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

**INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE
DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS
CRISTALINAS POR DIFRAÇÃO DE
RAIOS-X: COMPLEXOS DE RUTÊNIO.**

MARCOS ROBERTO DE MATTOS FONTES

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e
Química de São Carlos, USP, para a obtenção do título
de *MESTRE EM FÍSICA APLICADA*

Orientador: Prof. Dr. Glaucius Oliva

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

1992

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

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

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

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE Marcos Roberto de Mattos Fontes
APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM
25.03.1992

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Glaucius Oliva

Profa. Dra. Iris C. Linares de Torriani

Prof. Dr. Aldo Felix Craievich

Apoio financeiro:

CNPQ

FINEP

CAPES

FAPESP

IFQSC

Aos meus pais, Marisa Mattos Fontes e
Antonio Carlos Fontes e a minha esposa Sonia
Maria da Silva.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Glaucius Oliva, pela orientação, apoio, ensinamentos e sobretudo a valiosa amizade.

Aos Profs. Eduardo E. Castellano, Yvonne P. Mascarenhas, pelos valiosos ensinamentos e pela constante disposição em colaborar.

Aos Profs. Richard C. Garratt, Julio Zukerman-Schpector, Oscar Piro, Carlos de Oliveira P. Santos e Ignez Caracelli pelos valiosos ensinamentos e pela constante disposição em colaborar.

Aos colegas de grupo Fernando, Dulce, Valma, Walter, Paulão, Tereza, Geraldo pelos ensinamentos, ajuda, compreensão e amizade.

Ao Prof. Alzir A. Batista pelo fornecimento das amostras e úteis discussões.

A Salete L. Queiroz pela cooperação e ensinamentos.

Aos técnicos Wanda, Valdir, Geraldo, Augusto e Sr. Trombella.

A secretária do grupo Maria Helena e a Vladerez.

E a todas as pessoas que de alguma forma me ajudaram em todos estes anos de estudo e trabalho.

ABREVIACÕES

DPPB.....1,4-bis(difenilfosfino)butano
DPPBO....1,4-bis(difenilfosfinoil)butano
DPPA.....Difenilfosfinamida
Py.....Piridina
Ph.....Fenil
PPh₃.....Trifenil-fosfina
Im.....Imidazol
MeIm.....Metil-Imidazol

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....i

LISTA DE FIGURAS.....iii

RESUMO.....iv

ABSTRACT.....vi

INTRODUÇÃO.....1

PARTE 1: INTRODUÇÃO TEÓRICA

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DA TEORIA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR MONOCRISTAIS

I.1 - Raios-X.....6

I.2 - Espalhamento de raios-X.....6

 I.2.1 - Espalhamento por um elétron.....6

 I.2.2 - Espalhamento por uma distribuição eletrônica não uniforme.....7

 I.2.3 - Espalhamento por uma molécula (cela unitária).....8

I.3 - Difração de Raios-X por cristais.....9

 I.3.1 - Fator de estrutura.....9

 I.3.2 - Lei de Bragg, retículo recíproco e a construção de Ewald.....11

 I.3.3 - Índices de Miller e Lei de Friedel.....11

I.4 - Vibrações térmicas.....	12
-------------------------------	----

CAPÍTULO II

COLETA, REDUÇÃO E ANÁLISE PRELIMINAR DOS DADOS

II.1 - Coleta de dados.....	16
II.1.1 - O difratômetro CAD-4.....	16
II.1.2 - Obtenção da cela unitária.....	17
II.2.3 - Medida das intensidades.....	18
II.2 - Redução dos dados.....	20
II.2.1 - Fator de polarização.....	20
II.2.2 - Fator de Lorentz.....	23
II.2.3 - Absorção.....	23
II.3 - Análise dos dados.....	26
II.3.1 - Índice de consistência interna.....	26
II.3.2 - Determinação do grupo espacial (Extinções sistemáticas).....	26
II.3.3 - Normalização dos fatores de estrutura (método de Wilson).....	27

CAPÍTULO III

INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

III.1 - O problema da fase.....	31
III.2 - O método de Patterson.....	32
III.3 - Métodos diretos.....	35
III.3.1 - Introdução.....	35

III.3.2 - Fatores de estrutura quase-normalizado, normalizado e unitário....	35
III.3.3 - Relações de desigualdade.....	38
III.3.4 - Relações de probabilidade.....	43
III.3.4.1 - Estruturas centro-simétricas.....	43
III.3.4.2 - Estruturas não centro-simétricas.....	45
III.3.5 - Invariantes e Semi-invariantes de estrutura.....	47
III.3.6 - Definição da origem e enantiomórfos.....	47
III.3.7 - Método da Multi-solução.....	48
III.3.7.1 - Introdução.....	48
III.3.7.2 - Escolha e geração de novas fases, programa SHELX86..	49
III.3.7.3 - Mapas de E(h).....	51
III.4 - Síntese de Fourier e Fourier-diferença.....	51
III.5 - Refinamento por mínimos quadrados.....	54
III.6 - Correção por absorção (método de Walker e Stuart (1983)).....	57

PARTE 2: EXPERIMENTAL

CONSIDERAÇÕES INICIAIS.....	60
-----------------------------	----

CAPÍTULO IV

ESTRUTURA CRISTALINA DO 1,4-BIS(DIFENILFOSFINOIL)BUTANO

IV.1 - Introdução.....	64
IV.2 - Parte experimental.....	64
IV.2.1 - Escolha e montagem do cristal.....	64
IV.2.2 - Obtenção da cela unitária e coleta de dados.....	65
IV.2.3 - Análise preliminar dos dados e determinação do grupo espacial...65	
IV.2.4 - Solução e refinamento da estrutura.....	66
IV.3 - Descrição da estrutura e conclusões.....	69

CAPÍTULO V

ESTRUTURA CRISTALINA DO

trans-(CARBONILPIRIDINA)TETRACLORORUTENATO(III) DE PIRIDINIO

V.1 - Introdução.....	74
V.2 - Parte experimental.....	74

V.2.1 - Síntese, escolha e montagem do cristal.....	74
V.2.2 - Obtenção da cela unitária e coleta de dados.....	75
V.2.3 - Análise preliminar dos dados e determinação do grupo espacial....	75
V.2.4 - Solução e refinamento da estrutura.....	76
V.3 - Descrição da estrutura e conclusões.....	80

CAPÍTULO VI

ESTRUTURA CRISTALINA DO

trans-BIS(PIRIDINA)TETRACLORORUTENATO(III) DE PIRIDINIO

VI.1 - Introdução.....	86
VI.2 - Parte experimental.....	86
VI.2.1 - Síntese, escolha e montagem do cristal.....	86
VI.2.2 - Obtenção da cela unitária e coleta de dados.....	87
VI.2.3 - Análise preliminar dos dados e determinação do grupo espacial...	88
VI.2.4 - Solução e refinamento da estrutura.....	90
VI.3 - Descrição da estruturas e conclusões.....	91

CAPÍTULO VII

ESTRUTURA CRISTALINA DO

DICLOROCARBONILMETANOL-Bis(1-METILIMIDAZOL)RUTÊNIO(II)

[RuCl₂(MeIm)₂(CH₃OH)(CO)]

VII.1 - Introdução.....	100
VII.2 - Parte experimental.....	100
VII.2.1 - Síntese, escolha e montagem do cristal.....	100
VII.2.2 - Obtenção da cela unitária e coleta de dados.....	101
VII.2.3 - Análise preliminar dos dados e determinação do grupo espacial	101
VII.2.4 - Solução e refinamento da estrutura.....	104
VII.3 - Descrição da estrutura e conclusões.....	106
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	112
APÊNDICE A.....	114
APÊNDICE B.....	124
APÊNDICE C.....	140
APÊNDICE D.....	154
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	168

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Resumo cristalográfico.....	67
Tabela II: Coordenadas atômicas e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes e isotrópicos (átomos de H) ($\text{\AA}^2$).....	68
Tabela III: Fatores de temperatura anisotrópicos.....	68
Tabela IV: Distâncias interatômicas ($\text{\AA}$).....	70
Tabela V: Ângulos interatômicos ($^\circ$).....	70
Tabela VI: Coordenadas ortogonalizadas dos grupos fenil com suas respectivas distâncias ($\text{\AA}$) aos respectivos planos médios e seus desvios padrão (Esd).....	71
Tabela VII: Resumo cristalográfico.....	78
Tabela VIII: Coordenadas atômicas e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes e isotrópicos (átomos do anel piridina 2) ($\text{\AA}^2$).....	79
Tabela IX: Fatores de temperatura anisotrópicos.....	79
Tabela X: Distâncias interatômicas ($\text{\AA}$).....	81
Tabela XI: Ângulos interatômicos ($^\circ$).....	81
Tabela XII: Coordenadas ortogonalizadas dos átomos dos planos 1 e 2 com suas distâncias ($\text{\AA}$) aos respectivos planos médios e seus desvios padrão (Esd).....	82
Tabela XIII: Resumo cristalográfico.....	89
Tabela XIV: Mapa de Patterson (contendo dez maiores picos).....	90
Tabela XV: Coordenadas atômicas e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2$).....	92
Tabela XVI: Fatores de temperatura anisotrópicos.....	92
Tabela XVII: Distâncias interatômicas ($\text{\AA}$).....	94
Tabela XVIII: Ângulos interatômicos ($^\circ$).....	94
Tabela XIX: Coordenadas ortogonalizadas dos átomos dos planos (Py_2), (RuCl_4) e do PyH com suas distâncias ($\text{\AA}$) aos respectivos planos médios e seus desvios padrão (Esd).....	95
Tabela XX: Resumo cristalográfico.....	103

Tabela XXI: Mapa de Patterson (contendo dez maiores picos).....	104
Tabela XXII: Coordenadas atômicas e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes e isotrópicos (átomos de H) ($\text{\AA}^2$).....	105
Tabela XXIII: Fatores de temperatura anisotrópicos.....	106
Tabela XXIV: Distâncias interatômicas ($\text{\AA}$).....	107
Tabela XXV: Ângulos interatômicos ($^\circ$).....	107
Tabela XXVI: Coordenadas ortogonalizadas dos grupos $-(\text{CO})$, $-(\text{CH}_2\text{OH})$ e dos anéis MeIm, suas distâncias ($\text{\AA}$) aos respectivos planos médios e seus desvios padrão estimados (Esd).....	108
Tabela XXVII: Comparação entre ligações médias ^(*) de vários complexos ($\text{\AA}$). As colunas representam os complexos (1-9) e as linhas os tipos de ligações.....	109

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Espalhamento de um ponto P relativo a origem O.....	8
Figura 2: Esfera de Ewald.....	12
Figura 3: Esquema do Goniômetro Kappa do difratômetro CAD-4.....	17
Figura 4: Perfil da intensidade de uma reflexão.....	19
Figura 5: Espalhamento de raios-X por um elétron.....	21
Figura 6: Efeito produzido pela passagem de raios-X pela matéria (cristal).....	24
Figura 7: Feixe de raios-X atravessando um cristal de forma arbitrária.....	25
Figura 8: Função distribuição $q(x)$	32
Figura 9: Valores médios de $F(h)$ e $\varepsilon(h)$ em função de $\sin\theta/\lambda$	37
Figura 10: Variação do determinante de 3ª ordem de Kasper-Hauptman.....	41
Figura 11: O fator de estrutura $F(h)$ de fase $\phi(h)$ e suas componentes devido a átomos leves e pesados ($F_L(h)+F_P(h)$).....	52
Figura 12: Representação esquemática dos ângulos esféricos polares $\phi_p, \mu_p, \phi_s, \mu_s$	58
Figura 13: Visão em perspectiva (com os átomos identificados, exceto hidrogênios) da molécula de 1,4-bis(difenilfosfinoil)butano.....	69
Figura 14: Empacotamento da molécula de DPPBO.....	72
Figura 15: Visão em perspectiva (com os átomos identificados, exceto hidrogênios) da molécula de $\text{PyH}[\text{RuCl}_4(\text{CO})\text{Py}]$	80
Figura 16: Empacotamento da molécula de $\text{PyH}[\text{RuCl}_4(\text{CO})\text{Py}]$	84
Figura 17: Visão em perspectiva (com os átomos identificados, exceto hidrogênios) da molécula de $\text{PyH}[\text{RuCl}_4\text{Py}_2]$	93
Figura 18: Empacotamento da molécula de $\text{PyH}[\text{RuCl}_4\text{Py}_2]$. Plano b-c.....	97
Figura 19: Empacotamento da molécula de $\text{PyH}[\text{RuCl}_4\text{Py}_2]$. Plano a-c.....	97
Figura 20: Visão em perspectiva (com os átomos identificados, exceto hidrogênios) da molécula de $[\text{RuCl}_2(\text{MeIm})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CO})]$	107
Figura 21: Empacotamento da molécula de $[\text{RuCl}_2(\text{MeIm})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CO})]$	111

RESUMO

Esta dissertação consiste de duas partes:

Parte I: Descrição teórica sucinta dos fundamentos da cristalografia de raios-X.

Parte II: Resolução de quatro estruturas cristalinas, três complexos de rutênio (capítulos V, VI, VII) e um ligante comumente encontrado em complexos de rutênio, o $C_{22}H_{22}O_2P_2$.

As estruturas resolvidas, foram:

1) $C_{22}H_{22}O_2P_2$, $M_r=458.48$, triclínico, $P\bar{1}$ $a=5.826(1)$, $b=8.862(1)$, $c=12.517(2)\text{\AA}$, $\alpha=100.29(1)$, $\beta=102.67(1)$, $\gamma=104.22(1)^\circ$, $V=592.5(3)\text{\AA}^3$, $Z=1$, $D_x=1.285\text{ g.cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu=2.00\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=242$, $T=296\text{K}$, $R_{int}=0.01$, $R=0.031$, $R_w=0.030$ para 1390 reflexões independentes observadas [$I>3\sigma(I)$]. Os átomos P estão a $0.126(1)\text{\AA}$ do plano formado pelo grupo $-(CH_2)_4$. Os anéis fenil são planares dentro da margem de erro experimental. Os átomos P têm uma configuração tetraédrica distorcida.

2) $PyH[RuCl_4(CO)Py]$, $M_r=430.11$, monoclínico, $P2_1/n$, $a=7.821(1)$, $b=10.337(3)$, $c=19.763(3)\text{\AA}$, $\beta=93.07(1)^\circ$, $V=1595.5(5)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1.791\text{ g.cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.710703$, $\mu=14.86\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=843.9$, $T=296\text{K}$, $R_{int}=0.03$, $R=0.062$, $R_w=0.063$ para 1478 reflexões independentes observadas [$I>3\sigma(I)$]. A estrutura é composta essencialmente por dois planos perpendiculares entre si; um formado pelos quatro átomos de cloro (com ângulo de aproximadamente 90° entre si), o outro pelos grupos Py e carbonila, e o átomo de Ru na intersecção destes. O complexo tem carga líquida negativa, sendo necessário a presença do grupo PyH (com carga líquida positiva), para a estabilização do cristal.

3) $PyH(RuCl_4Py_2)$, $M_r=481.20$, monoclínico, $P2_1/n$, $a=8.080(7)$, $b=22.503(7)$, $c=10.125(6)\text{\AA}$, $\beta=93.19(6)^\circ$, $V=1838(2)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1.739\text{ g.cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.710703$, $\mu=13.06\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=959.9$, $T=296\text{K}$, $R_{int}=0.03$, $R=0.038$, $R_w=0.039$ para 1553 reflexões independentes observadas [$I>3\sigma(I)$]. Esta estrutura é bastante similar com a 2) descrita acima, ou seja, é composta essencialmente por dois planos perpendiculares entre si; um formado pelos quatro átomos de cloro (com ângulo de aproximadamente 90° entre si), o outro pelos dois grupos Py, e o átomo de Ru na intersecção destes. Pelo mesmo argumento usado acima, há um grupo PyH (com carga líquida positiva) no cristal.

4) $[\text{RuCl}_2(\text{MeIm})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CO})]$, $M_r=396.24$, triclínico, $P\bar{1}$, $a=8.609(3)$, $b=8.060(3)$, $c=10.581(4)\text{\AA}$, $\alpha=77.78(3)$, $\beta=88.43(3)$, $\gamma=66.88(3)^\circ$, $V=740.4(5)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_x=1.777\text{ g.cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu=12.80\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=386$, $T=296\text{K}$, $R_{\text{int}}=0.004$, $R=0.025$, $R_w=0.027$ para 2489 reflexões independentes observadas [$I>3\sigma(I)$].

As distâncias e ângulos médios das ligações dos quatro complexos aqui descritos são comparados entre si e com mais quatro complexos no capítulo VII.

ABSTRACT

This work consists of two parts:

Part I: A brief theoretical description of the basic principles of X-ray crystallography.

Part II: Resolution of the four crystal structures; three ruthenium compounds (chapter V, VI, VII) and a ligand commonly found in ruthenium complexes, $C_{28}H_{28}O_2P_2$.

The structures resolved, were:

1) $C_{28}H_{28}O_2P_2$, $M_r=458.48$, triclinic, $P\bar{1}$, $a=5.826(1)$, $b=8.862(1)$, $c=12.517(2)\text{\AA}$, $\alpha=100.29(1)$, $\beta=102.67(1)$, $\gamma=104.22(1)^\circ$, $V=592.5(3)\text{\AA}^3$, $Z=1$, $D_x=1.285\text{ g.cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu=2.00\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=242$, $T=296\text{K}$, final $R=0.031$ for 1390 independent observed reflections. The P atoms $0.126(1)\text{\AA}$ away from plane formed by $-(CH_2)_4-$. Both phenyl rings are planar to within experimental accuracy. The P atom has a distorted tetrahedral configuration.

2) $\text{PyH}[\text{RuCl}_4(\text{CO})\text{Py}]$, $M_r=430.11$, monoclinic, $P2_1/n$, $a=7.821(1)$, $b=10.337(3)$, $c=19.763(3)\text{\AA}$, $\beta=93.07(1)^\circ$, $V=1595.5(5)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1.791\text{ g.cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.710703$, $\mu=14.86\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=843.9$, $T=296\text{K}$, $R_{\text{int}}=0.03$, final $R=0.062$ and $R_w=0.063$ for 1478 independent observed reflections [$I>3\sigma(I)$]. The structure is essentially composed of two perpendicular planes; one consisting of four chlorine atoms (in a square-planar arrangement), and a second plane composed of Py and carbonyl groups, with the ruthenium atom at intersection of them. The molecules have a net negative charge and the presence of the PyH group (with net positive charge), is necessary for crystal stabilization.

3) $\text{PyH}(\text{RuCl}_4\text{Py}_2)$, $M_r=481.20$, monoclinic, $P2_1/n$, $a=8.080(7)$, $b=22.503(7)$, $c=10.125(6)\text{\AA}$, $\beta=93.19(6)^\circ$, $V=1838(2)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_x=1.739\text{ g.cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.710703$, $\mu=13.06\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=959.9$, $T=296\text{K}$, $R_{\text{int}}=0.03$, final $R=0.038$ and $R_w=0.039$ for 1553 independent observed reflections [$I>3\sigma(I)$]. This structure is very similar to that described in 2) above, being essentially composed of two perpendicular planes; one composed of four chlorine atoms (in a square-planar arrangement), and the other composed of two Py groups, with the ruthenium atom at the intersection of them. For the reason given above, there is one PyH group (with positive liquid charge) in the crystal.

4) $[\text{RuCl}_2(\text{MeIm})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CO})]$, $M_r=396.24$, triclinic, $P\bar{1}$ $a=8.609(3)$, $b=8.060(3)$, $c=10.581(4)\text{\AA}$, $\alpha=77.78(3)$, $\beta=88.43(3)$, $\gamma=66.88(3)^\circ$, $V=740.4(5)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_x=1.777\text{ g.cm}^{-3}$, $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu=12.80\text{ cm}^{-1}$, $F(000)=386$, $T=296\text{K}$, $R_{\text{int}}=0.004$, final $R=0.025$ and $R_w=0.027$ for 2489 independent observed reflections [$I>3\sigma(I)$]. In chapter VII, the average interatomic distances and angles for the four compounds are compare one with another and with four previously determinate structures.

INTRODUÇÃO

A determinação de estruturas tri-dimensionais de moléculas é, hoje em dia, vital para o desenvolvimento da ciência em geral, nos mais diferentes ramos, tal como na Física, Química, Biologia, Geologia etc.

O seu desenvolvimento foi iniciado no começo do atual século mas seu advento só foi possível com o aperfeiçoamento dos computadores (devido à grande quantidade de cálculos a serem realizados); hoje, já é possível a resolução de grandes estruturas macromoleculares, com milhares de átomos, na sua maioria de moléculas biológicas que muitas vezes, requer o uso de radiação de luz síncroton (radiação de raios-X de alta intensidade), devido principalmente ao caráter degradativo das moléculas biológicas quando expostas a radiação ionizante dos raios-X.

É neste contexto que este trabalho se insere, ou seja, tem como principal objetivo a introdução de mais um *cristalógrafo*, neste ramo do conhecimento humano, este que é extremamente vasto, complexo e com muito ainda a produzir, como por exemplo na área biológica ou no desenvolvimento de novos materiais.

Assim, esta dissertação tem os seguintes objetivos principais: aprendizado da teoria da cristalografia de raios-X, utilização dos equipamentos do Laboratório de Cristalografia do DFCM-IFQSC/USP, tal como: difratômetro automático CAD-4, câmaras de precessão e Weissenberg e demais equipamentos; além do domínio das técnicas de resolução de pequenas estruturas cristalinas, que requerem o uso extensivo de técnicas implementadas computacionalmente.

Desta maneira, esta dissertação foi dividida em duas partes:

- Parte 1: Nesta parte é dado um embasamento teórico de modo resumido e simplificado, não de modo original, mas sim uma coletânea que o autor fez nos diversos livros, artigos, teses e dissertações que há nesta área. É lógico que para quem está iniciando no estudo de cristalografia será necessário o estudo em outras fontes que são dadas de modo selecionado na seção referências bibliográficas. Esta parte divide-se em três capítulos: I - Fundamentos da teoria de difração de raios-X por monocristais, II - Coleta, redução e análise preliminar dos dados, III - Introdução aos métodos de determinação de estruturas cristalinas.

- Parte 2: Nesta parte mostra-se, de modo resumido, como foi a síntese dos complexos estudados, qual a finalidade do estudo destes e mostra-se de modo mais extensivo como foram

feitas as experiências de coleta de dados, tratamento destes, determinação do grupo espacial, solução e refinamento da estrutura, e finalmente, descreve-se e discute-se a estrutura tri-dimensional deste, comparando-o com outros complexos com estruturas similares, de modo a verificar os dados obtidos.

Na última parte, Considerações Finais, há algumas conclusões e planos para futuros trabalhos.

PARTE 1

INTRODUÇÃO TEÓRICA

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DA TEORIA DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR MONOCRISTAIS

I.1 - RAIOS-X

Foi descoberto pelo Físico alemão W. Roentgen em 1895. É uma radiação eletromagnética que ocupa uma região no espectro entre os raios gama e violeta (com $\lambda \approx 0.1-100\text{\AA}$).

Este tipo de radiação pode "atravessar" materiais "opacos", devido ao seu pequeno comprimento de onda e consequentemente pouca absorção, produzindo difração pelos átomos de um cristal que têm distância de ligação da ordem de $1\text{\AA}$. São produzidos quando qualquer partícula carregada eletricamente de energia suficiente é rapidamente desacelerada.

I.2 - ESPALHAMENTO DE RAIOS-X

I.2.1 -Espalhamento por um elétron

Quando um feixe de raios-X atinge algum material, as partículas carregadas livres são forçadas a oscilar devido ao campo eletromagnético da radiação tomando-se uma nova fonte espalhadora em todas as direções.

Porém, as partículas carregadas da matéria, prótons e elétrons têm a mesma carga e, mas a massa do próton é 1840 vezes a massa do elétron, então pode-se considerar que somente o sistema eletrônico é afetado.

Este espalhamento pode ter mesmo comprimento de onda da radiação incidente, o chamado "espalhamento coerente" ou "espalhamento Thomson" (causando a difração de raios-X propriamente dita) ou pode ter comprimento de onda diferente, o chamado "espalhamento incoerente" ou "espalhamento Compton". O espalhamento Compton ocorre porque os fótons da radiação incidente, quando colidem com os elétrons são espalhados com certa energia, ou seja, apenas uma fração da energia total do fóton é transferida para os elétrons e estes vibrarão com um comprimento de onda menor do que a da radiação incidente. Porém, sob as condições de difração de raios-X, um número muito grande de átomos espalham cooperativamente, então as amplitudes do espalhamento coerente de diferentes átomos são adicionadas, enquanto para o espalhamento incoerente as intensidades é que são adicionadas, assim as contribuições coerentes se tornarão bem maiores que as incoerentes e, desta maneira, podem ser geralmente ignoradas

nas experiências de difração de raios-X por monocristais, sendo notadas, muitas vezes, pela radiação de fundo nas medidas experimentais.

Embora o raio-X seja espalhado em todas as direções pelo elétron, a intensidade depende do ângulo de espalhamento. Thomson⁽¹⁾ mostrou que a intensidade espalhada I , a um ângulo 2θ do feixe de raios-X não polarizado, é dada por:

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

onde: $p = (1 + \cos^2 2\theta)/2$ é chamado *fator de polarização*, r é a distância do elétron espalhador ao ponto de observação, e a carga do elétron, m a massa deste, e c a velocidade da luz.

Pode-se considerar que todos os fatores da equação (I.1) são constantes (para um dado valor r) exceto o p ; assim, quanto mais o feixe incidente for paralelo ao espalhador, maior a sua intensidade (veja item II.1.2).

I.2.2 - Espalhamento por uma distribuição eletrônica não uniforme

Seja uma distribuição eletrônica não uniforme $q(r)$ dependente da distância r referente a uma dada origem O .

Considere um elétron na posição P , seja a direção da radiação incidente dada pelo vetor s_0 e a espalhada pelo vetor s . Considerando que $|s_0| = |s| = 1/\lambda$.

Da figura 1, a diferença de caminho entre os feixes 1 e 2 é $p-q$, onde $p=\lambda r.s_0$ e $q=\lambda r.s$.

Então, tem-se que a *diferença de fase* = $2\pi/\lambda \times$ *diferença de caminho*.

Deste modo a diferença de fase = $2\pi r.(s_0-s) = 2\pi r.S$, onde $S = s_0-s$.

O vetor S é usado para descrever uma posição no chamado *espaço recíproco*, assim como o vetor r é usado para descrever uma posição no *espaço real*. A onda espalhada por um volume dv em uma posição r terá amplitude proporcional a $q(r)dv$ e fase $2\pi r.S$, então a onda espalhada por um elétron na posição r em relação a um elétron em O é dada por: $q(r)\exp(2\pi i r.S)dv$.

A onda espalhada para um átomo é então, a soma das ondas espalhadas pelos elétrons do átomo e integrado sobre seu volume:

$$f(\mathbf{S}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}) dV \quad (1.2)$$

onde $f(\mathbf{S})$ é chamado de *fator de espalhamento atômico* e é a transformada de Fourier da densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$.

Figura 1: Espalhamento em um ponto P relativo a origem O.

I.2.3 - Espalhamento por uma molécula (cela unitária)

Ir-se-á calcular agora, a expressão para o espalhamento de um conjunto de N átomos localizados em posições específicas, formando uma molécula.

Seja um átomo 1 que está a uma distância $\mathbf{r}_1$ da origem. Tem-se então uma mudança na origem do centro do átomo, significando que a distância $\mathbf{r}$ na equação (1.2) torna-se $\mathbf{r} + \mathbf{r}_1$, assim:

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{S}) &= \int_V \rho(\mathbf{r}) \exp(2\pi i (\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}) \cdot \mathbf{S}) dV \\ &= f_1 \exp(2\pi i \mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{S}) dV \end{aligned}$$

onde f_1 é equivalente a f da equação (1.2).

A onda total espalhada por todos os átomos é a soma das contribuições de cada átomo da molécula considerada. Então:

$$G(\mathbf{S}) = \mathbf{f}_1 + \mathbf{f}_2 + \dots + \mathbf{f}_N$$

$$G(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}) \quad (\text{I.3})$$

I.3 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X POR CRISTAIS:

I.3.1 - Fator de Estrutura

Para o cálculo do fator de estrutura de um cristal, que nada mais é que a soma das ondas espalhadas pelas celas unitárias deste cristal, considera-se inicialmente um cristal com um arranjo unidimensional de celas de comprimento a .

Da equação (I.3) tem-se o espalhamento para uma cela; a cela seguinte, relativamente a mesma origem, tem espalhamento igual a $G(\mathbf{S})\exp(2\pi i a \cdot \mathbf{S})$ e assim sucessivamente até a n -ésima cela unitária que terá espalhamento igual a $G(\mathbf{S})\exp(2\pi i (n-1)a \cdot \mathbf{S})$. A onda espalhada por todas as celas será:

$$F(\mathbf{S}) = \sum_{n=1}^N G(\mathbf{S}) \exp(2\pi i (n-1) \mathbf{a} \cdot \mathbf{S}) \quad (\text{I.4})$$

onde N é o número total de celas unitárias.

O espalhamento será observado somente se a diferença de fase entre sucessivas ondas for um número inteiro múltiplo de 2π : $2\pi \mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = 2\pi h$, ou seja: $\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h$ onde h é número um inteiro.

No caso de um cristal tridimensional, definido pelos vetores $\mathbf{a}$, $\mathbf{b}$ e $\mathbf{c}$, tem-se as seguintes condições:

$$\mathbf{a} \cdot \mathbf{S} = h$$

$$\mathbf{b} \cdot \mathbf{S} = k \quad (1.5)$$

$$\mathbf{c} \cdot \mathbf{S} = l$$

As equações acima são conhecidas como *equações de Laue*.

Pode-se, desta forma, escrever a expressão para a onda total espalhada pelo cristal:

$$\mathbf{F}(\mathbf{S}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2\pi i \mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S}) \quad (1.6)$$

onde: $\mathbf{r}_j = ax_j + by_j + cz_j$

Porém, $\mathbf{r}_j \cdot \mathbf{S} = x_j a \cdot \mathbf{S} + y_j b \cdot \mathbf{S} + z_j c \cdot \mathbf{S} = hx_j + ky_j + lz_j$ usando as equações de Laue.

A equação (1.6) torna-se:

$$\mathbf{F}(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)] \quad (1.7)$$

$\mathbf{F}(\mathbf{S})$ ou $\mathbf{F}(hkl)$ das equações (1.6) ou (1.7) chamam-se *Fator de Estrutura*. Esta representa a transformada de Fourier da densidade eletrônica do cristal no retículo recíproco de índices hkl .

O fator de estrutura, deste modo, é um número complexo que pode ser dividido em amplitude e fase. Por difração de raios-X pode-se medir apenas a amplitude; para o cálculo da fase existem métodos de aproximação que serão vistos no capítulo III.

Na realidade o que se mede é a intensidade dos feixes difratados; esta é relacionada com o fator de estrutura pela seguinte expressão ideal:

$$I(hkl) = \mathbf{F}(hkl) \cdot \mathbf{F}^*(hkl) = |\mathbf{F}(hkl)|^2 \quad (1.8)$$

I.3.2 - Lei de Bragg, Retículo recíproco e a Construção de Ewald

O espalhamento de raios-X por um cristal em termos dos planos de reflexão foi analisado inicialmente por Bragg (1913). Interferências construtivas entre feixes somente serão espalhadas se a diferença de caminho entre estes for equivalente a um número inteiro de comprimentos de onda, isto é:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (I.9)$$

Esta equação é conhecida como: *lei de Bragg*

Desde que $|s| = |s_0| = 1/\lambda$, então:

$$s = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{d}$$

Pois, λ tem dimensão de comprimento assim como d , deste modo S define a posição no espaço recíproco que é inversamente proporcional à distância no espaço direto. Pode-se, então definir: $S = ha^* + kb^* + lc^*$, onde os vetores a^*, b^*, c^* são os comprimentos da cela unitária no espaço recíproco.

Ewald (1921) propôs uma simples construção geométrica que permite uma fácil visualização do espaço recíproco. Esta consiste de uma esfera desenhada do centro do cristal (C) com raio $1/\lambda$. A origem do espaço recíproco é O, o feixe incidente está na direção do vetor s_0 . A condição para que um particular feixe, CE, difracte na direção do vetor s , é que E represente um ponto do retículo recíproco (h,k,l), isto é, que o vetor OE seja um vetor do retículo recíproco $S = ha^* + kb^* + lc^*$. (figura 2).

I.3.3 - Índices de Miller e lei de Friedel

Para a devida orientação de planos de um retículo são definidos os chamados *índices de Miller*, que são o recíproco do intercepto fracionário que os planos fazem com os eixos cristalográficos, indicado como plano (hkl).

É interessante notar que planos cristalinos com índices (hkl) baixos têm grandes espaçamentos interplanares e grande densidade de pontos do retículo e vice-versa; isto indica que

Figura 2: Esfera de Ewald.

reflexões com baixos índices de Miller e baixos ângulos têm grande intensidade devido à difração de raios-X (equação I.9).

A lei de Friedel refere-se à relação entre $F(hkl)$ e $F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$. Usando a equação I.7, pode-se deduzir que:

$$|F(hkl)| = |F(\bar{h}\bar{k}\bar{l})| \quad \alpha(hkl) = -\alpha(\bar{h}\bar{k}\bar{l}) \quad (I.10)$$

I.4 - VIBRAÇÕES TÉRMICAS

Até este momento, foi considerado no cálculo de fatores de estrutura, que os átomos estivessem em repouso, porém é sabido que estes estão em constante vibração. Debye (1914) mostrou que este movimento térmico causa uma mudança no fator de estrutura, considerando o caso em que estas vibrações são harmônicas e isotrópicas, e utilizando-se a distribuição de Boltzmann, obtém-se a seguinte relação (usando-se $\mathbf{h}$ para representar o vetor (hkl)) para o fator de estrutura:

$$F(h) = \sum_{j=1}^N f_j e^{i2\pi r_j \cdot h} e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}} \quad (I.11)$$

onde a segunda exponencial é conhecida como *fator de temperatura ou de Debye-Waller* e B é dado por: $8\pi^2 \langle u^2 \rangle$, em que $\langle u^2 \rangle$ é a amplitude quadrática média de vibração.

Considerando agora, o caso mais geral, isto é, o que o átomo pode vibrar igualmente em qualquer direção, ou seja anisotropicamente, o fator de Debye-Waller pode ser representado por:

$$\exp(-2\pi^2 h^T U h) \quad (I.12)$$

onde h^T é o transposto do vetor h e U é dada por:

$$U = \langle u \cdot u \rangle = \begin{vmatrix} \langle u_1^2 \rangle & \langle u_1 u_2 \rangle & \langle u_1 u_3 \rangle \\ \langle u_2 u_1 \rangle & \langle u_2^2 \rangle & \langle u_2 u_3 \rangle \\ \langle u_3 u_1 \rangle & \langle u_3 u_2 \rangle & \langle u_3^2 \rangle \end{vmatrix} \quad (I.13)$$

chamada de matriz dos deslocamentos médios. É útil notar que esta é uma matriz simétrica e que só há seis parâmetros a serem determinados.

Considerando agora, a seguinte equação quadrática:

$$u^T U^{-1} u = 1 \quad (I.14)$$

Se a matriz U for diagonalizada, resolvendo a equação acima, obtém-se a *equação do elipsóide de vibração térmica*, que é dada por:

$$\frac{u_1^2}{\langle u_1^2 \rangle} + \frac{u_2^2}{\langle u_2^2 \rangle} + \frac{u_3^2}{\langle u_3^2 \rangle} = 1 \quad (I.15)$$

cujos semi-eixos maiores estão ao longo dos eixos cartesianos e os comprimentos são as raízes quadradas dos deslocamentos quadráticos médios ao longo dessas direções.

Pode-se, então, definir superfícies de probabilidade constante dos elipsóides da seguinte forma:

$$u^T U^{-1} u = c^2 \quad (I.16)$$

onde c^2 é uma constante.

A função densidade de probabilidade na superfície destes elipsóides é definida por²⁾;

$$P(u) = \left(\frac{\det U^{-1}}{8\pi^3} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{1}{2}c^2} \quad (1.17)$$

A integral de $P(u)$ sobre o volume do elipsóide é uma constante independente de U^{-1} . Para $c = 1.5382$, esta integral é igual a 0.5 e este elipsóide é chamado de elipsóide de vibração térmica com 50% de probabilidade. Nos desenhos moleculares desta dissertação é usado o programa ORTEP³⁾ que faz estes elipsóides com 50% de probabilidade.

CAPÍTULO II

COLETA, REDUÇÃO E ANÁLISE PRELIMINAR DOS DADOS

II.1 - COLETA DE DADOS

O primeiro passo antes de iniciar a coleta de dados (em qualquer sistema de coleta) é a escolha de um *bom* cristal que deve apresentar propriedades óticas regulares (tal como, boa transparência), ter formas bem definidas de suas faces e ter dimensões parecidas de suas arestas, além de ter um tamanho razoável (tipicamente de 0.1mm a 0.5mm, para não ser muito maior nem menor que o feixe e nem absorver excessivamente raios-X devido ao tamanho exagerado).

Deve-se testar a sua monocristalinidade usando um microscópio polarizador; em seguida, este deve ser montado em uma fibra de vidro ou dentro de um capilar de vidro, se necessário ficar em contato com o líquido mãe do cristal (que ocorre normalmente com cristais proteicos), este deve ser acoplado então, a uma cabeça goniométrica.

II.1.1 - O difratômetro CAD-4

Foi utilizado para a coleta de dados um difratômetro automático CAD-4 da Enraf-Nonius no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física e Ciência dos Materiais do IFQSQ-USP.

Com o cristal montado sobre a cabeça goniométrica é necessário alinhá-lo no centro plano de reflexão (plano H), figura 3.

Para facilitar o entendimento do difratômetro é útil imaginar a esfera de reflexão passando pelo cristal. No momento em que o vetor recíproco S coincidir com a esfera de reflexão (neste caso um círculo pois se está em um plano) ter-se-á uma reflexão de Bragg e poderá se medir assim a sua intensidade.

O difratômetro CAD-4 consta de um Goniômetro (chamado de Goniômetro Kappa) que possui três graus de liberdade e mais um quarto grau para a posição do detetor.

A cabeça goniométrica (onde está o cristal) está no eixo ϕ que está apoiada sobre o bloco K ; este pode girar em torno do eixo κ , e este bloco, por sua vez, está apoiado no bloco ω , podendo girar em torno do eixo ω , suportado pela base do difratômetro.

O detetor está associado a um eixo 2θ independente, coincidente com o eixo ω .

As orientações dos vetores recíprocos S são descritos pelos ângulos ϕ , κ , ω , 2θ ou em

termos de um sistema de coordenadas cartesianas XYZ de origem no centro do goniômetro. O eixo X está na direção da fonte de raios-X, o eixo Z está na direção do eixo ω e o eixo Y completa o sistema ortogonal (figura 3).

Figura 3: Esquema do Goniômetro Kappa do difratômetro CAD-4.

II.1.2 - Obtenção da cela unitária

Com o cristal centralizado o próximo passo é obter a orientação absoluta no sistema cristalino recíproco ($a^*b^*c^*$) com relação ao sistema XYZ fixo à cabeça goniométrica. Para tanto é necessário medir um certo número de posições angulares de reflexões ($n \leq 25$) e armazená-las. Para tal medida, pode-se fazer uma procura automática de reflexões com uma simples varredura em uma certa região do espaço, através de rotações em intervalos fixos ou por uma procura feita manualmente pelo operador.

De posse destas reflexões constrói-se um conjunto de vetores $\{V\}$ em coordenadas XYZ obtidos dos vetores recíprocos S_i de cada reflexão e os vetores soma e diferença de cada um deles S_{ij} tomados dois a dois.

Deste conjunto $\{V\}$, seleciona-se três vetores de acordo com os seguintes critérios:

S_1 : menor vetor de $\{V\}$.

S_2 : menor vetor de $\{V\}$, que é "mais perpendicular" a S_1 .

S_3 : menor vetor de $\{V\}$, que é "mais perpendicular" ao plano formado por S_1 e S_2 .

Pode-se calcular então, os índices aproximados destes vetores, construindo-se uma matriz de orientação $S_{3,3}$, onde cada coluna representa um destes:

$$\begin{pmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{pmatrix} = S_{3,3} \begin{pmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{pmatrix} \quad (\text{II.1})$$

Esses índices são normalmente fracionários, pois $S_{3,3}$ é uma matriz aproximada, para deixá-los o mais próximo possível de números inteiros é calculado um fator comum de multiplicação. É feito então, um refinamento por mínimos quadrados para indexar outros vetores S_i e pode-se, deste modo, incluir outros vetores na base e obter uma nova orientação. Obtem-se assim, uma cela unitária tentativa.

A análise do Tensor Métrico Associado, definido como:

$$T = \begin{bmatrix} a.a & a.b & a.c \\ b.a & b.b & b.c \\ c.a & c.b & c.c \end{bmatrix} \quad (\text{II.2})$$

permite obter a transformação a qualquer outra cela unitária, eventualmente aquela que possua a simetria máxima do sistema.

Obtem-se, finalmente os parâmetros $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$, assim como os seus respectivos desvios padrão.

Todas estas etapas são realizadas com a ajuda de um conjunto de programas associados ao difratômetro CAD-4.

II.1.3 - Medida das intensidades

Obtida a cela unitária, pode-se posicionar os vetores recíprocos $S_i = h_i a^* + k_i b^* + l_i c^*$, com h_i , k_i e l_i inteiros e medir as intensidades de cada uma destas reflexões.

Para minimizar o movimento do goniômetro e consequentemente o tempo de coleta, usa-se a rotina ZIG-ZAG e uma certa faixa angular θ , onde é feita a coleta de dados, que deve ser fornecida pelo operador.

O tipo de varredura angular (ω - 2θ , ω ou outro tipo) deve também, ser fornecido pelo operador, levando em conta se as reflexões são completamente varridas, se a radiação de fundo é corretamente estimada e se esta não é afetada por reflexões vizinhas.

Com uma varredura angular obtém-se o seguinte perfil para o feixe difratado (figura 4), do qual pode-se medir a intensidade integrada.

Figura 4: Perfil da intensidade de uma reflexão

Na figura 4, $\Delta\phi$ é o ângulo de varredura, A e C são regiões que se considera só haver radiação de fundo $A = C = \Delta\phi/6$ e N_A , N_B , N_C é o número de contagens feitas em cada região A, B, C e seja ω a velocidade no qual é feita a varredura e $\omega_{máx}$ a velocidade máxima para esta; deste modo a intensidade observada I_o é dada por:

$$I_o = \frac{\omega}{\omega_{máx}} [N_B - 2(N_A + N_C)] \quad (II.3)$$

e seu desvio padrão:

$$\sigma(I_o) = \frac{\omega}{\omega_{máx}} \sqrt{N_B + 4(N_A + N_C)} \quad (II.4)$$

II.2 - REDUÇÃO DOS DADOS

As intensidades medidas para cada reflexão hkl e os seus respectivos desvios padrão $\sigma(I)$, são todas as informações experimentais necessárias para a obtenção da estrutura cristalina.

Porém, estas medidas estão afetadas por uma série de fatores que precisam ser corrigidos para o cálculo do módulo dos fatores de estrutura que são proporcionais às intensidades medidas (ver equação I.8); esta proporcionalidade é dada pela seguinte relação:

$$|F_{hkl}| = \sqrt{\frac{KI_{hkl}}{Lp}} \quad (\text{II.5})$$

onde p é conhecido como fator de polarização, L como fator de Lorentz e K é uma constante devida a vários fatores, tais como: tamanho e absorção do cristal, intensidade do feixe etc.

O que irá se fazer nos próximos três itens é determinar expressões para o cálculo destes fatores para obter o módulo do fator de estrutura e seus respectivos desvios padrão $\sigma(F)$ que serão utilizados para o cálculo dos mapas de densidades eletrônicas (ver item III.4) das quais pode-se derivar as posições atômicas e a estrutura cristalina.

II.2.1 - Fator de polarização

No item I.2.1 foi introduzido o fator de polarização p e a equação (I.1), que será agora deduzida.

Thomson⁽¹⁾ demonstrou a seguinte relação entre a intensidade I de um feixe espalhado por um elétron de carga e e massa m , a uma distância r do elétron:

$$I = I_0 \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \sin^2 \alpha \quad (\text{II.6})$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente e α o ângulo entre a direção do espalhamento e a direção da aceleração do elétron.

Supondo que a onda incidente viaja no eixo Ox (figura 5) e é não polarizada, então, o seu vetor campo elétrico E está no plano yz e a intensidade espalhada em um ponto P que está no

plano xz onde OP é inclinado de 2θ em relação ao feixe incidente.

O vetor E pode ser decomposto nas componentes E_y e E_z :

$$E^2 = E_y^2 + E_z^2 \tag{II.7}$$

Porém, na média $E_y = E_z$. Então:

$$E_y^2 = E_z^2 = \frac{1}{2} E^2 \tag{II.8}$$

e como $|E| = I$: $I_{oy} = I_{oz} = \frac{1}{2} I_o$

Figura 5: Espalhamento de raios-X por um elétron

A componente y acelera o elétron na direção Oy , então a intensidade espalhada por esta componente no ponto P é:

$$I_{Py} = I_{oy} \frac{e^4}{r^2 m^2 C^4} \tag{II.9}$$

desde que $\alpha = \angle yOP = \pi/2$.

Similarmente, para a componente z :

$$I_{Pz} = I_{oz} \frac{e^4}{r^2 m^2 C^4} \cos^2 2\theta \tag{II.10}$$

desde que $\alpha = \Delta zOP = \pi/2 - 2\theta$.

Deste modo a radiação total espalhada no ponto P é obtida somando as intensidades das duas componentes y e z:

$$\begin{aligned}
 I_P &= I_{Py} + I_{Pz} \\
 &= \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} (I_{oy} + I_{oz} \cos^2 2\theta) \\
 &= \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{I_o}{2} + \frac{I_o}{2} \cos^2 2\theta \right) \\
 &= I_o \frac{e^4}{r^2 m^2 c^4} \left(\frac{1}{2} + \frac{\cos^2 (2\theta)}{2} \right)
 \end{aligned} \tag{II.11}$$

que é a eq.I.1 que se queria demonstrar.

O fator de polarização p , que é o termo entre parenteses da última equação, será usado para corrigir as intensidades medidas antes de iniciar a resolução da estrutura cristalográfica.

No caso do difratômetro automático CAD-4, a radiação é monocromatizada por um cristal de grafite que causa uma polarização adicional da radiação.

O fator de polarização neste caso^(5,6) torna-se:

$$p = c \cdot \frac{\cos 2\theta_m + \cos^2 2\theta}{1 + \cos 2\theta_m} + (1 - c) \cdot \frac{\cos^2 2\theta_m + \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 \theta_m} \tag{II.12}$$

onde θ_m é o ângulo de reflexão de Bragg usado para monocromatização (pelo cristal monocromador), c é uma constante que leva em consideração o grau de mosaicidade do cristal monocromador (a mosaicidade está presente em todos os cristais e ocorre porque estes não são perfeitos, mas sim formados de diminutos blocos chamados de *mosaicos*). Há dois casos limites: $c \rightarrow 1$ quando o cristal é idealmente perfeito e $c \rightarrow 0$ quando o cristal é idealmente imperfeito. O valor de c pode ser obtido experimentalmente⁽⁶⁾, porém foi utilizado nesta dissertação o valor 0.5 que tem mostrado ser uma boa aproximação.

II.2.2 - Fator de Lorentz

Este é um fator geométrico que leva em consideração o tempo relativo que cada reflexão gasta na posição de reflexão, já que não é instantâneo (pois os nós de difração não são infinitesimais) e este tempo não é constante, devido a vários fatores, tais como imperfeições cristalinas que ocorrem pelo caráter de mosaicidade dos cristais; sendo assim o cristal difratará em uma faixa centrada no ângulo de Bragg θ (figura 4).

No caso de sistemas que possuem o eixo de rotação normal ao plano de espalhamento que é o caso do difratômetro CAD-4, tem-se:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (\text{II.13})$$

Naturalmente, em sistemas com outras geometrias de difração, o *fator de Lorentz* será diferente da relação II.13, porém terá dependência apenas de θ .

II.2.3 - Absorção

É um fenômeno físico que ocorre quando uma onda eletromagnética atravessa algum material.

A absorção de raios-X por um sólido (como em muitos outros fenômenos de absorção) é dada pela seguinte relação empírica:

$$I = I_0 e^{-\mu\tau} \quad (\text{II.14})$$

Onde μ é o coeficiente de absorção linear e τ o caminho percorrido dentro do sólido.

Tem-se, do item I.2.1 que pode ser feita a aproximação que os feixes de raios-X só afetam o sistema eletrônico; deste modo pode-se dividir a absorção em dois fenômenos distintos (figura 6):

Figura 6: Efeito produzido pela passagem de raios-X pela matéria (cristal).

1) Espalhamento incoerente ou Compton (ver item I.2.1).

2) Verdadeira absorção: causada basicamente por gasto de energia cinética pelo elétrons, em forma de elétrons, fotoelétrons ou calor.

A absorção é uma das maiores fontes de erros sistemáticos na resolução de estruturas cristalinas, principalmente quando se está interessado em medidas precisas de parâmetros térmicos ou quando usa-se métodos que utilizam diferenças de intensidades (como por exemplo o método da substituição isomorfa).

Este erro decorre principalmente pelo fato de que feixes de raios-X atravessam caminhos óticos diferentes dentro de um cristal de forma arbitrária. Da figura 7, pode-se notar que quando o feixe atravessa o cristal pelo caminho 1 sofre menos absorção do que quando percorre o caminho 2, afetando deste modo as medidas experimentais. Este efeito pode ser minimizado usando-se cristais com formas esféricas ou mesmo cilíndricas.

A correção da absorção nem sempre é uma tarefa fácil e o que se consegue, na maioria dos casos, nada mais é que uma correção aproximada. Para tanto foram desenvolvidos vários métodos aproximados nos últimos cinquenta anos, os quais podem ser divididos em *métodos analíticos*, *semi-empíricos* e *empíricos*.

Os métodos analíticos⁽⁷⁾ têm como base o cálculo da absorção para cada reflexão,

Figura 7: Feixe de raios-X atravessando um cristal de forma arbitrária.

integrando-as no volume do cristal, ou seja, usando-se a seguinte relação:

$$A_{p,s} = \frac{1}{V} \int_V e^{-\mu(p+s)} dV \quad (\text{II.15})$$

onde μ (coeficiente de absorção linear) deve ser obtido preliminarmente, p e s são os caminhos óticos dos feixes incidente e difratado do cristal, respectivamente.

Este método têm as seguintes desvantagens principais: são necessárias medidas precisas das dimensões do cristal e não se leva em consideração absorvedores externos ao cristal (tais como: cola na montagem do cristal ou capilar e líquido mãe quando montados em capilares).

Os métodos semi-empíricos^(8,9,10,11) se baseiam na utilização de informações obtidas quando se mede uma mesma reflexão em diferentes posições do cristal, obtidas por rotação deste ao redor do vetor difração.

O método empírico de Walker e Stuart (1983)⁽¹²⁾ foi o utilizado nesta dissertação. Este usa o fato que pequenos erros sistemáticos de posicionamento inacurado dos átomos do mapa Fourier diferença (veja ítem III.4) no espaço direto podem ser distribuídos uniformemente através do espaço recíproco; para tanto é utilizado uma série de Fourier para modelar a discrepância entre os fatores de estrutura observados (F_o) e os fatores de estrutura calculados (F_c). Deste modo, esta correção terá que ser feita depois da estrutura ter sido determinada, e tendo se obtido um modelo razoável. (Ver discussão completa no ítem III.6).

II.3 - ANÁLISE PRELIMINAR DOS DADOS

II.3.1 - Índice de consistência interna

O difratômetro realiza algumas medidas de reflexões equivalentes, seja por simetria cristalina ou pela lei de Friedel. Como esses valores deveriam ser iguais, uma comparação entre eles, fornece uma medida da qualidade dos dados que podem ser obtidos calculando o *Índice de consistência interna* dos dados que é definido como:

$$R_i = \frac{\sum_u [N \sum_e W(\langle F_{eq} \rangle - F)^2]^{1/2}}{\sum_u (N-1) \sum_e W F^2} \quad (\text{II.16})$$

onde os índices u e e nas somatórias da equação acima representam a soma sobre todas as reflexões únicas e reflexões equivalentes, respectivamente; N representa o número de reflexões equivalentes, $\langle F_{eq} \rangle$ é o valor médio dos fatores de estrutura observados das reflexões equivalentes e W é o peso aplicado a cada reflexão.

O R_i possibilita uma razoável estimativa do fator R (Ítem III.5).

II.3.2 - Determinação do grupo espacial (Extinções sistemáticas)

Quando se examina os dados de difração de raios-X pode-se frequentemente determinar o grupo espacial do cristal sem ambigüidade ou pelo menos se aproximar da resposta ficando entre a escolha de dois ou três grupos.

Para tanto, são essenciais as extinções sistemáticas que são reflexões que têm intensidade sistematicamente zero, devido ao arranjo particular dos átomos da unidade assimétrica (menor porção da cela unitária que não pode ser gerada por uma operação de simetria).

Estas ocorrem sempre quando há um elemento de simetria que envolve uma translação (eixos helicoidais, planos de reflexão com deslizamento ou "glide" e no caso de retículos não primitivos).

Considere como exemplo, o grupo espacial $P2_1/c$; seja um átomo na posição geral x,y,z

devido aos elementos de simetria este deve aparecer em $-x, -y, -z$; $x, 1/2-y, 1/2+z$ e $-x, 1/2+y, 1/2-z$.

O fator de estrutura pode ser escrito como (veja equação 1.6), onde f_j é o fator de espalhamento atômico sobre o j -ésimo átomo:

$$\begin{aligned} F(hkl) &= \sum_j f_j [\exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] + \exp[2\pi i(hx_j + \frac{k}{2} - ky_j + \frac{l}{2} + lz_j)] + \\ &\quad + \exp[-2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] + \exp[-2\pi i(hx_j - \frac{k}{2} - ky_j - \frac{l}{2} + lz_j)]] \\ &= 2 \cos[2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] + 2 \exp[2\pi i(\frac{k}{2} + \frac{l}{2})] \cos[2\pi(hx_j - ky_j + lz_j)] \end{aligned}$$

Para reflexões do tipo $h0l$, tem-se:

$$F = 2 \cos 2\pi(hx_j + lz_j) [1 + \exp \pi i l]$$

Assim $F(h0l)=0$ se $l=2n+1$, onde n é um número inteiro, ou seja, se l é *ímpar* tem-se extinções sistemáticas para reflexões do tipo $h0l$.

Para reflexões do tipo $0k0$, tem-se:

$$F = 2 \cos 2\pi(ky_j) [1 + \exp \pi i k]$$

Assim $F(0k0)=0$ se k é *ímpar* tem-se extinções para reflexões do tipo $0k0$.

As extinções sistemáticas encontram-se tabeladas para todos os grupos espaciais⁽¹³⁾.

É interessante notar que normalmente não é necessário coletar dados em toda a esfera de reflexões, mas normalmente em apenas uma parte desta, primeiramente devido a lei de Friedel (Ítem 1.3.3) e também porque muitas reflexões estão relacionadas com outras devido aos elementos de simetria dos grupos espaciais.

II.3.3 - Normalização dos fatores de estrutura (método de Wilson)

Antes de iniciar a resolução de uma estrutura cristalina é útil fazer uma comparação estatística dos dados observados com os dados previstos teoricamente. A mais comum

comparação, permite colocar os fatores de estrutura observados em uma escala aproximadamente absoluta e obter uma estimativa dos efeitos dos movimentos térmicos dos átomos; este é conhecido como método gráfico de Wilson⁽¹⁵⁾.

Definindo a intensidade espalhada média, corrigida pelos efeitos de Lorentz e polarização ($1/L_p$), como:

$$\bar{I}_{rel} = \langle |F|^2 \rangle \quad (II.17)$$

onde o segundo termo da equação acima representa a média do módulo ao quadrado do fator de estrutura.

E seja, a intensidade média teórica para uma cela unitária contendo N átomos, dada por:

$$\bar{I}_{abs} = \sum_{i=1}^N f_i^2 = \sum_{i=1}^N f_{oi}^2 e^{-2B_i(\sin^2\theta)/\lambda^2} \quad (II.18)$$

onde utilizou-se a equação I.11.

