DETERMINAÇÃO DAS ESTRUTURAS CRISTALINAS E MOLECULARES DE DOIS COMPLEXOS RESULTANTES DA REAÇÃO DE BIS (MUONATO DE DIETILA) MONOCARBONIL-FERRO COM LIGANTES HETEROCÍCLICOS NITROGENADOS MONODENTADOS, POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.

AUREA TAMAE INUMARU

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

Orientador:

Prof.Dr.Johannes Rüdiger Lechat

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

São Carlos, 1983

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE _____

Aurea Tamae Inumaru

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 24 DE novembro DE 1983.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Eduardo Ernesto Castellano - Orientador.
Substituto

Dr. Otaciro Rangel Nascimento

Dr. Marco Aurelio de Paoli

Ao Arnaldo
Hélcio
Edson e
Marisa

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	ii
RESUMO.....	iii
ABSTRACT.....	iv
INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO I - TEORIA DA DIFRAÇÃO.....	5
1.1. Introdução.....	5
1.2. Técnica experimental para a obtenção de dados cristalográficos.....	6
1.2.1. Arranjo experimental.....	6
1.2.2. Obtenção da cela unitária.....	10
1.3. Descrição matemática da difração.....	13
1.3.1. Introdução.....	13
1.3.2. Difração e a transformada de Fourier	13
1.3.3. Determinação do fator de estrutura.	17
1.3.4. O retículo recíproco.....	18
1.4. Redução de dados.....	24
1.4.1. Fatores que afetam a medida de in - tensidades.....	24
1.4.1.1. Fator de Lorentz.....	24
1.4.1.2. Fator de polarização.....	26
1.4.1.3. Correção por absorção e ex tinção.....	28
1.4.1.4. Fator de temperatura.....	31
1.4.1.5. A constante K.....	32
CAPÍTULO II - DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS.....	33
2.1. Introdução.....	33
2.2. A função de Patterson.....	33
2.2.1. Obtenção da função de Patterson....	34
2.2.2. A função de Patterson "sharpened"...	41
2.2.3. Interpretação do mapa de Patterson.	45
2.2.4. Linhas e planos de Harker.....	47
2.2.5. Aplicação da função de Patterson : método do átomo pesado.....	47

CAPÍTULO III - ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO (MUCONATO DE DIETILA) (QUINOLINA) DICARBONILFERRO E DO (MUCONATO DE DIETILA) (PIRAZINA) DICARBONILFERRO.....	52
3.1. Estrutura cristalina e molecular do (muconato de dietila) (quinolina) dicarbonilferro.....	52
3.1.1. Medidas difratométricas e coleta de dados,.....	52
3.1.2. Solução e refinamento da estrutura.....	53
3.1.3. Descrições e conclusões da estrutura.....	58
3.1.3.1. Quinolina.....	58
3.1.3.2. Conformação dos grupos carboxilatos.....	58
3.1.3.3. Conformação dos ésteres.....	62
3.1.3.4. O grupo $\text{Fe}(\text{CO})_2$	63
3.1.3.5. O fragmento butadieno...	63
3.2. Estrutura cristalina e molecular do (muconato de dietila) (pirazina) dicarbonilferro.....	65
3.2.1. Medidas difratométricas e coleta de dados.....	65
3.2.2. Solução e refinamento da estrutura.....	67
3.2.3. Conclusões e descrição da estrutura.....	84
3.2.3.1. Pirazina.....	84
3.2.3.2. Conformação dos grupos carboxilatos.....	999
3.2.3.3. Conformação dos ésteres.....	100
3.2.3.4. O grupo $\text{Fe}(\text{CO})_2$	101
3.2.3.5. O fragmento butadieno...	101
CONCLUSÕES.....	104
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	105
BIBLIOGRAFIA.....	114

LISTA DE FIGURAS

Fig.1	- Estrutura do (butadieno)tricarbonilferro.....	1
Fig.2	- Mecanismo de reação na substituição do dieno por li - gantes nitrogenados.....	3
Fig.4	- Representação da geometria do CAD-4.....	10
Fig.5	- Espalhamento por uma distribuição arbitrária de carga	14
Fig.6	- Relação entre vetor de onda incidente e da onda espalha- lhada.....	16
Fig.7	- Relação entre um retículo cristalino real e seu recí- proco.....	18
Fig.8	- O fator de estrutura F_{hkl}	21
Fig.9	- O fator de Lorentz.....	23
Fig.10	- Campo elétrico e o fator de polarização.....	25
Fig.11	- Os raios-X e a absorção num cristal.....	28
Fig.12	- Intensidade dos raios-X e o fenômeno da extinção.....	29
Fig.13	- Distribuição de densidade eletrônica e seu produto...	34
Fig.14	- Representação do cristal ao quadrado.....	38
Fig.16	- Superposição de picos em dois mapas de densidade ele- trônica.....	40
Fig.17	- Picos de Patterson: a superposição e seu alargamento.	41
Fig.18	- Variação do fator de espalhamento $f \times \sin\theta/\lambda$	41
Fig.19	- Investigação do alargamento de picos de Patterson quando se usa $ F $ em lugar de $ F ^2$	42
Fig.20	- Influência do over-sharpening na função de Patterson.	43
Fig.21	- Representação da superposição de vetores paralelos...	45
Fig.22	- Molécula com os átomos identificados para o (mucona - to de dietila) (quinolina)dicarbonilferro.....	58

Fig.23 - Projeção estereoscópica da molécula (muconato de dietila) (quinolina)dicarbonilferro.....	76
Fig.24 - Molécula com os átomos identificados para o (muconato de dietila) (pirazina)dicarbonilferro.....	95
Fig.25 - Projeção estereoscópica da molécula (muconato de dietila) (pirazina) dicarbonilferro.....	102

LISTA DE TABELAS

Tab. I - Quadro resumo de técnicas experimentais para determinação de estruturas cristalinas.....	7
Tab. II - Linhas e planos de Harker para a determinação de coordenadas atômicas em cristais.....	47
Tab. III - Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos dos átomos, excluídos os hidrogênios para o (muconato de dietila) (quinolina) dicarbonilferro.....	54
Tab. IV - Parâmetros posicionais e fatores de vibração térmica isotrópicos dos hidrogênios para o (muconato de dietila) (quinolina) dicarbonilferro.....	55
Tab. V - Parâmetros posicionais com os respectivos desvios padrão e fatores de vibração térmica isotrópicos equivalente dos átomos, excluídos os hidrogênios para o (muconato de dietila) (quinolina) dicarbonilferro.....	56
Tab. VI - Fatores de estrutura observados e calculados finais para o (muconato de dietila) (quinolina) dicarbonilferro.....	59
Tab. VII - Distâncias interatômicas com os respectivos desvios padrão para o (muconato de dietila) (quinolina) dicarbonilferro.....	70
Tab. VIII - Ângulos intramoleculares com os respectivos desvios padrão para o (muconato de dietila) (quinolina) dicarbonilferro.....	71
Tab. IX - Distâncias interatômicas no grupo dicarbonilferro em diferentes estruturas.....	74
Tab. X - Parâmetros posicionais e fatores de vibração térmica isotrópicos dos hidrogênios para o (muconato de dietila) (pirazina) dicarbonilferro.....	82

Tab. XI - Parâmetros posicionais com os respectivos desvios padrão e fatores de vibração térmica isotrópicos equivalente dos átomos, excluídos os hidrogênios para o (muconato de dietila) (pirazina)dicarbonilferro.....	83
Tab.XII - Parâmetros de vibração térmica anisotrópicos dos átomos, excluídos os hidrogênios para o (muconato de dietila) (pirazina)dicarbonilferro.....	84
Tab.XIII- Fatores de estrutura observados e calculados finais para o (muconato de dietila) (pirazina)dicarbonilferro.....	85
Tab.XIV - Distâncias interatômicas com os respectivos desvios padrão para o (muconato de dietila) (pirazina)dicarbonilferro.....	96
Tab.XV - Ângulos intramoleculares com os respectivos desvios padrão para o (muconato de dietila) (pirazina)dicarbonilferro.....	97

AGRADECIMENTOS

Ao Prof.Dr.Johannes Rüdiger Lechat que me orientou neste trabalho, por seus ensinamentos, dedicação e paciência.

Ao Prof.Dr.Eduardo Ernesto Castellano pelas sugestões objetivas e ensinamentos valiosos que auxiliaram de forma inestimável na conclusão deste trabalho.

Ao Prof.Vasco Nogueira de Almeida por ter me iniciado na área de cristalografia.

Ao Prof.Dr.Aldo F.Craievich que tanto me incentivou desde minha inclusão no programa de mestrado.

Ao Prof.Dr.Marco-Aurélio De Paoli, pelas amostras fornecidas e pelas discussões na parte química envolvida.

À amiga Ignez Caracelli por ser principalmente uma força constante na parte mais difícil da vida, o dia a dia.

Ao amigo Julio Zukerman-Schpector para quem todas as palavras serão insuficientes para expressar minha gratidão.

À Clotilde O. M .Pinto, Carlos de O.P.Santos e Ivo Vençato, por compartilharem tantas horas de estudos e proveitosas discussões.

Aos meus colegas de turma, que apesar de não nomeados, se rei sempre grata, sobretudo pelos estímulos constantes.

Ao Sr.Prof.Carlos A.Trombela pelo apoio amigo.

Ao Sr.Geraldo Catarino pelos desenhos.

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

Ao Instituto de Física e Química de São Carlos,USP, pelo apoio e carinho, que sempre recebi.

Aos colegas do Departamento de Física da Universidade Federal de Goiás, que com sacrifício tornaram possível a execução deste trabalho.

À Sra. Loreni Bastos Pereira Ruas, pela constante solicitude e pela datilografia.

Finalmente minha eterna gratidão aos meus pais por terem estado sempre ao meu lado e espero, estejam sempre presentes.

iii
RESUMO

As estruturas cristalinas do (muconato de dietila)(quinolina)dicarbonilferro e do (muconato de dietila)(pirazina)dicarbonilferro foram determinadas, a partir de dados difratométricos de raios X, usando o método do átomo pesado.

(Muconato de dietila)(quinolina)dicarbonilferro. $C_{21}H_{21}O_6$ NFe. Sistema cristalino: triclinico; grupo espacial $P\bar{1}$; $a=7.766(2)$, $b=9.664(2)$, $c=14.917(2)\text{\AA}$, $\alpha=84.12(2)$, $\beta=74.99(2)$, $\gamma=76.84(2)^\circ$, $V=1050.6(5)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=1.382\text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(MoK\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu(MoK\alpha)=0.78\text{mm}^{-1}$. O índice de discordância atingido foi de $R=0.058$ para 1589 reflexões com $I>3\sigma(I)$.

(Muconato de dietila)(pirazina)dicarbonilferro. $C_{16}H_{16}O_6$ N₂Fe. Sistema cristalino: monoclinico; grupo espacial $P2_1/C$; $a=10.390(2)$, $b=19.754(4)$, $c=9.051(2)\text{\AA}$, $\beta=108.27(2)^\circ$, $V=1764(1)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_c=1.469\text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(MoK\alpha)=0.71073\text{\AA}$, $\mu(MoK\alpha)=0.92\text{mm}^{-1}$. O índice de discordância atingido foi de $R=0.066$ para 967 reflexões com $I>3\sigma(I)$.

Em ambos compostos o átomo de Fe^O aparece penta coordenado na forma de uma pirâmide de base quadrada, sendo que o átomo de nitrogênio ocupa a posição apical no caso da pirazina e uma das posições basais no caso da quinolina.

ABSTRACT

The crystal structures of (diethylmuconate)(quinoline) dicarboniliron and (diethyl muconate)(pyrazine) dicarboniliron have been determined from diffractometric X-ray data using the heavy atom method.

(Diethyl muconate)(quinoline) dicarboniliron. $C_{21}H_{11}O_6NFe$. Crystal system: triclinic; space group $P\bar{1}$; $a=7.766(2)$, $b=9.664(2)$, $c=14.917(2)\text{\AA}$, $\alpha=84.12(2)$, $\beta=74.99(2)$, $\gamma=76.54(2)^\circ$, $V=1050.6(5)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=1.382\text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(M_{O K_\alpha})=0.71073\text{\AA}$, $\mu(M_{O K_\alpha})=0.78\text{mm}^{-1}$. The final R-factor was 0.058 for 1589 reflections with $I>3\sigma(I)$.

(Diethyl muconate)(pyrazine) dicarboniliron. $C_{16}H_{18}O_6N_2Fe$. Crystal system: monoclinic; space group $P2_1/C$; $a=10.390(2)$, $b=19.754(4)$, $c=9.051(2)\text{\AA}$, $\beta=108.27(2)^\circ$, $V=1764(1)\text{\AA}^3$, $Z=4$, $D_c=1.469\text{ Mg m}^{-3}$, $\lambda(M_{O K_\alpha})=0.71073\text{\AA}$, $\mu(M_{O K_\alpha})=0.98\text{mm}^{-1}$. The final R-factor was 0.066 for 967 reflections with $I>3\sigma(I)$.

In both compounds the Fe^O atom is penta coordinated in the form of a quadrangular pyramid, being that the nitrogen atom occupies the apical position in the pyrazine complex and one of the basal positions in the quinoline case.

INTRODUÇÃO

Em 1930, Reihlen, Gruhl, Hessling e Pfrengle⁽¹⁾ prepararam os primeiros complexos dienotricarbonilferro, tratando o butadieno com pentacarbonilferro e obtiveram um líquido de estequiometria $(C_4H_6)(CO)_3Fe$, estável mesmo quando exposto ao ar e que pode ser destilado à pressão atmosférica sem decomposição. Através de reações similares com isopreno e 2,3-dimetilbutadieno foram obtidos líquidos semelhantes, não puros, de estequiometria $(dieno)_2(CO)_3Fe$.

Estes complexos tricarbônicos foram patenteados como a gentes antidetonantes para motores de combustão interna⁽²⁾.

Hallam e Pauson⁽³⁾, repetiram a síntese do (butadieno) tricarbonilferro e devido à relativa estabilidade química e térmica deste complexo, postularam a estrutura la. Baseando-se em estudos químicos, os autores sugeriram ainda, que o ligante butadieno permanece complexado com a unidade tricarbonilferro.

A estrutura do (butadieno) tricarbonilferro foi confirma da por Mills e Robinson (1963)⁽⁴⁾, por meio de difração de raios X, conforme esquema lb.

1a

1b

Fig.1- Estrutura esquemática do (butadieno)tricarbonilferro

Neste complexo que assume a geometria de uma pirâmide de base quadrada, a posição basal é ocupada pelos dois grupos carbonilos e o butadieno, e a posição apical pelo outro CO.

Em 1977, De Paoli e colaboradores sintetizaram por substituição térmica do dieno, do complexo bis(muconato de dietila)monocarbonilferro pelos ligantes nitrogenados bidentados (diazadienos=DAD) o (DAD)(muco)(CO)Fe com a coordenação de um dos átomos do nitrogênio na posição apical e o outro, basal de uma pirâmide de base quadrada. O grupo CO do composto de partida é deslocado para uma posição apical⁽⁵⁾.

Em seu trabalho de mestrado, Makita⁽⁶⁾, partindo do mesmo composto bis(muconato de dietila)monocarbonilferro, pretendia a substituição de um dieno por dois ligantes nitrogenados monodentados. Pela análise elementar e os espectros de massa infravermelho, de ressonância magnética nuclear de próton e massa evidenciou-se a indicação de que ocorre somente a coordenação de uma molécula do ligante doador. Quanto ao outro sítio de coordenação, este é ocupado pelo CO proveniente da decomposição do composto de partida I. Com base nos resultados experimentais foi proposto o mecanismo apresentado na figura 2.

