-3	29	27	8	-2	24	28	8	
4	23	16	7	-3	21	20	7	0	12	28	7	-1	32	51	8
K=	2 L=	0	-2	20	39	7	2	28	55	6	0	17	26	8	
-4	33	42	7	3	30	35	6	3	14	26	11	K=	13 L=	2	
-3	22	22	7	K=	-5 L=	1	K=	-8 L=	2		-1	14	18	11	
K=	3 L=	0	3	6	20	15	-3	35	38	7	1	20	14	7	
-3	16	42	10	K=	-3 L=	1	2	22	25	8	K=-14 L=	3			
K=	4 L=	0	1	10	25	7	3	23	19	8	0	12	39	12	
3	6	10	12	3	11	16	12	K=	-7 L=	2	K=-12 L=	3			
K=	6 L=	0	K=	-2 L=	1		-2	20	31	5	0	6	13	12	
-3	33	46	7	-3	17	21	9	3	16	42	8	1	21	7	7
0	20	25	3	3	6	32	15	K=	-6 L=	2	2	23	11	6	
2	16	17	7	K=	-1 L=	1	3	32	29	7	K=-11 L=	3			

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

-2	21	3	6	3	25	24	5	K=	3	L=	4	1	22	37	4
-1	14	21	8	K=	9	L=	3	-3	25	22	6	2	23	21	6
1	23	14	6	-3	14	12	9	-1	15	24	6	3	28	28	7
K=-10	L=	3		-1	10	34	11	3	16	29	10	K=	-1	L=	5
2	32	40	6	K=	11	L=	3	K=	4	L=	4	0	4	15	10
K=	-9	L=	3	-2	27	17	6	-3	15	17	8	2	16	22	7
-3	23	20	7	1	26	17	7	-2	17	30	7	K=	0	L=	5
-1	21	27	5	K=	13	L=	3	3	11	15	10	-3	16	9	7
1	11	29	10	-1	19	23	8	K=	5	L=	4	-2	11	25	8
3	16	33	12	0	10	11	12	-3	34	33	6	2	23	29	6
K=	-8	L=	3	1	12	27	10	2	21	12	6	3	26	48	8
-3	21	9	8	K=-13	L=	4		3	9	34	14	K=	1	L=	5
-1	8	33	10	1	24	5	6	K=	6	L=	4	-2	7	6	11
3	15	8	8	K=-12	L=	4		-3	27	38	8	3	24	32	7
K=	-7	L=	3	1	15	27	8	3	26	23	7	K=	2	L=	5
-3	7	4	13	2	12	6	9	K=	7	L=	4	-3	26	49	7
-2	24	9	6	K=-11	L=	4		-1	23	25	6	0	14	8	6
2	14	35	9	2	14	10	11	2	21	22	7	3	22	21	6
3	13	20	11	K=-10	L=	4		3	21	10	8	K=	3	L=	5
K=	-6	L=	3	1	18	17	7	K=	8	L=	4	2	15	14	8
-3	20	23	7	2	21	5	6	0	5	28	12	3	32	32	6
3	31	32	6	K=	-9	L=	4	K=	9	L=	4	K=	4	L=	5
K=	-5	L=	3	-1	15	13	8	-3	28	24	6	-2	9	72	10
2	11	15	10	1	26	48	5	K=	11	L=	4	-1	9	36	9
3	11	13	11	K=	-8	L=	4	-2	23	28	8	1	5	6	11
K=	-4	L=	3	-3	18	16	9	-1	24	32	8	2	6	43	12
3	19	17	9	-2	6	9	12	0	11	24	10	3	18	22	8
K=	-3	L=	3	-1	18	5	6	K=	12	L=	4	K=	5	L=	5
-3	9	39	12	0	13	48	7	1	22	10	7	-3	30	31	6
-2	30	30	5	1	28	17	6	K=	13	L=	4	-1	17	16	6
2	15	21	7	2	9	7	11	0	7	37	14	2	13	19	10
K=	-2	L=	3	K=	-7	L=	4	K=-13	L=	5		3	25	17	7
0	20	15	5	-3	15	16	9	-1	16	16	9	K=	6	L=	5
2	13	38	9	0	15	19	7	0	7	14	14	3	12	17	11
K=	-1	L=	3	K=	-6	L=	4	1	7	22	16	K=	7	L=	5
-4	20	22	6	-3	22	22	7	K=-12	L=	5		-3	18	40	9
-3	20	33	8	0	13	12	7	-1	24	28	5	0	21	27	6
K=	1	L=	3	3	36	35	6	K=-11	L=	5		2	15	10	9
-3	25	1	5	K=	-5	L=	4	-2	20	29	9	K=	8	L=	5
-2	23	60	5	-3	28	6	6	0	23	35	6	-1	13	38	8
3	22	39	7	-1	23	14	5	2	33	46	6	K=	9	L=	5
K=	2	L=	3	2	5	14	14	K=-10	L=	5		-2	17	15	8
-3	21	12	7	K=	-4	L=	4	-2	23	10	7	0	12	36	11
-2	18	46	6	-2	23	24	5	0	19	22	7	K=	10	L=	5
K=	3	L=	3	K=	-3	L=	4	1	27	30	6	0	29	30	5
-3	23	34	6	-3	18	32	8	K=	-9	L=	5	K=	11	L=	5
-2	22	35	5	3	15	28	9	-2	26	16	6	-1	13	25	10
3	15	22	10	K=	-2	L=	4	K=	-8	L=	5	1	22	31	9
K=	4	L=	3	-3	33	53	6	-3	28	42	5	K=	12	L=	5
1	11	22	8	1	4	34	11	3	12	18	14	-1	32	49	7
3	33	46	6	2	19	24	5	K=	-6	L=	5	1	26	16	5
K=	5	L=	3	K=	-1	L=	4	-2	8	66	10	K=-12	L=	6	
2	25	53	6	2	5	27	15	0	16	12	5	1	19	15	7
3	25	9	7	K=	0	L=	4	1	22	40	6	K=-11	L=	6	
K=	6	L=	3	-3	16	14	8	3	17	9	11	-2	24	21	7
-3	19	16	8	0	18	22	4	K=	-5	L=	5	0	20	30	6
-2	11	16	10	1	11	53	6	-1	17	17	5	1	20	8	7
0	16	19	6	K=	1	L=	4	1	21	26	6	K=-10	L=	6	
2	30	28	5	-3	26	39	7	3	16	22	10	-2	29	39	6
3	27	19	5	-2	27	36	5	K=	-4	L=	5	2	12	19	10
K=	7	L=	3	2	9	30	10	1	25	27	4	K=	-9	L=	6
-2	15	21	9	K=	2	L=	4	2	20	33	7	1	25	46	7
2	6	17	12	-3	21	17	7	K=	-3	L=	5	K=	-6	L=	6
3	12	17	11	0	16	29	5	2	20	37	6	-2	8	27	10
K=	8	L=	3	2	27	53	6	3	33	27	6	K=	-5	L=	6
2	32	53	7	3	13	4	10	K=	-2	L=	5	-3	37	43	6

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

2	33	53	6	2	20	15	8	K= -5 L= 8	K= -9 L= 9
K= -4 L= 6				3	15	22	11	-3 15 32 9	-1 16 11 7
-3 18 18 8				K= -3 L= 7				-2 13 11 10	2 19 9 8
3 9 35 15				-3 19 24 7				1 12 23 7	K= -8 L= 9
K= -3 L= 6				-2 8 10 10				2 11 8 11	-2 29 27 6
2 29 25 6				3 18 31 11				3 25 32 9	2 7 29 14
K= -2 L= 6				K= -2 L= 7				K= -4 L= 8	K= -7 L= 9
-3 19 33 8				-3 14 6 9				-3 18 22 7	-1 22 41 9
1 9 17 9				3 21 13 9				0 22 33 4	2 25 28 8
K= -1 L= 6				K= -1 L= 7				1 30 38 5	K= -6 L= 9
-2 16 21 7				2 29 33 6				2 28 24 6	-3 17 18 6
3 11 14 11				3 21 14 9				3 16 9 10	-2 20 38 6
K= 0 L= 6				K= 0 L= 7				K= -3 L= 8	0 6 5 13
-3 29 26 6				1 24 42 6				-3 9 24 11	2 24 34 8
-1 23 39 5				3 19 10 8				-2 21 19 7	K= -5 L= 9
1 24 37 5				K= 1 L= 7				0 14 29 7	-3 12 18 9
2 10 17 11				1 11 23 8				3 24 3 7	-2 17 33 6
K= 1 L= 6				2 24 33 7				K= -2 L= 8	K= -4 L= 9
-3 27 32 7				3 18 7 8				-2 17 14 7	-2 26 46 7
0 15 25 4				K= 2 L= 7				K= -1 L= 8	K= -2 L= 9
K= 2 L= 6				1 14 13 7				-3 21 11 6	-3 28 19 6
-3 9 40 11				3 33 34 6				-2 10 26 11	-2 23 29 6
3 7 4 14				K= 3 L= 7				2 12 7 11	3 32 17 5
K= 3 L= 6				-2 20 7 6				3 22 22 9	K= -1 L= 9
-3 22 23 7				0 13 47 7				K= 0 L= 8	-2 24 20 5
2 15 23 8				K= 4 L= 7				3 10 27 13	-1 9 21 9
3 30 27 6				-2 16 24 7				K= 1 L= 8	2 9 21 13
K= 4 L= 6				2 19 9 7				-3 9 14 11	3 14 20 11
-3 24 31 5				3 22 47 10				0 12 9 6	K= 0 L= 9
3 21 2 7				K= 5 L= 7				2 25 27 6	-3 9 14 13
K= 5 L= 6				-2 15 18 9				3 10 23 13	1 8 19 10
0 21 4 5				K= 6 L= 7				K= 2 L= 8	2 11 46 12
2 17 41 8				-2 21 27 7				2 25 15 6	3 22 4 7
K= 6 L= 6				0 26 8 5				K= 3 L= 8	K= 1 L= 9
-2 28 41 6				K= 7 L= 7				0 11 23 7	-3 18 32 7
3 10 13 12				-3 32 40 6				3 21 7 7	2 26 29 6
K= 7 L= 6				-1 25 45 5				K= 4 L= 8	K= 2 L= 9
-3 28 24 7				1 19 8 6				-2 6 23 13	2 31 22 6
2 26 34 5				2 16 23 7				1 24 24 5	K= 3 L= 9
K= 8 L= 6				K= 8 L= 7				K= 5 L= 8	-3 26 15 8
-3 22 6 8				-1 27 35 7				0 20 14 5	2 16 6 8
2 12 37 11				1 18 41 6				1 20 29 6	K= 4 L= 9
K= 9 L= 6				K= 9 L= 7				2 20 26 9	-1 23 30 7
1 17 27 9				0 27 26 6				K= 6 L= 8	K= 5 L= 9
K= 10 L= 6				1 13 11 9				-2 11 30 12	-3 7 15 13
-2 15 18 9				2 30 18 7				-1 18 16 6	-1 20 38 5
-1 27 32 5				K= 10 L= 7				2 16 24 9	0 12 19 10
K= 12 L= 6				-2 25 24 8				K= 7 L= 8	2 13 19 12
-1 14 16 9				0 19 13 6				-2 17 15 9	K= 6 L= 9
K= -13 L= 7				K= 11 L= 7				2 23 28 5	-2 9 12 13
0 14 17 10				-1 25 38 7				K= 8 L= 8	-1 13 13 8
K= -11 L= 7				0 19 34 9				2 24 16 7	K= 7 L= 9
0 27 10 5				1 19 18 8				K= 9 L= 8	-1 27 22 6
1 34 34 6				K= -11 L= 8				-2 18 20 10	1 26 10 5
K= -10 L= 7				-1 14 9 9				-1 33 44 6	2 17 10 9
-2 25 29 6				1 15 32 10				0 12 22 9	K= 8 L= 9
2 17 18 10				K= -10 L= 8				K= 10 L= 8	-2 26 13 7
K= -9 L= 7				-2 38 45 7				0 17 24 8	K= 10 L= 9
2 20 32 9				K= -9 L= 8				K= 11 L= 8	-1 17 12 9
K= -7 L= 7				-1 23 23 6				-1 22 30 7	0 12 39 11
-3 23 40 8				K= -8 L= 8				0 16 30 7	K= -11 L= 10
K= -6 L= 7				-2 21 41 9				K= -11 L= 9	0 30 35 6
-1 18 36 7				K= -7 L= 8				-1 33 45 6	K= -9 L= 10
K= -5 L= 7				1 20 48 7				K= -10 L= 9	-2 10 26 12
1 26 33 6				K= -6 L= 8				-1 31 45 7	-1 12 18 11
K= -4 L= 7				-3 29 24 5				1 21 32 8	K= -8 L= 10