A razão entre a $\bar{I}_{abs}$ e $\bar{I}_{rel}$ pode dar o fator de escala requerido entre eles para colocar os I_{rel} individuais em uma escala comum. Então, chamando esta constante de proporcionalidade de C, tem-se:

$$\bar{I}_{rel} = C \cdot \bar{I}_{abs} \quad (II.19)$$

Se for considerado que B_i tem o mesmo valor para todos os átomos, pode-se colocar o termo exponencial da equação (II.18) para fora da somatória e substituí-lo na equação acima:

$$\bar{I}_{rel} = C \cdot e^{-2B(\sin^2\theta)/\lambda^2} \sum_{i=1}^N f_{oi}^2 \quad (II.20)$$

tomando o logaritmo de ambos os lados, tem-se:

$$\ln\left(\frac{\bar{I}_{rel}}{\sum_{i=1}^N f_{oi}^2}\right) = \ln C - 2B(\sin^2\theta)/\lambda^2 \quad (II.21)$$

Construindo-se um gráfico do primeiro termo da equação acima em função de $\sin^2\theta/\lambda^2$ com coeficiente angular $-2B$ e coeficiente linear $\ln C$, pode-se estimar B e C . A relação entre $|F_{abs}|$ e $|F_{ref}|$ é dada por:

$$|F_{abs}| = k |F_{ref}| \quad (II.22)$$

se: $k = \frac{1}{\sqrt{C}}$

CAPÍTULO III

INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

III.1 - O PROBLEMA DA FASE

No ítem I.2 foram deduzidas as equações para o cálculo do fator de estrutura se conhecida a densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$, porém o objetivo principal é obter a densidade eletrônica, isto é, tem-se aqui o problema inverso, que pode ser resolvido calculando a transformada de Fourier inversa do fator de estrutura.

Reescrevendo a eq. I.6 em termos de uma soma contínua sobre o volume da cela unitária e utilizando a eq. I.2, tem-se:

$$F(\mathbf{S}) = \int_V \rho(\mathbf{r}) e^{2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} dV \quad (\text{III.1})$$

Multiplicando ambos os lados por $e^{-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}}$ e integrando sobre o volume do espaço recíproco, obtem-se:

$$\rho(\mathbf{r}) = \int_V F(\mathbf{S}) e^{-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{S}} dV \quad (\text{III.2})$$

onde V é o volume no espaço recíproco.

Pode-se substituir a integral por uma soma, desde que $F(\mathbf{S})$ é não contínuo, ou seja, é discreto nos pontos do retículo recíproco, assim:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} F(hkl) e^{-2\pi i (hx+ky+lz)} \quad (\text{III.3})$$

Se o fator de estrutura $F(hkl)$ é conhecido para todas as reflexões, a densidade eletrônica pode ser obtida para cada ponto da cela unitária. Porém, como foi visto no ítem I.3.1 o fator de estrutura é um número complexo composto de amplitude $|F(hkl)|$ e fase $\phi(hkl)$ mas por difração de raios-X só se pode medir a amplitude e toda a informação sobre a fase é perdida.

Deste modo, o problema central na determinação de estruturas cristalinas é o cálculo da fase. Com este propósito existem vários métodos, tais como: Método de Patterson, Métodos diretos, Método da substituição isomorfa, Método do espalhamento anômalo.

Nos próximos ítems serão descritos os dois primeiros métodos, que são os mais utilizados na resolução de pequenas estruturas, e que foram empregados neste trabalho.

III.2 - MÉTODO DE PATTERSON

Estruturas moleculares que possuem um ou alguns átomos distinguivelmente mais pesados que os demais, são mais facilmente resolvidas do que as estruturas que não os possuem. Em tais estruturas, é possível localizar átomos pesados sem o conhecimento das fases e posteriormente criar um modelo para estas, das quais as posições dos outros átomos podem ser determinadas.

Uma técnica para a localização dos átomos pesados é o método de Patterson⁽¹⁶⁾, que será descrito a seguir.

Consideremos inicialmente o problema em uma dimensão, por simplicidade. Seja uma distribuição de densidade eletrônica normal ao plano cristalográfico cujo espaçamento é d . Esta densidade pode ser expressa na forma:

$$\rho(x) = \frac{1}{d} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} F(h) e^{-2\pi i h \cdot x} \quad (\text{III.4})$$

Seja a curva da figura 8 representando uma função distribuição e considerando um elemento dx a distância x da origem. A distribuição ao redor deste elemento pode ser expressa como uma função do parâmetro τ na forma $Q(x+\tau)$.

Figura 8: Função distribuição $Q(x)$.

Supondo-se pesar esta distribuição por $\rho(x)dx$, que representa a quantidade de matéria espalhada no elemento dx e computar a distribuição média pesada sobre qualquer elemento dx quando x é permitido assumir todos os valores dentro do período, obtém-se assim, uma função distribuição média $P(\tau)$, dada por:

$$P(\tau) = \int_0^d \rho(x) \rho(x+\tau) dx \quad (\text{III.5})$$

Essa integral é conhecida da teoria da série de Fourier como a convolução de $\rho(x)$ e $\rho(x+\tau)$ e a função $P(\tau)$ é chamada de função de Patterson.

Substituindo (III.4) em (III.5), obtém-se:

$$P(\tau) = \frac{1}{d} \sum_h |F(h)|^2 e^{-2\pi i h \cdot \tau} \quad (\text{III.6})$$

É útil notar que a função de Patterson é a transformada de Fourier de $|F(h)|^2$, em vez de $F(h)$, que pode sempre ser calculado das intensidades de difração.

Pode-se ver que as principais contribuições para $P(\tau)$ serão quando $\rho(x)$ e $\rho(x+\tau)$ têm grandes valores, então um pico na curva $P(\tau)$ para um dado valor de $\tau=\tau_1$, significa que pode-se ter dois átomos separados pela distância τ_1 . Deste modo, a função de Patterson representa um mapa de vetores interatômicos.

Outro fato a ser notado é que sempre haverá um pico na origem, isto é, para $\tau=0$.

Para três dimensões, a equação (III.6), torna-se:

$$P(uvw) = \frac{1}{V} \sum_{h=-\infty}^{+\infty} \sum_{k=-\infty}^{+\infty} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} |F(hkl)|^2 e^{-2\pi i (h \cdot u + k \cdot v + l \cdot w)} \quad (\text{III.7})$$

ou de uma forma simplificada, usando h e u que representam os vetores (hkl) e (uvw) , respectivamente:

$$P(u) = \frac{1}{V} \sum_h |F(h)|^2 e^{-2\pi i (h \cdot u)} \quad (\text{III.8})$$

A função de Patterson contém um centro de simetria na origem, embora a estrutura em si, pode não ser centro-simétrica. A natureza centro-simétrica da síntese de Patterson implica que

o grupo espacial é diferente daquele da estrutura real, este pode ser derivado da estrutura real pela adição de um centro de simetria e perda de elementos de simetria translacionais (ver International Tables Vol.I)⁽¹³⁾ formando o chamado grupo de simetria de Laue.

Algumas estruturas são resolvidas usando somente o método de Patterson, mas o que é feito normalmente é identificar um ou mais picos referentes aos átomos pesados que são usados para modelar a fase do restante da estrutura que pode ser completada usando síntese de Fourier e Fourier-diferença (item III.4).

É importante notar que depois de localizar os picos referentes aos vetores interatômicos é necessário localizar os átomos na cela. Isto é feito usando os elementos de simetria do grupo espacial do cristal a ser estudado que embora não apareçam explicitamente no *mapa de Patterson*, deixam um traço característico em forma de uma distribuição característica de vetores, conhecidos como *linhas e planos de Harker*⁽¹⁷⁾.

Para entender como esta localização é feita se mostrará alguns exemplos a seguir:

No caso do grupo espacial $P\bar{1}$ que possui as posições equivalentes x,y,z e $-x,-y,-z$. O pico referente ao átomo pesado aparecerá na posição geral u,v,w que corresponde a posição $2x,2y,2z$, ou seja, de posse dos valores de u,v,w dado pelo mapa de Patterson, pode-se obter as coordenadas do átomo na cela apenas dividindo-as por dois, neste caso particular.

Para o grupo espacial $P2_1$ que possui as posições equivalentes x,y,z e $-x,y+1/2,-z$ o pico referente ao átomo pesado aparecerá no plano de Harker $u,1/2,w$ que corresponde a posição $2x,1/2,2z$.

Deste modo pode-se obter as coordenadas dos átomos para qualquer grupo espacial, uma tabela completa pode ser obtida na International Tables Vol.I⁽¹³⁾.

III.3 - MÉTODOS DIRETOS

III.3.1 - Introdução

Estes métodos de resolução de estruturas moleculares baseiam-se no cálculo direto das fases à partir das amplitudes medidas.

A princípio, sabe-se que amplitudes e fases de uma onda são duas quantidades independentes, porém pode-se obter informações das fases através das amplitudes usando métodos matemáticos. Deve-se notar porém, que estes procedimentos matemáticos estão baseados em idéias físicas que estão implicitamente contidas nas medidas experimentais.

As duas idéias principais são as seguintes:

- A densidade eletrônica $\rho(r)$ é sempre positiva ou nula.
- A atomicidade, isto é, que a densidade eletrônica compõe-se de átomos, que à primeira aproximação, são discretos, esfericamente simétricos e, em muitos casos, iguais.

Deste modo, tem-se duas restrições para a densidade eletrônica que se expressam em relações matemáticas e são poderosas *ferramentas* na resolução de estruturas cristalinas.

III.3.2 - Fatores de estrutura quase-normalizado, normalizado e unitário

No desenvolvimento da teoria dos métodos diretos é interessante definir previamente os fatores de estrutura quase-normalizados, normalizados e unitários.

A necessidade do fator de estrutura quase-normalizado vem do fato que no início da resolução de estruturas se está interessado somente nas posições atômicas e não no detalhe da forma de distribuição de $\rho(r)$, desta maneira os efeitos de forma podem ser desprezados se for considerado cada átomo como um ponto geométrico de peso igual ao seu número atômico.

O *fator de estrutura quase-normalizado* é definido como⁽¹⁸⁾:

$$e(\mathbf{h}) = \left(\sum_{j=1}^N f_j^2 \right)^{-1/2} \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (\text{III.9})$$

onde N é o número de átomos.

Considerando que o fator de espalhamento atômico tenha a mesma forma para todos os átomos da cela unitária, ter-se-á: $f_j \equiv gZ_j$, onde Z_j é o número atômico para o j -ésimo átomo de cela unitária e g o fator de espalhamento unitário.

Assim, (III.9) fica da seguinte forma:

$$e(\mathbf{h}) = \left(\sum_{j=1}^N g^2 Z_j^2 \right)^{-1/2} \sum_{j=1}^N g Z_j e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (\text{III.10})$$

Pode-se calcular $|e(\mathbf{h})|^2$, que é dada por:

$$|e(\mathbf{h})|^2 = \left(\sum_{j=1}^N Z_j^2 \right)^{-1} \sum_j \sum_k Z_j Z_k e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \quad (\text{III.11})$$

onde $\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k$ são os vetores interatômicos da estrutura.

O valor médio de $|e(\mathbf{h})|^2$ é:

$$\langle |e(\mathbf{h})|^2 \rangle = \left(\sum_{j=1}^N Z_j^2 \right)^{-1} \left[\sum_{j=k} Z_j^2 + \sum_{j \neq k} Z_j Z_k \langle e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)} \rangle \right] \quad (\text{III.12})$$

Pode-se desprezar o segundo termo, pois supõe-se que a estrutura tenha um grande número de átomos distribuídos aleatoriamente pela cela unitária, deste modo a equação acima torna-se:

$$\langle |e(\mathbf{h})|^2 \rangle \approx 1 \quad (\text{III.13})$$

Da equação acima, observa-se que esta não depende do tamanho da estrutura e nem do $\sin\theta/\lambda$.

Na figura 9 está representado graficamente $\langle |F(h)| \rangle$ e $\langle |\epsilon(h)| \rangle$ em função de $\text{sen}\theta/\lambda$. No caso de átomos com números atômicos aproximadamente iguais, tem-se:

$$\epsilon(h) = (N)^{-1/2} \sum_{j=1}^N e^{2\pi i h \cdot r_j} \quad (\text{III.14})$$

Figura 9: Valores médios de $|F(h)|$ e $|\epsilon(h)|$ em função de $\text{sen}\theta/\lambda$.

O fator de estrutura normalizado é definido como:

$$E(h) = \frac{F(h)}{\sqrt{\epsilon \sum_{j=1}^N f_j^2}} \quad (\text{III.15})$$

onde ϵ é um número inteiro que leva em conta o efeito da simetria do grupo espacial. Porém, $\epsilon(h) = E(h)$ se ocorrem reflexões gerais do tipo hkl, quando $\epsilon=1$.

O fator de estrutura unitário é definido como:

$$U(h) = \frac{F(h)}{\sum_{j=1}^N f_j} = \sum_{j=1}^N n_j e^{2\pi i h \cdot r_j} \quad (\text{III.16})$$

Desde que $\sum_{j=1}^N f_j$ é o maior valor possível para $F(h)$, pode-se facilmente notar que $0 \leq |U(h)| \leq 1$.

Pode ser escrito $f/\sum_{j=1}^N f_j = n_j$, que é chamado de fator de espalhamento atômico unitário, pois $\sum_{j=1}^N n_j = 1$.

Para estruturas com átomos de números atômicos aproximadamente iguais, escreve-se que:

$$U(\mathbf{h}) = (N)^{-1/2} \sum_{j=1}^N e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (\text{III.17})$$

Comparando (III.17) com (III.14), tem-se:

$$U(\mathbf{h}) = \frac{e(\mathbf{h})}{\sqrt{N}} \quad (\text{III.18})$$

Usando a equação (III.13), obtém-se a seguinte expressão aproximada:

$$\langle |U(\mathbf{h})|^2 \rangle = 1/N \quad (\text{III.19})$$

Uma lista completa de fatores ϵ para diferentes elementos de simetria é dada por Rogers (1965)⁽¹⁹⁾ obtida por métodos computacionais. Uma checagem útil dos fatores de estrutura normalizados obtidos por estes métodos computacionais é feita através da distribuição de Wilson (1949)⁽²⁰⁾.

III.3.3 - Relações de desigualdade

Harker e Kasper (1948)⁽²¹⁾ fizeram a primeira expressão quantitativa da positividade da densidade eletrônica para a determinação de fases fazendo uso da desigualdade de Cauchy dada abaixo:

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 \leq \sum_{j=1}^N |a_j|^2 \sum_{j=1}^N |b_j|^2 \quad (\text{III.20})$$

Pode-se aplicar esta desigualdade para estabelecer relações dos fatores de estrutura unitários para cada grupo espacial.

Para estruturas centro-simétricas a equação (III.17), toma-se:

$$U(\mathbf{h}) = \sum_{j=1}^N n_j \cos(2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j)$$

Fazendo $a_j = \sqrt{n_j}$ e $b_j = \sqrt{n_j} \cos 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j$, tem-se:

$$\left| \sum_{j=1}^N a_j b_j \right|^2 = |U(\mathbf{h})|^2$$

$$\sum_{j=1}^N |a_j|^2 = 1$$

$$\sum_{j=1}^N |b_j|^2 = \sum_{j=1}^N n_j \cos^2 2\pi \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j = \frac{1}{2} (1 + U(2\mathbf{h}))$$

Substituindo as equações acima na expressão (III.20), obtem-se:

$$|U(\mathbf{h})|^2 \leq \frac{1}{2} (1 + U(2\mathbf{h})) \quad (\text{III.21})$$

A desigualdade acima somente pode ser satisfeita se o sinal de $U(2\mathbf{h})$ for positivo e se as reflexões sejam suficientemente intensas.

Posteriormente Karle & Hauptman (1950)⁽²²⁾ desenvolveram outra desigualdade que expressa a condição que a soma das séries de Fourier devem sempre ser positivas.

Esta desigualdade pode ser expressa, em termos do fator de estrutura unitário, da seguinte maneira⁽²²⁾:

$$\begin{vmatrix} U(0) & U(\mathbf{h}_1) & U(\mathbf{h}_2) & \dots & U(\mathbf{h}_n) \\ U(\mathbf{h}_1) & U(0) & U(\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_2) & \dots & U(\mathbf{h}_1 - \mathbf{h}_n) \\ U(\mathbf{h}_2) & U(\mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_1) & U(0) & \dots & U(\mathbf{h}_2 - \mathbf{h}_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ U(\mathbf{h}_n) & U(\mathbf{h}_n - \mathbf{h}_1) & U(\mathbf{h}_n - \mathbf{h}_2) & \dots & U(0) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (\text{III.22})$$

Este determinante pode ser de qualquer ordem, porém para ilustrar seu uso, será derivado um caso especial do determinante de ordem 3:

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

No caso de uma estrutura centro-simétrica tem-se: $U(\mathbf{h})=U(\bar{\mathbf{h}})$ e fazendo $U(0)=1$, resulta:

$$(1+U(2\mathbf{h})) (1-U(2\mathbf{h})) - 2 |U(\mathbf{h})|^2 (1-U(2\mathbf{h})) \geq 0$$

ou seja: $|U(\mathbf{h})|^2 \leq \frac{1}{2} (1+U(2\mathbf{h}))$ que é idêntica a equação (III.21).

Karle e Hauptman (1950) mostraram que pode-se obter um extenso e fundamental sistema de desigualdades entre coeficientes $[U(\mathbf{h})]$ de uma série de Fourier que representa uma função positiva ($\rho(\mathbf{r})$) utilizando-se a equação (III.22); para determinantes de segunda e terceira ordem deriva-se as seguintes desigualdades:

$$|U(\mathbf{h})| \leq U(0)$$

$$\begin{vmatrix} U(0) & U(\mathbf{h}) & U(\mathbf{k}) \\ U(\mathbf{h}) & U(0) & U(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \\ U(\mathbf{k}) & U(\mathbf{h}-\mathbf{k}) & U(0) \end{vmatrix} \geq 0 \quad (\text{III.23})$$

Novamente supondo uma estrutura centro-simétrica, $U(\mathbf{h})=U(\bar{\mathbf{h}})$, tem-se:

$$[U(0)]^3 - U(0) [|U(\mathbf{h})|^2 + |U(\mathbf{k})|^2 + |U(\mathbf{h}-\mathbf{k})|^2] + 2 |U(\mathbf{h}) U(\mathbf{k}) U(\mathbf{h}-\mathbf{k})| \geq 0$$

Se os módulos de todos os $U(\mathbf{h})$ são fixados, a desigualdade depende somente do sinal do produto $U(\bar{\mathbf{h}})U(\mathbf{k})U(\mathbf{h}-\mathbf{k})$ e se as reflexões forem fortes os átomos devem ocupar posições que produzem máximos para as três componentes de Fourier simultaneamente, conduzindo à chamada

relação dos sinais:

$$s(\bar{h}) s(k) s(h-k) = 1 \quad (\text{III.24})$$

Para estruturas não centro-simétricas a equação (III.23), torna-se:

$$\begin{aligned} & [U(0)]^3 - U(0)[|U(h)|^2 + |U(k)|^2 + |U(h-k)|^2] + \\ & + 2|U(\bar{h}) U(k) U(h-k)| \cos(\phi_{\bar{h}} + \phi_k + \phi_{h-k}) \geq 0 \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

Para módulos dos fatores de estruturas suficientemente grandes e para pequenas estruturas, em que $U(0)^3$ seja pequeno, a desigualdade acima estabelece uma restrição aos valores permitidos de $\phi_{\bar{h}} + \phi_k + \phi_{h-k}$, como mostrado na figura 10.

Figura 10: Variação do determinante de 3ª ordem de Karle-Hauptman.

As desigualdades descritas até aqui neste ítem, requerem grandes valores de $U(h)$ para prover a informação da fase e desde que o valor médio de $U(h)$ é $N^{-1/2}$ (onde N é o número de átomos), conclui-se que estas condições favoráveis não são comumente encontradas em estruturas mais complexas (maior número de átomos). Deste modo, estas desigualdades têm uso limitado, por isso foi necessário o desenvolvimento de outras equações tal como a *Equação de Sayre* que será descrita a seguir.

Sayre (1952)⁽²³⁾ mostrou que, para uma estrutura constituída de átomos iguais e

especialmente bem resolvidas, os fatores de estrutura são inter-relacionados por equações exatas, tais como:

$$F(\mathbf{h}) = \frac{1}{V} \frac{f}{g} \sum_{\mathbf{k}} F(\mathbf{k}) F(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \quad (\text{III.26})$$

onde f é o fator de espalhamento atômico comum a todos os átomos, g é o fator de espalhamento comum aos átomos ao quadrado.

A equação acima representa um conjunto de equações não lineares simultâneas tendo as fases como incógnitas. Estas equações são resolvidas por métodos iterativos, desde que haja uma solução aproximada no início da determinação das fases.

Da equação de Sayre pode-se obter a *relação de Sayre*, que é semelhante a *relação de sinais* (obtida na página anterior), porém utilizando o sinal " $\approx$ " que significa: *aproximadamente igual*.

$$s(\mathbf{h}) s(\mathbf{k}) s(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \approx 1 \quad (\text{III.27})$$

Normalmente a equação de Sayre não é utilizada em sua forma original, mas sim um ponto de partida para outros trabalhos, tais como o de Cochran (1952)⁽²⁴⁾, e o de Zachariasen (1952)⁽²⁵⁾; Zachariasen observou que a relação de Sayre é provavelmente correta, mas não necessariamente e que a maioria dos procedimentos analíticos para a determinação de estruturas envolvem um processo de cadeia, em que um sinal incorreto pode acarretar em um grande número de sinais incorretos. Ele propôs a seguinte expressão:

$$s(\mathbf{h}) = s \langle s(\mathbf{k}) s(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \rangle_{\mathbf{k}} \quad (\text{III.28})$$

onde $\langle \rangle_{\mathbf{k}}$ significa a média sobre todos os valores de $\mathbf{k}$.

Hughes (1953)⁽²⁶⁾ propôs que a equação de Sayre fosse expressa em termos de U 's ou de E 's:

$$E(\mathbf{h}) = N^{\frac{1}{2}} \langle E(\mathbf{k}) E(\mathbf{h}-\mathbf{k}) \rangle \quad (\text{III.29})$$

Hauptman e Karle (1953)⁽²⁷⁾ derivaram, entre outras, duas relações comumente utilizadas em estruturas centro-simétricas denominadas de *sigma um* e *sigma dois*:

$$\Sigma_1 : s[E(2h)] = s[E^2(h) - 1] \quad (\text{III.30})$$

$$\Sigma_2 : s[E(h)] = s\left[\sum_{\mathbf{k}} E(\mathbf{k}) E(\mathbf{h}-\mathbf{k})\right] \quad (\text{III.31})$$

A relação Σ_1 é uma generalização da equação (III.22), relação de Harker e Kasper, e a relação Σ_2 é uma generalização da relação de Sayre, equação (III.26). Como a relação de Sayre é apenas provavelmente verdadeira, é importante saber como estimar o grau de confiabilidade das fases através de técnicas probabilísticas (item III.3.4).

III.3.4 - Relações de Probabilidade

III.3.4.1 - Estruturas centro-simétricas

Fórmulas com medidas quantitativas da probabilidade da relação de Sayre (equação III.27) ser verdadeira foram publicadas por vários autores; destas a mais prática, é a de Cochran e Woolfson (1955)⁽²⁸⁾ para o caso de estruturas centro-simétricas. Tomando como base este trabalho, uma reprodução resumida será apresentada aqui.

Para valores fixos de $\mathbf{h}$ e $\mathbf{k}$, Cochran e Woolfson acharam que o fator de estrutura normalizado $E_{\mathbf{h},\mathbf{k}}$, possui o seguinte valor médio: $\langle E \rangle = N^{-1/2} E_{\mathbf{h}} E_{\mathbf{k}}$, com a variância unitária ($\sigma^2=1$). A probabilidade que $E_{\mathbf{h},\mathbf{k}}$ possa tomar qualquer valor particular, E , é dado pela seguinte função:

$$P(E) = \frac{1}{2\pi^{1/2}} \exp\left[-\frac{(E - N^{-1/2} E_{\mathbf{h}} E_{\mathbf{k}})^2}{2}\right] \quad (\text{III.32})$$

ou usando a definição acima:
$$P(E) = \frac{1}{2\pi^{1/2}} \exp\left[-\frac{(E - \langle E \rangle)^2}{2}\right]$$

Assumindo que o módulo do fator de estrutura é $|E_{\mathbf{h},\mathbf{k}}|$, há duas possibilidades de sinais,

$+|E_{\mathbf{h}\mathbf{k}}|$ ou $-|E_{\mathbf{h}\mathbf{k}}|$ que são dados por P_+ e P_- respectivamente:

$$P_+ = \frac{1}{2\pi^{1/2}} \exp\left[-\frac{(|E_{\mathbf{h}\mathbf{k}}| - \langle E \rangle)^2}{2}\right] \quad (\text{III.33})$$

$$P_- = \frac{1}{2\pi^{1/2}} \exp\left[-\frac{(-|E_{\mathbf{h}\mathbf{k}}| - \langle E \rangle)^2}{2}\right] \quad (\text{III.34})$$

Desde que se tem a condição de normalização: $P_+ + P_- = 1$.

Fazendo o quociente entre P_+/P_- , simplificando a expressão e expressando-a em termos de tangente hiperbólica tem-se, finalmente:

$$P_+ = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh\left[N^{-1/2} |E_{\mathbf{h}\mathbf{k}} E_{\mathbf{h}} E_{\mathbf{k}}|\right] \quad (\text{III.35})$$

Esta é a probabilidade do produto dos três sinais $s(\mathbf{h})$, $s(\mathbf{k})$ e $s(\mathbf{h}-\mathbf{k})$ serem positivos. Claramente, como já havia sido estimado no ítem III.3.3, quanto maior o produto dos três módulos maior a probabilidade da relação (III.27) ser positiva.

É útil notar também, que devido ao fator $N^{-1/2}$ no argumento da $\tanh$, quanto maior o número de átomos da estrutura menor será a probabilidade do sinal ser positivo na relação (III.27). Esta é a principal razão da limitação dos métodos diretos na resolução de grandes estruturas.

A equação (III.35) foi obtida assumindo átomos iguais na estrutura, porém se os átomos não são iguais, uma análise mais exata mostra que o fator $N^{-1/2}$ deverá ser substituído por $\sigma_1 \sigma_2^{-3/2}$, onde:

$$\sigma_n = \sum_{j=1}^N Z_j^n \quad (\text{III.36})$$

e Z_j é o número atômico do j -ésimo átomo.

Se, em vez de uma única estimativa $N^{-1/2} E_{\mathbf{h}} E_{\mathbf{k}}$, ter sido feita para $E_{\mathbf{h}}$, há muitos destes

a serem estimados (para h constante), este pode ser combinado para formar uma nova média e variância, e não é difícil mostrar que a probabilidade do sinal de h é dada por:

$$P_+(h) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \tanh \left[\sigma_1 \sigma_2^{-\frac{1}{2}} |E_h| \sum_k E_{h-k} E_k \right] \quad (\text{III.37})$$

III.3.4.2 - Estruturas não centro-simétricas

As fórmulas de probabilidade para estruturas não centro-simétricas foram apresentadas pela primeira vez por Cochran (1955)⁽²⁹⁾ e posteriormente desenvolvidas por Karle e Karle (1966)⁽³⁰⁾, outro trabalho foi publicado mais recentemente por Heinerman *et. al.* (1977)⁽³¹⁾ fazendo uma unificação para uma estrutura qualquer.

Seja $x = E(\bar{h})E(k)E(h-k)$, onde $\langle x \rangle = N^{-1/2}$ e $\sigma^2(x) = 1$, com a condição de serem as posições atômicas igualmente prováveis, tem-se⁽²⁹⁾:

$$P(\phi_{hk}) = \{2\pi I_0[K(h, k)]\}^{-1} \exp[K(h, k) \cos \phi_{hk}] \quad (\text{III.38})$$

onde:

$$K(h, k) = 2N^{-\frac{1}{2}} |E(\bar{h}) E(k) E(h-k)| \quad (\text{III.39})$$

$$\phi_{hk} = \phi(\bar{h}) + \phi(k) + \phi(h-k) \quad (\text{III.40})$$

e $I_0(K)$ é a função de Bessel modificada de segunda espécie⁽³²⁾.

A distribuição acima (equação III.38) é aproximadamente gaussiana, com valor máximo para $\phi_{hk}=0$, que fornece as seguinte relação entre fases:

$$\phi(\bar{h}) + \phi(k) + \phi(h-k) = 0 \quad (\text{III.41})$$

Nota-se, também, que há maior aglomeração, isto é, a função gaussiana torna-se mais acentuada, para maiores valores de $K(h,k)$ (consequentemente, maiores valores de E 's), deste modo, a indicação de fase torna-se mais confiável para maiores valores de E 's.

A equação (III.38) dá uma distribuição de probabilidades da fase $\phi(h)$, dadas as fases $\phi(h-k)$ e $\phi(k)$. Se houver, para um dado valor de h , um conjunto de diferentes valores de k ,

pode-se combiná-los na seguinte distribuição de probabilidades:

$$P(\phi_h) = \prod_k P(\phi_{hk}) = C \cdot \exp \left[\sum_k K(h, k) \cos \phi_{hk} \right] \quad (\text{III.42})$$

onde C é uma constante de normalização.

Desenvolvendo a equação acima⁽²⁹⁾, pode-se reescrevê-la da seguinte forma:

$$P(\phi_h) = C \cdot \exp \{ \alpha(h) \cos [\phi(h) - \beta(h)] \} \quad (\text{III.43})$$

onde:

$$\alpha^2(h) = \left\{ \sum_k K(h, k) \cos [\phi(h) + \phi(h-k)] \right\}^2 + \left\{ \sum_k K(h, k) \sin [\phi(h) + \phi(h-k)] \right\}^2 \quad (\text{III.44})$$

$$\tan \beta(h) = \frac{\sum_k K(h, k) \sin [\phi(h) + \phi(h-k)]}{\sum_k K(h, k) \cos [\phi(h) + \phi(h-k)]} \quad (\text{III.45})$$

O máximo da curva de probabilidade ocorrerá quando $\phi(h) = \beta(h)$, com $\beta(h)$ dado pela equação acima que é conhecida como *fórmula da tangente*.

Karle e Karle (1966)⁽³⁰⁾, calcularam a variância (isto é, a confiabilidade da estimativa de $\phi(h)$ como função de $\alpha(h)$), que é dada por:

$$V = \frac{\pi^2}{3} + [I_0(\alpha)]^{-1} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{I_{2n}(\alpha)}{n^2} - 4 [I_0(\alpha)]^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{I_{2n+1}(\alpha)}{(2n+1)^2} \quad (\text{III.46})$$

onde $\alpha(h)$ é dado pela equação (III.44) e I_n são funções modificadas de Bessel de 1ª espécie⁽³²⁾.

Pode-se notar da equação (III.43), que a confiabilidade de $\phi(h)$ é maior quanto maior o valor de $\alpha(h)$, o qual é maior quanto maior os valores dos $E(h)$'s e o número de termos na somatória da fórmula da tangente (equação III.45).

III.3.5 - Invariantes e Semi-invariantes de estrutura

É importante as definições de invariantes e semi-invariantes estruturais no estudo dos métodos diretos, pois permite especificar a origem dos eixos cristalográficos que são úteis na determinação preliminar das fases.

Um *Invariante de estrutura* é um fator de estrutura único ou uma combinação de fatores de estrutura cuja fase é independente da posição da origem em qualquer grupo espacial. Pode-se verificar que $U(\bar{h})U(\bar{h}-\bar{k})U(\bar{k})$ é um invariante de estrutura usando a seguinte propriedade: o deslocamento da origem por um vetor $\mathbf{r}_o$ mudará a fase do fator de estrutura de $2\pi\bar{h}.\mathbf{r}_o$, deste modo a mudança na fase de $U(\bar{h})U(\bar{h}-\bar{k})U(\bar{k})$ será: $\Delta\phi = -2\pi\bar{h}.\mathbf{r}_o + 2\pi(\bar{h}-\bar{k}).\mathbf{r}_o + 2\pi\bar{k}.\mathbf{r}_o = 0$.

De um modo mais geral, o produto dos fatores de estrutura $\prod_i F(\mathbf{h}_i)$ sofrerá uma mudança de fase de $\sum_i 2\pi\mathbf{h}_i.\mathbf{r}_o$ com uma mudança na origem de $\mathbf{r}_o$, e será um invariante de estrutura se $\sum_i \mathbf{h}_i = 0$.

Um *Semi-invariante de estrutura* é um fator de estrutura único ou uma combinação de fatores de estrutura cuja fase é invariante com uma mudança de origem, desde que esta se restrinja a pontos na cela unitária com idêntica simetria de grupo pontual. Um exemplo de semi-invariante para estruturas centro-simétricas, em que a origem está num centro de simetria restrito as posições $x_o=0$ ou $1/2$, $y_o=0$ ou $1/2$, $z_o=0$ ou $1/2$ é $U(2\bar{h})$. Isto é facilmente demonstrado da mesma maneira que para o caso invariante, ou seja, com uma mudança na origem de $\mathbf{r}_o$, a mudança de fase será: $\Delta\phi=2\pi 2\bar{h}.\mathbf{r}_o$ e, fazendo $\mathbf{r}_o=(x_o,y_o,z_o)$ com os valores acima, tem-se: $\Delta\phi=2\pi n$ (n inteiro), mantendo deste modo, $U(2\bar{h})$ invariante.

De modo geral, o produto de fatores de estrutura $\prod_i F(\mathbf{h}_i)$ é um invariante se: $\sum_i \mathbf{h}_i.\mathbf{r}_o = n$.

III.3.6 - Definição da origem e dos enantiomórfos

Como as amplitudes dos fatores de estruturas observados são independentes da posição da origem e escolha dos enantiomórfos, eles podem somente definir o valor absoluto das fases dos fatores de estrutura invariantes e semi-invariantes, ou seja, tem-se apenas as relações entre as fases, porém necessita-se dos valores explícitos das fases individuais para a determinação da estrutura, tornando necessário a definição da origem para o sistema de referência de uma forma

unívoca. Normalmente isto pode ser feito especificando a fase de alguns fatores de estruturas, que em geral são três, para cada dimensão.

Dependendo do grupo espacial este número pode ser reduzido pois as *origens equivalentes*⁽³³⁾ podem impor condições extras. Pode-se mostrar que um conjunto de reflexões especifica a origem somente se estas são linearmente independentes e primitivas relativamente ao módulo semi-invariante.

A completa teoria de fatores de estruturas invariantes e definição de origem está em uma série de artigos feitos por Hauptman e Karle (1953, 1956, 1959)^(27,34,35) e Karle e Hauptman (1961)⁽³⁶⁾. Mais recentemente, Hovmöller (1980)⁽³⁷⁾ desenvolveu uma regra geral para a determinação de quais reflexões serão usadas para saber se um conjunto especifica ou não uma origem, em qualquer um dos 230 grupos espaciais.

Durante a coleta de dados de estruturas cristalinas, considera-se normalmente válida a lei de Friedel, deste modo, deve-se escolher qual dos dois enantiomórfos será usado no cálculo. Naturalmente, não há esta necessidade no caso da estrutura ser centro-simétrica.

III.3.7 - O método de multi-solução

III.3.7.1 - Introdução

Para a resolução de estruturas cristalinas pelos métodos diretos há vários programas computacionais, os quais empregam diferentes estratégias computacionais, porém, em geral estes seguem a seguinte sequência:

- 1) Cálculo dos valores dos $|E|$'s a partir do $|F_o|$. Escolhe-se os maiores $|E|$'s para determinar o grupo inicial de fases, ítem III.3.2.
- 2) Relação entre fases iniciais, usando-se normalmente as equações Σ_1 e Σ_2 , ítem III.3.3.
- 3) Escolha de um conjunto de fases, fixação da origem e do enantiomórfo, ítem III.3.6.
- 4) Determinação de novas fases, através do método de multi-solução.
- 5) Geração de mapas de $E(h)$, fazendo uma síntese de Fourier.

Na determinação de novas fases (ítem 4), há dois métodos mais utilizados, o de adição simbólica (Karle e Karle (1966)⁽³⁰⁾) e o de multi-solução⁽³⁸⁾.

O método de adição simbólica usa a relação entre fases (equação III.41) para calcular um conjunto de fases, definindo assim a origem, supondo que duas fases são conhecidas. Porém, se estas não forem fortes o suficiente para a determinação de outras fases, pode-se usar outras reflexões cujas as suas fases desconhecidas são representadas por símbolos, deste modo novas fases são geradas em função destes símbolos.

No método da multi-solução são atribuídos valores numéricos desde o início às fases. O uso da fórmula da tangente permite que estas indicações de fases sejam combinadas. Como não é conhecido o valor real das fases, pode-se tentar vários valores, cada qual gerando um conjunto diferente de fases; estes conjuntos devem ser selecionados, isto é feito através das chamadas *figuras de mérito*.

III.3.7.2 - Escolha e geração de novas fases, programa SHELX86⁽³⁹⁾

Nesta dissertação, usou-se o programa SHELX86⁽³⁹⁾, para aplicação dos métodos diretos. Este programa é totalmente automático e há pouquíssima interferência do usuário, sua maior participação é na interpretação dos mapas de $E(h)$.

As fases para estruturas ou projeções centro-simétricas são calculadas usando a seguinte expressão:

$$\phi = \text{fase de } [\sum (E_1 \cdot E_2) - w_q \cdot t \cdot \sum (E_3 * E_4 * E_5)] \quad (\text{III.47})$$

onde a primeira somatória é sobre as relações de tripletos, a segunda sobre quartetos negativos, t é uma constante (aproximadamente $2/N^{1/2}$, onde N é o número de átomos "iguais" por ponto do retículo) e w_q (que deveria estatisticamente ser igual a 1) é um conjunto de constantes que o programa atribui estar no intervalo 1-4 dependendo do número de quartetos negativos usados.

Para fases não centro-simétricas, a fórmula padrão da tangente é usada até α ser maior que seu valor estimado (onde α é dado pela equação III.44 e α estimado é dado pela seguinte relação: $\alpha_{est} = \sum_k K(h,k) I_1(K) / I_2(K)$, no qual $K(h,k)$ é dado pela equação III.39 e $I_1(K)$, $I_2(K)$ são funções de Bessel modificadas). Esta é uma indicação de que as relações de fases são superconsistentes, isto é, que há o perigo de obter-se uma pseudo-solução; então o ângulo de fase obtido pela fórmula da tangente é aumentado ou diminuído por um ângulo $\cos^{-1}(\alpha/\alpha_{est})$, onde o

sinal da correção é escolhido para dar a melhor concordância com os quartetos negativos. Este procedimento simultaneamente minimiza R_g e NQUAL que são dados pelas relações III.48 e III.49, a seguir.

No final do refinamento, duas figuras de mérito são calculadas, da seguinte expressão:

$$R_g = \frac{\sum_h w (\alpha - \alpha_{est})^2}{\sum_h w (\alpha_{est})^2} \quad (III.48)$$

onde, o peso w é $1/(\alpha_{est}+5)$ (para evitar o domínio dos α 's maiores). Reflexões extras podem ser usadas, dependendo dos comandos usados pelo operador, em adição a aquelas usadas para o refinamento no cálculo da figura de mérito R_g .

Uma outra figura de mérito é definida como:

$$NQUAL = \frac{\sum [\sum (E_1 \cdot E_2) \cdot \sum (E_3 \cdot E_4 \cdot E_5)]}{\sum [|\sum (E_1 \cdot E_2)| \cdot |\sum (E_3 \cdot E_4 \cdot E_5)|]} \quad (III.49)$$

onde a soma externa é feita sobre todas as reflexões refinadas e a interna sobre as relações de tripletos e quartetos negativos envolvendo uma dada reflexão. É útil notar que NQUAL se aproxima de -1 para uma solução correta, +1 para a solução de "átomo de urânio" (quando o mapa consiste de um único pico de alto valor) e zero para fases randômicas.

Então define-se, uma figura de mérito combinada que é dada por (*Combined Figure Of Merit*, CFOM):

$$CFOM = R_g + [0 \text{ ou } (NQUAL - w_n), \text{ quais forem maiores}]^2 \quad (III.50)$$

onde w_n é uma constante dependente da estrutura que deve ser 0.1 mais negativo do que o valor antecipado de NQUAL. CFOM deve ser mínimo para a melhor solução; somente esta solução é conservada para um mapa de $E(h)$.

Se a perda de convergência é aparente no refinamento das fases (como por exemplo, para grandes estruturas com poucas relações entre fases por reflexão) então o número de ciclos de refinamento deverá ser aumentado em relação ao valor padrão do programa (*default*).

III.3.7.3 - Mapas de E(h)

Estes mapas resultam de sínteses de Fourier usando como coeficientes, os fatores de estrutura normalizados E(h). O programa SHELX86⁽⁹⁾ faz uma lista de picos, colocando-os em forma decrescente.

Em seguida, o operador deve tentar resolver a estrutura da molécula usando este mapa, através de critérios estereoquímicos.

Em alguns casos boa parte das moléculas podem ser visualizadas, mas o mais comum é achar alguns picos e então usar, por exemplo uma síntese Fourier diferença (item III.4); o passo seguinte é o refinamento da estrutura (item III.5).

III.4 - SÍNTESE DE FOURIER E FOURIER-DIFERENÇA

Seja uma estrutura que possua N átomos dos quais foram determinados N_p átomos, ou seja, foram determinados os átomos pesados por algum método (tal como os dois descritos anteriormente) e possuem ainda, N_L átomos leves, de modo que $N=N_p+N_L$.

Deste modo, pode-se escrever o fator de estrutura da seguinte forma:

$$\mathbf{F}(\mathbf{h}) = \mathbf{F}_p(\mathbf{h}) + \mathbf{F}_L(\mathbf{h}) \quad (\text{III.51})$$

ou

$$\mathbf{F}(\mathbf{h}) = \sum_{i=1}^{N_p} f_i e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_i} + \sum_{j=1}^{N_L} f_j e^{2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (\text{III.52})$$

Normalmente, como $\mathbf{F}_p(\mathbf{h})$ é bem maior que $\mathbf{F}_L(\mathbf{h})$ usa-se para o cálculo de $\mathbf{F}(\mathbf{h})$ a fase $\phi_p(\mathbf{h})$, isto é, apenas considerando os átomos pesados. Este raciocínio pode ser esquematizado pela figura 11.

Para módulo de $\mathbf{F}(\mathbf{h})$ o mais correto, no entanto, é usar $|\mathbf{F}_{\text{obs}}(\mathbf{h})|$ que representa os fatores de estrutura *observados* na coleta de dados, assim a equação para fator de estrutura será:

$$\mathbf{F}(\mathbf{h}) = |\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{h})| e^{i\phi_p(\mathbf{h})} \quad (\text{III.53})$$

A resolução da equação acima pode ser melhorada atribuindo-se pesos aos coeficientes de $|\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{h})|$. Este peso é dado pela seguinte relação:

$$W(\mathbf{h}) = \frac{I_1(x)}{I_0(x)} \quad (\text{III.54})$$

Figura 11: O fator de estrutura $\mathbf{F}(\mathbf{h})$ de fase $\phi(\mathbf{h})$ e suas componentes devido a átomos leves e pesados ($\mathbf{F}_p(\mathbf{h}) + \mathbf{F}_L(\mathbf{h})$).

na qual:
$$x = \frac{2 |\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{h})| |\mathbf{F}_p(\mathbf{h})|}{\sum_{n=1}^{N_L} f_n^2(\mathbf{h})}$$

e $I_n(x)$ é a função modificada de Bessel de primeira classe de ordem n ⁽³²⁾.

Substituindo (III.53) e (III.54) em (III.3), obtem-se:

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\mathbf{h}=-\infty}^{+\infty} W(\mathbf{h}) |\mathbf{F}_{obs}(\mathbf{h})| e^{i\phi_p(\mathbf{h})} e^{-2\pi i \mathbf{h} \cdot \mathbf{r}} \quad (\text{III.55})$$

A partir desta equação pode ser construído um *mapa de Fourier* do qual podem ser observados novos picos que podem ser atribuídos a átomos leves e suas fases levadas em conta juntamente com $\phi_p(h)$ para fazer um novo cálculo de $\rho(r)$, desta vez mais preciso, e assim sucessivamente.

Este método é conhecido como *síntese de Fourier*.

Outra valiosa aproximação para a localização de átomos leves, que muitas vezes podem ser "mascarados" pela flutuações de fundo em mapas de Fourier é chamada de *síntese de Fourier-diferença*.

Neste método é feita a diferença entre a densidade eletrônica observada e calculada, isto é, $\Delta\rho(r) = \rho_o(r) - \rho_c(r)$:

$$\Delta\rho(r) = \frac{1}{V} \sum_h W(h) (|F_{obs}| - |F_{cal}|) e^{i\phi_p(h)} e^{-2\pi i h \cdot r} \quad (\text{III.56})$$

Este método é útil principalmente nos estágios finais da resolução da estrutura, pois na equação acima utiliza-se a diferença entre $|F_{obs}|$ e $|F_{cal}|$ e como fase ϕ_c , desta maneira esta diferença fornece um mapa com desvios entre a estrutura real e o modelo. Este mapa apresenta as seguintes características principais:

- As flutuações tenderão a se cancelar.
- Os desvios são na maioria das vezes devidos aos átomos que ainda não foram encontrados.
- As posições dos átomos já encontrados podem ser mais facilmente corrigidas, pois a diferença de densidade revelará o quanto o átomo do modelo deverá ser deslocado para colocá-lo na posição real.

III.5 - REFINAMENTO POR MÍNIMOS QUADRADOS

De posse de um modelo, no qual se possui um conjunto de parâmetros, tais como coordenadas atômicas e fatores de vibração térmica, obtidos por algum método de resolução de estruturas cristalinas (como por exemplo: método de Patterson ou métodos diretos), pode-se calcular os fatores de estrutura para todas as reflexões. Como já citado anteriormente, tem-se os módulos dos fatores de estrutura medidos (ou observados) $|F_o(h)|$ e os fatores de estrutura calculados $|F_c(h)|$, se se possui um modelo coerente é de se esperar que a medida que estes se aproximem do real estes valores aproximem-se, a menos de uma constante de escala.

A quantidade a ser minimizada é chamada de função de minimização e é definida da seguinte maneira:

$$M = \sum_h w(h) (|F_o(h)| - K|F_c(h)|)^2 \quad (\text{III.57})$$

onde w_h é uma função peso aplicado a cada reflexão que é usada para fazer com que todas as reflexões tenham valores estatísticos iguais.

A equação acima é uma função que depende de n parâmetros, que incluem coordenadas atômicas, fatores de vibração térmica. Estes parâmetros devem ser ajustados de modo que possam minimizar o valor de M . Ou seja, que as derivadas parciais para cada parâmetro devem ser iguais a zero (lembrando de verificar se este é ponto de mínimo; segunda derivada > 0), ou seja:

$$\frac{\partial M}{\partial P_j} = 0 \quad \text{com } j=1, 2, \dots, n \quad (\text{III.58})$$

Deste modo, tem-se n equações que devem ser resolvidas simultaneamente; porém levando em consideração a equação do fator de estrutura (I.7) nota-se que estas equações não são lineares. Neste caso, é útil obter equações lineares através de uma aproximação por expansão desta equação em uma série de Taylor:

$$|F_c| = |F_c|^o + \sum_{i=1}^n \frac{\partial |F_c|^o}{\partial P_i} \delta P_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{k=1}^n \frac{\partial^2 |F_c|^o}{\partial P_i \partial P_k} \delta P_i \delta P_k + \dots \quad (\text{III.59})$$

onde $|F_c^0|$ é o fator de estrutura calculado com os parâmetros iniciais P_j^0 e $\delta P_i = P_j - P_j^0$. Caso este valor seja pequeno, pode-se desprezar os termos de ordem superior à primeira, frente aos lineares. Assim, substituindo a equação acima (apenas os termos lineares) na equação (III.57), obtém-se:

$$M = \sum_h w(h) \left(|F_o(h)| - K |F_c(h)|^0 - K \sum_{i=1}^n \frac{\partial |F_c(h)|^0}{\partial P_i} \delta P_i \right)^2 \quad (\text{III.60})$$

Aplicando-se a equação (III.58) na equação acima, obtém-se:

$$\sum_{i=1}^n c_{ji} \delta P_i = b_j \quad (\text{III.61})$$

onde:

$$c_{ji} = \sum_h K w(h) \frac{\partial |F_c(h)|^0}{\partial P_j} \frac{\partial |F_c(h)|^0}{\partial P_i}$$

$$b_j = \sum_h w(h) \frac{\partial |F_c(h)|^0}{\partial P_i} (|F_o(h)| - K |F_c(h)|^0)$$

para $i=1,2,\dots,n$. Estas são chamadas de equações normais.

Cada equação separadamente é referente a uma reflexão é chamada de *equação observacional*.

A equação (III.61), pode ser escrita de forma matricial: $c \cdot \delta = b$, e como existe solução para as equações normais, a matriz c pode ser invertida. E deste modo pode-se achar a solução para δ .

Este processo pode ser repetido até obter-se um deslocamento desprezível nos parâmetros; assim as aproximações são melhoradas, mas não se obtém o valor real pois só se considerou termos de primeira ordem; no último ciclo de refinamento obtém-se os melhores valores que os parâmetros permitem nesta aproximação.

Pode-se avaliar a consistência do modelo através de um fator chamado *índice de discordância*, também chamado simplesmente por *fator R*, que é definido por:

$$R = \frac{\sum_h |F_o(h)| - K|F_c(h)|}{\sum_h |F_o(h)|} \quad (\text{III.62})$$

é também definido, o *índice de discordância ponderado*, dado por:

$$R_w = \sqrt{\frac{\sum_h w(h) [|F_o(h)| - K|F_c(h)|]^2}{\sum_h w(h) |F_o(h)|^2}} \quad (\text{III.63})$$

onde $w(h)$ é uma função peso escolhida convenientemente. No programa SHELX76⁽⁴⁰⁾, usado para o refinamento de estruturas desta dissertação, é da seguinte forma:

$$w = \frac{k}{\sigma^2(F_o) + gF_o^2} \quad (\text{III.64})$$

onde k é uma constante que é recalculada após cada refinamento, que normalmente é da ordem de uma unidade se os dados não apresentam muitos erros sistemáticos; g é um valor que também pode ser refinado, mas normalmente usa-se um valor fixo escolhido pelo usuário (por tentativa e erro) a medida que se avalia a contribuição estatística de cada região $(\sin\theta)/\lambda$ e $(F_o/F_{\max})^{-1/2}$ e tem por finalidade obter uma contribuição imparcial de todas as reflexões, ou seja, reflexões com alto valores de θ podem ser superpesadas ou subpesadas (darem maior ou menor contribuição para o cálculo do fator de estrutura) em relação as de baixo θ .

Todo o processo de refinamento, no caso específico desta dissertação, foi feita utilizando-se o programa SHELX76⁽⁴⁰⁾.

III.7 - CORREÇÃO POR ABSORÇÃO (Método de Walker e Stuart (1983))⁽¹²⁾

Como dito no item II.2.3, neste método usa-se uma série de Fourier para modelar a discrepância entre os fatores de estrutura observados e calculados (F_o e F_c), depois do refinamento da estrutura

Considerando inicialmente a seguinte relação empírica a qual se modifica as amplitudes dos fatores de estrutura observados F_j^o :

$$F_j^m = k F_j^o A_{p,s} \quad (\text{III.65})$$

onde k é o fator de escala obtido do refinamento por mínimos quadrados, F_j^m são as amplitudes dos fatores de estruturas modificados dos observados e o coeficiente de absorção, $A_{p,s}$, é representado pela seguinte série de Fourier:

$$A_{p,s} = \sum_n \sum_m P_{n,m} [\sin(n\varphi_p + m\mu_p) + \sin(n\varphi_s + m\mu_s)] \quad (\text{III.66})$$

$$+ Q_{n,m} [\cos(n\varphi_p + m\mu_p) + \cos(n\varphi_s + m\mu_s)]$$

onde φ_p , μ_p , φ_s e μ_s são os ângulos esféricos polares definindo os feixes incidentes e difratados respectivamente (figura 12). $P_{n,m}$ e $Q_{n,m}$ são os coeficientes de Fourier cujos valores são obtidos minimizando a soma dos quadrados dos resíduos R_j , onde:

$$R_j = (||F_j^c| - |F_j^m||) W_j \quad (\text{III.67})$$

e W_j é uma função peso conveniente.

Se a equação (III.65) for um bom modelo, estará se modelando o cristal para uma esfera com ângulos polares esféricos φ e μ .

Figura 12: Representação esquemática dos ângulos esféricos polares $\phi_P, \mu_P, \phi_S, \mu_S$.

Pode-se ainda, fazer uma correção dependente do ângulo de Bragg Θ , corrigindo-se a amplitude do fator de estrutura modificado, usando a seguinte expressão:

$$F_j' = F_j'' A_\Theta \quad (\text{III.68})$$

onde A_Θ , é representado pela série de Fourier em Θ :

$$A_\Theta = \sum_n R_n \sin(n\Theta) + S_n \cos(n\Theta) \quad (\text{III.69})$$

onde R_n e S_n são os coeficientes de Fourier cujos os valores são obtidos da mesma maneira que P_{um} e R_{um} .

A implementação desta correção é feita depois do refinamento por mínimos quadrados, porém com os átomos *isotrópicos*, pois os elipsóides dos fatores de temperatura podem "mascarar" grosseiros efeitos de absorção.

PARTE 2

EXPERIMENTAL

CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Nesta parte desta dissertação foram feitas aplicações da teoria de cristalografia de raios-X em cristais de complexos de rutênio e seus ligantes cedidos pelo Prof. Alzir A. Batista e algumas de suas alunas de pós-graduação, Salete L. Queiroz, Lis R. V. Olmo e Sandra A. Onofre (Dep. de Química da Univ. Federal de São Carlos).

A primeira estrutura aqui reportada, o *DPPBO* (capítulo IV), não possui átomos de rutênio, mas é um ligante comumente achado nestes complexos, que foi obtido durante a síntese de complexos de rutênio com *DPPB*, por isso pareceu interessante resolver a sua estrutura cristalográfica inicialmente. Os dois capítulos seguintes (V e VI) são complexos de rutênio(III); porém, é útil notar, que se poderia pensar inicialmente que o átomo de rutênio ali presente seria Ru(IV) pela presença de quatro íons cloreto coordenados com este, mas observa-se que em ambos os casos há um anel com carga positiva neutralizando a cela unitária, tal fato ocorre similarmente nas estruturas descritas por Keppler, *et al.*^(41,42). A última estrutura (capítulo VI) é de outro complexo de rutênio, porém Ru(II), coordenando dois átomos de cloro, uma carbonila e um metanol.

Nas três últimas estruturas (capítulos V, VI, VII), foram feitas medidas de espectroscopia IR, UV, Vis e EPR, por outros autores; estas medidas dão informações que confirmam e complementam as obtidas por difratometria de raios-X.

Antes de se descrever as estruturas propriamente ditas, é útil se conhecer algumas das aplicações mais conhecidas atualmente destes tipos de complexos:

- 1) Como catalizadores em processos homogêneos.
- 2) Como agente inibidor de tumores.

Ou seja, complexos como estes possuem aplicações bastante interessantes e diversificadas, é útil então, entender um pouco mais sobre estas propriedades:

1) Catalizadores em processos homogêneos:

A catálise, nos últimos anos, tem sido estudada intensamente devido a importância tanto de caráter industrial e tecnológico como do ponto de vista acadêmico.

Do ponto de vista acadêmico existem diversas áreas de interesse, podendo-se citar as seguintes pesquisas nas reações de catálise homogêneas: estudo da interação entre o catalisador e o substrato e a determinação dos mecanismos de reação; além dos estudos das reações enzimáticas.

Do ponto de vista tecnológico, a utilização de catalizadores homogêneos ou heterogêneos possibilitou a síntese de novas substâncias e a produção de substâncias já conhecidas, porém a um custo menor, como por exemplo: polímeros, fibras, detergentes, gordura hidrogenada e borracha⁽⁴³⁾. Os catalisadores heterogêneos têm sido mais utilizados devido a maior facilidade de serem separados do meio reacional, embora exista uma expectativa de aumento na aplicação de catalizadores homogêneos devido a maior seletividade destes durante as reações químicas⁽⁴⁴⁾.

Dentre os catalisadores homogêneos destacam-se os complexos de metais de transição, como aqueles de Ferro, Irídio, Ródio e Rutênio⁽⁴⁵⁻⁴⁹⁾. Os complexos de Rutênio têm sido intensamente estudados nos últimos anos devido ao seu potencial em diversos tipos de reações, como por exemplo, $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ e $\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_3$ utilizados na hidrogenação de olefinas⁽⁵⁰⁻⁵²⁾, $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ utilizado em hidroformilação de olefinas e acetilenos⁽⁵³⁾, e $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ em isomerização de olefinas⁽⁵⁴⁾.

2) Como agente inibidor de tumores:

Durante os últimos vinte anos, desde que *cis*-diamminedichloroplatinum-(II) (INN: cisplatina) foi descoberta como um potente agente inibidor de tumores que, em estudos clínicos mostrou ser uma droga com sua melhor atividade contra câncer testicular, muito mais estudos têm sido feitos no campo de complexos metálicos com atividade anti-tumoral.⁽⁵⁵⁾

Então, muito esforço foi concentrado na *platina* como átomo central; milhares de complexos foram sintetizados por esta razão e mais de mil foram investigados em testes pré-clínicos para atividade antitumoral. Porém, os testes com alguns novos compostos de platina, selecionados para os primeiros tratamentos com pacientes, demonstraram claramente um comportamento similar do ponto de vista farmacológico e toxicológico destes novos compostos quando comparados com a cisplatina original.