Na reação de substituição do dieno, a coordenação de apenas um ligante nitrogenado permite prever a formação de isômeros, pois a coordenação deste heterociclo monodentado também pode ocorrer na posição basal de um complexo com a estrutura piramidal de base quadrada. A análise dos espectros de RMN obtidos para os compostos isolados é coerente com a sequência de capacidade doadora do ligante nitrogenado monodentado e permite concluir que o ligante nitrogenado ocupa nos compostos, a posição apical.

Para confirmar estes resultados foi empreendida a determinação de estrutura por difração de raios-X e os compostos estudados foram aqueles onde o ligante nitrogenado é a quinolina e a pi-

Fig.2- Mecanismo de reação proposto para a obtenção de compostos derivados do bis(muco) monocarbonilferro com ligantes heterocíclicos nitrogenados monodentados.

razina, respectivamente.

Os conceitos básicos que formam a essência dos métodos de determinação de estruturas, particularmente no método de Patterson, são apresentados da seguinte forma: no capítulo I é feita uma introdução aos fundamentos teóricos da difração de raios-X com as necessárias informações para a manipulação matemática das expressões de tais fundamentos. Em seguida, no capítulo II, está a descrição do método de determinação de estruturas cristalinas, utilizado na resolução das estruturas aqui apresentadas- o método de Patterson.

As resoluções das estruturas do (muconato de dietila) (quinolina)dicarbonilferro [muco quinolina] e do (muconato de dietila) (pirazina)dicarbonilferro [muco pirazina], estão descritas no

capítulo III, estabelecendo a inter-relação entre teoria e experiência.

Finalmente no apêndice é abordado o problema do refinamento por mínimos quadrados de estruturas desordenadas.

CAPÍTULO I

TEORIA DA DIFRAÇÃO

1.1. Introdução

A cristalografia, a ciência dos cristais, tem passado por numerosas mudanças no decorrer do seu desenvolvimento, desde a cristalografia puramente descritiva das características externas dos cristais até o grande salto de 1912, quando o famoso experimento que Max von Laue sugeriu foi levado a efeito por Friedrich e Knipping. O experimento foi executado com o propósito de provar a natureza ondulatória dos raios-X. Laue sugeriu o uso de um cristal como rede de difração. Um fino feixe de raios-X após atravessar um cristal de ZnS teve os raios emergentes recolhidos numa placa fotográfica. A placa quando revelada mostrou uma série de manchas distribuídas ao redor de uma mancha central muito intensa devida ao feixe direto. Como o cristal usado tinha simetria cúbica, Laue conseguiu demonstrar que a posição das manchas na placa eram consistentes com a difração de ondas de comprimento muito pequeno por um arranjo com simetria cúbica de átomos ou moléculas espalhadoras no cristal. Tinha início a era da cristalografia moderna.

Hoje a cristalografia é uma ciência em si mesma, e as aplicações específicas das teorias e métodos cristalográficos permitem o uso da cristalografia estrutural em metalurgia, ciência dos materiais, mineralogia, química orgânica, química de polímeros, biologia molecular e na investigação de sólidos amorfos, líquidos e gases.

Raios-X são uma forma de radiação eletromagnética com comprimento de onda compreendido no intervalo $0,1 \sim 10 \text{Å}$ e são produzidos no choque de elétrons de grande velocidade com a matéria.

As técnicas experimentais mais usuais na determinação de

estruturas cristalinas estão listadas na Tabela I.

No caso das técnicas de difração por monocristais, que foram as utilizadas no desenvolvimento do presente trabalho é necessário, não somente escolher a radiação adequada, como também muitas vezes torna-se crítica a escolha da amostra a ser utilizada.

Para a obtenção dos dados cristalográficos necessários para a determinação das estruturas dos complexos de Fe^{O} , que são o motivo deste trabalho, foi utilizado o método difratométrico, através do uso do difratômetro CAD-4 da Enraf Nonius, instalado no Departamento de Física e Ciência dos Materiais do Instituto de Física e Química de São Carlos, USP.

1.2. Técnica experimental para a obtenção de dados cristalográficos

1.2.1. Arranjo experimental

O difratômetro CAD-4 contendo um goniômetro com três graus de liberdade (goniômetro Kappa), mais um quarto grau de liberdade - o eixo 2θ , coincidente com o eixo ω - ao qual está associado o detector, tem seus movimentos básicos indicados na figura 4.

No goniômetro Kappa, uma parte muito importante do difratômetro CAD-4, está a cabeça goniométrica, que mantém o cristal centrado no difratômetro, montada sobre o eixo ϕ que é suportado pelo bloco Kappa (κ). Este bloco pode girar ao redor do eixo Kappa, que é suportado pelo bloco ω , o qual por sua vez pode girar ao redor do eixo ω , que está apoiado na base do difratômetro.

O ângulo α entre os eixos κ e ω , nominalmente de -50° , é válido também para o ângulo entre κ e ϕ .

No plano através do centro do difratômetro e perpendicular a ω - o "plano horizontal" - são medidas as intensidades e posi-

TABELA I - RESUMO DE TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS CRI-
STALINAS.

MÉTODO	FORMA DO CRISTAL	FORMA DE MOVIMENTO	MÉTODO PARA COLETA DE DADOS	USOS PRINCIPAIS	OBSERVAÇÕES
LAÛE	Monocristal	Fixo	Fotográfico	Determina grupo de LaÛe; Orientação	Radiação policromática; Não usa filtros
PÔ	Pô	Rotação em torno do eixo vertical	Fotográfico	Identifica o pô e verifica efeito de mudanças físicas (p.ex. aquecimento)	
ROTAÇÃO	Monocristal	Rotação completa em torno do eixo cristalográfico	Fotográfico	Mede espalhamento ao longo do eixo de rotação ; Orienta o cristal	Inútil no estudo de simetria
OSCILAÇÃO	Monocristal	Pequenas oscilações em torno do eixo cristalográfico	Fotográfico	Resolução melhorada de difração máxima sobre o método de rotação	

TABELA I - RESUMO DE TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS (continuação)

MÉTODO	FORMA DO CRISTAL	FORMA DE MOVIMENTO	MÉTODO PARA COLETA DE DADOS	USOS PRINCIPAIS	OBSERVAÇÕES
WEISSENBERG	Monocristal	Rotação completa em torno do eixo cristalográfico	Fotográfico	Análise de simetria; Estrutura completa de qualquer cristal	Projeção de uma camada linear de um cone de Laue
PRECESSÃO	Monocristal	Precessão	Fotográfico	Análise de simetria; Estrutura completa de qualquer cristal	Imprime mapa sem distorção do retículo recíproco, plano por plano
DIFRATÔMETRO	Monocristal	Cristal ajustado em sucessivas posições de difração	Contador de fóton	Orienta o cristal; Análise de simetria; Estrutura completa de qualquer cristal	Meio mais atualizado na coleta de dados de intensidade

ção dos raios difratados. Portanto o feixe incidente, está sobre o plano horizontal e aponta para o centro do goniômetro.

A orientação de um vetor de espalhamento S_i é descrita em termos de um sistema de coordenadas cartesianas com a origem no centro do goniômetro onde os eixos dos quatro círculos se interceptam. O eixo X coincide com a direção da fonte dos raios-X, o eixo Z é tomado na direção do eixo ω e o eixo Y completa um sistema ortogonal direito, conforme figura 4.

As posições zero dos ângulos ϕ , κ , ω e 2θ são definidas, considerando o zero de ϕ arbitrariamente definido como o ponto de rotação de ϕ em que a trava da cabeça goniométrica é paralela ao eixo +Y, quando κ e ω são simultaneamente zero.

O ângulo $\kappa=0$ é assim definido quando os eixos ω e ϕ coincidem. A posição $\omega=0$ é obtida quando o eixo κ está no plano XZ entre +X e +Z e $2\theta=0$, fica estabelecido como o ponto na rotação teta na qual o detetor coincide com a direção -X (CAD-4, 1977)⁷.

1.2.2. Obtenção da cela unitária

Uma vez que o cristal está geometricamente centrado na intersecção dos eixos do goniômetro, o primeiro passo será, encontrar a matriz de orientação dos vetores $\underline{a}^*$, $\underline{b}^*$, $\underline{c}^*$ em relação ao sistema de coordenadas XYZ fixo à cabeça goniométrica. Para isto é necessário que as posições angulares de um certo número de reflexões, até 25, tenham sido centradas pelo difratômetro.

Compõe-se então um conjunto de vetores ($\underline{V}$), referidos ao sistema de coordenadas XYZ e baseados nestas reflexões, no qual estão incluídos os vetores espalhamento ($\underline{S}_i$) calculados para cada uma das reflexões, mais os vetores soma e diferença de todas as combinações possíveis entre os $\underline{S}_i$ tomados dois a dois.

De acordo com o seguinte critério são selecionados três

Fig.4- Esquema indicando os ângulos num difratômetro CAD-4 e sua relação com o sistema de coordenadas cartesianas.

vetores do conjunto $\underline{v}$:

$\underline{S}_1$: menor vetor do conjunto.

$\underline{S}_2$: segundo menor vetor do conjunto e que ainda é o "mais perpendicular" a $\underline{S}_1$.

$\underline{S}_3$: terceiro menor vetor e que é o "mais perpendicular" possível ao plano formado por $\underline{S}_1$ e $\underline{S}_2$.

Estes três vetores compõem as colunas de uma matriz de orientação primária $S(3,3)$. Para que o conjunto de vetores escolhido seja aceitável deve-se verificar que $v_1 > v_2/25$, onde o volume v_1 encerrado pelos três vetores escolhidos deve ser comparado com o volume v_2 do paralelepípedo retangular definido por $|\underline{S}_1|$, $|\underline{S}_2|$, $|\underline{S}_3|$.

Uma vez que os requisitos sejam satisfeitos, calcula-se os índices de Miller preliminares para as reflexões, usando-se a seguinte relação:

$$S(3,3) \cdot \begin{vmatrix} x_i \\ y_i \\ z_i \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} h_i \\ k_i \\ l_i \end{vmatrix} \quad (1.1)$$

Os índices assim calculados são geralmente fracionários. Através de um fator comum de multiplicação, todos os índices são multiplicados para se tornarem o mais próximo possível de números inteiros. Por meio de sucessivos refinamentos das posições angulares, calcula-se novos vetores base até que se obtenha uma cela unitária tentativa.

A transformação a qualquer outra cela unitária, e em particular àquela que apresenta a simetria máxima do sistema (Roof, 1969) ⁽⁸⁾, pode ser efetuada após análise cuidadosa do tensor métrico associado, que permite obter esta transformação, pois a cela unitária tentativa calculada tende a ser uma cela reduzida (ITC,

vol.I) ⁽⁹⁾.

Todas estas etapas são efetuadas com a ajuda de um conjunto de programas que permitem uma interação do operador com o sistema (CAD-4, 1977) ⁽⁷⁾.

1.3. Descrição matemática da difração

1.3.1. Introdução

Quando uma onda interage com um cristal e ocorre o fenômeno de difração, as ondas difratadas contêm informação sobre a estrutura do mesmo. Partindo deste princípio a cristalografia se propõe determinar as estruturas cristalinas a partir das medidas das intensidades dos raios-X difratados.

Um aspecto de importância fundamental que deve ser devidamente ressaltado, é que determinar uma estrutura cristalina significa, em princípio, a necessidade de se determinar a posição dos átomos no cristal o que representa ter que calcular os parâmetros posicionais de um número de átomos da ordem do número de Avogadro. Esta seria uma tarefa impossível, mas o fato do arranjo dos átomos no cristal ser periódico faz com que o número de parâmetros a ser calculado se reduza drasticamente. Em consequência o número de observações será suficiente para construir um sistema de equações, nas coordenadas atômicas, sobredeterminado.

1.3.2. Difração e a transformada de Fourier

O problema geral de se encontrar o arranjo de átomos num cristal a partir das medidas das ondas espalhadas pode ser elegantemente formulado em termos de uma função matemática chamada transformada de Fourier, que relaciona a função de distribuição de den-

cidade eletrônica no cristal com as ondas espalhadas.

Entretanto devemos lembrar que toda onda possui amplitude e fase, que são parâmetros independentes, e que os arranjos experimentais disponíveis atualmente, permitem somente a medida das intensidades (amplitude) das ondas espalhadas. Resta portanto o problema de se determinar a fase e este problema, conhecido em cristalografia, como problema da fase, é o que os métodos cristalográficos pretendem, e na maioria dos casos consegue, solucionar.

Utilizando pois, a transformada de Fourier, podemos escrever as seguintes relações:

densidade eletrônica associada à cela unitária		retículo * cristalino	= cristal
↓ T.F.		↓ T.F.	↓ T.F.
onda espalhada	x	retículo recíproco	= diagrama de difração por raios-X

Seja um elemento de volume num cristal, o qual dá origem a uma onda difratada particular, com vetor de onda $\underline{k}$, frequência ω , e que tem os mesmos parâmetros da onda incidente.

Como a descrição matemática da difração precisa conter informação acerca de ondas, então se espera, que ocorra uma função do tipo:

$$e^{i(\underline{k}\underline{x}-\omega t)} \quad (1.2)$$

O vetor de onda $\underline{k}$ tem magnitude dada por $k=|\underline{k}|=\frac{2\pi}{\lambda}$ com direção normal à frente de onda, e contém informação espacial. Este vetor tem mesma magnitude mas direção diferente da onda incidente.

Somando-se as ondas difratadas a partir de cada elemento

de volume, obter-se-á a expressão para um difratograma resultante de um cristal como um todo,

Desprezando-se o termo que contém informação temporal, uma vez que há interesse somente em informações espaciais, a expressão pode ser escrita como:

$$e^{i(\vec{k}\vec{x})} \quad (1.3)$$

Tomando a origem em 0 e considerando-se os raios-X espalhados a partir do ponto P, cujo vetor posição é $\vec{x}$, como mostrado na figura abaixo,

Fig.5- Esquema do espalhamento de raios-X por uma distribuição arbitrária de carga num cristal

a diferença de fase entre a onda espalhada pela densidade de carga em P e aquela espalhada por um elétron em 0 é:

$$|\vec{x}| \cos \psi - |\vec{x}| \cos \phi \quad (1.4)$$

Isto corresponde a uma diferença de fase de $\frac{2\pi}{\lambda} |\underline{x}| (\cos\psi - \cos\phi)$.

Se a amplitude do espalhamento é proporcional ao conteúdo eletrônico, então a amplitude de espalhamento do volume elementar dV , centrado em P , em relação a um elétron em O é:

$$\rho(\underline{x}) dV \quad (1.5)$$

onde

$\rho(\underline{x})$: função de distribuição da densidade eletrônica (elétrons/unidade de volume).

Assim, a onda espalhada, em amplitude e fase, pode ser escrita como:

$$\rho(\underline{x}) dV \exp\left\{\frac{2\pi i(\underline{x})}{\lambda} (\cos\psi - \cos\phi)\right\} \quad (1.6)$$

O espalhamento da cela unitária fica então:

$$F(\underline{S}) = \int_{\text{cela unitária}} \rho(\underline{x}) \exp\{2\pi i \underline{S} \cdot \underline{x}\} dV \quad (1.7)$$

com:

$F(\underline{S})$: transformada de Fourier de $\rho(\underline{x})$ e corresponde ao diagrama de difração

$\underline{S}$: vetor de espalhamento definido em termos das direções de ondas incidentes e difratadas, (figura 6),

onde

$\underline{s}_0$: vetor na direção da onda incidente
 $\underline{s}$: vetor na direção da onda espalhada.

