UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FISICA E QUIMICA DE SÃO CARLOS

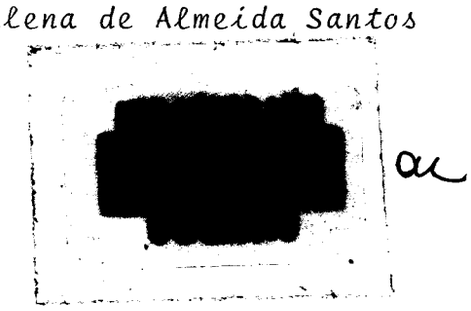
"DETERMINAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DA ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DE ADUTOS FORMADOS ATRAVÉS DE LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO"

CARLITO LARIUCCI

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

Orientador:

Prof. Dr. Regina Helena de Almeida Santos



DEPARTAMENTO DE FISICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SÃO CARLOS, 1984

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE

CARLITO LARIUCCI

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM *14* DE *novembro* DE 198*4*.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. *Regina Helena de Almeida Santos* - Orientador

Dr. *Johannes Rüdiger Lechat*

Dr. *Cesar Gustavo Sumatis*

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

PATROCÍNIO: UFG, CAPES, CNPq, FINEP, FAPESP.

Aos meus pais, **PLÍNIO** *e* **DALÍCIA**

À minha esposa, **DORALICE**

À minha filha, **HELENA**

AGRADECIMENTOS

Quero expressar os meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que colaboraram para a execução deste trabalho e em especial:

. A Profa.Dra. Regina Helena de Almeida Santos pela dedicação com que orientou este trabalho, por seus ensinamentos, incentivo e amizade demonstrados;

. Ao Prof.Dr. Johannes Rüdiger Lechat pelas sugestões e ensinamentos valiosos, que auxiliaram bastante na minha formação;

. Ao Prof. Vasco Nogueira de Almeida por ter me iniciado e incentivado na área de Cristalografia;

. Ao Prof. Glaucius Oliva por sua constante disposição em ajudar com discussões proveitosas e sobretudo por sua amizade;

. Ao Prof.Dr. Koychi Tomita pelo fornecimento dos reagentes, bem como das técnicas de preparação das amostras;

. As amigas Maria Teresa do Prado Gambardella e Sandra Helena Pulcinelli pelo apoio, discussões e companheirismo;

. Aos colegas do Grupo de Cristalografia por compartilharem tantas horas de estudos e proveitosas discussões;

. Ao Prof.Dr. Eduardo Ernesto Castellano e ao Sr. Júlio Zukerman Schpector pela disposição e boa vontade em auxiliar, quando solicitados;

. Ao Prof.Dr. Jan F.W. Slaets, Srs. Waldeci Massaro e Valdir Melchior pela inestimável colaboração e assistência na parte computacional;

. Ao Prof. Carlos A. Trombella pela boa vontade com que sempre me ajudou e, principalmente pela amizade;

. Aos Srs. José Augusto Lopes da Rocha e José Geraldo Catarino, pelos desenhos;

. A Senhorita Angela Márcia Derigi pela constante solicitude;

. Aos amigos Gerson Antonio Santarine e Washington Luiz de Barros Melo pelo incentivo e acima de tudo, pela amizade;

. A Universidade Federal de Goiás, em especial aos colegas do Departamento de Física, que facilitaram a minha permanência em São Carlos;

. Ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, pela amável recepção e pela facilidade no uso de seus equipamentos;

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

. Finalmente, desejo ressaltar a minha imensa gratidão a minha esposa Doralice, pela paciência, incentivo e apoio moral constante, principalmente nas horas mais difíceis dando-me força para superar os obstáculos comuns da vida acadêmica.

INDICE

LISTA DE FIGURAS iv

LISTA DE TABELAS vi

RESUMO ix

ABSTRACT xi

INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO I - REVISÃO SOBRE MÉTODOS DIRETOS 3

INTRODUÇÃO 3

1.1- MÉTODO DE MULTISSOLUÇÃO PELA FÓRMULA DA TANGENTE (MULTAN) 4

1.1.1- INTRODUÇÃO 4
1.1.2- MÉTODOS DIRETOS 6
1.1.3- OUTROS FATORES DE ESTRUTURA 7
1.1.3.1- Fator de estrutura unitário 9
1.1.3.2- Fator de estrutura quase-normalizado 11
1.1.3.3- Fator de estrutura normalizado 12

1.1.4- RELAÇÕES DE DESIGUALDADES 15
1.1.4.1- A condição de positividade da densidade eletrônica - o determinante de Karle e Hauptman 15

1.1.5- A EQUAÇÃO DE SAYRE 21

1.1.6- INVARIANTES ESTRUTURAIS 24

1.1.7- SEMINVARIANTES ESTRUTURAIS 26

1.1.8- FIXAÇÃO DA ORIGEM E ENANTIOMORFO 28

1.1.9- RELAÇÕES DE PROBABILIDADES 31
1.1.9.1- Estruturas centrossimétricas 31
1.1.9.2- Estruturas não centrossimétricas 34

1.1.10- CÁLCULO DO CONJUNTO DE FASES 37
1.1.10.1- Adição simbólica 37
1.1.10.2- Técnica de Multissolução 37
1.1.10.3- Escolha do melhor conjunto de fases 39

1.1.11- DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA A PARTIR DE UM FRAGMENTO MOLECULAR 43
1.1.11.1- Átomos totalmente ao acaso 44
1.1.11.2- Fragmentos moleculares orientados e posicionados ao acaso 45
1.1.11.3- Fragmentos moleculares corretamente orientados mas

posicionados ao acaso 45
1.1.11.4- Átomos corretamente posicionados 46

1.1.12- ESTIMATIVA DA FASE E VARIANÇA DAS RELAÇÕES SIGMA-2 ... 46

1.2- TEORIA DE QUARTETOS 48

1.2.1- INTRODUÇÃO 48

1.2.2- INTERPRETAÇÃO GRÁFICA DE QUARTETOS 48
1.2.2.1- Relação triplete 50
1.2.2.2- Relação quarteto-positivo 52
1.2.2.3- Relação quarteto-negativo 55

1.2.3- DESCRIÇÃO DO MÉTODO USADO NO SISTEMA SHELX 57
1.2.3.1- Introdução 57
1.2.3.2- Refinamento e expansão de fases 57
1.2.3.3- Figuras de mérito 58

1.3- APLICAÇÃO DE MÉTODOS DIRETOS SOBRE O FATOR DE ESTRUTURA DIFERENÇA - MÉTODO DIRDIF 59
1.3.1- INTRODUÇÃO 59

1.3.2- FATOR DE ESTRUTURA DIFERENÇA 59
1.3.2.1- Normalização dos fatores de estrutura diferença 62
1.3.2.2- Pesos 63
1.3.2.3- Refinamento e extensão de fases 64

1.4- CONSIDERAÇÕES GERAIS 67

CAPÍTULO II - DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS 69

INTRODUÇÃO 69

2.1- ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO p-NITROFENOL • TRIFENILARSINÓXIDO 70
2.1.1- INTRODUÇÃO 70

2.1.2- MEDIDA DOS PARÂMETROS CRISTALINOS 70

2.1.3- COLETA DE DADOS DE INTENSIDADES 72

2.1.4- RESOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA 72

2.1.5- RESULTADOS E CONCLUSÕES 74

2.2.- ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO DIFENILCARBINOL • TRIFENILFOSFINÓXIDO 87

2.2.1- INTRODUÇÃO 87

2.2.2- MEDIDA DOS PARÂMETROS CRISTALINOS E COLETA DE DADOS ... 87

2.2.3- RESOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA 88

2.2.4- RESULTADOS E CONCLUSÕES 90

2.3- ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO TRIFENILCARBINOL • TRIFENILARSINÓXIDO 101

2.3.1- INTRODUÇÃO 101

2.3.2- MEDIDA DOS PARÂMETROS CRISTALINOS E COLETA DE DADOS ... 101

2.3.3- RESOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA 102

2.3.4- RESULTADOS E CONCLUSÕES 106

CAPÍTULO III - CONCLUSÕES 118

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 120

APÊNDICE I - OUTROS TÓPICOS DE DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURA POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X 121

I.1- INTRODUÇÃO 121

I.2- DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE 121

I.3- REDUÇÃO DOS DADOS 122

I.4- OBTENÇÃO DOS FATORES DE TEMPERATURA ISOTRÓPICO MÉDIO E DE ESCALA 125

I.5- RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DA FASE 126

I.6- NOÇÕES DE REFINAMENTO POR MÍNIMOS QUADRADOS 127

APÊNDICE II - FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS FINAIS PARA OS COMPLEXOS p-NITROFENOL • TRIFENILARSINÓXIDO; DIFENILCARBINOL • TRIFENILFOSFINÓXIDO E TRIFENILCARBINOL • TRIFENILARSINÓXIDO 131

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 148

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1 - (a) $\rho(\underset{\sim}{x})$ para átomos iguais e separados, em uma dimensão.
(b) $\rho(\underset{\sim}{x})^2$ para átomos iguais e separados, em uma dimensão 21

Fig. 2 - A intensidade do feixe refletido é grande quando os átomos situam-se nas vizinhanças do conjunto de planos $\underset{\sim}{h}(a)$, e pequena quando os átomos estão distribuídos aleatoriamente em relação ao conjunto de planos $\underset{\sim}{h}(b)$ 51

Fig. 3 - Conjunto de planos equidistantes definidos por $\underset{\sim}{h}$ e $\underset{\sim}{k}$ e localizações mais prováveis para a densidade eletrônica 52

Fig. 4 - Três conjuntos de planos equidistantes $\underset{\sim}{h}$, $\underset{\sim}{k}$ e $\underset{\sim}{\ell}$ .. 53

Fig. 5 - Pontos de intersecção de alguns planos dos conjuntos onde é provável localizar o pico de densidade eletrônica 53

Fig. 6 - Uma reflexão forte $-h-k-\ell$ tem uma probabilidade muito maior de se situar sobre os planos que passam pelos pontos de intersecção do que por aqueles que passam pela metade das distâncias que os separam . 53

Fig. 7 - Se $\underset{\sim}{h}$, $\underset{\sim}{k}$, $\underset{\sim}{\ell}$ e $-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}$ são fortes e a densidade eletrônica é encontrada próxima a seus pontos de intersecção, a reflexão $\underset{\sim}{h}+\underset{\sim}{k}$, indicada pelas linhas pontilhadas é esperada ser forte 54

Fig. 8 - Para a relação quarteto negativo os planos de densidade eletrônica máxima de $\underset{\sim}{h}$, $\underset{\sim}{k}$, $\underset{\sim}{\ell}$ e $-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}$ estão indicados. Três planos se interceptam em três posições distintas e nestes pontos será mais possível encontrar a densidade eletrônica 56

Fig. 9 - A reflexão $\underset{\sim}{h}+\underset{\sim}{k}$ está indicada pelas linhas pontilhadas. Esta reflexão é fraca, porque a densidade eletrônica está distribuída em quantidades iguais sobre e entre os planos 56

Fig. 10 - Diagrama de vetores para a equação (1.114) 60

Fig. 11 - Diagrama de vetores para a equação (1.115) 60

Fig. 12 - Gráfico da equação (1.122) 64

Fig. 13 - Construção de F_r para uma dada fase ϕ_r 65

Fig. 14 - Representação do complexo p-nitrofenol · trifenilarsinóxido com os átomos identificados 77

Fig. 15 - Representação ORTEP do complexo p-nitrofenol · trifenilarsinóxido com os elipsóides de vibração térmica 78

Fig. 16 - Projeção estereoscópica do empacotamento molecular do p-nitrofenol · trifenilarsinóxido 79

Fig. 17 - Representação do complexo difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido com os átomos identificados 93

Fig. 18 - Projeção estereoscópica do empacotamento molecular do difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido 94

Fig. 19 - Representação do complexo trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido com os átomos identificados 108

Fig. 20 - Representação ORTEP do complexo trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido com os elipsóides de vibração térmica 109

Fig. 21 - Projeção estereoscópica do empacotamento molecular do trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido 110

Fig. A.I.1 - Gráfico de Wilson para a determinação dos fatores de escala e temperatura isotrópico médio 126

TABELA XI - Distâncias intramoleculares (Å) e respectivos desvios padrão do difenilcarbinol • trifenilfosfinóxido 98

TABELA XII - Ângulos intramoleculares (°) e respectivos desvios padrão do difenilcarbinol • trifenilfosfinóxido 99

TABELA XIII - Equações dos planos dos anéis benzênicos e dos átomos envolvidos na ponte de hidrogênio, coordenadas ortogonalizadas absolutas, desvios padrão, distância dos átomos aos planos e ângulos diedros entre os planos no difenilcarbinol • trifenilfosfinóxido 100

TABELA XIV - Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica do trifenilcarbinol • trifenilarsinóxido e os respectivos desvios padrão, excluídos os hidrogênios 111

TABELA XV - Parâmetros térmicos anisotrópicos e seus respectivos desvios padrão do trifenilcarbinol • trifenilarsinóxido 112

TABELA XVI - Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica dos hidrogênios do trifenilcarbinol • trifenilarsinóxido e os respectivos desvios padrão 113

TABELA XVII - Distâncias intramoleculares (Å) e respectivos desvios padrão do trifenilcarbinol • trifenilarsinóxido 114

TABELA XVIII - Ângulos intramoleculares (°) e respectivos desvios padrão do trifenilcarbinol • trifenilarsinóxido 115

TABELA XIX - Equações dos planos dos anéis e dos átomos envolvidos na ponte de hidrogênio, coordenadas ortogonalizadas absolutas, desvios padrão, distâncias dos átomos aos planos e ângulos diedros entre os planos do trifenilcarbinol • trifenilarsinóxido 116

TABELA XX - Valores de pka dos ácidos e das bases e valores das distância R_{O-O} observadas e calculadas em complexos formados por ligação de hidrogê

RESUMO

A parte inicial deste trabalho apresenta uma revisão sobre os principais Métodos Diretos de resolução de estrutura em uso atualmente.

A seguir descreve-se a determinação da estrutura de três adutos formados através de ligação de hidrogênio.

O aduto de p-nitrofenol · trifenilarsinóxido, $C_6H_5NO_3 \cdot C_{18}H_{15}AsO$, cristaliza-se no sistema monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$; a = 8,847(1), b = 15,879(2), c = 15,704(2) Å, β = = 100,47(1)^o; V = 2169,5(8) Å^3, d_{obs} = 1,390(5), d_{calc} = 1,412(2) Mg.m^{-3}; Z = 4; μ(MoKα) = 16,86 cm^{-1}. A estrutura foi determinada através da aplicação de Métodos Diretos. O índice de discordância final foi R = 0,055 para 1337 reflexões com I $\geqslant 3\sigma$(I). A ligação no aduto é feita através de ligação de hidrogênio forte, com distância O—O igual a 2,555(3) Å e ângulo O—H—O de 123,9(4)^o.

A cristalização do difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido, $C_{13}H_{12}O \cdot C_{18}H_{15}PO$, ocorre no sistema monoclínico, grupo espacial $P2_1/n$; a = 11,074(4), b = 18,081(2), c = 12,887(4) Å; β = 95,13(3)^o; V = 2570(2) Å^3; Z = 4; d_{obs} = 1,202(2), d_{calc} = 1,193(2) Mg.m^{-3}; μ(MoKα) = 1,370 cm^{-1}. A resolução da estrutura foi através da aplicação de Métodos Diretos. O índice de discordância final foi R = = 0,0703 para 2060 reflexões com I $\geqslant 3\sigma$(I). O difenilcarbinol liga-se ao trifenilfosfinóxido através de ponte de hidrogênio média, com distância O—O igual a 2,672(5) Å e ângulo O—H—O de 146,2(6)^o.

A estrutura do difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido apresenta desordem nos anéis benzênicos do difenilcarbinol que giram de 10,1^o e 11,3^o em torno das ligações C(19) e C(25) dos anéis e C do carbinol, respectivamente.

O trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido, $C_{19}H_{16}O \cdot C_{18}H_{15}AsO$, cristaliza-se no sistema monoclínico, grupo espacial Pc, a =

= 8,553(2), b = 16,179(4), c = 11,026(1) Å, β = 104,46(1)^{o}; V = = 1477,5(9) Å^{3}; d_{obs} = 1,315(2), d_{calc} = 1,318(2) Mg.m^{-3}, Z = 2, μ(MoKα) = 12,48 cm^{-1}. A estrutura foi resolvida através do Método do Átomo Pesado. O índice de discordância final foi R = 0,059 para 1172 reflexões com I $\geqslant$ 3σ(I). A ligação de hidrogênio no aduto é fraca e tem distância O—O (média) de 2,72 Å.

O empacotamento nos cristais de trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido, apresenta-se desordenado, sendo a ocupação de 66% para o Arsênio e 64% para o Carbono em suas posições de maior frequência.

As três estruturas foram completadas através do uso de Fourier Diferença e refinadas por mínimos quadrados, usando matriz completa.

Finalmente é feita uma discussão da dependência da força das ligações de hidrogênio que ocorrem nos três complexos, em função das propriedades ácido-base dos seus constituintes.

ABSTRACT

The initial part of this work presents a revision of the principal direct methods currently used for the solution of crystal structures.

The determination of the structure of three adducts formed by hydrogen bonding is next described.

The adduct p-nitrophenol · triphenylarsine oxide, $C_6H_5NO_3 \cdot C_{18}H_{15}AsO$, crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/n$; a = 8.847(1), b = 15.879(2), c = 15.704(2) Å, β = = 100.47(1)°; V = 2169.5(8) Å^3, d_{obs} = 1.390(5), d_{calc} = 1.412(2) $Mg.m^{-3}$, Z = 4, μ(MoKα) = 16.86 cm^{-1}. The structure was solved by direct methods. The final R factor was 0.055 for 1337 reflections with $I \geqslant 3\sigma(I)$. The adduct is formed by a strong hydrogen bond, with an O—O distance equal do 2.555(3) Å and O—H—O angle equal to 123.9(4)°.

The crystal of diphenylcarbinol · triphenylphosphine oxide, $C_{13}H_{12}O \cdot C_{18}H_{15}PO$, belongs to the monoclinic system, space group $P2_1/n$; a = 11.074(4), b = 18.081(2), c = 12.887(4) Å, β = = 95.13(3)°; V = 2570(2) Å^3, Z = 4, d_{obs} = 1.202(2) , d_{calc} = = 1.193(2) $Mg.m^{-3}$; μ(MoKα) = 1.370 cm^{-1}. The structure was solved by direct methods. The final R factor was 0.0703 for 2060 reflections with $I \geqslant 3\sigma(I)$. Diphenylcarbinol is bonded to triphenylphosphine oxide through an hydrogen bond with O—O distance equal to 2.672(5) Å and O—H—O angle equal to 146.26(6)°. The benzene rings of diphenylcarbinol are disordered, the angles of libration around the C—C(19) and C—C(25) are 10.1° and 11.3°, respectivelly.

Triphenylcarbinol · triphenylarsine oxide, $C_9H_{16}O \cdot C_{18}H_{15}AsO$, crystallizes in the monoclinic system, space group Pc, a = 8.553(2), b = 16.179(4), c = 11.026(1) Å, β = 104.46(1)°; V = 1477.5(9) Å^3, d_{obs} = 1.315(2), d_{calc} = 1.318(2) $Mg.m^{-3}$, Z = 2, μ(MoKα) = 12.48 cm^{-1}.

The structure was solved by the heavy atom method. The final R factor was 0.059 for 1172 reflections with $I \geqslant 3\sigma(I)$. The hydrogen bond length in the adduct has a mean O—O distance of 2.72 Å. The packing is disordered and the As and carbinol C atoms occupy 66% and 64% of their sites of highest occupancy, respectively.

In the three cases the structures were completed by the use of Fourier difference and refined by full matrix least squares.

Finally, a discussion of the dependence of the strength of the hydrogen bonds which occur in the three complexes, with respect to the acid-base properties of their constituents, is presented.

INTRODUÇÃO

Os complexos formados por ligação de hidrogênio, são geralmente descritos pela fórmula genérica A-H...B.

Segundo a definição operacional introduzida por Pimentel e McClellan (1960), existe uma ligação hidrogênio entre o grupo funcional A-H e um átomo ou grupo de átomos B na mesma molécula ou em moléculas diferentes quando:

a) há evidência de formação de ligação (associação ou quelação);

b) há evidência de que esta nova ligação unindo A-H e B envolve especificamente o átomo de hidrogênio que já está ligado a A.

No estado sólido a ocorrência de ligação de hidrogênio, se traduz por uma aproximação maior do que a prevista pela soma dos raios de Van der Waals dos átomos diretamente envolvidos na ligação. Uma análise estrutural por difração de raios-X permite portanto, identificar os átomos envolvidos na ligação, mesmo que as técnicas de difração de raios-X não permitam uma localização precisa dos átomos de hidrogênio.

Novak (1974), usa para o sistema O-H···O, mais estudado, a distância entre os átomos de oxigênio (R_{O-O}) como critério para estabelecer uma classificação segundo a "força" da ligação de hidrogênio. Ele classifica como fracas, as ligações para as quais R_{O-O} é maior que 2,70 Å e que ocorrem principalmente em hidratos, alcóois e fenóis, como médias ou intermediárias as ligações com R_{O-O} entre 2,60 e 2,70 Å, encontradas sobretudo, nos ácidos carboxílicos e como fortes, as ligações com R_{O-O} entre 2,40 e 2,60 Å encontrados nos sais ácidos dos ácidos monocarboxílicos.

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

Lechat (1983), mostrou que as distâncias R_{O-O} em complexos formados por ligação de hidrogênio forte ou média, e onde os átomos doadores e aceptores são átomos de oxigênio, podem ser correlacionados com as diferenças dos valores de pka dos ácidos e das bases envolvidas nos complexos. A relação desenvolvida é baseada na análise de oito complexos para os quais existem tanto resultados estruturais, quanto valores de pka para os ácidos e as bases, e também nos quais ocorre somente uma ligação de hidrogênio entre o ácido e a base.

Com o intuito de aumentar o conjunto de complexos usados naquela análise, propos-se preparar e caracterizar complexos formados por ligações de hidrogênio fortes ou intermediários. Entre os vários complexos preparados e analisados morfologicamente por TOMITA (1972), foram escolhidos os complexos formados entre o trifenilarsinóxido e os trifenilcarbinol e p-nitrofenol pelo fato de estarem previstas para os mesmos, ligações de hidrogênio média e forte, respectivamente. Foram ainda realizadas várias misturas de pares escolhidos judiciosamente, a partir das suas propriedades, usando-se ácidos e bases disponíveis localmente. Destas várias misturas, foram conseguidos cristais adequados para uma análise por difração de raios-X, no caso do complexo formado entre o trifenilfosfinóxido e o difenilcarbinol.

Os resultados estruturais obtidos pela análise destes cristais por difração de raios-X, são apresentados no Capítulo II. Os fundamentos teóricos em que se baseiam as técnicas usadas para determinar estas estruturas, são apresentados no Capítulo I e Apêndice I.

Enfim, no Capítulo III são apresentadas as conclusões que podem ser tiradas quando os resultados estruturais obtidos neste trabalho, são comparados com as previsões feitas a partir da relação desenvolvida anteriormente. São apresentadas também, sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO I

REVISÃO SOBRE MÉTODOS DIRETOS

INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentados os principais métodos de resolução de estrutura, através do uso da informação contida nas intensidades das reflexões. Como estes métodos partem de princípios matemáticos e estatísticos, sem que em sua fundamentação básica, seja necessário o uso de informação sobre a distribuição do conteúdo atômico ou molecular, são conhecidos através do nome genérico de Métodos Diretos.

Dentre os principais Métodos Diretos, foram destacados para esta revisão os:

- Método de Multissolução pela fórmula da tangente;
- Método de Adição Simbólica;
- Teoria de Quartetos;
- Métodos Diretos sobre o fator de estrutura diferença.

1.1- MÉTODO DE MULTISSOLUÇÃO PELA FÓRMULA DA TANGENTE (MULTAN)

1.1.1- INTRODUÇÃO

O fator de estrutura ($F(hk\ell)$) expressa a soma do poder de espalhamento de todos os átomos da cela unitária em relação ao plano $hk\ell$, e sua amplitude $|F(hk\ell)|$ é medida em elétrons. Para um plano $hk\ell$, através dos componentes f_j (fator de espalhamento atômico do j-ésimo átomo) e $\phi_j(hk\ell)$ (fase com relação a alguma origem), obtém-se a onda resultante: (Stout e Jensen, 1968)

$$F(hk\ell) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left[2\pi i\ (hx_j + ky_j + \ell z_j)\right] \qquad (1.1)$$

onde N é o número total de átomos na estrutura, $f_j (= f_{j,\theta})$ é o fator de espalhamento atômico o qual depende do ângulo de difração, $hk\ell$ são os planos de reflexão e $x_j\ y_j\ z_j$ são as coordenadas fracionárias dos átomos.

O fator de estrutura pode ser considerado como a soma de pequenas ondas espalhadas a partir de todos os elementos infinitesimais da densidade eletrônica ($\rho(x\ y\ z)$) em uma cela unitária. As ondas espalhadas por estes elementos infinitesimais são dados por:

$$A(hk\ell) = \rho(x\ y\ z) \exp\left[2\pi i\ (hx + ky + \ell z)\right] \qquad (1.2)$$

O fator de estrutura resultante é a soma de todos os elementos $A(hk\ell)$ na cela unitária, ou seja, a integral sobre seu volume

$$F(hk\ell) = \int_{cela} \rho(x\ y\ z) \exp\left[2\pi i\ (hx + ky + \ell z)\right] dv \qquad (1.3)$$

Conhecendo-se uma dada distribuição eletrônica é possível calcular os fatores de estrutura para esta distribuição. É também possível realizar a operação inversa, ou seja, obter uma distribuição eletrônica a partir de um dado conjunto de fatores de estrutura, o que é feito através da expressão:

$$\rho(x\ y\ z) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{\ell=-\infty}^{+\infty} F(hk\ell) \exp\left[-2\pi i\ (hx + ky + \ell z)\right] \qquad \ldots(1.4)$$

Comparando-se as equações (1.1) e (1.4), observa-se que elas são relacionadas, a equação (1.4) é uma expressão para a densidade eletrônica no espaço direto em termos dos fatores de estrutura no espaço recíproco, enquanto a equação (1.1) representa os fatores de estrutura em termos da densidade eletrônica. Por outro lado, a densidade eletrônica é a transformada de Fourier dos fatores de estrutura, enquanto os fatores de estrutura são por sua vez a inversa da transformada de Fourier da densidade eletrônica.

Se os fatores de estrutura fossem conhecidos, em módulo e fase, seria possível usando a equação (1.4), calcular $\rho(x\ y\ z)$ e obter uma imagem da estrutura cristalina. Entretanto, o que é medida é a intensidade da onda espalhada, a qual, após corrigida pelos diversos fatores que a afetam, permite calcular o módulo do fator de estrutura ($|F(hk\ell)|$). Sendo a intensidade ($I(hk\ell)$) proporcional ao produto de $F(hk\ell)$ pelo seu complexo conjugado ($F^*(hk\ell)$): $I \alpha |F(hk\ell)|^2$. Com relação as fases ϕ_j nada pode ser dito porque essa informação é perdida. Em Cristalografia, isto é conhecido como o "problema da fase", e o objetivo das diferentes técnicas de determinação de estruturas é obter a densidade eletrônica sem o conhecimento prévio das fases.

Entre os métodos existentes para encontrar soluções aproximadas para este problema, destacam-se o método de Patterson e os Métodos Diretos, sendo que neste trabalho somente serão aborda

dos os Métodos Diretos.

1.1.2- *MÉTODOS DIRETOS*

Muitos métodos de determinação de estruturas cristalinas podem ser chamados de "diretos", na medida em que, em circunstâncias favoráveis, é possível, por processos lógicos, partindo-se das intensidades de raios-X medidas chegar diretamente à solução completa da estrutura. Tais circunstâncias favoráveis podem ser, por exemplo, a presença na estrutura de um átomo pesado ou o conhecimento da orientação e posição de um grupo de átomos a partir da análise da função de Patterson. Contudo, o termo "direto" é usualmente utilizado para definir aqueles métodos que procuram derivar as fases dos fatores de estrutura diretamente, por meios exclusivamente matemáticos, a partir de um único conjunto de intensidades de raios-X medidas.

Sendo a amplitude e a fase de uma onda grandezas fisicamente independentes, surge a questão: como derivar fases conhecendo apenas os módulos dos fatores de estrutura?

Desde que a densidade eletrônica pode ser expressa como uma soma de Fourier, as condições impostas sobre a densidade eletrônica podem ser transferidas como restrições aos coeficientes da série de Fourier, que são os fatores de estrutura. Como as amplitudes dos F's são conhecidas a partir de medidas experimentais, estas condições tornam-se restrições às fases dos fatores de estrutura e, em casos favoráveis, são suficientes para determinar as fases diretamente.

Desta forma, as amplitudes e as fases dos fatores de estrutura não são independentes, mas estão correlacionadas através da densidade eletrônica.

As principais condições impostas sobre a densidade eletrô

nica são:

- a não negatividade da densidade eletrônica ($\rho \geqslant 0$);
- os átomos não são considerados envoltos por uma nuvem eletrônica, mas sim considerados todos iguais e pontuais.

Estas condições levam a uma maior aplicabilidade do método para compostos orgânicos, os quais são constituídos normalmente dos átomos de carbono, oxigênio e nitrogênio que possuem número de elétrons pequeno e bastante próximos.

Pode-se dizer que os métodos diretos, de determinação de fases, surgiram em 1948 quando Harker e Kasper (1948) desenvolveram relações implícitas entre as amplitudes e as fases, sendo este evento um marco no campo da Cristalografia.

A partir desta abordagem, muitos outros pesquisadores colaboraram no sentido de aperfeiçoar e relacionar este novo método com os já existentes, entre os quais destacamos Karle e Hauptman (1950), que utilizando a propriedade da não negatividade da densidade eletrônica obtiveram o conjunto completo das desigualdades determinantais, que contém o conjunto obtido anteriormente por Har e Kasper,e desenvolveram também relações probabilísticas entre estas desigualdades.

Antes de descrever as relações de desigualdades de Karle e Hauptman, será feita uma digressão para falar dos tipos de fatores de estrutura.

1.1.3- OUTROS FATORES DE ESTRUTURA

Na expressão de Fator de Estrutura $F(\underset{\sim}{h})$, dado pela expressão (1.1)

$$F(h) = \sum^{N} f \exp(2\pi i\, h \cdot x)$$

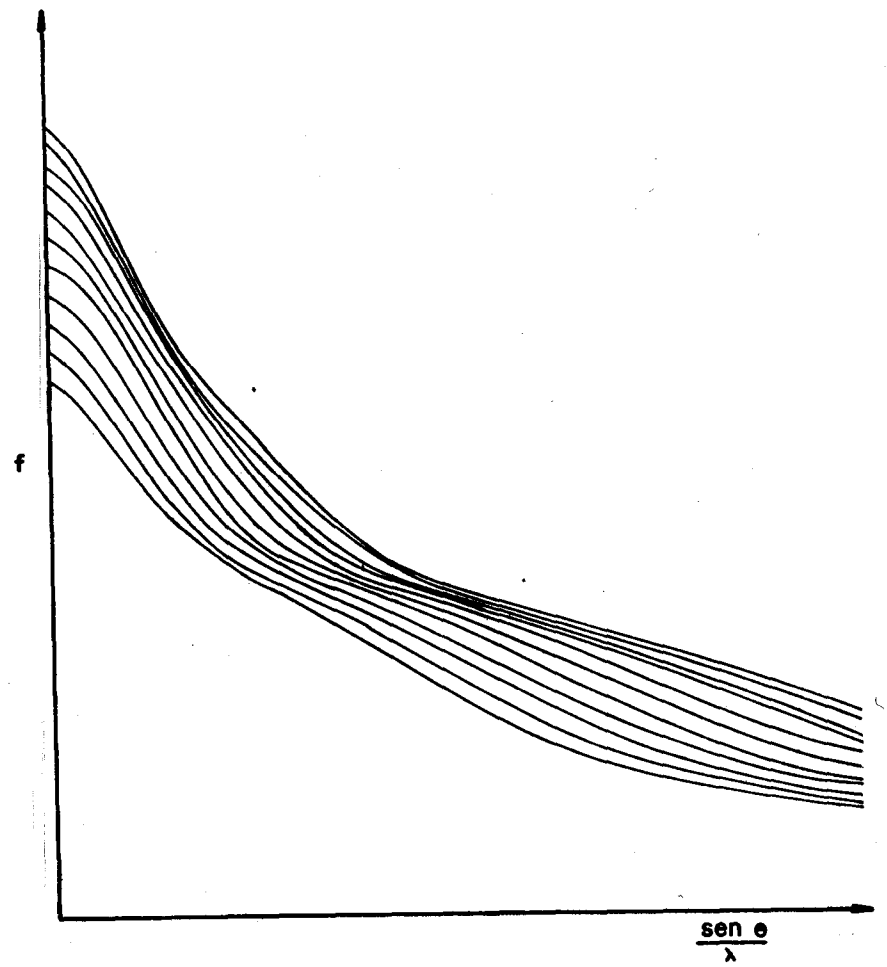
onde

$$\underset{\sim}{h} = (h, k, \ell)$$

e

$$\underset{\sim}{x}_j = (x_j, y_j, z_j)$$

são usados os fatores de espalhamento atômico f_j, que são a transformada de Fourier da densidade eletrônica atômica, obtida da função de onda dos átomos em questão, representados graficamente abaixo:



Nesta representação, nota-se a dependência dos f's em relação a sen θ/λ, efeito este devido ao fato da nuvem eletrônica não ser pontual.

Contudo, na resolução de estruturas, o interesse inicial está em encontrar as posições atômicas e não no detalhe da forma

da distribuição da densidade eletrônica. Neste sentido define-se os fatores de estrutura *unitário, quasi-normalizado* e *normalizado*.

1.1.3.1- *Fator de estrutura unitário*

O Fator de Estrutura Unitário (Woolfson, 1961), é definido como:

$$U(\underset{\sim}{h}) = \frac{F(\underset{\sim}{h})}{\sum_{i=1}^{N} f_i} = \sum_{j=1}^{N} n_j \exp\,(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.5)$$

onde N é o número total de átomos na cela unitária e $n_j (= f_j / \sum_{i=1}^{N} f_i)$ é o fator de espalhamento unitário.

Supondo todos os átomos da estrutura tendo a mesma forma, a menos de uma constante, ou seja, se:

$$f_j = Z_j\ \hat{f} \qquad (1.6)$$

onde Z_j é o número atômico do j-ésimo átomo e $\hat{f}$ é o fator de espalhamento padrão, então

$$U(\underset{\sim}{h}) = \frac{1}{\sigma_1} \sum_{j=1}^{N} Z_j \exp\,(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.7a)$$

onde

$$\sigma_n = \sum_{i=1}^{N} Z_i^n$$

e ainda considerando todos os átomos iguais

$$U(\underset{\sim}{h}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \exp\,(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.7b)$$

Em (1.7b) deve-se notar que $U(\underset{\sim}{0}) = 1$ é o valor máximo de $U(\underset{\sim}{h})$, o que justifica a denominação de Fator de Estrutura Unitário.

Calculando o valor médio do fator de estrutura unitário $<|U(\underset{\sim}{h})|^2>$ para todos os $\underset{\sim}{h}$,

$$|U(\underset{\sim}{h})|^2 = U(\underset{\sim}{h}) \cdot U^*(\underset{\sim}{h}) = \frac{F(\underset{\sim}{h}) \cdot F^*(\underset{\sim}{h})}{\left(\sum_{i=1}^{N} f_i\right)^2} \tag{1.8}$$

$$= \frac{1}{\left(\sum_{i=1}^{N} f_i\right)^2} \cdot \sum_{j=1}^{N} \sum_{k=1}^{N} f_j f_k \exp\left[2\pi i \, \underset{\sim}{h} \cdot (\underset{\sim}{x}_j - \underset{\sim}{x}_k)\right]$$

e separando os termos onde j = k, obtém-se:

$$|U(\underset{\sim}{h})|^2 = \frac{1}{\left(\sum_{i=1}^{N} f_i\right)^2} \left(\sum_{j=1}^{N} f_j^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N} \sum_{k=1}^{N} f_j f_k \exp\left[2\pi i \, \underset{\sim}{h} \cdot (\underset{\sim}{x}_j - \underset{\sim}{x}_k)\right] \right)$$

$$<|U(\underset{\sim}{h})|^2> = \frac{1}{\left(\sum_{i=1}^{N} f_i\right)^2} \left(\sum_{j=1}^{N} f_j^2 + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq k}}^{N} \sum_{k=1}^{N} f_j f_k <\exp\left[2\pi i \, \underset{\sim}{h} \cdot (\underset{\sim}{x}_j - \underset{\sim}{x}_k)\right|> \right)$$

...(1.9)

Como os valores de $\underset{\sim}{x}$ são todos igualmente prováveis, tem-se que <exp> = 0 (Wilson, 1949), logo

$$<|U(\underset{\sim}{h})|^2> = \frac{\sum_{j=1}^{N} f_j^2}{\left(\sum_{i=1}^{N} f_i\right)^2} \tag{1.10}$$

Considerando todos os átomos iguais, a expressão torna-se:

$$<|U(\underset{\sim}{h})|^2> = \frac{N f^2}{N^2 \; f^2} = \frac{1}{N} \tag{1.11}$$

1.1.3.2- *Fator de estrutura quase-normalizado*

O fator de estrutura quase-normalizado foi definido por Karle e Hauptman como:

$$\varepsilon(\underset{\sim}{h}) = \frac{F(\underset{\sim}{h})}{\left(\sum_{i=1}^{N} f_i^2\right)^{1/2}} = \left(\sum_{i=1}^{N} f_i^2\right)^{-1/2} \sum_{j=1}^{N} f_j \exp(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad \ldots (1.12)$$

se a estrutura é conhecida.

Para átomos com mesma forma (eq. 1.6), tem-se:

$$\varepsilon(\underset{\sim}{h}) = \frac{\hat{f} \sum_{j=1}^{N} Z_j \exp(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j)}{\left(\hat{f}^2 \sum_{j=1}^{N} Z_j^2\right)^{1/2}} =$$

$$= \frac{1}{(\sigma_2)^{1/2}} \sum_{j=1}^{N} Z_j \exp(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.13)$$

onde

$$\sigma_2 = \sum_{i=1}^{N} Z_i^2 , \qquad (1.13a)$$

e para átomos iguais, obtém-se

$$\varepsilon(\underset{\sim}{h}) = \frac{Z}{(NZ^2)^{1/2}} \sum_{j=1}^{N} \exp(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) =$$

$$= \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{j=1}^{N} \exp(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.14)$$

O valor médio de $|\varepsilon(\underset{\sim}{h})|^2$ sobre todo o espaço recíproco é:

$$<|\varepsilon(\underset{\sim}{h})|^2> = \frac{<|F(\underset{\sim}{h})|^2>}{\sum_{i=1}^{N} f_i^2} = \frac{\sum_{j=1}^{N} f_j^2}{\sum_{i=1}^{N} f_i^2} = 1 \qquad (1.15)$$

Para a aplicação dos fatores de estrutura nos métodos diretos, deve ser dado peso igual às reflexões, qualquer que seja a "zona" a que elas pertençam. Neste sentido, define-se o *Fator de Estrutura Normalizado*.

1.1.3.3- *Fator de estrutura normalizado*

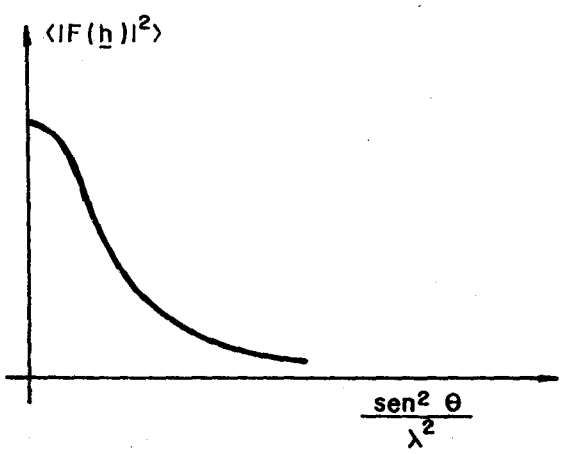
O fator de estrutura normalizado $E(\underset{\sim}{h})$ é definido de maneira que o seu valor quadrático médio seja igual a unidade, $<|E(h)|^2> = 1$, qualquer que seja o conjunto de vetores recíprocos $\underset{\sim}{h}$ sobre os quais é calculada a média. A definição de $E(\underset{\sim}{h})$ é dada pela expressão:

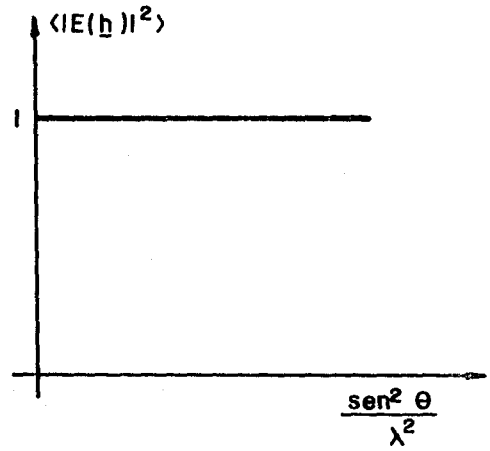
$$|E(\underset{\sim}{h})|^2 = \frac{|F(\underset{\sim}{h})|^2}{\varepsilon \sum_{i=1}^{N} f_i^2} \qquad (1.16)$$

onde ε é o fator que leva em conta o efeito da simetria do grupo espacial sobre as intensidades.

O denominador de (1.16), a menos de ε, é a intensidade média esperada da radiação espalhada e $|F(h)|^2$ é o valor observado, $|E(h)|^2$ é a intensidade expressa como uma fração de seu valor médio e daí o nome de Fator de Estrutura Normalizado.

Note-se que $<|F(h)|^2> = \sum_{j=1}^{N} f_j^2$ é uma função de $\text{sen}^2\theta/\lambda^2$, enquanto que $<|E(h)|^2> = 1$, não tem esta dependência. Graficamente, este fato está demonstrado no esquema a seguir.





A origem do fator ε que aparece na expressão (1.16) é melhor percebida através de um exemplo. Supondo, um cristal que possui um plano de simetria perpendicular ao eixo $\underset{\sim}{b}$ da cela unitária, se for feita uma projeção da estrutura no plano (010), os átomos irão se superpor dois a dois na projeção. Então, o espalhamento para as reflexões do tipo $h0\ell$ será similar aquele devido à metade dos átomos (desde que nenhum deles esteja sobre o plano), cada qual com fator de espalhamento duplicado. Logo a média local, para $|F(h0\ell)|^2$, para uma cela primitiva ao invés de ser:

$$\sum_{j=1}^{N} f_j^{\,2} \qquad \text{será} \qquad \sum_{j=1}^{N/2} (2f_j)^2 = 2 \sum_{j=1}^{N} f_j^{\,2} \qquad \ldots (1.17)$$

Dessa forma, a média das intensidades, restrita para reflexões $h0\ell$ é o dobro da média obtida para as reflexões $hk\ell$. Logo $\varepsilon = 2$ para as reflexões $h0\ell$.

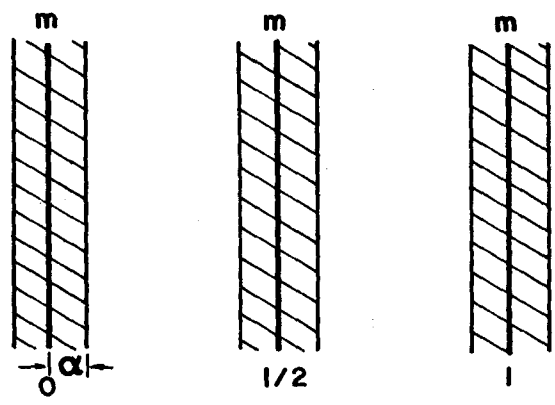
No caso em que o grupo espacial não possui elementos de simetria com translação (exceto centro de inversão), o método de comparação das intensidades não é evidente e o valor de ε se comporta de uma maneira diferente. Wilson (1964) observou que devido às dimensões finitas dos átomos, há um volume, próximo a estes elementos de simetria, que não pode ser ocupado por átomos em posição geral. Exemplo: o valor de ε devido ao efeito do espelho

plano perpendicular ao eixo cristalográfico b, no grupo espacial Pm, é:

$$\varepsilon = 1 + \cos(\pi k) \frac{\operatorname{sen} \pi k\,(1 - 4\alpha)}{\pi k\,(1 - 4\alpha)} \qquad (1.18)$$

onde k é o índice perpendicular ao espelho no plano a c e α é o raio atômico médio expresso como uma fração de b

Supõe-se que nenhum átomo esteja a uma distância menor que α do espelho plano, porque se isto acontecer, haverá uma superposição de camada eletrônica, a qual não é permitida. Isto pode ser visto no esquema abaixo, onde de 0 a 1/2 há uma camada proibida de espessura 2α e de 0 a 1 de 4α.



A expressão (1.18) fornece o valor de ε para as reflexões gerais $hk\ell$. No caso particular das reflexões $h0\ell$ obtém-se o valor de $\varepsilon = 2$ encontrado na expressão (1.17).

Se os átomos não estiverem sobre elementos de simetria e estes forem daqueles que produzem ausências sistemáticas (centragem, planos e eixos com deslizamento), o valor de ε é um número inteiro.

Uma lista de fatores ε para diferentes elementos de simetria é dada por Rogers (1965).

1.1.4- RELAÇÕES DE DESIGUALDADES

1.1.4.1- A condição de positividade da densidade eletrônica - o determinante de Karle e Hauptman

Dado um conjunto de módulos de fatores de estrutura, suas fases possíveis não são quaisquer, mas devem ser tais que sua transformada de Fourier, ou seja, a densidade eletrônica $\rho(\underset{\sim}{x})$, seja positiva em todo o espaço, o que é uma condição física.

Tendo-se uma condição no espaço real (espaço dos $\underset{\sim}{x}$), como levá-la para o espaço transformado (espaço do $\underset{\sim}{h}$)?

Karle e Hauptman (1950), resolveram esta questão, definindo a *Forma Quadrática Hermitiana.*

Seja $p = p(x_1, x_2, x_3, x_4, \ldots, x_n)$; p é uma forma quadrática se pode ser escrita da seguinte forma:

$$p = \begin{bmatrix} x_0 & x_1 & \cdots & x_n \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_{00} & a_{01} & \cdots & a_{0n} \\ a_{10} & a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n0} & a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_0 \\ x_1 \\ \vdots \\ x_n \end{bmatrix} \tag{1.19}$$

Compactamente pode ser escrita como:

$$p = \underline{X}'AX| \tag{1.20}$$

Se a matriz A é hermitiana, isto é, se $a_{ij} = a^*_{ji}$, então p é chamado de *Forma Hermitiana.*

Sejam:

$$X(\underset{\sim}{h})| = \begin{bmatrix} X(\underset{\sim}{0}) \\ X(\underset{\sim}{h}_1) \\ X(\underset{\sim}{h}_2) \\ \vdots \\ X(\underset{\sim}{h}_n) \end{bmatrix} \quad e \quad \underline{X}'(\underset{\sim}{h}) = \left[X(\underset{\sim}{0})\ X(\underset{\sim}{h}_1)\ X(\underset{\sim}{h}_2) \cdots X(\underset{\sim}{h}_n)\right] \qquad \ldots(1.21)$$

duas matrizes unidimensionais com $X(\underset{\sim}{h}_i)$ arbitrários definidos em todo o espaço recíproco e tais que $X(\bar{\underset{\sim}{h}}_i) = X^*(\underset{\sim}{h}_i)$.

Seja agora a seguinte matriz:

$$F = \begin{bmatrix} F(\underset{\sim}{0}-\underset{\sim}{0}) & F(\underset{\sim}{0}-\underset{\sim}{h}_1) & F(\underset{\sim}{0}-\underset{\sim}{h}_2) & \cdots & F(\underset{\sim}{0}-\underset{\sim}{h}_n) \\ F(\underset{\sim}{h}_1-\underset{\sim}{0}) & F(\underset{\sim}{h}_1-\underset{\sim}{h}_1) & F(\underset{\sim}{h}_1-\underset{\sim}{h}_2) & \cdots & F(\underset{\sim}{h}_1-\underset{\sim}{h}_n) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ F(\underset{\sim}{h}_n-\underset{\sim}{0}) & F(\underset{\sim}{h}_n-\underset{\sim}{h}_1) & F(\underset{\sim}{h}_n-\underset{\sim}{h}_2) & \cdots & F(\underset{\sim}{h}_n-\underset{\sim}{h}_n) \end{bmatrix} \qquad (1.22)$$

Note que F é hermitiano, pois:

$$F(\underset{\sim}{h}_i-\underset{\sim}{h}_j) = F^*(\underset{\sim}{h}_j-\underset{\sim}{h}_i)$$

Pode-se construir então, a forma hermitiana:

$$\underline{X}'FX| = \sum_{\underset{\sim}{h}} \sum_{\underset{\sim}{k}} X(\bar{\underset{\sim}{h}})\ F(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\ X(\underset{\sim}{k}) \qquad (1.23)$$

mas da equação (1.3), tem-se

$$F(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) = \int_{\substack{\text{cela} \\ \text{unitária}}} \rho(\underset{\sim}{x}) \exp |2\pi i\ (\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) \cdot \underset{\sim}{x}|\ dv$$

logo

$$\underline{X}'FX| = \sum_{\underset{\sim}{h}} \sum_{\underset{\sim}{k}} X(\underset{\sim}{\bar{h}}) \{\int_V \rho(\underset{\sim}{x}) \exp\left[2\pi i\ (\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) \cdot \underset{\sim}{x}\right] dV \} X(\underset{\sim}{k})$$

...(1.24)

Como as somas independem de $\underset{\sim}{x}$, pode-se invertê-las com o sinal de integral e também separar a exponencial

$$X'FX| = \int_V \rho(\underset{\sim}{x}) \left[\sum_{\underset{\sim}{h}} X(\underset{\sim}{\bar{h}}) \exp(2\pi i\, \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x})\right] \left[\sum_{\underset{\sim}{k}} X(\underset{\sim}{k}) \exp(-2\pi i\, \underset{\sim}{k} \cdot \underset{\sim}{x})\right] dV$$

...(1.25)

Uma vez que (eq. 1.4)

$$\rho(\underset{\sim}{x}) = \frac{1}{V} \sum_{\underset{\sim}{h}} F(\underset{\sim}{h}) \exp(-2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x})$$

verifica-se que o termo entre colchetes: $\left[\sum_{\underset{\sim}{k}} X(\underset{\sim}{k}) \exp(-2\pi i\ \underset{\sim}{k} \cdot \underset{\sim}{x})\right]$ é a síntese de Fourier de uma função $V \cdot \sigma(\underset{\sim}{x})$, definida na cela unitária, e que depende da escolha arbitrária dos $X(\underset{\sim}{k})$ e o outro termo entre colchetes $\left[\sum_{\underset{\sim}{h}} X(\underset{\sim}{\bar{h}}) \exp(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x})\right]$ é o complexo conjugado de $V \cdot \sigma(x)$.

Desta forma,

$$\underline{X}'FX| = V^2 \int_V \rho(\underset{\sim}{x})\ \sigma(\underset{\sim}{x})\ \sigma^*(\underset{\sim}{x})\ dV = V^2 \int_V \rho(\underset{\sim}{x})\ |\sigma(\underset{\sim}{x})|^2\ dV \qquad (1.26)$$

Sendo que $|\sigma(\underset{\sim}{x})|^2$ e V^2 são sempre positivos, a condição $\rho(\underset{\sim}{x}) \geqslant 0$, implica em

$$\underline{X}'FX| \geqslant 0 \qquad (1.27)$$

para qualquer vetor arbitrário $X(\underset{\sim}{h})$.

A teoria da algébra matricial mostra que (1.27) é a condição matemática para que F seja uma função *Matriz Semi-Definida Positiva*, e em decorrência:

todos os menores principais de $F \geqslant 0$ (1.28a)

e

todos os auto-valores de $F \geqslant 0$ (1.28b)

A desigualdade expressa em (1.28a) implica em que:

$$\begin{vmatrix} F(\underset{\sim}{0}) & F(\bar{\underset{\sim}{h}}_1) & F(\bar{\underset{\sim}{h}}_2) & \cdots & F(\bar{\underset{\sim}{h}}_m) \\ F(\underset{\sim}{h}_1) & F(\underset{\sim}{0}) & F(\underset{\sim}{h}_1-\underset{\sim}{h}_2) & \cdots & F(\underset{\sim}{h}_1-\underset{\sim}{h}_m) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ F(\underset{\sim}{h}_m) & F(\underset{\sim}{h}_m-\underset{\sim}{h}_1) & F(\underset{\sim}{h}_m-\underset{\sim}{h}_2) & \cdots & F(\underset{\sim}{0}) \end{vmatrix} \geqslant 0 \qquad (1.29)$$

O determinante pode ser de qualquer ordem, ou seja, m é qualquer.

Considerando a densidade eletrônica proveniente de átomos discretos, as desigualdades (1.28) podem ser reforçadas quando expressas em termos de U's (ou E's) ao invés de F's.

Lembrando que $U(\underset{\sim}{0}) = 1$, temos para o determinante de ordem m

$$D_m = \begin{vmatrix} 1 & U(\bar{\underset{\sim}{h}}_1) & U(\bar{\underset{\sim}{h}}_2) & \cdots & U(\bar{\underset{\sim}{h}}_m) \\ U(\underset{\sim}{h}_1) & 1 & U(\underset{\sim}{h}_1-\underset{\sim}{h}_2) & \cdots & U(\underset{\sim}{h}_1-\underset{\sim}{h}_m) \\ U(\underset{\sim}{h}_2) & U(\underset{\sim}{h}_2-\underset{\sim}{h}_1) & 1 & & U(\underset{\sim}{h}_2-\underset{\sim}{h}_m) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ U(\underset{\sim}{h}_m) & U(\underset{\sim}{h}_m-\underset{\sim}{h}_1) & U(\underset{\sim}{h}_m-\underset{\sim}{h}_2) & & 1 \end{vmatrix} \geqslant 0 \qquad (1.30)$$

Para exemplificar, considere-se um determinante de ordem 3,

$$\begin{vmatrix} 1 & U(\bar{\underset{\sim}{h}}) & U(\bar{2}\underset{\sim}{h}) \\ U(\underset{\sim}{h}) & 1 & U(\bar{\underset{\sim}{h}}) \\ U(2\underset{\sim}{h}) & U(\underset{\sim}{h}) & 1 \end{vmatrix} \geqslant 0 \qquad (1.31)$$

Supondo inicialmente uma estrutura centrossimétrica, tal que: $U(\underset{\sim}{h}) = U(\bar{\underset{\sim}{h}})$, o determinante resulta:

$$1 - 2\,|U(\underset{\sim}{h})|^2 - |U(2\underset{\sim}{h})|^2 + 2|U(\underset{\sim}{h})|^2\, U(2\underset{\sim}{h}) \geqslant 0$$

$$(1 - U(2\underset{\sim}{h}))\,(1 + U(2\underset{\sim}{h})) - 2|U(\underset{\sim}{h})|^2\,(1 - U(2\underset{\sim}{h})) \geqslant 0$$

$$(1 - U(2\underset{\sim}{h}))\,\left[1 + U(2\underset{\sim}{h}) - 2|U(\underset{\sim}{h})|^2\right] \geqslant 0$$

$$|U(\underset{\sim}{h})|^2 \leqslant \frac{1}{2}\left[1 + U(2\underset{\sim}{h})\right] \qquad (1.32)$$

que é uma desigualdade de Harker - Kasper.

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

Se fossem usados F's, ao invés de U's, a desigualdade seria:

$$|F(\underset{\sim}{h})|^2 \leqslant 1/2\; F(\underset{\sim}{0})\,\left[F(\underset{\sim}{0}) + F(2\underset{\sim}{h})\right] \qquad (1.33)$$

No mesmo trabalho, Karle e Hauptman (1950), rearranjaram o determinante (1.30), para expressar um limite para a amplitude e fase de um único fator de estrutura em termos de todos os outros no determinante.

Se for assumido que $U(\underset{\sim}{h}_m)$ é desconhecido, e o restante de D_m conhecido em módulo e fase, então (1.31) pode ser rearranjado para

$$|U(\underset{\sim}{h}_m) - \delta| \leqslant r$$

onde

$$\delta = \frac{\Delta'}{\Delta} \qquad \text{e} \qquad r = \frac{\Delta_1^{1/2}\,\Delta_2^{1/2}}{\Delta} \qquad (1.34)$$

e os Δ são determinantes obtidos à partir de D_m da seguinte maneira:

Δ - omitir as primeiras e últimas linhas e colunas

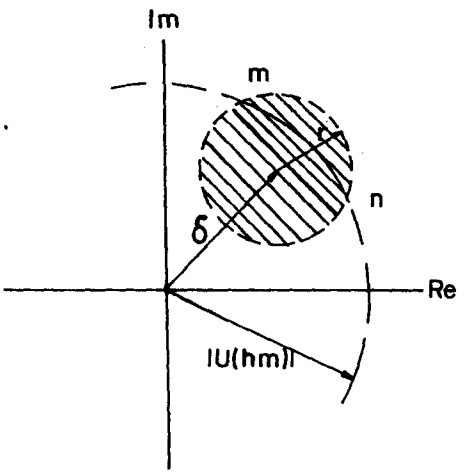
Δ_1 - omitir a primeira linha e a última coluna

Δ_2 - omitir a primeira linha e a primeira coluna

Δ' - multiplicar D_m por $(-1)^{m-1}$ e omitir a primeira linha e a última coluna e substituir o termo $U(\underset{\sim}{h}_m)$ por zero.

Em geral, $U(\underset{\sim}{h}_m)$ e δ são quantidades complexas e r é real e positivo.

O significado da eq. (1.34) está representado no diagrama abaixo.



O fator de estrutura unitário $U(\underset{\sim}{h}_m)$ é limitado (no plano complexo) a assumir valores contidos no círculo hachurado com raio r e centro em δ. Caso se conheça $|U(\underset{\sim}{h}_m)|$, então o vetor que representa $U(\underset{\sim}{h}_m)$ deve estar no arco da circunferência (de raio $|U(\underset{\sim}{h}_m)|$) entre os pontos m e n.