O espectro de tumores que estes derivados exibiam atividade não foi maior do que da

cisplatina e a mielosupressão foi a dose limitante de efeitos colaterais da mesma forma que com a cisplatina. Foi atingido um pequeno sucesso com alguns destes derivados com respeito a nefrotoxicidade e neurotoxicidade⁽⁵⁶⁻⁶⁰⁾.

Devido a estes fatos, foi necessário procurar por outros complexos que não possuam platina, mas que possam exibir propriedades anti-tumorais contra outros tumores, que não os já possíveis o tratamento com os agentes conhecidos, e que tenham menos sérios efeitos colaterais.

Recentemente, descobriu-se inibidores de tumores com complexos bis(β -dicetonato)metal, um destes compostos, dietóxisbis(1-fenilbutano-1,3-dionato)titânio(IV) (INN: budotitano), está em fase de estudos no momento⁽⁶¹⁾.

Interessantes trabalhos têm sido publicados, nos quais complexos de rutênio com atividade anti-tumoral, tais como os descritos por Clarke, *et al.*⁽⁶²⁾ e Keppler, *et al.*^(41,42). Os artigos de Keppler, *et al.* possuem estruturas muito parecidas com as que se estudou nesta dissertação, por isto estas são comparadas sistematicamente com as estruturas aqui descritas.

CAPÍTULO IV

ESTRUTURA DO CRISTALINA DO 1,4-BIS(DIFENILFOSFINOIL)BUTANO

IV.1 INTRODUÇÃO

Compostos com mono e bifosfinas são ligantes amplamente utilizados em sínteses com metais de transição, tais como o rutênio, com atividades catalíticas em processos homogêneos⁽⁶³⁻⁶⁹⁾.

Em estudos realizados pelo prof. Alzir A. Batista e pela aluna de pós-graduação Salete L. Queiroz (Dep. de Química da UFSCAR), usando complexos de $[\text{RuCl}_2(\text{dppb})_{1,5}]_2$ como material de partida com ligantes tais como: N-heterocíclicos ou trietil fosfito, obteve-se dppb livre e alguns cristais do correspondente óxido, i.e. o dppbo. Estes foram, provavelmente, obtidos pela seguinte reação:

onde: L = N-heterocíclico ou trietil fosfito

dppb = 1,4-bis(difenilfosfino)butano

dppbo = 1,4-bis(difenilfosfinoil)butano

Os produtos desta reação foram filtrados e lavados com hexano e éter; em seguida, foi feita a recristalização em CH_2Cl_2 /éter, obtendo-se dois tipos de cristais, o dppb e o dppbo. A estrutura do dppb já havia sido descrita por Rivera, Gómez, Gil e Suarez (1988)⁽⁶⁷⁾ e a estrutura do dppbo será descrita a seguir.

IV.2 - PARTE EXPERIMENTAL

IV.2.1 - Escolha e montagem do cristal

Os cristais eram transparentes e tinham formas bem definidas. Foi escolhido um monocristal com as seguintes dimensões: 0.27 x 0.35 x 0.2 mm, utilizando um microscópio convencional e um polarizador.

O cristal foi colado em uma fibra de vidro e esta foi montada na cabeça goniométrica do difratômetro CAD-4 e alinhada (Item II.1.1), à temperatura de 298 K.

IV.2.2 - Obtenção da cela unitária e coleta de dados

Utilizou-se uma fonte de raios-X alimentada por uma tensão de 40KV e uma corrente de 32mA. O comprimento de onda da radiação usada foi da linha $K\alpha$ do molibidênio $\lambda(MoK\alpha)=0.71073\text{\AA}$ monocromatizada com cristal de grafite (item II.2.1).

Para determinação da cela unitária e matriz de orientação foram utilizadas 25 reflexões obtidas por varredura automática e manual pelo operador (item II.1.2) com θ variando de 10° a 23° . Foram obtidas as seguintes parâmetros de rede (triclínico) com os seus respectivos desvios padrão entre parênteses: $a=5.826(1)\text{\AA}$, $b=8.862(1)\text{\AA}$, $c=12.517(2)\text{\AA}$, $\alpha=100.29(1)^\circ$, $\beta=102.67(1)^\circ$, $\gamma=104.22(1)^\circ$, $V=592.5(3)\text{\AA}^3$.

A coleta de dados foi feita utilizando-se a técnica de varredura $\omega/2\theta$, onde θ foi variado de 0 a 23° com os índices hkl nos seguintes intervalos: $0\leq h\leq 6$, $-9\leq k\leq 9$, $-13\leq l\leq 13$. Medidos na sequência lkh. A velocidade de varredura variou de 1.8 a $5.5^\circ.\text{min}^{-1}$, com o seu valor determinado com uma pré-varredura a $5.5^\circ.\text{min}^{-1}$ e o ângulo de varredura variou segundo a equação $0.80 + 0.3\times\theta$.

A reflexão (062) foi escolhida para fazer o controle de intensidade que foi feita a cada 1 hora e não mostrou variação de intensidade maior que 10% em relação a medida inicialmente.

Foram medidas 1848 reflexões das quais 1573 reflexões únicas ($R_{\text{int}}=0.086$) e 1390 reflexões com $I>3\sigma(I)$.

IV.2.3 - Análise preliminar dos dados e determinação do grupo espacial.

Procedeu-se a redução de dados levando em conta os fatores de polarização e Lorentz (ítens: II.2.1 e II.2.2). A correção por absorção não foi feita devido ao baixo valor do coeficiente de absorção linear, $\mu=2.00\text{ cm}^{-1}$.

A densidade calculada foi $D_x=1.285\text{ g.cm}^{-3}$ na hipótese de existência de dois complexos por cela unitária o que é um valor esperado para um composto orgânico com nenhum átomo bastante pesado.

O cristal pertence ao sistema triclínico, que possui duas possibilidades de grupos espaciais: $P1$ ou $P\bar{1}$, porém pelo cálculo da densidade pode-se inferir que o grupo espacial é $P\bar{1}$.

Na tabela I há um resumo dos dados cristalográficos.

IV.2.4 - Solução e refinamento da estrutura

A estrutura foi resolvida usando-se o método direto de multissolução (item III.3). Para a aplicação deste método foi utilizado o sistema de programas SHELXS-86⁽⁷⁷⁾.

Do mapa obtido pelo uso do método direto foram localizados alguns picos (fósforo e alguns carbonos). Estes picos, por sua vez foram utilizados em sucessivas sínteses de Fourier-diferença (item III.4) e refinamentos por mínimos quadrados (item III.5), porém nestas etapas foi utilizado o programa SHELXS-76⁽⁴⁰⁾ que permitiu encontrar a maioria dos átomos, incluindo a maior parte dos átomos de hidrogênios, neste estágio o fator R era de 0.08.

Passando-se todos os átomos a fatores de temperatura anisotrópicos, excluindo os átomos de hidrogênio que foram refinados isotropicamente, obteve-se finalmente um fator R=0.0305.

Foi usado para critério de reflexões observadas $I > 3\sigma(I)$. Utilizou-se 202 parâmetros no refinamento, deste modo o número de reflexões por parâmetro foi de aproximadamente 6.9.

Usou-se o seguinte esquema de pesos nos estágios finais do refinamento: $W = k'(\sigma^2(F_o) + c(F_o)^2)^{-1}$, com $k' = 1.9710$ e $c = 0.0001$, obtendo-se no final um fator $R_w = 0.0304$.

A razão máxima entre o desvio (*shift*) e o desvio padrão estimado para cada parâmetro refinado (*shift/e.s.d.*) foi 0.02. A máxima e a mínima densidade no mapa Fourier diferença em $e.\text{\AA}^{-3}$ foi de 0.2 e -0.22 respectivamente.

Foi aplicado uma correção para extinção sistemática secundária da seguinte forma: $F_{\text{corr}} = F_c(1.0 - 10^{-4} \cdot \chi F_c^2 / \sin\theta)$ onde χ foi refinado a 0.009.

Os fatores de espalhamento para os átomos, excluindo os hidrogênios, são dados por Crommer e Mann (1968)⁽⁶⁸⁾ com correções para dispersão anômala dadas por Cromer e Liberman (1970)⁽⁶⁹⁾. Para os átomos de hidrogênio os fatores de espalhamento são dados por Stewart, Davidson e Simpson (1965)⁽⁷⁰⁾.

As coordenadas fracionárias dos átomos e seus respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes ($B_{eq} = 4/3 \sum_{ij} \beta_{ij} a_i a_j$) são dados na tabela II. Os fatores de temperatura anisotrópicos são dados na tabela III. A lista dos fatores de estrutura observados e calculados são dados no apêndice A.

Tabela I: Resumo cristalográfico.

(a)Dados cristalinos

a (Å)	5.826(1)
b (Å)	8.862(1)
c (Å)	12.517(2)
α (°)	100.29(1)
β (°)	102.67(1)
γ (°)	104.22(1)
V (Å ³)	592.5(3)
Dx (g.cm ⁻³)	1.285
Mr	458.48
Z	1
λ (MoK α (Å))	0.71073
μ (cm ⁻¹)	2.00
Grupo espacial	P $\bar{1}$
Dimensões Cristalinas aprox. (mm)	0.27 x 0.35 x 0.20

(b)Coleta de dados

Modo	ω -2 θ
Razão de varredura (° min ⁻¹)	1.8, 5.5
Variação de θ (°)	0-23
Intervalo de hkl	-6 $\leq h \leq 6$, -9 $\leq k \leq 9$, 0 $\leq l \leq 13$
nº total de reflexões medidas	1848
Reflexões únicas	1647
R _{int}	0.01
F(000)	242

(c)Determinação da estrutura e refinamento

Reflexões usadas [$I > 3\sigma(I)$]	1390
Nº de variáveis	202
R, wR	0.031, 0.030
Max. shift/e.s.d.	0.02
Max., min. densidade no mapa	
Fourier diferença final(e Å ³)	0.20, -0.22
S	1.77

Tabela II: Coordenadas atômicas e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes e isotrópicos (átomos de H) ($\text{\AA}^2$)

Átomo	x/a	y/b	z/c	B_{eq}^*/B_{1s}
P	0.5041 (1)	0.6540 (1)	0.8270 (1)	2.60 (2)
O	0.7736 (3)	0.6842 (2)	0.8476 (1)	3.66 (4)
C (1)	0.4130 (4)	0.7703 (2)	0.9337 (2)	2.64 (6)
C (2)	0.5457 (4)	0.9493 (2)	0.9585 (2)	2.77 (6)
C (11)	0.3718 (4)	0.6998 (2)	0.6960 (2)	2.72 (5)
C (12)	0.1218 (5)	0.6681 (3)	0.6498 (2)	4.06 (7)
C (13)	0.0353 (6)	0.7013 (4)	0.5478 (2)	5.11 (8)
C (14)	0.1929 (7)	0.7678 (3)	0.4916 (2)	5.29 (9)
C (15)	0.4395 (7)	0.8018 (3)	0.5365 (2)	5.23 (9)
C (16)	0.5301 (5)	0.7678 (3)	0.6383 (2)	4.02 (7)
C (21)	0.3439 (4)	0.4456 (2)	0.8115 (2)	2.77 (5)
C (22)	0.1451 (5)	0.3960 (3)	0.8533 (2)	3.83 (7)
C (23)	0.0353 (5)	0.2344 (3)	0.8405 (3)	4.72 (8)
C (24)	0.1202 (6)	0.1216 (3)	0.7850 (2)	4.69 (7)
C (25)	0.3147 (6)	0.1684 (3)	0.7417 (2)	4.52 (7)
C (26)	0.4272 (5)	0.3297 (3)	0.7552 (2)	3.66 (7)
H (C1)	0.240 (4)	0.753 (2)	0.909 (2)	2.8 (4)
H' (C1)	0.457 (3)	0.734 (2)	1.000 (2)	2.5 (4)
H (C2)	0.523 (4)	0.983 (2)	0.890 (2)	2.9 (4)
H' (C2)	0.724 (4)	0.970 (2)	0.988 (2)	3.2 (5)
H (C12)	0.013 (4)	0.621 (3)	0.688 (2)	4.2 (6)
H (C13)	-0.132 (5)	0.673 (3)	0.517 (2)	5.8 (7)
H (C14)	0.127 (5)	0.784 (3)	0.423 (2)	6.3 (7)
H (C15)	0.549 (5)	0.846 (3)	0.497 (2)	6.9 (8)
H (C16)	0.701 (4)	0.782 (3)	0.672 (2)	4.6 (6)
H (C22)	0.083 (4)	0.469 (3)	0.889 (2)	3.5 (5)
H (C23)	-0.086 (5)	0.206 (3)	0.873 (2)	5.0 (7)
H (C24)	0.050 (4)	0.015 (3)	0.780 (2)	5.1 (6)
H (C25)	0.373 (4)	0.085 (3)	0.702 (2)	5.4 (6)
H (C26)	0.558 (4)	0.362 (3)	0.726 (2)	3.8 (6)

Tabela III: Fatores de temperatura anisotrópicos.

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
P	0.0334 (3)	0.0333 (3)	0.0323 (3)	0.0067 (2)	0.0093 (2)	0.0112 (3)
O	0.0325 (9)	0.057 (1)	0.050 (1)	0.0124 (8)	0.0118 (7)	0.0141 (7)
C (1)	0.035 (1)	0.035 (1)	0.029 (1)	0.008 (1)	0.007 (1)	0.010 (1)
C (2)	0.038 (1)	0.036 (1)	0.032 (1)	0.009 (1)	0.009 (1)	0.011 (1)
C (11)	0.041 (1)	0.032 (1)	0.032 (1)	0.0056 (9)	0.012 (1)	0.013 (1)
C (12)	0.047 (2)	0.070 (2)	0.041 (1)	0.017 (1)	0.012 (1)	0.021 (1)
C (13)	0.059 (2)	0.099 (2)	0.043 (2)	0.019 (2)	0.007 (2)	0.040 (2)
C (14)	0.096 (3)	0.086 (2)	0.036 (2)	0.024 (2)	0.017 (2)	0.051 (2)
C (15)	0.090 (3)	0.075 (2)	0.055 (2)	0.037 (2)	0.038 (2)	0.031 (2)
C (16)	0.053 (2)	0.056 (2)	0.048 (2)	0.018 (1)	0.018 (1)	0.016 (1)
C (21)	0.039 (1)	0.036 (1)	0.030 (1)	0.0086 (9)	0.004 (1)	0.015 (1)
C (22)	0.051 (2)	0.039 (1)	0.056 (2)	0.009 (1)	0.019 (1)	0.013 (1)
C (23)	0.054 (2)	0.048 (2)	0.072 (2)	0.021 (1)	0.014 (2)	0.003 (1)
C (24)	0.069 (2)	0.033 (2)	0.057 (2)	0.012 (1)	-0.012 (2)	0.007 (2)
C (25)	0.084 (2)	0.038 (2)	0.047 (2)	0.003 (1)	0.004 (2)	0.029 (2)
C (26)	0.058 (2)	0.044 (2)	0.041 (1)	0.010 (1)	0.014 (1)	0.023 (1)

IV.3 - DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA E CONCLUSÕES:

A molécula situa-se no centro de um eixo cristalográfico que relaciona a metade da molécula com a outra metade.

Na tabela IV são dadas as distâncias interatômicas e na tabela V os respectivos ângulos. Na figura 13 é dada a projeção do composto estudado com os átomos identificados.

Figura 13: Visão em perspectiva (com os átomos identificados, exceto hidrogênios) da molécula de 1,4-bis(difenilfosfinoil)butano.

O grupo $-(CH_2)_4-$ é plano devido a presença do centro de inversão bem na metade deste, isto é entre os átomos C(2) e C(2'). Foi estudado a planaridade dos anéis fenil da seguinte maneira: obteve-se equações médias dos planos, calculadas pelo método dos mínimos quadrados e as distâncias dos átomos ao plano calculado com seus respectivos desvios padrão que são dados na tabela VI. Esta tabela apresenta a equação do plano médio na seguinte forma: $Ax + By + Cz - D = 0$ onde A, B, C, D são constantes e x, y, z são as coordenadas dos átomos.

Da tabela VI, pode-se concluir que os dois anéis são essencialmente planos, dentro da margem de erro experimental (note que a distância dos átomos ao plano nunca é maior do que o dobro do desvio padrão), outra maneira de observar a precisão dos dados é se calcular o σ_u , que é definido como $[(\sum d_i^2)/(N-3)]^{1/2}$. O valor de σ_u para ambos os anéis fenil é 0.006 Å.

Tabela IV: Distâncias interatômicas (Å).

P	-	O	1.482 (2)	P	-	C (1)	1.793 (2)
P	-	C (11)	1.812 (2)	P	-	C (21)	1.807 (2)
C (1)	-	C (2)	1.525 (3)	C (2)	-	C (2')	1.521 (3)
C (11)	-	C (12)	1.381 (4)	C (11)	-	C (16)	1.382 (4)
C (12)	-	C (13)	1.377 (4)	C (13)	-	C (14)	1.361 (5)
C (14)	-	C (15)	1.358 (5)	C (15)	-	C (16)	1.383 (4)
C (21)	-	C (22)	1.381 (4)	C (21)	-	C (26)	1.387 (3)
C (22)	-	C (23)	1.382 (4)	C (23)	-	C (24)	1.368 (4)
C (24)	-	C (25)	1.367 (5)	C (25)	-	C (26)	1.381 (4)

Tabela V: Ângulos interatômicos (°).

O	-	P	-	C (1)	114.9 (1)	O	-	P	-	C (11)	111.00 (9)
O	-	P	-	C (21)	112.45 (9)	C (1)	-	P	-	C (11)	105.6 (1)
C (1)	-	P	-	C (21)	106.9 (1)	C (11)	-	P	-	C (21)	105.3 (1)
P	-	C (1)	-	C (2)	112.0 (2)	C (1)	-	C (2)	-	C (2')	113.1 (2)
P	-	C (11)	-	C (12)	123.7 (2)	P	-	C (11)	-	C (16)	118.1 (2)
C (12)	-	C (11)	-	C (16)	118.3 (2)	C (11)	-	C (12)	-	C (13)	120.1 (2)
C (12)	-	C (13)	-	C (14)	121.1 (3)	C (13)	-	C (14)	-	C (15)	119.6 (3)
C (14)	-	C (15)	-	C (16)	120.2 (3)	C (11)	-	C (16)	-	C (15)	120.7 (3)
P	-	C (21)	-	C (22)	123.6 (2)	P	-	C (21)	-	C (26)	117.9 (2)
C (22)	-	C (21)	-	C (26)	118.5 (2)	C (21)	-	C (22)	-	C (23)	120.4 (2)
C (22)	-	C (23)	-	C (24)	120.4 (3)	C (23)	-	C (24)	-	C (25)	120.0 (3)
C (24)	-	C (25)	-	C (26)	119.9 (3)	C (21)	-	C (26)	-	C (25)	120.8 (2)

Os átomos de P estão a 0.126(1) e -0.126(1) do plano $-(CH_2)_4-$. Os ângulos de ligação do átomo de fósforo com os demais átomos são próximos do ângulo tetraédrico (109.5°), variando entre 114.9(1)° e 105.3(1)°, sendo que os três ângulos de ligação C-P-C estão por volta de 105° enquanto os outros três ângulos da ligação O-P-C estão entre 111° e 114.9°. Comparando com a estrutura de $Ph_2P(CH_2)_4Ph_2$ (ou 1,4-bis(difenilfosfino)butano, a *DPPB*) descrita por Rivera, Gómez, Gil e Suarez (1988)⁽⁶⁷⁾, que difere da aqui apresentada apenas pela ausência do O ligado com o P que cristalizou no grupo espacial $P2_1/c$, nota-se que os ângulos C-P-C (entre 100.3° e 102.7°) estão em razoável concordância com a estrutura aqui reportada. O mesmo fato ocorre se esta for comparada com a estrutura de Ph_2PNO (C-P-C com 103.3° e O-P-C com os valores 114.8° e 109.3°) descrita por Oliva, Castellano e De Carvalho (1981)⁽⁷¹⁾.

As distâncias entre C-C (do butano) são 1.525(3) e 1.521(3)Å, ou seja são idênticas, porém no artigo de Riviera *et al.* os valores eram 1.523(7) e 1.619(9)Å, sendo este último valor

Tabela VI: Coordenadas ortogonalizadas dos grupos fenil com suas distâncias (Å) aos respectivos planos médios e seus desvios padrão (Esd).

Plano 1 : Fenil 1 - Equação : $0.3061x - 0.8196y - 0.4844z - 7.5983 = 0$

Átomo	x	y	z	dist.	Esd
C(11)	-1.2685	3.9222	8.2388	0.005	0.002
C(12)	-2.5292	3.7886	7.6919	-0.007	0.003
C(13)	-2.8253	4.3800	6.4845	0.003	0.003
C(14)	-1.8974	5.1200	5.8193	0.003	0.003
C(15)	-0.6580	5.2773	6.3508	-0.004	0.003
C(16)	-0.3357	4.6796	7.5558	0.001	0.003

Plano 2 : Fenil 2 - Equação : $-0.4659x + 0.1904y - 0.8641z - 7.4748 = 0$

Átomo	x	y	z	dist.	Esd
C(21)	-1.1950	1.3918	9.6061	-0.004	0.002
C(22)	-2.3601	0.8402	10.1009	0.006	0.003
C(23)	-2.6129	-0.5096	9.9493	-0.002	0.003
C(24)	-1.7203	-1.3120	9.2924	-0.003	0.003
C(25)	-0.5701	-0.7800	8.7798	0.005	0.003
C(26)	-0.3027	0.5651	8.9396	-0.001	0.002

para o C próximo ao centro de inversão, a mesma anisotropia próxima ao centro de inversão é reportada por Farone *et al.* (1981)⁽⁷²⁾ que descreveu o composto $[\text{Rh}_2[\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_4\text{PPh}_2](\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2]$ e obteve os valores 1.51(1) e 1.60(2) Å para as ligações C-C. O ângulo entre C-C-C aqui obtido foi 113.1(2)°, enquanto para Riviera *et al.* foi 109.2(7)°.

Os ângulos diédricos entre os planos 1 e 2 é 83.12(8) (vide tabela VI), que está dentro do citado na literatura (de 73.5-107.6°), no caso específico do artigo de Rivera *et al.* este foi 94°.

As distâncias dos C(Ph)-C(Ph) estão entre 1.361(5) e 1.387(3) Å com valor médio 1.37(1) Å, os ângulos C(Ph)-C(Ph)-C(Ph) estão entre 118.3(2) e 121.1(3)° com valor médio de 120.0(9)°; com o ângulo centrado no carbono ligado ao fósforo, i.e. C(11) e C(21), têm-se os valores 118.3(2) e 118.5(2)° respectivamente, preservando a sua característica usual de ser menor

do que 120° (Riviera, Rodulfo de Gil e Fontal, 1985)⁽⁷³⁾.

A figura 14, representa o empacotamento da molécula na sua cela unitária. Desta figura pode-se observar que dentro da cela unitária tem-se dois anéis fenil que são paralelos entre si, há uma distância de aproximadamente $5.1\text{\AA}$.

Figura 14: Empacotamento da molécula de DPPBO.

CAPÍTULO V

ESTRUTURA CRISTALINA DO

***trans*-(CARBONILPIRIDINA)TETRACLORORUTENATO(III) DE PIRIDINIO**

V.1 INTRODUÇÃO

Complexos de rutênio com baixa valência que contêm ligantes fosfinas, como já descrito anteriormente (início da parte 2 desta dissertação) têm sido usado na área catálise homogênea^(63,66); alguns destes complexos têm ligantes carbonil e possuem propriedades catalíticas. Complexos com Ru(III), recentemente, mostraram também possuírem propriedades anti-tumorais^(41,42).

Durante estudos feitos pela Sandra A. Onofre e pelo Prof. Alzir A. Batista (Dep. Química da UFSCar) foi obtido um complexo de Ru(III), $\text{PyH}[\text{RuCl}_4(\text{CO})\text{Py}]$ o qual sua estrutura foi resolvida por nós, usando métodos cristalográficos que será descrita a seguir.

V.2 - PARTE EXPERIMENTAL

V.2.1 - Síntese, escolha e montagem do cristal

A síntese foi feita da seguinte maneira: Inicialmente dissolveu-se cloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Degussa) (0.3g, 1.2 mmol) em 10 ml de etanol, em seguida, borbulhou-se CO por 48 horas à temperatura ambiente, sob agitação magnética; obtendo-se uma solução vermelho intenso, esta foi deixada envelhecendo durante 12h.

A esta solução adicionou-se piridina (7.6 mM, Merck), mantendo-se sob agitação magnética, à temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio, por 3h. Após este período, observou-se a formação de um precipitado vermelho brilhante que foi filtrado, lavado com etanol e seco à vácuo. Em seguida foi feito a recristalização do sólido obtido usando diclorometano/éter e obteve-se finalmente o complexo de $\text{PyH}[\text{RuCl}_4(\text{CO})\text{Py}]$.

Em meio a vários sólidos não cristalinos, de várias cores, encontrou-se alguns que apresentavam aparência de cristalinidade, estes possuíam uma coloração vermelha e tinham formas mal definidas, quebradiças, tipo placa. Foi escolhido dentro destes um monocristal de dimensões: 0.17 x 0.17 x 0.03 mm, utilizando um microscópio convencional e um com polarizador.

O cristal foi colado em uma fibra de vidro e esta foi montada na cabeça goniométrica do difratômetro CAD-4 e alinhada (Ítem II.1.1), à temperatura de 298 K.

V.2.2 - Obtenção da cela unitária e coleta de dados

Utilizou-se uma fonte de raios-X alimentada por uma tensão de 40kV e uma corrente de 32mA. O comprimento de onda da radiação usada foi da linha $K\alpha$ do molibidênio $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073\text{\AA}$ monocromatizada com cristal de grafite (Ítem II.2.1).

Para determinação da cela unitária e matriz de orientação foram utilizadas 19 reflexões obtidas por varredura automática e manual pelo operador (Ítem II.1.2) com θ variando de 7° a 19° .

Foram obtidas as seguintes parâmetros de rede (monoclínico) com os seus respectivos desvios padrão entre parênteses: $a=7.821(1)\text{\AA}$, $b=10.337(3)\text{\AA}$, $c=19.763(3)\text{\AA}$, $\beta=93.07(1)^\circ$, $V=1595.5(5)\text{\AA}^3$.

A coleta de dados foi feita utilizando-se a técnica de varredura $\omega/2\theta$, onde θ foi variado de 0 a 25° com os índices hkl nos seguintes intervalos: $-9\leq h\leq 9$, $-12\leq k\leq 12$, $0\leq l\leq 23$. Medidos na sequência hkl. A velocidade de varredura variou de 1.7 a $5.5^\circ.\text{min}^{-1}$, com o seu valor determinado com uma pré-varredura a $5.5^\circ.\text{min}^{-1}$ e o ângulo de varredura variou segundo a equação $0.80 + 0.3\text{xtg}\theta$.

A reflexão $(-2,0,-8)$ foi escolhida para fazer o controle de intensidade que foi feita a cada 1 hora e não mostrou variação de intensidade maior que 10% em relação a medida inicialmente.

Foram medidas 5800 reflexões das quais 2582 reflexões únicas ($R_{\text{int}}=0.032$) e 1478 reflexões com $I>3\sigma(I)$.

V.2.3 - Análise preliminar dos dados e determinação do grupo espacial.

Procedeu-se a redução de dados levando em conta os fatores de polarização e Lorentz (Ítems: II.2.1 e II.2.2). Foi feita correção por absorção usando o método de Walker & Stuart⁽¹²⁾, depois da estrutura molecular estar resolvida e refinada; o coeficiente de absorção linear é $\mu=14.86\text{ cm}^{-1}$.

Levando-se em conta que o cristal pertence ao sistema monoclínico, a densidade calculada foi $D_x = 1.791 \text{ g.cm}^{-3}$ na hipótese de existência 4 complexos por cela unitária o que é um valor esperado para um composto orgânico com um átomo pesado.

Pela inspeção das reflexões, pode-se notar que há as seguintes extinções sistemáticas:

$$\begin{array}{|l} h0l: h+l = 2n+1 \\ 0k0: k = 2n+1 \end{array}$$

Portanto, pode-se concluir sem ambiguidade que o grupo espacial é $P2_1/n$ (nº 1014)⁽¹³⁾. Deve-se ressaltar, no entanto, que esta é apenas uma escolha diferente para cela unitária do grupo espacial $P2_1/c$ (nº 14)⁽¹³⁾, esta escolha foi feita levando-se em conta obter o ângulo β mais próximo possível de 90° .

Na tabela VII há um resumo dos dados cristalográficos.

V.2.4 - Solução e refinamento da estrutura

A estrutura foi resolvida usando-se o método direto de multissolução (item III.3). Para a aplicação deste método foi utilizado o sistema de programas SHELXS-86⁽³⁹⁾.

Do mapa obtido pelo uso do método direto foram localizados alguns picos (átomos de Rutênio e alguns cloros). Estes picos, por sua vez foram utilizados em sucessivas sínteses de Fourier-diferença (item III.4) e refinamentos por mínimos quadrados (item III.5), porém nestas etapas foi utilizado o programa SHELXS-76⁽⁴⁰⁾ que permitiu encontrar a maioria dos átomos, com exceção do átomo de nitrogênio do anel não coordenado e dos átomos de hidrogênio. No anel não coordenado foi difícil distinguir entre dois picos qual deles era relativo ao átomo de nitrogênio e qual era relativo ao carbono C26. Quando se atribua a um dos picos como sendo nitrogênio ambos tinham alta vibração térmica e quando se atribua ao outro o mesmo acontecia, neste estágio o índice de discordância R era de 0.093.

Passando-se todos os átomos a fatores de temperatura anisotrópicos, excluindo os átomos do anel não coordenado que foram refinados isotropicamente, obteve-se um índice de discordância de $R=0.0551$.

Foi feita então, a correção por absorção (item III.6), utilizando-se 2543 reflexões para o cálculo dos coeficientes de Fourier e foram corrigidas 4734 reflexões, a máxima e a mínima

correção por absorção foi respectivamente 1.207 e 0.828 e o índice de discordância (considerando todos os átomos isotrópicos) variou de 0.0877 para 0.0719, antes e depois da correção, respectivamente.

Notou-se também, no mapa Fourier-diferença uma significativa diminuição de picos "fantasmas" (ou "ripple") ao redor do átomo pesado.

Com relação ao anel não coordenado, decidiu-se (depois da correção por absorção) qual dos picos era o átomo de N, em uma dada escolha que ambos os átomos apresentassem vibrações térmicas parecidas; porém esse anel apresentava uma configuração bastante distorcida, foi gerado então, um hexágono perfeito para melhor representá-lo.

Os átomos de hidrogênios (do anel 1) foram gerados usando critérios estereoquímicos. Foi usado para critério de reflexões observadas $I > 3\sigma(I)$. Utilizou-se 131 parâmetros no refinamento, deste modo o número de reflexões por parâmetro foi de aproximadamente 11.3.

Utilizou-se o seguinte esquema de pesos nos estágios finais do refinamento: $W = k'(\sigma^2(F_o) + c(F_o)^2)^{-1}$, com $k' = 2.9017$ e $c = 0.0005$, obtendo-se no final um fator de discordância ponderado $R_w = 0.0632$ e não ponderado de $R = 0.063$.

A razão máxima entre o desvio (*shift*) e o desvio padrão estimado para cada parâmetro refinado (*shift/e.s.d.*) foi 0.001. A máxima e a mínima densidade no mapa Fourier-diferença em $e.\text{\AA}^{-3}$ foi de 1.73 e -0.67 respectivamente.

Os fatores de espalhamento para os átomos, excluindo os hidrogênios, são dados por Crommer e Mann (1968)⁽⁶⁸⁾ com correções para dispersão anômala dadas por Cromer e Liberman (1970)⁽⁶⁹⁾. Para os átomos de hidrogênio os fatores de espalhamento são dados por Stewart, Davidson e Simpson (1965)⁽⁷⁰⁾. As coordenadas fracionárias dos átomos e seus respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes ($B_{eq} = 4/3 \sum_{ij} \beta_{ij} a_i a_j$) são dados na tabela VIII. Os fatores de temperatura anisotrópicos são dados na tabela IX. A tabela de coordenadas dos átomos de hidrogênio (somente os do anel coordenado) e a lista dos fatores de estrutura observados e calculados são dados no apêndice B.

Tabela VII: Resumo cristalográfico.

(a)Dados cristalinos

a (Å)	7.821(1)
b (Å)	10.337(3)
c (Å)	19.763(3)
β (°)	93.07(1)
V (Å ³)	1595.5(5)
Dx (g.cm ⁻³)	1.791
Mr	430.11
Z	4
λ (MoK α (Å))	0.71073
μ (cm ⁻¹)	14.86
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensões Cristalinas aprox. (mm)	0.17 x 0.17 x 0.03

(b)Coleta de dados

Modo	ω -2 θ
Razão de varredura (° min ⁻¹)	1.7,5.5
Variação de θ (°)	0-25
Intervalo de hkl	-9 $\leq h \leq 9$, -12 $\leq k \leq 12$, 0 $\leq l \leq 23$
nº total de reflexões medidas	5800
Reflexões únicas	2582
R _{int}	0.03
F(000)	843.9

(c)Determinação da estrutura e refinamento

Reflexões usadas [$I > 3\sigma(I)$]	1478
Nº de variaveis	131
R, wR	0.062, 0.063
Max. shift/e.s.d.	0.001
Max., min. densidade no mapa	
Fourier diferença final(e Å ³)	1.73, -0.67
S	1.88
Máx., min. corr. por absorção	1.21, 0.83

Tabela VIII: Coordenadas atômicas e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes e isotrópicos (para átomos do anel piridina 2) ($\text{\AA}^2$).

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	$B_{eq}/B_{1\sigma}$
Ru	0.2014 (1)	0.2772 (1)	0.3929 (1)	3.60 (4)
Cl (1)	0.4657 (5)	0.2656 (4)	0.3442 (2)	5.7 (2)
Cl (2)	-0.0585 (4)	0.2904 (4)	0.4468 (2)	5.1 (1)
Cl (3)	0.2791 (5)	0.4806 (3)	0.4392 (2)	4.5 (1)
Cl (4)	0.1253 (5)	0.0750 (4)	0.3485 (2)	5.6 (2)
O (1)	0.049 (2)	0.405 (1)	0.2690 (6)	9.1 (6)
C (1)	0.106 (2)	0.360 (2)	0.3158 (8)	5.3 (6)
N (11)	0.314 (1)	0.1861 (9)	0.4815 (5)	3.3 (4)
C (12)	0.467 (2)	0.223 (1)	0.5081 (7)	4.5 (5)
C (13)	0.538 (2)	0.165 (2)	0.5665 (8)	5.0 (6)
C (14)	0.457 (2)	0.069 (2)	0.5975 (7)	5.6 (7)
C (15)	0.299 (2)	0.026 (1)	0.5667 (8)	4.9 (6)
C (16)	0.232 (2)	0.089 (1)	0.5112 (7)	4.2 (5)
N (21)	-0.107 (2)	0.716 (1)	0.3086 (8)	19 (1)
C (22)	-0.254 (2)	0.665 (1)	0.2751 (8)	7.1 (4)
C (23)	-0.358 (2)	0.579 (1)	0.3087 (8)	6.2 (4)
C (24)	-0.316 (2)	0.544 (1)	0.3757 (8)	5.5 (4)
C (25)	-0.170 (2)	0.595 (1)	0.4093 (8)	5.7 (4)
C (26)	-0.065 (2)	0.681 (1)	0.3757 (8)	13.1 (8)

Tabela IX: Fatores de temperatura anisotrópicos.

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Ru	0.0468 (6)	0.0464 (6)	0.0433 (6)	-0.0003 (6)	0.0000 (4)	0.0003 (6)
Cl (1)	0.076 (3)	0.075 (3)	0.068 (3)	0.005 (2)	0.029 (2)	0.006 (2)
Cl (2)	0.045 (2)	0.064 (2)	0.086 (3)	0.006 (2)	0.006 (2)	0.006 (2)
Cl (3)	0.064 (2)	0.045 (2)	0.061 (3)	0.002 (2)	0.007 (2)	-0.007 (2)
Cl (4)	0.078 (3)	0.059 (3)	0.072 (3)	-0.014 (2)	-0.015 (2)	0.001 (2)
O (1)	0.15 (1)	0.11 (1)	0.081 (9)	0.030 (8)	-0.024 (9)	0.022 (9)
C (1)	0.08 (1)	0.07 (1)	0.06 (1)	0.013 (9)	0.001 (9)	0.012 (9)
N (11)	0.045 (7)	0.041 (7)	0.041 (6)	0.001 (5)	0.004 (5)	0.007 (5)
C (12)	0.040 (8)	0.058 (8)	0.07 (1)	0.013 (8)	-0.007 (7)	-0.007 (7)
C (13)	0.044 (9)	0.07 (1)	0.07 (1)	0.007 (9)	-0.001 (8)	-0.007 (7)
C (14)	0.09 (1)	0.07 (1)	0.05 (1)	0.010 (8)	-0.005 (9)	0.028 (9)
C (15)	0.07 (1)	0.048 (9)	0.06 (1)	0.013 (8)	0.012 (9)	0.004 (8)
C (16)	0.054 (9)	0.047 (9)	0.06 (1)	0.007 (7)	0.010 (7)	-0.004 (7)

V.3 - DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA E CONCLUSÕES:

Pode-se definir a molécula essencialmente em dois planos perpendiculares entre si com o átomo de rutênio na intersecção destes; um plano é formado pelo anel piridina e o grupo CO e o outro plano é formado pelos átomos de cloro que formam um ângulo de aproximadamente 90° entre si.

Esta molécula tem uma carga líquida negativa, pois a carga do átomo de rutênio é +3 e há quatro átomos de cloro cada um deles com carga -1. Para cristalização foi necessário, provavelmente, tornar o cristal neutro e deste modo se explicaria a presença de outro anel piridina ligado a um H^+ , com carga líquida +1.

Na tabela X são dadas as distâncias e tabela XI os ângulos entre os átomos. Na figura 15 é dada a projeção do composto estudado com os átomos identificados.

Figura 15: Visão em perspectiva (com os átomos identificados, exceto hidrogênios) da molécula de $PyH[RuCl_4(CO)Py]$

Foi estudado a planaridade dos átomos pertencentes aqueles dois planos (plano com a Py e o CO e plano com Cl_4) da seguinte maneira: obteve-se equações médias dos planos pelo método dos mínimos quadrados e as distâncias dos átomos ao plano calculado com os seus respectivos desvios padrão que são dados na tabela XII. Esta tabela apresenta a equação do plano médio na seguinte forma: $Ax + By + Cz - D = 0$ onde A, B, C, D são constantes e x, y, z são as coordenadas dos átomos.

Tabela X: Distâncias interatômicas (Å).

Ru	-	Cl (1)	2.329 (4)	C (13)	-	C (14)	1.34 (2)
Ru	-	Cl (2)	2.349 (4)	C (14)	-	C (15)	1.42 (2)
Ru	-	Cl (3)	2.360 (4)	C (15)	-	C (16)	1.36 (2)
Ru	-	Cl (4)	2.332 (4)	N (21)	-	C (22)	1.40 (2)
Ru	-	C (1)	1.87 (2)	N (21)	-	C (25)	1.40 (2)
Ru	-	N (11)	2.14 (1)	C (22)	-	C (23)	1.40 (2)
O (1)	-	C (1)	1.11 (2)	C (23)	-	C (24)	1.39 (2)
N (11)	-	C (12)	1.34 (2)	C (24)	-	C (25)	1.39 (2)
N (11)	-	C (16)	1.34 (2)	C (25)	-	C (26)	1.40 (2)
C (12)	-	C (13)	1.39 (2)				

Tabela XI: Ângulos interatômicos (°).

Cl (1) - Ru - Cl (2)	177.4 (1)	C (1) - Ru - N11)	178.7 (6)
Cl (1) - Ru - Cl (3)	89.4 (1)	Ru - C (1) - O (1)	178 (1)
Cl (1) - Ru - Cl (4)	90.7 (1)	C (12) - N (11) - C16)	119 (1)
Cl (1) - Ru - C (1)	90.6 (5)	N (11) - C (12) - C (13)	121 (1)
Cl (1) - Ru - N (11)	88.9 (3)	C (12) - C (13) - C (14)	121 (1)
Cl (2) - Ru - Cl (3)	89.1 (1)	C (13) - C (14) - C (15)	117 (1)
Cl (2) - Ru - Cl (4)	90.8 (1)	C (14) - C (15) - C (16)	119 (1)
Cl (2) - Ru - C (1)	91.5 (5)	N (11) - C (16) - C (15)	123 (1)
Cl (2) - Ru - N (11)	89.0 (3)	C (22) - N (21) - C (26)	120 (1)
Cl (3) - Ru - Cl (4)	179.3 (1)	N (21) - C (22) - C (23)	120 (1)
Cl (3) - Ru - C (1)	89.5 (5)	C (22) - C (23) - C (24)	120 (1)
Cl (3) - Ru - N (11)	89.4 (3)	C (23) - C (24) - C (25)	120 (1)
Cl (4) - Ru - C (1)	91.2 (5)	C (24) - C (25) - C (26)	120 (1)
Cl (4) - Ru - N11)	89.9 (3)	N (21) - C (26) - C (25)	120 (1)

Da tabela XII, nota-se que a molécula é realmente formada por dois planos, dentro da margem de erro experimental, uma maneira de observar a precisão dos dados é calculando-se o σ_{av} que é definido como $[(\sum d_i^2)/(N-3)]^{1/2}$. No caso do plano formado pela piridina e o grupo CO o valor de σ_{av} é 0.02 Å, para o plano formado pelos átomos de cloro este valor é $\sigma_{av} = 0.03$ Å.

O átomo Cl(1) forma um ângulo de aproximadamente 45(1)° em relação ao plano 1 (calculado através de ângulos de torção); os outros átomos de cloro, por sua vez, formam ângulos aproximadamente complementares com relação ao átomo de Cl(1).

Os planos 1 e 2 são perpendiculares entre si, dentro do erro experimental (o ângulo diédrico entre os planos é 90.2(2)°).

Tabela XII: Coordenadas ortogonalizadas dos átomos dos planos 1 e 2 com suas distâncias (Å) aos respectivos planos médios e seus desvios padrão (Esd).

Plano 1: Piridina-CO. Equação: $0.4900x - 0.6570y - 0.5728z - 5.7543 = 0$

Átomo	x	y	z	dist.	Esd
N(11)	1.9460	1.9238	9.5023	0.001	0.010
C(12)	3.1144	2.3052	10.0272	0.022	0.014
C(13)	3.6079	1.7056	11.1797	-0.003	0.015
C(14)	2.9416	0.7133	11.7915	-0.028	0.016
C(15)	1.7385	0.2688	11.1837	0.023	0.015
C(16)	1.2732	0.9200	10.0884	-0.005	0.014
Ru	1.1592	2.8655	7.7538	-0.002	0.001
O(1)	0.0984	4.1866	5.3086	0.011	0.013
C(1)	0.4947	3.7214	6.2322	-0.019	0.016

Plano 2: Cl₄. Equação: $-0.3660x - 0.4455y - 0.8170z - 5.5060 = 0$

Átomo	x	y	z	dist.	Esd
Cl(1)	3.2778	2.7456	6.7927	-0.020	0.004
Cl(2)	-0.9305	3.0019	8.8175	-0.020	0.004
Cl(3)	1.7178	4.9681	8.6675	0.009	0.004
Cl(4)	0.6110	0.7753	6.8776	0.009	0.004
Ru	1.1592	2.8655	7.7538	0.023	0.001

Todas as distâncias e ângulos estão dentro da margem de erro descrito pela literatura⁽¹⁴⁾. A distância média entre os carbonos do anel coordenado é de 1.38(4)Å e o ângulo médio entre eles é 120(2)°. A distância média entre Ru-Cl é de 2.34(2)Å e o ângulo médio entre Cl-Ru-Cl é de 90.0(8)°.

Pode-se relacionar a estrutura aqui reportada com outras três descritas por Keppler, B.K., Rupp, W., *et al.*^(41,42), estas são compostas por um átomo de Ru coordenado com quatro ou cinco átomos de Cl e a anéis Imidazol ou 4-metil-Imidazol, e como na estrutura aqui reportada, há

anéis protonados que atuam no sentido de fazer o balanço de cargas na unidade assimétrica.

Nestas estruturas, tem-se as seguintes distâncias médias entre os átomos Ru-Cl e ângulos médios entre Cl-Ru-Cl, respectivamente: 1) $(\text{ImH})_2(\text{RuCl}_5\text{Im})$ 2.38(2)Å e 89.9(6)°; 2) $\text{ImH}(\text{trans-RuCl}_4\text{Im}_2)$ 2.35(1)Å e 90.0(2)° 3) $(4\text{-MeImH})(\text{trans-RuCl}_4(4\text{-MeIm})_2)$ 2.36(1)Å e 88.4(2)°, bem próximos aos aqui obtidos.

O complexo $\text{ImH}(\text{RuCl}_5\text{Im})$, particularmente, possui uma estrutura bem semelhante com a estrutura aqui descrita, ou seja; o anel, o átomo de Ru e um Cl estão em um plano que está aproximadamente perpendicular a outro plano que contém os outros quatro átomos de Cl. A distância Ru-N nesta estrutura é 2.04(1).

Outra estrutura que é útil fazer comparações, é a resolvida por Oliva, G., Castellano, E.E., Nascimento, O.R., Batista, A.A. e Olmo, L.R.V.⁽⁷⁴⁾, esta estrutura é bastante semelhante com a aqui reportada, a única diferença é que os anéis são Metil-Imidazol em vez de piridinas, esta tem também um anel (MeIm) protonado e cristaliza no mesmo grupo espacial $P2_1/n$. Alguns dados de distância e ângulos médios de ligação são úteis para comparação, tais como: Ru-Cl 2.35(1)Å, Cl-Ru-Cl 90(2)°, Ru-C 1.869(9)Å, C-O 1.13(2)Å e Ru-N 2.126(6)Å, enquanto para a estrutura aqui descrita, as três últimas distâncias médias são 1.87(2)Å, 1.11(2)Å e 2.14(1)Å respectivamente, ou seja, são as mesmas, dentro do erro experimental, parecendo não ter muita diferença pela mudança do anel MeIm por Py.

A figura 16, representa o empacotamento da molécula na sua cela unitária, desta figura pode-se observar que o anel coordenado fica paralelo com o mesmo gerado por um centro de inversão, porém isto não ocorre para o anel não coordenado. Este fato pode justificar o alto fator de vibração térmica do anel não coordenado em relação ao coordenado. A distância aproximada entre os dois anéis paralelos é de 3.56(4)Å.

O complexo aqui apresentado foi extensivamente estudado por várias técnicas, além da difração de raios-X, dentre as quais, espectroscopia IR e UV/Vis pelo Prof. Alzir A. Batista e EPR pelo Prof. Otaciro R. do Nascimento (DFCM-IFQSC).

Será apresentado a seguir, de modo resumido, como foram feitas tais medidas e algumas conclusões mais relevantes em seu estudo.

Figura 16: Empacotamento da molécula de $\text{PyH}[\text{RuCl}_4(\text{CO})\text{Py}]$.

Espectro IR: foi gravado com pastilhas de CsI em um espectrofotômetro Bomem-Michelson 102 na seguinte faixa de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$. O espectro mostra bandas fortes em 2044 e 328 cm^{-1} . Da literatura existente^(41,42,75), tais bandas referem-se as vibrações dos pares de átomos C-O e Ru-Cl.

Espectro UV/Vis: foi medido em solução de CH_2Cl_2 em um espectrofotômetro Varian DMS-100. Este espectro apresenta três bandas ($\lambda_{\text{máx}}=315, 442, 530\text{ nm}$). Em outros compostos relacionados⁽⁷⁶⁾, nos quais seus espectros foram gravados previamente, notou-se a presença de um máximo de absorção na faixa $300\text{-}400\text{ nm}$.

Espectro EPR: obtido de amostra policristalina (p6) usando tubo de quartz, em um espectrômetro Varian E-109 equipado com banda X, à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido. Estas medidas mostram uma simetria axial na estrutura do complexo ($g_{\perp}=2.2585(3)$ e $g_{\parallel}1.9433(3)$) que são típicos para complexos de Ru(III) com simetria axial⁽⁷⁷⁾.

CAPÍTULO VI

ESTRUTURA CRISTALINA DO

***trans*-BIS(PIRIDINA)TETRACLORORUTENATO(III) DE PIRIDINIO**

VI.1 INTRODUÇÃO

Como descrito anteriormente nesta dissertação (ver início da parte 2, e no item V.1, do capítulo anterior), a importância de complexos de rutênio de baixa valência está no estudo de catálise homogênea^(63,66) e como agente anti-tumoral^(41,42).

A estrutura a ser descrita neste capítulo, foi obtida juntamente com o complexo $\text{PyH}[\text{RuCl}_4(\text{CO})\text{Py}]$ (descrita no capítulo V) durante a síntese realizada pela Sandra Aparecida Onofre e pelo seu orientador Prof. Alzir A. Batista (Dep. Química-UFSCar). A diferença básica desta estrutura para a descrita no capítulo anterior é a substituição do grupo carbonila (-CO) por um anel piridina, que será descrita a seguir.

VI.2 - PARTE EXPERIMENTAL

VI.2.1 - Síntese, escolha e montagem do cristal

Durante a síntese do $\text{PyH}[\text{RuCl}_4(\text{CO})\text{Py}]$ (item V.2.1), foi obtido um outro complexo, $(\text{PyH})_2(\text{RuCl}_4\text{Py}_2)$.

A síntese do $(\text{PyH})_2(\text{RuCl}_4\text{Py}_2)$ foi iniciada da mesma maneira que a do capítulo anterior, ou seja, dissolução de cloreto de rutênio hidratado ($\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Degussa) (0.3g, 1.2 mmol) em 10 ml de etanol, seguida de borbulhamento de CO por 48 horas, sob agitação magnética; obtendo-se uma solução vermelho intenso, que foi deixada em repouso durante 12h. A esta solução adicionou-se piridina (7.6 mM, Merck), mantendo-se sob agitação magnética, à temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio, por 3h. Após este período, observou-se a formação de um precipitado vermelho brilhante que foi filtrado, lavado com etanol e seco à vácuo. Este sólido, porém, foi deixado em repouso (diferentemente do complexo do capítulo anterior). Após este período, foi feita a recristalização deste sólido usando diclorometano/éter e obteve-se finalmente o complexo de $\text{PyH}[\text{RuCl}_4\text{Py}_2]$. Assim, a etapa de envelhecimento antes da recristalização, foi a determinante para a formação do complexo aqui apresentado.

Os cristais possuíam uma coloração vermelho-amarelada e tinham formas tipo placas, não bem definidas. Inicialmente, escolheu-se um monocristal, utilizando um microscópio

convencional e um com polarizador. Este foi montado, colocado e alinhado no difratômetro automático CAD-4 (como descrito nos capítulos anteriores) mas não foi possível estabelecer uma cela unitária para este cristal, pois depois de algum tempo de coleta o cristal degradou, possivelmente pela evaporação da solução na qual ele estava (chamada de solução mãe).

Escolheu-se outro monocristal, cujas dimensões eram 0.60 x 0.30 x 0.05 mm, este porém, foi montado em um capilar com diâmetro de 1 mm, o qual foi fechado para que o cristal possa ficar sob pressão de vapor com a solução mãe (procedimento semelhante ao usado para proteínas). Em seguida, colocou-se o cristal, com uso de uma massa, em uma cabeça goniométrica do CAD-4 e o alinhou, a temperatura ambiente. Deste modo, foi possível estabelecer uma cela unitária para o cristal.

VI.2.2 - Obtenção da cela unitária e coleta de dados

Utilizou-se uma fonte de raios-X alimentada por uma tensão de 50KV e uma corrente de 32mA. O comprimento de onda da radiação usada foi da linha $K\alpha$ do molibidênio $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073\text{\AA}$ monocromatizada com cristal de grafite (Ítem II.2.1).

Para determinação da cela unitária e matriz de orientação foram utilizadas 19 reflexões obtidas por varredura automática e manual pelo operador (Ítem II.1.2) com θ variando de 10° a 19° .

Foram obtidas as seguintes parâmetros de rede (monoclínico) com os seus respectivos desvios padrão entre parênteses: $a=8.080(7)$, $b=22.503(7)$, $c=10.125(6)\text{\AA}$, $\beta=93.19(6)^\circ$, $V=1838(2)\text{\AA}^3$.

A coleta de dados foi feita utilizando-se a técnica de varredura, $\omega/2\theta$, onde θ foi variado de 0 a 23° com os índices hkl nos seguintes intervalos: $0\leq h\leq 8$, $0\leq k\leq 24$, $-11\leq l\leq 11$ que foram medidos na sequência hkl. A velocidade de varredura variou de 0.8 a $5.5^\circ.\text{min}^{-1}$, com o seu valor determinado com uma pré-varredura a $5.5^\circ.\text{min}^{-1}$ e o ângulo de varredura variou segundo a equação $0.90 + 0.3\times\theta$.

As reflexões $(-2,-7,4)$ e $(0,-18,1)$ foram escolhidas para fazerem o controle de intensidade que foi feita a cada 30 minutos e não mostrou variação de intensidade maior que 20% em relação à intensidade medida inicialmente.

Foram medidas 2856 reflexões das quais 2222 reflexões únicas ($R_{\text{int}}=0.026$) e 1553 reflexões com $I>3\sigma(I)$.

VI.2.3 - Análise preliminar dos dados e determinação do grupo espacial.

Procedeu-se a redução de dados levando em conta os fatores de polarização e Lorentz (ítems: II.2.1 e II.2.2). Foi feita correção por absorção usando o método de Walker e Stuart⁽¹²⁾, depois da estrutura molecular estar resolvida e refinada; o coeficiente de absorção linear é $\mu=13.06 \text{ cm}^{-1}$.

Levando-se em conta que o cristal pertence ao sistema monoclinico, a densidade calculada foi $D_x=1.739 \text{ g.cm}^{-3}$, na hipótese da existência 4 de complexos por cela unitária o que é um valor esperado para um composto orgânico com um átomo pesado.

Pela inspeção das reflexões, pode-se notar que há as seguintes extinções sistemáticas:

$$\begin{array}{|l} h0l: h+l = 2n+1 \\ 0k0: k = 2n+1 \end{array}$$

Portanto, pode-se concluir sem ambiguidade que o grupo espacial é $P2_1/n$ ($n^\circ 1014$)⁽¹³⁾. Deve-se ressaltar, no entanto, que esta é apenas uma escolha diferente para cela unitária do grupo espacial $P2_1/c$ ($n^\circ 14$)⁽¹³⁾, esta escolha foi feita levando-se em conta obter o ângulo β mais próximo possível de 90° .

Na tabela XIII há um resumo dos dados cristalográficos.

Tabela XIII: Resumo cristalográfico.

(a)Dados cristalinos

a (Å)	8.080(7)
b (Å)	22.503(7)
c (Å)	10.125(6)
β (°)	93.19(6)
V (Å ³)	1838(2)
D _x (g.cm ⁻³)	1.739
Mr	481.2
Z	4
λ (MoK α (Å))	0.71073
μ (cm ⁻¹)	13.06
Grupo espacial	P2 ₁ /n
Dimensões Cristalinas aprox. (mm)	0.60 x 0.30 x 0.05

(b)Coleta de dados

Modo	$\omega/2\theta$
Razão de varredura (° min ⁻¹)	0.8,5.5
Variação de θ (°)	0-23
Intervalo de hkl	$0 \leq h \leq 8, 0 \leq k \leq 24, -11 \leq l \leq 11$
nº total de reflexões medidas	2856
Reflexões únicas	2222
R _{int}	0.03
F(000)	959.9

(c)Determinação da estrutura e refinamento

Reflexões usadas [$I > 3\sigma(I)$]	1553
Nº de variáveis	209
R, wR	0.038, 0.039
Max. shift/e.s.d.	0.001
Max., min. densidade no mapa	
Fourier diferença final(e.Å ³)	0.59, -0.46
S	1.19
Max. e min. corr. absorção	1.16, 0.86

VI.2.4 - Solução e refinamento da estrutura

A estrutura foi resolvida usando-se o método de Patterson (item III.2). Para a aplicação deste método, bem como no refinamento da estrutura foi utilizado o sistema de programas SHELXS-76⁽⁹⁾.

Inicialmente deve-se notar que o grupo espacial $P2_1/n$, no grupo de Laue é $P2/m$ ($n^\circ 10$), portanto deve-se trabalhar com este grupo para obter o mapa de Patterson. Deste mapa (tabela XIV) pode-se notar que o pico 1 refere-se a origem; quanto aos picos 2 e 3 supondo-se que estes se refiram ao átomo pesado (Ru) correspondentes ao plano de Harker $u, 1/2, w$ devido ao eixo helicoidal 2_1 e a uma linha de Harker $1/2, v, 1/2$ devido ao *glide* n (item III.2), com estes elementos pode-se achar as coordenadas do átomo pesado da seguinte maneira: x e z pelo plano de Harker $2x, 1/2, 2z$ ($x=0.4347, z=0.0059$) e y pela linha de Harker $1/2, 1/2+2y, 1/2$ ($y=0.1524$).