Fig.6- Relação entre vetor de onda incidente e da onda espalhada.

O diagrama de difração e a estrutura cristalina contém quantidades equivalentes de informação, uma vez que suas descrições matemáticas são intercambiáveis.

Considerando-se que os raios-X são espalhados somente uma vez em sua passagem através do cristal, pode-se dizer que,

$$\text{objeto difratante } [\rho(\underline{x})] \xleftrightarrow{\text{T.F.}} \text{diagrama de difração } F(\underline{S})$$

1.3.3. Determinação do fator de estrutura

Foi visto que para uma cela unitária,

$$F(\underline{S}) = \int_V \rho(\underline{x}) \exp(2\pi i \underline{S} \cdot \underline{x}) dV \quad (1.7)$$

onde $\underline{S}$ representa uma variação contínua de posição no espaço recíproco, cujo significado será desenvolvido a seguir.

1.3.4. O retículo recíproco

Usando-se a notação vetorial para descrever um retículo tridimensional,

$$\sum_n S(\underline{x} - \underline{r}_n)$$

com $\underline{r}_n = n_1 \underline{a} + n_2 \underline{b} + n_3 \underline{c}$, onde:

$\underline{a}, \underline{b}, \underline{c}$ são vetores de translação do retículo e

n_1, n_2, n_3 são inteiros relacionados a um determinado ponto reticular,

e partindo-se da definição da função δ , a transformada de Fourier do retículo pode ser escrita como:

$$\sum_n \exp 2\pi i \underline{S} \cdot \underline{r}_n = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \sum_{n_3} \exp 2\pi i \underline{S} \cdot (n_1 \underline{a} + n_2 \underline{b} + n_3 \underline{c}) \quad (1.9a)$$

$$\sum_n \exp 2\pi i \underline{S} \cdot \underline{r}_n = \frac{\sin \pi N_1 \underline{a} \cdot \underline{S}}{\sin \pi \underline{a} \cdot \underline{S}} \frac{\sin \pi N_2 \underline{b} \cdot \underline{S}}{\sin \pi \underline{b} \cdot \underline{S}} \frac{\sin \pi N_3 \underline{c} \cdot \underline{S}}{\sin \pi \underline{c} \cdot \underline{S}} \quad (1.9b)$$

Esta função (para grandes valores de N_1, N_2, N_3) somente terá valores significativos quando:

$$\begin{aligned} \underline{a} \cdot \underline{S} &= h \\ \underline{b} \cdot \underline{S} &= k \\ \underline{c} \cdot \underline{S} &= l \end{aligned} \quad (1.10)$$

onde h, k, l são inteiros e as equações são conhecidas como equações de Laue. Cada equação de Laue representa um conjunto de planos equidistantes no espaço recíproco.

O significado físico de $\underline{a} \cdot \underline{S} = 0$ é o de que a projeção de $\underline{S}$ sobre $\underline{a}$ é zero, isto é, o vetor $\underline{S}$ é perpendicular a $\underline{a}$, e pertence ao plano perpendicular a $\underline{a}$ passando através da origem. Por outro lado, $\underline{a} \cdot \underline{S} = 1$, define um plano paralelo ao primeiro, na distância $1/a$,

portanto $\underline{a} \cdot \underline{S} = h$ define uma série de planos paralelos de espaçamento $1/a$. Da mesma forma para $\underline{b} \cdot \underline{S} = k$ e $\underline{c} \cdot \underline{S} = l$.

Ilustrando o que foi descrito acima, num sistema bidimensional tem-se esquematicamente na figura abaixo:

$$\underline{a} \cdot \underline{a} = 1$$

$$\underline{a} \cdot \underline{b} = 0$$

$$\underline{b} \cdot \underline{a} = 0$$

$$\underline{b} \cdot \underline{b} = 1$$

Fig.7- Relação entre um retículo cristalino real e seu recíproco

As três equações de Laue serão satisfeitas simultaneamente somente nos pontos de intersecção das três famílias de planos. Estes pontos formam uma rede cuja cela unitária é definida pelos vetores $\underline{a}^*$, $\underline{b}^*$, $\underline{c}^*$, tal que

$$\underline{a}^* = \frac{\underline{b} \times \underline{c}}{\underline{a} \cdot \underline{b} \times \underline{c}}$$

$$\underline{b}^* = \frac{\underline{c} \times \underline{a}}{\underline{a} \cdot \underline{b} \times \underline{c}}$$

$$\vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{a \cdot b \times c}$$

O retículo assim definido é conhecido como retículo recíproco.

Então a expressão para o fator de estrutura pode ser reescrita a partir de (1.7):

$$F(\vec{S}) = \int_V \rho(\vec{x}) \exp(2\pi i \vec{S} \cdot \vec{x}) dV \quad (1.11)$$

se $\vec{x} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$.

Com x, y, z sendo as coordenadas fracionárias da cela unitária,

$$\vec{S} \cdot \vec{x} = x\vec{a} \cdot \vec{S} + y\vec{b} \cdot \vec{S} + z\vec{c} \cdot \vec{S}$$

e usando as equações de Laue podemos escrever

$$\vec{S} \cdot \vec{x} = hx + ky + lz$$

de modo que finalmente

$$F(\vec{S}) = F_{\vec{h}} = \int_V \rho(\vec{x}) \exp(2\pi i \vec{h} \cdot \vec{x}) dV \quad (1.12)$$

Os pontos do retículo recíproco $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$ enfatizam a natureza discreta do diagrama de espalhamento dos raios-X.

O fator de estrutura $F_{\vec{h}}$ é o valor da transformada de Fourier de $\rho(\vec{x})$ no ponto do retículo recíproco $\vec{h}$. Em geral é uma quantidade que deve ser expressa em termos de magnitude e fase.

Considerando que $\rho(\underline{x})$ consiste de um arranjo discreto de átomos e que $\rho_j(\underline{x})$ é a densidade eletrônica associada com o j -ésimo átomo,

$$\rho(\underline{x}) = \sum_{j=1}^N \rho_j(\underline{x}) \quad (1.13)$$

onde:

N : número de átomos na cela unitária

$\underline{x}$: vetor posição no retículo cristalino

Temos finalmente,

$$F_{\underline{h}} = \sum_{j=1}^N f_j \exp 2\pi i \underline{h} \cdot \underline{x}_j \quad (1.14)$$

sendo:

f_j : fator de espalhamento atômico

$\underline{x}_j$: vetor posição do j -ésimo átomo na estrutura.

O módulo e o argumento do fator de estrutura significam fisicamente a amplitude e a fase do feixe espalhado. Isto significa que o fator de estrutura dependerá do tipo e posição do átomo na cela unitária.

A fase $\phi_{\underline{h}}$, pode ser expressa como uma função das coordenadas fracionárias x_j, y_j, z_j dos J átomos da cela:

$$\phi_j = 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1.15)$$

de modo que o fator de estrutura assume a forma:

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)} = \sum_j f_j e^{i\phi_j} \quad (1.16a)$$

ou

$$F_{\underline{h}} = |F_{\underline{h}}| e^{i\phi_{\underline{h}}} \quad (1.16b)$$

Usualmente torna-se conveniente colocar o fator de estrutura em termos de sua componente real e de sua componente imaginária -

ria. Da figura 8 pode ser visto que

$$F_{hkl} = |F_{hkl}| \cos\phi + i|F_{hkl}| \sin\phi \quad (1.17)$$

ou melhor

$$F_{hkl} = A(hkl) + iB(hkl) \quad (1.18)$$

onde

$$A_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1.19)$$

e

$$B_{hkl} = \sum_{j=1}^N f_j \sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \quad (1.20)$$

Fig.8- Fator de estrutura F_{hkl} onde ϕ_{hkl} é a fase resultante e a amplitude $|F_{hkl}|$ está representada por OF.

Encontra-se na ITC vol.I⁽⁹⁾, as equações simplificadas de A e B para os 230 grupos espaciais, onde é levada em conta a sime-

tria pertinente a cada caso.

A densidade eletrônica pode ser calculada diretamente de

$$\rho(\underline{x}) = \frac{1}{V} \sum_h F_h \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{x}) \quad (1.21)$$

A fim de se calcular a função de densidade eletrônica é necessário que se conheça os fatores de estrutura (eq.1.21). Utilizando-se a teoria cinemática da difração (Zachariasen)⁽¹⁰⁾ de raios-X pode-se demonstrar que

$$I \propto |F(\underline{h})|^2 \quad (1.22)$$

Esta intensidade não é a intensidade medida, mas a intensidade obtida após aplicar as correções necessárias para corrigir os valores observados pelos diferentes fatores que os afetam.

Este processo é conhecido pelo nome de redução de dados.

1.4. Redução de Dados

A energia total espalhada pelo cristal durante a difração é expressa por⁽¹¹⁾:

$$I_{hkl} = \frac{I_0}{\omega} K L p A'_{hkl} e_{hkl} |(F_{hkl})_T|^2 V. \quad (1.23)$$

sendo:

I_0 : intensidade do feixe de raio-X incidente

ω : velocidade angular do cristal

K : constante física fundamental

L : fator de Lorentz

p : fator de polarização

A'_{hkl} : fator para correção por absorção e extinção secundária

e_{hkl} : fator para correção por extinção primária

$| (F_{hkl})_T |^2$: intensidade corrigida por efeito térmico

V : volume do cristal.

1.4.1. Fatores que afetam a medida de intensidades

1.4.1.1. Fator de Lorentz

Corrige o erro devido ao fato dos pontos do retículo recíproco não serem funções delta, mas terem um tamanho finito, de modo que o cristal permanecerá na posição de difração por um certo tempo. Então é evidente que o tempo necessário para um ponto da rede recíproca passar através de sua condição de reflexão, variará com a sua posição e portanto a intensidade medida dependerá da velocidade do ponto, normal à superfície da esfera de reflexão, como será visto a seguir.

A figura 9 mostra um ponto da rede recíproca atravessando a esfera de Ewald.

Fig.9- O fator de Lorentz. Diagrama evidenciando a intersecção do ponto P do retículo recíproco com o plano equatorial da esfera de Ewald.

Seja ω (rad/s) a velocidade angular do cristal.

Considerando $\vec{h}$ no retículo recíproco, pode-se definir,

$v_1 = |\vec{h}| \omega$ = velocidade linear do ponto do retículo recíproco

$v_2 = v_1 \cos \theta$ = velocidade linear do ponto do retículo recíproco normal à esfera de reflexão

e como

$$h = 2 \sin \theta / \lambda$$

então

$$v = 2 \omega \sin \theta \cos \theta / \lambda \quad \text{ou}$$

$$v = \omega \sin 2\theta / \lambda$$

O fator de Lorentz é inversamente proporcional ao tempo durante o qual o cristal difrata, portanto:

$$L = \frac{\lambda}{\omega \sin 2\theta} \quad (1.24a)$$

que é o fator de Lorentz para o plano equatorial da esfera de reflexão.

Encontra-se em ITC vol.II⁽¹²⁾ as várias expressões para o fator de Lorentz para diferentes arranjos experimentais.

A expressão do fator de Lorentz para o arranjo utilizado neste trabalho é:

$$L = \frac{1}{\sin 2\theta} \quad (1.24b)$$

1.4.1.2. Fator de polarização

A radiação característica de um tubo de raios-X, depois de ser difratada é polarizada, sendo que esta dependerá do ângulo através do qual ocorra o espalhamento. O fator de polarização pode ser entendido mediante a teoria do espalhamento de Thomson⁽¹³⁾.

De acordo com esta teoria, o vetor campo elétrico é dado por:

$$E = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \frac{\sin\phi}{r} E_0 \quad (1.25)$$

r : distância da partícula oscilante ao vetor campo elétrico

ϕ : ângulo polar

ϵ_0 : constante dielétrica ($8.85 \times 10^{-12} \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ C}^2$)

E_0 : campo elétrico incidente

Considerando um feixe incidente não polarizado e um feixe espalhado por um elétron através de um ângulo 2θ , fig.10a. O vetor elétrico paralelo ao plano da fig.10b. é

$$E_{||} = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \frac{\cos 2\theta}{r} E_{0||} \quad (1.26)$$

Para o vetor campo elétrico perpendicular ao plano da
fig.10c.

$$E_{\perp} = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \frac{1}{r} E_{o\perp} \quad (1.27)$$

O vetor campo elétrico esperado é

$$\langle E^2 \rangle = \langle E_{\perp}^2 \rangle + \langle E_{||}^2 \rangle \quad (1.28)$$

$$\langle E^2 \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \frac{\langle E_{o\perp}^2 \rangle + \langle E_{o||}^2 \rangle \cos^2 2\theta}{r^2} \quad (1.29)$$

Da mesma forma, para o feixe incidente:

$$\langle E_o^2 \rangle = \langle E_{o\perp}^2 \rangle + \langle E_{o||}^2 \rangle \quad (1.30)$$

e para uma radiação não polarizada tem-se

$$\langle E_{o\perp}^2 \rangle = \langle E_{o||}^2 \rangle = 1/2 \langle E_o^2 \rangle \quad (1.31)$$

Portanto

$$\langle E^2 \rangle = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2r^2} \right) \langle E_o^2 \rangle \quad (1.32)$$

Sabendo que a

$$\text{intensidade espalhada} = \frac{\text{potência}}{\text{unidade de ângulo sólido}}$$

então a

intensidade espalhada por

$$\text{um elétron} = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \right) I_0 \quad (1.33)$$

onde

$$\left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 = \text{raio do elétron (teoria eletromagnética clássica)} = 2.82 \times 10^{-15} \text{ m}$$

e

$$\left(\frac{1+\cos^2 2\theta}{2} \right) = \text{fator de polarização para um feixe incidente não polarizado.}$$

Os valores do fator de polarização (também combinados com o fator de Lorentz) estão tabelados com uma função de θ e $\sin\theta$ em ITC vol.II⁽¹²⁾.

Se o feixe incidente estiver num estado de polarização a forma do fator de polarização será diferente.

1.4.1.3. Correção por absorção e extinção

a₁) Absorção

Em todas as técnicas de difração os feixes que passam através do cristal são parcialmente absorvidos, (figura 11).

A intensidade total transmitida é dada por⁽¹⁴⁾

$$A = \frac{1}{V} \int_V \exp(-\mu x) dV \quad (1.34)$$

V : volume do cristal

μ : coeficiente de absorção linear

$x = (x_1 + x_2)$: caminho total percorrido pelos raios-X

Fig.11- Consideração da trajetória dos raios-X num cristal qualquer.

Por se necessitar do comprimento total do caminho percorrido pelos raios-X dentro do cristal, é indispensável o conhecimento de sua forma e dimensões macroscópicas.

Correções por absorção foram desenvolvidas⁽¹²⁾ para certos hábitos cristalinos, assim como funções empíricas para os casos em que não é possível determinar com exatidão os parâmetros macroscópicos.

a₂) Extinção⁽¹⁴⁾

A proporcionalidade existente entre a intensidade espalhada e F^2 , equação 1.22, está baseada na teoria cinemática da difração de raios-X. Dentro desta aproximação o feixe é espalhado uma só vez dentro do cristal. Mas, um dos aspectos interessantes da geometria da difração de raio-X é que o raio espalhado por um grupo de planos forma o ângulo certo para ser espalhado de novo por outros planos do mesmo grupo.

Fig.12- Representação esquemática dos raios-X espalhados por um grupo de planos e a consideração para a extinção.