De uma maneira geral, quanto maior a ordem do determinante D_m (ou seja, quanto mais fatores de estrutura são conhecidos em módulo e fase) mais limitados serão os valores da fase de um fator de estrutura adicional.

1.1.5- A EQUAÇÃO DE SAYRE

Uma outra maneira de utilizar a hipótese de átomos iguais e discretos para estabelecer condições sobre as fases dos fatores de estrutura, foi desenvolvida independentemente por Sayre (1952), Cohran (1952) e Zachariasen (1952).

Partindo-se da suposição de que, se $\rho(\underset{\sim}{x})$ é composta de picos discretos e idênticos, então $\rho^2(\underset{\sim}{x})$ também o será, a menos de um fator de escala e, às vezes, de um fator de forma.

Na Figura 1 observa-se um exemplo unidimensional, onde $\rho(\underset{\sim}{x})$ é composta de "átomos" iguais e discretos. Pode-se notar que $\rho^2(\underset{\sim}{x})$ possui os picos na mesma posição, porém ligeiramente maiores e com uma forma um pouco diferente.

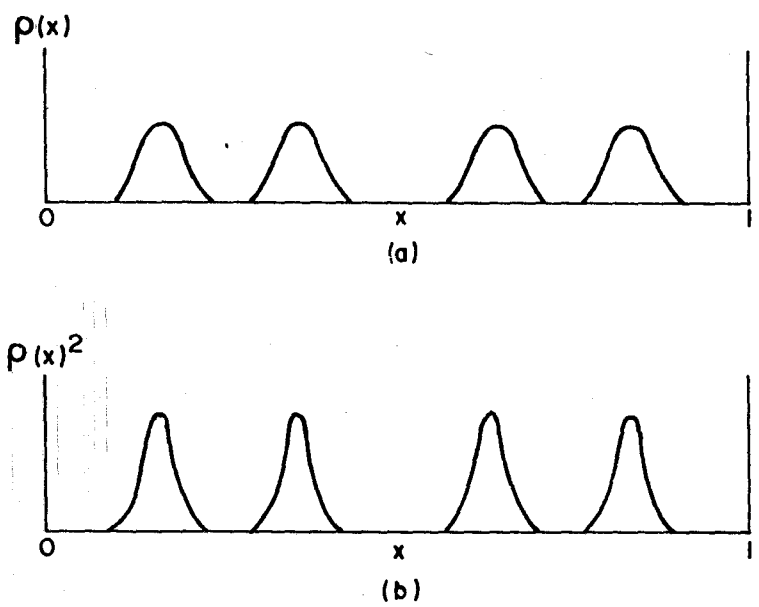


Fig. 1 - (a) $\rho(\underset{\sim}{x})$ para átomos iguais e separados, em uma dimensão.
(b) $\rho(\underset{\sim}{x})^2$ para átomos iguais e separados, em uma dimensão.

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

$$F(\underset{\sim}{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.35)$$

e para átomos iguais

$$F(\underset{\sim}{h}) = f \sum_{j=1}^{N} \exp(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.36)$$

Como $\rho^2(\underset{\sim}{x})$ também possui N átomos nas posições $\underset{\sim}{x}_j$, a sua transformada de Fourier, ou seja, o seu Fator de Estrutura $R(\underset{\sim}{h})$ será

$$R(\underset{\sim}{h}) = \sum_{j=1}^{N} g_j \exp(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.37)$$

onde g_j é a transformada de Fourier de cada pico de $\rho^2(\underset{\sim}{x})$.

Considerando os átomos iguais, todos os picos também serão iguais e pode-se escrever

$$R(\underset{\sim}{h}) = g \sum_{j=1}^{N} \exp(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.38)$$

Comparando as equações (1.36) e (1.38), obtém-se

$$\frac{F(\underset{\sim}{h})}{f} = \frac{R(\underset{\sim}{h})}{g} \rightarrow F(\underset{\sim}{h}) = \frac{f}{g} R(\underset{\sim}{h}) \text{ ou } F(\underset{\sim}{h}) = \theta_{\underset{\sim}{h}} R(\underset{\sim}{h}) \qquad \ldots(1.39)$$

onde $\theta_{\underset{\sim}{h}} = f/g$.

Desde que f e g dependem de sen θ/λ de forma diferente a razão f/g mantém essa dependência.

Também é um resultado geral da teoria de Fourier (Bochner e Chandrasekharan, 1949), que a operação de elevar ao quadrado qualquer função é equivalente a operação de auto-convolução, logo $R(\underset{\sim}{h})$ é justamente a convolução de $F(\underset{\sim}{h})$ com $F(\underset{\sim}{h})$ mesmo. Assim,

$$R(\underset{\sim}{h}) = \frac{1}{V} \sum_{k} F(\underset{\sim}{k})\ F(\underset{\sim}{h} - \underset{\sim}{k}) \qquad (1.40)$$

Então, a eq. (1.39) fica

$$F(\underset{\sim}{h}) = \frac{\theta_{\underset{\sim}{h}}}{V} \sum_{k} F(\underset{\sim}{k})\ F(\underset{\sim}{h} - \underset{\sim}{k}) \qquad (1.41)$$

que é a equação de Sayre, e é uma relação exata entre os fatores de estrutura para átomos semelhantes.

Zachariasen (1952) e Cochran (1952) estenderam o trabalho realizado por Sayre, e com isto a eq. (1.41) deixou de ser utilizada na forma original. A extensão feita pode ser expressa da seguinte forma:

$$|F(\underset{\sim}{h})|^2 = \frac{\theta_{\underset{\sim}{h}}}{V} \sum_{\underset{\sim}{k}} F(\bar{\underset{\sim}{h}})\ F(\underset{\sim}{k})\ F(\underset{\sim}{h} - \underset{\sim}{k}) \qquad (1.42)$$

O lado esquerdo de (1.42) é real e positivo; se este for grande, ($F(\underset{\sim}{h})$ grande) espera-se que os maiores termos da soma do lado direito de (1.42) sejam também reais e positivos. Isto significa que $F(\underset{\sim}{h})$ sendo grande, $F(\underset{\sim}{k})$ e $F(\underset{\sim}{h} - \underset{\sim}{k})$ também deverão ser; então para o caso centrossimétrico

$$s(\bar{\underset{\sim}{h}})\ s(\underset{\sim}{k})\ s(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) \simeq + \qquad (1.43)$$

e no caso não centrossimétrico

$$\phi(\bar{\underset{\sim}{h}}) + \phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h} - \underset{\sim}{k}) \simeq 0 \qquad (1.44)$$

onde $s(\underset{\sim}{h})$ e $\phi(\underset{\sim}{h})$ representam sinal e fase de $F(\underset{\sim}{h})$ respectivamente.

Pode-se observar que as expressões (1.43) e (1.44) não constituem uma relação exata. Desta forma há necessidade de uma medida da probabilidade de que, por exemplo, a fase do produto triplo, representado na equação (1.44), seja zero.

1.1.6- *INVARIANTES ESTRUTURAIS*

A maioria das fórmulas utilizadas para a determinação das fases envolve combinações de fases do tipo $\phi(\underset{\sim}{h}) + \phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})$. Se o interesse é obter as fases individuais, porque então trabalhar com relações envolvendo combinações, em vez de fases individuais?

Para responder a esta questão, deve-se inicialmente verificar qual a influência, nas fases, devida a mudança de origem do sistema de referência para as coordenadas no cristal.

Tendo-se

$$F(\underset{\sim}{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\,(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.45)$$

e fazendo um deslocamento da origem de $\Delta\underset{\sim}{x}$,

$$F'(\underset{\sim}{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left[2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot (\underset{\sim}{x}_j - \Delta\underset{\sim}{x})\right]$$

$$= \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\,(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j)\ \exp\,(-2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \Delta\underset{\sim}{x})$$

$$F'(\underset{\sim}{h}) = F(\underset{\sim}{h}) \exp\,(-2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \Delta\underset{\sim}{x}) \qquad (1.46)$$

obtém-se que:

$$|F'(\underset{\sim}{h})| = |F(\underset{\sim}{h})| \quad \text{e} \quad \phi'(\underset{\sim}{h}) = \phi(\underset{\sim}{h}) - 2\pi\ \underset{\sim}{h} \cdot \Delta\underset{\sim}{x} \qquad (1.47)$$

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

As expressões que envolvem apenas amplitudes não podem, portanto, fornecer informações sobre as fases individuais, a não

ser que seja fornecida informação para alguma função das fases que seja independente da origem. Tal função é chamada *Invariante Estrutural*.

Invariante Estrutural é qualquer combinação de fatores de estrutura, cujo valor não depende da escolha da origem.

Pode-se mostrar, como exemplo, que $F(\bar{\underset{\sim}{h}})\cdot F(\underset{\sim}{k})\cdot F(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})$ é um invariante estrutural para um deslocamento da origem de $\Delta\underset{\sim}{x}$, de acordo com (1.46):

$$F'(\bar{\underset{\sim}{h}})\cdot F'(\underset{\sim}{k})\cdot F'(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) = F(\bar{\underset{\sim}{h}})\cdot F(\underset{\sim}{k})\cdot F(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\ \exp\{-2\pi i\ [\bar{\underset{\sim}{h}}\cdot\Delta\underset{\sim}{x} + \underset{\sim}{k}\cdot\Delta\underset{\sim}{x} + (\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\cdot\Delta\underset{\sim}{x}]\}$$

$$= F(\bar{\underset{\sim}{h}})\cdot F(\underset{\sim}{k})\cdot F(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\ \exp\{-2\pi i\ \underbrace{(-\underset{\sim}{h} + \underset{\sim}{k} + \underset{\sim}{h} - \underset{\sim}{k})}_{=0}\cdot\Delta\underset{\sim}{x}\}$$

$$F'(\bar{\underset{\sim}{h}})\cdot F'(\underset{\sim}{k})\cdot F'(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) = F(\bar{\underset{\sim}{h}})\cdot F(\underset{\sim}{k})\cdot F(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) \qquad (1.48)$$

A mudança de fase devida à mudança da origem é zero, na medida em que a soma dos índices dos fatores de estrutura é nula, logo $F(\bar{\underset{\sim}{h}})\cdot F(\underset{\sim}{k})\cdot F(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})$ é um invariante estrutural.

Desta forma, qualquer produto de fatores de estrutura, em que a soma de seus índices seja zero, deve ser um invariante estrutural.

Alguns exemplos de invariantes são:

$F(\underset{\sim}{0})$ que depende apenas do conteúdo da cela unitária;

$F(\underset{\sim}{h})\cdot F(\bar{\underset{\sim}{h}}) = |F(\underset{\sim}{h})|^2$ que estabelece que as amplitudes dos fatores de estruturas são independentes da origem;

$F(\bar{\underset{\sim}{h}})\cdot F(\underset{\sim}{k})\cdot F(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})$ conhecido por invariante de três fases ou relação Σ_2, ou produto triplo, ou triplete;

$F(\bar{\underset{\sim}{h}})\cdot F(\bar{\underset{\sim}{k}})\cdot F(\bar{\underset{\sim}{\ell}})\cdot F(\underset{\sim}{h}+\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{\ell})$, conhecido por quarteto.

1.1.7- SEMINVARIANTES ESTRUTURAIS

A simetria do grupo espacial permite que sejam feitas algumas simplificações, muito úteis para a expressão do fator de estrutura, desde que a origem da cela unitária não seja escolhida arbitrariamente.

No grupo espacial mais simples (P1) a expressão para o fator de estrutura $F(\underset{\sim}{h})$ é

$$F(\underset{\sim}{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\,(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j)$$

$$F(\underset{\sim}{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_j \left[\cos(2\pi\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) + i \operatorname{sen}\,(2\pi\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j)\right]$$

... (1.49)

Como exemplo dessas simplificações pode-se observar o que ocorre para um grupo espacial com simetria maior que P1, por exemplo $P\bar{1}$, o qual possui oito centros de simetria, sendo um nos vértices, um no centro da cela, um no centro de cada face distinta e um na metade de cada aresta distinta. Considerando-se a origem em um dos vértices "m", todo átomo colocado em $\underset{\sim}{x}_j = (x, y, z)$ aparecerá também em $\bar{\underset{\sim}{x}}_j = (\bar{x}, \bar{y}, \bar{z})$ ou $\bar{\underset{\sim}{x}}_j = (1-x, 1-y, 1-z)$, o que é equivalente.

Note que para N átomos na cela unitária, apenas N/2 átomos serão independentes, a outra metade está relacionada pelo centro de simetria.

Então, a expressão de $F(\underset{\sim}{h})$ é:

$$F(\underset{\sim}{h}) = \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) + \sum_{j=1}^{N/2} f_j \exp(2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \bar{\underset{\sim}{x}}_j)$$

... (1.50)

$$= \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left[\cos(2\pi\, \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) + i\ \mathrm{sen}(2\pi\, \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j)\right] +$$

$$+ \sum_{j=1}^{N/2} f_j \left[\cos(-2\pi\, \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) + i\ \mathrm{sen}\ (-2\pi\, \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j)\right]$$

logo

$$F(\underset{\sim}{h}) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos\ (2\pi\, \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.51)$$

sendo que a soma é feita sobre os N/2 átomos independentes.

Se a escolha da origem for feita em um outro ponto "m'", por exemplo, deslocado $\Delta\underset{\sim}{x}$ de "m", então teremos N/2 átomos na posição $\underset{\sim}{x}_j + \Delta\underset{\sim}{x}$ e outros N/2 átomos na posição $-\underset{\sim}{x}_j + \Delta\underset{\sim}{x}$ e a expressão do fator de estrutura fica

$$F'(\underset{\sim}{h}) = 2 \sum_{j=1}^{N/2} f_j \cos(2\pi\, \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \exp(-2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \Delta\underset{\sim}{x}_j)$$

$$F'(\underset{\sim}{h}) = F(\underset{\sim}{h}) \exp(-2\pi i\ \underset{\sim}{h} \cdot \Delta\underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.52)$$

Pode-se ver que as expressões (1.51) e (1.52) são diferentes, isto quer dizer que as origens m e m' *não são equivalentes*.

Logo, o conceito de equivalência é: dois pontos são "equivalentes" se estão geometricamente situados da mesma maneira em relação aos elementos de simetria.

Então, em P1 todos os pontos são equivalentes. Em $P\bar{1}$ todos os oitos centros de simetria são equivalentes, e em Pcc2 todos os pontos de qualquer dos quatro eixos de ordem 2 presentes são equivalentes.

Após essas considerações iniciais, pode-se dizer que: "Seminvariante Estrutural é qualquer combinação de fatores de estru

tura cujo valor não se altera quando se muda a origem para outro ponto equivalente".

Considere um exemplo para o grupo espacial $P\bar{1}$.

Um produto triplo da forma $F(\bar{\underset{\sim}{k}})\cdot F(\bar{\underset{\sim}{k}})\cdot F(2\underset{\sim}{k})$ ou $2\phi(\bar{k}) + \phi(2k)$ é um invariante estrutural. Para que ϕ seja igual a zero ou π, e portanto $2\phi(\bar{\underset{\sim}{k}}) = 0$ ou 2π é necessário que a origem se situe sobre um centro de simetria. Assim $\phi(2\underset{\sim}{k})$ é um seminvariante estrutural para qualquer vetor recíproco $\underset{\sim}{k}$.

1.1.8- FIXAÇÃO DA ORIGEM E ENANTIOMORFO (Hovmöller, 1981)

O fator de estrutura é dado por:

$$F(\underset{\sim}{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left[2\pi i \quad (hx_j + ky_j + \ell z_j)\right] \qquad (1.53)$$

Isto quer dizer que as coordenadas fracionárias dos átomos são medidas desde uma origem dada.

Se a expressão (1.53) é referida a outra origem, dada por $\underset{\sim}{Q} = \underset{\sim}{Q}_1\underset{\sim}{a} + \underset{\sim}{Q}_2\underset{\sim}{b} + \underset{\sim}{Q}_3\underset{\sim}{c}$, resulta:

$$F'(\underset{\sim}{h}) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\{2\pi i \left[h(x_j - Q_1) + k(y_j - Q_2) + \ell(z_j - Q_3)\right]\}$$

$$F'(\underset{\sim}{h}) = F(\underset{\sim}{h}) \exp\left[-2\pi i \ (hQ_1 + kQ_2 + \ell Q_3)\right]$$

$$|F'(\underset{\sim}{h})| = |F(\underset{\sim}{h})| \qquad \text{e} \qquad \phi'(\underset{\sim}{h}) = \phi(\underset{\sim}{h}) - 2\pi \ \underset{\sim}{h} \cdot \Delta\underset{\sim}{Q},$$

significando que uma translação na origem deixa invariante o módulo do fator de estrutura, mas modifica a sua fase.

Logo, se um conjunto de fases está definido com relação a uma única origem, a expressão (1.53) nos garante que o restante das fases também estará referida à mesma origem.

As reflexões que irão fixar a origem, podem ser derivadas

dos vetores e módulos seminvariantes.

Tendo-se que:

$$F'(\underset{\sim}{h}) = F(\underset{\sim}{h}) \quad \exp(-2\pi i \ \underset{\sim}{h} \cdot \Delta\underset{\sim}{x}) \tag{1.54}$$

e

$$\phi'(\underset{\sim}{h}) = \phi(\underset{\sim}{h}) - 2\pi \ \underset{\sim}{h} \cdot \Delta\underset{\sim}{x} \tag{1.55a}$$

então

$$\Delta\phi = 2\pi \ \underset{\sim}{h} \cdot \Delta\underset{\sim}{x} \tag{1.55b}$$

logo, para que a fase não mude

$$\Delta\phi = 2n\pi \tag{1.55c}$$

Assim:

$$2\pi \ (hx + ky + \ell z) = 2n\pi$$

$$(hx + ky + \ell z) = n \tag{1.56}$$

onde x, y, z assumem valores das posições equivalentes.

E para que um produto de fatores de estrutura seja um seminvariante, vem que

$$\Sigma \ h_i x + \Sigma \ k_i y + \Sigma \ \ell_i z = n \tag{1.57}$$

Para o grupo espacial $P\bar{1}$, tem-se x = 0 ou 1/2, y = 0 ou 1/2 e z = 0 ou 1/2, para que a origem caia sobre um dos oito centros de simetria.

Então, para que

$$\Sigma \ h_i x + \Sigma \ k_i y + \Sigma \ \ell_i z = n$$

é necessário ter h_i, k_i, e ℓ_i todos pares, o que é matematicamen

te expresso na forma:

$$\underset{\substack{\uparrow \\ \textbf{vetor seminvariante}}}{(h,\ k,\ \ell)} \equiv \underset{\substack{\uparrow \\ \textbf{módulo seminvariante}}}{(0,\ 0,\ 0) \bmod (2,\ 2,\ 2)} \qquad (1.58)$$

p(mod q) significa que q é subtraído de p até que um número r $(0 \leqslant r \leqslant q)$, seja atingido. Exemplo:

4(mod 4) = 0; 5(mod 0) = 5; 57(mod 5) = 2; etc.

O que se verá agora é uma regra geral e simples, para escolher as reflexões que irão fixar a origem em qualquer do 230 grupos espaciais.

O número de reflexões que fixará a origem é igual ao número de elementos do vetor seminvariante para o grupo espacial em questão. Por exemplo, em $P2_12_12_1$ o vetor seminvariante é $(hk\ell)$ mod (2,2,2). Assim, três reflexões são necessárias para especificar a origem.

"Um conjunto de reflexões define a origem se e somente se elas são linearmente independentes e primitivas relativamente ao módulo seminvariante".

Esta norma pode ser transformada em um processo simples para verificar se um dado conjunto de reflexões especificará a origem ou não.

Este processo consiste em: primeiro reduzir todos os índices das reflexões a módulo do vetor seminvariante, em seguida montar uma matriz de ordem p x p das p reflexões escolhidas para fixar a origem, e finalmente calcular o determinante dessa matriz. Sendo este determinante igual a ±1 a origem está fixada, caso contrário não.

No caso de cristais não centrossimétricos, é necessário fixar, além da origem, o seu enantiomorfo, o que é feito escolhendo a fase de mais uma reflexão linearmente dependente das que fixam a origem.

Enantiomorfas são duas estruturas cristalinas, com mesma origem, relacionadas por diferença de fase de uma reflexão do conjunto inicial. Sendo esta diferença de fase de π radianos.

1.1.9- RELAÇÕES DE PROBABILIDADES

No final da Seção 1.1.5 foi mencionada a necessidade de definir relações de probabilidades, uma vez que as relações entre fatores de estruturas, vistas até aqui, não possuem solução imediata. As relações de probabilidades que serão apresentadas, já eram conhecidas na literatura e foram unificadas por Heinerman, Krabbendam e Kroon (1977).

1.1.9.1- Estruturas centrossimétricas

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

$$P(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left[\frac{-(x - \langle x\rangle)^2}{2\sigma^2}\right] \qquad (1.59)$$

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

Tomando a variável x como $E(\underset{\sim}{h})\ E(\underset{\sim}{k})\ E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})$, tem-se:

$$x = N^{-3/2} \sum_p \sum_q \sum_r \exp\left\{2\pi i\left[\underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_p + \underset{\sim}{k}\underset{\sim}{x}_q + (\underset{\sim}{h} - \underset{\sim}{k}) \cdot \underset{\sim}{x}_r\right]\right\}$$

... (1.60)

O valor médio de x($\langle x\rangle$) é obtido fazendo-se a média sobre todos os parâmetros desconhecidos (neste caso os parâmetros atômicos).

portanto

$$\langle x\rangle = \frac{1}{N^{3/2}} \sum_p \sum_q \sum_r \langle \exp\{2\pi i[\underset{\sim}{h} \cdot (\underset{\sim}{x}_r - \underset{\sim}{x}_p) + \underset{\sim}{k} \cdot (\underset{\sim}{x}_q - \underset{\sim}{x}_r)]\}\rangle \qquad \ldots (1.61)$$

onde a média é tomada sobre todas as posições atômicas.

Supondo que todas as posições atômicas são igualmente prováveis $\langle \exp\{2\pi i[\underset{\sim}{h} \cdot (\underset{\sim}{x}_r - \underset{\sim}{x}_p) + \underset{\sim}{k} \cdot (\underset{\sim}{x}_q - \underset{\sim}{x}_r)]\}\rangle = 0$, exceto para $p = q = r$, quando o valor médio da exponencial será igual a unidade.

Logo,

$$\langle x\rangle = N^{-1/2} \qquad (1.62)$$

A definição matemática da variança é

$$\sigma^2 = \langle |x|^2\rangle - |\langle x\rangle|^2 \qquad (1.63)$$

e através de desenvolvimento matemático idêntico ao usado anteriormente, encontra-se que $\sigma^2 \simeq 1$.

Assim, a expressão (1.59) pode ser escrita da seguinte forma

$$P(x) \propto \exp\left[-\frac{(x - \langle x\rangle)^2}{2\sigma^2}\right] = \exp\left[-\frac{x^2 - 2x\langle x\rangle + \langle x\rangle^2}{2\sigma^2}\right] \qquad \ldots (1.64)$$

Por ser um caso centrossimétrico, interessa apenas saber o sinal de x, ou seja, se ele é positivo ou negativo, assim pode-se desprezar os termos x^2 e $\langle x\rangle^2$ na expressão (1.64) por estes serem sempre positivos.

Portanto,

$$P[s(x)] \propto \exp\left[\frac{x\langle x\rangle}{\sigma^2}\right] \qquad (1.65)$$

jam corretas.

1.1.9.2- *Estruturas não centrossimétricas*

Expressões de probabilidades para estruturas não centrossimétricas podem ser obtidas, utilizando a distribuição normal de fases de Heinerman, Krabbendam e Kroon (1977), que é dada por:

$$P(\phi) = \frac{\exp\,(K\,\cos\phi)}{2\pi\; I_0(K)} \qquad (1.71)$$

onde: $K = \dfrac{2|x|\;\langle x\rangle}{\sigma^2}$

$|x|$ = amplitude de x

$\langle x\rangle$ = valor médio de x

σ^2 = variança de x

I_0 = é a função modificada de Bessel

Fazendo as mesmas considerações que para o caso centrossimétrico têm-se

$$P\left[\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})\right] = \left\{\frac{\exp\left[2N^{-1/2}\left|E(\underset{\sim}{\bar{h}})\;E(\underset{\sim}{k})\;E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right|\;\cos\left[\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})\right]\right]}{2\pi\; I_0\left[2N^{-1/2}\left|E(\underset{\sim}{\bar{h}})\;E(\underset{\sim}{k})\;E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right|\right]}\right\} \qquad \ldots (1.72)$$

onde $\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) = \phi(\underset{\sim}{\bar{h}}) + \phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})$.

O valor máximo de $P[\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})]$ ocorrerá quando $\cos[\phi(h,k)]$ for máximo, ou seja, quando $\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) = 0$, isso leva a

$$\phi(\underset{\sim}{\bar{h}}) + \phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) \simeq 0 \qquad (1.73)$$

Através da expressão (1.73) é possível estimar uma terceira fase caso duas sejam conhecidas.

De (1.73), têm-se que

$$\phi(\underset{\sim}{h}) \simeq \phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) \tag{1.74}$$

e como consequência pode-se construir várias expressões idênticas a (1.74). Para tal, é só considerar $\underset{\sim}{h}$ constante e variar $\underset{\sim}{k}$, isso leva a um conjunto relativamente grande de fases para a reflexão $\underset{\sim}{h}$. Supondo que a probabilidade associada a cada elemento, desse conjunto seja independente, pode-se dizer que a probabilidade total é o produto das probabilidades individuais, ou seja

$$P\left[\phi(\underset{\sim}{h})\right] = \prod_{\underset{\sim}{k}} P\left[\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})\right] = C \exp\left\{\sum_{\underset{\sim}{k}} K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) \cos\left[\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})\right]\right\} \quad \ldots (1.75)$$

onde $K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) = 2N^{-1/2} \left|E(\underset{\sim}{h})\, E(\underset{\sim}{k})\, E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right|$;

C = é uma constante de normalização;

$\sum_{\underset{\sim}{k}}$ = envolve os mais altos valores dos E's.

Após um pequeno desenvolvimento matemático (Karle e Hauptman, 1956) a expressão (1.75) torna-se

$$P\left[\phi(\underset{\sim}{h})\right] = C\, \alpha(\underset{\sim}{h}) \cos\left[\phi(\underset{\sim}{h}) - \beta(\underset{\sim}{h})\right] \tag{1.76}$$

onde

$$\alpha^2(\underset{\sim}{h}) = \left[\sum_{\underset{\sim}{h}} K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) \cos\left[\phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right]\right]^2 + \left[\sum_{\underset{\sim}{h}} K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) \operatorname{sen}\left[\phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right]\right]^2 \tag{1.77}$$

e

$$\operatorname{tg} \beta(\underset{\sim}{h}) = \frac{\sum_{\underset{\sim}{k}} K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) \operatorname{sen}\left[\phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right]}{\sum_{\underset{\sim}{k}} K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) \cos\left[\phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right]} \tag{1.78}$$

O máximo da expressão (1.76) ocorrerá quando $\cos\left[\phi(\underset{\sim}{h}) - \beta(\underset{\sim}{h})\right]$ for máximo, ou seja, quando $\phi(\underset{\sim}{h}) = \beta(\underset{\sim}{h})$, sendo $\beta(\underset{\sim}{h})$ dado pela expressão (1.78), isto é, a fórmula da tangente e este será o valor mais provável para $\phi(\underset{\sim}{h})$.

A fórmula da tangente (Karle e Karle, 1966) pode ser expressa por

$$\phi(\underset{\sim}{h}) = \text{fase de} \left[\sum_{\underset{\sim}{k}} E(\underset{\sim}{k})\, E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right] \tag{1.79}$$

e

$$\alpha(\underset{\sim}{h}) = 2N^{-1/2}\, |E(\underset{\sim}{h})| \left[\sum_{\underset{\sim}{k}} E(\underset{\sim}{k})\, E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right] \tag{1.80}$$

o que resulta em:

$$\operatorname{tg} \beta(\underset{\sim}{h}) = \frac{\sum_{\underset{\sim}{k}} |E(\underset{\sim}{k})\, E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})| \operatorname{sen}\left[\phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right]}{\sum_{\underset{\sim}{k}} |E(k)\, E(h-k)| \cos\left[\phi(k) + \phi(h-k)\right]} \tag{1.81}$$

que é a fórmula da tangente em sua forma mais conhecida e é válida tanto para o caso centrossimétrico, quanto para não centrossimétrico.

A variança (Karle e Karle, 1966) associada com a determinação de $\phi(\underset{\sim}{h})$ pela fórmula da tangente é dada por

$$V(\underset{\sim}{h}) = \frac{\pi^2}{3} + 4 \sum_{r=1}^{\infty} \frac{(-1)^r}{r^2} \frac{I_r\left[\alpha(\underset{\sim}{h})\right]}{I_o\left[\alpha(\underset{\sim}{h})\right]} \text{ radianos} \tag{1.82}$$

1.1.10- CÁLCULO DO CONJUNTO DE FASES

1.1.10.1- Adição simbólica (Karle e Karle, 1966)

Usando esta técnica, obtém-se apenas um único conjunto de fases, através da relação

$$\phi(\underset{\sim}{h}) = \phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) \qquad (1.83)$$

assumindo que uma aproximação razoável para a eq. (1.44), é considerá-la igual a zero. Dessa forma, se forem conhecidas duas fases é possível calcular a terceira. Uma forma de obter esse resultado é através da fixação da origem, mas caso as reflexões que fixam a origem não sejam suficientes, pode-se combinar outras reflexões com fases desconhecidas, mas que podem ser representadas por símbolos. Novas fases são calculadas em termos desses símbolos. O próximo passo a ser dado é calcular o valor desses símbolos. Isto é feito através de várias aplicações da relação de fases, e em seguida a substituição pelos seus respectivos valores.

Após substituir os símbolos, refina-se essas fases através da fórmula da tangente e assim é possível encontrar as fases restantes. Obtém-se assim, o conjunto de fases para calcular o mapa de E.

1.1.10.2- Técnica de Multissolução (Germain e Woolfson, 1968)

Tanto o procedimento de Adição Simbólica, quanto a Técnica de Multissolução têm os mesmos princípios, mas com uma pequena diferença. No procedimento de Adição Simbólica, encontra-se apenas um conjunto de fases, usando para isto símbolos, enquanto que na técnica de multissolução usa-se valores numéricos para as fa

ses. Sendo que, podem ser tentados muitos valores para a fase e para cada valor usado, encontra-se um conjunto de fases. Desta forma, ao final do processo, obtém-se vários conjuntos de fases. As fases assim obtidas, provém de várias indicações e portanto são provavelmente as mais corretas.

Em seguida, essas fases serão refinadas através da fórmula da tangente tantas vezes quantas forem as indicações múltiplas de fase, enquanto que no procedimento de Adição Simbólica, o refinamento da fase usando a fórmula da tangente é feito uma única vez por ter apenas uma indicação para a fase.

Neste instante, pode-se perceber a importância de escolher bem as reflexões para fixar a origem e o enantiomorfo, estas reflexões devem estar fortemente interligadas por relação do tipo (1.83) (também chamada de relação Σ_2). Seguindo este procedimento é possível chegar ao melhor conjunto inicial de fases.

O procedimento de escolha das reflexões iniciais é feito através do método de convergência (Germain, Main e Woolfson, 1970) que as escolhe para posterior uso na determinação do conjunto combinado.

O valor mais provável para a fase, de uma soma vetorial de fatores de estrutura cujo vetor resultante é $\alpha(\underset{\sim}{h})$, eq. (1.77), é dado pela fórmula da tangente, eq. (1.78).

O método calcula os valores de $\alpha(\underset{\sim}{h})$ para todas as reflexões. As reflexões com os menores valores de $\alpha(\underset{\sim}{h})$ são eliminadas, junto com todas as relações de fases em que as reflexões estão envolvidas, devido ao fato que pequenos valores de $\alpha(\underset{\sim}{h})$ significam pequenos valores para os E's e uma probabilidade pequena para estas fases.

A cada eliminação de uma relação de fase, $\alpha(\underset{\sim}{h})$ é recalculada sem as reflexões eliminadas. O processo continua até que seja possível fixar a origem.

O sistema examina dentre as últimas reflexões, aquelas que fixarão a origem e enantiomorfo. Aquelas com os maiores valores dos E's que estejam entre as finais serão escolhidas para constituir o conjunto inicial de fases, o qual será estendido através da fórmula da tangente.

1.1.10.3- *Escolha do melhor conjunto de fases*

De posse de vários conjuntos de fases, obtidos através do processo descrito na seção anterior, tem-se a seguinte questão: como escolher o melhor conjunto? Existem alguns testes que podem distinguir os poucos conjuntos de fases corretas possíveis entre os desenvolvidos. Estes testes consistem em avaliar as chamadas figuras de mérito.

A técnica de multissolução (MULTAN) usa três figuras de mérito. Cada uma delas mede propriedades diferentes do conjunto correto de fases.

A primeira figura de mérito é definida como:

$$Z = \sum_{\underset{\sim}{h}} \alpha(\underset{\sim}{h}) \tag{1.84}$$

onde $\alpha(\underset{\sim}{h})$ é definido pela expressão (1.77), ou seja:

$$\alpha(\underset{\sim}{h}) = \left\{ \left[\sum_{\underset{\sim}{h}} K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) \cos\left[\phi(\underset{\sim}{h}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right] \right]^2 + \right.$$

$$\left. + \left[\sum_{\underset{\sim}{h}} K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) \operatorname{sen}\left[\phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right] \right]^2 \right\}^{1/2}$$

Quanto maiores forem os valores de $\alpha(\underset{\sim}{h})$ tanto maior será o valor de Z, mas esta figura de mérito não é suficiente para indicar qual deve ser o melhor conjunto de fases a ser escolhido. Lo

go há necessidade de uma função que seja mais auto consistente.

Assim, define-se uma figura de mérito combinada como:

$$M_{abs} = \frac{Z - Z_{ale}}{Z_{esp} - Z_{ale}} \tag{1.85}$$

onde Z_{esp} é o valor esperado de Z e é dado por

$$Z_{esp} = \sum_{\underset{\sim}{h}} <\alpha(\underset{\sim}{h})>_{esp} \tag{1.86}$$

$$\alpha_{esp} = \sum_{\underset{\sim}{h}} K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) \frac{I_1[K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})]}{I_0[K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})]} \tag{1.87}$$

onde I_0 e I_1 são funções modificadas de Bessel e Z_{ale} é o valor aleatório de Z e é dado por

$$Z_{ale} = \sum_{\underset{\sim}{h}} <\alpha^2(\underset{\sim}{h})>_{ale}^{1/2} \tag{1.88}$$

$$<\alpha^2(\underset{\sim}{h})>_{ale} = \sum_{\underset{\sim}{h}} K^2(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) \tag{1.89}$$

O valor de M_{abs} será zero quando o conjunto de fase não for auto consistente e quando o conjunto de fase escolhido for correto, espera-se $Z = Z_{esp}$ e então M_{abs} terá um valor em torno da unidade ($M_{abs} = 1,2 \pm 0,2$).

A segunda figura de mérito é ψ_0, a qual faz uso de reflexões acidentalmente ausentes e é muito eficaz

$$\psi_0 = \sum_{\underset{\sim}{h}} \left|\sum_{\underset{\sim}{k}} E(\underset{\sim}{k})\ E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})\right| \tag{1.90}$$

onde a somatória sobre $\underset{\sim}{k}$ é sobre todos os termos do conjunto de fases que está sendo estudado e a somatória de $\underset{\sim}{h}$ é sobre o número de reflexões que possui $E(\underset{\sim}{h})$ igual a zero ou amplitudes muito pequenas.

O valor de ψ_0 deverá ser igual a unidade ($\psi_0 = 1$) para as fases corretas.

Para normalizar a eq. (1.90), basta dividi-la pelo seu valor esperado, ou seja, por

$$\sum_{\underset{\sim}{h}} \left\{ \sum_{\underset{\sim}{k}} |E(\underset{\sim}{k})\ E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})|^2 \right\}^{1/2}$$

logo

$$\psi_0 = \frac{\sum_{\underset{\sim}{h}} \left| \sum_{\underset{\sim}{k}} E(\underset{\sim}{k})\ E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) \right|}{\sum_{\underset{\sim}{h}} \left\{ \sum_{\underset{\sim}{k}} |E(\underset{\sim}{h})\ E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})|^2 \right\}^{1/2}} \qquad (1.91)$$

A terceira figura de mérito é o "índice R" (Karle e Karle, 1966). Esta figura de mérito fornece o fator de concordância entre a estrutura proposta e a verdadeira, logo quanto menor for o valor de R (também chamado fator residual), melhor será a estrutura encontrada. Esta figura de mérito é calculada para cada valor $|E(\underset{\sim}{h})|$ do conjunto de fases

$$E(\underset{\sim}{h})_{calc} = K \sum_{\underset{\sim}{k}} E(\underset{\sim}{k})\ E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) \qquad (1.92)$$

onde K é uma constante escolhida para que

$$\sum |E(\underset{\sim}{h})|^2_{obs} = \sum |E(\underset{\sim}{h})|^2_{calc}$$

O índice R é definido como

$$R = \frac{\sum_{\underset{\sim}{h}} \left| |E(\underset{\sim}{h})|_{obs} - |E(\underset{\sim}{h})|_{calc} \right|}{\sum_{\underset{\sim}{h}} |E(\underset{\sim}{h})|_{obs}} \qquad (1.93)$$

O que ocorre na maioria das vezes é que o conjunto de fase encontrado não satisfaz às três figuras de mérito ao mesmo tem

po. Pode ser bom para uma, mas ruim para outra. Para solucionar este problema foi definida uma figura de mérito combinada C envolvendo Z, ψ_o e R:

$$C = W_1 \frac{M - M_{min}}{M_{max} - M_{min}} + W_2 \frac{(\psi_o)_{max} - \psi_o}{(\psi_o)_{max} - (\psi_o)_{min}} + W_3 \frac{R_{max} - R}{R_{max} - R_{min}} \quad \ldots (1.94)$$

onde W_1, W_2 e W_3 são pesos geralmente tomados como unitários.

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

Após ter encontrado o melhor conjunto de fases, deve-se partir para o cálculo das posições atômicas. Isto é realizado fazendo-se uma síntese de Fourier (Mapa de E) que nada mais é do que calcular a densidade eletrônica usando como coeficientes da série de Fourier os fatores de estrutura normalizados com as fases atribuídas. A densidade eletrônica apresentará picos em determinados lugares, sendo estes, possíveis posições para os átomos. As alturas desses picos são proporcionais ao número de elétrons, assim, os maiores picos devem estar relacionados com os átomos que possuem maior número de elétrons.

Desta forma, pode-se encontrar em alguns casos todos os átomos da estrutura e em muitos outros localizar apenas alguns, por exemplo, um fragmento molecular e em outros, apenas o átomo pesado.

1.1.11- DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURA A PARTIR DE UM FRAGMENTO MOLECULAR

Para usar a técnica de multissolução na determinação de fases não há necessidade de conhecimento prévio da estrutura, sendo esta a grande vantagem deste método, enquanto que o método de Patterson requer conhecimento estrutural, sendo que este conhecimento pode ser apenas a presença de um átomo pesado na estrutura ou de um fragmento molecular. Assim, pode-se prever que para os Métodos Diretos a informação estrutural aumentaria consideravelmente o poder de resolução, na medida em que a informação estrutural pudesse ser utilizada de uma maneira racional.

Analisando as técnicas mencionadas, pode-se verificar como usar da melhor forma possível a informação estrutural nos Métodos Diretos.

O que se conhece na maioria das vezes, é o conteúdo da cela unitária, embora sua distribuição seja desconhecida. Logo, pode-se supor que os átomos estejam distribuídos aleatoriamente na cela unitária, induzindo assim o uso de Métodos Diretos convencionais. Usando-se a técnica de Patterson, através do conhecimento de parte da esterioquímica da molécula, pode-se obter por exemplo, a orientação deste fragmento. Essa informação pode ser utilizada posteriormente nos Métodos Diretos como um fragmento molecular orientado, mas posicionado aleatoriamente na cela unitária, para se obter sua posição exata e o restante da estrutura.

Finalizando, sendo conhecida parte da estrutura não é difícil fazer uso deste conhecimento para encontrar o resto da estrutura, através do Método de Fourier, por exemplo, (Buerger, 1967, 1970).

As informações estruturais consistem de informações de vários tipos, que podem ser utilizadas de duas formas:

- no cálculo dos fatores de estrutura normalizados;

- na estimativa das fases esperadas e das variança das relações Σ_2.

Dessa forma, faz-se a seguir a descrição dos tipos de informação estrutural que poderão ser usadas nos Métodos Diretos.

1.1.11.1- *Átomos totalmente ao acaso*

Através da eq. (1.16), chega-se a

$$|E(\underset{\sim}{h})|^2 = \frac{|F(\underset{\sim}{h})|^2}{\varepsilon \sum_{j=1}^{N} f_i^2} = \frac{I_{obs}}{<|F(\underset{\sim}{h})|^2>} \qquad (1.95)$$

o valor de $|E(\underset{\sim}{h})|$ depende diretamente do valor esperado de F, sendo que $<|F(\underset{\sim}{h})|^2>$, depende do que se conhece da estrutura molecular. Se representado por:

$$<|F(\underset{\sim}{h})|^2> = \sum_{j=1}^{r} |g_j(\underset{\sim}{h})|^2 \qquad (1.96)$$

onde $g_j(\underset{\sim}{h})$ é o fator de espalhamento do j-ésimo grupo de átomos e a soma se estende sobre os r grupos de átomos existentes na cela unitária; nota-se que a informação estrutural influenciará os valores dos E's.

Para o caso de átomos distribuídos totalmente ao acaso na cela unitária, o valor do fator de estrutura será dado pela fórmula de Wilson (1942), e o fator de espalhamento g_j é dado por:

$$|g_j|^2 = \varepsilon \sum_{j=1}^{s} f_j^2 \qquad (1.97)$$

onde ε é o fator que corrige o efeito da simetria sobre as intensidades e s é o número de átomos no fragmento molecular, que re

presenta $<|F(h)|^2>$ diretamente.

1.1.11.2- *Fragmentos moleculares orientados e posicionados ao acaso*

Neste caso a intensidade esperada para uma reflexão, pode ser estimada a partir da fórmula de Debye (1915)

$$|g_j(\underset{\sim}{h})|^2 = \sum_{j=1}^{s} \sum_{k=1}^{s} f_j \, f_k \, \frac{\text{sen}\,(t\, x_{jk})}{t\, x_{jk}} \qquad (1.98)$$

onde $t = 4\pi \,\text{sen}\theta/\lambda$; x_{jk} é a distância entre o j-ésimo e k-ésimo átomos; s é o número de átomos do i-ésimo grupo e $g_j(\underset{\sim}{h})$ é a transformada de Fourier do grupo de átomos.

A expressão (1.98) também sofre influência da simetria do grupo espacial, de modo que o fator ε deve ser levado em conta no cálculo da intensidade calculada.

1.1.11.3- *Fragmentos moleculares corretamente orientados mas posicionados ao acaso*

Para esta situação, o fator de espalhamento do fragmento molecular é dado por:

$$|g_j(\underset{\sim}{h})|^2 = \sum_{j=1}^{s} \sum_{k=1}^{s} \sum_{p=1}^{p} f_j \, f_k \, \exp\{2\pi i \; h \; Cp(x_j - x_k)\} \qquad \ldots (1.99)$$

A dependência de $g(\underset{\sim}{h})$ sobre a simetria do grupo pontual para a eq. (1.99) é dada pela operação Cp, sendo desnecessário futuras modificações da fórmula devido à simetria do grupo espacial.

1.1.11.4- *Átomos corretamente posicionados*

Aqui $g_j(\underset{\sim}{h})$ é dada pela forma usual do fator de estrutura e somente os átomos em posição conhecida são incluídos na soma

$$g_j(\underset{\sim}{h}) = \sum_{j=1}^{s} f_j \exp(2\pi i \; \underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{x}_j) \qquad (1.100)$$

Como a soma é sobre toda a cela unitária, ela inclui a simetria completa do grupo espacial.

1.1.12- *ESTIMATIVA DA FASE E VARIANÇA DAS RELAÇÕES SIGMA-2*

A distribuição de probabilidade da fase de uma relação Σ_2 é dada pela eq. (1.71), ou seja,

$$P\left[\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})\right] = \frac{\exp\{K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) \cos\left[\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})\right]\}}{2\pi \; I_0\left[K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})\right]} \qquad (1.101)$$

o valor máximo de $P\left[\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})\right]$ ocorrerá quando $\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})$ for igual a zero ($\phi(\underset{\sim}{h}) + \phi(\underset{\sim}{k}) + \phi(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}) = 0$). A medida da distribuição de $\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})$ em torno do valor esperado é dada por $K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})$, ou seja, quanto maior o valor de $K(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})$, mais estreita será a distribuição de probabilidade.

A informação estrutural introduzida em $P\left[\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})\right]$, modifica-a ligeiramente, para:

$$P\left[\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})\right] = \frac{\exp\{2\, Q(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) \; |E(\underset{\sim}{h})\, E(\underset{\sim}{k})\, E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})| \cos\left[\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) - q(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})\right]\}}{2\pi \; I_0\{2\, Q(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) \; |E(\underset{\sim}{h})\, E(\underset{\sim}{k})\, E(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})|\}}$$

... (1.102)

onde

$$Q(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})\exp(iq(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})) = \frac{\sum_{i=1}^{r} g_i(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})}{<|F(\underset{\sim}{h})|^2>^{1/2} <|F(\underset{\sim}{k})|^2>^{1/2} <|F(\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k})|^2>^{1/2}}$$

e g_i terá influência das considerações da estereoquímica da molécula, somando sobre os r grupos de átomos considerados. As quantidades $<|F(\underset{\sim}{h})|^2>$ são calculadas como descrito para a normalização dos F's (eq. 1.96).

A equação (1.102) atingirá o seu valor máximo quando $\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k}) = q(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})$, assim $q(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})$ é o valor mais provável para $\phi(\underset{\sim}{h},\underset{\sim}{k})$.

1.2- TEORIA DE QUARTETOS

1.2.1- INTRODUÇÃO

A aplicação dos Métodos Diretos pelo sistema SHELX (Sheldrick, 1976) é baseada na filosofia de Multissolução de Woolfson, Main e Germain, sendo que uma parte da mesma está relacionada com a teoria de quartetos que é usada, principalmente, na escolha do melhor conjunto inicial de reflexões.

1.2.2- INTERPRETAÇÃO GRÁFICA DE QUARTETOS

A expressão mais usada em Métodos Diretos é o triplete ou relação Σ_2 dada pela expressão (1.44):

$$\phi_{\underset{\sim}{h}} + \phi_{\underset{\sim}{k}} + \phi_{\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}} \simeq 0$$

para valores grandes de

$$E_3 = N^{-1/2} \, |E_{\underset{\sim}{h}} \, E_{\underset{\sim}{k}} \, E_{\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}}| \, , \qquad (1.103)$$

a equação (1.44) pode fornecer fases confiáveis. Porém, em grupos espaciais simórficos (isto é, grupos espaciais que não possuem elementos de simetria associados a deslizamento) e grupos espaciais polares (exemplo: $P2_1$, Pc , ...) a solução mais consistente é muitas vezes um trabalho de arte. Além disso, a seleção de um bom conjunto de reflexões para iniciar a determinação de fases com (1.44) é muitas vezes um problema. A escolha do melhor conjunto inicial de reflexões é muito importante e a teoria de quartetos pode ser usada adequadamente para resolver essa dificuldade. A maioria dos quartetos estimados fortes e confiáveis relaciona-se às

fases dos 30 a 50 maiores valores de $|E|$, enquanto as relações tripletes fortes são usualmente encontradas em um grupo de 200 a 300 valores grandes de $|E|$. Observa-se que muitas informações podem ser obtidas das relações de quartetos:

$$\phi_{\underset{\sim}{h}} + \phi_{\underset{\sim}{k}} + \phi_{\underset{\sim}{\ell}} + \phi_{-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}} \simeq p \qquad (1.104)$$

Para grandes valores de

$$E_4 = N^{-1} E_{\underset{\sim}{h}} E_{\underset{\sim}{k}} E_{\underset{\sim}{\ell}} E_{-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}} \qquad (1.105)$$

onde p pode assumir qualquer valor.

Na descrição de teoria de quartetos, deve-se proceder a análise de alguns casos especiais.

(1) $p \simeq 0$

Para valores grandes de E_4, o valor mais provável de p é zero. Essa relação, comumente referida como quarteto positivo, já era conhecida como a fórmula Σ_5 (Hauptman e Karle, 1956) e independentemente foi derivada por Simerska (1956). Mais tarde, Schenk (1973) mostrou que para aplicações sucessivas desta fórmula é muito importante considerar os termos cruzados $\underset{\sim}{h} + \underset{\sim}{k}$, $\underset{\sim}{k} + \underset{\sim}{\ell}$ e $\underset{\sim}{h} + \underset{\sim}{\ell}$. Somente para valores grandes destes termos, os quartetos positivos fornecem indicações confiáveis.

(2) $p \simeq \pi$

Novamente, para grandes valores de E_4, mas agora para pequenos valores dos termos cruzados, a relação quarteto negativo com $p = \pi$ é obtida (Hauptman, 1974; Schenk, 1974).

(3) $p \simeq \pm \pi/2$

Para grandes valores de E_4 e valores moderados de $|E_{\underset{\sim}{h}+\underset{\sim}{k}}|$, $|E_{\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{\ell}}|$ e $|E_{\underset{\sim}{h}+\underset{\sim}{\ell}}|$ esses quartetos "enantiomorfo-específico" são encontrados (Hauptman, 1975).

Dessa forma, pode-se passar à interpretação geométrica das relações tripletes, quartetos positivos e negativos.

1.2.2.1- *Relação Triplete*

A amplitude de um fator de estrutura é grande se os átomos estão situados nas vizinhanças de um conjunto de planos $\underset{\sim}{h}$, como mostrado na Figura 2 (a), enquanto que a amplitude do fator de estrutura é pequena se os átomos estão distribuídos aleatoriamente (Figura 2 (b)). Essas conclusões podem ser obtidas analisando-se a expressão do fator de estrutura

$$F_{\underset{\sim}{h}} = |F_{\underset{\sim}{h}}| \exp i\, \phi_{\underset{\sim}{h}} = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp\left[2\pi i\, (hx_j + ky_j + \ell z_j)\right] \qquad (1.106)$$

Valores grandes para $F_{\underset{\sim}{h}}$ só serão obtidos se os átomos estiverem situados em posições próximas aos planos de reflexão para os quais $hx_j+ky_j+\ell z$; aproximadamente constante para todo j. A escolha da origem em relação aos planos de densidade eletrônica define a fase $\phi_{\underset{\sim}{h}}$ em (1.106).

Assim, amplitudes grandes e pequenas de fatores de estrutura podem ser utilizadas para predizer onde na cela unitária é aproximadamente mais provável encontrar a densidade eletrônica.

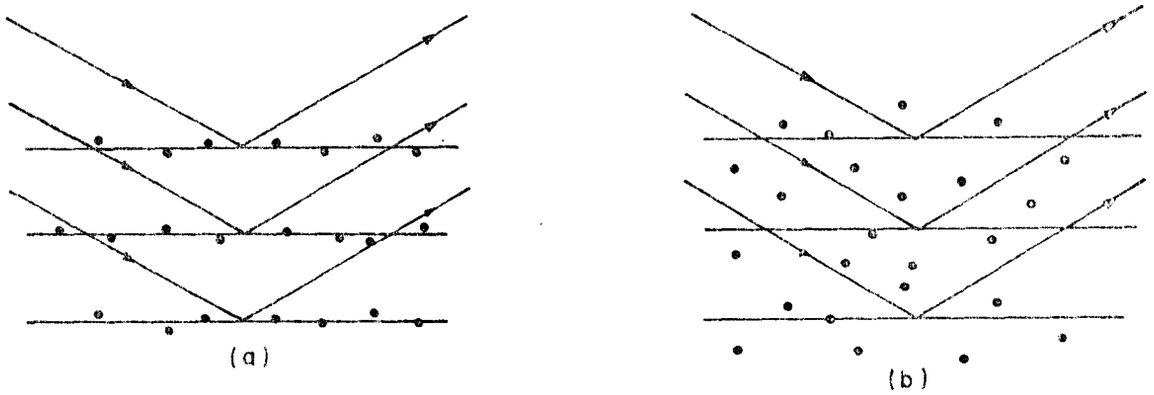


Fig. 2 - A intensidade do feixe refletido é grande quando os átomos situam-se nas vizinhanças do conjunto de planos $\underset{\sim}{h}$ (a), e pequena quando os átomos estão distribuídos aleatoriamente em relação ao conjunto de planos $\underset{\sim}{h}$ (b).

Se duas reflexões $\underset{\sim}{h}$ e $\underset{\sim}{k}$ são ambas fortes, então a probabilidade de encontrar a densidade eletrônica é maior nas vizinhanças dos conjuntos de planos equidistantes $\underset{\sim}{h}$ e $\underset{\sim}{k}$, ou seja, a densidade eletrônica deverá estar próxima à linha de intersecção dos planos $\underset{\sim}{h}$ e $\underset{\sim}{k}$ como indicado na Figura 3. Um $|E|$ grande para reflexão $-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}$ implica que o pico de densidade eletrônica se situará em planos situados a $d_{-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}}$. Portanto, é mais provável que esses planos coincidam com as linhas de intersecção dos planos $\underset{\sim}{h}$ e $\underset{\sim}{k}$. Desta forma, nota-se que os três conjuntos de planos tem suas linhas de intersecção em comum (Figura 3).

Escolhendo uma origem em um ponto arbitrário C, a relação de fase triplete pode ser encontrada, ou seja,

$$\phi_{-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}} + \phi_{\underset{\sim}{h}} + \phi_{\underset{\sim}{k}} \simeq 0 \ (\text{mod. } 2\pi) \qquad (1.107)$$

Uma vez que a origem é arbitrária, a expressão (1.107) é completamente geral; relações deste tipo são conhecidas como invariantes estruturais.

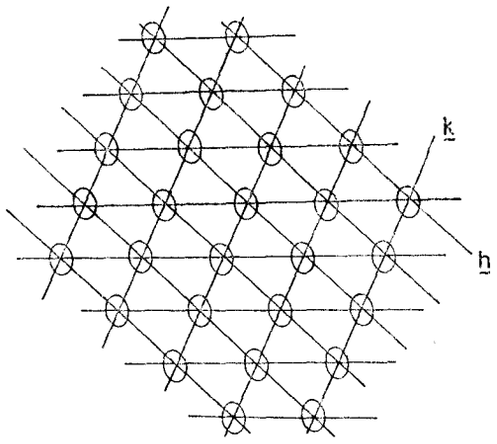


Fig. 3 - Conjunto de planos equidistantes definidos por $\underset{\sim}{h}$ e $\underset{\sim}{k}$ e localizações mais prováveis para a densidade eletrônica.

A relação Σ_2 tem um caráter probabilístico, sendo este enfatizado pelo sinal $\simeq$ na equação (1.107), e então resulta a eq. (1.44). Claramente, o produto triplo E_3 (eq. 1.103) é grande quando todas as três reflexões $\underset{\sim}{h}$, $\underset{\sim}{k}$ e $-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}$ possuem $|E|$ grande.

1.2.2.2- *Relação Quarteto-Positivo*

Para a relação quarteto positivo

$$\phi_{\underset{\sim}{h}} + \phi_{\underset{\sim}{k}} + \phi_{\underset{\sim}{\ell}} + \phi_{-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}} \simeq 0 \qquad (1.108)$$

três reflexões fortes $\underset{\sim}{h}$, $\underset{\sim}{k}$ e $\underset{\sim}{\ell}$ são combinadas de tal maneira, que a densidade eletrônica deve ser localizada no conjunto de planos dados na Figura 4. Assim, a densidade eletrônica se localizaria próxima ao ponto de intersecção dos três planos. Como visto na Figura 5 para apenas uns poucos planos dos conjuntos. Então, é muito mais provável que uma reflexão forte $-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}$ situe-se em um plano de densidade eletrônica máxima, que passa através dos pon

ra 6b).

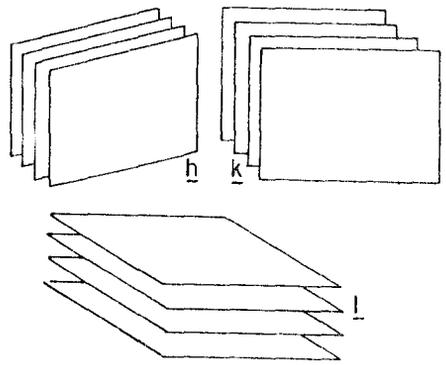


Fig. 4 - Três conjuntos de planos equidistantes h, k e ℓ.

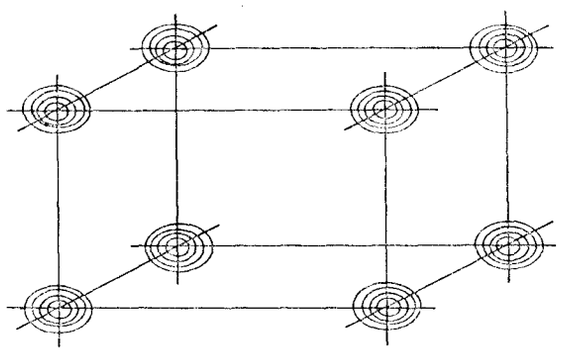


Fig. 5 - Pontos de intersecção de alguns planos dos conjuntos onde é provável localizar o pico de densidade eletrônica.

