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

INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE DETER-
MINAÇÃO DE ESTRUTURA POR DIFRA-
ÇÃO DE RAIOS-X: APLICADO A ALGUNS
COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS

Marcos Alcântara de Oliveira

Dissertação apresentada ao
Instituto de Física e Quími-
ca de São Carlos, para obten-
ção de título de Mestre em
Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Ernesto Castellano

Departamento de Física e Ciência
dos Materiais

1986

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____
Marcos Alcântara de Oliveira

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 12 DE maio DE 1986.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Eduardo Ernesto Castellano - Orientador

Dr. Yvonne Primerano Mascarenhas

Dr. Oscar Enrique Piro

Patrocinadores: FAPESP, FINEP, CNPq e

CAPES

"... amanhã será outro dia

para ele viajas

vamos para ele.

Venceste o desgosto,

calçaste o indivíduo,

já teu passo avança

em terra diversa.

Teu passo: outros passos

ao lado do teu.

O pisar de botas,

outros nem calçados,

mas todos pisando ..."

(Uma hora é mais outra)

Carlos Drummond de Andrade

Dedico este trabalho aos meus
pais e a minha eterna namora-
da Jan, cujo apoio e crítica
foi fundamental durante estes
dois anos.

São poucas as pessoas que marcam nossas vidas. Através de sua seriedade e competência, o Prof. Eduardo Ernesto Castellano imprimiu sua marca em minha vida profissional. Creio que foi, e está sendo, um período fértil em que colherei ainda muitos frutos.

Durante o período deste trabalho, tive a oportunidade de conhecer e conviver com a Jussara Marques de Miranda, sem dúvida uma pessoa que me transmitiu muita vida. Foi através de discussões, muitas vezes acaloradas, que muitos conceitos se sedimentaram em minha mente.

Sinceramente

A handwritten signature in black ink, consisting of several stylized, overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.

Muitas pessoas participaram direta ou indiretamente de minha formação. Não posso deixar de mencionar algumas delas como a "Irmã Nilza", a quem devo a minha formação como pessoa humana, a professora Iris Torriani, que me introduziu na área de Cristalografia, aos professores Yvonne P. Mascarenhas e Julio Zukerman-Schpector, que sempre que necessário, me apoiaram, enfim, a todo o Laboratório de Cristalografia de São Carlos, que de uma forma ou de outra, estiveram presentes. Agradeço em especial a dedicação com que a Sra. Vera Lucia Mass e Nêuri datilografaram esta tese, enfrentando diversos obstáculos.

Sinceramente

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'M. Lipari', written in a cursive style.

1.3.1.5. Definição de Origem	49
1.3.1.6. Relações de Probabilidade	51
1.3.2. Função de Patterson	59
1.3.3. Síntese de Fourier	62
1.4. Refinamento por Mínimos Quadrados	65
<u>CAPÍTULO II. MÉTODOS EXPERIMENTAIS</u>	69
2.0. Introdução	70
2.1. Relação entre o Espaço Recíproco e o Fenômeno de Difração	71
2.1.1. Lei de Bragg uma Visualização Prática .	74
2.2. Método de Weissenberg	75
2.3. Difratorômetro	79
2.3.1. Localização e Centragem das Reflexões .	80
2.3.2. Determinação da Matriz de Orientação e Coleta de Dados	81
2.4. Cálculo dos Fatores de Estrutura $ F_o(\vec{h}) $ e Nor- malização	83
2.4.1. Fatores que afetam a Intensidade	84
2.4.1.1. Fator de Lorentz	84
2.4.1.2. Fator de Polarização	85
2.4.1.3. Fator de Absorção	87
2.4.1.4. Fator de Temperatura	89
2.4.2. Cálculo de $ F_o'(\vec{h}) $ e $\sigma(F_o'(\vec{h}))$	90
2.4.3. Fator de Escala e Normalização dos Fato- res de Estrutura	91
<u>CAPÍTULO III. ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS COMPLEXOS DE</u> EURÓPIO, NEODÍMIO, E PERRENATO COM TDTD	94

3.0. Introdução	95
3.1. Dados Experimentais	98
3.2. Análise dos Dados e Determinação do Grupo Espacial	100
3.3. Solução e Refinamento da Estrutura	105
3.4. Descrição e Caracterização das Estruturas	113
3.5. Resultados Espectroscópicos	122
3.6. Conclusões	125

APÊNDICES:

A: Tabelas referentes aos complexos de lantanídeos discutidos no Capítulo III	129
B: Tabelas referentes ao composto Methyl-2,6-Anhydro-3-Azido-4-O-Benzoyl-3-Deoxy- α -D-Iodopyranosideo	142

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

RESUMO

Este trabalho consta de uma introdução teórica tratando, do conceito de cristal, da interação entre o raio-X e o meio cristalino e dos fundamentos dos métodos de determinação de estruturas moleculares de pequeno porte aplicados na solução das estruturas cristalinas dos complexos: Praseodímio, Neodímio e Európio com Perrenato e Trans-1,4-ditiano-1,4-dióxido, (TDTD), tendo fórmula geral $[Ln(H_2O)_4(\eta-TDTD)(\eta'ReO_4)(\mu-\eta^2-TDTD)]_n (ReO_4)_{2n} \cdot nTDTD$ onde, Ln = Eu, Pr, Nd e Metil-2,6-anhidro-3-azido-4-O-benzoil-3-deoxi- α -D-iodopiranosideo, um novo derivado de 2,5-dioxabicyclo[2,2,2]octano. Determinou-se que os complexos envolvendo ions lantanídeos, tem estruturas isomorfos, que refinaram para os valores finais: $R(Eu)=0.067$, $R(Pr)=0.074$, $R(Nd)=0.061$. As características principais das estruturas são as seguintes: a) sistema cristalino ortorrômbico; b) o íon Ln^{+3} é coordenado por nove átomos de oxigênio dos grupos TDTD, perrenato e H_2O . Os átomos de oxigênio que coordenam o cátion formam uma configuração antiprisma quadrado de Arquimedes com chapéu; c) o íon de terra rara se encontra em posição especial de simetria C_2 ; d) a estrutura possui uma desordem ocupacional com relação a três átomos de oxigênio descoordenados do perrenato que coordena o íon Ln^{+3} através de um oxigênio situado também em posição de simetria C_2 . Explica-se os resultados do espectro de emissão do Eu^{+3} à luz dos resultados estruturais obtidos, comparando estes resultados com outros descritos na literatura. A estrutura do complexo orgânico, com fórmula química $C_{14}H_{15}N_3O_5$, foi determinada utilizando métodos diretos. A conformação do anel de seis membros foi determinada como sendo aproximadamente um barco torcido.

ABSTRACT

This work consists of a theoretical introduction to the concept of a crystal, the interaction between X-ray and the crystalline medium and some aspects concerning the methods of structure determination, applied to the crystal structure of the complexes: Praseodymium, Neodymium and Europium Perrhenate with Trans-1,4-dithiane-1,4-dioxide(TDTD) of general formula: $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_4 (\eta^1\text{-TDTD})_2 (\eta^1\text{ReO}_4) (\eta^2\text{-TDTD})] (\text{ReO}_4)_2 \cdot n\text{TDTD}$, where Ln = Eu, Pr, Nd and Methyl-2,6-anhydro-3-azido-4-O-benzoyl-3-deoxy- α -D-iodopyranoside, a new 2,5-Dioxabicyclo [2,2,2]octane derivative. It was determined that the complexes involving lanthanide ions are structurally isomorphous, the structures refined to the final values of: $R(\text{Nd})=0.061$, $R(\text{Pr})=0.074$, $R(\text{Eu}) = 0.067$. The principal characteristics of these structures are: a) the crystal system is orthorhombic; b) the ion Ln^{+3} is coordinated by nine oxygen atoms of TDTD, perrhenate and water molecules. The coordinated oxygens have an approximate Antiprismatic Arquimedian Capped Square conformation; c) the rare earth atom is located on a crystallographic C2 position; d) the structure has an occupational disorder, with relation to three uncoordinated oxygen atoms of the perrhenate group that coordinates the cation by the oxygen located on the special position with exact point symmetry C2. The emission spectra of the Eu^{+3} ion is explained based on the structure information obtained from X-ray analysis. Also a comparison is traced with other coordination compounds, with the lanthanide ion Ln^{+3} , revealing some important aspects of these structures. The structure of the compound with chemical formula $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ was determined using direct methods. The six membered ring C(1)-O(5)-C(5)-C(4)-C(3)-C(2) is in an approximate twist-boat conformation.

INTRODUÇÃO

A cristalografia é a ciência dos cristais. Ela tem sofrido muitas mudanças durante o seu desenvolvimento. Mudanças que revolucionaram conceitos, permitindo a compreensão do cristal em sua intimidade. Rapidamente, a cristalografia penetrou em diversas áreas do conhecimento, como Física dos Sólidos, Ciência dos Materiais, Física Molecular e Química entre outras. Em particular, o estudo da estrutura atômica se estendeu para cristais de crescente complexidade contendo milhares de átomos na cela unitária, como exemplo, podemos citar a solução da estrutura da capa protéica do vírus da gripe comum, formada por um conjunto de proteínas [1].

Diversos são os fenômenos explorados na tentativa de obter informação da estrutura interna do cristal. Entre estes, podemos citar o espalhamento de elétrons [2], neutrons [2] e o "tradicional" espalhamento de raio-X. Tudo se baseia no fato que a interação depende do meio, portanto, o resultado da interação deve conter informação sobre o meio. O objetivo é encontrar uma maneira de combinar os efeitos da interação para obter uma "imagem" do meio. Este processo de "combinação" pode ser visto como um processo de formação de uma imagem por uma lente. O processo de "combinação" representa desta forma, a ação de uma lente. Esta lente, no caso da difração do raio - X é representada pela expressão:

$$\rho(r) = \int F(\vec{h}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) d^3r \quad (i)$$

onde $\rho(\vec{r})$ representa a imagem, $F(\vec{h})$ o efeito da interação entre a radiação e o meio cristalino. A operação matemática que relaciona as duas grandezas representa a lente.

No Capítulo I, veremos o que é o cristal, como que se dá a interação do raio-X com o meio cristalino e como se realiza o processo de "combinação" para formar a imagem da estrutura molecular. No Capítulo II, veremos como medir os efeitos da interação e finalmente no Capítulo III, veremos como que a cristalografia é capaz de contribuir com informações essenciais para a compreensão de um sistema típico.

CAPÍTULO I

Introdução aos Métodos de Determinação de Estruturas

1.1. Simetria e Natureza dos Cristais

O termo cristal é usado para designar uma classe de sólidos e líquidos que exibem certas propriedades características. O seu significado tem sido sujeito a revisão de tempos em tempos na medida em que novos métodos experimentais têm sido desenvolvidos, tornando outras propriedades observáveis. Através das experiências de Von Laue, o mundo submicroscópico tornou-se acessível a observações físicas. Fundamentado nestas observações, surgiu o conceito moderno de Cristal baseado nas características internas do meio cristalino reveladas por experiências de difração de raio-X. Antes desta experiência, a classificação de um meio como cristalino dependia da observação de propriedades hoje consideradas particulares e pouco importantes.

Inicialmente, veremos algumas propriedades macroscópicas do meio cristalino e como estas estão ligadas à sua estrutura interna.

1.1.1. O Cristal do Ponto de Vista Macroscópico

Macroscopicamente o meio cristalino é descrito como homogêneo e anisotrópico. A homogeneidade implica na invariância das propriedades físicas com respeito à translação. Isto não é satisfeito para sólidos, quando próximo à sua superfície, já que na superfície as propriedades sofrem variações. Para evitar este tipo de dificuldade, admitiremos um sólido com extensão ilimitada. Quanto à natureza anisotrópica, esta não deve ser interpretada simplesmente como a não invariância de propriedades com relação à rotação, pois a variação ocorre de maneira ordenada. Esta última característica é exibida pelos chamados cristais líquidos. Estes têm uma faixa de temperatura de existência bem definida, acima da qual

"fundem" e abaixo cristalizam. As propriedades e estruturas dos cristais líquidos são determinadas pelo fato das moléculas que compõem este "líquido" possuírem formas alongadas com eixos predominantemente orientados numa direção.

Os cristais sólidos, objeto de estudo neste trabalho possuem, em geral, faces bem definidas. O estudo da orientação relativa das faces a partir de suas normais indica que embora as formas individuais de um mesmo tipo de cristal varie, os ângulos entre as faces correspondentes permanecem constantes. Este resultado é conhecido como a lei da constância angular [3]. As faces cristalinas podem ser representadas por expressões analíticas em termos de um sistema de referência convenientemente escolhido, com três eixos paralelos às arestas do cristal, não estando os três eixos num mesmo plano. Desta forma, é possível encontrar um conjunto de três números inteiros e pequenos para cada face [3].

Este é um resultado empírico conhecido como lei dos índices racionais, fundamentada por medidas feitas em milhares de cristais e proposta pela primeira vez por F. Newmann em 1823 sendo redescoberta por Abbée Haüy quarenta anos depois.

Baseado nestas duas leis e na observação da clivagem de cristais de calcita Haüy publicou em 1884 o seu trabalho intitulado "Essai d'une Théorie sur la Structure des Crystaux appliquée a plusieurs Genres de Substances Crystallisées" que propunha um modelo em que o cristal seria constituído pela repetição em três direções de uma unidade sólida fundamental chamada por ele de "Molécule Intégrante". Na Figura 1, pode-se ver como são formadas as faces cristalinas, pela omissão sistemática de algumas unidades. A forma desta unidade depende da simetria da substância. A natureza periódica do cristal prevista por Haüy foi confirmada experimentalmente enquanto que a natureza do elemento que forma a estrutura periódica

só pode ser compreendida à luz da teoria atômica da matéria e com as experiências de difração.

Figura 1. Reprodução de uma das figuras de Haüy de um cristal construído a partir de unidades romboédricas.

1.1.2. O Cristal do Ponto de Vista Microscópico

A primeira prova da periodicidade do meio cristalino foi obtida por Friedrich, Knipping e Laue ao observarem a difração de raio-X por um cristal. Este fenômeno constitui tam

bém numa evidência experimental da natureza ondulatória do raio-X, cujo comprimento de onda é da ordem de 10^{-8} cm, [4] .

Este valor é um pouco menor que as estimativas de distâncias interatômicas obtidas a partir de dados químicos . Sendo o cristal um meio periódico tridimensional este atua como uma grade de difração natural para os raios-X.

As regularidades observadas no estudo das propriedades macroscópicas ajustam-se ao modelo da estrutura interna revelada pelas experiências de difração. A chamada "Molécule Intégrante" de Haüy é na verdade, formada por um único átomo, uma molécula ou um conjunto de moléculas tão grandes quanto proteínas. Chama-se este conjunto que se repete, periodicamente, de motivo. Veremos mais adiante, que o fato das moléculas se organizarem de forma ordenada, ou cristalizarem, é uma propriedade fundamental que permitirá o seu estudo conformacional.

Pode-se representar o arranjo periódico por um conjunto de pontos onde cada ponto é escolhido de forma equivalente em cada motivo. Por exemplo, tomando sempre o mesmo átomo em cada uma das moléculas que formam o cristal.

O conjunto de pontos formado desta maneira, para um cristal de extensão infinita, é caracterizado por ter pontos cuja vizinhança é idêntica a qualquer outro ponto. Um conjunto com estas características é por definição uma rede de Bravais. A rede cristalina é, em geral, formada pela superposição de várias redes de Bravais, cada uma correspondendo a um tipo particular de átomo numa posição particular. Todas estas redes, consideradas como um conjunto de pontos puramente geométricos, são completamente idênticas.

Uma rede de Bravais pode também ser definida como o conjunto de pontos obtidos pela intersecção mútua das famílias de planos paralelos e infinitos, igualmente espaçados. Desta maneira, dois planos consecutivos de três famílias de planos

não paralelos define um paralelepípedo com vértices coincidindo com os pontos da rede. O paralelepípedo formado desta maneira, é chamado de cela unitária primitiva. Para encontrar os tipos de redes, ou arranjos espaciais diferentes, é necessário introduzir o conceito de simetria.

1.1.3. Simetria

Os átomos, moléculas, plantas, animais e o próprio homem possuem algum tipo de simetria. Apesar das diversas manifestações da simetria na natureza e a sua universalidade, sua teoria foi basicamente desenvolvida em Cristalografia.

Qualquer objeto, figura geométrica, rede e algumas funções podem ser submetidas à transformações no espaço de variáveis que as descrevem. Em particular, um objeto tridimensional pode ser rodado, transladado ou refletido. Se houver invariância à transformação, o objeto é dito simétrico e a transformação é chamada de operação de simetria.

As operações de simetria que mantêm um ponto invariante são chamadas de operações de simetria pontual e podem ser do tipo inversão ($\bar{1}$), plano de simetria (m) e eixos de rotação de $2\pi/n$ onde $n=1,2,3,4,5\dots$. Nem todas estas operações são compatíveis com a simetria translacional da rede. Isto se torna mais claro ao tentarmos preencher um plano com pentágonos (Figura 2), vemos que nem todo o espaço é preenchido. A restrição limita as operações de rotação a (2,3,4 e 6). Uma prova mais detalhada pode ser vista na referência [5].

Combinando as operações de simetria pontuais, obtemos 32 combinações diferentes. A observação das operações de simetria de um cristal, com faces bem definidas, permite classificá-los num dos 32 grupos pontuais. Uma dedução rigorosa

Figura 2. Cella com simetria de rotação 5 (pentágonos) não satisfazem a condição de simetria translacional do cristal.

destas 32 combinações pode ser encontrada no livro de Zachariasen [6].

Para muitos dos efeitos observados no cristal macroscópico este se comporta como homogêneo sendo identificado pela variação ordenada de suas propriedades com a direção. A simetria do cristal, por sua vez, evidencia a equivalência de várias direções no cristal. Em termos macroscópicos pode - se dizer então que as propriedades são determinadas pela simetria das direções, ou conjunto dos eixos e planos de simetria, o grupo pontual, conhecido como classe cristalina.

Dentre os 32 grupos pontuais há 21 grupos não centro simétricos e 11 centrosimétricos. O último conjunto é chamado de onze "grupos de Laue", pois aparecem nos padrões de difração de espalhamento quando a dispersão anômala é despre-

zível.

Além destas operações de simetria, pode-se construir novas operações de simetria: combinando um eixo de rotação com um deslocamento ao longo do eixo, chamada de eixo helicoidal (Figura 3) e combinando um plano de reflexão com um deslocamento paralelo ao plano, chamada de plano de deslizamento (Figura 4).

Figura 3. Operação de eixos helicoidais de ordem 2 e 3. (b) (d) e eixos de rotação de ordem 2 e 3 (a) (c).

Figura 4. Operação do Plano de Deslizamento.

1.1.4. Sistemas Cristalinos e Classes Cristalinas

Cada rede de Bravais é caracterizada por um conjunto de operações pontuais ou grupo pontual de simetria. A característica de vizinhança idêntica para todos os pontos significa que a rede possui um centro de simetria em cada um destes pontos. Isto reduz os grupos de operações de simetria usadas na descrição das redes a sete (Figura 5). Estes sete tipos de simetria pontual são chamados de sistemas cristalinos.

Pode-se definir uma cela unitária primitiva para cada uma destas redes, cujas periodicidades serão representadas pelas arestas do paralelepípedo que forma a cela unitária. A escolha desta cela não é única, pelo contrário, há infinitas maneiras de se escolhê-la, mas escolhe-se somente a cela construída a partir dos elementos de simetria pontual que caracterizam a rede. Na Tabela I pode-se ver os sete tipos diferentes de sistemas cristalinos e o grupo pontual que os caracterizam.

Do ponto de vista das operações de simetria pontual existem somente sete redes de Bravais diferentes. Para chegarmos às 14 redes, deduzidas por Bravais no século passado, deve-se introduzir novos elementos de simetria ou as operações de simetria espacial definidas na seção 1.1.3, os eixos helicoidais e planos de deslizamento. A combinação destes elementos com as sete redes de Bravais geram mais sete redes diferentes. Cada uma destas redes é caracterizada por um conjunto de operações de simetria pontual e espacial diferente, ou em outras palavras, pertencem a um grupo espacial diferente.

Uma forma prática de deduzir as outras sete redes de Bravais utiliza o conceito de padrão de vizinhos próximos [7]. Se o conjunto de vetores, definidos a partir de um ponto qualquer da rede de Bravais aos seus vizinhos próximos (V.P.)

Figura 5. O Grupo Pontual $4/m$ (a) reduz-se a um Grupo Pontual de maior simetria $4/mmm$ (b) quando o motivo em (a) coalesce para um objeto com simetria esférica.

Tabela I. Sistemas Cristalinos

Sistema Cristalino	nº de param. independ.	Parâmetros	Simetria de rede
triclínico	6	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma$	I
monoclínico	4	$a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^\circ; \beta \neq 90^\circ$	$2/m$
ortorrômbico	3	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	mmm
tetragonal	2	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$4/mmm$
romboédrico	2	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$3m$
hexagonal	2	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	$6/mmm$
cúbico	1	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$m3m$

mudar ao introduzir novos pontos na rede primitiva, mantendo o grupo de simetria pontual, o novo conjunto de pontos será uma rede distinta da anterior. Através deste processo, chega-se às outras 7 redes de Bravais "centradas" que com as 7 primitivas formam o conjunto das quatorze redes de Bravais. O processo de "centragem" pode ser visto na Figura 6, onde uma rede monoclinica é centrada num par de faces opostas, mantendo a simetria pontual onde ocorre uma alteração no padrão de distâncias aos vizinhos próximos. Na Tabela II, temos as 14 redes de Bravais classificadas nos 7 sistemas cristalinos.

Há inúmeras maneiras de se escolher uma cela unitária numa rede. No caso de uma rede cúbica da Figura 7, é possível escolher tanto uma rede primitiva como uma rede centrada. Escolhendo a primeira, obtém-se uma cela romboédrica que tem menor simetria e portanto, não representa toda a simetria da rede. Ao escolher uma cela unitária, deve-se então, tomar cuidado para definir uma cela que represente toda a simetria da rede.

A estrutura do cristal é a composição de várias redes de Bravais idênticas em orientações paralelas. Devido a este fato, a simetria do cristal é em geral, diferente da rede de Bravais correspondente. A adição de redes de Bravais pode eliminar alguns eixos e planos de simetria da estrutura. Portanto, o cristal pode possuir menor simetria que a rede correspondente. Ou seja, ter uma das 32 simetrias pontuais compatíveis com a simetria da rede.

Figura 6. "Centragem" de uma cela monoclínica (a) alterando padrão de V.P. "Centragem" de uma cela triclínica em que o padrão de V.P. permanece inalterado (b).

Figura 7. Escolha de Celas Diferentes Numa Rede Cúbica de Corpo Centrado (a) e Cúbica de Face Centrada (b).

Tabela II. Rede de Bravais

		TIPO DE REDE				
		P	I	F	C	R
SISTEMAS CRISTALINOS	Triclínico
	Monoclínico
	Ortorrômbico
	Tetragonal
	Cúbico
	Trigonal
Hexagonal

1.1.5. Grupos Espaciais [8]

Vimos até aqui, um aspecto da simetria cristalina que pode ser observado a partir das propriedades macroscópicas do cristal, como por exemplo, sua forma externa e também pelas suas propriedades óticas na região do visível. No entanto, estas características não determinam a organização atômica interna, o "grupo espacial".

A teoria geométrica dos grupos espaciais, desenvolvidos independentemente por Federov (1895), Barlow e Schoen -

Figura 8. Rede ortorrômbica (a) motivo

(b)

Figura 9. Os Dez Grupos Espaciais gerados com a introdução de operações de simetria translacionais.

flies, estabeleceu que o número de combinações diferentes de elementos de simetria pontual e translacionais é limitado a 230 grupos, distribuídos entre as 32 classes cristalinas. A determinação de um grupo espacial só se tornou possível com o desenvolvimento dos métodos de difração de raio-X. Através da observação das intensidades dos feixes difratados pode-se inferir a respeito do possível grupo espacial.

Combinando-se as redes de Bravais com o motivo, organizado de tal forma a manter uma simetria pontual compatível com o sistema cristalino, obtém-se 73 arranjos ou grupos espaciais diferentes. Introduzindo os elementos de simetria translacionais (ver seção 1.1.3) deduz-se os 230 grupos espaciais obtidos pelos autores mencionados acima. Para ilustrar melhor este processo de combinação, escolhe-se um dos 73 grupos resultados da combinação de uma rede ortorrômbica, em que os motivos se agrupam formando um padrão caracterizado por uma simetria pontual representada por dois planos de reflexão perpendiculares (Figura 8). O número de maneiras que se pode organizar os motivos na cela unitária, mantendo a simetria pontual, e introduzindo elementos de simetria translacionais é 10, como pode ser visto na Figura 9.

1.2. INTERAÇÃO DO RAIOS-X COM O MEIO CRISTALINO

O raio-X é uma forma de radiação eletromagnética, assim chamado pela primeira vez por Roentgen [9], que na época (1895) desconhecia sua natureza. Na interação com o meio material este apresenta dois tipos de comportamento: um ondulatório comprovado pelas experiências de difração de raio-X por cristais realizada por Friedrich, Knipping e Laue [10]; outro corpuscular cuja evidência surgiu a partir das experiências de

Compton [11]. Na interação do raio-X com a matéria esta é "vista" como um meio eletrônico, uma vez que os efeitos da interação do campo sobre o movimento dos elétrons é muito maior que os correspondentes efeitos sobre as partículas carregadas do núcleo, que possuem massa 1840 vezes maior que o elétron.

Nesta seção, será estudada a natureza ondulatória do raio-X, em particular, o fenômeno de difração deste por um meio cristalino. Este fenômeno será formulado através das equações de Maxwell, onde o meio cristalino é representado por uma constante dielétrica periódica. A partir das equações obtidas, chega-se à relação fundamental da cristalografia estrutural, que relaciona o padrão de difração com a estrutura cristalina.

1.2.1. Difração de raio-X por cristais

As primeiras discussões a respeito da difração do raio-X por cristais interpretavam o fenômeno como um problema de difração de Fraunhofer [12] em três dimensões. Nesta situação, a radiação incidente não tem que satisfazer condições de contorno na fronteira com o meio cristalino, portanto o campo dentro e fora do meio cristalino é descrito pela expressão:

$$\vec{E}_i \exp (i\omega t - 2\pi i \vec{k}_i \cdot \vec{r}) \quad (1.1)$$

onde:

$$\omega = 2\pi\nu$$

$$\vec{k}_i = \text{vetor de onda.}$$

Neste modelo, a radiação é espalhada de forma independente para cada elemento de volume do "meio eletrônico", não havendo interação entre a radiação espalhada por um elemento

de volume e o restante do meio. As ondas difratadas são obtidas pela superposição das ondas espalhadas pelos diferentes elementos de volume.

O modelo de interação entre o raio-X e o cristal, já descrito, permite o cálculo das direções dos feixes difratados e a intensidade, com uma precisão adequada a muitos propósitos. Entre estes propósitos, encontra-se a determinação da arquitetura atômica de diversos complexos. No entanto, a princípio não se justifica negligenciar a interação da radiação espalhada com o restante da estrutura.

A primeira tentativa para obter uma teoria mais completa que descrevesse o fenômeno de difração foi feita por C. G. Darwin em 1914 [13]. Darwin considerou a difração no cristal como uma "reflexão" (ver seção 2.1) de planos hipotéticos igualmente espaçados, permitindo a reflexão múltipla (Figura 10). Ele demonstrou que se houver uma regularidade entre estes planos para uma grande extensão volumar, a radiação incidente e espalhada pelo meio cristalino, deve se propagar com uma velocidade diferente da velocidade da luz no vácuo. O índice de refração do cristal é diferente daquele no vácuo, tendo um valor pouco menor que a unidade.

As estimativas experimentais da intensidade dos feixes difratados realizadas por Mosley & Darwin [14] e posteriormente por Compton [15] favoreciam no entanto, o ponto de vista mais simples do fenômeno. Esta aparente discrepância entre a teoria e as evidências experimentais, mostrou-se posteriormente, como sugerido por Darwin, estar relacionado ao estado de perfeição do cristal. Muitos cristais são tão imperfeitos, que não há agrupamento de planos que persistam paralelos numa extensão volumar suficientemente grande, para que um campo do tipo concebido por Darwin se estabeleça. Cristais deste tipo são em geral chamados de cristais mosaicos (Figura 11). Os

Figura 10. A intensidade I_0 do feixe incidente atingindo sucessivos planos paralelos num cristal perfeito é atenuada pelas reflexões múltiplas dentro do cristal.

Figura 11. Modelo do Cristal Mosaico.

cristais mosaicos são considerados como uma coleção de regiões quase paralelas, mas oticamente independentes. Para cada uma destas regiões, aplica-se o tratamento de Fraunhofer [12] e a intensidade total é a soma das intensidades de cada região.

O problema foi tratado independentemente por Ewald

[16] de maneira mais fundamental, tornando-se base de todo o trabalho subsequente. Ewald tratou o problema baseando-se na hipótese que um campo estacionário pode existir num cristal com extensão infinita. Segundo Ewald o cristal é composto de dipolos elétricos idênticos, situados nos nós de uma rede perfeita, em estado de oscilação tal que o momento de dipolo em qualquer ponto da rede, em qualquer instante de tempo, é dado pelo deslocamento numa dada onda plana vetorial passando pela rede. Ewald chamou esta onda de onda de dipolo. É importante frisar que esta é somente uma descrição cinemática do estado de oscilação dos dipolos e não uma onda eletromagnética se propagando no meio.

Os dipolos oscilantes dão origem a um campo eletromagnético, este campo por sua vez interage com os dipolos mantendo a oscilação dos mesmos. O que se procura é um sistema auto-consistente de vibrações e emissões tal que um mantenha o outro.

Em 1931, Laue estendeu o conceito de cristal de Ewald a um meio em que a matéria, responsável pelo espalhamento, é considerada como uma distribuição contínua de cargas negativas e positivas. Quando uma onda eletromagnética passa por este meio, esta é espalhada pela carga negativa. Ao aplicar um campo neste sistema haverá um deslocamento relativo das cargas negativas em relação as cargas positivas causando uma polarização elétrica, proporcional a força do campo, expressa em termos de uma constante dielétrica. Esta constante dielétrica é tridimensionalmente periódica e função das coordenadas do cristal. Não se deve confundir com a constante dielétrica comum aplicada a problemas eletrostáticos que dependem da distribuição das cargas positiva e negativa [17].

O campo no interior do cristal é descrito como um sistema de ondas planas acopladas:

$$\vec{D} = \sum_{\vec{h}} \vec{D}_h \exp i(\omega t - 2\pi \vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (1.2)$$

onde $\vec{k}$ é o vetor de onda no interior do cristal
 $\vec{h}$ é o vetor do espaço recíproco.

Este conjunto de ondas planas acopladas é chamado de onda de Bloch e deverá satisfazer as correspondentes equações de Maxwell, como descrito a seguir. A onda escalar deste tipo é comumente usada em física do estado sólido.

1.2.2. Equações de Maxwell [18]

Para encontrar as condições que tornam o sistema de ondas auto-consistente, exige-se que o campo de onda existente no interior do cristal satisfaça as equações do eletromagnetismo.

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J}_r \quad (1.3a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.3b)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_r \quad (1.3c)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.3d)$$

onde:

ρ_r : carga real

$\vec{J}_r$: corrente real.

O vetor deslocamento elétrico $\vec{D}$ e o vetor indução magnética $\vec{H}$ são definidos pelas expressões (1.4a) e (1.4b) conhecidas como as "equações materiais".

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (1.4a)$$

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{M} \quad (1.4b)$$

Quando os campos vetoriais são fracos $\vec{P}$ e $\vec{M}$ são lineares com respeito a $\vec{E}$ e $\vec{H}$,

$$\vec{P} = \chi_e \vec{E} \quad \vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (1.5)$$

onde χ_e e χ_m correspondem as suscetibilidades elétrica e magnética respectivamente. Os campos $\vec{D}$ e $\vec{B}$ podem ser escritos na forma:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (1.6)$$

$$\vec{B} = \mu \vec{H}$$

onde: $\epsilon = \epsilon_0 (1 + \chi_e)$ e $\mu = \mu_0 (1 + \chi_m)$, são grandezas conhecidas como constante dielétrica e permeabilidade magnética respectivamente.

Usando as equações materiais (1.4) as equações (1.3) podem ser escritas na forma:

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \frac{\vec{E}}{t} \mu_0 \epsilon_0 + \vec{J}_{eff} \mu_0 \quad (1.7b)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho_{\text{eff}} \quad (1.7b)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (1.7c)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (1.7d)$$

Onde:

$$\vec{J}_{\text{eff}} = \vec{J}_r + \vec{J}_p \quad (1.8a)$$

$$\vec{J}_p = \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} + \vec{\nabla} \times \vec{M} \quad (1.8b)$$

$$\rho_{\text{eff}} = \rho_r + \rho_p \quad (1.9a)$$

$$\rho_p = - \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (1.9b)$$

As quantidades ρ_p e $\vec{J}_p$, são interpretadas como a densidade de carga e a densidade de corrente devido ao estado de polarização.