Na figura 12, considere-se um raio incidente B_0B que passa através de B. Seja C o ponto por onde passa a perpendicular traçada de A em relação a B_0B . A diferença entre os caminhos A_0AB e B_0B é $AB - CB$. Isto é igual a $AB(1 - \cos 2\theta)$, que é igual a $4d \sin \theta$ (para $AB = 2d / \sin \theta$). Entretanto $2d \sin \theta = \lambda$, e se não há mudança de fase na reflexão, o raio refletido em B estaria em fase com o raio incidente B_0B . Entretanto, desde que a fase da radiação espalhada uma só vez difere com $\pi/2$ do feixe primário então um raio espalhado três vezes estará $3\pi/2$ defasado do feixe primário e π do raio espalhado uma só vez, de modo que nesse caso ocorrerá uma interferência destrutiva. Evidentemente, raios adicionais poderão reforçar o feixe espalhado, porém uma vez que a proporção de radiação em cada instante é menor que a unidade, o efeito total é sempre a diminuição da intensidade. Este efeito ocorre somente em cristais perfeitos e é conhecido como extinção primária.

Se o cristal não é perfeito, o problema é diferente. O cristal é descrito como se fosse composto de pequenos blocos perfeitos, com orientações levemente diferentes, é a chamada estrutura mosaico.

Esta estrutura tipo mosaico faz com que os raios espalhados por um bloco não estejam no ângulo correto para serem espalhados por blocos que ficam embaixo. Assim a reflexão de um cristal com estrutura mosaico não será muito afetada pela extinção primária, se as regiões que são efetivamente perfeitas são pequenas. Entretanto como reflexões de pequenos cristais ocorrem num determinado intervalo de ângulos, raios refletidos dos blocos inferiores do cristal poderão ser algo afetados pela extinção primária nos blocos superiores. Este efeito é conhecido como extinção secundária. Obviamente é menos importante quando o cristal se torna menos perfeito, e felizmente, na determinação de estruturas cristalinas, a maioria dos cristais podem ser considerados idealmente imperfeitos.

1.4.1.4. Fator de temperatura

O espalhamento de raios-X por um dado átomo j , é expresso matematicamente em termos do fator de espalhamento atômico f_j . Os métodos pelos quais f_j podem ser calculados supõem que o núcleo do átomo é estacionário. Se o átomo estiver oscilando a expressão para f_j precisa ser modificada levando em conta que os átomos vibram com uma amplitude que é uma função da temperatura. Assim:

$$f_j(T) = f_j e^{-B_j (\sin^2 \theta / \lambda^2)} \quad (1.35)$$

onde

θ : ângulo de Bragg

λ : comprimento de onda da radiação incidente

B_j : fator de temperatura (depende do átomo em estudo e a temperatura na qual ocorre a difração) (15).

Valores tabelados para átomos em várias temperaturas po

dem ser encontrados em ITC vol.III⁽¹⁶⁾.

1.4.1.5. A constante K

O valor da constante K⁽¹⁷⁾ é expresso por

$$K = \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 N^2 \lambda^3 \quad (1.36)$$

sendo

e : carga eletrônica

m : massa eletrônica

ϵ_0 : constante dielétrica ($8,85 \times 10^{-12}$ Faraday m⁻¹)

c : velocidade da radiação eletromagnética

N : número total de celas unitárias no volume dV

λ : comprimento de onda da radiação incidente

Agora que são conhecidos todos os diversos fatores que afetam as intensidades, pode-se escrever a expressão completa para a energia total difratada:

$$I_{\tilde{h}} = I_0 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2} \right)^2 \left(\frac{\lambda^3}{\omega \sin 2\theta} \right) \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) | (F_{\tilde{h}})_T |^2 \frac{V_x}{V} \quad (1.37)$$

CAPÍTULO II

DETERMINAÇÃO DE ESTRUTURAS CRISTALINAS

2.1. Introdução

A fim de se definir completamente a estrutura de um cristal, é necessário especificar-se as posições atômicas com relação a um sistema de eixos- estabelecido no cristal- tendo definido claramente sua origem.

Baseando-se na síntese de Fourier, uma estrutura cristalina estará determinada quando forem conhecidos os fatores de estrutura, tanto em magnitude como em fase (eq.1.16b), onde:

$$F_{\underline{h}} = \sum f_j e^{2\pi i \underline{h} \cdot \underline{x}_j} = |F_{\underline{h}}| e^{i\phi_{\underline{h}}}$$

As amplitudes $|F_{\underline{h}}|$ podem ser obtidas a partir das intensidades do feixe espalhado, porém as informações relacionadas às fases $\phi_{\underline{h}}$, como visto antes (secção 1.3) são perdidas no processo experimental da coleta dos dados.

Na análise cristalina de raios-X, a dificuldade está em se determinar as fases associadas às quantidades $|F_{\underline{h}}|$, e isto é conhecido como o problema da fase.

O objetivo deste capítulo é o de apresentar uma técnica de determinação de estrutura a partir dos dados disponíveis.

Dentro dos diferentes métodos que podem ser utilizados é ressaltado o método de Patterson, que foi usado na determinação das estruturas descritas neste trabalho.

2.2. A função de Patterson

Patterson⁽¹⁸⁾ mostrou teoricamente, em 1934, que os máxi

mos de uma função de distribuição eletrônica podem ser obtidos a partir de uma síntese de Fourier que usasse $|F_h|^2$ como coeficientes da série, evitando assim, em alguma medida, o problema da fase. Neste caso o que se obtém são os vetores interatômicos. Mas, se pelo menos um átomo tem maior número de elétrons, então o problema se simplifica significativamente, como se verá a seguir.

2.2.1. Obtenção da função de Patterson

a) Caso Unidimensional

Considerando-se a densidade eletrônica no ponto x , e usando-se a representação de Fourier, dada por

$$\rho(x) = \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} F_h e^{-2\pi i h x} \quad (2.1)$$

e a densidade eletrônica no ponto $x+u$, expressa como uma função de um parâmetro de separação u , na forma

$$\rho(x+u) = \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} F_h e^{-2\pi i h (x+u)} \quad (2.2)$$

o produto das duas,

$$\rho(x) \rho(x+u) = \left(\frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-2\pi i h x} \right) \left(\frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-2\pi i h (x+u)} \right) \quad (2.3)$$

pode ser visto na figura 13, como sendo o produto das densidades eletrônicas nos pontos x e $x+u$.

Fig.13- Distribuição da densidade eletrônica e seu produto.

O valor médio do produto das densidades eletrônicas no intervalo u , é calculado fazendo-se a variação sobre toda a cela, de $x=0$ a $x=a$.

Usando coordenadas absolutas X e U , e lembrando que o valor médio da função $y(x)$ quando X varia de 0 a a é dado por

$$\bar{y} = \frac{1}{a} \int_0^a y \, dx \quad (2.4)$$

tem-se que

$$A(U) = \frac{1}{a} \int_0^a \rho(X) \rho(X+U) \, dx \quad (2.5a)$$

ou

$$A(U) = \frac{1}{a} \int_0^a \left(\frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-2\pi i h X/a} \right) \left(\frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-2\pi i h (X+U)/a} \right) dx \quad (2.5b)$$

$$A(U) = \frac{1}{a} \int_0^a \left(\frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-2\pi i h X/a} \right) \left(\frac{1}{a} \sum_h F_h e^{-2\pi i h X/a} \right) \cdot e^{-2\pi i h U/a} dx \quad (2.5c)$$

Discriminando os termos deste produto, que em geral assumem diferentes índices h , pode-se reescrever (2.5c) como:

$$A(U) = \frac{1}{a} \sum_m \sum_q \int_0^a \left(\frac{1}{a} F_m e^{-2\pi i m X/a} \right) \left(\frac{1}{a} F_q e^{-2\pi i q X/a} \right) \cdot e^{-2\pi i q U/a} dx \quad (2.6a)$$

$$A(U) = \frac{1}{a} \sum_m \sum_q Q_{mq} \quad (2.6b)$$

onde

$$Q_{mq} = \int_0^a \left(\frac{1}{a} F_m e^{-2\pi i m X/a} \right) \left(\frac{1}{a} F_q e^{-2\pi i q X/a} e^{-2\pi i q U/a} \right) dx$$

O termo geral da soma Q_{mq} pode ser transformado em

$$Q_{mq} = \frac{1}{a^2} F_m F_q e^{-2\pi i q U/a} \int_0^a e^{-2\pi i m X/a} e^{-2\pi i q X/a} dx \quad (2.7a)$$

$$Q_{mq} = \frac{1}{a^2} F_m F_q e^{-2\pi i q U/a} \int_0^a e^{-2\pi i (m+q) X/a} dx \quad (2.7b)$$

se $q \neq -m$ tem-se que $Q_{mq} = 0$, e se $q = -m$ então,

$$Q_{m,-m} = \frac{1}{a^2} F_m F_{-m} e^{-2\pi i (-m) U/a} \int_0^a e^0 dx$$

$$Q_{m,-m} = \frac{1}{a} F_m F_{-m} e^{-2\pi i (-m) U/a} \quad (2.7c)$$

Assim, a soma,

$$A(U) = \frac{1}{a} \sum_m \sum_q Q_{mq} \text{ reduz-se a}$$

$$A(U) = \frac{1}{a} \sum_m Q_{m,-m} \quad (2.8a)$$

ou

$$A(U) = \frac{1}{a} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \frac{1}{a} (F_h \cdot F_{\bar{h}}) e^{2\pi i h U/a} \quad (2.8b)$$

Dado que $F_{\bar{h}}$ é o complexo conjugado de F_h , $F_h \cdot F_{\bar{h}} = |F_h|^2$,
 assim

$$A(U) = \frac{1}{a^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} |F_h|^2 e^{2\pi i h U/a} \quad (2.9a)$$

ou

$$A(U) = \frac{1}{a^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} |F_h|^2 (\cos 2\pi h U/a + i \sin 2\pi h U/a) \quad (2.9b)$$

Retornando às coordenadas fracionárias onde $u=U/a$, con-
 clui-se que

$$A(U) = \frac{1}{a^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} |F_h|^2 (\cos 2\pi h u + i \sin 2\pi h u) \quad (2.10)$$

que é a chamada função de Patterson.

Uma vez que $|F_h|^2 \cos 2\pi h u = |F_{\bar{h}}|^2 \cos 2\pi \bar{h} u$ e $|F_h|^2 \sin 2\pi h u = -|F_{\bar{h}}|^2 \sin 2\pi \bar{h} u$ obtém-se

$$A(U) = \frac{2}{a^2} \sum_{h=0}^{\infty} |F_h|^2 \cos 2\pi h u \quad (2.11)$$

implicando que a função de Patterson é centrossimétrica, indepen -

dentemente do arranjo dos átomos na cela unitária.

A principal contribuição de $\rho(x)$ e $\rho(x+u)$ para a função $A(u)$, será feita quando ambas as distribuições de densidade eletrônica tiverem grandes valores. Assim, se há um pico em $A(u)$ para um valor $u=u_1$, significa que há dois picos na distribuição da curva $\rho(x)$ a uma distância u_1 .

b) Caso Tridimensional

Generalizando, a extensão para casos tridimensionais apresenta a forma

$$A(u,v,w) = \frac{1}{V^2} \sum_{h=-\infty}^{\infty} \sum_{k=-\infty}^{\infty} \sum_{\ell=-\infty}^{\infty} |F_{hkl}|^2 e^{2\pi i(hu+kv+\ell w)} \quad (2.12)$$

Pode-se comparar diretamente a expressão da densidade eletrônica $\rho(x,y,z)$ com a síntese de Patterson, $P(u,v,w)$, definindo-se:

$$P(u,v,w) = V \cdot A(u,v,w) \quad (2.13a)$$

ou

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_{\ell} |F_{hkl}|^2 e^{2\pi i(hu+kv+\ell w)} \quad (2.13b)$$

onde se observa que se for encontrado um máximo de $P(u,v,w)$ em algum ponto do espaço vetorial (u,v,w) , então existem átomos i e átomos j , na distribuição $\rho(x,y,z)$, cujas coordenadas serão (x_i, y_i, z_i) e (x_j, y_j, z_j) respectivamente. A distância de separação será dada pelo vetor cujas componentes são:

$$\begin{aligned} u &= x_i - x_j \\ v &= y_i - y_j \\ w &= z_i - z_j \end{aligned} \quad (2.14)$$

A função de Patterson fornece o equivalente da densidade eletrônica para o que se costuma chamar de cristal ao quadrado (squared crystal), isto é, um cristal cujos átomos apresentariam fatores de espalhamento ao quadrado e localizados em coordenadas que fossem, as diferenças das coordenadas dos átomos em questão.

Se no cristal real há N átomos, o cristal ao quadrado é formado de N^2 átomos. Pode-se concluir do que foi visto, que a função de Patterson mostrará N^2 picos, cada um com poder de espalhamento $f_i f_j$. Destes, N serão vetores de comprimento zero, e estarão concentrados como um pico elevado na origem (cada átomo a si próprio) e os restantes $N^2 - N$ estarão distribuídos através da cela (figura 14).

Fig.14- Representação gráfica do cristal real e dos picos correspondentes no cristal ao quadrado.

Para cada pico $\underline{x}_i - \underline{x}_j$, há um pico correspondente $\underline{x}_j - \underline{x}_i$ ($i \neq j$), visto que a função de Patterson é centrossimétrica. No caso centrossimétrico para todo pico $\underline{x}_i - \underline{x}_j$, há o correspondente $(-\underline{x}_j) - (-\underline{x}_i)$, isto é, $\underline{x}_i - \underline{x}_j$ e portanto estes picos se superpõem:

Devido à largura do pico na origem, é possível que muitos detalhes na sua proximidade sejam perdidos. Estes poderão ser recuperados, com a remoção de tal pico.

Temos que

$$|F_{\tilde{h}}|^2 = \sum_i \sum_j f_i f_j \exp 2\pi i h(\tilde{x}_i - \tilde{x}_j) \quad (2.15a)$$

$$|F_{\tilde{h}}|^2 = \sum_i f_i^2 + \sum_i \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} f_i f_j \exp 2\pi i h(\tilde{x}_i - \tilde{x}_j)$$

Portanto

$$|F_{\tilde{h}}|^2 - \sum_i f_i^2 = \sum_i \sum_{\substack{j \\ i \neq j}} f_i f_j \exp 2\pi i h(\tilde{x}_i - \tilde{x}_j) \quad (2.15b)$$

isto é, utilizando-se $|F_{\tilde{h}}|^2 - \sum_i f_i^2$ como coeficientes na eq. (2.13), obtém-se uma função correspondente à função de Patterson sem o pico da origem.

2.2.2. A função de Patterson "Sharpened" ⁽¹⁹⁾

Considere-se dois picos atômicos num mapa de densidade eletrônica unidimensional. Quando dois tais mapas se superpõem com um deslocamento u , o valor de $P(u, v, w) = P(u)$ dado pela convolução das densidades eletrônicas depende do produto das densidades eletrônicas sobre o intervalo para o qual eles são não nulos. Este será o produto integrado para a região sombreada na figura 16.

Fig.16- Dois picos de densidade eletrônica (a) e sua superposição, quando dois mapas de densidade eletrônica são deslocados por um vetor u .

Pela figura 17, vê-se que o produto integrado máximo ocorrerá quando os centros atômicos se superpuserem exatamente. Devido à convolução, um pico de Patterson será mais largo que um pico de densidade eletrônica correspondente.

Fig.17- O pico de Patterson resultante de átomos em (a) evidenciando o alargamento ocorrido.

Como a cela de Patterson tem o mesmo tamanho que aquela do cristal, os picos estão obviamente muito mais densamente empacotados e para se tentar reduzir a superposição causada pelo alargamento de picos, é possível modificar o mapa de Patterson através de um processo conhecido como "Sharpening".