Tabela XIV: Mapa de Patterson (contendo dez maiores picos)

Pico	Altura	X/A	Y/B	Z/C
1	999.	0.0000	0.0000	0.0000
2	343.	0.8693	0.5000	0.0117
3	331.	0.5000	0.3047	0.5000
4	243.	0.6319	0.1973	0.4875
5	213.	0.7591	0.0603	0.0166
6	170.	0.0803	0.0226	0.2194
7	141.	0.8861	0.4421	0.0044
8	109.	0.9498	0.4757	0.2302
9	107.	0.2899	0.2219	0.2919
10	107.	0.3988	0.2524	0.5054

Estas coordenadas com suas fases calculadas, por sua vez, foram utilizadas em sucessivas sínteses de Fourier-diferença (item III.4) e refinamentos por mínimos quadrados (item III.5), que permitiu encontrar todos os átomos, com exceção dos hidrogênios; neste estágio o índice de discordância R era de 0.076

Em seguida, passou-se todos os átomos a fatores de temperatura anisotrópicos, excluindo os hidrogênios, obtendo-se um índice de discordância $R = 0.053$.

Foi feita então, a correção por absorção (item III.6), utilizando-se 1675 reflexões para o cálculo dos coeficientes de Fourier e foram corrigidas 2451 reflexões, a máxima e a mínima

correção por absorção foi respectivamente 1.158 e 0.859 e o índice de discordância (considerando todos os átomos isotrópicos) variou de 0.076 para 0.057, antes e depois da correção, respectivamente. Notou-se também, no mapa Fourier diferença uma significativa diminuição de picos "fantasmas" (ou "ripple") ao redor do átomo pesado.

Os átomos de hidrogênios foram gerados usando critérios estereoquímicos. Como critério para reflexões observadas usou-se: $I > 3\sigma(I)$. Utilizou-se 209 parâmetros no refinamento, deste modo o número de reflexões por parâmetro foi de aproximadamente 7.4.

Utilizou-se o seguinte esquema de pesos nos estágios finais do refinamento: $W = k'(\sigma^2(F_o) + c(F_o)^2)^{-1}$, com $k' = 1.0000$ e $c = 0.0008$, obtendo-se no final um índice de discordância ponderado $R_w = 0.039$ e não ponderado $R = 0.038$.

A razão máxima entre o desvio (*shift*) e o desvio padrão estimado para cada parâmetro refinado (*shift/e.s.d.*) foi 0.001. A máxima e a mínima densidade no mapa Fourier diferença em $e.\text{\AA}^{-3}$ foi de 0.59 e -0.46 respectivamente.

Os fatores de espalhamento para os átomos, excluindo os hidrogênios, são dados por Crommer e Mann (1968)⁽⁶⁸⁾ com correções para dispersão anômala dadas por Cromer e Liberman (1970)⁽⁶⁹⁾. Para os átomos de hidrogênio os fatores de espalhamento são dados por Stewart, *et. al.* (1965)⁽⁷⁰⁾. As coordenadas fracionárias dos átomos e seus respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes ($B_{eq} = 4/3 \sum_{ij} \beta_{ij} a_i a_j$) são dados na tabela XV. Os fatores de temperatura anisotrópicos são dados na tabela XVI. A tabela de coordenadas dos átomos de hidrogênio e a lista dos fatores de estrutura observados e calculados são dados no apêndice C.

VI.3 - DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA E CONCLUSÕES:

Esta molécula é bastante similar com a descrita no capítulo anterior, a $\text{PyH}[(\text{RuCl}_4(\text{CO})\text{Py})]$. Ela é formada basicamente por dois planos perpendiculares entre si com o átomo de rutênio na intersecção destes, um dos planos é formado pelos dois anéis piridina e o outro plano pelos átomos de cloro que formam um ângulo de aproximadamente 90° entre si.

Do mesmo modo que na molécula descrita no capítulo anterior, a aqui reportada tem uma carga líquida negativa, pois a carga do átomo de rutênio é +3, e há quatro átomos de cloro cada

Tabela XV: Coordenadas atômicas e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes ($\text{\AA}^2$).

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	B_{eq}
Ru	0.3158(1)	0.5972(0)	0.2439(1)	2.66(2)
C11	0.4254(3)	0.1551(1)	0.2414(2)	3.81(8)
C12	0.2626(3)	0.0697(1)	0.4754(2)	3.96(8)
C13	-0.0570(3)	0.0396(1)	0.2743(2)	3.90(8)
C14	0.1017(3)	0.1238(1)	0.0386(2)	3.92(8)
N11	1.0596(9)	0.1711(3)	0.3234(7)	3.3(3)
N21	0.3087(8)	0.0235(3)	0.1856(7)	2.9(3)
N31	0.863(2)	0.0780(4)	0.622(1)	5.7(4)
C12	0.129(1)	0.2080(5)	0.415(1)	4.7(4)
C13	0.049(2)	0.2590(5)	0.457(1)	5.4(5)
C14	-0.108(2)	0.2716(5)	0.405(1)	5.8(5)
C15	-0.178(1)	0.2342(5)	0.313(1)	5.7(5)
C16	-0.095(1)	0.1846(4)	0.273(1)	4.5(4)
C22	0.238(1)	-0.0110(4)	0.0904(9)	3.4(3)
C23	0.320(1)	-0.0588(5)	0.038(1)	4.3(4)
C24	0.478(1)	-0.0732(4)	0.086(1)	3.9(4)
C25	0.551(1)	-0.0379(5)	0.186(1)	4.0(4)
C26	0.463(1)	0.0104(5)	0.2338(8)	3.6(3)
C32	0.935(2)	0.1160(7)	0.705(1)	6.2(5)
C33	0.878(2)	0.1710(6)	0.721(1)	6.0(5)
C34	0.738(2)	0.1863(5)	0.651(1)	5.5(5)
C35	0.660(2)	0.1480(7)	0.565(1)	6.5(5)
C36	0.726(2)	0.0916(6)	0.554(1)	6.0(5)

Tabela XVI: Fatores de temperatura anisotrópicos

Átomo	$U(1,1)$	$U(2,2)$	$U(3,3)$	$U(2,3)$	$U(1,3)$	$U(1,2)$
Ru	0.0338(4)	0.0333(4)	0.0340(4)	0.0016(3)	0.0029(3)	0.0024(4)
C11	0.044(1)	0.049(2)	0.052(1)	0.000(1)	0.003(1)	-0.014(1)
C12	0.060(2)	0.055(2)	0.035(1)	0.002(1)	0.000(1)	-0.001(1)
C13	0.038(1)	0.045(2)	0.062(2)	-0.002(1)	0.007(1)	-0.006(1)
C14	0.047(1)	0.061(2)	0.040(1)	0.008(1)	-0.004(1)	-0.003(1)
N11	0.054(5)	0.040(5)	0.032(4)	-0.002(4)	0.005(4)	-0.005(4)
N21	0.033(4)	0.044(5)	0.035(4)	-0.002(4)	0.003(3)	0.003(4)
N31	0.102(9)	0.051(7)	0.066(6)	0.008(5)	0.025(6)	0.019(6)
C12	0.073(8)	0.049(7)	0.059(7)	-0.007(6)	0.023(6)	0.004(6)
C13	0.084(9)	0.059(8)	0.062(8)	-0.022(6)	0.017(7)	-0.009(7)
C14	0.082(9)	0.045(8)	0.09(1)	-0.013(7)	0.023(8)	0.004(7)
C15	0.046(6)	0.060(8)	0.11(1)	-0.019(7)	0.014(7)	0.013(6)
C16	0.049(6)	0.044(7)	0.077(8)	-0.015(6)	0.000(5)	0.004(6)
C22	0.049(6)	0.037(6)	0.045(5)	-0.007(5)	0.004(5)	-0.007(5)
C23	0.058(7)	0.046(7)	0.058(6)	-0.013(5)	0.007(5)	-0.006(6)
C24	0.050(6)	0.036(6)	0.063(7)	0.000(5)	0.007(5)	0.012(5)
C25	0.042(6)	0.052(7)	0.058(6)	0.003(5)	0.000(5)	0.001(5)
C26	0.034(6)	0.062(7)	0.038(5)	-0.003(5)	-0.003(4)	0.005(5)
C32	0.061(8)	0.10(1)	0.075(9)	0.007(8)	-0.005(7)	0.003(8)
C33	0.086(9)	0.064(9)	0.077(9)	-0.019(7)	-0.004(7)	-0.023(7)
C34	0.077(8)	0.062(9)	0.070(8)	0.000(6)	0.010(7)	0.013(7)
C35	0.062(8)	0.11(1)	0.070(8)	0.000(8)	-0.032(7)	0.006(8)
C36	0.10(1)	0.063(9)	0.067(8)	-0.012(7)	-0.005(7)	-0.019(8)

um deles com carga -1. Para cristalização foi necessário, provavelmente, tornar o cristal neutro e deste modo se explicaria a presença de outro anel piridina ligado a um H^+ , com uma carga líquida +1.

Na tabela XVII são dadas as distâncias e na tabela XVIII os ângulos entre os átomos. Na figura 17 é dada a projeção do composto estudado com os átomos identificados.

Figura 17: Visão em perspectiva (com os átomos identificados, exceto hidrogénios) da molécula de $PyH(RuCl_4Py_2)$.

Foi estudado a planaridade dos átomos pertencentes aos planos que a molécula faz parte (plano Py_2 e plano Cl_4), além do anel não coordenado, usando-se equações médias dos planos obtidas pelo método dos mínimos quadrados e as distâncias dos átomos ao plano calculado com os seus respectivos desvios padrão que são dados na tabela XIX. Esta tabela apresenta a equação do plano médio na seguinte forma: $Ax + By + Cz - D = 0$ onde A, B, C, D são constantes e x, y, z são as coordenadas dos átomos.

Da tabela XIX, nota-se que a molécula é realmente formada por dois planos, dentro da margem de erro experimental, pode-se observar a precisão dos dados calculando o σ_{av} que é definido como $[(\sum d_i^2)/(N-3)]^{1/2}$. No caso do plano formado pelas duas piridinas o valor de σ_{av} é 0.04 Å, para o plano formado pelos átomos de cloro este valor é $\sigma_{av} = 0.006$ Å e para o anel piridina não coordenado $\sigma_{av}=0.01$.

Tabela XVII: Distâncias interatômicas (Å)

Ru	-	Cl (1)	2.356 (2)	N (21)	-	C (22)	1.34 (1)
Ru	-	Cl (2)	2.357 (2)	N (21)	-	C (26)	1.35 (1)
Ru	-	Cl (3)	2.356 (2)	C (22)	-	C (23)	1.38 (1)
Ru	-	Cl (4)	2.343 (2)	C (23)	-	C (24)	1.38 (1)
Ru	-	N (11)	2.078 (8)	C (24)	-	C (25)	1.39 (1)
Ru	-	N (21)	2.086 (7)	C (25)	-	C (26)	1.40 (1)
N (11)	-	C (12)	1.34 (1)	N (31)	-	C (32)	1.31 (1)
N (11)	-	C (16)	1.36 (1)	N (31)	-	C (36)	1.31 (1)
C (12)	-	C (13)	1.40 (2)	C (32)	-	C (33)	1.33 (2)
C (13)	-	C (14)	1.38 (2)	C (33)	-	C (34)	1.35 (2)
C (14)	-	C (15)	1.36 (2)	C (34)	-	C (35)	1.36 (2)
C (15)	-	C (16)	1.37 (2)	C (35)	-	C (36)	1.38 (2)

Tabela XVIII: Ângulos interatômicos (°).

Cl (1)	-	Ru	-	Cl (2)	88.4 (2)	C (12)	-	N (11)	-	C (16)	119 (1)
Cl (1)	-	Ru	-	Cl (3)	179.1 (2)	N (11)	-	C (12)	-	C (13)	121 (1)
Cl (1)	-	Ru	-	Cl (4)	90.7 (2)	C (12)	-	C (13)	-	C (14)	121 (1)
Cl (1)	-	Ru	-	N (11)	90.4 (4)	C (13)	-	C (14)	-	C (15)	117 (1)
Cl (1)	-	Ru	-	N (21)	89.3 (5)	C (14)	-	C (15)	-	C (16)	120 (1)
Cl (2)	-	Ru	-	Cl (3)	90.7 (2)	N (11)	-	C (16)	-	C (15)	122 (1)
Cl (2)	-	Ru	-	Cl (4)	178.9 (2)	C (22)	-	N (21)	-	C (26)	115 (1)
Cl (2)	-	Ru	-	N (11)	90.4 (4)	N (21)	-	C (22)	-	C (23)	128 (1)
Cl (2)	-	Ru	-	N (21)	91.4 (5)	C (22)	-	C (23)	-	C (24)	115 (1)
Cl (3)	-	Ru	-	Cl (4)	90.2 (2)	C (23)	-	C (24)	-	C (25)	119 (1)
Cl (3)	-	Ru	-	N (11)	89.8 (4)	C (24)	-	C (25)	-	C (26)	111 (1)
Cl (3)	-	Ru	-	N (21)	90.6 (5)	N (21)	-	C (26)	-	C (25)	130 (1)
Cl (4)	-	Ru	-	N (11)	90.2 (4)	C (32)	-	N (31)	-	C (36)	119 (1)
Cl (4)	-	Ru	-	N (21)	88.0 (5)	N (31)	-	C (32)	-	C (33)	121 (1)
N (11)	-	Ru	-	N (21)	178.1 (6)	C (32)	-	C (33)	-	C (34)	121 (1)
Ru	-	N (11)	-	C (12)	119 (1)	C (33)	-	C (34)	-	C (35)	115 (1)
Ru	-	N (11)	-	C (16)	122 (1)	C (34)	-	C (35)	-	C (36)	120 (1)
Ru	-	N (21)	-	C (22)	120 (1)	N (31)	-	C (36)	-	C (35)	122 (1)
Ru	-	N (21)	-	C (26)	125 (1)						

O átomo Cl(1) forma um ângulo de aproximadamente 45(1)° (calculado através de ângulos de torção) em relação ao plano 1; os outros átomos de cloro, por sua vez, formam ângulos aproximadamente complementares com relação ao átomo de Cl(1).

Os planos 1 e 2 são perpendiculares entre si dentro do erro experimental (o ângulo diédrico entre os planos é 89.8(1)°), os ângulos diédricos entre os planos 1 e 3 e os 2 e 3 são respectivamente: 16.5(9)° e 73.7(3)°.

Todas as distâncias e ângulos estão dentro da margem de erro descrito pela literatura⁽¹⁴⁾.

Tabela XIX: Coordenadas ortogonalizadas dos planos (Py₂), (RuCl₄) e do PyH com suas distâncias (Å) aos respectivos planos médios e seus desvios padrão (Esd).

Plano 1: Py₂. Equação: 0.4263x - 0.5638y - 0.7074z + 0.0333 = 0

Átomo	x	y	z	dist.	Esd
N(11)	0.2986	3.8502	3.2693	-0.048	0.007
C(12)	0.8086	4.6805	4.1952	-0.018	0.010
C(13)	0.1386	5.8281	4.6198	0.043	0.011
C(14)	-1.1007	6.1177	4.0942	0.047	0.012
C(15)	-1.6145	5.2701	3.1641	0.011	0.012
C(16)	-0.9213	4.1540	2.7598	-0.036	0.010
N(21)	2.3898	0.5288	1.8762	-0.044	0.007
C(22)	1.8722	-0.2475	0.9139	-0.021	0.009
C(23)	2.5642	-1.3231	0.3841	0.042	0.010
C(24)	3.8139	-1.6472	0.8694	0.049	0.010
C(25)	4.3474	-0.8528	1.8803	0.009	0.010
C(26)	3.6094	0.2340	2.3635	-0.035	0.009

Plano 2: RuCl₄. Equação: 0.5000x + 0.7969y - 0.3391z - 1.9537 = 0

Átomo	x	y	z	dist.	Esd
Cl(1)	3.3013	3.4901	2.4403	-0.004	0.002
Cl(2)	1.8541	1.5684	4.8058	0.002	0.002
Cl(3)	-0.6150	0.8911	2.7729	-0.004	0.002
Cl(4)	0.8000	2.7858	0.3902	0.002	0.002
Ru	1.3441	2.1872	2.5889	0.005	0.001

Plano 3: PyH. Equação: 0.5900x + 0.3344y - 0.7367z - 0.1561 = 0

Átomo	x	y	z	dist.	Esd
N(31)	6.6229	1.7552	6.2878	0.012	0.011
C(32)	7.1579	2.6103	7.1269	-0.008	0.013
C(33)	6.6883	3.8479	7.2886	0.005	0.013
C(34)	5.5965	4.1922	6.5810	-0.005	0.012
C(35)	5.0147	3.3304	5.7116	0.008	0.012
C(36)	5.5542	2.0612	5.6004	-0.011	0.013

A distância média entre os carbonos dos anéis é de 1.37(2)Å e o ângulo médio entre eles é 119(2)°, a distância média entre Ru-Cl é de 2.353(7)Å e o ângulo médio entre Cl-Ru-Cl é de 90(2)°.

Pode-se relacionar esta a estrutura com a descrita no capítulo anterior, com as descritas por Keppler, B.K.; Rupp, W., *et al.*^(41,42) e com a descrita por Oliva, G., Castellano, E.E. *et al.*⁽⁷⁴⁾ que reportam estruturas compostas por um átomo de Ru coordenado com quatro ou cinco átomos de Cl e anéis Imidazol, 4-metil-Imidazol ou metil-Imidazol. Como na estrutura aqui reportada, há anéis não coordenados que atuam no sentido de fazer o balanço de cargas na cela unitária. No capítulo anterior (item V.3) há uma comparação destas estruturas mostrando distâncias e ângulos médios entre seus átomos.

É interessante comparar, mais especificamente, a estrutura aqui reportada com as seguintes estruturas descritas por Keppler, B.K. *et al.*⁽⁴²⁾, a $\text{ImH}(\text{trans-RuCl}_4\text{Im}_2)$ e a $4\text{-MeImH}[\text{trans-RuCl}_4(4\text{-MeIm})_2]$, estas estruturas apresentam dois anéis coordenados com o átomo de Ru através de átomos de nitrogênio (anéis MeIm e Im), porém esses anéis não estão em um plano como na estrutura aqui descrita. As distâncias médias Ru-Cl, Ru-N são respectivamente 2.35(1)Å e 2.08(1)Å; 2.36(1)Å e 2.09(1)Å; 2.353(7)Å e 2.082(6)Å para os complexos $\text{ImH}(\text{trans-RuCl}_4\text{Im}_2)$, $4\text{-MeImH}[\text{trans-RuCl}_4(4\text{-MeIm})_2]$ e $\text{PyH}(\text{RuCl}_4\text{Py}_2)$, os ângulos médios Cl-Ru-Cl são respectivamente na mesma ordem acima são: 90.0(2)°, 88.4(2)°, 90(2)°, resultados bem próximos dentro do erro experimental. A ligação Ru-N do composto com piridina parece ser um pouco menor que a com Imidazol.

A figura 18, representa o empacotamento da molécula na sua cela unitária no plano b-c, desta figura pode-se observar que o anel 2 fica paralelo com o mesmo gerado por um centro de inversão, este fato talvez contribua para uma maior estabilidade deste anel do ponto de vista de vibração térmica, o B_{eq} médio do anel 2 é 3.7(5), e dos anéis 1 e 3 são respectivamente 4.9(9) e 6.0(5).

A distância média aproximada entre os dois anéis 2 paralelos é de 3.54(3)Å, enquanto a distância máxima e mínima entre os anéis 2 e 3 e os 1 e 3 são respectivamente 4.20(5), 3.38(5)Å e 4.01(5), 3.28(5)Å.

A figura 19, por sua vez, representa o empacotamento da molécula na sua cela unitária no plano a-c, da qual pode-se observar um empacotamento em forma de planos paralelos.

Figura 18: Empacotamento da molécula de $\text{PyH}(\text{RuCl}_4\text{Py}_2)$. Plano b-c.

Figura 19: Empacotamento da molécula de $\text{PyH}(\text{RuCl}_4\text{Py}_2)$. Plano a-c.

O complexo aqui apresentado, tal como o do capítulo V, foi extensivamente estudado por várias técnicas, além da difração de raios-X, dentre as quais, espectroscopia IR, UV/Vis pelo Prof. Alzir A. Batista e EPR pelo Prof. Otaciro R. do Nascimento (DFCM-IFQSC).

Será apresentado a seguir, de modo resumido, como foram feitas tais medidas e algumas conclusões mais relevantes em seu estudo.

Espectro IR: foi gravado com pastilhas de CsI em um espectrofotômetro Bomem-Michelson 102 na seguinte faixa de $4000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$. O espectro mostra uma banda forte em 316 cm^{-1} . Da literatura existente^(41,42,75), esta banda se refere as vibrações do par de átomos Ru-Cl.

Espectro UV/Vis: foi medido em solução de CH_2Cl_2 em um espectrofotômetro Varian DMS-100. Este espectro apresenta três bandas ($\lambda_{\text{máx}}=360, 441, 532\text{ nm}$). Em outros compostos relacionados⁽⁷⁶⁾, nos quais seus espectros foram gravados previamente, notou-se a presença de um máximo de absorção na faixa $300\text{--}400\text{ nm}$.

Espectro EPR: obtido de amostra policristalina (pó) usando tubo de quartz, em um espectrômetro Varian E-109 equipado com banda X, à temperatura ambiente e de nitrogênio líquido. Estas medidas mostram uma simetria axial na estrutura do complexo ($g_{\perp}=2.2591(3)$ e $g_{\parallel}=1.9431(3)$) que são típicos para complexos de Ru(III) com simetria axial⁽⁷⁷⁾.

CAPÍTULO VII

ESTRUTURA CRISTALINA DO DICLOROCARBONILMETANOL-Bis(1-METILIMIDAZOL)RUTÊNIO(II)

VII.1 INTRODUÇÃO

Como descrito anteriormente (introdução dos capítulos anteriores da parte 2 e no início desta), complexos de rutênio com baixa valência, são muito importantes no estudo da catálise homogênea⁽⁶³⁻⁶⁶⁾.

O complexo aqui apresentado foi obtido pelo Prof. Alzir A. Batista e pela aluna de pós-graduação Lis R. V. Olmo (Dep. de Química da UFSCar) durante estudos com o complexo $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{MeIm})_2$ no qual se obteve $\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{MeIm})$, provavelmente pela substituição de uma carbonila por um metanol durante a recristalização deste. Na realidade, os sintetizadores deste complexo esperavam que o cristal obtido seria de $\text{RuCl}_2(\text{CO})_2(\text{MeIm})_2$, mas usando técnicas cristalográficas demonstrou-se a presença do metanol, formando deste modo, um complexo bem interessante.

VII.2 - PARTE EXPERIMENTAL

VII.2.1 - Síntese, escolha e montagem do cristal

Os cristais foram sintetizados da seguinte maneira: Dissolveu-se 50ml de tricloreto de rutênio trihidratado (1.3 mM) em 10ml de metanol. Em seguida, borbulhou-se monóxido de carbono por 48 horas à temperatura ambiente (25°C), sob agitação magnética.

Após este período de tempo, a solução apresentava-se com coloração vermelho intenso e a esta adicionou-se 1-metilimidazol (2.6 mM), dissolvido em cerca de 5 ml de metanol previamente deaerado com argônio. Esta mistura foi submetida a um refluxo intenso por 4 horas, tornando-se de coloração marrom-amarelada. Após o resfriamento, observou-se a presença de um precipitado amarelo, o qual foi filtrado, lavado com metanol deaerado e seco à vácuo.

A recristalização deste composto em metanol/éter levou à obtenção dos cristais que possuíam formas razoavelmente bem definidas.

Utilizando um microscópio convencional e um com polarizador, escolheu-se um monocristal que possuía as seguintes dimensões: 0.75 x 0.45 x 0.13 mm.

O cristal foi colado em uma fibra de vidro e esta foi montada na cabeça goniométrica do

difratômetro CAD-4 e alinhada (item II.1.1), à temperatura de 298 K.

VII.2.2 - Obtenção da cela unitária e coleta de dados

Utilizou-se uma fonte de raios-X alimentada por uma tensão de 40kV e uma corrente de 30mA. O comprimento de onda da radiação usada foi da linha $K\alpha$ do molibidênio $\lambda(\text{MoK}\alpha)=0.71073\text{\AA}$ monocromatizada com cristal de grafite (item II.2.1).

Para determinação da cela unitária e matriz de orientação foram utilizadas 18 reflexões obtidas por varredura automática e manual pelo operador (item II.1.2) com θ variando de 12° a 25° .

Foram obtidas os seguintes parâmetros de rede (triclínico) com os seus respectivos desvios padrão entre parênteses: $a = 8.609(3)\text{\AA}$, $b = 9.060(3)\text{\AA}$, $c = 10.581(4)\text{\AA}$, $\alpha = 77.78(3)^\circ$, $\beta = 88.43(3)^\circ$, $\gamma = 66.88(3)^\circ$, $V = 740.4(5)\text{\AA}^3$.

A coleta de dados foi feita utilizando-se a técnica de varredura $\omega/2\theta$, onde θ foi variado de 0 a 25° com os índices hkl nos seguintes intervalos: $-10 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 12$, que foram medidos na sequência lkh. A velocidade de varredura variou de 2.4 a $5.5^\circ.\text{min}^{-1}$, com o seu valor determinado com uma pré-varredura a $5.5^\circ.\text{min}^{-1}$ e o ângulo de varredura variou segundo a equação $0.80 + 0.3 \times \text{tg}\theta$.

A reflexão $(-7,-7,5)$ foi escolhida para fazer o controle de intensidade, que foi feita a cada 1 hora e não mostrou variação de intensidade maior que dez vezes a medida inicialmente.

Foram medidas 2760 reflexões das quais 2600 reflexões únicas ($R_{\text{int}}=0.004$) e 2490 reflexões com $I > 3\sigma(I)$.

VII.2.3 - Análise preliminar dos dados e determinação do grupo espacial.

Procedeu-se a redução de dados levando em conta os fatores de polarização e Lorentz (ítem: II.2.1 e II.2.2). Foi feita correção por absorção usando o método de Walker & Stuart⁽¹²⁾, depois da estrutura molecular estar resolvida e refinada; o coeficiente de absorção linear é $\mu = 12.8 \text{ cm}^{-1}$.

A densidade calculada foi $D_x=1.777 \text{ g.cm}^{-3}$ na hipótese de existência de dois complexos

por cela unitária, que é um valor esperado para um composto orgânico com um átomo pesado.

O cristal pertence ao sistema triclinico, que possui duas possibilidades de grupos espaciais: $P1$ ou $\bar{P}1$, porém pelo cálculo da densidade pode-se inferir que o grupo espacial é $\bar{P}1$.

Na tabela XX há um resumo dos dados cristalográficos.

Tabela XX: Resumo cristalográfico.

(a)Dados cristalinos

a (Å)	8.609(3)
b (Å)	8.060(3)
c (Å)	10.581(4)
α (°)	77.78(3)
β (°)	88.43(3)
γ (°)	66.88(3)
V (Å³)	740.4(5)
Dx (g.cm⁻³)	1.777
Mr	396.24
Z	2
λ (MoKα (Å))	0.71073
μ (cm⁻¹)	12.80
Grupo espacial	P$\bar{1}$
Dimensões Cristalinas aprox. (mm)	0.75 x 0.45 x 0.13

(b)Coleta de dados

Modo	ω-2θ
Razão de varredura (° min⁻¹)	2.4, 5.5
Variação de θ (°)	0-25
Intervalo de hkl	$-10 \leq h \leq 10$, $-10 \leq k \leq 10$, $0 \leq l \leq 12$
nº total de reflexões medidas	2760
Reflexões únicas	2600
R_{int}	0.004
F(000)	386.0

(c)Determinação da estrutura e refinamento

Reflexões usadas [$I > 3\sigma(I)$]	2489
Nº de variaveis	173
R, wR	0.025, 0.027
Max. shift/e.s.d.	0.02
Max., min. densidade no mapa	
Fourier diferença final(e Å³)	0.90, -0.70
S	3.08
Máx. e mín corr. por absor.	1.23, 0.76

VII.2.4 - Solução e refinamento da estrutura

A estrutura foi resolvida usando-se o método de Patterson (item III.2). Para a aplicação deste método foi utilizado o sistema de programas SHELXS-76⁽⁴⁰⁾.

Do mapa obtido pelo uso de método Patterson (tabela XXI); o pico 1 refere-se a origem e escolheu-se o pico 2 como sendo o do átomo pesado, as coordenadas deste pico no mapa correspondem a (2x,2y,2z), então dividindo este pico por dois obtemos as coordenadas do átomo pesado ($x=0.2246$, $y=0.2247$, $z=0.2333$). As coordenadas deste pico com suas fases calculadas, por sua vez, foram utilizados em sucessivas sínteses de Fourier diferença (item III.4) e refinamentos por mínimos quadrados (item III.5), que permitiu encontrar todos os átomos, incluindo os átomos de hidrogênio, neste estágio o fator R era de 0.074.

Tabela XXI: Mapa de Patterson (contendo dez maiores picos).

Pico	Altura	X/A	Y/B	Z/C
1	999.	0.0000	0.0000	0.0000
2	297.	0.4492	0.4493	0.4666
3	237.	0.0199	0.0733	0.7725
4	99.	0.4597	0.5352	0.2350
5	89.	0.4098	0.3983	0.6893
6	84.	0.1891	0.0865	0.0353
7	69.	0.1883	0.7665	0.0180
8	66.	0.2785	0.0389	0.1414
9	62.	0.3832	0.1194	0.1314
10	45.	0.2394	0.3850	0.4264

Passando-se todos os átomos a fatores de temperatura anisotrópicos, excluindo os átomos de hidrogênio que foram refinados isotropicamente em forma de bloco separado do restante da estrutura, obteve-se um índice de discordância de $R=0.027$.

Foi feita então, a correção por absorção (item III.6), utilizando-se 2629 para o cálculo dos coeficientes de Fourier e foram corrigidas 2760 reflexões (das quais 42 com $F_{\text{obs}}/F\sigma_{\text{obs}} < 3$ e 58 com $F_{\text{calc}}/F\sigma_{\text{obs}} < 3$), a máxima e a mínima correção por absorção foi respectivamente 1.23 e 1.00 e o índice de discordância (considerando todos os átomos isotrópicos) variou de 7.4 para 4.9, antes e depois da correção, respectivamente.

Foi usado para critério de reflexões observadas $I > 3\sigma(I)$. Utilizou-se 173 parâmetros máximos no refinamento, deste modo o número de reflexões por parâmetro foi de aproximadamente 14.4.

Utilizou-se o seguinte esquema de pesos nos estágios finais do refinamento: $W = k'(\sigma^2(F_o) + c(F_o)^2)^{-1}$, com $k' = 7.0302$ e $c = 0.00005$, obtendo-se no final um índice de discordância ponderado de $R_w = 0.027$ e não ponderado de $R = 0.025$.

A razão máxima entre o desvio (*shift*) e o desvio padrão estimado para cada parâmetro refinado (*shift/e.s.d.*) foi 0.02. A máxima e a mínima densidade no mapa Fourier-diferença em $e.\text{\AA}^{-3}$ foi de 0.90 e -0.70 respectivamente.

Os fatores de espalhamento para os átomos, excluindo os hidrogênios, são dados por Crommer e Mann (1968)⁽⁶⁸⁾ com correções para dispersão anômala dadas por Cromer e Liberman (1970)⁽⁶⁹⁾. Para os átomos de hidrogênio os fatores de espalhamento são dados por Stewart, Davidson e Simpsonm (1965)⁽⁷⁰⁾. Os fatores de temperatura anisotrópicos são dados na tabela XXII. As coordenadas fracionárias dos átomos e seus respectivos fatores de temperatura isotrópicos equivalentes ($B_{eq} = 4/3 \sum_{ij} \beta_{ij} a_i a_j$) e isotrópicos para átomos de hidrogênio são dados na tabela XXIII. A lista dos fatores de estrutura observados e calculados são dados no apêndice D.

Tabela XXII: Fatores de temperatura anisotrópicos.

Átomo	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
Ru	0.0289(1)	0.0297(1)	0.0287(1)	-0.0057(1)	0.0015(1)	-0.0120(1)
Cl(1)	0.0375(4)	0.0481(4)	0.0310(4)	-0.0037(3)	0.0032(3)	-0.0174(3)
Cl(2)	0.0486(4)	0.0592(5)	0.0302(4)	-0.0061(3)	0.0044(3)	-0.0263(4)
N(11)	0.033(1)	0.035(1)	0.037(1)	-0.009(1)	0.004(1)	-0.014(1)
N(12)	0.032(1)	0.038(1)	0.049(2)	-0.015(1)	0.003(1)	-0.016(1)
N(21)	0.036(1)	0.033(1)	0.040(1)	-0.007(1)	0.001(1)	-0.014(1)
N(22)	0.036(1)	0.053(2)	0.057(2)	-0.022(1)	0.001(1)	-0.020(1)
O(1)	0.053(1)	0.041(1)	0.046(1)	-0.020(1)	-0.011(1)	0.001(1)
O(2)	0.058(2)	0.050(2)	0.080(2)	-0.020(1)	-0.009(1)	-0.009(1)
C(1)	0.079(3)	0.048(2)	0.054(2)	-0.024(2)	0.000(2)	-0.015(2)
C(2)	0.037(2)	0.045(2)	0.033(2)	-0.012(1)	0.002(1)	-0.025(1)
C(11)	0.039(2)	0.046(2)	0.038(2)	-0.006(1)	0.001(1)	-0.021(1)
C(12)	0.048(2)	0.045(2)	0.052(2)	-0.009(2)	0.007(2)	-0.027(2)
C(13)	0.053(2)	0.047(2)	0.041(2)	-0.004(1)	0.005(1)	-0.027(2)
C(14)	0.042(2)	0.054(2)	0.066(2)	-0.020(2)	-0.008(2)	-0.020(2)
C(21)	0.039(2)	0.040(2)	0.045(2)	-0.008(1)	-0.002(1)	-0.016(1)
C(22)	0.065(2)	0.056(2)	0.059(2)	-0.011(2)	0.008(2)	-0.041(2)
C(23)	0.060(2)	0.047(2)	0.045(2)	-0.001(2)	-0.002(2)	-0.031(2)
C(24)	0.051(2)	0.088(3)	0.081(3)	-0.031(2)	-0.009(2)	-0.035(2)

Tabela XXIII: Coordenadas atômicas e fatores de temperatura isotrópicos equivalentes e isotrópicos (átomos de H) ($\text{\AA}^2$).

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	$B_{eq}/100$
Ru	0.2245 (1)	0.2221 (1)	1.2327 (1)	2.30 (1)
Cl (1)	0.2407 (1)	0.3078 (1)	1.0031 (1)	3.12 (4)
Cl (2)	0.1905 (1)	0.1646 (1)	1.4591 (1)	3.56 (4)
N (11)	0.0305 (3)	0.1485 (3)	1.1978 (2)	2.7 (1)
N (12)	-0.1729 (3)	0.1177 (3)	1.1008 (2)	3.0 (1)
N (21)	0.4007 (3)	0.3166 (3)	1.2682 (2)	2.9 (1)
N (22)	0.5929 (3)	0.3629 (3)	1.3649 (3)	3.6 (1)
O (1)	0.0261 (3)	0.4671 (3)	1.2188 (2)	4.0 (1)
O (2)	0.4881 (3)	-0.1098 (3)	1.2582 (3)	5.2 (1)
C (1)	-0.0002 (5)	0.5769 (4)	1.3015 (3)	4.9 (2)
C (2)	0.3883 (4)	0.0162 (4)	1.2469 (3)	2.8 (1)
C (11)	-0.0614 (4)	0.1884 (4)	1.0886 (3)	3.2 (2)
C (12)	-0.1524 (4)	0.0292 (4)	1.2244 (3)	3.6 (2)
C (13)	-0.0266 (4)	0.0473 (4)	1.2834 (3)	3.6 (2)
C (14)	-0.2938 (4)	0.1317 (4)	1.0005 (3)	4.1 (2)
C (21)	0.4997 (4)	0.2717 (4)	1.3744 (3)	3.3 (2)
C (22)	0.5527 (5)	0.4685 (4)	1.2471 (3)	4.3 (2)
C (23)	0.4344 (4)	0.4396 (4)	1.1879 (3)	3.9 (2)
C (24)	0.7165 (5)	0.3461 (5)	1.4649 (4)	5.4 (2)
H (1)	-0.033 (4)	0.502 (5)	1.133 (2)	7 (1)
H1 (C1)	0.044 (5)	0.527 (4)	1.385 (3)	6 (1)
H2 (C1)	0.047 (5)	0.653 (5)	1.269 (4)	8 (1)
H3 (C1)	-0.129 (5)	0.651 (5)	1.311 (4)	8 (1)
H (C11)	-0.052 (4)	0.253 (4)	1.013 (3)	3.4 (6)
H (C12)	-0.215 (4)	-0.028 (4)	1.260 (3)	5.1 (8)
H (C13)	0.020 (4)	-0.002 (4)	1.368 (3)	4.8 (8)
H1 (C14)	-0.397 (4)	0.195 (4)	1.018 (3)	5.6 (8)
H2 (C14)	-0.282 (5)	0.024 (5)	0.995 (4)	6.3 (9)
H3 (C14)	-0.256 (5)	0.171 (5)	0.916 (4)	6.0 (9)
H (21)	0.508 (4)	0.179 (4)	1.450 (3)	4.5 (7)
H (22)	0.601 (4)	0.545 (4)	1.214 (3)	5.2 (8)
H (23)	0.381 (4)	0.493 (3)	1.106 (3)	3.5 (6)
H1 (C24)	0.821 (5)	0.320 (5)	1.425 (4)	8 (1)
H2 (C24)	0.701 (6)	0.449 (6)	1.484 (5)	10 (1)
H3 (C24)	0.705 (6)	0.279 (6)	1.542 (4)	8 (1)

VII.3 - DESCRIÇÃO DA ESTRUTURA E CONCLUSÕES:

Na tabela XXIV são dadas as distâncias e na XXV os ângulos entre os átomos. Na figura 20 é dada a projeção do complexo estudado com os átomos identificados.

Os dois anéis MeIm desta molécula não estão em plano (diferentemente das moléculas dos dois últimos capítulos). Os grupos $-\text{CO}$ e $-\text{CH}_3\text{OH}$ estão aproximadamente em um plano, do qual os átomos de cloro não fazem parte.

Figura 20: Visão em perspectiva (com os átomos identificados, não hidrogênios) da molécula de $[\text{RuCl}_2(\text{MeIm})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CO})]$.

Tabela XXV: Distâncias interatômicas (Å).

Ru	-	Cl (1)	2.4067 (7)	N (12)	-	C (11)	1.338 (4)
Ru	-	Cl (2)	2.3767 (8)	N (12)	-	C (12)	1.357 (4)
Ru	-	N (11)	2.094 (3)	N (12)	-	C (14)	1.458 (4)
Ru	-	N (21)	2.089 (3)	N (21)	-	C (21)	1.320 (4)
Ru	-	O (1)	2.183 (2)	N (21)	-	C (23)	1.374 (4)
Ru	-	C (2)	1.822 (3)	N (22)	-	C (21)	1.348 (4)
O (1)	-	C (1)	1.410 (4)	N (22)	-	C (22)	1.359 (5)
C (2)	-	O (2)	1.111 (4)	N (22)	-	C (24)	1.463 (5)
N (11)	-	C (11)	1.319 (4)	C (12)	-	C (13)	1.345 (5)
N (11)	-	C (13)	1.371 (4)	C (22)	-	C (23)	1.346 (6)

Tabela XXVI: Ângulos interatômicos (°).

Cl (1)	-	Ru	-	Cl (2)	174.39 (3)	Ru	-	N (11)	-	C (13)	127.2 (2)
Cl (1)	-	Ru	-	N (11)	90.09 (7)	Cl (1)	-	N (11)	-	C (13)	105.5 (3)
Cl (1)	-	Ru	-	N (21)	90.05 (7)	N (11)	-	C (11)	-	N (12)	111.1 (3)
Cl (1)	-	Ru	-	O (1)	85.73 (6)	C (11)	-	N (12)	-	C (12)	107.2 (3)
Cl (1)	-	Ru	-	C (2)	95.2 (1)	N (12)	-	C (12)	-	C (13)	106.8 (3)
Cl (2)	-	Ru	-	N (11)	90.39 (7)	N (11)	-	C (13)	-	C (12)	109.3 (3)
Cl (2)	-	Ru	-	N (21)	88.96 (7)	C (11)	-	N (12)	-	C (14)	126.7 (3)
Cl (2)	-	Ru	-	O (1)	88.72 (6)	C (12)	-	N (12)	-	C (14)	126.0 (3)
Cl (2)	-	Ru	-	C (2)	90.3 (1)	Ru	-	N (21)	-	C (21)	126.5 (2)
N (11)	-	Ru	-	N (21)	174.73 (9)	Ru	-	N (21)	-	C (23)	127.3 (2)
N (11)	-	Ru	-	O (1)	86.37 (9)	C (21)	-	N (21)	-	C (23)	106.2 (3)
N (11)	-	Ru	-	C (2)	93.1 (1)	N (21)	-	C (21)	-	N (22)	110.1 (3)
N (21)	-	Ru	-	O (1)	88.38 (9)	C (21)	-	N (22)	-	C (22)	107.9 (3)
N (21)	-	Ru	-	C (2)	92.1 (1)	N (22)	-	C (22)	-	C (23)	106.5 (3)
C (2)	-	Ru	-	O (1)	178.9 (1)	N (21)	-	C (23)	-	C (22)	109.3 (3)
Ru	-	C (2)	-	O (2)	178.6 (3)	C (21)	-	N (22)	-	C (24)	124.9 (3)
Ru	-	O (1)	-	C (1)	129.1 (2)	C (22)	-	N (22)	-	C (24)	127.3 (3)
Ru	-	N (11)	-	C (11)	127.3 (2)						

Estudou-se esta planaridade (da mesma maneira que nos capítulos anteriores da parte 2) dos anéis MeIm e dos grupos $-\text{CH}_3\text{OH}$ e $-\text{CO}$ obtendo-se equações médias dos planos pelo método dos mínimos quadrados e as distâncias dos átomos a estes planos e seus respectivos desvios padrão que são dados na tabela XXVI.

Tabela XXVI: Coordenadas ortogonalizadas dos grupos $-(\text{CO})$, $-(\text{CH}_3\text{OH})$ e dos anéis MeIm, suas distâncias (Å) aos respectivos planos médios e seus desvios padrão estimados (Esd).

Plano 1: Metil-Imidazol - Equação : $0.3783x - 0.8809y - 0.2845z - 6.6180 = 0$

Átomo	x	y	z	dist.	Esd
N(11)	1.1371	4.0054	12.3627	0.003	0.002
N(12)	-0.7515	3.5246	11.3615	-0.004	0.003
C(11)	0.4563	4.0855	11.2356	-0.005	0.003
C(12)	-0.8542	3.0728	12.6372	-0.007	0.003
C(13)	0.3130	3.3600	13.2462	0.007	0.003
C(14)	-1.7716	3.4095	10.3263	0.007	0.004

Plano 2: Metil-Imidazol - Equação : $0.4734x - 0.7854y - 0.3988z - 7.2507 = 0$

Átomo	x	y	z	dist.	Esd
N(21)	4.9425	5.5688	13.0893	-0.003	0.002
N(22)	6.7898	6.1781	14.0874	-0.005	0.003
C(21)	5.6658	5.4401	14.1854	0.004	0.003
C(22)	6.7854	6.7858	12.8715	0.007	0.004
C(23)	5.6470	6.4082	12.2605	0.002	0.004
C(24)	7.8230	6.2692	15.1195	0.001	0.004

Plano 3: $-(\text{CO})$ $-(\text{CH}_3\text{OH})$ Equação : $0.7954x + 0.2817y - 0.5366z - 3.0773 = 0$

Átomo	x	y	z	dist.	Esd
O(1)	4.1751	1.9927	12.9861	-0.009	0.003
O(2)	2.2387	6.7087	12.5794	-0.003	0.002
C(1)	2.4269	7.8148	13.4330	0.000	0.004
C(2)	3.7609	3.0165	12.8695	-0.012	0.003

Esta tabela apresenta a equação do plano médio na seguinte forma: $Ax + By + Cz - D = 0$ onde A, B, C, D são constantes e x, y, z são as coordenadas dos átomos.

Da tabela XXVI, pode-se concluir que os grupos $-CH_3OH$ e $-CO$ estão em um plano, bem como os anéis MeIm são planares, dentro da margem de erro experimental; apenas o carbono do metanol está um pouco mais deslocado do seu plano médio. Pode-se calcular a precisão dos dados usando σ_{av} que é definido como $[(\sum d_i^2)/(N-3)]$. No caso do plano definido pelos grupos $-CH_3OH$ e $-CO$ o valor de σ_{av} é 0.01 Å, para os dois anéis MeIm os valores são $\sigma_{av} = 0.008$ e 0.006 Å, respectivamente para o plano 1 e 2.

Os ângulos diédricos entre os planos 1 e 2 é 10.1(5), entre os planos 1 e 3 é 78.2(1) e entre 2 e 3 é 68.3(2) (vide tabela XXVI).

Todas as distâncias estão dentro da margem de erro descrito pela literatura⁽¹⁴⁾. A estrutura aqui descrita é comparada com outras oito estruturas (três destas descritas nos capítulos anteriores) na tabela XXVII. Esta tabela relaciona algumas ligações do complexo aqui estudado com complexos que são basicamente parecidos, o que permite tirar algumas conclusões.

Tabela XXVII: Comparação entre ligações médias^(**) de vários complexos (Å). As colunas representam os complexos (1-8) e as linhas os tipos de ligações.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Ru-Cl	2.38 (2)	2.35 (1)	2.36 (1)	2.35 (1)	2.34 (2)	2.34 (1)	2.39 (2)	2.44 (2)
Ru-N	2.04 (1)	2.08 (1)	2.09 (1)	2.126 (6)	2.14 (1)	2.04 (3)	2.092 (4)	—
Ru-C*	—	—	—	1.87 (1)	1.87 (2)	—	1.822 (3)	1.86 (1)
C-N	1.35 (3)	1.35 (2)	1.37 (3)	1.37 (6)	—	—	1.37 (5)	—
C-O	—	—	—	1.13 (2)	1.11 (2)	—	1.111 (4)	1.14 (2)

- Complexos:
- 1) $(ImH)_2(RuCl_2Im)^{(41)}$.

2) $ImH(trans-RuCl_2Im)_2^{(42)}$.

3) $4-MeImH[trans-RuCl_2(4-MeIm)_2]^{(42)}$.

4) $MeImH[RuCl_2MeIm(CO)]^{(74)}$.

5) $PyH[RuCl_2(CO)Py]$ (cap. V).

6) $PyH(RuCl_2Py)_2$ (cap. VI).

7) $[RuCl_2(MeIm)_2(CH_3OH)(CO)]$ (cap. VII).

8) $[RuCl_2(CO)_2(PPh_3)_2]^{(78)}$.

(*) Carbono de grupo $-CO$

(**) As distâncias em negrito não são médias.

Pode-se comparar os diversos complexos, analisando alguns tipos de ligações:

1) ligação Ru-Cl: os complexos 2-6 apresentam mesmas distâncias de ligação (todos estes têm quatro Cl), o complexo 1 apresenta um valor um pouco maior para esta ligação, isto pode ser devido principalmente ao fato deste complexo ter cinco átomos de Cl e o quinto átomo de Cl ter uma ligação maior que os demais, enquanto os complexos 7 e 8 possuem valores maiores do que 2-6 possivelmente pela presença de um número maior de ligantes que podem de alguma maneira interferir nestas ligações.

2) ligação Ru-N: os valores variam entre 2.04 e 2.14, possivelmente pelas diferenças de ligantes. Pode-se notar que estruturas bem parecidas, como: 2 e 3, 4 e 5, possuem valores bem próximos entre si.

3) ligação Ru-C (carbono do grupo -CO): os valores variam entre 1.87 e 1.822, nota-se, novamente, que em estruturas parecidas, como 4 e 5, os valores são idênticos.

4) ligação C-N: os valores são muito próximos entre si, porém para anéis Imidazol (complexos: 1 e 2) o valor é 1.35, e para Metil-Imidazol (complexos: 3, 4 e 7) o valor é 1.37.

5) ligação C-O: os valores são iguais dentro da margem de erro experimental.

A figura 21 representa o empacotamento da molécula na sua cela unitária.

O complexo aqui apresentado, tal como os dos capítulos V e VI, foi estudado por outras técnicas, além da difração de raios-X, dentre as quais, espectroscopia IR, UV, Vis pelo Prof. Alzir A. Batista.

Será apresentado a seguir, de modo resumido, como foram feitas tais medidas e algumas conclusões mais relevantes em seu estudo.

Espectro IR: foi gravado com pastilhas de CsI em um espectrofotômetro Bomem-Michelson 102 na seguinte faixa de $4000-200\text{ cm}^{-1}$. O espectro mostra bandas fortes em 315 e 1930 cm^{-1} . Da literatura existente^(41,42,75), estas bandas se referem as vibrações dos pares de átomos Ru-Cl e C-O.

Espectro UV/Vis: foi medido em solução de CH_2Cl_2 (4.10^{-4} N) em um espectrofotômetro Varian DMS-100. Este espectro apresenta duas bandas ($\lambda_{\text{max}}=356, 370$).

Figura 21: Empacotamento da molécula de $[\text{Ru}(\text{MeIm})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CO})\text{Cl}_2]$.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Dos objetivos propostos no início deste trabalho, parece-nos que foram plenamente alcançados, no tocante ao aprendizado teórico e das técnicas de cristalografia de raios-X, bem como na resolução de estruturas cristalinas de complexos de rutênio, e como já citado na introdução da parte 2, com duas importâncias básicas e distintas: como catalizador em reações de grande utilidade tecnológica e como inibidor de tumores de alguns tipos de câncer.

Neste sentido, este trabalho deu uma grande contribuição para as pesquisas científicas do Prof. Alzir A. Batista (Dep. Química-UFSCAR) e seu grupo de trabalho com a resolução destas quatro estruturas, como por exemplo, a molécula de $[\text{RuCl}_2(\text{MeIm})_2(\text{CH}_3\text{OH})(\text{CO})]$ (capítulo VII) na qual se imaginava a existência de duas carbonilas e constatou-se a presença de uma carbonila e um metanol; no caso dos complexos dos capítulos V e VI mostrou-se como nos artigos de Keppler *et. al.*^(58,59) a presença de Ru(III) formando uma molécula de carga negativa, necessitando de um ligante com carga positiva para a estabilidade do cristal.

A respeito da estrutura da DPPBO (capítulo IV), foi escrito um artigo que já foi aceito para publicação no periódico *Acta Crystallographyca*. Quanto as outras estruturas estão sendo escritos artigos, que serão publicados em breve.

Como sugestão de trabalhos posteriores, os complexos do capítulo V e VI podem ser testados clinicamente como feito nos artigos de Keppler *et. al.*^(58,59) para ver se estes possuem propriedades anti-tumorais.

Outros complexos com rutênio terão suas estruturas resolvidas em breve pelo grupo de Cristalografia do DFCM-IFQSC, os quais poderão auxiliar a continuidade deste estudo.