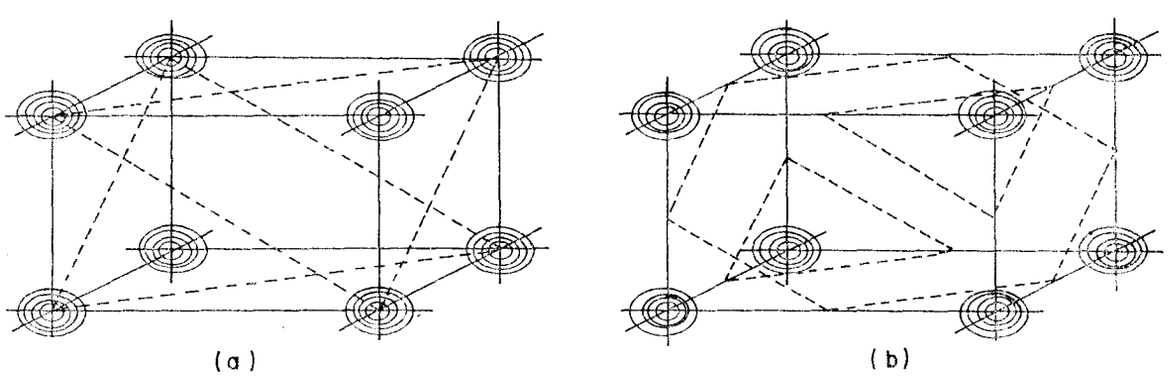


Fig. 6 - Uma reflexão forte -h-k-ℓ tem uma probabilidade muito maior de se situar sobre os planos que passam pelos pontos de intersecção do que por aqueles que passam pela metade das distâncias que os separam.

Esta relação quarteto não é confiável comparada com a relação triplete, por causa do fator N^{-1} em E_4 (eq. 1.105), visto que em E_3 (eq. 1.103) o fator é $N^{-1/2}$. A confiabilidade pode ser melhorada construindo o mesmo quarteto através de dois tripletes:

$$\phi_{\underset{\sim}{h}} + \phi_{\underset{\sim}{k}} + \phi_{-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}} \simeq 0$$

$$\phi_{\underset{\sim}{\ell}} + \phi_{-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}} + \phi_{\underset{\sim}{h}+\underset{\sim}{k}} \simeq 0$$

$$\phi_{\underset{\sim}{h}} + \phi_{\underset{\sim}{k}} + \phi_{\underset{\sim}{\ell}} + \phi_{-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}} \simeq 0 \qquad (1.109)$$

que é válido para E_4 e $|E_{\underset{\sim}{h}+\underset{\sim}{k}}|$ grandes (Schenk, 1973).

Isto pode ser entendido desenhando-se a reflexão $\underset{\sim}{h} + \underset{\sim}{k}$ dentro da Figura 5, como ilustrado na Figura 7. Reflexões fortes $\underset{\sim}{h} + \underset{\sim}{k}$ indicam que a densidade eletrônica será encontrada próxima às intersecções de $\underset{\sim}{h}$ e $\underset{\sim}{k}$. Um raciocínio similar é válido para outros termos cruzados. Então conclui-se que valores grandes de E_4, $|E_{\underset{\sim}{h}+\underset{\sim}{k}}|$, $|E_{\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{\ell}}|$ e $|E_{\underset{\sim}{h}+\underset{\sim}{\ell}}|$, indicam que o quarteto positivo (1) provavelmente é verdadeiro.

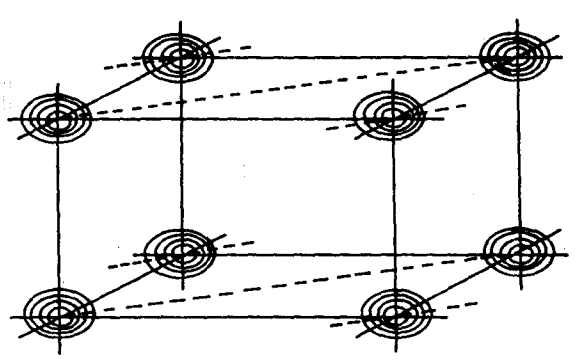


Fig. 7 - Se $\underset{\sim}{h}, \underset{\sim}{k}, \underset{\sim}{\ell}$ e $-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}$ são fortes e a densidade eletrônica é encontrada próxima a seus pontos de intersecção, a reflexão $\underset{\sim}{h} + \underset{\sim}{k}$, indicada pelas linhas pontilhadas é esperada ser forte. Além disso um grande valor de $|E_{\underset{\sim}{h}+\underset{\sim}{k}}|$ favorece a eq. (1.109).

1.2.2.3- *Relação Quarteto-Negativo*

Quando a soma das quatro fases

$$\phi_{\underset{\sim}{h}} + \phi_{\underset{\sim}{k}} + \phi_{\underset{\sim}{\ell}} + \phi_{-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}} \simeq \pi \qquad (1.110)$$

essa relação é conhecida como relação quarteto negativo, as quais existem para intensidades elevadas de $\underset{\sim}{h}$, $\underset{\sim}{k}$, $\underset{\sim}{\ell}$ e $-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}$.

Estão indicados na Figura 8 os planos de densidade máxima para as quatro reflexões envolvidas.

Percebe-se que três dos quatro planos interceptam todos os pontos indicados. O fator de estrutura unitária resultante de $\underset{\sim}{h}$, $\underset{\sim}{k}$, $\underset{\sim}{\ell}$ e $-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}$ será 0,5 se os átomos estiverem localizados nestes pontos, por que três átomos situam-se nos planos e um na metade da distância entre eles. Desta forma, para uma relação quarteto negativo as reflexões $\underset{\sim}{h}$, $\underset{\sim}{k}$, $\underset{\sim}{\ell}$ e $-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}$ em geral, não se encontram entre as mais fortes. Ainda falta fazer uma análise sobre o valor da intensidade dos termos cruzados ($\underset{\sim}{h} + \underset{\sim}{k}$, $\underset{\sim}{k} + \underset{\sim}{\ell}$ e $\underset{\sim}{h} + \underset{\sim}{\ell}$), se a densidade estiver localizada próximo aos pontos marcados na Figura 8. Observando a Figura 9 nota-se que a reflexão $\underset{\sim}{h} + \underset{\sim}{k}$ terá uma amplitude $|E|$ pequena porque o número de pontos de concentração de densidade eletrônica que se situa sobre os planos $\underset{\sim}{h} + \underset{\sim}{k}$ e na metade da distância entre eles são iguais. A relação quarteto negativo (1.110) provavelmente é verdadeira para valores razoavelmente grandes de E_4 e valores pequenos de $|E_{\underset{\sim}{h}+\underset{\sim}{k}}|$, $|E_{\underset{\sim}{k}+\underset{\sim}{\ell}}|$ e $|E_{\underset{\sim}{h}+\underset{\sim}{\ell}}|$.

Por um processo similar, pode ser mostrado que um quarteto enantiomorfo

$$\phi_{\underset{\sim}{h}} + \phi_{\underset{\sim}{k}} + \phi_{\underset{\sim}{\ell}} + \phi_{-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}} \simeq \pm \pi/2 \qquad (1.111)$$

será encontrado para valores moderados de $|E|$ dos termos cruzados.

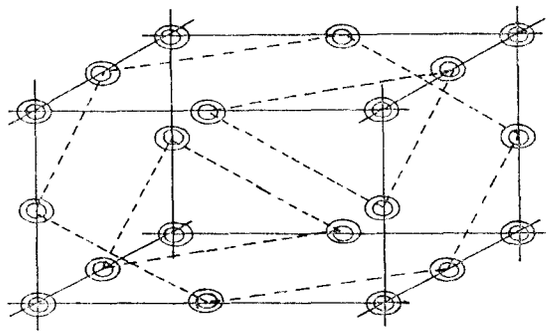


Fig. 8 - Para a relação quarteto negativo os planos de densidade eletrônica máxima de $\underset{\sim}{h}$, $\underset{\sim}{k}$, $\underset{\sim}{\ell}$ e $-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}$ estão indicados. Três planos se interceptam em três posições distintas e nestes pontos será mais provável encontrar a densidade eletrônica.

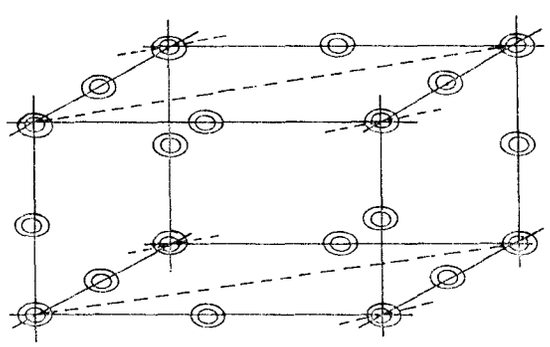


Fig. 9 - A reflexão $\underset{\sim}{h} + \underset{\sim}{k}$ está indicada pelas linhas pontilhadas. Esta reflexão é fraca, porque a densidade eletrônica está distribuída em quantidades iguais sobre e entre os planos.

Após estas análises gráficas dos tripletes e quartetos em termos de considerações de densidade eletrônica faz-se útil algumas observações.

a) em um quarteto positivo, a condição de que a densidade eletrônica deve localizar-se nas proximidades de pontos é mais es

pecífica do que aquela para um triplete, para o qual a densidade eletrônica deve situar-se nas vizinhanças de uma linha. Logo, as reflexões envolvidas em um quarteto devem possuir valores de $|E|$ maiores, portanto mais confiáveis e as fases das reflexões fortes deverão estar relacionadas por relações quartetos úteis. Eles serão particularmente úteis no estágio inicial do processo de determinação de fases;

b) com relação a quartetos negativos foi mostrado anteriormente que as intensidades máximas das reflexões $\underset{\sim}{h}$, $\underset{\sim}{k}$, $\underset{\sim}{\ell}$ e $-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}$ seriam bem baixas. Se essas intensidades são muito pequenas a predição da soma de fase do quarteto não é confiável. Portanto, em geral, o número de quartetos negativos confiáveis será muito menor do que o número de quartetos positivos. Os quartetos negativos serão mais úteis como figuras de mérito do que no processo de determinação de fases.

1.2.3- DESCRIÇÃO DO MÉTODO USADO NO SISTEMA SHELX

1.2.3.1- Introdução

O primeiro passo a ser dado é a escolha do conjunto inicial de reflexões, a qual pode ser feita usando adequadamente teoria de quartetos (Seção 1.2.2) e o sucesso ou não na resolução de uma estrutura depende dessa escolha.

1.2.3.2- Refinamento e expansão de fases

No primeiro estágio, todas as permutações são refinadas pela fórmula da tangente para um conjunto limitado de relações de fases e reflexões. Somente as permutações que possuem figuras de

mérito superiores ao limite pre-estabelecido irão para o segundo estágio, no qual novas fases são desenvolvidas. No segundo estágio, o número de relações de fase não é limitado.

1.2.3.3- *Figuras de mérito*

O sucesso do segundo estágio é criticamente dependente da habilidade das figuras de mérito eliminarem a maioria das soluções erradas no estágio relativamente primitivo, isto é, quando um bom conjunto de fases (±200) foi determinado. Algumas figuras de mérito podem ser usadas a essa altura do processo. A escolha da figura de mérito a ser utilizada está de acordo com condições pre-estabelecidas. Uma das figuras de mérito mais eficiente usada é NQEST (De Tita, Edmonde, Langs e Hauptman, 1975), definida como:

$$NQEST = \frac{\Sigma\, B \cos\left(\phi_{\underset{\sim}{h}} + \phi_{\underset{\sim}{k}} + \phi_{\underset{\sim}{\ell}} + \phi_{-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}}\right)}{\Sigma\, B} \qquad (1.112)$$

onde

$$B = \frac{2}{N}\, |E_{\underset{\sim}{h}}\, E_{\underset{\sim}{k}}\, E_{\underset{\sim}{\ell}}\, E_{-\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}-\underset{\sim}{\ell}}| \qquad (1.113)$$

e a soma é sobre os "quartetos negativos" fortes. Esta figura de mérito tem a vantagem de ser completamente independente dos produtos triplos, e contém tanto informação das reflexões fracas, quanto das fortes.

Após a determinação do conjunto inicial de reflexões suas fases serão usadas na determinação de fases das demais reflexões pela fórmula da tangente. De posse do conjunto total de fases, um mapa de E é calculado, como nos outros métodos, o qual fornece informações sobre as posições dos picos de densidade eletrônica mais intensos. Ao pico mais intenso associa-se o átomo mais pesado da estrutura e assim por diante, até a localização de todos os átomos da estrutura.

1.3- APLICAÇÃO DE MÉTODOS DIRETOS SOBRE O FATOR DE ESTRUTURA DIFERENÇA - MÉTODO DIRDIF

1.3.1- INTRODUÇÃO

Os Métodos Diretos descritos nas Seções anteriores, não necessitam a priori de informação estrutural prévia, entretanto, tem poder de resolução aumentado com seu uso. Os Métodos Diretos aplicados sobre a diferença dos fatores de estrutura, DIRDIF (Beurskens e Noordik, 1971) tem a informação da posição de um átomo pesado, ou grupo de átomos, como requisito inicial para sua aplicação.

1.3.2- FATOR DE ESTRUTURA DIFERENÇA

Assumindo que uma pequena parte da estrutura seja conhecida, o fator de estrutura parcial, F_p, é o fator de estrutura calculado para os átomos conhecidos, ϕ_p é a fase de F_p e F_r será a contribuição da parte restante da estrutura (átomos desconhecidos). Dessa forma, em princípio, pode-se atribuir a fase ϕ_p ao fator de estrutura observado ($|F_{obs}|$). Em geral, a fase verdadeira de F_{obs} é ligeiramente diferente da fase calculada ϕ_p.

Observando a Figura 10 nota-se que a diferença de fase entre o F_{obs} correto e F_p calculado é β. Considerando que os átomos conhecidos estão posicionados corretamente, o fator de estrutura diferença ou do restante da estrutura é dada por

$$F_r = F_{obs} - F_p \qquad (1.114)$$

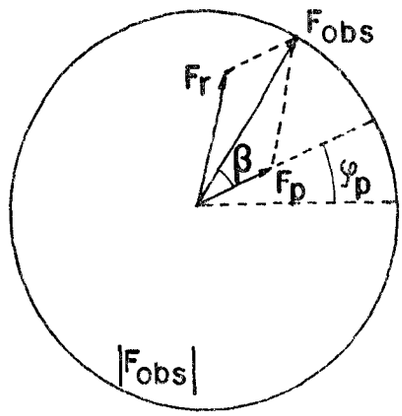


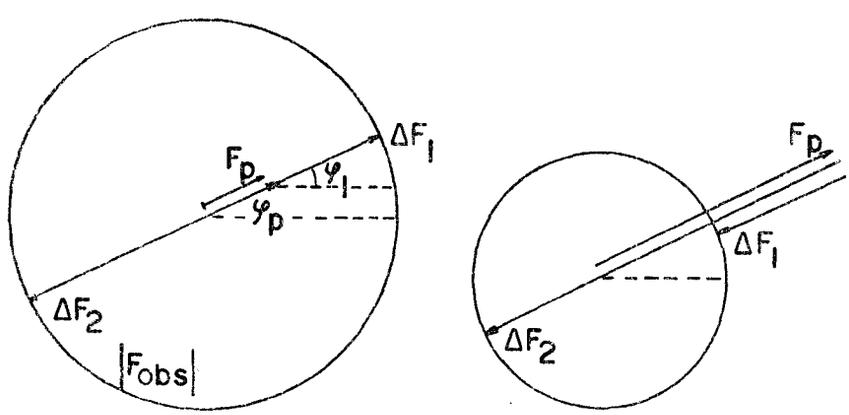
Fig. 10 - Diagrama de vetores para a equação (1.114).

Como β não é conhecido, não é possível encontrar F_r diretamente, então considera-se o maior e o menor valor possível para F_r (Figura 11), ou seja:

$$\Delta F_1 = |F_{obs}| \exp i\,\phi_p - F_p \qquad (1.115a)$$

$$\Delta F_2 = |F_{obs}| \exp i(\phi_p + \pi) - F_p \qquad (1.115b)$$

sendo que $|\Delta F_1| \leqslant |F_r| \leqslant |\Delta F_2|$, e F_{obs} está em escala absoluta.



conj.1: $|F_p| < |F_{obs}|$ conj.2: $|F_p| > |F_{obs}|$

Fig. 11 - Diagramas de vetores para a equação (1.115).

Ao se calcular o fator de estrutura F_p, obtém-se também os valores aproximados

obter $|F_{obs}|$ em escala absoluta) e temperatura B_p, sendo ainda necessário encontrar o fator de temperatura B_r (usado no cálculo dos fatores de estrutura diferença F_r e na normalização destes). Isto é feito considerando $B_p = B_r = B_T$ (B_T é o fator de temperatura isotrópico médio calculado pelo método de Wilson, usando F_r na expressão (Parthasarathy, 1966)):

$$\langle I\rangle_{\underset{\sim}{h}} = K\left[\langle \sum^{n_r} f_r^2 \exp(-2B_r S^2)\rangle_{\underset{\sim}{h}} + \langle |F_p^o|^2 \exp(-2B_p S^2)\rangle_{\underset{\sim}{h}}\right] \qquad (1.116)$$

onde: $\sum^{n_r}$: soma sobre os átomos desconhecidos na cela unitária;

S : $\operatorname{sen}\theta/\lambda$;

F_p^o : fator de estrutura calculado em escala absoluta para os átomos conhecidos com fator de temperatura $B_p = 0{,}0$.

Tanto o valor de B_r encontrado, quanto os valores de K e B_p são estimativas aproximadas, as quais podem ser melhoradas, através de refinamento por mínimos quadrados da função definida por (Gould, Hark e Beurskens, 1975):

$$\sum_{\text{intervalo}} (G_{obs} - G_p - G_r)^2 \qquad (1.117)$$

onde

$$G_{obs} = \left\langle \frac{I}{\Sigma f^2} \right\rangle_{\underset{\sim}{h}}$$

$$G_p = K \left\langle \frac{|F_p^o|^2 \exp(-2B_p S^2)}{\Sigma f^2} \right\rangle_{\underset{\sim}{h}}$$

$$G_r = K \left\langle \frac{\sum^{n_r} f_r^2 \exp(-2B_p S^2)}{\Sigma f^2} \right\rangle_{\underset{\sim}{h}}$$

Sendo que a média é feita sobre um intervalo apropriado

de S e $|E_p|$ com:

$$|E_p| = \frac{|F_p^o|^2}{\Sigma^p \; f_p^2} \quad .$$

O refinamento normalmente se completa em 3 ciclos.

1.3.2.1- *Normalização dos fatores de estrutura diferença*

Para o uso de Métodos Diretos, há necessidade da normalização dos fatores de estrutura diferença, os quais são normalizados pela função $C(\underset{\sim}{h})$ definida como:

$$C(\underset{\sim}{h}) = (\varepsilon \sum_{j=1}^{n_r} f_j^2)^{1/2} \exp(-B_r S^2) \qquad (1.118)$$

onde n_r é o número de átomos desconhecidos na cela unitária e ε é o fator que corrige o efeito da simetria para a reflexão $\underset{\sim}{h}$.

O fator de estrutura diferença normalizado E_r é definido por:

$$E_r = \left| \frac{F_{obs} - F_p}{C} \right| \qquad (1.119)$$

(para uma reflexão $\underset{\sim}{h}$, se a fase de F_{obs} for conhecida).

Como a fase de F_{obs} não é conhecida, define-se:

$$E_1 = \frac{\Delta F_1}{C} \qquad \text{e} \qquad E_2 = \frac{\Delta F_2}{C} \qquad (1.120)$$

onde ΔF_1 e ΔF_2 (eq. 1.115) contém os valores máximos e mínimos para as fases de F_r.

1.3.2.2- *Pesos*

Para o cálculo do mapa de densidade eletrônica, usa-se como coeficiente da série E_1 ou E_2, ou seja, a melhor estimativa da fase para E_r.

A decisão da melhor estimativa de fase é feita por um critério de pesos, similar ao desenvolvido por Woolfson (1956), Sim (1960) e Srinivasan (1968) para a Fourier Ponderada ou Fourier Diferença.

O sistema usado no DIRDIF, denominado W_1, é associado ao uso de E_1.

Para as reflexões do conjunto 1 ($|F_p| < |F_{obs}|$)

$$W_1 = \left[\frac{2P(|E_1|)}{P(|E_1|) + P(|E_2|)} - 1 \right]^2 \qquad (1.121)$$

onde $P(|E|)$ (Hauptman e Karle, 1953) é a densidade de probabilidade (cêntrica ou acêntrica). W_1 representa a "probabilidade" de E_1 relativo a E_2, e será usado somente para aqueles casos onde E_1 é mais provável do que E_2.

O conjunto 2 de reflexões ($|F_p| > |F_{obs}|$) é pequeno, mas importante. As fases das reflexões deste conjunto são muito confiáveis, especialmente se $|E_1|$ é significativamente maior do que zero (isto é, $|E_1| > 0,7$, por exemplo). À estas reflexões, atribui-se peso unitário ($W_1 = 1$).

As reflexões do conjunto 1 serão usadas como dados de entrada no processo de refinamento da tangente ponderada. As reflexões do conjunto 2 não entrarão no refinamento da tangente, serão usadas como coeficientes de Fourier, no caso onde as mesmas forem as estimativas mais prováveis para E_r.

1.3.2.3- *Refinamento e extensão das fases*

Todas reflexões com $|E_1|$ maiores que determinado valor, deverão ser submetidas ao refinamento da tangente e ao processo de extensão das fases. Em uma distribuição cêntrica $|E_1|$ é sempre mais provável do que $|E_2|$. Para distribuições acêntricas, a densidade de probabilidade $P(|E|)$ apresenta um máximo em torno de 0,7, sendo

$$P(|E|) = 2\ |E|\ \exp(-|E|^2) \qquad (1.122)$$

Se $|E_1| > 0,7$, E_1 novamente é mais provável do E_2 (Figura 12).

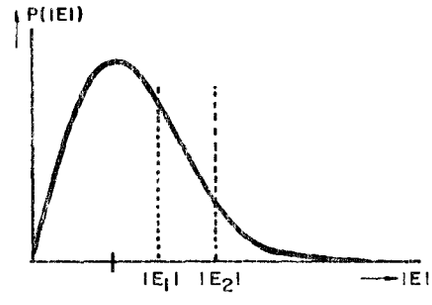


Fig. 12 - Gráfico da equação (1.122).

Assim, para todas as reflexões que entram no processo de refinamento da tangente, o valor da fase de E_1 pode ser utilizado como a estimativa mais provável de E_r. E_1 é usado como entrada para a fórmula da tangente ponderada se $|E_1|$ e seu peso W_1 são suficientemente grandes. Após o refinamento novas fases (ϕ_r) são calculadas para todas as reflexões com $|E_1|$ maior que o limite estabelecido. Na maioria das vezes, ϕ_r é um pouco diferente de ϕ_1, mas é uma melhor estimativa para o valor verdadeiro de ϕ_r.

Qualquer variação na fase de uma reflexão, necessita de um ajuste em sua amplitude. Para cada reflexão o novo valor de ϕ_r

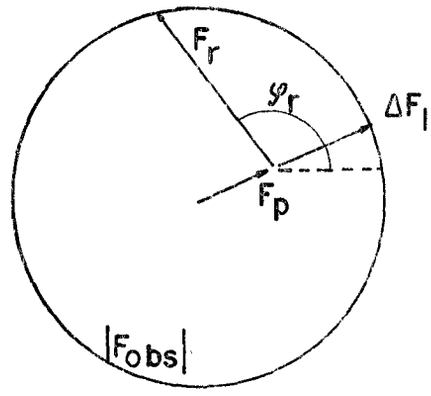


Fig. 13 - Construção de F_r para uma dada fase ϕ_r.

Os novos valores de E_r estão sujeitos a erros provenientes de valores incorretos de E_1 e de resultados inexatos da fórmula da tangente. Tal refinamento deve ser verificado.

A confiabilidade do resultado da fórmula da tangente é dado por

$$W_r = \left[\text{tgh} \frac{\sum Z_j^3}{(\sum Z_j^2)^{3/2}} |E_{\underset{\sim}{h}}| \; |\sum_{\underset{\sim}{h}} W_{\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}} \; E_{\underset{\sim}{k}} \; E_{\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}}| \right]^2 \qquad (1.123)$$

onde Z_j é o número de elétrons do j-ésimo átomo e, no início do refinamento, $W = W_1$ e $E = E_1$. (Para a fórmula da tangente ponderada ver seção 1.1.9.2).

No primeiro ciclo têm-se somente valores de E_1 (com fases ϕ_1) como primeiras estimativas para E_r para reflexões $\underset{\sim}{h}$ e $\underset{\sim}{h}-\underset{\sim}{k}$. A nova fase ϕ_r é aceita dependendo do peso correspondente. Se $W_r > W_1$ a nova fase é aceita com peso W_r. Caso $W_r < W_1$, o valor do novo ϕ_r é parcialmente aceito, isto é, ϕ_r é substituído por um valor entre ϕ_1 e ϕ_r (se permitido pela simetria do grupo espacial).

Os novos valores de ϕ_r, $|E_r|$ e W_r (se W_r e E_r são suficientemente grandes) são usados como entrada no segundo ciclo de refinamento para obter valores de ϕ_r renovados, e assim por diante. O processo normalmente converge em quatro ou cinco ciclos.

Como consequência das definições de W_l e W_r, as fases ϕ_l desempenham um papel importante no segundo ciclo e subsequentes. As fases do conjunto 2 não variam apreciavelmente.

1.4- *CONSIDERAÇÕES GERAIS*

Os métodos descritos nas Seções 1.1 e 1.2, estão implantados no Instituto de Física e Química de São Carlos - USP, enquanto que o método DIRDIF ainda não.

Ao se comparar os três métodos tiram-se algumas conclusões, como:

1) O primeiro método descrito é o mais completo, por que em princípio pode-se resolver qualquer estrutura com um número médio de átomos (mais ou menos 100, sem contar os hidrogênios) sem nenhum conhecimento prévio com relação à distribuição dos átomos na estrutura. Em alguns casos, ao aplicar-se apenas uma vez o método, encontra-se a estrutura completa. Entretanto, na maioria das vezes, não é possível localizar todos, mas encontra-se as posições dos átomos pesados, caso a estrutura os possua. Não existindo átomo pesado na estrutura, é possível localizar um fragmento molecular. Através de uma dessas informações, obtidas ao aplicar o método uma vez, as mesmas são utilizadas como dados conhecidos para reaplicar a técnica, e assim quantas vezes for necessário; geralmente duas ou três vezes.

2) O método usado no sistema SHELX é muito semelhante ao anterior, sendo a principal diferença o uso de quartetos (Seção 1.2). A sua principal vantagem é a facilidade e rapidez de utilização, porque os arquivos a serem preparados são em quantidade menor comparando com o necessário para o MULTAN.

No processo também pode ser usada informação estrutural, obtida em uma primeira aplicação.

Obtendo-se a posição de um ou mais átomos e não desejando aplicar novamente qualquer um dos métodos já mencionados, no

de-se ainda usar a técnica de Fourier Diferença sucessivas vezes, até localizar todos os átomos da estrutura.

3) O método DIRDIF utiliza o fator de estrutura diferença, ou seja, subtrai do fator de estrutura observado o fator de estrutura parcial (isto é, fator de estrutura dos átomos conhecidos).

O DIRDIF é um método que complementa os anteriormente comentados, tendo como principal vantagem a sua validade onde os outros falham, por usar o fator de estrutura diferença, eliminando assim, a predominância dos átomos pesados sobre as fases, o que não ocorre nos outros.

Possuindo essa informação e aplicando o método, observa-se que os coeficientes de Fourier produzidos pelo DIRDIF fornecem um mapa de densidade eletrônica, que revela os átomos muito melhor do que uma síntese de Fourier normal. Há um melhoramento geral em relação as fases calculadas e consequentemente, aos erros associados às posições dos átomos. Uma outra vantagem é o tempo de computação que é reduzido consideravelmente. Deve-se dizer ainda que, existem diferenças importantes entre o processo de reciclagem convencional da tangente (Seção 1.1) e o procedimento presente: no primeiro procedimento, as mesmas reflexões e interações Σ_2 (usadas no procedimento inicial de fases, o qual resulta no reconhecimento de uma informação estrutural), são usadas novamente para o refinamento de fases. Ao contrário, reflexões e interações Σ_2 completamente diferentes são usadas neste procedimento, e o número de átomos desconhecidos que devem ser encontrados é menor.

CAPÍTULO II

DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão apresentadas, com detalhes, as estruturas cristalinas e moleculares dos compostos: p-nitrofenol · trifenilarsinóxido, trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido e difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido.

A técnica, bem como os reagentes usados na preparação das amostras, foram fornecidas pelo Prof. Dr. Koychi Tomita do Instituto de Química de Araraquara - UNESP, (Tomita, 1972).

As amostras foram preparadas através de mistura equimolar a seco, seguido de aquecimento até a fusão completa. O resfriamento foi lento até a temperatura ambiente, resultando a solidificação total. Após trituração, a recristalização foi feita usando como solvente benzeno anidro.

2.1- *ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO p-NITROFENOL • TRIFENILARSINÓXIDO*

2.1.1- *INTRODUÇÃO*

As amostras foram obtidas a partir de p-nitrofenol e trifenilarsinóxido, como descrito, tendo como objetivo analisar a influência da diferença dos pka no comprimento de interação O — O por ligação hidrogênio, como prevê a teoria proposta por Lechat (1983), através da determinação de estrutura por difração de raios-X.

Os pka do p-nitrofenol e trifenilarsinóxido tem valores de 7,15 (Dobos, 1975) e 1,01 (Saffioti e Bueno, 1976), respectivamente. Através da aplicação do método de Lechat, usando a diferença entre os pka (Δpka = 6,14) prevê-se que caso o aduto seja formado a distância O — O deverá estar próximo de 2,60(1) Å.

2.1.2- *MEDIDA DOS PARÂMETROS CRISTALINOS*

Um cristal do composto , de cor amarelada transparente, medindo 0,30 x 0,12 x 0,32 mm foi montado no difratômetro CAD-4 da Enraf-Nonius.

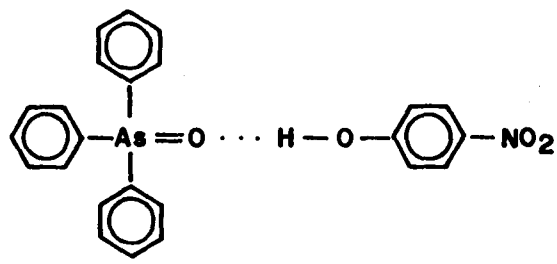
Os ângulos de posicionamento para 25 reflexões, localizadas e centradas automaticamente, permitiram calcular e refinar os parâmetros da cela unitária, que são mostrados na Tabela I.

TABELA I

RESUMO DOS DADOS CRISTALOGRÁFICOS

Fórmula Molecular - $C_{18}H_{15}AsO \cdot C_6H_5NO_3$

Fórmula Estrutural -



Sistema Cristalino - Monoclínico

a = 8,847(1) Å	V = 2169,5(8) Å^3
b = 15,879(2) Å	Z = 4 moléculas/cela unitária
c = 15,704(2) Å	β = 100,47(1)°
d_{obs} = 1,390(5) Mg.m^{-3}*	d_{calc} = 1,412(2) Mg.m^{-3}
$\lambda(MoK\alpha)$ = 0,71073 Å	$\mu(MoK\alpha)$ = 16,86 cm^{-1}

Dimensões do cristal - 0,30 x 0,12 x 0,32 mm

Extinções sistemáticas - $h0\ell$ com $h + \ell = 2n + 1$

- $0k0$ com $k = 2n + 1$

Grupo Espacial - $P2_1/n$

Número de reflexões independentes - 3713

Número de reflexões com $I \geqslant 3\sigma(I)$ - 1337

(*) Ver Apêndice I

2.1.3- *COLETA DE DADOS DE INTENSIDADES*

As medidas de intensidades foram feitas, usando radiação $K\alpha$ do Mo monocromada por grafite, no modo zig-zag, com intervalo de 2θ entre 0° e 50°. Durante a coleta de dados foram usadas as reflexões $1\bar{3}\bar{7}$ e 400 para controle de intensidade, as quais foram medidas a cada 3.600 segundos. Durante toda a coleta não se verificou alteração significativa na intensidade das reflexões padrão. As reflexões foram medidas nos intervalos de 0 a 9 para h, 0 a 17 para k e -17 a 17 para ℓ. Das 3713 reflexões independentes coletadas, 1337 foram consideradas observadas ($I \geqslant 3\sigma(I)$).

Os dados de intensidade foram reduzidos a fatores de estrutura, após terem sidos corrigidos pelos fatores de Lorentz, polarização e absorção (Apêndice I). Os fatores de escala e temperatura isotrópico médio foram obtidos pelo método de Wilson (Apêndice I) com os valores 1,311 e 3,98 $Å^2$ respectivamente.

2.1.4- *RESOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA*

A estrutura foi resolvida pela aplicação dos Métodos Diretos, usando a fórmula da tangente, através do sistema SHELX-76 (Sheldrick, 1976). O número de permutações calculada foi de 4096 para $E \geqslant 1,2$. A fixação da origem foi efetuada pelas reflexões 0,3,12; 041 e 144, sendo que para a escolha dessas reflexões, foram usadas 164 relações quartetos.

Um mapa de E feito com o conjunto que apresentou as melhores figuras de mérito mostrou 20 máximos de densidade eletrônica, dos quais o mais intenso foi relacionado à posição do átomo de arsênio.

Esta informação foi introduzida no cálculo do fator de estrutura, e os parâmetros posicionais e de vibração térmica

picos foram refinados por dois ciclos resultando no fator de discordância R, entre o modelo real e o proposto, de 0,322. Após a primeira Fourier Diferença, foi possível localizar 28 dos 30 átomos remanescentes na estrutura, levando o R de 0,322 para 0,118.

O último átomo de carbono foi encontrado na Fourier Diferença seguinte.

Os parâmetros atômicos foram refinados pelo método de mínimos quadrados, usando matriz completa, minimizando $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$ onde w representa o sistema de peso (Rollett, 1965), F_o o fator de estrutura observado e F_c o fator de estrutura calculado.

Os átomos foram mantidos com fator de vibração isotrópico até R = 0,096. Com a transformação dos mesmos em anisotrópicos o índice de discordância, após seis ciclos de refinamento, atingiu R = 0,073. Nova síntese de Fourier mostrou o átomo de H envolvido na ponte de hidrogênio. Os átomos de hidrogênio restantes foram colocados assumindo-se a geometria do carbono a que eles estavam ligados, com parâmetro de vibração térmico único refinado até a convergência.

O refinamento foi conduzido até que todas modificações nos parâmetros se tornassem menores que seus respectivos desvios padrão.

O fator de discordância final foi R = 0,0555.

O sistema de peso unitário foi utilizado durante os primeiros ciclos de refinamento e para os ciclos finais foi usado o seguinte sistema de peso (Sheldrick, 1976):

$$w = \frac{1}{\sigma(F)^2 + 0{,}001\ F^2}$$

O peso em ambos os sistemas foi aplicado para as reflexões observadas ($I \geqslant 3\sigma(I)$), enquanto que para as não observadas foi atribuído w = 0.

2.1.5- *RESULTADOS E CONCLUSÕES*

Os fatores de estrutura calculados e observados finais, estão listados no Apêndice II, Tabela A.II.1.

Uma representação ORTEP (Johnson,1965) da estrutura molecular do composto, está na Figura 14 com os átomos identificados. Na Figura 15 é feita uma representação com os elipsóides de vibração térmica com 20% de probabilidade.

Os parâmetros posicionais com os respectivos fatores de vibração térmica isotrópica equivalentes de todos os átomos, exceto os hidrogênios, estão listados na Tabela II e os dos hidrogênios na Tabela III.

A Tabela IV apresenta os parâmetros de vibração térmica anisotrópica dos átomos, exceto os hidrogênios.

Na Tabela V encontram-se as distâncias interatômicas com seus respectivos desvios padrão.

Os ângulos intramoleculares com seus respectivos desvios padrão, estão mostrados na Tabela VI.

A projeção estereoscópica do empacotamento na cela unitária do aduto p-nitrofenol · trifenilarsinóxido, pode ser vista na Figura 16.

O p-nitrofenol liga-se ao trifenilarsinóxido, através de ponte de hidrogênio entre os átomos O(1) e O(2), como foi previsto. A distância O(1) — O(2) encontrada, foi de 2,555(3) Å e o ângulo entre os átomos O(1) — H(1) — O(2) de 123,9(4)^{o}. Estes resultados concordam com o valor (2,60(1) Å) proposto por Lechat (1983).

Um plano contendo os átomos O(1), H(1) e O(2) foi calculado (Tabela VII), o qual mostrou que o átomo de As situa-se acima deste, a uma distância de 0,678 Å, enquanto que o átomo C(19) encontra-se abaixo a uma distância de 0,501 Å

Como a diferença de pka (6,14) para esse complexo é pequena, esperava-se uma ponte de hidrogênio forte, que realmente ocorre.

As distâncias mais relevantes na molécula do p-nitrofenol são: C(22)—N, 1,45(2) Å; C(19)—O(2), 1,344(1) Å; C—C, 1,373(1) Å (média do anel) e N—O, 1,255(5) Å (média no nitrofenol) e os ângulos são: O(3)—N—O(4), 122(1)^{o}; o valor médio do ângulo O—N—C é 119(1)^{o} e O—C—C, 120(1)^{o}.

O anel benzênico é planar dentro do erro experimental enquanto que o grupo nitro desvia-se levemente do plano do anel (Tabela VII), com a maior distância ao plano de 0,11 Å.

Todos os resultados encontrados estão de acordo com os obtidos por: Coppens e Schmidt (1965) para as fases α(a 90°K) e β(metaestável) do p-nitrofenol; Aoki, Ichikwa, Koinuma e Iitaka (1978) para o complexo teofilina • p-nitrofenol e Ichikwa, Aoki e Iitaka (1978) para o complexo 2-metiltio-6-benzamido purina • p-nitrofenol.

Para a molécula do trifenilarsinóxido encontrou-se que o átomo de As tem coordenação praticamente tetraédrica (ângulo médio C—As—C, 108,2(5)^{o}). O valor médio da distância de ligação As—C é 1,92(1) Å. E o comprimento da ligação As = O é de 1,668(1) Å.

Os anéis benzênicos são planares dentro do erro experimental e o átomo de arsênio está contido nestes planos conforme Tabela VII.

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por: Belsky (1981) para o trifenilarsinóxido hidratado e p-carbometoxifenilarsinóxido; Ferguson e Macaulay (1969) para o trifenilarsinóxido monohidratado; Cameron (1976) para o complexo 2 : 1 entre trifenilarsinóxido e ácido selenoso; Francisco, Santos, Lechat e Massabni (1981) para o tetrakis(trifenilarsinóxido)Cu(II) Bis[di

cloro cuprato(I)] e Santos, Lechat, Gambardella (1983) para o bis(hidrogeno trifenilarsinóxido) tetrabromo cuprato.

Os planos calculados pelo método de mínimos quadrados para os anéis benzênicos estão na Tabela VII, juntamente com os ângulos diedros entre eles.

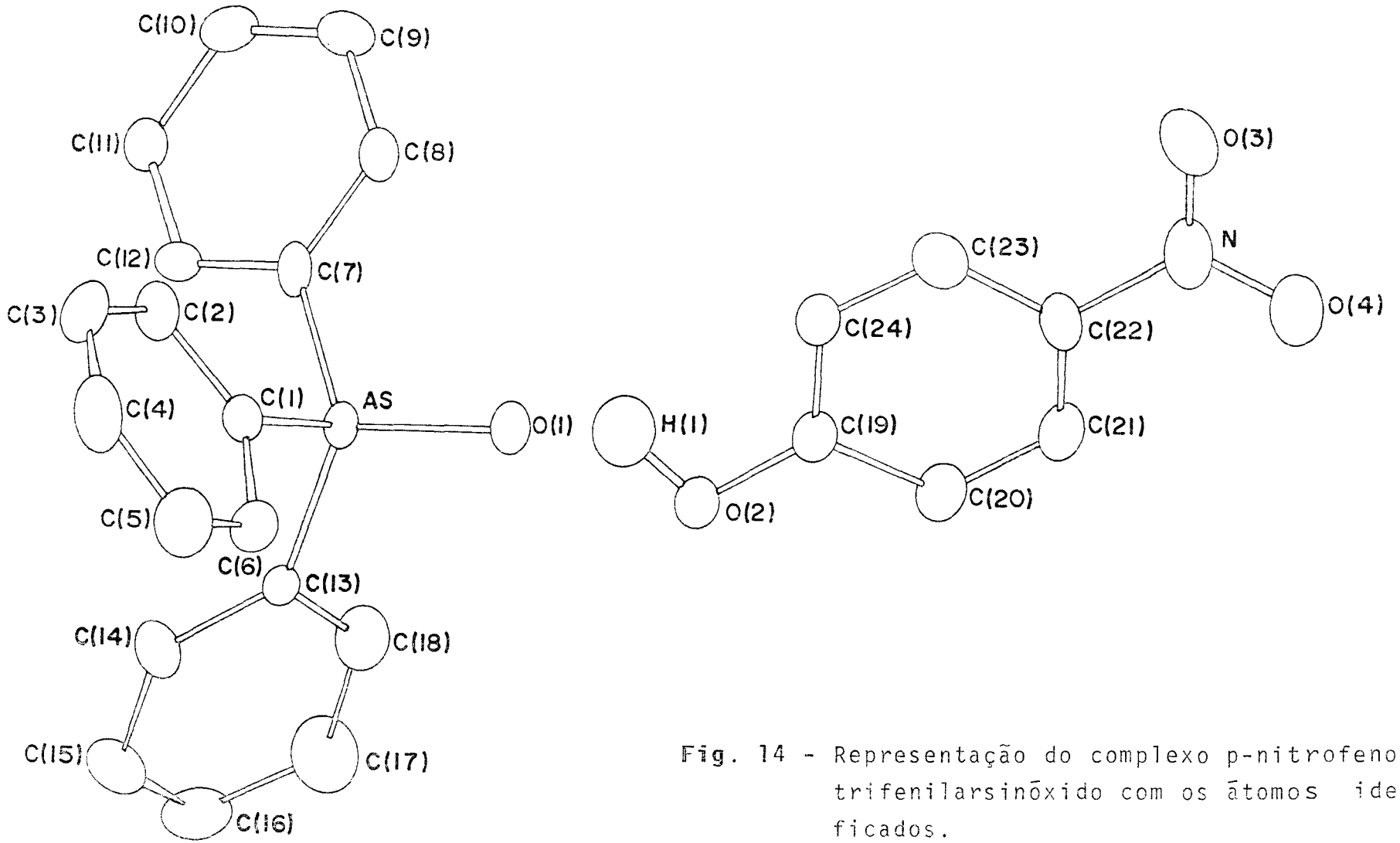


Fig. 14 - Representação do complexo p-nitrofenol · trifenilarsinóxido com os átomos identificados.

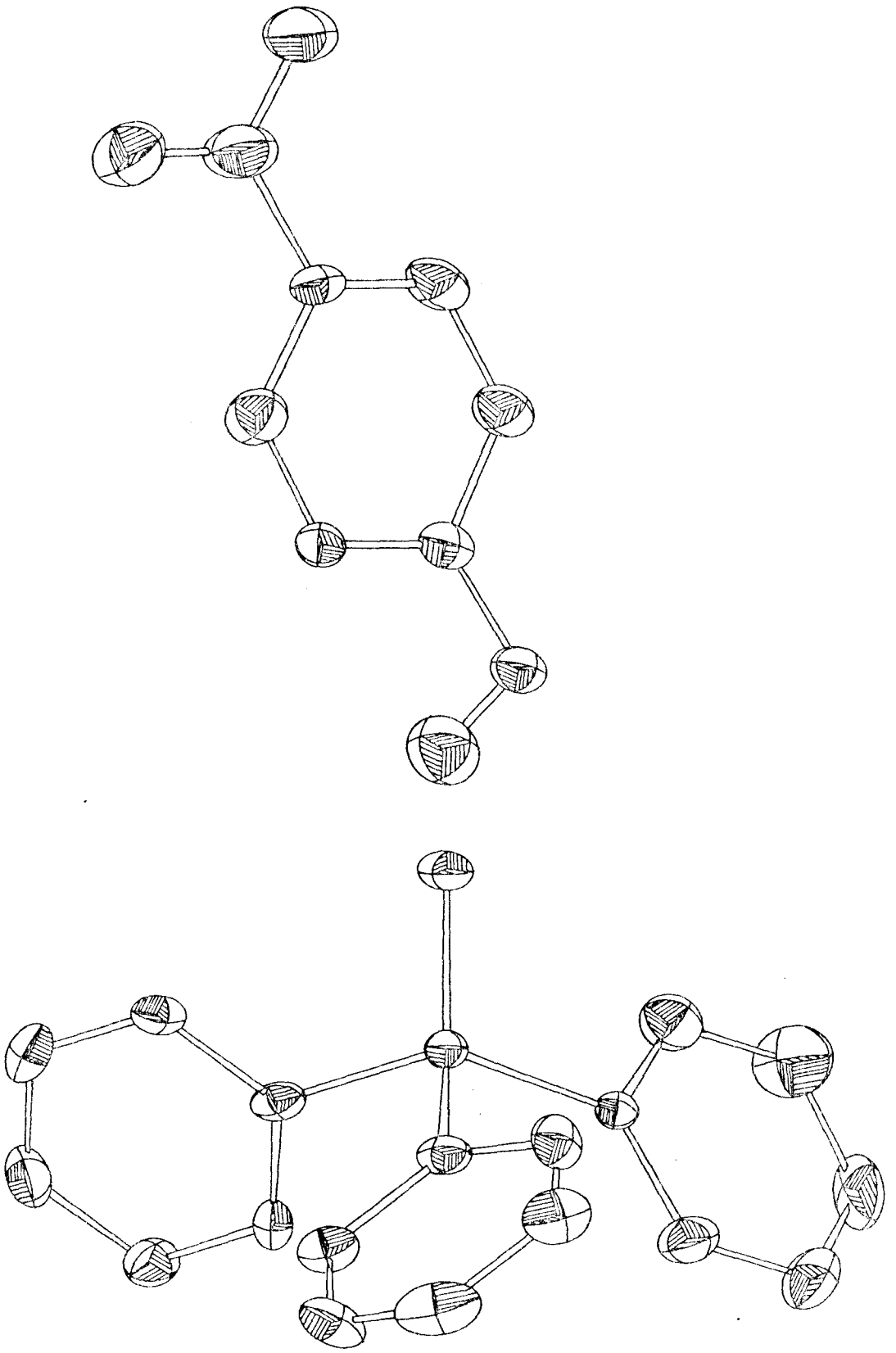


Fig. 15 - Representação ORTEP do complexo p-nitrofenol · trifenilarsinóxido com os elipsóides de vibração térmica.

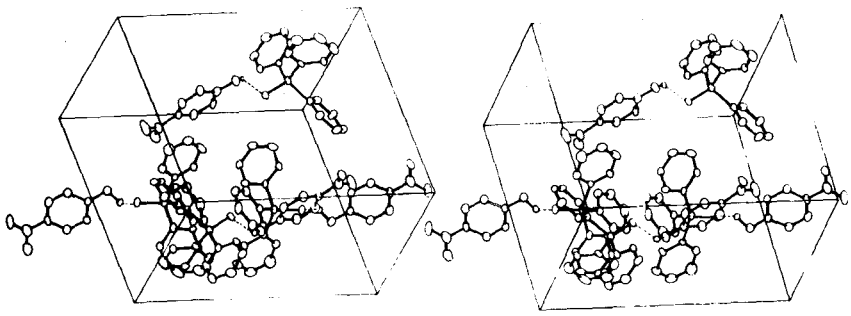


Fig. 16 - Projeção estereoscópica do empacotamento molecular do p-nitrofenol · trifenilarsinóxido.

TABELA II - *Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica do p-nitrofenol · trifenilarsinóxido e os respectivos desvios padrão, excluídos os hidrogênios.*

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
As	0.0777(1)	0.4302(1)	0.3128(1)	3.63(4)
O(1)	0.1359(8)	0.3916(4)	0.2254(4)	4.6(3)
O(2)	-0.0073(9)	0.3992(5)	1.0689(4)	5.8(3)
O(3)	0.537(1)	0.4042(6)	0.8677(6)	8.3(5)
O(4)	0.357(1)	0.3544(9)	0.7696(7)	8.4(4)
N	0.402(2)	0.3812(9)	0.8422(9)	7.8(6)
C(1)	0.191(1)	0.3788(9)	0.4161(7)	3.8(4)
C(2)	0.278(1)	0.4288(8)	0.4789(7)	4.8(4)
C(3)	0.357(2)	0.389(1)	0.5532(8)	6.0(6)
C(4)	0.347(2)	0.304(1)	0.5638(9)	6.7(6)
C(5)	0.258(2)	0.2551(9)	0.5012(9)	6.2(6)
C(6)	0.176(1)	0.2931(9)	0.4271(7)	4.7(5)
C(7)	0.115(1)	0.5484(7)	0.3216(6)	3.5(4)
C(8)	0.232(1)	0.5808(9)	0.2840(6)	4.4(4)
C(9)	0.265(1)	0.6661(9)	0.2921(8)	5.0(5)
C(10)	0.182(2)	0.7186(8)	0.3368(8)	5.6(5)
C(11)	0.065(2)	0.6843(8)	0.3737(7)	5.7(6)
C(12)	0.030(1)	0.6014(8)	0.3655(7)	4.8(5)
C(13)	-0.136(1)	0.4074(6)	0.3107(7)	3.6(4)
C(14)	-0.191(1)	0.3844(8)	0.3846(7)	4.9(5)
C(15)	-0.344(2)	0.368(1)	0.382(1)	7.6(7)
C(16)	-0.441(2)	0.3769(9)	0.305(1)	8.1(7)
C(17)	-0.391(2)	0.397(1)	0.229(1)	8.7(8)
C(18)	-0.238(2)	0.4138(8)	0.2335(8)	6.4(6)
C(19)	0.095(2)	0.3979(7)	1.0152(7)	4.8(5)
C(20)	0.043(2)	0.3735(8)	0.9278(7)	6.2(5)
C(21)	0.141(2)	0.3689(8)	0.8723(7)	6.2(5)
C(22)	0.292(2)	0.3863(7)	0.9003(7)	4.7(5)
C(23)	0.348(1)	0.4126(7)	0.9851(8)	5.7(5)
C(24)	0.250(1)	0.4172(7)	1.0422(6)	4.7(4)

TABELA III - *Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica dos hidrogênios do p-nitrofenol · trifenilarsinóxido e os respectivos desvios padrão.*

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
H(1)	0.0450	0.4351	1.1199	8.3552
H(2)	0.284(1)	0.4961(8)	0.4709(7)	7.4(8)
H(3)	0.428(2)	0.426(1)	0.6029(8)	7.4(8)
H(4)	0.410(2)	0.275(1)	0.6218(9)	7.4(8)
H(5)	0.251(2)	0.1879(9)	0.5099(9)	7.4(8)
H(6)	0.103(1)	0.2561(9)	0.3788(7)	7.4(8)
H(8)	0.296(1)	0.5402(9)	0.2487(6)	7.4(8)
H(9)	0.357(1)	0.6917(9)	0.2634(8)	7.4(8)
H(10)	0.208(2)	0.7851(8)	0.3428(8)	7.4(8)
H(11)	0.001(2)	0.7245(8)	0.4095(7)	7.4(8)
H(12)	-0.063(1)	0.5764(8)	0.3932(7)	7.4(8)
H(14)	-0.111(1)	0.3792(8)	0.4453(7)	7.4(8)
H(15)	-0.386(2)	0.349(1)	0.440(1)	7.4(8)
H(16)	-0.563(2)	0.3679(9)	0.302(1)	7.4(8)
H(17)	-0.470(2)	0.400(1)	0.168(1)	7.4(8)
H(18)	-0.197(2)	0.4323(8)	0.1757(8)	7.4(8)
H(20)	-0.077(2)	0.3584(8)	0.9058(7)	7.4(8)
H(21)	0.100(2)	0.3514(8)	0.8056(7)	7.4(8)
H(23)	0.467(1)	0.4292(7)	1.0050(8)	7.4(8)
H(24)	0.292(1)	0.4358(7)	1.1085(6)	7.4(8)

TABELA IV - Parâmetros térmicos anisotrópicos e seus respectivos desvios padrão do p-nitrofenol · trifenilarsinóxido.

ATOM	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
As	0.0469(7)	0.0577(8)	0.0345(6)	-0.0055(8)	0.0111(5)	-0.0003(9)
O(1)	0.065(5)	0.069(5)	0.042(4)	-0.009(4)	0.016(4)	0.009(4)
O(2)	0.066(6)	0.103(7)	0.051(5)	-0.017(4)	0.014(4)	-0.016(5)
O(3)	0.109(9)	0.118(9)	0.100(8)	-0.002(6)	0.057(7)	0.000(7)
O(4)	0.121(7)	0.1327)	0.074(7)	-0.013(6)	0.037(6)	0.001(6)
N	0.11(1)	0.12(1)	0.08(1)	0.016(8)	0.05(1)	0.01(1)
C(1)	0.043(8)	0.070(9)	0.035(7)	0.000(6)	0.012(6)	0.003(7)
C(2)	0.056(8)	0.076(9)	0.051(7)	0.002(9)	0.011(6)	0.018(9)
C(3)	0.09(1)	0.09(1)	0.042(8)	-0.007(8)	0.008(7)	0.02(1)
C(4)	0.08(1)	0.12(1)	0.051(9)	0.02(1)	0.015(8)	0.05(1)
C(5)	0.10(1)	0.06(1)	0.07(1)	0.016(9)	0.022(9)	0.032(9)
C(6)	0.070(9)	0.056(9)	0.054(8)	0.001(7)	0.011(7)	-0.002(8)
C(7)	0.041(8)	0.067(9)	0.025(6)	0.001(5)	0.003(6)	0.009(6)
C(8)	0.063(8)	0.067(9)	0.040(6)	-0.001(7)	0.017(6)	0.007(9)
C(9)	0.063(9)	0.05(1)	0.078(9)	0.025(7)	0.016(7)	-0.009(8)
C(10)	0.07(1)	0.054(9)	0.09(1)	-0.009(8)	0.005(8)	-0.011(9)
C(11)	0.10(1)	0.06(1)	0.074(9)	-0.016(7)	0.044(8)	-0.011(9)
C(12)	0.066(9)	0.06(1)	0.061(8)	-0.012(7)	0.027(7)	-0.021(8)
C(13)	0.045(8)	0.038(8)	0.058(7)	-0.014(6)	0.024(6)	-0.001(6)
C(14)	0.049(9)	0.09(1)	0.050(8)	0.000(7)	0.020(7)	0.000(7)
C(15)	0.07(1)	0.13(1)	0.10(1)	-0.01(1)	0.04(1)	-0.02(1)
C(16)	0.05(1)	0.11(1)	0.16(2)	-0.05(1)	0.04(1)	-0.01(1)
C(17)	0.05(1)	0.18(2)	0.10(1)	-0.01(1)	0.01(1)	0.01(1)
C(18)	0.08(1)	0.11(1)	0.054(8)	0.000(8)	0.001(8)	-0.01(1)
C(19)	0.07(1)	0.062(9)	0.048(8)	-0.004(6)	0.011(7)	-0.003(7)
C(20)	0.068(9)	0.12(1)	0.047(8)	-0.011(7)	-0.001(7)	-0.013(9)
C(21)	0.08(1)	0.11(1)	0.042(8)	-0.012(7)	-0.003(8)	-0.006(9)
C(22)	0.08(1)	0.065(8)	0.042(7)	0.006(6)	0.028(8)	0.010(8)
C(23)	0.067(9)	0.09(1)	0.059(8)	0.004(7)	0.011(7)	-0.009(7)
C(24)	0.074(9)	0.068(9)	0.035(6)	-0.001(6)	0.007(6)	-0.015(8)

A expressão usada para o fator de temperatura foi:

$$\exp\{-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + \ell^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2h\ell\beta_{13} + 2k\ell\beta_{23})\}$$

TABELA V - Distâncias intramoleculares (Å) e respectivos desvios padrão do p-nitrofenol · trifenilarsinóxido.

As -O(1)	...	1.668(7)	C(15)-C(16)	...	1.36(1)
As -C(1)	...	1.93(1)	C(16)-C(17)	...	1.38(2)
As -C(7)	...	1.91(1)	C(17)-C(18)	...	1.37(2)
As -C(13)	...	1.92(1)	C(18)-C(13)	...	1.38(1)
C(1) -C(2)	...	1.38(2)	O(1)...H(1)	...	1.840(8)*
C(2) -C(3)	...	1.39(2)	O(1)...O(2)	...	2.555(3)*
C(3) -C(4)	...	1.37(1)	O(2) -H(1)	...	1.023(7)
C(4) -C(5)	...	1.38(2)	O(2) -C(19)	...	1.34(1)
C(5) -C(6)	...	1.39(2)	C(19)-C(20)	...	1.42(1)
C(6) -C(1)	...	1.38(2)	C(20)-C(21)	...	1.33(2)
C(7) -C(8)	...	1.38(2)	C(21)-C(22)	...	1.35(2)
C(8) -C(9)	...	1.38(2)	C(22)-C(23)	...	1.39(2)
C(9) -C(10)	...	1.38(2)	C(23)-C(24)	...	1.36(1)
C(10)-C(11)	...	1.38(2)	C(24)-C(19)	...	1.39(2)
C(11)-C(12)	...	1.35(2)	N -C(22)	...	1.45(2)
C(12)-C(7)	...	1.39(2)	N -O(3)	...	1.24(2)
C(13)-C(14)	...	1.39(1)	N -O(4)	...	1.21(2)
C(14)-C(15)	...	1.37(2)			

* Ponte de Hidrogênio

TABELA VI - Ângulos intramoleculares (°) e respectivos desvios padrão do p-nitrofenol • trifenilarsinóxido.