Se os átomos tivessem seu poder de espalhamento centrado no núcleo, o alargamento não ocorreria. Uma das características do átomo pontual é que seu poder de espalhamento não é uma função de $(\sin\theta)/\lambda$, porém uma constante igual ao número atômico Z , como pode ser visto na figura 18.

Fig.18- Variação do fator de espalhamento f , com $\sin\theta/\lambda$ para um átomo pontual e um átomo real de mesmo número de elétrons, Z .

O alargamento dos picos está numa relação recíproca à distribuição de intensidade radial no espaço recíproco quando se usa $|F|^2$ em lugar de F , cuja representação está na figura 19.

Fig.19- a) Características de uma distribuição de intensidade quando se usa $|F|^2$ em lugar de $|F|$;

b) Se os picos fossem uma função δ , seus fatores de espalhamento seriam constantes.

Os picos na função de Patterson, figura 20, podem ser melhor definidos aumentando-se a intensidade em altos ângulos, isto é, multiplicando $|F_h|^2$ por uma função crescente de $\sin^2 \theta / \lambda^2$. Além disso os coeficientes da Patterson são calculados a partir de

$$|F_h|^2 \exp (K \sin^2 \theta / \lambda^2)$$

onde K é proporcional ao fator de temperatura.

Fig.20- a) A distribuição de intensidade para uma função crescente de $\sin^2 \theta / \lambda^2$;
b) Detalhes falsos podem ser introduzidos na função de Patterson pelo over-sharpening.

2.2.3. Interpretação do mapa de Patterson^(19,20)

Pode-se tirar partido de um mapa de Patterson a partir de situações comuns, caracteristicamente reconhecíveis tais como :

a) Picos devidos a átomos pesados

Se são poucos átomos (por exemplo, dois átomos na cela) que tem número atômico mais alto que os demais, então os picos devidos àqueles podem se sobressair e apresentar vetores interatômicos nítidos. A densidade total de Patterson associada com um vetor entre dois átomos de números atômicos Z_i e Z_j é proporcional a $Z_i Z_j$; assim se uma estrutura contém átomos de C ($Z=6$) e Fe ($Z=26$) os tipos de picos presentes e seus pesos são:

picos	pesos
C-C	36
C-Fe	156
Fe-Fe	676

Consequentemente o pico mais alto, excetuando aquele da origem, está representado pelo vetor interatômico Fe-Fe.

b) Superposição de vetores paralelos

O arranjo de átomos numa estrutura, muitas vezes, contém simetrias relacionadas a fatores estereoquímicos, além da simetria cristalina. Por exemplo, a estrutura pode conter anéis de benzeno ou anéis unidos como no naftaleno ou antraceno. Na figura 21, está esquematizada a seleção de vetores que ocorrem repetidamente na molécula de antraceno.

Fig.21- A molécula de antraceno e seus vetores interatômicos.

c) Simetria da função de Patterson

Um centro de simetria fornece uma superposição exata de pares de picos de Patterson. E embora as posições atômicas no cristal possam estar distribuídas em qualquer dos 230 grupos espaciais, há somente 24 simetrias possíveis de Patterson⁽²¹⁾. Esta consequência está presa ao fato de:

c_1) o retículo recíproco ser o mesmo, tanto para o cristal como para a função de Patterson, assim as dimensões da célula unitária e tipo de retículo são o mesmo para ambos;

c_2) os coeficientes de Fourier da função de Patterson serem reais e possuírem um centro de simetria no espaço recíproco, portanto a função de Patterson é real e centrossimétrica;

c_3) todos os vetores estarem relacionados a uma origem comum, assim os elementos de simetria no cristal dão origem aos mesmos elementos na função de Patterson, substituindo todos os elementos translacionais (eixos helicoidais, planos com deslizamento), pelos não translacionais correspondentes (eixos e espelhos) e adicionando um centro de simetria caso não exista ainda.

2.2.4. Linhas e planos de Harker

A função de Patterson caracteriza-se por regiões de alta densidade de vetores ocorrendo entre átomos relacionados pelos elementos de simetria característicos do grupo espacial. Por exemplo, se estiver presente um eixo helicoidal do tipo 2_1 ao longo da direção b , os átomos estarão relacionados com coordenadas (x, y, z) e $(\bar{x}, 1/2+y, \bar{z})$. O vetor entre tais pares de átomos é $(2x, 1/2, 2z)$, isto é, todos átomos na estrutura darão origem a um pico no plano $x, 1/2, z$.

Uma região da função de Patterson que mostra os vetores dependentes do grupo espacial é chamada de linha ou plano de Harker.

Na tabela II, estão indicadas as regiões recomendadas por Harker⁽²²⁾ como sendo as mais apropriadas para se determinar coordenadas atômicas.

2.2.5. Aplicação da função de Patterson: Método do átomo pesado

Em 1930, quando West⁽²³⁾, determinou a estrutura do KH_2PO_4 , o método do átomo pesado foi explicitamente utilizado pela primeira vez, desde que se iniciara a aplicação da síntese de Fourier para análise de estruturas cristalinas.

Os vetores entre átomos pesados são particularmente proeminentes uma vez que o pico de Patterson é proporcional ao produto $Z_j Z_k$. Além disso, através de linhas e planos de Harker torna-se possível em geral, a determinação dos vetores de átomos pesados e assim, sua posição na cela unitária pode ser encontrada.

Uma síntese de Fourier com $|F_{\text{obs}}| e^{i\phi_{\text{calc}}}$ como coeficiente, no mínimo, revelaria parte da estrutura restante.

TABELA II- Linhas e Planos de Harker para a determinação de coordenadas atômicas em cristais

Elementos de simetria	Forma de u,v,w
(1) Eixos paralelos ao eixo b a) $2, 4, 4_2, \bar{4}, 6, 6_2, 3, \bar{3}, 6_3$ b) $4, 4_1, 4_3, 6_1, 6_5$ c) $3_1, 6_2, 6_4$	$u, 0, w$ $u, 1/2, w$ $u, 1/3, w$
(2) Planos perpendiculares ao eixo b a) plano de reflexão (.m.) b) plano de deslizamento b ₁) (.a.) b ₂) (.c.) b ₃) (.n.) b ₄) (.d.)	$0, v, 0$ $1/2, v, 0$ $0, v, 1/2$ $1/2, v, 1/2$ $1/4, v, 1/4$

Antes de se iniciar a determinação da estrutura, é conveniente investigar se lhe é adequada a aplicação do método do átomo pesado, utilizando-se de um guia-limite empírico, definido por⁽²⁴⁾

$$r = \frac{\sum_j z_j^2 \text{ (átomo pesado)}}{\sum_j z_j^2 \text{ (átomos restantes)}} \quad (2.16)$$

que fornece uma razão que prevê o sucesso ou não, da resolução da estrutura; r deve estar entre 0,5 e 2,0.

Se

$r < 0,5$ será difícil identificar o vetor do átomo pesado na Patterson. As fases calculadas serão muito pobres mesmo que as posições atômicas possam ser determinadas, e isto estabelece um limite para o tamanho da estrutura que pode ser solucionada por este método.

$r > 2,0$ o domínio é dos átomos pesados e os picos atômicos restantes terão as mesmas dimensões que os erros produzidos por fases ou magnitudes não acuradas.

Seja uma estrutura centrossimétrica contendo em cada célula unitária n átomos pesados cujas coordenadas podem ser identificadas através do uso da função de Patterson. Seja C_h a contribuição dos átomos pesados à estrutura e N o número total de átomos na cela, então

$$F_h = C_h + \sum_{j=1}^{N-n} f_j \cos 2\pi h x_j \quad (2.17)$$

O cristal sendo centrossimétrico e o átomo pesado um espalhador não anômalo, reduz o problema da fase à determinação do sinal de F_h , uma vez que as magnitudes são conhecidas experimen-

talmente assim como os valores aproximados para todas as fases. Calcula-se então uma densidade eletrônica aproximada usando-se fatores com magnitudes observadas e fases calculadas,

$$\rho(\underline{x}) = \frac{1}{V} \sum_h |F_{\text{obs}}(\underline{h})| e^{i\phi_{\text{calc}}} \exp(-2\pi i \underline{h} \cdot \underline{x}) \quad (2.19)$$

No método do átomo pesado, supõe-se que o sinal do fator de estrutura F_h pode ser aproximado por aquele da contribuição do átomo pesado C_h .

No caso de uma estrutura não centrossimétrica com um átomo pesado, a possibilidade de se colocar arbitrariamente o átomo pesado na origem e todas as fases poderem ser indicadas como zero, dificultará a determinação dos picos correspondentes à estrutura, pois surge um falso centro de simetria na síntese de Fourier. Se existe um grupo de átomos pesados que pode ser localizado pelo método de Patterson então a fase deste grupo pode ser utilizada como uma primeira fase- tentativa para a síntese de Fourier. Um estudo da eficiência deste processo, com uma análise estatística dos erros nas fases tem sido efetuado por Sim (1961) ⁽²⁵⁾.

2.2.6. Outros métodos do átomo pesado

Estes métodos são caracterizados pela introdução de átomos pesados na estrutura, usualmente metais, cujas posições podem ser identificadas utilizando-se a função de Patterson. São largamente usados para biopolímeros, tendo em vista que estruturas onde um átomo ou um conjunto de átomos são mais pesados que os demais, podem ser determinadas mais rapidamente que aquelas em que todos os átomos são semelhantes.

A importância deste artifício está no fato de ser possível a localização do átomo pesado na cela cristalina, por métodos

que não necessitam de informação alguma sobre sua fase.

Uma vez que este estágio tenha sido satisfatoriamente efetuado, resta o refinamento dos parâmetros do átomo pesado e o uso destas informações para avaliar a fase angular das reflexões do cristal em estudo. Tem sido observado (Kantha, 1965) ⁽²⁶⁾ que durante estes estágios da determinação da estrutura, as informações adicionais obtidas do espalhamento anômalo do átomo pesado são de grande valor, não somente para confirmar os resultados obtidos usando dados a partir da substituição isomorfa no modo usual, mas também complementando esta informação. Muitas das características indesejáveis que surgem quando se usa somente um dos tipos de dados, podem ser superadas com a combinação adequada de dados da substituição isomorfa e de dispersão anômala.

CAPÍTULO III

ESTRUTURA CRISTALINA E MOLECULAR DO (MUCONATO DE DIETILA) (QUINOLINA) DICARBONILFERRO E DO (MUCONATO DE DIETILA) (PIRAZINA) DICARBONILFERRO

3.1. Estrutura cristalina e molecular do (muconato de dietila) (Quinolina) Dicarbonilferro

3.1.1. Medidas difratométricas e coleta de dados

O (muconato de dietila) (quinolina) dicarbonilferro, de cor levemente marron-avermelhado, de fórmula molecular $C_{21}H_{21}O_6NFe$ e peso molecular 438,24 pertence ao grupo espacial $P\bar{1}$. A matriz de orientação e constantes de cela: $a = 7.766(2)\text{\AA}$, $b = 9.664(2)\text{\AA}$, $c = 14.917(2)\text{\AA}$; $\alpha = 84.12(2)^\circ$, $\beta = 74.99(2)^\circ$, $\gamma = 76.54(2)^\circ$, foram determinadas por mínimos quadrados a partir de 25 reflexões medidas num difratômetro automático CAD-4 da Enraf-Nonius. Foi utilizada radiação de Molibdênio ($\lambda_{K\alpha} = 0.71073\text{\AA}$) e monocromador de grafite. O cristal analisado apresentava as seguintes dimensões: $0.14 \times 0.16 \times 0.09\text{mm}$. O coeficiente de absorção linear é 0.78mm^{-1} e as densidades medidas e calculadas foram 1.39 e 1.382Mg/m^3 respectivamente.

Foram medidas 3427 reflexões no intervalo $0^\circ < \theta < 25^\circ$ utilizando-se a técnica de varredura ω - 2θ com velocidade de 4.0 - $20.0^\circ\text{min}^{-1}$ determinada por uma pré-varredura a 20°min^{-1} .

1589 reflexões resultaram com intensidades maiores que $3\sigma(I)$, e foram usadas para análise da estrutura. As intensidades das duas reflexões de controle $0\ 1\ 1\ 2$ e $3\ \bar{1}\ \bar{1}$ medidas a cada 3600s, permaneceram essencialmente constantes durante a coleta de dados.

3.1.2. Solução e refinamento da estrutura

Os dados foram corrigidos pelos fatores de Lorentz- polarização e absorção⁽²⁷⁾, e a estrutura foi resolvida usando-se o método de Patterson do átomo pesado.

No caso de um cristal pertencente ao grupo espacial $P\bar{1}$ (sistema cristalino triclinico), a interpretação do mapa de Patterson é normalmente imediata.

As posições equivalentes são $x, y, z; \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$.

Um pico do átomo pesado identificado no mapa de Patterson na posição geral $2x, 2y, 2z$, determinará a posição do átomo pesado, em relação ao centro de simetria na origem. O composto em estudo contém um átomo pesado e a função de Patterson mostrou um pico forte em $x=0.4922, y=0.2045, z=0.2370$. Após a localização e a introdução das coordenadas deste átomo, interpretado como Ferro, o valor do índice de discordância, reduziu-se no primeiro ciclo de refinamento para $R=0.3868$, o que pode ser considerado como uma boa indicação da posição do átomo pesado.

Os átomos da dietila, com exceção dos átomos de hidrogênio, e a quinolina foram revelados em um mapa de Fourier diferença e finalmente, as carbonilas foram obtidas após vários ciclos de refinamento e mapas de Fourier diferença.

O refinamento por mínimos quadrados usando o método de blocos diagonais e fatores de temperatura isotrópicos, reduziu o valor do índice de discordância de $R=0,2805$ para $R=0,1349$. A utilização de fatores de vibração térmica anisotrópica, foi efetuada por partes, para evitar o aparecimento de tensores térmicos não definidos positivos, obedecendo-se a seguinte ordem:

- a) o átomo de Ferro
- b) o grupo dietila
- c) o anel quinolina e

d) as carbonilas,

ressaltando que o átomo de Ferro participava de todos os ciclos de refinamento. Neste estágio obtivemos $R=0.0818$.

Devido às distâncias irregulares observadas entre os carbonos do grupo etila (C20-C21), suspeitou-se que esta estrutura apresentasse algum grau de desordem nesta extremidade da cadeia.

Este problema porém, ficou automaticamente resolvido ao serem introduzidos os átomos de hidrogênio, que foram determinados utilizando-se de características geométricas da molécula, e a irregularidade atribuída à vibração térmica muito alta nesta extremidade, como pode ser verificado pelos resultados apresentados na tabela III dos parâmetros de vibração térmica anisotrópica dos átomos.

Os átomos de hidrogênio no grupo metil foram refinados como grupo rígido. Os fatores de temperatura isotrópicos dos átomos H foram refinados usando-se um parâmetro para os átomos H do metil e outro para os restantes dos átomos de hidrogênio. Na tabela IV encontram-se os parâmetros posicionais e fatores de vibração térmica isotrópicos dos hidrogênios. Num refinamento por mínimos quadrados de matriz completa, de todos os átomos exceto os H que foram mantidos fixos, chegou-se finalmente a um valor de $R=0.058$.

Com a correção por absorção, foi possível verificar uma pequena melhora na resolução da estrutura, de aproximadamente 0,1%.

O sistema de peso unitário foi utilizado durante todo o processo de refinamento.

As coordenadas finais com os respectivos fatores de vibração térmica isotrópicos equivalentes de todos os átomos, excluídos os hidrogênios, estão listados na tabela V.