APÊNDICE A

LISTA DOS FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS

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

K= 0 L= 0	-1	158	160	1	5	80	78	2	-2	57	56	1
1 421 425 3	0	109	107	1	K= -4 L= 1				-1	614	629	3
2 350 348 1	1	69	68	2	-3	34	32	2	0	245	245	0
3 215 209 1	2	48	45	2	-2	51	51	2	1	61	66	1
4 78 79 2	3	71	69	2	0	269	254	1	2	135	135	1
5 51 50 2	K= 7 L= 0				1	38	36	1	3	110	115	1
K= 1 L= 0	-5	83	83	2	2	119	115	1	4	112	116	2
-6 68 67 2	-4	128	129	2	3	88	85	1	5	67	65	2
-5 66 69 2	-3	98	101	2	5	48	51	2	K= 2 L= 1			
-3 45 35 2	-2	233	240	2	6	49	48	3	-6	56	56	3
-1 105 101 1	-1	163	160	2	K= -3 L= 1				-5	79	80	2
0 223 223 0	0	96	97	1	-5	24	18	3	-4	85	85	2
1 81 76 1	1	72	72	2	-4	177	176	2	-3	28	31	2
2 38 36 1	2	38	39	3	-3	210	210	1	-1	126	122	1
3 118 114 1	K= 8 L= 0				-2	162	164	1	0	543	547	3
4 19 17 3	-3	58	61	2	-1	104	105	1	1	72	68	1
K= 2 L= 0	-2	47	51	2	0	76	72	1	2	165	161	1
-5 45 47 2	-1	74	73	2	1	262	267	1	3	169	167	1
-3 154 145 1	0	37	30	2	2	36	38	2	4	57	52	2
-2 119 113 1	1	24	28	3	3	19	10	2	5	84	81	2
-1 70 73 1	K= 9 L= 0				4	132	135	2	K= 3 L= 1			
0 674 689 2	-2	59	48	2	5	68	70	2	-3	206	200	1
1 122 118 1	-1	48	48	3	K= -2 L= 1				-2	165	164	1
2 138 134 1	0	90	85	2	-5	41	40	3	-1	197	203	1
4 109 107 2	K= -9 L= 1				-4	83	83	2	0	341	333	1
K= 3 L= 0	0	32	29	2	-3	142	139	1	1	323	310	1
-6 31 31 2	1	85	81	2	-2	27	31	2	2	27	29	3
-5 87 83 2	2	73	75	2	-1	71	72	1	3	85	86	2
-4 86 86 2	K= -8 L= 1				0	96	93	1	4	29	37	3
-3 74 74 2	-1	67	65	2	1	156	152	1	K= 4 L= 1			
-2 151 154 1	0	61	61	2	3	39	33	2	-6	141	137	2
-1 137 135 1	1	76	77	2	4	140	141	1	-5	114	113	2
0 323 319 1	2	32	35	3	5	72	74	2	-4	117	117	2
1 336 327 1	3	109	108	2	6	42	41	3	-3	164	165	1
2 169 167 1	4	110	106	2	K= -1 L= 1				-2	85	75	1
3 223 226 2	K= -7 L= 1				-5	57	58	2	-1	163	169	1
4 118 118 2	-2	35	33	3	-4	82	82	2	0	343	340	1
K= 4 L= 0	0	33	31	2	-3	67	70	1	1	29	30	2
-6 65 69 2	1	153	155	2	-2	54	49	1	2	48	45	2
-5 204 205 2	2	134	136	2	-1	431	436	3	3	57	53	2
-4 178 181 1	3	35	34	3	0	193	196	0	K= 5 L= 1			
-3 103 101 1	K= -6 L= 1				1	58	64	1	-6	72	74	2
-2 36 41 2	-3	90	88	2	2	376	361	1	-5	75	76	2
0 21 26 1	-2	76	77	2	3	183	178	1	-4	60	57	2
1 35 32 2	-1	93	98	2	4	97	95	2	-3	62	60	2
3 112 116 2	0	54	56	1	K= 0 L= 1				-2	80	86	1
4 57 59 2	1	139	143	1	-5	44	53	3	-1	22	21	2
K= 5 L= 0	2	35	38	2	-3	290	273	1	0	92	93	1
-5 30 25 3	3	83	85	2	-2	81	77	1	1	29	23	3
-4 45 44 3	4	66	68	2	-1	546	554	3	2	97	95	2
-3 29 28 3	5	78	82	2	0	144	143	0	3	48	48	2
-1 95 95 1	K= -5 L= 1				1	152	150	1	K= 6 L= 1			
0 17 17 2	-4	92	92	2	3	127	112	1	-5	46	43	2
1 26 24 2	-3	114	111	2	4	117	123	2	-3	39	39	2
4 23 26 3	-2	75	73	2	5	86	88	2	-1	31	29	2
K= 6 L= 0	-1	63	63	2	K= 1 L= 1				0	45	49	1
-5 56 55 2	0	88	90	1	-6	36	40	4	1	33	32	3
-4 97 98 2	1	105	108	1	-5	39	35	3	2	69	74	2
-3 44 39 2	3	30	32	3	-4	136	134	2	K= 7 L= 1			
-2 49 46 2	4	118	117	2	-3	287	282	1	-5	91	89	2

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

-4	98	97	2	3	163	164	1	K=	2	L=	2	-1	105	110	2
-3	107	110	2	4	131	132	2	-6	26	16	3	0	64	63	2
-2	128	126	2	5	69	69	2	-4	154	153	1	1	57	53	3
0	109	106	1	K=	-3	L=	2	-3	107	106	1	K=	9	L=	2
2	55	50	2	-5	39	41	3	-2	25	24	2	-3	38	37	3
K=	8	L=	1	-4	54	54	2	-1	484	490	4	-2	54	53	2
-4	47	49	3	-3	96	95	2	0	55	54	1	-1	65	60	2
-3	34	31	3	-2	80	81	1	1	102	107	1	K=	-9	L=	3
-2	23	23	2	-1	247	246	1	2	169	173	1	0	69	70	2
-1	41	36	2	0	119	117	1	3	147	147	2	1	70	77	2
0	75	75	1	1	31	22	2	4	184	184	2	2	76	80	2
1	52	48	3	2	40	38	1	5	105	108	2	K=	-8	L=	3
K=	9	L=	1	3	129	128	1	K=	3	L=	2	-1	32	29	3
-3	22	22	3	K=	-2	L=	2	-6	22	20	3	0	36	38	2
K=	-9	L=	2	-5	31	27	2	-5	127	132	2	1	23	24	2
1	24	24	2	-4	94	98	2	-4	208	211	1	2	96	96	2
2	63	63	2	-3	144	147	1	-3	211	208	1	3	56	56	2
3	35	31	3	-2	70	71	1	-2	320	314	1	4	56	61	2
K=	-8	L=	2	-1	36	44	2	-1	510	511	1	K=	-7	L=	3
-2	49	44	3	0	40	39	1	0	156	161	1	-3	47	41	3
-1	21	24	3	1	96	95	1	1	62	66	2	-2	21	21	3
0	50	48	2	2	39	40	1	2	184	182	1	-1	30	23	3
1	108	107	2	3	55	56	2	3	52	48	2	0	100	102	1
2	111	114	2	4	123	125	2	4	42	38	3	1	157	163	2
3	171	166	2	5	23	17	2	K=	4	L=	2	2	115	115	2
4	142	140	2	K=	-1	L=	2	-6	32	35	3	3	32	29	3
K=	-7	L=	2	-4	117	116	2	-5	60	62	2	4	81	79	2
-3	98	93	2	-3	99	104	1	-4	83	84	2	K=	-6	L=	3
-2	43	35	3	-2	63	60	1	-2	35	34	2	-3	82	84	2
-1	31	16	2	-1	257	268	1	-1	141	141	1	-2	43	42	3
0	53	54	2	0	138	135	0	0	47	48	1	-1	45	48	2
1	26	25	3	1	840	831	4	1	37	33	2	0	70	73	1
2	175	175	2	2	84	87	1	2	26	33	3	1	117	121	1
3	108	105	2	3	251	254	1	4	62	59	2	2	97	97	2
4	122	121	2	4	173	172	2	K=	5	L=	2	3	97	101	2
5	85	89	2	5	48	45	2	-4	101	101	2	4	151	148	2
K=	-6	L=	2	K=	0	L=	2	-3	115	115	1	5	46	47	3
-3	70	65	2	-6	47	42	2	-2	51	50	2	K=	-5	L=	3
-1	104	102	2	-5	97	97	2	-1	280	287	1	-4	123	128	2
0	84	80	1	-4	23	25	2	0	197	198	1	-3	72	71	2
1	71	71	2	-3	95	83	1	1	71	71	2	-2	27	19	2
2	40	40	2	-2	23	13	2	2	82	83	2	-1	175	171	1
3	37	38	3	-1	128	126	1	3	47	47	2	0	21	16	1
K=	-5	L=	2	0	309	310	0	K=	6	L=	2	1	27	32	3
-4	65	63	2	1	75	78	1	-5	69	66	2	2	83	81	1
-2	79	79	2	3	56	57	2	-4	34	33	3	3	20	18	3
-1	80	77	1	4	23	23	2	-3	83	84	2	4	33	32	3
0	32	34	1	5	37	33	3	-2	52	53	2	5	25	22	2
1	142	147	1	K=	1	L=	2	-1	274	281	1	K=	-4	L=	3
2	106	108	1	-5	62	71	2	0	173	173	1	-4	22	22	3
4	185	187	2	-4	58	55	2	1	78	79	2	-3	193	199	2
5	111	117	2	-3	19	15	2	2	94	93	2	-2	141	144	1
K=	-4	L=	2	-2	158	158	1	K=	7	L=	2	-1	75	73	1
-4	90	92	2	-1	329	326	1	-5	19	9	3	0	154	159	1
-3	211	213	2	0	367	375	1	-4	25	28	2	1	166	167	1
-2	203	203	1	1	225	230	1	-3	58	57	2	2	114	114	1
-1	320	314	1	2	170	165	1	-2	63	67	2	3	132	129	1
0	481	468	1	3	71	71	2	0	77	79	1	4	131	133	2
1	81	82	1	4	88	93	2	K=	8	L=	2	5	54	57	2
2	55	52	2	5	51	51	3	-2	44	47	3	K=	-3	L=	3

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

-5	29	27	3	-5	56	61	2	K=	-9	L=	4	-3	133	126	1
-4	206	209	2	-4	81	81	2	0	46	41	2	-2	72	77	1
-3	180	183	1	-3	29	30	2	1	90	90	2	-1	20	26	2
-2	135	133	1	-2	18	11	2	2	39	35	3	0	216	214	1
-1	220	223	1	-1	400	389	1	3	30	27	3	1	134	137	1
0	111	114	1	0	28	28	1	K=	-8	L=	4	2	323	324	1
1	77	81	1	1	72	73	1	-2	73	64	2	3	229	225	1
2	88	86	1	2	67	71	2	-1	35	27	3	4	228	229	2
3	102	100	1	3	81	81	2	0	24	25	2	5	56	50	2
4	111	114	2	4	130	131	2	1	43	45	3	K=	-1	L=	4
5	38	35	2	K=	3	L=	3	2	51	49	2	-6	31	24	2
K=	-2	L=	3	-6	37	38	4	3	109	109	2	-5	108	112	2
-4	143	141	2	-5	157	154	2	4	52	52	3	-4	234	241	2
-3	63	62	1	-4	248	248	1	K=	-7	L=	4	-3	32	37	2
-2	55	54	1	-3	176	177	1	-1	24	26	2	-2	26	27	2
-1	234	229	1	-2	213	211	1	0	36	34	2	-1	216	217	1
0	289	292	1	0	65	65	1	2	33	28	3	0	296	287	1
1	315	297	1	1	147	148	1	3	79	79	2	1	47	52	2
2	41	41	2	2	41	41	2	4	59	60	2	2	164	165	1
3	145	140	1	3	78	76	2	K=	-6	L=	4	3	48	46	2
4	66	65	2	4	56	57	3	-3	55	60	3	4	64	66	2
5	47	45	2	K=	4	L=	3	-1	25	32	2	5	32	33	3
K=	-1	L=	3	-6	48	52	3	1	91	94	2	K=	0	L=	4
-5	32	31	3	-5	122	124	2	3	54	51	2	-6	52	46	3
-4	86	85	2	-4	86	90	2	5	63	63	2	-5	55	56	2
-3	31	28	2	-3	93	94	1	K=	-5	L=	4	-4	23	19	2
-2	283	276	1	-2	70	74	1	-4	102	98	2	-3	203	195	1
-1	122	130	1	-1	380	392	1	-3	27	24	3	-1	157	155	1
0	683	675	3	0	114	114	1	-2	62	61	2	1	52	56	1
1	550	538	4	1	113	115	1	-1	100	103	2	2	63	63	1
3	118	116	1	2	49	56	2	0	236	240	1	3	29	32	3
4	53	58	2	3	60	59	2	1	356	355	1	4	87	88	2
K=	0	L=	3	K=	5	L=	3	2	73	72	2	5	24	23	3
-6	81	78	2	-6	45	55	3	3	98	101	2	K=	1	L=	4
-5	37	41	3	-5	30	30	3	4	139	139	2	-6	22	16	3
-4	153	159	1	-4	40	42	3	K=	-4	L=	4	-5	102	97	2
-3	146	145	1	-3	24	25	2	-5	33	34	3	-4	195	196	1
-2	164	165	1	-2	34	29	2	-4	24	22	2	-3	124	123	1
-1	65	66	1	-1	68	67	2	-3	92	93	2	-2	48	49	2
0	511	514	3	1	48	46	2	-2	74	72	2	-1	117	121	1
1	227	222	1	2	67	72	2	-1	16	15	2	0	154	158	1
2	20	12	2	K=	6	L=	3	0	137	135	1	1	35	39	2
3	122	124	2	-5	41	39	3	1	47	51	2	2	52	50	1
4	115	115	2	-4	162	162	2	2	36	37	2	3	178	183	2
5	51	49	3	-3	122	124	2	3	67	70	2	4	131	131	2
K=	1	L=	3	-2	236	240	2	4	142	145	2	K=	2	L=	4
-6	35	37	3	-1	342	343	1	K=	-3	L=	4	-6	30	27	3
-5	38	39	3	0	74	73	1	-4	33	27	2	-4	148	152	2
-4	71	76	2	1	89	93	2	-3	47	44	2	-3	93	97	1
-3	77	79	1	2	34	27	3	-2	50	47	2	-2	189	184	1
-2	26	24	2	K=	7	L=	3	-1	122	119	1	-1	372	367	1
-1	158	158	1	-5	53	49	2	0	148	148	1	0	120	123	1
0	121	121	1	-4	70	71	2	1	263	255	1	1	119	116	1
1	45	43	1	-3	39	34	2	2	21	25	3	2	41	43	2
2	23	19	2	-2	74	75	2	3	98	98	2	3	89	86	2
3	54	56	2	-1	49	50	2	4	67	67	2	4	37	35	3
4	68	67	2	1	56	52	2	5	40	38	3	K=	3	L=	4
5	58	58	2	K=	8	L=	3	K=	-2	L=	4	-6	32	32	3
K=	2	L=	3	-2	22	30	3	-5	91	89	2	-5	118	116	2
-6	27	31	3	-1	50	52	3	-4	147	148	2	-4	33	35	3

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

-3	96	98	1	K= -7 L= 5	-2	32	21	2	-2	65	65	2
-2	130	121	1	-3 64 56 2	-1	125	125	1	-1	164	167	2
-1	103	101	1	-2 53 51 2	0	246	242	1	0	209	209	1
0	118	120	1	-1 54 49 2	1	483	477	1	1	26	27	2
1	30	27	3	0 121 122 1	2	27	28	2	2	80	78	2
2	80	80	2	1 72 73 2	3	200	199	2	K= 6 L= 5			
3	31	31	3	2 49 52 2	4	80	81	2	-5	46	42	3
K= 4 L= 4				3 50 47 2	5	40	33	3	-4	71	65	2
-6	24	25	3	K= -6 L= 5	K= 0 L= 5				-3	70	64	2
-5	18	10	3	-3 45 45 3	-6	34	35	3	-2	101	102	2
-4	78	76	2	-1 54 53 2	-5	174	175	2	-1	129	131	2
-3	18	19	3	0 98 97 1	-4	150	152	1	K= 7 L= 5			
-1	34	37	2	3 119 118 2	-3	76	79	1	-4	64	64	2
0	109	109	1	4 31 31 2	-2	316	315	1	-3	43	42	3
2	22	18	3	K= -5 L= 5	-1	180	182	1	-2	134	134	2
3	90	86	2	-4 31 27 2	0	53	56	1	-1	42	41	3
K= 5 L= 4				-3 37 36 3	1	26	22	2	0	36	37	2
-6	51	49	3	-2 183 185 2	3	80	78	2	K= 8 L= 5			
-5	43	46	3	-1 111 115 2	4	32	27	3	-3	57	62	3
-4	97	95	2	0 232 231 1	K= 1 L= 5				-2	42	38	3
-3	42	40	2	1 106 109 1	-4	36	35	3	-1	45	45	3
-2	221	219	1	2 25 26 2	-3	95	96	1	K= -9 L= 6			
-1	171	171	1	4 30 29 3	-2	200	195	1	0	107	101	1
0	202	203	1	5 57 55 3	-1	60	58	1	1	24	24	3
1	132	135	2	K= -4 L= 5	0	110	111	1	K= -8 L= 6			
2	101	97	2	-5 45 36 3	1	104	106	1	2	33	31	2
3	65	66	2	-3 112 114 2	2	19	17	3	3	27	29	3
K= 6 L= 4				-2 57 60 2	3	133	133	2	K= -7 L= 6			
-4	35	44	3	-1 102 110 1	4	63	64	2	-3	70	71	2
-3	32	35	3	0 315 314 1	K= 2 L= 5				-2	63	67	2
-2	23	23	2	1 122 117 1	-6	50	43	3	-1	56	57	2
-1	116	119	2	2 49 51 2	-5	157	156	2	0	112	111	1
0	41	41	2	3 216 216 1	-4	270	275	1	1	43	43	2
2	33	31	3	4 45 46 3	-3	275	277	1	2	47	45	2
K= 7 L= 4				5 39 30 2	-2	277	274	1	4	87	83	2
-5	60	64	3	K= -3 L= 5	-1	297	299	1	K= -6 L= 6			
-4	68	68	2	-5 65 70 3	0	59	62	1	-3	121	119	2
-3	18	18	3	-4 50 49 2	1	59	61	2	-2	39	37	3
-2	64	72	2	-3 80 81 2	2	135	140	2	-1	100	103	2
-1	21	23	3	-1 108 108 1	3	98	96	2	0	184	187	1
0	89	89	1	0 82 83 1	4	51	52	3	1	95	96	2
1	36	35	3	1 221 214 1	K= 3 L= 5				2	121	124	2
K= 8 L= 4				3 193 197 1	-6	45	49	3	3	54	53	2
-4	45	42	3	4 95 103 2	-5	103	101	2	K= -5 L= 6			
-3	38	32	2	K= -2 L= 5	-4	170	170	2	-4	35	38	3
-2	75	75	2	-5 44 47 3	-2	166	163	1	-3	65	66	2
-1	113	114	2	-4 35 35 3	-1	69	71	1	-2	128	132	2
0	63	65	2	-3 20 24 3	0	55	56	1	0	32	31	2
K= -9 L= 5				-2 199 190 1	1	57	58	2	1	48	47	2
0	30	32	2	-1 87 87 1	2	98	98	2	2	48	48	2
1	22	18	3	0 347 333 1	3	63	61	2	3	24	29	2
3	64	63	2	1 393 378 1	K= 4 L= 5				4	54	55	2
K= -8 L= 5				2 258 256 1	-5	34	35	3	K= -4 L= 6			
-2	75	70	2	3 105 106 2	-3	45	46	2	-3	152	158	2
-1	21	15	4	4 60 61 2	-2	32	32	2	-2	42	42	2
0	92	91	1	5 26 26 3	0	33	33	2	0	62	62	1
1	81	84	2	K= -1 L= 5	K= 5 L= 5				2	31	33	2
2	82	83	2	-5 151 151 2	-5	49	50	3	3	72	74	2
3	94	93	2	-4 118 118 2	-4	75	77	2	4	42	40	3
4	52	48	3	-3 84 87 2	-3	79	81	2	K= -3 L= 6			

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

-5	39	34	3	-5	158	160	2	4	66	57	2	3	96	99	2
-4	92	95	2	-4	82	89	2	K=	-5	L=	7	K=	2	L=	7
-3	84	85	2	-3	83	85	2	-4	61	53	2	-6	55	53	2
-2	24	24	2	-1	33	40	2	-2	66	64	2	-5	20	15	3
-1	120	120	1	0	155	160	1	-1	162	163	2	-4	83	85	2
0	227	226	1	1	89	90	2	0	212	214	1	-3	100	97	2
1	69	71	1	2	44	45	3	1	164	168	1	-1	175	175	1
2	67	66	2	3	80	78	2	2	53	54	2	0	108	109	1
3	167	169	2	K=	4	L=	6	3	49	50	2	1	31	31	3
4	68	66	2	-6	42	42	3	4	124	129	2	2	165	163	2
5	78	81	2	-5	156	152	2	K=	-4	L=	7	3	123	126	2
K=	-2	L=	6	-4	45	44	2	-4	29	25	3	K=	3	L=	7
-5	71	69	2	-3	72	69	2	-3	18	13	3	-5	83	77	2
-4	97	98	2	-2	84	84	2	-2	83	81	2	-4	76	81	2
-3	80	82	2	-1	135	138	2	-1	30	25	3	-3	85	79	2
-2	20	11	2	0	33	35	2	0	127	128	1	-2	89	86	2
0	107	108	1	1	95	97	2	1	35	36	3	-1	59	65	2
1	153	154	1	2	102	101	2	2	81	83	2	0	87	89	1
2	115	121	1	K=	5	L=	6	4	25	23	3	2	19	14	3
3	224	230	2	-5	34	30	3	K=	-3	L=	7	K=	4	L=	7
K=	-1	L=	6	-4	21	22	3	-5	39	43	3	-4	68	69	2
-2	85	85	1	-3	49	55	2	-3	54	56	2	-3	43	39	2
-1	24	25	2	-1	88	92	2	0	125	123	1	-2	33	34	3
0	213	201	1	0	38	37	2	1	118	114	1	-1	136	138	2
1	29	27	2	2	20	13	3	2	79	75	2	0	182	183	1
2	94	95	2	K=	6	L=	6	3	111	113	2	1	140	139	2
K=	0	L=	6	-5	63	61	2	4	126	128	2	2	105	104	2
-6	61	66	2	-4	78	82	2	K=	-2	L=	7	K=	5	L=	7
-5	47	43	2	-3	34	38	3	-5	63	62	2	-5	128	119	2
-4	93	94	2	-1	34	32	3	-4	147	149	2	-4	68	63	2
-3	99	99	2	0	64	64	1	-3	112	115	2	-3	73	71	2
-2	27	20	2	1	35	28	3	-1	56	61	2	-2	70	67	2
-1	67	69	1	K=	7	L=	6	0	131	131	1	-1	39	41	2
0	321	316	1	-4	77	77	2	2	225	228	2	0	107	103	1
1	17	17	2	-3	43	43	3	4	72	66	2	1	26	24	3
2	126	123	1	-2	55	56	2	K=	-1	L=	7	K=	6	L=	7
3	148	153	2	0	33	30	2	-5	63	68	2	-3	77	74	2
4	82	82	2	K=	-9	L=	7	-4	97	96	2	-2	75	73	2
K=	1	L=	6	0	42	42	2	-3	27	26	2	-1	78	73	2
-6	57	61	3	K=	-8	L=	7	-1	261	262	1	0	17	2	3
-5	168	171	2	-1	89	84	2	0	204	197	1	K=	7	L=	7
-4	82	81	2	0	81	81	1	1	129	129	1	-1	21	20	4
-3	155	149	1	1	62	61	2	2	159	165	2	K=	-8	L=	8
-2	148	153	1	2	47	46	2	3	53	54	2	1	53	56	2
-1	145	143	1	3	76	76	2	K=	0	L=	7	K=	-7	L=	8
0	168	168	1	K=	-7	L=	7	-5	41	48	3	-2	97	99	2
1	85	88	2	-2	40	43	3	-2	19	24	3	-1	94	97	2
3	101	101	2	-1	92	88	2	-1	55	55	2	0	78	80	1
K=	2	L=	6	0	151	150	1	3	55	54	2	1	83	83	2
-6	31	32	2	1	62	64	2	4	88	88	2	2	43	44	3
-4	140	144	2	2	49	51	2	K=	1	L=	7	3	69	71	2
-3	32	35	2	3	38	45	3	-6	25	23	3	K=	-6	L=	8
-2	33	27	2	K=	-6	L=	7	-5	25	22	3	-3	59	56	2
-1	51	50	2	-3	79	82	2	-4	91	94	2	-1	30	33	3
0	106	108	1	-2	24	29	3	-3	100	103	2	0	56	57	2
1	73	72	2	-1	187	184	2	-2	122	127	1	1	42	44	3
2	33	31	3	0	118	119	1	-1	320	323	1	2	62	71	2
3	21	25	4	1	166	167	2	0	320	323	1	3	59	60	2
K=	3	L=	6	2	87	86	2	1	37	39	3	K=	-5	L=	8
-6	59	60	3	3	29	23	3	2	120	118	2	-4	45	42	3

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

-3	28	33	3	2	71	71	2	-3	44	42	3	-1	100	100	2
-2	146	148	2	K=	2	L=	8	-1	90	97	2	0	26	28	2
-1	43	41	3	-5	27	22	3	1	59	55	2	1	111	109	2
0	34	34	2	-4	130	138	2	3	72	73	2	K=	5	L=	9
1	67	68	2	-2	44	48	3	K=	-3	L=	9	-2	43	40	3
3	63	59	2	-1	153	156	1	-4	139	140	2	-1	38	36	3
4	58	55	3	0	41	45	2	-3	136	139	2	0	72	71	2
K=	-4	L=	8	1	102	99	2	-2	164	167	2	K=	-7	L=	10
-4	86	86	2	2	94	98	2	-1	134	137	2	-1	33	34	3
-3	134	140	2	K=	3	L=	8	0	54	58	1	0	49	50	2
-2	99	99	2	-5	99	100	2	1	59	57	2	1	43	43	3
-1	203	207	1	-4	123	120	2	3	158	163	2	2	43	48	3
0	178	178	1	-3	23	27	2	K=	-2	L=	9	K=	-6	L=	10
1	105	107	2	-2	58	55	2	-4	69	69	2	-2	32	33	3
2	88	88	2	-1	105	108	2	-3	62	60	2	-1	80	77	2
3	111	110	2	0	125	125	1	-2	26	25	3	0	89	88	1
4	115	118	2	1	77	75	2	-1	165	165	1	1	70	65	2
K=	-3	L=	8	2	152	147	2	0	113	115	1	2	57	56	2
-5	72	70	2	K=	4	L=	8	1	38	47	3	K=	-5	L=	10
-4	53	50	2	-5	73	70	2	2	125	128	2	-3	30	23	3
-3	76	75	2	-4	40	38	3	3	86	86	2	-2	63	65	2
-2	42	43	2	-3	32	28	3	K=	-1	L=	9	0	86	88	1
-1	107	111	2	-2	24	26	2	-4	42	41	3	1	46	42	2
1	50	51	2	-1	72	77	2	-3	35	35	3	2	21	18	4
2	92	93	2	0	87	85	1	-2	85	85	2	3	106	99	2
4	37	32	3	1	45	39	3	0	32	28	2	K=	-4	L=	10
K=	-2	L=	8	K=	5	L=	8	2	33	41	3	-4	100	100	2
-5	26	26	3	-5	31	25	2	3	70	72	2	-3	52	52	3
-4	92	89	2	-4	57	54	2	K=	0	L=	9	-2	154	156	2
-3	70	72	2	-1	103	107	2	-5	38	36	3	-1	75	77	2
-2	24	20	2	0	72	74	2	-4	106	107	2	0	35	33	2
-1	138	134	1	1	25	23	3	-3	75	76	2	3	34	36	3
0	68	65	1	K=	6	L=	8	-2	120	121	2	K=	-3	L=	10
1	158	154	1	-4	102	104	2	-1	193	196	1	-4	40	37	3
4	54	50	2	-3	99	94	2	0	155	156	1	-3	64	62	2
K=	-1	L=	8	-2	58	55	2	1	102	105	2	-2	55	58	2
-5	70	70	2	-1	70	68	2	3	68	61	2	-1	151	152	2
-4	102	99	2	K=	-8	L=	9	K=	1	L=	9	0	63	61	1
-3	86	85	2	1	27	26	3	-5	38	37	3	2	44	45	3
-2	78	77	2	K=	-7	L=	9	-4	29	39	3	3	56	52	3
-1	198	196	1	-2	34	32	3	-2	57	57	2	K=	-2	L=	10
0	75	77	1	-1	34	35	2	-1	118	119	2	-4	129	133	2
1	95	94	2	0	111	109	1	0	86	89	1	-3	93	91	2
2	68	71	2	1	67	69	2	1	58	60	2	-2	122	121	2
3	30	27	3	2	67	66	2	K=	2	L=	9	-1	97	97	2
4	58	55	3	K=	-6	L=	9	-4	44	44	3	0	156	156	1
K=	0	L=	8	-3	36	37	3	-3	57	53	2	1	81	74	2
-5	81	80	2	-2	41	42	3	-2	55	53	2	2	92	93	2
-4	83	83	2	0	43	39	2	-1	80	78	2	3	36	30	3
-2	124	128	2	1	67	66	2	2	71	73	2	K=	-1	L=	10
-1	180	184	1	2	58	57	2	K=	3	L=	9	-5	78	74	2
0	95	94	1	3	57	54	3	-5	55	54	3	-4	110	112	2
1	48	50	2	K=	-5	L=	9	-2	49	53	2	-3	54	51	2
2	116	119	2	-2	46	42	2	-1	104	105	2	-2	172	171	2
K=	1	L=	8	-1	206	207	2	0	89	89	1	-1	242	242	2
-4	68	68	2	0	32	31	2	1	90	90	2	0	100	102	1
-3	182	187	2	1	86	89	2	K=	4	L=	9	1	96	94	2
-2	46	46	2	2	33	33	3	-5	101	92	2	2	56	52	2
-1	73	76	2	3	34	37	3	-4	54	45	2	3	57	55	2
0	44	39	2	K=	-4	L=	9	-2	51	53	3	K=	0	L=	10

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

-4	33	33	3	-2	66	63	2	-1	82	83	2
-3	88	88	2	-1	79	75	2	0	38	38	2
-2	130	131	2	0	117	118	1	1	62	60	2
-1	33	27	3	1	51	48	3	K= 0 L= 12			
0	123	122	1	2	58	59	2	-1	63	63	2
K= 1 L= 10				K= 0 L= 11				0	59	57	2
-5	41	33	3	-4	59	57	2	1	34	29	3
-4	67	70	2	-3	18	10	3	K= 1 L= 12			
-3	99	102	2	-2	117	118	2	-4	52	49	3
-2	116	120	2	-1	70	67	2	-3	147	147	2
-1	112	115	2	0	65	65	1	-2	148	143	2
0	107	104	1	1	62	68	2	-1	63	65	2
2	61	56	2	2	60	59	2	0	74	73	2
K= 2 L= 10				K= 1 L= 11				K= 2 L= 12			
-5	56	53	3	-3	70	72	2	-3	75	74	2
-4	106	109	2	-2	112	108	2	-2	106	99	2
-3	89	87	2	-1	49	47	3	K= -4 L= 13			
-2	48	55	3	1	20	14	3	-2	34	33	3
-1	101	101	2	K= 2 L= 11				-1	67	67	2
0	20	12	2	-4	103	104	2	0	38	34	2
1	53	52	2	-3	43	42	3	K= -3 L= 13			
K= 3 L= 10				-2	60	63	2	0	82	83	1
-4	21	21	4	-1	52	57	3	K= -2 L= 13			
0	48	55	2	0	69	69	2	-3	40	41	3
K= 4 L= 10				1	55	53	3	-2	70	69	2
-4	56	53	3	K= 3 L= 11				-1	111	114	2
-3	39	32	2	-4	92	81	2	0	106	101	2
-2	52	51	3	-3	24	20	3	K= -1 L= 13			
-1	39	39	3	-2	84	81	2	-2	52	51	3
0	55	56	2	-1	34	36	3	-1	24	24	3
K= 5 L= 10				0	27	23	2	0	19	23	3
-3	65	61	2	K= 4 L= 11				K= 0 L= 13			
-2	124	118	2	-1	29	27	3	-2	43	42	3
-1	100	99	2	K= -6 L= 12				K= 1 L= 13			
K= -7 L= 11				-1	88	87	2	-1	37	36	2
0	34	33	2	0	99	92	1				
K= -6 L= 11				K= -5 L= 12							
0	59	62	2	-2	54	56	3				
K= -5 L= 11				-1	115	114	2				
-3	40	39	3	0	37	38	2				
-2	36	33	3	1	41	36	3				
-1	24	30	3	K= -4 L= 12							
0	37	35	2	-3	68	66	2				
1	42	42	3	-2	54	50	3				
2	46	44	3	-1	38	35	3				
K= -4 L= 11				1	59	55	2				
-3	84	84	2	K= -3 L= 12							
-2	36	29	3	-3	73	70	2				
-1	62	66	2	-2	25	19	2				
0	62	62	2	-1	80	82	2				
2	35	29	3	0	74	70	1				
K= -3 L= 11				1	83	80	2				
-3	26	28	3	K= -2 L= 12							
-2	73	72	2	-4	45	47	3				
0	30	27	2	-3	55	55	2				
K= -2 L= 11				-1	56	59	2				
-2	114	120	2	0	88	86	1				
K= -1 L= 11				1	34	26	3				
-4	65	66	2	K= -1 L= 12							
-3	100	99	2	-2	27	21	3				

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

K= 1 L= 0	-5 9 2 9	K= 1 L= 5	-2 19 6 5
-4 17 13 3	K= 4 L= 2	-6 15 13 6	K= -8 L= 8
5 12 10 6	-3 11 6 5	-5 20 15 4	-1 19 19 5
K= 2 L= 0	K= 5 L= 2	K= 3 L= 5	0 16 1 3
-6 15 2 5	-6 11 7 7	-3 11 9 4	K= -6 L= 8
-4 12 14 5	K= 6 L= 2	K= 4 L= 5	-2 19 16 5
3 12 2 5	3 17 3 5	-6 18 4 5	K= -5 L= 8
K= 3 L= 0	K= 7 L= 2	-1 11 8 5	2 14 23 5
5 12 1 6	1 14 0 5	1 12 1 6	K= -3 L= 8
K= 4 L= 0	K= 8 L= 2	2 16 6 3	0 14 2 3
-1 6 1 6	-4 6 16 6	3 11 1 7	K= -2 L= 8
K= 5 L= 0	-3 9 2 6	K= 6 L= 5	2 16 17 5
-2 11 0 5	K= -9 L= 3	0 16 3 5	3 11 4 5
2 9 7 6	3 6 3 9	K= -9 L= 6	K= 0 L= 8
3 18 13 4	K= -8 L= 3	2 17 5 3	3 16 25 5
K= 9 L= 0	-2 19 10 5	K= -8 L= 6	K= 1 L= 8
-3 17 8 5	K= -1 L= 3	-2 11 9 7	-5 18 4 4
K= -7 L= 1	2 14 22 4	0 16 11 4	1 16 12 3
4 14 12 5	5 15 1 4	1 15 17 6	K= 2 L= 8
5 18 3 5	K= 5 L= 3	K= -6 L= 6	-3 18 12 4
K= -4 L= 1	0 12 16 3	4 15 3 5	3 16 3 6
-4 17 3 5	3 12 10 6	K= -5 L= 6	K= 5 L= 8
K= -3 L= 1	K= 7 L= 3	-1 17 5 4	-3 15 8 5
6 18 18 4	0 13 5 4	K= -4 L= 6	-2 17 11 4
K= -2 L= 1	K= 8 L= 3	-4 11 4 7	K= -8 L= 9
2 12 34 3	-4 18 10 4	-1 16 23 3	-1 16 14 6
K= 0 L= 1	-3 16 7 5	1 15 1 4	0 11 8 4
-6 12 1 4	0 6 3 6	K= -1 L= 6	K= -6 L= 9
2 11 17 4	K= -7 L= 4	-5 18 10 5	-1 11 14 7
K= 2 L= 1	-3 11 5 7	-3 11 10 5	K= -5 L= 9
-2 11 14 4	1 17 8 4	3 12 15 6	-3 11 9 7
K= 3 L= 1	K= -6 L= 4	4 11 5 5	K= -4 L= 9
-6 18 14 5	-2 6 14 9	K= 2 L= 6	-4 6 4 9
-5 6 1 9	0 15 12 3	-5 11 6 7	-2 9 7 6
K= 4 L= 1	4 15 26 4	K= 5 L= 6	0 12 19 5
4 14 4 5	K= -5 L= 4	1 19 9 5	2 11 4 5
K= 6 L= 1	5 15 4 6	K= 7 L= 6	K= -3 L= 9
-2 11 0 5	K= -4 L= 4	-1 16 1 5	2 16 1 5
K= 7 L= 1	5 12 5 6	K= -9 L= 7	K= -2 L= 9
-1 14 15 4	K= -3 L= 4	1 19 8 5	-5 12 10 5
1 18 8 5	-5 14 4 5	K= -4 L= 7	K= -1 L= 9
K= 9 L= 1	K= 0 L= 4	3 9 2 9	-5 16 1 6
-2 12 9 6	0 6 7 6	K= -3 L= 7	K= 1 L= 9
-1 6 8 9	K= 3 L= 4	-4 14 13 5	2 16 1 5
K= -9 L= 2	4 6 11 9	-1 6 6 6	K= 2 L= 9
0 15 12 4	K= 6 L= 4	K= -2 L= 7	-5 17 11 5
K= -6 L= 2	-5 15 5 5	-2 9 6 6	0 12 6 4
-2 14 6 5	K= -9 L= 5	3 16 28 5	K= 3 L= 9
4 16 8 5	2 15 5 5	K= 0 L= 7	-4 14 3 4
5 9 1 6	K= -7 L= 5	-3 16 6 5	-3 12 2 6
K= -5 L= 2	4 12 1 6	0 8 15 4	K= 4 L= 9
-3 9 17 6	K= -6 L= 5	1 16 19 3	-3 9 5 9
3 16 22 3	-2 14 18 4	K= 2 L= 7	K= 5 L= 9
K= -1 L= 2	2 9 8 6	-2 16 16 5	-4 18 14 4
-5 6 2 9	K= -5 L= 5	K= 3 L= 7	K= 6 L= 9
K= 0 L= 2	3 15 15 5	3 17 13 5	-2 17 9 4
2 15 9 3	K= -3 L= 5	K= 4 L= 7	K= -5 L= 10
K= 1 L= 2	-2 11 5 5	-5 15 5 6	-1 14 1 5
-6 15 5 5	2 12 13 5	K= 7 L= 7	K= -4 L= 10
K= 2 L= 2	5 17 14 5	-3 6 6 9	1 17 12 4

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

2	15	23	5
K= 0	L= 10		
1	17	6	4
2	12	8	6
K= 3	L= 10		
-3	17	5	5
-2	6	5	9
-1	12	10	6
1	6	9	6
K= -6	L= 11		
-2	14	12	5
-1	18	15	5
1	12	15	5
K= -4	L= 11		
1	15	25	5
K= -3	L= 11		
-1	6	17	9
1	9	5	6
2	14	2	5
K= -2	L= 11		
-4	12	3	6
-3	12	10	6
0	14	1	4
1	9	18	9
2	18	21	5
K= 1	L= 11		
-4	11	12	7
0	16	16	3
K= 4	L= 11		
-3	18	8	5
-2	17	9	5
K= -4	L= 12		
0	16	1	5
K= -2	L= 12		
-2	6	14	9
K= -1	L= 12		
-4	14	1	5
-3	16	19	6
K= 0	L= 12		
-4	20	4	5
-2	20	24	4
K= 2	L= 12		
-1	9	7	9
0	17	11	4
K= 3	L= 12		
-2	18	14	5
K= -1	L= 13		
-3	17	9	4
K= 0	L= 13		
-3	21	16	4
-1	20	11	5
0	15	9	6
K= 1	L= 13		
-2	17	23	4

APÊNDICE B

**LISTA DOS FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS E TABELA
DE COORDENADAS DOS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO**

Tabela B2: Coordenadas dos átomos de hidrogênio (anel coordenado) e respectivos fatores de temperatura isotrópicos (Å²)

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	B _{iso}
H(12)	0.539(2)	0.304(2)	0.486(2)	7(1)
H(13)	0.666(2)	0.197(2)	0.589(2)	7(1)
H(14)	0.511(2)	0.019(2)	0.642(2)	7(1)
H(15)	0.230(2)	-0.053(2)	0.592(1)	7(1)
H(16)	0.103(2)	0.054(2)	0.489(1)	7(1)

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

K= 0 L= 0	K= 9 L= 0	-8 246 231 16	6 179 187 15
2 769 780 7	1 171 177 17	-7 300 299 13	K= 9 L= 1
4 648 623 8	2 150 113 16	-6 205 206 22	-5 140 129 22
8 328 359 13	3 330 356 8	-4 860 899 10	-4 351 328 11
K= 1 L= 0	4 145 106 17	-3 236 225 11	-2 366 347 12
1 340 370 5	5 212 205 15	-2 294 274 9	0 616 617 14
2 648 627 4	K= 10 L= 0	-1 628 615 8	K= 10 L= 1
3 449 469 6	1 516 523 11	0 814 775 8	-4 168 136 26
4 1211 1191 6	3 234 245 12	1 546 558 8	-3 172 109 23
8 290 309 11	K= 11 L= 0	2 629 647 8	0 412 450 14
K= 2 L= 0	3 212 205 16	3 626 688 9	2 335 317 12
0 1618 1569 5	K= 12 L= 0	4 655 641 10	4 260 224 15
1 678 603 4	0 166 59 20	5 268 257 10	K= 11 L= 1
2 502 459 5	K= 0 L= 1	K= 5 L= 1	-4 221 196 22
3 295 322 6	-7 419 386 22	-7 191 63 19	-2 238 258 17
4 444 452 8	-3 682 643 11	-5 227 238 13	0 288 292 14
6 129 136 19	-1 548 583 7	-4 672 690 12	3 215 212 19
8 351 359 9	1 1175 1204 6	-3 782 739 10	K= 0 L= 2
K= 3 L= 0	3 794 797 9	-2 531 527 10	-4 1600 1647 11
1 1077 1079 4	K= 1 L= 1	-1 927 946 8	-2 1449 1430 9
2 167 99 6	-5 171 156 21	0 1129 1167 8	0 1055 1086 5
3 684 615 6	-4 242 245 11	1 779 779 8	2 191 179 10
4 1149 1152 6	-3 1521 1485 7	2 196 207 13	4 641 668 11
5 401 434 9	-2 303 286 9	3 253 256 10	8 406 434 18
6 310 336 9	-1 2101 2132 4	4 140 142 22	K= 1 L= 2
7 326 326 8	0 420 438 6	7 210 226 19	-8 337 324 15
8 254 255 11	1 1634 1551 4	8 227 180 24	-5 360 357 12
K= 4 L= 0	2 629 648 6	K= 6 L= 1	-3 548 499 9
0 1461 1426 7	4 182 193 14	-8 214 193 18	-2 932 921 7
1 645 655 6	5 435 413 12	-7 238 215 16	-1 223 183 6
2 482 538 6	7 411 432 13	-6 217 171 19	0 1947 2055 4
3 214 211 9	9 175 176 25	-5 228 230 17	1 198 224 7
4 584 553 7	K= 2 L= 1	-4 180 194 23	2 227 124 7
8 234 240 13	-7 731 750 14	-3 580 568 11	3 636 603 8
K= 5 L= 0	-5 488 515 11	-2 223 211 12	4 701 701 9
1 565 566 6	-3 457 482 9	-1 152 184 20	5 250 219 10
3 561 562 8	-2 356 320 11	0 552 548 9	8 239 213 16
4 547 564 8	-1 218 150 8	1 463 471 11	K= 2 L= 2
5 233 229 10	1 1056 951 5	2 340 365 11	-7 219 192 18
7 221 228 13	2 329 298 12	3 482 510 11	-6 326 314 12
K= 6 L= 0	3 1135 1202 7	4 688 703 11	-4 1031 1047 9
0 760 748 9	4 737 692 9	5 271 286 15	-3 291 358 9
1 625 629 7	5 593 602 11	7 160 118 24	-2 638 615 8
2 122 82 19	6 157 117 19	8 163 59 19	-1 785 773 7
3 697 686 7	7 210 223 19	K= 7 L= 1	0 245 266 7
4 129 98 21	K= 3 L= 1	-4 499 540 16	1 133 127 12
K= 7 L= 0	-9 170 72 27	0 411 433 13	2 288 266 9
1 174 187 11	-5 404 423 13	3 300 297 13	4 1312 1369 8
2 288 318 8	-4 257 264 10	4 294 299 13	5 388 392 11
3 275 285 9	-3 961 889 8	6 201 259 23	6 471 460 14
4 440 449 9	-1 839 715 6	7 154 110 20	8 414 421 14
5 436 442 9	0 449 449 9	K= 8 L= 1	K= 3 L= 2
6 158 186 18	1 837 837 6	-6 203 258 19	-8 358 375 15
7 350 329 9	2 419 418 9	-4 227 249 17	-7 215 224 21
K= 8 L= 0	4 440 413 12	-1 156 196 20	-6 213 219 21
1 246 255 11	5 395 419 13	0 306 318 13	-5 431 456 12
2 181 121 18	6 161 128 16	2 251 272 16	-4 373 369 10
3 309 278 9	7 451 459 14	3 145 139 21	-2 402 333 10
4 190 184 13	8 196 223 24	4 605 629 14	-1 316 309 10
7 139 139 20	K= 4 L= 1	5 189 159 21	0 1540 1528 6

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

1	484	478	8	K=	9	L=	2	5	864	883	11	0	250	236	16
2	579	571	8	-4	239	219	19	6	238	240	16	1	179	144	22
3	246	240	11	-3	254	281	15	7	205	197	19	4	342	332	11
4	720	730	9	-1	426	418	13	8	171	136	24	K=	10	L=	3
8	266	249	15	1	615	602	13	K=	4	L=	3	-4	258	286	15
K=	4	L=	2	3	246	256	16	-5	271	284	14	-2	487	511	16
-7	309	287	13	K=	10	L=	2	-4	174	154	17	0	507	503	15
-6	282	307	14	-3	474	435	15	-3	957	1001	9	4	142	52	22
-5	205	193	15	-1	274	292	14	-2	681	676	10	K=	0	L=	4
-4	794	851	10	0	220	159	18	-1	625	580	8	-6	326	377	22
-3	793	849	9	K=	11	L=	2	0	959	935	7	-4	320	290	17
-2	412	372	11	-1	244	233	16	1	1259	1248	7	-2	1194	1154	9
-1	212	223	8	1	314	315	14	2	380	404	10	0	1882	1859	7
0	767	795	7	K=	0	L=	3	3	201	190	13	2	121	75	15
1	651	647	8	-3	2345	2308	10	5	246	263	13	4	290	318	13
3	447	484	10	-1	1833	1789	7	7	179	219	22	K=	1	L=	4
4	616	631	11	1	951	972	8	8	182	200	24	-7	183	183	24
5	390	371	13	3	234	224	16	K=	5	L=	3	-6	442	474	13
7	204	204	15	5	315	288	17	-7	257	264	15	-5	172	182	18
8	175	165	25	7	160	144	23	-6	203	247	19	-4	968	948	9
K=	5	L=	2	K=	1	L=	3	-5	227	240	17	-3	469	453	11
-7	190	191	23	-7	542	553	14	-4	517	510	13	-2	1647	1675	6
-5	192	205	23	-5	344	306	13	-3	532	547	11	-1	750	721	7
-3	648	666	10	-3	1029	1040	8	-2	242	230	11	0	584	542	7
-2	307	299	10	-2	745	683	7	0	481	482	11	1	1217	1266	5
-1	596	599	9	-1	418	430	9	1	628	650	8	2	246	214	11
0	1035	1070	8	0	371	325	7	2	416	389	9	3	477	436	8
1	1368	1381	8	1	1770	1779	5	3	318	270	8	4	744	723	9
2	301	276	10	2	355	379	9	4	411	429	13	5	185	195	14
3	361	384	11	3	166	138	10	5	180	180	16	6	350	350	13
4	296	320	10	4	223	254	12	K=	6	L=	3	8	383	351	14
K=	6	L=	2	5	720	729	10	-4	377	404	13	K=	2	L=	4
-7	281	300	16	7	297	283	13	-3	191	241	16	-8	293	272	15
-5	228	255	17	K=	2	L=	3	-2	430	471	12	-7	238	228	20
-4	352	375	13	-7	181	156	25	0	1104	1110	9	-6	310	305	13
-3	736	736	11	-6	225	249	17	1	172	164	18	-4	185	140	14
-2	503	485	10	-5	135	136	23	2	365	358	12	-3	297	318	9
-1	168	215	16	-4	309	265	13	3	155	138	17	-1	566	468	8
0	235	228	11	-3	1160	1168	8	4	148	126	21	0	841	852	6
2	369	358	11	-2	155	168	11	5	160	77	23	1	510	514	8
4	325	324	12	-1	810	577	6	K=	7	L=	3	2	956	1018	7
5	424	433	14	0	635	631	6	-7	180	158	27	3	479	498	8
8	162	98	20	1	1117	1154	6	-6	292	321	13	4	969	984	9
K=	7	L=	2	2	328	338	9	-4	317	342	12	K=	3	L=	4
-7	282	272	16	4	436	381	10	-3	161	187	24	-6	520	521	15
-6	146	184	23	5	444	450	12	-1	262	284	12	-4	493	452	11
-4	160	115	23	7	332	325	12	0	258	266	10	-3	687	635	9
-3	268	283	15	8	175	164	25	1	189	147	14	-2	576	624	9
-2	207	185	13	K=	3	L=	3	2	398	405	11	-1	467	445	8
0	341	338	11	-8	198	168	25	3	244	237	13	0	966	928	7
1	609	601	11	-7	519	520	15	4	891	871	12	1	504	455	8
3	447	474	14	-6	335	332	13	6	176	140	17	2	191	163	7
4	214	212	15	-4	539	507	11	K=	8	L=	3	3	260	241	10
K=	8	L=	2	-3	278	291	9	-4	192	227	24	4	656	685	10
-7	277	281	16	-1	307	254	8	-2	168	166	23	5	416	436	12
-5	192	199	18	0	1050	1042	6	0	363	369	11	6	477	504	14
-3	432	468	13	1	727	719	7	1	247	243	16	8	288	267	14
2	215	241	19	2	596	614	9	6	135	170	23	K=	4	L=	4
3	271	250	15	3	968	948	8	K=	9	L=	3	-7	371	386	14
5	511	515	13	4	727	754	9	-4	268	245	15	-5	257	264	15

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

-4	231	206	11	K= 11 L= 4	-1	443	497	9	-2	1952	1882	10
-3	340	301	11	-3 275 281 16	0	675	672	8	0	449	456	12
-1	284	285	9	0 268 236 15	1	372	361	10	4	182	165	20
0	974	968	8	K= 12 L= 4	2	595	596	9	6	514	528	18
1	1214	1248	7	0 142 72 23	4	348	326	11	8	457	425	20
2	825	856	8	K= 0 L= 5	5	537	525	12	K= 1 L= 6			
4	486	447	11	-7 397 395 18	8	201	196	19	-6	673	662	13
5	327	339	12	-5 428 499 21	K= 5 L= 5				-3	261	240	10
K= 5 L= 4				-3 1464 1462 11	-4	239	231	16	-2	465	465	8
-5	181	155	18	1 682 659 11	-3	776	742	11	-1	1038	1017	7
-4	450	408	13	3 160 220 11	-2	754	774	10	0	749	739	7
-3	1044	1080	10	5 841 787 13	-1	634	658	10	1	155	156	8
-2	548	592	10	7 191 176 19	0	805	804	8	2	1228	1217	7
-1	501	496	10	K= 1 L= 5	1	781	793	8	4	669	678	10
0	253	222	10	-9 177 92 29	6	247	240	16	6	288	302	14
1	236	269	11	-7 240 217 20	8	227	210	17	7	157	123	17
3	155	154	17	-6 199 202 22	K= 6 L= 5				K= 2 L= 6			
4	254	283	10	-4 437 433 12	-6	350	351	15	-6	353	327	15
5	224	228	14	-3 1745 1710 7	-4	236	273	17	-5	254	210	15
7	157	114	19	-2 545 519 10	-3	338	309	12	-4	144	157	20
8	188	172	25	-1 223 185 12	-2	242	267	13	-3	444	434	12
K= 6 L= 4				0 220 197 12	-1	309	242	13	-2	1046	1022	7
-7	280	276	14	1 1717 1697 6	0	264	282	10	-1	228	194	7
-6	351	358	13	2 741 720 7	1	603	601	11	1	1151	1104	7
-3	240	242	13	3 182 161 7	2	267	267	10	2	121	137	14
-1	244	237	11	4 177 144 15	3	212	216	13	4	523	512	10
0	659	700	10	5 181 199 18	4	392	388	13	5	306	305	8
1	994	1011	9	6 284 304 14	5	247	269	12	6	411	375	13
2	262	304	10	7 162 134 19	K= 7 L= 5				8	196	181	21
3	281	280	9	K= 2 L= 5	-3	172	141	23	K= 3 L= 6			
5	170	138	19	-7 578 571 16	-2	411	397	13	-7	346	290	15
6	151	158	21	-6 201 201 27	0	638	653	12	-6	550	522	14
K= 7 L= 4				-5 269 280 15	1	242	231	11	-3	322	289	12
-5	157	117	19	-4 129 196 20	2	526	541	12	-1	767	824	7
-4	148	112	21	-3 680 646 10	4	215	202	12	0	729	723	8
-3	405	396	13	0 902 877 7	6	192	197	16	1	1190	1155	8
0	236	248	11	1 1350 1298 7	K= 8 L= 5				2	1179	1169	8
1	219	221	12	2 461 460 8	-6	307	319	17	3	352	383	11
3	275	307	9	3 720 765 8	-4	239	233	16	4	674	709	10
4	248	270	16	4 454 457 11	0	163	122	19	5	463	456	12
5	522	550	13	5 1236 1223 9	2	593	566	13	6	181	118	17
7	213	197	21	7 203 205 13	4	564	579	12	K= 4 L= 6			
K= 8 L= 4				K= 3 L= 5	6	166	171	16	-8	182	78	30
-4	161	162	24	-4 181 161 17	K= 9 L= 5				-6	363	370	14
-1	155	154	17	-3 718 684 9	-4	196	176	20	-4	418	447	14
0	140	86	23	-2 214 262 12	-2	472	437	15	-3	642	675	10
1	824	825	11	0 480 476 8	0	503	523	14	-2	1364	1354	9
2	168	201	23	1 1690 1637 7	1	148	160	21	-1	148	162	17
3	430	441	15	2 419 386 9	2	160	158	19	0	497	505	9
5	269	273	15	3 402 429 10	K= 10 L= 5				2	353	346	11
K= 9 L= 4				4 321 290 12	-4	303	304	17	4	404	407	11
-5	220	222	21	5 162 204 20	-2	218	233	18	6	225	248	14
-3	625	655	15	8 146 113 22	4	175	165	23	7	159	155	20
-1	196	234	20	K= 4 L= 5	K= 11 L= 5				8	225	207	17
2	297	300	13	-7 433 402 13	-2	240	232	20	K= 5 L= 6			
3	172	172	15	-6 335 323 12	-1	140	89	22	-7	291	296	18
5	187	235	21	-5 162 175 19	0	233	200	17	-6	267	270	15
K= 10 L= 4				-4 371 423 12	K= 0 L= 6				-1	569	560	9
-1	250	250	16	-3 626 624 10	-6	590	612	22	0	422	413	10
1	411	400	14	-2 502 458 10	-4	1120	1107	13	1	494	509	10

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

2	257	247	10	7	168	142	16	1	252	245	12	6	352	336	11
5	236	240	13	K= 2 L= 7				2	519	518	12	8	146	137	18
K= 6 L= 6				-7	310	305	14	4	392	377	13	K= 4 L= 8			
-5	297	311	13	-3	473	479	11	6	212	242	16	-6	465	484	14
-3	825	841	13	-1	473	458	8	K= 8 L= 7				-5	204	207	23
-2	341	291	11	0	305	315	10	-2	392	410	13	-4	300	314	13
-1	368	370	12	1	1961	1952	7	0	471	494	14	-2	428	459	12
0	157	207	19	2	399	413	10	1	187	173	21	-1	433	448	12
1	463	457	11	3	514	526	10	2	533	511	12	1	416	426	11
3	172	155	18	5	228	228	11	5	160	126	23	2	537	589	10
4	163	158	19	6	252	220	12	K= 9 L= 7				3	201	219	13
5	443	441	12	K= 3 L= 7				-4	239	232	16	4	210	225	12
K= 7 L= 6				-7	318	324	16	-2	284	286	14	5	445	443	12
-7	236	266	22	-5	190	162	23	-1	285	316	14	6	160	116	23
0	406	374	13	-3	911	945	10	1	138	132	23	K= 5 L= 8			
1	891	874	10	-2	217	186	13	2	264	266	15	-5	300	326	13
2	366	345	11	-1	220	200	12	K= 10 L= 7				-4	364	350	14
3	506	491	13	1	386	360	10	-2	308	325	14	-3	753	726	12
5	310	307	13	2	212	234	12	0	195	142	22	-2	887	923	10
6	154	126	20	3	633	633	9	2	172	154	19	-1	409	385	13
K= 8 L= 6				5	740	733	11	K= 11 L= 7				1	464	487	11
-3	354	365	12	6	227	236	11	2	190	180	23	5	285	290	9
-2	177	166	25	K= 4 L= 7				K= 0 L= 8				6	196	206	13
-1	236	193	17	-6	201	118	27	-8	182	150	30	7	196	227	16
0	160	137	24	-3	510	516	13	-6	938	960	20	K= 6 L= 8			
1	413	396	13	-2	1350	1307	9	-4	201	186	18	-7	205	191	23
2	312	340	12	-1	275	308	9	0	227	217	16	-6	223	196	20
3	148	84	21	0	317	332	12	2	928	939	10	-5	239	228	16
4	172	145	18	1	970	981	8	4	406	392	14	-3	261	264	15
5	268	260	15	2	421	415	10	6	411	407	18	-2	258	231	15
K= 9 L= 6				4	296	294	10	K= 1 L= 8				0	507	536	13
-5	183	176	24	5	154	131	20	-6	294	281	18	1	480	446	12
-3	166	107	23	7	203	176	13	-4	358	400	12	2	258	265	12
-2	180	169	24	K= 5 L= 7				-2	1314	1313	8	3	312	322	12
1	390	381	13	-7	225	196	17	-1	244	249	11	4	215	215	12
3	172	179	23	-6	475	479	15	1	317	304	8	5	329	308	12
5	220	165	15	-5	303	316	15	2	345	343	11	6	233	242	17
K= 10 L= 6				-4	444	458	13	3	356	362	11	K= 7 L= 8			
-3	479	479	16	-3	475	526	14	5	250	223	10	-3	266	303	17
-1	240	236	19	-2	552	593	12	6	406	389	13	-2	247	282	16
K= 11 L= 6				-1	257	248	10	8	226	248	20	-1	532	543	13
1	246	241	16	1	327	336	12	K= 2 L= 8				1	507	492	13
3	208	167	15	2	342	343	11	-6	512	536	16	2	191	159	14
K= 0 L= 7				4	198	173	16	-2	209	159	13	5	201	193	15
-3	1033	1032	12	5	306	349	13	-1	251	243	10	K= 8 L= 8			
-1	332	386	11	6	323	319	12	0	687	713	8	-2	204	192	20
1	967	1005	9	7	245	200	11	1	210	199	12	-1	157	148	19
3	160	137	23	K= 6 L= 7				2	1565	1609	8	1	559	570	14
7	171	168	21	-3	441	499	15	3	231	233	11	3	312	321	12
K= 1 L= 7				-2	603	618	12	4	700	703	9	5	295	295	13
-7	447	463	14	-1	294	307	13	6	182	196	14	K= 9 L= 8			
-6	273	247	14	0	427	432	12	K= 3 L= 8				-5	179	182	26
-5	522	516	15	1	497	515	10	-3	451	423	11	-3	378	384	14
-3	1240	1215	8	2	496	495	12	-2	944	966	10	-1	281	297	14
-2	456	493	10	5	168	176	16	-1	201	201	13	4	188	196	21
0	887	867	7	6	173	208	23	0	682	688	9	K= 10 L= 8			
1	593	532	7	K= 7 L= 7				1	442	432	9	1	201	231	19
3	223	239	12	-6	300	274	15	2	538	559	10	K= 0 L= 9			
4	155	159	17	-3	171	144	26	4	281	307	9	-7	303	344	24
5	926	935	10	-2	278	290	14	5	154	175	20	-5	978	991	17