Originalmente, as equações de Maxwell foram estabelecidas para o fenômeno eletromagnético macroscópico. Postula-se, no entanto, que as equações (1.7) também sejam válidas para o fenômeno microscópico em qualquer escala. A confirmação do postulado vem com a comparação entre a teoria e os resultados experimentais.

Do ponto de vista microscópico, ρ_{eff} na equação (1.7b) é a densidade de carga dos núcleos e elétrons que consti

tuem a matéria. Da mesma forma $\vec{J}_{\text{eff}}$ na equação (1.7a) é a densidade de corrente devido ao movimento de partículas carregadas. As equações de Maxwell macroscópicas são interpretadas como uma média espacial das equações microscópicas. Detalhes sobre a maneira como estas médias são efetuadas podem ser vistos na referência [18].

$$\rho_{\text{eff}} = \langle \rho_{\text{mic}} \rangle = \rho_r - \vec{\nabla} \cdot \vec{P} \quad (1.10)$$

$$\vec{J}_{\text{eff}} = \langle \vec{J}_{\text{mic}} \rangle = \vec{J}_r + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \triangleq \vec{\nabla} \times \vec{M} \quad (1.11)$$

Antes de buscar uma solução das equações de Maxwell é útil discutir com detalhes a natureza da constante dielétrica do meio cristalino.

1.2.3. A Constante Dielétrica [19]

Como foi dito, para o raio-X o meio cristalino é visto como um "meio eletrônico". O problema pode então ser tratado como uma interação entre um campo eletromagnético e um elétron. Admitindo, em primeira aproximação, que os elétrons são livres, estes oscilam na frequência do campo eletromagnético incidente, de acordo com a equação de movimento

$$m_e \ddot{\vec{r}}_e = e (\vec{E}_{\text{mic}} + \vec{v} \times \vec{B}_{\text{mic}}) \quad (1.12)$$

onde $\vec{r}_e$ é o deslocamento adicional do elétron, devido a onda e carga do elétron. $\vec{E}_{\text{mic}}$ e $\vec{B}_{\text{mic}}$ são os campos microscópicos.

Para um campo de onda incidente do tipo:

$$\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}) \exp - (i\omega t) \quad (1.13)$$

a solução da equação (1.12) será:

$$\vec{r}_e(t) = -[e/(m_e \omega^2)] \vec{E} \quad (1.14a)$$

A polarização devido as cargas oscilantes é dada por:

$$\vec{P}_{mic} = e N(\vec{r}) \vec{r}_e = (e^2 N(\vec{r}) \vec{E}) / (m_e \omega^2) \quad (1.14b)$$

Onde $N(\vec{r})$ é a densidade de elétrons.

Como as equações de Maxwell (1.7) ou (1.3) são lineares com respeito aos vetores de campo, pode-se separar a parte oscilatória da parte estática do campo: $\vec{E} = \vec{E}_{est.} + \vec{E}_{osc.}$. Para a parte oscilatória as equações de Maxwell podem ser escritas na forma:

$$\vec{\nabla} \times \vec{B}_{mic} = \mu_0 \frac{\partial \vec{D}_{mic}}{\partial t} \quad (1.15a)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E}_{mic} = - \frac{\partial \vec{B}_{mic}}{\partial t} \quad (1.15b)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E}_{mic} = \frac{1}{\epsilon_0} - \vec{\nabla} \cdot \vec{P}_{mic} \quad (1.15c)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D}_{mic} = 0 \quad (1.15d)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B}_{mic} = 0 \quad (1.15e)$$

$$\vec{D}_{mic} = \epsilon \vec{E}_{mic} \quad (1.15f)$$

Como a contribuição do campo estático foi separada $\rho_r = 0$ e só haverá carga devido ao estado de polarização dada por $-\nabla \cdot \vec{P}_{mic}$. A parte magnética do campo é desprezada pois a magnetização induzida pelo campo eletromagnético é suficientemente pequena. A quantidade ϵ é interpretada como uma constante dielétrica da matéria para o raio-X. Como $\vec{P}_{mic} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E}_{mic}$ temos:

$$\chi_e = \frac{e^2}{m \omega^2 \epsilon_0} N(\vec{r}) \quad (1.16)$$

1.2.4. Equação de Onda e Sua Solução

Assumindo que a condutividade é nula para a frequência de raio-X, não havendo perda por efeito Joule e que magneticamente o cristal tem o mesmo comportamento que o espaço vazio $\mu = \mu_0$ a partir das equações (1.15) obtém-se a seguinte equação diferencial para o vetor deslocamento $\vec{D}$.

$$\nabla^2 \vec{D} + \nabla \times \nabla \times \chi_e \vec{D} + 4\pi k^2 \vec{D} = 0 \quad (1.17)$$

para a aproximação $\chi_e / (1 + \chi_e) \approx \chi_e$, justificada pelo baixo valor de $\chi_e \approx 10^{-6}$ [17].

A equação não homogênea (1.17) representa a equação fundamental do campo vetorial $\vec{D}$ e pode ser escrita como

$$(\nabla^2 + p^2) \vec{D} = c \nabla \times \nabla \times (\rho \vec{D}), \quad (1.18)$$

onde $c = R \lambda^2 / \pi$ obtida a partir da relação (1.16), e $p = 2\pi k$.

Note que esta equação é similar a equação de Schrödinger independente do tempo para ondas materiais:

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi m}{h} [E - U(\vec{r})] \psi = 0 \quad (1.19)$$

A função de onda estudada é do tipo: [20]

$$[\nabla^2 + k^2 + \mu U(\vec{r})] \psi = 0 \quad (1.20)$$

onde k^2 representa o número de onda para a radiação incidente no vácuo e μ é um parâmetro que especifica a força da interação com o campo potencial.

Uma forma alternativa e útil em teoria de espalhamento é escrever a forma integral da equação (1.20) usando para isto a função de Green $G(\vec{r}, \vec{r}')$ definida pela expressão

$$(\nabla^2 + k^2)G = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.21)$$

Desta forma, qualquer função $\psi(r)$ que satisfaça:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0(\vec{r}) + \int G(\vec{r} - \vec{r}') U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (1.22)$$

onde $\psi_0(\vec{r})$ é a solução da homogênea

$$(\Delta + k^2) \psi_0(\vec{r}) = 0 \quad , \quad (1.23)$$

satisfaz a equação (1.20). Para mostrar isto, basta aplicar o operador $\Delta + k^2$ em ambos os lados de (1.22) levando em conta (1.21), assumindo que é possível mover o operador para den-

tro da integral. Pode-se mostrar que as soluções para a equação (1.21). São do tipo [20]:

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{\exp(i k |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (1.24)$$

$G(\vec{r}, \vec{r}')$ representa a amplitude num ponto $\vec{r}$, devido a uma onda espalhada por $\vec{r}'$ cuja contribuição para o espalhamento em $\vec{r}$ depende de um potencial $U(\vec{r}')$ e de $\psi(\vec{r}')$.

Figura 12. Definição das distâncias no problema de espalhamento.

Estando o ponto P (Figura 12) distante de M e O, o ângulo $\widehat{MPO}$ é pequeno implicando que:

$$|\vec{r} - \vec{r}'| \approx r - \hat{n} \cdot \vec{r}' \quad (1.25)$$

onde $\hat{n}$ é um vetor na direção de $\vec{r}$. Segue que para $|\vec{r}|$ grande

$$\begin{aligned} G(\vec{r} - \vec{r}') &= \frac{\exp(i k |\vec{r} - \vec{r}'|)}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \approx \frac{\exp(i k r)}{r} \cdot \exp(i k \hat{n} \cdot \vec{r}') \quad (1.26) \end{aligned}$$

O vetor de onda incidente $\vec{k}_i$ de módulo k está na direção de $\hat{z}$, como indica a Figura 12, o vetor $\vec{k}_d$ tem o mesmo módulo k que a onda incidente mas sua direção é fixada pelos ângulos θ e ϕ (em coordenadas esféricas). A onda espalhada é também caracterizada por um módulo k e direção de $\hat{n}$.

$$\vec{k}_d = k \hat{n} \quad (1.27)$$

O vetor de espalhamento é definido pela diferença entre $\vec{k}_i$ e $\vec{k}_d$:

Figura 13. Relação entre os vetores de onda $\vec{k}_d$ e $\vec{k}_i$.

$$\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_d \quad (1.28)$$

Desta forma

$$G(\vec{r} - \vec{r}') = \frac{\exp(i k r)}{r} \cdot \exp - (i \vec{k}_d \cdot \vec{r}) \quad (1.29)$$

Substituindo este resultado na equação (1.22), temos:

$$\psi(r) = \psi_0 \exp(i \vec{k}_i \cdot \vec{r}) + \frac{\exp(i k r)}{r} \dots$$

$$\int U(\vec{r}') \psi(\vec{r}') \exp - (i \vec{k}_d \cdot \vec{r}') d^3 r' \quad (1.30)$$

Se a interação for fraca, em primeira aproximação, substitui-se $\psi(\vec{r}')$ (Born) [21] pela onda incidente $\psi_0(\vec{r})$, obtendo-se:

$$\psi(\vec{r}) = \psi_0 \exp(i \vec{k}_i \cdot \vec{r}) + \frac{\exp(i k r)}{r} \int U(\vec{r}') \dots$$

$$\dots \exp - [i (\vec{k}_d - \vec{k}_i) \cdot \vec{r}] d^3 r' \quad (1.31)$$

Retomando o caso de difração de raio-X por um meio cristalino onde a onda incidente é dada por $\vec{D}_0 \exp(i \vec{k}_i \cdot \vec{r})$. O termo $U \psi(\vec{r}')$ por analogia pode ser escrito como:

$$U \psi \rightarrow c \rho \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{D}_0 \exp(i \vec{k}_i \cdot \vec{r}) = -k^2 c \rho \vec{D}_0 \dots$$

$$\dots \exp(i \vec{k}_i \cdot \vec{r}) \quad (1.32)$$

Substituindo estes resultados na equação (1.31):

$$\vec{D}_s = \vec{D}_0 \exp(2\pi i \vec{k}_i \cdot \vec{r}) + k^2 c \frac{\exp(2 i k r)}{r}$$

$$\int \rho(r') \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}') d^3 r' \quad (1.33)$$

O segundo termo da soma é um termo importante que relaciona os efeitos da difração com a estrutura do meio cristalino. Note que este termo diminui, na medida em que aumenta o valor de r . Isto significa que todas as medidas de difração realizadas a uma mesma distância r do ponto de referência 0 (Figura 12) terão amplitudes proporcionais a $A(\vec{S})$, descritas pela equação (1.34). O primeiro termo da equação (1.33) representa a onda plana incidente.

Pode-se então dizer que:

$$A(\vec{S}) \propto \int_{\text{cristal}} \rho(\vec{r}) \exp - (2\pi i (\vec{S} \cdot \vec{r})) d^3 r \quad (1.34)$$

Onde $|A(\vec{S})|$ é a amplitude da onda espalhada.

Define-se:

$$F(\vec{S}) = \int_{\text{cristal}} \rho(\vec{r}) \exp (2\pi i \vec{r} \cdot \vec{S}) d^3 r \quad (1.35)$$

Onde $F(\vec{S})$ é chamado de "Fator de Estrutura".

Como $\rho_{\text{cristal}}(\vec{r})$ é uma função periódica pode-se escrever usando o teorema de convolução [22] que:

$$F(\vec{S}) = \text{T.F.} \left[\rho_{\text{cela}} * \delta_{\text{R.D.}} \right] \quad (1.36)$$

Ou seja, o fator de estrutura é a transformada de Fourier da convolução da densidade eletrônica da cela unitária com a rede direta do cristal. Pode-se mostrar [22], para o caso unidimensional que:

onde $\vec{S} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$

$$F(S)_{\text{cristal}} = F_{\text{cela}}(S) \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \exp(2\pi i n a S) \quad (1.37)$$

Utilizando o resultado fundamental [22]

$$\sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \exp(2\pi i n a S) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \delta\left(S - \frac{n}{a}\right) \quad (1.38)$$

com a condição que $Sa = n$ inteiro.

Generalizando o resultado para três dimensões:

$$n a \rightarrow p \vec{a} + q \vec{b} + r \vec{c} \quad \text{com } p, q \text{ e } r \text{ inteiros}$$

$$n a S \rightarrow (p \vec{a} + q \vec{b} + r \vec{c}) \cdot \vec{S} \quad (1.39)$$

Com a condição

$$(p \vec{a} + q \vec{b} + r \vec{c}) \cdot \vec{S} = \text{inteiro}$$

Ou

$$\vec{a} \cdot \vec{S} = h \quad (1.40a)$$

$$\vec{b} \cdot \vec{S} = k \quad (1.40b)$$

$$\vec{c} \cdot \vec{S} = l \quad (1.40c)$$

Sendo h, k, l inteiros, chamadas equações de Laue.

A partir destas equações, pode-se ver que $\vec{S}$ descreve uma rede. A expressão (1.40a) pode ser escrita como:

$$\vec{a} \cdot \left(\vec{S} - h \frac{\vec{a}}{a} \right) = 0 \quad (1.41)$$

Esta expressão significa que $\vec{S}$ só pode assumir valores sobre uma família de planos paralelos e igualmente espaçados, no espaço recíproco, todos normais a $\vec{a}$ e separados por $1/|\vec{a}|$. As outras duas equações definem outras duas famílias de planos perpendiculares as direções: $\vec{b}$ e $\vec{c}$ respectivamente, com distâncias interplanares $1/|\vec{b}|$ e $1/|\vec{c}|$.

As três famílias de planos independentes se interceptam sempre numa rede de pontos que é descrita por vetores de translação $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$. Desta forma, $\vec{S}$ pode ser escrito como:

$$\vec{h} \equiv \vec{S} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \quad (1.42)$$

para h , k e l inteiros.

A relação entre os dois espaços, é dada pelas relações obtidas a partir das equações de Laue.

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{v} = \frac{1}{d_{100}} \hat{a}^* \quad (1.43a)$$

$$\vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{v} = \frac{1}{d_{010}} \hat{b}^* \quad (1.43b)$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{v} = \frac{1}{d_{001}} \hat{c}^* \quad (1.43c)$$

Onde:

$$v = \vec{a} \cdot \vec{b} \times \vec{c} \quad (1.43d)$$

$\hat{a}$, $\hat{b}$ e $\hat{c}$ vetores unitários nas direções $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ e $\vec{c}^*$ respectivamente.

Os resultados destas equações podem ser resumidos da seguinte forma:

Figura 14. Relação entre a Densidade Eletrônica e o fator de estrutura. "*" indica convolução, "." indica produto e T.F. a transformada de Fourier.

Através da expressão (1.35), temos:

$$F_{\text{cela}}(\vec{S}) = \int_{v_{\text{cela}}} \rho_{\text{cela}}(\vec{r}) \exp(2\pi i (\vec{r}' + \vec{r}_n) \cdot \vec{S}) dv \quad (1.44)$$

Figura 15. Átomos da Cella Unitária.

$$\vec{r} = \vec{r}' + \vec{r}_n \quad (1.45)$$

Como ρ_{cela} é uma função atômica, pode-se escrever:

$$F_{\text{cela}}(\vec{S}) = \int_{v_{\text{cela}}} \sum_{j=1}^N \rho_j(\vec{r}') \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}') \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j) d v \quad (1.46)$$

$$F_{\text{cela}}(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}_j) \quad (1.47)$$

Onde f_j é dado por:

$$f_j = \int_{v_{\text{atôm.}}} \rho_{\text{atôm.}}(\vec{r}') \exp(-2\pi i \vec{S} \cdot \vec{r}') d^3 r' \quad (1.48)$$

que é a amplitude dispersada pela distribuição eletrônica do átomo j .

1.3. MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE FASES

A equação (1.49), obtida da expressão (1.35)

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F(\vec{h}) \exp(2\pi i[hx + ky + lz]) \quad (1.49)$$

corresponde a um processo de reconstrução de imagem. Em geral, os fatores de estruturas são quantidades complexas que podem ser escritas em termos de uma magnitude e um argumento como:

$$F(\vec{h}) = |F(\vec{h})| \exp(i\phi(\vec{h})) \quad (1.50)$$

Fisicamente estas entidades correspondem à amplitude e à fase relativa dos diferentes feixes difratados. No experimento de difração de raio-X as intensidades difratadas são medidas e depois de corrigir estes valores por fatores físicos e geométricos (seção 2.4) obtém-se as quantidades $|F(\vec{h})|$. No entanto, toda a informação da fase $\phi(\vec{h})$ é perdida. Isto torna o cálculo direto da densidade eletrônica (equação (1.49)) impossível, utilizando somente as medidas do padrão de difração. Este fato é conhecido como o problema da fase. Todas as técnicas de determinação de estruturas cristalinas desenvolvem métodos para calcular a densidade eletrônica sem informação inicial a respeito das fases dos fatores de estrutura.

Os métodos utilizados para solucionar o problema da

fase são basicamente:

- a) Métodos Diretos
- b) Função de Patterson
- c) Substituição Isomorfa [2]
- d) Dispersão Anômala [2]
- e) Combinação de Métodos Anteriores [23]

Os métodos chamados "diretos", são aqueles que procuram derivar as fases dos fatores de estrutura diretamente por meios matemáticos. A partir de um conjunto de dados de intensidade, exploram relações entre os fatores de estrutura obtidas a partir de vínculos ou informações físicas e químicas a respeito do problema. Este método tem sido largamente empregado na solução de estruturas moleculares de pequeno porte, contendo até 100 átomos, obtendo o seu maior sucesso.

A função de Patterson é geralmente utilizada para a localização de átomos pesados. Este método pode tornar-se inviável na medida em que o número de átomos pesados que a estrutura contém se torna muito grande. Neste caso, pode-se usar os Métodos Diretos para localizá-los.

Os três últimos métodos são empregados na solução de estruturas moleculares grandes, como a de uma proteína [24] ou até maiores que estas, como no caso de um vírus [1].

1.3.1. Métodos Diretos

Como o módulo dos fatores de estrutura podem ser obtidos por medidas experimentais da intensidade observada, estabelecendo relações entre os fatores de estrutura, resultam relações entre as fases dos mesmos. Para estabelecer estas relações matemáticas, é necessário introduzir informações físi-

cas que a priori são conhecidas. Estas informações são restrições à densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$. Como $\rho(\vec{r})$ está ligada aos valores de $F(\vec{h})$ a imposição de um vínculo à densidade eletrônica traduz-se no espaço recíproco em relações de fase.

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

$$\rho(\vec{r}) \propto \rho^2(\vec{r}) \quad (1.50)$$

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 [25] também descrito mais adiante.

As duas condições mencionadas são extremamente fortes e reduzem o tipo de função compatível com estes vínculos. Muitas vezes, estes não são os únicos dados que se tem a respeito de uma determinada estrutura. Informações como a ocorrência na cela unitária de um determinado grupo químico com orientação conhecida, ou até mesmo as posições conhecidas, podem ser introduzidas no processo de determinação de fase. Uma informação particularmente importante no caso de estruturas de vírus é a ocorrência múltipla de uma mesma molécula na unidade assimétrica, dando origem ao método de substituição molecular desenvolvido por Rossmann [26] e Brice [27].

1.3.1.1. Fatores de Estrutura Normalizados

Quando se resolve uma estrutura molecular, o objetivo é encontrar as posições atômicas e não a forma dos átomos.

Os efeitos da forma atômica podem ser removidos dos fatores de estrutura representando o átomo por um ponto geométrico com peso igual ao número atômico. Define-se então o fator de estrutura unitário como sendo:

$$U(\vec{h}) = \sigma_1^{-1} \sum_{j=1}^N Z_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (1.51)$$

onde

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n \quad (1.51a)$$

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

$$\langle |U(\vec{h})|^2 \rangle = \epsilon_h^* / N \quad (1.52)$$

Onde ϵ_h é um valor que leva em consideração o efeito da simetria espacial nas intensidades [28]. Note que o valor esperado de $|U(\vec{h})|^2$ depende do tamanho da estrutura.

Outra quantidade utilizada nos métodos diretos é o fator de estrutura normalizado $E(\vec{h})$. Esta quantidade é importante, pois garante a confiabilidade das relações de probabilidade que mostraremos na seção (1.2.1.5). Para obter os valores de $|E(\vec{h})|$ a partir de $|F(\vec{h})|$ deve-se aplicar um fator de escala tal que: $\langle |E(\vec{h})|^2 \rangle = 1$ sobre todo o espaço recíproco. 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. Uma maneira

prática para calcular E 's, que inclui as condições já mencionadas, é:

$$|E(\vec{h})|^2 = \frac{I(\vec{h})}{\epsilon_h \langle I(\vec{h}) \rangle} = \quad (1.53a)$$

$$= \frac{\text{valor da intensidade}}{\text{valor esperado de } I} \quad (1.53b)$$

$E(\vec{h})$ pode ser expresso por:

$$E(\vec{h}) = \frac{1}{\epsilon_h^{-1/2}} \sum_{j=1}^N v_j \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (1.54)$$

$$\text{Onde } v_j = f_j / \left(\sum_{j=1}^N f_j^2 \right)^{1/2} \quad (1.54)$$

Note que o fator de estrutura normalizado definido desta forma permite que seja incluída informações particulares a respeito da estrutura quando se toma o valor médio de $I(\vec{h})$ em termos das coordenadas atômicas [29].

1.3.1.2. Determinante de Karle-Hauptman

Em termos gerais, a positividade da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ permite o uso das desigualdades na obtenção das fases dos fatores de estrutura ou sinais no caso centro-simétrico.

Karle e Hauptman (1950) [25] notaram que peculiaridades

dade e deduziram uma forma geral que garante a condição de positividade de $\rho(\vec{r})$. Pode-se mostrar a seguinte relação para a forma hermitiana abaixo [29]:

$$\mathbf{X}^h \mathbf{F} \mathbf{X} > 0 \quad (1.55)$$

Onde $\mathbf{F}$ é uma matriz cujos elementos são do tipo $F(\vec{h} - \vec{k})$ e $\mathbf{X}$ é um vetor de coeficientes de Fourier, $U(\vec{h})$

Desde que $\rho(\vec{r}) \geq 0$ para qualquer vetor arbitrário $\mathbf{X}$ [29]. Esta condição leva à relação de desigualdade geral de Karle-Hauptman expressa por um determinante de ordem m , que em termos de U 's pode ser escrito na forma:

$$\begin{vmatrix} 1 & U(\vec{h}_2) & U(\vec{h}_3) & \dots & U(\vec{h}_m) \\ U(-\vec{h}_2) & 1 & U(\vec{h}_3 - \vec{h}_2) & \dots & U(\vec{h}_m - \vec{h}_2) \\ \vdots & \vdots & & & \\ U(-\vec{h}_m) & U(\vec{h}_2 - \vec{h}) & U(\vec{h}_3 - \vec{h}) & \dots & 1 \end{vmatrix} \geq 0 \quad (1.56)$$

Uma relação particular, importante obtida a partir do determinante pode ser expressa como:

$$D_3 = \begin{vmatrix} 1 & U(\vec{h}) & U(\vec{k}) \\ U(-\vec{h}) & 1 & U(\vec{k} - \vec{h}) \\ U(-\vec{k}) & U(\vec{h} - \vec{k}) & 1 \end{vmatrix} \geq 0 \quad (1.57a)$$

Ou

$$D_3 = 1 - |U(\vec{h})|^2 - |U(\vec{k})|^2 - |U(\vec{h} - \vec{k})|^2 +$$

$$+ 2|U(\vec{h}) U(\vec{k}) U(\vec{h} - \vec{k})| \cos(\alpha \vec{h}, \vec{k}) \geq 0 \quad (1.57b)$$

Onde:

$$\alpha_{\vec{h}\vec{k}} = (\phi_{\vec{h}} - \phi_{\vec{k}} - \phi_{\vec{h}-\vec{k}}) \quad (1.57c)$$

Plotando os valores de D_3 em função de $\alpha(\vec{h}, \vec{k})$

temos:

Figura 16. Valores do Determinante D_3
em função de $\alpha(\vec{h}, \vec{k})$

Observando a Figura 16, nota-se que quanto maior o módulo dos fatores de estrutura mais o conjunto de fases relacionadas pelo determinante discrimina os valores prováveis. Para estruturas centro-simétricas, este valor é, provavelmente, igual a zero, ou o produto dos sinais dos fatores de estrutura

$s(\vec{h}) \cdot s(\vec{k}) \cdot s(\vec{h} - \vec{k}) \approx +$ para estruturas centro-simétricas. Para estruturas não centro-simétricas obtém-se um conjunto de valores possíveis, como pode ser visto pela Figura 16. Nota-se que as desigualdades não dão informações seguras, sendo necessário introduzir um critério para encontrar um valor mais provável.

Karle-Hauptman (1950) [25] 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.

$$\left| U(\vec{h}) - \delta(\vec{h}, \vec{k}) \right| \leq r \quad (1.58a)$$

Onde:

$$\delta(\vec{h}, \vec{k}) = U(\vec{h} - \vec{k}) U(\vec{k}) \quad (1.58b)$$

$$r = \begin{vmatrix} 1 & U(\vec{h} - \vec{k})^* \\ U(\vec{h} - \vec{k}) & 1 \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} 1 & U(\vec{k})^* \\ U(\vec{k}) & 1 \end{vmatrix} \quad (1.58c)$$

A expressão acima pode ser representada no diagrama de Argand (Figura 17).

Segundo a representação da Figura 17, quanto maior o valor de $\delta(\vec{h}, \vec{k})$ e menor o valor de r : mais próximo $F(\vec{h})$ estará de $\delta(\vec{h}, \vec{k})$.

Pode-se escolher outras relações $U_{\vec{k}}^* U_{\vec{h}-\vec{k}}^*$ para diferentes valores de $\vec{k}$. Tem-se então no diagrama de Argand vários círculos em torno do valor real de $F(\vec{h})$, a intercessão destes círculos restringirá mais ainda a faixa de valores possíveis. Pode-se escrever que para o caso não centro-si

métrico a seguinte relação

$$\phi_{\vec{h}} \approx \langle (\phi_{\vec{k}} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}}) \rangle \quad (1.59)$$

Figura 17. Representação da equação $|U(h) - \delta| < r$ está limitado a assumir valores sobre a linha cheia.

1.3.1.3. Equação de Sayre

Em 1952, Sayre, Cochran e Zachariasen [30,31,32] separadamente mostraram que mesmo quando U 's fossem menores que o necessário para satisfazer as relações de desigualdades, ainda assim, a relação

$$S(\vec{h}) \cdot S(\vec{k}) \cdot S(\vec{h} - \vec{k}) \approx + \text{centro-simétrico} \quad (1.60)$$

$$\phi_{\vec{h}} \approx \phi_{\vec{h}-\vec{k}} + \phi_{\vec{k}} \quad \text{não centro-simétrico} \quad (1.61)$$

é provavelmente satisfeita.

Para estruturas de átomos iguais, com boa resolução a condição $\rho(\vec{r}) = c \rho^2(\vec{r})$ (Figura 18) implica:

Figura 18. Comparação de ρ e ρ^2 para uma estrutura de átomos iguais.

$$\frac{1}{v} \sum_{\vec{h}} F(\vec{h}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) = c \frac{1}{v^2}$$

$$\sum_{\vec{h}} \sum_{\vec{k}} F(\vec{k}) F(\vec{h} - \vec{k}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}) \quad (1.62)$$

Cada coeficiente de Fourier deve satisfazer a relação

$$F(\vec{h}) = \frac{1}{v} \theta(\vec{h}) \sum_{\vec{h}} F(\vec{k}) F(\vec{h} - \vec{k}) \quad (1.63a)$$

Onde:

$$\theta(\vec{h}) = f/g \quad (1.63b)$$

f : fator de espalhamento atômico

g : fator de espalhamento atômico ao quadrado

conhecida como equação de Sayre, uma relação 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. Multiplicando ambos os lados da equação (1.63a) por $F(\vec{h})$ chega-se à relação (1.60) para estruturas centro-simétricas.

As relações de fase obtidas a partir do determinante de Karle-Hauptman e da equação de Sayre usaram a informação de positividade e atomicidade da função densidade eletrônica. As expressões obtidas representam a tradução para o espaço recíproco destes vínculos.

1.3.1.4. Invariantes e Semiinvariantes 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, chamadas de invariantes estruturais cujos valores são determinados pela estrutura sendo independentes da escolha da origem.

Se deslocarmos a origem de um ponto, O para um ponto O' (Figura 19), relacionado ao primeiro pelo vetor $\vec{r}_O$, a posição do j -ésimo átomo $\vec{r}_j$ com respeito a origem O será dado por,

$$\vec{r}'_j = \vec{r}_j - \vec{r}_O \quad (1.64)$$

Figura 19. Definição das grandezas

$$\vec{r}_o, \vec{r}_j \text{ e } \vec{r}'_j$$

Substituindo a equação (1.64) na expressão do fator de estrutura (Eq. 1.47), temos:

$$F'(\vec{h}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_o)] \quad (1.65)$$

ou

$$F'(\vec{h}) = F(\vec{h}) \exp(-2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_o) \quad (1.66a)$$

onde:

$$|F'(\vec{h})| = |F(\vec{h})| \quad (1.66b)$$

$$\phi_h' = \phi_h - 2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_o \quad (1.66c)$$

onde ϕ_h' , é a fase do fator de estrutura $F'(\vec{h})$ com respeito a origem O' (Figura 19).

Para uma combinação linear de fases com coeficientes $A_{\vec{h}}$ pode-se escrever (1.66c) da seguinte forma:

$$\sum_{\vec{h}} A_{\vec{h}} \phi_{\vec{h}}' = \sum_{\vec{h}} A_{\vec{h}} \phi_{\vec{h}} - 2\pi i \left(\sum_{\vec{h}} A_{\vec{h}} \vec{h} \right) \cdot \vec{r}_o \quad (1.67)$$

claramente se,

$$\sum_{\vec{h}} A_{\vec{h}} \vec{h} = 0 \quad (1.68)$$

temos o seguinte resultado:

$$\sum_{\vec{h}} A_{\vec{h}} \phi_{\vec{h}}' = \sum_{\vec{h}} A_{\vec{h}} \phi_{\vec{h}} , \quad (1.69)$$

independente do valor de $\vec{r}_0$. Sendo assim, a combinação linear de fases (Equação 1.67) que satisfaça (1.68) é um invariante estrutural. No caso da equação de Sayre (1.63), as fases $\phi_{\vec{h}} \phi_{\vec{h}-\vec{k}} \phi_{\vec{k}}$ é um invariante estrutural que satisfaz (1.68).

Para cada grupo espacial, com exceção de P1, a origem é preferencialmente escolhida de modo a simplificar a expressão do fator de estrutura (Equação (1.47)). Para um cristal com simetria espacial $\bar{P}1$, por exemplo, o fator de estrutura pode ser escrito como:

$$F(\vec{h}) = \sum_{j=1}^N f_j \cos(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (1.70)$$

Neste caso, a expressão (1.70) indica que $F(\vec{h})$ é um número real, quando se escolhe como referência um dos centros de simetria do cristal. Em cada grupo espacial há pontos, com simetria pontual particulares. Ao escrever o fator de estrutura tendo como referência estes pontos obtém-se expressões simplificadas que tornam mais evidentes relações entre as fases dos fatores de estrutura, dependentes do grupo espacial, chamadas de semi-invariantes estruturais.

1.3.1.5. Definição de Origem

Como as fases dos fatores de estruturas dependem da origem, com exceção dos invariantes e semiinvariantes estruturais, para definir a estrutura é necessário especificar as po

sições atômicas com respeito a algum ponto de referência.

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. No grupo $P4$ por exemplo, há duas classes de origens com simetria 2 e 4 respectivamente (Figura 20).

Figura 20. Grupo espacial $P4$, $(C'_4)^*$

Uma regra prática para definir a origem em qualquer grupo espacial, descrita por Hauptman e Karle [33] é dada a seguir:

1. escolhe-se as reflexões não seminvariantes, ou seja, aquelas que dependam da origem, reduzindo módulo vetor invariante [34] as reflexões.
2. agora dentre as reflexões que dependem da origem é necessário escolher um conjunto linearmente independente. Para garantir esta condição de independência linear, monta-se o seguinte determinante com as reflexões já reduzidos módulos seminvariantes,

* notação de Schoenflies

$$\begin{vmatrix} h_1 & k_1 & l_1 \\ h_2 & k_2 & l_2 \\ h_3 & k_3 & l_3 \end{vmatrix} = \pm 1 \quad (1.71)$$

onde: h_1, k_1, l_1 , 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 destas reflexões.

1.3.1.6. Relações de Probabilidade

Neste ítem, serão examinadas algumas relações de probabilidade entre as fases dos fatores de estrutura. Por meio destas relações, é possível encontrar o valor "mais provável" ao invés de saber por meio das desigualdades, os "valores possíveis".