Na tabela VI se encontra a listagem dos fatores de estrutura observados e calculados finais, com os respectivos índices de Miller.

TABELA III: PARAMETROS DE VIBRACAO TERMICA ANISOTROPICOS DOS ATOMOS,
EXCLUIDOS OS HIDROGENIOS

ATOMO	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
FE	0,0578(7)	0,0596(7)	0,0611(7)	-0,0031(5)	-0,0059(5)	-0,0161(6)
N	0,060(5)	0,052(5)	0,054(5)	0,001(4)	-0,014(4)	-0,015(4)
C(1)	0,069(8)	0,082(8)	0,083(8)	0,001(7)	-0,033(7)	-0,023(7)
C(2)	0,095(9)	0,068(7)	0,061(7)	0,004(6)	-0,007(6)	-0,025(7)
C(3)	0,052(7)	0,056(7)	0,080(7)	-0,004(6)	-0,024(6)	-0,015(6)
C(4)	0,086(8)	0,056(7)	0,091(8)	-0,004(6)	-0,044(7)	-0,022(6)
C(5)	0,094(9)	0,066(8)	0,090(9)	0,026(7)	-0,053(7)	-0,036(7)
C(6)	0,064(7)	0,079(8)	0,064(7)	0,016(6)	-0,033(6)	-0,035(6)
C(7)	0,052(6)	0,065(7)	0,052(6)	0,003(5)	-0,016(5)	-0,025(5)
C(8)	0,072(7)	0,062(7)	0,053(6)	-0,002(5)	-0,004(5)	-0,02-05
C(9)	0,076(8)	0,080(8)	0,082(8)	-0,023(7)	-0,005(7)	-0,011(6)
C(10)	0,073(8)	0,13(1)	0,069(8)	0,002(8)	-0,001(6)	-0,030(8)
C(11)	0,072(8)	0,10(1)	0,080(9)	0,025(7)	-0,021(7)	-0,044(7)
C(12)	0,10(1)	0,094(9)	0,13(1)	0,002(8)	-0,042(9)	-0,035(8)
C(13)	0,081(8)	0,101(9)	0,081(8)	0,001(7)	-0,019(6)	-0,042(7)
C(14)	0,052(7)	0,087(8)	0,068(7)	0,002(7)	-0,031(6)	-0,011(6)
C(15)	0,047(6)	0,069(7)	0,076(7)	0,001(6)	-0,017(5)	-0,019(5)
C(16)	0,055(6)	0,062(7)	0,087(8)	0,012(6)	-0,017(6)	-0,010(6)
C(17)	0,092(9)	0,063(7)	0,075(7)	0,006(6)	-0,003(7)	0,003(6)
C(18)	0,103(9)	0,048(6)	0,074(7)	-0,001(5)	-0,009(7)	-0,025(7)
C(19)	0,108(9)	0,061(7)	0,090(9)	0,006(6)	-0,015(8)	-0,002(6)
C(20)	0,174(7)	0,142(5)	0,115(8)	-0,016(6)	0,020(7)	-0,107(6)
C(21)	0,127(5)	0,253(7)	0,253(9)	0,045(8)	-0,076(6)	-0,127(7)
O(1)	0,068(6)	0,169(9)	0,106(7)	-0,054(6)	-0,001(5)	0,013(6)
O(2)	0,155(9)	0,113(7)	0,106(7)	0,004(5)	-0,057(6)	-0,074(6)
O(3)	0,062(5)	0,106(6)	0,084(5)	0,001(4)	-0,005(4)	-0,032(4)
O(4)	0,076(5)	0,086(5)	0,081(5)	-0,008(4)	-0,008(4)	-0,040(4)
O(5)	0,164(8)	0,087(6)	0,098(6)	-0,018(5)	-0,003(6)	-0,063(6)
O(6)	0,137(6)	0,131(8)	0,094(8)	-0,013(5)	0,013(5)	-0,088(6)

TABELA IV: PARÂMETROS POSICIONAIS E FATORES DE VIBRAÇÃO TÉRMICA
ISOTRÓPICOS DOS HÍDROGÊNIOS PARA (MUCONATO DE DIETILA)
(QUINOLINA) DICARBONÍL FERRO

ÁTOMO	X/A	Y/B	Z/C	BISO
H(C3)	0,4313	0,5160	0,2273	4,0
H(C4)	0,5522	0,7096	0,1329	4,0
H(C5)	0,7659	0,6618	-0,0155	4,0
H(C6)	0,9392	0,4859	-0,1373	4,0
H(C7)	1,0157	0,2466	-0,1904	4,0
H(C8)	0,8919	0,0560	-0,0904	4,0
H(C9)	0,6970	0,1022	0,0658	4,0
H(C12)	0,7027	0,7532	0,4212	6,0
H*(C12)	0,6839	0,5961	0,4909	6,0
H"(C12)	0,5120	0,6772	0,4331	6,0
H(C13)	0,7244	0,6294	0,2877	4,0
H*(C13)	0,6963	0,5463	0,3455	4,0
H(C15)	0,4521	0,0942	0,3783	4,0
H(C16)	0,7028	-0,0796	0,2072	4,0
H(C17)	0,5727	0,2138	0,3711	4,0
H(C18)	0,6459	0,1056	0,1981	4,0
H(C20)	0,4551	-0,1447	0,3244	4,0
H*(C20)	-0,4657	-0,2813	0,4346	4,0
H(C21)	0,0371	-0,3453	0,4429	6,0
H*(C21)	0,1413	-0,2625	0,5081	6,0
H"(C21)	0,2641	-0,3259	0,3979	6,0

3.1.3. Descrição da estrutura

Na figura 22 pode ser vista a molécula com os átomos identificados e as distâncias interatômicas com seus respectivos desvios estão listados na tabela VII. Na tabela VIII encontram-se os ângulos intramoleculares com seus desvios padrão.

3.1.3.1. Quinolina

Dentro do erro experimental, o anel de quinolina é plano, e a equação do melhor plano que passa pelos átomos²⁸ é:

$$-0.8990X + 0.1603Y - 0.4076Z + 5.5013 = 0 \quad ,$$

onde X,Y,Z são coordenadas ortogonalizadas, sendo que a distância dos átomos ao plano são:

ÁTOMO	DISTÂNCIA (Å)	DESVIO PADRÃO
N	-0,028	0,007
C3	0,044	0,009
C4	0,033	0,011
C5	-0,022	0,011
C6	-0,014	0,011
C7	0,034	0,011
C8	0,032	0,011
C9	-0,016	0,009
C10	-0,027	0,008
C11	-0,037	0,009

3.1.3.2 Conformação dos grupos carboxilatos

Tanto o grupo C16-C15-C14-O3, quanto o grupo C17-C18-C19-

Fig.22 - Molécula com os átomos identificados para o (muconato de dietila)(quinolina)dicarbonilferro.

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

K=	0	L=	0	-4	166	149	1	6	18	0	149	160	5	67	63	1	8	1
1	676	818	-3	111	119	2	88	114	1	97	106	6	48	69	2	174	16	1
2	343	320	-2	317	318	3	58	83	2	90	87	7	48	57	3	210	17	1
3	175	174	-1	205	190	4	141	154	3	86	95	K=	-3	L=	1	4	97	9
4	265	257	0	357	351	5	6	41	4	73	75	-8	62	79	5	49	1	1
5	342	360	1	145	136	6	74	66	K=	-7	L=	1	-7	93	95	6	85	9
6	94	96	2	385	365	7	45	42	-7	36	63	-6	146	161	7	49	2	1
7	81	91	3	177	182	K=	9	L=	0	4	19	-5	60	71	8	6	1	1
8	78	74	4	124	120	-3	4	27	-5	62	44	-4	336	332	K=	1	L=	1
K=	1	L=	0	14	53	-2	4	3	-4	76	80	-3	88	99	-8	67	6	1
-8	45	31	6	172	169	-1	59	62	-3	63	43	-2	366	333	-7	83	7	1
-7	4	3	7	86	89	0	66	75	-2	35	30	-1	154	128	-6	105	9	1
-6	82	81	8	4	11	1	74	54	-1	4	21	0	543	522	-5	232	22	1
-5	39	47	K=	5	L=	0	54	20	0	147	146	1	604	559	-4	317	28	1
-4	53	27	-6	6	66	3	59	55	1	159	147	2	371	352	-3	490	47	1
-3	93	98	-5	4	48	4	54	94	2	15	35	3	301	267	-2	591	56	1
-2	149	126	-4	45	45	5	35	57	3	42	12	4	89	88	-1	770	85	1
-1	632	645	-3	137	138	6	4	33	4	4	14	5	96	88	0	722	93	1
0	119	124	-2	224	243	K=	10	L=	0	4	41	6	88	90	1	415	41	1
1	340	303	-1	305	299	-2	32	54	K=	-6	L=	1	4	41	2	100	81	1
2	620	569	0	353	334	-1	75	62	-8	80	82	K=	-2	L=	1	270	27	1
3	167	157	1	230	222	0	35	63	-7	30	62	-8	93	90	3	412	38	1
4	193	180	2	162	157	1	85	100	-6	51	65	-7	76	77	4	190	17	1
5	4	7	3	397	404	2	83	84	-5	162	161	-6	73	94	5	78	7	1
6	64	69	4	229	214	3	86	91	-4	191	201	-5	139	138	7	64	8	1
7	135	143	5	222	235	4	100	109	-3	261	262	-4	120	127	8	50	4	1
8	71	35	6	149	156	5	76	106	-2	222	222	-3	252	230	K=	2	L=	1
K=	2	L=	0	50	38	K=	11	L=	0	182	168	-2	338	300	-8	38	1	1
-8	6	49	8	75	61	0	46	2	0	288	299	-1	730	739	-7	67	2	1
-7	4	36	K=	6	L=	0	4	5	1	241	225	0	142	116	-6	6	3	1
-6	117	113	-6	4	27	2	4	20	2	196	200	1	166	122	-5	89	4	1
-5	177	166	-5	39	1	3	50	42	3	124	135	2	107	99	-4	233	22	1
-4	70	84	-4	16	23	4	38	30	4	80	69	3	41	55	-3	80	5	1
-3	302	304	-3	4	36	K=	-11	L=	1	52	77	4	186	202	-2	167	15	1
-2	258	243	-2	80	72	-3	68	79	6	37	65	5	58	81	-1	558	51	1
-1	216	173	-1	147	131	-2	68	51	K=	-5	L=	1	6	29	0	43	4	1
0	300	278	0	109	112	-1	82	74	-8	6	29	7	4	18	1	195	17	1
1	410	370	1	108	112	0	54	64	-7	4	12	8	42	16	2	231	18	1
2	442	414	2	147	137	K=	-10	L=	1	61	87	K=	-1	L=	1	187	17	1
3	25	66	3	139	122	-5	46	43	-5	80	85	-8	43	50	4	342	33	1
4	155	155	4	37	37	-4	36	17	-4	173	154	-7	77	88	5	160	15	1
5	152	173	5	4	34	-3	4	3	-3	6	10	-6	136	145	6	134	13	1
6	6	26	6	23	45	-2	39	14	-2	345	309	-5	184	199	7	94	1	1
7	61	59	7	30	62	-1	53	71	-1	381	354	-4	268	259	8	58	6	1
8	4	5	8	62	20	0	35	62	0	37	41	-3	106	135	9	69	7	1
K=	3	L=	0	7	L=	0	4	17	1	130	113	-2	242	221	K=	3	L=	1
7	61	71	-5	68	47	2	4	3	2	65	46	-1	8	21	-7	4	4	1
6	69	63	-4	75	65	K=	-9	L=	1	34	5	0	469	497	-6	49	4	1
5	88	79	-3	129	127	-6	79	88	4	112	96	1	859	1020	-5	60	5	1
4	173	149	-2	120	117	-5	87	94	5	94	95	2	345	341	-4	126	11	1
3	148	125	-1	81	99	-4	85	93	6	4	16	3	300	287	-3	167	17	1
2	257	246	0	116	124	-3	97	101	7	4	5	4	273	262	-2	250	24	1
1	183	188	1	243	223	-2	101	103	K=	-4	L=	1	210	211	-1	339	35	1
0	175	150	2	256	260	-1	46	8	-8	6	37	6	210	211	0	46	4	1
1	400	370	3	147	131	0	52	66	-7	33	74	7	65	66	1	204	19	1
2	243	241	4	137	145	1	95	103	-6	226	232	8	18	56	2	425	42	1
3	236	205	5	74	81	2	54	55	-5	245	240	K=	0	L=	3	386	34	1
4	315	309	6	78	69	3	4	8	-4	48	38	-8	41	58	4	92	7	1
5	153	161	7	50	78	K=	-8	L=	1	269	264	-7	47	58	5	136	14	1
6	119	108	8	57	12	-7	49	28	-2	291	255	-6	54	53	6	81	6	1
7	83	71	K=	8	L=	0	4	17	-1	366	330	-5	80	78	7	88	8	1
8	116	113	-4	4	47	-5	61	80	0	406	367	-4	32	62	8	53	3	1
K=	4	L=	0	30	12	-4	6	67	1	425	426	-3	117	120	K=	4	L=	1
7	4	34	-3	6	48	-3	71	75	2	120	129	-2	234	210	-7	130	12	1
6	76	74	-1	84	100	-2	4	26	3	48	30	-1	271	248	-6	119	1	1
5	114	130	0	73	63	-1	6	26	4	106	101	0	126	215	-6	119	1	1

TABELA VI- Fatores de estrutura observados e calculados finais para o(mu conato de dietila)(quinolina)dicarbonilferro.