O(1) - As -C(1)	...	110.2(4)	C(11)-C(12)-C(7)	...	120(1)
O(1) - As -C(7)	...	110.3(4)	C(12)-C(7) -C(8)	...	120(1)
O(1) - As -C(13)	...	111.5(4)	C(13)-C(14)-C(15)	...	121(1)
C(1) - As -C(7)	...	107.4(5)	C(14)-C(15)-C(16)	...	118(1)
C(1) - As -C(13)	...	107.1(5)	C(15)-C(16)-C(17)	...	123(1)
C(7) - As -C(13)	...	110.1(4)	C(16)-C(17)-C(18)	...	118(1)
As -C(1) -C(6)	...	118.4(8)	C(17)-C(18)-C(13)	...	121(1)
As -C(1) -C(2)	...	120(1)	C(18)-C(13)-C(14)	...	119(1)
As -C(7) -C(8)	...	118.0(8)	C(19)-O(2) -H(1)	...	104(1)
As -C(7) -C(12)	...	121.9(8)	O(2) -H(1) -O(1)	...	124(1)*
As -C(13)-C(14)	...	122.0(8)	O(2) -C(19)-C(20)	...	118(1)
As -C(13)-C(18)	...	119(1)	O(2) -C(19)-C(24)	...	123(1)
As -O(1) -H(1)	...	117.0(0)	C(19)-C(20)-C(21)	...	121(1)
C(1) -C(2) -C(3)	...	118(1)	C(20)-C(21)-C(22)	...	120(1)
C(2) -C(3) -C(4)	...	121(1)	C(21)-C(22)-C(23)	...	122(1)
C(3) -C(4) -C(5)	...	121(1)	C(22)-C(23)-C(24)	...	119(1)
C(4) -C(5) -C(6)	...	120(1)	C(23)-C(23)-C(19)	...	119(1)
C(5) -C(6) -C(1)	...	119(1)	C(24)-C(19)-C(20)	...	119(1)
C(6) -C(1) -C(2)	...	122(1)	N -C(22)-C(21)	...	121(1)
C(7) -C(8) -C(9)	...	119(1)	N -C(22)-C(23)	...	117(1)
C(8) -C(9) -C(10)	...	121(1)	O(3)- N - O(4)	...	122(1)
C(9) -C(10)-C(11)	...	119(1)	O(3)- N -C(22)	...	120(1)
C(10)-C(11)-C(12)	...	121(1)	O(4)- N -C(22)	...	118(1)

* Ponte de Hidrogênio

TABELA VII - Equações dos planos dos anéis benzênicos e dos átomos envolvidos na ponte de hidrogênio, coordenadas ortogonalizadas absolutas, desvios padrão, distância dos átomos aos planos e ângulos diedros entre os planos no p-nitrofenol · trifenilarsinóxido.

Coordenadas dos Átomos Usados no Cálculo da Equação dos Planos, Distâncias dos Átomos ao Plano e Respectivos Desvios.

Plano No.	Átomo	X	Y	Z	Distância	ESD
1	C(19)	-2.0582	6.3184	15.6775	-0.005	0.011
	C(20)	-2.2687	5.9310	14.3278	0.002	0.012
	C(21)	-1.2432	5.8579	13.4707	0.009	0.013
	C(22)	0.0127	6.1342	13.9031	-0.015	0.011
	C(23)	0.2661	6.5518	15.2127	0.011	0.011
	C(24)	-0.7640	6.6249	16.0944	-0.001	0.010
	*N	1.1518	6.0532	13.0059	-0.021	0.014
	*O(3)	2.2734	6.4185	13.3997	0.069	0.010
	*O(4)	0.9610	5.6277	11.8847	-0.113	0.013
	*O(2)	-3.1166	6.3391	16.5068	-0.050	0.007
	*H(1)	-2.7995	6.9091	17.2943	0.247	0.000
2	C(1)	0.5017	6.0151	6.4257	0.017	0.011
	C(2)	1.0921	6.8091	7.3955	-0.006	0.011
	C(3)	1.5789	6.1771	8.5429	-0.004	0.014
	C(4)	1.4602	4.8273	8.7066	0.004	0.014
	C(5)	0.8515	4.0508	7.7399	0.007	0.014
	C(6)	0.3376	4.6543	6.5956	-0.017	0.012
	*As	-0.2057	6.8313	4.8305	-0.005	0.001
	*O(1)	0.5587	6.2184	3.4808	1.360	0.007
3	C(7)	0.0992	8.7083	4.9664	-0.007	0.009
	C(8)	1.2416	9.2228	4.3857	0.002	0.010
	C(9)	1.5105	10.5773	4.5108	0.002	0.012
	C(10)	0.6485	11.4109	5.2011	0.000	0.013
	C(11)	-0.4920	10.8663	5.7710	-0.006	0.012
	C(12)	-0.7782	9.5499	5.6443	0.010	0.011
	*As	-0.2057	6.8313	4.8305	-0.074	0.001
	*O(1)	0.5587	6.2184	3.4808	0.574	0.006
4	C(13)	-2.0904	6.4693	4.7981	-0.005	0.009
	C(14)	-2.7880	6.1040	5.9393	0.002	0.012
	C(15)	-4.1342	5.8436	5.8991	0.010	0.015
	C(16)	-4.7725	5.9849	4.7100	-0.020	0.015
	C(17)	-4.1131	6.3041	3.5364	0.017	0.017
	C(18)	-2.7723	6.5709	3.6059	-0.004	0.013
	*As	-0.2057	6.8313	4.8305	-0.009	0.001
	*O(1)	0.5587	6.2184	3.4808	0.979	0.007

TABELA VII - Continuação

Coordenadas dos Átomos Usados no Cálculo da Equação dos Planos, Distâncias dos Átomos ao Plano e Respectivos Desvios.

Plano No.	Átomo	X	Y	z	Distância	ESD
5	O(2)	-3.1166	6.3391	16.5068	0.000	0.007
	H(1)	-2.7995	6.9091	17.2943	0.000	0.000
	O(1)	0.5587	6.2184	3.4808	0.000	0.007
	*As	-0.2057	6.8313	4.8305	0.678	0.001
	*C(19)	-2.0582	6.3184	15.6775	-0.591	0.012

Coeficientes das Equações dos Planos

Plano No.	A	B	C	D
1	-0.1405	0.9560	-0.2576	2.2967
2	0.8831	-0.1377	-0.4486	-3.2846
3	-0.5024	0.1784	-0.8460	-2.6905
4	0.1860	-0.9642	-0.1889	-7.5282
5	-0.7066	0.6771	-0.2056	3.0999

Ângulos Diedros Entre os Planos

Plano No.	Plano No.	Âng.Diedro	Plano No.	Plano No.	Âng.Diedro
1	2	-81.9	2	4	67.6
1	3	62.7	2	5	-51.3
1	4	-25.9	3	4	-83.9
1	5	36.9	3	5	49.5
2	3	-84.9	4	5	-41.8

OBS: 1. A equação do plano é da forma: A*X + B*Y + C*Z - D = 0, onde A,B,C e D são constantes e X, Y e Z são coordenadas ortogonalizadas.
2. Os átomos marcados com * não foram incluídos no cálculo da equação dos planos.

2.2- *ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO DIFENILCARBINOL · TRIFENILFOSFINÓXIDO*

2.2.1- *INTRODUÇÃO*

Os cristais foram obtidos a partir de difenilcarbinol e trifenilfosfinóxido, como descrito anteriormente.

O objetivo é analisar a formação de ligação de hidrogênio no aduto e pela ausência de informação do pka do difenilcarbinol na literatura, torna-se impossível fazer o mesmo tratamento que nos casos anteriores, isto é, comparar com a previsão do comprimento de ligação O—O de Lechat (1983).

2.2.2- *MEDIDA DOS PARÂMETROS CRISTALINOS E COLETA DE DADOS*

Após análise do complexo ($C_{13}H_{12}O \cdot C_{18}H_{15}PO$) ao microscópio de polarização, um monocristal de dimensões 0,62x0,55x0,27 mm foi montado sem orientação especial no difratômetro automático CAD-4 da Enraf-Nonius. Utilizando as posições angulares de 25 reflexões, obteve-se o sistema cristalino, as dimensões da cela unitária e a matriz de orientação necessária para a coleta das intensidades dos feixes espalhados. Os parâmetros da cela unitária são: a = 11,074(4), b = 18,081(2), c = 12,887(4) Å, β = 95,13(3)^{o} e V = 2570(2) Å^{3}. A densidade calculada com 4 moléculas por cela unitária é igual a 1,193(2) Mg.m^{-3}, enquanto que a densidade observada é 1,202(2) Mg.m^{-3}; Grupo Espacial $P2_1/n$; Sistema Cristalino *monoclínico*.

A coleta de dados foi efetuada no modo zig-zag, no intervalo de θ entre 0 e 23° e tempo máximo de contagem de 30 segundos por reflexão.

As reflexões $\bar{4}\bar{2}\bar{7}$, $\bar{3}07$ e $\bar{3}09$ foram usadas para controle de intensidade, durante a coleta de dados, as quais foram medidas a cada 60 minutos, não apresentando alterações significativas durante todo o tempo de medida.

Foram medidas as intensidades das reflexões com h variando de -12 a 12, k de 0 a 19 e ℓ de 0 a 14.

As 3570 reflexões independentes, foram medidas usando radiação MoKα(λ = 0,71073 Å) monocromatizada por cristal de grafite, das quais 2060 foram consideradas observadas ($I \geqslant 3\sigma(I)$).

2.2.3- *RESOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA*

A estrutura foi resolvida por métodos diretos, usando o processo de multissolução da fórmula da tangente (MULTAN) (Seção 1.1).

Os dados de intensidades foram reduzidos a módulos dos fatores de estrutura, após terem sidos corrigidos pelos fatores de Lorentz e polarização.

Não foi feita correção por absorção, porque as dimensões do cristal eram adequadas, uma vez que o coeficiente de absorção linear é μ = 1,370 cm^{-1}. Os fatores de escala e temperatura isotrópico médio, foram encontrados pelo método de Wilson.

Após a normalização dos fatores de estrutura, foi aplicado Método Direto de determinação das fases, usando 248 reflexões com $|E| \geqslant 1,2$, resultando 2490 relações de fase.

A origem foi fixada pelas reflexões 369, 474 e $15\bar{6}$. Além destas três reflexões, foram também usadas no conjunto inicial, as reflexões 387, 585, $38\bar{5}$, $20\bar{2}$ e $11\bar{1}$ com valores de fase zero ou π, gerando os diversos conjuntos de fases. Para cada uma das combinações foram determinadas as fases das 248 reflexões, usando a fórmula da tangente, sendo assim gerado 2^5 conjuntos diferentes de fa

ses.

O conjunto que apresentou as melhores figuras de mérito foi escolhido para prosseguir a análise.

A partir deste conjunto de fases foi calculado um "mapa de E", com o objetivo de obter as posições atômicas. Os seis maiores picos de densidade eletrônica revelados por este "mapa de E" foram atribuídos à posição do fósforo, dos dois oxigênios e três carbonos. Em seguida, tentou-se encontrar os átomos restantes, por Fourier Diferença, mas não se obteve sucesso. Então aplicou-se novamente o método de multissolução, introduzindo-se os átomos conhecidos sob forma de fragmento molecular posicionado. O novo mapa de E revelou, além dos átomos conhecidos, um anel benzênico e parte de dois outros. Repetiu-se o processo usando a informação anterior mais uma vez, e foi possível localizar mais um anel benzênico.

Os átomos restantes, exceto os hidrogênios foram localizados por cálculos sucessivos de Fourier Diferença.

As coordenadas de todos os átomos foram refinadas pelo método de mínimos quadrados por matriz completa, minimizando $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$, onde w representa o sistema de pesos (Rollett, 1965), F_o o fator de estrutura observado e F_c o fator de estrutura calculado.

Durante o estágio de refinamento, foi observado que os carbonos dos dois anéis benzênicos do difenilcarbinol apresentavam vibração térmica anormal, acima da prevista. Uma análise detalhada do mapa de Fourier Diferença, mostrou que havia um giro em torno das ligações C(19) e C(25) dos anéis benzênicos e C do carbinol. Os picos de densidade eletrônica foram introduzidos no cálculo e refinados com fatores de ocupação com restrição de soma unitária para os anéis complementares e fator de temperatura isotrópico único. Os anéis foram refinados sob forma de anel rígido.

A convergência ocorreu para R = 0,084 e a introdução das

posições dos hidrogênios, calculadas a partir da geometria do carbono a que se ligam e distância C—H de 1,08 Å, levaram o refinamento até o índice de discordância final R = 0,0704, quando as modificações nos parâmetros tornaram-se menores que seus respectivos desvios padrão.

Os hidrogênios da ponte de H(H(1)) e do difenilcarbinol (H) foram localizados no mapa de Fourier Diferença.

Apenas os átomos dos anéis onde foi observada a desordem foram mantidos com fator de vibração térmica isotrópica, os outros foram refinados anisotropicamente.

Nos estágios iniciais, foi usado o sistema de pesos unitários e nos finais

$$w = \frac{1}{\sigma(F)^2 + 0{,}001\ F^2} ;$$

usando-se w = 0 para as reflexões $I \leqslant 3\sigma(I)$ em ambos os casos.

2.2.4- *RESULTADOS E CONCLUSÕES*

Os fatores de estrutura calculados e observados, podem ser vistos no Apêndice II, Tabela A.II.2.

Na Tabela VIII, encontram-se os parâmetros posicionais e fatores de vibração térmica de todos os átomos, exceto os hidrogênios, com seus respectivos desvios padrão.

Os parâmetros posicionais e fatores de temperatura isotrópico, para os átomos de hidrogênio, estão apresentados na Tabela IX.

Na Tabela X estão apresentados os parâmetros de vibração térmica anisotrópica.

As distâncias e ângulos intramoleculares com seus respectivos desvios padrão, estão mostrados nas Tabelas XI e XII,

respectivamente.

Uma representação média do complexo ($C_{13}H_{12}O \cdot C_{18}H_{15}PO$) com os átomos identificados está na Figura 17.

Pode ser vista na Figura 18 a projeção estereoscópica do empacotamento na cela unitária do aduto difenilcarbinol · trifenilfósfinóxido, assumindo-se uma média de posição para os anéis benzênicos do difenilcarbinol.

O difenilcarbinol liga-se ao trifenilfosfinóxido através de ponte de hidrogênio entre os átomos O(1) e O(2), como foi previsto. A distância O(1)···O(2) encontrada foi de 2,672(5) Å e o ângulo O(1)-H(1)-O(2) de 146,2(6)^{o}.

Um plano passando pelos átomos O(1), H(1) e O(2) mostrou que os átomos de fósforo (P) e carbono (C) estão acima do plano com distância de 0,829 e 0,704 Å, respectivamente (Tabela XIII)

Observou-se que o átomo de carbono (C) do difenilcarbinol tem coordenação aproximadamente tetraédrica com ângulo C-C-C, 111,2(4)^{o} (valor médio). O comprimento da ligação C—O encontrado foi de 1,374(7) Å.

O difenilcarbinol apresenta desordem de posicionamento dos anéis benzênicos, devida à possibilidade de giro livre em torno das ligações C—C(19) e C—C(25). Para os anéis benzênicos, as duas configurações mais prováveis têm aproximadamente 50% de probabilidade, conforme mostrado pelo fator de ocupação na Tabela VIII.

Como foram refinados sob a forma de anel rígido, as distâncias C—C são de 1,40 Å e o ângulo C-C-C de 120°. Para efeito de representação gráfica (Figuras 17 e 18) foi calculada uma posição média entre as duas configurações.

O ângulo entre os planos calculados por mínimos quadrados para os anéis 1 (C(19) a C(24)) e o correspondente 1' (C'(19) a C'(24)) é de 10,1^{o} e para os anéis 2 (C(25) a C(30)) e 2' (C'(25)

a C'(30) de 11,3°.

Para o trifenilfosfinóxido, encontrou-se que o ângulo C-P-C é 107,1(3)° (valor médio), caracterizando assim, uma coordenação quase tetraédrica para o átomo de fósforo.

As distâncias P-C e P-O obtidas foram: 1,784(5) (valor médio) e 1,482(4) respectivamente. Os valores médios para as distâncias e ângulos nos anéis foram 1,377(3) Å e 120,0(8)° respectivamente, e seus valores máximo e mínimo 1,407(8), 1,354(9) Å e 122,4(5), 117,6(6)°.

Os anéis benzênicos são planos dentro do erro experimental (Tabela XIII).

Ao comparar estes resultados com os encontrados para trifenilfosfinóxido (Bandoli, Bortalozzo, Clemente, Croatto e Panattoni, 1970) e os complexos trifenilcarbinol · difenilfosfinóxido e trifenilcarbinol · trifenilfosfinóxido (Pulcinelli e Santos, 1984) verificam-se que são muito similares.

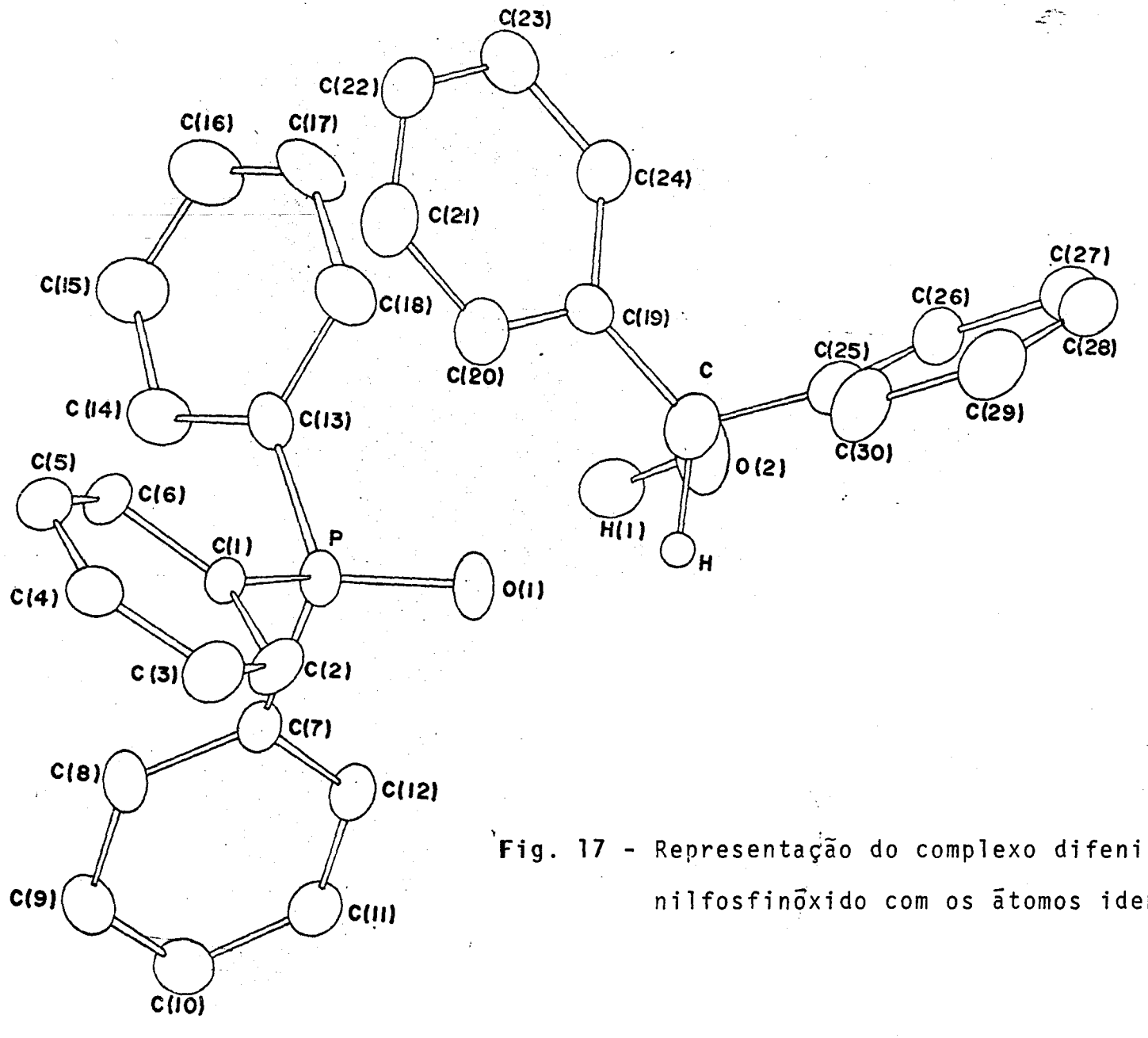


Fig. 17 - Representação do complexo difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido com os átomos identificados.

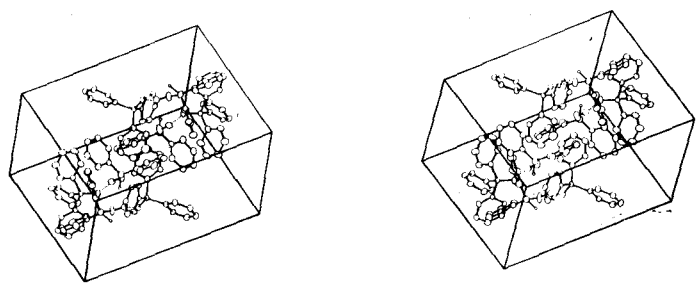


Fig. 18 - Projeção estereoscópica do empacotamento molecular do difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido.

TABELA VIII - *Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica do difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido e os respectivos desvios padrão, excluídos os hidrogênios.*

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
P	0.2446(1)	0.1850(1)	0.4812(1)	4.43(5)
O(1)	0.2564(3)	0.2581(2)	0.5332(3)	6.0(1)
C(1)	0.1136(4)	0.1801(3)	0.3886(4)	4.1(2)
C(2)	0.0097(5)	0.2157(3)	0.4141(4)	5.6(2)
C(3)	-0.0942(6)	0.2172(3)	0.3480(5)	6.2(2)
C(4)	-0.0952(5)	0.1824(3)	0.2527(4)	5.3(2)
C(5)	0.0077(6)	0.1462(3)	0.2257(4)	5.8(2)
C(6)	0.1129(5)	0.1451(3)	0.2933(4)	5.0(2)
C(7)	0.2268(5)	0.1144(3)	0.5749(4)	4.5(2)
C(8)	0.1636(5)	0.0490(3)	0.5524(4)	5.3(2)
C(9)	0.1509(5)	-0.0030(3)	0.6311(5)	5.7(2)
C(10)	0.2002(5)	0.0097(3)	0.7304(5)	6.0(2)
C(11)	0.2648(6)	0.0743(3)	0.7541(5)	6.5(2)
C(12)	0.2777(5)	0.1249(3)	0.6764(4)	5.4(2)
C(13)	0.3732(5)	0.1623(3)	0.4142(4)	4.9(2)
C(14)	0.4187(6)	0.0900(3)	0.4072(5)	6.5(2)
C(15)	0.5198(7)	0.0768(4)	0.3559(6)	7.7(3)
C(16)	0.5774(7)	0.1323(5)	0.3099(7)	9.0(4)
C(17)	0.5340(8)	0.2032(5)	0.3157(7)	9.1(4)
C(18)	0.4320(6)	0.2180(3)	0.3658(6)	7.2(3)
C	0.2218(6)	0.4344(3)	0.4406(4)	6.6(2)
O(2)	0.3062(5)	0.4015(2)	0.5105(3)	9.1(2)
C(19)	0.2336(9)	0.4140(7)	0.3302(4)	6.24(5)*
C(20)	0.3348(9)	0.4272(7)	0.2758(4)	6.24(5)
C(21)	0.3331(9)	0.4072(7)	0.1711(4)	6.24(5)
C(22)	0.2302(9)	0.3740(7)	0.1209(4)	6.24(5)
C(23)	0.1290(9)	0.3608(7)	0.1753(4)	6.24(5)
C(24)	0.1307(9)	0.3808(7)	0.2800(4)	6.24(5)
C'(19)	0.235(1)	0.4105(8)	0.3267(6)	6.24(5)**
C'(20)	0.352(1)	0.4172(8)	0.2966(6)	6.24(5)
C'(21)	0.376(1)	0.3987(8)	0.1954(6)	6.24(5)
C'(22)	0.283(1)	0.3735(8)	0.1243(6)	6.24(5)
C'(23)	0.166(1)	0.3667(8)	0.1544(6)	6.24(5)
C'(24)	0.142(1)	0.3852(8)	0.2556(6)	6.24(5)
C(25)	0.2141(8)	0.5135(3)	0.4525(8)	6.24(5)**
C(26)	0.3190(8)	0.5539(3)	0.4816(8)	6.24(5)
C(27)	0.3149(8)	0.6310(3)	0.4829(8)	6.24(5)
C(28)	0.2060(8)	0.6677(3)	0.4551(8)	6.24(5)
C(29)	0.1011(8)	0.6273(3)	0.4260(8)	6.24(5)
C(30)	0.1052(8)	0.5501(3)	0.4247(8)	6.24(5)
C'(25)	0.2441(7)	0.5202(3)	0.4571(7)	6.24(5)*
C'(26)	0.3524(7)	0.5472(3)	0.5064(7)	6.24(5)
C'(27)	0.3711(7)	0.6233(3)	0.5158(7)	6.24(5)
C'(28)	0.2814(7)	0.6724(3)	0.4758(7)	6.24(5)
C'(29)	0.1731(7)	0.6453(3)	0.4265(7)	6.24(5)
C'(30)	0.1544(7)	0.5692(3)	0.4171(7)	6.24(5)

* Os átomos de C(19) a C(24) e de C'(25) a C'(30) foram refinados como anéis rígidos e o fator de ocupação final é 0,55.

** Os átomos de C'(19) a C'(24) e de C(25) a C(30) foram refinados como anéis rígidos e o fator de ocupação final é 0.45.

TABELA IX - Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica dos hidrogênios do difenilcarbinol - trifenilfosfinóxido e os respectivos desvios padrão.

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
H	0.1746	0.4007	0.5076	4.7374
H(1)	0.3207	0.3384	0.5241	6.2376
H(2)	0.0105(5)	0.2433(3)	0.4886(4)	8.6(4)
H(3)	-0.1742(6)	0.2451(3)	0.3702(5)	8.6(4)
H(4)	-0.1761(5)	0.1834(3)	0.1992(4)	8.6(4)
H(5)	0.0062(6)	0.1186(3)	0.1513(4)	8.6(4)
H(6)	0.1930(5)	0.1172(3)	0.2715(4)	8.6(4)
H(8)	0.1243(5)	0.0383(3)	0.4741(4)	8.6(4)
H(9)	0.1017(5)	-0.0536(3)	0.6131(5)	8.6(4)
H(10)	0.1889(5)	-0.0305(3)	0.7907(5)	8.6(4)
H(11)	0.3041(6)	0.0847(3)	0.8325(5)	8.6(4)
H(12)	0.3294(5)	0.1746(3)	0.6948(4)	8.6(4)
H(14)	0.3738(6)	0.0446(3)	0.4424(5)	8.6(4)
H(15)	0.5542(7)	0.0211(4)	0.3521(6)	8.6(4)
H(16)	0.6564(7)	0.1210(5)	0.2691(7)	8.6(4)
H(17)	0.5805(8)	0.2479(5)	0.2805(7)	8.6(4)
H(18)	0.3976(6)	0.2738(3)	0.3671(6)	8.6(4)
H(20)	0.4144(9)	0.4529(7)	0.3147(4)	6.24(5)*
H(21)	0.4115(9)	0.4175(7)	0.1290(4)	6.24(5)
H(22)	0.2289(9)	0.3585(7)	0.0399(4)	6.24(5)
H(23)	0.0494(9)	0.3351(7)	0.1364(4)	6.24(5)
H(24)	0.0523(9)	0.3705(7)	0.3221(4)	6.24(5)
H'(20)	0.425(1)	0.4367(8)	0.3516(6)	6.24(5)**
H'(21)	0.467(1)	0.4039(8)	0.1721(6)	6.24(5)
H'(22)	0.302(1)	0.3591(8)	0.0460(6)	6.24(5)
H'(23)	0.093(1)	0.3472(8)	0.0994(6)	6.24(5)
H'(24)	0.051(1)	0.3800(8)	0.2789(6)	6.24(5)
H(26)	0.4033(8)	0.5255(3)	0.5031(8)	6.24(5)**
H(27)	0.3961(8)	0.6623(3)	0.5054(8)	6.24(5)
H(28)	0.2028(8)	0.7274(3)	0.4561(8)	6.24(5)
H(29)	0.0168(8)	0.6557(3)	0.4044(8)	6.24(5)
H(30)	0.0240(8)	0.5189(3)	0.4021(8)	6.24(5)
H'(26)	0.4218(7)	0.5092(3)	0.5374(7)	6.24(5)*
H'(27)	0.4550(7)	0.6443(3)	0.5539(7)	6.24(5)
H'(28)	0.2959(7)	0.7313(3)	0.4830(7)	6.24(5)
H'(29)	0.1037(7)	0.6833(3)	0.3955(7)	6.24(5)
H'(30)	0.0706(7)	0.5483(3)	0.3790(7)	6.24(5)

* Os átomos de H(20) a H(24) e de H'(26) a H'(30) tem fator de ocupação final 0,55.

** Os átomos de H'(20) a H'(24) e de H(26) a H(30) tem fator de ocupação final 0,45.

TABELA X - Parâmetros térmicos anisotrópicos e seus respectivos desvios padrão do difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido.

ATOM	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
P	0.0682(9)	0.0439(7)	0.0538(8)	-0.0012(6)	-0.0079(7)	-0.0009(7)
O(1)	0.110(3)	0.045(2)	0.066(2)	0.000(2)	-0.020(2)	-0.003(2)
C(1)	0.054(3)	0.046(3)	0.054(3)	0.000(2)	0.003(2)	0.004(2)
C(2)	0.082(4)	0.070(4)	0.059(3)	-0.013(3)	0.005(3)	0.017(3)
C(3)	0.071(4)	0.088(4)	0.076(4)	0.001(4)	-0.008(4)	0.026(3)
C(4)	0.061(4)	0.078(4)	0.061(4)	0.016(3)	-0.004(3)	-0.007(3)
C(5)	0.075(4)	0.094(4)	0.052(3)	-0.005(3)	0.009(3)	-0.011(4)
C(6)	0.062(3)	0.080(4)	0.050(3)	-0.014(3)	0.001(3)	0.003(3)
C(7)	0.061(3)	0.051(3)	0.055(3)	-0.007(3)	-0.006(3)	0.005(3)
C(8)	0.078(4)	0.058(3)	0.063(4)	0.000(3)	-0.014(3)	-0.007(3)
C(9)	0.080(4)	0.056(3)	0.077(4)	0.009(3)	-0.007(3)	-0.008(3)
C(10)	0.080(4)	0.077(4)	0.072(4)	0.013(3)	0.011(3)	0.004(3)
C(11)	0.105(5)	0.085(4)	0.058(4)	-0.005(3)	0.005(3)	-0.005(4)
C(12)	0.088(4)	0.066(4)	0.050(3)	-0.004(3)	-0.003(3)	-0.005(3)
C(13)	0.060(3)	0.058(3)	0.066(3)	0.004(3)	-0.014(3)	-0.008(3)
C(14)	0.082(5)	0.068(4)	0.098(5)	0.010(3)	0.011(4)	0.006(3)
C(15)	0.074(5)	0.095(5)	0.129(6)	0.009(5)	0.029(5)	0.020(4)
C(16)	0.057(4)	0.143(8)	0.144(7)	0.009(6)	0.017(4)	-0.001(5)
C(17)	0.084(5)	0.111(7)	0.154(8)	0.020(5)	0.030(5)	-0.030(5)
C(18)	0.077(5)	0.070(4)	0.128(6)	0.006(4)	0.018(4)	-0.012(4)
C	0.124(5)	0.066(3)	0.062(3)	0.008(3)	0.004(3)	-0.007(3)
O(2)	0.183(4)	0.061(2)	0.091(3)	0.017(2)	-0.046(3)	-0.017(3)

A expressão usada para o fator de temperatura foi:

$$\exp\{-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + \ell^2\beta_{33} + 2hk\,\beta_{12} + 2h\ell\beta_{13} + 2k\ell\beta_{29})\}$$

TABELA XI - Distâncias intramoleculares (Å) e respectivos desvios padrão do difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido.

P	-O(1)	... 1.482(4)	C(13)	-C(14)	... 1.407(8)
P	-C(1)	... 1.796(5)	C(14)	-C(15)	... 1.371(9)
P	-C(7)	... 1.780(5)	C(15)	-C(16)	... 1.354(9)
P	-C(13)	... 1.778(6)	C(16)	-C(17)	... 1.373(9)
C(1)	-C(2)	... 1.383(8)	C(17)	-C(18)	... 1.376(9)
C(2)	-C(3)	... 1.369(8)	C(18)	-C(13)	... 1.378(9)
C(3)	-C(4)	... 1.379(8)	O(2)	-H(1)	... 1.163(4)
C(4)	-C(5)	... 1.385(9)	O(1)	...H(1)	... 1.626(3)*
C(5)	-C(6)	... 1.391(8)	O(2)	...O(1)	... 2.672(5)*
C(6)	-C(1)	... 1.381(7)	C	- H	... 1.213(6)
C(7)	-C(8)	... 1.391(7)	C	-O(2)	... 1.374(7)
C(8)	-C(9)	... 1.399(8)	C	-C(19)	... 1.487(9)
C(9)	-C(10)	... 1.365(8)	C	-C'(19)	... 1.550(9)
C(10)	-C(11)	... 1.389(9)	C	-C(25)	... 1.442(8)
C(11)	-C(12)	... 1.373(8)	C	-C'(25)	... 1.582(9)
C(12)	-C(7)	... 1.390(7)	C(19)	-C(20)	... 1.395(5)**

* Ponte de Hidrogênio

** Os átomos de C(19) a C(24), de C'(19) a C'(24), de C(25) a C(30) e de C'(25) a C'(30) foram refinados como anéis rísidos com distância C-C de 1,395(5)Å.

TABELA XII - *Ângulos intramoleculares (°) e respectivos desvios padrão do difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido.*

O(1)	- P	-C(1)	...112.2(2)	C(17)	-C(18)	-C(13)	...120.7(8)
O(1)	- P	-C(7)	...110.1(2)	C(18)	-C(13)	-C(14)	...117.6(6)
O(1)	- P	-C(13)	...112.5(2)	O(1)	-H(1)	-O(2)	...146.2(6)*
C(1)	- P	-C(7)	...106.5(2)	H(1)	-O(2)	- C	...126.9(4)
C(1)	- P	-C(13)	...107.5(2)	H	- C	-O(2)	... 68.1(6)
C(7)	- P	-C(13)	...107.8(2)	H	- C	-C(19)	...129.6(6)
P	-C(1)	-C(2)	...117.3(4)	H	- C	-C'(19)	...128.1(7)
P	-C(1)	-C(6)	...123.6(4)	H	- C	-C(25)	...112.9(6)
P	-C(7)	-C(8)	...123.5(4)	H	- C	-C'(25)	...118.0(8)
P	-C(7)	-C(12)	...118.7(4)	O(2)	- C	-C(19)	...125.6(6)
P	-C(13)	-C(14)	...123.5(4)	O(2)	- C	-C'(19)	...112.6(6)
P	-C(13)	-C(18)	...118.8(4)	O(2)	- C	-C(25)	...113.8(6)
C(1)	-C(2)	-C(3)	...122.1(5)	O(2)	- C	-C'(25)	...104.3(6)
C(2)	-C(3)	-C(4)	...119.0(6)	C(19)	- C	-C'(19)	... 1.9(7)
C(3)	-C(4)	-C(5)	...119.9(5)	C(19)	- C	-C(25)	...111.0(7)
C(4)	-C(5)	-C(6)	...120.7(5)	C(19)	- C	-C'(25)	...110.2(8)
C(5)	-C(6)	-C(1)	...119.2(5)	C'(19)	- C	-C(25)	...112.9(8)
C(6)	-C(1)	-C(2)	...119.1(4)	C'(19)	- C	-C'(25)	...112.0(9)
C(7)	-C(8)	-C(9)	...120.1(5)	C(25)	- C	-C'(25)	... 12.3(7)
C(8)	-C(9)	-C(10)	...120.6(5)	C	-C(19)	-C(20)	...125.6(8)
C(9)	-C(10)	-C(11)	...120.2(6)	C	-C'(19)	-C'(20)	...114.6(8)
C(10)	-C(11)	-C(12)	...119.0(5)	C	-C(19)	-C(24)	...120.8(7)
C(11)	-C(12)	-C(7)	...122.4(5)	C	-C'(19)	-C'(24)	...126.0(9)
C(12)	-C(7)	-C(8)	...117.8(5)	C	-C(25)	-C(26)	...119.5(7)
C(13)	-C(14)	-C(15)	...120.3(6)	C	-C'(25)	-C'(26)	...121.5(5)
C(14)	-C(15)	-C(16)	...121.3(7)	C	-C(25)	-C(30)	...120.1(7)
C(15)	-C(16)	-C(17)	...119.1(8)	C	-C'(25)	-C'(30)	...118.4(7)
C(16)	-C(17)	-C(18)	...120.8(8)	C(19)	-C(20)	-C(21)	...120(1) **

* Ponte de Hidrogênio

** Os átomos de C(19) a C(24), de C'(19) a C'(24), de C(25) a C(30) e de C'(25) a C'(30) foram refinados como anéis rígidos com ângulo C-C-C de 120(1)°.

TABELA XIII - *Equações dos planos dos anéis benzênicos e dos átomos envolvidos na ponte de hidrogênio, e coordenadas ortogonais absolutas, desvios padrão, distância dos átomos aos planos e ângulos diedros entre os planos no difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido.*

Coordenadas dos Átomos Usados no Cálculo da Equação dos Planos, Distâncias dos Átomos ao Plano e Respectivos Desvios.

Plano No.	Átomo	X	Y	Z	Distância	ESD
1	C(1)	0.8105	3.2563	4.9879	0.000	0.000
	C(3)	-1.4439	3.9271	4.4668	0.000	0.000
	C(5)	-0.1746	2.6434	2.8970	0.000	0.000
	*C(2)	-0.3694	3.9000	5.3152	0.001	0.000
	*C(4)	-1.3452	3.2979	3.2436	0.005	0.000
	*C(6)	0.9125	2.6235	3.7647	0.003	0.000
	*P	2.1546	3.3449	6.1765	0.052	0.000
	*O(1)	2.2254	4.6666	6.8440	0.918	0.000
2	C(7)	1.8496	2.0634	7.3792	0.000	0.000
	C(9)	0.9444	-0.0542	8.1006	0.000	0.000
	C(11)	2.0641	1.3434	9.6794	0.000	0.000
	*C(8)	1.1756	0.8860	7.0904	0.006	0.000
	*C(10)	1.3760	0.1754	9.3752	-0.010	0.000
	*C(12)	2.2964	2.2583	8.6820	0.015	0.000
	*P	2.1546	3.3449	6.1765	-0.038	0.000
	*O(1)	2.2254	4.6666	6.8440	-0.712	0.000
3	C(13)	3.6559	2.9345	5.3165	0.000	0.000
	C(15)	5.3465	1.3886	4.5682	0.000	0.000
	C(17)	5.5500	3.6740	4.0522	0.000	0.000
	*C(14)	4.1678	1.6273	5.2267	0.007	0.000
	*C(16)	6.0373	2.3921	3.9778	0.002	0.000
	*C(18)	4.3628	3.9416	4.6953	0.020	0.000
	*P	2.1546	3.3449	6.1765	-0.025	0.000
	*O(1)	2.2254	4.6666	6.8440	-0.821	0.000
4	O(1)	2.2254	4.6666	6.8440	0.000	0.000
	H(1)	2.9480	6.1185	6.7272	0.000	0.000
	O(2)	2.8030	7.2594	6.5526	0.000	0.000
	*P	2.1546	3.3449	6.1765	0.829	0.000
	*C	1.9489	7.8543	5.6554	0.704	0.000

Coeficientes das Equações dos Planos

Plano No.	A	B	C	D
1	0.3459	0.8438	-0.4103	0.9813
2	0.8677	-0.4452	-0.2212	-0.9486
3	-0.5091	-0.1462	-0.8482	-6.7996
4	0.1143	-0.1361	-0.9841	-7.1156

Ângulos Diedros entre os Planos

Plano No.	Plano No.	Ang.Diedro	Plano No.	Plano No.	Ang.Diedro
1	2	89.1	2	3	-79.1
1	3	87.2	2	4	67.8
1	4	70.8	3	4	37.2

OBS: 1. A equação do plano é da forma: A*X + B*Y + C*Z - D = 0, onde A,B,C e D são constantes e X,Y e Z são coordenadas ortogonalizadas.

2. Os átomos marcados com * não foram incluídos no cálculo da equação dos planos.

2.3- *ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO TRIFENILCARBINOL · TRIFENILARSINÓXIDO*

2.3.1- *INTRODUÇÃO*

Os cristais foram obtidos através da mistura do trifenilcarbinol com trifenilarsinóxido e recristalizados em benzeno anidro, como descrito anteriormente. Os pka do trifenilcarbinol e trifenilarsinóxido tem os valores 12,9 e 1,01 respectivamente (Safiotti e Bueno, 1976) e, a diferença dos pka é igual a 11,89.

Tem-se por objetivo analisar a influência do pka do composto no comprimento da ponte de hidrogênio, como prevê a teoria proposta por Lechat (1983).

2.3.2- *MEDIDA DOS PARÂMETROS CRISTALINOS E COLETA DE DADOS*

Os cristais de trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido ($C_{19}H_{16}O$ $C_{18}H_{15}AsO$) são transparentes e amarelados. Após análise ao microscópio de polarização, um monocristal de dimensões 0,31 x 0,15 x 0,20 mm foi montado sem orientação especial no difratômetro automático CAD-4 da Enraf-Nonius.

Foram usadas as posições angulares de 25 reflexões para encontrar as dimensões da cela unitária. Os resultados obtidos foram: a = 8,553(2); b = 16,179(4); c = 11,026(1) Å, β = 104,46(1)^{o} e V = 1477,5(9) Å^{3}. A densidade calculada com duas moléculas por cela unitária é igual a 1,318(2) Mg/m^{3}, bastante compatível com a densidade observada que é de 1,315(2) Mg/m^{3} (Apêndice I).

As medidas das intensidades foram feitas no modo zig-zag, no intervalo de θ entre 0 e 23° e tempo máximo de contagem de 20 segundos por reflexão.

As reflexões 161 e 241 foram usadas como controle de intensidades, sendo medidas a cada 60 minutos. Não se verificou alteração significativa nas intensidades destas reflexões durante todo o processo de coleta de dados.

Foram medidas as intensidades de 2739 reflexões independentes, usando radiação MoKα (λ = 0,71073 Å) monocromatizada por cristal de grafite, das quais 1172 foram consideradas observadas segundo o critério $I \geqslant 3\sigma(I)$.

Uma análise prévia das extinções sistemáticas mostrou que:

$hk\ell$: sem restrição;

$h0\ell$: presente para $\ell = 2n$;

$0k0$: sem restrição.

Estas condições levam a dois grupos espaciais indistinguíveis, Pc e P2/c. A decisão foi baseada no número de moléculas por cela unitária, calculado através da densidade, recaindo sobre o grupo Pc, uma vez que para acomodar duas moléculas no grupo P2/c é necessário usar posições de simetria incompatíveis com a simetria molecular.

2.3.3- *RESOLUÇÃO E REFINAMENTO DA ESTRUTURA*

A redução dos dados de intensidade das reflexões a módulo dos fatores de estrutura foi realizada pela aplicação das correções devido aos fatores de Lorentz, polarização e absorção (μ(MoKα) = 12,48 cm^{-1}).

O método de Patterson foi usado na resolução da estrutura. O composto em análise possui um átomo pesado e a função de Patterson mostrou picos fortes que resolveram-se na posição x=0,2484, y=0,2810, z=0,8178. Após a introdução dessas coordenadas, interpreta

das como as do As, no cálculo do fator de estrutura, o valor do índice de discordância, após o primeiro ciclo de refinamento, foi de R = 0,3772, o que pode ser considerado como uma boa indicação para a posição do átomo pesado.

Os átomos de carbono e oxigênio foram encontrados através de cálculos sucessivos de Fourier-diferença.

Após a localização de todos os átomos, exceto os hidrogênios, observou-se através do mapa de Fourier-diferença a existência de picos relativamente fortes, correspondendo a um átomo de aproximadamente sete elétrons, próximos aos átomos O'(1) e O(2) e também verificou-se que os átomos de carbono (C) e arsênio (As) não tinham o comportamento esperado relativo ao fator de temperatura isotrópico. O primeiro vibrava muito pouco, enquanto que o segundo vibrava acima do previsto. Até este ponto o fator de discordância era de R = 0,170. Resolveu-se então, analisar o fator de ocupação destes dois átomos. Isto foi feito liberando o fator de ocupação de cada um para refinar. Como consequência, observou-se que o fator de ocupação do carbono era maior do que o esperado (a unidade) e do átomo de arsênio menor, comprovando desta forma as suspeitas de desordem estrutural.

Verificou-se que os picos de densidade eletrônica correspondendo aos átomos de arsênio (As) e carbono (C) eram equivalentes a átomos com número de elétrons superior ao carbono (C) e inferior ao arsênio (As).

Após uma análise minuciosa, verificou-se que há uma grande probabilidade do átomo de carbono (C) ocupar a posição do átomo de arsênio (As) e vice-versa, caracterizando dessa forma uma desordem no empacotamento.

A identificação das densidades residuais na Fourier diferença foi baseada em que as distâncias previstas para as ligações entre As—O e C—O são de 1,67 Å (Cameron, 1976) e 1,36 Å (Interna

tional Table, vol. III, 1968) respectivamente.

A existência de picos de densidade eletrônica próximos aos átomos de oxigênio O'(1) e O(2) está associada à mudança de posição entre os átomos de arsênio (As) e carbono (C). A estes picos foram associados os átomos de oxigênio O(1) e O'(2), sendo oxigênio O(1) ligado ao átomo de arsênio (As) quando este ocupa a posição do átomo de carbono (C) e o oxigênio O'(2) ligado ao átomo de carbono (C) quando este ocupa a posição do átomo de arsênio (As).

A inclusão dos átomos de oxigênio O(1) e O'(2) e as mudanças efetuados levaram o fator de discordância para R = 0,10.

Realizou-se então, um estudo no sentido de tentar encontrar em que proporção ocorria esta troca de posição no empacotamento. Foram encontrados os seguintes resultados: o átomo de carbono (C) da molécula do trifenilcarbinol foi encontrado ocupando 64% das vezes a sua posição prevista para um cristal perfeitamente ordenado, enquanto que o arsênio (As) (do trifenilarsinóxido) foi localizado 66% em sua posição.

O refinamento das coordenadas dos átomos, foi feito pelo Método de Mínimos Quadrados com matriz completa, minimizando a função $\Sigma w(|F_o| - |F_c|)^2$, onde w representa o sistema de pesos (Rollett, 1965), F_o o fator de estrutura observado e F_c o fator de estrutura calculado.

O refinamento da estrutura foi realizado até atingir um índice de discordância R = 0,095, utilizando fatores de vibração térmica isotrópicos. Devido a desordem, o refinamento relativo aos átomos de arsênio (As) e carbono (C), foi efetuado da seguinte maneira: primeiro fixou-se os parâmetros de vibração térmica isotrópicos dos dois átomos e refinou-se os seus respectivos fatores de ocupação até estabilização, em seguida fixou-se os seus fatores de ocupação e liberou-se para refinar os fatores de vibração térmica

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

isotrópicos, até sua estabilização.

O mesmo processo de refinamento foi usado para os átomos de oxigênio (O'(1) e O(2)), ligados ao carbono (C) e ao arsênio (As), respectivamente.

A seguir foram liberados os parâmetros de vibração térmica para refinamento anisotrópico.

Em consequência da desordem, os átomos de oxigênio foram mantidos vibrando isotropicamente. Obteve-se assim, um índice de discordância igual a 0,069.

Os átomos de hidrogênio, nos anéis benzênicos, foram posicionados assumindo à geometria do carbono a que eles se ligam, com distância de ligação C—H de 1,08 Å. Em seguida, foram refinados seus fatores de vibração térmica isotrópicos e suas coordenadas posicionais.

Não foi possível localizar o átomo de hidrogênio envolvido na ponte, por causa da desordem encontrada na estrutura.

O refinamento foi conduzido até que todas as modificações nos parâmetros se tornassem menores que seus respectivos desvios padrão, sendo que o valor final para o fator de discordância é de R = 0,059.

Foi utilizado peso unitário nos primeiros ciclos de refinamento e para os restantes, o sistema de peso utilizado (Sheldrick, 1976) foi:

$$w = \frac{1}{(F)^2 + 0{,}001\ F^2}$$

sempre usando w = 0 para as reflexões não observadas.

2.3.4- *RESULTADOS E CONCLUSÕES*

Os fatores de estrutura calculados e observados estão listados no Apêndice II, Tabela A.II.3.

Na Tabela XIV, encontram-se os parâmetros posicionais com seus respectivos fatores de vibração térmica isotrópico equivalente dos átomos (exceto H) com seus respectivos desvios. Os parâmetros de vibração térmica anisotrópica estão listados na Tabela XV.

Os parâmetros posicionais e respectivos fatores de temperatura isotrópico, para os átomos de hidrogênio, estão apresentados na Tabela XVI.

As distâncias e ângulos intramoleculares estão mostrados nas Tabelas XVII e XVIII, respectivamente.

Uma representação do aduto ($C_{19}H_{16}O \cdot C_{18}H_{15}AsO$) com os átomos identificados pode ser vista na Figura 19, enquanto que na Figura 20 são mostrados os elipsóides de vibração térmica com 20% de probabilidade (Johnson,1965).

A Figura 21 mostra uma projeção estereoscópica do empacotamento na cela unitária do aduto trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido.

O trifenilcarbinol liga-se ao trifenilarsinóxido, através de ponte de hidrogênio entre os átomos O'(1) e O(2), como previsto. A distância O'(1) — O(2) encontrada foi de 2,904 Å. Encontrou-se também que a distância entre O(1) e O'(2) relativa a troca de posição entre os átomos de C e As é igual a 2,550 Å. Sendo que a média entre estas duas distâncias é de ≃ 2,72 Å, o que concorda com o valor (≃2,69) obtido usando a teoria proposta por Lechat (1983).

Devido a presença de desordem, não foi possível encontrar o hidrogênio envolvido na ponte.

Para a molécula do trifenilcarbinol, encontrou-se que os ângulos médios de ligação C—C—C e O—C—C são de 105,3° e 113,3°, respectivamente. A distância média de ligação do carbono (C) aos átomos, a que ele se liga nos anéis, é 1,606(2) Å. O comprimento médio da ligação C—C nos anéis benzênicos é 1,39(3) Å, sendo que a menor é 1,23(2) e a maior 1,56(2) Å, e o ângulo médio de ligação é 119,4(4)° com o maior ângulo de 131(2)° e o menor de 106(1)°. Estes resultados estão em boa concordância com os valores encontrados para o difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido e trifenilcarbinol · trifenilfosfinóxido (Pulcinelli e Santos, 1984).

A distância C—O encontrada é 1,117(3) Å, a qual tem característica de uma ligação tripla. Esta distância é pequena devido ao fato do átomo de oxigênio não estar bem localizado por causa da troca de posição entre os átomos de carbono (C) e arsênio (As).

Os grupos fenil são planos dentro do erro experimental (Tabela XIX).

Encontrou-se para a molécula do trifenilarsinóxido, que o átomo de As tem coordenação tetraédrica distorcida (ângulo médio C—As—C, 104(2)°). A distância média de ligação As—C é 1,86 (2)Å. O comprimento da ligação As = O é 1,605. Todos estes resultados obtidos estão um pouco menores que os valores encontrados para complexo 2:1 entre trifenilarsinóxido hidratado e p-carbometoxifenilarsinóxido (Belsky, 1981); tetrakis (trifenilarsinóxido)Cu(II) Bis [diclorocuprato(I)] (Francisco, Santos, Lechat, Massabni, 1981); trifenilarsinóxido monohidratado (Ferguson e Macaulay, 1969). As diferenças encontradas estão associadas à desordem de empacotamento.

Os planos calculados para os anéis benzênicos estão dentro do erro experimental (Tabela XIX).

A Tabela XIX mostra todos os planos calculados para o aduto trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido com seus respectivos ângulos diedros.

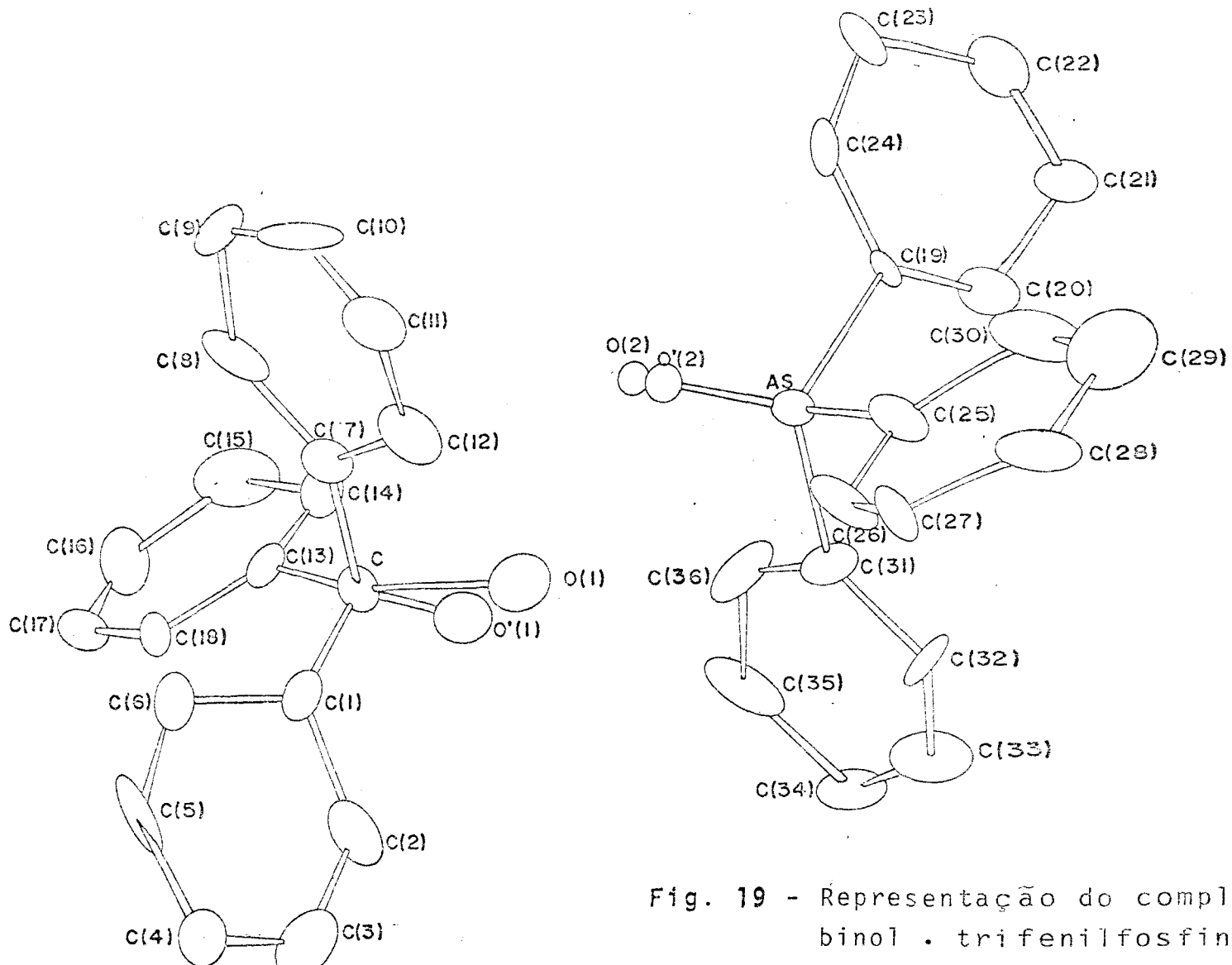


Fig. 19 - Representação do complexo trifenilcarbinol . trifenilfosfinóxido com os átomos identificados.

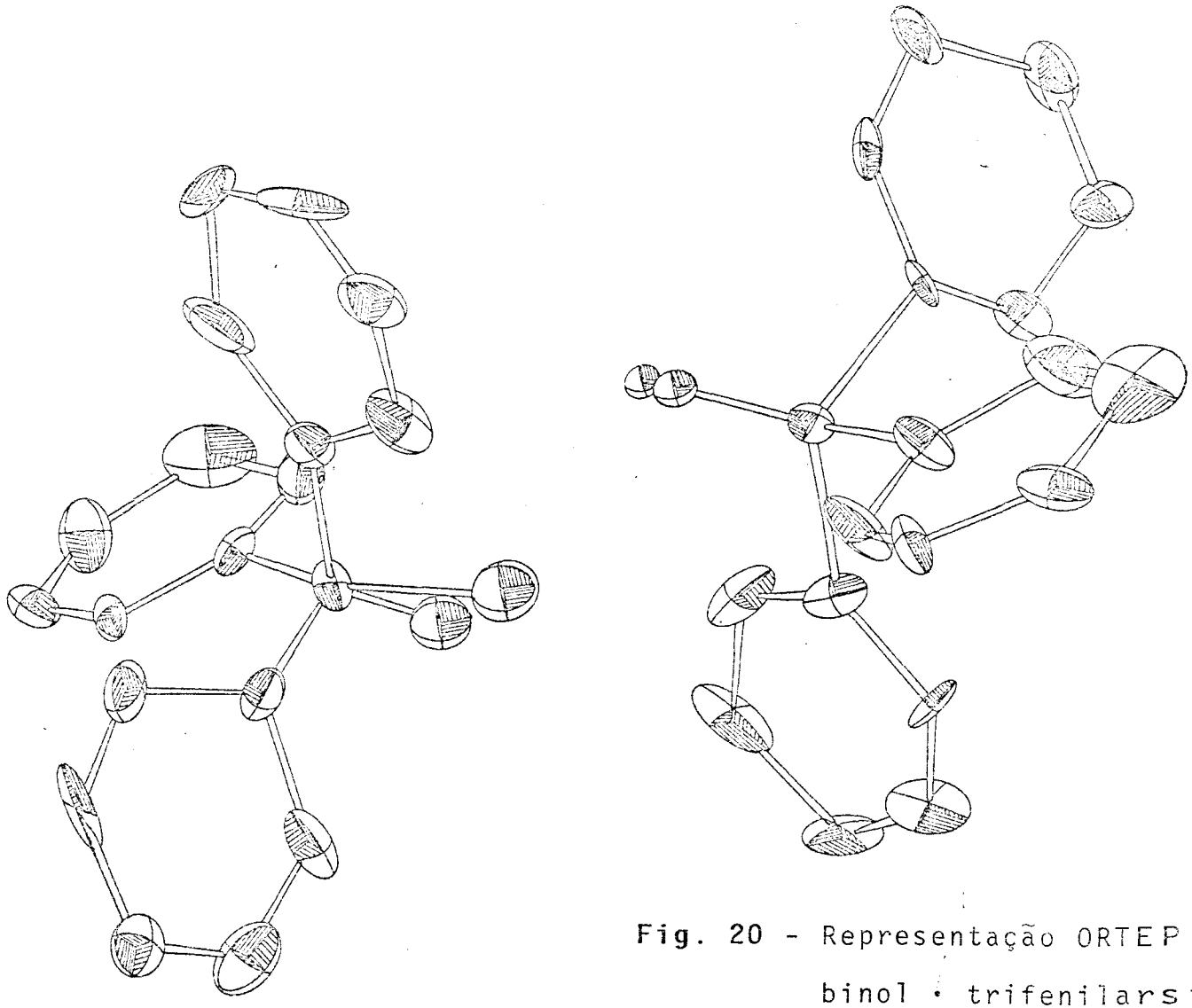


Fig. 20 - Representação ORTEP do complexo trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido com os elipsóides de vibração térmica.