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

-1	16	13	8	2	20	11	8	K=	3	L=	12
K=	-7	L=	10	K=	-4	L=	11	-2	22	25	7
1	31	25	6	-1	9	15	11	K=	4	L=	12
K=	-6	L=	10	K=	-3	L=	11	-2	16	36	8
1	20	26	7	0	6	6	12	-1	28	25	6
2	26	28	8	2	26	21	8	K=	5	L=	12
K=	-5	L=	10	K=	-2	L=	11	-1	7	56	12
0	22	23	7	-1	10	7	10	0	11	23	11
1	15	4	9	1	6	35	13	1	30	29	6
2	9	1	12	2	19	32	5	K=	6	L=	12
K=	-4	L=	10	K=	-1	L=	11	1	21	1	8
-3	33	38	6	-2	31	40	5	K=	7	L=	12
2	30	35	6	1	18	18	6	-1	20	32	8
K=	-3	L=	10	K=	0	L=	11	K=	-7	L=	13
-3	10	28	12	2	15	3	10	0	14	9	10
-2	26	24	5	K=	1	L=	11	K=	-6	L=	13
-1	6	19	13	-2	23	30	6	-1	17	10	8
2	30	41	7	-1	30	52	5	1	29	16	7
K=	-2	L=	10	K=	2	L=	11	K=	-5	L=	13
1	25	24	6	1	35	45	6	-1	15	4	9
K=	-1	L=	10	2	26	22	7	K=	-4	L=	13
-3	17	14	8	K=	3	L=	11	-2	14	13	9
-1	20	38	6	-1	12	31	11	-1	28	20	6
2	13	19	11	1	24	31	8	0	30	17	6
K=	0	L=	10	K=	4	L=	11	K=	-3	L=	13
-3	24	16	8	-2	15	31	10	1	10	24	14
0	13	22	8	2	31	39	6	K=	-2	L=	13
1	18	23	7	K=	5	L=	11	0	7	23	12
2	27	44	8	-1	6	16	12	K=	-1	L=	13
K=	1	L=	10	1	29	33	7	-2	23	10	6
-3	17	12	9	K=	6	L=	11	1	19	31	8
-2	15	27	9	-2	35	59	7	K=	0	L=	13
K=	2	L=	10	K=	7	L=	11	-1	11	45	10
-3	25	23	8	0	12	1	10	0	29	33	7
-2	15	13	9	K=	8	L=	11	K=	1	L=	13
2	11	10	10	-1	20	26	9	-2	19	6	8
K=	3	L=	10	0	20	12	7	K=	3	L=	13
-3	31	19	6	K=	-8	L=	12	-1	25	32	7
0	17	29	9	1	12	30	13	1	32	44	7
K=	5	L=	10	K=	-7	L=	12	K=	5	L=	13
1	6	23	15	-1	15	35	11	0	25	25	7
2	17	9	8	1	22	18	6	K=	-5	L=	14
K=	6	L=	10	K=	-6	L=	12	-1	32	33	6
0	11	28	11	-2	16	5	7	0	12	8	12
K=	7	L=	10	-1	27	31	5	K=	-3	L=	14
-1	9	21	9	0	29	39	6	0	12	43	11
K=	8	L=	10	K=	-5	L=	12	1	7	27	14
-1	34	41	6	0	23	42	5	K=	-2	L=	14
K=	9	L=	10	1	28	31	5	-1	18	17	8
-1	31	38	5	K=	-3	L=	12	1	10	19	13
0	15	33	8	-2	20	15	8	K=	-1	L=	14
K=-10	L=	11	2	7	12	12	0	22	26	8	
0	31	39	7	K=	-2	L=	12	1	21	4	5
K=	-9	L=	11	-1	14	23	8	K=	0	L=	14
0	25	37	7	0	26	42	6	1	7	6	13
K=	-8	L=	11	K=	-1	L=	12	K=	2	L=	14
-2	31	14	6	-2	7	29	13	-1	32	59	7
K=	-7	L=	11	1	22	13	6	0	27	34	6
-2	17	8	8	2	19	23	9	K=	3	L=	14
K=	-6	L=	11	K=	0	L=	12	-1	24	15	5
-2	28	15	5	2	21	30	9				
2	10	11	11	K=	1	L=	12				
K=	-5	L=	11	-1	13	26	9				
-2	34	39	6	2	22	26	7				
0	12	24	9	K=	2	L=	12				
1	28	36	7	-2	15	56	9				