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

-5	4	12	0	145	164	-3	86	88	2	171	168	-3	168	156	9	66	88
-4	29	59	1	114	112	-2	87	98	3	77	59	-2	532	499	K=	4	L=
-3	192	190	2	134	142	-1	43	6	4	206	193	-1	747	787	-7	62	14
-2	516	497	3	53	58	0	69	80	5	120	120	0	639	765	-6	42	55
-1	252	248	4	27	11	1	73	58	6	38	72	1	697	758	-5	84	94
0	98	127	5	75	56	2	6	24	7	45	23	2	570	549	-4	48	77
1	236	230	6	46	12	3	25	13	K=	-3	L=	3	413	400	-3	6	34
2	63	42	7	9	29	4	31	2	-8	4	5	4	476	466	-2	6	25
3	74	79	K=	L=	1	K=	41	2	-7	67	97	5	250	254	-1	310	310
4	496	493	-3	58	35	-7	77	77	-6	149	147	6	161	142	0	269	256
5	305	298	-2	18	60	-6	54	22	-5	46	42	7	144	141	1	157	156
6	157	170	-1	95	89	-5	67	69	-4	204	182	8	31	48	2	154	146
7	33	48	0	4	10	-4	90	98	-3	42	48	K=	L=	2	259	241	
8	71	71	1	4	6	-3	246	240	-2	492	458	-8	33	29	3	111	107
K=	5	L=	2	6	13	-2	89	96	-1	852	858	-7	39	44	5	47	21
-6	76	81	3	28	51	-1	49	60	0	308	304	-6	54	25	6	235	243
-5	60	61	4	118	129	0	197	208	1	119	128	-5	47	6	7	48	18
-4	70	102	5	95	105	1	228	250	2	6	64	-4	177	172	8	6	68
-3	28	19	6	51	85	2	136	134	3	12	45	-3	40	8	9	19	0
-2	69	43	7	4	42	3	105	109	4	134	144	-2	232	212	K=	5	L=
-1	124	101	K=	10	L=	4	85	78	5	90	96	-1	544	520	-6	90	129
0	203	189	-2	50	12	5	60	65	6	32	22	0	583	615	-5	47	58
1	189	169	-1	6	14	K=	-6	L=	7	4	42	1	701	740	-4	22	42
2	217	192	0	64	32	-8	4	32	8	4	25	2	320	303	-3	196	186
3	61	77	1	49	34	-7	62	17	K=	-2	L=	3	381	351	-2	249	259
4	110	103	2	4	35	-6	52	69	-8	6	60	4	38	67	-1	153	168
5	75	99	3	4	13	-5	15	29	-7	126	129	5	110	122	0	36	66
6	61	65	4	4	38	-4	84	89	-6	49	51	6	70	90	1	135	147
7	51	38	5	4	4	-3	6	19	-5	139	159	7	36	82	2	215	213
8	6	68	6	4	15	-2	100	99	-4	294	284	8	80	74	3	495	504
K=	6	L=	1	K=	11	L=	1	34	-3	157	151	9	4	45	4	333	319
-6	4	55	0	64	71	0	123	116	-2	255	224	K=	2	L=	5	164	159
-5	52	80	1	70	86	1	71	78	-1	232	201	-7	56	41	6	79	78
-4	61	70	2	6	68	2	4	10	0	681	694	-6	145	64	7	6	41
-3	121	125	3	37	53	3	41	22	1	210	179	-5	210	223	K=	6	L=
-2	225	225	4	33	37	4	48	36	2	138	103	-4	363	328	-6	27	14
-1	120	144	K=	-11	L=	5	4	1	3	214	197	-3	307	304	-5	47	27
0	194	208	-3	54	22	6	49	35	4	211	202	-2	336	314	-4	16	3
1	188	179	-2	4	16	-8	4	49	6	109	101	-1	353	342	-3	43	29
2	346	335	-1	4	24	-7	52	43	7	122	121	0	333	302	-2	38	73
3	350	325	0	4	2	-6	153	186	8	17	64	1	352	522	-1	103	104
4	90	91	K=	-10	L=	7	282	280	K=	-1	L=	2	125	150	0	104	101
5	121	120	-5	78	72	-5	100	109	-8	6	23	3	125	132	1	116	128
6	110	115	-4	73	97	-4	60	73	-7	87	75	5	63	76	2	116	118
7	85	100	-3	101	103	-3	331	326	-6	113	125	6	73	75	3	49	58
8	69	81	-2	50	42	-2	483	469	-5	34	54	7	4	30	4	39	45
K=	7	L=	1	66	62	-1	350	349	-4	169	166	8	4	4	5	122	130
-4	41	39	0	83	89	0	237	215	-3	49	52	9	4	14	6	90	87
-3	17	49	1	66	102	1	332	317	-2	86	85	K=	L=	2	7	83	
-2	28	75	2	42	51	2	37	59	-1	49	40	-7	3	56	8	4	26
-1	68	95	K=	-9	L=	3	15	43	0	285	273	-6	97	108	K=	7	L=
0	126	119	-6	6	31	4	97	100	1	354	311	-5	115	33	-5	59	74
1	90	81	-5	31	36	5	43	83	2	80	18	-4	111	147	-4	6	59
2	185	183	-4	86	91	6	67	79	3	146	109	-3	116	161	-3	73	64
3	254	243	-3	70	67	7	79	41	4	124	116	-2	607	338	-2	75	72
4	38	34	-2	37	79	K=	4	L=	5	38	14	-1	406	576	-1	55	75
5	77	73	-1	62	41	-8	45	32	6	42	1	0	406	92	0	124	134
6	142	135	0	51	57	-7	111	113	7	4	24	1	335	386	1	68	96
7	83	70	1	24	40	-6	111	107	8	6	17	2	406	401	2	138	131
8	46	43	2	6	46	-5	137	137	K=	0	L=	3	406	401	3	233	230
K=	8	L=	1	K=	-8	L=	270	268	-8	84	89	4	406	401	4	218	210
-4	6	39	-7	71	69	-2	426	396	-7	150	146	5	406	401	5	159	153
-3	67	58	-6	77	91	-1	171	176	-6	147	142	6	406	401	6	66	59
-2	66	53	-5	54	58	0	47	48	-5	147	142	7	406	401	7	4	24
-1	85	106	-4	33	81	1	284	244	-4	59	39	8	406	401	8	4	55

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

K=	8	L=	2	-4	80	110	2	427	403	-3	126	89	9	19	1	-4	26	24
-4	61	44	-3	-3	75	93	3	148	147	-2	17	25	K=	4	L=	3	4	20
-3	64	82	-2	-2	135	162	4	6	6	-1	408	393	-7	79	48	131	134	
-2	64	102	-1	-1	4	33	5	69	58	0	469	442	-6	56	80	140	163	
-1	114	116	0	0	47	39	6	38	47	1	253	258	-5	58	82	62	41	
0	72	60	1	1	64	97	7	32	29	2	1195	1567	-4	100	94	21	15	
1	114	97	2	2	94	105	K=	-3	L=	3	224	203	-3	299	297	99	73	
2	228	230	3	3	42	90	-8	32	27	4	149	130	-2	471	446	238	239	
3	68	49	4	4	32	57	-7	98	106	5	6	31	-1	197	186	6	49	
4	59	11	K=	-7	L=	3	-6	243	253	6	4	24	0	199	207	6	55	
5	79	88	-7	-7	32	47	-5	161	176	7	60	90	1	74	90	6	4	
6	88	83	-6	-6	68	82	-4	221	220	8	59	3	2	19	14	4	18	
7	37	46	-5	-5	41	26	-3	112	105	K=	L=	3	3	273	258	L=	3	
K=	9	L=	2	-4	16	4	-2	329	285	-8	83	84	4	281	275	-3	62	
-3	4	7	-3	-3	6	30	-1	430	407	-7	56	86	5	270	260	-2	81	
-2	31	38	-2	-2	4	7	0	284	236	-6	66	66	6	174	186	-1	17	
-1	45	83	-1	-1	35	49	1	584	586	-5	172	177	7	23	45	0	52	
0	76	77	0	0	55	68	2	266	227	-4	86	96	8	76	86	1	81	
1	4	19	1	1	49	37	3	212	202	-3	470	425	9	76	96	2	46	
2	23	31	2	2	4	13	4	194	188	-2	751	724	K=	5	L=	3	72	
3	23	39	3	3	58	22	5	130	135	-1	117	83	-6	64	11	4	6	
4	44	7	4	4	30	21	6	112	118	0	718	740	-5	48	50	5	4	
5	4	18	5	5	41	4	7	58	65	1	391	374	-4	91	93	6	79	
6	51	4	K=	-6	L=	3	8	60	53	2	908	967	-3	20	4	7	27	
7	4	10	-7	-7	60	89	K=	-2	L=	3	607	572	-2	30	10	K=	10	
K=	10	L=	2	-6	93	112	-8	32	7	4	265	257	-1	198	174	-2	42	
-2	4	36	-5	-5	97	122	-7	17	4	5	94	116	0	61	89	0	4	
-1	4	37	-4	-4	96	83	-6	116	101	6	78	116	1	229	231	1	50	
0	57	53	-3	-3	72	51	-5	65	51	7	68	55	2	61	45	2	4	
1	58	56	-2	-2	118	130	-4	233	246	8	4	8	3	32	50	3	30	
2	67	88	-1	-1	308	293	-3	203	193	9	4	5	4	68	46	4	25	
3	78	110	0	0	337	333	-2	265	216	K=	2	L=	5	83	86	5	8	
4	100	90	1	1	264	268	-1	506	455	-7	54	44	6	48	19	6	29	
5	71	67	2	2	132	133	0	286	289	-6	77	80	7	66	34	4	19	
6	4	57	3	3	83	79	1	419	402	-5	4	37	8	47	20	K=	11	
K=	11	L=	2	4	76	71	2	130	86	-4	184	165	K=	6	L=	3	L=	
0	5	13	5	5	79	97	3	148	145	-3	343	332	-5	99	115	0	62	
1	46	22	K=	-5	L=	3	5	135	143	-2	97	73	-4	30	60	1	84	
2	45	21	-8	-8	4	1	6	51	32	-1	420	395	-3	60	83	2	87	
3	4	37	-7	-7	25	30	7	4	25	0	294	247	-2	157	156	3	45	
4	53	27	-6	-6	43	35	8	4	7	1	246	243	-1	137	131	4	4	
K=	-11	L=	3	-5	152	149	K=	-1	L=	3	456	418	0	183	216	-4	36	
-2	33	55	-4	-4	6	19	-8	81	75	4	261	247	1	153	166	-3	32	
-1	6	38	-3	-3	42	58	-7	109	124	5	413	366	2	145	142	-2	44	
K=	-10	L=	3	-2	90	84	-6	79	78	6	106	107	3	223	210	-1	83	
-4	4	31	-1	-1	119	114	-5	260	258	7	103	110	4	135	132	0	100	
-3	51	54	0	0	5	11	-4	140	135	8	121	111	5	156	158	1	71	
-2	26	27	1	1	95	104	-3	27	40	9	78	88	6	109	101	2	24	
-1	59	26	2	2	72	65	-2	453	429	K=	50	49	7	72	70	K=	-9	
0	51	23	3	3	37	41	-1	469	413	-7	33	32	8	4	48	-5	56	
1	61	24	4	4	89	80	0	789	851	-6	34	32	K=	7	L=	-4	58	
2	46	28	5	5	33	40	1	648	637	-5	68	68	-4	59	37	-3	71	
K=	-9	L=	3	-4	33	44	-3	659	640	-4	84	84	-3	35	44	-2	6	
-6	93	66	-4	-4	62	68	-2	653	637	-3	99	99	-2	40	51	-1	52	
-5	96	90	-3	-3	4	10	-1	672	653	-2	49	49	-1	75	82	0	83	
-4	96	90	-2	-2	46	51	0	78	87	-1	151	138	0	123	116	1	107	
-3	48	34	-1	-1	169	181	5	226	221	0	46	46	1	171	178	2	62	
-2	34	36	0	0	194	207	6	89	81	1	203	203	2	259	246	3	41	
-1	100	96	1	1	57	58	7	44	76	2	388	388	3	190	176	4	42	
0	52	53	2	2	122	133	8	0	31	3	89	89	4	181	176	5	77	
1	73	73	3	3	530	580	9	30	25	4	191	189	5	106	110	6	97	
K=	-8	L=	1	-1	214	217	-6	20	27	5	199	199	6	80	80	7	74	
-6	73	72	-5	-5	217	207	-4	158	147	8	19	19	K=	8	L=	0	77	
-5	4	31	1	1	217	207	4	158	147	8	19	19	K=	8	L=	0	109	

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

1	6	29	K=	-3	L=	4	4	397	358	0	160	124	4	216	204	1	15	15	
2	6	38	-8	63	70	5	5	124	129	1	86	81	5	59	41	2	120	119	
3	49	16	-7	25	6	6	6	111	117	2	185	156	6	57	8	3	81	87	
4	41	4	-6	4	9	7	7	87	116	3	198	195	7	65	61	4	43	21	
K=	-7	L=	4	-5	71	64	8	95	103	4	55	47	K=	9	L=	4	4	11	
-7	50	64	-4	77	74	K=	1	L=	4	5	62	62	-3	19	10	K=	-6	L=	
-6	78	93	-3	267	258	-7	18	13	6	6	122	122	-2	4	2	-7	42	85	
-5	146	148	-2	214	188	-6	49	34	7	7	77	74	-1	49	44	-6	108	123	
-4	56	78	-1	408	381	-5	33	5	8	8	4	33	0	5	52	-5	106	112	
-3	88	96	0	444	403	-4	33	28	9	9	4	16	1	6	20	-4	61	90	
-2	100	107	1	69	79	-3	130	139	K=	5	L=	4	2	4	2	-3	33	32	
-1	39	29	2	6	45	-2	348	326	-6	6	6	57	3	66	22	-2	242	234	
0	54	50	3	72	94	-1	575	525	-5	107	107	124	4	6	52	-1	274	269	
1	84	78	4	69	53	0	185	169	-4	136	149	84	5	4	28	0	188	166	
2	156	173	5	4	5	1	207	170	-3	92	92	205	6	26	66	1	49	55	
3	133	131	6	6	19	2	601	556	-2	208	205	119	K=	10	L=	4	108	108	
4	73	71	7	4	14	3	419	396	-1	101	119	255	-1	61	46	3	112	128	
5	6	55	8	57	4	4	180	169	0	259	255	354	0	40	37	5	73	70	
K=	-6	L=	4	K=	-2	L=	38	38	1	354	354	40	1	53	34	6	84	94	
-7	61	6	-8	76	57	6	101	98	2	36	40	123	2	6	28	K=	-5	L=	
-6	6	41	-7	25	82	7	87	101	3	142	123	273	3	50	65	-7	6	44	
-5	4	4	-6	215	205	8	46	50	4	264	273	151	4	76	86	-6	39	41	
-4	63	55	-5	159	146	9	4	25	5	150	151	137	5	4	49	-5	70	68	
-3	86	71	-4	139	130	K=	2	L=	4	132	137	110	6	4	51	-4	6	31	
-2	6	23	-3	268	246	-7	43	58	7	92	110	66	K=	11	L=	4	103	102	
-1	27	8	-2	534	513	-6	6	50	8	47	66	49	1	42	6	-3	23	11	
0	35	35	-1	636	586	-5	80	108	9	33	49	11	2	4	4	-2	65	83	
1	6	67	0	545	511	-4	253	245	K=	6	L=	4	2	26	41	0	150	161	
2	79	94	1	327	265	-3	259	272	-5	18	11	22	3	76	41	1	172	168	
3	4	15	2	135	98	-2	30	11	-4	45	22	3	K=	-10	L=	5	63	43	
4	65	40	3	254	263	-1	157	146	-3	50	3	30	-3	53	22	3	54	19	
5	4	28	4	306	300	0	248	223	-2	4	4	30	-2	6	41	4	86	79	
6	37	23	5	133	130	1	272	259	-1	4	30	136	-1	41	47	5	6	50	
K=	-5	L=	4	111	114	2	659	627	0	125	136	140	0	41	11	6	4	7	
-7	90	104	7	56	72	3	244	214	1	112	140	168	1	33	6	7	43	4	
-6	94	119	8	44	50	4	127	100	2	171	168	23	K=	-9	L=	5	K=	-4	L=
-5	124	137	K=	-1	L=	4	161	165	3	52	23	75	-5	27	9	-7	73	99	
-4	67	45	-8	6	12	6	54	45	4	78	75	160	-4	26	49	-6	115	115	
-3	143	143	-7	4	19	7	6	11	5	168	160	79	-3	35	71	-5	70	83	
-2	401	404	-6	60	63	8	42	2	6	59	79	25	-2	17	37	-4	118	135	
-1	393	404	-5	46	66	9	4	14	7	17	25	37	-1	42	82	-3	160	165	
0	239	236	-4	57	69	K=	3	L=	4	4	37	4	0	73	75	-2	181	175	
1	22	24	-3	23	1	-7	50	51	K=	5	L=	64	1	83	96	-1	150	148	
2	121	131	-2	295	261	-6	47	63	-5	71	64	84	2	60	42	0	15	30	
3	167	149	-1	63	81	-5	27	11	-4	25	84	35	3	19	13	1	39	12	
4	120	124	0	404	387	-4	124	119	-3	4	35	35	K=	-8	L=	5	302	304	
5	99	108	1	535	531	-3	318	300	-2	4	35	79	-6	4	31	3	201	225	
6	39	68	2	123	137	-2	379	359	-1	62	79	141	-5	81	83	4	131	139	
7	4	25	3	459	380	-1	302	288	0	120	141	69	-4	139	141	5	61	71	
K=	-4	L=	4	4	21	0	147	143	1	59	69	92	-3	90	101	6	53	3	
-8	60	29	5	4	7	1	445	429	2	83	92	131	-2	69	112	7	241	16	
-7	31	37	6	4	17	2	234	203	3	152	131	101	-1	108	111	K=	-1	5	
-6	46	35	7	57	70	3	427	404	4	95	101	17	1	155	156	-7	241	41	
-5	81	72	8	57	47	4	535	505	5	168	181	42	2	72	88	-6	241	23	
-4	170	172	K=	0	L=	4	76	90	6	4	42	43	3	61	61	-5	241	236	
-3	142	148	-7	88	94	5	81	67	7	17	17	43	3	52	53	-4	241	233	
-2	42	9	-6	43	76	7	66	92	8	4	43	4	K=	-7	L=	5	241	238	
-1	379	364	-5	227	214	8	60	86	K=	8	L=	53	-6	55	1	-1	241	240	
0	451	434	-4	187	181	9	68	97	-4	50	53	69	-5	65	24	0	374	490	
1	173	157	-3	23	14	K=	4	L=	4	3	69	111	-4	47	56	1	504	484	
2	151	131	-2	309	290	-6	6	66	-2	29	76	107	-3	4	2	2	504	257	
3	84	67	-1	474	430	-5	73	79	-1	93	111	119	-2	34	7	3	504	218	
4	48	59	0	40	16	-4	66	70	0	61	107	106	0	4	12	5	1	51	
5	64	86	1	223	200	-3	14	40	1	104	119	259	-1	4	27	4	1	51	
6	81	99	2	59	58	-2	51	2	2	259	107	253	0	4	12	5	1	51	
7	45	42	3	528	504	-1	74	70	3	253	106	253	0	4	12	5	1	51	