Os primeiros passos no sentido de derivar distribuições de probabilidade para as fases foram tomados por Hauptman e Karle (1953) [34]. Eles derivaram a distribuição de probabilidade conjunta para fatores de estrutura de invariantes e seminvariantes estruturais, no caso de cristais centrosimétricos.

Serão consideradas nesta seção as distribuições do invariante triplo para o caso centro e não centrosimétrico quando os módulos dos fatores de estrutura envolvidos na relação forem conhecidos. Estas distribuições são as mais utilizadas na prática. O fator de estrutura normalizado (1.54) pode ser reescrito na forma (1.72a) para o caso centrosimétrico.

$$E(\vec{h}) = 2^{-1/2} \sum_{j=1}^{N/2} Z_j \xi_j \quad (1.72a)$$

Onde

$$\xi_j = \cos (2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_j) \quad (1.72b)$$

Se a priori não se sabe nada a respeito da estrutura então $\vec{r}_j$ pode assumir qualquer valor na unidade assimétrica. Sendo assim, ξ_j 's são as variáveis aleatórias. O fator de estrutura, portanto, é uma soma de variáveis aleatórias. 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 de $E(\vec{h})$ seja Gaussiana. Segue dos resultados acima que qualquer combinação de fatores de estrutura também terá uma distribuição Gaussiana.

As hipóteses assumidas no parágrafo anterior implica na condição: $\langle |E(h)|^2 \rangle = 1$. Esta condição é aplicada na derivação dos E's a partir dos dados observados (seção 2.4.3), viabilizando as medidas de probabilidades descritas a seguir. Estes valores constituem a informação que se dispõe sobre a estrutura. Valores ruins de E's, obtidos de uma má normalização tornam difícil e muitas vezes impossível a determinação correta das fases.

A distribuição Gaussiana (normal) para um produto triplo de fatores de estrutura é dado por:

$$P(X) = \frac{1}{[2\pi\sigma^2]^{1/2}} \exp \left[-\frac{(X - \langle X \rangle)^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.73a)$$

Onde $\langle X \rangle \equiv$ valor médio de X
 $\sigma^2 \equiv$ variância de X

No caso centrosimétrico a probabilidade do produto triplo ser positiva é dada por:

$$P_+ = 1/2 + 1/2 \tanh \frac{|X| \langle X \rangle}{\sigma^2} \quad (1.73b)$$

Onde

$$X = E(\vec{h}) E(\vec{k}) E(\vec{h} - \vec{k}) \quad (1.73c)$$

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

$$X = \sigma_3 \sigma_2^{-3/2} \quad (1.74)$$

$$\sigma^2 = \langle |X|^2 \rangle - |\langle X \rangle|^2 = 1 \quad (1.75a)$$

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

$$P_+(\vec{h}) = 1/2 + 1/2 \tanh [\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} |E(\vec{h})| \cdot$$

$$E(\vec{k}) E(\vec{h} - \vec{k})] \quad (1.75b)$$

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

Figura 21. P_+ como dado por (1.75b)
para átomos iguais:

$$\sigma_3 \sigma_2^{-3/2} = N^{-1/2}$$

Se o produto $E_k^+ E_{h-k}^+$ for positivo, pode-se dizer que a probabilidade $E(\vec{h})$ será maior que $1/2$, o contrário para quando 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 expressão (1.75a) no caso de átomos iguais, $\sigma_2 \sigma_3^{-3/2} = N^{-1/2}$, torna evidente a existência de um limite no número de átomos, para que a eficiência na indicação do valor mais provável seja boa, uma vez que com o aumento do número de átomos menor o valor da probabilidade dos sinais (Figura 22).

A distribuição de probabilidade de um invariante triplo para estruturas não centrosimétricas foi deduzido por

Cochran [37] utilizando as mesmas hipóteses anteriores. A distribuição de probabilidade de $\phi_{\vec{h}}$ dado o valor $\phi_{\vec{h}} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}}$ é descrito como:

$$P_0(\phi_{\vec{h}}) = [2\pi I_0(K)]^{-1} \exp(K \cos(\phi_{\vec{h}} - \phi_{\vec{k}} - \phi_{\vec{h}-\vec{k}})) \quad (1.76)$$

Onde I_0 é a função de Bessel modificada (Watson, 1945) [38]

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

Figura 22. Valores para a expressão (1.75b) em função de $|E_{\vec{k}}^+ E_{\vec{h}}^+ E_{\vec{h}-\vec{k}}^+|$ e do número de átomos na célula unitária.

A distribuição conjunta para $\phi_{\vec{h}}, \phi_{\vec{k}}$ e $\phi_{\vec{h}-\vec{k}}$ deduzida por Karle & Hauptman (1956 eq. 5.39) [39] está de acordo com este resultado. Claramente a expressão tem um máximo quando $\phi_{\vec{h}} = \phi_{\vec{k}} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}}$. Quanto maior o valor de $K(\vec{h}, \vec{k})$ mais estreita a distribuição (Figura 23).

Dado uma série de conjuntos $\phi_{\vec{k}} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}}$ calcula-se $P(\phi_{\vec{h}})$ é dado por:

$$P(\phi_{\vec{h}}) = \sum_{\vec{k}} P_0(\phi_{\vec{h},\vec{k}} | K(\vec{h}, \vec{k})) =$$

$$= \frac{\exp \{ \alpha_{\vec{h}}^+ \cos(\phi(\vec{h}) - \beta(\vec{h})) \}}{2\pi I_0(\alpha)} \quad (1.77a)$$

$$\alpha(\vec{h}) = \left| \sum_{\vec{k}} K(\vec{h}, \vec{k}) \exp(i(\phi_{\vec{k}} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}})) \right| \quad (1.77b)$$

$$\text{tang } \beta(\vec{h}) = \frac{\sum_{\vec{k}} K(\vec{h}, \vec{k}) \text{ sen}(\phi_{\vec{k}} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}})}{\sum_{\vec{k}} K(\vec{h}, \vec{k}) \text{ cos}(\phi_{\vec{k}} + \phi_{\vec{h}-\vec{k}})} \quad (1.77c)$$

Figura 23. Distribuição de probabilidade da fase do produto triplo ,

$$\phi = \phi_{\vec{h}} \phi_{\vec{h}-\vec{k}} \phi_{-\vec{h}} .$$

O máximo ocorre para $\phi_{\vec{h}} = \beta(\vec{h})$ dado na expressão (1.77c) que é conhecida como fórmula da tangente. Ela expressa a fase de um fator de estrutura $\phi(\vec{h}) = \beta(\vec{h})$ em termos das fases

conhecidas para outros fatores de estrutura e é a fórmula mais empregada para determinação de fase para estruturas não centrosimétricas.

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

$$V = \frac{\pi^2}{3} + I_0(\alpha)^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{2n}(\alpha)}{n^2} + 4 \cdot I_0(\alpha)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{I_{2n+1}(\alpha)}{(2n+1)} \quad (1.78)$$

A variância V , é graficada na Figura 24.

Figura 24. Variância como função de α
(em radianos quadrados).

Este resultado foi originalmente obtido por Karle & Karle (1966) [40]. Como se espera quanto maior K , menor a variância. K está ligado a dois fatores importantes: módulos de E 's grande e alto índice de relação com os outros E 's.

Os resultados obtidos até aqui podem ser sistematizados desenvolvendo-se um método para calcular as fases dos fatores de estrutura normalizados chamado de Método de Multissolução.

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 alto e estarem relacionados 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 [41]. Os valores numéricos são atribuídos de acordo com o procedimento de permutação chamado "inteiros mágicos" descrito por Main [42].

Após atribuir valores ao conjunto inicial, usa-se a fórmula de tangente ou uma forma otimizada desta descrita por Hull e Irwin [43] para calcular a fase 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 calculados 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.

Este método foi aplicado na solução da estrutura de um novo composto Metil-2,6-anhidro-3-azido-4-O-benzoil-3-deoxi- α -D-iodopiranosídeo derivado de 2,5-Dioxabicyclo[2,2,2]octano. Os dados de espectroscopia indicavam uma nova estrutura. Para determinar a sua conformação, a estrutura foi estudada por difração de raio-X. Determinou-se que se tratava de um composto com um anel de seis membros, com uma conformação de barco torcido. Na figura 45, (Apêndice B), pode-se ver que uma projeção do composto, um resumo da sua solução e os principais dados encontra-se no Apêndice B.

1.3.2. Função de Patterson

Em 1934, A.L. Patterson [44] derivou as propriedades da série de Fourier cujos coeficientes são $|F(\vec{h})|^2$. É comum chamar esta série de função de Patterson

$$P(u,v,w) = 1/v \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}| \cdot \exp(hu + kv + lw) \quad (1.79)$$

Como foi dito na seção (1.3), a intensidade de feixe de raio-X difratado é proporcional a $|F(\vec{h})|^2$

$$I = |F(\vec{h})|^2 = F(\vec{h}) \cdot F^*(\vec{h}) \quad (1.80)$$

através da função de Patterson tenta-se extrair informações estruturais apenas com os dados experimentais medidos. Para compreender o tipo de informação que se pode extrair desta função é melhor defini-la na forma integral.

$$P(\vec{u}) = \text{T.F.} [F(\vec{h}) \cdot F^*(\vec{h})] \quad (1.81a)$$

onde T.F. simboliza uma transformada de Fourier; pelo Teorema da convolução [22].

$$P(\vec{u}) = \text{T.F.} F(\vec{h}) * \text{T.F.} (F^*(\vec{h})) \quad (1.81b)$$

onde o símbolo $*$ indica a operação de convolução.

Sabendo que (seção (1.24))

$$\rho(\vec{r}) = \text{T.F.} (F(\vec{h})) \quad (1.82)$$

Pode-se escrever:

$$P(\vec{u}) = [\rho(\vec{r}) * \rho(-\vec{r})] \quad (1.83a)$$

A expressão (1.83a) diz que a função de Patterson é a convolução da densidade eletrônica com a inversa desta. Escrevendo esta expressão na forma integral obtém-se:

$$P(\vec{u}) = \int_{V_{\text{cela}}} \rho(\vec{r}) \rho(\vec{u} + \vec{r}) d^3 r \quad (1.83b)$$

Escrita nesta forma, a função (1.83b) terá valores não nulos quando $\vec{u}$ representar na função $\rho(\vec{r})$ vetores interatômicos (Figura 25). O valor da função neste caso, será proporcional ao produto das densidades eletrônicas dos átomos envolvidos ($P(\vec{u}) \sim Z_1 \cdot Z_2$).

Figura 25. Vetores Interatômicos no Cristal e os Correspondentes picos de Patterson.

TABELA III

Seções de Harker usadas na determinações de coordenadas atômicas de átomos relacionados por elementos de simetria. [45]

Elemento de Simetria	Forma de P (u, v, w)
(a) Eixos paralelos a b	P(u, 0, w)
(i) 2, 4, $\bar{4}$, 6*	P(u, 1/3, w)
3, $\bar{3}$	
(ii) 2 ₁ , 4 ₂ , 4 ₃ , 6 ₁	
(iii) 3 ₁ , 6 ₂	
(b) Planos perpendiculares a b	
(i) planos de reflexão	P(0, v, 0)
(ii) planos de deslizamento,	
deslocamento = 1/2 a ₀	P(1/2, v, 0)
deslocamento = 1/2 c ₀	P(0, v, 1/2)
= 1/2 (a ₀ + c ₀)	P(1/2, v, 1/2)

* A nomenclatura usada para os elementos de simetria é tomada da Tabela Internacional [8].

As propriedades mais importantes desta função serão descritas brevemente a seguir:

- a) É uma função centrosimétrica pois como $\vec{u}$ é um vetor interatômico, este pode ter (Figura 25) sentido do átomo 1 para o átomo 2 ou o inverso.
- b) Para $\vec{u} = \vec{0}$ $P(\vec{0}) \sim \sum_j Z_j^2$
- c) Os vetores interatômicos entre átomos relacionados por uma operação de simetria dão origem a picos com localização característica chamados de planos e linhas de Harker respectivamente (Tabela III).

Pelas suas propriedades a função de Patterson torna-se útil para a localização dos átomos mais pesados da estrutura, pois os picos interatômicos que relacionam estes átomos a outros destacam-se pela sua altura. No entanto, se o número de átomos pesados aumentar, aumenta correspondentemente o número de picos no mapa de Patterson, tornando difícil a interpretação do mapa. No Capítulo III há um exemplo prático em que a interpretação do mapa de Patterson permitiu a localização de três átomos independentes.

1.3.3. Sínteses de Fourier

Quando parte da estrutura cristalina é conhecida ou por métodos diretos ou através da função de Patterson, pode-se usar esta informação para encontrar o restante da estrutura por meio de uma síntese de Fourier.

Diversas sínteses, α , β , α' , β e γ' , foram pro

postas por Ramachandran & Raman (1959) [46] e Srinivasan (1961) [47]. Destas as mais relevantes são α , β , γ' e outra conhecida como síntese diferença.

Os coeficientes de Fourier das sínteses α , β , γ' e são:

$$\text{síntese } \alpha \quad |F_N|^2 F$$

$$\text{síntese } \beta \quad |F_N|^2 F^*$$

$$\text{síntese } \gamma \quad |F_N| \exp i\phi_p$$

$$\text{diff.} \quad (2|F_N| - |F_p|) \exp i\phi_p$$

Onde:

F_N $\equiv$ Fator de estrutura da estrutura completa

F_p $\equiv$ Fator de estrutura dos átomos conhecidos

ϕ_p $\equiv$ Fase de F_p

A síntese α é a convolução da função de Patterson com a parte conhecida da estrutura. Diferente das sínteses β e γ' esta não dá a densidade eletrônica para $F_p = F_N$, portanto, menos útil, como confirmado por Nixon & North (1976) [48].

A síntese γ' e a diferença são as sínteses convencionais usadas quando parte da estrutura é conhecida e em geral, pesadas de acordo com Sim (1960) [49]. A síntese não tem sido muito empregada.

Uma medida da eficiência que em síntese de Fourier tem em revelar a parte desconhecida da estrutura é a altura

dos picos requeridos * acima do número de picos espúrios. Além disto, é necessário que a síntese suprima picos que foram incluídos de modo errado. Utilizando estes dois critérios, Main (1979) [50] compara teoricamente as sínteses β , γ' e $(2F_o - F_c)$ chegando às seguintes conclusões revelantes, que são úteis quando da aplicação destas.

- a) As três sínteses possuem a mesma razão de picos requeridos * para picos espúrios, sendo que a síntese β possui um maior número de picos espúrios.
- b) A síntese pesada $2F_o - F_c$ suprime com mais eficiência os picos interpretados erroneamente como átomo.
- c) A síntese que se aproxima mais a densidade eletrônica é a $2F_o - F_c$ pesada, para estruturas não centrosimétricas e a γ' pesada para estruturas centrosimétricas. Em ambos os casos, são melhores que a síntese β , no sentido que contém menos picos espúrios.
- d) Quando apenas uma parte da estrutura é conhecida, como por exemplo, um átomo pesado, a síntese $2F_o - f_c$ não oferecerá qualquer vantagem sobre a síntese γ' .

A síntese γ' e $2F_o - F_c$ pesadas utilizam o peso:

* Picos requeridos são os picos relacionados a átomos que se procura encontrar através destas sínteses.

$$W = \frac{I_1(X)}{I_0(X)} ; X = \frac{2|F_o(\vec{h})||F_p(\vec{h})|}{\sum_{n=1}^{n_p} f_n(\vec{h})} \quad (1.84)$$

$I(X)$ é a função modificada de Bessel de primeira classe, de ordem n . O termo W mostrou-se útil na localização dos átomos leves, tendo sido localizados os átomos pesados, utilizando a função de Patterson.

Para localizar os átomos leves, o coeficiente de Fourier é da forma:

$$W|F_o(\vec{h})| \exp(i\phi_p(\vec{h})) \quad (1.85)$$

ou a síntese diferença

$$W[|F_o(\vec{h})| - |F_c(\vec{h})|] \exp(i\phi_p(\vec{h})) \quad (1.86)$$

Para a localização dos átomos de hidrogênio, já no final da determinação da estrutura, a síntese diferença é mais útil, pois a contribuição dos outros átomos (pesados e leves) é subtraída do mapa, evitando assim, as flutuações de fundo nos mapas de Fourier, muitas vezes comparáveis à altura de átomos leves.

1.4. REFINAMENTO POR MÍNIMOS QUADRADOS [51]

A aplicação dos métodos descritos anteriormente dão como resultado um modelo aproximado para a estrutura. O uso do método de mínimos quadrados neste estágio do problema otimi

za o modelo até o ponto que os dados experimentais permitirem.

O conjunto inicial de átomos que foram o modelo a -
proximado desrito por um certo número de parâmetros, permite
o cálculo dos fatores de estrutura $|F_c(\vec{h})|$ para todos os va-
lores de $\vec{h}$ medidos. O "melhor" modelo será aquele que mini-
mize, com algum critério convenientemente definido, a discre -
pância entre os fatores de estrutura observados e os calcula -
dos a partir do modelo. Pode-se conseguir isto minimizando ,
por exemplo, a função:

$$M = \sum_{\vec{h}} W_{\vec{h}} (|F_o(\vec{h})| - K|F_c(\vec{h})|)^2 \quad (1.87a)$$

onde $W_{\vec{h}}$ é um peso aplicado a cada uma das reflexões levan-
do em consideração a precisão. No refinamento das estruturas
deste trabalho, foi utilizado como função peso a expressão:

$$W_{\vec{h}} = 1/[\sigma(F_o) + p|F|^2] \quad (1.87b)$$

onde: p é um parâmetro ajustado durante o refinamento.

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

$$\frac{\partial M}{\partial p_i} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, m \quad (1.88)$$

onde m é o número total de parâmetros. A priori as equações
(1.83) são funções das variáveis p_i através dos fatores de
estrutura calculados $F_c(\vec{h})$ e podem ser resolvidos. Na verda-

de, como os fatores de estrutura dados pela expressão (1.46), são funções não lineares, o sistema acima torna-se insolúvel. Pelo fato do modelo estar próximo da solução real, é possível expandir $F_c(\vec{h})$ numa série de Taylor da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 * \quad |F_c(\vec{h})| &\approx |F_c(\vec{h})|_0 + \sum_{j=1}^m (p_j - p_{j0}) \frac{\partial |F_c(\vec{h})|_0}{\partial p_j} + \\
 &+ \text{termos contendo } (p_j - p_{j0})^2 + \dots \quad (1.89)
 \end{aligned}$$

Desde que $(p_j - p_{j0})$ seja um valor pequeno e as derivadas segundas de F_c não tenham valores muito altos pode-se desprezar os termos de ordem superior a um. Desta forma, a minimização de M é conseguida resolvendo as equações normais na forma:

$$\begin{aligned}
 \sum_{\vec{h}} W_{\vec{h}} \left[|F_c| - k |F_c|_0 - K \frac{\partial |F_c|_0}{\partial p} (p_1 - p_{10}) - \dots \right. \\
 \left. - k \frac{\partial |F_c|_0}{\partial p_m} \right] \frac{\partial |F_c|_0}{\partial p_j} = 0 \quad (1.90)
 \end{aligned}$$

$$j = 1, 2, \dots, m$$

onde m é o número de parâmetros.

Como estas equações são derivadas ignorando termos de ordem superior de $(p_j - p_{j0})$ e as derivadas de ordem superior de $|F_{ci}|$ estas nem sempre resultam em valores corretos. Eventualmente os resultados podem resultar num modelo pior

* "o" indica que a função é calculada no valor aproximado dos parâmetros p_j

que o inicial. Felizmente, a linearidade de $|F_c|$ com parâmetros é boa para uma pequena faixa de erros na posição. Ambos os métodos de Patterson e Métodos Diretos usualmente dão posições que são suficientemente próximos do valor real não ocorrer divergência no refinamento por mínimos quadrados.

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

$$R = \frac{\sum_{\vec{h}} (|F_o| - K |F_c|)}{\sum_{\vec{h}} |F_o|^2} \quad (1.91)$$

Outro índice utilizado é o índice de discordância ponderado

$$R_w \text{ dado por: } R_w = \left| \frac{\sum_{\vec{h}} \omega_{\vec{h}} (|F_o| - K |F_c|)^2}{\sum_{\vec{h}} \omega_{\vec{h}} |F_o|^2} \right|^{1/2} \quad (1.92)$$

CAPÍTULO II

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

INTRODUÇÃO

Para medir as intensidades dos feixes difratados são utilizados basicamente dois métodos. Um deles, o fotográfico, que consiste na fotoativação dos grãos de brometo de prata numa emulsão e depois a conversão para grãos de prata livre por meio de um processo químico de revelação. A densidade ótica da prata livre é uma medida da quantidade de radiação que ativou o brometo de prata. O desenvolvimento de densitômetros automáticos capazes de digitalizar a densidade ótica de um filme inteiro tem estimulado o uso desta técnica especialmente nos casos em que a exposição demasiada à radiação danifica a amostra, como por exemplo, cristais de vírus [1].

Outra técnica 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 do raio-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 em disco ao mesmo tempo em que é medida, permite um processamento rápido dos dados através do uso de um computador.

Por volta de 1960 os difratômetros tornaram-se populares. No entanto, como já ressaltado, sofre a desvantagem de que só pode medir uma reflexão a cada passo o que pode trazer prejuízos em cristais de macromoléculas, que possuem um conjunto de dados da ordem de 10^4 para resoluções de 2 Å. Atualmente estes aparelhos têm se desenvolvido a ponto de medir até cinco reflexões simultaneamente.

Um método rápido para coleta de dados de estruturas de grande porte é utilização de radiação sincrotron [1].

O aparelho utilizado na solução das estruturas deste trabalho foi um difratômetro CAD-4 da Enraf-Nonius, cujas funções principais serão descritas mais adiante.

2.1. RELAÇÃO ENTRE O ESPAÇO RECÍPROCO E O FENÔMENO DE DIFRAÇÃO

Inicialmente, é importante fazer algumas considerações a respeito da geometria eo fenômeno de difração, baseado no conceito de espaço recíproco introduzido na secção (1.2.4).

As equações de Laue (1.39) podem ser reescritas na forma:

$$\vec{S}_h^+ \cdot \frac{\vec{a}}{h} = 1 \quad (2.1a)$$

$$\vec{S}_h^+ \cdot \frac{\vec{b}}{k} = 1 \quad (2.1b)$$

$$\vec{S}_h^+ \cdot \frac{\vec{c}}{l} = 1 \quad (2.1c)$$

subtraindo uma expressão da outra, obtém-se:

$$\vec{S}_h^+ \cdot \frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{b}}{k} = \vec{S}_h^+ \cdot \vec{d}_1 = 0 \quad (2.2a)$$

$$\vec{S}_h^+ \cdot \frac{\vec{a}}{h} - \frac{\vec{c}}{l} = \vec{S}_h^+ \cdot \vec{d}_2 = 0 \quad (2.2b)$$

$$\vec{S}_h \cdot \frac{\vec{b}}{k} - \frac{\vec{c}}{l} = \vec{S}_h \cdot \vec{d}_3 = 0 \quad (2.2c)$$

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 ($d_{hk\ell}$) deste plano à origem é dada pela projeção de qualquer um dos vetores $\vec{a}/h, \vec{b}/k, \vec{c}/l$ (Figura 250 na direção do vetor de espalhamento $\vec{S}_h$).

$$d_{hk\ell} = \frac{\vec{a}}{h} \cdot \frac{\vec{S}_h}{|\vec{S}_h|^2} = \frac{1}{|\vec{S}_h|} \quad (2.3)$$

Figura 26. Relação entre o vetor $\vec{S}_h$ e o plano $hk\ell$.

Os índices $hk\ell$ são chamados de índices de Miller, obtidos da intercepção do plano ABC com os três eixos cristalográficos. Eventualmente um destes infinitos planos, que se pode definir a partir da rede cristalina, representa uma fase cristalina.

A equação de Laue pode também ser escrita vetorialmente segundo a expressão (1.32) que é reescrita abaixo

$$\vec{k}_d - \vec{k}_i = \vec{S}_h^*$$

Os vetores $\vec{k}_d$ e $\vec{k}_i$ têm módulos iguais sendo representados na Figura 27. Observando a figura e utilizando propriedades geométricas conclui-se que:

$$|\vec{k}_d - \vec{k}_i| = \frac{2 \sin \theta_B}{\lambda} \quad (2.4)$$

Em termos de magnitude a equação vetorial de Laue pode ser escrita da seguinte forma, utilizando os resultados das expressões (2.3) e (2.4), temos:

$$2 d_{hkl} \sin \theta_B = \lambda \quad (2.5)$$

onde θ_B é conhecido como ângulo de "reflexão" ou ângulo de Bragg. Na Figura 27, temos a interpretação desta equação. O feixe difratado pode ser tratado como uma "reflexão" do feixe incidente por um conjunto de planos, representado pelo vetor $\vec{S}_h^*$, com distância interplanar d_{hkl} .

Figura 27. Lei de Bragg.

2.1.1. Lei de Bragg - Uma Visualização Prática

A expressão (2.5) pode ser reescrita na forma

$$\sin \theta_B = \frac{1/d_{hkl}}{2/\lambda} \quad (2.6)$$

Este resultado pode ser representado geometricamente como pode ser visto na Figura 28. Esta representação permite uma visualização simples da lei de Bragg que é muito útil do ponto de vista prático, para projetar dispositivos que tornem possível a identificação e medida da intensidade de vários feixes difratados.

Na Figura 28, temos em cristal, banhado por um feixe de raio-X de comprimento de onda λ , na direção $\overline{AO}$, cuja seção $\vec{a}^* \vec{b}^*$ do espaço recíproco está orientada paralelamente ao plano do papel. Define-se o ponto B como origem do espaço recíproco e a circunferência ou esfera em três dimensões, cujo corte pode ser visto na Figura 28, é chamada construção de Ewald.

Qualquer ponto que esteja nesta circunferência ou numa casca esférica (caso três dimensões), satisfaz a lei de Bragg e dá origem a um feixe difratado. Por exemplo, o ponto c' gera um feixe $\overline{BC}$ (figura 28) formando um ângulo $2\theta_B$ com a direção do feixe incidente.

A função desta construção (Figura 28) é definir a direção do feixe difratado, não havendo nenhuma distinção entre a direção $\overline{OD}$ ou $\overline{BC}$, podendo-se considerar o cristal centrado em O ou em B.

Dentre os métodos utilizados para registrar os feixes difratados pode-se citar os métodos fotográficos Weissenberg e Precissão; Este último muito utilizado para a coleta

Figura 28. Construção de Ewald

de dados em cristais de proteína [24].

Nesta parte, descreveremos rapidamente o método de Weissenberg e o outro método utilizando contadores, este último utilizado na coleta de dados das estruturas estudadas.

2.2. MÉTODO DE WEISSENBERG

Em 1924, K. Weissenberg propôs um método para registrar os feixes difratados por um monocristal, de tal forma que cada ponto do filme possa ser indexado [52]. Com este método, cada reflexão pode ser examinada individualmente permitindo a verificação de extinções sistemáticas que dão informações a respeito do grupo espacial.

O método de Weissenberg baseia-se na rotação de um cristal banhado por um feixe de radiação monocromática formando

do um ângulo ν com este eixo. Neste instrumento, orienta-se um eixo cristalino na direção paralela ao eixo de rotação. O filme é cilíndrico e também tem seu eixo paralelo ao eixo de rotação do cristal como pode ser visto na Figura 29A.

Pode-se compreender o processo de difração de raios X neste método usando a construção de Ewald (Figura 29).

Figura 29. Método de Weissenberg
segundo a construção de Ewald.

Ao rodar o cristal, outros pontos do espaço recíproco entram em condição de difração. Os pontos do espaço recíproco do tipo $hk\ell$ (29A) geram feixes com direção determinada em outras palavras formam um cone de difração. Quando este cone intercepta o filme cilíndrico indicado na figura, todas estas reflexões são impressas numa linha no filme (Figura 29B).

Usando-se fendas defletoras colocadas em posições especiais, como indica a Figura 30, 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 $hk\underline{n}$, $n = 1, 2, 3, \dots$. Dado o valor de ν_n é pos-

sível calcular n [52]. Se o filme for movimentado de modo sistemático acoplado com o movimento do cristal as reflexões $h k n$ que antes se concentravam numa linha, se espalham por todo o plano do filme como pode ser visto na Figura 31. 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.

Figura 30. Fenda defletora

nível-1

resultados

$$a = 16,0 \text{ \AA}$$

$$b = 7,4 \text{ \AA}$$

$$c = 5,8 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 90^\circ$$

$$\beta = 91^\circ$$

$$\gamma = 90^\circ$$

Figura 31. Fotografia de Weissenberg do
composto de fórmula química $C_{14}H_{15}N_3O_5$

2.3. DIFRATÔMETRO [53]

O difratômetro CAD-4 foi introduzido pela primeira vez na Reunião Internacional de Cristalografia em Stony Brook, 1969. 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 um aumento no espaço, possibilitando o uso de vários acessórios de baixa temperatura, células de alta e baixa pressão entre outras.

O aparelho pode ser visto nas Figuras 32 e 33. Na Figura 33, temos uma representação esquemática comparando a geometria Kappa com a geometria Euleriana. A característica específica do novo goniômetro é a introdução de um novo eixo chamado Kappa que intercepta o eixo ω formando um ângulo de 50° (Figura 32) com o eixo ω . O suporte do eixo phi está ligado ao eixo Kappa. O eixo phi intercepta o eixo Kappa e também forma um ângulo de 50° com o mesmo (Figura 32). Na posição zero (figura 32, 33) tanto o eixo phi quanto o eixo ômega são coincidentes. Os três eixos ω , k , ϕ se interceptam no centro do difratômetro, onde fica o cristal.

Figura 32. O goniômetro Kappa e seus graus de liberdade.

Figura 33. Posições do cristal nos goniômetros Kappa e convencionais.

O plano horizontal perpendicular ao eixo ω que contém o centro do difratômetro é chamado de plano de incidência. Neste plano, encontra-se o detetor, que gira em torno do eixo ω , e o feixe incidente. Este plano é chamado de plano de incidência, formado por X e Y onde todas as intensidades das reflexões são medidas (Figura 32).

2.3.1. Localização e Centragem das Reflexões

Pode-se usar um algoritmo que localiza e centra reflexões. A partir de uma posição θ , χ , ϕ inicial dada,

uma velocidade de varredura entre $20 - 240^{\circ} \text{ min}^{-1}$, tendo como critério um valor fixo para a relação intensidade / radiação de fundo. A rotina explora o espaço recíproco de forma sistemática em forma de incrementos ora em Chi ora em Teta formando uma espiral em torno da posição inicial no espaço chi-Teta.

A centragem de uma reflexão significa determinar a posição de reflexão. Ela envolve ajustar o cristal na melhor posição de reflexão e medir a intensidade nesta posição.

2.3.2. 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 do raio-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 XYZ da cabeça goniométrica. Por isto é necessário um conjunto de reflexões contendo os vetores de espalhamento $\vec{S}_h$, obtidos de uma varredura inicial, e a soma e a diferença de cada um dos vetores de espalhamento. Deste conjunto, três vetores são selecionados usando os seguintes critérios:

- a) o vetor de espalhamento com menor módulo V_1
- b) o vetor de espalhamento com menor módulo que satisfaça $V_1 \cdot V_2$, o mais próximo de zero
- c) o vetor de espalhamento de menor módulo V_3 que seja mais perpendicular possível de V_1 e V_2 .

Estes três vetores formam a base do espaço recíproco a partir da qual todas as reflexões são indexadas. Os índices são em geral fracionários, próximos de inteiros, e por meio de sucessivas recentragens, incluindo novos vetores de espalhamento pode-se obter uma cela unitária, direta ou recíproca, mais otimizada.

Conhecendo a orientação absoluta do sistema recíproco $a^*b^*c^*$ é possível posicionar qualquer vetor de espalhamento $\vec{S}_h$ 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 2:1. O perfil da reflexão tem a forma:

Figura 34. Perfil do feixe Difratado.

Na Figura 34, A e B são regiões que estão relacionadas à radiação de fundo. Sendo N_A , N_B , N_C o número de contagens nas regiões A, B e C respectivamente e ω a velocidade com que é feita a varredura, a intensidade da radiação é dada por:

$$I_O = \frac{\omega}{\omega_{\max}} [N_B - 2(N_A + N_C)] \quad (2.7a)$$

Com o desvio padrão

$$\sigma(I_O) = \frac{\omega}{\omega_{\max}} [N_B + 4(N_A + N_C)] \quad (2.7b)$$

onde: ω é a velocidade de varredura da reflexão

$\omega_{\max}$ é a velocidade de varredura máxima.

2.4. CÁLCULO DOS FATORES DE ESTRUTURA $|F_O(h)|$ E NORMALIZAÇÃO

Os valores de intensidade integrada (I_O) obtidos das medidas feitas pelo difratômetro representam em geral, a maior parte da informação física que se dispõe do cristal.