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

-12	439	425	19	K=	1	L=	1	-5	166	132	27	3	152	155	22
-8	330	316	15	-15	170	179	23	K=	0	L=	2	5	276	302	25
-4	2240	2324	8	-13	203	195	21	-10	353	363	17	7	267	271	25
-2	411	422	8	-5	521	539	10	-6	1058	1022	10	K=	8	L=	2
2	414	422	8	-3	2002	2044	7	-4	2483	2489	8	-4	225	241	21
4	2249	2324	8	-1	325	338	9	-2	216	197	13	8	174	174	24
8	308	316	17	1	1103	1111	6	0	438	470	6	10	172	141	22
12	386	425	22	3	793	800	8	2	558	556	8	K=	1	L=	3
K=	1	L=	0	5	167	180	14	6	1301	1301	10	-9	343	311	16
-11	266	251	24	7	426	429	13	8	829	817	12	-7	469	493	13
-5	930	938	9	11	220	224	19	12	284	304	25	-5	1854	1889	9
-3	422	445	10	K=	2	L=	1	K=	1	L=	2	-3	314	327	13
-1	277	287	10	-8	317	317	17	-9	150	168	20	-1	934	964	6
1	281	287	10	-6	627	649	12	-7	416	429	14	1	269	275	12
3	424	445	10	-4	487	498	12	-5	2204	2204	9	3	814	816	9
5	952	938	9	-2	1320	1288	8	-3	448	469	10	5	186	188	17
11	267	251	23	0	492	535	9	-1	183	193	14	K=	2	L=	3
13	194	197	21	2	329	326	14	1	354	369	10	-2	495	476	10
K=	2	L=	0	4	771	775	10	3	707	705	9	0	760	753	9
-14	240	239	19	8	196	207	16	5	728	729	10	2	423	440	12
-12	261	243	21	K=	3	L=	1	7	732	712	12	4	1428	1327	9
-6	338	338	15	-13	260	250	24	K=	2	L=	2	6	300	306	16
-4	518	524	11	-11	276	268	22	-8	309	314	16	8	148	152	21
-2	189	180	16	-7	318	313	17	-6	128	134	19	K=	3	L=	3
0	1771	1718	7	-5	137	147	20	-4	208	196	17	-5	1048	1013	11
2	167	180	16	-3	117	123	19	-2	258	252	14	-3	1001	982	10
4	524	524	11	-1	546	541	10	0	620	599	9	-1	367	369	13
6	341	338	14	1	950	934	9	2	873	847	9	1	175	176	17
12	259	243	24	5	598	588	12	4	128	131	19	3	223	230	19
14	217	239	25	7	172	171	17	6	450	458	13	9	432	430	18
K=	3	L=	0	9	499	478	16	8	227	225	20	K=	4	L=	3
-9	439	434	17	11	168	171	27	10	412	397	18	-8	358	375	19
-7	204	202	16	K=	4	L=	1	14	193	232	28	-6	433	414	16
-5	162	155	16	-6	928	862	13	K=	3	L=	2	-4	306	322	17
-3	982	976	10	-4	275	265	17	-9	420	391	17	-2	485	472	13
-1	135	148	17	-2	934	925	11	-7	712	702	13	0	580	566	12
1	161	148	15	2	793	781	12	-5	328	344	16	2	855	785	12
3	992	976	10	4	277	287	17	-3	460	465	12	4	492	526	14
7	207	202	20	6	391	401	16	1	1609	1548	9	6	310	324	17
9	424	434	17	8	176	176	20	3	587	557	12	8	158	155	23
15	272	238	24	14	308	324	25	5	293	301	17	12	425	446	21
K=	4	L=	0	K=	5	L=	1	9	209	214	22	K=	5	L=	3
-4	215	193	19	-7	304	295	21	11	317	281	22	-11	162	151	22
-2	139	169	20	-3	609	611	13	15	282	285	23	-7	233	249	18
0	2157	2020	10	-1	410	403	15	K=	4	L=	2	-5	161	165	21
4	168	193	18	1	381	378	16	-4	1003	964	12	-3	338	325	19
K=	5	L=	0	3	183	183	19	-2	376	374	14	-1	220	225	19
-9	237	248	23	5	179	185	20	0	912	889	11	1	152	159	19
-7	304	308	20	7	211	224	23	2	314	319	14	9	349	371	23
-5	296	269	19	9	326	325	21	K=	5	L=	2	11	426	422	20
-3	268	273	20	13	223	217	25	-7	244	243	22	K=	6	L=	3
-1	190	197	18	15	218	217	25	-5	336	335	19	-6	329	344	21
3	283	273	19	K=	6	L=	1	-1	135	136	21	2	469	482	17
5	228	269	22	-6	237	211	23	3	185	178	18	K=	7	L=	3
7	334	308	17	2	485	486	17	5	279	278	21	-9	251	238	23
9	242	248	20	4	481	476	17	11	165	173	27	-5	355	393	23
K=	6	L=	0	K=	7	L=	1	K=	6	L=	2	-3	581	559	17
-8	234	203	21	-5	177	176	21	-8	219	226	21	-1	632	640	17
8	187	203	23	-3	463	474	19	-4	369	374	17	K=	8	L=	3
14	263	262	25	-1	450	452	19	2	198	189	17	-6	279	264	25
K=	8	L=	0	1	295	292	23	6	159	173	24	K=	0	L=	4
-4	254	221	21	3	264	272	22	8	206	219	21	-16	220	185	21
0	813	753	17	K=	8	L=	1	10	513	551	20	-12	395	392	20
4	199	221	21	-6	201	191	23	K=	7	L=	2	-10	446	439	16
K=	9	L=	0	2	252	247	22	-5	402	409	20	-8	1326	1296	12
5	166	145	27	K=	9	L=	1	1	480	484	20	-6	192	190	17

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

-4	5546	2570	30	4	211	209	20	2	282	295	15	1	223	232	17
0	1356	1367	6	K=	1	L=	5	4	1069	1011	10	3	1209	1219	10
2	143	146	14	-9	712	690	13	6	321	327	16	5	399	400	13
4	457	456	12	-7	995	974	11	8	921	894	13	13	165	152	24
6	658	669	12	-5	826	831	10	14	205	209	24	K=	2	L=	7
8	507	486	14	-3	962	941	9	K=	1	L=	6	-10	219	232	19
K=	1	L=	4	-1	1564	1547	8	-11	347	327	20	-8	256	272	20
-11	417	404	17	7	428	431	14	-9	748	718	13	-6	236	237	19
-9	238	255	19	9	509	512	16	-7	233	242	19	-4	377	373	14
-7	175	187	17	K=	2	L=	5	-5	531	560	12	-2	285	284	15
-5	214	221	17	-8	627	604	13	-3	458	486	10	0	2155	2043	9
-3	642	623	9	-6	289	299	16	-1	463	444	10	2	325	341	13
1	3488	3573	7	0	215	226	17	3	487	504	11	8	186	187	19
3	208	236	18	2	1279	1166	9	5	294	301	15	K=	3	L=	7
5	338	332	13	4	608	618	11	7	599	608	13	-11	228	243	23
9	534	530	15	6	354	352	15	11	195	191	22	-9	338	341	19
11	160	181	25	8	334	350	17	K=	2	L=	6	-7	573	567	15
13	249	248	24	K=	3	L=	5	-6	226	251	19	-5	190	203	16
K=	2	L=	4	-9	289	262	21	-4	839	876	10	1	378	376	13
-8	267	273	20	-7	272	248	19	-2	513	524	11	13	360	323	22
-4	996	994	10	-5	244	246	17	0	719	722	10	K=	4	L=	7
0	328	324	12	-3	848	871	11	6	1375	1338	12	-10	233	226	19
2	735	767	9	1	279	290	14	8	319	310	19	-8	233	245	21
4	431	450	12	3	388	384	13	10	295	281	22	-6	139	126	21
6	411	401	13	5	1003	965	12	K=	3	L=	6	-4	509	499	14
8	268	259	21	7	499	508	15	-11	164	165	24	-2	587	582	14
10	657	646	17	K=	4	L=	5	-7	679	675	13	0	235	222	19
K=	3	L=	4	-10	444	462	20	-3	514	509	12	2	612	588	13
-9	186	154	17	-4	426	419	14	-1	1025	1025	10	4	195	205	17
-5	405	397	14	0	363	349	15	1	389	390	13	6	171	171	20
-1	417	412	12	2	773	742	12	3	269	267	17	8	424	428	18
1	460	491	12	6	243	263	22	5	402	403	15	10	401	416	21
3	896	857	10	10	215	220	21	7	496	509	16	K=	5	L=	7
5	705	696	13	K=	5	L=	5	9	315	284	20	-9	190	169	21
9	189	183	19	-5	485	471	16	11	449	452	20	-7	307	314	21
11	220	224	20	-3	415	440	16	K=	4	L=	6	3	525	539	16
13	213	200	21	-1	528	516	14	-12	195	218	22	5	391	416	20
K=	4	L=	4	3	245	227	20	-8	578	562	15	7	445	469	20
-8	392	380	17	5	441	438	17	-6	126	125	21	K=	6	L=	7
-4	906	874	12	7	520	510	17	-4	181	174	18	-10	170	200	24
-2	308	307	16	9	213	217	21	-2	260	257	17	-2	607	609	16
2	394	387	14	11	209	225	22	0	209	197	19	0	466	436	17
4	580	566	13	K=	6	L=	5	2	362	374	16	4	215	215	20
10	162	154	23	-8	159	149	21	6	176	190	20	8	187	202	24
K=	5	L=	4	0	264	260	21	K=	5	L=	6	K=	7	L=	7
-11	172	192	25	K=	7	L=	5	-7	212	205	21	-9	200	207	25
-7	321	311	20	-9	275	264	23	-3	222	219	19	-7	318	344	26
-5	232	233	22	-7	341	340	22	3	189	188	20	-5	535	528	19
-3	189	189	21	-3	362	348	20	5	179	171	19	-3	201	193	20
1	571	589	14	-1	359	358	21	7	278	273	24	3	334	339	22
3	194	194	17	5	341	363	21	9	165	158	23	K=	0	L=	8
7	210	195	20	7	251	240	24	K=	6	L=	6	-16	202	218	25
11	214	222	24	9	317	328	25	6	1121	1121	16	-12	584	622	18
K=	6	L=	4	K=	8	L=	5	10	307	293	24	-10	579	556	16
0	377	367	18	-2	197	206	23	K=	7	L=	6	-8	1417	1399	12
2	243	206	23	8	201	202	24	-9	244	260	21	-6	291	299	16
6	387	361	20	K=	9	L=	5	-7	202	182	20	-4	709	695	10
8	185	189	26	1	174	148	24	3	267	273	21	-2	381	398	12
10	576	556	20	K=	0	L=	6	7	219	199	21	0	224	220	17
K=	7	L=	4	-12	292	310	23	K=	8	L=	6	2	2290	2199	9
-9	185	175	23	-10	227	235	21	4	207	209	20	4	1098	1044	10
1	359	334	20	-8	939	937	12	K=	1	L=	7	6	522	542	14
5	185	202	24	-6	480	483	12	-11	405	373	18	8	170	161	21
K=	8	L=	4	-4	3535	3607	9	-9	710	736	14	10	201	206	20
-4	492	512	21	-2	289	289	13	-7	304	299	16	16	343	315	25
2	238	228	19	0	518	540	10	-5	638	664	12	K=	1	L=	8