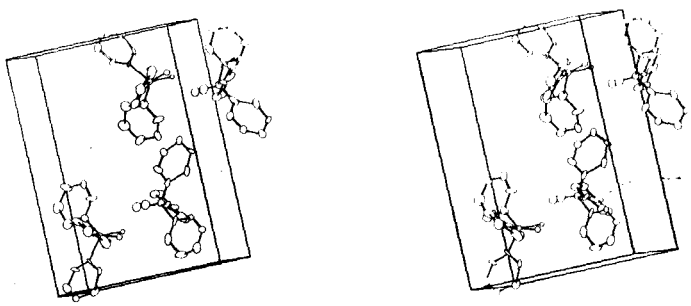


Fig. 21 - Projeção estereoscópica do empacotamento molecular do trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido.

TABELA XIV - *Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica do trifenilcarbinol trifenilarsinóxido e os respectivos desvios padrão, excluídos os hidrogênios.*

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
C/As	0.2564(3)	0.2876(2)	-0.1779(3)	2.97(9)*
O(1)	0.2658	0.2945	-0.0281	7.0(4)
O'(1)	0.2169	0.2934	-0.0891	5.9(4)
C(1)	0.221(2)	0.364(1)	-0.254(1)	6.0(5)
C(2)	0.095(2)	0.422(1)	-0.237(1)	7.2(6)
C(3)	0.035(2)	0.490(1)	-0.307(2)	7.6(7)
C(4)	0.104(2)	0.524(1)	-0.399(1)	5.6(5)
C(5)	0.224(2)	0.473(1)	-0.429(1)	8.4(7)
C(6)	0.273(2)	0.396(1)	-0.372(1)	6.7(6)
C(7)	0.447(2)	0.2804(7)	-0.176(1)	5.2(4)
C(8)	0.517(2)	0.217(1)	-0.237(2)	9.0(7)
C(9)	0.689(3)	0.205(1)	-0.224(2)	8.4(8)
C(10)	0.776(2)	0.266(1)	-0.150(2)	8.6(9)
C(11)	0.732(2)	0.3282(9)	-0.103(2)	7.3(6)
C(12)	0.568(2)	0.3325(9)	-0.097(1)	6.7(5)
C(13)	0.169(2)	0.204(1)	-0.255(1)	5.7(5)
C(14)	0.169(2)	0.136(1)	-0.188(1)	7.2(7)
C(15)	0.077(2)	0.0604(8)	-0.263(2)	9.3(8)
C(16)	-0.018(4)	0.073(2)	-0.382(2)	8.3(6)
C(17)	-0.014(2)	0.142(1)	-0.437(1)	5.7(6)
C(18)	0.071(2)	0.2038(7)	-0.373(1)	3.6(4)
As/C	0.3805	0.2122(1)	0.2451	3.72(5)**
O(2)	0.4378	0.2097	0.1172	2.1(4)
O'(2)	0.4002	0.1901	0.1387	2.76(0)
C(19)	0.444(1)	0.1224(6)	0.3571(9)	2.3(3)
C(20)	0.359(1)	0.0993(7)	0.436(1)	4.3(4)
C(21)	0.414(1)	0.031(1)	0.516(1)	5.4(5)
C(22)	0.522(2)	-0.0182(9)	0.495(1)	7.2(6)
C(23)	0.599(2)	-0.0056(9)	0.391(1)	6.1(5)
C(24)	0.562(1)	0.0741(8)	0.3323(9)	3.5(4)
C(25)	0.490(1)	0.2972(8)	0.335(1)	5.0(4)
C(26)	0.485(2)	0.3726(9)	0.267(2)	8.6(6)
C(27)	0.565(2)	0.436(1)	0.310(1)	6.8(6)
C(28)	0.650(1)	0.4358(8)	0.436(2)	5.5(5)
C(29)	0.683(2)	0.363(1)	0.512(2)	8.8(8)
C(30)	0.591(2)	0.289(1)	0.461(2)	8.7(6)
C(31)	0.161(1)	0.2290(6)	0.241(1)	3.7(4)
C(32)	0.099(1)	0.2886(7)	0.303(1)	4.2(4)
C(33)	-0.055(2)	0.2876(9)	0.285(2)	7.2(6)
C(34)	-0.178(2)	0.238(1)	0.210(2)	7.5(7)
C(35)	-0.101(2)	0.180(1)	0.138(2)	8.3(7)
C(36)	0.067(2)	0.1718(8)	0.164(2)	6.7(6)

* Os fatores de ocupacao finais para os atomos C e As sao 0,64 e 0,36, respectivamente.

** Os fatores de ocupacao finais para os atomos As e C sao 0,66 e 0,34, respectivamente.

TABELA XV - Parâmetros térmicos anisotrópicos e seus respectivos desvios padrão do trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido.

ATOM	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
As	0.023(1)	0.046(2)	0.037(2)	-0.009(2)	-0.006(1)	-0.017(2)
O(1)	0.088(5)					
O'(1)	0.075(5)					
C(1)	0.07(1)	0.11(1)	0.051(9)	-0.024(9)	0.016(7)	0.021(9)
C(2)	0.12(1)	0.08(1)	0.054(9)	0.025(9)	-0.011(9)	0.00(1)
C(3)	0.12(1)	0.07(1)	0.11(1)	-0.02(1)	0.05(1)	-0.01(1)
C(4)	0.066(9)	0.08(1)	0.058(9)	-0.018(9)	0.003(8)	-0.018(8)
C(5)	0.21(2)	0.06(1)	0.027(8)	0.040(8)	-0.02(1)	-0.01(1)
C(6)	0.059(9)	0.15(2)	0.041(9)	-0.03(1)	-0.001(7)	0.010(9)
C(7)	0.09(1)	0.037(7)	0.052(8)	-0.012(7)	-0.009(8)	0.028(8)
C(8)	0.07(1)	0.15(2)	0.09(1)	0.05(1)	-0.02(1)	0.04(1)
C(9)	0.20(2)	0.06(1)	0.09(1)	0.028(9)	0.10(1)	0.10(1)
C(10)	0.031(8)	0.07(1)	0.24(3)	0.08(1)	0.06(1)	0.025(8)
C(11)	0.11(1)	0.06(1)	0.09(1)	0.002(9)	-0.01(1)	0.02(1)
C(12)	0.07(1)	0.07(1)	0.08(1)	-0.004(9)	-0.031(9)	-0.017(9)
C(13)	0.09(1)	0.08(1)	0.043(8)	-0.021(8)	0.018(8)	0.045(9)
C(14)	0.049(9)	0.17(2)	0.048(9)	-0.02(1)	0.008(7)	0.03(1)
C(15)	0.12(1)	0.034(9)	0.20(2)	0.03(1)	0.05(2)	0.006(9)
C(16)	0.12(1)	0.12(1)	0.06(1)	-0.03(1)	-0.006(9)	0.004(9)
C(17)	0.07(1)	0.08(1)	0.05(1)	-0.01(1)	-0.011(8)	0.030(9)
C(18)	0.071(8)	0.046(8)	0.023(6)	0.011(7)	0.016(6)	0.012(7)
As	0.057(1)	0.0422(9)	0.0419(9)	0.010(1)	0.0123(7)	0.015(1)
O(2)	0.026(5)					
O'(2)	0.0350(0)					
C(19)	0.030(6)	0.040(7)	0.014(5)	0.016(5)	-0.003(5)	-0.005(6)
C(20)	0.063(8)	0.040(7)	0.059(9)	0.018(7)	0.010(7)	-0.004(6)
C(21)	0.039(8)	0.11(1)	0.06(1)	0.02(1)	0.020(7)	0.016(8)
C(22)	0.16(2)	0.06(1)	0.047(9)	0.023(8)	0.02(1)	0.03(1)
C(23)	0.085(9)	0.08(1)	0.037(8)	-0.013(8)	-0.040(7)	0.011(8)
C(24)	0.045(7)	0.068(9)	0.016(6)	-0.012(6)	0.003(5)	-0.024(7)
C(25)	0.044(7)	0.071(9)	0.058(8)	0.008(8)	-0.017(7)	-0.005(7)
C(26)	0.16(2)	0.04(1)	0.08(1)	0.02(1)	-0.05(1)	0.02(1)
C(27)	0.11(1)	0.10(1)	0.024(7)	-0.001(8)	-0.018(8)	0.04(1)
C(28)	0.031(7)	0.07(1)	0.11(1)	0.032(9)	0.017(8)	0.007(6)
C(29)	0.06(1)	0.13(2)	0.14(2)	-0.04(1)	0.04(1)	-0.05(1)
C(30)	0.09(1)	0.11(1)	0.10(1)	-0.01(1)	-0.03(1)	0.02(1)
C(31)	0.049(7)	0.027(8)	0.076(9)	0.023(6)	0.041(7)	0.002(6)
C(32)	0.068(8)	0.048(7)	0.064(8)	-0.021(7)	0.054(7)	0.001(8)
C(33)	0.021(6)	0.12(1)	0.14(1)	0.04(1)	0.046(9)	-0.011(9)
C(34)	0.027(7)	0.15(2)	0.12(1)	0.02(1)	0.029(9)	0.04(1)
C(35)	0.016(7)	0.19(2)	0.10(1)	0.07(1)	-0.004(8)	-0.012(9)
C(36)	0.11(1)	0.06(1)	0.11(1)	-0.022(9)	0.08(1)	0.004(9)

A expressão usada para o fator de temperatura foi:

$$\exp\{-(h^2\beta_{11} + k^2\beta_{22} + \ell^2\beta_{33} + 2hk\beta_{12} + 2h\ell\beta_{13} + 2k\ell\beta_{23})\}$$

TABELA XVI - *Parâmetros posicionais e de vibração térmica isotrópica dos hidrogênios do trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido e os respectivos desvios padrão.*

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
H(2)	0.0443(0)	0.4089(0)	-0.1598(0)	8.8479(0)
H(3)	-0.0697(0)	0.5191(0)	-0.2907(0)	8.8479(0)
H(4)	0.0674(0)	0.5828(0)	-0.4460(0)	8.8479(0)
H(5)	0.2857(0)	0.4932(0)	-0.4982(0)	8.8479(0)
H(6)	0.3485(0)	0.3553(0)	-0.4102(0)	8.8479(0)
H(8)	0.4360(0)	0.1796(0)	-0.3035(0)	8.8479(0)
H(9)	0.7419(0)	0.1548(0)	-0.2637(0)	8.8479(0)
H(10)	0.9072(0)	0.2575(0)	-0.1290(0)	8.8479(0)
H(11)	0.8151(0)	0.3761(0)	-0.0635(0)	8.8479(0)
H(12)	0.5294(0)	0.3755(0)	-0.0364(0)	8.8479(0)
H(14)	0.2304(0)	0.1343(0)	-0.0910(0)	8.8479(0)
H(15)	0.0928(0)	0.0005(0)	-0.2177(0)	8.8479(0)
H(16)	-0.1040(0)	0.0254(0)	-0.4256(0)	8.8479(0)
H(17)	-0.0761(0)	0.1512(0)	-0.5340(0)	8.8479(0)
H(18)	0.0653(0)	0.2614(0)	-0.4239(0)	8.8479(0)
H(20)	0.2492(0)	0.1306(0)	0.4400(0)	8.8479(0)
H(21)	0.3655(0)	0.0213(0)	0.5971(0)	8.8479(0)
H(22)	0.5516(0)	-0.0707(0)	0.5535(0)	8.8479(0)
H(23)	0.6760(0)	-0.0507(0)	0.3630(0)	8.8479(0)
H(24)	0.6280(0)	0.0957(0)	0.2670(0)	8.8479(0)
H(26)	0.4107(0)	0.3757(0)	0.1737(0)	8.8479(0)
H(27)	0.5696(0)	0.4898(0)	0.2507(0)	8.8479(0)
H(28)	0.6907(0)	0.4939(0)	0.4818(0)	8.8479(0)
H(29)	0.7696(0)	0.3626(0)	0.5995(0)	8.8479(0)
H(30)	0.5953(0)	0.2325(0)	0.5140(0)	8.8479(0)
H(32)	0.1746(0)	0.3345(0)	0.3610(0)	8.8479(0)
H(33)	-0.0997(0)	0.3342(0)	0.3415(0)	8.8479(0)
H(34)	-0.3035(0)	0.2406(0)	0.2071(0)	8.8479(0)
H(35)	-0.1762(0)	0.1421(0)	0.0619(0)	8.8479(0)
H(36)	0.1182(0)	0.1221(0)	0.1201(0)	8.8479(0)

TABELA XVII - *Distâncias intramoleculares (Å) e respectivos desvios padrão do trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido.*

C -O(1)	... 1.647(3)	As -O(2)	... 1.605
C -O'(1)	... 1.117(3)	As -O'(2)	... 1.277
C -C(1)	... 1.509(2)	As -C(19)	... 1.896(9)
C -C(7)	... 1.63(1)	As -C(25)	... 1.81(1)
C -C(13)	... 1.68(1)	As -C(31)	... 1.88(1)
C(1) -C(2)	... 1.47(2)	C(19)-C(20)	... 1.32(2)
C(2) -C(3)	... 1.35(2)	C(20)-C(21)	... 1.41(2)
C(3) -C(4)	... 1.42(2)	C(21)-C(22)	... 1.28(2)
C(4) -C(5)	... 1.41(2)	C(22)-C(23)	... 1.47(2)
C(5) -C(6)	... 1.41(2)	C(23)-C(24)	... 1.44(2)
C(6) -C(1)	... 1.56(2)	C(24)-C(19)	... 1.35(2)
C(7) -C(8)	... 1.43(2)	C(25)-C(26)	... 1.43(2)
C(8) -C(9)	... 1.45(3)	C(26)-C(27)	... 1.26(2)
C(9) -C(10)	... 1.37(2)	C(27)-C(28)	... 1.39(1)
C(10)-C(11)	... 1.23(2)	C(28)-C(29)	... 1.43(2)
C(11)-C(12)	... 1.43(2)	C(29)-C(30)	... 1.46(2)
C(12)-C(7)	... 1.45(2)	C(30)-C(25)	... 1.44(2)
C(13)-C(14)	... 1.32(2)	C(31)-C(32)	... 1.36(1)
C(14)-C(15)	... 1.56(2)	C(32)-C(33)	... 1.28(1)
C(15)-C(16)	... 1.37(3)	C(33)-C(34)	... 1.41(2)
C(16)-C(17)	... 1.27(3)	C(34)-C(35)	... 1.48(2)
C(17)-C(18)	... 1.33(2)	C(35)-C(36)	... 1.39(2)
C(18)-C(13)	... 1.35(2)	C(36)-C(31)	... 1.38(1)
O'(1)...O(2)	... 2.904 *		
O(1)...O'(2)	... 2.550 *		

* Ponte de Hidrogênio

TABELA XVIII - Ângulos intramoleculares (°) e respectivos desvios padrão do trifenilcarbinol trifenilarsinóxido.

O(1) - C -C(1)	... 117.4(6)	O(2) - As -C(19)	... 116.9(3)
O(1) - C -C(7)	... 101.6(4)	O(2) - As -C(25)	... 105.7(4)
O(1) - C -C(13)	... 118.5(6)	O(2) - As -C(31)	... 120.2(3)
O'(1)- C -C(1)	... 111.0(6)	O'(2)- As -C(19)	... 107.6(3)
O'(1)- C -C(7)	... 121.4(5)	O'(2)- As -C(25)	... 123.1(4)
O'(1)- C -C(13)	... 108.9(6)	O'(2)- As -C(31)	... 112.2(4)
C(1) - C -C(7)	... 99(1)	C(19)- As -C(25)	... 101.9(5)
C(1) - C -C(13)	... 112(1)	C(19)- As -C(31)	... 104.0(5)
C(7) - C -C(13)	... 105.0(9)	C(25)- As -C(31)	... 107.2(6)
C -C(1) -C(2)	... 120(1)	As -C(19)-C(20)	... 122.1(8)
C -C(1) -C(6)	... 132(1)	As -C(19)-C(24)	... 114.6(8)
C -C(7) -C(8)	... 126(1)	As -C(25)-C(26)	... 114.7(9)
C -C(7) -C(12)	... 121(1)	As -C(25)-C(30)	... 123(1)
C -C(13)-C(14)	... 116(1)	As -C(31)-C(32)	... 127(1)
C -C(13)-C(18)	... 126(1)	As -C(31)-C(36)	... 110(1)
C(1) -C(2) -C(3)	... 128(1)	C(19)-C(20)-C(21)	... 119(1)
C(2) -C(3) -C(4)	... 123(1)	C(20)-C(21)-C(22)	... 120(1)
C(3) -C(4) -C(5)	... 113(1)	C(21)-C(22)-C(23)	... 122(1)
C(4) -C(5) -C(6)	... 124(2)	C(22)-C(23)-C(24)	... 112(1)
C(5) -C(6) -C(1)	... 122(1)	C(23)-C(24)-C(19)	... 121(1)
C(6) -C(1) -C(2)	... 106(1)	C(24)-C(19)-C(20)	... 122(1)
C(7) -C(8) -C(9)	... 125(1)	C(25)-C(26)-C(27)	... 123(1)
C(8) -C(9) -C(10)	... 110(2)	C(26)-C(27)-C(28)	... 118(1)
C(9) -C(10)-C(11)	... 131(2)	C(27)-C(28)-C(29)	... 124(1)
C(10)-C(11)-C(12)	... 118(1)	C(28)-C(29)-C(30)	... 116(1)
C(11)-C(12)-C(7)	... 120(1)	C(29)-C(30)-C(25)	... 115(1)
C(12)-C(7) -C(8)	... 113(1)	C(30)-C(25)-C(26)	... 121(1)
C(13)-C(14)-C(15)	... 115(1)	C(31)-C(32)-C(33)	... 115(1)
C(14)-C(15)-C(16)	... 119(2)	C(32)-C(33)-C(34)	... 133(2)
C(15)-C(16)-C(17)	... 120(2)	C(33)-C(34)-C(35)	... 108(1)
C(16)-C(17)-C(18)	... 118(1)	C(34)-C(35)-C(36)	... 121(1)
C(17)-C(18)-C(13)	... 129(1)	C(35)-C(36)-C(31)	... 118(1)
C(18)-C(13)-C(14)	... 116(1)	C(36)-C(31)-C(32)	... 122(1)

TABELA XIX - *Equações dos planos dos anéis e dos átomos envolvidos na ponte hidrogênio, coordenadas ortogonalizadas absolutas, desvios padrão, distância, distância dos átomos aos planos e ângulos diedros entre os planos no trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido.*

Coordenadas dos Átomos Usados no Cálculo da Equação dos Planos, Distâncias dos Átomos ao Plano e Respectivos Desvios.

Plano No.	Átomo	X	Y	Z	Distância	ESD
1	C(1)	2.5554	5.9053	-2.7118	0.000	0.000
	C(3)	1.1705	7.9277	-3.2456	0.000	0.000
	C(5)	3.1111	7.6203	-4.6015	0.000	0.000
	*C(2)	1.4510	6.8599	-2.5099	-0.052	0.000
	*C(4)	1.9682	8.4777	-4.2492	-0.076	0.000
	*C(6)	3.3364	6.4068	-3.9823	0.132	0.000
	*C	2.6818	4.6547	-1.8983	0.080	0.000
	*O'(1)	2.1006	4.7469	-0.9513	-0.271	0.000
2	C(7)	4.2909	4.5301	-1.8791	0.000	0.000
	C(9)	6.5043	3.3167	-2.4022	0.000	0.000
	C(11)	6.5023	5.3067	-1.0676	0.000	0.000
	*C(8)	5.0661	3.4946	-2.5303	0.048	0.000
	*C(10)	7.0505	4.3036	-1.6015	-0.055	0.000
	*C(12)	5.1196	5.3714	-1.0463	-0.132	0.000
	*C	2.6818	4.6547	-1.8983	-0.090	0.000
	*O'(1)	2.1006	4.7469	-0.9513	-0.883	0.000
3	C(13)	2.1476	3.3005	-2.7225	0.000	0.000
	C(15)	1.4172	0.9869	-2.7759	0.000	0.000
	C(17)	1.1203	2.3459	-4.6763	0.000	0.000
	*C(14)	1.9546	2.2003	-2.0072	-0.112	0.000
	*C(16)	0.9063	1.1972	-4.0784	-0.077	0.000
	*C(18)	1.6428	3.3005	-3.9823	-0.028	0.000
	*C	2.6818	4.6547	-1.8983	-0.172	0.000
	*O'(1)	2.1006	4.7469	-0.9513	-1.041	0.000
4	C	2.6818	4.6547	-1.8983	0.000	0.000
	O'(1)	2.1006	4.7469	-0.9513	0.000	0.000
	O(2)	3.4221	3.3927	1.2513	0.000	0.000
	*As	2.5798	3.4332	2.6168	0.080	0.000
	*O'(2)	3.0413	3.0756	1.4808	0.404	0.000
5	C(19)	2.8063	1.9754	3.8115	0.000	0.000
	C(21)	2.1205	0.5015	5.5090	0.000	0.000
	C(23)	4.0529	-0.0971	4.1852	0.000	0.000
	*C(20)	1.8618	1.6049	4.6549	0.186	0.000
	*C(22)	3.0908	-0.2912	5.2955	-0.060	0.000
	*C(24)	3.8988	1.1940	3.5553	-0.111	0.000
	*As	2.5798	3.4332	2.6168	0.221	0.000
	*O(2)	3.4221	3.3927	1.2513	0.630	0.000
6	C(25)	3.2888	4.8019	3.5659	0.000	0.000
	C(27)	3.9762	7.0540	3.2883	0.000	0.000
	C(29)	4.4297	5.8891	5.4770	0.000	0.000
	*C(26)	3.4048	6.0186	2.8506	-0.028	0.000
	*C(28)	4.3591	7.0702	4.6229	-0.133	0.000
	*C(30)	3.7774	4.6757	4.9218	-0.003	0.000
	*As	2.5798	3.4332	2.6168	0.133	0.000
	*O(2)	3.4221	3.3927	1.2513	1.367	0.000

TABELA XIX - Continuação

Coordenadas dos Átomos Usados no Cálculo da Equação dos Planos, Distâncias dos Átomos ao Plano e Respectivos Desvios.

Plano No.	Átomo	X	Y	Z	Distância	ESD
7	C(31)	0.7222	3.6985	2.5730	0.000	0.000
	C(33)	-1.2523	4.6595	3.0321	0.000	0.000
	C(35)	-1.2496	2.9122	1.4627	0.000	0.000
	*C(32)	0.0126	4.6676	3.2350	0.047	0.000
	*C(34)	-2.0949	3.8506	2.2527	-0.088	0.000
	*C(36)	0.1072	2.7828	1.7403	-0.085	0.000
	*As	2.5798	3.4332	2.6168	0.072	0.000
	*O(2)	3.4221	3.3927	1.2513	1.177	0.000
8	As	2.5798	3.4332	2.6168	0.000	0.000
	O(2)	3.4221	3.3927	1.2513	0.000	0.000
	O'(1)	2.1006	4.7469	-0.9513	0.000	0.000
	*C	2.6818	4.6547	-1.8983	0.056	0.000
	*O(1)	2.3509	4.7647	-0.3000	-0.294	0.000

Coeficientes das Equações dos Planos

Plano No.	A	B	C	D
1	-0.5380	-0.5394	-0.6477	-2.8037
2	0.1085	0.5538	-0.8256	4.5253
3	0.8997	-0.2762	-0.3381	1.9409
4	-0.4936	-0.8411	-0.2210	-4.8194
5	-0.5929	-0.4740	-0.6510	-5.0815
6	0.8833	-0.3127	-0.3494	0.1574
7	0.1506	0.6607	-0.7354	0.6604
8	-0.4527	-0.8547	-0.2539	-4.7668

Ângulos Diedros Entre os Planos

Plano No.	Plano No.	Âng.Diedro	Plano No.	Plano No.	Âng.Diedro
1	2	79.8	3	5	-79.5
1	3	-83.3	3	6	2.4
1	4	30.4	3	7	78.4
1	5	4.9	3	8	-85.1
1	6	-85.4	4	5	33.4
1	7	87.8	4	6	-84.5
1	8	29.6	4	7	-62.1
2	3	77.1	4	8	3.1
2	4	-70.3	5	6	-81.5
2	5	77.8	5	7	85.6
2	6	77.8	5	8	33.0
2	7	8.4	6	7	79.4
2	8	-71.8	6	8	-87.5
3	4	-82.1	7	8	-63.5

OBS: 1. A equação do plano é da forma: A*X + B*Y + C*Z - D = 0, onde A,B,C e D são constantes e X, Y e Z são coordenadas ortogonalizadas.

2. Os átomos marcados com * não foram incluídos no cálculo da equação dos planos.

CAPÍTULO III

CONCLUSÕES

De posse dos resultados estruturais para os adutos trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido, p-nitrofenol · trifenilarsinóxido e difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido, podem ser feitas comparações entre os valores calculados a partir da relação:

$$R_{o-o} = R_o + 0{,}2784 \log (\Delta pka + 1) \qquad (3.1)$$

onde R_{o-o} e R_o são expressos em Å, R_o vale 2,376 Å e Δpka representa a diferença entre pka do ácido e do ácido conjugado à base envolvidos no aduto, desenvolvido por Lechat (1983).

O valor do pka do difenilcarbinol foi assumido igual ao do trifenilcarbinol apenas para efeito de comparação, uma vez que não foi encontrado na literatura.

Os valores correspondentes são apresentados na Tabela XX. Nota-se que apesar de ocorrer desordem nas estruturas cristalinas do trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido e do difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido, os desvios entre valores observados e calculados são para estas estruturas da mesma ordem que o desvio correspondente observado para a estrutura do p-nitrofenol · trifenilarsinóxido.

TABELA XX - *Valores de pka dos ácidos e das bases e valores das distâncias R_{o-o} observadas e calculadas em complexos formados por ligação de hidrogênio.*

Nome	Ácido	Base	Δpka	Distância obs. R_{o-o} (Å)	Distância calc. (Å)	desvio
p-nitrogenol·trifenilarsinóxido	7,15	1,01	6,14	2,555	2,614	-0,059
difenilcarbinol·trifenilfosfinóxido	12,9	-2,10	15,0	2,672	2,711	-0,045
trifenilcarbinol·difenilarsinóxido	12,9	1,01	11,89	2,72	2,685	0,040
						<0,05>

Estes resultados permitem confirmar a conclusão tirada por Lechat (1983) de que, para os adutos formados por ligação de hidrogênio forte ou média e onde os átomos doadores e aceptores são átomos de oxigênio, as distâncias R_{o-o} são satisfatoriamente reproduzidas quando são usados os valores de pka dos ácidos e das bases para caracterizarem a capacidade das espécies envolvidas no aduto de doarem ou aceitarem o próton.

Deve-se todavia, observar que os desvios ocorridos entre os valores observados e calculados para R_{o-o} são maiores que aqueles previstos por Lechat. Isto pode ser explicado pelo fato de que o ajuste que conduziu à relação (3.1), foi feito usando um conjunto muito reduzido de complexos.

Considera-se que esta última observação deve ser tomada como uma indicação de que um novo ajuste deve ser feito, para refinar os parâmetros envolvidos na relação (3.1).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No decorrer deste trabalho, várias observações foram feitas, entre as quais, as duas principais permitem apresentar as seguintes proposições para trabalhos futuros:

a) observou-se que a estrutura do aduto trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido, apresenta desordem. Levou-se em consideração esta desordem na elaboração do modelo estrutural, apresentado na Seção 2.3, porém através da técnica de difração de raios-X, não é possível caracterizar melhor o que ocorre no cristal. Pareceria ser oportuno, fazer crescer cristais maiores deste material, a fim de submetê-los a uma análise através de outras técnicas, tais como de cristalografia ótica;

b) observou-se ainda, que a relação entre distâncias R_{O-O} e Δpka necessita um novo ajuste, levando em consideração os dados novos disponíveis. Tal ajuste deveria ser feito usando resultados estruturais para um maior número de adutos, correspondentes a valores de Δpka ocorrendo no domínio de 0 a 8, o que implica na preparação e na análise por difração de raios-X de outros adutos formados por ligação de hidrogênio.

APÊNDICE I

OUTROS TÓPICOS DE DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

I.1- INTRODUÇÃO

Este apêndice tem por objetivo colocar algumas informações básicas sobre as técnicas utilizadas no estudo das estruturas descritas neste trabalho.

I.2- DETERMINAÇÃO DE DENSIDADE

A densidade dos compostos descritos neste trabalho foram determinadas pelo método do índice de refração do líquido de flotação (International Table, Vol. III, 1968).

Este método apresenta algumas vantagens como:

a) o problema de evaporação do solvente usado, não afeta a medida do índice de refração;

b) esta é efetuada rapidamente;

c) necessita-se de um volume mínimo (da ordem de 0,1 cm^3) para a medida.

Apesar das vantagens, o método não é o mais utilizado na prática. O principal motivo disto é o fato de não ser um método direto como os outros, pois implica em uma calibração preliminar.

Para este trabalho foi usada uma solução aquosa de iodeto de potássio, para a qual Lechat (1972) encontrou a expressão:

$$d = 5{,}685\ n - 6{,}574 \qquad (I.1)$$

onde d é a densidade a ser medida e n o índice de refração da solução de flotação. A expressão (I.1) caracteriza a relação entre o índice de refração e a densidade, e é válida no domínio de densidade 1,0 a 1,7 g/cm^3 e para temperaturas próximas de 20°C.

I.3- *REDUÇÃO DOS DADOS*

Em difração de raios-X mede-se as intensidades das ondas espalhadas, mas para a resolução da estrutura, são necessários os fatores de estrutura.

Dá-se o nome de redução de dados ao cálculo dos fatores de estrutura, a partir das intensidades medidas (Stout e Jensen, 1968).

Para essa redução de dados devem ser considerados alguns fatores que afetam as intensidades. Dentre eles, os principais são:

1) Fator de polarização (Buerger, 1970)

O fator de polarização é devido ao fato do feixe incidente procedente da fonte de raios-X, não ser polarizado, enquanto que o medido (difratado) torna-se polarizado. Como consequência, a intensidade da onda difratada é reduzida de um fator p, para os casos onde o feixe incidente é totalmente não polarizado. Esta redução é independente do método experimental usado e depende somente do ângulo θ de Bragg.

Para o difratômetro CAD-4 da Enraf-Nonius, que possui cristal monocromador, o fator de polarização é dado por

$$p = \left[(A)\ \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m} + (1 - A)\ \frac{\cos 2\theta_m + \cos^2 2\theta}{1 + \cos\ 2\theta_m} \right] \qquad (I.2)$$

onde A é uma constante que depende da mosaicidade do cristal monocromador, θ_m é o ângulo de Bragg do cristal monocromador (6,1° para radiação Mo) e θ é o ângulo de Bragg da difração. Normalmente usa-se A = 0,5.

2) Fator de Lorentz (Buerger, 1967)

Este fator leva em conta o fato dos pontos do retículo recíproco atravessarem com velocidades diferentes a esfera de Ewald. É dado por

$$L = \frac{1}{2\ \text{sen}\theta} \cdot \frac{1}{\cos\theta} = \frac{1}{\text{sen}\ 2\theta} \qquad (I.3)$$

Este é o fator de Lorentz utilizado para o caso do difratômetro CAD-4, mas ele varia dependendo do método utilizado na coleta de dados.

3) Fator de absorção

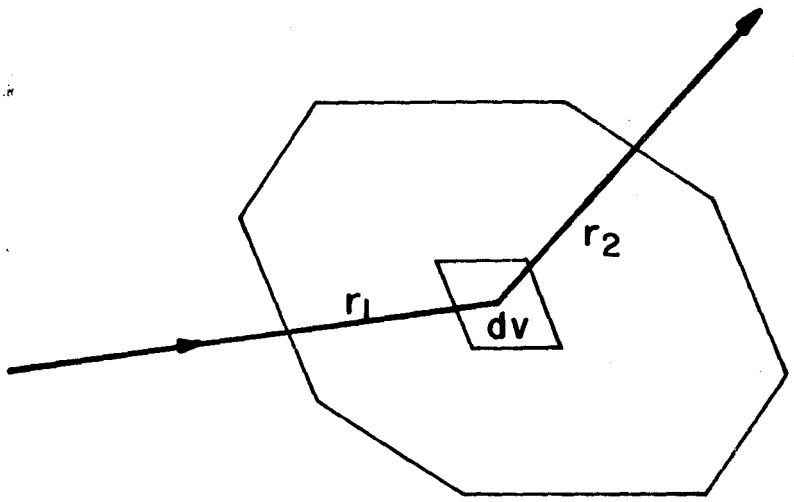
O fator de absorção está relacionado ao fato de que, em difração de raios-X, os feixes que passam através do cristal são parcialmente absorvidos.

A intensidade total transmitida é reduzida pelo fator $A(\underset{\sim}{h})$ (International Table, Vol. II, 1972), dado por:

$$A(\underset{\sim}{h}) = \frac{1}{V} \int_V \exp(-\mu R)\ dV \qquad (I.4)$$

onde V é o volume do cristal; μ é o coeficiente de absorção linear; $R(=r_1 + r_2)$ é o caminho total percorrido pelo feixe dentro do cristal.

O significado da equação (I.4) é mostrado no diagrama a seguir.



Como pode-se notar, há necessidade de saber o comprimento total do caminho percorrido pelo feixe de raios-X dentro do cristal, para tal é indispensável conhecer sua forma, dimensões macroscópicas e orientação em relação ao feixe incidente.

Correções por absorção foram desenvolvidas (International Table, Vol. II, 1972) para certos hábitos cristalinos, assim como funções empíricas para os casos em que não é possível determinar com exatidão as dimensões macroscópicas.

A partir dessas considerações, a redução de dados pode ser descrita pela expressão:

$$I(\underset{\sim}{h}) = K\ L\ p\ A(\underset{\sim}{h})\ |F(\underset{\sim}{h})|^2 \qquad (I.5)$$

onde:

$I(\underset{\sim}{h})$ = intensidade do feixe difratado (observado)

K = constante de proporcionalidade, tomada igual a 1 neste estágio

L = fator de Lorentz

p = fator de polarização

$F(\underset{\sim}{h})$ = fator de estrutura observado

$A(\underset{\sim}{h})$ = fator de absorção

I.4- OBTENÇÃO DOS FATORES DE TEMPERATURA ISOTRÓPICO MÉDIO E DE ESCALA

Os fatores de estrutura obtidos a partir da redução de dados estão em uma escala relativa, uma vez que as intensidades foram medidas na escala do detetor usado, entretanto, as expressões usadas na solução do problema da fase, utilizam os fatores de estrutura medidos em número de elétrons, havendo portanto, necessidade de ser encontrado um fator de escala para a conversão dos dados relativos em absolutos.

Quem primeiro postulou uma maneira de resolver o problema foi Wilson (1942) que estabeleceu um método gráfico, conhecido como gráfico de Wilson, que possibilita encontrar além do fator de escala, o fator de vibração térmica isotrópico médio. O método supõe que todos os átomos são iguais, e a partir disso, resulta que o valor da intensidade média absoluta (teórica) é dada, aproximadamente, por

$$\bar{I}_{abs} \simeq \sum_{1}^{N} f_{oi}^{2} \quad e^{-2B \operatorname{sen}^2\theta/\lambda^2} \tag{I.6}$$

onde N é o número total de átomos, f_{oi} é o fator de espalhamento atômico e B é o fator de temperatura isotrópico médio para todos os átomos.

Desde que ($\bar{I}_{abs}$) é proporcional à intensidade média medida numa escala relativa ($\bar{I}_{rel}$),

$$\bar{I}_{rel} = K \; \bar{I}_{abs} \tag{I.7}$$

portanto

$$\bar{I}_{rel} = e^{-2B \operatorname{sen}^2\theta/\lambda^2} \sum_{1}^{N} f_{oi}^{2} \tag{I.8}$$

Rearranjando esta expressão e tomando-se o logarítmo na

tural em ambos os termos, têm-se

$$\ell n \frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_{1}^{N} f_{oi}^{2}} = \ell n\ K - 2B\ sen^{2}\theta/\lambda^{2} \qquad (I.9)$$

A equação (I.9) representa a equação de uma reta. Logo, ao graficar $\ell n\ \bar{I}_{rel}/\sum^{N} f_{oi}^{2}$ contra $sen^{2}\theta/\lambda^{2}$, obtém-se uma reta onde o coeficiente angular é -2B e o coeficiente linear é ℓnk (Figura A.I.1).

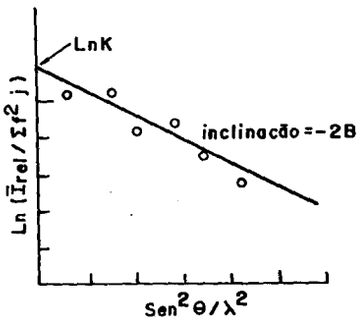


Fig. A.I.1 - Gráfico de Wilson para a determinação dos fatores de escala e temperatura isotrópico médio.

I.5- *RESOLUÇÃO DO PROBLEMA DA FASE*

O método escolhido para a resolução da primeira estrutura descrita neste trabalho, foi o método de multissolução da fórmula da tangente, usando o sistema SHELX-76 (Sheldrick, 1976)(Seção 1.2).

Para a segunda, utilizou-se Métodos Diretos (Woolfson, 1976), através do sistema de programas MULTAN (Gemain, Main e Woolfson, 1971) (método da aplicação múltipla da fórmula da tangente). A terceira e última estrutura descrita foi resolvida pelo método de Patterson (Patterson, 1934; Buerger, 1967). Uma vez

que o Capítulo I descreveu a aplicação dos Métodos Diretos, descreve-se aqui, sucintamente o Método de Patterson.

Em 1934, A.L. Patterson publicou um trabalho teórico, no qual define uma função $P(u,v,w) \equiv P(\underset{\sim}{u})$, tal que

$$P(\underset{\sim}{u}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} |F(hk\ell)|^2 \exp\left[2\pi i \, (\underset{\sim}{h} \cdot \underset{\sim}{u})\right] \qquad (I.10)$$

onde u, v e w são pontos do espaço de Patterson, definidos como: $u = x_i - x_j$; $v = y_i - y_j$ e $w = z_i - z_j$. Se u, v e w forem máximos da função de Patterson, então (x_i, y_i, z_i) e (x_j, y_j, z_j) serão as coordenadas do i-ésimo e j-ésimo átomo respectivamente.

A identificação das diferenças em coordenadas em $P(\underset{\sim}{u})$ como as componentes de vetores permitem uma descrição concisa da localização de picos de alta densidade na função de Patterson.

O método de Patterson é muito usado na determinação da posição de átomos pesados na cela unitária.

A importância do método é que os vetores entre os átomos pesados da estrutura aparecem com pesos altos, destacando-se bastante dos outros picos provenientes de vetores entre os átomos pesado-leves e leve-leves. É este o fato que permite reconhecer o vetor entre átomos pesados em uma Patterson, e daí inferir suas posições. Todo este processo é realizado sem que seja preciso adicionar informações sobre as fases das reflexões.

I.6- NOÇÕES DE REFINAMENTO POR MÍNIMOS QUADRADOS

Todo método de refinamento baseado no princípio de mínimos quadrados (Stout e Jensen, 1968) é poderoso e geral.

Seja f uma função com n variáveis $x_1, x_2, \ldots, x_n$, o valor de qualquer ponto deste espaço é determinado pela posição $x_1, x_2, \ldots, x_n$ e pelos parâmetros independentes $p_1, p_2, \ldots, p_n$.

Assim,

$$f = p_1x_1 + p_2x_2 \ldots + p_nx_n \qquad (I.11)$$

Se os valores da função são medidos em m pontos diferentes ($m > n$), o princípio de mínimos quadrados afirma que: os melhores valores para os parâmetros p_1, p_2, p_3, ..., p_n são aqueles que minimizam a soma dos quadrados das diferenças, adequadamente pesados entre os valores observados e calculados da função, para todos os pontos observacionais. Assim, a quantidade a ser minimizada e dada por:

$$D = \sum_{r=1}^{m} w_r(f_{obs} - f_{calc})^2 \qquad (I.12)$$

onde w é o peso designado para uma observação, f_{obs} é um dos valores observados da função e, f_{calc} é o valor calculado correspondente. Um melhor ajuste, é obtido considerando os parâmetros p como variáveis que podem ser ajustadas para minimizar D.

A minimização é efetuada diferenciando o lado direito da equação (I.12) em relação a cada um dos parâmetros e este conjunto de derivadas é igualado a zero. Isto fornece

$$\sum_{r=1}^{m} w_r(f_{obs} - f_{calc}) \frac{\partial f_{calc}}{\partial p_j} = 0 \quad (j = 1, 2, 3, \ldots, n) \qquad \ldots(I.13)$$

que é um conjunto de m equações em n incógnitas chamadas de "equações normais".

O que se tem na realidade são m equações observacionais com a forma da equação (I.11), uma para cada observação.

Efetuando as derivadas parciais $\partial f_{cr}/\partial p_j$ para cada uma das m equações observacionais e substituindo na equação (I.13) obtém-se as n equações normais:

$$\sum_{r=1}^{m} w_r(f_{or} - x_{r1}\, p_1 - x_{r2}\, p_2 - \cdots - x_{rn}\, p_n)\, x_{r1} = 0$$

$$\sum_{r=1}^{m} w_r(f_{or} - x_{r1}\, p_1 - x_{r2}\, p_2 - \cdots - x_{rn}\, p_n)\, x_{r2} = 0$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\sum_{r=1}^{m} w_r(f_{or} - x_{r1}\, p_1 - x_{r2}\, p_2 - \cdots - x_{rn}\, p_n)\, x_{rn} = 0$$

... (I.14)

Desenvolvendo e rearranjando (I.14), obtém-se:

$$\sum_{r=1}^{m} w_r\, x_{r1}^2\, p_1 + \sum_{r=1}^{m} w_r\, x_{r1}\, x_{r2}\, p_2 + \cdots + \sum_{r=1}^{m} w_r\, x_{r1}\, x_{rn}\, p_n = \sum_{r=1}^{m} w_r\, f_{or}\, x_{r1}$$

$$\sum_{r=1}^{m} w_r\, x_{r1}\, x_{r2}\, p_1 + \sum_{r=1}^{m} w_r\, x_{r2}^2\, p_2 + \cdots + \sum_{r=1}^{m} w_r\, x_{r2}\, x_{rn}\, p_n = \sum_{r=1}^{m} w_r\, f_{or}\, x_{r2}$$

$$\vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots \qquad\qquad \vdots$$

$$\sum_{r=1}^{m} w_r\, x_{r1}\, x_{rn}\, p_1 + \sum_{r=1}^{m} w_r\, x_{r2}\, x_{rn}\, p_2 + \cdots + \sum_{r=1}^{m} w_r\, x_{rn}^2\, p_n = \sum_{r=1}^{m} w_r\, f_{or}\, x_{rn}$$

... (I.15)

A solução deste sistema a n equações, resulta no melhor valor dos parâmetros p_j, em se tratando de mínimos quadrados.

Se as equações observacionais não são lineares em relação aos p's, as equações normais também não o serão. Nestes casos há necessidade de linearizá-las. Isto é feito desenvolvendo a função em séries de Taylor.

$$\begin{aligned} f(p_1,p_2,\cdots,p_n) &= f(a_1,a_2,\cdots,a_n) + \frac{\partial f(a_1,a_2,\cdots,a_n)}{\partial p_1}(p_1-a_1) + \cdots \\ &\quad + \frac{\partial f(a_1,a_2,\cdots,a_n)}{\partial p_n}(p_n-a_n) \\ &= f(a_1,a_2,\cdots,a_n) + \frac{\partial f(a_1,a_2,\cdots,a_n)}{\partial p_1}\,\Delta p_1 + \cdots \\ &\quad + \frac{\partial f(a_1,a_2,\cdots,a_n)}{\partial p_n}\,\Delta p_n \end{aligned} \qquad (I.16)$$

onde os termos em Δp_j com potência $\geqslant 2$ foram abandonados. Os a_j

são valores aproximados de p_j, $f(a_1, a_2, \quad , a_n)$,

$$\frac{\partial f(a_1, a_2, \cdots, a_n)}{\partial p_1} \cdots \frac{\partial f(a_1, a_2, a_n)}{\partial p_n}$$

são as funções e suas derivadas calculadas nesses valores aproximados.

Aplicando o processo de mínimos quadrados sobre as equações lineares (I.16) serão obtidos valores para as quantidades p_j, tal que os $a_j' = a_j + p_j$ são melhores aproximações para os parâmetros p_j do que os iniciais a_j's. Pelo fato da série ter sido truncada em p_j com expoente unitário e consequentemente todos termos p_j com expoentes maiores do que 1 terem sido desprezados, os cálculos devem ser repetidos, usando-se os valores do último ciclo de refinamento como entrada para o ciclo seguinte. O processo iterativo será completo quando não existir variação significante nos parâmetros, entre dois ciclos sucessivos.

Para o refinamento dos parâmetros atômicos a função a ser minimizada é

$$D = \sum_{hk\ell} w_{hk\ell}(|F_o| - |F_c|)^2 \qquad (I.17)$$

onde $\sum_{hk\ell}$ é a soma feita sobre todo o conjunto de planos $(hk\ell)$ cristalograficamente independentes e $w(hk\ell)$ representa o peso atribuído a cada reflexão.

APÊNDICE II

FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS FINAIS PARA OS COMPLEXOS p-NITROFENOL · TRIFENILARSINÓXIDO; DIFENILCARBINOL · TRIFENILFOSFINÓXIDO E TRIFENILCARBINOL · TRIFENILFOSFINÓXIDO

TABELA A.II.1 - *Fatores de estrutura observados e calculados para o p-nitrofenol · trifenilarsinóxido.*

PAGE 1

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

K=	0 L=	0	8	120	118	5	119	203	-5	436	460	1	147	166	7	88	145
2	168	142	9	193	97	6	130	40	-4	445	415	2	457	449	8	109	47
4	468	474	K=	7 L=	0	7	131	129	-3	670	673	3	80	84	9	82	194
6	448	489	1	891	868	K=	14 L=	0	-2	170	154	4	310	298	K=	9 L=	1
8	106	164	2	168	151	0	203	172	-1	79	69	5	545	587	-9	89	118
K=	1 L=	0	3	86	75	1	174	131	0	607	603	6	135	120	-8	162	115
1	1082	1269	4	258	239	2	91	90	1	427	406	7	246	234	-7	120	117
2	156	150	5	362	388	3	111	78	2	426	387	8	103	225	-6	157	194
3	218	210	6	75	112	4	82	111	3	618	631	9	126	61	-5	242	224
4	574	558	7	328	319	5	90	20	4	313	315	K=	6 L=	1	-4	355	378
5	407	405	8	118	8	6	176	148	5	84	83	-9	111	102	-3	241	244
6	93	95	9	129	75	K=	15 L=	0	6	312	340	-8	155	115	-2	108	119
7	306	301	K=	8 L=	0	1	255	178	7	112	162	-7	124	73	-1	540	535
8	172	104	0	301	276	2	115	97	8	128	120	-6	267	241	0	240	253
9	86	35	1	341	341	3	117	100	9	170	138	-5	356	379	1	421	437
K=	2 L=	0	2	220	218	4	119	80	K=	3 L=	1	-4	249	283	2	405	405
0	958	1053	3	173	169	5	166	96	-9	190	200	-3	742	775	3	135	252
1	877	966	4	95	119	6	126	70	-8	124	145	-2	356	359	4	317	326
2	611	607	5	96	28	K=	16 L=	0	-7	277	303	-1	108	62	5	211	261
3	804	800	6	390	419	0	167	121	-6	150	209	0	62	54	6	124	175
4	140	149	7	127	127	1	135	77	-5	124	109	1	621	655	7	176	148
5	78	84	8	128	113	2	104	81	-4	95	141	2	178	163	8	72	83
6	396	419	9	136	104	3	173	114	-3	117	64	3	486	504	K=	10 L=	1
7	109	104	K=	9 L=	0	4	131	53	-2	696	670	4	163	194	-8	113	121
8	110	87	1	227	275	5	136	99	-1	470	463	5	116	153	-7	124	101
9	196	200	2	139	176	K=	17 L=	0	0	167	172	6	186	176	-6	214	229
K=	3 L=	0	3	99	157	1	56	58	1	1508	1770	7	177	114	-5	133	174
1	215	210	4	414	372	2	86	145	2	82	25	8	138	96	-4	102	35
2	795	781	5	362	373	3	129	60	3	435	422	9	190	207	-3	96	36
3	160	140	6	85	58	4	76	123	4	211	249	K=	7 L=	1	-2	399	418
4	1032	1014	7	180	232	K=	0 L=	1	5	490	486	-9	126	52	-1	98	122
5	284	309	8	160	145	-9	80	155	6	53	119	-8	182	94	0	401	432
6	96	73	9	96	82	-7	167	138	7	283	293	-7	113	72	1	160	137
7	150	105	K=	10 L=	0	-5	693	700	8	71	87	-6	202	271	2	116	135
8	97	184	0	414	403	-3	702	696	9	83	46	-5	66	77	3	169	204
9	107	21	1	90	98	-1	84	53	K=	4 L=	1	-4	562	573	4	337	299
K=	4 L=	0	2	94	89	1	746	771	-9	176	24	-3	293	293	5	55	90
0	2136	3098	3	351	420	3	315	313	-8	234	216	-2	427	441	6	214	221
1	520	515	4	101	25	5	468	476	-7	119	102	-1	55	53	7	122	58
2	372	346	5	179	187	7	288	315	-6	429	417	0	439	425	8	132	96
3	622	638	6	88	203	9	283	265	-5	149	137	1	396	377	K=	11 L=	1
4	227	252	7	116	42	K=	1 L=	1	-4	73	81	2	721	689	-8	111	60
5	439	482	8	73	68	-9	116	46	-3	69	41	3	132	102	-7	216	255
6	100	33	K=	11 L=	0	-8	101	103	-2	485	471	4	251	302	-6	122	117
7	104	128	1	122	142	-7	68	121	-1	358	367	5	102	82	-5	115	91
8	110	80	2	267	300	-6	81	168	0	1383	1535	6	100	55	-4	108	108
9	275	254	3	102	71	-5	86	99	1	740	739	7	113	107	-3	322	339
K=	5 L=	0	4	335	315	-4	996	981	2	41	49	8	230	232	-2	132	100
1	578	553	5	57	67	-3	576	523	3	219	231	9	127	64	-1	483	481
2	227	243	6	121	121	-2	1575	1815	4	532	529	K=	8 L=	1	0	102	140
3	131	67	7	45	49	-1	428	413	5	275	273	-9	139	118	1	190	229
4	645	644	8	156	122	0	281	261	6	440	439	-8	31	21	2	92	28
5	113	171	K=	12 L=	0	1	581	578	7	71	138	-7	51	88	3	74	21
6	87	35	0	243	210	2	1176	1211	8	105	159	-6	125	168	4	128	65
7	144	128	1	90	114	3	138	154	9	126	34	-5	552	554	5	331	379
8	123	172	2	110	45	4	440	432	K=	5 L=	1	-4	128	196	6	116	94
9	55	33	3	309	301	5	145	182	-9	151	178	-3	490	499	7	150	151
K=	6 L=	0	4	57	108	6	169	187	-8	83	111	-2	53	76	8	48	67
0	1970	2192	5	217	278	7	104	99	-7	290	282	-1	202	199	K=	12 L=	1
1	133	121	6	184	233	8	365	351	-6	110	121	0	521	521	-8	140	132
2	250	266	7	66	45	9	119	44	-5	115	162	1	971	957	-7	109	53
3	197	184	K=	13 L=	0	K=	2 L=	1	-4	485	500	2	84	64	-6	281	232
4	134	83	1	139	190	-9	101	104	-3	587	593	3	672	668	-5	309	301
5	254	283	2	203	204	-8	178	249	-2	688	647	4	244	248	-4	103	186
6	371	370	3	112	65	-7	113	55	-1	1030	1075	5	126	90	-3	47	81
7	111	66	4	136	162	-6	242	258	0	685	677	6	113	143	-2	414	407

TABELA A.II.1 - *Continuação*

PAGE 2

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

-1	64	29	K=	17	L=	1	-4	745	768	2	75	74	8	127	95	4	192	156	
0	250	250	-4	135		83	-3	265	238	3	485	478	K=	10	L=	2	5	124	107
1	245	223	-3	75		88	-2	584	565	4	709	721	-8	160	114	6	128	72	
2	105	81	-2	122		94	-1	409	416	5	100	127	-7	128	171	7	147	118	
3	181	184	-1	185		187	0	1254	1382	6	359	350	-6	113	158	K=	14	L=	2
4	143	199	0	128		56	1	708	674	7	118	120	-5	379	360	-7	136	87	
5	118	113	1	56		49	2	952	938	8	106	9	-4	99	26	-6	149	107	
6	174	166	2	139		102	3	133	125	9	160	109	-3	365	384	-5	116	17	
7	128	48	3	143		54	4	82	69	K=	7	L=	2	-2	246	253	-4	123	97
K=	13	L=	1	4		59	5	93	87	-9	234	180	-1	289	316	-3	141	80	
-7	107	115	K=	0	L=	2	6	174	207	-8	42	83	0	234	210	-2	318	331	
-6	129	150	-8	105		135	7	111	98	-7	297	300	1	299	300	-1	113	91	
-5	32	119	-6	302		295	8	359	356	-6	96	48	2	94	96	0	156	207	
-4	185	185	-4	82		108	9	63	41	-5	75	2	3	447	443	1	119	150	
-3	159	175	-2	1532		1958	K=	4	L=	2	-4	81	115	4	96	105	2	88	113
-2	56	64	0	862		902	-9	135	100	-3	270	266	5	148	105	3	116	87	
-1	91	168	2	879		880	-8	126	122	-2	228	239	6	132	93	4	139	97	
0	28	96	4	1094		1122	-7	315	340	-1	995	998	7	177	69	5	130	83	
1	108	36	6	624		677	-6	96	59	0	469	448	8	133	59	6	33	150	
2	192	177	8	114		95	-5	555	602	1	384	396	K=	11	L=	2	K=	15	L= 2
3	107	63	K=	1	L=	2	-4	202	198	2	104	60	-8	131	78	-6	77	80	
4	66	186	-9	201		195	-3	634	620	3	567	568	-7	119	33	-5	33	57	
5	107	90	-8	122		118	-2	143	142	4	164	165	-6	288	267	-4	129	123	
6	122	56	-7	351		308	-1	575	564	5	353	362	-5	108	123	-3	221	240	
7	117	128	-6	134		143	0	486	478	6	153	105	-4	352	339	-2	43	132	
K=	14	L=	1	-5		60	116	1	68	53	7	234	237	-3	104	74	-1	200	250
-7	129	78	-4	569		545	2	173	172	8	152	17	-2	125	76	0	103	90	
-6	47	46	-3	99		102	3	646	641	9	196	123	-1	44	100	1	85	89	
-5	169	189	-2	281		277	4	361	378	K=	8	L=	2	0	213	228	2	92	136
-4	120	106	-1	1058		1137	5	219	220	-9	130	65	1	83	108	3	124	94	
-3	139	196	0	650		660	6	223	235	-8	338	254	2	474	517	4	129	27	
-2	121	66	1	164		155	7	198	216	-7	140	89	3	99	76	5	146	123	
-1	110	73	2	371		357	8	59	99	-6	279	237	4	129	123	K=	16	L=	2
0	127	68	3	1003		969	9	302	235	-5	281	279	5	151	141	-5	183	128	
1	228	243	4	112		72	K=	5	L=	2	-4	306	332	6	124	111	-4	126	54
2	112	72	5	564		620	-9	204	105	-3	383	393	7	127	34	-3	136	102	
3	212	199	6	88		114	-8	110	82	-2	599	611	8	90	162	-2	122	232	
4	126	111	7	80		103	-7	180	152	-1	292	304	K=	12	L=	2	-1	95	122
5	56	31	8	50		213	-6	402	404	0	511	496	-8	35	136	0	76	57	
6	153	70	9	159		124	-5	93	125	1	318	328	-7	130	92	1	207	154	
K=	15	L=	1	K=	2	L=	2	-4	369	383	2	269	279	-6	109	4	2	125	20
-6	138	96	-9	61		92	-3	171	154	3	83	80	-5	214	227	3	73	118	
-5	126	58	-8	187		214	-2	78	31	4	289	331	-4	187	180	4	136	138	
-4	170	170	-7	179		210	-1	176	168	5	147	117	-3	176	131	5	166	75	
-3	141	155	-6	212		247	0	201	199	6	266	277	-2	88	53	K=	17	L=	2
-2	30	166	-5	244		278	1	166	151	7	114	103	-1	182	204	-4	153	144	
-1	123	103	-4	324		334	2	764	755	8	134	61	0	74	143	-3	145	68	
0	171	158	-3	1222		1240	3	574	561	9	137	97	1	398	405	-2	92	50	
1	116	121	-2	215		198	4	295	302	K=	9	L=	2	2	81	30	-1	121	89
2	172	234	-1	784		807	5	313	345	-9	58	96	3	377	431	0	180	160	
3	143	25	0	727		738	6	112	162	-8	117	27	4	255	219	1	175	33	
4	181	102	1	1049		1029	7	137	65	-7	270	288	5	74	89	2	180	161	
5	128	106	2	103		78	8	183	184	-6	177	172	6	109	75	3	134	67	
6	131	74	3	241		265	9	127	65	-5	54	79	7	133	155	4	134	95	
K=	16	L=	1	4	689	677	K=	6	L=	2	-4	327	350	K=	13	L=	2	K=	0 L= 3
-5	59	98	5	253		260	-9	135	57	-3	502	519	-7	67	162	-9	105	60	
-4	127	47	6	294		269	-8	293	239	-2	156	145	-6	130	104	-7	405	432	
-3	116	122	7	151		176	-7	127	77	-1	511	518	-5	123	96	-5	372	370	
-2	166	153	8	58		97	-6	52	64	0	73	73	-4	159	154	-3	339	323	
-1	113	5	9	147		199	-5	394	414	1	218	224	-3	165	178	-1	1385	1593	
0	194	162	K=	3	L=	2	-4	107	127	2	431	469	-2	112	48	1	1784	2252	
1	155	82	-9	137		23	-3	125	116	3	141	165	-1	273	289	3	355	355	
2	63	32	-8	183		207	-2	702	690	4	108	84	0	224	241	5	445	463	
3	155	175	-7	193		211	-1	473	453	5	244	273	1	87	127	7	337	398	
4	173	84	-6	356		373	0	276	276	6	181	147	2	143	163	9	118	33	
5	59	69	-5	91		154	1	249	257	7	119	58	3	153	156	K=	1	L=	3