Todo o desenvolvimento subsequente dependerá da manipulação cuidadosa e inteligente dos dados de intensidade para que se possa extrair a informação contida nos mesmos. A manipulação preliminar dos valores de intensidade, 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 dos

dados". Pode-se então calcular os fatores de estrutura $|F'_0(\vec{h})|^{**}$ e $|F'_0(\vec{h})|$ que estão relacionados à intensidade observada pela relação:

$$I_c^*(\vec{h}) = |F'_0(\vec{h})|^2 \quad (2.8)$$

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

$$K = \frac{I_c}{I} = \frac{|F'_0(\vec{h})|^2}{|F_0(\vec{h})|^2} \quad (2.9)$$

Como será mostrado na seção (2.4.3), obtém-se um valor aproximado para o fator de escala k a partir de um gráfico de Wilson. Já em escala absoluta (aproximada) utilizando relações de simetria, as reflexões equivalentes são comparadas, calcula-se então um índice de consistência interna que terá um valor baixo quando a simetria dos dados estiver correta (R_{int}) (da ordem de 5%). Se os métodos diretos forem empregados na solução do problema é necessário normalizá-los através do processo descrito em 2.4.3.

2.4.1. Fatores que Afetam a Intensidade

2.4.1.1. Fator de Lorentz

* I_c representa a intensidade medida em que são levados em conta os fatores mencionados na seção 2.4.

** F' indica fatores de estrutura em escala arbitrária.

Como o cristal real é finito e imperfeito, com caráter mosaico, este difratará o raio-X incidente numa faixa angular pequena, centrada no ângulo de Bragg da reflexão. Quando este cristal é rodado, 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 (Figura 34). Pode-se então imaginar que não há um ponto no espaço recíproco, mas pequenos volumes centrados nos nós da rede recíproca. Desta forma, 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. Dependendo da geometria este fator assume valores particulares [54]. No caso do difratômetro CAD-4 pode-se mostrar que [54] a intensidade de medida de cada reflexão deve ser dividida pelo valor

$$L = 1/\sin^2 \theta_B \quad (2.10)$$

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

2.4.1.2. Fator de Polarização

Para o caso do feixe de raio-X com uma dada polarização pode-se deduzir que a onda espalhada é proporcional ao número de elétrons, ou seja, os elétrons espalham a radiação eletro-magnética segundo o modelo de Thomson [55].

$$\frac{I_o}{I} = \frac{e^4 \sin^2 \phi}{r^2 m_e^2 c^4} \quad (2.11)$$

Onde:

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

I_ϕ : 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.

Nos experimentos usuais de raio-X, o feixe não é polarizado. Desta forma, o campo elétrico incidente tem duas componentes, como pode ser visto na Figura 35.

Figura 35. Reflexão de um feixe de raio-X não polarizado.

Como a componente ϵ_0 não é polarizada, o vetor tem posição randômica, portanto, a intensidade de cada componente do campo é idêntica.

$$I_{ox} = I_{oz} = 1/2 I_o \quad (2.12a)$$

$$I_{ox} + I_{oz} = I_o \quad (2.12b)$$

A intensidade total refletida será

$$I_R = I_x + I_z = I \frac{e^2}{r m_e c^2}^2 \left(\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2} \right) \cos^2 2\theta \right) \quad (2.13)$$

O fator $\left(\frac{1}{2} + \left(\frac{1}{2} \right) \cos^2 2\theta \right)$ é chamado de fator de polarização.

2.4.1.3. Fator de Absorção

O raio-X é absorvido pela matéria. 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 pelo raio-X no cristal e do comprimento de onda λ [54].

No cristal o efeito total da absorção sobre a intensidade espalhada por elemento de volume dv , é reduzir a intensidade por um fator $e^{-\mu x}$ onde: μ é o coeficiente de absorção linear; $x = x_1 + x_2$ é o caminho que o feixe percorre dentro do cristal. Define-se o fator de transmissão como:

$$T_r = 1/v \int \exp[-\mu x] dv \quad (2.14)$$

integrada sobre todo o volume do cristal. Note que esta integração depende do ângulo azimutal da reflexão (ϕ) [54] e da forma do cristal. Para levar em consideração estes efeitos divide-se o valor medido da intensidade pelo fator de transmissão calculado para cada reflexão.

Figura 36. O caminho percorrido pela radiação espalhada por elemento de volume dv do cristal.

Para efetuar o cálculo de T_r 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, em que cada face do cristal seja indexada, e conhecer as dimensões do cristal. O coeficiente de absorção linear μ é calculado a partir da composição química, densidade e os coeficientes de absorção de massa (μ/ρ) de cada um dos elementos (valores tabelados [56]).

μ é expresso por:

$$\mu = G[P_1 (\mu/\rho)_1 + \dots + P_n (\mu/\rho)_A] \quad (2.15)$$

onde: n é o número de tipos diferentes de átomos, ρ é o volume específico do cristal.

$P_A, P_B, \dots, P_n$ são as frações em peso

G é a densidade do cristal.

2.4.1.4. Fator de Temperatura

Cada átomo na estrutura cristalina interage com um certo número de vizinhos em que atuam forças de diversos tipos. A estrutura completa do cristal corresponde ao arranjo de átomos que minimiza a energia potencial. Quando os átomos são deslocados fora da posição de equilíbrio eles experimentam uma força de restauração. A energia térmica, que em escala atômica está associada à vibração dos átomos em torno da posição de equilíbrio, afeta as coordenadas atômicas e conseqüentemente o padrão de difração.

As intensidades observadas num longo período de tempo correspondem a uma média temporal das intensidades em instantes sucessivos. Partindo da expressão do fator de estrutura (1.47), para deslocando pequenos em torno da posição de equilíbrio pode-se mostrar que o fator de espalhamento (1.48) deve ser multiplicado pelo fator [57]:

$$T = \exp \left[-8\pi^2 \langle u_{\vec{h}}^2 \rangle \frac{\sin^2 \theta_B}{\lambda^2} \right] \quad (2.16a)$$

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

$$T = \exp (-2\pi^2 \vec{h} \cdot \mathbf{U} \cdot \vec{h}) \quad (2.16b)$$

onde U é uma matriz simétrica 3 X 3

$$U = \begin{vmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{vmatrix} \quad (2.16c)$$

chamada de tensor térmico anisotrópico.

2.4.2. Cálculo de $|F'(\vec{h})|$ e $\sigma(F'(\vec{h}))$

A intensidade observada corrigida pelos fatores mencionados é dada por

$$I'_c(\vec{h}) = \frac{I'(\vec{h})^*}{L_p T_r} \quad (2.17a)$$

$$\sigma(I'_c) = \frac{I'_\sigma(\vec{h})}{L_p T_r} \quad (2.17b)$$

onde I'_c e $I'(\vec{h})$ são as intensidades corrigidas e observadas em escala relativa

onde I'_c é dado por (2.17a); $\sigma(I')$ por (2.17b); L por (2.10); P por (2.13b) e T_r por (2.15). Os fatores de estrutura em escala relativa são dados por:

$$|F'_o(\vec{h})| = [I'_c(\vec{h})]^{1/2} \quad (2.18a)$$

* I' indica intensidade de reflexão segundo uma escala arbitrária.

$$\sigma(F'_0(\vec{h})) = \frac{\sigma(I'_c(\vec{h}))}{2|F'_0(\vec{h})|} \quad (2.18b)$$

2.4.3. Fator de Escala e Normalização dos Fatores de Estrutura

O cálculo das amplitudes dos fatores de estrutura dependem da estimativa do valor esperado da intensidade I de cada reflexão (2.17a). A estimativa da intensidade esperada é feita com maior facilidade usando-se um "Gráfico de Wilson" (Wilson 1941 [35]). Neste, o fator de escala (A) e o fator de temperatura isotrópico T estão relacionados da seguinte forma:

$$A \bar{I}_h = \langle |F_h|^2 \rangle \exp[(-2 B^2 \sin^2 \theta) / \lambda^2] \quad (2.19a)$$

onde $\bar{I}_h$ é o valor médio da intensidade medida em função de $(\sin^2 \theta) / \lambda^2$, $\langle |F_h|^2 \rangle$ é o valor esperado da intensidade que é escrito como

$$\langle |F_h|^2 \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j f_k \exp[2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)] \right\rangle \quad (2.19b)$$

que é reescrito

$$\langle |F_h|^2 \rangle = \left\langle \sum_{j=1}^N f_j^2 \right\rangle + \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j f_k \exp[2\pi i \vec{h} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)] \right\rangle \quad (2.19c)$$

Tomando o logaritmo e rearranjando a expressão (2.19a), obtém-se:

$$\log \frac{I_h}{\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle} = - 2 B s^2 - \log A \quad (2.20)$$

Graficando o termo à esquerda da equação (2.20) em função de s , obtém-se o valor de B e A , o fator de temperatura e escala respectivamente que ajustam a melhor reta que passa pelos pontos plotados.

Pode-se introduzir informações a respeito da estrutura no valor de $\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle$.

De acordo com Main (1976) [58] toda a informação estrutural pode muitas vezes ser considerada como uma combinação de quatro situações típicas:

- a) nenhuma informação estrutural. Neste caso, as coordenadas atômicas são consideradas como variáveis randômicas.
- b) grupos atômicos com configuração conhecida mas orientação e posição desconhecidas.
- c) grupos atômicos com configuração e orientação conhecida, mas posição desconhecida.
- d) grupos atômicos corretamente posicionados.

Estes casos influenciam no valor de $\langle |F(\vec{h})|^2 \rangle$. Alterando o gráfico de Wilson (Figura 37), pode-se observar que quanto maior a quantidade de informação mais a curva tende a se linearizar.

Figura 37. Gráfico de Wilson para $C_{26}H_{29}N_4O_2$. a) nenhuma informação (-) estrutural; b) geometria conhecida com posição e orientação desconhecida (...); estrutura corretamente orientada mas posição desconhecida (---).

A partir da expressão (2.20), pode-se calcular $E's$ utilizando a expressão (1.53b) .

CAPÍTULO III

Estruturas Cristalinas dos Complexos de Európio, Neodímio e Perrenato com trans-1,4-ditianoo 1,4-dióxido, (TDTD)

INTRODUÇÃO

Os elementos conhecidos como lantanídeos ou terras raras com número atômico (Z) na faixa de 57-71, entre os quais se inclui o ítrio (Z = 39), são geralmente caracterizados pela presença de um ou mais elétrons na camada 4f junto com outros elétrons nas camadas 6s ou 5d. A valência normal dos íons de lantanídeo é 3+ [59]. O íon Ln^{+3} possui a configuração eletrônica de xenônio e os íons consecutivos na série somam sucessivamente 14 elétrons na sub camada 4f, como pode ser visto na Tabela IV [60].

TABELA IV

Algumas características dos Lantanídeos

Atomic number (Z)	Element (symbols)	Idealized configuration			Observed configuration*			Electro-negativity ^b	Atomic radii (Å)	Atomic volume ^c	Ionic radii M^{3+} (Å)	Ionization energy eV
		4f	5d	6s	4f	5d	6s					
57	La	0	1	2	0	1	2	1.08	1.69	22.5	1.061	5.61
58	Ce	1	1	2	1	1	2	1.08		20.69	1.034	
59	Pr	2	1	2	3	0	2	1.07		20.78	1.013	
60	Nd	3	1	2	4	0	2	1.07		20.60	0.995	6.3
61	Pm	4	1	2	5	0	2	(1.07)				
62	Sm	5	1	2	6	0	2	1.07	1.66		0.964	5.6
63	Eu	6	1	2	7	0	2	1.01	1.85	28.91	0.950	5.67
64	Gd	7	1	2	7	1	2	1.11	1.61	19.88	0.938	6.16
65	Tb	8	1	2	9	0	2	1.10		19.25	0.923	
					(or 8	1	2)					
66	Dy	9	1	2	10	0	2	1.10		19.03	0.908	
67	Ho	10	1	2	11	0	2	1.10		18.74	0.894	
68	Er	11	1	2	12	0	2	1.11		18.47	0.881	
69	Tm	12	1	2	13	0	2	1.11	1.56	18.15	0.869	
70	Yb	13	1	2	14	0	2	1.06	1.70	24.80	0.858	6.22
71	Lu	14	1	2	14	1	2	1.14	1.56	17.78	0.848	6.15

Embora o primeiro membro da série, o cério tenha sido identificado por volta de 1803 [60], só por volta de 1960 estes elementos atraíram a atenção de físicos e químicos [60]. Este fato se deve, entre outros motivos, pela dificuldade encontrada na sua separação e purificação. O desenvolvimento destas técnicas permitiu o estudo individual destes elementos. Dentre os estudos desenvolvidos neste campo de trabalho, encontra-se a análise sistemática de compostos de adição entre sais de terras raras e diversos ligantes [61] contribuindo para o conhecimento da química de coordenação destes compostos.

Neste trabalho, foram estudados os compostos com fórmula química

onde Ln = Pr, Nd, Eu.

Estes compostos contêm os grupos: trans - 1,4 - ditiano - 1,4 - dióxido (TDTD) que é um anel de seis membros com conformação em cadeira [62], como pode ser visto na Figura 39, e o ânion perrenato ReO_4 que é uma estrutura molecular em forma de um tetraedro (Figura 38).

Os complexos com lantanídeo foram preparados no Laboratório do Prof. Geraldo Vicentini, do Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química, Universidade de São Paulo, como descrito por Vicentini et al [63]. Os compostos não são higroscópicos e são praticamente insolúveis em água.

O estudo da coordenação destes compostos foi feita usando técnicas espectroscópicas e de difração de raio-X em monocristais. Ocorre que nestes compostos, a correlação en-

Figura 38. Ânion perrenato.

tre a estrutura e as características espectrais é particular -
mente complicada tornando difícil uma previsão somente com os
dados espectroscópicos. Para interpretar os resultaods quími -
cos e espectroscópicos e contribuir para a compreensão das
propriedades óticas, foram determinadas por difração de
raio-X, as estruturas mencionadas anteriormente. Na seção
(3.6), discutiremos os resultados espectroscópicos com base
nos resultados estruturais.

Figura 39. Conformação do grupo TDTD.

3.1. DADOS EXPERIMENTAIS

As experiências de difração de raio-X foram feitas no difratômetro CAD-4 da Enraf-Nonius utilizando cristais com forma aproximada de um paralelepípedo cujas dimensões estão indicadas na Tabela V. As dimensões das celas unitárias e matrizes de orientação para coleta de dados foram obtidas a partir de 25 reflexões. Parte destas reflexões foram obtidas por varredura automática (modo normal). Com estas reflexões iniciais, foi possível obter uma matriz de orientação aproximada, utilizada para encontrar as outras reflexões satisfazendo as condições: $\theta > 10^\circ$, $I > 3\sigma(I)$, cujos índices são homogeneamente distribuídos.

TABELA V

Principais Dados Cristalográficos dos Compostos de Neodímio (Nd), Praseodímio (Pr), e Európio (Eu).

composto	Pr	Nd	Eu
peso molecular	1572.5	1575.83	1583.55
sistema cristalino	ortorom.	ortorom.	ortorom.
a (Å)	16.900(5)	16.904(3)	16.892(1)
b (Å)	12.959(5)	12.945(4)	12.941(3)
c (Å)	17.83(1)	17.778(6)	17.675(5)
v (Å ³)	3904(4)	3889(3)	3863(2)
Den _c g cm ⁻³	2.675	2.691	2.722
grupo espacial	Pbcn	Pbcn	Pbcn
μ cm ⁻¹	105.08	106.36	109.75
F(000)	2947.7	2951.7	2963.7
λ (mo-K α) Å	0.71073	0.71073	0.71073

As medidas de intensidade dos feixes difratados para reflexões com θ na faixa indicada na Tabela VI, foram feitas usando a técnica de varredura $\omega/2\theta$ com as velocidades de varredura máxima e mínima indicadas na Tabela VI. A radiação utilizada foi de linha $K\alpha$ do Mo, monocromatizada por um cristal de grafite, ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$).

A densidade para estes compostos está na faixa de $2.0 - 3.0 \text{ g cm}^{-3}$ [65]. Baseado neste valor, o número de fórmulas químicas por cela unitária (Z) é igual a quatro. Os fatores de absorção calculados pela expressão (2.14) são dados na Tabela V.

TABELA VI

Parâmetros usados na medida é o número de reflexões coletadas.

Estrutura	Pr	Nd	Eu
Faixa de θ	$0 < \theta \leq 25$	$0 < \theta \leq 22$	$0 < \theta \leq 21$
Faixa H :	3-15	3-13	1-13
Faixa K :	0-20	0-17	0-17
Faixa L :	0-21	0-18	0-17
Max. vel. min^{-1}	8.0	8.0	8.0
Min. vel. min^{-1}	2.4	2.4	2.4
Refl. padrão	262	118	359
nº de refls.	4910	3542	2625
nº de refls. independentes	3440	2285	2066
nº de refls. $I > 3\sigma(I)$	1980	1500	1296
R_{int}	4.9 %	2.9 %	6.4 %

As reflexões padrões (Tabela VI) mantiveram-se constantes em todos os três experimentos com uma variação máxima de 2%. Nos três experimentos, foram coletados um octante do espaço recíproco, incluindo as extinções sistemáticas que não eram conhecidas a priori. O número de reflexões coletadas e o número de reflexões com intensidade I maior que $3 \times \sigma(I)$ (onde $\sigma(I)$ é o desvio padrão de intensidade) é dado na Tabela VI.

Os módulos dos fatores de estrutura com os seus respectivos desvios padrão foram obtidos a partir dos valores das intensidades dos feixes difratados calculado pela expressão (2.18a) e (2.18b). Estes fatores foram corrigidos pelos fatores de Lorentz e polarização. Os conjuntos de reflexões independentes foram obtidos tomando a média entre as reflexões equivalentes (seção 3.2.) O índice de consistência interna dos dados R_{int} , definidos na seção (3.2) foi calculado para os três conjuntos de dados (Tabela VI).

3.2. ANÁLISE DOS DADOS E DETERMINAÇÃO DO GRUPO ESPACIAL

A comparação dos dados k , k , λ , $F(h)$ e os parâmetros da cela unitária das três estruturas, revela o isomorfismo estrutural dos três compostos. Após correção por absorção, justificada pelo alto valor do coeficiente de absorção μ , escolheu-se o composto contendo neodímio para prosseguir na solução do problema, pois apresentou a melhor correção eq. (2.17) os fatores de transmissão máximos e mínimos foram respectivamente: 0.2708 e 0.1314.

O grupo espacial (Figura 40), uma combinação de elementos de simetria com translação como: planos de deslizamento e eixos helicoidais, causam no padrão de difração a ausência de

certas classes de reflexões. Estas ausências são chamadas de extinções do grupo espacial, tabuladas para todos os grupos espaciais [8]. Como exemplo, consideremos o grupo espacial P_{bcn} em que cada átomo pode ocorrer 4 ou 8 vezes na cela unitária, a depender de sua posição, devido às operações associadas ao grupo espacial, indicadas na Figura 40.

A expressão geral do fator de estrutura pode ser reescrito na forma:

$$F(\vec{h}) = \sum_{\substack{j \text{ átomos in-} \\ \text{dependentes}}} f_j \sum_{\substack{k \text{ posições in-} \\ \text{dependentes}}} \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{r}_k) \quad (2.21)$$

onde os átomos independentes são aqueles da unidade assimétrica, uma região da cela unitária em que qualquer operação de simetria, atuando num ponto qualquer deste volume, leva este ponto para fora deste volume.

Explicitando a 2a. soma em (2.21), indicada por G , temos

$$G = \exp[2\pi i(hx + ky + lz)] + \exp[-2\pi i$$

$$(hx + ky + lz)] + \exp[2\pi i$$

$$\left(\frac{h}{2} - hx + \frac{k}{2} - ky + \frac{1}{2} + lz \right) +$$

$$\exp[-2\pi i \left(-\frac{h}{2} - hx - \frac{k}{2} - ky - \frac{1}{2} + lz \right) + \dots$$

$$\dots\dots\dots (2.22a)$$

Ou

$$G = 2 \cos[2\pi(hx + ky + lz)] + 2 \exp[2\pi i$$

$$\left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2}\right)] \cos\pi(lz - hx - ky) +$$

$$+ 2 \exp[2\pi i \left(\frac{h}{2} + \frac{k}{2}\right)]$$

$$\cos 2\pi(hx - ky - lz) + 2 \exp[2\pi i \frac{l}{2}]$$

$$\cos 2\pi(-hx + ky - lz) \quad (2.22b)$$

para reflexões do tipo h00 pode-se reescrever G na forma

$$G = 4 \cos[2\pi hx] (1 + \exp \pi 2 i h)$$

$$= 8 \cos 2\pi hx \quad l = 2n$$

$$= 0 \quad l = 2n + 1 \quad (2.22c)$$

ou seja, $F(h,0,0) = 0$ para l ímpar é uma extinção sistemática. Outros tipos de extinções sistemáticas correspondentes a este grupo podem ser encontradas na Figura 37.

A simetria dos grupos espaciais implica também que teremos certas famílias de "planos cristalinos" relacionados por elementos de simetria do grupo. As reflexões correspondentes a estes planos terão mesma intensidade. Para o grupo P_{bcn} temos

por exemplo: $F(h, k, \ell) = F(\bar{h}, \bar{k}, \bar{\ell}) = F(\bar{h}, k, \ell) = F(h, \bar{k}, \ell) = F(h, k, \bar{\ell})$ para $h + k = 2n$ e $\ell = 2n$ entre outras [8].

O conjunto de dados apresentou as seguintes condições para a presença de uma reflexão:

$$\begin{array}{lll} h & 0 & \ell : \ell \text{ par} \\ 0 & k & \ell : \ell \text{ par} \\ h & k & 0 : h + k \text{ par} \\ h & 0 & 0 : h \text{ par} \\ 0 & k & 0 : k \text{ par} \end{array}$$

O grupo espacial compatível com estas condições é P_{can} . A transformação dos eixos cristalográficos para o grupo espacial equivalente, P_{bcn} (nº 60) na tabela internacional [8], pode ser feita mediante uma simples troca dos índices k por h , no conjunto de dados.

Uma medida de qualidade dos dados de intensidade pode ser obtida calculando um índice de consistência interna dos dados definidos como: [64]

$$R_{int} = \frac{\sum_a |N \sum_b \omega (F(\text{médio}) - F)^2|^{1/2}}{\sum_a (N - 1) \sum_b \omega F^2} \quad (2.23)$$

Onde

$\sum_a$... soma sobre todas as reflexões independentes

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

N ... número de reflexos equivalentes

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

$\omega = \frac{1}{\sigma^2(F)}$... peso aplicado a cada valor de F que leva em conta a precisão de medida.

Para os dados do composto de neodímio obteve-se um valor final para $R_{int} = 2.9\%$.

As características do grupo espacial P_{bcn} são reproduzidas na Figura 40. Na Figura 40b temos todas as operações de simetria do grupo, cujos símbolos representam:

$\rightarrow$: eixo helicoidal de ordem 2; o número ao lado dá a altura do eixo em relação ao plano do papel em unidades fracionárias

$\rightarrow$: eixo de ordem 2

(a) - - - - -

—————

(b)

(c) : planos de deslizamento com deslocamentos

(a) $1/2$ em $\vec{c}$

(b) $1/2$ em $\vec{b}$

(c) $1/2$ em $\vec{a}$ e $1/2$ em $\vec{b}$.

Orthorhombic $m m m$

$P 2_1/b 2/c 2_1/n$

No. 60

$Pbcn$
 D_{2h}^{14}

Number of positions, Wyckoff notation, and point symmetry			Co-ordinates of equivalent positions		Conditions limiting possible reflections
					General:
8	d	1	$x, y, z;$	$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z;$	$hkl:$ No conditions
			$\bar{x}, \bar{y}, \bar{z};$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z;$	$0kl:$ $k=2n$
			$\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z;$	$\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z;$	$h0l:$ $l=2n$
			$\bar{x}, \bar{y}, \frac{1}{2}-z;$	$x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z.$	$hk0:$ $h+k=2n$
					$h00:$ $(h=2n)$
					$0k0:$ $(k=2n)$
					$00l:$ $(l=2n)$
Special: as above, plus					
4	c	2	$0, y, \frac{1}{4};$	$0, \bar{y}, \frac{3}{4};$	$hkl:$ $h+k=2n$
			$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{4};$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{3}{4}.$	
4	b	$\bar{1}$	$0, \frac{1}{2}, 0;$	$0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2};$	$hkl:$ $h+k=2n; l=2n$
			$\frac{1}{2}, 0, 0;$	$\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}.$	
4	a	$\bar{1}$	$0, 0, 0;$	$0, 0, \frac{1}{2};$	
			$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0;$	$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}.$	

Figura 40. Dados principais do grupo espacial P_{bcn} (nº 60).

3.3. 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. No caso particular dos complexos de lantanídeos, a característica mais relevante é a presença de átomos pesados. Mas só a existência destes não é um critério satisfatório sufi

ciente para que optemos pelo uso da função de Patterson. Devemos examinar qual o número de átomos pesados e, se possível, alguma característica peculiar que pode ser revelada por uma análise preliminar da função de Patterson. Após estas observações, é possível optar ou não pelo uso da função de Patterson ou escolher outro procedimento.

Na estrutura que estudamos, a composição química revela a existência dos átomos de rênio ($z = 75$) e lantanídeos (praseodímio ($z = 59$), neodímio ($z = 60$) ou európio ($z = 63$)). Como sabemos, a fórmula química e o número de fórmulas por cela unitária ($z = 4$) concluímos que há 12 átomos de rênio e 4 átomos de lantanídeos por cela unitária.

No grupo espacial P_{bcn} há 8 posições gerais e três tipos de posições especiais cuja simetria pontual é 2 ou $\bar{1}$.

O problema: encontrar as coordenadas atômicas (x/a , y/b , z/c) dos átomos de rênio e lantanídeo, pode ser formulado da seguinte maneira; qual a distribuição destes átomos nas 8 posições gerais e 4 posições especiais da cela unitária?

Se houver um átomo em posição geral, necessariamente teremos mais 7 outros relacionados por operações de simetria do grupo espacial. Para as posições especiais, teremos mais três outras posições, relacionadas a primeira por operações de simetria. O número de distribuições compatíveis com estes vínculos são dois:

- a) Todos os átomos de rênio em posição especial (simetria 2 ou $\bar{1}$);
- b) Um átomo de rênio em posição geral e outro em posição especial.

Em ambas as distribuições necessariamente o átomo de

lantanídeo encontra-se em posição especial, fato este justificado pelo número de ocorrência destes na cela unitária (quatro).

O mapa de Patterson (Tabela VII) calculado pela expressão (1.79) apresenta algumas características relevantes. Inicialmente distinguimos quatro grupos distintos de picos, do ponto de vista de sua altura. A primeira região do pico *2 ao *7 que atribuímos representar distâncias interatômicas relacionando átomos de $\text{Re}(\text{Re} - \text{Re})$. A segunda região do pico *8 ao *12, representando distâncias interatômicas relacionadas a átomos de rênio e lantânio ($\text{Re} - \text{Ln}$). A terceira região próxima ao pico *12 representando distâncias interatômicas do tipo ($\text{Ln} - \text{Ln}$). Finalmente, a última região mais baixa do pico 12, relacionados aos outros tipos de vetores interatômicos.

A primeira informação que podemos obter do mapa de Patterson é a posição especial em que se encontra o átomo de lantanídeo já que necessariamente este está numa posição especial. Para a posição especial com simetria $\bar{1}$ os picos interatômicos entre os quatro átomos relacionados por simetria são do tipo

$$\text{Para } \bar{1}: (0,0,1/2); (1/2, 1/2, 0); (1/2, 1/2, 1/2)$$

Observando a região 3 do mapa (Tabela VII) não observamos o padrão acima. Concluimos então, que o lantanídeo está em posição de simetria 2 montado num eixo de ordem 2 ao longo da direção cristalina $\vec{b}$.

Uma informação importante é obtida pela interpretação do pico *10. Este indica, pela sua altura, um vetor interatômico entre os átomos de rênio e lantanídeo, na direção do eixo $\vec{b}$. Como o lantanídeo encontra-se no eixo $\vec{b}$ deduzi

mos que um átomo de rênio também deve estar montado num eixo de simetria 2, na direção de $\vec{b}$. Devemos notar que só há um pico do tipo $\star_{10}$. Caso outros átomos de rênio estivessem em posição especial deveríamos observar mais picos com esta característica.

TABELA VII

Mapa de Patterson com os dados do composto contendo neodímio

Pico	Altura	x/a	y/b	z/c
1	848	0.0000	0.0000	0.0000
2	450	0.0000	0.5000	0.5000
3	273	0.5000	0.5000	0.0000
4	248	0.5000	0.5000	0.4595
5	224	0.4280	0.5000	0.0000
6	210	0.5000	0.0000	0.0405
7	207	0.0420	0.0000	0.5000
8	140	0.0000	0.0811	0.5000
9	133	0.5000	0.4201	0.5000
10	132	0.0000	0.3375	0.0000
11	123	0.5000	0.1651	0.0000
12	116	0.4579	0.0000	0.4570
13	98	0.2712	0.1288	0.2295
14	95	0.2285	0.3718	0.2297
15	93	0.2278	0.1179	0.2711
16	91	0.2713	0.3814	0.2713
17	81	0.2661	0.0454	0.2678
18	80	0.0000	0.2558	0.5000
19	79	0.2631	0.4625	0.2302
20	78	0.5000	0.2440	0.5000

Baseado nesta informação, podemos calcular as coordenadas fracionárias a partir do mapa de Patterson. Os picos interatômicos relacionados a átomos de lantanídeo na cela unitária do tipo:

$$\text{simetria 2: } (0, 2y_{\text{Ln}}, 1/2)^* ;$$

$$(1/2, (1/2) \pm (1/2)y_{\text{Ln}}, 1/2)^*$$

* obtidos a partir das posições especiais da Figura 40.

Os picos * 18 e * 20 satisfazem este padrão e a partir deles, podemos calcular os valores possíveis para as coordenadas fracionárias do lantanídeo.

$$x_{\text{Ln}} = 0$$

$$y_{\text{Ln}} = \pm 0.1236$$

$$z_{\text{Ln}} = 0.25$$

As coordenadas fracionárias do átomo de rênio em posição especial (Ree) podem ser calculadas usando o pico * 10

$$y_{10} = y_{\text{ree}} - y_{\text{Ln}} = 0.3359$$

As soluções para y_{Ree} são:

$$y_{\text{Ree}} = \pm 0.2123$$

Enquanto que

$$x_{\text{Ree}} = 0$$

e

$$z_{\text{Ree}} = 0.25$$

Note que em ambos os casos, o cálculo das coordenadas de um dos átomos implica no conhecimento das coordenadas dos outros 3 por operações de simetria.

Resta determinar as coordenadas fracionárias dos outros átomos de rênio. Observando a região 1 não vemos nenhum pico do tipo $(0, y, 0)$ indicando que não há mais que um átomo de rênio em posição especial. Logo, o outro átomo de rênio está em posição geral gerando por operações de simetria outros 7 átomos.

Temos assim, os 12 átomos de rênio da cela unitária. Os picos interatômicos dos átomos de rênio relacionados por simetria são do tipo:

$$a) (1/2, 1/2, (1/2) \pm 2z_{\text{Reg}})$$

$$b) ((1/2) \pm 2x_{\text{Reg}}, 1/2, 0)$$

$$c) (0, \pm 2y_{\text{Reg}}, 1/2)$$

No mapa de Patterson os picos *4 e *5 se enquadram neste padrão (picos a e b respectivamente). O pico do tipo c ocorre neste caso para uma posição particular $y_{\text{Reg}} = 0.25$.

As coordenadas fracionárias do átomo de rênio tem os seguintes valores compatíveis com a informação do mapa de Patterson:

x_{Reg}	y_{Reg}	z_{Reg}
± 0.272	± 0.25	± 0.479
± 0.228	± 0.25	± 0.21

Fazendo uma síntese de Fourier diferença, seção 1.3.3., e usando as coordenadas fracionárias calculadas, a solução que apresentou o menor índice de discordância entre F_c e F_o expressão (1.87), foi a seguinte:

átomo	x/a	y/b	z/c
Reg	0.27	0.25	0.48
Ree	0.0	-0.21	0.25
Ln	0.0	0.13	0.25

Índice de discordância $R = 28\%$.

É interessante observar que os átomos em posição especial só contribuem com interferência construtiva para as reflexões do tipo h, k, l com $h + k + l$ par. Isto implica que o cálculo do fator de estrutura somente com estes átomos (lantanídeo e rênio), apesar dos mesmos terem uma alta densidade eletrônica não diminuirá significativamente o índice de discordância R .

Dentre os átomos a serem localizados, o enxôfre figura como o mais pesado e será o pico mais alto na síntese de Fourier diferença feita com os átomos de rênio e lantanídeo.