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

-15	186	191	27	3	639	635	12	-2	1028	985	11	K=	7	L=	11
-13	264	254	23	5	743	757	12	0	248	270	19	-7	290	278	23
-11	158	165	25	13	220	204	20	2	1403	1316	11	-1	379	387	23
-9	307	322	20	K=	2	L=	9	4	174	196	20	K=	0	L=	12
-7	246	225	20	-8	294	313	20	8	340	349	20	-14	257	272	21
-5	217	236	20	-2	413	400	12	K=	3	L=	10	-8	783	806	14
-3	1064	1075	10	0	129	130	19	-3	258	244	17	-4	277	265	16
-1	366	354	12	2	218	221	16	-1	421	435	15	-2	827	804	12
1	871	846	10	K=	3	L=	9	1	730	716	12	0	901	885	12
5	584	569	13	-11	172	194	25	3	350	345	18	2	452	443	13
7	228	223	20	-9	211	196	20	5	252	242	23	4	570	575	13
9	269	263	23	-7	239	241	23	7	450	452	18	12	797	763	19
11	171	194	26	-1	267	258	16	9	273	275	24	K=	1	L=	12
K=	2	L=	8	1	863	815	12	11	310	291	25	-17	185	163	25
-8	174	178	18	3	528	485	14	K=	4	L=	10	-9	195	202	19
-6	374	378	16	5	283	287	19	0	253	265	19	-5	323	319	17
-4	132	122	19	13	172	166	26	2	144	141	21	-3	491	496	14
-2	326	343	13	K=	4	L=	9	4	200	181	19	-1	276	276	17
2	1508	1505	10	-12	165	160	23	K=	5	L=	10	1	238	234	20
6	855	818	13	-8	181	176	20	-7	192	194	21	3	510	520	14
K=	3	L=	8	-2	520	500	14	-3	319	311	19	5	286	312	21
-13	257	302	24	0	267	266	18	-1	199	201	19	7	516	503	16
-9	185	201	20	4	204	214	20	1	252	264	18	9	236	215	25
-5	176	179	17	6	156	156	23	K=	6	L=	10	13	225	208	25
-3	450	465	13	8	523	512	17	-6	226	247	21	K=	2	L=	12
-1	873	825	12	10	435	455	21	-2	699	706	17	-6	496	473	16
3	506	527	14	K=	5	L=	9	2	978	1005	16	-2	1215	1154	12
5	284	292	19	-7	325	316	21	4	167	167	22	4	485	489	15
7	393	410	19	1	801	803	15	K=	7	L=	10	6	148	146	23
9	200	192	20	3	576	557	16	7	214	199	21	K=	3	L=	12
11	299	315	25	K=	6	L=	9	K=	1	L=	11	-5	827	815	14
K=	4	L=	8	-2	159	157	24	-15	194	181	25	3	526	391	16
-12	225	237	21	0	317	315	19	-7	332	321	17	7	336	373	23
-10	163	164	24	4	254	260	25	-1	862	783	11	K=	4	L=	12
-8	204	206	17	6	221	220	24	1	627	617	12	-6	157	168	22
-2	227	210	21	K=	7	L=	9	5	266	272	20	4	294	285	20
0	175	186	18	-7	238	270	25	15	199	195	27	K=	5	L=	12
2	165	169	19	-5	355	374	23	K=	2	L=	11	-5	209	202	24
4	193	197	19	-1	314	308	23	-10	223	223	20	-3	309	309	21
8	170	165	23	1	391	407	21	-6	168	186	21	7	220	212	20
K=	5	L=	8	3	308	303	24	-4	498	502	14	K=	6	L=	12
-7	305	307	24	5	293	284	25	-2	179	185	17	-8	167	184	24
-3	416	415	17	K=	8	L=	9	0	413	408	14	-6	485	504	21
1	190	212	20	4	159	172	26	2	493	503	14	-2	973	930	16
3	249	266	23	K=	9	L=	9	4	556	550	13	K=	7	L=	12
11	191	183	25	1	202	214	22	14	186	193	27	-5	266	273	24
K=	6	L=	8	K=	0	L=	10	K=	3	L=	11	-3	176	190	22
-8	188	172	23	-14	189	192	25	1	219	245	20	3	289	307	26
-6	314	279	23	-8	1388	1403	13	5	187	209	24	K=	8	L=	12
-4	348	312	20	-4	157	153	19	9	365	392	23	-2	211	235	25
2	926	930	16	-2	207	219	17	11	364	335	23	K=	1	L=	13
6	521	537	19	0	450	443	12	K=	4	L=	11	-11	296	291	23
K=	7	L=	8	2	488	469	13	-4	391	387	17	-9	301	287	20
-3	444	458	20	4	1018	960	12	-2	478	450	16	-5	354	349	16
3	204	220	22	6	255	251	23	2	350	329	18	-3	340	353	16
K=	8	L=	8	8	345	342	19	4	194	199	21	1	208	207	17
2	306	296	23	14	343	336	23	6	271	278	23	7	152	148	22
K=	1	L=	9	K=	1	L=	10	8	412	425	20	9	422	470	23
-15	192	192	25	-13	222	243	20	K=	5	L=	11	11	274	256	24
-13	190	188	23	-5	299	305	16	-3	221	211	23	13	260	258	20
-11	354	355	21	-3	1453	1464	10	-1	373	375	19	K=	2	L=	13
-7	244	269	22	-1	455	446	12	1	411	426	20	-10	144	128	23
-5	447	463	13	3	230	239	20	3	312	293	21	-8	263	245	23
-3	210	204	19	5	230	241	21	9	179	188	27	-4	462	478	15
-1	273	278	14	K=	2	L=	10	K=	6	L=	11	2	223	242	19
1	803	777	10	-8	295	318	20	-4	317	338	24	K=	3	L=	13

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

-3	536	552	15	-2	348	386	24	-4	162	181	24
-1	506	487	16	8	172	162	28	-2	197	208	25
7	207	208	22	K=	7	L=	14	K=	7	L=	16
9	382	395	23	-7	297	313	26	-1	190	197	24
K=	4	L=	13	K=	1	L=	15	K=	1	L=	17
-6	240	225	23	-7	165	196	23	-11	187	178	24
-2	227	240	22	-5	217	208	19	5	556	573	18
4	360	401	20	1	356	335	16	7	310	301	23
6	744	782	17	7	308	325	24	9	175	189	26
K=	5	L=	13	K=	2	L=	15	K=	2	L=	17
-5	297	280	24	-2	306	298	19	-4	153	146	23
-3	595	569	17	0	245	259	23	K=	3	L=	17
-1	285	304	22	6	191	222	24	-5	255	263	21
K=	6	L=	13	10	283	230	25	-1	162	168	24
-6	235	216	23	K=	3	L=	15	1	167	170	23
2	176	211	24	-9	216	188	20	3	192	249	25
6	198	213	24	-5	245	236	21	5	476	479	20
K=	7	L=	13	-3	170	165	20	K=	4	L=	17
-9	307	320	24	5	281	298	22	-10	168	143	24
-5	220	244	24	7	311	331	23	0	215	229	20
K=	8	L=	13	K=	4	L=	15	2	539	538	19
2	169	149	27	-10	199	193	20	K=	5	L=	17
K=	0	L=	14	-8	222	227	23	-9	167	173	25
-12	489	524	20	-6	295	309	20	-7	220	230	22
-8	225	234	19	0	286	276	23	K=	0	L=	18
-4	173	161	19	4	554	577	19	-12	285	260	23
-2	447	416	14	6	299	312	24	-8	152	175	25
0	849	820	13	K=	5	L=	15	-6	303	299	21
2	180	177	18	-7	288	273	26	-4	505	506	17
4	170	172	20	-5	343	298	22	0	435	434	19
8	804	856	17	-1	204	231	22	4	1334	1269	15
10	247	233	21	K=	0	L=	16	6	181	178	24
12	324	338	25	-12	218	219	21	K=	1	L=	18
K=	1	L=	14	0	389	380	18	-11	188	193	24
-7	568	569	16	4	797	829	16	1	370	369	20
-5	297	293	19	8	1128	1121	16	3	410	426	21
-3	255	251	21	10	285	285	24	5	187	192	25
3	398	409	16	K=	1	L=	16	7	168	181	26
5	319	343	21	-13	177	137	25	9	212	210	23
9	233	202	20	-9	270	270	24	K=	3	L=	18
K=	2	L=	14	-3	190	200	19	-1	564	564	17
-6	565	535	15	-1	425	415	16	3	429	408	19
-2	291	279	19	1	206	186	20	5	287	272	22
2	310	322	20	9	183	215	26	K=	4	L=	18
K=	3	L=	14	K=	2	L=	16	-4	216	205	22
-7	261	278	23	-10	176	193	25	4	495	507	20
-5	193	184	20	-6	279	266	24				
-3	211	217	21	-4	269	264	19				
-1	240	244	23	-2	256	257	20				
1	321	312	20	0	200	201	20				
3	594	623	16	2	158	135	22				
7	443	437	20	4	299	301	21				
9	181	170	24	6	268	255	22				
K=	4	L=	14	8	265	270	20				
-14	167	159	27	K=	3	L=	16				
-10	184	149	20	-9	200	191	22				
0	264	298	23	-5	218	207	19				
8	447	422	20	-3	211	213	20				
K=	5	L=	14	-1	290	271	20				
-7	246	272	22	3	257	249	19				
-5	187	165	23	7	192	207	24				
-3	214	190	22	K=	4	L=	16				
-1	177	178	20	6	170	155	25				
3	231	230	22	K=	6	L=	16				
K=	6	L=	14	-10	268	283	27				
-6	534	545	20	-6	304	309	24				