PAGE 3

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

-9	189	141	-3	242	234	3	84	94	-6	92	122	-2	133	111	-2	648	[illegible]		
-8	163	130	-2	611	585	4	94	174	-5	116	137	-1	147	125	-1	[illegible]	[illegible]		
-7	109	95	-1	100	124	5	35	125	-4	104	65	0	196	161	0	362	296		
-6	464	505	0	537	523	6	158	246	-3	346	380	1	101	102	1	482	495		
-5	93	75	1	712	704	7	121	164	-2	102	43	2	183	209	2	811	802		
-4	754	728	2	315	330	8	218	204	-1	464	463	3	131	110	3	630	619		
-3	557	550	3	250	248	9	130	72	0	153	172	4	181	51	4	425	401		
-2	172	168	4	781	772	K=	8	L=	3	1	95	8	5	165	68	5	372	389	
-1	871	861	5	147	215	-9	120	60	2	101	52	K=	16	L=	3	6	102	[illegible]	
0	1297	1403	6	276	300	-8	76	140	3	520	514	-5	132	97	7	92	149		
1	876	873	7	110	67	-7	150	228	4	113	64	-4	137	110	8	192	176		
2	912	900	8	122	165	-6	83	66	5	113	122	-3	56	60	9	125	53		
3	276	297	9	125	66	-5	467	481	6	116	19	-2	122	147	K=	3	L=	4	
4	161	188	K=	5	L=	3	-4	126	131	7	134	116	-1	70	46	-9	130	95	
5	398	405	-9	210	180	-3	152	202	K=	12	L=	3	0	125	11	-8	81	184	
6	381	389	-8	119	123	-2	97	83	-8	179	138	1	167	126	-7	57	33		
7	98	55	-7	184	204	-1	621	624	-7	136	103	2	127	56	-6	330	373		
8	283	246	-6	254	239	0	326	327	-6	45	13	3	113	92	-5	223	242		
9	110	88	-5	227	208	1	488	487	-5	134	188	4	95	126	-4	397	389		
K=	2	L=	3	-4	341	357	2	100	74	-4	199	254	K=	17	L=	3	-3	237	198
-9	139	103	-3	856	840	3	207	208	-3	113	67	-4	138	71	-2	876	850		
-8	321	323	-2	226	236	4	349	365	-2	354	376	-3	134	161	-1	192	174		
-7	199	276	-1	414	417	5	188	190	-1	213	206	-2	131	42	0	1062	1072		
-6	119	151	0	554	527	6	93	66	0	46	26	-1	134	146	1	261	258		
-5	359	403	1	328	331	7	216	273	1	146	179	0	167	39	2	801	782		
-4	138	140	2	728	720	8	115	118	2	200	169	1	126	44	3	284	264		
-3	226	218	3	626	609	K=	9	L=	3	3	108	88	2	94	105	4	148	127	
-2	1196	1209	4	120	100	-9	59	144	4	151	201	3	127	123	5	95	120		
-1	662	641	5	293	285	-8	124	26	5	113	124	K=	0	L=	4	6	376	418	
0	646	633	6	153	158	-7	95	213	6	120	141	-8	156	172	7	137	71		
1	791	775	7	152	116	-6	334	331	7	136	85	-6	93	101	8	179	201		
2	282	266	8	188	103	-5	77	76	K=	13	L=	3	-4	825	844	9	98	69	
3	422	408	9	224	119	-4	138	139	-7	33	86	-2	640	598	K=	4	L=	4	
4	873	889	K=	6	L=	3	-3	445	440	-6	208	176	0	64	80	-9	124	155	
5	295	302	-9	104	99	-2	34	85	-5	116	115	2	1005	999	-8	41	78		
6	293	331	-8	174	160	-1	313	312	-4	130	170	4	716	726	-7	311	341		
7	258	211	-7	308	338	0	420	433	-3	165	192	6	376	401	-6	153	42		
8	213	213	-6	102	55	1	261	260	-2	152	50	8	370	425	-5	315	350		
9	123	61	-5	286	284	2	274	295	-1	124	145	K=	1	L=	4	-4	79	97	
K=	3	L=	3	-4	155	185	3	274	320	0	301	294	-9	171	216	-3	102	60	
-9	311	323	-3	287	296	4	148	141	1	124	46	-8	137	65	-2	424	412		
-8	133	84	-2	91	143	5	272	244	2	212	182	-7	296	296	-1	916	978		
-7	156	134	-1	889	900	6	188	205	3	83	82	-6	239	276	0	218	218		
-6	159	197	0	111	103	7	75	27	4	95	113	-5	333	320	1	1075	1057		
-5	221	227	1	901	896	8	142	91	5	117	160	-4	470	443	2	171	177		
-4	241	216	2	21	69	K=	10	L=	3	6	147	84	-3	970	969	3	65	58	
-3	354	358	3	357	343	-8	221	233	K=	14	L=	3	-2	758	713	4	287	329	
-2	106	72	4	92	126	-7	125	49	-7	78	156	-1	577	597	5	352	337		
-1	446	432	5	277	238	-6	113	78	-6	133	76	0	259	260	6	169	150		
0	148	140	6	134	82	-5	182	235	-5	207	188	1	938	952	7	283	268		
1	247	251	7	278	254	-4	128	111	-4	118	116	2	779	745	8	165	115		
2	382	376	8	119	23	-3	165	110	-3	67	164	3	578	599	9	164	88		
3	701	695	9	130	95	-2	407	455	-2	110	106	4	85	92	K=	5	L=	4	
4	401	393	K=	7	L=	3	-1	93	134	-1	115	187	5	436	428	-9	173	146	
5	666	678	-9	169	57	0	136	141	0	87	72	6	184	186	-8	285	277		
6	116	42	-8	133	101	1	90	91	1	199	151	7	255	237	-7	182	206		
7	123	54	-7	95	105	2	181	192	2	178	89	8	114	120	-6	278	267		
8	118	96	-6	425	434	3	68	40	3	118	146	9	167	165	-5	228	243		
9	145	144	-5	80	70	4	393	352	4	119	20	K=	2	L=	4	-4	67	[illegible]	
K=	4	L=	3	-4	537	567	5	115	59	5	129	35	-9	43	25	-3	258	310	
-9	119	23	-3	83	66	6	122	126	6	183	79	-8	192	211	-2	325	319		
-8	335	353	-2	315	291	7	138	70	K=	15	L=	3	-7	379	391	-1	312	325	
-7	177	114	-1	358	341	8	189	78	-6	161	157	-6	48	139	0	567	570		
-6	93	43	0	965	955	K=	11	L=	3	-5	130	77	-5	219	218	1	45	47	
-5	68	86	1	84	130	-8	89	60	-4	173	144	-4	256	272	2	357	357		
-4	326	348	2	414	418	-7	124	117	-3	136	48	-3	36	34	3	382	370		

TABELA A.II.1 - *Continuação*

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

4	90	97	-8	91	119	5	190	146	-9	118	104	6	104	59	-7	116	89
5	271	274	-7	116	104	6	150	60	-7	104	33	7	288	232	-6	337	352
6	375	371	-6	123	183	7	242	149	-5	466	458	8	120	44	-5	128	125
7	147	124	-5	266	302	K=	13 L=	4	-3	827	809	9	214	222	-4	164	191
8	158	107	-4	171	202	-7	59	60	-1	953	957	K=	4 L=	5	-3	340	341
9	166	130	-3	375	390	-6	86	148	1	793	753	-9	70	23	-2	452	423
K=	6 L=	4	-2	228	257	-5	174	197	3	570	552	-8	118	97	-1	108	79
-9	64	45	-1	308	299	-4	113	79	5	707	731	-7	171	193	0	607	628
-8	182	150	0	495	499	-3	166	225	7	94	130	-6	314	300	1	86	66
-7	176	213	1	348	378	-2	165	154	9	167	56	-5	90	85	2	79	77
-6	116	86	2	352	361	-1	192	203	K=	1 L=	5	-4	830	817	3	534	536
-5	333	362	3	300	308	0	107	89	-9	101	142	-3	235	230	4	362	316
-4	373	376	4	103	102	1	186	197	-8	206	281	-2	209	234	5	107	49
-3	226	243	5	112	98	2	104	64	-7	181	156	-1	107	112	6	305	303
-2	219	235	6	193	212	3	135	117	-6	370	400	0	139	114	7	31	24
-1	432	416	7	125	64	4	61	97	-5	535	526	1	299	299	8	152	65
0	284	274	8	130	69	5	110	138	-4	656	582	2	461	463	K=	8 L=	5
1	368	364	K=	10 L=	4	6	179	136	-3	441	415	3	87	92	-9	196	126
2	820	847	-8	104	72	K=	14 L=	4	-2	491	488	4	312	322	-8	120	28
3	93	104	-7	288	252	-6	111	54	-1	276	250	5	259	241	-7	343	332
4	375	411	-6	112	103	-5	154	25	0	834	839	6	107	64	-6	115	129
5	176	126	-5	300	280	-4	170	271	1	388	342	7	71	90	-5	195	249
6	189	228	-4	231	260	-3	121	114	2	531	505	8	233	216	-4	431	443
7	183	220	-3	157	122	-2	221	286	3	485	505	9	131	70	-3	299	303
8	233	224	-2	351	364	-1	115	86	4	323	354	K=	5 L=	5	-2	89	78
9	132	107	-1	613	619	0	115	70	5	102	76	-9	155	152	-1	701	735
K=	7 L=	4	0	130	123	1	159	109	6	537	550	-8	146	173	0	293	293
-9	184	196	1	567	581	2	197	237	7	165	182	-7	116	59	1	324	327
-8	62	90	2	195	254	3	111	107	8	119	31	-6	122	155	2	74	87
-7	153	119	3	101	24	4	187	103	9	129	80	-5	477	514	3	335	338
-6	87	33	4	108	83	5	33	43	K=	2 L=	5	-4	297	288	4	69	58
-5	420	421	5	197	172	6	160	76	-9	61	68	-3	448	446	5	178	235
-4	76	101	6	116	124	K=	15 L=	4	-8	99	83	-2	289	298	6	113	82
-3	636	622	7	212	182	-6	48	81	-7	259	249	-1	74	46	7	199	169
-2	91	85	8	117	81	-5	47	87	-6	289	286	0	463	464	8	139	67
-1	410	409	K=	11 L=	4	-4	128	30	-5	248	253	1	565	584	K=	9 L=	5
0	133	129	-8	156	190	-3	246	254	-4	1073	1064	2	503	486	-9	233	182
1	438	439	-7	123	29	-2	102	148	-3	403	410	3	248	278	-8	179	131
2	137	187	-6	195	203	-1	124	114	-2	545	531	4	85	174	-7	139	100
3	471	481	-5	172	194	0	116	126	-1	545	526	5	130	225	-6	284	241
4	94	13	-4	185	178	1	92	128	0	468	449	6	294	288	-5	303	345
5	374	361	-3	107	118	2	120	26	1	693	682	7	191	169	-4	173	153
6	112	64	-2	341	343	3	199	187	2	312	295	8	141	64	-3	345	399
7	116	121	-1	108	18	4	130	53	3	228	252	9	117	152	-2	345	349
8	127	63	0	422	447	5	48	77	4	433	412	K=	6 L=	5	-1	97	124
K=	8 L=	4	1	81	24	K=	16 L=	4	5	367	353	-9	128	99	0	503	508
-9	130	59	2	106	75	-5	48	135	6	91	91	-8	140	147	1	95	109
-8	181	196	3	86	44	-4	185	138	7	124	140	-7	179	179	2	173	208
-7	103	115	4	117	123	-3	130	60	8	210	162	-6	77	56	3	224	293
-6	98	137	5	126	121	-2	129	148	9	123	62	-5	218	209	4	110	195
-5	191	236	6	225	208	-1	89	151	K=	3 L=	5	-4	220	248	5	110	109
-4	523	538	7	130	52	0	100	34	-9	231	225	-3	377	394	6	117	164
-3	75	131	K=	12 L=	4	1	32	102	-8	41	112	-2	83	64	7	100	109
-2	442	449	-8	130	77	2	125	113	-7	229	297	-1	590	568	8	130	75
-1	135	181	-7	205	161	3	130	56	-6	105	144	0	167	187	K=	10 L=	5
0	165	173	-6	122	57	4	113	100	-5	484	503	1	465	467	-8	129	91
1	379	388	-5	195	182	K=	17 L=	4	-4	576	555	2	430	440	-7	232	177
2	731	705	-4	126	182	-4	188	101	-3	357	386	3	213	225	-6	159	143
3	201	212	-3	137	140	-3	131	96	-2	451	413	4	196	171	-5	70	161
4	307	306	-2	106	60	-2	33	120	-1	70	28	5	379	368	-4	453	433
5	186	216	-1	274	284	-1	124	58	0	539	539	6	62	97	-3	104	15
6	128	70	0	183	231	0	220	174	1	338	355	7	209	202	-2	323	312
7	113	10	1	266	248	1	181	62	2	318	309	8	90	67	-1	257	297
8	156	134	2	347	350	2	58	54	3	436	456	K=	7 L=	5	0	203	224
K=	9 L=	4	3	112	101	3	211	107	4	134	164	-9	128	48	1	173	195
-9	163	123	4	115	81	K=	0 L=	5	5	101	192	-8	215	233	2	481	477

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

3	108	67	-6	187	171	-6	268	256	1	150	144	-9	148	82	K=	13 L=	5
4	92	94	-5	59	84	-5	61	115	2	129	123	-8	134	265	-7	131	92
5	117	99	-4	125	28	-4	739	728	3	150	169	-7	89	100	-6	191	133
6	118	9	-3	44	78	-3	709	666	4	487	510	-6	117	76	-5	179	214
7	142	54	-2	231	237	-2	111	57	5	87	88	-5	286	253	-4	153	164
K=	11 L=	5	-1	108	142	-1	583	594	6	151	217	-4	26	68	-3	211	193
-8	48	61	0	184	204	0	497	488	7	156	156	-3	259	225	-2	127	94
-7	56	25	1	115	56	1	188	467	8	125	47	-2	353	386	-1	65	62
-6	118	121	2	116	69	2	560	578	K=	6 L=	6	-1	77	93	0	172	192
-5	195	193	3	204	93	3	161	162	-9	87	125	0	258	259	1	287	310
-4	109	105	4	207	145	4	91	89	-8	123	120	1	596	625	2	79	79
-3	435	476	5	132	84	5	484	482	-7	111	112	2	96	51	3	126	112
-2	65	101	K=	16 L=	5	-6	97	102	-6	413	417	3	273	266	4	126	74
-1	97	34	-5	129	94	7	120	83	-5	106	28	4	377	393	5	30	43
0	155	33	-4	192	137	8	223	159	-4	515	516	5	109	75	6	136	103
1	443	455	-3	131	99	9	153	89	-3	78	90	6	152	104	K=	14 L=	6
2	110	35	-2	155	43	K=	3 L=	6	-2	98	96	7	102	119	-6	199	114
3	292	286	-1	96	117	-9	70	31	-1	368	372	K=	10 L=	6	-5	132	40
4	110	69	0	109	77	-8	417	408	0	623	627	-8	107	52	-4	251	244
5	43	138	1	65	90	-7	111	71	1	137	206	-7	139	136	-3	114	105
6	121	59	2	191	191	-6	102	78	2	386	417	-6	53	83	-2	118	116
7	145	95	3	82	53	-5	89	160	3	151	172	-5	114	104	-1	108	99
K=	12 L=	5	4	141	84	-4	209	215	4	96	13	-4	197	221	0	199	205
-7	135	68	K=	17 L=	5	-3	241	246	5	230	261	-3	272	291	1	125	124
-6	122	67	-4	133	82	-2	888	838	6	110	120	-2	184	203	2	224	235
-5	68	95	-3	90	144	-1	182	182	7	181	98	-1	641	646	3	119	115
-4	187	207	-2	120	62	0	172	136	8	186	192	0	218	218	4	142	109
-3	123	106	-1	133	60	1	377	377	K=	7 L=	6	1	97	24	5	89	65
-2	73	101	0	185	81	2	202	212	-9	106	89	2	65	118	K=	15 L=	6
-1	212	199	1	140	193	3	369	386	-8	127	23	3	133	177	-5	95	128
0	226	215	2	144	63	4	433	462	-7	117	156	4	196	192	-4	129	35
1	102	135	3	104	136	5	101	42	-6	139	88	5	315	331	-3	130	120
2	397	397	K=	0 L=	6	6	357	363	-5	621	611	6	126	57	-2	131	37
3	124	189	-8	149	138	7	131	121	-4	136	123	7	128	120	-1	121	[illegible]
4	204	239	-6	771	824	8	128	53	-3	347	366	K=	11 L=	6	0	147	57
5	159	50	-4	683	662	9	101	81	-2	116	114	-8	166	163	1	179	180
6	156	96	-2	495	472	K=	4 L=	6	-1	225	261	-7	131	44	2	154	34
K=	13 L=	5	0	371	349	-9	238	254	0	414	434	-6	143	138	3	227	189
-7	128	65	2	525	506	-8	79	110	1	684	658	-5	30	137	4	243	160
-6	46	140	4	32	106	-7	278	230	2	52	131	-4	131	54	K=	16 L=	5
-5	194	93	6	256	238	-6	299	330	3	359	390	-3	83	116	-4	48	83
-4	113	107	8	209	219	-5	84	153	4	124	60	-2	404	449	-3	135	81
-3	117	108	K=	1 L=	6	-4	211	245	5	77	105	-1	142	76	-2	127	76
-2	173	206	-9	194	160	-3	653	641	6	118	81	0	341	363	-1	130	147
-1	124	72	-8	164	263	-2	619	600	7	210	209	1	104	49	0	126	67
0	329	343	-7	129	181	-1	1022	1001	8	195	74	2	177	124	1	123	36
1	149	181	-6	181	138	0	423	401	K=	8 L=	6	3	112	88	2	130	149
2	72	110	-5	959	922	1	106	124	-9	218	102	4	352	363	3	131	100
3	248	251	-4	245	231	2	93	108	-8	117	62	5	31	16	K=	17 L=	6
4	88	81	-3	449	438	3	168	166	-7	177	161	6	176	136	-3	114	74
5	33	32	-2	524	500	4	92	132	-6	114	98	7	122	85	-2	131	165
6	147	128	-1	75	51	5	544	534	-5	108	63	K=	12 L=	6	-1	131	55
K=	14 L=	5	0	218	217	6	107	65	-4	403	401	-7	211	125	0	166	136
-6	136	54	1	751	750	7	121	151	-3	258	247	-6	123	32	1	132	74
-5	192	124	2	477	468	8	84	70	-2	146	195	-5	126	98	2	154	89
-4	133	16	3	119	182	K=	5 L=	6	-1	268	271	-4	133	154	K=	0 L=	7
-3	106	126	4	290	308	-9	170	113	0	537	544	-3	155	163	-9	295	253
-2	120	84	5	153	138	-8	237	233	1	128	157	-2	107	47	-7	396	455
-1	334	316	6	150	136	-7	123	198	2	491	507	-1	302	284	-5	170	180
0	115	74	7	203	229	-6	108	90	3	148	157	0	242	257	-3	137	134
1	200	236	8	116	51	-5	543	555	4	162	141	1	88	50	-1	462	469
2	30	107	9	197	148	-4	233	241	5	154	232	2	111	61	1	986	959
3	199	97	K=	2 L=	6	-3	224	233	6	66	205	3	168	123	3	581	605
4	126	92	-9	214	223	-2	259	257	7	110	87	4	75	111	5	504	521
5	166	122	-8	58	88	-1	80	50	8	138	156	5	149	173	7	115	95
K=	15 L=	5	-7	375	404	0	532	539	K=	9 L=	6	6	121	67	K=	1 L=	[illegible]

TABELA A.II.1 - *Continuação*

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

-9	87	68	0	831	787	K=	8	L=	7	5	122	57	-1	150	115	5	180	178
-8	328	339	1	406	441	-9	184	144	6	93	58	0	132	67	6	192	217	
-7	194	164	2	316	305	-8	124	29	K=	12	L=	7	1	139	141	7	120	38
-6	137	174	3	166	164	-7	243	238	-7	132	84	K=	0	L=	8	8	134	102
-5	227	221	4	133	237	-6	326	335	-6	108	109	-8	170	161	K=	4	L=	8
-4	476	478	5	127	170	-5	164	187	-5	128	133	-6	509	520	-9	201	209	
-3	212	213	6	197	234	-4	108	130	-4	173	116	-4	306	337	-8	95	99	
-2	661	662	7	110	11	-3	540	546	-3	127	132	-2	709	702	-7	153	93	
-1	218	217	8	208	196	-2	185	200	-2	116	61	0	679	658	-6	186	194	
0	312	314	K=	5	L=	7	-1	506	518	-1	80	129	2	340	348	-5	379	421
1	486	476	-9	125	45	0	264	266	0	239	229	4	139	184	-4	158	115
2	518	558	-8	272	255	1	93	97	1	114	65	6	143	178	-3	490	486
3	328	323	-7	289	289	2	111	151	2	214	224	8	130	144	-2	230	231
4	700	690	-6	78	115	3	284	279	3	114	99	K=	1	L=	8	-1	236	249
5	357	368	-5	329	327	4	102	84	4	120	43	-9	123	31	0	20	66	
6	171	153	-4	306	316	5	260	268	5	174	151	-8	262	269	1	152	149	
7	79	96	-3	172	196	6	126	41	6	106	164	-7	278	244	2	76	127	
8	71	59	-2	384	415	7	174	48	K=	13	L=	7	-6	359	383	3	355	358
K=	2	L=	7	-1	404	391	K=	9	L=	7	-7	138	96	-5	490	495	4	165	120
-9	140	152	0	65	80	-8	134	72	-6	128	45	-4	256	263	5	343	390	
-8	141	113	1	398	409	-7	182	179	-5	128	63	-3	324	317	6	115	89	
-7	325	306	2	93	202	-6	132	114	-4	129	190	-2	57	104	7	125	79	
-6	784	819	3	308	339	-5	339	324	-3	114	105	-1	746	702	8	34	69	
-5	74	185	4	429	469	-4	325	284	-2	250	261	0	136	110	K=	5	L=	8
-4	151	178	5	132	74	-3	137	182	-1	110	112	1	900	895	-9	136	46
-3	383	389	6	191	164	-2	312	337	0	125	122	2	204	211	-8	126	82
-2	318	325	7	211	187	-1	344	317	1	145	189	3	119	124	-7	177	134
-1	473	449	8	124	57	0	177	194	2	109	124	4	206	211	-6	103	58
0	693	705	K=	6	L=	7	1	441	473	3	98	28	5	95	144	-5	310	313
1	228	211	-9	149	179	2	124	143	4	140	119	6	115	137	-4	285	296
2	568	552	-8	119	79	3	165	165	5	111	71	7	227	225	-3	327	343
3	389	426	-7	321	353	4	191	160	K=	14	L=	7	8	92	56	-2	423	462
4	132	114	-6	111	81	5	142	139	-6	136	66	K=	2	L=	8	-1	450	441
5	327	329	-5	178	220	6	159	44	-5	133	79	-9	63	204	0	75	109	
6	63	152	-4	172	248	7	134	108	-4	129	49	-8	111	103	1	545	535	
7	119	98	-3	264	300	K=	10	L=	7	-3	239	235	-7	116	54	2	281	306
8	217	179	-2	116	127	-8	208	98	-2	76	102	-6	503	462	3	35	12	
K=	3	L=	7	-1	348	352	-7	128	21	-1	311	304	-5	432	427	4	306	310
-9	125	32	0	248	246	-6	198	251	0	123	102	-4	92	117	5	114	86	
-8	117	112	1	293	318	-5	57	73	1	138	11	-3	513	549	6	107	98	
-7	136	137	2	296	305	-4	394	392	2	157	46	-2	325	301	7	167	116	
-6	91	41	3	349	381	-3	282	310	3	208	172	-1	389	410	8	184	129	
-5	644	678	4	101	50	-2	64	83	4	131	52	0	464	473	K=	6	L=	8
-4	136	138	5	396	423	-1	333	332	5	124	123	1	144	209	-9	68	102
-3	294	292	6	183	140	0	557	547	K=	15	L=	7	2	347	322	-8	103	87
-2	558	545	7	127	45	1	70	111	-5	133	69	3	360	398	-7	74	84
-1	642	592	8	125	111	2	268	226	-4	156	121	4	179	172	-6	337	332
0	79	57	K=	7	L=	7	3	104	155	-3	33	41	5	264	279	-5	152	121
1	774	776	-9	123	83	4	116	106	-2	189	209	6	138	198	-4	222	220
2	52	85	-8	200	210	5	116	35	-1	120	83	7	130	57	-3	162	203
3	313	345	-7	126	146	6	143	148	0	132	104	8	130	83	-2	368	390
4	101	95	-6	95	53	7	122	77	1	128	72	K=	3	L=	8	-1	205	214
5	294	314	-5	145	98	K=	11	L=	7	2	131	107	-9	166	36	0	412	434
6	106	75	-4	211	223	-8	86	74	3	133	57	-8	312	307	1	149	116
7	197	208	-3	91	96	-7	120	202	4	160	155	-7	140	153	2	334	299
8	132	56	-2	703	702	-6	95	14	K=	16	L=	7	-6	267	309	3	378	353
K=	4	L=	7	-1	33	85	-5	187	192	-4	48	93	-5	192	182	4	129	196
-9	126	72	0	256	283	-4	115	62	-3	126	117	-4	488	499	5	110	84
-8	44	170	1	88	95	-3	189	229	-2	163	45	-3	161	157	6	145	120
-7	92	101	2	283	327	-2	108	103	-1	123	121	-2	454	453	7	129	66
-6	519	527	3	103	39	-1	454	442	0	160	159	-1	447	439	K=	7	L=	8
-5	98	100	4	397	406	0	112	38	1	123	50	0	220	215	-9	134	80
-4	383	412	5	112	160	1	197	176	2	135	77	1	84	108	-8	180	75
-3	483	447	6	177	145	2	108	53	3	172	120	2	267	278	-7	170	243
-2	245	251	7	115	78	3	129	199	K=	17	L=	7	3	58	96	-6	151	105
-1	148	182	8	131	91	4	117	105	-2	84	99	4	346	343	-5	349	366	

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

-4	99	45	-5	62	101	0	150	99	3	100	112	-3	96	37	-2	107	174
-3	99	8	-4	151	201	1	76	103	4	267	280	-2	256	276	-1	234	223
-2	244	251	-3	118	99	2	209	131	5	200	192	-1	99	9	0	110	85
-1	647	655	-2	454	442	K=	17	L=	8	6	114	112	0	273	257	1	247	228
0	91	96	-1	144	55	-1	136	79	7	216	200	1	87	115	2	111	97
1	544	548	0	94	140	K=	0	L=	9	K=	4	L=	9	2	422	420	3	155	112
2	102	21	1	40	70	-9	192	267	-9	139	86	3	138	92	4	70	48
3	37	97	2	207	207	-8	110	82	-8	181	233	4	95	124	5	280	229
4	129	145	3	135	90	-5	430	421	-7	117	93	5	143	156	K=	12	L=	9
5	172	205	4	323	284	-3	549	555	-6	254	206	6	63	33	-7	51	85
6	119	34	5	126	35	-1	251	255	-5	178	115	7	105	74	-6	137	167
7	213	197	6	134	68	1	487	518	-4	49	66	K=	8	L=	9	-5	165	120
K=	8	L=	8	K=	12	L=	8	3	328	306	-3	23	92	-8	102	101	-4	124	52
-9	145	124	-7	97	99	5	114	140	-2	804	792	-7	126	51	-3	117	111
-8	145	74	-6	193	96	7	157	167	-1	131	155	-6	116	83	-2	103	120
-7	64	33	-5	134	121	K=	1	L=	9	0	515	524	-5	274	275	-1	118	79
-6	297	309	-4	123	93	-9	127	59	1	135	103	-4	102	45	0	239	155
-5	137	174	-3	209	194	-8	160	238	2	225	223	-3	368	365	1	43	91
-4	177	131	-2	162	103	-7	29	87	3	98	24	-2	363	367	2	121	108
-3	120	121	-1	158	119	-6	345	339	4	269	285	-1	50	36	3	163	104
-2	102	74	0	133	117	-5	167	147	5	136	177	0	293	281	4	112	115
-1	163	151	1	127	91	-4	822	806	6	239	230	1	298	252	5	132	92
0	605	603	2	94	111	-3	92	117	7	131	44	2	46	49	K=	13	L=	9
1	103	119	3	246	245	-2	314	346	K=	5	L=	9	3	376	365	-6	132	90
2	173	132	4	114	79	-1	562	578	-9	158	161	4	161	180	-5	33	66
3	147	119	5	135	95	0	424	434	-8	207	163	5	31	144	-4	256	256
4	221	251	K=	13	L=	8	1	32	77	-7	268	265	6	125	42	-3	63	47
5	126	119	-6	133	57	2	463	494	-6	335	371	7	102	140	-2	123	6
6	219	192	-5	109	161	3	223	221	-5	177	150	K=	9	L=	9	-1	123	135
7	132	67	-4	105	107	4	110	98	-4	461	471	-8	130	71	0	134	100
K=	9	L=	8	-3	111	96	5	87	77	-3	334	340	-7	169	168	1	112	89
-8	173	119	-2	161	138	6	107	91	-2	57	90	-6	98	96	2	129	212
-7	112	161	-1	265	250	7	126	97	-1	201	208	-5	114	116	3	128	37
-6	119	98	0	90	126	8	175	156	0	130	193	-4	321	299	4	170	147
-5	237	238	1	236	261	K=	2	L=	9	1	534	547	-3	220	242	K=	14	L=	9
-4	242	233	2	200	156	-9	147	145	2	158	202	-2	146	125	-5	103	112
-3	53	77	3	71	42	-8	334	343	3	63	88	-1	412	431	-4	106	45
-2	337	331	4	80	113	-7	167	68	4	110	76	0	70	42	-3	255	230
-1	267	267	5	132	97	-6	115	75	5	234	294	1	217	210	-2	128	36
0	102	124	K=	14	L=	8	-5	367	399	6	81	10	2	392	387	-1	31	21
1	258	269	-6	194	187	-4	93	124	7	172	191	3	29	154	0	139	44
2	122	209	-5	59	59	-3	458	468	K=	6	L=	9	4	218	268	1	140	165
3	103	53	-4	135	34	-2	805	816	-9	126	173	5	184	171	2	48	41
4	168	200	-3	123	30	-1	48	88	-8	74	126	6	32	82	3	192	190
5	145	179	-2	157	115	0	650	665	-7	122	92	K=	10	L=	9	K=	15	L=	9
6	96	39	-1	123	93	1	288	294	-6	81	125	-8	132	173	-4	119	108
7	147	121	0	225	269	2	283	271	-5	405	400	-7	128	39	-3	135	55
K=	10	L=	8	1	89	39	3	421	396	-4	103	57	-6	32	117	-2	176	161
-8	162	106	2	140	129	4	380	378	-3	468	481	-5	113	102	-1	131	61
-7	181	70	3	130	51	5	147	74	-2	97	109	-4	65	92	0	97	85
-6	166	195	4	128	96	6	116	122	-1	101	121	-3	165	199	1	124	62
-5	238	251	K=	15	L=	8	7	118	100	0	120	160	-2	390	427	2	106	178
-4	109	69	-5	98	99	8	134	87	1	299	301	-1	109	72	K=	16	L=	9
-3	388	420	-4	136	54	K=	3	L=	9	2	110	138	0	223	232	-3	121	110
-2	162	155	-3	129	40	-9	84	105	3	318	339	1	171	163	-2	141	104
-1	113	139	-2	128	68	-8	121	31	4	115	115	2	169	164	-1	132	81
0	138	124	-1	155	182	-7	218	250	5	78	93	3	29	176	0	164	127
1	70	165	0	186	55	-6	105	98	6	132	200	4	239	234	1	134	102
2	188	182	1	128	139	-5	189	199	7	191	123	5	124	74	K=	0	L=	10
3	327	339	2	115	65	-4	159	161	K=	7	L=	9	6	139	184	-8	405	371
4	99	109	3	129	75	-3	267	258	-9	86	79	K=	11	L=	9	-6	332	343
5	204	168	K=	16	L=	8	-2	88	90	-8	138	81	-7	230	232	-4	89	12
6	128	114	-4	110	80	-1	835	832	-7	129	155	-6	86	34	-2	804	835
K=	11	L=	8	-3	139	90	0	44	92	-6	137	171	-5	117	145	0	476	487
-7	147	85	-2	132	88	1	23	144	-5	115	50	-4	30	121	2	588	566
-6	114	17	-1	95	99	2	256	273	-4	520	534	-3	258	203	4	291	292

TABELA A.II.1 - *Continuação*

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

6	190	241	1	520	508	-2	464	476	-6	182	84	1	450	453	-2	45	67		
K=	1	L=	10	2	198	196	-1	112	177	-5	117	54	2	301	354	-1	291	310	
-9	212	216	3	326	326	0	290	269	-4	57	59	3	105	61	0	103	64		
-8	117	37	4	108	111	1	286	267	-3	232	212	4	282	311	1	389	431		
-7	216	214	5	117	92	2	107	54	-2	126	34	5	146	138	2	109	51		
-6	320	299	6	31	39	3	116	72	-1	121	95	6	105	121	3	57	73		
-5	191	180	7	219	185	4	196	271	0	140	16	7	129	115	4	176	185		
-4	190	217	K=	5	L=	10	5	113	31	1	120	108	K=	3	L=	11	5	140	71
-3	504	503	-9	133	136	6	134	107	2	165	149	-9	199	248	6	32	91		
-2	99	168	-8	135	27	K=	9	L=	10	3	131	102	-8	137	29	K=	7	L=	11
-1	643	634	-7	174	146	-8	126	72	4	164	94	-7	99	170	-8	135	60		
0	250	282	-6	256	216	-7	196	189	K=	14	L=	10	-6	155	148	-7	126	30	
1	247	248	-5	109	61	-6	216	214	-5	134	75	-5	107	81	-6	286	325		
2	282	295	-4	363	400	-5	80	85	-4	183	81	-4	103	102	-5	65	75		
3	454	478	-3	303	316	-4	305	317	-3	134	45	-3	330	353	-4	273	257		
4	77	104	-2	96	75	-3	278	262	-2	292	248	-2	60	10	-3	112	147		
5	372	347	-1	366	387	-2	113	75	-1	122	59	-1	373	395	-2	146	88		
6	126	134	0	232	246	-1	154	125	0	92	99	0	118	97	-1	109	36		
7	99	113	1	107	114	0	301	318	1	128	50	1	118	62	0	403	439		
K=	2	L=	10	2	268	265	1	140	212	2	135	60	2	212	220	1	106	64	
-9	129	80	3	316	347	2	166	181	3	145	76	3	336	326	2	275	260		
-8	230	256	4	112	163	3	114	136	K=	15	L=	10	4	114	95	3	114	82	
-7	200	213	5	163	222	4	120	50	-3	132	137	5	315	304	4	124	49		
-6	144	141	6	128	74	5	116	123	-2	102	59	6	127	84	5	110	34		
-5	413	432	7	137	103	6	130	112	-1	136	150	7	132	88	6	194	197		
-4	141	92	K=	6	L=	10	K=	10	L=	10	0	134	86	K=	4	L=	11	K=	8 L= 11
-3	437	468	-9	137	82	-7	155	181	1	136	79	-9	142	74	-8	133	78		
-2	463	454	-8	200	229	-6	161	38	K=	0	L=	11	-8	226	207	-7	173	177	
-1	565	562	-7	175	121	-5	203	249	-9	87	59	-7	120	119	-6	44	17		
0	297	308	-6	183	196	-4	202	180	-7	110	91	-6	121	103	-5	340	370		
1	573	551	-5	157	105	-3	335	316	-5	691	706	-5	159	159	-4	118	76		
2	43	79	-4	106	58	-2	90	103	-3	598	609	-4	255	254	-3	109	115		
3	148	157	-3	137	196	-1	162	216	-1	377	379	-3	322	326	-2	165	207		
4	352	378	-2	481	470	0	184	180	1	604	618	-2	452	477	-1	54	146		
5	113	86	-1	105	56	1	290	288	3	102	55	-1	70	14	0	117	62		
6	125	62	0	316	315	2	117	88	5	111	95	0	253	244	1	397	426		
7	142	145	1	178	169	3	205	233	7	141	183	1	123	104	2	181	215		
K=	3	L=	10	2	177	190	4	154	80	K=	1	L=	11	2	290	287	3	165	155
-9	132	53	3	113	218	5	46	71	-9	177	89	3	55	101	4	123	110		
-8	125	21	4	357	318	K=	11	L=	10	-8	142	77	4	363	323	5	226	107	
-7	124	207	5	119	27	-7	134	68	-7	171	147	5	152	56	K=	9	L=	11	
-6	436	433	6	119	120	-6	219	212	-6	404	396	6	72	183	-7	128	64		
-5	109	51	7	59	99	-5	127	17	-5	79	80	K=	5	L=	11	-6	224	185	
-4	631	648	K=	7	L=	10	-4	165	177	-4	536	569	-9	211	207	-5	122	142	
-3	257	283	-8	146	61	-3	123	85	-3	235	215	-8	132	80	-4	51	124		
-2	204	212	-7	295	227	-2	135	78	-2	136	160	-7	141	83	-3	196	209		
-1	57	160	-6	118	84	-1	112	90	-1	245	258	-6	251	253	-2	112	74		
0	507	508	-5	118	103	0	145	171	0	674	702	-5	147	141	-1	123	153		
1	99	103	-4	106	189	1	111	121	1	229	196	-4	189	217	0	200	225		
2	408	408	-3	435	438	2	201	223	2	293	262	-3	164	195	1	113	77		
3	107	91	-2	51	68	3	31	54	3	49	91	-2	104	25	2	270	252		
4	153	226	-1	409	447	4	102	124	4	114	67	-1	331	317	3	110	207		
5	109	90	0	153	121	5	47	77	5	152	174	0	400	393	4	32	37		
6	216	203	1	117	138	K=	12	L=	10	6	135	185	1	104	84	5	114	196	
7	131	57	2	105	60	-6	68	90	7	128	83	2	201	213	K=	10	L=	11	
K=	4	L=	10	3	264	268	-5	165	105	K=	2	L=	11	3	198	230	-7	125	125
-9	138	128	4	108	102	-4	32	60	-9	132	73	4	88	100	-6	73	38		
-8	55	169	5	220	234	-3	44	101	-8	185	180	5	291	302	-5	161	79		
-7	218	260	6	126	69	-2	122	105	-7	227	187	6	73	113	-4	272	273		
-6	122	60	K=	8	L=	10	-1	139	105	-6	93	92	K=	6	L=	11	-3	182	148
-5	447	426	-8	206	135	0	191	168	-5	382	384	-8	47	83	-2	246	238		
-4	99	20	-7	133	86	1	97	133	-4	77	65	-7	94	122	-1	129	93		
-3	355	354	-6	177	243	2	118	17	-3	86	103	-6	115	88	0	182	84		
-2	89	128	-5	201	215	3	160	184	-2	607	609	-5	416	427	1	126	156		
-1	131	165	-4	69	69	4	162	146	-1	235	218	-4	250	262	2	98	126		
0	34	110	-3	184	177	K=	13	L=	10	0	224	206	-3	215	217	3	83	83	

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

4	305	234	-1	192	187	0	359	378	-5	102	149	5	126	45	-5	144	[illegible]		
5	67	81	0	370	395	1	156	155	-4	117	37	6	89	154	-4	112	[illegible]		
K=	11	L=	11	1	271	261	2	254	190	-3	123	79	K=	2	L=	13	-3	[illegible]	[illegible]
-6	158	60	2	117	52	3	200	231	-2	135	214	-8	127	64	-2	126	[illegible]		
-5	135	110	3	342	354	4	121	24	-1	229	278	-7	218	195	-1	355	[illegible]		
-4	112	29	4	88	108	5	96	40	0	117	98	-6	221	215	0	109	[illegible]		
-3	165	197	5	124	80	6	161	154	1	221	234	-5	116	105	1	212	257		
-2	118	103	6	146	109	K=	6	L=	12	2	128	155	-4	292	342	2	36	[illegible]	
-1	321	289	K=	2	L=	12	-8	140	129	3	128	42	-3	164	125	3	53	[illegible]	
0	91	95	-9	154	104	-7	235	232	4	133	77	-2	111	90	4	129	[illegible]		
1	121	41	-8	115	114	-6	114	18	K=	11	L=	12	-1	311	342	5	110	[illegible]	
2	139	30	-7	116	44	-5	102	174	-6	222	272	0	283	285	K=	7	L=	[illegible]	
3	124	155	-6	29	80	-4	419	395	-5	105	60	1	284	227	-7	138	[illegible]		
4	155	60	-5	73	138	-3	109	76	-4	107	38	2	181	220	-6	298	[illegible]		
K=	12	L=	11	-4	338	364	-2	263	223	-3	124	31	3	115	148	-5	75	[illegible]	
-6	138	86	-3	86	162	-1	118	51	-2	156	115	4	171	224	-4	119	[illegible]		
-5	67	164	-2	181	210	0	61	55	-1	161	20	5	203	142	-3	196	[illegible]		
-4	166	190	-1	541	546	1	198	191	0	197	204	6	135	92	-2	312	[illegible]		
-3	162	116	0	73	66	2	274	218	1	123	23	K=	3	L=	13	-1	135	133	
-2	140	155	1	199	250	3	132	117	2	184	135	-8	180	64	0	309	[illegible]		
-1	44	27	2	295	333	4	207	221	3	109	61	-7	124	56	1	106	[illegible]		
0	120	100	3	97	111	5	129	74	K=	12	L=	12	-6	122	157	2	121	[illegible]	
1	173	175	4	177	171	K=	7	L=	12	-5	118	185	-5	319	302	3	124	[illegible]	
2	129	51	5	93	161	-8	131	78	-4	152	120	-4	49	93	4	165	[illegible]		
3	128	58	6	134	56	-7	130	74	-3	187	50	-3	558	574	5	131	[illegible]		
4	113	134	K=	3	L=	12	-6	132	113	-2	120	35	-2	71	66	K=	9	L=	[illegible]
K=	13	L=	11	-8	198	166	-5	187	250	-1	197	104	-1	105	56	-7	219	[illegible]	
-5	147	76	-7	31	13	-4	126	81	0	111	76	0	54	54	-6	163	[illegible]		
-4	131	62	-6	180	196	-3	469	437	1	181	160	1	312	291	-5	148	[illegible]		
-3	185	189	-5	172	172	-2	106	90	2	152	120	2	50	93	-4	127	[illegible]		
-2	122	65	-4	147	152	-1	193	190	3	134	80	3	292	311	-3	66	[illegible]		
-1	116	103	-3	163	189	0	192	185	K=	13	L=	12	4	87	75	-2	114	[illegible]	
0	125	186	-2	112	74	1	155	205	-4	139	84	5	129	99	-1	281	[illegible]		
1	65	41	-1	118	124	2	112	128	-3	133	166	K=	4	L=	13	0	89	[illegible]	
2	94	144	0	718	747	3	279	278	-2	175	54	-8	160	90	1	[illegible]	[illegible]		
3	59	78	1	110	99	4	121	26	-1	133	59	-7	127	46	2	157	[illegible]		
K=	14	L=	11	2	94	123	5	126	106	0	33	71	-6	210	210	3	106	[illegible]	
-4	139	72	3	179	145	K=	8	L=	12	1	106	69	-5	152	83	4	132	[illegible]	
-3	83	78	4	89	103	-7	128	53	2	131	106	-4	311	324	K=	9	L=	13	
-2	95	87	5	118	30	-6	84	55	K=	14	L=	12	-3	103	155	-6	196	[illegible]	
-1	120	152	6	192	221	-5	119	52	-3	134	77	-2	152	259	-5	181	[illegible]		
0	172	84	K=	4	L=	12	-4	396	406	-2	139	131	-1	98	86	-4	150	[illegible]	
1	175	164	-8	127	50	-3	112	176	-1	133	71	0	166	134	-3	87	146		
2	177	79	-7	220	178	-2	201	239	0	120	73	1	111	121	-2	187	150		
K=	15	L=	11	-6	117	105	-1	188	217	K=	0	L=	13	2	279	304	-1	100	102
-2	136	98	-5	277	259	0	115	99	-7	295	295	3	116	106	0	139	146		
-1	135	85	-4	109	113	1	195	158	-5	302	327	4	227	245	1	172	139		
0	144	151	-3	152	122	2	223	257	-3	410	445	5	32	55	2	119	[illegible]		
K=	0	L=	12	-2	101	61	3	81	22	-1	562	548	K=	5	L=	13	3	117	156
-8	174	177	-1	437	423	4	64	140	1	321	311	-8	137	108	4	[illegible]	[illegible]		
-6	134	166	0	137	106	5	149	80	3	149	154	-7	96	89	K=	10	L=	13	
-4	629	626	1	454	459	K=	9	L=	12	5	178	160	-6	125	28	-6	145	[illegible]	
-2	361	354	2	119	126	-7	138	92	K=	1	L=	13	-5	240	244	-5	131	[illegible]	
0	102	33	3	116	87	-6	160	166	-8	178	181	-4	114	122	-4	218	144		
2	351	313	4	52	118	-5	184	163	-7	120	41	-3	276	246	-3	45	[illegible]		
4	386	372	5	126	132	-4	164	115	-6	220	253	-2	293	344	-2	131	[illegible]		
6	46	55	6	126	69	-3	299	300	-5	164	158	-1	132	103	-1	139	[illegible]		
K=	1	L=	12	K=	15	L=	12	-2	155	205	-4	138	116	0	400	417	0	189	[illegible]
-9	227	186	-8	57	137	-1	168	202	-3	244	266	1	177	157	1	176	[illegible]		
-8	159	74	-7	128	25	0	349	361	-2	531	534	2	115	84	2	137	[illegible]		
-7	144	100	-6	321	317	1	137	122	-1	132	121	3	210	250	3	127	[illegible]		
-6	119	79	-5	165	145	2	122	35	0	602	601	4	323	172	K=	11	L=	[illegible]	
-5	174	192	-4	117	124	3	206	197	1	116	69	5	119	65	-5	152	[illegible]		
-4	105	46	-3	89	83	4	134	93	2	84	105	K=	6	L=	13	-4	133	[illegible]	
-3	362	376	-2	113	169	K=	10	L=	12	3	251	239	-7	224	195	-3	213	[illegible]	
-2	98	33	-1	159	97	-6	121	66	4	248	257	-6	129	104	-2	127	[illegible]		

TABELA A.II.1 - *Continuação*

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

-1	128	57	3	113	109	2	228	217	4	93	89	-1	237	297	-3	291	300
0	64	73	3	141	54	3	80	146	K=	3 L=	15	0	118	117	-2	116	76
1	121	145	4	205	271	K=	9 L=	14	-7	149	213	1	152	63	-1	167	40
2	129	61	5	82	74	-6	139	80	-6	106	49	2	115	71	0	127	47
K=	12 L=	13	K=	4 L=	14	-5	198	154	-5	139	207	K=	9 L=	15	1	71	98
-4	159	147	-7	86	193	-4	137	80	-4	115	64	-5	136	127	2	163	125
-3	135	74	-6	109	24	-3	130	127	-3	66	125	-4	32	124	3	143	185
-2	158	155	-5	113	11	-2	200	205	-2	197	238	-3	129	69	K=	5 L=	16
-1	132	87	-4	59	139	-1	103	69	-1	157	224	-2	286	288	-6	137	102
0	127	58	-3	184	175	0	132	84	0	133	106	-1	125	163	-5	125	74
1	160	135	-2	296	316	1	310	273	1	244	242	0	124	63	-4	231	176
2	136	133	-1	480	450	2	130	85	2	122	58	1	87	156	-3	159	68
K=	13 L=	13	0	50	75	3	133	109	3	197	135	2	101	172	-2	133	151
-3	137	97	1	112	108	K=	10 L=	14	4	58	67	K=	10 L=	15	-1	133	33
-2	113	153	2	117	79	-5	48	91	K=	4 L=	15	-4	140	129	0	122	95
-1	131	91	3	143	155	-4	132	83	-7	180	70	-3	130	130	1	206	203
0	136	113	4	180	52	-3	141	145	-6	221	211	-2	47	61	2	132	171
K=	0 L=	14	5	174	230	-2	151	77	-5	136	75	-1	99	106	K=	6 L=	17
-8	160	89	K=	5 L=	14	-1	166	249	-4	153	191	0	227	240	-5	47	65
-6	212	256	-7	57	97	0	146	107	-3	112	138	1	126	89	-4	128	99
-4	512	537	-6	176	67	1	113	68	-2	103	94	K=	11 L=	15	-3	127	136
-2	410	424	-5	239	188	2	135	99	-1	116	168	-2	76	93	-2	208	241
0	98	169	-4	139	112	K=	11 L=	14	0	298	316	-1	76	184	-1	132	157
2	473	456	-3	143	199	-4	139	78	1	143	39	K=	0 L=	16	0	213	218
4	105	84	-2	255	284	-3	75	62	2	177	219	-6	298	271	1	178	73
K=	1 L=	14	-1	176	157	-2	283	263	3	121	56	-4	123	128	2	131	120
-8	125	90	0	184	231	-1	46	60	4	130	87	-2	249	285	K=	7 L=	16
-7	55	94	1	124	92	0	204	138	K=	5 L=	15	0	386	381	-5	230	207
-6	119	80	2	118	31	1	34	67	-7	219	182	2	237	230	-4	98	64
-5	409	458	3	151	152	K=	12 L=	14	-6	128	60	K=	1 L=	16	-3	127	93
-4	122	120	4	146	150	-3	129	175	-5	239	231	-6	113	80	-2	129	91
-3	324	356	K=	6 L=	14	-2	137	83	-4	127	137	-5	222	214	-1	206	218
-2	100	145	-7	209	120	-1	206	179	-3	86	101	-4	173	103	0	65	50
-1	248	264	-6	185	233	0	96	100	-2	121	5	-3	96	113	1	219	208
0	89	103	-5	124	48	K=	0 L=	15	-1	175	171	-2	101	58	2	144	84
1	185	159	-4	334	312	-7	171	203	0	121	65	-1	312	269	K=	8 L=	16
2	115	99	-3	188	217	-5	110	160	1	288	253	0	126	49	-4	134	173
3	189	236	-2	128	153	-3	470	520	2	122	87	1	353	343	-3	135	92
4	64	155	-1	128	123	-1	127	97	3	157	102	2	169	117	-2	164	210
5	130	104	0	231	223	1	122	99	K=	6 L=	15	3	114	63	-1	132	82
K=	2 L=	14	1	120	28	3	237	249	-6	32	146	K=	2 L=	16	0	229	215
-8	75	75	2	209	215	K=	1 L=	15	-5	140	95	-6	133	171	1	133	116
-7	129	157	3	32	45	-7	123	116	-4	118	75	-5	90	152	K=	9 L=	16
-6	87	205	4	124	78	-6	32	77	-3	274	208	-4	70	122	-3	117	76
-5	94	145	K=	7 L=	14	-5	170	22	-2	118	56	-3	137	106	-2	75	73
-4	170	260	-7	148	129	-4	272	277	-1	181	165	-2	278	230	-1	206	171
-3	113	146	-6	129	50	-3	152	92	0	130	115	-1	133	39	0	162	76
-2	119	151	-5	312	302	-2	139	178	1	122	26	0	109	164	K=	0 L=	17
-1	337	371	-4	53	22	-1	92	87	2	163	152	1	31	83	-5	259	331
0	263	284	-3	226	233	0	191	208	3	81	190	2	128	104	-3	313	274
1	50	207	-2	121	115	1	149	193	K=	7 L=	15	3	239	207	-1	120	40
2	98	193	-1	218	208	2	154	192	-6	101	77	K=	3 L=	16	1	92	100
3	183	196	0	66	17	3	171	57	-5	129	51	-6	133	109	K=	1 L=	17
4	132	46	1	233	234	4	165	231	-4	209	219	-5	91	88	-5	66	69
5	245	247	2	54	38	K=	2 L=	15	-3	144	75	-4	284	276	-4	258	341
K=	3 L=	14	3	137	197	-7	135	104	-2	206	254	-3	120	23	-3	90	42
-8	143	185	4	129	88	-6	119	175	-1	155	25	-2	219	153	-2	76	76
-7	56	73	K=	8 L=	14	-5	121	58	0	126	125	-1	31	90	-1	138	105
-6	98	138	-6	204	262	-4	99	135	1	165	39	0	103	80	0	111	95
-5	116	97	-5	46	85	-3	184	230	2	108	162	1	124	31	1	159	72
-4	136	134	-4	183	210	-2	160	143	3	133	97	2	224	222	2	213	192
-3	112	85	-3	76	14	-1	156	207	K=	8 L=	15	3	134	71	K=	2 L=	17
-2	316	332	-2	130	50	0	202	244	-5	130	70	K=	4 L=	16	-5	291	182
-1	75	69	-1	143	124	1	111	105	-4	117	48	-6	131	71	-4	152	74
0	255	264	0	192	216	2	119	106	-3	242	253	-5	171	172	-3	163	203
1	185	206	1	125	38	3	186	182	-2	120	39	-4	118	34	-2	100	65

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

-1	120	42
0	175	129
1	139	134
2	157	109
K=	3 L=	17
-5	66	83
-4	73	93
-3	123	173
-2	125	85
-1	195	209
0	128	92
1	150	170
2	141	103
K=	4 L=	17
-5	134	100
-4	131	58
-3	165	49
-2	201	216
-1	129	48
0	241	230
1	81	64
K=	5 L=	17
-5	59	125
-4	181	184
-3	167	70
-2	46	51
-1	273	275
0	128	63
1	195	143
K=	6 L=	17
-4	154	98
-3	246	210
-2	155	124
-1	144	64
0	128	124
K=	7 L=	17
-3	132	96
-2	100	155
-1	67	72
0	96	132

TABELA A.II.2 - *Fatores de estrutura observados e calculados finais para o difenilcarbinol · trifenilfosfinóxido.*

PAGE 1

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

K=	0	L=	0	7	63	111	K=	11	L=	0	K=	18	L=	0	4	84	76
2	904	1860		8	110	114	1	51		93	0	37		96	5	103	104
4	192	190		9	142	143	2	74		112	1	128		150	6	168	180
6	367	374		10	39	78	3	227		250	2	53		47	7	84	126
8	346	364		11	3	28	4	66		124	3	128		124	8	37	10
10	49	71		K=	6	L=	0	5	44	57	4	90		92	9	84	88
12	68	81		0	131	101	6	25		34	5	83		78	10	81	112
K=	1	L=	0	1	515	530	7	34		72	K=	19	L=	0	11	42	51
1	80	113		2	65	75	8	38		84	1	3		24	K=	3	L= 1
2	163	183		3	162	157	9	23		29	2	3		24	-12	45	39
3	586	657		4	190	193	10	41		43	3	15		37	-11	36	46
4	15	49		5	66	83	K=	12	L=	0	K=	0	L=	1	-10	90	121
5	184	174		6	92	118	0	118		146	-11	50		97	-9	67	70
6	105	110		7	3	16	1	204		219	-9	37		32	-8	213	231
7	188	198		8	130	124	2	239		231	-7	122		149	-7	21	85
8	82	89		9	75	94	3	353		358	-5	501		489	-6	558	586
9	39	48		10	3	87	4	79		77	-3	565		601	-5	38	74
10	133	155		11	101	98	5	282		285	-1	411		510	-4	458	485
11	28	103		K=	7	L=	0	6	52	68	1	338		297	-3	2	22
12	27	35		1	58	54	7	161		190	3	81		100	-2	404	408
K=	2	L=	0	2	164	134	8	54		99	5	259		253	-1	459	479
0	48	48		3	277	276	9	50		56	7	109		140	0	709	1024
1	476	576		4	170	156	K=	13	L=	0	9	221		235	1	203	210
2	598	698		5	125	147	1	26		30	11	42		6	2	141	171
3	336	332		6	103	131	2	151		162	K=	1	L=	1	3	127	140
4	345	335		7	62	56	3	82		77	-12	57		33	4	188	188
5	168	153		8	3	40	4	80		89	-11	23		106	5	275	246
6	428	436		9	40	66	5	43		48	-10	52		80	6	309	309
7	273	274		10	31	94	6	43		62	-9	297		335	7	120	150
8	175	175		11	4	30	7	58		98	-8	48		43	8	242	256
9	86	82		K=	8	L=	0	8	51	73	-7	261		268	9	150	144
10	14	66		0	25	39	9	52		62	-6	193		189	10	3	80
11	4	99		1	765	772	K=	14	L=	0	-5	431		421	11	82	78
12	50	42		2	44	67	0	85		64	-4	272		263	K=	4	L= 1
K=	3	L=	0	3	130	120	1	198		188	-3	679		804	-11	53	53
1	47	54		4	82	110	2	260		279	-2	610		732	-10	41	82
2	226	190		5	150	162	3	185		187	-1	605		967	-9	4	73
3	449	428		6	115	146	4	78		97	0	85		91	-8	3	24
4	67	70		7	54	47	5	38		69	1	507		628	-7	62	109
5	19	48		8	113	118	6	158		186	2	119		121	-6	90	107
6	2	65		9	96	112	7	39		102	3	357		373	-5	279	269
7	60	104		10	61	54	8	57		70	4	153		165	-4	43	51
8	54	38		11	52	59	K=	15	L=	0	5	434		420	-3	95	83
9	241	252		K=	9	L=	0	1	19	46	6	57		91	-2	244	227
10	3	68		1	28	51	2	165		168	7	346		371	-1	868	1242
11	40	27		2	380	411	3	26		51	8	136		142	0	938	1487
K=	4	L=	0	3	105	108	4	62		96	9	42		36	1	384	373
0	888	1455		4	26	77	5	27		91	10	20		75	2	216	212
1	560	631		5	150	167	6	30		96	11	76		87	3	393	398
2	379	374		6	134	153	7	29		45	K=	2	L=	1	4	69	64
3	500	516		7	42	49	K=	16	L=	0	-12	11		45	5	404	396
4	237	245		8	33	65	0	214		235	-11	47		99	6	197	196
5	192	214		9	46	89	1	71		85	-10	135		161	7	85	128
6	35	71		10	93	86	2	247		288	-9	47		41	8	182	162
7	149	173		K=	10	L=	0	3	23	70	-8	27		15	9	79	84
8	87	101		0	220	218	4	104		140	-7	24		83	10	26	77
9	178	185		1	171	193	5	44		97	-6	16		61	11	32	22
10	40	76		2	107	132	6	91		99	-5	48		49	K=	5	L= 1
11	4	9		3	64	107	7	4		34	-4	344		337	-11	30	25
K=	5	L=	0	4	165	186	K=	17	L=	0	-3	502		521	-10	103	143
1	505	486		5	35	30	1	34		88	-2	922		1593	-9	106	129
2	410	437		6	117	123	2	21		105	-1	104		73	-8	105	107
3	162	155		7	179	191	3	48		99	0	158		169	-7	16	96
4	247	258		8	27	67	4	49		40	1	134		131	-6	34	78
5	143	141		9	74	117	5	30		18	2	854		1201	-5	69	97
6	94	125		10	36	45	6	15		33	3	188		175	-4	151	144