Sucessivos mapas de Fourier foram calculados para localizar os átomos restantes incluindo os hidrogênios.

Durante o refinamento da estrutura, surgiu uma peculiaridade com os oxigênios ligados ao rênio localizado em posição especial (simetria 2). Como o rênio está ligado a quatro oxigênios, formando um tetraedro que tem um dos vértices localizado no eixo de ordem 2, o grupo perrenato está numa configuração incompatível com a simetria local, ocorrendo o que se chama de desordem ocupacional. O tetraedro estará em posições diferentes em cada cela unitária, posições estas relacionadas por uma operação de simetria 2. Como o raio-X "vê" uma média das posições atômicas na cela unitária encontramos, no mapa de Fourier diferença, dois tetraedros com os oxigênios do rênio nos seus vértices. Um dos vértices do tetraedro está localizado no eixo de simetria 2, entre o átomo de rênio e o átomo de lantanídeo, os outros três estão desordenados. Durante o refinamento o número de ocupação destes átomos foi fixado em 0.5.

O refinamento das três estruturas isomorfas apresentou os seguintes valores para os índices de discordância R e R_w definidos na seção (1.4), considerando fatores de temperatura anisotrópicos para os átomos de rênio e lantanídeo.

Estrutura	Pr	Eu	Nd
R	0.074	0.062	0.061
R_w	0.078	0.065	0.064
p	0.001	0.002	0.001
correção			
por absorção	não	não	sim

O refinamento foi feito minimizando a expressão:

$$\Sigma \omega (|F_o| - |F_c|)^2$$

$$\text{Com } \omega = 1/[\sigma^2(F_o) + p |F_o|^2]$$

onde o valor de p é indicado na página anterior.

Os fatores de espalhamento para os átomos, com exceção do hidrogênio, foram aqueles utilizados por Cromer & Mann (1968) [66] com correções para dispersão anômala de Cromer & Liberman (1970) [67]. Para os átomos de hidrogênio usou-se os dados de Stenary, Davidson & Simpson (1965). [68]

3.4. Descrição e Caracterização das Estruturas

Os parâmetros posicionais e os fatores de temperatura finais para os átomos de uma das estruturas encontra-se na Tablea XII do Apêndice A. (Eu). As distâncias interatômicas e ângulos dos grupos TDTD e o perrenato nas Tabelas XIII e XIV do Apêndice A. (Eu). A listagem final dos fatores de estrutura observados e calculados, posições dos hidrogênios e fatores de temperatura anisotrópicos encontram-se no Apêndice A.

A coordenação em torno do átomo de lantanídeo (Eu, Nd, Pr) pode ser vista na Figura 41. Pode-se observar que um dos átomos de rênio e outro de lantanídeo estão localizados num eixo de simetria C_2 . Ambos estão coordenados através de um dos oxigênios do perrenato, situado no mesmo eixo. Os outros três oxigênios do anion perrenato estão descoordenados.

O poliedro de coordenação é aproximadamente um anti prisma quadrado distorcido, tendo uma simetria próxima a C_{4v} e simetria real (cristalográfica) C_2 .

Figura 41. Estrutura da coordenação em torno do átomo de lantanídeo (Nd, Eu, Pr). O símbolo (') indica átomos relacionados pelo eixo de ordem R.

As moléculas de água, relacionadas em pares pelo ei xo de simetria 2 formam a base quadrada, distorcida, não enca-
puzada. A outra base, encapuzada, é formada por dois grupos
TDTD, cristalograficamente independentes e os seus equivalen -
tes relacionados pela operação de simetria do eixo 2. Um dos
grupos independentes encontra-se em posição geral, tendo um de
seus oxigênios descoordenados. O outro grupo TDTD está situado
num centro de simetria e os seus oxigênios coordenam cátions
 Ln^{+3} vizinhos formando uma ponte entre estes. As pontes se su
cedem gerando cadeias infinitas e paralelas na direção crista-
lográfica $\vec{c}$. A projeção de uma destas cadeias poliédricas po-
de ser vista na Figura 42. Os poliedros adjacentes, na cadeia,
estão relacionados por uma operação de inversão em relação ao
centro de simetria, onde se encontra o grupo TDTD que forma a
ponte. Na Figura 43, pode-ser ver uma projeção do poliedro de
coordenação evidenciando os grupos TDTD coordenados.

A estrutura possui dois grupos descoordenados: um
anion perrenato em posição geral e um grupo TDTD situado num
centro de simetria.

A caracterização da simetria local em torno do lantani
nídeo é feita identificando o politipo favorável num sistema
de nove pontos (os vértices do poliedro), localizados numa cas-
ca esférica de raio igual a distância média entre os oxigênios
e o cátion Ln^{+3} , levando-se em conta apenas interações repulsi-
vas entre os vértices [69]. Minimizando a energia repulsiva,
e escrita na forma:

$$E = Q \sum r_{ij}^{-n} \quad (n = 1, 2, \dots, 6; i \neq j)$$

onde r_{ij} é a distância entre dois vértices do poliedro
Q é uma constante dimensional.

encontra-se dois arranjos de maior simetria: C_{4v} e D_{3h} . Segundo o modelo, dentre estas a configuração de mínima energia é a D_{3h} [69].

Na Tabela VIII compara-se os ângulos diédricos entre as faces triangulares das três estruturas isomorfas com os valores obtidos através do modelo descrito.

TABELA VIII

Ângulos diédricos entre as faces triangulares do poliedro com simetria C_{4v} (valores teóricos obtidos por Gugenberger e Muetterties (1976) [69] segundo o modelo da esfera rígida discutido no texto.

Plano		Plano	Ângulos diédricos			valores
			Ln=Pr	Ln=Nd	Ln=Eu	ideais
0(4)0(21)0(12)	-	0'(4)0(12)0'(21)	166.9	164.9	164.4	163.5
0(21)0'(5)0'(12)	-	0(12)0(5)0'(21)	153.3	152.9	151.9	163.5
0(4)0(21)0'(5)	-	0(5)0'(21)0'(4)	144.3	146.6	145.3	128.2
0(4)0(5)0(12)	-	0'(4)0'(5)0'(12)	143.4	144.8	146.0	128.2
0(4)0(5)0'(4)0'(5)-0(12)0(21)0'(12)0'(21)			0.0	0.0	0.0	0.0

*
o símbolo (') indica átomos relacionados pelo eixo de ordem 2
que passa pelo centro do poliedro

Figura 42. Cadeia poliédrica na direção $\vec{c}$; as linhas (=) indicam distâncias de coordenação e distâncias interatômicas; as linhas (-) indicam o poliedro. O símbolo (') indica átomos relacionados por simetria.

Figura 43. Projeção do poliedro ao longo do eixo cristalográfico $\vec{b}$ mostrando os grupos TDTD coordenados. O símbolo (') indica átomos relacionados por si metria.

Os valores médios das arestas características do antiprisma quadrado com chapéu (AQC), normalizado pela distância média entre o cátion Ln^{+3} e os oxigênios que o coordenam, são dados na Tabela IX. As arestas características do AQC são dadas na Tabela X.

Os dados das Tabelas VIII e IX indicam uma coordenação aproximadamente AQC. Deve-se observar que a base formada pelos oxigênios $\text{O}(4)\text{-O}(5)\text{-O}'(5)\text{-O}'(4)$ não é exatamente plana, no entanto, o plano médio que passa por estes átomos é exatamente perpendicular ao eixo cristalográfico b . O ângulo entre os planos formados pelos átomos $\text{O}(4)\text{-O}(5)\text{-O}'(5)\text{-O}'(5)$ e $\text{O}'(4)\text{-O}'(5)\text{-O}(5)$ ou $\text{O}(5)\text{-O}(4)\text{-O}'(4)$ e $\text{O}'(5)\text{-O}(4)\text{-O}'(4)$ é de 7.8° e 8.1° respectivamente.

TABELA IX

Parâmetros de Forma Definidos por
Drew (1977) [70]

	Valores observados			valores teóricos
	$\text{Ln}=\text{Pr}$	$\text{Ln}=\text{Nd}$	$\text{Ln}=\text{Eu}$	
c	1.13	1.12	1.12	1.13
s1	1.28	1.27	1.26	1.32
s2	1.16	1.17	1.17	1.13
l	1.18	1.18	1.17	1.18

Para passar da configuração C_{4v} , para D_{3h} ocorre um alongamento da distância entre $\text{O}(71)$ e $\text{O}(5)\text{-O}'(5)$ ou

0(71) e 0(4) - 0'(4) na direção b . O ângulo entre os planos 0(4) - 0'(5) e 0'(4) - 0'(5) - 0(5), denotado por θ , é utilizado com um valor discriminante para aferir a transição entre C_{4v} e D_{3h} [70]. No caso das estruturas estudadas, este ângulo (θ), indica uma distorção da configuração ideal C_{4v} em direção a outra D_{3h} , chamada de prisma triangular tri encapuzado (TCTP). Este fato pode ser compreendido mais facilmente observando-se a Figura 43. Na Figura 43b a diminuição da distância entre o segmento $\overline{43}$ e o ponto 9, ou o segmento $\overline{52}$ e o ponto 7, ou o segmento $\overline{68}$ e o ponto 1, por meio de uma "compressão" ocasiona uma transformação de D_{3h} a C_{4v} . No caso discutido neste trabalho, ocorre o oposto, um estiramento da distância entre o segmento $\overline{0404'}$ e 071, ou seja, uma distorção em direção a configuração D_{3h} .

Figura 44.. Transformação entre as configurações C_{4v} e D_{3h} características de compostos com número de coordenadas nove.

TABELA X

o

Distâncias interatômicas em (Å) para as três estruturas isomorfas (o nome das arestas foi dado segundo Drew (1977) [70]).

	Ln=Pr	Ln=Nd	Ln=Eu
Ln-O(4)	2.55(2)	2.56(2)	2.52(2)
Ln-O(5)	2.58(2)	2.58(2)	2.55(2)
Ln-O(12)	2.49(2)	2.48(2)	2.41(2)
Ln-O(21)	2.43(2)	2.40(2)	2.36(2)
Ln-O(71)	2.62(3)	2.61(3)	2.60(3)
aresta do tipo c			
O(71)-O(12)	2.84(3)	2.81(2)	2.77(2)
O(71)-O(21)	2.85(2)	2.82(2)	2.80(2)
aresta do tipo s1			
O(12)-O(21)	3.19(2)	3.14(2)	3.09(2)
O(12)-O'(21)	3.27(2)	3.24(2)	3.16(3)
aresta do tipo s2			
O(4)-O(5)	2.95(2)	2.95(2)	2.90(3)
O(4)-O'(5)	2.92(3)	2.94(2)	2.90(3)
aresta do tipo l			
O(4)-O'(12)	3.25(2)	3.24(2)	3.16(3)
O(4)-O(21)	2.85(2)	2.81(3)	2.79(3)
O(5)-O(12)	2.74(3)	2.75(2)	2.70(3)
O(5)-O'(21)	3.06(2)	3.07(2)	2.99(3)

3.5. Resultados Espectroscópicos

Nos estudos espectroscópicos dos compostos contendo lantanídeos explora-se as características de fluorescência do Ln^{+3} [71]. O espectro de emissão do ion trivalente de lantanídeo resulta de transições infra-4f, de caráter predominante de dipolo elétrico embora a radiação de dipolo magnético seja também responsável pela intensidade das linhas do espectro observado. Para o ion livre as transições de dipolo elétrico entre os estados da mesma configuração 4f são estritamente proibidas. Desta forma, o espectro observado deve ser explicado em termos das interações do ion com o campo ligante. O efeito do campo ligante é remover a degenerescência J dos vários termos $2S+1L_J$ dando origem a estrutura hiperfina das linhas de emissão. A extensão com que a degenerescência é removida dependerá da força do campo e de sua simetria [72]. A pequena quebra das linhas de emissão que caracteriza o Eu^{+3} é útil para estabelecer a simetria local do ion no complexo. Na Tabela XI, calculada por Fosberg [73], estendida por Castellano para o grupo D_{4d} [74], temos a atividade das transições do nível não degenerado 5D_0 para o nível degenerado 7F_j ; para diversos tipos de simetria local.

No trabalho de Escoralick, Zinner, Vicentini et al., foi estudado o espectro de fluorescência do complexo de európio. Este espectro, que reproduzimos na Figura 45, mostra uma banda fraca correspondente à banda $^5D_0 \rightarrow ^7D_0$; dois picos pouco resolvidos a 16872 cm^{-1} e 16925 cm^{-1} correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e uma outra banda a 16340 cm^{-1} com dois ombros a 16320 cm^{-1} e 16135 cm^{-1} e 16235 cm^{-1} atribuída $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Comparando-se as bandas observadas com a Tabela de Fosberg, vemos que se pode indicar a simetria C_{4v} . No entanto, este resultado não é fácil de se obter, sem os resultados es-

truturais. Veremos mais adiante alguns casos em que o espectro é muito mais ambíguo na indicação da simetria local em torno do ion Ln^{+3} .

A análise do espectro de infravermelho do composto indicou que há grupos $\text{S} + \text{O}$ coordenados, não sendo possível afirmar nada sobre possíveis pontes, formadas por grupos TDTD.

Figura 45. Espectro de Emissão do Composto de európio a 77K.

TABELA XI

Desdobramentos dos níveis 7F_j e atividades das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ para o ion Eu(III) em campos ligantes sem centro de simetria [73]

Simetria	J=0	J=1	J=2	J=3	J=4
	Γ^b DE DM	Γ DE DM	Γ DE DM	Γ DE DM	Γ DE DM
$\emptyset$	$A_1 \dots$	$T_1 \dots$	$E \dots$ $T_2 \dots$	$A_2 \dots$ $T_1 \dots$ $T_2 \dots$	$A_1 \dots$ $E \dots$ $T_1 \dots$ $T_2 \dots$
T_d	$A_1 \dots$	$T_1 \dots$	$E \dots$ $T_2 \dots$	$A_2 \dots$ $T_1 \dots$ $T_2 \dots$	$A_1 \dots$ $E \dots$ $T_1 \dots$ $T_2 \dots$
D_4	$A_1 \dots$	$A_2 \dots$ $E \dots$	$A_1 \dots$ $B_1 \dots$ $B_2 \dots$ $E \dots$	$A_2 \dots$ $B_1 \dots$ $B_2 \dots$ $2E \dots$	$2A_1 \dots$ $A_2 \dots$ $B_1 \dots$ $B_2 \dots$ $2E \dots$
D_3	$A_1 \dots$	$A_2 \dots$ $E \dots$	$A_1 \dots$ $2E \dots$	$A_1 \dots$ $2A_1 \dots$ $2E \dots$	$2A_1 \dots$ $A_2 \dots$ $3E \dots$
D_{3h}	$A_1 \dots$	$A_2 \dots$ $E' \dots$	$A_1 \dots$ $K_2 \dots$ $E' \dots$ $E'' \dots$	$A_2 \dots$ $E' \dots$ $A_1' \dots$ $K_2' \dots$ $E'' \dots$	$A_1 \dots$ $3E' \dots$ $A_1' \dots$ $K_2' \dots$ $E'' \dots$
D_{2d}	$A_1 \dots$	$A_2 \dots$ $E \dots$	$A_1 \dots$ $B_1 \dots$ $B_2 \dots$ $E \dots$	$A_2 \dots$ $B_1 \dots$ $B_2 \dots$ $2E \dots$	$2A_1 \dots$ $A_2 \dots$ $B_1 \dots$ $B_2 \dots$ $2E \dots$
D_2	$A \dots$	$B_1 \dots$ $B_2 \dots$ $B_3 \dots$	$2A \dots$ $B_1 \dots$ $B_2 \dots$ $B_3 \dots$	$A \dots$ $2B_1 \dots$ $2B_2 \dots$ $2B_3 \dots$	$3A \dots$ $2B_1 \dots$ $2B_2 \dots$ $2B_3 \dots$
C_{4v}	$A_1 \dots$	$A_2 \dots$ $E \dots$	$A_1 \dots$ $B_1 \dots$ $B_2 \dots$ $E \dots$	$A_2 \dots$ $B_1 \dots$ $B_2 \dots$ $2E \dots$	$2A_1 \dots$ $A_2 \dots$ $B_1 \dots$ $B_2 \dots$ $2E \dots$
C_{3v}	$A_1 \dots$	$A_2 \dots$ $E \dots$	$A_1 \dots$ $2E \dots$	$A_1 \dots$ $2A_2 \dots$ $2E \dots$	$2A_1 \dots$ $A_2 \dots$ $3E \dots$
C_{3h}	$A_1 \dots$	$A' \dots$ $E'' \dots$	$A' \dots$ $E'' \dots$	$A' \dots$ $E' \dots$ $2A_2' \dots$ $E'' \dots$	$A' \dots$ $2E' \dots$ $2A'' \dots$ $E'' \dots$
C_{2v}	$A_1 \dots$	$A_2 \dots$ $B_1 \dots$ $B_2 \dots$	$2A_1 \dots$ $A_2 \dots$ $B_1 \dots$ $B_2 \dots$	$A_1 \dots$ $2A_2 \dots$ $2B_1 \dots$ $2B_2 \dots$	$3A_1 \dots$ $2A_2 \dots$ $2B_1 \dots$ $2B_2 \dots$
C_4	$A \dots$	$A \dots$ $E \dots$	$A \dots$ $2B \dots$ $E \dots$	$A \dots$ $2B \dots$ $2E \dots$	$3A \dots$ $2B \dots$ $2E \dots$
C_3	$A \dots$	$A \dots$ $E \dots$	$A \dots$ $2E \dots$	$3A \dots$ $2E \dots$	$3A \dots$ $3E \dots$
C_2	$A \dots$	$A \dots$ $2B \dots$	$3A \dots$ $2B \dots$	$3A \dots$ $4B \dots$	$5A \dots$ $4B \dots$
C_2	$A' \dots$	$A'' \dots$ $2A'' \dots$	$3A' \dots$ $2A'' \dots$	$3A' \dots$ $2A'' \dots$	$5A' \dots$ $4A'' \dots$
$*D_{4d}$	$A' \dots$	$A'' \dots$ $E' \dots$	$A' \dots$ $E' \dots$ $G'' \dots$	$A'' \dots$ $E' \dots$ $E'' \dots$ $E''' \dots$	$A' \dots$ $B' \dots$ $B'' \dots$ $E' \dots$ $E'' \dots$ $E''' \dots$

* Contribuição de Castellano, E.E. e Becker [74]

a - Transições fortes de caráter dipolo magnético esperadas somente para ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1, {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ (J-ímpar) é usualmente fraca para transições de caráter dipolo elétrico.

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

3.6. Conclusões

As três estruturas estudadas são similares em diversos aspectos, mas deve-se notar (Tabela X) que a distância média L-O é diferente em cada estrutura. Em ordem decrescente, temos: Nd = 2.52(2) Å Pr = 2.51(4) Å Eu = 2.48(9) Å. Este fato é esperado apesar do número atômico aumentar. O efeito acima chamado de contração dos lantanídeos, também observado em menor escala nos elementos de transição interna na medida em que os subníveis d são preenchidos. Quando o número atômico aumenta, a interação eletrostática entre o núcleo e os elétrons da camada 4f se torna mais forte, ocorrendo uma contração no raio do ion. Na série dos lantanídeos a contração atinge 22% no raio iônico; de 1.061 Å para La^{+3} até 0.848 Å para o lutécio.

Como os lantanídeos tem tamanho relativamente grande, em comparação com os elementos de transição d, eles têm em geral, número de coordenação maior. Para os metais de transição, coordenação superior a 6 ocorrem com grande dificuldade devido a força de repulsão entre os ligantes na esfera de coordenação.

Nas estruturas com os átomos da série dos lantanídeos a diminuição do tamanho do ion influi drasticamente na arquitetura molecular. Vejamos o caso de estruturas com os mesmos ligantes deste trabalho, mas com um átomo de lantanídeo de raio menor, o holmio por exemplo. Nesta estrutura a repulsão entre os ligantes na esfera de coordenação torna-se suficientemente grande para que a estrutura de coordenação nove, observada no caso do Pr, Nd e Eu torne-se energeticamente instável. Neste momento, o número de coordenação e a estrutura cristalina muda completamente, como descreve J. Miranda et al.[75] O número de coordenação passa a ser oito, formando também cadeias infinitas através do grupo TDTD. O átomo de holmio neste

caso, está em posição geral com uma simetria local D_{2d} distorcida.

Outro fator que influi na coordenação em torno do ion La^{+3} depende também do tipo de ligante. Há diversos tipos de ligantes: monodentados, como no caso destas estruturas; bidentados, como no caso do ligante N, N, N', N' - tetrametilmalonamida descrito na estrutura com lantânio descrita por Castellano et al [76]. Neste caso, a estrutura de coordenação é a mesma observada neste trabalho. O ligante bidentado coordena nos lados S_2 e λ (Drew 1977) das faces triangulares.

Este tipo de ligante impõe uma restrição no lado do poliedro; especula-se que estes vínculos devem ser responsáveis pela configuração da coordenação C_{4v} (aproximada), uma vez que o politipo mais favorável para esta coordenação é D_{3h} . Já na estrutura contendo o mesmo ligante, mas com o samário e érbio o número de coordenação cai para oito, havendo também uma alteração no grupo espacial em que as estruturas cristalizam, como descrevem Castellano e Becker [76]. O curioso destas estruturas é que a maneira como o ligante coordena, altera a estrutura do poliedro devido à restrição estereoquímica. Os ligantes bidentados podem também formar pontes entre os poliedros adjacentes, como ocorre na estrutura contendo neodímio e lantânio, descritos por Castellano et al. [77]. As estruturas mencionadas até aqui tornam claro o papel importante que o ligante podendo alterar sensivelmente a estrutura da coordenação.

Uma outra característica dos complexos contendo lantanídeo é a discrepância e a dificuldade que se tem em determinar a simetria local do ion através da fluorescência do európio. Neste caso, o estudo por difração de raio-X é fundamental para que se possa compreender a estrutura de coordenação e o motivo pelo qual surgem estas dificuldades.

Os dois casos a seguir são úteis para que se possa

compreender o motivo pelo qual é difícil determinar a simetria da coordenação através de dados espectroscópicos.

Na estrutura contendo samário, coordenado pelos ligantes bidentados mencionados anteriormente (coordenação oito), o cátion Ln^{+3} está localizado numa posição de simetria pontual exata C_2 .

Os dados espectroscópicos indicaram uma simetria D_{2d} . No entanto, o espectro de fluorescência do európio não é completamente consistente. Os resultados cristalográficos indicam, no entanto, uma simetria local aproximada D_{4d} . Admite-se que a distorção da configuração antiprismática seja responsável pela ocorrência de outras linhas no espectro tornando difícil a sua interpretação. Uma outra explicação para conciliar os resultados espectroscópicos resulta da postulação de uma espécie dimorfica para o composto contendo samário. Esta última explicação é, como ressaltada pelos autores, uma especulação.

Em outro trabalho, Oliva, G. et al. [78] determinaram a estrutura do complexo $\text{Eu}(\text{ClO}_3)_3 \cdot 6 \text{ DPPA}$. Nesta estrutura, o átomo de európio é coordenado por átomos de oxigênio de seis grupos DPPA numa configuração cristalograficamente octoédrica. O espectro de fluorescência do Eu^{+3} não é compatível com a coordenação O_h . Isto levou os autores a atribuírem as distorções observadas no espectro a distorções dinâmicas da simetria O_h devido a efeitos térmicos.

Os efeitos descritos, como foi visto, alteram sensivelmente o espectro de emissão do európio. No caso das estruturas deste trabalho, vemos que aparentemente não é muito sensível a distorções, mas como observado por Oliva, G. [78] os espectros são sensíveis a pequenas deformações.

APÊNDICE A

Tabelas referentes aos complexos de lantanídeos
discutidos no Capítulo III

Tabela XII

posicoes atomicas em coordenadas fracionarias , com
os desvios padroes estimados indicados em parenteses,
e os fatores de temperatura isotropicos (A) Para o
**
complexo contendo Niodimio

Atom	x/a	y/b	z/c	Biso *
Nd	0.5	0.6267(2)	0.25	1.97(6)
S(11)	0.1315(4)	0.5340(6)	0.2599(4)	3.9(2)
S(12)	0.3296(4)	0.4749(6)	0.2963(4)	3.2(1)
O(11)	0.104(1)	0.457(2)	0.316(1)	4.8(5)
O(12)	0.3654(9)	0.552(1)	0.242(1)	2.9(3)
C(11)	0.205(1)	0.615(2)	0.309(1)	2.7(5)
C(12)	0.262(2)	0.552(2)	0.353(2)	3.7(6)
C(13)	0.260(2)	0.405(3)	0.244(2)	4.3(6)
C(14)	0.201(1)	0.470(2)	0.200(2)	3.0(5)
O(21)	0.4875(9)	0.558(1)	0.3751(9)	2.8(3)
S(21)	0.5346(4)	0.4688(6)	0.4116(3)	2.6(1)
C(21)	0.589(1)	0.526(2)	0.487(1)	2.7(5)
C(24)	0.463(1)	0.402(2)	0.465(1)	2.2(5)
S(31)	0.4381(3)	0.1063(5)	0.4804(4)	2.5(1)
O(31)	0.460(1)	0.163(2)	0.5521(9)	3.4(4)
C(31)	0.529(1)	0.071(2)	0.436(1)	2.1(5)
C(34)	0.410(1)	-0.024(2)	0.505(1)	2.7(5)
O(4)	0.425(1)	0.752(2)	0.3358(9)	3.0(4)
O(5)	0.402(1)	0.735(1)	0.1715(9)	2.7(3)
Re(61)	0.2285(1)	0.2447(1)	0.5203(1)	2.60(4)
O(61)	0.130(1)	0.234(2)	0.501(1)	4.5(4)
O(62)	0.274(1)	0.304(2)	0.443(1)	5.0(5)
O(63)	0.247(1)	0.318(2)	0.598(1)	4.8(5)
O(64)	0.265(1)	0.123(2)	0.533(1)	4.1(4)
Re(71)	0.5	0.2914(2)	0.25	6.22(9)
O(71)	0.5	0.425(2)	0.25	3.7(5)
O(72)	0.479(3)	0.236(4)	0.326(2)	4.(1)
O(73)	0.398(2)	0.262(3)	0.198(2)	2.7(7)
O(74)	0.441(3)	0.238(4)	0.317(2)	4.(1)

*
Para os atomos de Nd e Re, Biso=4/3 $\sum_{ij} T_{ij} B_{ij}$ (Hamilton, 1959) [80]

**
as outras tabelas de coordenadas atomicas dos complexos
contendo, Praseodimio e Europio nao serao apresentadas por
se tratar de estruturas isomorfas.

Tabela XIII

Tabela de distancias ($\text{\AA}$) e angulos ($^{\circ}$)
entre ligacoes para os grupos TDTD
refernte ao complexo cotendo Niodimio

S(11)-O(11)	1.48(2)
S(11)-C(11)	1.85(3)
S(11)-C(14)	1.79(3)
C(11)-C(12)	1.48(4)
C(12)-S(12)	1.82(3)
C(13)-C(14)	1.52(4)
C(13)-S(12)	1.75(3)
S(12)-O(12)	1.51(2)
O(21)-S(21)	1.55(2)
S(21)-C(21)	1.79(3)
S(21)-C(22)	1.76(2)
S(31)-O(31)	1.52(2)
S(31)-C(31)	1.79(2)
S(31)-C(32)	1.81(3)
C(21)-C(22)	1.54(3)
C(31)-C(32)	1.59(3)

O(11)-S(11)-C(11)	106(1)
O(11)-S(11)-C(14)	107(1)
C(11)-S(11)-C(14)	96(1)
S(11)-C(11)-C(12)	112(1)
C(11)-C(12)-S(12)	115(1)
C(14)-C(13)-S(12)	115(1)
S(11)-C(14)-C(13)	112(1)
C(12)-S(12)-C(13)	99(1)
C(12)-S(12)-O(12)	104(1)
C(13)-S(12)-O(12)	106(1)
O(21)-S(21)-C(21)	106(1)
O(21)-S(21)-C(24)	104(1)
C(21)-S(21)-C(24)	99(1)
S(21)-C(21)-C(24)	112(1)
S(21)-C(22)-C(21)	113(1)
O(31)-S(31)-C(31)	107(1)
O(31)-S(31)-C(34)	108(1)
C(31)-S(31)-C(34)	95(1)
S(31)-C(31)-C(34)	111(1)
S(31)-C(32)-C(31)	110(1)

Tabela XIV

Distancias e angulos entre ligacoes, com
desvio padrao estimado para o composto

Nd (ReO₄)₃ · 4 TDID · 4 H₂O

Re(61)-O(61)	1.67(2)
Re(61)-O(62)	1.75(2)
Re(61)-O(63)	1.71(2)
Re(61)-O(64)	1.69(2)
Re(71)-O(71)	1.76(3)
Re(71)-O(72)	1.60(5)
Re(71)-O(74)	1.72(5)
O(71)-Re(71)-O(72)	118.(1)
O(71)-Re(71)-O(74)	112.(1)
O(61)-Re(61)-O(62)	108.(1)
O(61)-Re(61)-O(63)	111.(1)
O(61)-Re(61)-O(64)	106.(1)
O(62)-Re(61)-O(63)	108.(1)
O(62)-Re(61)-O(64)	113.(1)
O(63)-Re(61)-O(64)	111.(1)

Tabela XV

coordenadas fracionarias dos
 atomos de hidrogenio do complexo
 contendo Niodimio

atomo	x/a	y/b	z/c
H(111)	0.2223	0.6464	0.2486
H(112)	0.1826	0.6343	0.2018
H(121)	0.2744	0.5456	0.2837
H(122)	0.2501	0.7211	0.2433
H(131)	0.2230	0.3580	0.2719
H(132)	0.2791	0.3718	0.2017
H(141)	0.1852	0.4165	0.1713
H(142)	0.1345	0.3731	0.1906
H(211)	0.1792	0.4321	0.1119
H(212)	0.5717	0.5209	0.5446
H(241)	0.4951	0.3614	0.4924
H(242)	0.6511	0.5447	0.4827
H(311)	0.5861	0.0905	0.4602
H(312)	0.5349	0.0642	0.3759
H(342)	0.4590	0.0063	0.4854
H(341)	0.5078	-0.0045	0.5238
H(41)	0.4194	0.8171	0.2891
H(42)	0.4714	0.7629	0.3094
H(51)	0.4385	0.7513	0.2126
H(52)	0.3631	0.6701	0.1882

Tabela XVI

fatores de temperatura Anisotropicos
para os atomos de Renio e Niodimio

Atomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Nd	0.032(1)	0.023(1)	0.0198(9)	0	0.0038(9)	0
Re(1)	0.0274(6)	0.0324(7)	0.0390(7)	-0.0049(8)	-0.0029(5)	0.0023(6)
Re(2)	0.142(2)	0.019(1)	0.074(1)	0	0.077(2)	0

Tabela XVII

Fatores de estrutura calculados e observados

para o composto contendo Europio *

*
as tabelas referentes as estruturas contendo
Níodímio e Praseodímio são omitidas por se
tratar de estruturas isomorfas

EU (RE04)3 4TDTD 4H20

[F(OBS) > 4*SIGMA(F(OBS))]