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

K= 0 L= 0	10	123	84	44	K= 5 L= 1	-10	105	52	39
-16 125 23 44	12	149	106	42	-15 146 161 42	12	124	35	39
-14 42 130 75	K= 7 L= 0	-13 91 75 59	16	115	29	52			
-10 96 92 42	-11 106 72 51	-11 143 55 42	K= 3 L= 2	-17 139	20	37			
-6 77 93 39	-9 164 94 28	-9 136 92 32	-15 91	121	53				
6 95 93 33	-7 61 139 65	-5 127 80 31	-13 148	36	34				
10 34 92 67	-5 97 127 47	11 90 184 58	-11 38	48	77				
14 93 130 51	-3 94 47 45	K= 6 L= 1	-1 45	54	35				
16 72 23 60	-1 83 88 54	-14 143 89 46	7 51	110	50				
K= 1 L= 0	1 48 89 72	-12 117 39 45	13 42	47	76				
-17 95 72 58	3 75 47 59	-10 137 113 38	K= 4 L= 2	-16 69	64	72			
-15 54 81 72	5 127 127 39	-8 64 79 59	-14 142	65	34				
-13 120 148 47	7 68 139 55	-2 135 111 38	-12 83	93	53				
-9 60 51 54	9 160 94 28	0 119 88 33	-10 61	110	61				
-7 100 58 35	11 92 72 42	6 120 38 42	-8 112	61	38				
7 91 58 34	K= 8 L= 0	8 58 117 66	-6 65	106	53				
9 39 51 67	-10 130 77 46	10 125 103 30	4 31	126	67				
15 98 81 50	-8 94 77 51	12 87 81 43	6 100	91	39				
17 148 72 41	-6 96 164 49	K= 7 L= 1	8 130	139	35				
K= 2 L= 0	-2 75 139 57	-11 134 102 38	10 138	85	36				
-16 46 41 80	2 118 139 43	-9 110 112 46	12 51	96	65				
-10 111 86 29	6 111 165 49	-7 105 122 44	14 46	97	82				
-8 83 118 32	8 124 76 46	5 97 61 48	16 78	22	67				
8 130 118 22	10 69 77 60	7 80 167 50	K= 5 L= 2	-15 60	90	81			
10 90 86 46	K= 9 L= 0	9 157 157 28	-13 32	71	89				
16 57 41 67	-5 107 125 53	11 138 176 47	-11 119	87	42				
K= 3 L= 0	-3 82 75 62	K= 8 L= 1	-9 147	109	27				
-15 161 202 43	-1 87 62 59	-10 115 75 51	-3 100	135	39				
-13 42 100 76	1 87 62 57	-8 33 86 79	1 113	56	24				
-11 142 59 25	3 33 75 83	-4 76 73 57	7 26	41	80				
5 100 51 38	K= 1 L= 1	-2 75 2 55	9 63	115	63				
11 119 58 42	-17 34 21 89	0 43 55 75	13 46	115	83				
13 73 100 61	-11 68 83 54	4 103 43 50	15 92	138	61				
K= 4 L= 0	-9 106 76 24	6 91 59 54	K= 6 L= 2	-14 69	161	72			
-16 98 11 57	-7 98 44 35	8 33 71 80	-12 92	118	61				
-14 139 97 40	9 105 111 39	10 126 21 45	-10 68	103	62				
-12 51 18 69	13 49 80 74	K= 9 L= 1	-6 134	109	37				
-10 98 58 35	15 159 163 37	-7 148 59 43	-2 36	70	72				
-8 79 127 53	17 148 28 41	-3 156 103 36	0 113	163	37				
-6 98 109 35	K= 2 L= 1	-1 119 153 53	4 88	109	46				
2 105 79 31	-16 135 57 39	1 33 42 86	12 104	74	53				
6 57 109 53	-14 42 72 67	5 123 146 45	K= 7 L= 2	-11 94	106	54			
8 127 128 27	-12 55 79 65	K= 0 L= 2	-9 127	36	35				
10 77 58 52	-10 96 143 39	-16 46 50 78	-7 121	60	36				
12 115 18 47	6 84 136 36	-14 78 186 54	-3 49	76	66				
14 139 97 41	10 103 87 38	-12 103 123 49	-1 56	74	65				
16 84 11 62	12 91 91 51	-8 21 64 71	9 106	125	54				
K= 5 L= 0	14 113 21 47	4 49 113 51	11 147	129	42				
-15 98 155 55	16 99 31 54	10 84 197 42	K= 8 L= 2	-8 105	70	49			
-13 85 52 54	K= 3 L= 1	14 51 239 69	-6 135	190	43				
-11 84 144 55	-17 116 61 51	16 57 71 74	-2 97	95	50				
1 107 116 36	-15 161 37 36	K= 1 L= 2	0 91	141	49				
11 153 144 34	-9 133 112 35	-17 117 82 46	2 102	57	46				
13 46 52 84	3 59 71 42	-15 145 107 34	4 94	3	50				
15 104 155 58	13 94 112 54	-13 135 114 35	6 140	188	46				
K= 6 L= 0	15 65 92 65	-11 105 49 45	K= 9 L= 2	-7 49	15	74			
-14 167 232 53	K= 4 L= 1	9 98 63 39	-5 76	97	60				
-12 73 106 67	-16 104 185 60	11 100 143 46	-1 168	45	38				
-10 132 85 29	-14 128 97 45	13 90 124 49	1 66	42	69				
-6 87 48 53	-12 59 105 66	15 157 90 36							
-4 108 105 35	-10 61 61 62	17 59 126 77							
-2 36 93 67	-8 97 164 41	K= 2 L= 2							
0 98 88 38	0 57 35 47	-16 98 53 57							
2 95 93 43	10 61 67 60	-14 42 85 82							
4 91 105 45	12 94 107 50	-12 119 90 43							
6 87 48 48	16 69 69 67								

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

3	145	21 42	-7	148	54 42	12	139	42 40	16	34	63 91
5	111	79 36	1	40	68 78	14	65	114 72	K=	3 L=	5
K=	1 L=	3	3	50	104 67	K=	5 L=	4	-17	92	67 63
-17	150	20 37	5	141	226 38	-15	69	121 69	-15	124	64 45
-15	111	98 45	7	137	70 36	-13	72	49 60	-13	139	52 41
-13	89	62 50	9	116	121 43	-9	89	19 48	-11	144	54 35
-11	67	95 56	11	48	14 82	-1	46	46 55	-1	91	43 35
7	119	81 29	K=	8 L=	3	5	133	120 34	9	90	35 49
9	136	105 24	-10	78	27 60	9	111	87 46	11	154	136 27
11	131	148 41	-8	135	34 31	13	109	100 51	13	81	95 64
13	91	60 51	-4	62	40 60	K=	6 L=	4	15	145	57 41
15	105	69 46	0	68	103 59	-14	170	95 42	K=	4 L=	5
17	137	114 41	2	144	135 40	-12	138	60 45	-16	84	60 61
K=	2 L=	3	4	62	117 60	-10	31	35 89	-14	90	34 55
-16	32	27 84	6	32	72 79	-8	142	109 36	-12	115	104 42
-14	124	45 36	8	58	95 70	-6	61	38 57	-8	119	68 38
-12	142	111 25	K=	9 L=	3	-4	119	119 41	-6	138	145 32
-10	61	162 55	-5	113	33 47	-2	82	48 47	-2	90	22 36
-8	67	60 47	-3	82	139 57	4	76	55 53	4	99	47 38
-6	68	23 41	-1	159	55 39	12	82	82 62	8	117	34 37
-4	73	56 37	1	138	167 31	K=	7 L=	4	12	159	196 40
10	105	125 44	3	106	64 50	-11	82	134 59	14	176	188 30
12	105	126 48	5	145	140 38	-7	167	148 38	K=	5 L=	5
14	53	24 70	K=	0 L=	4	-5	105	46 43	-15	119	74 45
16	94	31 60	-14	102	56 43	-3	106	22 47	-13	150	44 37
K=	3 L=	3	-2	18	53 62	-1	116	109 36	-11	84	79 52
-15	128	75 45	10	71	190 51	3	111	121 41	-9	74	131 50
-13	128	37 38	12	87	30 54	7	134	38 39	-7	139	151 38
-11	105	72 41	14	68	144 61	9	133	139 31	1	132	134 32
-9	74	106 46	16	148	38 43	11	141	144 47	13	133	143 48
-7	129	87 29	K=	1 L=	4	K=	8 L=	4	K=	6 L=	5
5	121	60 22	-17	139	24 38	-10	163	154 37	-14	104	31 56
7	122	76 34	-15	62	50 61	-8	145	134 41	-10	92	16 50
11	78	71 58	-13	116	24 41	-6	113	85 32	-6	141	82 36
13	151	78 37	-1	106	64 18	-2	53	194 67	-4	131	51 36
15	65	101 65	7	73	106 43	0	92	64 54	-2	52	51 58
K=	4 L=	3	15	71	18 65	6	46	55 79	2	112	17 40
-16	34	147 97	17	141	56 28	8	58	48 67	4	146	116 34
-14	45	83 79	K=	2 L=	4	K=	9 L=	4	6	116	39 46
-12	59	48 62	-16	122	46 49	-5	48	78 71	8	42	116 82
-10	112	104 45	-14	108	61 47	-3	100	35 55	10	134	76 41
10	56	93 65	-12	67	36 58	-1	120	96 42	12	142	77 45
14	149	118 40	-10	56	59 56	3	89	88 64	K=	7 L=	5
K=	5 L=	3	-6	117	76 21	5	49	62 86	-11	95	82 54
-15	60	61 71	-2	87	58 24	K=	1 L=	5	-5	51	167 66
-13	56	25 69	12	117	91 39	-17	83	78 57	1	41	98 72
-9	139	99 36	14	69	14 64	-15	142	18 34	3	82	134 53
3	128	83 32	16	101	71 54	-13	130	70 38	11	161	104 43
5	100	30 41	K=	3 L=	4	-11	148	153 35	K=	8 L=	5
7	99	138 43	-17	134	47 43	1	43	68 52	-10	98	36 52
13	80	129 54	-15	85	103 57	3	16	135 68	-8	67	51 67
K=	6 L=	3	-13	142	93 34	5	95	69 33	-6	46	35 70
-14	91	104 64	-11	86	67 54	11	123	74 41	-4	89	96 38
-12	98	137 47	-7	104	118 36	13	159	60 36	0	148	117 42
-10	133	36 38	-3	79	43 36	15	111	62 51	2	76	101 56
-8	96	107 39	7	87	121 42	17	86	76 58	4	131	100 37
-4	139	49 32	15	151	123 46	K=	2 L=	5	6	135	35 29
-2	96	50 39	K=	4 L=	4	-16	80	64 58	K=	9 L=	5
0	135	84 33	-16	49	38 74	-14	109	91 41	-5	76	92 60
4	46	44 65	-14	71	54 61	-12	68	123 59	-3	34	82 89
6	109	95 35	-12	125	166 43	-10	115	66 38	-1	75	111 61
8	131	34 38	-10	86	16 53	-4	87	109 33	3	76	26 59
10	44	102 75	-6	105	134 41	-2	83	66 34	5	142	133 40
12	81	93 61	0	73	64 29	10	82	48 46	K=	0 L=	6
K=	7 L=	3	6	110	83 39	12	128	95 43	-16	137	93 45
-11	75	161 60	8	137	28 34	14	162	127 36	-14	94	127 47