K=	18	L=	0	4	84	76	-3	53	59								
0	37		96	5	103	104	-2	325	290								
1	128		150	6	168	180	-1	328	364								
2	53		47	7	84	126	0	675	765								
3	128		124	8	37	10	1	699	794								
4	90		92	9	84	88	2	520	551								
5	83		78	10	81	112	3	262	246								
K=	19	L=	0	11	42	51	4	95	90								
1	3		24	K=	3	L= 1	5	58	74								
2	3		24	-12	45	39	6	26	83								
3	15		37	-11	36	46	7	237	267								
K=	0	L=	1	-10	90	121	8	156	177								
0	50		97	-9	67	70	9	28	63								
1	37		32	-8	213	231	10	3	83								
2	122		149	-7	21	85	11	4	17								
3	501		489	-6	558	586	K=	6	L=	1							
4	565		601	-5	38	74	-11	49	44								
5	411		510	-4	458	485	-10	3	87								
6	338		297	-3	2	22	-9	3	69								
7	81		100	-2	404	408	-8	116	128								
8	259		253	-1	459	479	-7	31	31								
9	109		140	0	709	1024	-6	86	117								
10	221		235	1	203	210	-5	77	97								
11	42		6	2	141	171	-4	32	52								
K=	1	L=	1	3	127	140	-3	56	66								
0	57		33	4	188	188	-2	92	101								
1	23		106	5	275	246	-1	342	295								
2	52		80	6	309	309	0	659	689								
3	297		335	7	120	150	1	64	69								
4	48		43	8	242	256	2	59	63								
5	261		268	9	150	144	3	219	193								
6	193		189	10	3	80	4	21	58								
7	431		421	11	82	78	5	145	172								
8	272		263	K=	4	L= 1	6	66	108								
9	679		804	-11	53	53	7	153	156								
10	610		732	-10	41	82	8	42	38								
11	605		967	-9	4	73	9	76	97								
K=	85		91	-8	3	24	10	60	109								
0	507		628	-7	62	109	11	49	62								
1	119		121	-6	90	107	K=	7	L=	1							
2	357		373	-5	279	269	-11	4	28								
3	153		165	-4	43	51	-10	43	92								
4	434		420	-3	95	83	-9	127	137								
5	57		91	-2	244	227	-8	153	176								
6	346		371	-1	868	1242	-7	147	135								
7	136		142	0	938	1487	-6	2	89								
8	42		36	1	384	373	-5	249	254								
9	20		75	2	216	212	-4	407	378								
10	76		87	3	393	398	-3	148	129								
11	2	L=	1	4	69	64	-2	399	390								
0	11		45	5	404	396	-1	52	69								
1	47		99	6	197	196	0	59	64								
2	135		161	7	85	128	1	249	197								
3	47		41	8	182	162	2	538	561								
4	27		15	9	79	84	3	114	99								
5	24		83	10	26	77	4	164	173								
6	16		61	11	32	22	5	104	120								
7	48		49	K=	5	L= 1	6	43	93								
8	344		337	-11	30	25	7	112	110								
9	502		521	-10	103	143	8	158	147								
10	922		1593	-9	106	129	9	71	101								
11	104		73	-8	105	107	10	18	113								
K=	158		169	-7	16	96	11	51	78								
0	134		131	-6	34	78	K=	8	L=	1							
1	854		1201	-5	69	97	-11	4	45								
2	188		175	-4	151	144	-10	56	120								

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP
FÍSICA

TABELA A.II.2 - *Continuação*

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

-9	79	104	-9	4	30	-2	55	77	3	4	21	5	108	120	-2	484	487
-8	26	49	-8	53	100	-1	3	22	4	63	71	6	188	195	-1	163	165
-7	43	35	-7	151	166	0	33	70	K=	19	L=	1	7	234	255	0	446	452
-6	41	101	-6	78	85	1	3	21	-3	11	41	8	216	220	1	10	23
-5	19	82	-5	40	23	2	39	51	-2	118	120	9	77	80	2	446	429
-4	50	81	-4	59	108	3	3	40	-1	50	33	10	59	97	3	218	213
-3	58	68	-3	120	138	4	62	79	0	3	53	11	95	95	4	401	375
-2	168	154	-2	180	191	5	42	70	1	48	46	K=	3	L=	2	5	136	142
-1	98	87	-1	62	87	6	49	94	2	3	3[illegible]	-12	4	43	6	152	179
0	272	245	0	238	239	7	35	46	3	49	48	-11	58	80	7	3	12
1	194	201	1	79	104	8	3	27	K=	0	L=	2	-10	3	68	8	142	172
2	392	380	2	151	144	K=	15	L=	1	-12	4	35	-9	69	86	9	35	62
3	339	319	3	2	96	-7	100	101	-10	236	228	-8	44	79	10	4	105
4	204	213	4	60	58	-6	52	109	-8	140	135	-7	75	114	11	24	22
5	2	84	5	59	54	-5	97	127	-6	375	366	-6	2	66	K=	6	L=	2
6	2	106	6	206	197	-4	48	88	-4	535	545	-5	489	478	-11	3	19
7	44	51	7	3	58	-3	266	278	-2	849	1344	-4	270	233	-10	2	94
8	178	171	8	183	190	-2	97	99	0	451	575	-3	368	357	-9	135	149
9	3	76	9	3	8	-1	274	290	2	900	1363	-2	19	34	-8	243	240
10	31	51	K=	12	L=	1	0	94	91	4	508	546	-1	595	668	-7	39	25
K=	9	L=	1	-9	11	37	1	197	197	6	11	66	0	550	601	-6	119	146
-10	54	43	-8	94	133	2	110	124	8	108	80	1	540	597	-5	2	67
-9	71	108	-7	40	74	3	179	181	10	28	79	2	101	111	-4	2	58
-8	134	148	-6	19	54	4	141	159	K=	1	L=	2	3	35	81	-3	86	79
-7	246	258	-5	2	30	5	144	159	-12	35	36	4	393	374	-2	348	335
-6	59	54	-4	80	76	6	35	101	-11	51	117	5	109	124	-1	431	440
-5	73	118	-3	45	53	7	75	75	-10	44	67	6	135	146	0	22	27
-4	40	75	-2	40	103	K=	16	L=	1	-9	20	32	7	264	279	1	204	191
-3	221	216	-1	101	113	-7	27	41	-8	42	26	8	58	63	2	294	280
-2	279	300	0	75	112	-6	32	20	-7	86	116	9	90	128	3	169	191
-1	314	284	1	3	98	-5	3	96	-6	136	149	10	33	79	4	351	329
0	51	64	2	144	163	-4	3	83	-5	224	214	11	40	73	5	189	210
1	617	660	3	44	44	-3	48	85	-4	463	415	K=	4	L=	2	6	127	145
2	2	65	4	61	59	-2	60	89	-3	397	390	-11	33	23	7	29	37
3	111	133	5	22	36	-1	114	132	-2	698	868	-10	57	109	8	18	35
4	62	90	6	113	133	0	10	56	-1	520	628	-9	158	159	9	46	64
5	211	206	7	10	77	1	3	58	0	536	665	-8	115	121	10	149	181
6	49	67	8	74	123	2	102	118	1	560	615	-7	234	254	11	28	42
7	43	32	9	4	44	3	51	114	2	741	985	-6	93	117	K=	7	L=	2
8	51	94	K=	13	L=	1	4	3	84	3	120	77	-5	555	609	-11	39	56
9	3	85	-9	38	33	5	40	105	4	121	115	-4	68	80	-10	23	95
10	33	45	-8	96	90	6	44	54	5	45	67	-3	586	611	-9	117	143
K=	10	L=	1	-7	116	148	7	4	45	6	236	243	-2	534	563	-8	73	86
-10	3	23	-6	192	182	K=	17	L=	1	7	119	146	-1	707	837	-7	3	25
-9	57	117	-5	3	43	-6	64	54	8	156	158	0	506	529	-6	77	117
-8	51	90	-4	298	290	-5	91	75	9	45	65	1	127	113	-5	154	166
-7	45	66	-3	2	20	-4	15	40	10	4	74	2	386	351	-4	2	59
-6	40	36	-2	363	366	-3	153	190	11	39	31	3	323	354	-3	168	180
-5	40	29	-1	232	244	-2	68	103	K=	2	L=	2	4	90	101	-2	6	47
-4	24	96	0	256	224	-1	81	101	-12	4	35	5	388	404	-1	197	184
-3	2	90	1	206	302	0	66	98	-11	52	111	6	2	80	0	295	283
-2	18	72	2	348	346	1	30	84	-10	56	96	7	196	227	1	117	89
-1	87	107	3	94	101	2	162	174	-9	130	129	8	153	170	2	523	543
0	27	79	4	261	267	3	91	121	-8	21	43	9	38	67	3	69	79
1	3	100	5	87	94	4	75	64	-7	25	88	10	4	83	4	122	130
2	93	133	6	106	127	5	122	124	-6	101	119	11	38	44	5	302	312
3	130	145	7	88	119	6	4	42	-5	216	246	K=	5	L=	2	6	78	126
4	97	125	8	42	49	K=	18	L=	1	-4	680	745	-11	21	13	7	60	60
5	87	74	9	77	71	-5	25	36	-3	164	160	-10	14	77	8	147	169
6	3	36	K=	14	L=	1	-4	42	22	-2	610	689	-9	106	121	9	32	74
7	3	45	-8	22	38	-3	37	23	-1	663	871	-8	36	70	10	47	5
8	28	75	-7	3	99	-2	2	34	0	206	230	-7	189	210	11	47	57
9	96	121	-6	49	91	-1	73	120	1	849	1290	-6	72	104	K=	8	L=	2
10	4	35	-5	45	65	0	3	105	2	601	656	-5	219	239	-11	65	64
K=	11	L=	1	-4	57	77	1	36	100	3	594	620	-4	285	261	-10	91	88
-10	51	59	-3	29	68	2	4	10	4	409	402	-3	546	553	-9	24	73

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

-8	63	72	-8	82	105	0	339	347	-1	54	76	11	43	51	5	146	133
-7	118	129	-7	21	60	1	131	140	0	3	30	K=	3	L=	3	6	29	91
-6	3	110	-6	32	34	2	152	149	1	53	59	-11	47	30	7	45	47
-5	2	88	-5	56	47	3	2	55	2	44	33	-10	88	119	8	54	76
-4	97	125	-4	2	16	4	195	205	K=	0	L=	3	-9	152	164	9	104	125
-3	307	286	-3	42	96	5	59	97	-11	52	105	-8	130	137	10	31	99
-2	267	281	-2	143	156	6	146	184	-9	63	81	-7	143	166	11	56	70
-1	473	475	-1	160	169	7	46	34	-7	89	121	-6	88	104	K=	6	L=	3
0	338	347	0	83	101	8	52	75	-5	195	195	-5	225	209	-11	53	50
1	185	140	1	52	97	K=	15	L=	2	-3	600	653	-4	462	461	-10	45	94
2	120	127	2	193	204	-7	4	20	-1	616	737	-3	292	276	-9	3	59
3	180	175	3	225	231	-6	59	115	1	794	1052	-2	245	243	-8	33	38
4	17	73	4	90	94	-5	71	101	3	648	696	-1	733	854	-7	3	40
5	2	90	5	22	35	-4	116	120	5	523	504	0	440	438	-6	211	239
6	24	33	6	89	92	-3	104	120	7	241	266	1	277	279	-5	160	153
7	75	83	7	104	129	-2	69	81	9	53	119	2	264	289	-4	485	465
8	115	124	8	3	86	-1	108	117	11	30	15	3	292	237	-3	39	56
9	32	80	9	42	26	0	150	158	K=	1	L=	3	4	448	443	-2	30	56
10	3	20	K=	12	L=	2	1	68	94	-12	4	37	5	151	161	-1	544	548
K=	9	L=	2	-9	107	113	2	118	132	-11	58	118	6	134	165	0	500	501
-10	35	27	-8	18	100	3	3	61	-10	20	86	7	238	242	1	447	440
-9	52	111	-7	222	224	4	37	78	-9	95	98	8	156	152	2	204	198
-8	3	54	-6	152	155	5	4	84	-8	45	48	9	17	56	3	276	266
-7	64	88	-5	269	274	6	43	22	-7	66	114	10	111	147	4	150	180
-6	131	130	-4	101	101	7	19	26	-6	114	125	11	4	21	5	130	149
-5	60	111	-3	182	173	K=	16	L=	2	-5	528	523	K=	4	L=	3	6	12	96
-4	246	238	-2	3	100	-7	56	70	-4	106	101	-11	4	65	7	160	183
-3	40	76	-1	259	258	-6	74	72	-3	30	31	-10	10	84	8	155	149
-2	25	82	0	44	104	-5	3	98	-2	748	907	-9	3	57	9	58	89
-1	268	279	1	294	323	-4	38	102	-1	75	74	-8	50	53	10	4	48
0	613	617	2	46	126	-3	65	108	0	851	1283	-7	57	103	11	4	37
1	58	89	3	229	238	-2	193	218	1	712	886	-6	60	94	K=	7	L=	3
2	419	403	4	63	66	-1	84	96	2	561	588	-5	44	64	-11	62	88
3	20	76	5	261	270	0	122	138	3	565	550	-4	166	157	-10	87	130
4	273	257	6	57	76	1	59	95	4	402	390	-3	2	47	-9	116	143
5	19	98	7	233	240	2	81	110	5	202	205	-2	319	303	-8	49	46
6	57	53	8	3	100	3	71	112	6	92	120	-1	27	35	-7	192	176
7	141	150	9	57	81	4	186	213	7	122	152	0	55	62	-6	2	94
8	151	162	K=	13	L=	2	5	26	18	8	84	87	1	125	117	-5	208	214
9	48	90	-9	31	36	6	104	113	9	130	145	2	196	187	-4	170	203
10	56	47	-8	49	30	K=	17	L=	2	10	57	109	3	79	66	-3	88	113
K=	10	L=	2	-7	39	83	-6	11	37	11	77	82	4	81	115	-2	429	419
-10	37	39	-6	94	101	-5	39	33	K=	2	L=	3	5	28	65	-1	109	112
-9	25	92	-5	76	104	-4	31	12	-12	47	57	6	59	96	0	249	242
-8	31	67	-4	39	59	-3	31	95	-11	3	23	7	83	68	1	43	59
-7	107	111	-3	93	100	-2	3	88	-10	38	71	8	106	92	2	510	489
-6	78	99	-2	128	129	-1	35	102	-9	100	123	9	42	67	3	157	160
-5	56	64	-1	82	106	0	3	82	-8	33	35	10	37	96	4	65	70
-4	215	216	0	3	41	1	38	82	-7	58	98	11	31	44	5	162	163
-3	300	190	1	189	167	2	44	92	-6	159	173	K=	5	L=	3	6	128	106
-2	104	115	2	41	48	3	66	115	-5	276	256	-11	79	80	7	30	57
-1	108	122	3	226	222	4	32	30	-4	503	521	-10	52	95	8	56	81
0	117	114	4	204	218	5	40	40	-3	516	519	-9	56	77	9	40	96
1	311	299	5	30	68	K=	18	L=	2	-2	368	330	-8	211	220	10	34	13
2	3	74	6	53	97	-4	57	68	-1	203	190	-7	64	76	K=	8	L=	3
3	177	192	7	21	95	-3	78	82	0	602	682	-6	85	127	-11	38	46
4	136	165	8	26	30	-2	93	93	1	98	113	-5	29	73	-10	4	19
5	187	192	K=	14	L=	2	-1	99	122	2	15	50	-4	244	253	-9	92	127
6	81	107	-8	93	98	0	48	17	3	405	373	-3	60	72	-8	101	105
7	78	90	-7	33	107	1	10	34	4	25	50	-2	642	681	-7	224	238
8	107	135	-6	35	81	2	48	14	5	38	79	-1	409	373	-6	3	19
9	87	74	-5	49	70	3	3	21	6	152	167	0	156	179	-5	2	87
10	2	40	-4	134	151	4	4	46	7	20	106	1	167	165	-4	27	85
K=	11	L=	2	-3	85	101	K=	19	L=	2	8	150	163	2	25	88	-3	2	84
-10	4	37	-2	337	337	-3	3	41	9	3	53	3	113	95	-2	569	576
-9	95	100	-1	224	260	-2	55	55	10	56	105	4	120	147	-1	315	300

TABELA A.II.2 - Continuação

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

0	222	253	2	128	146	-6	21	22	8	95	104	4	70	55	-1	318	325
1	512	512	3	25	10	-5	122	138	10	81	121	5	224	233	0	173	174
2	51	104	4	249	220	-4	42	75	K=	1 L=	4	6	53	103	1	232	232
3	99	108	5	38	50	-3	150	155	-11	18	42	7	105	124	2	111	131
4	45	88	6	286	257	-2	35	60	-10	3	79	8	46	81	3	306	297
5	185	198	7	90	110	-1	173	178	-9	16	44	9	87	131	4	231	239
6	52	52	8	62	103	0	28	47	-8	84	97	10	3	101	5	62	107
7	168	168	9	43	27	1	168	179	-7	3	92	11	58	66	6	103	102
9	86	103	K=	12 L=	3	2	69	81	-6	121	124	K=	4 L=	4	7	45	33
9	50	113	-9	4	24	3	228	233	-5	32	68	-11	41	51	8	3	53
10	26	25	-8	34	102	4	3	85	-4	107	119	-10	36	91	9	3	89
K=	9 L=	3	-7	92	127	5	187	206	-3	373	363	-9	19	51	10	3	21
-10	4	34	-6	41	52	6	4	30	-2	431	419	-8	162	152	K=	7 L=	4
-9	124	148	-5	43	49	7	59	80	-1	654	691	-7	107	125	-11	36	57
-8	86	117	-4	89	97	K=	16 L=	3	0	362	384	-6	224	231	-10	3	12
-7	47	61	-3	44	42	-6	4	27	1	281	324	-5	316	317	-9	109	142
-6	102	119	-2	19	31	-5	44	10	2	101	117	-4	272	247	-8	129	141
-5	142	183	-1	146	174	-4	3	96	3	39	59	-3	280	261	-7	3	48
-4	57	96	0	86	137	-3	45	84	4	26	50	-2	650	653	-6	20	11
-3	210	211	1	79	59	-2	68	112	5	317	319	-1	251	267	-5	113	132
-2	139	151	2	153	173	-1	65	92	6	126	144	0	150	168	-4	64	89
-1	363	352	3	66	92	0	37	69	7	83	80	1	40	32	-3	52	90
0	512	523	4	145	159	1	53	88	8	106	126	2	43	46	-2	317	322
1	106	126	5	91	101	2	26	73	9	3	70	3	423	434	-1	109	121
2	259	295	6	40	74	3	44	116	10	3	95	4	257	277	0	260	239
3	40	102	7	2	82	4	3	95	11	4	32	5	54	85	1	93	96
4	207	230	8	33	56	5	73	77	K=	2 L=	4	6	59	110	2	234	202
5	66	59	9	44	36	6	45	47	-11	3	14	7	44	42	3	70	81
6	41	53	K=	13 L=	3	K=	17 L=	3	-10	34	81	8	136	160	4	413	400
7	166	154	-9	4	44	-5	104	99	-9	72	91	9	85	115	5	104	127
8	34	98	-8	55	61	-4	26	28	-8	123	129	10	48	54	6	284	297
9	10	98	-7	14	87	-3	131	172	-7	8	95	11	56	83	7	67	72
10	53	58	-6	3	67	-2	14	98	-6	110	135	K=	5 L=	4	8	86	121
K=	10 L=	3	-5	3	57	-1	79	122	-5	337	327	-11	39	47	9	47	99
-10	54	43	-4	121	121	0	3	86	-4	224	223	-10	3	93	10	68	78
-9	4	96	-3	179	188	1	37	98	-3	169	159	-9	28	84	K=	8 L=	4
-8	40	99	-2	260	269	2	52	105	-2	106	130	-8	110	134	-10	113	104
-7	3	55	-1	138	150	3	3	11	-1	466	486	-7	92	99	-9	25	82
-6	32	62	0	182	200	4	55	65	0	40	38	-6	127	140	-8	162	152
-5	121	120	1	123	134	5	91	99	1	46	48	-5	21	71	-7	47	86
-4	31	100	2	13	35	K=	18 L=	3	2	130	147	-4	17	60	-6	155	144
-3	161	186	3	41	45	-4	38	33	3	791	868	-3	40	68	-5	2	93
-2	215	219	4	106	116	-3	51	22	4	345	326	-2	308	305	-4	206	228
-1	109	129	5	44	81	-2	107	106	5	248	279	-1	366	350	-3	59	87
0	155	163	6	164	191	-1	30	8	6	148	174	0	408	377	-2	416	426
1	53	99	7	33	105	0	53	65	7	144	111	1	20	37	-1	214	196
2	113	143	8	42	54	1	55	59	8	126	122	2	70	65	0	200	184
3	138	157	K=	14 L=	3	2	42	28	9	135	146	3	106	118	1	365	361
4	42	60	-8	4	29	3	53	50	10	76	131	4	175	169	2	288	299
5	91	100	-7	3	28	4	27	38	11	68	74	5	28	80	3	94	123
6	26	36	-6	10	84	K=	19 L=	3	K=	3 L=	4	6	35	106	4	175	211
7	75	95	-5	21	68	-2	116	129	-11	4	14	7	184	183	5	2	11
8	56	95	-4	3	53	-1	49	44	-10	14	77	8	80	104	6	139	136
9	11	9	-3	124	132	0	83	81	-9	2	72	9	88	109	7	152	177
K=	11 L=	3	-2	30	40	1	57	80	-8	3	21	10	122	135	8	43	88
-9	18	12	-1	3	42	2	53	38	-7	29	111	K=	6 L=	4	9	39	98
-8	146	176	0	224	210	K=	0 L=	4	-6	245	254	-11	86	86	10	48	57
-7	78	99	1	92	112	-10	4	78	-5	244	242	-10	3	95	K=	9 L=	4
-6	218	206	2	162	164	-8	94	99	-4	15	47	-9	132	143	-10	32	30
-5	47	37	3	90	108	-6	2	75	-3	2	38	-8	32	54	-9	3	92
-4	173	153	4	24	68	-4	545	537	-2	294	264	-7	67	79	-8	3	65
-3	95	145	5	38	87	-2	764	950	-1	92	89	-6	277	274	-7	150	177
-2	390	394	6	10	93	0	629	673	0	258	234	-5	159	182	-6	105	121
-1	126	147	7	77	77	2	870	1139	1	531	534	-4	373	357	-5	2	4
0	321	303	K=	15 L=	3	4	344	304	2	32	61	-3	157	164	-4	69	114
1	70	113	-7	116	105	6	86	119	3	132	158	-2	124	114	-3	53	91

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

-2	368	365	3	107	118	3	37	92	-8	24	32	-11	4	30	10	27	44
-1	294	299	4	76	87	4	68	84	-7	39	4	-10	31	118	K=	8 L=	5
0	204	216	5	193	202	5	73	77	-6	66	102	-9	32	66	-10	51	62
1	2	72	6	2	74	6	130	138	-5	106	135	-8	3	39	-9	25	93
2	71	96	7	38	109	K=	17 L=	4	-4	284	245	-7	19	21	-8	43	65
3	63	106	8	3	19	-5	4	46	-3	97	93	-6	128	152	-7	3	57
4	44	98	K=	13 L=	4	-4	4	17	-2	240	244	-5	2	81	-6	126	120
5	3	20	-8	44	21	-3	4	18	-1	70	67	-4	242	251	-5	96	90
6	170	178	-7	44	94	-2	113	144	0	444	448	-3	149	163	-4	2	93
7	42	62	-6	30	74	-1	36	115	1	49	51	-2	513	495	-3	316	310
8	64	93	-5	3	58	0	18	96	2	312	323	-1	33	63	-2	73	107
9	47	56	-4	193	199	1	23	100	3	356	351	0	366	339	-1	236	233
K=	10 L=	4	-3	3	34	2	40	43	4	2	63	1	2	51	0	234	222
-10	31	32	-2	3	39	3	3	12	5	56	98	2	245	238	1	145	165
-9	96	106	-1	48	58	4	96	88	6	52	110	3	102	117	2	42	113
-8	3	80	0	3	60	K=	18 L=	4	7	22	37	4	334	318	3	267	305
-7	79	97	1	20	50	-4	79	90	8	84	84	5	166	188	4	2	103
-6	3	32	2	219	214	-3	134	140	9	3	80	6	148	142	5	252	259
-5	267	273	3	72	79	-2	43	48	10	4	40	7	45	60	6	18	35
-4	43	64	4	166	168	-1	94	103	K=	3 L=	5	8	3	69	7	134	153
-3	318	336	5	20	79	0	78	78	-11	50	67	9	35	95	8	44	94
-2	165	191	6	23	88	1	80	78	-10	88	127	10	19	48	9	85	81
-1	26	83	7	47	57	2	53	27	-9	3	60	K=	6 L=	5	K=	9 L=	5
0	60	86	8	4	44	3	89	93	-8	38	43	-11	35	45	-10	83	89
1	159	171	K=	14 L=	4	K=	19 L=	4	-7	126	112	-10	47	13	-9	67	122
2	99	167	-8	49	61	-1	83	81	-6	277	293	-9	60	95	-8	70	95
3	274	263	-7	3	11	0	43	42	-5	87	97	-8	77	97	-7	21	76
4	23	40	-6	47	100	K=	0 L=	5	-4	126	125	-7	117	121	-6	173	152
5	210	197	-5	89	108	-11	11	52	-3	237	233	-6	21	34	-5	134	120
6	127	138	-4	19	60	-9	49	78	-2	110	110	-5	97	119	-4	257	262
7	3	66	-3	3	50	-7	112	110	-1	2	36	-4	2	73	-3	275	288
8	23	93	-2	42	47	-5	309	278	0	17	62	-3	287	256	-2	24	83
9	44	66	-1	145	154	-3	101	129	1	117	116	-2	110	117	-1	216	223
K=	11 L=	4	0	247	255	-1	547	553	2	277	272	-1	534	500	0	197	193
-9	37	15	1	93	97	1	354	366	3	30	55	0	245	237	1	16	85
-8	3	88	2	162	200	3	265	293	4	25	77	1	381	357	2	266	281
-7	28	79	3	109	130	5	276	272	5	88	117	2	2	61	3	109	134
-6	55	93	4	138	158	7	86	79	6	68	62	3	556	559	4	95	95
-5	52	73	5	134	165	9	103	113	7	66	68	4	181	201	5	3	30
-4	3	21	6	93	87	K=	1 L=	5	8	44	62	5	258	269	6	3	47
-3	69	67	7	56	59	-11	45	49	9	39	80	6	231	231	7	3	73
-2	3	97	K=	15 L=	4	-10	14	85	10	96	96	7	144	130	8	3	93
-1	232	255	-7	54	37	-9	77	91	K=	4 L=	5	8	99	126	9	59	58
0	12	100	-6	35	16	-8	27	61	-11	10	35	9	131	160	K=	10 L=	5
1	173	203	-5	3	91	-7	141	138	-10	20	93	10	61	74	-9	76	81
2	98	107	-4	24	86	-6	45	88	-9	49	71	K=	7 L=	5	-8	4	85
3	36	49	-3	34	77	-5	229	218	-8	131	147	-10	42	25	-7	3	65
4	23	36	-2	117	130	-4	45	66	-7	76	79	-9	73	98	-6	42	65
5	3	38	-1	3	65	-3	329	308	-6	3	94	-8	182	189	-5	3	26
6	6	61	0	3	59	-2	468	451	-5	171	189	-7	170	154	-4	131	138
7	146	165	1	19	72	-1	471	482	-4	282	267	-6	46	41	-3	14	10
8	28	7	2	45	68	0	432	410	-3	55	88	-5	145	165	-2	50	108
9	51	68	3	3	74	1	199	203	-2	269	255	-4	55	94	-1	16	93
K=	12 L=	4	4	120	137	2	261	260	-1	2	41	-3	65	82	0	77	115
-9	83	73	5	42	24	3	745	814	0	558	548	-2	59	84	1	65	122
-8	28	12	6	116	98	4	169	163	1	35	51	-1	63	78	2	24	103
-7	70	92	K=	16 L=	4	5	83	111	2	327	336	0	175	160	3	73	61
-6	184	200	-6	60	73	6	195	216	3	82	110	1	24	64	4	3	30
-5	128	129	-5	95	82	7	103	96	4	270	267	2	15	69	5	40	56
-4	303	321	-4	88	135	8	48	67	5	145	152	3	199	194	6	126	133
-3	360	372	-3	3	89	9	40	92	6	3	7	4	63	114	7	77	106
-2	153	155	-2	92	137	10	3	16	7	130	132	5	183	183	8	30	10
-1	137	120	-1	90	118	K=	2 L=	5	8	110	107	6	92	76	9	60	55
0	95	98	0	143	167	-11	2	28	9	46	83	7	36	53	K=	11 L=	5
1	42	45	1	40	91	-10	40	87	10	88	78	8	53	94	-9	60	76
2	107	121	2	4	85	-9	3	71	K=	5 L=	5	9	4	20	-8	4	100

TABELA A.II.2 - *Continuação*

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

-7	38	84	6	58	65	-5	75	116	-8	26	45	-7	86	87	-2	122	127
-6	45	55	7	4	43	-4	44	92	-7	191	213	-6	100	100	-1	91	96
-5	59	93	K=	15 L=	5	-3	434	432	-6	142	132	-5	158	153	0	126	149
-4	322	337	-7	77	84	-2	131	136	-5	300	316	-4	95	148	1	58	57
-3	32	54	-6	30	29	-1	454	420	-4	98	112	-3	114	117	2	60	65
-2	77	59	-5	119	107	0	177	184	-3	465	461	-2	82	103	3	94	99
-1	2	43	-4	53	94	1	211	161	-2	260	241	-1	94	114	4	18	36
0	2	27	-3	134	159	2	157	175	-1	286	284	0	2	100	5	79	104
1	50	43	-2	102	117	3	128	154	0	47	66	1	74	106	6	3	71
2	158	167	-1	29	79	4	38	87	1	445	452	2	315	326	7	58	112
3	58	62	0	146	163	5	131	146	2	64	83	3	338	333	8	89	87
4	129	144	1	83	122	6	26	12	3	135	159	4	332	338	K=	11 L=	6
5	2	74	2	3	76	7	38	36	4	64	104	5	168	176	-9	44	56
6	14	78	3	52	101	8	45	84	5	189	178	6	205	210	-8	57	47
7	78	126	4	43	98	9	3	94	6	32	45	7	145	150	-7	38	86
8	71	72	5	135	146	10	48	66	7	61	77	8	100	141	-6	3	66
K=	12 L=	5	6	84	77	K=	2 L=	6	8	72	96	9	4	21	-5	34	54
-9	4	37	K=	16 L=	5	-11	48	44	9	40	107	K=	8 L=	6	-4	137	142
-8	53	56	-6	4	41	-10	41	94	10	4	30	-10	76	55	-3	152	141
-7	55	112	-5	43	48	-9	34	64	K=	5 L=	6	-9	36	117	-2	110	114
-6	37	71	-4	41	34	-8	2	49	-10	79	63	-8	44	93	-1	122	103
-5	96	103	-3	123	164	-7	69	59	-9	3	77	-7	40	56	0	43	49
-4	50	60	-2	82	125	-6	291	300	-8	35	51	-6	155	167	1	136	143
-3	18	34	-1	120	141	-5	36	82	-7	34	40	-5	104	96	2	121	133
-2	151	147	0	32	88	-4	141	153	-6	167	162	-4	215	225	3	108	114
-1	111	110	1	3	88	-3	202	219	-5	34	94	-3	160	171	4	21	52
0	144	131	2	51	102	-2	426	429	-4	13	95	-2	160	161	5	147	163
1	55	73	3	3	16	-1	360	327	-3	168	190	-1	145	146	6	3	84
2	67	70	4	40	45	0	247	235	-2	13	62	0	42	90	7	15	28
3	46	44	5	92	97	1	159	152	-1	429	435	1	246	240	8	4	34
4	141	154	K=	17 L=	5	2	265	235	0	300	313	2	314	322	K=	12 L=	6
5	42	76	-4	84	85	3	207	250	1	25	66	3	35	45	-8	22	34
6	188	213	-3	64	62	4	190	201	2	266	272	4	250	236	-7	108	139
7	3	37	-2	28	22	5	149	184	3	139	148	5	152	166	-6	3	80
8	3	34	-1	131	119	6	118	112	4	2	90	6	30	67	-5	157	159
K=	13 L=	5	0	3	11	7	32	64	5	91	105	7	37	72	-4	176	189
-8	4	37	1	102	105	8	3	63	6	72	85	8	4	99	-3	3	48
-7	58	57	2	67	65	9	3	91	7	149	152	9	46	58	-2	3	36
-6	104	143	3	69	69	10	81	71	8	45	90	K=	9 L=	6	-1	38	49
-5	31	69	4	63	95	K=	3 L=	6	9	103	107	-9	30	28	0	40	50
-4	129	145	K=	18 L=	5	-11	31	29	10	44	46	-8	3	84	1	119	119
-3	186	209	-3	4	37	-10	51	103	K=	6 L=	6	-7	17	62	2	23	59
-2	65	70	-2	86	98	-9	31	83	-10	80	77	-6	77	95	3	67	79
-1	85	91	-1	29	38	-8	21	40	-9	9	84	-5	3	26	4	45	77
0	133	137	0	45	44	-7	106	101	-8	44	76	-4	247	262	5	3	78
1	108	99	1	41	29	-6	185	208	-7	74	89	-3	43	54	6	47	103
2	151	154	2	35	38	-5	65	98	-6	125	118	-2	319	320	7	62	58
3	84	94	K=	0 L=	6	-4	76	114	-5	80	126	-1	42	94	K=	13 L=	6
4	111	126	-10	108	145	-3	83	93	-4	196	201	0	204	208	-8	28	60
5	144	149	-8	91	110	-2	78	87	-3	2	75	1	14	101	-7	32	51
6	34	107	-6	74	127	-1	251	233	-2	172	188	2	223	201	-6	15	103
7	4	24	-4	129	156	0	168	162	-1	149	157	3	63	75	-5	14	83
K=	14 L=	5	-2	656	692	1	7	52	0	84	94	4	234	222	-4	75	101
-7	39	78	0	141	158	2	221	231	1	191	204	5	250	260	-3	105	131
-6	23	101	2	14	57	3	412	428	2	90	121	6	166	160	-2	39	55
-5	3	83	4	250	293	4	264	246	3	213	241	7	77	110	-1	3	45
-4	3	86	6	98	99	5	112	143	4	109	143	8	118	97	0	111	106
-3	115	124	8	80	114	6	25	20	5	3	45	9	65	65	1	3	50
-2	76	98	10	75	67	7	80	108	6	134	134	K=	10 L=	6	2	87	110
-1	19	67	K=	1 L=	6	8	38	65	7	37	60	-9	4	34	3	35	72
0	62	70	-11	26	25	9	18	98	8	84	126	-8	10	96	4	39	97
1	41	53	-10	4	114	10	4	37	9	48	25	-7	3	73	5	99	124
2	168	167	-9	91	115	K=	4 L=	6	K=	7 L=	6	-6	44	62	6	46	13
3	41	73	-8	51	62	-11	78	79	-10	3	21	-5	171	178	7	4	39
4	45	82	-7	89	99	-10	4	12	-9	3	92	-4	75	74	K=	14 L=	6
5	94	134	-6	105	148	-9	29	71	-8	41	67	-3	74	81	-7	41	45

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

-6	4	38	-4	51	86	-1	33	69	2	115	160	-8	52	41	-1	10	94
-5	48	106	-3	307	305	0	135	171	3	137	158	-7	45	109	0	117	150
-4	163	198	-2	113	123	1	75	110	4	3	38	-6	3	80	1	72	134
-3	49	84	-1	153	152	2	272	303	5	146	154	-5	36	68	2	52	60
-2	65	93	0	92	101	3	172	194	6	129	149	-4	16	70	3	34	43
-1	174	165	1	100	118	4	294	307	7	157	169	-3	49	64	4	3	32
0	94	116	2	144	159	5	4	82	8	31	46	-2	142	150	K=	16 L=	7
1	236	218	3	77	95	6	3	49	9	74	73	-1	40	35	-4	50	46
2	180	205	4	125	174	7	3	63	K=	8 L=	7	0	64	72	-3	3	44
3	116	121	5	102	88	8	44	87	-9	45	14	1	42	77	-2	26	17
4	97	150	6	48	44	9	4	17	-8	43	90	2	41	56	-1	52	51
5	33	36	7	41	77	K=	5 L=	7	-7	64	104	3	16	53	0	3	13
6	27	46	8	35	85	-10	24	57	-6	3	53	4	46	79	1	4	34
K=	15 L=	6	9	3	8	-9	3	90	-5	259	272	5	40	89	2	48	63
-6	46	52	K=	2 L=	7	-8	29	66	-4	134	119	6	53	20	3	4	33
-5	3	23	-10	4	9	-7	120	135	-3	165	169	7	52	39	K=	17 L=	7
-4	122	153	-9	3	96	-6	245	269	-2	85	78	K=	12 L=	7	-2	4	39
-3	14	96	-8	3	52	-5	113	121	-1	253	264	-8	31	43	-1	4	51
-2	48	88	-7	35	31	-4	65	115	0	2	98	-7	3	38	0	55	57
-1	48	79	-6	87	79	-3	143	163	1	274	264	-6	40	108	1	27	54
0	93	109	-5	136	141	-2	170	174	2	9	28	-5	78	106	K=	0 L=	8
1	89	119	-4	355	340	-1	13	76	3	387	393	-4	167	165	-10	67	58
2	3	91	-3	153	151	0	214	221	4	2	32	-3	3	56	-8	79	97
3	39	111	-2	392	398	1	105	119	5	269	269	-2	3	49	-6	205	224
4	69	60	-1	261	240	2	229	252	6	3	67	-1	25	47	-4	117	165
5	39	47	0	82	94	3	2	94	7	186	203	0	108	102	-2	41	85
K=	16 L=	6	1	121	114	4	49	31	8	28	27	1	211	202	0	100	139
-5	4	51	2	104	130	5	22	26	K=	9 L=	7	2	211	222	2	88	145
-4	90	99	3	75	110	6	112	120	-9	26	30	3	143	154	4	90	81
-3	4	32	4	197	236	7	19	69	-8	47	108	4	135	148	6	76	112
-2	25	6	5	38	15	8	38	96	-7	91	128	5	3	96	8	4	99
-1	3	100	6	108	114	9	34	21	-6	3	56	6	3	22	K=	1 L=	8
0	4	111	7	30	66	K=	6 L=	7	-5	46	72	7	70	70	-10	11	23
1	72	66	8	41	83	-10	4	27	-4	152	156	K=	13 L=	7	-9	3	91
2	58	61	9	4	32	-9	39	103	-3	73	62	-7	4	48	-8	50	85
3	30	51	K=	3 L=	7	-8	34	75	-2	3	41	-6	139	145	-7	98	95
4	62	65	-10	11	29	-7	91	107	-1	140	134	-5	75	116	-6	126	140
K=	17 L=	6	-9	20	81	-6	48	46	0	99	113	-4	27	87	-5	98	89
-4	4	39	-8	42	74	-5	52	50	1	218	220	-3	44	77	-4	40	104
-3	57	62	-7	3	54	-4	181	199	2	159	172	-2	29	73	-3	138	152
-2	26	21	-6	121	112	-3	171	186	3	132	140	-1	127	120	-2	2	81
-1	51	20	-5	2	99	-2	309	295	4	291	278	0	36	69	-1	117	116
0	85	82	-4	141	160	-1	133	158	5	48	58	1	139	144	0	108	140
1	4	21	-3	63	98	0	126	150	6	20	87	2	65	90	1	176	205
2	83	78	-2	174	187	1	345	338	7	54	111	3	121	155	2	2	89
3	4	43	-1	223	212	2	68	117	8	15	26	4	3	95	3	201	240
K=	0 L=	7	0	54	94	3	163	173	K=	10 L=	7	5	41	37	4	227	241
-11	29	51	1	286	284	4	185	195	-9	22	65	6	29	37	5	48	35
-9	52	98	2	31	84	5	191	195	-8	33	47	K=	14 L=	7	6	50	83
-7	106	123	3	59	100	6	119	127	-7	56	106	-6	26	25	7	22	76
-5	262	249	4	165	205	7	17	72	-6	72	91	-5	52	62	8	44	97
-3	638	632	5	64	75	8	126	163	-5	99	119	-4	4	96	9	43	58
-1	412	395	6	16	35	9	36	51	-4	174	191	-3	43	100	K=	2 L=	8
1	33	74	7	79	82	K=	7 L=	7	-3	35	33	-2	27	80	-10	30	21
3	105	131	8	43	96	-10	15	35	-2	31	28	-1	3	80	-9	70	117
5	24	42	9	81	77	-9	30	27	-1	141	147	0	26	77	-8	3	67
7	4	67	K=	4 L=	7	-8	44	92	0	26	25	1	3	81	-7	46	72
9	53	13	-10	35	75	-7	47	62	1	176	183	2	41	116	-6	123	110
K=	1 L=	7	-9	38	99	-6	108	98	2	161	176	3	23	97	-5	46	58
-11	84	88	-8	36	67	-5	186	195	3	230	243	4	30	13	-4	67	111
-10	3	4	-7	3	42	-4	130	135	4	115	143	5	27	79	-3	23	88
-9	46	76	-6	133	146	-3	98	141	5	28	69	K=	15 L=	7	-2	2	83
-8	67	84	-5	2	30	-2	2	94	6	38	94	-5	127	131	-1	2	80
-7	130	130	-4	2	90	-1	2	89	7	53	43	-4	4	14	0	132	144
-6	28	35	-3	229	246	0	84	125	8	74	88	-3	52	44	1	25	90
-5	239	259	-2	175	185	1	192	203	K=	11 L=	7	-2	78	116	2	103	192

TABELA A.II.2 - *Continuação*

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

3	93	137	6	38	90	-3	3	40	0	3	82	-5	35	57	4	47	54
4	3	17	7	58	102	-2	243	215	1	106	126	-4	170	167	5	71	96
5	102	113	8	41	23	-1	111	99	2	77	113	-3	38	15	6	40	87
6	144	159	K=	6	L=	8	0	160	152	3	3	100	-2	195	197	7	57	47
7	35	79	-9	34	25	1	39	33	4	34	48	-1	67	124	8	38	62
8	29	119	-8	54	102	2	231	206	5	51	43	0	113	148	K=	6	L= 9
9	4	29	-7	105	127	3	3	47	K=	14	L=	8	1	161	168	-9	42	55
K=	3	L=	8	-6	77	84	4	105	113	-5	27	40	2	214	208	-8	3	6
-10	39	27	-5	76	87	5	37	81	-4	30	15	3	187	176	-7	3	83
-9	49	104	-4	33	33	6	64	119	-3	38	4	4	244	259	-6	144	160
-8	120	147	-3	196	198	7	24	31	-2	12	113	5	64	74	-5	217	218
-7	16	49	-2	39	47	K=	10	L=	8	-1	31	99	6	137	146	-4	3	44
-6	34	38	-1	89	141	-8	32	46	0	81	125	7	23	95	-3	37	60
-5	165	163	0	139	179	-7	95	98	1	3	99	8	96	84	-2	42	53
-4	247	234	1	345	353	-6	38	109	2	35	11	K=	3	L=	9	-1	132	120
-3	213	209	2	137	147	-5	88	111	3	24	18	-9	45	45	0	127	125
-2	129	157	3	162	177	-4	3	57	4	3	29	-8	50	93	1	293	289
-1	16	82	4	34	53	-3	99	113	K=	15	L=	8	-7	3	77	2	69	88
0	81	107	5	163	177	-2	142	161	-4	52	67	-6	116	115	3	392	394
1	215	234	6	57	93	-1	168	176	-3	58	69	-5	104	107	4	75	81
2	2	93	7	32	92	0	136	162	-2	27	37	-4	70	84	5	174	191
3	251	253	8	73	66	1	254	251	-1	3	13	-3	49	67	6	89	137
4	53	54	K=	7	L=	8	2	48	56	0	47	58	-2	2	13	7	99	83
5	129	115	-9	3	20	3	278	274	1	34	30	-1	27	12	K=	7	L= 9
6	73	85	-8	23	98	4	106	127	2	90	83	0	43	3	-9	49	56
7	47	98	-7	33	84	5	118	137	3	31	41	1	154	161	-8	46	61
8	53	8	-6	33	59	6	4	30	K=	16	L=	8	2	56	56	-7	114	133
9	99	110	-5	21	40	7	83	90	-2	22	36	3	148	137	-6	42	87
K=	4	L=	8	-4	74	93	K=	11	L=	8	-1	15	37	4	136	149	-5	98	113
-10	3	29	-3	110	106	-8	22	45	0	86	73	5	123	126	-4	124	141
-9	4	105	-2	107	124	-7	4	22	1	4	48	6	43	89	-3	117	122
-8	15	75	-1	173	161	-6	65	120	K=	0	L=	9	7	3	101	-2	3	30
-7	47	62	0	163	169	-5	53	109	-9	3	30	8	59	64	-1	120	126
-6	45	34	1	2	14	-4	48	92	-7	3	61	K=	4	L=	9	0	3	27
-5	145	142	2	176	171	-3	81	97	-5	326	317	-9	26	20	1	91	94
-4	3	45	3	20	51	-2	105	113	-3	375	374	-8	3	93	2	36	48
-3	92	135	4	215	230	-1	65	74	-1	25	96	-7	34	76	3	155	151
-2	2	92	5	46	69	0	90	110	1	105	112	-6	259	271	4	61	85
-1	86	119	6	123	149	1	146	149	3	204	249	-5	150	174	5	195	195
0	101	140	7	81	128	2	111	122	5	53	108	-4	143	135	6	4	105
1	2	90	8	96	92	3	167	188	7	35	92	-3	142	135	7	123	127
2	33	99	K=	8	L=	8	4	3	84	K=	1	L=	9	-2	125	132	K=	8	L= 9
3	51	54	-9	15	29	5	37	56	-10	4	38	-1	117	116	-8	37	27
4	110	123	-8	33	37	6	64	77	-9	3	27	0	175	169	-7	45	104
5	4	40	-7	64	105	K=	12	L=	8	-8	3	89	1	66	60	-6	39	81
6	73	91	-6	132	147	-7	33	56	-7	102	117	2	245	249	-5	95	117
7	4	87	-5	126	129	-6	24	26	-6	219	212	3	150	172	-4	163	168
8	39	8	-4	34	53	-5	4	102	-5	60	73	4	52	65	-3	186	184
9	58	64	-3	3	36	-4	3	92	-4	99	87	5	17	59	-2	3	41
K=	5	L=	8	-2	84	98	-3	68	87	-3	3	13	6	125	137	-1	105	104
-10	3	38	-1	12	18	-2	74	118	-2	30	110	7	15	4	0	67	86
-9	4	34	0	129	122	-1	36	75	-1	195	210	8	33	60	1	63	81
-8	36	80	1	75	81	0	71	114	0	3	98	K=	5	L=	9	2	117	115
-7	49	98	2	30	59	1	3	67	1	39	12	-9	22	28	3	17	61
-6	32	61	3	29	62	2	82	109	2	125	111	-8	31	101	4	31	71
-5	199	222	4	120	118	3	30	89	3	211	241	-7	55	94	5	4	95
-4	129	135	5	109	121	4	36	98	4	80	86	-6	74	97	6	46	40
-3	93	85	6	201	227	5	3	30	5	19	50	-5	49	44	7	49	77
-2	47	105	7	28	31	6	2	37	6	100	119	-4	68	69	K=	9	L= 9
-1	45	105	8	93	95	K=	13	L=	8	7	37	93	-3	44	50	-8	4	36
0	2	100	K=	9	L=	8	-6	4	31	8	4	21	-2	84	81	-7	46	27
1	117	150	-8	84	84	-5	112	105	K=	2	L=	9	-1	186	194	-6	38	111
2	131	146	-7	42	91	-4	72	116	-9	2	27	0	264	261	-5	17	77
3	276	264	-6	179	184	-3	35	93	-8	45	91	1	91	88	-4	3	65
4	305	323	-5	112	121	-2	3	82	-7	3	64	2	217	235	-3	93	117
5	155	154	-4	163	166	-1	59	99	-6	41	59	3	24	39	-2	145	155

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

-1	99	124	0	45	24	2	129	129	1	109	103	0	3	7	2	113	126
0	47	84	1	114	116	3	233	239	2	189	182	1	53	55	3	79	107
1	34	78	2	29	32	4	68	88	3	20	74	2	30	26	4	40	93
2	70	77	3	57	66	5	161	188	4	96	126	3	47	29	5	98	106
3	26	70	K=	15	L=	9	6	51	111	5	84	74	K=	13	L=	10	6	4	26
4	53	88	-2	33	36	7	54	66	6	96	102	-4	4	43	K=	4	L= 11
5	35	111	-1	4	34	K=	4	L=	10	K=	8	L=	10	-3	27	50	-8	75	85
6	71	86	0	4	33	-8	4	14	-7	3	23	-2	4	24	-7	33	56
K=	10	L=	9	1	49	62	-7	96	135	-6	47	12	-1	100	106	-6	3	98
-7	61	75	K=	0	L=	10	-6	10	76	-5	106	125	0	34	22	-5	43	82
-6	7	31	-8	83	81	-5	55	94	-4	3	78	1	107	100	-4	17	83
-5	29	90	-6	127	129	-4	55	84	-3	42	77	2	4	46	-3	10	81
-4	3	77	-4	162	155	-3	3	51	-2	32	79	K=	14	L=	10	-2	3	56
-3	50	90	-2	101	107	-2	141	139	-1	3	61	-1	40	41	-1	62	87
-2	59	82	0	3	22	-1	136	156	0	3	60	0	31	64	0	43	76
-1	51	80	2	67	62	0	171	168	1	27	63	K=	0	L=	11	1	74	90
0	100	106	4	27	64	1	176	171	2	51	75	-7	158	168	2	101	122
1	122	146	6	23	110	2	16	43	3	14	82	-5	92	104	3	33	101
2	102	119	K=	1	L=	10	3	23	72	4	3	99	-3	242	256	4	4	105
3	94	132	-9	42	36	4	29	90	5	18	12	-1	203	214	5	79	85
4	84	126	-8	30	17	5	59	100	6	31	34	1	155	168	6	82	91
5	99	103	-7	88	139	6	84	87	K=	9	L=	10	3	122	128	K=	5	L= 11
6	54	30	-6	99	121	7	58	76	-7	4	35	5	147	179	-7	24	23
K=	11	L=	9	-5	63	90	K=	5	L=	10	-6	26	32	K=	1	L=	11	-6	3	10
-7	4	34	-4	36	36	-8	14	24	-5	48	101	-8	83	69	-5	3	88
-6	71	62	-3	31	74	-7	3	97	-4	89	117	-7	4	28	-4	74	98
-5	2	100	-2	50	54	-6	65	123	-3	45	80	-6	34	95	-3	93	110
-4	27	88	-1	94	101	-5	3	64	-2	95	111	-5	94	111	-2	60	74
-3	3	81	0	105	108	-4	72	77	-1	43	79	-4	112	110	-1	136	152
-2	87	99	1	158	154	-3	3	46	0	111	117	-3	123	123	0	3	60
-1	26	71	2	203	208	-2	83	91	1	3	74	-2	110	117	1	89	110
0	177	185	3	194	183	-1	33	37	2	49	111	-1	66	79	2	2	75
1	43	91	4	88	109	0	121	127	3	3	95	0	47	54	3	39	94
2	85	115	5	166	193	1	3	72	4	94	101	1	53	68	4	95	130
3	46	104	6	80	128	2	242	233	5	53	35	2	97	126	5	4	19
4	61	52	7	94	105	3	85	104	K=	10	L=	10	3	18	71	6	19	35
5	36	39	K=	2	L=	10	4	105	120	-6	39	31	4	17	97	K=	6	L= 11
K=	12	L=	9	-9	36	39	5	41	109	-5	35	41	5	4	101	-7	72	83
-6	75	71	-8	84	72	6	94	88	-4	67	113	6	74	81	-6	4	20
-5	4	13	-7	121	133	7	41	68	-3	48	99	K=	2	L=	11	-5	95	128
-4	33	31	-6	3	74	K=	6	L=	10	-2	32	87	-8	46	52	-4	114	132
-3	4	99	-5	78	91	-8	38	67	-1	119	144	-7	54	66	-3	140	157
-2	91	118	-4	207	195	-7	3	17	0	2	93	-6	96	122	-2	115	125
-1	117	148	-3	36	44	-6	3	85	1	3	85	-5	36	77	-1	169	187
0	163	186	-2	170	158	-5	4	91	2	51	123	-4	167	178	0	50	80
1	110	134	-1	63	59	-4	21	77	3	39	31	-3	4	59	1	121	139
2	162	180	0	113	103	-3	48	64	4	64	60	-2	232	233	2	79	118
3	4	16	1	114	113	-2	78	107	5	4	40	-1	49	66	3	32	93
4	95	89	2	32	37	-1	35	59	K=	11	L=	10	0	223	226	4	34	35
5	4	47	3	140	129	0	65	81	-6	27	56	1	138	155	5	60	95
K=	13	L=	9	4	3	58	1	3	46	-5	4	44	2	188	196	K=	7	L= 11
-5	15	29	5	65	107	2	3	57	-4	17	50	3	28	76	-7	43	41
-4	55	42	6	27	96	3	48	72	-3	73	114	4	92	138	-6	4	24
-3	50	65	7	69	69	4	36	100	-2	63	111	5	97	114	-5	18	12
-2	48	35	K=	3	L=	10	5	4	101	-1	66	103	6	86	93	-4	43	92
-1	157	187	-9	4	36	6	95	107	0	94	125	K=	3	L=	11	-3	11	95
0	27	106	-8	4	14	K=	7	L=	10	1	25	98	-8	75	88	-2	28	77
1	44	59	-7	105	139	-8	36	39	2	86	85	-7	2	15	-1	36	79
2	42	29	-6	64	87	-7	4	18	3	113	102	-6	83	122	0	3	76
3	15	52	-5	111	114	-6	119	144	4	4	41	-5	91	122	1	3	84
4	55	36	-4	76	85	-5	10	90	K=	12	L=	10	-4	43	66	2	3	93
K=	14	L=	9	-3	107	111	-4	90	116	-5	31	47	-3	73	83	3	4	104
-4	38	48	-2	92	100	-3	89	96	-4	101	104	-2	134	149	4	35	23
-3	102	88	-1	232	230	-2	43	66	-3	2	18	-1	50	72	5	31	37
-2	15	73	0	57	63	-1	87	99	-2	41	14	0	163	183	K=	8	L= 11
-1	87	90	1	260	269	0	97	109	-1	55	45	1	3	57	-6	29	27