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

K= 0 L= 0	1 2108 1984	4 1211 1150	1 1055 1085	6 1783 1699	2 1211 1223
2 1365 1242	3 1264 1271	5 560 532	2 558 537	8 2951 3015	3 1546 1478
4 6142 6433	5 1815 1893	6 1328 1265	3 619 772	10 836 800	4 3240 3457
6 1218 1088	7 1187 1162	8 1639 1641	5 1105 1119	14 1281 1294	5 387 440
8 5617 5422	9 2074 1880	14 746 751	8 913 752	16 557 659	6 1657 1579
12 1388 1343	K= 10 L= 0	K= 5 L= 1	9 754 716	K= 5 L= 2	7 1971 1798
14 1843 1686	0 2283 2071	1 2435 2473	K= 11 L= 1	3 597 661	8 3332 3169
K= 1 L= 0	2 3042 3151	2 2110 1997	1 1290 1336	4 675 968	9 1242 1266
1 2303 2411	4 733 670	3 1906 1883	2 843 900	7 1103 1097	10 3091 3051
3 3015 2861	6 2071 2007	4 987 1039	4 1115 1123	9 546 646	11 1130 1136
5 3758 3605	8 1136 1097	5 2519 2502	6 1354 1465	10 615 693	12 2731 2375
7 3017 2757	10 575 545	6 3279 3466	7 649 607	11 958 999	13 1435 1283
9 1318 1105	K= 11 L= 0	7 1929 2083	8 1841 1768	13 796 828	14 2082 2060
11 1622 1355	1 1875 1962	8 2486 2375	K= 12 L= 1	15 835 665	16 1667 1435
13 1124 1087	3 1232 1220	9 951 838	3 1013 996	K= 6 L= 2	K= 2 L= 3
K= 2 L= 0	5 1458 1539	10 3347 3609	K= 0 L= 2	0 3481 3418	0 1221 1234
0 3615 3977	9 1200 1217	12 2545 2435	1 900 1062	1 855 778	1 462 472
2 2658 3295	K= 12 L= 0	13 810 858	2 4717 5324	2 3792 3947	2 1019 777
4 5076 5820	2 3732 3706	14 2072 2024	3 1107 1039	3 1212 1127	3 570 583
6 3332 3485	4 3160 2992	K= 6 L= 1	4 2198 2299	4 2393 2398	6 1041 1135
8 3020 2862	K= 13 L= 0	0 3771 3807	5 2021 1803	6 1636 1709	8 1093 1098
14 1247 1176	1 588 464	2 3498 3554	6 6555 6799	7 722 789	10 693 644
16 950 742	K= 1 L= 1	3 516 550	7 453 438	8 1110 1126	11 848 845
K= 3 L= 0	1 1124 1037	4 3466 3654	8 2209 2048	10 1102 1109	14 973 698
1 2085 2007	2 1062 1070	6 3081 3135	9 1392 1226	14 684 703	K= 3 L= 3
3 1592 1741	3 691 569	8 1279 1132	10 4008 3884	K= 7 L= 2	1 3485 3502
5 1474 1544	4 2969 2949	9 824 906	12 2200 1933	1 710 761	2 2069 2028
7 2217 2094	5 2272 1928	10 2058 2090	14 1947 2052	3 1116 1097	3 4024 4363
9 3504 3385	6 2059 1981	11 834 855	K= 1 L= 2	7 888 805	4 758 764
11 1160 1103	8 3331 3214	12 1460 1511	1 2517 2618	9 528 303	5 866 886
13 1240 1194	10 3742 3492	K= 7 L= 1	3 2518 2608	13 811 800	6 2515 2769
15 1053 1138	11 1049 1015	1 1668 1729	4 1309 1353	K= 8 L= 2	7 2838 2819
K= 4 L= 0	12 2697 2517	2 482 655	5 2390 2205	0 2775 2706	8 2854 3067
0 5381 5906	14 2613 2430	3 1013 1007	7 1540 1449	1 742 753	10 2978 3047
2 4006 4137	15 923 701	4 2653 2824	9 405 315	2 3462 3333	11 2057 2002
4 595 681	16 1684 1468	5 755 739	11 1609 1545	3 814 940	12 3046 2883
6 3066 3104	K= 2 L= 1	6 1252 1315	13 1437 1401	4 1499 1568	13 703 659
8 1482 1273	0 1241 1077	7 1818 1871	K= 2 L= 2	6 2635 2740	14 1653 1836
10 1301 1209	1 811 787	8 2675 2692	0 3633 3773	7 797 860	15 1065 1202
12 841 733	2 930 965	10 2419 2304	1 2167 2127	8 864 763	16 1853 1650
16 2238 2057	5 1223 1283	11 1045 927	2 5622 6217	10 1463 1470	K= 4 L= 3
K= 5 L= 0	6 1115 1061	12 2076 2081	3 1441 1507	12 843 791	0 1308 1347
1 1821 1888	8 1412 1408	14 1894 1886	4 1063 976	K= 9 L= 2	1 785 787
5 983 1002	10 1015 945	K= 8 L= 1	6 2805 2795	1 2208 2198	2 1866 1799
7 1225 1252	14 1320 1176	0 1529 1470	7 1630 1576	3 2161 2237	3 591 694
11 747 750	16 1092 922	1 1170 1144	8 2079 2166	5 962 834	5 759 655
15 1038 870	K= 3 L= 1	2 1350 1322	10 2078 1981	6 624 628	6 1164 1155
K= 6 L= 0	1 2672 2600	4 1388 1325	12 957 847	7 1432 1467	8 1330 1285
0 4931 4927	2 2124 2347	6 894 855	14 778 655	11 1557 1523	K= 5 L= 3
2 2530 2562	3 2658 2894	7 962 874	K= 3 L= 2	K= 10 L= 2	1 1674 1527
4 3093 3150	4 1973 2207	8 1917 1893	1 3762 3898	0 2785 2626	2 1745 1651
6 2982 2999	5 2757 2945	11 700 637	3 3371 3739	2 1617 1582	3 1883 1722
8 1619 1585	6 2860 2946	K= 9 L= 1	4 998 921	3 542 527	4 2259 2370
14 824 777	7 2092 1976	1 1582 1598	5 1717 1495	4 3282 3191	5 843 733
K= 7 L= 0	8 3303 3305	2 1072 991	7 2175 2154	8 1636 1643	6 2235 2416
1 1571 1380	9 2602 2701	3 2604 2584	9 1631 1483	K= 11 L= 2	7 2857 3065
5 849 849	10 2933 2554	4 833 928	10 592 571	1 852 816	8 2189 2212
9 1287 1371	11 940 911	5 1379 1373	11 917 890	3 1492 1481	10 2415 2476
11 892 919	12 3482 3535	6 1917 2061	15 1070 1178	7 1513 1551	11 2187 2423
K= 8 L= 0	13 1195 1146	7 1039 1011	K= 4 L= 2	K= 12 L= 2	12 2518 2450
0 4452 4290	14 1910 1717	8 1919 1917	0 3060 2962	0 4207 4208	14 1692 1730
2 2244 2230	16 1705 1573	9 1427 1375	1 995 772	3 698 615	15 1603 1601
4 2811 2774	K= 4 L= 1	10 2107 2169	2 3926 4035	4 2995 3089	K= 6 L= 3
6 1914 1816	0 2004 1982	11 1513 1374	3 671 639	6 712 809	0 2933 2845
8 980 1087	2 2026 2029	12 1932 1871	4 4017 4676	K= 1 L= 3	1 478 396
K= 9 L= 0	3 767 798	K= 10 L= 1	5 1032 1150	1 769 621	2 3325 3384

EU(REQ4)3 . 4TDT0 . 4H20

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

3	792	787	K=	1	L=	4	K=	7	L=	4	1	2241	1976	3	2871	2759	6	603	711		
4	3381	3569	1	332	660		1	903	1075		2	2601	2648	4	742	855	7	2020	2101		
5	1022	1069	3	1267	1119		2	673	639		3	681	630	5	1143	1236	9	1306	1353		
6	2942	3093	4	705	736		5	574	571		4	1346	1256	6	801	749	11	1173	1292		
8	1912	1881	5	1964	1890		8	818	682		5	2796	3089	7	2059	2146	13	1214	1294		
10	2283	2395	6	654	655		11	1011	962		6	2944	3278	8	2234	2231	15	1027	1250		
12	2193	2256	7	1892	1739		K=	8	L=	4	8	1415	1409	10	1209	1299	K=	4	L=	6	
K=	7	L=	3	8	739	763	0	4147	4076		9	3209	3498	11	2118	1976	0	4292	4062		
1	1707	1728	9	1573	1341		1	1846	1673		10	2844	2815	K=	10	L=	5	1	2696	2372	
4	1450	1606	10	893	830		2	2119	1999		12	2061	2220	2	1021	874	2	2233	2106		
5	1536	1533	11	1608	1583		3	1672	1688		13	2100	2354	3	683	606	3	1871	1870		
6	1690	1713	13	996	987		4	3120	3411		14	1788	1606	6	786	756	4	2720	2705		
8	2498	2504	K=	2	L=	4	5	894	1016		K=	4	L=	5	K=	11	L=	5	5	2556	2656
9	1384	1297	0	4211	4528		6	1165	1187		0	3313	3238	1	805	702	6	1613	1620		
10	2862	2964	1	1063	930		8	1820	1821		1	1368	1382	2	1071	1091	7	1297	1403		
12	1561	1497	2	1701	1704		12	907	835		2	1361	1364	3	689	741	8	1885	2073		
13	1529	1536	3	2760	2803		K=	9	L=	4	5	688	712	4	1030	945	10	920	936		
14	1830	1772	4	5136	6113		1	2027	1980		6	615	609	5	739	522	12	1435	1510		
K=	8	L=	3	5	1872	2128	3	1756	1673		8	1091	989	6	1239	1310	14	986	993		
0	2425	2335	6	500	616		5	2348	2445		9	768	860	7	1132	1013	15	732	642		
1	676	713	7	1370	1312		7	1288	1372		13	909	792	K=	12	L=	5	K=	5	L=	6
2	2865	2943	8	2726	2652		9	2022	1893		K=	5	L=	5	1	635	578	2	447	219	
4	1217	1218	11	779	623		K=	10	L=	4	1	3738	3636	K=	0	L=	6	3	1434	1394	
5	793	778	13	1201	1097		0	756	681		3	1199	1230	1	2693	2518	5	625	666		
6	1365	1352	16	1155	964		1	1406	1448		4	1331	1352	2	5698	5959	10	1132	1051		
7	1045	933	K=	3	L=	4	2	3436	3458		5	3038	2996	3	2961	2892	13	844	773		
8	1246	1145	1	3548	3566		5	1570	1547		6	1286	1294	4	2053	2353	14	696	359		
13	632	633	2	1287	1167		6	1737	1693		8	2722	2988	5	2855	3007	K=	6	L=	6	
K=	9	L=	3	3	2758	2952	8	756	825		9	2750	3002	6	5865	6171	0	3947	3847		
1	2080	2097	5	2670	2860		10	727	602		10	2073	2134	7	1717	1820	1	2729	2800		
2	1235	1241	6	1661	1685		K=	11	L=	4	11	650	632	8	2654	2729	2	2108	2072		
3	2434	2410	7	2325	2396		1	1343	1363		12	1825	2054	9	1715	1427	3	2619	2516		
4	1519	1547	8	1049	931		3	925	905		13	1839	1970	10	1867	1736	4	1915	1952		
5	2359	2487	9	2313	2402		5	1239	1246		14	1344	1367	11	987	904	5	1251	1191		
6	1572	1769	11	684	608		K=	12	L=	4	K=	6	L=	5	15	1180	997	6	2093	2181	
7	558	520	13	840	852		1	737	750		0	3850	3700	16	1177	1397	7	1341	1407		
8	1392	1478	K=	4	L=	4	2	3201	3351		2	3308	3453	K=	1	L=	6	8	795	807	
9	1834	1924	0	2656	2750		5	836	935		3	1123	1157	1	3087	3016	9	859	906		
10	1748	1793	1	2316	2354		K=	1	L=	5	4	4109	4280	3	2665	2803	10	905	849		
K=	10	L=	3	2	4715	5004	1	2407	2223		6	2337	2341	4	898	880	11	507	145		
0	1284	1235	3	567	687		2	867	889		8	1657	1670	5	1860	1861	K=	7	L=	6	
1	1106	914	4	493	645		3	538	608		10	1792	1832	6	518	516	2	871	811		
3	727	730	5	1385	1399		4	1851	2000		11	690	538	7	755	740	7	733	608		
4	992	1058	6	2258	2340		5	1749	1647		12	1592	1596	8	698	639	10	768	602		
8	1167	1099	8	1243	1395		6	1669	1722		14	768	1069	9	1041	1006	K=	8	L=	6	
K=	11	L=	3	9	485	664	7	2255	2226		K=	7	L=	5	11	1063	901	0	2714	2800	
3	830	708	10	940	1097		8	2366	2488		1	698	782	13	525	471	1	2017	1949		
5	695	556	11	739	807		9	2059	2018		2	1122	1164	K=	2	L=	6	2	2420	2395	
6	1566	1507	12	767	804		10	3139	2913		3	1452	1451	0	3325	3188	3	2169	2239		
8	1407	1338	K=	5	L=	4	11	1972	1884		4	1811	1974	1	3224	3506	4	1048	974		
K=	12	L=	3	1	845	853	12	1779	1861		6	1396	1481	2	3342	3340	5	1155	1186		
2	817	793	4	1009	1116		13	1326	1424		7	2935	2867	3	1402	1334	6	2085	2318		
3	665	635	5	763	658		14	2262	1923		8	978	1070	5	1498	1585	7	1704	1772		
K=	0	L=	4	6	471	394	15	1591	1379		10	2088	2077	6	2424	2617	10	1177	1205		
0	6301	4636	7	694	758		16	1055	1194		11	1856	1753	7	563	521	K=	9	L=	6	
1	3839	3801	K=	6	L=	4	K=	2	L=	5	12	1318	1365	8	748	886	1	1865	1948		
3	1498	1704	0	3736	3517		1	1177	1061		K=	8	L=	5	9	1196	1192	3	2289	2224	
4	4515	5065	1	1405	1420		2	1717	1577		0	2606	2445	10	1638	1666	5	1585	1533		
5	2211	2141	2	3253	3167		3	834	869		1	1391	1392	12	1044	1282	6	1025	964		
6	634	450	3	2203	2110		4	1220	1282		4	1213	1140	15	652	454	7	1133	1215		
8	4641	4537	4	2960	2985		5	1115	1227		5	1123	1030	K=	3	L=	6	K=	10	L=	6
9	1302	1333	5	1213	1319		6	1028	1134		6	821	827	1	2431	2196	0	2462	2458		
10	979	735	6	2271	2273		10	790	873		8	1769	1737	2	534	597	1	1839	1756		
11	626	502	7	1103	1162		14	1181	1049		10	777	790	3	1998	1879	2	1201	1047		
12	1313	1268	8	1312	1374		16	1109	971		K=	9	L=	5	4	615	461	3	1393	1348	
14	2361	2420	10	1033	1089		K=	3	L=	5	1	1502	1469	5	2038	2118	4	2178	2236		

EU(RED4)3 . 4TDTD . 4H20

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FORS & 10*FCALC

5	1331	1349	7	2648	2818	14	1996	2164	7	549	445	8	923	949	11	944	1039									
8	1427	1335	8	1788	1777	K=	1	L=	8	8	839	850	K=	5	L=	9	13	831	932							
K=	11	L=	6	9	551	641	1	2280	1946	12	808	576	1	1473	1341	K=	2	L=	10							
1	1131	1106	10	1144	1100	3	2657	2385	K=	8	L=	8	5	2690	2637	0	989	724								
3	1529	1619	11	2528	2575	4	646	706	0	1805	1784	6	1026	959	1	3721	3629									
5	1104	1016	12	1834	1883	5	2109	2031	1	2575	2506	7	918	827	2	2687	2553									
7	1408	1313	13	963	933	6	364	271	2	805	727	9	3102	3565	3	2569	2299									
K=	12	L=	6	14	843	1070	7	1289	1285	3	2702	2466	10	1337	1136	4	633	708								
0	3466	3456	K=	6	L=	7	8	525	572	4	1953	1825	11	1023	1013	5	3434	3261								
1	1311	1189	0	1800	1653	9	2099	2093	5	1594	1486	7	1298	1328	K=	6	L=	7	8	1875	1837					
2	809	864	2	4002	4085	10	1294	1308	7	1298	1328	8	1063	1080	13	2300	2320	6	1875	1837						
3	1007	974	3	1411	1490	11	1198	1143	8	784	950	9	784	950	K=	6	L=	7	8	723	900					
K=	1	L=	7	4	3227	3232	15	580	637	9	784	950	0	1590	1538	10	898	956	9	1844	1983					
2	990	851	5	795	760	K=	2	L=	8	K=	9	L=	2	2548	2493	K=	3	L=	10	10	898	956				
3	1778	1618	6	2547	2655	0	2578	2371	1	927	1046	4	3047	3044	4	3047	3044	K=	3	L=	10	10	898	956		
4	2196	2222	7	658	610	1	2978	2751	3	1161	1167	6	1388	1451	6	1388	1451	1	2721	2547	3	1664	1582			
5	2039	2015	8	1585	1644	2	1441	1360	5	1599	1707	8	1311	1537	3	1664	1582	3	1664	1582	4	640	513			
6	1109	1109	10	1691	1730	3	2949	3003	7	1016	1059	9	951	819	4	640	513	4	640	513	5	2037	2117			
7	2245	2311	11	713	483	4	3397	3196	9	1215	1241	10	1395	1582	5	2037	2117	5	2037	2117	6	1222	1174			
8	2392	2224	12	1399	1414	5	2762	2770	K=	10	L=	8	11	1114	889	6	1222	1174	6	1222	1174	7	1664	1851		
9	2116	2066	K=	7	L=	7	6	609	572	K=	10	L=	12	1240	1419	7	1664	1851	7	1664	1851	8	748	864		
10	1535	1672	1	2713	2514	6	1624	1693	1	1845	1841	1	1282	1331	9	748	864	9	748	864	9	666	915			
11	1936	2015	3	776	683	7	1184	1194	2	2160	2150	3	1282	1331	11	666	915	11	666	915	13	700	873			
12	2237	2059	5	2269	2253	8	729	813	3	1098	1171	4	1287	1240	13	700	873	13	700	873	K=	4	L=	10		
13	2171	2003	6	1231	1265	9	954	714	5	1576	1660	5	749	778	0	2833	2686	0	2833	2686	5	2940	2887			
14	975	1137	7	735	793	K=	3	L=	8	6	939	934	7	2547	2651	1	3073	2866	1	3073	2866	7	859	1018		
K=	2	L=	7	8	1248	1257	1	2868	2787	K=	11	L=	8	8	856	887	3	1873	1777	3	1873	1777	8	960	985	
0	1978	1841	9	2178	2146	3	1937	1925	1	1344	1260	10	892	843	4	1731	1742	4	1731	1742	8	960	985			
1	523	563	10	1644	1690	5	2355	2269	3	1065	1027	11	2242	2395	5	2940	2887	5	2940	2887	9	838	630			
4	995	1029	11	1446	1549	7	2004	2223	K=	1	L=	9	K=	8	L=	7	859	1018	7	859	1018	12	981	833		
6	837	968	12	668	896	9	967	975	1	1012	937	0	3152	3095	0	3152	3095	0	3152	3095	12	981	833			
8	1680	1929	K=	8	L=	7	12	758	530	2	973	1004	1	667	573	1	667	573	1	667	573	12	981	833		
10	671	685	0	1850	1878	13	816	798	3	984	870	4	1391	1440	4	1391	1440	4	1391	1440	12	981	833			
11	673	601	2	1727	1739	K=	4	L=	8	4	475	401	5	693	665	5	693	665	5	693	665	K=	5	L=	10	
12	762	682	6	1372	1343	0	830	831	5	1666	1738	6	1165	1138	6	1165	1138	6	1165	1138	K=	5	L=	10		
K=	3	L=	7	8	788	732	1	3387	3159	6	1552	1612	8	1177	1221	1	681	587	1	681	587	10	1156	1078		
1	2835	2645	K=	9	L=	7	2	2970	2862	7	2217	2289	K=	9	L=	9	4	746	569	4	746	569	10	1156	1078	
2	747	724	1	1322	1297	3	2426	2454	9	1952	2045	1	1745	1751	10	1156	1078	10	1156	1078	K=	6	L=	10		
3	3872	3766	2	1057	1035	4	560	510	10	2133	2076	3	2548	2513	K=	6	L=	10	K=	6	L=	10	2800	2669		
4	479	527	3	883	794	5	1459	1259	11	2447	2389	5	714	619	2	2800	2669	2	2800	2669	2	2800	2669			
6	1598	1774	4	1021	956	6	1776	1722	13	1452	1650	7	2214	2380	1	725	767	1	725	767	3	2714	2472			
7	2933	3356	5	2803	2770	7	1753	1754	14	1410	1170	8	924	852	3	2714	2472	3	2714	2472	3	2714	2472			
8	1920	1958	6	892	966	8	644	710	K=	2	L=	9	K=	10	L=	5	1790	1652	5	1790	1652	5	1790	1652		
9	1302	1265	8	824	752	10	1187	1071	0	1655	1506	0	1011	771	6	680	704	6	680	704	6	680	704			
10	1246	1384	9	2258	2325	11	990	860	2	2018	1939	2	1243	1250	7	1301	1286	7	1301	1286	7	1301	1286			
11	3043	3376	10	1048	956	12	997	1127	3	501	503	3	1036	1018	9	1038	936	9	1038	936	9	1038	936			
12	2111	2108	K=	10	L=	7	13	735	542	6	1104	1073	K=	11	L=	K=	7	L=	10	K=	7	L=	10			
13	698	608	0	705	798	K=	5	L=	8	10	563	568	K=	11	L=	K=	7	L=	10	K=	7	L=	10			
15	1964	2151	3	726	644	3	1029	889	10	573	612	12	931	940	3	700	907	3	700	907	10	915	805			
K=	4	L=	7	8	863	932	4	1518	1505	14	816	797	K=	0	L=	10	6	700	907	6	700	907	10	915	805	
0	1202	1092	K=	11	L=	7	8	796	956	K=	3	L=	9	0	1962	1472	0	816	691	0	816	691	10	915	805	
2	1844	1754	1	611	552	12	584	324	1	2525	2384	1	3719	3414	1	3719	3414	1	3719	3414	1	3719	3414			
3	675	755	5	1144	1104	K=	6	L=	8	2	1444	1540	2	4326	4090	2	4326	4090	2	4326	4090	2	4326	4090		
4	544	602	6	1294	1329	0	2067	2151	3	809	737	3	3536	3485	3	3536	3485	3	3536	3485	3	3536	3485			
6	1900	1903	K=	0	L=	8	1	2404	2302	5	4165	4378	4	2308	2360	4	2308	2360	4	2308	2360	4	2308	2360		
7	909	949	0	5388	5424	0	1768	1769	6	987	894	6	2477	2593	5	2477	2593	5	2477	2593	5	2477	2593			
8	1074	1127	1	3278	3104	2	3014	2995	8	565	619	7	1631	1998	6	1006	918	6	1006	918	6	1006	918			
10	848	928	2	1944	1724	4	1869	1798	9	3368	3720	8	2244	2666	7	1194	1233	7	1194	1233	7	1194	1233			
13	622	491	3	3842	3988	5	1700	1772	10	1689	1544	9	1112	949	K=	9	L=	10	K=	9	L=	10				
K=	5	L=	7	4	4506	4428	6	761	586	11	983	902	10	1682	1869	1	1779	1614	1	1779	1614	1	1779	1614		
1	2026	1878	6	1451	1558	7	1508	1633	12	2271	2510	11	933	1027	3	1772	1720	3	1772	1720	3	1772	1720			
2	1243	1129	7	2615	2824	8	781	772	13	1166	867	12	1212	1359	5	1320	1349	5	1320	1349	5	1320	1349			
3	2577	2607	8	4135	4410	9	908	858	14	3701	3575	13	933	1027	6	912	929	6	912	929	6	912	929			
4	2149	1985	10	1125	1162	K=	7	L=	8	K=	4	L=	K=	1	L=	7	726	907	7	726	907	7	726	907		
5	630	582	11	1002	709	1	1023	985	2	1094	1013	14	1212	1359	1	1113	969	1	1113	969	1	1113	969			
6	619	769	12	1424	1583	5	522																			

EU(REQ4)J . 4TUTD . 4H20

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FORS & 10*FCALC

4	1150	1220	3	3975	3695	1	684	697	9	1038	1076	4	638	673
5	1326	1235	4	2121	2022	4	623	566	K=	3	L= 14	5	701	832
K=	1	L= 11	5	1481	1358	5	1797	1779	1	1685	1641	7	851	867
1	890	883	6	1290	1393	6	825	693	3	1098	1118	K=	2	L= 16
3	1477	1425	7	2674	2921	7	1798	1839	5	1251	1350	1	1836	1823
4	736	649	8	2026	2570	8	806	740	7	1171	1386	2	1515	1489
5	1276	1120	10	1006	1339	9	1177	1545	9	831	1039	3	2169	2068
7	2214	2581	12	973	987	10	641	351	K=	4	L= 14	5	667	827
8	832	698	K=	1	L= 12	11	2200	2208	1	2350	2429	6	686	1056
9	1885	1860	1	1418	1281	K=	2	L= 13	2	675	846	K=	3	L= 16
11	1691	1877	3	2094	1946	0	1323	1312	3	1131	1230	1	1456	1537
12	1036	828	4	735	752	2	888	971	4	720	630	3	1199	1244
13	2105	1938	5	1279	1278	K=	3	L= 13	5	2348	2238	4	599	579
K=	2	L= 11	6	720	758	1	1163	1211	6	996	901	5	1078	1017
0	891	855	7	563	639	4	653	528	9	902	931	K=	4	L= 16
6	1198	1151	9	996	1081	5	3093	2995	K=	5	L= 14	0	1479	1330
8	1079	1304	K=	2	L= 12	9	2586	2952	6	747	629	1	1781	1831
10	747	746	0	1284	1278	K=	4	L= 13	K=	6	L= 14	3	1284	1139
K=	3	L= 11	1	3007	2926	0	810	691	0	713	685	4	1721	1633
1	1580	1414	2	528	388	K=	5	L= 13	1	1692	1738	5	1578	1608
3	2709	2833	3	3241	3033	1	1436	1467	3	2126	2015	K=	1	L= 17
4	935	1001	4	1080	1139	3	683	646	5	1061	1128	3	888	760
7	2906	3157	5	1489	1553	5	2834	2790	7	1175	1205	4	1073	757
8	1092	1049	7	2116	2121	9	2606	2784	K=	8	L= 14	K=	2	L= 17
9	1563	1560	11	912	738	K=	6	L= 13	0	1269	1029	0	1284	1247
11	2506	2774	12	834	1147	0	2234	2244	1	1629	1553	2	1119	1172
12	996	862	K=	3	L= 12	2	2456	2425	K=	1	L= 15	4	699	713
K=	4	L= 11	1	2039	1919	4	2877	2769	1	887	760	K=	3	L= 17
0	1093	1061	3	1050	1066	6	1187	1418	5	1240	1115	1	1273	1260
2	560	583	4	653	616	7	621	674	6	1200	1127			
5	937	939	5	1435	1431	8	1181	1329	7	1318	1398			
6	1201	1319	7	1725	1803	K=	7	L= 13	9	1384	1368			
7	1117	1050	9	894	1066	1	785	663	K=	2	L= 15			
9	622	660	11	1193	1278	3	1912	1836	0	656	660			
K=	5	L= 11	K=	4	L= 12	7	2252	2287	2	561	535			
1	1213	1189	0	514	319	K=	8	L= 13	4	706	722			
3	2933	2915	1	2996	2988	0	1221	1294	6	1271	1126			
7	2897	3054	3	1976	1890	4	713	762	8	1056	994			
9	654	757	4	679	646	K=	0	L= 14	K=	3	L= 15			
11	2209	2351	5	2383	2215	0	3651	3215	1	1690	1572			
K=	6	L= 11	6	1249	1320	1	3158	2888	3	2292	2361			
0	1016	911	7	1647	1478	2	2204	1940	6	963	893			
2	2917	2909	10	962	862	3	2482	2327	7	2220	2292			
4	2415	2513	K=	5	L= 12	4	2337	2421	K=	4	L= 15			
6	1920	2052	3	819	782	5	2345	2160	0	723	592			
8	1585	1800	4	715	682	6	1194	1327	4	560	448			
10	1590	1766	8	804	812	8	1841	2156	6	988	1047			
K=	7	L= 11	K=	6	L= 12	9	1437	1498	K=	5	L= 15			
1	1988	1940	1	2101	2023	10	1140	1373	3	1605	1698			
5	1561	1750	3	2258	2364	K=	1	L= 14	6	1079	994			
7	1212	1295	5	1168	1204	1	1130	972	K=	6	L= 15			
9	2135	2384	7	1334	1308	2	1314	1208	1	669	483			
K=	8	L= 11	K=	7	L= 12	3	1753	1591	2	1517	1449			
0	1200	1155	4	599	585	4	583	472	4	1360	1420			
2	1009	1131	8	949	855	5	1140	1098	K=	0	L= 16			
6	1253	1351	K=	8	L= 12	6	757	738	0	1309	1276			
7	915	673	0	900	938	7	855	869	1	1536	1537			
K=	9	L= 11	1	1824	1793	8	924	944	2	2565	2468			
1	1666	1725	2	942	863	9	904	944	3	1933	1794			
5	2356	2473	3	1569	1526	K=	2	L= 14	4	654	625			
K=	10	L= 11	4	872	869	0	1616	1406	5	908	864			
0	1337	1471	5	1361	1290	1	2298	2341	6	2334	2366			
K=	0	L= 12	K=	9	L= 12	3	2367	2353	7	1946	1742			
0	3937	3594	1	1074	1128	4	1410	1396	K=	1	L= 16			
1	3351	3144	3	1205	1190	5	2088	1927	1	679	644			
2	3459	3107	K=	1	L= 13	7	1293	1370	3	909	930			

EU (RE4)3 4TDTD 4H20 [F(OBS) < 6*SIGMA(F(OBS))]

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

K=	0	L=	0	K=	7	L=	1	2	285	240	7	362	534	K=	3	L=	4	0	122	167
10	435	204	9	32	83	5	259	343	9	172	219	4	343	128	7	20	314			
16	473	187	13	309	415	6	21	243	10	254	93	10	324	352	8	25	445			
K=	1	L=	0	K=	8	L=	1	8	169	373	11	286	270	12	158	418	9	14	135	
15	453	457	3	282	428	12	381	385	12	479	350	14	364	411	11	355	295			
K=	2	L=	0	5	14	203	14	447	196	13	117	98	15	564	573	12	536	612		
10	433	226	9	363	529	K=	6	L=	2	14	19	32	16	41	246	13	466	586		
12	434	649	10	389	533	5	277	444	15	38	290	K=	4	L=	4	15	21	66		
K=	4	L=	0	12	282	199	9	335	72	K=	5	L=	3	7	23	146	K=	3	L=	5
14	39	361	13	411	312	11	30	17	9	424	372	13	356	246	7	129	219			
K=	5	L=	0	K=	10	L=	1	12	167	192	13	35	645	14	35	31	11	29	173	
3	18	144	0	31	174	13	407	60	K=	6	L=	3	15	21	273	15	584	435		
9	350	382	4	443	32	K=	7	L=	2	7	411	419	K=	5	L=	4	K=	4	L=	5
13	168	128	6	129	167	2	422	443	9	26	143	2	19	43	3	307	223			
K=	6	L=	0	7	30	118	4	21	27	11	33	75	3	21	362	4	388	385		
10	345	406	10	364	688	5	326	192	13	34	56	8	376	180	7	21	225			
12	288	15	K=	11	L=	1	6	285	133	14	527	806	9	233	159	10	414	264		
K=	7	L=	0	3	33	230	8	28	205	K=	7	L=	3	10	265	94	11	416	265	
3	20	140	5	489	295	10	412	97	2	415	509	11	390	371	12	335	299			
7	437	348	9	49	399	11	442	245	3	213	368	12	33	53	14	414	430			
13	398	304	K=	12	L=	1	12	173	48	7	496	740	13	321	361	15	429	202		
K=	8	L=	0	0	39	361	14	489	115	11	29	76	14	436	245	K=	5	L=	5	
10	198	36	1	547	839	K=	8	L=	2	K=	8	L=	3	15	392	288	2	384	467	
12	471	731	2	396	59	5	390	355	3	305	251	K=	6	L=	4	7	171	65		
K=	9	L=	0	4	37	73	9	253	236	9	32	322	9	349	219	K=	6	L=	5	
11	35	417	5	35	145	11	110	179	10	359	164	11	28	32	1	374	226			
K=	11	L=	0	6	421	325	13	41	80	11	326	253	12	434	332	5	337	137		
7	520	367	K=	0	L=	2	K=	9	L=	2	12	180	302	13	431	441	7	413	513	
K=	12	L=	0	0	239	422	2	183	353	K=	9	L=	3	14	35	380	9	516	537	
0	568	847	11	248	687	4	153	204	11	287	300	K=	7	L=	4	13	37	255		
4	254	216	13	352	198	8	235	139	K=	10	L=	3	3	97	100	K=	7	L=	5	
K=	1	L=	1	14	547	783	9	452	340	2	300	430	4	197	570	5	384	410		
7	192	71	15	43	51	10	471	365	5	352	174	6	253	3	9	162	118			
9	357	365	K=	1	L=	2	12	227	62	6	36	235	7	27	210	13	534	525		
13	329	139	2	67	150	K=	10	L=	2	7	501	262	9	319	496	K=	8	L=	5	
K=	2	L=	1	6	195	292	1	448	593	9	421	170	10	33	90	2	529	622		
3	156	262	8	361	93	5	521	443	10	318	263	12	277	647	3	235	676			
4	384	543	10	422	327	6	265	448	K=	11	L=	3	13	286	122	7	480	731		
7	335	551	12	412	71	7	37	147	1	434	380	K=	8	L=	4	9	505	455		
9	23	250	14	161	412	9	252	116	2	294	493	7	483	523	11	398	43			
11	25	268	15	401	459	10	317	76	4	77	291	9	512	353	12	142	320			
12	450	619	16	252	31	K=	11	L=	2	7	35	36	10	37	24	K=	9	L=	5	
13	251	550	K=	2	L=	2	2	395	373	K=	12	L=	3	11	373	194	2	25	61	
15	245	148	5	124	199	4	437	216	0	38	69	K=	9	L=	4	9	31	109		
K=	3	L=	1	9	434	333	5	602	765	1	219	567	2	286	156	K=	10	L=	5	
15	480	540	11	103	246	6	35	241	4	33	74	4	29	181	0	33	93			
K=	4	L=	1	13	277	423	8	258	90	5	41	307	6	30	95	1	463	367		
1	17	123	15	123	167	K=	12	L=	2	6	543	345	8	317	204	4	318	269		
7	153	29	16	405	750	1	561	557	K=	0	L=	4	10	41	28	5	433	395		
9	257	134	K=	3	L=	2	2	38	181	2	349	229	11	316	450	7	496	522		
10	451	402	2	272	139	5	42	91	7	302	385	K=	10	L=	4	8	474	473		
11	405	253	6	242	188	K=	1	L=	3	13	36	273	3	448	456	9	224	112		
12	29	244	8	90	266	15	119	356	15	38	309	4	202	288	K=	12	L=	5		
13	33	99	12	219	27	K=	2	L=	3	16	42	555	7	388	178	0	559	748		
15	577	269	13	409	351	4	351	490	K=	1	L=	4	9	572	640	2	387	158		
16	39	359	14	207	243	5	277	389	2	302	141	K=	11	L=	4	3	519	246		
K=	5	L=	1	16	343	135	7	314	323	12	29	174	2	36	101	4	165	256		
11	29	271	K=	4	L=	2	9	409	93	14	489	104	4	409	450	K=	0	L=	6	
15	128	127	7	357	385	12	28	65	15	495	275	6	384	563	0	17	125			
K=	6	L=	1	9	240	300	13	278	289	16	464	303	7	560	392	12	515	615		
1	251	231	11	465	611	15	525	350	K=	2	L=	4	8	37	129	13	524	234		
5	21	160	12	500	653	16	508	371	9	24	36	K=	12	L=	4	14	345	300		
7	459	518	13	30	242	K=	3	L=	3	10	284	63	0	582	696	K=	1	L=	6	
13	273	19	15	419	207	9	304	202	12	291	76	3	574	643	2	326	18			
14	439	643	K=	5	L=	2	K=	4	L=	3	14	317	399	4	224	144	10	343	464	
15	372	230	1	300	222	4	112	233	15	37	395	K=	2	L=	5	12	30	278		