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

-3	951	960	13	-3	303	303	13	6	231	251	11	3	219	235	21
1	218	234	17	-2	723	719	13	K=	3	L=	10	K=	10	L=	10
3	250	282	15	0	278	243	11	-6	365	360	14	-3	188	219	25
5	669	670	16	1	160	126	23	-5	207	128	19	-1	190	170	23
7	378	339	19	2	210	208	20	-2	190	153	17	K=	0	L=	11
K=	1	L=	9	4	215	215	12	-1	326	311	12	-5	561	522	23
-7	315	290	16	5	209	182	13	0	260	251	12	-1	457	499	16
-3	397	416	13	6	407	379	14	1	311	274	10	3	839	875	13
-1	815	851	9	K=	7	L=	9	2	1221	1210	9	5	210	257	17
1	1296	1294	8	-6	168	118	23	3	346	373	11	K=	1	L=	11
2	133	100	12	-3	288	280	14	4	196	189	13	-5	596	604	15
3	469	505	11	-2	453	454	14	5	251	283	10	-3	262	284	15
4	267	297	10	-1	223	221	18	6	220	208	12	-2	385	402	11
5	469	410	11	0	418	405	14	K=	4	L=	10	-1	736	738	10
6	271	258	10	1	277	253	14	-5	334	299	16	0	172	145	15
7	192	191	14	2	767	725	12	-3	402	410	13	1	228	229	11
K=	2	L=	9	3	211	237	19	-2	659	657	12	2	416	373	11
-6	259	234	19	K=	8	L=	9	-1	359	376	12	3	278	288	9
-5	340	340	15	-2	420	420	14	1	353	367	11	4	496	508	10
-3	324	319	12	-1	281	294	14	3	166	186	16	5	379	384	12
-2	566	587	10	2	320	289	12	4	203	198	13	7	307	324	13
-1	359	395	11	4	213	193	14	6	219	248	12	K=	2	L=	11
0	264	260	10	K=	9	L=	9	7	155	127	17	-5	183	179	24
2	460	455	10	-2	278	278	14	K=	5	L=	10	-3	358	311	12
3	540	544	10	-1	220	200	22	-6	359	350	15	-1	926	944	9
4	145	177	21	0	174	159	26	-5	417	441	14	1	1031	1066	9
5	440	441	12	2	327	313	12	-4	277	295	16	2	422	455	12
6	264	224	10	5	181	156	18	-3	290	329	15	3	655	660	10
K=	3	L=	9	K=	10	L=	9	2	312	304	10	K=	3	L=	11
-5	191	179	29	-4	231	221	17	3	282	263	11	-5	433	427	15
-4	290	268	13	-2	265	285	17	4	227	217	15	-3	327	337	12
-3	187	163	14	K=	11	L=	9	5	382	392	12	-2	475	451	12
-2	543	558	11	-2	191	208	21	6	312	310	12	-1	766	781	10
-1	549	576	9	0	171	161	25	K=	6	L=	10	3	321	368	10
0	390	421	10	K=	0	L=	10	-5	239	222	20	4	134	105	20
1	1095	1106	8	-4	191	188	19	-3	337	376	16	5	245	237	11
2	721	726	9	-2	1283	1261	13	-2	494	499	14	7	210	170	12
3	449	479	10	0	191	187	19	-1	451	459	13	K=	4	L=	11
4	223	228	12	2	599	616	12	0	250	228	12	-6	216	211	27
K=	4	L=	9	6	424	508	17	1	284	282	14	-5	318	333	16
-7	207	196	24	8	210	200	17	2	281	265	14	-2	410	360	14
-6	338	342	15	K=	1	L=	10	4	172	171	19	-1	337	381	12
-5	403	402	14	-6	706	690	16	5	196	173	14	0	155	141	17
-3	659	620	12	-5	185	162	24	K=	7	L=	10	1	478	459	11
-2	457	437	11	-4	281	309	14	-5	187	201	21	2	579	580	11
-1	435	437	12	-3	472	493	12	1	523	514	12	3	348	320	11
3	390	386	11	-2	199	201	16	2	201	203	13	4	155	144	17
5	419	439	12	-1	452	487	11	3	422	397	12	K=	5	L=	11
6	400	388	13	0	299	270	10	4	155	137	17	-6	320	325	16
7	206	205	15	2	801	849	8	5	267	281	15	-5	419	430	14
K=	5	L=	9	4	377	411	12	K=	8	L=	10	-4	368	355	14
-6	211	212	22	6	385	380	13	-4	158	55	21	-3	223	234	17
-3	278	243	14	K=	2	L=	10	-3	219	251	21	-2	437	462	15
-2	499	525	13	-2	1320	1349	9	-1	504	501	14	-1	323	366	12
-1	250	238	12	-1	606	599	9	1	439	430	13	1	157	163	19
1	201	229	13	0	677	695	10	4	140	148	23	4	240	250	13
2	416	451	12	1	210	244	12	K=	9	L=	10	5	264	272	12
K=	6	L=	9	2	853	869	9	-5	281	276	18	6	356	367	11
-6	379	363	14	3	165	184	19	-3	171	124	26	7	219	207	12
-4	181	207	25	5	291	309	9	1	257	235	15	K=	6	L=	11

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

-6	269	259	22	6	137	146	19	7	174	204	18	2	342	362	11
-3	257	232	15	K=	4	L=	12	K=	3	L=	13	3	277	282	11
-1	188	210	22	-6	345	376	17	-5	335	353	16	4	424	449	12
2	507	493	13	-5	343	346	15	-1	515	508	13	6	365	384	12
3	364	342	14	-4	374	359	14	0	275	277	14	K=	2	L=	14
5	172	190	18	-2	224	235	14	1	477	492	14	-2	722	749	13
6	148	118	21	2	517	558	13	2	268	277	11	-1	441	428	13
K=	7	L=	11	3	268	264	11	3	490	533	12	0	690	697	12
-2	579	647	16	4	250	268	10	5	134	136	20	2	557	569	12
-1	291	288	13	5	279	268	11	K=	4	L=	13	K=	3	L=	14
3	154	107	22	6	338	323	12	-5	230	290	25	-6	231	219	22
4	210	198	12	7	166	115	16	-4	277	289	16	-5	329	310	16
6	210	186	12	K=	5	L=	12	-3	164	163	27	-4	403	414	13
K=	8	L=	11	-2	419	396	14	-2	425	418	14	-2	390	414	13
-2	326	338	14	-1	274	290	14	-1	551	524	13	2	300	308	13
0	427	472	13	2	272	283	14	1	157	133	19	3	190	208	17
1	205	158	15	6	165	153	19	2	229	225	13	6	214	224	12
2	522	522	15	K=	6	L=	12	3	166	151	16	K=	4	L=	14
3	160	49	23	-6	188	165	29	5	223	250	12	-2	260	288	15
K=	9	L=	11	-5	426	442	15	6	248	218	14	-1	283	288	14
-4	171	157	26	-3	296	290	15	K=	5	L=	13	0	258	245	16
-2	294	317	15	1	250	255	16	-6	224	258	27	1	180	189	23
1	183	177	24	3	481	505	13	-5	317	291	16	2	339	308	13
3	160	113	19	4	142	132	18	-4	183	123	25	3	349	375	11
K=	10	L=	11	5	288	296	14	0	210	208	19	4	105	117	16
2	236	220	17	6	140	134	23	2	406	416	13	K=	5	L=	14
K=	0	L=	12	K=	7	L=	12	3	409	390	13	-6	220	208	29
-6	521	563	21	-3	271	251	14	4	335	354	12	-5	308	288	17
-4	257	234	21	-2	195	213	23	5	182	175	20	-4	227	204	21
-2	182	205	20	-1	604	637	14	6	172	169	18	2	188	174	15
2	660	663	14	1	375	388	12	K=	6	L=	13	3	443	411	13
4	378	344	15	K=	8	L=	12	-5	246	211	19	4	324	300	12
6	558	578	16	-5	238	206	20	-4	225	206	21	5	222	245	14
K=	1	L=	12	-3	192	141	24	-2	288	295	14	6	258	251	15
-4	198	175	25	2	175	199	23	1	161	146	16	K=	6	L=	14
-3	247	260	19	3	218	253	18	4	203	195	13	-2	250	247	16
-2	904	912	11	K=	9	L=	12	5	163	123	20	-1	467	448	15
0	357	363	12	-3	179	156	27	K=	7	L=	13	0	209	220	19
2	810	826	10	-1	275	274	14	-2	168	159	26	1	184	187	17
3	226	202	12	1	206	140	13	0	415	380	12	2	300	289	13
6	233	212	11	2	182	122	17	1	204	163	15	3	294	275	13
K=	2	L=	12	K=	0	L=	13	2	426	419	12	4	160	108	23
-6	279	304	19	-5	449	483	20	3	177	169	15	K=	7	L=	14
-4	215	199	21	-1	663	672	17	K=	8	L=	13	-5	320	351	18
-3	250	236	16	5	441	440	17	-4	285	319	18	-3	207	202	19
-2	329	337	12	7	363	354	15	-2	425	417	13	-1	271	261	16
1	343	331	11	K=	1	L=	13	0	272	238	14	2	135	132	23
2	695	705	10	-5	381	411	14	3	140	128	23	3	260	242	15
3	478	474	12	-4	284	276	14	K=	9	L=	13	K=	8	L=	14
4	190	176	17	-1	453	449	13	0	157	150	25	-3	204	195	22
6	336	328	12	0	344	335	11	2	324	286	14	-1	487	491	16
K=	3	L=	12	1	353	360	11	K=	0	L=	14	1	248	235	16
-5	211	249	22	2	271	267	10	-2	358	370	15	3	181	166	25
-3	278	308	14	3	652	651	10	0	337	335	16	K=	9	L=	14
-2	957	964	11	5	205	165	13	2	531	548	17	2	164	152	27
-1	639	658	11	K=	2	L=	13	K=	1	L=	14	K=	0	L=	15
0	778	821	11	-5	458	487	15	-6	257	243	20	-5	424	391	22
1	429	430	12	-3	414	415	14	-4	414	430	16	1	473	459	19
2	449	467	12	-2	269	302	15	-2	332	327	12	3	877	902	15
3	203	185	13	-1	1231	1255	10	1	320	306	12	5	411	423	18

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

K= 1 L= 15	-2 484 496 15	-4 188 200 29	-3 264 282 28
-6 205 106 24	0 268 264 15	-2 219 223 18	1 218 197 25
-5 365 370 14	1 182 197 14	-1 366 371 14	3 411 438 22
-3 257 263 15	4 260 271 10	0 313 313 12	5 218 228 17
-1 779 810 12	6 182 194 14	1 212 204 19	K= 1 L= 19
1 187 186 14	K= 3 L= 16	2 220 244 18	-3 179 172 27
2 227 200 11	-2 340 340 13	4 144 89 20	-2 208 160 21
5 210 191 12	-1 339 353 13	K= 5 L= 17	-1 396 411 15
K= 2 L= 15	0 468 455 15	0 166 159 23	1 324 299 12
-5 339 333 15	2 181 136 17	2 348 345 11	3 216 218 14
-1 227 207 15	3 239 226 11	3 323 306 12	K= 2 L= 19
0 297 302 13	K= 4 L= 16	4 272 291 14	-5 263 273 22
1 223 256 17	-5 210 231 28	K= 6 L= 17	-3 273 269 19
2 259 272 12	-4 290 276 15	-1 284 277 16	3 258 245 10
3 328 332 13	-1 318 311 14	0 357 342 12	K= 3 L= 19
K= 3 L= 15	2 243 222 13	1 217 206 18	-1 317 327 14
-5 251 257 21	4 250 266 12	2 148 119 21	0 188 185 24
-4 272 270 19	K= 5 L= 16	K= 8 L= 17	1 174 150 26
-3 335 346 13	-3 156 109 21	-2 247 209 18	3 140 115 22
-2 250 259 16	-1 388 354 13	0 233 243 20	K= 4 L= 19
-1 735 738 13	0 278 263 14	K= 0 L= 18	-4 188 182 25
0 378 365 12	1 253 253 16	0 611 604 18	3 230 231 13
2 161 157 16	2 346 369 11	2 432 419 17	4 219 205 14
K= 4 L= 15	3 440 417 13	4 415 388 18	K= 5 L= 19
-5 323 315 16	4 167 191 19	K= 1 L= 18	-2 175 141 27
-1 205 239 19	K= 6 L= 16	-4 485 490 16	0 385 391 15
0 239 231 19	-5 213 220 29	0 287 307 14	1 223 226 17
1 223 224 17	-4 198 178 22	1 182 172 14	K= 7 L= 19
2 261 250 15	-3 185 101 18	4 269 269 10	0 212 194 19
3 469 454 12	0 265 265 15	K= 2 L= 18	K= 0 L= 20
4 259 264 12	1 191 148 19	-5 202 39 30	-4 242 278 30
5 172 194 18	3 227 234 20	-1 223 236 18	0 363 367 20
K= 5 L= 15	K= 7 L= 16	0 385 377 13	K= 1 L= 20
0 198 188 20	-1 334 303 13	4 221 232 14	-4 231 195 22
4 154 109 20	0 151 143 21	K= 3 L= 18	-3 173 128 26
5 140 124 22	3 135 168 23	-4 430 437 16	0 281 311 14
K= 6 L= 15	K= 8 L= 16	-3 201 210 22	2 288 303 14
0 251 258 16	-3 204 171 23	-1 254 238 15	4 291 280 13
2 371 366 14	-1 210 230 19	0 214 207 18	K= 2 L= 20
3 275 271 14	K= 0 L= 17	5 140 130 22	-4 354 350 16
4 269 230 11	-1 581 551 19	K= 4 L= 18	-2 188 175 24
K= 7 L= 15	1 284 295 19	-5 182 49 30	0 250 225 16
-4 309 274 17	3 227 234 16	0 362 377 12	K= 3 L= 20
-2 365 382 16	K= 1 L= 17	1 297 280 13	0 255 249 15
-1 271 252 18	-5 279 308 19	2 250 245 16	K= 4 L= 20
0 291 273 13	0 268 295 15	3 224 224 14	-4 227 214 19
K= 0 L= 16	1 191 216 16	4 187 216 17	-3 177 199 27
-4 432 429 21	3 532 526 12	K= 5 L= 18	K= 5 L= 20
2 242 255 23	5 242 222 11	-1 253 233 16	0 243 220 18
4 477 463 15	K= 2 L= 17	0 196 219 24	1 274 244 14
6 309 315 18	-5 284 277 19	K= 6 L= 18	2 171 171 24
K= 1 L= 16	-3 322 340 16	-1 224 242 22	K= 6 L= 20
-5 198 152 22	-1 517 539 15	0 154 119 20	-1 194 162 20
-2 199 212 22	K= 3 L= 17	1 284 284 14	0 188 174 22
-1 182 141 30	-5 274 287 19	3 238 231 16	K= 0 L= 21
0 633 604 12	-3 323 266 14	K= 7 L= 18	-1 348 313 16
2 375 385 12	3 344 348 13	-3 220 223 24	1 457 468 20
4 320 295 12	5 165 127 19	-1 268 228 17	K= 1 L= 21
K= 2 L= 16	K= 4 L= 17	0 140 99 23	-3 272 212 19
-4 687 656 16	-5 182 98 30	K= 0 L= 19	3 219 212 18

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

K=	2	L=	21	
1	220	223	18	
K=	3	L=	21	
-3	275	260	19	
2	181	111	18	
K=	4	L=	21	
-1	216	250	22	
1	236	238	17	
2	173	45	19	
K=	0	L=	22	
0	227	251	24	
2	277	278	20	
K=	1	L=	22	
0	296	279	15	
K=	3	L=	22	
0	196	174	21	
K=	4	L=	22	
0	175	170	27	
K=	1	L=	23	
1	358	322	12	

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

K= 0 L= 0	0 86 70 43	-6 123 95 25	-3 135 94 54
6 86 58 64	8 135 66 41	-4 77 10 35	-2 150 143 35
K= 1 L= 0	9 105 57 52	6 105 83 52	0 135 116 41
5 108 87 20	K= 3 L= 1	7 133 105 32	3 135 69 41
6 86 139 40	-8 113 14 38	9 154 115 29	4 121 111 61
7 124 73 32	-6 140 144 41	K= 2 L= 2	K= 12 L= 2
9 128 98 35	-2 61 27 61	-9 86 14 64	-1 61 25 91
K= 2 L= 0	3 109 28 25	-8 135 164 54	0 171 69 32
5 78 35 33	K= 4 L= 1	-5 61 28 61	1 86 15 64
7 109 77 41	6 137 13 29	3 114 13 23	K= 0 L= 3
9 61 69 91	8 109 84 37	7 112 146 34	-9 171 26 32
K= 3 L= 0	K= 5 L= 1	K= 3 L= 2	-5 121 156 30
9 86 17 64	-8 123 45 37	-3 102 104 20	9 160 260 46
K= 4 L= 0	-6 121 178 32	5 86 42 43	K= 1 L= 3
5 72 64 44	5 105 41 35	6 112 141 34	-8 94 26 45
6 61 34 61	6 105 62 29	7 61 88 61	-6 86 4 64
7 96 30 29	K= 6 L= 1	K= 4 L= 2	6 112 129 34
K= 5 L= 0	6 129 104 24	2 97 138 27	8 86 79 40
2 100 67 21	K= 7 L= 1	6 144 173 30	9 97 47 41
6 93 24 33	-7 171 19 43	K= 5 L= 2	K= 2 L= 3
8 98 129 27	-6 135 129 29	-8 135 110 54	-9 120 124 38
K= 6 L= 0	-3 124 68 32	-6 86 30 43	3 80 44 23
6 86 122 40	-2 112 104 29	-4 109 122 37	6 129 149 30
7 148 73 26	-1 121 26 30	5 72 11 44	9 166 196 31
8 77 64 52	1 86 37 43	6 61 42 61	K= 3 L= 3
K= 8 L= 0	2 148 107 37	8 121 82 45	-5 121 113 45
0 61 8 61	5 121 11 30	K= 6 L= 2	K= 4 L= 3
5 118 123 26	K= 8 L= 1	-8 160 88 34	-8 121 108 36
6 134 12 33	-7 102 46 50	-6 148 140 26	-6 148 70 30
K= 9 L= 0	-3 112 76 34	1 105 46 25	4 121 36 30
6 61 25 43	7 105 53 52	3 77 110 35	K= 5 L= 3
K= 10 L= 0	K= 9 L= 1	6 105 97 52	-1 105 119 35
0 148 141 37	-6 160 62 34	7 148 135 25	6 86 34 43
2 129 99 22	1 128 221 36	K= 7 L= 2	7 121 51 45
4 86 46 40	2 121 107 45	-1 135 70 41	8 123 27 25
5 119 4 27	3 105 30 52	2 115 144 27	K= 6 L= 3
K= 11 L= 0	4 124 105 32	5 144 144 29	-8 86 105 64
1 115 85 31	5 135 110 29	6 105 83 52	-7 61 88 61
2 102 75 26	6 121 87 30	7 86 94 64	-6 137 154 29
4 158 37 28	K= 10 L= 1	K= 8 L= 2	-5 146 180 27
K= 12 L= 0	-5 124 42 32	-1 61 93 61	-1 105 37 35
1 127 126 24	-2 105 59 52	1 121 124 34	6 134 161 30
K= 0 L= 1	-1 127 88 35	6 86 27 43	7 86 23 43
-9 105 87 52	1 146 155 37	K= 9 L= 2	K= 7 L= 3
-5 121 29 45	3 121 61 45	-6 86 13 64	-5 135 157 41
5 135 125 27	5 77 13 35	-2 77 14 35	-2 135 108 41
9 135 84 41	K= 11 L= 1	2 135 80 41	5 99 133 36
K= 1 L= 1	-3 77 155 52	4 86 9 43	K= 8 L= 3
-9 61 85 91	-1 134 119 30	5 121 54 45	-6 135 78 41
-8 136 71 34	1 105 133 52	6 61 4 61	-5 146 150 30
-7 121 34 30	2 105 52 52	K= 10 L= 2	-3 100 89 31
-6 105 80 52	4 94 110 30	-5 105 104 52	-1 135 49 41
3 61 55 30	K= 12 L= 1	-4 105 68 35	3 105 65 52
6 99 26 36	0 135 111 41	1 121 21 45	4 132 117 23
8 61 71 61	1 121 87 45	2 61 76 91	5 129 56 24
K= 2 L= 1	K= 0 L= 2	3 111 51 28	K= 9 L= 3
-9 155 157 34	-6 135 120 41	4 135 33 41	-6 148 173 49
-8 155 145 34	K= 1 L= 2	5 109 108 37	-5 94 34 45
-6 160 75 34	-9 105 19 70	K= 11 L= 2	-3 160 23 34
-4 105 59 35	-7 135 52 54	-4 153 89 29	-2 160 97 34

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

-1	124	16	32	4	94	59	30	-7	133	79	32	-8	125	11	39
2	129	187	30	7	121	104	45	-6	121	73	45	3	105	52	35
3	86	80	64	K=	7	L=	4	2	105	21	35	7	86	119	43
6	86	53	64	-7	153	187	44	3	114	11	23	K=	3	L=	6
K=	10	L=	3	-6	99	16	36	4	112	132	29	-8	154	184	38
-5	86	22	64	-1	86	65	43	7	121	115	32	-5	61	49	61
-3	105	124	52	6	61	69	43	K=	6	L=	5	-4	121	42	25
-1	121	63	32	K=	8	L=	4	-7	129	149	40	7	121	25	45
1	61	27	61	-6	94	67	45	-5	135	122	41	8	61	60	61
2	142	131	27	-5	114	81	34	6	61	119	61	K=	4	L=	6
3	112	61	34	-3	135	96	41	7	148	95	37	-7	105	112	70
5	72	75	44	-2	61	56	61	K=	7	L=	5	-5	137	109	29
K=	11	L=	3	4	86	49	40	-7	61	87	91	3	61	3	30
-4	135	167	54	6	61	6	61	-6	61	33	61	5	124	140	32
-2	146	94	27	K=	9	L=	4	-5	148	140	37	K=	5	L=	6
-1	97	78	41	-4	105	29	52	-4	86	104	64	-8	105	42	52
0	144	170	29	-2	148	76	25	3	97	99	41	-5	121	93	34
1	160	37	46	0	61	30	61	5	135	30	27	-4	121	85	28
2	91	136	43	1	86	121	45	7	105	36	35	-2	124	128	32
3	121	20	45	4	126	18	24	K=	8	L=	5	3	148	68	25
K=	12	L=	3	6	121	3	45	-5	148	66	37	4	77	43	35
-1	94	28	45	K=	10	L=	4	-3	61	8	61	6	61	46	61
1	121	61	30	-4	135	56	41	-2	121	130	45	7	86	18	43
K=	0	L=	4	-3	120	113	38	-1	132	149	23	8	134	28	30
-8	121	181	61	-2	153	128	29	1	126	32	24	K=	6	L=	6
6	148	77	37	0	86	64	64	3	105	5	29	-7	61	120	61
8	135	141	41	3	86	6	64	5	61	49	61	-6	105	51	52
K=	1	L=	4	4	135	36	41	K=	9	L=	5	-4	86	97	64
-9	121	12	61	K=	11	L=	4	-6	121	29	45	2	86	4	43
-8	182	20	40	-2	86	45	64	-5	121	36	30	7	150	162	26
7	61	14	61	-1	133	98	32	-3	148	70	37	K=	7	L=	6
9	142	5	27	2	61	17	91	3	86	106	40	-6	148	198	49
K=	2	L=	4	3	86	111	43	4	61	81	61	-5	105	33	52
-9	61	65	91	K=	12	L=	4	5	61	50	61	-4	61	45	61
-5	86	40	64	-1	97	66	41	K=	10	L=	5	-3	109	107	37
5	109	49	27	1	124	183	37	-5	86	33	40	-2	61	18	61
6	99	93	36	K=	1	L=	5	-3	148	102	37	-1	105	130	52
7	129	111	30	-8	121	27	45	-1	133	62	32	4	135	167	41
8	61	46	61	-5	121	4	30	0	86	48	64	7	61	7	61
K=	3	L=	4	8	134	131	30	1	121	28	45	K=	8	L=	6
-7	146	152	37	K=	2	L=	5	2	121	71	45	-6	121	3	61
-5	61	65	61	-9	121	80	61	3	61	20	61	-5	121	61	34
7	61	71	43	-8	61	41	61	K=	11	L=	5	6	121	33	45
K=	4	L=	4	-2	105	93	35	-3	152	102	29	K=	9	L=	6
-8	121	97	61	-1	77	131	35	1	158	184	28	-4	171	145	43
-6	153	145	27	6	86	69	43	2	105	58	52	-1	124	163	32
-2	121	107	30	8	121	44	45	3	112	65	34	0	105	31	52
3	61	28	61	K=	3	L=	5	K=	12	L=	5	2	132	98	23
6	86	10	43	-8	168	177	31	0	121	115	45	4	86	85	45
7	93	61	33	-7	120	43	38	K=	0	L=	6	K=	10	L=	6
8	135	157	37	-6	171	229	30	-8	86	16	64	-4	102	10	50
K=	5	L=	4	-5	135	89	41	K=	1	L=	6	-2	121	31	45
-8	121	36	45	6	148	57	37	-8	86	36	43	0	148	79	37
-7	145	181	33	7	133	74	32	-7	105	47	52	1	86	50	64
-6	148	133	26	K=	4	L=	5	-5	114	54	34	2	121	57	45
6	61	76	43	-8	97	71	41	-4	99	132	36	3	137	85	29
K=	6	L=	4	3	91	47	21	3	80	34	23	4	114	43	34
-8	153	110	29	6	86	121	36	5	121	15	30	K=	11	L=	6
-4	61	38	61	7	93	19	33	8	86	28	43	-1	128	138	43
-2	148	195	26	K=	5	L=	5	K=	2	L=	6	0	77	103	52

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

2	105	51	52	3	86	38	36	4	135	29	41	-4	166	127	31
K= 0 L= 7				4	148	142	37	6	61	25	61	3	86	71	43
-9	148	51	49	5	72	3	44	K= 8 L= 8				4	121	62	25
-7	148	162	49	K= 10 L= 7				-6	135	38	54	5	61	103	61
5	135	185	27	-4	128	87	43	-5	148	117	49	6	86	33	30
K= 1 L= 7				-3	153	38	37	-3	129	93	24	7	86	56	30
-8	150	110	35	-1	121	16	45	0	134	74	30	K= 6 L= 9			
-4	137	138	29	1	93	77	33	4	109	31	37	-7	148	56	49
2	91	154	21	3	61	55	61	6	105	37	52	-5	171	181	43
8	148	5	37	4	86	74	64	K= 9 L= 8				-1	129	51	24
K= 2 L= 7				K= 11 L= 7				-4	104	34	44	3	121	115	30
-6	160	25	34	-3	160	156	27	-2	61	14	61	7	61	108	61
-5	120	90	38	-2	119	108	29	0	121	69	34	K= 7 L= 9			
-4	121	69	45	-1	94	96	45	1	135	134	41	-5	140	51	41
-2	61	75	27	0	148	99	37	2	121	32	45	-4	160	24	34
7	77	91	35	1	160	121	34	3	124	3	32	4	148	82	37
8	124	13	32	K= 0 L= 8				5	114	150	34	5	105	23	35
K= 3 L= 7				-2	105	135	35	K= 10 L= 8				K= 8 L= 9			
-8	121	44	61	K= 1 L= 8				-3	135	79	54	-6	175	203	33
-6	151	210	39	-7	148	53	49	-2	86	6	64	-5	61	54	64
-4	105	48	52	-5	120	140	38	-1	136	77	23	-4	121	93	45
0	94	4	30	-3	105	98	35	0	105	29	52	-3	112	61	32
4	135	124	27	4	97	135	27	3	86	107	64	0	97	90	41
7	61	27	61	7	86	74	30	4	86	16	40	1	121	65	30
8	109	93	27	K= 2 L= 8				K= 11 L= 8				3	109	102	37
K= 4 L= 7				-8	151	98	39	-2	148	92	49	5	105	146	35
-8	154	141	29	-7	115	94	41	-1	121	163	32	K= 9 L= 9			
-7	135	67	54	-5	109	6	37	0	105	104	52	-5	148	80	49
-4	160	64	34	-3	117	104	26	1	148	144	49	1	114	61	34
3	109	45	27	5	109	64	27	2	135	45	41	4	61	78	61
6	126	150	24	8	61	26	61	K= 0 L= 9				K= 10 L= 9			
8	121	63	45	K= 3 L= 8				-1	86	175	43	-3	135	80	41
K= 5 L= 7				-8	104	14	44	K= 1 L= 9				2	135	22	27
0	123	22	25	-6	160	132	46	-8	61	4	91	3	134	71	30
3	121	78	30	-5	134	143	33	-6	109	14	49	K= 0 L= 10			
K= 6 L= 7				-4	135	10	41	-5	135	57	41	-8	160	82	46
-7	121	95	61	3	77	82	35	-4	121	60	25	-6	86	136	64
-6	148	17	37	7	114	71	23	-2	86	117	43	K= 1 L= 10			
-5	94	127	45	K= 4 L= 8				0	91	80	18	-8	171	188	54
3	109	100	27	-8	61	87	91	8	121	21	45	-7	148	68	62
4	111	64	28	-7	171	150	43	K= 2 L= 9				1	61	55	61
7	86	27	43	0	135	91	27	-7	140	90	41	3	114	132	23
K= 7 L= 7				7	105	115	52	1	61	13	61	8	135	42	27
-7	94	45	45	8	86	15	43	7	112	106	34	K= 2 L= 10			
-5	105	24	35	K= 5 L= 8				8	86	8	40	-8	97	73	54
-1	105	70	52	-8	148	26	49	K= 3 L= 9				-7	160	49	46
0	129	159	30	-6	148	164	49	-8	160	35	46	-6	148	77	49
3	61	48	61	0	135	108	27	-6	124	125	43	-5	148	85	37
5	118	167	26	2	148	113	25	5	105	61	52	-4	72	115	44
K= 8 L= 7				3	77	44	35	6	117	96	26	-3	144	108	29
-6	105	97	42	4	123	65	25	7	105	84	52	4	135	39	27
-5	123	1	25	K= 6 L= 8				8	86	7	43	8	160	79	34
-4	61	2	91	-4	121	180	45	K= 4 L= 9				K= 3 L= 10			
-3	112	112	34	-1	137	91	29	-4	109	205	37	-8	88	80	55
-1	134	50	30	K= 7 L= 8				1	97	11	27	-7	160	45	46
3	86	35	43	-7	105	31	52	2	109	73	27	-3	86	94	30
4	105	144	52	-6	148	12	49	4	99	129	36	K= 4 L= 10			
K= 9 L= 7				-5	135	153	38	K= 5 L= 9				-6	86	72	86
-5	105	38	52	-4	134	99	30	-7	121	95	61	-4	61	99	91
0	121	41	45	0	129	145	24	-5	155	150	35	0	121	88	23

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

2	121	63	25	0	105	77	35	-5	104	66	44	3	105	54	35
5	114	133	34	4	109	41	25	4	86	47	43	K=	1	L=	13
K=	5	L=	10	5	77	58	35	5	97	9	27	-7	180	93	32
-7	154	188	32	6	105	64	35	K=	2	L=	12	-6	165	146	35
-2	86	31	64	7	121	68	45	-8	61	67	91	-3	135	145	29
-1	61	78	43	K=	3	L=	11	-7	105	41	70	4	61	11	61
1	121	32	45	-8	134	5	43	-5	171	204	43	6	121	41	30
7	121	100	45	-7	129	44	40	-1	86	4	43	7	121	7	23
K=	6	L=	10	-6	160	88	46	0	61	99	61	K=	2	L=	13
-7	105	31	70	-4	80	112	46	5	86	73	43	-6	124	80	43
-6	127	65	35	0	123	122	25	7	121	63	45	-4	148	153	49
-4	170	215	29	1	86	63	43	K=	3	L=	12	0	109	77	25
3	142	167	27	2	114	146	23	-7	102	38	50	1	121	165	28
6	105	101	52	6	118	123	26	-6	105	17	70	2	105	113	52
K=	7	L=	10	K=	4	L=	11	-4	113	120	38	3	61	34	43
-6	148	69	49	-7	97	115	54	7	135	107	41	4	121	90	30
-4	105	9	52	-4	109	135	37	K=	4	L=	12	5	86	136	30
-3	135	113	54	-3	86	13	64	-7	148	67	37	6	94	7	30
-2	160	47	34	5	135	122	27	-3	105	18	70	K=	3	L=	13
-1	135	108	41	7	86	17	43	-1	86	105	40	-7	105	19	70
0	121	37	30	K=	5	L=	11	0	129	131	24	-2	148	33	37
6	121	78	45	-7	160	99	34	1	99	14	36	4	105	104	29
K=	8	L=	10	0	86	88	30	K=	5	L=	12	6	135	74	41
-6	135	42	54	2	86	121	40	-7	61	75	91	7	135	48	27
-5	147	41	28	3	86	34	43	-5	121	52	61	K=	4	L=	13
-2	150	59	26	K=	6	L=	11	0	114	134	34	-7	121	10	61
0	97	38	41	-7	74	19	62	1	112	104	34	-6	181	127	32
2	121	25	32	-4	160	55	34	3	61	90	43	0	160	95	34
3	86	69	64	0	126	172	24	5	94	5	30	4	121	97	45
5	86	45	43	1	148	58	37	K=	6	L=	12	K=	5	L=	13
K=	9	L=	10	4	135	93	27	-4	128	141	43	-7	109	100	49
-4	121	72	45	K=	7	L=	11	-2	125	22	39	-3	160	109	46
-2	112	138	40	-6	182	141	40	-1	86	18	64	-2	97	90	41
-1	137	87	29	-5	148	85	25	0	121	140	32	-1	138	97	24
0	112	92	34	-4	125	182	39	2	105	91	35	1	148	168	26
2	121	85	34	-3	61	109	91	K=	7	L=	12	K=	6	L=	13
4	61	38	61	0	121	118	45	-6	171	92	43	-6	137	75	48
K=	10	L=	10	1	137	57	29	-5	165	126	32	-3	137	80	38
-2	86	21	64	5	124	121	32	0	99	57	36	-1	137	135	29
0	105	3	37	K=	8	L=	11	2	135	180	41	0	134	93	30
1	160	122	34	-5	138	91	44	3	105	140	52	2	93	5	33
2	114	57	34	-3	72	48	44	4	121	61	45	3	136	102	23
3	135	23	41	-1	61	98	61	K=	8	L=	12	K=	7	L=	13
K=	11	L=	10	4	137	150	29	-4	171	116	32	-5	171	64	54
-1	86	7	64	5	100	52	31	-2	160	50	46	-4	121	83	61
K=	0	L=	11	K=	9	L=	11	0	121	46	45	-3	166	87	31
-7	201	228	46	0	86	49	64	1	135	88	41	-1	112	60	34
1	105	69	35	2	105	2	52	4	61	78	61	4	61	105	50
7	121	55	30	4	160	114	34	K=	9	L=	12	K=	8	L=	13
K=	1	L=	11	K=	10	L=	11	-4	105	113	42	-3	86	6	64
-8	135	105	54	-3	121	70	45	-2	99	3	36	-1	105	88	52
-7	121	58	61	-2	121	68	45	0	105	42	52	1	114	120	34
-6	61	72	91	0	137	56	29	3	134	105	30	4	129	87	24
6	99	117	36	1	86	2	43	K=	10	L=	12	K=	9	L=	13
K=	2	L=	11	K=	0	L=	12	-1	86	28	36	-3	109	98	41
-8	121	8	61	-8	121	177	76	0	86	23	40	-2	148	94	32
-7	182	38	40	0	61	45	61	1	61	65	61	1	61	77	61
-6	150	93	35	K=	1	L=	12	K=	0	L=	13	3	86	0	64
-4	105	100	52	-8	166	151	46	-3	160	140	34	K=	10	L=	13
-2	135	120	41	-6	121	23	61	1	105	58	35	0	86	55	64

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

K= 0 L= 14	-4 142 12 37	-6 105 7 70	-2 86 99 64
-6 148 120 49	-2 148 100 49	-4 121 4 61	0 97 97 41
4 148 88 25	3 86 54 43	-3 160 90 46	1 135 100 27
K= 1 L= 14	6 105 48 35	1 112 97 29	2 109 35 27
-7 105 20 70	K= 2 L= 15	3 86 27 43	3 105 23 35
-3 121 35 45	-7 86 56 64	5 148 111 37	4 61 37 61
0 99 97 36	-6 105 110 52	6 86 8 43	5 105 92 35
5 105 32 35	-4 171 166 54	K= 2 L= 16	K= 3 L= 17
7 114 86 34	-3 148 20 37	-6 148 164 44	-6 121 57 49
K= 2 L= 14	-2 135 58 41	-5 147 114 42	-4 171 189 33
-7 86 41 86	4 114 19 23	-3 145 127 33	-2 148 35 49
-5 160 152 46	5 61 72 61	2 86 20 43	-1 135 105 54
-4 142 160 37	6 124 137 32	5 61 3 61	0 121 8 45
1 135 150 41	K= 3 L= 15	K= 3 L= 16	2 123 4 25
3 97 7 27	1 86 104 40	-5 135 30 68	4 99 97 36
4 94 17 30	3 97 57 27	-4 136 49 34	K= 4 L= 17
6 86 38 43	4 105 18 35	-3 128 112 36	-3 160 99 46
K= 3 L= 14	5 121 103 45	1 61 91 61	3 112 84 34
-7 105 58 52	6 126 87 24	4 97 49 27	K= 5 L= 17
-3 160 170 28	K= 4 L= 15	5 97 24 27	-5 144 97 40
-1 153 164 29	-6 61 78 91	6 105 35 35	-4 155 150 42
1 112 1 29	-4 86 62 64	K= 4 L= 16	-3 135 7 54
4 94 126 30	-2 171 114 43	-6 152 70 35	-2 123 37 37
5 86 17 43	6 61 79 61	-3 148 76 37	-1 148 87 32
K= 4 L= 14	K= 5 L= 15	-2 86 25 64	1 120 166 38
-7 61 5 91	-5 182 172 50	0 86 23 64	K= 6 L= 17
-6 171 67 54	-4 176 143 33	3 86 107 43	-3 150 50 35
-5 121 52 61	-2 61 63 61	5 115 167 27	-2 86 168 45
-4 94 55 47	-1 146 178 27	K= 5 L= 16	3 61 47 61
-3 61 50 61	2 134 158 30	-5 121 79 61	4 86 36 43
5 61 43 61	3 86 10 36	-4 171 49 54	K= 7 L= 17
6 135 2 27	K= 6 L= 15	-2 148 98 37	-3 171 108 43
K= 5 L= 14	-4 152 169 38	5 109 11 25	-2 128 29 36
-3 86 14 64	-2 61 24 61	K= 6 L= 16	-1 86 1 64
-2 61 47 91	-1 61 13 61	-2 86 62 64	0 150 133 35
-1 97 6 41	5 86 67 43	-1 150 145 35	1 109 17 41
1 124 124 32	K= 7 L= 15	2 77 46 35	2 99 110 36
K= 6 L= 14	-5 148 86 39	4 128 107 25	3 86 51 43
-6 171 64 54	-3 135 95 54	K= 7 L= 16	K= 8 L= 17
-3 121 27 61	1 105 163 52	-3 61 88 64	-1 137 82 29
5 61 8 61	4 112 77 29	-2 115 98 41	1 128 12 25
K= 7 L= 14	K= 8 L= 15	1 150 204 35	K= 0 L= 18
-4 61 77 61	-4 179 173 39	2 86 94 64	-6 171 37 54
-2 136 19 34	-3 160 47 28	K= 8 L= 16	-2 171 181 32
0 144 105 29	-1 148 113 49	-2 105 17 52	K= 1 L= 18
K= 8 L= 14	0 148 138 37	0 94 35 45	-6 135 96 54
-4 172 159 30	1 115 148 41	2 61 90 50	-2 160 151 32
-2 155 73 34	2 135 195 32	K= 0 L= 17	-1 148 73 49
0 160 70 34	3 61 35 61	-5 171 114 32	2 124 121 32
2 86 11 64	K= 9 L= 15	5 86 116 43	3 61 13 43
K= 9 L= 14	-2 139 166 33	K= 1 L= 17	K= 2 L= 18
-3 146 96 37	-1 97 55 41	-6 191 4 38	-4 86 172 86
-2 77 13 52	0 166 188 31	-4 135 46 54	-3 102 154 50
-1 121 66 61	1 105 89 52	-3 105 175 70	1 121 47 30
0 105 48 52	K= 0 L= 16	-2 155 174 34	2 99 153 36
K= 0 L= 15	-6 86 142 86	-1 171 85 43	3 135 60 27
-7 86 126 86	-2 160 103 46	4 86 33 43	5 105 61 35
-3 135 17 54	0 148 89 37	K= 2 L= 17	K= 3 L= 18
-1 148 121 25	K= 1 L= 16	-6 171 67 34	-5 175 169 40
K= 1 L= 15	-7 142 75 42	-4 61 52 91	-2 94 98 45

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

1	102	58	31	1	86	8	64	K=	4	L=	21
2	128	133	25	2	97	149	41	0	148	197	62
4	124	135	32	K=	7	L=	19	K=	5	L=	21
K=	4	L=	18	-1	116	129	47	0	105	20	52
-4	105	47	52	K=	0	L=	20	1	105	37	52
-2	160	156	46	2	86	31	64	K=	0	L=	22
-1	135	65	27	4	148	165	37	-2	105	55	70
K=	5	L=	18	K=	1	L=	20	K=	1	L=	22
-4	148	162	39	-5	114	9	46	-3	86	98	67
-3	86	102	86	-2	160	82	46	-2	161	201	32
-2	97	94	41	-1	144	154	31	-1	104	47	44
1	148	61	37	1	124	91	32	1	148	97	32
2	86	2	64	3	129	86	30	2	61	76	61
3	133	97	32	K=	2	L=	20	K=	2	L=	22
4	155	148	26	-5	121	42	76	-2	121	39	61
K=	6	L=	18	-3	135	156	42	-1	86	16	64
-4	61	39	91	1	160	53	34	0	61	156	91
2	72	92	44	2	61	38	61	1	61	16	61
K=	7	L=	18	3	124	44	32	2	109	137	37
-2	61	100	91	4	121	107	45	K=	3	L=	22
1	86	28	64	K=	3	L=	20	-2	135	154	54
2	86	18	64	-4	105	72	70	-1	182	48	40
K=	0	L=	19	-3	94	62	45	1	105	34	52
-5	160	189	57	-2	105	103	52	K=	0	L=	23
K=	1	L=	19	-1	105	39	52	-1	135	95	29
-5	102	112	50	2	135	129	29	K=	1	L=	23
-4	105	57	70	3	121	97	45	-2	135	61	54
0	61	56	61	K=	4	L=	20	-1	148	170	39
2	121	45	45	-2	145	109	36	K=	2	L=	23
4	121	118	32	-1	175	184	33	0	135	53	29
K=	2	L=	19	0	162	195	28				
-4	149	116	40	1	128	102	36				
-2	61	45	91	3	148	113	37				
-1	141	6	32	K=	5	L=	20				
0	61	110	61	-2	61	17	61				
1	148	113	37	-1	160	124	57				
2	121	2	45	K=	6	L=	20				
4	128	97	25	-2	105	100	52				
K=	3	L=	19	1	94	50	45				
-5	182	88	36	K=	0	L=	21				
-4	146	132	46	-3	171	142	32				
-3	150	165	26	3	171	233	32				
-2	109	125	37	K=	1	L=	21				
2	86	39	43	-2	155	57	34				
4	77	33	35	-1	144	52	30				
K=	4	L=	19	0	160	6	34				
-2	128	125	35	1	109	93	37				
-1	145	72	33	2	105	59	37				
0	125	84	39	K=	2	L=	21				
1	123	121	37	-4	171	99	43				
2	114	48	34	-3	102	130	50				
K=	5	L=	19	-2	105	78	52				
-4	127	93	43	-1	145	174	40				
-3	86	58	86	0	131	102	34				
-1	178	215	32	2	148	74	37				
2	129	169	30	3	105	92	52				
3	129	61	30	K=	3	L=	21				
K=	6	L=	19	-2	121	72	61				
-3	167	177	31	1	148	78	37				
0	61	84	91	3	61	98	61				

APÊNDICE C

**LISTA DOS FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS E TABELA
DE COORDENADAS DOS ÁTOMOS DE HIDROGÊNIO**

Tabela C2: Coordenadas dos átomos de hidrogênio e respectivos fatores de temperatura isotrópicos (Å²)

Átomo	X/A	Y/B	Z/C	B _{iso}
H(12)	0.247(2)	0.188(2)	0.437(2)	7.9(8)
H(13)	0.110(2)	0.288(2)	0.530(2)	7.9(8)
H(14)	-0.170(2)	0.310(2)	0.440(2)	7.9(8)
H(15)	-0.299(2)	0.245(2)	0.276(2)	7.9(8)
H(16)	-0.122(2)	0.150(2)	0.207(2)	7.9(8)
H(22)	0.109(2)	-0.002(2)	0.047(2)	7.9(8)
H(23)	0.259(2)	-0.088(2)	-0.041(2)	7.9(8)
H(24)	0.543(2)	-0.111(2)	0.048(2)	7.9(8)
H(25)	0.677(2)	-0.048(2)	0.225(2)	7.9(8)
H(26)	0.527(2)	0.038(2)	0.313(2)	7.9(8)
H(31)	0.915(2)	0.031(2)	0.609(2)	7.9(8)
H(32)	1.057(2)	0.103(2)	0.763(2)	7.9(8)
H(33)	0.943(2)	0.204(2)	0.700(2)	7.9(8)
H(34)	0.686(2)	0.233(2)	0.662(2)	7.9(8)
H(35)	0.544(2)	0.161(2)	0.508(2)	7.9(8)
H(36)	0.658(2)	0.061(2)	0.481(2)	7.9(8)

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

K= 0 L= 0	7 389 379 17	K= 20 L= 0	-4 230 211 13
2 584 586 6	K= 9 L= 0	0 274 290 16	-3 220 217 10
8 601 646 16	1 372 517 18	3 213 247 21	-2 1463 1406 6
K= 1 L= 0	2 751 768 9	K= 21 L= 0	-1 2333 2305 5
1 772 787 4	3 919 950 9	3 393 390 19	0 642 619 4
2 309 289 12	4 351 317 15	K= 23 L= 0	1 745 724 7
3 797 845 7	5 389 399 17	1 279 304 18	2 334 356 13
4 735 793 9	6 637 636 15	2 292 279 18	3 784 770 8
K= 2 L= 0	8 188 163 20	K= 24 L= 0	6 434 456 19
0 1184 1295 3	K= 10 L= 0	2 239 295 21	7 458 438 18
1 1421 1429 4	0 440 440 13	K= 0 L= 1	8 289 282 15
2 504 500 9	2 1087 1100 9	-7 318 347 14	K= 5 L= 1
4 639 616 9	3 427 419 14	-5 428 442 14	-7 428 424 19
6 133 130 22	5 389 357 17	-3 474 506 9	-6 500 513 16
7 239 230 15	6 590 581 15	-1 1793 1796 4	-4 1181 1186 8
8 245 224 15	8 184 133 20	1 3698 3051 17	-2 1888 1860 6
K= 3 L= 0	K= 11 L= 0	5 153 185 19	-1 1767 1756 5
1 527 517 6	1 372 361 16	7 461 488 18	0 162 129 8
2 841 835 7	2 557 574 13	K= 1 L= 1	1 260 270 14
3 527 553 10	3 836 853 11	-5 664 694 10	2 706 695 8
4 1289 1299 7	4 307 289 14	-4 1307 1400 7	3 330 339 16
5 236 216 12	5 534 520 17	-3 1088 1151 7	4 476 473 14
K= 4 L= 0	K= 12 L= 0	-2 1040 1064 6	5 332 277 15
0 1319 1381 4	0 625 632 12	-1 230 204 10	6 479 482 17
1 982 985 5	1 498 520 15	0 144 149 4	K= 6 L= 1
2 510 511 9	2 602 644 13	1 842 863 4	-7 307 311 17
3 1225 1237 7	4 203 208 18	2 148 159 10	-6 463 456 17
4 486 479 12	5 635 615 15	3 422 438 10	-5 504 498 15
5 374 368 18	6 206 204 18	4 739 792 9	-4 359 356 16
7 171 165 21	7 574 588 17	5 357 366 16	-3 541 569 11
8 248 241 18	K= 13 L= 0	K= 2 L= 1	-2 906 922 7
K= 5 L= 0	1 887 879 11	-8 439 456 18	-1 188 192 12
1 782 763 7	4 624 628 14	-6 266 291 14	0 278 279 9
2 457 436 10	5 248 254 18	-5 581 580 11	1 904 880 7
3 1078 1103 7	6 453 450 19	-4 383 392 13	2 260 238 11
5 527 498 14	7 276 229 16	-3 848 856 7	3 668 648 10
K= 6 L= 0	K= 14 L= 0	-2 804 790 6	4 192 152 15
0 1038 1042 6	0 547 547 15	-1 853 800 4	5 503 457 15
1 862 867 7	1 477 527 17	0 2046 2041 12	7 511 490 17
2 1317 1361 6	6 210 223 17	1 507 490 6	K= 7 L= 1
3 559 575 11	7 391 399 15	3 666 658 9	-6 516 478 16
4 217 194 14	K= 15 L= 0	5 372 380 18	-5 730 738 12
6 586 602 15	1 325 329 18	8 678 695 14	-4 362 349 16
7 217 220 17	3 453 477 19	K= 3 L= 1	-3 1424 1419 7
8 223 193 20	5 634 638 16	-8 223 196 16	-2 1266 1288 7
K= 7 L= 0	K= 16 L= 0	-5 841 841 10	-1 192 181 11
1 330 313 13	0 692 673 14	-4 362 388 14	0 804 819 5
2 1620 1644 6	6 289 299 15	-3 1590 1583 6	1 359 392 14
3 415 403 12	K= 17 L= 0	-2 767 746 7	3 1148 1162 8
4 268 274 14	2 167 151 22	-1 702 700 5	5 617 600 13
5 220 210 17	3 248 257 18	0 360 326 4	K= 8 L= 1
6 489 500 17	4 829 817 14	1 362 339 8	-7 192 180 19
K= 8 L= 0	5 345 355 15	5 524 541 14	-6 664 668 14
0 274 199 13	K= 18 L= 0	6 395 391 17	-2 1470 1491 7
1 1028 1040 8	1 482 474 18	7 167 187 22	-1 618 595 10
2 251 264 12	5 266 308 19	K= 4 L= 1	0 171 177 13
3 488 479 12	K= 19 L= 0	-8 279 262 16	1 323 331 14
4 357 355 16	3 203 242 22	-7 402 376 20	2 1280 1269 7
5 447 425 16	4 677 679 16	-6 372 348 16	3 450 444 13
6 171 142 21	5 332 349 15	-5 268 271 11	5 368 358 16

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

6	807	780	13	3	861	857	12	K= 22 L= 1	-1	590	583	7
K= 9 L= 1				5	543	536	18	-3 242 272 21	0	414	411	6
-7 171 166 21				K= 14 L= 1				0 341 330 12	1	686	697	9
-5 542 553 15				-7 254 250 17				2 309 291 21	2	239	251	12
-4 257 245 11				-6 239 266 18				3 311 312 17	3	245	268	15
-3 510 517 12				-5 498 482 18				K= 23 L= 1	4	880	908	9
-2 836 827 9				-3 452 458 18				-3 381 404 19	5	404	419	18
-1 724 717 9				-1 251 278 15				3 455 507 21	6	332	348	18
0 658 704 7				0 840 811 8				K= 24 L= 1	K= 4 L= 2			
2 977 993 9				1 327 340 16				0 238 230 15	-8	276	289	16
3 795 786 10				2 658 663 15				K= 0 L= 2	-7	411	414	20
4 260 258 11				3 422 447 19				-8 750 760 14	-6	465	451	16
5 396 417 17				5 391 376 19				-6 489 486 15	-5	784	782	10
6 549 533 16				6 309 287 14				-4 284 287 16	-3	457	467	11
K= 10 L= 1				K= 15 L= 1				-2 528 512 8	-2	416	402	11
-7 500 499 18				-5 292 309 15				0 1850 1871 3	-1	1239	1175	6
-6 210 191 17				-4 505 516 17				2 527 437 8	0	501	488	6
-5 251 231 15				-1 245 243 18				4 158 165 14	1	206	185	11
-4 230 238 16				1 486 481 18				6 400 382 18	2	492	506	10
-3 279 277 16				2 527 535 18				8 900 907 12	3	404	390	13
-1 1232 1224 8				3 304 263 17				K= 1 L= 2	5	724	712	12
1 1009 1009 9				4 757 747 15				-8 192 176 19	6	248	229	15
3 425 461 16				6 251 251 18				-6 180 179 16	7	334	351	15
4 268 266 14				K= 16 L= 1				-5 703 743 10	8	368	371	16
5 260 230 14				-1 428 465 19				-4 1023 1094 8	K= 5 L= 2			
7 580 586 16				0 352 358 13				-3 927 984 7	-8	233	240	19
K= 11 L= 1				1 801 788 14				-2 930 929 6	-5	1045	1036	10
-6 580 560 15				3 233 225 19				-1 772 774 6	-3	1355	1355	7
-5 325 305 18				5 395 404 19				0 267 285 8	-2	206	217	11
-4 430 456 17				K= 17 L= 1				1 370 383 12	-1	637	612	8
-3 316 317 16				-5 271 269 16				2 434 447 12	0	1000	968	4
-2 845 852 10				-4 338 332 15				3 735 764 8	1	143	139	15
0 459 474 10				-3 257 259 17				4 898 943 8	2	423	442	12
1 849 833 10				0 195 225 23				5 804 846 10	3	638	679	10
2 850 825 10				1 425 419 19				6 282 304 13	5	965	945	11
3 314 327 14				3 589 581 17				K= 2 L= 2	6	294	311	15
4 666 666 13				4 649 619 17				-8 279 294 16	7	210	231	17
5 203 199 18				5 617 605 17				-7 800 796 12	8	223	241	20
6 359 345 20				K= 18 L= 1				-6 206 218 18	K= 6 L= 2			
7 271 230 16				0 912 886 9				-5 571 580 12	-8	260	256	17
K= 12 L= 1				2 494 469 19				-4 398 398 13	-7	242	263	15
-7 260 261 17				K= 19 L= 1				-3 314 308 14	-6	761	755	13
-6 683 675 14				-4 318 314 14				-2 734 722 7	-4	276	276	13
-5 430 439 19				-1 203 191 22				-1 1100 1025 5	-3	266	264	11
-4 302 268 15				1 468 423 20				0 448 405 5	-2	817	806	8
-3 213 270 14				2 304 315 14				1 562 562 9	-1	962	944	7
-2 311 367 17				3 510 572 20				2 432 387 12	0	530	476	6
-1 480 502 14				4 468 495 22				3 457 467 11	1	542	566	12
0 784 786 7				5 439 435 20				4 260 246 11	2	865	869	8
1 1022 1005 10				K= 20 L= 1				5 251 267 12	3	158	173	19
2 530 542 14				-1 366 378 18				6 309 323 14	5	239	228	15
3 307 304 17				0 167 196 23				7 678 683 14	6	740	734	14
6 362 334 14				1 457 442 21				8 304 309 14	7	353	379	17
7 294 306 15				K= 21 L= 1				K= 3 L= 2	8	336	329	13
K= 13 L= 1				-4 381 407 17				-7 271 262 16	K= 7 L= 2			
-5 555 542 16				-3 180 194 25				-6 314 309 14	-7	488	478	17
-3 349 345 17				1 444 445 20				-5 596 575 12	-6	377	349	18
0 233 266 16				2 304 288 14				-4 1784 1795 7	-5	223	240	16
1 362 385 18				3 257 255 20				-3 538 523 10	-4	563	573	12
2 387 404 17				4 503 574 22				-2 314 302 14	-3	524	519	11

Columns give values of H , 10 Fobs, 10 Fcalc & 10 Sigma(Fobs)															
-2	1513	1464	7	-3	635	613	13	0	766	723	11	-8	206	179	21
-1	1617	1581	6	-1	632	648	12	2	279	268	16	-6	385	395	15
0	245	254	8	0	462	474	10	3	276	289	19	-5	323	347	16
1	366	440	16	1	1028	1009	11	K= 21 L= 2				-4	402	411	15
2	751	761	10	2	477	473	17	-3	479	490	20	-3	788	788	8
3	372	356	16	3	776	759	13	-2	227	217	19	-1	349	347	13
4	551	512	13	4	681	671	14	-1	330	317	16	0	921	873	5
6	677	681	15	7	263	254	17	1	276	271	16	1	627	640	9
7	158	161	23	K= 13 L= 2				3	423	416	19	3	1093	1123	9
K= 8 L= 2				-6	257	278	14	4	184	91	28	4	396	406	17
-7	479	465	17	-4	538	550	16	K= 22 L= 2				5	868	917	12
-6	370	385	18	-2	501	537	15	-2	276	321	19	K= 4 L= 3			
-5	411	425	18	2	751	736	13	-1	409	405	22	-8	338	324	17
-4	460	439	14	3	327	294	16	0	440	411	14	-7	527	515	15
-3	302	297	15	4	590	606	16	1	449	487	21	-6	532	559	15
-2	1034	1008	8	5	153	155	24	K= 23 L= 2				-5	199	224	15
-1	961	959	8	6	163	197	23	-2	466	455	22	-4	442	432	13
1	263	336	14	7	239	219	18	2	318	324	16	-2	289	306	13
2	338	334	15	K= 14 L= 2				K= 24 L= 2				-1	554	537	9
3	427	446	15	-7	242	250	18	-1	327	302	20	0	998	966	5
4	420	429	17	-3	330	333	16	1	406	413	16	1	1249	1231	8
5	309	296	12	-2	511	516	16	K= 0 L= 3				2	398	404	15
7	570	536	17	-1	825	830	12	-7	766	797	12	3	220	207	13
K= 9 L= 2				0	1140	1139	7	-5	370	414	16	4	351	364	17
-6	461	471	18	1	1044	1025	11	-3	133	118	17	6	413	422	20
-5	332	327	18	2	396	391	19	-1	1124	1090	6	7	379	399	17
-3	364	391	16	4	176	177	25	1	1825	1488	6	8	239	235	18
-2	1145	1120	8	K= 15 L= 2				3	627	536	9	K= 5 L= 3			
-1	213	201	10	-5	334	337	20	5	541	534	14	-7	351	342	17
1	180	181	16	-3	381	415	17	7	309	304	14	-6	447	441	16
2	1150	1126	9	-2	239	310	15	K= 1 L= 3				-5	430	449	17
3	554	571	13	1	427	514	21	-6	188	227	20	-4	500	507	13
4	287	291	18	3	616	611	17	-5	479	518	14	-3	297	275	10
5	504	478	17	5	307	312	17	-4	833	872	9	-2	924	905	8
6	571	546	17	K= 16 L= 2				-3	260	261	14	1	1569	1580	7
K= 10 L= 2				-3	292	316	15	-2	420	439	10	2	1271	1247	8
-6	648	657	15	0	1346	1303	8	-1	972	966	6	4	1077	1079	10
-5	158	171	23	2	411	386	20	0	193	197	8	6	624	637	15
-3	418	454	14	3	230	240	19	1	167	162	13	7	245	242	15
-2	785	797	9	K= 17 L= 2				2	621	618	9	K= 6 L= 3			
0	601	633	7	-4	432	402	17	3	665	646	10	-8	210	157	17
1	188	187	16	2	314	307	14	4	1646	1678	8	-7	341	342	15
2	1074	1116	10	3	254	270	17	5	711	734	11	-6	213	233	17
3	733	706	12	4	618	614	18	6	254	252	14	-5	616	643	13
5	294	266	15	5	257	263	20	K= 2 L= 3				-4	210	207	14
6	601	599	16	K= 18 L= 2				-8	660	692	14	-3	276	270	13
K= 11 L= 2				-1	613	629	17	-7	302	323	15	-2	579	562	10
-5	398	395	17	1	1005	1001	13	-6	492	522	15	-1	764	752	8
-4	195	170	15	5	220	211	23	-5	543	565	12	1	236	259	12
-3	765	778	11	K= 19 L= 2				-3	343	341	13	2	881	882	10
-2	236	228	12	-4	450	412	20	-1	409	402	11	3	770	758	10
-1	612	618	11	-3	227	269	19	0	1984	1905	4	5	347	349	15
3	832	808	11	-2	158	165	23	1	307	279	14	6	489	487	18
4	381	364	17	2	357	344	16	2	789	818	8	7	364	352	14
5	325	314	16	3	389	394	17	3	266	273	14	K= 7 L= 3			
K= 12 L= 2				4	538	567	22	4	133	10	22	-5	770	749	11
-7	362	345	14	5	282	256	18	5	284	289	18	-3	979	962	9
-6	203	215	18	K= 20 L= 2				6	370	398	18	-2	420	401	12
-5	355	357	17	-3	227	254	19	8	404	428	18	-1	466	463	11
-4	199	183	18	-2	188	200	23	K= 3 L= 3				1	511	508	13