TABELA A.II.2 - Continuação

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

-5	4	23	5	3	43	K=	7 L=	12	1	75	65
-4	52	101	K=	2 L=	12	-5	4	46	2	14	65
-3	3	91	-7	29	37	-4	40	36	3	11	32
-2	34	85	-6	44	30	-3	4	24	K=	4 L=	13
-1	116	139	-5	68	70	-2	144	139	-5	31	40
0	3	86	-4	44	105	-1	3	22	-4	85	78
1	152	165	-3	55	99	0	150	144	-3	53	21
2	88	133	-2	3	78	1	99	101	-2	135	125
3	87	86	-1	76	115	2	72	74	-1	21	19
4	62	68	0	3	76	3	15	38	0	86	93
5	68	79	1	3	82	K=	8 L=	12	1	57	71
K=	9 L=	11	2	43	101	-5	37	43	2	4	37
-6	29	36	3	99	126	-4	53	25	3	27	44
-5	37	26	4	34	22	-3	4	19	K=	5 L=	13
-4	37	11	5	24	33	-2	34	23	-4	51	34
-3	3	15	K=	3 L=	12	-1	4	19	-3	11	42
-2	78	126	-7	78	79	0	35	49	-2	40	50
-1	3	93	-6	34	33	1	60	53	-1	4	18
0	3	95	-5	21	23	2	3	24	0	70	78
1	71	127	-4	63	108	3	4	37	1	4	70
2	50	32	-3	40	101	K=	9 L=	12	2	4	32
3	4	25	-2	33	85	-4	27	58	K=	6 L=	13
4	35	45	-1	71	122	-3	4	41	-4	48	58
K=	10 L=	11	0	3	83	-2	99	86	-3	66	97
-5	4	59	1	87	118	-1	44	63	-2	76	73
-4	3	35	2	77	126	0	26	33	-1	112	119
-3	38	30	3	31	20	1	50	31	0	112	121
-2	110	107	4	37	61	2	55	75	1	47	66
-1	84	78	5	99	104	K=	10 L=	12	2	4	47
0	103	89	K=	4 L=	12	-2	58	64	K=	7 L=	13
1	59	61	-6	17	33	-1	4	38	-3	55	51
2	40	45	-5	3	11	0	52	67	-2	55	51
3	90	75	-4	33	97	1	3	39	-1	11	30
K=	11 L=	11	-3	50	101	K=	0 L=	13	0	4	39
-4	42	58	-2	95	117	-5	33	29	1	2	42
-3	50	62	-1	3	84	-3	49	41	K=	0 L=	14
-2	3	24	0	112	134	-1	53	53	-2	73	92
-1	44	29	1	29	94	1	4	25	0	25	37
0	3	18	2	127	166	3	3	45	K=	1 L=	14
1	79	85	3	56	67	K=	1 L=	13	-2	41	62
2	49	40	4	32	29	-5	51	62	-1	4	43
K=	12 L=	11	5	45	38	-4	98	102	0	47	75
-2	69	75	K=	5 L=	12	-3	52	58	K=	2 L=	14
-1	24	35	-6	4	29	-2	35	21	-2	48	53
0	66	75	-5	39	46	-1	4	5	-1	35	42
1	29	52	-4	18	32	0	4	41	0	35	47
K=	0 L=	12	-3	98	133	1	47	37			
-6	24	25	-2	77	117	2	4	19			
-4	14	96	-1	66	102	3	27	28			
-2	101	120	0	99	142	K=	2 L=	13			
0	80	116	1	138	163	-5	4	56			
2	66	113	2	3	7	-4	15	20			
4	32	17	3	62	59	-3	98	101			
K=	1 L=	12	4	62	90	-2	65	75			
-7	4	32	K=	6 L=	12	-1	46	38			
-6	4	23	-6	3	35	0	54	65			
-5	21	103	-5	3	30	1	72	65			
-4	47	94	-4	15	31	2	24	40			
-3	44	101	-3	2	101	3	74	76			
-2	93	119	-2	36	95	K=	3 L=	13			
-1	180	204	-1	31	99	-5	56	61			
0	84	112	0	64	108	-4	39	22			
1	94	120	1	3	100	-3	40	58			
2	20	96	2	38	31	-2	4	43			
3	3	102	3	4	37	-1	3	26			
4	98	90	4	4	32	0	28	28			

TABELA A.II.3 - *Fatores de estrutura observados e calculados finais para o trifenilcarbinol · trifenilarsinóxido.*

PAGE 1

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

K=	0 L=	0	-3	555	193	3	50	54	-6	103	102	-6	89	67	-5	223	83
-9	112	57	-2	298	198	4	72	74	-5	65	50	-5	76	64	-4	610	643
-8	121	135	-1	539	509	5	46	106	-4	32	66	-4	96	94	-3	229	180
-7	256	70	0	107	92	6	81	40	-3	121	92	-3	32	98	-2	1013	751
-6	317	268	1	547	503	7	57	71	-2	151	98	-2	53	60	-1	400	426
-5	184	206	2	297	230	8	59	12	-1	364	202	-1	155	77	0	155	143
-4	145	88	3	570	154	9	74	62	0	450	458	0	319	356	1	236	228
-3	184	31	4	430	435	K=	7 L=	0	1	384	235	1	187	104	2	503	438
-2	408	290	5	166	146	-9	46	73	2	148	89	2	85	62	3	596	45
-1	796	491	6	165	127	-8	29	29	3	88	89	3	64	93	4	597	567
1	800	557	7	54	69	-7	44	84	4	51	66	4	66	94	5	298	223
2	399	343	8	62	91	-6	303	135	5	51	50	5	77	62	6	253	75
3	176	38	9	61	40	-5	262	132	6	102	114	6	77	76	7	140	115
4	123	87	K=	4 L=	0	-4	323	324	7	110	64	K=	15 L=	0	8	80	102
5	192	203	-9	63	100	-3	443	172	8	113	118	-6	44	73	9	73	46
6	318	292	-8	96	128	-2	223	104	K=	11 L=	0	-5	67	45	K=	2 L=	1
7	246	44	-7	119	67	-1	163	132	-8	64	77	-4	46	56	-9	59	41
8	96	126	-6	133	139	0	149	156	-7	33	39	-3	79	125	-8	81	80
9	101	77	-5	117	141	1	170	139	-6	59	100	-2	61	84	-7	127	54
K=	1 L=	0	-4	159	132	2	226	142	-5	95	98	-1	29	73	-6	246	179
-9	70	35	-3	114	61	3	462	122	-4	58	82	0	54	80	-5	96	100
-8	56	88	-2	68	41	4	329	315	-3	116	18	1	43	74	-4	98	52
-7	53	65	-1	178	89	5	271	171	-2	67	34	2	85	88	-3	180	154
-6	86	29	0	633	652	6	296	106	-1	19	101	3	62	118	-2	633	533
-5	233	198	1	185	125	7	57	84	0	48	94	4	75	63	-1	288	63
-4	255	229	2	59	24	8	85	28	1	53	100	5	80	52	0	371	340
-3	237	53	3	124	67	9	31	71	2	45	49	6	66	74	1	572	408
-2	594	470	4	162	131	K=	8 L=	0	3	122	35	K=	16 L=	0	2	275	143
-1	182	181	5	108	138	-8	65	64	4	83	72	-5	54	70	3	90	69
0	36	31	6	132	149	-7	84	115	5	94	106	-4	61	40	4	210	136
1	187	183	7	127	56	-6	96	84	6	73	96	-3	48	26	5	216	166
2	595	482	8	66	121	-5	78	30	7	61	42	-2	85	74	6	181	182
3	234	41	9	111	109	-4	63	127	8	64	76	-1	141	104	7	54	71
4	259	228	K=	5 L=	0	-3	131	165	K=	12 L=	0	0	140	154	8	87	135
5	251	209	-9	96	74	-2	96	75	-7	122	79	1	127	114	9	65	51
6	63	22	-8	66	6	-1	98	51	-6	78	66	2	98	55	K=	3 L=	1
7	51	65	-7	84	95	0	230	249	-5	59	86	3	53	22	-9	64	112
8	57	88	-6	230	115	1	102	54	-4	130	59	4	14	40	-8	57	92
9	91	34	-5	193	142	2	72	83	-3	52	41	5	68	69	-7	54	47
K=	2 L=	0	-4	473	490	3	134	164	-2	203	97	K=	17 L=	0	-6	106	128
-9	135	104	-3	440	142	4	71	128	-1	344	172	-4	73	96	-5	66	76
-8	132	140	-2	252	128	5	50	28	0	374	393	-3	113	107	-4	257	233
-7	154	97	-1	343	354	6	132	94	1	356	212	-2	97	33	-3	519	280
-6	153	124	0	121	91	7	86	109	2	201	66	-1	89	82	-2	578	355
-5	121	129	1	355	362	8	63	69	3	52	38	0	69	23	-1	374	366
-4	221	62	2	268	170	K=	9 L=	0	4	139	58	1	91	85	0	691	259
-3	238	166	3	444	92	-8	62	49	5	65	86	2	82	43	1	772	616
-2	623	418	4	457	484	-7	58	29	6	56	83	3	81	90	2	184	171
-1	372	137	5	190	174	-6	165	120	7	142	61	4	60	97	3	171	49
0	843	1175	6	231	86	-5	240	142	K=	13 L=	0	K=	18 L=	0	4	511	445
1	381	195	7	50	95	-4	297	315	-7	46	69	-3	28	70	5	311	260
2	631	371	8	103	6	-3	217	107	-6	61	32	-2	39	57	6	148	35
3	221	175	9	108	69	-2	108	73	-5	18	107	-1	62	53	7	152	128
4	204	64	K=	6 L=	0	-1	332	346	-4	82	84	0	79	78	8	18	60
5	123	126	-9	62	63	0	80	80	-3	87	74	1	63	57	9	41	85
6	145	144	-8	58	12	1	353	350	-2	69	40	2	63	56	K=	4 L=	1
7	162	67	-7	64	70	2	121	81	-1	54	45	3	65	70	-9	42	40
8	86	131	-6	62	39	3	221	89	0	53	28	K=	19 L=	0	-8	124	176
9	151	123	-5	40	107	4	298	304	1	52	46	-1	42	83	-7	125	81
K=	3 L=	0	-4	80	75	5	255	168	2	91	40	0	63	77	-6	213	152
-9	44	40	-3	61	53	6	171	99	3	124	77	1	56	85	-5	296	348
-8	76	91	-2	100	61	7	68	26	4	67	89	K=	1 L=	1	-4	267	86
-7	56	69	-1	96	63	8	63	49	5	64	106	-9	78	112	-3	120	60
-6	184	148	0	89	38	K=	10 L=	0	6	88	31	-8	94	109	-2	94	34
-5	182	121	1	89	69	-8	92	117	7	62	69	-7	51	70	-1	349	159
-4	425	438	2	112	55	-7	56	85	K=	14 L=	0	-6	50	110	0	479	470

TABELA A.II.3 - Continuação

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

1	331	280	7	70	101	0	113	150	5	132	116	-1	329	317	4	207	156
2	811	339	8	62	34	1	70	118	K=	16	L=	1	0	84	58	5	79	15
3	445	430	K=	8	L=	1	2	244	189	-5	83	89	1	284	210	6	95	86
4	262	183	-9	28	74	3	244	24	-4	51	38	2	407	386	7	90	80
5	114	128	-8	110	112	4	223	199	-3	71	21	3	83	81	8	103	29
6	171	127	-7	85	84	5	167	127	-2	69	25	4	207	194	9	69	109
7	129	72	-6	67	72	6	62	4	-1	76	97	5	75	91	K=	5	L=	2
8	137	90	-5	246	236	7	76	109	0	33	95	6	71	57	-9	96	115
9	106	64	-4	145	148	K=	12	L=	1	1	149	147	7	51	81	-8	62	99
K=	5	L=	1	-3	102	75	-7	38	52	2	101	38	8	59	14	-7	61	51
-9	63	84	-2	253	195	-6	58	45	3	96	81	9	65	62	-6	83	69
-8	56	96	-1	381	121	-5	75	85	4	40	49	K=	2	L=	2	-5	236	92
-7	60	60	0	394	371	-4	53	62	5	66	73	-10	42	91	-4	231	241
-6	172	126	1	534	444	-3	106	101	K=	17	L=	1	-9	39	69	-3	129	104
-5	248	143	2	471	118	-2	82	78	-4	75	94	-8	99	106	-2	272	35
-4	181	187	3	195	196	-1	73	47	-3	74	71	-7	213	175	-1	554	557
-3	124	97	4	136	136	0	21	50	-2	88	32	-6	186	81	0	838	452
-2	53	41	5	117	107	1	87	92	-1	59	50	-5	154	180	1	407	116
-1	163	184	6	132	139	2	50	24	0	61	41	-4	630	282	2	353	338
0	104	78	7	192	113	3	56	42	1	61	34	-3	354	181	3	270	99
1	189	128	8	107	85	4	56	80	2	19	45	-2	227	144	4	317	265
2	228	195	K=	9	L=	1	5	58	92	3	74	51	-1	235	66	5	310	275
3	105	61	-8	60	39	6	59	21	4	67	106	0	991	1040	6	318	55
4	233	204	-7	43	102	7	60	69	K=	18	L=	1	1	829	692	7	131	132
5	213	221	-6	67	63	K=	13	L=	1	-3	24	73	2	652	65	8	62	82
6	29	31	-5	119	31	-7	64	64	-2	24	56	3	153	66	K=	6	L=	2
7	61	70	-4	47	6	-6	51	26	-1	97	53	4	179	139	-9	67	55
8	65	38	-3	146	147	-5	93	107	0	33	76	5	150	105	-8	57	51
9	63	64	-2	314	151	-4	142	167	1	96	125	6	81	72	-7	64	90
K=	6	L=	1	-1	258	284	-3	151	136	2	57	61	7	141	69	-6	64	35
-9	103	56	0	130	103	-2	307	188	3	73	104	8	165	91	-5	76	102
-8	171	159	1	69	87	-1	301	311	K=	19	L=	1	9	125	131	-4	107	97
-7	68	92	2	46	80	0	71	83	-1	65	76	K=	3	L=	2	-3	19	62
-6	207	66	3	62	117	1	84	61	0	66	75	-9	101	99	-2	99	51
-5	311	355	4	241	238	2	80	50	1	66	79	-8	133	81	-1	72	47
-4	142	104	5	284	181	3	155	59	K=	0	L=	2	-7	25	76	0	427	315
-3	134	88	6	154	77	4	195	190	-10	67	97	-6	52	34	1	171	176
-2	267	192	7	96	85	5	197	140	-9	71	54	-5	170	99	2	157	106
-1	234	92	8	75	61	6	64	40	-8	26	93	-4	371	363	3	204	201
0	227	222	K=	10	L=	1	7	42	89	-7	174	130	-3	220	128	4	9	90
1	691	488	-8	103	107	K=	14	L=	1	-6	226	158	-2	219	163	5	44	17
2	765	231	-7	83	14	-6	92	48	-5	37	103	-1	496	494	6	54	90
3	175	138	-6	98	102	-5	88	61	-4	303	234	0	1017	518	7	105	119
4	116	147	-5	228	237	-4	85	91	-3	832	628	1	333	319	8	52	83
5	145	125	-4	63	56	-3	55	72	-2	470	450	2	244	195	K=	7	L=	2
6	114	101	-3	106	152	-2	76	62	-1	1094	75	3	246	46	-9	71	83
7	130	117	-2	298	226	-1	56	51	0	1014	1130	4	169	173	-8	84	46
8	162	94	-1	195	80	0	64	107	1	470	317	5	253	222	-7	59	70
9	111	108	0	167	218	1	89	96	2	343	113	6	308	40	-6	179	162
K=	7	L=	1	1	298	225	2	99	90	3	169	95	7	21	77	-5	122	48
-9	63	62	2	214	91	3	95	113	4	223	151	8	39	19	-4	170	165
-8	70	62	3	81	28	4	31	5	5	98	111	9	64	68	-3	117	140
-7	46	76	4	81	28	5	60	27	6	60	24	K=	4	L=	2	-2	199	67
-6	67	86	5	99	76	6	69	66	7	89	84	-9	71	53	-1	522	492
-5	87	28	6	56	88	K=	15	L=	1	8	92	83	-8	38	112	0	755	468
-4	73	96	7	62	51	-6	28	80	9	168	170	-7	74	92	1	159	49
-3	70	119	8	67	71	-5	116	39	K=	1	L=	2	-6	146	29	2	172	134
-2	66	49	K=	11	L=	1	-4	149	145	-10	61	73	-5	113	129	3	189	91
-1	67	51	-8	65	72	-3	123	127	-9	83	24	-4	188	97	4	231	252
0	189	75	-7	87	28	-2	94	89	-8	56	77	-3	65	40	5	381	375
1	166	114	-6	73	95	-1	34	111	-7	62	39	-2	128	77	6	266	85
2	39	53	-5	133	60	0	55	74	-6	22	114	-1	75	35	7	70	101
3	73	82	-4	178	166	1	58	78	-5	48	84	0	388	356	8	73	67
4	64	91	-3	304	195	2	81	93	-4	101	95	1	177	167	K=	8	L=	2
5	54	62	-2	271	127	3	124	9	-3	117	99	2	368	37	-9	44	79
6	73	50	-1	140	188	4	165	143	-2	426	246	3	463	403	-8	59	22

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

-7	91	140	6	102	44	0	101	117	-6	68	11	3	429	348	-4	154	[illegible]
-6	49	46	7	82	74	1	98	95	-5	42	87	4	406	345	-3	119	[illegible]
-5	75	35	K=	12	L=	2	2	50	31	-4	524	483	5	85	38	-2	78	[illegible]
-4	69	125	-7	97	94	3	71	59	-3	380	277	6	56	65	-1	172	[illegible]
-3	70	106	-6	118	47	4	61	81	-2	146	31	7	26	35	0	125	164
-2	264	239	-5	144	162	K=	17	L=	2	-1	251	242	8	73	71	1	149	193
-1	93	88	-4	189	139	-4	83	67	0	574	411	K=	7	L=	3	2	142	66
0	159	168	-3	73	37	-3	78	100	1	559	71	-9	60	65	3	125	85
1	40	61	-2	120	43	-2	30	40	2	208	200	-8	36	14	4	140	147
2	129	100	-1	160	49	-1	142	124	3	404	94	-7	54	71	5	96	82
3	259	262	0	248	238	0	82	38	4	256	227	-6	80	81	6	67	33
4	193	128	1	306	276	1	62	32	5	191	152	-5	43	43	7	63	65
5	102	47	2	204	54	2	33	46	6	198	73	-4	110	148	K=	11	L=	3
6	48	81	3	121	122	3	39	61	7	188	167	-3	65	85	-8	19	72
7	56	21	4	52	71	K=	18	L=	2	8	53	58	-2	35	62	-7	34	59
8	64	87	5	69	115	-3	64	71	K=	4	L=	3	-1	209	204	-6	69	116
K=	9	L=	2	6	75	38	-2	66	58	-9	69	36	0	71	58	-5	56	74
-8	88	34	7	14	72	-1	46	53	-8	113	116	1	81	63	-4	76	105
-7	96	113	K=	13	L=	2	0	66	80	-7	128	85	2	113	118	-3	221	182
-6	123	117	-7	41	60	1	90	60	-6	203	14	3	114	122	-2	223	12
-5	178	103	-6	59	52	2	65	77	-5	275	257	4	44	64	-1	127	110
-4	204	177	-5	63	97	K=	1	L=	3	-4	67	145	5	90	92	0	132	142
-3	73	110	-4	39	72	-10	107	74	-3	84	80	6	137	77	1	205	13
-2	239	76	-3	50	85	-9	100	163	-2	84	40	7	32	28	2	79	54
-1	275	259	-2	12	51	-8	92	85	-1	473	123	8	65	64	3	68	[illegible]
0	73	105	-1	58	39	-7	84	39	0	235	147	K=	8	L=	3	4	89	144
1	42	75	0	53	34	-6	77	119	1	294	232	-9	51	76	5	97	112
2	98	116	1	54	57	-5	70	114	2	515	58	-8	90	108	6	138	31
3	204	35	2	36	51	-4	63	68	3	270	222	-7	82	84	7	160	158
4	235	150	3	62	82	-3	56	198	4	270	208	-6	220	51	K=	12	L=	3
5	235	224	4	68	89	-2	51	85	5	85	33	-5	265	229	-7	81	[illegible]
6	149	88	5	52	32	-1	47	93	6	69	52	-4	162	200	-6	55	[illegible]
7	60	63	6	62	92	0	49	465	7	66	93	-3	103	84	-5	92	135
8	64	74	K=	14	L=	2	1	53	62	8	71	66	-2	105	69	-4	65	84
K=	10	L=	2	-6	154	67	2	59	74	K=	5	L=	3	-1	92	84	-3	78	[illegible]
-8	40	49	-5	103	113	3	66	150	-9	83	62	0	200	175	-2	128	[illegible]
-7	100	93	-4	72	108	4	73	162	-8	56	100	1	290	272	-1	146	24
-6	56	73	-3	91	78	5	80	244	-7	58	55	2	165	87	0	147	115
-5	72	70	-2	53	67	6	87	40	-6	73	92	3	204	186	1	121	91
-4	176	101	-1	207	57	7	94	112	-5	55	99	4	172	179	2	52	54
-3	94	16	0	265	249	8	102	100	-4	64	88	5	41	53	3	55	66
-2	40	94	1	215	184	K=	2	L=	3	-3	174	146	6	56	91	4	59	97
-1	135	84	2	155	72	-10	108	73	-2	452	105	7	72	46	5	56	42
0	242	234	3	138	136	-9	100	25	-1	109	48	8	63	75	6	47	59
1	171	171	4	78	89	-8	92	85	0	55	111	K=	9	L=	3	K=	13	L=	3
2	143	103	5	40	48	-7	85	96	1	291	62	-8	62	48	-7	49	[illegible]
3	232	207	6	65	81	-6	78	30	2	278	282	-7	72	112	-6	52	28
4	55	53	K=	15	L=	2	-5	71	242	3	71	71	-6	82	101	-5	93	100
5	31	78	-6	61	69	-4	64	110	4	197	149	-5	47	60	-4	139	112
6	59	100	-5	63	42	-3	57	205	5	227	245	-4	75	20	-3	230	200
7	89	39	-4	64	59	-2	52	200	6	118	117	-3	111	129	-2	279	78
K=	11	L=	2	-3	48	156	-1	49	38	7	72	101	-2	134	86	-1	139	94
-8	98	67	-2	63	85	0	51	197	8	95	54	-1	40	85	0	98	130
-7	43	28	-1	153	159	1	54	356	K=	6	L=	3	0	47	77	1	135	49
-6	149	122	0	81	83	2	60	48	-9	62	46	1	153	119	2	75	74
-5	40	78	1	58	85	3	246	223	-8	90	92	2	126	127	3	99	79
-4	168	170	2	45	98	4	159	143	-7	92	81	3	68	65	4	155	136
-3	151	79	3	44	71	5	75	36	-6	153	30	4	35	89	5	109	[illegible]
-2	60	15	4	91	102	6	61	57	-5	154	183	5	113	123	6	52	68
-1	91	122	5	55	72	7	64	83	-4	175	205	6	119	20	K=	14	L=	3
0	126	140	K=	16	L=	2	8	19	87	-3	289	70	7	14	58	-6	23	48
1	48	14	-5	39	72	K=	3	L=	3	-2	204	232	K=	10	L=	3	-5	18	54
2	50	16	-4	88	43	-10	105	77	-1	137	135	-8	19	91	-4	56	97
3	100	50	-3	63	35	-9	126	112	0	240	231	-7	59	10	-3	65	[illegible]
4	28	71	-2	85	71	-8	54	80	1	540	455	-6	149	107	-2	55	69
5	90	118	-1	61	2	-7	71	118	2	436	61	-5	196	194	-1	78	65

TABELA A.II.3 - Continuação

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

0	56	73	K=	1	L=	4	-4	168	118	5	165	163	2	90	59	1	129	104
1	55	77	-10	64	72	-3	92	91	6	60	99	3	26	58	2	105	97
2	79	119	-9	68	77	-2	105	49	7	122	115	4	43	89	3	71	76
3	28	119	-8	129	114	-1	222	44	K=	8	L=	4	5	111	113	K=	17	L= 4
4	72	27	-7	91	41	0	250	263	-9	52	81	6	54	90	-4	62	78	
5	47	64	-6	79	10	1	344	312	-8	77	35	K=	12	L=	4	-3	62	81
K=	15	L=	3	-5	136	78	2	378	154	-7	75	104	-7	95	94	-2	90	48
-6	64	70	-4	98	142	3	116	89	-6	88	58	-6	162	15	-1	52	129	
-5	93	46	-3	79	98	4	108	117	-5	50	46	-5	187	125	0	69	68	
-4	81	55	-2	172	89	5	178	52	-4	47	39	-4	158	150	1	52	63	
-3	144	88	-1	311	284	6	55	72	-3	82	94	-3	55	145	2	64	66	
-2	145	99	0	51	32	7	67	85	-2	28	85	-2	78	40	K=	18	L=	4
-1	117	126	1	186	105	8	63	66	-1	83	76	-1	25	69	-2	20	77	
0	100	151	2	116	139	K=	5	L=	4	0	36	80	0	227	194	-1	78	72
1	110	91	3	106	72	-9	81	57	1	56	89	1	178	186	0	64	73	
2	48	8	4	71	103	-8	96	123	2	28	131	2	93	57	K=	1	L=	5
3	55	30	5	84	23	-7	101	73	3	128	131	3	92	136	-10	85	80	
4	99	98	6	91	59	-6	180	191	4	169	165	4	99	72	-9	142	146	
5	148	155	7	98	35	-5	214	144	5	56	71	5	151	32	-8	117	107	
K=	16	L=	3	8	106	49	-4	101	86	6	42	31	6	37	86	-7	118	58
-5	67	76	K=	2	L=	4	-3	58	59	7	63	54	K=	13	L=	4	-6	117
-4	61	41	-10	37	84	-2	128	60	K=	9	L=	4	-7	76	67	-5	116	102
-3	54	47	-9	58	79	-1	523	426	-8	134	71	-6	63	33	-4	313	273	
-2	44	62	-8	109	104	0	540	487	-7	64	105	-5	55	11	-3	259	247	
-1	60	8	-7	59	64	1	214	126	-6	69	99	-4	57	85	-2	501	81	
0	77	75	-6	136	36	2	110	67	-5	88	109	-3	44	96	-1	482	347	
1	18	52	-5	294	266	3	287	149	-4	81	84	-2	63	58	0	199	172	
2	53	27	-4	429	328	4	190	85	-3	119	106	-1	49	58	1	111	69	
3	142	131	-3	221	202	5	176	187	-2	264	105	0	27	78	2	228	225	
4	93	85	-2	203	158	6	163	82	-1	191	153	1	59	68	3	159	184	
K=	17	L=	3	-1	135	101	7	134	111	0	271	237	2	57	76	4	121	103
-4	78	99	0	259	250	8	67	106	1	245	96	3	45	99	5	194	229	
-3	92	57	1	222	176	K=	6	L=	4	2	141	94	4	61	19	6	87	145
-2	39	38	2	52	51	-9	64	65	3	87	32	5	81	62	7	112	80	
-1	84	58	3	141	134	-8	57	17	4	80	75	K=	14	L=	4	8	101	131
0	99	76	4	209	178	-7	95	65	5	104	142	-6	128	54	K=	2	L=	5
1	63	40	5	234	35	-6	162	53	6	128	47	-5	71	50	-10	85	86	
2	43	54	6	141	144	-5	66	9	7	87	90	-4	109	83	-9	83	38	
3	79	75	7	51	28	-4	79	89	K=	10	L=	4	-3	66	96	-8	107	132
K=	18	L=	3	8	72	51	-3	110	77	-8	63	59	-2	28	82	-7	133	94
-3	56	76	K=	3	L=	4	-2	159	119	-7	125	101	-1	74	79	-6	192	60
-2	59	74	-10	81	79	-1	71	55	-6	95	80	0	167	141	-5	240	213	
-1	84	64	-9	112	94	0	212	136	-5	147	137	1	124	139	-4	143	109	
0	57	72	-8	82	115	1	115	95	-4	158	141	2	94	98	-3	101	72	
1	112	117	-7	111	56	2	151	79	-3	116	79	3	140	73	-2	317	296	
2	102	80	-6	114	112	3	77	97	-2	53	32	4	97	115	-1	245	129	
K=	0	L=	4	-5	268	102	4	206	208	-1	31	92	5	110	71	0	207	70
-10	107	80	-4	99	114	5	90	71	0	58	48	K=	15	L=	4	1	102	79
-9	100	111	-3	29	48	6	69	104	1	85	94	-6	42	83	2	158	69	
-8	92	81	-2	91	70	7	60	28	2	116	39	-5	63	49	3	137	156	
-7	85	173	-1	295	292	8	49	79	3	80	119	-4	26	44	4	129	128	
-6	78	14	0	125	104	K=	7	L=	4	4	78	96	-3	73	59	5	95	75
-5	72	131	1	120	108	-9	106	102	5	205	110	-2	67	101	6	95	115	
-4	65	421	2	345	322	-8	123	63	6	94	62	-1	38	96	7	49	53	
-3	60	40	3	204	185	-7	31	76	7	56	79	0	81	113	8	65	77	
-2	56	31	4	74	119	-6	122	94	K=	11	L=	4	1	62	5	K=	3	L= 5
-1	54	72	5	189	217	-5	116	107	-8	31	69	2	60	43	-9	110	96	
0	56	244	6	77	70	-4	78	171	-7	61	37	3	62	51	-8	58	92	
1	60	475	7	58	81	-3	38	77	-6	17	96	4	66	73	-7	50	63	
2	64	81	8	82	108	-2	149	103	-5	60	77	K=	16	L=	4	-6	186	192
3	70	113	K=	4	L=	4	-1	592	470	-4	111	123	-5	71	141	-5	97	113
4	77	169	-9	62	81	0	452	325	-3	93	57	-4	110	80	-4	185	228	
5	84	41	-8	32	88	1	96	107	-2	129	48	-3	68	43	-3	114	61	
6	91	203	-7	73	52	2	245	214	-1	136	33	-2	62	39	-2	210	50	
7	98	100	-6	213	33	3	110	31	0	153	130	-1	40	33	-1	107	59	
8	106	51	-5	153	161	4	218	86	1	83	30	0	95	72	0	355	344	

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

1	303	131	-5	70	48	-6	101	108	-2	33	42	-9	56	79	3	173	71	
2	36	77	-4	72	30	-5	80	83	-1	56	37	-8	113	166	4	98	112	
3	121	93	-3	105	128	-4	190	127	0	56	56	-7	147	77	5	56	121	
4	62	18	-2	62	81	-3	229	210	1	62	47	-6	65	78	6	38	53	
5	170	184	-1	81	94	-2	129	43	2	61	59	-5	81	9	7	28	67	
6	122	150	0	240	213	-1	119	82	K=	17	L=	5	-4	76	138	K=	7	L= 6
7	75	33	1	94	103	0	105	134	-3	84	75	-3	151	161	-9	75	126	
K=	4	L=	5	2	51	19	1	184	45	-2	112	62	-2	139	78	-8	101	59
-9	92	38	3	50	23	2	24	59	-1	110	95	-1	367	291	-7	105	94	
-8	87	102	4	53	55	3	56	79	0	107	122	0	291	296	-6	77	75	
-7	98	87	5	76	88	4	60	44	1	58	79	1	198	83	-5	61	101	
-6	135	27	6	39	28	5	85	66	K=	0	L=	6	2	136	153	-4	115	91
-5	187	181	7	48	67	6	84	77	-9	109	79	3	61	19	-3	112	85	
-4	186	198	K=	8	L=	5	K=	12	L=	5	-8	74	108	4	143	42	-2	275	150
-3	199	78	-9	54	78	-7	33	61	-7	165	209	5	64	84	-1	481	312	
-2	158	147	-8	105	95	-6	59	22	-6	282	93	6	89	51	0	414	425	
-1	164	102	-7	108	109	-5	80	117	-5	221	226	7	143	83	1	327	157	
0	115	64	-6	138	65	-4	65	94	-4	319	311	K=	4	L=	6	2	78	35
1	294	288	-5	222	201	-3	57	62	-3	173	93	-9	60	81	3	147	109	
2	183	166	-4	258	215	-2	65	59	-2	118	62	-8	94	80	4	60	90	
3	213	194	-3	271	69	-1	53	51	-1	232	200	-7	67	77	5	61	30	
4	144	133	-2	221	189	0	54	52	0	360	226	-6	153	43	6	98	55	
5	87	58	-1	154	89	1	53	64	1	182	145	-5	125	122	K=	8	L=	6
6	83	121	0	121	155	2	30	77	2	75	106	-4	317	275	-8	62	41	
7	61	36	1	122	112	3	58	110	3	273	185	-3	133	104	-7	72	56	
K=	5	L=	5	2	223	105	4	62	84	4	285	288	-2	111	94	-6	24	80
-9	40	69	3	296	175	5	64	55	5	274	132	-1	108	83	-5	92	109	
-8	92	19	4	220	230	K=	13	L=	5	6	84	99	0	69	79	-4	121	100
-7	63	64	5	112	92	-7	54	79	7	43	67	1	66	92	-3	139	68	
-6	49	32	6	75	75	-6	61	65	K=	1	L=	6	2	57	99	-2	56	18
-5	46	73	7	66	74	-5	61	22	-9	62	45	3	117	45	-1	39	45	
-4	45	92	K=	9	L=	5	-4	95	114	-8	85	108	4	156	159	0	148	33
-3	170	171	-8	81	59	-3	135	119	-7	54	60	5	111	97	1	65	51	
-2	259	84	-7	93	16	-2	106	72	-6	141	123	6	13	47	2	53	58	
-1	115	119	-6	85	81	-1	168	115	-5	44	40	7	84	63	3	171	115	
0	257	233	-5	28	49	0	145	160	-4	43	92	K=	5	L=	6	2	100	93
1	108	96	-4	84	41	1	89	93	-3	181	204	-9	111	94	5	61	60	
2	56	117	-3	164	136	2	41	94	-2	128	93	-8	148	135	6	63	84	
3	87	65	-2	170	28	3	90	49	-1	149	61	-7	81	104	K=	9	L=	6
4	138	46	-1	182	95	4	79	69	0	114	88	-6	42	52	-8	86	88	
5	145	113	0	91	82	5	65	95	1	130	74	-5	156	154	-7	22	24	
6	59	103	1	74	42	K=	14	L=	5	2	67	92	-4	129	74	-6	57	87
7	63	43	2	64	54	-6	45	62	3	89	99	-3	144	168	-5	40	91	
K=	6	L=	5	3	151	155	-5	62	41	4	53	45	-2	207	101	-4	57	69
-9	79	59	4	57	75	-4	105	77	5	49	101	-1	394	296	-3	171	163	
-8	89	103	5	120	137	-3	31	44	6	13	36	0	395	360	-2	57	49	
-7	98	78	6	30	51	-2	60	92	7	64	56	1	260	168	-1	223	174	
-6	144	50	K=	10	L=	5	-1	25	89	K=	2	L=	6	2	36	11	0	318	305
-5	274	215	-8	63	69	0	74	98	-9	96	79	3	96	81	1	197	106	
-4	276	241	-7	69	54	1	60	100	-8	59	98	4	80	59	2	71	79	
-3	223	83	-6	165	89	2	88	36	-7	54	64	5	83	87	3	56	71	
-2	150	72	-5	174	125	3	80	52	-6	334	101	6	90	73	4	36	112	
-1	279	78	-4	198	208	4	54	59	-5	345	324	7	56	70	5	66	58	
0	75	112	-3	46	29	K=	15	L=	5	-4	265	252	K=	6	L=	6	6	101	125
1	227	237	-2	76	85	-5	63	68	-3	133	85	-9	70	91	K=	10	L=	6
2	335	219	-1	134	34	-4	55	61	-2	269	148	-8	63	27	-9	24	70	
3	269	144	0	55	70	-3	66	82	-1	154	146	-7	80	95	-7	90	106	
4	25	49	1	65	63	-2	73	25	0	211	128	-6	76	56	-6	143	96	
5	45	83	2	85	56	-1	113	110	1	295	298	-5	26	37	-5	142	157	
6	86	78	3	161	119	0	134	129	2	176	148	-4	116	49	-4	190	164	
7	20	50	4	149	181	1	132	47	3	189	81	-3	45	100	-3	88	119	
K=	7	L=	5	5	65	57	2	89	36	4	173	172	-2	125	119	-2	78	42
-9	14	73	6	41	57	3	64	57	5	208	105	-1	132	94	-1	63	57	
-8	84	21	K=	11	L=	5	K=	16	L=	5	6	84	73	0	77	90	0	139	54
-7	50	85	-8	64	93	-4	86	61	7	64	58	1	85	124	1	144	144	
-6	52	54	-7	90	60	-3	94	46	K=	3	L=	6	2	50	15	2	67	63

TABELA A.II.3 - Continuação

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

3	134	110	-3	24	70	-3	189	99	-3	214	48	-4	61	33	-6	170	107
4	148	161	-2	20	54	-2	227	143	-2	82	41	-3	82	39	-5	133	102
5	115	49	-1	66	63	-1	169	177	-1	82	28	-2	141	31	-4	211	223
K=	11	L=	6	0	59	69	0	114	135	0	79	47	-1	103	139	-3	175	104
-7	64	66	1	67	78	1	146	63	1	101	113	0	99	138	-2	202	114
-6	84	48	K=	17	L=	6	2	177	117	2	139	116	1	149	82	-1	176	165
-5	57	92	-2	70	80	3	166	139	3	165	100	2	154	62	0	136	124
-4	45	74	-1	52	115	4	98	130	4	148	149	3	59	102	1	79	38
-3	55	62	K=	1	L=	7	5	147	106	5	55	64	K=	14	L=	7	2	89	44
-2	71	55	-9	30	111	6	53	54	K=	9	L=	7	-5	105	66	3	145	67
-1	111	76	-8	146	131	K=	5	L=	7	-8	64	102	-4	66	48	4	155	164
0	139	157	-7	50	76	-9	63	83	-7	101	61	-3	63	40	5	169	127
1	86	79	-6	145	99	-8	49	54	-6	129	63	-2	63	43	6	105	71
2	94	85	-5	131	108	-7	72	90	-5	95	103	-1	67	46	K=	3	L=	8	
3	61	112	-4	141	83	-6	80	109	-4	87	68	0	62	37	-9	74	72
4	62	38	-3	132	133	-5	64	86	-3	132	132	1	43	52	-8	95	80
5	64	66	-2	416	189	-4	73	62	-2	201	151	2	80	60	-7	25	99
K=	12	L=	6	-1	252	188	-3	58	9	-1	142	111	K=	15	L=	7	-6	50	90
-7	100	112	0	163	188	-2	92	118	0	82	66	-4	77	80	-5	84	74
-6	148	42	1	357	186	-1	181	102	1	85	68	-3	82	72	-4	123	94
-5	108	128	2	201	72	0	106	92	2	151	112	-2	89	58	-3	117	32
-4	48	114	3	172	156	1	110	80	3	59	109	-1	110	77	-2	65	12
-3	103	93	4	133	67	2	187	108	4	85	23	0	108	112	-1	151	74
-2	135	116	5	111	118	3	20	76	5	84	68	1	51	103	0	129	114
-1	88	92	6	56	75	4	17	82	K=	10	L=	7	K=	16	L=	7	1	182	73
0	99	86	K=	2	L=	8	5	57	20	-7	61	52	-2	66	74	2	161	49
1	75	87	-9	62	51	6	73	70	-6	91	25	-1	68	92	3	101	98
2	93	96	-8	38	29	K=	6	L=	7	-5	99	120	0	46	78	4	75	117
3	101	57	-7	54	80	-9	99	80	-4	106	130	K=	0	L=	8	5	67	63
4	128	140	-6	90	72	-8	51	40	-3	38	81	-9	111	116	6	112	91
5	108	80	-5	113	82	-7	39	99	-2	118	105	-8	102	24	K=	4	L=	8	
K=	13	L=	6	-4	114	96	-6	91	88	-1	126	104	-7	74	90	-9	90	112	
-6	24	75	-3	73	94	-5	223	160	0	103	76	-6	144	75	-8	91	41
-5	61	33	-2	97	104	-4	283	304	1	57	76	-5	53	104	-7	18	2
-4	74	10	-1	92	111	-3	363	111	2	59	93	-4	241	239	-6	75	96
-3	58	97	0	46	127	-2	274	99	3	106	68	-3	188	129	-5	179	91
-2	58	92	1	81	123	-1	197	222	4	104	119	-2	222	146	-4	215	221
-1	86	86	2	110	33	0	125	37	5	121	144	-1	268	253	-3	117	53
0	64	102	3	161	53	1	243	201	K=	11	L=	7	0	205	195	-2	158	72
1	34	99	4	154	144	2	223	174	-7	72	65	1	103	23	-1	131	141
2	18	52	5	123	128	3	122	64	-6	93	79	2	125	70	0	86	67
3	62	38	6	66	40	4	160	161	-5	51	22	3	254	66	1	76	36
4	76	65	K=	3	L=	7	5	106	64	-4	57	92	4	204	187	2	78	109
K=	14	L=	6	-9	69	83	6	111	92	-3	90	86	5	129	108	3	135	78
-6	105	74	-8	77	98	K=	7	L=	7	-2	84	73	6	101	81	4	72	110
-5	79	126	-7	97	80	-8	61	61	-1	138	110	K=	1	L=	8	5	107	108
-4	140	116	-6	227	167	-7	55	9	0	157	189	-9	65	66	K=	5	L=	8	
-3	140	52	-5	139	138	-6	88	88	1	147	130	-8	19	45	-8	96	111
-2	100	59	-4	85	47	-5	74	71	2	102	33	-7	57	91	-7	147	59
-1	61	32	-3	123	170	-4	53	43	3	109	104	-6	80	66	-6	147	125
0	41	53	-2	232	123	-3	87	32	4	65	60	-5	90	100	-5	158	170
1	46	61	-1	228	155	-2	60	20	K=	12	L=	7	-4	34	33	-4	88	109
2	71	47	0	299	321	-1	64	26	-6	43	54	-3	47	36	-3	54	37
3	105	70	1	290	177	0	33	24	-5	74	66	-2	90	95	-2	141	23
K=	15	L=	6	2	128	39	1	82	34	-4	99	94	-1	18	47	-1	364	115
-5	68	71	3	108	113	2	83	56	-3	25	96	0	141	141	0	466	446
-4	63	52	4	67	71	3	67	83	-2	58	92	1	133	122	1	260	174
-3	71	69	5	86	37	4	83	101	-1	40	91	2	30	61	2	98	77
-2	63	38	6	57	74	5	35	51	0	58	103	3	58	70	3	83	123
-1	71	35	K=	4	L=	7	6	86	72	1	70	11	4	47	95	4	94	50
0	68	63	-9	34	62	K=	8	L=	7	2	61	23	5	27	35	5	49	55
1	64	47	-8	64	55	-8	98	69	3	14	53	6	45	72	K=	6	L=	8	
2	63	60	-7	70	84	-7	60	27	4	67	82	K=	2	L=	8	-8	62	53
3	68	79	-6	138	92	-6	73	98	K=	13	L=	7	-9	111	103	-7	34	25
K=	16	L=	6	-5	293	190	-5	172	104	-6	99	114	-8	104	46	-6	56	90
-4	65	95	-4	266	243	-4	232	255	-5	100	70	-7	71	101	-5	51	68

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

-4	51	51	K=	11	L=	8	1	133	56	-5	60	101	-3	46	64	-2	[illegible]
-3	60	58	-6	66	64	2	24	88	-4	61	36	-2	31	59	-1	[illegible]	[illegible]
-2	78	39	-5	85	31	3	38	100	-3	33	111	-1	66	85	0	[illegible]	[illegible]
-1	153	151	-4	93	37	4	89	69	-2	96	90	0	69	94	K=	[illegible]	[illegible]
0	83	57	-3	22	4	5	93	80	-1	94	70	K=	0	L=	10	[illegible]	[illegible]
1	131	87	-2	76	100	K=	3	L=	9	0	58	80	-8	69	71	3	[illegible]
2	56	67	-1	109	118	-8	68	87	1	59	91	-7	49	41	4	[illegible]	[illegible]
3	18	93	0	34	91	-7	99	34	2	99	36	-6	60	22	K=	9	L=	10
4	61	52	1	101	69	-6	158	97	3	73	34	-5	57	132	-7	76	[illegible]
5	83	56	2	94	34	-5	96	136	4	66	64	-4	57	144	-6	65	40
K=	7	L=	8	3	66	57	-4	50	56	K=	0	L=	9	-3	131	110	-5	91	[illegible]
-8	89	112	K=	12	L=	8	-3	58	48	-7	91	70	-2	187	69	-4	133	42
-7	150	54	-6	77	73	-2	62	40	-6	78	41	-1	241	229	-3	104	88
-6	37	108	-5	30	65	-1	95	79	-5	77	17	0	224	150	-2	56	81
-5	143	178	-4	50	106	0	185	177	-4	101	140	1	176	91	-1	145	95
-4	193	109	-3	151	54	1	202	167	-3	109	106	2	83	18	0	84	152
-3	20	67	-2	114	62	2	99	92	-2	170	98	3	71	33	1	[illegible]	[illegible]
-2	120	98	-1	142	136	3	103	120	-1	169	195	4	86	68	2	90	77
-1	300	65	0	94	54	4	57	88	0	146	123	K=	1	L=	10	3	111	111
0	318	329	1	50	53	5	40	71	1	102	8	-8	28	69	K=	6	L=	10
1	157	90	2	96	72	K=	4	L=	9	2	61	21	-7	56	37	-7	60	67
2	99	89	3	89	75	-8	33	63	3	87	45	-6	31	43	-6	69	[illegible]
3	78	63	K=	13	L=	8	-7	61	45	4	100	96	-5	91	105	-5	55	17
4	90	36	-5	24	66	-6	55	98	K=	9	L=	9	-4	83	89	-4	62	[illegible]
5	37	70	-4	45	49	-5	83	88	-7	66	86	-3	53	67	-3	83	[illegible]
K=	8	L=	8	-3	61	52	-4	82	76	-6	95	79	-2	53	73	-2	67	[illegible]
-8	63	74	-2	30	42	-3	193	114	-5	75	79	-1	55	82	-1	61	105
-7	23	39	-1	52	39	-2	260	84	-4	58	9	0	27	89	0	107	71
-6	18	33	0	83	43	-1	149	147	-3	76	97	1	59	88	1	61	24
-5	56	106	1	86	66	0	82	75	-2	91	93	2	73	20	2	55	40
-4	97	122	2	66	82	1	82	72	-1	53	102	3	65	56	3	64	82
-3	166	147	K=	14	L=	8	2	43	88	0	77	4	4	69	67	K=	7	L=	10
-2	62	62	-4	105	105	3	64	68	1	132	77	K=	2	L=	10	-7	79	92
-1	100	98	-3	69	93	4	158	136	2	57	73	-8	80	83	-6	77	[illegible]
0	55	59	-2	62	57	5	116	127	3	86	105	-7	61	39	-5	158	[illegible]
1	92	104	-1	95	93	K=	5	L=	9	K=	10	L=	9	-6	58	13	-4	177	[illegible]
2	99	90	0	37	81	-8	43	76	-6	85	60	-5	54	100	-3	103	94
3	62	21	1	49	71	-7	62	35	-5	88	40	-4	67	128	-2	52	[illegible]
4	72	43	K=	15	L=	8	-6	76	27	-4	18	58	-3	52	79	-1	130	68
5	74	77	-2	66	79	-5	98	92	-3	92	28	-2	154	84	0	104	147
K=	9	L=	8	-1	38	88	-4	83	79	-2	99	25	-1	222	224	1	151	129
-7	108	54	K=	1	L=	9	-3	97	57	-1	76	56	0	207	183	2	115	46
-6	76	50	-8	81	81	-2	144	155	0	72	62	1	92	92	3	99	102
-5	45	119	-7	58	21	-1	57	53	1	19	39	2	58	50	K=	8	L=	10
-4	41	83	-6	173	100	0	74	62	2	66	47	3	64	39	-6	24	58
-3	94	70	-5	233	239	1	91	76	3	69	74	4	60	109	-5	63	40
-2	92	87	-4	183	88	2	63	91	K=	11	L=	9	K=	3	L=	10	-4	92	61
-1	179	115	-3	90	38	3	73	47	-6	103	77	-8	81	75	-3	60	36
0	176	196	-2	46	89	4	58	46	-5	101	122	-7	52	65	-2	52	54
1	145	121	-1	62	89	K=	6	L=	9	-4	102	37	-6	75	42	-1	73	37
2	127	35	0	161	170	-8	63	87	-3	64	27	-5	114	148	0	94	72
3	83	92	1	297	243	-7	59	39	-2	68	42	-4	149	140	1	13	36
4	20	89	2	238	73	-6	58	18	-1	62	90	-3	94	72	2	64	58
K=	10	L=	8	3	114	134	-5	103	94	0	98	110	-2	55	81	K=	9	L=	10
-7	62	69	4	30	55	-4	179	187	1	88	99	-1	54	90	-6	90	77
-6	48	40	5	63	64	-3	197	158	2	108	79	0	155	164	-5	75	101
-5	64	48	K=	2	L=	9	-2	198	96	K=	12	L=	9	1	131	157	-4	152	[illegible]
-4	62	137	-8	69	48	-1	146	128	-5	65	80	2	146	35	-3	63	31
-3	101	109	-7	56	32	0	46	68	-4	69	60	3	104	98	-2	62	30
-2	59	107	-6	58	95	1	72	90	-3	33	45	4	101	74	-1	102	[illegible]
-1	112	143	-5	54	76	2	61	100	-2	56	49	K=	4	L=	10	0	62	[illegible]
0	86	125	-4	34	80	3	91	40	-1	68	45	-7	49	49	1	65	69
1	46	101	-3	111	78	4	88	125	0	53	76	-6	62	60	2	84	68
2	74	21	-2	130	78	K=	7	L=	9	1	66	62	-5	31	2	K=	10	L=	10
3	106	64	-1	90	102	-7	61	60	K=	13	L=	9	-4	67	107	-5	59	68
4	121	122	0	132	128	-6	93	22	-4	69	00	-3	54	79	-4	66	92

TABELA A.II.3 - Continuação

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

-3	94	44	-3	61	20	-2	86	43
-2	84	56	-2	41	22	-1	177	123
-1	117	144	-1	59	23	0	109	87
0	48	58	0	35	43	1	82	71
1	82	73	1	82	54	K=	3 L=	12
K=	11 L=	10	2	96	81	-5	98	95
-4	31	73	K=	6 L=	11	-4	81	75
-3	55	60	-6	62	92	-3	58	45
-2	63	54	-5	65	49	-2	41	43
-1	68	56	-4	57	36	-1	64	46
0	40	68	-3	106	72	0	63	56
1	67	93	-2	110	79	1	64	73
K=	12 L=	10	-1	48	101	K=	4 L=	12
-3	67	77	0	160	128	-5	50	68
-2	108	71	1	119	60	-4	65	56
-1	134	160	2	49	84	-3	85	47
K=	1 L=	11	K=	7 L=	11	-2	104	46
-7	80	66	-6	20	78	-1	45	93
-6	131	48	-5	63	58	0	68	98
-5	152	127	-4	64	65	1	59	79
-4	157	92	-3	67	36	K=	5 L=	12
-3	141	103	-2	92	82	-5	103	110
-2	33	113	-1	45	48	-4	128	105
-1	59	20	0	14	47	-3	114	35
0	53	90	1	76	67	-2	60	80
1	165	155	K=	8 L=	11	-1	50	61
2	104	50	-5	79	70	0	32	68
3	118	109	-4	67	75	K=	6 L=	12
K=	2 L=	11	-3	106	131	-4	65	81
-7	46	68	-2	65	71	-3	63	62
-6	58	78	-1	51	90	-2	59	62
-5	61	44	0	106	103	-1	59	68
-4	100	50	1	117	73	0	71	79
-3	85	69	K=	9 L=	11	K=	7 L=	12
-2	83	110	-4	66	69	-3	40	78
-1	91	62	-3	66	63	-2	69	76
0	83	103	-2	46	59	-1	67	98
1	53	29	-1	68	62	K=	1 L=	13
2	66	49	0	66	99	-3	97	79
3	64	85	K=	10 L=	11	-2	69	87
K=	3 L=	11	-3	64	81	K=	2 L=	13
-7	62	83	-2	99	82	-3	86	82
-6	93	47	-1	75	100	-2	59	78
-5	37	57	K=	0 L=	12			
-4	87	30	-6	67	77			
-3	75	27	-5	49	112			
-2	56	26	-4	61	78			
-1	32	10	-3	81	67			
0	60	24	-2	111	69			
1	68	33	-1	174	161			
2	68	67	0	168	142			
K=	4 L=	11	1	117	77			
-7	28	87	K=	1 L=	12			
-6	54	74	-6	34	75			
-5	82	32	-5	36	61			
-4	41	43	-4	52	61			
-3	139	94	-3	67	38			
-2	80	11	-2	62	36			
-1	47	37	-1	27	50			
0	72	23	0	45	51			
1	56	53	1	68	93			
2	114	87	K=	2 L=	12			
K=	5 L=	11	-6	91	78			
-6	61	58	-5	66	77			
-5	93	76	-4	86	52			
-4	71	39	-3	62	39			

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOKI, K., ICHIKAWA, T., KOINUMA, Y. & IITAKA, Y. (1978). Acta Cryst. B34, 2333.

BANDOLI, G., BORTOLOZZO, G., CLEMENTE, D.A., CROATO, U. & PANATONNI, C. (1970). J. Chem. Soc. (A), 2778.

BELSKY, V.K. (1981). J. Organometal. Chem., 213, 435.

BEURSKENS, P.T. & NOORDIK, J.H. (1971). Acta Cryst. A27, 187.

BOCHNER, S. & CHADRASEKHARAN, K. (1949). Fourier Transforms. Princeton: Princeton University Press.

BUERGER, M.J. (1967). Crystal Structure Analysis. John Wiley & Sons Inc., New York, USA.

BUERGER, M.J. (1970). Contemporary Crystallography. McGraw-Hill Book Company, New York, USA.

CAD-4 (1977). Operation Manual - Enraf-Nonius, Delft., Holland.

CAMERON, T.S. (1976). Acta Cryst. B32, 2094.

COCHRAN, W. (1952). Acta Cryst. 5, 65.

COCHRAN, W. & WOOLFSON, M.M. (1955). Acta Cryst. 8, 1.

COPPENS, P. & SCHMIDT, G.M.J. (1965). Acta Cryst. 18, 62 e 18, 654.

DEBYE, P. (1915). Ann. Phys., Lpz, 46, 809.

DE TITTA, G.T., EDMONDS, J.W., LANGS, D.A. & HAUPTMAN, H. (1975). Acta Cryst. A31, 472.

DOBOS, D. (1975). Electrochemical Data. Edited by Elsevier Scientific Publishing Company.

FERGUSON, G. & MACAULAY, E.W. (1969). J. Chem. Soc. A, 1.

FRANCISCO, R.H.P., SANTOS, R.H.A., LECHAT, J.R. & MASSABNI, A.C. (1981). Acta Cryst. B37, 232.

GERMAIN, G. & WOOLFSON, M.M. (1968). Acta Cryst. B24, 91.

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M.M. (1970). Acta Cryst. B26, 274.

GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M.M. (1971). Acta Cryst. A27, 368.

GOULD, R.O., VAN DEN HARK, T.E.M. & BEURSKENS, P.T. (1975). Acta Cryst. A31, 813.

HARKER, D. & KASPER, J.S. (1948). Acta Cryst. 1, 70.

HAUPTMAN, H. & KARLE, J. (1953). Monografia nº 3.

HAUPTMAN, H. (1974). Acta Cryst. A30, 472.

HAUPTMAN, H. (1975). Acta Cryst. A31, 680.

HEINERMAN, J.J.L., KRABBENDAM, H. & KROON, J. (1977). Acta Cryst. A33, 873.

HOVMÖLLER, S. (1981). Acta Cryst. A37, 133.

ICHIKAWA, T., AOKI, K. & IITAKA, Y. (1978). Acta Cryst. B34, 2336.

INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY. Vol. II (1972), Vol. III (1968). Edited by N.F.M. Henry and K. Lonsdale. The Kynoch Press, Birmingham, England.

JOHNSON, C.K. (1965). "ORTEP: A Fortran Thermal - ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Ilustration". Oak Ridge National Laboratory, Tenessee, USA.

KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1950). Acta Cryst. 3, 181.

KARLE, J. & HAUPTMAN, H. (1956). Acta Cryst. 9, 635.

KARLE, J. & KARLE, I.L. (1966). Acta Cryst. 21, 849.

LECHAT, J.R. (1983). Tese de Livre Docência, Departamento de Química e Física Molecular, do Instituto de Física e Química de São Carlos, USP.

NOVAK, A. (1974). Struct. and Bonding (Berlin), 18, 177-216.

PARTHASARATHY, S. (1966). Z. Kristallogr. 123, 27.

PATTERSON, A.L. (1934). Phys. Rev. 46, 372.

PIMENTEL, G.C. & McCLELLAN, A.L. (1960). The Hydrogen Bond, Reinhold Pub. Co., New York, USA.

PUCINELLI, S.H. & SANTOS, R.H.A. (1984). XXXVI Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, São Paulo, Resumos 194-D.1.4 e 195-D.1.4.

ROGERS, D. (1965). The Scaling of Intensities. In: Computing Methods in Crystallography, edited by J.S. Rollet. Pergamon Press, Oxford, England.

ROLLET, J.S. (1965). Matrix Inversion and Solutions of Equations. In: Computing Methods in Crystallography, edited by J.S. Rollet. Pergamon Press, Oxford, England.

SAFIOTTI, W. & BUENO, W.A. (1976). J. Chem. Phys., 73, 731.

SANTOS, R.H.A., LECHAT, J.R. & GAMBARDELLA, M.T.P. (1983). VIII Congresso Iberoamericano de Cristalografia, Buenos Aires, Argentina.

SAYRE, D. (1952). Acta Cryst. 5, 60.

SCHENK, H. (1973). Acta Cryst. A29, 77.

SCHENK, H. (1974). Acta Cryst. A30, 477.

SHELDRICK, G.M. (1976). SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination. University of Cambridg, England.

SIM, G.A. (1960). Acta Cryst. 13, 511.

SIMERSKA, N. (1956). Czech. J. Phys. 6, 1.

SRINIVASAN, R. (1968). Z. Kristallogr. 126, 175.

STOUT, G.H. & JENSEN, L.H. (1968). X-Ray Structure Determination. A Pratical Guide. The McMillan Company, New York, USA.

TOMITA, K. (1972). Tese de Doutorado, Instituto de Química de Araraquara, UNESP.

WILSON, A.J.C. (1942). Nature, 150, 152.

WILSON, A.J.C. (1949). Acta Cryst. 2, 318.

WILSON, A.J.C. (1964). Acta Cryst. 17, 1591.

WOOLFSON, M.M. (1956). Acta Cryst. 9, 804.

WOOLFSON, M.M. (1961). Direct Methods in Crystallography, Oxford University Press, England.

WOOLFSON, M.M. (1976). Escola Latino Americana de Cristalografia: Métodos Diretos. Notas de aula. São Carlos, SP, Brasil.

ZACHARIASEN, W.H. (1952). Acta Cryst. 5, 68.