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

10	45	198	72	5	131	11	31	-12	66	90	69	10	93	196	56
12	28	81	80	9	161	125	39	-8	42	87	73	12	100	77	51
16	47	141	83	11	69	15	66	-6	113	41	44	14	148	63	41
K= 1 L= 6				K= 8 L= 6				-4	109	57	39	K= 5 L= 8			
-17	122	92	34	-10	143	114	43	2	54	6	67	-15	92	48	61
-15	82	187	62	-8	58	107	69	6	143	160	27	-13	56	60	71
-13	142	111	38	-6	72	61	63	10	120	110	47	-11	68	101	65
1	38	95	53	-4	148	207	39	12	113	55	49	-9	50	96	69
9	85	131	47	-2	139	82	36	K= 7 L= 7				-5	90	155	42
13	42	108	76	0	54	75	72	-11	127	67	41	-1	137	69	35
15	86	44	54	2	104	97	47	-1	112	96	43	5	146	96	35
K= 2 L= 6				6	147	149	32	1	112	240	38	7	56	72	64
-16	73	36	60	8	59	107	70	5	53	207	67	9	119	68	43
-14	151	28	38	K= 9 L= 6				7	133	68	29	13	102	69	48
-12	56	65	65	-5	150	137	38	9	138	73	32	K= 6 L= 8			
-10	133	4	34	-3	34	48	84	11	98	113	56	-12	128	130	41
-8	82	86	38	-1	106	62	46	K= 8 L= 7				-10	99	54	47
4	117	54	27	1	101	63	47	-8	67	81	69	-2	131	208	30
12	29	84	89	3	148	70	42	-6	92	49	56	0	71	36	57
14	83	92	61	5	159	52	42	-4	123	83	42	4	128	15	40
16	102	85	56	K= 1 L= 7				-2	104	127	48	8	150	113	36
K= 3 L= 6				-17	95	39	54	0	44	60	73	10	154	130	28
-17	148	53	39	-15	76	163	68	2	148	55	36	12	154	123	45
-15	46	84	73	-13	90	114	54	4	120	116	46	K= 7 L= 8			
-13	67	74	58	-3	115	41	30	6	88	116	61	-11	34	90	84
-9	61	105	53	-1	72	30	39	8	142	66	43	-9	145	60	34
-5	106	130	31	7	64	76	51	K= 9 L= 7				-7	62	69	67
13	142	139	39	9	35	48	73	-5	60	30	70	-5	30	90	84
15	146	106	32	11	61	27	61	-3	90	112	56	-1	117	105	40
K= 4 L= 6				15	139	47	43	-1	47	110	69	1	65	53	60
-16	49	70	80	K= 2 L= 7				1	68	120	66	5	123	129	30
-14	111	103	45	-16	33	29	90	3	119	125	50	7	90	147	52
-10	47	47	70	-14	61	113	65	K= 0 L= 8				9	118	136	36
4	80	73	39	-12	148	61	36	-14	60	14	65	K= 8 L= 8			
8	116	61	40	4	116	92	32	12	101	49	49	-8	110	112	36
10	99	117	45	6	83	55	42	14	145	85	41	-6	65	76	64
12	102	48	43	12	102	65	47	K= 1 L= 8				-4	163	28	35
14	67	149	64	14	71	132	58	-17	83	70	65	-2	90	107	54
K= 5 L= 6				16	138	47	49	3	87	27	35	0	109	155	45
-15	115	62	52	K= 3 L= 7				13	143	62	41	4	124	66	29
-11	150	116	35	-15	145	109	37	15	159	21	41	6	150	142	40
-9	152	202	37	-3	93	85	26	K= 2 L= 8				8	104	72	49
-5	80	69	47	-1	65	92	43	-16	57	56	67	K= 9 L= 8			
-1	122	58	30	3	105	115	35	-14	43	18	74	-5	128	122	35
1	85	92	30	5	106	91	38	-12	101	37	43	-3	76	69	62
11	94	58	48	7	92	78	45	-10	85	53	47	-1	131	74	45
13	34	81	86	9	103	44	49	0	105	47	31	1	76	107	58
K= 6 L= 6				11	119	90	43	4	42	36	58	3	69	34	63
-14	85	51	62	15	148	133	44	8	109	93	41	K= 1 L= 9			
-12	57	139	71	K= 4 L= 7				10	54	12	68	-17	34	22	87
-10	154	58	36	-16	162	10	42	12	142	37	39	-9	69	44	53
-8	154	139	38	-14	112	38	43	14	144	39	44	7	86	23	45
-6	145	138	34	-12	79	69	61	16	143	69	49	9	64	50	60
-4	27	140	83	12	121	139	43	K= 3 L= 8				11	86	71	54
-2	129	36	38	14	101	109	61	-15	103	69	41	15	121	109	49
0	26	83	78	K= 5 L= 7				-11	124	159	43	K= 2 L= 9			
2	113	170	41	-15	91	106	53	-7	106	42	37	-16	124	134	33
4	102	148	49	-11	121	76	41	1	65	48	46	-14	43	114	70
8	30	56	84	-5	68	33	51	13	32	92	86	-12	40	107	75
12	139	78	42	-3	126	56	34	15	103	32	57	-10	58	142	61
K= 7 L= 6				-1	84	141	46	K= 4 L= 8				-6	38	57	56
-11	67	72	63	1	24	57	76	-16	143	77	39	-4	65	72	44
-5	148	97	34	9	51	75	69	-14	79	41	58	4	128	152	31
-3	50	26	66	11	77	6	61	-6	65	69	52	6	117	184	35
-1	95	85	49	13	158	94	43	-4	134	83	31	8	57	121	62
1	146	218	38	K= 6 L= 7				6	81	47	50	10	124	82	39

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

12	60	94	64	-15	78	71	56	-1	127	142	43	5	63	58	65
14	32	128	90	-11	93	76	53	1	80	118	56	7	111	80	45
K= 3 L= 9				-9	132	81	24	3	61	38	65	11	47	129	87
-15	57	68	73	-7	96	103	35	5	77	35	56	K= 6 L= 11			
-13	105	66	47	1	107	61	33	9	137	53	38	-12	143	94	41
-5	50	48	52	7	54	80	57	K= 8 L= 10				-10	106	91	47
7	36	182	75	9	160	111	37	-8	34	218	96	-8	61	20	67
9	138	50	35	11	133	75	39	-6	105	150	45	-6	128	131	41
11	89	63	56	13	54	49	66	-4	103	36	46	-2	69	75	58
15	104	82	52	15	167	116	42	-2	72	54	58	0	116	127	43
K= 4 L= 9				K= 2 L= 10				0	116	58	43	2	125	120	39
-14	148	152	28	-16	82	66	63	2	126	155	48	4	128	136	41
-10	135	123	38	-14	112	26	43	4	67	46	63	6	101	121	48
-6	112	42	35	-12	50	69	66	6	141	44	40	8	96	3	52
-4	104	111	37	-10	127	116	40	K= 9 L= 10				10	117	34	46
2	67	80	47	-6	68	97	52	-3	98	38	58	K= 7 L= 11			
12	72	46	65	-4	112	64	28	-1	84	39	51	-11	145	199	32
14	69	27	67	6	120	60	32	1	151	60	38	-9	159	177	29
K= 5 L= 9				10	150	111	36	K= 1 L= 11				-5	142	118	41
-13	80	90	56	12	147	171	39	-17	109	88	62	-3	122	163	40
-11	69	23	62	14	105	28	56	-13	79	95	60	1	114	176	41
-9	148	107	34	K= 3 L= 10				-11	128	55	35	3	142	111	38
-5	128	85	36	-15	109	20	49	-9	56	87	59	5	132	65	43
-3	95	98	40	-13	53	99	66	-5	38	74	60	7	94	93	54
-1	25	112	78	-11	94	72	49	-3	46	113	56	9	69	10	71
5	108	165	45	-9	91	65	45	3	21	65	72	K= 8 L= 11			
7	75	7	60	-7	35	16	70	7	144	106	32	-8	120	1	45
9	68	89	65	13	153	136	38	9	139	42	36	-6	83	74	64
11	102	70	50	K= 4 L= 10				11	114	105	49	-4	99	99	53
13	150	37	42	-14	98	54	53	13	111	162	54	-2	80	93	54
K= 6 L= 9				-12	31	121	84	K= 2 L= 11				0	98	97	49
-12	82	25	58	-10	90	106	52	-16	68	55	66	2	104	98	53
-10	71	28	58	-8	60	69	62	-14	99	108	44	4	82	89	58
-8	73	104	57	-6	36	53	69	-12	116	36	39	6	151	33	38
-6	91	54	46	-4	103	63	39	-8	111	52	34	K= 0 L= 12			
-4	68	49	55	-2	161	127	28	6	35	129	73	-16	126	160	51
2	133	99	40	6	145	112	25	8	93	80	47	-12	163	185	37
8	119	130	34	8	98	88	48	10	29	194	90	-10	122	152	43
10	114	94	52	10	117	163	43	12	108	42	53	-6	76	85	41
K= 7 L= 9				12	138	164	48	K= 3 L= 11				6	115	88	36
-11	34	142	95	14	69	69	69	-15	82	95	58	8	65	74	57
-9	193	89	35	K= 5 L= 10				-13	93	45	55	10	133	26	28
-3	94	173	51	-13	73	141	67	-11	50	118	72	14	121	64	49
7	127	134	28	-11	142	48	35	-9	114	91	41	K= 1 L= 12			
9	34	95	86	-9	78	74	52	-7	35	181	68	-15	91	38	56
K= 8 L= 9				-5	122	92	39	-5	71	58	49	-13	124	63	38
-8	108	110	51	3	145	83	35	-3	46	95	58	-11	92	82	49
-6	47	67	73	5	48	41	70	-1	32	102	66	-7	88	30	30
-4	79	64	54	7	148	106	39	3	116	65	32	11	85	16	56
-2	56	43	62	9	81	66	54	7	116	85	41	K= 2 L= 12			
0	32	139	93	11	142	19	45	13	153	27	28	-16	132	18	44
2	124	26	42	13	135	72	50	K= 4 L= 11				-14	95	36	47
6	148	94	43	K= 6 L= 10				-14	133	114	44	-12	102	31	42
K= 9 L= 9				-10	32	144	86	-12	142	21	32	-10	131	74	35
-3	77	67	58	-8	53	78	65	-10	87	84	54	-8	137	108	36
-1	137	29	41	-4	109	126	47	-8	86	177	51	-4	123	89	21
3	78	118	62	0	115	94	40	-6	73	135	52	0	82	118	38
K= 0 L= 10				6	80	64	50	0	84	91	42	2	39	32	61
-16	93	161	57	8	89	87	58	10	75	100	64	8	47	92	74
-12	49	284	74	10	75	27	62	12	114	45	48	10	128	145	44
-10	62	8	50	K= 7 L= 10				K= 5 L= 11				12	128	112	32
-6	43	135	54	-11	69	51	64	-13	145	44	39	14	177	61	40
10	107	186	43	-9	80	30	59	-11	89	42	49	K= 3 L= 12			
12	108	207	36	-7	123	31	42	-9	72	73	53	-15	142	72	38
K= 1 L= 10				-5	148	148	37	-7	69	97	57	-13	143	153	41
-17	150	112	40	-3	131	185	41	-5	124	116	39	-11	92	64	48