EU (RE4)3 4TDTD 4H20 [F(OBS) < 6*SIGMA(F(OBS))]

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

14	314	287	9	28	97	K=	4	L=	8	12	33	144	3	31	425	10	318	467			
15	495	488	13	318	114	9	31	269	13	43	281	5	29	72	K=	6	L=	11			
K=	2	L=	6	14	515	476	14	433	177	K=	5	L=	9	6	372	397	1	473	368		
4	311	214	15	33	96	K=	5	L=	8	2	25	53	7	454	261	3	458	437			
11	28	122	K=	3	L=	7	1	25	187	3	442	65	8	165	65	5	367	156			
13	392	76	5	128	136	2	22	226	4	28	284	9	267	366	7	381	72				
14	281	161	14	489	817	5	305	100	8	423	824	11	219	102	9	36	157				
K=	3	L=	6	K=	4	L=	7	6	255	371	12	127	505	12	450	122	K=	7	L=	11	
8	450	282	1	151	309	7	302	394	K=	6	L=	9	K=	6	L=	10	2	368	403		
10	26	350	5	312	72	9	33	322	1	441	393	0	322	391	3	355	332				
12	35	85	9	29	291	10	31	76	3	236	207	4	429	407	4	486	530				
14	393	342	11	283	56	11	483	318	5	436	481	8	397	430	6	39	115				
K=	4	L=	6	12	239	298	13	515	213	7	360	285	10	178	175	8	467	430			
9	445	308	14	463	326	K=	6	L=	8	K=	7	L=	9	11	38	128	K=	8	L=	11	
11	113	209	K=	6	L=	7	10	601	676	1	30	110	K=	7	L=	10	1	35	194		
13	211	659	1	61	466	11	248	205	2	463	621	1	333	527	3	30	39				
K=	5	L=	6	9	368	193	12	383	44	6	29	153	2	298	330	4	301	192			
1	23	215	13	36	49	13	333	117	9	33	212	3	425	136	5	584	602				
4	434	396	K=	7	L=	7	K=	7	L=	8	K=	8	L=	9	4	345	104	8	33	303	
6	196	88	2	206	91	2	424	4	2	379	528	5	233	316	K=	9	L=	11			
7	365	478	4	299	470	3	240	283	3	455	389	7	436	178	2	540	579				
8	28	85	K=	8	L=	7	4	188	311	7	346	353	8	124	84	3	506	473			
9	265	252	1	447	357	6	338	128	9	37	184	9	37	176	4	37	356				
11	30	144	3	329	234	9	28	173	10	489	395	K=	8	L=	10	6	361	547			
12	35	219	4	248	250	10	175	233	K=	9	L=	9	4	493	165	K=	10	L=	11		
K=	6	L=	6	5	552	680	11	180	300	2	38	63	8	36	257	1	261	93			
12	409	239	7	497	312	K=	8	L=	8	4	33	285	9	286	605	2	507	440			
13	40	248	9	275	37	6	475	523	6	545	484	K=	9	L=	10	K=	0	L=	12		
K=	7	L=	6	10	378	528	10	37	109	K=	10	L=	9	2	274	354	9	35	579		
1	28	463	11	484	55	11	39	15	1	249	254	4	176	226	11	522	462				
3	176	544	K=	9	L=	7	K=	9	L=	8	3	34	197	K=	10	L=	10	K=	1	L=	12
4	412	11	7	212	145	2	467	441	4	33	278	2	314	16	2	179	55				
5	115	132	K=	10	L=	7	4	395	208	5	315	335	K=	1	L=	11	8	32	301		
6	416	734	1	37	219	6	406	294	K=	11	L=	9	2	170	167	10	32	111			
8	160	108	2	563	737	8	568	633	1	130	236	6	425	226	11	311	429				
9	368	349	4	519	417	K=	10	L=	8	2	453	294	10	31	270	12	401	202			
11	39	93	5	35	414	0	322	340	K=	0	L=	10	K=	2	L=	11	K=	2	L=	12	
12	32	32	6	251	400	4	35	213	11	37	184	1	302	271	6	548	942				
13	227	363	7	34	159	7	450	534	13	524	176	2	25	198	8	511	503				
K=	8	L=	6	K=	11	L=	7	K=	11	L=	8	K=	1	L=	10	3	268	42	9	30	177
8	204	154	2	535	366	2	257	20	2	339	303	4	400	515	10	509	642				
9	418	347	3	440	203	4	345	577	4	202	165	5	379	202	K=	3	L=	12			
11	42	210	4	314	359	K=	1	L=	9	6	25	176	7	292	281	2	449	452			
12	601	605	K=	0	L=	8	8	268	614	7	386	470	9	165	335	6	409	242			
K=	9	L=	6	5	393	296	12	293	459	8	241	41	11	428	30	8	397	548			
2	462	427	9	444	53	K=	2	L=	9	10	368	41	12	285	519	10	500	249			
4	280	284	13	471	283	1	22	172	12	520	561	13	45	367	K=	4	L=	12			
8	275	238	15	523	684	4	188	187	14	352	294	K=	3	L=	11	2	110	223			
9	457	426	K=	1	L=	8	5	418	409	K=	2	L=	10	2	27	301	8	296	313		
10	364	456	2	342	35	7	339	270	7	30	285	5	26	113	9	399	509				
K=	10	L=	6	12	22	364	8	366	369	11	170	151	6	423	33	11	25	325			
6	247	685	13	468	676	9	352	250	12	458	696	10	470	177	K=	5	L=	12			
7	548	798	14	177	6	11	310	277	13	405	232	K=	4	L=	11	1	274	239			
9	37	255	K=	2	L=	8	13	36	91	K=	3	L=	10	1	313	56	2	276	442		
K=	11	L=	6	10	381	85	K=	3	L=	9	2	138	372	3	30	368	5	32	47		
2	38	342	11	297	128	4	452	383	8	445	346	4	430	236	6	314	287				
4	33	135	12	118	459	7	29	114	10	441	453	8	405	721	7	296	105				
6	484	342	14	30	86	12	475	736	12	517	138	10	124	177	9	399	148				
K=	1	L=	7	K=	3	L=	8	K=	4	L=	10	11	495	450	10	30	212				
1	278	128	2	198	64	1	23	244	2	349	103	12	131	145	K=	6	L=	12			
15	567	757	4	442	422	3	98	155	6	281	385	K=	5	L=	11	0	432	534			
K=	2	L=	7	6	98	103	5	25	147	10	33	300	2	434	574	2	37	356			
2	256	6	8	28	384	7	239	69	11	33	416	4	368	252	4	31	86				
3	21	345	10	21	357	9	161	124	13	35	470	5	276	109	6	456	100				
5	153	172	11	590	874	10	29	83	K=	5	L=	10	6	380	232	8	36	36			
7	301	266	14	508	309	11	171	91	2	104	60	8	268	314	9	448	554				

EU (RE4)3 4TDTD 4H20

[F(OBS) < 6*SIGMA(F(OBS))]

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

K= 7 L= 12	K= 1 L= 14	K= 2 L= 16
1 34 56	10 462 398	0 411 321
2 27 146	K= 2 L= 14	4 37 180
3 401 376	2 414 377	K= 3 L= 16
5 327 278	6 31 318	2 45 510
6 35 69	8 307 273	6 434 266
7 423 189	10 393 573	K= 4 L= 16
K= 8 L= 12	K= 3 L= 14	2 41 101
6 502 373	2 202 281	K= 5 L= 16
K= 9 L= 12	4 517 493	1 535 455
2 342 282	6 473 493	2 432 568
4 371 348	8 127 260	3 371 198
K= 1 L= 13	K= 4 L= 14	K= 1 L= 17
2 218 393	0 354 687	1 180 331
3 411 524	7 126 322	2 229 141
K= 2 L= 13	8 481 388	K= 2 L= 17
1 310 56	K= 5 L= 14	1 43 160
3 272 361	1 452 249	3 390 66
4 297 261	2 364 459	K= 3 L= 17
5 361 24	3 35 35	2 227 245
6 450 485	4 370 347	3 44 517
7 411 304	5 306 78	
8 454 226	7 341 464	
9 351 377	8 504 416	
10 220 328	K= 6 L= 14	
11 38 91	2 36 208	
K= 3 L= 13	4 38 235	
2 296 239	6 534 253	
3 31 133	K= 7 L= 14	
6 235 380	1 361 117	
7 416 115	2 128 197	
8 475 519	3 446 174	
10 363 238	4 47 149	
K= 4 L= 13	5 42 154	
1 409 262	K= 1 L= 15	
2 426 131	2 313 150	
3 28 210	3 339 532	
4 545 199	4 40 225	
5 441 284	8 468 142	
6 461 561	K= 2 L= 15	
7 483 358	1 505 285	
8 37 307	3 25 156	
9 228 137	5 39 283	
10 36 310	7 44 240	
K= 5 L= 13	K= 3 L= 15	
2 33 18	2 514 340	
4 398 214	4 409 230	
6 471 462	5 279 33	
7 353 363	8 185 50	
8 381 473	K= 4 L= 15	
K= 6 L= 13	1 274 108	
1 120 388	2 591 822	
3 500 398	3 411 244	
5 37 208	5 45 491	
K= 7 L= 13	7 40 224	
2 35 108	K= 5 L= 15	
4 504 64	1 531 651	
5 33 326	2 548 96	
6 483 490	4 442 280	
K= 8 L= 13	5 36 182	
1 37 335	K= 6 L= 15	
2 425 197	0 528 784	
3 447 263	3 40 287	
5 542 395	K= 1 L= 16	
K= 0 L= 14	2 519 398	
7 39 567	6 498 468	

APÊNDICE B

Tabelas Referentes ao Composto Methyl-2,6-
Anhydro-3-Azido-4-O-Benzoyl-3-Deoxy- α -D-Iod
opyranosideo

INTRODUÇÃO

As propriedades biológicas dos α - β -fluoraminosacarídeos [81] sugeriram a síntese dos compostos (I) e (II) [82] fluoroanálogos da daunosamina (III), um açúcar que é parte dos antibióticos daunorubicina e doxorubicina. Durante a síntese de (II) (esquema I) foi proposto que o composto (VI), um intermediário químico chave, poderia ser obtido tratando VI com N-Bromosuccinimida seguido de AgF/pyridina. No entanto, esta reação deu origem a um composto cristalino incompatível com (VI). Para obter uma prova conclusiva de que se tratava de um novo derivado de 2,5-dioxabicyclo [2,2,2]octano e obter a sua conformação, determinou-se a estrutura molecular por difração de raio-X.

Scheme I

EXPERIMENTAL

Um cristal transparente, a uma temperatura de 277K foi montado no difratômetro CAD-4 (seção 2.3). Os parâmetros da cela unitária foram calculados segundo procedimento descrito na seção (2.3.1), usando reflexões com $16 < 2\theta < 32$. As reflexões foram medidas usando a varredura ω - 2θ com hkl na faixa $hkl : -6 < h \leq 0 < k < 8; 0 < l < 19$. Foram medidas no total 3246 reflexões das quais 2197 únicas com $R_{int} = 0.019$ (eq. 2.23), 1100 reflexões com $I > 2\sigma(I)$. A estrutura foi resolvida por métodos diretos (seção 1.3.1), a partir de 226 valores de E's, usando 3849 relações de fase e com seis reflexões iniciais.

A solução com melhor figura de mérito mostrou um fragmento que foi subsequentemente desenvolvido utilizando ciclos alternados de mapas diferença e mínimos quadrados. Os átomos de hidrogênio foram localizados estereoquimicamente e refinados com um fator de temperatura isotrópico comum $U = 0.05 \text{ \AA}^2$.

O refinamento concluiu com $R = 0.063$ e $R_w = 0.068$, o esquema de pesos utilizado foi: $w = 1/[F_o + p|F_o|^2]$, onde $p = 0.0035$. As coordenadas atômicas e outros dados relevantes são dados nas tabelas a seguir.

DISCUSSÃO

O resultado principal deste trabalho é a caracterização do novo composto do título.

Uma projeção do composto pode ser visto na Figura 45. O anel de seis membros C(1)-O(5)-C(5)-C(4)-C(3)-C(2)

está numa conformação de barco torcido com os parâmetros Cremer & Pople [83] : $q_2 = 0.821(6)$, $q_3 = -0.413(3)$, $Q = 0.822$
 (6) Å, $\phi_2 = -43.2(4)$ e $\theta_2 = 92.9(4)^\circ$. Os outros dois anéis :
 C(1)-C(2)-O(2)-C(6)-C(5)-O(5) e C(2)-O(2)-C(6)-C(5)-C(4)-C(3)
 tem conformação entre barco torcido e barco com os parâmetros
 Cremer & Pople [83] : $q_2 = 0.820(5)$, $q_3 = 0.019(6)$, $Q = 0.820$
 (5) Å, $\phi_2 = 69.6(3)$, $\theta_2 = 88.7(4)^\circ$ e $q_2 = 0.857(5)$, $q_3 = 0.022$
 (5), $Q = 0.858(5)$ Å, $\phi_2 = -17.22(3)$, $\theta_2 = 88.5(3)^\circ$ respecti-
 vamente.

Tabela XVIII

Dados cristalograficos do composto
com formula quimica C₁₄ H₁₄ N₃ O₅

peso molecular	305.3
sistema cristalino	monoclinico
a	5.796(2) Å
b	7.392(2) Å
c	16.406(6) Å
β	91.20(3) °
V	702(7) Å ³
D	1.43 g cm ⁻³
λ (MoK α)	0.71073 Å
μ	0.072 mm ⁻¹
Grupo espacial	P 2 ₁ (C ₂)
nº de reflexoes	3246
I > 2 σ (I)	1100
R	0.072

Figura 45. Projeções do composto $C_{14}H_5N_3O_5$
na direção do ponto médio das
ligações C(2) - C(9) para C(4) - C(5)

Tabela X|X.

Coordenadas atômicas fracionárias e fatores
de temperatura equivalentes ($\text{\AA}^2$) com desvio
padrão estimado, para C14 H15 N3 O5

Átomo	x/a	y/b	z/c	Beq*
C(1)	0.0187(8)	-0.3627(9)	-0.0753(3)	3.5(2)
C(2)	0.1826(9)	-0.2670(9)	-0.1330(3)	3.6(2)
C(3)	0.0573(8)	-0.1982(8)	-0.2090(3)	3.1(2)
C(4)	-0.1135(8)	-0.3417(8)	-0.2362(3)	2.9(2)
C(5)	-0.0309(9)	-0.5201(9)	-0.1990(3)	3.6(2)
C(6)	0.2309(9)	-0.5373(9)	-0.2087(3)	4.2(2)
C(7)	-0.2981(9)	-0.3011(9)	0.0069(3)	4.0(2)
C(8)	-0.2976(8)	-0.2944(8)	-0.3669(3)	3.5(2)
C(9)	-0.2724(5)	-0.3143(6)	-0.4542(1)	3.0(2)
C(10)	-0.4525(5)	-0.2509(6)	-0.5042(1)	3.9(2)
C(11)	-0.4388(5)	-0.2661(6)	-0.5887(1)	4.8(2)
C(12)	-0.2450(5)	-0.3447(6)	-0.6232(1)	4.8(2)
C(13)	-0.0649(5)	-0.4081(6)	-0.5732(1)	4.5(2)
C(14)	-0.0786(5)	-0.3929(6)	-0.4887(1)	3.8(2)
O(1)	-0.1518(6)	-0.2376(6)	-0.0560(2)	3.8(1)
O(2)	0.3437(6)	-0.4042(7)	-0.1580(2)	4.4(1)
O(4)	-0.1160(5)	-0.3599(6)	-0.3233(2)	3.8(1)
O(5)	-0.0760(6)	-0.5188(5)	-0.1144(2)	3.6(1)
O(8)	-0.4583(7)	-0.2256(9)	-0.3340(2)	7.3(2)
N(1)	-0.0284(8)	-0.0108(7)	-0.2013(3)	4.2(2)
N(2)	-0.228(1)	0.0119(7)	-0.1801(3)	4.4(2)
N(3)	-0.4083(9)	0.0543(9)	-0.1622(4)	6.9(3)

*
$$Beq = 4/3 \sum_{ij} T_{ij} B_{ij} \text{ (Hamilton, 1959) [90]}$$

Tabela XX

Distancias entre ligacoes (Å)
com desvio padrao estimado
para o composto C₁₄ H₁₅ N₃ O₅

C(1)-C(2)	1.522(8)
C(1)-O(1)	1.395(7)
C(1)-O(5)	1.425(7)
C(2)-C(3)	1.523(7)
C(2)-O(2)	1.434(7)
C(3)-C(4)	1.512(7)
C(3)-N(1)	1.478(7)
C(4)-C(5)	1.526(8)
C(4)-O(4)	1.435(6)
C(5)-C(6)	1.534(8)
C(5)-O(5)	1.418(6)
C(6)-O(2)	1.437(7)
C(7)-O(1)	1.429(6)
C(8)-C(9)	1.450(5)
C(8)-O(4)	1.350(6)
C(8)-O(8)	1.199(7)
C(9)-C(10)	1.395(4)
C(9)-C(14)	1.395(5)
C(10)-C(11)	1.395(3)
C(11)-C(12)	1.395(5)
C(12)-C(13)	1.395(4)
C(13)-C(14)	1.395(3)
N(1)-N(2)	1.227(7)
N(2)-N(3)	1.136(8)

Tabela XXI

Ângulos entre lisacoas em (°)
 com desvio padrão estimado
 Para o composto C14 H15 N3 O5

C(2)-C(1)-O(1)	107.1(4)
C(2)-C(1)-O(5)	109.2(4)
O(1)-C(1)-O(5)	111.8(4)
C(1)-C(2)-C(3)	111.9(4)
C(1)-C(2)-O(2)	106.2(4)
C(3)-C(2)-O(2)	107.9(4)
C(2)-C(3)-C(4)	107.4(4)
C(2)-C(3)-N(1)	114.1(4)
C(4)-C(3)-N(1)	117.6(4)
C(3)-C(4)-C(5)	106.9(4)
C(3)-C(4)-O(4)	110.6(4)
C(5)-C(4)-O(4)	108.3(4)
C(4)-C(5)-C(6)	109.4(4)
C(4)-C(5)-O(5)	108.8(4)
C(6)-C(5)-O(5)	107.8(4)
C(5)-C(6)-O(2)	108.8(4)
C(9)-C(8)-O(4)	113.2(4)
C(9)-C(8)-O(8)	125.6(5)
O(4)-C(8)-O(8)	121.2(5)
C(8)-C(9)-C(10)	117.2(3)
C(8)-C(9)-C(14)	122.8(3)
C(10)-C(9)-C(14)	120.0(3)
C(9)-C(10)-C(11)	120.0(3)
C(10)-C(11)-C(12)	120.0(3)
C(11)-C(12)-C(13)	120.0(3)
C(12)-C(13)-C(14)	120.0(3)
C(9)-C(14)-C(13)	120.0(3)
C(1)-O(1)-C(7)	112.3(4)
C(2)-O(2)-C(6)	110.6(4)
C(4)-O(4)-C(8)	119.0(4)
C(1)-O(5)-C(5)	111.7(4)
C(3)-N(1)-N(2)	118.2(5)
N(1)-N(2)-N(3)	171.8(6)

Tabela XXII

Fatores de estrutura observados
e calculados para o composto de
formula quimica C14 H15 N3 O5

C14 H15 N3 O5

I>2.0*SIGMA(I)

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

K=	0	L=	0	-4	31	34	-6	45	31	0	429	424	K=	10	L=	2	-2	86	81	
1	449	435	-3	290	278	-4	51	54	1	225	230	2	50	42	-1	44	35			
2	123	112	-2	57	53	-3	95	95	2	96	96	K=	0	L=	3	0	85	81		
3	43	40	-1	401	392	-2	116	118	3	131	132	-5	93	93	1	96	95			
4	26	26	0	18	94	-1	76	77	4	193	206	-4	28	24	2	84	87			
5	52	51	1	211	204	0	128	125	5	105	108	-3	238	233	3	71	71			
6	37	34	2	301	283	1	25	23	6	43	37	-2	105	104	4	26	23			
K=	1	L=	0	3	133	131	2	27	21	K=	3	L=	2	-1	228	221	K=	6	L=	3
1	464	462	4	55	59	3	88	89	-5	96	95	0	416	443	-5	41	22			
2	337	322	5	53	49	4	76	77	-4	36	35	1	227	230	-4	45	44			
3	153	142	6	118	117	6	36	36	-3	123	122	2	115	110	-3	50	50			
4	120	122	K=	1	L=	1	K=	6	L=	1	-2	174	165	3	49	52	-2	42	45	
5	52	51	-6	33	26	-4	48	44	-1	41	39	4	57	62	-1	77	72			
6	130	128	-5	63	63	-3	79	83	0	79	77	5	51	50	0	37	30			
7	38	25	-4	59	62	-2	139	151	1	276	273	7	42	50	1	71	66			
K=	2	L=	0	-3	71	65	-1	86	83	2	183	182	K=	1	L=	3	2	49	48	
0	618	608	-2	50	47	0	34	44	3	146	151	-6	57	48	3	74	75			
1	361	358	-1	525	509	1	61	67	4	88	100	-5	69	68	4	48	46			
2	122	120	0	440	444	2	57	51	5	85	89	-4	68	68	K=	7	L=	3		
3	203	200	1	122	120	3	31	33	K=	4	L=	2	-3	194	173	-1	46	50		
4	54	54	2	102	100	K=	7	L=	1	-4	84	83	-2	311	291	0	34	25		
5	84	89	3	130	123	-4	38	31	-3	94	95	-1	387	383	1	44	46			
7	46	40	4	97	97	-2	66	67	-2	51	56	1	495	503	2	70	70			
K=	3	L=	0	5	152	156	-1	28	24	-1	156	152	2	161	159	3	45	49		
1	383	398	6	43	28	0	46	47	0	38	38	3	49	51	4	41	40			
2	253	245	K=	2	L=	1	1	44	48	1	202	196	4	45	45	5	47	41		
3	98	98	-5	76	73	2	68	68	2	102	103	5	35	32	K=	8	L=	3		
4	53	57	-4	88	87	3	37	41	3	175	188	K=	2	L=	3	-4	31	24		
5	44	48	-3	168	165	4	45	38	4	112	122	-5	43	40	0	55	49			
6	55	57	-2	286	275	K=	8	L=	1	K=	5	L=	2	-4	91	87	1	45	49	
7	39	31	-1	230	229	-1	62	56	-6	46	35	-3	140	136	K=	9	L=	3		
K=	4	L=	0	0	321	318	2	64	61	-4	31	30	-2	203	195	0	38	20		
0	228	228	1	363	373	K=	9	L=	1	-3	122	121	-1	67	67	1	43	32		
1	82	83	2	124	128	4	36	10	-2	112	110	0	485	496	2	45	36			
2	115	123	3	50	53	K=	10	L=	1	-1	58	58	1	300	303	K=	0	L=	4	
3	68	67	4	53	52	-1	35	8	0	73	72	2	123	118	-6	61	55			
4	111	114	5	84	85	K=	0	L=	2	1	66	71	3	92	94	-5	85	92		
5	48	46	6	130	120	-6	32	33	2	32	15	4	57	56	-3	163	154			
7	36	24	K=	3	L=	1	-5	28	24	3	136	139	K=	3	L=	3	-2	159	144	
K=	5	L=	0	-6	42	38	-4	37	37	4	81	82	-6	38	34	-1	287	272		
1	83	83	-5	57	53	-3	89	79	5	44	35	-5	88	89	0	126	136			
2	92	98	-4	40	38	-2	144	136	6	44	34	-4	43	44	2	28	19			
3	29	12	-3	135	134	-1	258	258	K=	6	L=	2	-3	72	71	3	173	169		
4	93	88	-2	157	153	0	112	132	-6	40	27	-2	219	208	4	52	47			
7	37	23	-1	164	163	1	107	101	-3	40	51	-1	110	115	5	35	25			
K=	6	L=	0	0	239	229	2	146	137	-2	58	58	0	92	90	K=	1	L=	4	
0	119	118	1	182	187	3	105	104	-1	45	49	1	121	121	-5	63	62			
1	180	182	2	165	161	4	43	39	0	130	133	2	65	71	-4	30	25			
2	98	100	3	65	64	5	80	82	1	100	107	3	96	98	-3	191	177			
3	49	53	4	142	153	7	53	38	2	66	64	4	99	109	-2	292	287			
4	50	51	5	29	38	K=	1	L=	2	3	47	49	5	36	28	-1	202	191		
6	38	26	K=	4	L=	1	-5	69	65	4	41	44	K=	4	L=	3	0	318	328	
K=	7	L=	0	-5	33	26	-4	44	38	K=	7	L=	2	-7	42	23	1	227	238	
2	55	61	-4	111	116	-3	150	139	-3	58	52	-5	54	53	2	179	178			
3	81	87	-3	58	63	-2	191	185	-1	36	27	-3	58	57	3	102	103			
4	40	31	-2	178	173	-1	120	106	0	95	95	-2	117	115	4	36	33			
K=	8	L=	0	-1	322	313	0	245	248	1	32	27	-1	145	145	K=	2	L=	4	
0	65	55	0	156	151	1	489	499	3	50	39	0	181	181	-5	91	90			
1	52	45	1	181	180	2	75	71	4	36	17	1	219	224	-4	112	112			
2	49	40	2	27	30	5	104	106	5	32	3	2	130	125	-3	173	163			
3	35	38	3	64	65	7	37	19	K=	8	L=	2	3	106	110	-2	153	148		
K=	9	L=	0	4	132	139	K=	2	L=	2	-3	34	41	4	84	91	-1	169	171	
1	28	19	5	42	51	-5	65	70	-2	44	48	5	45	50	0	123	126			
K=	0	L=	1	6	45	47	-3	80	86	3	67	58	K=	5	L=	3	1	134	133	
-6	28	8	7	33	38	-2	162	154	4	53	45	-4	37	33	2	32	25			
-5	97	94	K=	5	L=	1	-1	277	270	5	44	33	-3	112	118	3	116	120		

C14 H15 N3 O5

I>2.0*SIGMA(I)

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

4	42	46	-4	61	56	1	35	32	-3	35	29	4	66	70	-2	104	97		
5	61	64	-3	131	131	2	41	33	-1	95	96	K=	4	L=	7	-1	127	128	
K=	3	L=	4	-2	74	79	K=	8	L=	5	0		65	68	0		59	60	
-4	62	70	-1	168	166	-3	43	28	1	85	87	-3	70	69	1		74	81	
-3	72	69	0	41	45	0	41	33	2	61	66	-2	46	53	2		52	52	
-2	51	53	1	339	347	K=	9	L=	5	34	21	-1	55	51	3		30	25	
-1	92	88	2	173	180	0	51	42	5	42	37	0	78	77	4		30	22	
0	79	84	3	135	132	K=	0	L=	6	K=	6	L=	29	3	7		37	10	
1	247	239	4	51	50	-5	76	78	-5	37	26	2	34	32	K=		4	L=	8
2	202	201	5	31	21	-4	53	50	-4	32	33	3	29	10	-6		32		3
3	119	127	K=	2	L=	5	39	32	-2	32	38	4	39	32	-5		47		56
4	88	94	-5	86	88	-2	32	30	-1	58	56	K=	5	L=	7	-4	48		43
K=	4	L=	4	-4	109	109	-1	283	277	0	28	26	-4	41	46	-2	70		72
-4	68	73	-3	33	32	0	318	330	1	73	74	-2	55	54	-1		55		46
-3	50	49	-2	228	217	1	270	289	2	51	45	-1	96	100	0		91		86
-2	51	47	-1	171	171	2	43	44	K=	7	L=	6	0	117	114	1	78		79
-1	131	131	0	155	158	4	36	27	2	32	27	1	34	41	K=		5	L=	8
0	25	33	1	313	318	5	36	36	4	33	20	2	36	47	-2		61		69
1	48	50	2	198	200	7	43	38	K=	8	L=	6	K=	6	L=	7	119		121
2	29	33	3	91	91	K=	1	L=	6	41	35	-3	90	89	0		58		61
3	68	65	4	32	28	-6	44	48	0	32	15	-2	52	46	1		102		101
4	87	89	5	45	48	-5	82	80	3	41	20	-1	61	67	2		93		95
K=	5	L=	4	32	31	-4	57	53	K=	9	L=	6	0	114	116	5	35		15
-7	43	28	K=	3	L=	5	188	180	-2	36	15	1	66	68	K=		6	L=	8
-4	49	48	-5	72	79	-1	94	94	K=	0	L=	7	K=	7	L=	7	42		20
-3	68	67	-4	58	64	0	148	160	-5	39	39	0	35	24	-5		39		20
-2	39	38	-3	43	43	1	235	250	-4	180	182	K=	0	L=	8	-4	43		37
-1	117	120	-2	40	41	2	120	114	-2	95	90	-5	48	57	-3		70		61
0	84	85	-1	144	132	3	42	43	-1	52	52	-4	106	109	-2		34		39
1	31	33	1	248	244	5	32	31	0	270	264	-3	83	87	0		55		51
2	36	34	2	103	106	K=	2	L=	6	369	362	-2	93	91	1		34		36
3	46	55	3	32	24	-6	40	34	2	174	177	-1	323	306	4		48		26
4	39	38	4	55	59	-5	114	119	3	31	31	0	109	112	K=		7	L=	8
K=	6	L=	4	66	62	-4	65	66	5	40	36	1	31	19	-2		34		39
-2	39	41	K=	4	L=	5	38	37	K=	1	L=	7	87	89	-1		55		50
-1	118	118	-3	81	81	-2	169	164	-6	39	37	3	74	75	1		45		30
0	31	31	-2	141	137	-1	77	75	-5	89	96	5	48	46	K=		8	L=	8
1	90	90	-1	61	58	0	121	122	-4	94	99	K=	1	L=	8	-3	42		45
5	34	13	0	103	109	1	153	151	-3	64	63	-6	44	51	0		38		25
K=	7	L=	4	152	148	2	81	84	-2	132	130	-4	108	110	K=		9	L=	8
-5	42	18	2	94	92	3	34	25	-1	144	145	-3	51	52	0		41		14
-1	63	65	3	49	51	4	97	101	0	227	232	-2	37	29	K=		0	L=	9
0	44	52	4	77	80	5	39	28	1	181	184	-1	244	243	-6		42		48
1	32	25	5	39	53	6	42	21	3	31	33	0	299	291	-5		41		32
K=	8	L=	4	5	L=	5	3	L=	6	54	52	1	28	30	-4		70		72
1	44	36	-5	39	25	-5	42	39	5	34	27	2	180	192	-3		57		54
K=	9	L=	4	53	56	-4	50	55	K=	2	L=	7	39	39	-2		68		67
-2	35	26	-2	32	26	-3	36	40	-5	46	48	4	35	36	-1		143		138
0	57	51	-1	68	62	-2	120	121	-4	43	48	5	81	76	0		93		91
K=	10	L=	4	36	25	-1	57	49	-3	90	90	K=	2	L=	8	1	145		141
1	34	19	1	26	23	0	87	82	-2	46	47	-6	35	42	2		74		75
K=	0	L=	5	68	65	1	98	102	-1	113	108	-4	161	167	3		44		37
-5	66	68	3	35	35	2	198	199	0	123	132	-3	102	105	4		31		28
-4	105	102	4	32	41	K=	4	L=	6	120	121	-2	117	118	5		82		84
-3	39	38	K=	6	L=	5	38	34	2	129	136	-1	212	207	K=		1	L=	9
-2	50	48	-4	48	48	-4	77	76	4	62	64	0	110	110	-4		66		75
-1	69	65	-2	49	46	-3	49	50	5	47	47	1	103	101	-3		62		63
0	274	286	-1	36	29	-2	84	87	K=	3	L=	7	126	126	-2		34		37
1	55	58	0	68	72	-1	71	65	-4	46	51	3	27	19	-1		123		121
2	185	177	1	36	42	0	72	73	-3	47	49	4	41	52	0		126		124
3	279	263	2	27	26	1	130	139	-2	106	103	5	38	39	1		132		130
4	94	85	4	32	31	2	32	32	-1	143	139	K=	3	L=	8		121		123
5	114	107	K=	7	L=	5	48	47	0	150	144	-7	41	29	3		74		74
K=	1	L=	5	33	19	4	99	97	1	60	60	-5	56	56	4		36		37
-6	36	26	-1	71	72	K=	5	L=	6	110	104	-4	77	77	5		35		39
-5	67	68	0	75	78	-4	52	52	3	30	37	-3	40	41	7		36		15