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

2	571	562	13	-3	596	561	14	4	282	266	21	K=	4	L=	4
3	1050	1054	10	-2	682	689	12	K=	20	L=	3	-8	263	274	17
4	251	232	15	-1	699	654	11	-1	606	598	17	-6	192	192	19
5	601	600	16	0	605	612	9	0	299	295	10	-5	520	527	14
6	547	572	17	1	379	375	17	1	316	354	16	-3	239	242	12
K=	8	L=	3	2	792	757	13	K=	21	L=	3	-1	779	790	8
-8	192	193	19	3	353	317	17	-4	530	535	19	0	1311	1289	5
-6	656	653	15	4	239	252	18	-2	482	488	21	1	983	1013	8
-5	171	181	21	6	248	272	18	K=	22	L=	3	2	1229	1292	10
-3	153	135	19	7	217	195	20	-2	233	253	22	3	711	738	11
-2	1047	1019	8	K=	13	L=	3	-1	217	183	20	4	457	447	18
-1	341	325	13	-6	171	190	21	0	485	474	15	K=	5	L=	4
0	377	392	9	-5	503	489	16	1	220	254	23	-5	351	347	15
1	400	367	17	-3	901	902	11	2	220	216	23	-3	316	324	14
2	840	874	11	-1	505	488	15	3	217	204	24	-1	765	753	9
3	220	214	17	0	382	395	11	K=	23	L=	3	0	433	407	8
6	678	648	15	1	287	298	15	0	179	174	25	1	347	345	17
7	230	237	19	3	498	491	19	K=	0	L=	4	2	483	473	17
K=	9	L=	3	5	338	324	15	-8	724	753	14	3	1109	1129	10
-7	176	145	21	6	195	216	23	-4	210	228	14	5	639	643	15
-6	396	406	19	K=	14	L=	3	-2	158	149	14	K=	6	L=	4
-5	251	277	15	-6	217	225	20	0	2456	2525	4	-8	299	278	15
-4	251	252	15	-5	336	333	15	2	830	876	9	-6	351	351	19
-3	530	546	12	-3	494	487	18	8	341	330	19	-4	171	159	17
-2	596	608	11	-2	355	352	14	K=	1	L=	4	-3	605	588	11
-1	366	351	14	-1	327	345	16	-7	138	110	21	-2	1420	1386	8
0	291	273	10	0	1110	1138	7	-5	248	246	12	-1	719	712	9
1	590	576	12	1	720	731	15	-4	554	567	12	0	733	726	6
2	239	254	15	2	239	268	18	-3	294	318	15	1	572	554	12
3	911	876	11	3	406	416	18	-2	180	198	12	2	936	958	11
4	263	245	14	5	400	396	18	-1	385	404	11	3	503	462	16
5	217	211	17	K=	15	L=	3	1	505	549	10	4	395	398	17
6	239	237	18	-6	206	159	21	2	263	260	17	5	334	311	15
7	395	389	17	-5	184	204	20	3	969	842	9	6	370	371	12
K=	10	L=	3	-4	790	788	14	4	900	843	10	7	279	273	16
-7	527	534	17	-3	302	318	15	5	468	457	16	K=	7	L=	4
-6	188	227	20	-2	524	521	15	K=	2	L=	4	-6	248	242	15
-5	349	340	19	2	321	322	16	-8	248	223	15	-4	206	172	14
-4	309	316	14	4	444	435	18	-7	445	435	16	-2	1956	1908	8
-3	171	167	17	K=	16	L=	3	-4	233	226	13	0	208	203	8
-1	869	868	9	-5	289	294	15	-3	153	156	14	1	680	650	12
0	253	236	10	-1	746	732	13	-2	299	320	12	2	582	570	15
1	732	739	12	0	286	277	11	-1	895	887	7	4	374	368	18
2	236	226	16	1	872	857	14	0	786	780	6	5	325	300	14
3	435	433	19	K=	17	L=	3	1	1960	1979	7	6	415	421	18
4	203	206	18	-5	351	371	19	2	304	307	12	7	398	370	20
7	599	591	17	-4	483	472	18	3	338	351	15	K=	8	L=	4
K=	11	L=	3	-3	557	514	17	4	510	527	14	-7	411	394	18
-7	257	299	17	0	201	220	16	5	192	197	19	-5	413	398	18
-6	289	301	13	4	263	263	20	K=	3	L=	4	-3	227	227	13
-5	195	169	19	5	347	330	15	-6	180	159	16	-2	667	634	10
-4	407	390	18	K=	18	L=	3	-5	420	412	16	-1	1015	1001	9
-3	223	227	13	-2	318	334	14	-4	747	752	10	0	161	151	11
-2	893	891	10	0	811	785	10	-3	304	282	14	1	818	818	11
-1	706	716	10	3	251	224	18	-2	550	552	9	3	501	502	18
2	731	749	13	K=	19	L=	3	0	330	345	9	4	309	309	14
4	379	376	19	-4	400	435	17	1	227	241	13	7	500	514	19
6	402	398	18	-3	555	577	19	2	940	977	11	K=	9	L=	4
K=	12	L=	3	-1	497	495	19	3	644	657	11	-7	230	235	16
-6	307	332	14	1	260	261	17	4	1176	1203	10	-6	217	235	17

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

-5	355	366	19	-3	689	687	14	-5	148	109	20	0	404	419	10
-4	302	323	15	-1	318	325	16	-4	323	329	14	1	236	267	16
-3	665	657	12	0	233	251	12	-3	442	451	13	3	703	715	16
-2	682	695	11	1	271	286	16	-2	523	511	11	5	192	205	23
-1	558	576	12	3	415	414	19	-1	220	221	10	7	192	223	23
0	240	234	10	5	489	440	21	0	1655	1687	5	K=	8	L=	5
2	396	395	19	6	188	165	27	1	611	612	11	-6	625	605	14
3	697	704	15	K=	16	L=	4	2	336	364	15	-5	171	189	21
4	236	221	19	-6	276	267	16	3	434	439	17	-4	133	161	22
6	400	427	17	-2	188	205	20	K=	3	L=	5	-3	525	501	14
K=	10	L=	4	0	590	576	11	-5	266	278	17	-2	959	949	9
-6	773	774	13	4	195	190	23	-4	163	162	18	-1	274	256	13
-4	143	119	20	5	318	308	18	-3	1430	1456	8	0	554	574	9
-3	266	259	14	K=	17	L=	4	-2	239	224	9	2	894	874	13
-2	465	463	14	-5	268	292	16	-1	968	978	8	3	404	394	18
-1	458	479	13	-4	794	775	15	1	294	292	15	5	180	196	25
0	341	334	10	-3	404	376	18	2	210	241	17	6	437	461	22
1	279	273	13	-2	251	236	15	3	398	395	18	K=	9	L=	5
2	777	762	14	0	297	287	17	4	195	197	19	-5	566	521	14
5	294	271	15	4	336	334	20	5	566	571	16	-4	203	178	18
6	377	375	18	5	389	368	21	K=	4	L=	5	-3	508	494	14
K=	11	L=	4	K=	18	L=	4	-4	171	152	17	-2	1066	1049	10
-6	233	232	16	-5	282	315	18	-3	203	195	14	-1	602	616	12
-5	554	534	16	-1	442	435	20	-2	199	209	11	1	304	287	14
-3	707	700	12	K=	19	L=	4	-1	1172	1145	8	2	738	744	16
-2	345	340	15	-4	580	581	19	0	757	763	6	3	349	338	21
-1	251	243	15	-3	461	395	21	1	953	965	9	4	254	256	17
0	309	292	10	-2	271	262	16	2	558	534	14	6	318	323	14
2	504	509	20	0	195	250	19	4	292	301	15	K=	10	L=	5
3	641	617	16	4	292	301	20	5	195	163	23	-7	355	373	14
5	488	480	20	K=	20	L=	4	6	325	311	14	-5	474	465	17
K=	12	L=	4	0	515	511	14	K=	5	L=	5	-4	383	345	19
-7	325	324	14	K=	21	L=	4	-7	413	387	18	-2	199	214	15
-6	327	323	16	-3	503	559	19	-4	482	498	15	-1	710	730	11
-5	455	424	18	-1	248	249	18	-2	1015	1010	9	1	393	383	19
-2	307	308	17	0	226	246	16	-1	587	577	10	2	651	621	17
-1	497	507	15	3	199	183	26	0	160	153	11	3	383	394	19
0	338	328	10	K=	22	L=	4	1	284	281	13	K=	11	L=	5
1	418	412	21	-1	321	319	18	2	640	626	15	-6	347	346	19
2	469	480	22	0	164	146	24	6	347	360	13	-5	163	153	23
3	343	324	15	1	242	220	21	K=	6	L=	5	-4	472	483	17
5	321	328	14	K=	0	L=	5	-7	341	300	17	-3	289	300	13
K=	13	L=	4	-7	495	508	15	-6	274	284	16	-2	623	588	13
-6	254	234	17	-5	321	355	16	-5	287	277	15	0	174	188	13
-4	738	701	13	-1	1078	1084	7	-4	294	297	15	1	797	769	14
-2	521	526	15	1	1916	1967	7	-3	524	532	14	2	230	264	22
-1	799	741	11	K=	1	L=	5	-1	1270	1228	8	3	316	346	21
1	318	323	14	-5	282	265	16	0	460	466	9	4	483	475	21
4	518	502	20	-4	1152	1166	9	1	531	556	14	6	372	371	20
6	389	368	21	-3	855	855	9	2	287	290	18	K=	12	L=	5
K=	14	L=	4	-2	420	436	12	3	654	649	16	-6	479	502	18
-5	199	193	18	-1	347	355	15	4	242	250	18	-4	345	337	19
-4	347	366	17	0	394	398	9	7	338	338	17	-2	195	219	19
-1	532	503	15	1	323	305	14	K=	7	L=	5	-1	422	404	16
0	517	524	12	2	188	186	16	-6	227	222	16	0	528	520	11
1	594	582	17	3	330	301	18	-5	404	392	18	1	415	409	19
6	334	315	15	4	589	496	14	-4	263	275	14	2	391	388	17
K=	15	L=	4	5	332	282	15	-3	581	594	13	3	294	305	17
-5	457	489	19	K=	2	L=	5	-2	271	274	14	6	309	308	17
-4	282	276	16	-8	297	278	15	-1	852	853	9	K=	13	L=	5

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

-5	472	462	17	-2	299	321	15	-3	357	368	16	2	413	419	21
-3	457	399	16	-1	325	329	14	-2	952	940	10	4	627	630	20
1	184	138	24	1	138	127	21	-1	635	624	12	K= 14 L= 6			
2	503	489	22	4	497	410	16	0	235	209	11	-4	210	200	17
3	630	605	19	5	525	463	15	2	415	405	19	-3	287	292	13
5	534	548	21	6	268	218	16	4	274	261	19	-2	336	337	17
K= 14 L= 5				K= 2 L= 6				6	480	526	20	0	247	235	14
-6	327	352	16	-7	379	379	17	K= 8 L= 6				1	605	605	18
-5	439	427	18	-5	505	502	16	-7	318	324	16	2	343	346	17
-1	223	227	16	-2	158	156	19	-5	444	436	17	K= 15 L= 6			
0	284	273	10	-1	580	590	11	-4	227	196	16	-5	217	221	20
1	383	406	19	0	240	247	9	-2	299	312	15	-3	257	274	14
2	513	471	21	1	557	573	13	-1	881	880	10	-1	233	226	16
5	299	299	20	4	343	360	13	0	275	265	8	1	171	152	26
K= 15 L= 5				6	199	189	18	1	557	574	16	3	400	387	22
-5	233	236	19	7	284	308	16	3	442	406	22	4	289	261	20
-4	554	541	16	K= 3 L= 6				6	206	181	21	K= 16 L= 6			
0	203	157	18	-7	415	408	19	K= 9 L= 6				-3	263	261	14
1	309	307	17	-6	279	244	16	-6	297	291	15	-1	239	237	15
4	809	819	17	-5	184	187	20	-5	260	222	14	0	679	669	11
5	245	263	21	-4	904	899	11	-3	409	408	18	1	220	224	20
K= 16 L= 5				-3	239	226	12	-2	792	773	11	2	480	437	21
-5	257	268	17	-2	794	820	10	-1	188	193	16	K= 17 L= 6			
-2	180	197	20	-1	299	299	15	0	447	407	11	-4	393	373	19
-1	203	222	18	0	244	248	9	1	276	275	16	-1	260	254	14
0	186	100	20	1	279	279	16	3	398	372	20	K= 18 L= 6			
1	543	541	20	3	167	123	26	4	289	262	18	-1	289	311	15
3	239	202	21	4	525	505	17	5	227	251	19	1	741	719	17
K= 17 L= 5				6	366	354	20	K= 10 L= 6				K= 19 L= 6			
-5	287	294	15	K= 4 L= 6				-6	551	553	17	0	220	190	21
-4	395	378	19	-7	282	269	16	-2	494	515	16	2	359	349	20
-3	381	363	19	-6	513	491	16	0	564	563	10	K= 20 L= 6			
0	155	121	21	-5	461	456	16	1	206	197	21	0	478	519	15
3	251	258	20	-2	500	505	13	2	680	688	17	K= 0 L= 7			
4	347	345	19	0	646	650	8	5	233	251	19	-7	607	603	16
K= 18 L= 5				2	299	298	15	6	248	235	21	-5	437	432	17
0	522	519	13	5	334	336	18	K= 11 L= 6				-1	210	218	14
2	195	176	26	7	251	260	18	-5	396	418	17	1	740	740	12
K= 19 L= 5				K= 5 L= 6				-3	507	499	16	5	192	201	19
-4	260	259	17	-6	321	274	18	-1	439	452	17	K= 1 L= 7			
-3	341	350	17	-5	603	610	15	0	321	315	12	-5	268	287	16
-1	245	214	15	-3	877	865	10	2	497	493	21	-4	840	858	11
3	242	229	24	-2	192	179	15	3	706	680	19	-3	494	512	15
K= 20 L= 5				-1	570	571	12	5	279	287	18	-2	158	160	19
-1	220	235	20	0	830	821	7	K= 12 L= 6				-1	206	202	14
1	435	424	22	2	287	291	15	-6	199	211	22	2	260	245	14
K= 21 L= 5				3	316	314	19	-5	366	364	18	4	1136	1010	11
-2	192	209	23	5	316	313	16	-4	188	196	20	5	520	474	16
K= 22 L= 5				K= 6 L= 6				-3	242	239	15	6	299	296	12
0	196	187	22	-6	510	500	16	-1	372	372	16	K= 2 L= 7			
K= 0 L= 6				-2	432	415	15	0	344	339	11	-7	227	201	16
-6	406	401	18	-1	778	801	10	1	521	505	20	-6	422	396	19
-4	510	515	14	0	403	390	11	2	497	477	22	-5	180	189	20
-2	257	271	11	2	299	344	20	3	428	440	19	-4	307	306	17
0	1213	1222	6	5	383	371	19	4	233	255	22	-2	171	143	17
6	217	172	17	6	406	422	20	K= 13 L= 6				0	479	484	11
K= 1 L= 6				K= 7 L= 6				-4	385	399	17	2	357	377	16
-5	492	519	16	-7	210	225	17	-2	236	219	16	4	251	232	18
-4	895	909	11	-5	233	215	16	-1	206	201	18	6	276	292	19
-3	1258	1275	9	-4	385	351	15	1	508	553	20	K= 3 L= 7			

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

-5	406	386	18	-2	514	527	14	2	614	608	14	3	488	446	23
-4	230	224	16	-1	567	568	14	4	171	136	26	4	217	120	27
-3	528	547	15	3	474	493	22	K= 1 L= 8				K= 9 L= 8			
1	158	179	23	4	192	158	27	-4	330	320	16	-5	309	308	14
2	332	330	13	K= 10 L= 7				-3	416	421	18	-3	153	139	19
3	375	397	20	-5	330	305	16	0	143	154	22	-2	254	262	14
4	245	244	18	-1	612	614	13	1	223	206	16	-1	444	468	17
5	750	775	15	1	553	512	17	3	510	562	16	2	279	293	16
6	192	180	23	3	458	456	21	4	543	509	19	3	387	409	19
K= 4 L= 7				4	263	269	20	5	689	703	14	K= 10 L= 8			
-7	396	392	19	K= 11 L= 7				K= 2 L= 8				-1	338	375	17
-6	316	323	14	-4	254	230	14	-1	276	278	13	0	379	392	13
-5	210	241	17	-3	318	332	14	0	250	244	10	2	488	502	21
-4	351	377	17	-2	555	553	15	1	844	871	12	K= 11 L= 8			
-1	455	453	15	-1	387	394	15	3	395	423	19	-5	233	232	19
0	192	206	12	0	128	32	21	K= 3 L= 8				-4	167	122	22
1	307	307	17	2	309	319	17	-5	263	248	17	-3	430	456	17
3	210	251	24	4	341	357	17	-4	349	351	17	-2	398	424	18
6	279	281	16	K= 12 L= 7				1	416	386	18	-1	158	146	19
K= 5 L= 7				-3	263	267	14	2	461	456	19	0	488	483	13
-6	268	262	16	-2	377	390	18	3	233	227	19	3	377	373	16
-5	268	274	14	-1	364	366	16	4	551	580	21	K= 12 L= 8			
-4	592	584	14	0	468	478	13	K= 4 L= 8				0	335	343	11
-2	571	573	13	1	297	311	15	-6	299	300	15	1	260	278	17
-1	327	348	16	2	440	413	20	-5	242	262	15	K= 13 L= 8			
1	416	403	19	K= 13 L= 7				-3	163	149	18	-4	554	543	16
2	217	238	20	-5	327	327	16	-1	223	209	16	-2	612	634	16
4	483	432	21	-3	619	612	14	0	515	507	12	-1	260	261	14
6	396	405	19	-1	287	293	15	1	465	470	19	K= 14 L= 8			
K= 6 L= 7				0	305	310	11	2	668	683	15	-2	233	240	16
-6	347	338	17	3	385	379	21	3	383	381	17	-1	450	416	18
-5	575	575	15	K= 14 L= 7				K= 5 L= 8				1	271	286	19
-4	227	220	16	-5	167	159	22	-5	359	356	18	K= 15 L= 8			
-2	341	341	17	-3	242	258	15	-3	343	344	17	-3	589	563	15
-1	282	316	16	-1	176	155	21	-1	466	460	16	-1	316	323	16
0	241	239	10	0	467	458	13	2	427	445	19	K= 16 L= 8			
1	260	275	17	1	413	407	20	3	599	604	18	0	437	412	14
2	551	546	17	2	309	292	17	5	366	350	18	K= 0 L= 9			
3	271	275	19	3	398	372	18	K= 6 L= 8				-1	416	392	18
5	184	202	24	K= 15 L= 7				-6	409	385	18	1	1022	1046	12
K= 7 L= 7				-4	527	488	17	-4	210	205	17	K= 1 L= 9			
-5	449	435	18	-2	413	382	18	-2	385	382	19	-4	341	330	17
-3	245	233	15	0	296	292	11	-1	292	310	18	-3	404	420	20
-2	471	503	16	K= 16 L= 7				0	452	453	12	-2	311	325	12
-1	357	376	16	-2	294	286	15	1	368	333	18	0	299	316	11
2	553	558	19	-1	423	431	17	2	503	528	19	2	213	212	17
3	520	527	23	0	253	261	11	4	180	163	29	4	355	414	17
5	351	333	19	1	645	652	18	K= 7 L= 8				K= 2 L= 9			
K= 8 L= 7				K= 17 L= 7				-2	570	557	14	-3	153	169	24
-6	525	491	17	-3	444	400	20	-1	251	243	15	0	840	847	9
-3	343	341	17	-2	239	250	18	0	202	195	14	1	299	316	17
-2	345	365	17	-1	171	196	21	1	343	376	19	2	398	369	17
-1	299	293	15	K= 18 L= 7				2	282	263	16	K= 3 L= 9			
0	384	369	13	0	791	768	11	4	364	385	18	-3	616	599	14
2	702	701	16	K= 19 L= 7				K= 8 L= 8				-1	400	432	17
3	276	280	21	-1	260	259	17	-5	284	282	16	3	341	351	19
K= 9 L= 7				K= 0 L= 8				-4	180	165	16	K= 4 L= 9			
-5	195	186	19	-6	158	158	23	-2	192	196	19	-5	163	146	23
-4	195	212	19	-4	217	210	17	-1	596	618	14	-2	309	321	17
-3	153	128	19	0	597	592	10	1	437	439	20	-1	393	405	17

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

0	479	481	12	1	370	410	18
1	594	633	17	K= 3	L= 10		
2	323	330	16	-4	486	475	18
K= 5	L= 9			-2	629	618	15
-4	230	237	16	0	264	270	11
-2	596	605	14	1	158	89	23
0	254	261	9	K= 4	L= 10		
2	334	362	15	0	506	508	13
4	260	252	23	1	297	305	15
K= 6	L= 9			2	251	262	18
-5	257	257	14	K= 5	L= 10		
-3	180	174	16	-3	416	376	19
-1	543	570	15	-1	415	439	19
0	362	357	9	0	331	332	12
1	539	525	13	K= 6	L= 10		
2	269	285	12	-2	192	210	19
3	419	433	15	-1	379	385	17
4	260	262	21	0	270	272	11
K= 7	L= 9			2	349	350	15
-1	538	537	15	K= 7	L= 10		
0	191	169	11	-2	422	420	19
3	415	433	14	-1	323	301	18
K= 8	L= 9			2	245	253	18
-3	304	304	14	K= 8	L= 10		
-2	254	230	14	-1	351	337	19
0	402	380	11	0	156	141	21
2	527	552	13	K= 9	L= 10		
3	245	244	21	-2	260	281	14
K= 9	L= 9			-1	195	208	19
-3	199	219	18	K= 10	L= 10		
-2	427	408	17	0	259	249	12
-1	184	169	16	K= 1	L= 11		
2	321	338	16	0	183	157	17
3	195	138	26	K= 2	L= 11		
K= 10	L= 9			0	222	243	14
-2	263	265	14	K= 3	L= 11		
-1	245	259	15	-1	153	197	24
1	233	238	19	0	171	180	20
3	230	258	26				
K= 11	L= 9						
-2	449	424	16				
-1	341	365	15				
K= 12	L= 9						
-2	203	163	18				
-1	282	291	13				
0	183	175	15				
K= 13	L= 9						
-1	206	212	18				
K= 14	L= 9						
0	233	233	13				
K= 0	L= 10						
-4	294	278	15				
0	590	582	12				
K= 1	L= 10						
-4	355	345	14				
-3	675	661	15				
-2	389	391	19				
-1	341	331	15				
K= 2	L= 10						
-1	411	378	16				

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

K= 0 L= 0	K= 2 L= 1	-2 94 108 63	8 38 108 96
4 133 175 33	-7 66 113 66	2 38 66 77	K= 8 L= 2
K= 1 L= 0	2 101 51 36	4 38 57 77	-8 86 48 60
6 138 127 43	6 101 126 58	K= 17 L= 1	0 108 93 34
8 148 90 25	7 101 194 58	-6 101 57 65	6 153 119 48
K= 3 L= 0	K= 3 L= 1	-1 108 185 61	8 115 59 57
7 94 115 55	-7 108 150 54	K= 18 L= 1	K= 9 L= 2
K= 4 L= 0	-6 66 67 66	-6 108 153 61	-4 133 139 39
6 143 121 41	2 121 101 30	-3 38 201 96	0 86 89 43
K= 5 L= 0	3 66 92 44	-2 121 22 55	7 153 124 43
6 143 103 41	4 54 42 54	-1 108 28 61	K= 10 L= 2
7 115 123 32	8 143 97 26	1 54 14 95	-8 176 153 42
8 167 15 40	K= 4 L= 1	3 38 161 115	-7 167 152 40
K= 7 L= 0	4 121 125 36	4 77 40 77	-4 86 34 51
7 108 85 54	5 54 152 68	K= 19 L= 1	-1 54 44 54
8 121 33 48	K= 5 L= 1	-5 133 155 55	4 54 55 68
K= 9 L= 0	-3 86 106 43	-3 108 143 61	7 77 28 77
7 108 142 54	7 127 103 29	-2 94 9 63	K= 11 L= 2
K= 10 L= 0	K= 6 L= 1	K= 20 L= 1	-6 54 50 81
7 163 135 41	6 127 37 52	-5 77 81 77	1 108 107 47
K= 12 L= 0	8 101 178 58	2 153 84 48	2 158 185 37
3 138 200 43	K= 7 L= 1	3 38 153 96	6 121 89 55
K= 14 L= 0	-8 86 83 69	4 133 95 55	7 163 111 27
2 66 40 66	4 115 137 45	5 163 204 32	K= 12 L= 2
4 127 180 52	6 171 111 39	K= 21 L= 1	-2 38 57 77
5 153 35 43	8 121 137 55	-2 38 123 96	K= 13 L= 2
K= 15 L= 0	K= 8 L= 1	-1 101 81 65	-7 66 94 44
2 94 98 63	-8 148 165 45	K= 22 L= 1	-5 153 39 38
4 158 188 46	-5 115 106 26	-1 138 104 48	-3 133 99 44
6 127 64 52	-4 101 67 43	K= 23 L= 1	-1 94 178 55
K= 16 L= 0	-3 38 132 77	-2 38 45 96	1 143 392 51
2 158 161 42	8 153 140 43	-1 101 135 65	K= 14 L= 2
3 66 61 77	K= 9 L= 1	0 38 20 96	-6 127 148 52
K= 17 L= 0	-8 158 28 42	1 94 138 70	-5 86 11 60
1 54 18 81	-6 86 9 60	2 148 189 30	5 121 146 30
6 66 169 88	1 133 154 33	K= 24 L= 1	6 158 139 46
K= 18 L= 0	7 115 91 32	-1 158 160 28	7 115 118 57
2 108 41 34	8 94 157 63	1 127 212 64	K= 15 L= 2
3 171 131 43	K= 10 L= 1	K= 1 L= 2	-4 133 150 50
K= 19 L= 0	0 115 95 38	-7 121 190 48	2 66 167 77
2 115 178 57	6 77 12 67	7 127 155 46	4 101 89 65
K= 20 L= 0	K= 11 L= 1	8 143 75 46	6 54 38 81
2 94 209 63	-7 148 82 45	K= 3 L= 2	K= 16 L= 2
5 180 215 49	K= 12 L= 1	-8 115 97 32	-5 171 165 43
K= 21 L= 0	5 143 43 26	7 77 88 67	-4 86 110 60
1 148 145 25	K= 13 L= 1	8 101 27 58	-2 86 215 69
2 148 129 49	-7 176 127 42	K= 4 L= 2	4 115 12 57
4 138 150 58	4 54 46 81	-4 86 14 43	5 86 112 69
K= 22 L= 0	K= 14 L= 1	4 115 148 45	K= 17 L= 2
0 176 177 42	-4 121 36 48	K= 5 L= 2	-6 163 63 41
3 54 3 95	-2 94 90 55	-7 108 57 54	-5 38 108 96
4 121 32 61	4 77 12 67	-6 138 131 43	-2 153 216 48
K= 23 L= 0	7 138 54 53	-4 133 44 33	-1 148 126 45
3 180 14 45	K= 15 L= 1	4 94 13 47	1 54 44 81
K= 24 L= 0	-7 94 41 63	K= 6 L= 2	6 54 72 95
0 188 102 43	-6 171 144 39	-5 108 21 47	K= 18 L= 2
K= 1 L= 1	-2 133 157 44	4 66 136 66	-5 54 142 81
6 133 31 44	K= 16 L= 1	K= 7 L= 2	-2 94 20 63
7 138 107 43	-6 167 95 44	-8 38 114 96	0 101 2 65
8 115 50 51	-5 101 188 65	5 133 156 50	2 176 79 46

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

3	188	230	43	K= 14 L= 3	7	143	116	46	-1	153	155	43
4	158	106	28	-7 158 168 28	K= 4 L= 4	1	133	71	55			
K= 19 L= 2				-4 127 104 46	-7 127 141 23	2	195	187	45			
-5 143 213 51				4 94 104 70	-2 127 27 29	3	115	145	64			
K= 20 L= 2				K= 15 L= 3	5 77 109 67	K= 17 L= 4						
-1 133 115 50				-1 163 243 41	6 143 105 46	-1 153 109 43						
1 38 97 77				0 86 237 69	7 143 160 26	1 148 131 49						
K= 22 L= 2				3 167 211 48	K= 5 L= 4	3 54 65 81						
3 108 5 68				5 108 133 61	-8 94 79 63	K= 18 L= 4						
K= 23 L= 2				6 115 106 64	-7 121 11 48	0 153 66 48						
-1 121 146 36				K= 16 L= 3	-6 121 70 48	1 38 164 77						
K= 24 L= 2				-4 66 47 66	7 94 181 63	2 86 73 77						
0 150 139 26				-2 121 111 48	K= 6 L= 4	4 199 230 48						
K= 1 L= 3				2 176 109 46	-7 158 182 37	K= 20 L= 4						
-8 171 197 39				3 138 78 53	-5 138 137 43	-1 101 44 58						
-7 138 21 43				4 86 111 69	K= 7 L= 4	2 143 47 56						
K= 2 L= 3				5 77 27 77	-7 153 72 38	3 195 163 45						
-4 133 61 33				K= 17 L= 3	-5 115 64 26	K= 22 L= 4						
-2 38 72 38				-6 158 17 42	-1 38 67 77	-2 86 115 69						
7 38 82 77				-2 138 222 48	3 54 18 81	2 121 77 61						
K= 3 L= 3				2 176 90 46	K= 8 L= 4	K= 23 L= 4						
-7 148 153 40				K= 18 L= 3	-6 127 129 46	0 86 7 77						
-2 108 113 34				1 153 119 53	2 143 164 46	K= 0 L= 5						
2 101 132 43				2 171 194 47	5 171 158 43	3 115 129 45						
6 133 165 28				4 158 7 51	6 180 182 41	5 66 54 66						
7 121 149 48				5 66 34 88	K= 9 L= 4	7 86 69 60						
8 180 218 41				K= 19 L= 3	1 158 206 37	K= 1 L= 5						
K= 4 L= 3				2 66 85 77	5 66 127 77	-7 66 63 66						
-3 38 4 77				3 115 31 64	7 133 36 50	-6 101 102 51						
5 158 186 42				K= 20 L= 3	K= 10 L= 4	6 138 121 43						
K= 5 L= 3				-2 108 174 61	7 86 68 69	7 153 7 38						
-8 121 154 55				K= 21 L= 3	K= 11 L= 4	K= 2 L= 5						
-1 86 62 17				-3 153 163 53	-7 86 92 60	-7 66 142 66						
0 94 59 31				0 153 130 53	-4 163 206 41	4 54 60 81						
5 121 27 48				2 66 126 77	4 171 152 47	5 101 9 58						
8 38 15 77				3 188 184 47	7 184 167 40	6 127 107 46						
K= 6 L= 3				K= 22 L= 3	K= 12 L= 4	K= 3 L= 5						
0 81 56 27				-3 94 245 78	-3 153 194 38	-7 38 113 77						
4 66 160 66				K= 23 L= 3	4 108 45 68	-6 127 77 46						
8 94 73 63				-2 54 16 95	6 101 29 65	0 72 4 36						
K= 7 L= 3				-1 192 231 46	K= 13 L= 4	6 171 178 39						
-7 94 22 55				K= 0 L= 4	-5 127 146 46	K= 4 L= 5						
-6 115 127 51				4 66 107 66	-3 108 72 54	-8 143 169 46						
7 77 23 67				6 153 75 38	0 94 99 55	-7 115 177 51						
8 133 200 50				K= 1 L= 4	2 163 279 54	-6 153 119 38						
K= 8 L= 3				-8 121 164 55	5 138 108 32	7 171 204 43						
4 86 16 60				0 77 113 48	K= 14 L= 4	K= 5 L= 5						
K= 10 L= 3				6 153 97 38	-6 153 199 48	-6 153 167 38						
-2 66 121 55				7 54 44 68	-2 54 64 81	-5 127 75 23						
5 176 204 42				8 77 6 67	2 94 65 70	-3 54 9 68						
6 138 159 48				K= 2 L= 4	4 108 69 68	3 176 251 42						
K= 11 L= 3				-6 108 109 47	5 66 96 88	4 115 171 51						
5 158 152 46				-5 86 131 60	K= 15 L= 4	5 101 44 58						
K= 12 L= 3				7 158 99 42	-6 66 57 77	K= 7 L= 5						
-5 101 139 58				8 94 93 39	-2 153 163 43	6 38 128 96						
5 171 149 43				K= 3 L= 4	2 77 117 77	K= 8 L= 5						
K= 13 L= 3				-8 148 106 45	4 171 175 47	-7 54 36 68						
-7 77 4 67				-7 158 161 42	K= 16 L= 4	1 138 183 43						
-4 66 170 77				-1 77 105 38	-5 143 211 51	4 94 2 70						
4 66 9 77				5 86 87 69	-4 143 199 51	7 115 43 57						

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

K= 9 L= 5	0 94 95 26	K= 13 L= 6	5 115 94 57
-7 101 62 58	2 101 50 51	-6 171 197 39	K= 5 L= 7
-6 127 124 46	3 171 140 39	-5 121 182 55	0 111 130 24
0 103 139 37	7 115 146 51	0 77 103 57	3 121 170 67
5 171 160 43	K= 2 L= 6	K= 14 L= 6	5 86 20 69
K= 10 L= 5	-6 115 97 51	-1 38 161 77	K= 6 L= 7
-6 38 32 77	-4 163 168 36	3 176 137 29	-3 54 12 68
-3 163 142 36	5 115 57 51	4 148 199 59	4 158 137 28
0 94 53 47	K= 3 L= 6	K= 15 L= 6	K= 7 L= 7
5 54 87 81	2 121 217 48	-4 127 108 46	-4 38 16 96
6 101 58 65	5 184 208 44	-2 133 192 44	0 134 74 31
K= 11 L= 5	7 108 64 54	0 38 53 96	1 38 17 96
-1 143 93 36	K= 4 L= 6	2 38 59 96	4 176 125 29
5 127 125 58	-4 121 153 42	K= 16 L= 6	6 133 105 55
K= 12 L= 5	-3 115 131 45	-5 94 124 63	K= 8 L= 7
-5 54 172 81	-1 38 18 77	-4 143 136 46	-4 86 107 60
-3 66 26 66	1 163 167 36	-2 143 109 26	1 127 120 52
4 192 109 46	3 138 173 58	3 143 231 67	4 77 60 86
K= 13 L= 5	4 176 90 42	K= 17 L= 6	5 86 147 77
-6 138 11 48	6 133 143 50	-3 148 217 45	K= 9 L= 7
-4 108 92 54	K= 5 L= 6	0 38 75 74	-6 138 179 48
-2 101 66 51	-7 153 46 38	1 108 58 68	0 141 99 31
-1 127 49 40	1 86 23 60	2 192 244 50	1 66 188 77
0 118 100 37	6 115 80 57	3 206 216 50	2 101 170 72
K= 14 L= 5	K= 6 L= 6	K= 18 L= 6	K= 10 L= 7
-3 153 109 38	-7 108 197 54	-3 66 49 77	-6 143 97 41
-2 86 27 60	-5 115 136 51	-2 108 20 54	-4 133 205 44
3 163 179 32	-4 66 115 66	0 133 15 55	-3 101 89 51
4 66 5 88	-3 94 94 47	2 108 103 41	0 153 90 38
K= 15 L= 5	1 127 142 46	3 210 237 49	5 77 77 86
-6 148 137 49	3 133 100 39	K= 19 L= 6	K= 11 L= 7
-3 86 93 60	K= 7 L= 6	-3 108 146 61	1 143 49 51
-2 66 131 66	-6 54 117 68	-2 94 110 63	3 180 90 53
-1 153 145 43	3 158 175 56	K= 20 L= 6	5 180 137 49
2 184 334 56	5 101 58 36	-2 94 113 70	K= 12 L= 7
3 180 251 49	K= 8 L= 6	-1 108 58 61	-5 77 160 67
K= 16 L= 5	-6 153 148 43	1 192 210 46	-4 94 79 55
-4 101 126 58	2 184 159 44	K= 0 L= 7	4 101 178 80
-3 163 81 41	4 86 154 77	3 101 147 58	K= 13 L= 7
5 167 104 53	5 180 173 41	K= 1 L= 7	-2 158 223 42
K= 17 L= 5	K= 9 L= 6	-7 127 110 52	1 94 34 70
2 77 74 77	-4 54 135 81	-6 138 137 43	2 108 23 68
K= 18 L= 5	2 101 182 72	0 101 62 51	4 133 17 66
-1 167 100 40	6 121 219 61	1 143 127 26	K= 14 L= 7
3 143 57 36	K= 10 L= 6	3 143 153 46	-4 143 105 26
K= 19 L= 5	-5 143 173 41	K= 2 L= 7	4 108 61 75
-2 148 108 25	-4 108 58 47	-1 143 110 36	K= 15 L= 7
K= 20 L= 5	-3 94 31 55	1 127 163 29	-1 127 85 46
0 159 138 34	3 148 9 59	3 115 114 57	1 38 3 77
3 54 122108	4 133 129 61	5 143 15 51	2 180 191 49
K= 21 L= 5	K= 11 L= 6	K= 3 L= 7	3 180 231 57
0 86 79 77	-6 94 4 63	-6 77 39 67	K= 16 L= 7
1 176 130 46	-4 38 107 77	-2 108 21 47	-3 108 59 34
2 143 135 56	-2 148 186 40	-1 77 135 57	2 153 99 53
K= 22 L= 5	1 167 166 44	0 132 69 29	3 108 33 75
-1 54 16 81	4 176 137 50	K= 4 L= 7	K= 17 L= 7
K= 0 L= 6	6 66 161 88	-3 38 31 77	0 163 135 41
4 121 32 48	K= 12 L= 6	-2 66 32 55	2 38 107115
K= 1 L= 6	-2 38 115 96	2 115 86 57	K= 18 L= 7
-7 148 146 25	5 163 34 50	4 180 127 45	-2 86 151 69

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

K= 19 L= 7	K= 13 L= 8	-3 101 146 51
0 127 99 64	0 101 117 51	0 102 32 41
K= 1 L= 8	2 66 67 88	1 133 130 33
-6 127 73 46	K= 14 L= 8	K= 12 L= 9
-2 101 42 51	0 137 156 34	-3 127 26 23
-1 86 129 60	2 167 137 53	2 138 137 58
K= 2 L= 8	K= 15 L= 8	K= 13 L= 9
-6 115 111 51	-2 86 91 60	-2 127 2 46
-5 54 102 81	0 127 89 58	0 142 173 24
-4 143 87 41	2 133 73 61	1 176 7 46
-2 94 116 55	K= 16 L= 8	K= 14 L= 9
4 108 89 68	-2 148 110 45	-1 54 81 68
5 167 149 44	K= 17 L= 8	K= 0 L= 10
K= 3 L= 8	0 76 121 55	-2 148 178 45
-6 153 125 43	K= 0 L= 9	2 38 196 77
-2 101 110 51	3 133 208 50	K= 1 L= 10
0 164 163 28	K= 1 L= 9	0 108 16 54
5 66 135 88	-5 101 89 58	2 133 29 50
K= 4 L= 8	-1 143 147 41	K= 2 L= 10
4 138 52 64	1 101 41 58	-4 153 117 43
K= 5 L= 8	3 127 102 23	-3 127 70 52
-6 94 21 63	K= 2 L= 9	-2 86 93 60
-4 94 103 55	-5 127 94 29	0 121 67 36
0 121 20 55	-4 143 146 46	3 108 86 54
1 108 48 61	-1 127 64 46	K= 3 L= 10
4 121 11 67	3 127 45 46	-3 163 122 41
K= 6 L= 8	4 133 43 55	3 54 72 81
-5 66 9 66	K= 3 L= 9	K= 4 L= 10
-3 133 137 44	-4 121 102 48	-4 167 216 40
5 188 119 43	-2 143 122 41	-3 121 146 48
K= 7 L= 8	0 94 72 42	-2 86 147 60
-4 158 151 37	2 121 22 55	-1 148 92 40
-3 66 42 66	K= 4 L= 9	3 153 93 48
3 163 144 50	-3 153 162 38	K= 5 L= 10
5 180 117 45	3 127 231 58	-2 38 90 96
K= 8 L= 8	4 158 306 60	1 121 35 55
-3 101 14 51	K= 5 L= 9	K= 6 L= 10
2 101 140 65	-3 86 87 60	-3 167 233 40
K= 9 L= 8	-1 77 46 57	1 163 174 27
-4 94 113 55	1 138 43 48	K= 7 L= 10
0 123 60 38	3 127 78 58	-3 138 90 43
1 54 138 81	K= 6 L= 9	1 138 128 53
4 143 165 67	-4 121 110 48	K= 8 L= 10
K= 10 L= 8	-2 127 117 23	-3 38 14 77
-5 115 89 51	K= 7 L= 9	-2 108 76 54
-4 66 97 66	-4 86 77 34	1 158 221 51
-3 38 47 77	-3 148 154 40	2 115 46 57
-2 77 145 57	-2 108 110 47	K= 9 L= 10
1 77 5 67	2 103 46 32	0 121 163 61
K= 11 L= 8	4 142 6 51	K= 0 L= 11
1 148 137 49	K= 8 L= 9	-1 38 140 96
2 171 140 47	-4 143 45 41	
4 133 131 66	-1 66 86 66	
K= 12 L= 8	K= 9 L= 9	
-4 101 121 58	-4 86 149 34	
-3 121 100 30	0 128 92 38	
-2 121 114 24	K= 10 L= 9	
-1 148 167 40	0 171 85 43	
2 121 144 67	2 167 144 48	
3 86 176 86	K= 11 L= 9	

APÊNDICE D

LISTA DOS FATORES DE ESTRUTURA OBSERVADOS E CALCULADOS

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

K= 0 L= 0	4	709	695	3	-3	82	67	1	-8	151	160	2	
1 201 203 0	5	100	100	1	-2	151	156	1	-7	233	230	2	
2 505 495 2	6	101	99	1	0	117	130	1	-6	391	363	2	
3 384 385 1	7	44	34	1	1	82	98	1	-5	140	142	2	
4 758 777 3	8	45	65	1	2	290	278	1	-4	282	289	2	
5 607 611 1	9	60	61	1	3	63	58	1	-2	317	326	2	
6 196 197 1	10	113	118	1	4	100	84	1	-1	64	79	2	
7 258 261 1	K= 4 L= 0	5	92	111	1	0	221	237	2				
8 76 76 1	-7	174	193	1	6	160	166	1	1	78	88	2	
9 124 121 1	-6	234	240	1	7	207	175	1	2	131	156	2	
K= 1 L= 0	-5	75	78	1	8	116	114	1	K= -7 L= 1				
-8 267 266 1	-4	323	346	1	9	145	168	1	-9	174	181	2	
-7 238 242 1	-3	75	74	1	K= 8 L= 0	-8	249	242	2				
-6 503 516 1	-2	421	437	1	-3	101	123	1	-7	363	341	1	
-5 383 391 1	-1	222	236	1	-2	54	44	2	-6	151	138	2	
-4 460 474 1	0	261	256	1	-1	181	174	1	-5	252	273	1	
-3 955 954 3	1	412	409	1	1	141	122	1	-4	66	77	2	
-2 34 40 1	2	41	36	1	2	81	108	1	-3	536	570	1	
-1 1198 1195 2	3	322	313	1	3	253	244	1	-2	75	58	2	
0 217 212 0	5	265	287	1	4	111	120	1	-1	309	327	1	
1 757 744 2	6	17	6	2	5	111	121	1	0	60	65	2	
2 717 714 2	7	104	104	1	6	226	234	1	1	192	207	1	
3 489 465 2	8	50	45	1	7	134	114	1	2	186	175	2	
4 545 551 3	9	148	167	1	8	181	194	1	3	141	163	2	
5 349 373 1	10	50	62	1	9	34	32	2	4	100	113	2	
6 334 350 1	K= 5 L= 0	K= 9 L= 0	K= -6 L= 1										
7 78 80 1	-5	234	246	1	-1	61	85	2	-9	205	224	2	
8 252 255 1	-3	197	213	1	0	193	198	1	-8	300	292	1	
9 88 89 1	-2	242	258	1	1	57	79	2	-7	223	231	1	
K= 2 L= 0	-1	338	340	1	2	220	246	1	-6	229	238	1	
-8 115 115 1	0	178	186	1	3	135	150	1	-5	38	49	2	
-7 293 293 1	1	54	69	1	4	87	100	1	-4	449	442	1	
-6 344 354 1	2	195	194	1	5	183	174	1	-3	117	98	1	
-5 210 213 1	3	108	111	1	6	224	208	1	-2	318	299	1	
-4 537 565 1	4	145	124	1	7	183	207	1	-1	98	117	1	
-3 232 228 1	5	102	87	1	8	83	78	1	0	242	248	1	
-2 960 964 3	6	177	186	1	K= 10 L= 0	1	159	156	1	1	159	156	1
-1 119 103 1	7	24	38	2	1	162	170	1	2	154	169	1	
0 698 722 2	8	87	79	1	2	62	65	2	3	155	147	2	
1 155 134 0	9	146	150	1	3	95	92	1	4	81	85	2	
2 989 997 2	10	52	60	1	4	139	145	1	5	71	85	2	
3 695 668 3	K= 6 L= 0	5	188	175	1	K= -5 L= 1							
4 385 368 1	-5	39	43	2	6	221	233	1	-10	135	141	2	
5 286 280 1	-4	200	202	1	K=-10 L= 1	-9	210	201	1				
6 130 139 1	-3	139	145	1	-6	158	180	2	-8	140	132	1	
7 363 380 1	-2	95	91	1	-5	157	151	2	-7	340	370	1	
8 16 16 2	-1	210	219	1	-4	130	141	2	-6	53	66	2	
9 122 127 1	0	50	84	1	-3	95	82	2	-5	234	230	1	
K= 3 L= 0	1	186	183	1	-2	266	302	2	-4	50	47	2	
-7 198 206 1	2	54	73	1	K= -9 L= 1	-3	437	450	1				
-6 224 234 1	3	434	425	1	-8	201	201	2	-2	22	7	2	
-5 311 327 1	4	71	89	1	-7	149	160	2	-1	180	204	1	
-4 64 76 1	5	25	14	2	-6	242	233	2	0	166	139	1	
-3 582 611 1	6	96	102	1	-5	300	309	2	1	219	232	1	
-2 69 53 1	7	144	151	1	-4	110	114	2	2	34	18	2	
-1 988 995 3	8	182	180	1	-3	295	327	2	3	117	135	1	
0 414 406 1	9	99	97	1	-1	274	288	2	4	178	182	1	
1 447 442 1	10	72	76	1	0	121	132	2	5	71	92	2	
2 245 236 1	K= 7 L= 0	1	160	192	2	K= -8 L= 1	K= -4 L= 1						
3 325 338 1	-4	100	125	1									

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

-10	161	171	2	-3	34	37	1	0	322	302	1	8	149	137	1
-9	153	145	1	-2	537	524	3	1	665	625	3	9	106	114	1
-8	146	141	1	-1	94	73	1	2	946	898	3	10	57	67	2
-7	27	36	2	0	1238	1286	3	3	970	942	4	K=	6	L=	1
-6	252	251	1	1	82	77	1	4	895	900	4	-5	234	264	2
-5	46	44	2	2	504	491	4	5	127	117	1	-4	57	56	3
-4	494	472	1	3	217	218	1	6	460	474	1	-3	310	313	2
-3	50	48	1	4	416	413	1	7	83	69	1	-2	247	255	1
-2	101	104	1	5	439	442	1	8	268	271	1	-1	158	174	1
-1	64	33	1	6	216	226	1	9	144	142	1	0	330	358	1
0	237	232	1	7	262	272	1	K=	3	L=	1	1	109	114	1
1	198	207	1	8	57	57	2	-7	246	239	2	2	536	543	1
2	166	175	1	K=	0	L=	1	-6	271	263	2	3	63	63	2
3	221	212	1	-9	83	84	2	-5	39	52	2	4	250	247	1
4	84	87	2	-8	145	142	2	-4	525	520	1	5	72	56	1
5	97	92	1	-7	163	157	1	-3	18	9	3	6	137	157	1
6	69	72	2	-6	207	213	1	-2	957	949	5	7	125	121	2
K=	-3	L=	1	-5	349	358	1	-1	507	505	1	8	185	182	1
-10	145	155	2	-4	122	119	1	0	472	467	1	9	56	64	2
-9	144	152	1	-3	306	315	1	1	661	631	4	10	27	34	2
-8	35	34	2	-2	204	203	1	2	404	399	1	K=	7	L=	1
-7	181	178	1	-1	930	930	2	3	1203	1183	4	-4	143	174	2
-5	186	207	1	0	193	190	0	4	388	379	1	-3	162	174	2
-4	328	330	1	1	605	572	3	5	524	529	1	-2	281	288	2
-3	70	83	1	2	246	227	1	6	47	44	1	-1	205	207	2
-2	73	65	1	3	590	569	4	7	428	436	1	0	51	21	2
-1	71	64	1	4	462	446	1	9	278	293	1	1	221	215	1
0	398	380	1	5	397	399	1	10	136	141	2	2	60	56	2
1	226	230	1	6	548	544	1	K=	4	L=	1	3	312	288	1
2	300	299	1	7	103	103	2	-7	250	243	2	4	136	146	1
3	31	3	2	8	280	285	1	-6	84	79	2	5	49	47	2
4	251	263	1	9	22	16	4	-5	356	363	2	6	99	90	2
5	69	74	2	K=	1	L=	1	-4	45	38	2	7	69	52	2
6	183	196	1	-8	156	148	2	-3	536	556	1	8	198	204	2
7	173	172	2	-7	72	68	2	-2	176	192	1	9	26	22	3
K=	-2	L=	1	-6	248	246	1	-1	732	771	5	K=	8	L=	1
-9	66	53	2	-5	232	226	1	0	476	483	1	-3	63	75	3
-8	168	180	1	-4	468	462	1	1	700	690	4	-2	158	175	2
-7	60	76	2	-3	84	85	1	2	559	552	1	0	188	175	2
-6	29	43	2	-2	179	167	1	3	293	299	1	1	116	130	2
-5	50	41	1	-1	38	34	1	4	665	681	5	2	272	272	1
-4	245	250	1	0	1228	1244	2	6	597	573	1	3	94	106	2
-3	205	211	1	1	349	323	2	7	56	52	1	4	54	43	2
-2	392	368	1	2	1066	1067	3	8	144	167	1	5	160	159	1
-1	433	450	1	3	707	698	3	9	204	206	1	6	106	79	2
0	153	145	1	4	383	378	1	10	108	122	1	7	114	104	2
1	506	492	4	5	861	844	4	K=	5	L=	1	9	88	87	2
2	15	7	2	6	219	218	1	-6	214	220	2	K=	9	L=	1
3	386	381	1	7	554	553	1	-5	28	42	4	-1	102	118	2
4	178	171	1	8	62	61	2	-4	414	423	2	0	24	30	4
5	266	279	1	9	280	276	1	-3	140	135	2	1	182	154	2
6	271	284	1	K=	2	L=	1	-2	459	491	1	2	125	124	2
7	125	127	1	-8	118	103	2	-1	364	385	1	3	28	47	3
8	216	222	2	-7	188	183	2	0	497	498	1	4	120	117	2
K=	-1	L=	1	-6	132	131	2	1	527	538	1	5	128	109	2
-9	23	23	3	-5	419	415	1	2	146	149	1	6	202	184	2
-7	87	93	1	-4	178	171	1	3	697	699	5	8	87	92	2
-6	166	185	1	-3	557	560	1	5	353	338	1	K=	10	L=	1
-5	230	227	1	-2	103	86	1	6	170	169	1	1	80	100	2
-4	151	150	1	-1	2016	2034	3	7	135	153	1	2	145	119	2

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

3	121	126	2	-3	311	275	1	6	200	199	1	-8	142	130	2
5	180	178	2	-2	497	522	1	7	127	124	2	-7	53	48	2
7	144	159	2	-1	251	261	1	8	60	65	2	-6	204	193	1
K=-10 L=	2			0	228	238	1	K= -1 L=	2			-5	64	60	2
-4	90	93	2	1	430	427	1	-9	60	58	2	-4	205	200	1
K= -9 L=	2			2	211	206	1	-8	267	265	1	-3	221	214	1
-7	141	145	2	3	278	282	1	-7	93	91	2	-2	558	544	1
-6	197	180	2	4	25	23	3	-6	220	230	1	-1	270	267	1
-5	109	83	2	5	155	149	2	-5	348	362	1	0	393	402	1
-4	169	148	2	K= -4 L=	2			-4	62	52	1	1	329	305	1
-2	193	191	2	-10	188	189	2	-3	142	130	1	2	549	505	3
-1	95	115	2	-9	297	293	1	-2	84	88	1	3	724	685	4
0	221	222	2	-8	75	82	2	-1	601	614	3	4	236	223	1
K= -8 L=	2			-7	355	343	1	0	39	23	1	5	407	405	1
-8	119	109	2	-6	74	62	2	1	51	48	1	6	35	30	2
-7	230	223	2	-5	706	716	1	2	165	145	1	7	461	442	1
-6	142	130	2	-4	393	400	1	3	383	358	1	8	118	118	1
-5	213	219	2	-3	289	267	1	4	31	25	2	9	315	298	1
-4	46	24	2	-2	293	338	1	5	163	174	1	K= 3 L=	2		
-3	433	451	2	-1	360	375	1	6	189	180	1	-7	178	158	2
-1	294	312	2	0	677	680	5	7	135	128	1	-6	50	57	2
0	152	167	2	1	100	112	1	8	63	57	2	-5	192	182	2
1	203	211	2	2	321	326	1	K= 0 L=	2			-4	132	136	1
2	187	217	2	3	89	83	1	-9	132	128	2	-3	201	189	1
K= -7 L=	2			4	176	174	1	-8	124	119	2	-2	142	146	1
-9	162	179	2	6	172	180	2	-7	78	86	2	-1	541	536	1
-8	193	201	2	K= -3 L=	2			-6	148	146	1	0	221	219	1
-7	205	174	2	-10	258	254	2	-5	187	195	1	1	489	463	1
-6	320	319	1	-9	77	65	2	-4	230	243	1	2	710	658	4
-5	37	53	2	-8	369	390	1	-3	41	59	1	3	338	312	1
-4	511	513	1	-7	34	33	2	-2	705	734	3	4	1003	970	4
-3	153	161	2	-6	319	315	1	-1	56	42	1	5	87	66	1
-2	452	436	1	-5	289	275	1	0	885	861	3	6	595	605	5
-1	246	260	1	-4	712	762	5	1	45	39	1	7	159	155	1
0	249	260	2	-3	232	250	1	2	185	177	1	8	331	341	1
1	265	293	2	-2	126	125	1	3	74	77	1	9	283	279	1
2	120	115	2	-1	252	223	1	4	296	284	1	10	172	161	2
3	242	266	2	0	290	288	1	5	539	510	1	K= 4 L=	2		
K= -6 L=	2			1	283	279	1	6	77	75	2	-6	221	200	2
-9	218	220	2	2	81	58	1	7	243	242	1	-5	75	68	2
-8	221	202	1	3	277	287	1	8	80	75	2	-4	199	203	2
-7	467	462	1	4	154	158	1	9	197	187	2	-3	175	174	1
-6	58	48	2	5	161	152	1	K= 1 L=	2			-2	787	778	1
-5	358	344	1	6	98	85	2	-7	174	168	2	-1	387	389	1
-4	158	163	1	7	119	121	2	-6	100	94	2	0	372	384	1
-3	603	596	1	K= -2 L=	2			-5	213	214	1	1	646	646	4
-2	355	371	1	-9	206	199	2	-3	153	165	1	2	429	405	1
-1	324	343	1	-8	21	2	3	-2	243	250	1	3	902	856	4
0	259	279	1	-7	334	335	1	-1	966	1006	3	4	36	36	2
1	189	201	1	-6	150	155	1	0	129	110	1	5	673	696	1
2	286	305	1	-5	372	363	1	1	444	405	3	6	231	223	1
3	72	78	2	-4	274	270	1	2	255	247	1	7	248	253	1
4	254	275	2	-3	298	318	1	3	138	125	1	8	255	267	1
K= -5 L=	2			-2	499	510	4	4	393	376	1	9	232	253	1
-9	170	154	2	-1	41	26	1	5	210	195	1	10	207	211	1
-8	407	390	1	0	63	94	1	6	343	328	1	K= 5 L=	2		
-7	57	66	2	1	185	170	1	7	54	53	2	-6	48	46	3
-6	447	463	1	2	449	415	1	8	215	208	1	-5	295	278	2
-5	62	66	2	3	59	51	1	9	113	103	2	-4	100	91	2
-4	692	696	1	4	65	73	1	K= 2 L=	2			-3	286	298	1