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

-9	128	106	37	0	112	87	36	-10	73	50	57	1	120	42	42
-7	109	56	25	4	49	92	60	-6	124	102	31	3	134	206	47
-3	33	48	68	6	58	21	59	6	82	82	50	5	100	55	50
-1	40	36	61	8	86	42	38	14	109	63	54	7	49	134	80
1	120	104	31	10	42	81	77	K=	1	L=	14	K=	8	L=	14
5	57	68	60	12	72	59	63	-15	94	30	53	-6	130	42	45
9	131	109	32	14	151	63	42	-13	76	108	60	-4	123	32	50
11	94	60	56	K=	3	L=	13	-11	111	132	44	-2	83	75	53
13	47	121	85	-15	68	38	61	-9	117	75	30	0	117	57	45
K=	4	L=	12	-13	145	67	39	-1	105	47	30	2	145	101	41
-14	125	50	46	-11	59	94	60	1	106	162	38	K=	1	L=	15
-12	99	74	49	-9	83	28	46	7	112	97	45	-15	82	62	59
-10	114	107	46	-7	53	150	58	11	99	165	58	-11	51	36	67
-8	96	49	48	-5	126	134	27	13	82	33	65	-9	91	102	47
-2	83	67	46	1	49	6	57	K=	2	L=	14	-3	101	81	39
0	43	35	65	3	106	162	43	-16	120	35	44	-1	98	112	41
2	141	173	36	5	118	109	38	-14	56	41	65	3	61	146	57
6	147	227	29	11	71	60	64	-12	168	30	33	5	91	118	51
8	72	32	61	13	68	81	65	-10	98	55	47	9	157	195	30
10	77	106	67	K=	4	L=	13	-8	124	69	38	11	90	174	62
12	134	224	48	-14	126	81	43	-4	24	71	72	13	102	20	54
K=	5	L=	12	-12	123	145	40	0	132	25	32	K=	2	L=	15
-13	89	56	56	-10	155	19	34	4	25	121	86	-14	80	92	62
-11	123	97	46	-8	63	78	60	6	104	108	41	-12	31	103	85
-7	118	35	42	-4	64	63	56	8	64	140	64	-10	100	97	46
-1	113	63	37	0	84	41	45	10	134	43	39	-8	27	133	83
1	111	62	43	2	69	114	53	12	65	37	67	-6	146	175	34
3	132	124	41	8	141	42	38	K=	3	L=	14	-4	50	58	56
5	115	75	43	10	115	52	42	-15	149	65	43	2	112	67	39
9	145	18	42	12	83	15	50	-13	84	51	52	4	148	18	35
11	67	66	71	K=	5	L=	13	-11	147	51	34	8	95	47	36
K=	6	L=	12	-13	102	45	53	-9	102	65	43	12	47	52	71
-12	97	84	54	-11	154	103	35	5	115	83	45	K=	3	L=	15
-10	152	135	39	-9	91	96	46	11	117	43	51	-15	69	32	61
-4	113	59	43	-7	148	156	35	K=	4	L=	14	-13	134	75	43
0	86	89	54	5	146	123	39	-12	143	71	35	-11	68	97	58
2	71	64	58	7	111	109	47	-8	122	15	39	-7	119	58	41
4	67	16	56	9	133	49	39	-6	103	94	31	-1	80	92	50
8	108	141	50	11	83	41	64	-4	53	34	65	1	134	180	36
10	84	48	63	K=	6	L=	13	-2	117	23	36	3	65	54	57
K=	7	L=	12	-12	69	59	67	2	53	152	65	9	82	16	57
-9	146	120	39	-10	87	41	56	4	28	45	83	11	57	66	70
-7	108	60	48	-8	94	79	53	6	142	75	35	K=	4	L=	15
-1	102	64	47	-4	66	71	56	10	141	60	38	-14	165	23	38
1	54	182	76	-2	101	102	53	12	131	102	34	-12	117	42	45
5	122	80	44	0	101	116	49	K=	5	L=	14	-4	67	101	57
7	116	61	49	4	68	74	53	-11	32	79	76	-2	54	118	67
K=	8	L=	12	8	119	28	50	-9	107	139	48	2	47	4	68
-6	34	75	86	10	115	12	36	1	139	73	27	8	83	33	54
-4	58	102	65	K=	7	L=	13	5	51	66	76	10	87	78	57
0	81	123	57	-7	127	126	43	7	76	48	54	K=	5	L=	15
2	116	116	42	-3	150	170	39	9	80	138	57	-13	125	71	47
4	132	173	49	-1	99	108	53	11	151	74	42	-11	87	151	61
K=	1	L=	13	1	130	99	41	K=	6	L=	14	-9	77	143	63
-15	104	109	49	3	32	145	89	-12	78	121	64	-3	50	29	67
-13	31	25	85	5	46	77	76	-10	145	158	32	1	64	47	59
-7	49	87	63	7	48	12	72	-8	156	105	36	3	98	53	50
-1	124	48	28	K=	8	L=	13	-4	128	153	42	5	146	212	44
3	109	62	36	-6	60	87	75	0	51	84	65	7	32	107	88
5	74	95	50	-4	83	124	65	2	43	100	80	9	134	125	49
K=	2	L=	13	-2	67	40	64	4	128	84	42	K=	6	L=	15
-16	137	57	40	0	89	77	58	K=	7	L=	14	-10	95	104	62
-14	132	143	30	4	84	63	58	-9	128	116	34	-8	126	110	33
-12	30	43	82	K=	0	L=	14	-5	135	134	29	-6	70	145	66
-6	127	92	34	-16	102	114	50	-3	90	75	56	-4	31	81	85
-2	104	220	35	-14	123	145	47	-1	135	189	46	-2	53	117	69

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)

0	133	12	37	-9	145	134	30	K= 5 L= 17	-12	186	67	36
2	69	103	54	-7	106	177	47	-11 159 148 38	-10	102	76	51
4	132	79	30	-5	67	104	65	-5 139 189 40	-8	62	80	65
6	150	87	35	-1	152	146	38	-3 120 105 38	-6	60	30	64
8	108	68	59	1	128	101	39	-1 51 73 62	-2	77	81	54
K= 7 L= 15				3	112	92	46	1 100 85 46	0	62	71	49
-9	152	73	42	5	93	65	47	3 102 52 46	2	42	109	80
-7	67	57	61	7	72	68	61	5 71 38 62				
-5	157	138	36	9	68	44	64	7 74 141 72				
-3	138	155	45	K= 6 L= 16				K= 6 L= 17				
-1	121	143	44	-8	168	113	38	-10 109 82 54				
1	97	85	55	0	118	14	30	-8 153 33 40				
3	66	93	69	2	89	80	56	-6 141 100 36				
5	48	35	73	4	141	113	42	-4 55 118 72				
K= 8 L= 15				6	111	51	46	-2 63 80 65				
-4	115	118	43	8	85	94	63	0 100 23 47				
-2	124	70	49	K= 7 L= 16				2 72 134 60				
0	169	82	40	-7	34	68	85	4 139 32 38				
2	98	139	61	-5	34	57	79	6 117 48 50				
K= 0 L= 16				-3	136	149	36	K= 7 L= 17				
-10	139	237	27	1	148	94	34	-7 49 101 80				
-8	38	22	68	3	101	108	56	-5 131 96 39				
-6	126	120	41	K= 1 L= 17				-1 164 146 28				
-4	147	169	34	-15	142	108	41	1 122 11 47				
-2	73	58	50	-13	107	76	44	3 149 31 35				
2	120	50	35	-9	81	104	51	K= 0 L= 18				
6	146	91	35	-7	152	160	35	-14 145 147 29				
12	171	178	41	-5	115	140	40	-10 134 116 41				
K= 1 L= 16				-3	158	51	33	-2 74 90 53				
-15	140	45	41	-1	133	131	35	2 108 85 45				
-11	94	99	51	1	58	132	57	8 116 66 46				
-7	75	74	53	3	155	172	38	10 146 107 40				
-5	116	100	41	11	126	62	34	12 35 18 90				
3	103	103	43	K= 2 L= 17				K= 1 L= 18				
5	38	21	76	-14	47	32	73	-13 157 47 38				
7	122	72	46	-12	105	38	44	-9 65 75 58				
11	65	27	69	-10	137	24	31	-7 137 56 35				
13	193	52	38	-8	75	59	54	-5 60 83 60				
K= 2 L= 16				-6	144	144	36	-3 75 145 56				
-14	137	42	38	-2	115	54	26	-1 137 105 35				
-12	150	65	35	0	74	75	53	11 135 107 42				
-8	62	59	60	2	134	33	38	K= 2 L= 18				
10	128	36	45	4	127	130	30	-14 49 69 78				
12	145	18	39	6	82	40	57	-12 65 14 64				
K= 3 L= 16				8	53	83	70	-10 92 163 55				
-13	66	109	62	10	160	139	42	-8 127 88 38				
-11	139	86	38	12	98	72	56	-6 89 65 50				
-7	134	148	34	K= 3 L= 17				-4 67 52 57				
1	96	64	43	-13	142	81	37	-2 47 62 67				
5	111	159	52	-11	145	22	34	0 153 133 25				
9	71	61	64	-9	147	141	27	2 62 131 60				
11	147	56	45	-7	91	113	52	4 134 62 39				
K= 4 L= 16				-3	47	58	65	6 108 50 45				
-12	33	45	78	7	97	40	54	8 117 33 42				
-10	44	139	69	9	137	108	42	10 115 35 48				
-8	73	56	51	11	133	48	41	K= 3 L= 18				
-6	41	16	71	K= 4 L= 17				-13 59 15 72				
-4	74	16	53	-12	89	40	52	-11 32 60 76				
-2	114	161	42	-8	53	42	68	-9 156 145 38				
0	141	163	35	-6	121	85	43	-7 128 89 40				
2	63	125	64	-4	50	16	64	-5 49 46 65				
4	113	126	43	-2	106	27	43	-3 153 123 36				
8	165	211	38	4	67	93	64	1 75 75 57				
10	116	23	48	6	112	50	47	7 77 48 53				
K= 5 L= 16				8	65	57	68	9 162 110 39				
-11	82	123	69	10	34	98	98	K= 4 L= 18				