C14 H15 N3 O5

I>2.0*SIGMA(I)

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

K=	2	L=	9	-3	174	181	-4	43	50	-1	128	127	K=	1	L=	13	1	27	17		
-5	34	31	-2	110	111	-3	167	171	0	30	26	-4	40	42	3	41	41				
-4	69	69	0	74	77	-2	119	120	1	122	116	-3	88	87	6	47	24				
-3	52	52	1	51	52	-1	71	65	2	166	170	-2	53	55	K=	3	L=	14			
-2	67	65	2	93	97	0	125	125	4	52	45	-1	53	58	-4	46	44				
-1	82	84	3	74	73	1	40	48	5	50	38	0	46	49	-2	57	54				
0	51	55	4	48	56	2	62	63	K=	1	L=	12	1	57	58	-1	39	29			
1	123	125	K=	2	L=	10	3	122	124	-5	41	24	2	75	74	0	75	77			
2	32	35	-4	69	64	4	45	46	-4	65	62	3	82	79	K=	4	L=	14			
3	78	81	-3	40	40	6	37	20	-3	81	85	4	55	65	-3	39	41				
4	52	53	-2	49	55	K=	2	L=	11	-2	46	54	K=	2	L=	13	-2	67	64		
5	70	68	-1	168	168	-5	77	71	-1	97	97	-4	41	36	1	64	63				
K=	3	L=	9	0	148	157	-4	96	97	0	109	114	-3	109	109	4	43	17			
-4	68	66	1	126	124	-3	75	75	1	100	99	-2	43	40	5	47	20				
-2	39	37	2	34	39	-2	148	156	2	63	61	-1	50	53	K=	5	L=	14			
-1	72	69	3	38	47	-1	95	101	3	119	119	0	123	126	-2	41	28				
1	113	113	K=	3	L=	10	0	101	105	6	39	19	1	158	155	-1	43	45			
2	30	32	-7	42	28	1	92	97	K=	2	L=	12	2	95	98	2	40	27			
3	51	53	-6	33	16	3	153	158	-6	35	10	6	50	28	3	42	31				
4	39	42	-4	57	54	4	47	61	-4	56	57	K=	3	L=	13	K=	6	L=	14		
5	48	42	-3	60	57	5	32	15	-3	36	37	-3	37	42	-4	41	25				
K=	4	L=	9	-2	74	77	K=	3	L=	11	-2	44	50	-2	37	38	1	45	41		
-6	45	29	-1	106	108	-4	43	40	-1	93	99	-1	73	68	3	46	26				
-5	41	36	0	80	79	-3	104	101	0	115	117	0	125	128	K=	0	L=	15			
-3	61	65	1	39	33	-2	91	88	1	87	88	1	107	113	-6	40	29				
-2	79	85	2	44	42	-1	121	123	2	197	194	3	36	15	-3	41	39				
-1	26	32	3	59	63	0	115	118	3	63	65	4	43	46	-2	29	15				
0	99	99	4	47	56	1	52	64	K=	3	L=	12	6	45	30	-1	44	58			
1	34	32	K=	4	L=	10	2	79	78	-5	57	64	K=	4	L=	13	0	58	54		
2	75	79	-4	41	57	3	98	96	-4	71	67	-3	59	51	1	127	128				
3	81	81	-3	110	113	4	49	48	-3	59	59	-2	58	63	2	46	49				
4	37	42	-2	82	84	K=	4	L=	11	-2	140	143	-1	47	48	4	45	36			
6	37	27	-1	83	84	-3	92	95	-1	57	61	0	122	121	K=	1	L=	15			
K=	5	L=	9	0	78	75	-2	32	35	0	68	64	2	47	51	-5	46	44			
-4	39	27	1	95	95	-1	43	43	1	83	87	4	37	30	-3	43	44				
-3	43	44	2	84	86	0	42	43	3	56	55	K=	5	L=	13	-2	53	59			
-2	82	80	3	49	44	1	72	69	K=	4	L=	12	-2	47	50	-1	26	26			
-1	48	49	K=	5	L=	10	2	36	45	-5	42	27	0	84	80	1	38	35			
0	77	77	-3	35	45	3	35	23	-4	46	43	1	77	75	2	55	49				
2	58	63	-2	60	56	4	37	35	-2	47	56	4	39	35	4	38	15				
3	49	49	-1	73	80	5	41	43	-1	91	94	K=	6	L=	13	K=	2	L=	15		
K=	6	L=	9	0	51	56	K=	5	L=	11	0	105	106	1	44	44	-3	55	54		
-3	29	10	1	30	26	-4	45	42	1	152	155	4	41	22	-1	26	28				
-2	59	61	2	34	33	-2	33	39	2	69	63	K=	7	L=	13	0	53	48			
-1	32	31	K=	6	L=	10	-1	72	70	3	61	66	-3	52	37	1	32	12			
0	80	82	-3	67	67	0	26	12	K=	5	L=	12	K=	8	L=	13	K=	3	L=	15	
1	29	27	-2	58	54	1	31	27	-2	68	72	-1	48	37	-5	32	9				
K=	7	L=	9	-1	114	111	2	44	41	-1	39	41	0	50	43	-3	35	24			
1	37	29	0	72	66	K=	6	L=	11	0	41	46	K=	0	L=	14	-2	39	41		
2	36	18	2	37	48	-1	35	21	4	45	33	0	42	49	-1	32	30				
K=	8	L=	9	K=	7	L=	10	0	87	83	K=	6	L=	12	2	43	43				
0	43	38	0	58	53	K=	7	L=	11	0	39	49	3	62	61	1	50	50			
K=	0	L=	10	K=	8	L=	10	-3	36	8	3	43	23	4	69	59	K=	4	L=	15	
-7	38	26	1	42	43	-1	46	54	4	38	32	6	41	33	-5	35	11				
-6	52	53	K=	9	L=	10	1	51	47	K=	7	L=	12	K=	1	L=	14	0	51	54	
-4	86	93	0	38	14	4	30	7	-1	38	26	-3	70	70	1	53	55				
-3	146	141	K=	0	L=	11	K=	8	L=	11	K=	8	L=	12	-2	44	44	K=	5	L=	15
-2	145	142	-6	40	42	-3	45	41	-2	38	8	1	52	54	0	38	34				
-1	74	76	-4	208	214	-2	41	32	K=	0	L=	13	2	44	45	2	36	7			
0	66	70	-3	187	193	0	35	26	-4	40	47	3	33	22	K=	6	L=	15			
1	127	121	-2	101	108	K=	9	L=	11	-3	73	75	K=	2	L=	14	-4	39	8		
2	98	96	-1	107	105	1	48	49	-2	31	30	-4	51	40	2	43	42				
3	35	32	0	96	93	K=	0	L=	12	0	31	25	-3	54	52	K=	7	L=	15		
4	40	37	2	102	105	-5	36	16	1	56	56	-2	32	31	-3	39	17				
K=	1	L=	10	3	87	82	-4	57	54	2	177	185	-1	28	30	K=	0	L=	16		
-4	32	45	K=	1	L=	11	-3	77	75	6	37	4	0	41	50	-2	77	72			

C14 H15 N3 O5

I>2.0*SIGNA(I)

COLUMNS GIVE VALUES OF K , 10*FOBS & 10*FCALC

0	68	74	3	38	25
1	101	95	K=	2 L=	19
2	36	26	-3	38	35
K=	1 L=	16	2	40	28
-2	41	35	K=	4 L=	19
-1	53	57	-1	44	40
0	39	42	2	43	20
1	60	56	K=	5 L=	19
2	48	39	-2	48	29
4	62	52	K=	1 L=	20
5	36	13	2	41	21
K=	2 L=	16	K=	2 L=	20
-4	50	39	-3	46	38
-3	34	23	1	44	35
-2	69	71	K=	3 L=	20
-1	44	38	-1	37	20
0	39	42	1	49	40
1	37	24	K=	4 L=	20
2	32	22	-2	43	36
5	43	16	K=	2 L=	21
K=	3 L=	16	-3	42	29
1	54	39	K=	4 L=	21
K=	4 L=	16	1	31	12
-5	39	20	K=	0 L=	22
-2	43	23	1	47	29
0	41	36	2	56	38
3	37	22			
K=	5 L=	16			
1	44	34			
K=	0 L=	17			
-2	42	36			
-1	31	30			
-4	51	38			
K=	1 L=	17			
-2	37	35			
0	35	22			
1	50	44			
K=	2 L=	17			
-4	32	10			
5	40	19			
K=	3 L=	17			
-2	67	64			
3	38	11			
K=	4 L=	17			
-3	44	33			
0	39	26			
2	37	20			
K=	0 L=	18			
-3	52	39			
1	47	38			
K=	1 L=	18			
-3	41	26			
-1	38	28			
K=	2 L=	18			
-3	33	17			
-2	41	36			
-1	32	19			
K=	3 L=	18			
4	46	28			
K=	5 L=	18			
1	36	15			
K=	0 L=	19			
-3	53	55			
-2	48	33			
K=	1 L=	19			
2	60	43			

C14 H15 N3 O5

I<2.0*SIGMA(I)

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FORS & 10*FCALC

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

C14 H15 N3 O5

IK2.0%SIGMA(I)

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FORS & 10*FCALC

-5	2	8	-6	15	12	-6	18	14	6	15	21	-5	2	18	3	31	23	
-4	20	36	-5	14	25	-5	2	23	K=	6	L=	9	-4	37	48	4	25	22
-3	32	36	-4	2	13	-4	22	18	-5	40	46	3	2	2	26	5	14	19
-2	36	51	2	30	36	-3	22	7	-4	35	35	4	16	15	K=	6	L=	11
-1	24	23	3	1	12	3	17	17	2	26	20	5	25	35	-5	32	31	31
0	19	14	4	30	27	4	27	9	3	2	21	6	3	10	-4	26	25	15
1	15	23	5	2	24	6	31	21	4	32	24	K=	6	L=	10	-3	2	2
3	2	19	6	34	17	K=	6	L=	8	5	6	-5	18	9	-2	29	21	7
5	2	21	K=	7	L=	7	-1	27	13	K=	7	L=	9	-4	1	24	2	37
K=	8	L=	6	-5	33	10	2	12	11	-5	26	9	2	2	22	3	2	22
-4	29	2	-4	2	27	3	28	18	-4	37	32	3	2	2	17	4	17	31
-3	10	21	-3	2	8	5	23	21	-3	2	26	4	30	19	4	35	24	24
-2	25	19	-2	9	5	K=	7	L=	8	-2	38	37	2	8	5	7	L=	11
1	2	22	-1	23	17	-5	24	22	-1	29	38	K=	7	L=	10	K=	7	L=
2	2	15	1	23	17	-4	2	16	0	35	31	-4	18	12	-4	2	18	18
4	23	13	2	20	13	-3	30	5	3	17	6	-3	31	32	-2	19	18	21
K=	9	L=	6	3	33	23	0	27	26	4	14	-2	2	21	0	19	19	19
-3	2	16	4	10	20	2	34	33	5	24	5	-1	28	41	2	17	14	11
-1	2	27	5	37	7	3	25	11	K=	8	L=	9	2	6	3	8	L=	11
0	30	25	K=	8	L=	7	4	25	6	-4	2	19	2	21	K=	35	30	30
1	2	20	-4	11	21	5	32	21	-3	21	15	3	2	24	-1	2	12	12
2	25	4	-3	2	12	K=	8	L=	8	-2	20	4	8	20	1	2	17	17
3	2	20	-2	2	11	-4	32	24	-1	29	30	K=	8	L=	10	2	32	22
K=	10	L=	6	-1	21	14	-2	2	9	1	28	-3	21	26	3	9	L=	11
0	2	20	0	38	39	-1	24	16	2	2	20	-2	2	12	K=	2	13	13
K=	0	L=	7	1	33	36	1	2	21	3	10	-1	26	5	-1	3	36	36
-7	2	12	2	32	28	2	2	19	4	2	17	0	33	37	0	0	L=	12
-6	26	0	3	18	23	3	18	17	K=	9	L=	9	2	26	K=	31	27	29
-3	23	34	4	2	15	4	28	8	-2	30	9	3	2	5	-7	2	14	13
4	18	9	K=	9	L=	7	K=	9	L=	8	-1	0	9	10	-6	10	17	17
6	29	17	-3	30	6	-3	2	8	0	28	22	-2	19	23	-2	13	13	13
7	29	7	-2	28	27	-2	11	6	1	2	14	-1	24	13	6	32	17	17
K=	1	L=	7	-1	2	28	-1	23	4	K=	0	L=	0	L=	11	K=	1	L=
-7	2	9	0	18	18	1	2	13	-5	1	12	-7	18	31	-7	22	16	5
2	1	8	1	23	18	2	2	9	5	15	33	-5	9	15	-6	2	9	9
6	23	17	2	27	18	K=	0	L=	2	24	14	1	6	7	4	1	24	24
7	2	1	3	2	10	-7	2	11	7	2	5	4	12	11	5	19	12	17
K=	2	L=	7	K=	0	L=	8	6	2	1	10	5	18	1	K=	2	L=	12
-7	2	25	-7	20	14	7	1	L=	9	-7	2	15	6	17	19	-5	33	35
-6	2	16	-6	31	30	K=	25	18	-6	22	30	7	19	6	4	2	7	6
-3	18	25	4	20	21	-7	21	22	-5	2	16	K=	1	L=	11	5	12	12
6	23	19	6	38	41	-6	27	18	-1	23	7	-7	26	29	6	3	L=	12
7	2	1	7	23	3	-5	17	19	5	9	13	-6	31	48	K=	34	28	23
K=	3	L=	7	K=	1	L=	8	K=	2	L=	8	-5	1	10	-6	28	23	40
-7	3	31	-7	3	18	K=	2	L=	9	6	2	8	20	3	4	29	11	5
-6	17	26	-5	28	26	-7	19	21	7	K=	30	8	22	3	2	4	L=	12
-5	29	22	6	31	40	-6	33	2	4	-7	2	7	2	11	5	2	17	10
5	22	25	7	2	9	6	19	4	7	2	22	K=	2	L=	11	5	36	36
6	32	27	K=	2	L=	8	7	18	-6	22	12	-7	29	37	6	2	11	5
7	11	5	-7	2	26	K=	3	L=	9	-5	36	31	30	29	K=	4	L=	12
K=	4	L=	7	-5	21	-7	3	2	26	4	14	2	1	18	-6	3	3	3
-7	26	18	6	19	23	-6	2	25	5	2	25	6	14	13	-3	25	3	3
-6	14	1	7	18	13	-5	2	9	6	2	6	K=	3	L=	11	4	31	24
-5	16	13	K=	3	L=	8	-3	27	14	7	2	-6	25	22	5	14	24	1
5	18	14	-6	27	7	0	20	17	K=	3	L=	10	16	8	6	5	L=	12
6	30	20	5	27	34	6	2	24	-5	26	31	5	10	19	K=	27	32	32
7	11	11	6	2	24	7	11	13	5	36	29	6	29	15	-5	27	10	10
K=	5	L=	7	K=	4	L=	8	K=	4	L=	18	K=	4	L=	11	-4	17	17
-6	29	22	-7	22	19	-4	23	33	K=	4	L=	10	2	16	-3	22	36	6
-5	2	17	-3	25	24	5	23	18	-6	34	25	-5	2	17	1	21	1	1
-3	20	18	2	25	2	K=	5	L=	9	-5	34	46	-4	2	2	1	1	1
3	8	2	3	18	19	-6	2	18	4	20	22	6	24	11	3	29	8	8
4	29	24	4	30	26	-5	2	10	5	15	13	-6	5	L=	11	33	36	36
5	17	16	5	31	15	1	26	38	6	5	L=	10	-5	29	K=	6	L=	12
6	2	11	6	2	12	4	31	44	K=	5	L=	18	-3	27	-5	19	24	24
K=	6	L=	7	K=	5	L=	8	5	20	33	-6	2	18	22	-4	20	13	13

C14 H15 N3 O5

I<2.0*SIGMA(I)

COLUMNS GIVE VALUES OF H, 10*FOBS & 10*FCALC

-3	17	25	2	17	8	0	29	42	K=	7	L=	15	-4	26	4	2	30	4
-2	34	19	3	32	25	2	2	13	-2	26	20	-3	16	22	3	2	2	3
-1	27	30	K=	7	L=	13	4	17	-1	1	9	0	15	25	4	23	17	
1	18	13	-4	1	24	K=	7	L=	14	0	1	11	1	12	K=	1	L=	18
2	34	38	-2	2	21	-3	15	19	1	2	13	2	2	5	-5	30	11	
5	2	11	-1	38	40	-2	23	15	2	2	11	3	2	21	-4	20	34	
K=	7	L=	12	10	20	-1	35	25	K=	0	L=	16	5	2	-2	22	29	
-4	34	25	1	2	29	0	20	27	-6	2	3	K=	1	L=	17	0	20	6
-3	32	23	2	2	9	1	3	29	-5	23	3	-5	30	31	1	26	33	
-2	2	20	3	2	8	2	10	11	-4	29	4	-4	22	28	2	34	32	
0	29	21	K=	8	L=	13	3	29	-3	18	7	-3	2	14	3	10	9	
1	29	19	-2	2	8	K=	8	L=	14	-1	8	-1	2	20	4	2	9	
2	17	7	1	30	18	-1	30	21	3	27	20	2	20	20	K=	2	L=	18
3	15	18	2	32	20	0	3	19	4	31	17	3	2	10	-5	24	12	
4	19	16	K=	0	L=	14	1	11	5	2	14	4	10	4	-4	31	20	
K=	8	L=	12	-6	18	4	K=	0	L=	15	K=	1	L=	16	5	29	18	
-3	2	13	-5	27	13	-5	2	12	-5	27	22	K=	2	L=	17	1	16	17
-1	2	3	-4	13	2	-4	2	14	-4	21	4	-5	24	15	2	2	7	
0	2	22	-3	12	19	3	13	25	-3	30	24	-3	2	21	3	36	19	
1	2	26	-2	18	2	5	20	38	3	29	13	-2	1	17	4	2	1	
2	26	10	-1	1	5	6	15	2	K=	2	L=	16	-1	24	29	K=	3	L=
K=	0	L=	13	1	20	21	K=	1	L=	15	-5	33	16	0	1	34	18	
-6	35	33	5	10	11	-6	26	17	3	30	13	2	31	17	-2	32	19	
-5	2	13	K=	1	L=	14	-4	42	4	3	L=	16	3	1	13	-1	38	30
-1	29	6	-6	23	10	0	18	35	K=	2	L=	6	4	35	14	0	14	36
3	13	8	-5	17	20	3	31	27	-5	10	11	K=	3	L=	17	1	19	24
4	2	5	-4	1	6	5	2	9	-4	19	21	-5	11	17	2	2	4	
5	25	18	-1	14	15	K=	2	L=	15	-3	33	26	-4	29	14	3	2	
K=	1	L=	13	0	26	-6	36	30	-2	29	17	-3	19	7	K=	4	L=	18
-6	18	25	4	16	15	-5	25	13	-1	2	13	0	37	39	-4	19	15	
-5	28	21	5	2	8	-4	27	17	0	2	13	0	1	15	-3	25	14	
5	32	28	6	3	18	-2	21	6	2	2	28	1	24	30	-2	25	20	
6	36	24	K=	2	L=	14	2	18	3	30	10	2	2	6	-1	10	5	
K=	2	L=	13	-6	30	18	3	36	29	4	L=	16	K=	4	L=	17	2	
-6	2	13	-5	33	22	4	36	29	5	20	5	-4	2	21	2	14	2	
-5	29	16	2	24	15	5	32	6	K=	4	L=	16	K=	32	27	3	11	
3	16	9	4	35	34	K=	3	L=	15	-4	31	25	-2	1	13	K=	5	L=
4	2	9	5	28	21	-4	35	26	-3	32	29	-1	32	29	-1	22	-3	
5	3	L=	13	-6	11	19	19	7	1	23	29	1	2	2	4	-2	11	11
-6	33	23	-5	30	32	4	17	5	2	9	12	3	2	4	-2	2	6	
-5	29	18	-3	35	22	5	2	13	4	2	5	4	30	21	-1	10	7	
-4	33	38	1	19	29	K=	4	L=	15	K=	5	L=	5	L=	17	0	2	15
2	17	37	2	12	21	-4	2	13	-4	26	3	-4	2	14	2	2	9	
5	2	5	3	18	18	-3	2	16	-3	2	19	-3	10	28	K=	6	L=	18
K=	4	L=	13	4	23	-2	18	8	-2	22	20	-2	2	13	-2	2	7	
-6	34	13	5	25	14	-1	13	8	-1	29	9	-1	24	2	-1	15	17	
-5	35	54	K=	4	L=	14	2	24	8	0	29	9	20	26	1	2	6	
-4	28	43	-5	18	7	3	2	6	2	20	26	1	2	1	0	32	17	
1	20	22	-4	2	22	4	29	17	3	37	23	2	29	26	1	0	19	
3	30	34	-1	27	11	5	3	25	4	11	15	3	2	11	K=	0	L=	
5	2	6	0	13	18	K=	5	L=	15	K=	6	L=	6	L=	17	-4	38	30
K=	5	L=	13	2	15	-4	15	17	-3	2	13	-3	2	6	-2	2	9	
-5	2	3	3	16	11	-3	28	32	-2	27	9	-2	26	8	-1	23	17	
-4	20	28	K=	5	L=	14	-2	30	25	-1	2	-1	2	9	0	30	24	
-3	27	28	-5	15	13	-1	1	2	0	2	12	0	2	26	1	2	6	
-1	24	29	-4	23	14	1	2	24	1	27	14	1	2	13	3	2	10	
2	13	19	-3	2	5	3	2	12	2	2	27	2	2	7	4	30	3	
3	9	33	0	25	16	4	36	10	3	3	21	K=	7	L=	17	K=	1	L=
5	21	8	1	24	21	K=	6	L=	15	K=	7	L=	16	0	-4	2	23	
K=	6	L=	13	4	14	-3	34	33	-2	37	14	K=	0	L=	18	-3	2	12
-4	25	18	5	24	17	-2	14	17	-1	2	8	-5	24	7	-2	2	12	
-3	28	18	K=	6	L=	14	-1	10	0	2	3	-4	27	16	-1	30	19	
-2	1	3	-3	10	18	0	2	19	1	2	4	-2	2	2	0	16	6	
-1	2	17	-2	2	18	1	17	20	K=	0	L=	17	-1	27	5	1	28	
0	29	32	-1	21	11	3	30	36	-5	23	25	0	9	31	4	7	19	

C14 H15 N3 O5

I<2.0*SIGMA(I)

COLUMNS GIVE VALUES OF H , 10*FOBS & 10*FCALC

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ROSSMAN, M. et al., Nature 317, 145 (1985).
2. BLUNDELL, T.L. & JOHNSON, L.N., "Protein Crystallography" Academic Press (1976).
3. PHILIPS, M.A., "An Introduction to Crystallography" , Longmans (1960).
4. SOMMERFIELD, A., Ann. der Phys. 38, 507 (1912).
5. LANDAU, L.D. & LIFSHITZ, F.M., "Course of Theoretical Physics", vol. 5, Pergamon Press (1977).
6. ZACHARIASEN, W.H., "Theory of X-ray Diffraction in Crystals", Dover Publications Inc. (1967).
7. CASTELLANO, E.E. Comunicação Pessoal.
8. International Tables for X-Ray Crystallography. (1962). Vol. I The Kynoch Press, Birmingham, England.
9. ROETGEN, W.C. Ann. der Phys. 64, 1 (1986) reprinted.
10. FRIEDRICH, W., Knipping, P. & LAUE, M. Ber. Dayer. Akad, Niss., 303 (1912).
11. COMPTON, A.H. Phys. Rev. 21, 715 (1923); 22, 409 (1923).
12. BORN, M. & WOLF, E., "Principles of Optics", Pergamon Press (1975).

13. DARWIN, C.G., Phil. Mag. 27, 315 (1914).
14. MOSELEY, H.G.J. & DARWIN, C.G. Phil. Mag. 26, 210 (1913).
15. COMPTON, A.H. Phys. Rev. 9, 29 (1917).
16. EWALD, P.P. Rev. Mod. Phys. 37, 46 (1965).
17. LAUE, M. Acta Cryst. 2, 106 (1949).
18. JACKSON, J.D., "Classical Electrodynamics", Wiley. (1962)
19. KATO, N., "X-Ray Diffraction", MacGraw-Hill Inc. (1974).
20. BUTKOV, E., "Física Matemática", Guanabara dois (1978).
21. MERZBACHER, E., "Quantum Mechanics", John Wiley & Sons , (1970).
22. PAPOULIS, A., "The Fourier Integral and its Applications" MacGraw-Hill Book Company. Inc. (1962)
23. FORTIER, S., MOORE, N.J. & FRASER, M.E. Acta Cryst. A41, 571-577 (1985).
24. HERZBERG, O. & JAMES, N.G. Nature 313, 653 (1985).
25. KARLE, J. & HAUPTMAN, H. Acta Cryst. 3, 181 (1950).
26. ROSSMAN, M.G. "The Molecular Replacement Method", Gordon & Breach (1972).

27. BRICOGNE, G. Acta Cryst. A32, 832 (1976).
28. ROGERS, D. The Scaling of Intensities. In: Computing Methods in Crystallography, Oxford, Pergamon Press (1965).
29. MAIN, P. Notas Pessoais.
30. SAYRE, D. Acta Cryst. 5, 60 (1952).
31. COCHRAN, W. Acta Cryst. 6, 810 (1953).
32. ZACHARIASEN, W.A., Acta Cryst. 5, 68 (1952).
33. HAUPTMAN, H. & KARLE, J. Acta Cryst. 12, 846 (1956).
34. HAUPTMAN, H. & KARLE, J., "Solution of the Phase Problem I. The Centrosymmetric Crystal" A.C.a. Monograph nº 3, Pittsburg, USA.
35. WILSON, A.J.C. Nature 150 (1942).
36. COCHRAN, W. & WOOLFSON, M.M. Acta Cryst. 8, 1 (1955).
37. COCHRAN, W. Acta Cryst. 8, 473 (1955).
38. WATSON, G.N., "Theory of Bessel Functions", Cambridge Univ. Press. (1945).
39. KARLE, J. & HAUPTMAN, H. Acta Cryst. 9, 635 (1956).
40. KARLE, J. & KARLE, I. Acta Cryst. 21, 849 (1966).

41. GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M.M. Acta Cryst. B26, 374 (1970).
42. MAIN, P. Acta Cryst. A33, 758 (1977).
43. HULL, S. & IRWIN, M.J. Acta Cryst. A34, 863 (1968).
44. PATTERSON, A.L. Phys. Rev. 46, 372 (1934).
45. HARKER, D. J. Chem. Phys. 4, 381 (1936).
46. RAMACHANDRAN, G.N. & RAMAN, S. Acta Cryst. 12, 957-964 (1959).
47. SRINIVASAN, R., Acta Cryst. 14, 601-611 (1961).
48. NIXON, P.E. & NORTH, A.C.T. Acta Cryst. A32, 320-333 (1976).
49. SIM, G.A. Acta Cryst. 13, 511-512 (1960).
50. MAIN, P. Acta Cryst. A35, 779 -785 (1979).
51. ROLLET, J.S. "Least-Squares Procedures in Crystal Structure Analysis". In: Crystallographic Computing, edited by F.P. Ahned.
52. AZAROFF, L.V. "Element X-Ray Crystallography MacGraw Hill Book Company (1968).
53. CAD-4 Operation Manual. Enraf-Nonius, Delft, Holland (1977).

54. BUERGER, m.J. "Crystal Structure Analysis", John Wiley & Sons (1960).
55. COMPTON, A.H. & ALLISON, S.K. "X-Rays in Theory and Experiment", D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, N.J. (1967).
56. CROMER, D.T. & LIBERMANN, D. J. Chem. Phys., 53, 1891 (1970).
57. CASTELLANO, E.E. & MAIN, P., Acta Cryst. A41, 156 (1985)
58. MAIN, P., "Recent Developments in the Multan System - The use of Molecular Structure". In: Crystallographic Computing Technics, Copenhagen, Munkgaard (1976).
59. KARRAKER, D.G., J. Chem. Educ. 47, 425 (1970).
60. SINHA, P.S. "Complexes of the Rare Earths", Pergamon Press (1966).
61. PAIVA SANTOS, C.O., CASTELLANO, E.E., MACHADO, L.C., VICENTINI, G., Inorg. Chim. Acta 110, 83-86 (1985).
62. SHEARER, H.M.M. J. Chem. Soc. 477 (1959).
63. OLIVEIRA, M.A., MIRANDA, J.M., CASTELLANO, E.E., SCORALICK, E., ZINNER, L.B. & VICENTINI, G., Lanthanide and Actinide Research, in Press.
64. SHELDRICK, G.M. SHELX-76. A Program for Crystal Structure Determination. Univ. of Cambridge, England (1976).

65. VICENTINI, G. Comunicação pessoal.
66. CROMER, D.T. & MANN, T.B. Acta Cryst. A24, 321 (1968).
67. CROMER, D.T. & LIBERMAN, D. J. Chem. Phys., 53, 1891 (1970).
68. STEWART, R.F., DAVIDSON, E.R. & SIMPSON, N.T. J. Chem. Phys. 42, 3175 (1965).
69. GUGGENBERGER, L., & MUETTERTIES, E.L. J. Am. Chem. Soc. 98, 7221 (1976).
70. DREW, D., Coord. Chem. Rev. 24, 179 (1977).
71. SINHA, S.P., "Some Spectroscopic Aspects of Lanthanides", In: Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP, São Paulo (1982).
72. COTTON, F.A., "Chemical Applications of Group Theory". Interscience Publishers, John Wiley & Sons Inc. (1967).
73. FOSBERG, J.H. Coord. Chem. Rev., 10, 195-226 (1973).
74. CASTELLANO, E.E. & BECKER, R.W. Acta Cryst. B37, 61-67 (1981).
75. MIRANDA, J., OLIVEIRA, M.A., CASTELLANO, E.E. et al. Em preparação.
76. CASTELLANO, E.E. & BECKER, R.W. Acta Cryst. B37, 1988-2000 (1981).

77. CASTELLANO, E.E., OLIVA, G., ZINNER, L.B. & VICENTINI, G. Inorg. Chem. Acta 110, 77-81 (1985).
78. OLIVA, G. Tese de Mestrado, IFQSC/USP, 1983.
79. CASTELLANO, E.E., OLIVEIRA, M.A., et al. Acta Cryst. (1986) in Press.
80. HAMILTON, W.C. Acta Cryst. 12, 60 (1959).
81. Molloy, B.B., Fuller, R.W. & Hauser, K.E. U.S. Patent, 162621; Chem. Abstr., 1973, 78, 110850.
82. Baptistella, L.H.B., Marsaioli, A.J., Souza Filho, J.D., De Oliveira, G.G., De Oliveira, A.B., Dessinges, A., Castillon, S., Olesker, A. Thang, T.T. & Lukacs, G. (1985). Carbohydr. Res. 140, 51-59.
83. Cremmer, D. & Pople, J.A. (1975). J. Am. Chem. Soc. 97, 1354-1358.