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

-2	392	400	1	3	139	143	2	-6	30	26	2	5	267	272	1
-1	305	299	1	4	64	81	2	-5	441	421	1	6	117	113	1
0	521	534	1	5	207	192	2	-4	271	275	1	7	75	65	2
1	180	198	1	6	86	60	2	-3	491	464	1	K= -1 L=	3		
2	907	914	5	7	170	179	2	-2	454	472	1	-9	297	293	2
3	133	120	1	K= 10 L=	2			-1	249	249	1	-8	91	83	2
4	528	541	1	1	216	235	2	0	642	655	1	-7	373	371	1
5	243	231	1	2	89	99	2	1	120	111	1	-6	383	395	1
6	600	602	1	4	153	138	2	2	408	425	1	-5	472	484	1
7	120	141	1	5	77	56	2	3	81	97	2	-4	367	352	1
8	323	320	1	6	129	122	2	4	268	272	2	-3	234	237	1
9	235	245	1	K= -9 L=	3			5	89	94	2	-2	801	783	4
10	78	98	2	-6	107	96	2	K= -4 L=	3			-1	76	81	1
K= 6 L=	2			-5	68	47	2	-9	88	63	2	0	454	439	1
-5	74	82	3	-4	106	97	2	-8	318	306	1	1	267	259	1
-4	310	310	2	-3	137	126	2	-7	61	55	2	2	421	435	1
-3	220	219	2	-2	81	78	2	-6	417	420	1	3	75	75	1
-2	271	320	1	-1	188	177	2	-5	315	335	1	4	211	208	1
-1	324	347	1	K= -8 L=	3			-4	632	614	1	5	325	311	1
0	305	321	1	-8	31	42	3	-3	417	423	1	6	139	143	1
1	530	543	1	-7	95	92	2	-2	312	345	1	7	90	95	2
2	122	140	1	-6	140	126	2	-1	668	657	1	8	130	124	2
3	632	651	1	-5	79	77	2	0	128	142	1	K= 0 L=	3		
4	93	92	1	-4	232	232	2	1	576	603	1	-9	65	63	2
5	502	489	1	-3	26	31	4	2	43	35	2	-8	253	241	2
6	238	231	1	-2	197	182	2	3	464	480	1	-7	224	213	1
7	245	266	1	-1	114	105	2	4	41	31	2	-6	397	390	1
8	385	373	1	0	161	153	2	5	229	226	1	-5	490	503	1
9	110	110	2	1	91	91	2	6	186	188	2	-4	184	185	1
K= 7 L=	2			K= -7 L=	3			K= -3 L=	3			-3	404	408	1
-4	137	144	2	-8	98	99	2	-9	304	307	2	-2	155	146	1
-3	267	286	2	-7	177	151	2	-8	59	57	2	-1	890	915	3
-2	289	297	2	-6	57	44	2	-7	336	320	1	0	124	120	1
-1	151	176	2	-5	121	108	2	-6	180	165	1	1	438	420	1
0	340	371	1	-4	46	57	2	-5	769	757	5	2	108	116	1
1	34	36	2	-3	256	234	2	-4	623	607	1	3	30	49	1
2	656	686	1	-2	174	186	2	-3	450	464	1	4	152	152	1
3	99	97	2	-1	262	246	2	-2	451	445	1	5	180	176	1
4	385	380	1	0	91	100	2	-1	215	201	1	6	211	206	1
5	199	215	1	1	115	113	2	0	872	890	5	7	94	94	2
6	157	176	1	2	290	312	2	2	627	639	1	8	42	44	2
7	300	270	1	3	62	61	2	3	217	218	1	K= 1 L=	3		
8	107	119	2	K= -6 L=	3			4	260	258	1	-8	160	157	2
9	151	164	2	-9	39	45	2	5	163	184	1	-7	166	159	2
K= 8 L=	2			-8	247	257	1	6	192	193	1	-6	346	342	1
-3	158	187	2	-7	87	70	2	7	201	194	2	-5	106	106	1
-2	120	145	2	-6	107	106	2	K= -2 L=	3			-4	430	439	1
-1	275	293	2	-4	484	512	1	-9	25	9	4	-3	126	125	1
1	336	373	2	-3	172	145	1	-8	371	368	1	-2	306	328	1
2	106	94	2	-2	378	375	1	-7	148	161	1	-1	205	189	1
3	287	289	1	-1	229	240	1	-6	482	473	1	0	142	142	1
4	154	146	2	0	253	257	1	-5	495	479	1	1	125	118	1
5	180	207	1	1	364	363	1	-4	324	325	1	2	370	355	1
6	219	196	1	2	38	50	2	-3	823	868	4	3	235	201	1
7	130	122	2	3	356	367	2	-2	336	346	1	4	100	92	1
8	116	115	2	4	41	61	3	-1	968	984	4	5	232	229	1
K= 9 L=	2			K= -5 L=	3			1	760	758	4	6	115	103	1
0	229	227	2	-9	149	140	2	2	199	205	1	7	75	74	2
1	26	24	4	-8	88	79	2	3	365	365	1	9	159	156	2
2	203	203	2	-7	290	312	1	4	121	111	1	K= 2 L=	3		

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

-8	101	96	2	-1	156	169	1	4	220	241	2	-1	158	172	1
-7	176	164	2	0	244	223	1	5	199	219	2	0	78	78	2
-6	32	37	3	1	462	437	1	6	327	320	2	1	334	342	1
-5	262	254	1	3	381	385	1	7	50	59	2	2	88	81	2
-4	37	40	2	4	78	80	1	8	168	169	2	3	289	295	1
-3	63	87	1	5	625	582	1	K= 10 L= 3				4	55	30	2
-2	230	239	1	6	264	270	1	1	88	89	3	5	185	193	2
-1	428	423	1	7	244	255	1	2	179	193	2	K= -4 L= 4			
0	63	59	1	8	349	345	1	3	157	156	2	-9	147	160	2
1	185	177	1	9	113	117	1	4	101	130	2	-7	18	21	3
2	391	375	1	K= 6 L= 3				5	234	227	2	-6	58	70	2
3	175	179	1	-5	88	89	2	6	75	84	2	-5	431	482	1
4	456	434	1	-4	138	134	2	7	178	182	2	-4	184	168	1
5	32	22	2	-3	247	230	2	K= -9 L= 4				-3	203	189	1
6	235	228	1	-2	279	270	2	-5	87	84	2	-2	113	115	1
7	32	22	2	-1	23	5	3	-4	185	178	2	-1	236	245	1
8	209	193	1	0	316	335	1	-3	49	76	2	0	609	580	1
9	133	127	2	1	105	83	1	-2	127	124	2	1	55	49	2
K= 3 L= 3				2	663	649	1	K= -8 L= 4				2	456	466	1
-7	75	66	2	3	193	194	1	-7	114	108	2	3	92	113	2
-6	177	169	2	4	386	384	1	-6	68	80	2	4	221	207	1
-5	115	119	2	5	248	246	1	-5	95	74	2	5	308	312	2
-4	101	98	1	6	180	193	1	-4	23	11	3	6	152	161	2
-3	139	148	1	7	413	418	1	-3	129	103	2	K= -3 L= 4			
-2	704	703	1	8	216	214	2	-2	37	39	2	-8	127	140	2
-1	290	272	1	9	251	251	2	-1	154	137	2	-7	65	67	2
0	131	128	1	K= 7 L= 3				1	135	124	2	-6	233	210	1
1	20	26	1	-4	58	71	3	K= -7 L= 4				-5	358	369	1
2	39	33	1	-3	239	250	2	-8	98	109	2	-4	391	383	1
3	565	525	1	-2	114	88	2	-7	83	70	2	-3	423	479	1
4	87	59	1	-1	273	283	2	-6	35	31	2	-2	69	43	1
5	93	100	1	0	123	100	2	-5	63	71	2	-1	770	796	5
6	121	112	1	1	451	495	1	-4	205	215	2	0	77	70	1
7	121	124	1	2	24	35	3	-3	60	53	2	1	661	660	1
8	176	168	1	3	450	468	1	-2	225	216	2	2	378	372	1
9	185	174	1	4	280	289	1	-1	23	3	3	3	367	388	1
K= 4 L= 3				5	352	362	1	0	137	135	2	4	164	168	1
-7	149	134	2	6	178	190	1	1	97	96	2	5	245	241	1
-6	48	46	2	7	271	270	1	2	75	83	2	6	271	256	1
-5	109	90	2	8	353	367	1	K= -6 L= 4				K= -2 L= 4			
-4	236	226	1	9	56	59	2	-9	69	87	2	-9	192	197	2
-3	182	159	1	K= 8 L= 3				-8	81	86	2	-8	92	96	2
-2	246	256	1	-3	69	101	3	-7	122	134	2	-7	229	228	1
-1	154	180	1	-2	198	223	2	-6	51	42	2	-6	279	293	1
0	335	316	1	-1	91	99	2	-5	154	162	1	-5	345	335	1
1	27	26	1	0	288	299	2	-3	220	205	1	-4	443	438	1
2	346	335	1	1	90	69	2	-2	189	187	1	-3	270	296	1
3	37	24	1	2	340	383	1	-1	156	148	2	-2	839	819	4
4	342	338	1	3	132	146	1	0	68	55	2	-1	66	59	1
5	120	121	1	4	353	369	1	1	107	101	2	0	536	555	1
6	398	377	1	5	316	329	1	2	225	206	2	1	241	245	1
7	66	80	1	6	187	187	2	4	124	128	2	2	791	772	5
8	243	253	1	7	372	366	1	K= -5 L= 4				3	356	337	1
9	242	247	1	8	41	47	2	-9	31	27	3	4	275	286	1
K= 5 L= 3				9	259	254	2	-8	156	152	2	5	355	364	1
-6	106	105	2	K= 9 L= 3				-6	72	80	2	6	171	164	1
-5	103	112	2	-1	204	245	2	-5	53	89	2	7	280	271	1
-4	93	63	2	1	380	424	2	-4	148	118	1	K= -1 L= 4			
-3	208	200	2	2	149	152	2	-3	170	176	1	-9	112	105	2
-2	42	38	2	3	170	205	2	-2	222	229	1	-8	218	215	2

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

-7	197	203	1	-2	939	969	5	8	95	92	2	5	79	84	2
-6	455	447	1	-1	223	232	1	9	118	125	1	6	294	321	2
-5	498	489	1	0	295	305	1	K=	6	L=	4	K=	-8	L=	5
-4	168	173	1	1	561	543	1	-5	119	120	2	-6	226	197	2
-3	656	642	4	2	182	194	1	-4	143	109	2	-4	280	260	2
-2	106	92	1	3	448	440	1	-3	229	217	2	-3	27	16	3
-1	1162	1206	4	4	67	76	1	-2	187	204	2	-2	229	219	2
0	270	266	1	5	173	189	1	-1	146	144	2	-1	134	110	2
1	711	720	4	6	35	35	2	0	67	95	2	0	121	115	2
2	468	486	1	7	98	102	1	1	319	295	1	K=	-7	L=	5
3	419	414	1	8	113	103	2	2	129	132	1	-7	234	219	2
4	562	558	1	9	132	128	2	3	92	93	1	-5	303	310	2
5	163	176	1	K=	3	L=	4	4	117	123	1	-4	70	46	2
6	395	395	1	-7	285	266	2	5	202	171	1	-3	208	208	2
7	78	73	2	-5	305	307	2	6	79	92	1	-2	151	141	2
8	167	154	2	-4	141	139	1	7	184	175	1	-1	182	173	2
K=	0	L=	4	-3	504	500	1	8	237	246	1	1	95	92	2
-9	198	184	2	-2	355	338	1	9	39	28	2	2	160	137	2
-8	180	173	2	-1	113	123	1	K=	7	L=	4	K=	-6	L=	5
-7	282	278	1	0	201	203	1	-4	134	146	2	-8	255	248	2
-6	477	471	1	1	165	160	1	-3	42	23	3	-7	35	35	2
-5	193	177	1	2	223	215	1	-2	141	118	2	-6	117	92	2
-4	696	711	5	3	35	36	2	-1	49	53	2	-5	69	71	2
-3	92	96	1	4	321	320	1	0	127	118	2	-4	163	171	2
-2	939	950	4	5	36	35	1	1	97	114	2	-3	120	127	2
-1	357	348	1	6	31	42	2	2	210	209	1	-2	185	172	1
0	1237	1261	4	7	32	28	2	3	169	168	1	-1	20	25	3
1	504	495	1	8	171	167	1	4	295	265	1	0	174	166	2
2	375	378	1	9	93	88	2	5	173	186	1	1	135	133	2
3	256	281	1	K=	4	L=	4	6	55	59	2	2	71	79	2
4	339	337	1	-7	41	40	4	7	371	357	1	3	157	154	2
5	491	475	1	-6	257	237	2	8	38	31	2	K=	-5	L=	5
7	132	135	1	-5	73	63	2	9	220	221	2	-7	116	143	2
8	38	40	2	-4	36	35	3	K=	8	L=	4	-5	217	234	1
K=	1	L=	4	-3	185	196	1	-3	144	154	2	-3	230	251	1
-8	174	159	2	-2	386	363	1	-1	184	165	2	-2	48	49	2
-7	320	310	2	-1	221	210	1	0	91	115	2	-1	113	120	1
-6	278	286	1	1	248	262	1	1	223	232	2	0	159	163	1
-5	497	485	1	2	55	52	1	2	184	194	2	1	116	125	1
-4	147	152	1	3	387	353	1	3	202	191	1	2	183	170	2
-3	590	584	1	4	130	124	1	4	229	252	1	3	32	23	2
-2	191	182	1	5	323	301	1	5	40	55	2	4	110	94	2
-1	729	707	4	7	81	72	1	6	313	317	1	K=	-4	L=	5
0	648	637	4	8	138	138	1	7	80	72	2	-9	35	33	3
1	667	670	4	9	79	75	2	8	214	224	2	-8	94	93	2
2	473	464	1	K=	5	L=	4	K=	9	L=	4	-7	30	17	2
3	102	115	1	-6	56	61	3	-1	104	108	2	-6	187	221	1
4	600	598	1	-5	175	152	2	0	230	248	2	-5	120	132	1
5	97	98	1	-4	149	133	2	1	111	124	2	-4	151	133	1
6	280	278	1	-3	236	253	2	2	125	134	2	-3	91	119	1
7	56	54	2	-2	234	233	1	3	201	212	2	-2	80	87	1
8	200	192	1	-1	33	3	2	4	129	165	2	-1	171	172	1
9	32	34	2	0	227	198	1	5	225	233	2	0	54	46	2
K=	2	L=	4	1	124	115	1	6	149	138	2	1	215	220	1
-8	207	190	2	2	317	294	1	7	257	279	2	3	122	117	2
-7	173	165	2	3	40	52	2	K=	10	L=	4	5	131	131	2
-6	401	398	2	4	62	45	1	1	183	206	2	K=	-3	L=	5
-5	112	108	2	5	257	230	1	2	119	139	2	-9	143	154	2
-4	502	496	1	6	51	51	2	3	81	102	2	-8	51	52	2
-3	247	252	1	7	148	154	1	4	237	256	2	-7	29	19	2

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

-6	106	123	1	5	54	53	2	-4	252	253	2	8	149	145	1
-5	142	148	1	6	474	470	1	-3	599	632	1	K=	8	L=	5
-4	188	216	1	7	22	9	3	-2	322	334	1	-2	128	126	2
-3	69	89	1	8	245	240	1	-1	310	312	1	-1	59	82	2
-2	27	11	2	K=	1	L=	5	0	639	621	1	0	169	151	2
-1	52	47	1	-8	160	153	2	1	37	65	1	1	174	170	2
0	287	314	1	-7	121	119	2	2	459	464	1	2	27	6	3
2	334	344	1	-6	342	333	1	3	55	46	1	3	119	126	2
3	24	5	3	-5	53	52	2	4	395	389	1	4	111	82	2
4	206	206	1	-4	482	480	1	5	185	167	1	5	83	80	2
5	188	193	2	-3	129	142	1	6	124	128	1	6	58	45	2
6	107	101	2	-2	674	677	5	7	164	163	1	7	125	128	2
K=	-2	L=	5	-1	368	364	1	8	116	127	1	8	33	37	2
-9	69	58	2	0	773	745	4	9	96	95	2	K=	9	L=	5
-7	62	83	2	1	812	815	4	K=	5	L=	5	-1	89	75	2
-6	185	209	1	2	362	356	1	-6	223	228	2	0	84	98	2
-5	120	105	1	3	679	674	4	-5	121	111	2	1	87	59	2
-4	55	67	1	4	67	76	1	-4	318	313	2	2	138	139	2
-3	143	166	1	5	665	663	1	-3	328	315	2	3	41	18	2
-2	137	134	1	6	45	49	2	-2	45	52	2	4	144	149	2
-1	370	358	1	7	280	272	1	-1	306	324	1	6	280	266	2
0	47	74	1	8	187	175	1	0	168	152	1	7	47	60	2
1	478	488	1	K=	2	L=	5	1	541	519	1	K=	10	L=	5
2	258	270	1	-8	94	87	3	2	87	67	1	1	120	133	2
3	205	192	1	-7	286	281	2	3	183	198	1	2	43	18	3
4	435	440	1	-5	444	446	1	4	104	89	1	3	138	158	2
5	177	184	1	-4	47	46	2	5	243	224	1	4	59	61	2
6	264	271	1	-3	663	667	1	6	141	132	1	5	196	198	2
7	24	19	3	-2	438	437	1	7	142	143	1	K=	-8	L=	6
K=	-1	L=	5	-1	663	686	5	8	105	100	1	-4	104	91	2
-9	43	52	2	0	540	534	1	9	31	34	2	-3	249	227	2
-8	76	71	2	1	436	429	1	K=	6	L=	5	-2	167	153	2
-7	105	104	2	2	677	663	4	-5	111	120	2	K=	-7	L=	6
-6	269	297	1	3	230	231	1	-4	150	157	2	-6	256	216	2
-5	49	39	2	4	643	641	1	-3	211	201	2	-5	135	116	2
-4	174	200	1	5	119	116	1	-2	217	209	2	-4	274	243	2
-3	42	62	2	6	247	261	1	-1	32	3	2	-3	222	224	2
-2	823	856	4	7	153	142	1	0	270	293	1	-2	245	224	2
-1	60	53	1	8	246	242	1	1	32	13	2	-1	200	165	2
0	483	493	1	9	163	148	2	2	377	344	1	0	116	103	2
1	413	421	1	K=	3	L=	5	3	226	201	1	1	244	234	2
2	378	392	1	-7	88	92	3	4	196	189	1	K=	-6	L=	6
3	314	313	1	-6	303	293	2	5	51	43	2	-7	280	246	2
4	226	221	1	-5	44	36	2	6	28	32	2	-6	89	84	2
5	443	429	1	-4	341	326	1	7	260	244	1	-5	326	312	2
7	217	214	1	-3	251	265	1	8	39	35	2	-4	164	139	2
K=	0	L=	5	-2	716	699	1	9	20	34	3	-3	301	298	2
-8	49	51	2	-1	599	596	1	K=	7	L=	5	-2	363	333	2
-7	214	212	2	0	341	353	1	-4	131	154	2	-1	123	125	2
-6	145	149	2	1	512	529	1	-3	204	202	2	0	193	205	2
-5	291	301	1	2	75	73	1	-2	57	37	3	1	53	70	2
-4	43	37	2	3	1115	1063	5	-1	182	155	2	2	271	245	2
-3	408	389	1	4	55	52	1	0	169	155	2	K=	-5	L=	6
-2	198	204	1	5	357	366	1	1	215	210	1	-8	300	277	2
-1	594	594	1	6	50	46	2	2	99	111	2	-7	72	57	2
0	481	485	1	7	263	268	1	3	89	57	1	-6	378	387	1
1	647	637	4	8	184	181	1	4	252	230	1	-5	201	179	2
2	405	406	1	9	105	105	2	5	103	100	2	-4	215	211	1
3	248	250	1	K=	4	L=	5	6	103	101	2	-3	347	335	1
4	651	648	1	-5	294	294	2	7	26	19	3	-2	175	184	1

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

-1	191	177	1	2	67	63	1	-4	173	192	2	-3	57	57	3
0	31	33	3	3	200	188	1	-3	443	441	1	-2	258	267	2
1	249	235	1	4	256	264	1	-2	363	360	1	0	333	366	2
2	37	12	2	5	74	78	2	-1	272	276	1	1	101	98	2
3	126	104	2	6	198	205	1	0	457	494	1	2	263	284	1
K= -4 L=	6			7	23	22	3	1	142	129	1	3	224	220	1
-8	63	45	2	K= 0 L=	6			2	709	691	1	4	257	242	1
-7	174	148	2	-8	89	87	2	3	97	95	1	5	131	129	2
-6	218	223	1	-7	101	126	2	4	700	689	1	6	79	92	2
-5	248	259	1	-6	156	151	2	5	128	140	1	7	219	207	1
-4	278	282	1	-5	55	46	2	6	266	263	1	K= 8 L=	6		
-3	119	111	1	-3	18	13	3	7	343	336	1	-1	238	249	2
-2	101	122	1	-2	185	199	1	8	194	198	1	0	73	72	2
-1	122	135	1	-1	151	185	1	K= 4 L=	6			1	182	195	2
0	328	339	1	0	399	404	1	-6	222	206	2	2	201	187	2
2	199	225	1	1	189	222	1	-5	153	145	2	3	218	220	2
3	160	164	1	2	15	10	3	-4	205	219	2	4	164	160	2
4	157	145	2	3	364	397	1	-3	301	310	2	6	251	231	1
5	114	96	2	4	137	132	1	-2	343	333	1	7	20	19	3
K= -3 L=	6			5	404	395	1	-1	511	501	1	8	65	61	2
-8	135	142	2	6	73	73	2	0	135	146	1	K= 9 L=	6		
-7	105	87	2	7	198	192	1	1	484	500	1	-1	90	86	2
-6	232	253	1	K= 1 L=	6			2	57	48	2	0	192	195	2
-5	202	193	1	-7	174	184	2	3	694	666	1	1	120	122	2
-4	246	282	1	-6	56	50	2	4	305	301	1	2	28	17	4
-3	88	97	1	-5	163	169	1	5	373	370	1	3	185	182	2
-2	32	36	2	-4	97	115	1	6	280	263	1	4	71	66	2
-1	214	226	1	-3	304	343	1	7	226	236	1	5	167	154	2
0	80	75	1	-2	95	102	1	8	270	269	1	7	100	88	2
1	259	261	1	-1	234	241	1	9	65	73	2	K= 10 L=	6		
2	68	73	2	0	464	481	1	K= 5 L=	6			2	98	99	2
3	87	87	2	1	276	288	1	-5	185	159	2	4	78	59	2
4	72	94	2	2	188	193	1	-4	232	225	2	K= -7 L=	7		
5	135	122	2	3	88	84	1	-3	230	248	2	-5	207	183	2
K= -2 L=	6			4	433	435	1	-2	347	370	2	-4	121	119	2
-8	77	72	2	5	91	100	1	-1	207	202	1	-3	188	173	2
-7	169	174	2	6	255	240	1	0	558	576	1	-2	222	207	2
-6	193	194	1	7	147	137	1	1	42	36	2	-1	104	91	2
-5	69	65	2	8	218	220	2	2	768	774	1	K= -6 L=	7		
-4	186	236	1	K= 2 L=	6			3	159	162	1	-6	243	225	2
-3	26	31	2	-7	41	35	3	4	420	417	1	-5	149	126	2
-2	291	326	1	-6	112	114	2	5	284	263	1	-4	211	211	2
0	58	105	1	-5	34	26	2	6	314	302	1	-3	324	302	2
1	29	69	2	-4	213	196	1	7	320	308	1	-2	135	116	2
2	156	150	1	-3	276	282	1	8	78	82	2	-1	241	211	2
3	53	39	2	-2	238	244	1	9	121	145	1	0	50	44	2
4	118	131	1	-1	251	274	1	K= 6 L=	6			1	297	255	2
5	56	60	2	0	266	249	1	-4	331	353	2	K= -5 L=	7		
6	87	76	2	1	513	511	1	-3	286	282	2	-7	231	205	2
K= -1 L=	6			2	127	110	1	-2	42	72	3	-6	199	191	2
-8	47	53	2	3	722	706	5	-1	364	391	2	-5	215	176	2
-7	155	173	2	4	63	68	1	1	539	547	1	-4	300	297	1
-6	91	93	2	5	441	451	1	2	177	175	1	-3	212	206	1
-5	103	117	1	6	93	92	1	3	293	307	1	-2	357	327	1
-4	68	47	2	7	316	310	1	4	265	249	1	-1	40	34	2
-3	77	96	1	8	276	274	1	5	118	122	1	0	413	404	1
-2	28	45	2	K= 3 L=	6			6	344	322	1	1	71	49	2
-1	160	195	1	-7	186	177	2	7	112	119	2	2	276	264	2
0	22	31	2	-6	92	86	2	8	201	189	1	3	84	61	2
1	181	201	1	-5	141	143	2	K= 7 L=	6			K= -4 L=	7		

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

-8	198	160	2	-7	272	259	2	5	66	67	1	K=	8	L=	7
-7	164	153	2	-6	63	60	2	6	139	145	1	-2	220	239	2
-6	333	337	2	-5	247	272	1	7	197	191	1	-1	53	50	3
-5	288	260	1	-4	55	56	2	8	230	223	1	0	268	296	2
-4	266	256	1	-3	297	315	1	K=	4	L=	7	1	190	198	2
-3	422	394	1	-2	133	126	1	-6	52	42	3	2	164	192	2
-2	46	65	2	-1	193	242	1	-4	222	223	2	3	272	288	2
-1	416	420	1	0	198	223	1	-3	54	53	2	4	97	103	2
0	119	93	2	1	73	87	1	-2	177	191	1	5	333	335	1
1	411	400	1	2	37	26	2	-1	64	41	2	6	36	45	3
2	123	116	2	3	87	99	1	0	313	312	1	7	209	208	2
3	170	158	2	4	88	94	1	1	87	89	1	K=	9	L=	7
4	158	152	2	5	22	9	2	2	394	411	1	0	104	108	2
K=	-3	L=	7	6	116	115	1	3	131	159	1	1	135	165	2
-8	121	107	2	7	35	34	2	4	404	390	1	2	181	199	2
-7	285	267	2	K=	1	L=	7	5	164	159	1	3	126	147	2
-6	324	289	1	-7	26	38	4	6	238	231	1	4	169	177	2
-5	234	226	1	-6	171	161	2	7	276	291	1	5	57	72	3
-4	524	520	1	-5	65	46	2	8	87	86	2	6	240	243	2
-3	78	83	2	-4	166	178	1	K=	5	L=	7	K=	-6	L=	8
-2	335	313	1	-3	112	121	1	-5	145	148	2	-5	86	72	2
-1	79	76	1	-2	35	8	1	-4	149	154	2	-4	68	91	2
0	415	411	1	-1	118	129	1	-3	213	202	2	-3	132	118	2
1	186	208	1	0	175	195	1	-2	23	17	3	-2	153	127	2
2	188	182	1	1	45	58	1	-1	260	284	1	-1	59	48	2
3	100	89	2	2	88	91	1	0	29	20	3	0	149	150	2
4	159	158	1	3	110	142	1	1	451	440	1	K=	-5	L=	8
5	119	110	2	4	30	24	2	2	177	176	1	-6	153	148	2
K=	-2	L=	7	5	213	224	1	3	291	309	1	-5	76	80	2
-8	178	151	2	6	22	6	2	4	200	216	1	-4	112	102	2
-7	264	266	2	7	125	130	1	5	256	230	1	-3	233	229	2
-6	193	174	1	K=	2	L=	7	6	458	436	1	-2	68	60	2
-5	385	362	1	-7	127	121	2	7	134	131	1	-1	232	246	2
-4	56	59	2	-6	93	85	2	8	218	226	1	0	52	41	2
-3	358	380	1	-5	73	74	2	K=	6	L=	7	1	267	260	2
-1	369	388	1	-4	72	71	2	-4	193	197	2	2	82	74	2
0	131	121	1	-3	136	142	1	-3	45	29	3	K=	-4	L=	8
1	308	349	1	-2	150	164	1	-2	240	237	2	-7	144	150	2
3	164	168	1	-1	84	93	1	-1	70	61	2	-6	156	157	2
4	204	204	1	0	100	135	1	0	308	338	1	-5	145	144	2
5	129	129	2	1	35	44	2	1	44	67	2	-4	305	293	2
6	76	81	2	2	351	374	1	2	447	435	1	-3	53	37	2
K=	-1	L=	7	3	23	19	2	3	305	310	1	-2	201	186	1
-8	159	142	2	4	272	286	1	4	227	235	1	-1	31	39	3
-7	233	242	2	5	28	53	2	5	272	276	1	0	404	353	1
-6	291	271	2	6	143	133	1	6	182	174	1	1	233	231	1
-5	117	135	1	7	151	160	1	7	405	384	1	2	196	181	2
-4	186	161	1	8	115	113	2	K=	7	L=	7	3	147	140	2
-3	59	48	2	K=	3	L=	7	-3	208	213	2	K=	-3	L=	8
-2	456	474	1	-6	68	69	3	-2	34	29	4	-7	177	177	2
-1	84	87	1	-5	126	127	2	-1	268	296	2	-6	98	74	2
0	221	234	1	-4	105	124	2	0	128	126	2	-5	329	340	2
1	149	174	1	-3	153	152	2	1	395	434	2	-4	147	127	2
2	83	88	1	-2	115	110	1	2	207	227	2	-3	322	300	1
3	231	267	1	-1	287	296	1	3	340	351	1	-2	52	51	2
4	106	101	1	0	23	2	2	4	297	292	1	-1	451	456	1
5	132	141	1	1	37	21	2	5	138	152	2	0	207	186	1
6	50	47	2	2	20	43	3	6	334	340	1	1	365	364	1
K=	0	L=	7	3	471	449	1	7	28	22	3	2	219	178	1
-8	130	120	2	4	149	159	1	8	236	238	1	3	176	184	1

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

4	257	238	1	7	26	33	3	-1	106	116	2	3	183	182	2
K= -2 L= 8				K= 2 L= 8				0	102	113	2	K= -2 L= 9			
-7	192	188	2	-6	217	218	2	1	256	262	1	-6	23	23	3
-6	255	219	2	-5	78	72	2	2	169	186	1	-5	205	209	2
-5	143	135	2	-4	368	370	2	3	126	131	2	-4	32	36	2
-4	427	409	1	-3	252	237	2	4	80	84	2	-3	153	166	1
-3	44	34	2	-2	149	178	1	5	99	87	2	-2	60	81	2
-2	500	479	1	-1	235	246	1	6	282	290	1	-1	279	240	1
-1	233	218	1	0	42	54	2	7	33	18	2	0	241	269	1
0	411	408	1	1	176	171	1	K= 7 L= 8				1	164	148	1
1	311	306	1	3	131	142	1	-2	117	113	2	2	225	223	1
2	194	177	1	4	45	44	2	-1	113	124	2	3	87	83	2
3	411	398	1	5	56	61	1	0	147	143	2	4	303	277	1
4	76	87	2	7	95	103	2	1	152	164	2	K= -1 L= 9			
5	206	200	1	K= 3 L= 8				2	112	117	2	-6	196	213	2
K= -1 L= 8				-6	83	66	3	3	206	224	2	-4	173	161	2
-7	308	294	2	-5	121	116	2	4	80	60	2	-3	103	117	2
-6	127	107	2	-4	162	163	2	5	292	294	1	-2	414	425	1
-5	418	394	1	-3	126	116	2	7	224	227	1	-1	259	248	1
-4	57	56	2	-2	247	237	1	K= 8 L= 8				0	274	276	1
-3	497	475	1	-1	43	66	2	-1	148	157	2	1	214	173	1
-2	225	224	1	0	40	51	2	0	93	114	2	2	143	140	1
-1	461	452	1	2	225	236	1	1	101	108	2	3	428	403	1
0	356	362	1	3	89	85	1	2	209	232	2	4	23	16	3
1	184	182	1	4	173	189	1	3	135	139	2	5	268	258	1
2	277	258	1	5	58	47	2	4	208	227	2	K= 0 L= 9			
3	126	134	1	6	69	77	1	5	53	50	2	-6	35	36	3
4	291	277	1	7	112	128	1	6	273	281	2	-5	247	232	2
5	23	30	3	K= 4 L= 8				K= 9 L= 8				-4	101	104	2
6	188	187	1	-5	126	117	2	1	158	180	2	-3	348	317	1
K= 0 L= 8				-4	48	61	3	2	108	125	2	-2	291	293	1
-7	125	115	2	-3	144	141	2	3	193	212	2	-1	373	364	1
-6	374	353	2	-2	68	67	2	5	293	316	2	0	434	427	1
-5	39	40	3	-1	202	206	1	K= -5 L= 9				1	108	89	1
-4	344	335	1	0	100	94	1	-5	67	72	2	2	501	497	1
-3	126	109	1	1	103	131	1	-4	55	86	2	4	341	330	1
-2	417	416	1	2	61	63	2	-3	67	73	2	5	119	110	2
-1	383	369	1	3	203	205	1	-2	44	47	2	K= 1 L= 9			
0	373	408	1	4	89	104	1	-1	47	24	2	-6	272	264	2
1	159	113	1	5	57	57	2	0	135	128	2	-5	109	113	2
2	117	125	1	6	133	144	1	K= -4 L= 9				-4	389	373	2
3	336	349	1	7	59	53	2	-6	51	56	2	-3	240	238	1
4	48	59	2	8	91	97	1	-5	58	101	2	-2	270	254	1
5	210	216	1	K= 5 L= 8				-4	84	70	2	-1	445	444	1
6	40	33	2	-4	148	132	2	-3	67	66	2	0	189	175	1
K= 1 L= 8				-3	38	39	3	-2	46	32	2	1	452	409	1
-7	264	237	2	-2	147	148	2	-1	144	169	2	2	28	40	2
-6	41	46	3	-1	40	44	2	0	45	59	2	3	321	312	1
-5	301	271	2	0	65	49	2	1	170	170	2	4	91	81	1
-4	131	124	2	1	114	116	1	2	41	35	2	5	296	279	1
-3	375	373	1	2	194	184	1	K= -3 L= 9				6	134	112	1
-2	200	188	1	3	112	129	1	-6	48	67	2	K= 2 L= 9			
-1	272	267	1	4	45	43	2	-5	61	68	2	-6	96	98	2
0	428	439	1	5	186	184	1	-4	177	203	2	-5	269	257	2
1	77	90	1	6	133	117	1	-3	26	13	3	-4	186	178	2
2	328	366	1	7	185	182	1	-2	107	136	2	-3	308	289	2
3	26	30	2	K= 6 L= 8				-1	71	76	2	-2	381	371	1
4	221	237	1	-4	34	24	4	0	256	258	1	-1	220	237	1
5	29	29	2	-3	114	104	2	1	142	145	1	0	298	258	1
6	111	111	1	-2	99	111	2	2	130	114	2	1	69	65	2

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

2	529	511	1	6	107	109	2	5	186	170	1	0	178	195	2
3	97	66	1	K=	8	L=	9	K=	2	L=	10	1	155	155	2
4	270	277	1	0	74	75	2	-5	100	106	2	2	100	115	2
5	109	103	1	1	130	144	2	-4	207	188	2	3	99	88	2
6	154	158	1	2	31	17	3	-3	235	245	2	4	45	51	2
K=	3	L=	9	3	85	78	2	-2	141	137	2	5	156	154	2
-5	151	149	2	5	174	180	2	-1	282	302	1	K=	8	L=	10
-4	266	260	2	K=	-4	L=	10	0	22	13	3	2	125	118	2
-3	271	261	2	-4	125	137	2	1	519	515	1	K=	-3	L=	11
-2	236	223	2	-3	34	33	2	2	95	93	2	-2	159	161	2
-1	435	435	1	-2	76	121	2	3	337	322	1	-1	97	89	2
1	346	372	1	0	143	160	2	4	176	172	1	K=	-2	L=	11
2	98	98	1	K=	-3	L=	10	5	224	199	1	-4	39	26	3
3	431	419	1	-5	138	169	2	K=	3	L=	10	-3	142	177	2
4	147	124	1	-4	38	46	2	-4	193	197	2	-2	72	58	2
5	75	87	2	-1	111	118	2	-3	145	136	2	-1	140	155	2
6	85	100	2	0	46	76	2	-2	362	373	2	0	64	68	2
7	94	95	2	1	84	76	2	-1	45	37	2	1	82	86	2
K=	4	L=	9	2	45	70	2	0	292	272	1	K=	-1	L=	11
-5	206	203	2	K=	-2	L=	10	1	59	71	2	-4	43	41	2
-4	241	225	2	-5	23	16	3	2	374	344	1	-3	61	77	2
-3	119	137	2	-4	60	93	2	3	235	216	1	-2	141	154	2
-2	306	309	2	-2	97	137	2	4	291	261	1	-1	106	134	2
-1	37	47	3	-1	35	55	2	5	199	174	1	0	28	36	2
0	248	221	1	0	111	130	2	6	123	126	1	2	59	58	2
1	99	72	2	2	77	73	2	K=	4	L=	10	K=	0	L=	11
2	169	178	1	3	129	133	2	-4	93	82	3	-4	38	35	2
3	149	151	1	K=	-1	L=	10	-3	275	275	2	-3	67	97	2
4	107	98	1	-5	64	82	2	-2	112	114	2	-2	93	115	2
5	116	97	1	-4	32	40	2	-1	313	296	2	-1	86	124	2
6	62	81	2	-3	79	116	2	0	42	36	2	1	20	28	3
7	69	80	2	-2	93	118	2	1	376	378	1	2	84	108	2
K=	5	L=	9	-1	153	166	1	2	177	165	1	3	23	8	3
-4	75	72	3	0	66	97	2	3	335	315	1	K=	1	L=	11
-3	206	197	2	1	54	37	2	4	239	216	1	-4	58	79	2
-1	171	175	2	2	192	205	1	5	153	158	2	-3	76	96	2
0	52	55	2	3	34	17	2	6	241	229	1	-2	20	42	3
1	264	265	1	4	186	177	1	K=	5	L=	10	-1	61	104	2
2	143	127	1	K=	0	L=	10	-3	62	58	3	1	179	207	1
3	68	96	2	-5	73	84	2	-2	304	321	2	3	68	87	2
5	89	86	2	-4	26	38	3	-1	34	31	3	4	26	55	3
6	180	178	1	-3	61	81	2	0	342	353	2	K=	2	L=	11
K=	6	L=	9	-2	151	130	1	1	176	175	2	-4	67	85	2
-2	141	139	2	-1	244	285	1	2	328	331	1	-3	34	32	3
-1	110	104	2	0	68	66	2	3	187	172	1	-2	135	172	2
0	127	134	2	1	128	135	1	4	77	77	2	-1	38	38	2
1	111	108	2	2	40	21	2	5	262	250	1	0	43	63	2
2	135	125	2	3	283	267	1	6	69	75	2	2	203	198	1
3	102	96	2	4	49	53	2	K=	6	L=	10	3	72	74	2
4	46	37	2	K=	1	L=	10	-2	37	35	4	4	134	130	2
5	135	141	1	-5	87	93	2	-1	181	175	2	K=	3	L=	11
7	100	98	2	-4	100	114	2	0	123	111	2	-3	130	144	2
K=	7	L=	9	-3	152	164	2	1	241	244	2	-2	40	41	3
-2	66	61	3	-2	176	184	1	2	207	209	2	-1	91	79	2
-1	32	21	3	-1	155	148	2	3	47	52	2	0	22	26	3
0	112	112	2	0	229	196	1	4	153	136	2	1	197	205	2
1	89	81	2	1	64	59	2	5	33	47	3	2	104	129	2
2	134	142	2	2	370	352	1	6	179	174	2	3	251	224	1
3	32	39	2	3	58	71	2	K=	7	L=	10	4	195	177	1
4	112	107	2	4	277	254	1	-1	90	91	2	5	88	75	2

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

```
K= 4 L= 11
-2 184 210 2
-1 34 63 3
0 278 293 2
1 131 139 2
2 199 201 2
3 198 206 2
4 173 142 2
5 242 220 2
K= 5 L= 11
-2 46 50 3
-1 172 165 2
0 106 122 2
1 232 216 2
2 208 208 2
3 132 115 2
4 226 218 2
5 98 85 2
K= 6 L= 11
-1 82 94 2
0 239 255 2
1 187 196 2
2 214 212 2
3 191 185 2
4 72 77 2
K= 7 L= 11
2 205 202 2
K= 0 L= 12
-2 151 154 2
-1 199 183 2
0 32 52 2
1 119 133 2
K= 1 L= 12
-2 159 171 2
0 112 131 2
2 106 124 2
K= 2 L= 12
-2 24 58 3
1 147 163 2
2 31 34 2
K= 3 L= 12
-2 93 118 2
-1 46 45 2
0 93 126 2
1 51 60 2
2 51 73 2
3 64 79 2
K= 4 L= 12
-1 39 43 3
0 50 62 2
1 35 46 2
2 68 80 2
3 76 66 2
K= 5 L= 12
1 100 119 2
2 92 89 2
```

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

K= 4 L= 0	K= 0 L= 4	K= 0 L= 9
4 12 12 2	6 18 8 4	3 5 2 10
K= 5 L= 0	K= 4 L= 4	K= 3 L= 9
-6 10 0 9	0 10 21 4	0 15 4 4
-4 10 2 5	6 14 10 4	K= 5 L= 9
K= 7 L= 0	K= 8 L= 4	7 9 5 6
-1 14 5 4	-2 14 5 7	K= 6 L= 9
K= 8 L= 0	K= -7 L= 5	6 7 2 7
0 17 2 3	-6 16 6 5	K= 8 L= 9
K= -9 L= 1	K= -5 L= 5	4 19 1 4
-2 21 5 4	-8 17 4 5	K= -4 L= 10
K= -8 L= 1	-6 17 2 4	-1 14 2 5
-3 16 6 6	-4 14 9 5	K= -3 L= 10
K= -3 L= 1	K= -4 L= 5	-3 20 21 3
-6 10 6 4	4 15 7 4	-2 18 3 4
K= -1 L= 1	K= -3 L= 5	K= -2 L= 10
-8 5 7 8	1 9 11 4	-3 11 3 6
K= 3 L= 1	K= -2 L= 5	1 14 12 4
8 14 5 4	-8 13 15 5	K= 8 L= 10
K= 8 L= 1	K= -1 L= 5	3 9 0 7
-1 22 3 4	6 13 5 5	K= -1 L= 11
8 16 5 4	K= 2 L= 5	1 14 17 4
K= 9 L= 1	-6 22 4 4	K= 0 L= 11
7 15 7 5	K= 4 L= 5	0 11 13 5
K= 10 L= 1	-6 21 4 6	K= 1 L= 11
4 16 8 5	K= 10 L= 5	0 13 1 5
K= -9 L= 2	6 15 6 6	K= 2 L= 12
-3 13 3 7	K= -4 L= 6	-1 14 12 5
K= -8 L= 2	1 13 2 4	0 17 1 4
-2 23 3 4	K= -2 L= 6	
K= -4 L= 2	-1 13 1 3	
5 14 2 5	K= 0 L= 6	
K= 1 L= 2	-4 14 24 4	
-8 17 14 5	K= 1 L= 6	
-4 14 7 3	-8 13 7 7	
K= 4 L= 2	K= 6 L= 6	
-7 18 5 7	9 9 4 6	
K= 8 L= 2	K= 7 L= 6	
0 19 4 5	-1 18 2 6	
9 16 3 5	8 9 1 6	
K= 9 L= 2	K= 8 L= 6	
-1 18 5 6	-2 22 3 5	
8 19 1 4	5 9 10 7	
K= 10 L= 2	K= 10 L= 6	
7 22 0 4	5 20 1 4	
K= -3 L= 3	K= -2 L= 7	
1 9 3 4	2 11 10 5	
K= 1 L= 3	K= 4 L= 7	
8 7 1 7	-5 11 9 9	
K= 5 L= 3	K= 6 L= 7	
2 16 2 3	8 17 4 5	
K= -8 L= 4	K= 2 L= 8	
0 18 5 4	2 9 6 4	
K= -6 L= 4	6 14 9 4	
-4 10 11 6	K= 3 L= 8	
3 19 5 5	1 7 0 5	
K= -4 L= 4	K= 7 L= 8	
-8 18 5 4	6 16 1 5	
K= -3 L= 4	K= 9 L= 8	
-9 17 2 5	4 25 3 4	

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Thomson, J.J. (1903) - *Conduction of Electricity through Gases*, Cambridge Univ. Press., England.
- (2) Willis, B.T.M. & Pryor, A.W. (1975) - *Thermal Vibrations in Crystallography*. Cambridge University Press, England.
- (3) Johnson, C.K. (1965) - *ORTEP. Report ORNL:3794*. Oak Ridge National Laboratory, Ten,USA.
- (4) Enraf-Nonius (1975) - *Structure Determination Package (SDP)*. Delft, Holand.
- (5) Kerr, K.A. & Ashmore, J.P. (1974) *Acta. Cryst.*, A30, 176.
- (6) Hope, H. (1971) *Acta. Cryst.*, A27, 392.
- (7) Busing, W.R. & Levy, H.A. (1957) *Acta. Cryst.*, 10, 180.
- (8) North, A.C.T. & Phillips, D.C. (1968) *Acta. Cryst.*, A24, 351.
- (9) Kophmann, G. & Huber, R. (1968) *Acta. Cryst.*, A24, 348.
- (10) Kophmann, G. & Huber, R. (1969) *Acta. Cryst.*, A25, 143.
- (11) Katayama, C., Sakabe, N. & Sakabe, K. (1972) *Acta. Cryst.*, A28, 293.
- (12) Walker, N. & Stuart, D. (1983) *Acta. Cryst.*, A39, 158.
- (13) *International Table for X-Ray Crystallography* (1987) Vol.I. The Kynoch Press, Birmingham, England.
- (14) *International Table for X-Ray Crystallography* (1962) Vol.II, III e IV. The Kynoch Press, Birmingham, England.
- (15) Wilson, A.J.C. (1942) *Nature*, 150, 151.
- (16) Patterson, A.L. (1934) *Phys. Rev.*, 46, 372.
- (17) Harker, D. (1936) *J. Chem. Phys.*, 4, 381.
- (18) Karle, J. & Hauptman, H. (1959) *Acta. Cryst.*, 12, 404.
- (19) Rogers, D. (1965) "Statistical Properties of reciprocal space", In: *Computing Methods in Crystallography*. Editado por J.S. Rollet, Pergamon Press, London.
- (20) Wilson, A.J.C. (1949) *Acta. Cryst.*, 2, 318.
- (21) Harker, D. & Kasper, J.S. (1948) *Acta. Cryst.*, 1, 70.
- (22) Karle, J. & Hauptman, H. (1950) *Acta. Cryst.*, 3, 181.
- (23) Sayre, D. (1952) *Acta. Cryst.*, 5, 60.
- (24) Cochran, W. (1952) *Acta. Cryst.*, 5, 65.
- (25) Zachariasen, W.H. (1952) *Acta. Cryst.*, 5, 68.

- (26) Hughes, E.W. (1953) *Acta. Cryst.*, 6, 871.
- (27) Hauptman, H. & Karle, J. (1953) *Solution of the phase problem. I. The centrosymmetric crystal* A.C.A. Monograph nº3. Polycrystal Book Service.
- (28) Cochran, W. & Woolfson, M.M. (1955) *Acta. Cryst.*, 8, 1.
- (29) Cochran, W. (1955) *Acta. Cryst.*, 8, 473.
- (30) Karle, J. & Karle, I.L. (1966) *Acta. Cryst.*, 21, 849.
- (31) Heinerman, J.J.L.; Krabbendam, H. & Kroon, J. (1977) *Acta. Cryst.*, A33, 873.
- (32) Spiegel, M.R. (1973) - *Manual de Fórmulas e Tabelas Matemáticas*. McGraw-Hill, São Paulo, Brasil.
- (33) Main, P. (1976) - *Métodos diretos* - Notas de aula para a Escola Latinoamericana de Cristalografia. IFQSC - USP, cap. VI.
- (34) Hauptman, H. & Karle, J. (1956) *Acta. Cryst.*, 9, 45.
- (35) Hauptman, H. & Karle, J. (1959) *Acta. Cryst.*, 12, 93.
- (36) Karle, J. & Hauptman, H. (1961) *Acta. Cryst.*, 14, 217.
- (37) Hovmöller, S. (1981) *Acta. Cryst.*, A34, 133.
- (38) Lessinger, L. (1976) - *Métodos diretos* - Notas de aula para a Escola Latinoamericana de Cristalografia. IFQSC - USP, cap VIII.
- (39) Sheldrick, G.M. (1986) - *SHELX-86. Program for Crystal Solution*. Univ. of Gothingen, Federal Republic of Germany.
- (40) Sheldrick, G.M. (1976) - *SHELX-76. Program for Crystal Structure Determination*. Univ. of Cambridge, England.
- (41) Keppler, B.K., Wede, D., Endres, H. & Rupp, W. (1987) - *Inorg. Chem.*, 26, 844.
- (42) Keppler, B.K., Rupp, W., Juhl, U.M., Endres, H., Niebl, R. & Balzer, W. (1987) - *Inorg. Chem.*, 26, 4366.
- (43) Haensel, V. & Burwell, J. R.L. (1971) - *Scientific American*, 46.
- (44) Parshall, G.W. (1980) *Homogeneous Catalysis-The applications and chemistry of catalysis by soluble transition metal complexes*. 1ª ed., New York, John Wiley.
- (45) Wilkinson, G.; Stone, A.; Gordon, F. & Abel, E.W. (1982) - *Comprehensive Organometallic Chemistry-The synthesis, reactions and structures of Organometallic compounds*. 1ª ed., New York, Pergamon Press, vol.4, 931-965.

- (46) Stille, J.K. e Becker, Y. (1980) - *J.Org. Chem.*, 45, 2139.
- (47) Jordan, R.F. (1988) - *J. of Chemical Education*, 65, 4, 285.
- (48) James, B.R. & Wang, D.K.W. (1980) - *Can. Journal Chem.*, 58, 245.
- (49) Augustine, R.L. & Van Peppen, J.F. (1970) - *Chem. Comm.*, 495.
- (50) Fahey, D.R. (1973) - *J.Org.Chem.*, 38, 3343.
- (51) James, B.R.; Wang, D.K.W. & Voight, R.F. (1975) - *J.C.S.Chem.Comm.*, 574.
- (52) Knifton, J.F. (1976) - *J.Org.Chem.* 41, 7, 1200.
- (53) Evans, D.; Osborn, J.A.; Jardine, F.H. & Wilkinson, G. (1965) - *Nature*, 1203.
- (54) Lyons, J.E. (1971) - *Chem.Comm.*, 562.
- (55) Sigel, H. (1980) - *Met. Ions Biol. Syst.*, 11.
- (56) Zwellling, L.A. (1985) - *EORTC Cancer Chemotherapy Annual*; Pinedo, H.M., Chapner, B.A.,Eds.;Elsevier: Amsterdam, 7, 105.
- (57) Vermorken, J.B.; ten Bokkel Huinink, W.W.; McVie, J.G.; van der Vijgh, W.J.F.; Pinedo, H.M. (1984) - *Dev. Oncol.*, 17, 330.
- (58) Sternberg, C.; Cheng., E.; Sordillo, P. (1984) - *Am. J. Clin. Oncol.*, 7, 503.
- (59) Harrap, K.R. (1985) - *Cancer Treat. Rev.*, 12 (Suplemento A), 21.
- (60) Rose, W.C. & Schurig, J.E. (1985) - *Cancer Treat. Rev.*, 12 (Suplemento A), 1.
- (61) Keppler, B.K. & Schmähl, D. *Arzneim.-Forsch.*, em impressão.
- (62) Clarke, M.J. (1980) - *Met. Ions. Biol. Syst.*, 11, 231.
- (63) James, B.R. & Markham, L.D. (1972) - *J. Catal.*, 27, 442.
- (64) James, B.R., Markham, L.D., Rattray, A.D. & Wang, D.K.W. (1976) - *Inorg. Chim. Acta*, 20, L 25.
- (65) Cenini, S., Fusi, A. & Capparella, G. (1971) - *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 3576.
- (66) Cenini, S., Fusi, A. & Capparella, G. (1972) - *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 8, 127.
- (67) Rivera, A.V., Gómez, D.C., De Gil, R.E. & Suarez, T. (1988) - *Acta Cryst.*, C44, 277.
- (68) Cromer, D.T. & Mann, J.B. (1968) - *Acta. Cryst.*, A24, 321.
- (69) Cromer, D.T. & Liberman, D. (1970) - *J. Chem. Phys.*, 53, 1891.
- (70) Stewart, R.F., Davidson, E.R. & Simpson, W.T. (1965) - *J. Chem. Phys.*, 42, 3175.
- (71) Oliva, G., Castellano, E.E. & De Carvalho, L.R.F. . (1981) - *Acta. Cryst.*, B37, 474.
- (72) Faraone, F., Bruno, G., Tresoldi, G., Faraone, G. & Bombieri, G. (1981) - *J. Chem. Soc.*

Dalton Trans., 1651.

- (73) Rivera, A.V.; Rodolfo de Gil, E & Fontal, B. (1985) - *Inorg. Chem. Acta*, 98, 153.
- (74) Oliva, G., Castellano, E.E., Nascimento, O.R., Batista, A.A. & Olmo, L.R.V. - *a ser publicado*.
- (75) Lewis, J.; Mabbs, F.E. & Walton, R.D (1967) - *Chem. Soc.*, A, 1366.
- (76) Kralik, F e Vreslal (1960) - *J. Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1298.
- (77) Chatt, J.; Leigh, G.J. & Storage, A.P. (1971) - *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4008.
- (78) Souza, D.H.F.; Oliva, G.; Batista, A.A. & Porcu, O. - *a ser publicado*.
- (79) Blundell, T.L. & Johnson, L.N. (1976) - *Protein Crystallography*. Academic Press Inc., London, England.
- (80) Buerger, M.J. (1960) - *Crystal-structure analysis*. John Wiley & sons Inc., USA.
- (81) Buerger, M.J. (1970) - *Contemporary crystallography*. McGram-Hill Book Co., USA.
- (82) Castellano, E.E (1978) - *Tese de Livre Docência*. IFQSC-USP.
- (83) Cota, A.B. (1989) - *Dissertação de Mestrado*. IFQSC-USP.
- (84) Cullity, B.D. (1956) - *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Co., USA.
- (85) Giacovazzo, C. (1980) - *Direct Methods in Cristallography*. Academic Press., London.
- (86) Ladd, M.F.C. & Palmer, R.A. (1977) - *Determination by X-Ray Crystallography*. Plenum Press, New York, USA.
- (87) Main, P. (1976) - *Introdução aos métodos diretos* - Notas preparatórias para a Escola Latinoamericana sobre métodos diretos. IFQSC - USP.
- (88) Oliva, G. (1983) - *Dissertação de Mestrado*. IFQSC-USP.
- (89) Silva, A.J.G.C. (1990) - *Dissertação de Mestrado*. IFQSC-USP.
- (90) Stout, G.H. & Jensen, L.H. (1976) - *X-Ray Structure Determination*. The Macmillan Co., USA.
- (91) Vencato, I. (1984) - *Dissertação de Mestrado*. IFQSC-USP.
- (92) Woolfson, M.M. (1970) - *An Introduction to X-Ray Crystallography*. Cambridge University Press, England.
- (93) Zukerman-Schpector, J. (1982) - *Dissertação de Mestrado*. IFQSC-USP.