BIBLIOGRAFIA

- Azároff, L.V. Elements of x-ray crystallography. Mac Graw- Hill, Book company, 1968.
- Azároff, L.V. x-ray diffraction. New York, Mc Graw-Hill, 1974.
- Bertaut, E.F. La Méthode Statistique en cristallographie. II. Quelques Applications. Acta cryst., v.8, p.544, 1955.
- Blount, J.F.; Pawson, B.A. and Saucy, G. X-ray structure determination of 4R,8R-p-Menth-1-en-9-O1 p-iodobenzoate. Revision of the Absolute Stereochemistry of Natural (+)- Juvabione. chem. commun., p.715, 1969.
- Blundell, T.L. & Johnson, L.N. Protein crystallography. New York, Academic Press, 1976.
- Buerger, M.J. Crystal structure analysis. John Wiley & Sons, 1960.
- Cad-4 Operation manual. Enraf-Nonius, Delft, Holland, 1977.
- Compton, A.H. & Allison, S.K. X-rays in theory and experiment. D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N.J., 1967.
- Cromer, D.T. & Libermann, D.J. Relativistic calculation of anomalous scattering factors for x rays (t). Chem. Phys. v.53, n° 5, p.1891, 1970.
- Cullity, B.D. Elements of x-ray diffraction. In: Detection of x-rays, 1967.
- Currie, M. & Speakman, J.C. The crystal structures of the acid salts of some dibasic acids. Part III. Potassium hydrogen Malonate: a Neutron Diffraction Study. J. chem. Soc. A1923, fasc.11.
- Drago, R.S. The interpretation of reactivity in chemical and biological systems with the E and C model. Coord. chem. rev., v.33, p.251-277, 1980.
- Drago, R.S. Quantitative evaluation and prediction of Donor-Acceptor interactions. Struc. Bonding. (Berlin), v.15, p.73-139., 1973.
- Fleischer, E.B.; Axelrod, M.; Green, M. & Mislow, K. The absolute configuration of Menthyl Arenesulfinates. J. Amer. chem. soc. v.86, p.3395, 1964.
- Fuquen, R.M. Estudo estrutural de complexos Moleculares envolvendo ligações de hidrogênio, São Carlos, 1991. Tese (Doutorado) - Instituto de Física e Química de São Carlos: Universidade de São Paulo.
- Germain G. & Woolfson, M.M. On the application of phase relationships to complex structures. Acta cryst., B24, p.91, 1968.
- Giacovazzo, C. On different probabilistic approaches to quartet theory

- Acta cryst., A33, p.50, 1977.
- Gutmann,V. The Donor-Acceptor approach to molecular interactions, Plenum Press, New York, 1978.
 - Harker,D. & Kasper,J.S. Phases of Fourier coefficients directly from crystal diffraction data Acta cryst., v.1, p.70, 1948.
 - Hauptman,H. & Karle,J. Structure invariants and seminvariants for non-centrosymmetric space groups. Acta cryst., v.9, p.45, 1956.
 - Hauptman,H. & Karle,J. Rational dependence and the renormalization of structure factors for phase determination. Acta cryst., v.12, p.846, 1956.
 - Hauptman,H. & Karle,J. Seminvariants for centrosymmetric space groups with conventional centered cells. Acta cryst., v.12, p.93, 1959.
 - Hauptman,H. & Karle,J. Solution of the phase problem I. The centrosymmetric crystal.,A.c.a. Monograph n° 3,Pittsburg, USA.
 - Hull, S.E. & Irwin, M.J. On the application of phase relationships to complex structures. XIV. The additional use of statistical information in tangent-formula refinement. Acta cryst., A34, p.863, 1978.
 - Johnson, C. K. ORTEP. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA, 1965.
 - Karle,J. & Hauptman,H. The phases and magnitudes of the structure factors. Acta cryst., v.3, p.181, 1950.
 - Karle, J. & Karle,I. Acta cryst., v.21, p.849., 1966.
 - Krabbendam,H. & Kroon,J. A relation between structure factor, triple products and a single Patterson vector,and its application to sign determination. Acta cryst.,A33, p.873, 1977.
 - Kroeger, M.K. & Drago, R.S. Quantitative prediction and analysis of enthalpies for the interaction of gas-phase ion-ion,gas-phase ion-molecule Lewis acid-base systems.J. Am. chem. soc., v.103, p.3250-3262, 1981.
 - Klug, A. Joint probability distributions of structure factors and the phase problem. Acta cryst., v.11, p.515, 1958.
 - Lariucci, C. Determinacao por difracao de raios-x da estrutura cristalina e molecular de adutos formados atraves de ligacao de hidrogenio., São Carlos,1984. Dissertação (mestrado) - Instituto de Física e Química de São Carlos: Universidade de São Paulo.
 - Lechat,J.R. Estudo de complexos formados por ligacao de hidrogenio., São Carlos,1983. Tese (Livre Docência) - Instituto de Física e Química de São Carlos: Universidade de São Paulo.
 - Main,P. & Hull,S.E. The recognition of molecular fragments in maps and electron density maps. Acta cryst., A34, p.353, 1978.
 - Main,P., On Defining The Origin an Enantiomorph. In : Escola Latino Americana de cristalografia.São Carlos,1976.

- Main,P., Recent Developments in the Multan System - The use of Molecular Structure. In : Crystallographic Computing Technics, Copenhagen, Munkgaard, 1976.
- Mathieson,A. McL. Tetrahedron Lett., 4137, 1965.
- Mc Weeny, R., Coulson's Valence, Oxford University Press,1979.
- Miranda,J.M., Determinacao de estruturas cristalinas por difracao de raios - x: Aplicacao a um complexo de lantanideo e a um composto organico natural. São Carlos, 1986. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física e Química de São Carlos: Universidade de São Paulo.
- Naya,S.; Nitta,I & Oda,T. A Study on the Statistical Method for Determination of Signs of Structure Factors. Acta Cryst., v.17, p.421, 1964.
- Oliveira,M.A. Introducao aos metodos de determinacao de estrutura por difracao de raios-x: aplicado a alguns complexos de lantanideos. São Carlos, 1986. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física e Química de São Carlos: Universidade de São Paulo.
- Paolo,T. Di & Sandorfy,C.; Fluorocarbon anaesthetics break hydrogen bonds, Nature, Lond. v.252, p.471, 1974.
- Pople,J.A.; Santry,D.P.; Segal,G.A.; Approximate self - consistent molecular orbital theory,I. Invariant procedures (T). J. chem. physics. v.43, S129, 1965.
- Pople,J.A.; Segal,G.A.; Approximate self-consistent molecular orbital theory,II. Calculations with complete neglect of differential overlap (T). J. Chem. Physics., v.43, S136, 1965.
- Pople,J.A.; Segal,G.A.; Approximate self-consistent molecular orbital theory,III.CNDO results for AB₂ and AB₃ systems. J. Chem. Physics, v.44, p.3289, 1966.
- Sayre,D.; The Squaring Method: a new method for phase determination. Acta cryst., v.5, p.60, 1952.
- Schuster,P.; LCAO-MO-SCF-Calculations on the Stability and Stereochemistry of Hydrogen Bonds VI.LCAO-MO-Calculation on Molecular Structure. theoret. Chim. Acta. (Berl.), v.19, p.212-224, 1970.
- Sheldrick,G.M.; SHELX-76. A program for crystal structure determination. Univ. of Cambridge, England, 1976.
- Speakman,J.C. In:c Physical Chemistry, series one, vol.11. Consultant editor, A.D. Buckingham, vol.editor, J. Monteath Robertson FRS.
- Stryer,L. Biochemistry ; Freeman , San Francisco, 1975.
- Talukdar,A.N. & Chaudhuri,B. The Crystal and Molecular Structure of Pyridine Picrate. Acta cryst., v.B32, p.803, 1976.
- Wilson, A.J.C.; Determination of absolute from relative x-ray intensity data. Nature , v.150, p.152, 1942.

- Woolfson, M.M. Doing without symbols-Multan. In: crystallographic computing techniques. Copenhagen, Munks- gaard, 1976.