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

6	116	125	4	364	330	1	6	5	2	40	3	-5	60	48	-4	47	3
7	81	98	5	359	344	2	55	51	3	4	9	-4	4	13	-3	123	11
K=-	-2	L=	5	83	100	3	44	40	4	57	36	-3	222	225	-2	238	23
-7	6	38	8	48	67	4	212	213	5	52	31	-2	265	265	-1	45	5
-6	46	23	9	42	61	5	112	120	6	47	27	-1	237	225	0	130	11
-5	66	60	K=	2	47	6	29	30	1	76	L=	0	88	97	0	164	13
-4	198	188	-7	62	42	7	61	21	2	42	66	1	123	22	2	424	40
-3	186	168	-6	54	89	8	54	11	3	27	68	2	90	92	3	45	9
-2	46	5	-5	4	36	K=	6	5	4	50	36	3	31	50	4	258	23
-1	48	62	-4	74	104	-5	55	74	K=-	10	L=	5	85	104	6	99	10
0	218	205	-3	234	232	-4	97	108	-3	4	34	6	65	74	7	60	7
1	206	185	-2	345	323	-3	82	88	-2	4	6	K=	-4	L=	6	60	2
2	282	286	-1	310	287	-2	74	72	-1	4	16	-7	43	41	8	0	L=
3	157	157	0	152	160	-1	137	141	0	73	78	-6	73	75	-7	64	7
4	111	124	1	448	410	0	187	181	1	6	62	-5	67	84	-6	17	3
5	67	56	2	243	230	1	157	176	K=-	-9	L=	-4	91	98	-5	126	12
6	4	13	3	280	241	2	23	58	-4	32	44	-3	152	159	-4	202	23
7	59	22	4	266	267	3	69	80	-3	4	32	-2	146	139	-3	250	23
8	71	14	5	104	102	4	168	169	-2	44	52	-1	170	173	-2	230	23
K=	-1	L=	5	122	135	5	114	117	-1	79	83	0	32	38	-1	74	2
-7	80	99	6	355	79	6	27	74	0	80	80	1	258	240	0	306	29
-6	6	12	8	79	87	7	6	27	1	72	90	2	97	92	1	201	22
-5	183	165	9	56	66	8	6	59	2	60	58	3	75	62	2	357	30
-4	272	273	K=	3	5	K=	7	L=	3	47	38	4	157	145	3	155	15
-3	332	322	-6	59	106	-4	51	43	-5	-8	L=	5	62	76	4	343	28
-2	532	490	-5	4	19	-3	68	72	-5	4	30	6	42	34	5	131	13
-1	217	209	-4	6	53	-2	4	51	-4	25	40	7	69	42	6	176	17
0	85	65	-3	98	83	-1	75	82	-3	117	129	K=	-3	L=	6	60	5
1	113	108	-2	61	49	0	69	89	-2	60	88	-7	4	8	8	44	5
2	159	151	-1	315	310	1	76	69	-1	6	33	-6	143	148	K=	1	L=
3	291	273	0	65	89	2	121	135	0	54	34	-5	6	31	-7	4	3
4	257	266	1	304	286	3	135	133	1	24	35	-4	50	61	-6	79	7
5	71	99	2	33	3	4	150	146	2	85	85	-3	150	146	-5	6	4
6	30	50	3	6	11	5	187	195	3	31	18	-2	174	148	-4	4	3
7	76	78	4	53	59	6	96	116	4	4	8	-1	176	148	-3	147	16
8	57	40	5	90	82	7	66	73	K=	-7	L=	0	6	23	-2	129	10
K=	0	L=	5	51	61	8	19	54	-6	79	70	1	109	116	-1	341	30
-7	47	15	8	86	80	K=	8	L=	-5	96	105	2	277	290	0	569	56
-6	4	15	9	83	80	-4	4	11	-4	145	165	3	43	94	1	32	2
-5	4	15	K=	75	32	-3	4	25	-3	56	67	4	77	90	2	389	36
-4	45	27	-6	4	43	-2	4	37	-2	113	138	5	34	26	3	236	23
-3	59	49	-5	58	23	-1	16	44	-1	145	161	6	16	40	4	423	37
-2	60	62	-4	4	23	0	60	37	0	87	100	7	25	22	5	198	20
-1	227	212	-3	138	135	1	31	6	1	44	41	8	57	4	6	6	8
0	95	97	-2	264	244	2	69	71	2	6	6	K=	-2	L=	6	87	10
1	269	267	-1	254	258	3	85	68	3	65	59	-7	88	90	8	39	6
2	123	123	0	182	185	4	39	22	4	88	97	-6	41	30	9	38	3
3	459	427	-1	133	136	5	66	58	5	77	62	-5	75	70	K=	2	L=
4	359	370	1	469	457	6	86	89	K=	-6	L=	-4	307	307	-7	43	4
5	63	74	2	300	278	7	54	8	-6	31	10	-3	268	269	-6	90	12
6	109	96	3	272	260	K=	9	L=	-5	4	23	-2	559	549	-5	76	8
7	65	80	4	272	281	-2	57	62	-4	48	58	-1	533	497	-4	39	2
8	228	45	5	109	112	-1	66	90	-3	71	74	0	175	174	-3	149	14
K=	1	L=	5	26	43	0	107	131	-2	6	10	1	382	375	-2	94	9
-7	63	73	8	58	59	1	129	133	-1	46	44	2	129	167	-1	40	6
-6	63	73	K=	86	77	2	67	60	1	37	63	3	298	338	0	445	4
-5	103	105	-6	5	5	3	48	49	2	115	119	4	236	240	1	158	1
-4	222	223	-5	54	18	4	67	38	3	125	138	5	107	105	2	295	2
-3	264	48	-4	56	21	5	26	7	4	92	89	6	105	96	3	311	2
-2	81	85	-3	124	122	6	6	50	5	55	57	7	71	102	4	153	1
-1	1	10	-2	62	36	7	10	20	K=	-5	L=	-7	-1	L=	6	242	2
0	1	11	-1	4	4	8	44	9	-7	38	73	-6	4	15	8	35	6
1	10	12	0	5	4	1	64	8	-6	77	101	-5	35	44	9	63	3

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

K=	3	L=	6	-3	52	49	3	4	44	0	146	137	0	78	91	0	103	108
-6	6	48	-2	59	80	4	54	15	1	301	296	1	76	71	1	6	42	
-5	4	48	-1	92	97	K=	-7	L=	7	2	426	429	2	181	179	2	53	55
-4	65	116	0	54	70	-5	18	17	3	232	241	3	200	180	3	138	134	
-3	294	281	1	47	47	-4	4	6	4	116	139	4	18	58	4	50	32	
-2	249	238	2	6	46	-3	67	41	5	44	58	5	27	33	5	110	108	
-1	6	22	3	203	218	-2	49	29	6	37	63	6	163	161	6	80	106	
0	220	210	4	105	104	-1	16	3	7	84	67	7	4	66	7	4	29	
1	507	522	5	27	17	0	16	36	K=	-2	L=	7	8	25	49	8	4	59
2	313	294	6	44	15	1	4	22	-7	42	20	9	6	39	K=	6	L=	7
3	227	212	7	35	68	2	4	25	-6	58	38	K=	2	L=	7	-4	65	68
4	445	430	8	6	35	3	4	4	-5	4	12	-6	77	87	-3	65	4	25
5	213	207	K=	8	L=	4	4	88	58	-4	113	121	-5	33	79	-2	138	143
6	6	35	-3	58	74	5	42	38	-3	6	19	-4	44	94	-1	189	179	
7	16	39	-2	49	60	K=	-6	L=	7	-2	70	66	-3	184	187	0	151	157
8	39	89	-1	4	12	-6	74	93	-1	65	65	-2	209	214	1	124	116	
9	42	90	0	70	51	-5	80	79	0	64	75	-1	132	125	2	85	63	
K=	4	L=	6	170	185	-4	4	19	1	4	29	0	101	97	3	60	71	
-6	55	46	2	223	254	-3	71	96	2	206	198	1	396	388	4	55	11	
-5	35	15	3	184	202	-2	225	209	3	103	88	2	318	290	5	26	45	
-4	68	92	4	90	99	-1	118	120	4	147	141	3	271	258	6	46	81	
-3	96	129	5	89	93	0	45	36	5	55	51	4	377	351	7	24	48	
-2	6	7	6	136	160	1	4	18	6	73	79	5	186	178	8	33	46	
-1	4	35	7	52	87	2	76	96	7	25	48	6	33	11	K=	7	L=	7
0	196	189	K=	9	L=	3	74	74	8	32	9	7	46	56	-4	4	12	
1	156	152	-2	4	2	4	6	61	K=	-1	L=	7	8	58	85	-3	64	56
2	81	89	-1	18	7	5	59	82	-7	75	66	9	66	58	-2	82	81	
3	179	164	0	4	16	6	46	41	-6	60	57	K=	3	L=	-1	16	23	
4	64	34	1	6	3	K=	-5	L=	7	-5	88	101	-6	6	60	0	5	20
5	124	121	2	4	2	-6	39	32	-4	223	232	-5	30	14	1	89	85	
6	91	96	3	73	67	-5	66	50	-3	293	275	-4	42	44	2	201	205	
7	65	63	4	6	13	-4	4	11	-2	356	350	-3	148	144	3	96	98	
8	25	49	5	46	29	-3	88	89	-1	259	248	-2	159	158	4	4	21	
9	4	5	6	63	72	-2	81	72	0	56	63	-1	74	72	5	32	26	
K=	5	L=	6	6	23	-1	124	149	1	257	277	0	49	50	6	53	84	
-5	65	71	K=	10	L=	0	183	178	2	347	352	1	125	112	7	121	142	
-4	57	46	-1	50	53	1	103	115	3	368	352	2	59	48	8	38	68	
-3	92	100	0	61	38	2	77	81	4	135	151	3	27	18	K=	8	L=	7
-2	215	236	1	73	53	3	37	7	5	14	14	4	150	134	-3	4	32	
-1	158	148	2	4	27	4	75	73	6	86	99	5	6	7	-2	4	28	
0	150	154	3	47	39	5	70	80	7	53	84	6	112	107	-1	17	41	
1	248	256	4	36	48	6	63	42	8	84	43	7	4	15	0	66	38	
2	341	306	5	41	21	K=	-4	L=	7	K=	0	L=	7	8	1	40	10	
3	204	205	6	38	45	-7	4	23	-7	19	19	9	4	9	2	6	68	
4	33	10	K=	11	L=	6	36	61	-6	43	51	K=	4	L=	7	3	58	67
5	113	114	2	6	16	-5	188	190	-5	54	50	-5	48	64	4	46	72	
6	66	85	3	27	50	-4	140	158	-4	6	41	-4	90	117	5	61	60	
7	41	53	K=-	10	L=	7	131	132	-3	216	206	-3	55	35	6	6	21	
8	80	88	-1	33	32	-2	59	38	-2	172	142	-2	188	167	7	45	68	
K=	6	L=	6	6	7	-1	141	125	-1	163	160	-1	251	276	K=	9	L=	7
-5	35	11	-4	4	8	0	141	125	0	67	77	0	186	183	-2	46	54	
-4	4	12	-3	4	35	1	39	81	1	142	162	1	257	241	-1	68	92	
-3	6	56	-2	45	51	2	126	127	2	76	91	2	95	111	0	77	80	
-2	4	42	-1	62	41	3	62	75	3	102	108	3	275	270	1	71	117	
-1	42	24	0	44	38	4	48	60	4	6	27	4	391	399	2	147	149	
0	125	129	1	26	34	5	35	44	5	219	223	5	90	104	3	93	100	
1	76	60	2	4	12	6	6	14	6	160	199	6	72	75	4	73	71	
2	114	141	K=	-8	L=	7	7	14	7	74	62	7	33	75	5	56	58	
3	63	49	-5	54	36	K=	-3	L=	8	31	34	8	25	35	6	81	92	
4	43	46	-4	48	37	-7	60	56	K=	1	L=	9	19	51	7	79	85	
5	129	116	-3	77	115	-6	76	83	-6	44	56	K=	5	L=	7	10	L=	7
6	60	63	-2	96	137	-5	7	7	-5	117	140	-5	4	24	0	5	25	
7	59	60	-1	91	118	-4	97	52	-4	147	131	-4	4	45	1	32	26	
8	45	24	0	101	119	-3	216	238	-3	119	129	-3	156	153	2	4	8	
K=	7	4	1	89	109	-2	219	213	-2	60	67	-2	109	133	3	26	13	
-4	4	44	2	101	95	-1	18	159	-1	81	86	-1	20	26	4	41	5	

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

5	26	8	4	69	70	8	36	48	K=	5	L=	8	3	18	42	K=	-3	L=
-3	-9	8	5	70	84	K=	1	8	-5	6	32	4	4	41	49	-6	-46	5
-2	60	100	6	91	87	-6	6	44	-4	66	70	5	5	60	53	-5	65	50
-1	19	32	7	70	49	-5	76	109	-3	4	17	K=	-9	L=	9	-4	189	21
0	55	61	K=	-3	8	-4	44	59	-2	38	20	-2	4	4	12	-3	71	6
1	76	63	-6	6	54	-3	126	129	-1	0	212	-1	0	33	6	-2	39	1
2	81	60	-5	75	90	-2	164	157	0	225	230	0	1	51	6	-1	133	12
3	63	30	-4	142	149	-1	106	123	1	177	180	1	0	50	6	0	51	3
K=	-8	L=	8	-3	77	0	97	108	2	194	201	K=	-8	L=	9	1	178	17
-4	53	37	-2	124	112	1	202	211	3	236	209	-3	56	24	2	2	154	16
-3	63	43	-1	89	75	2	90	122	4	140	150	-2	73	79	3	3	198	18
-2	35	18	0	142	152	3	81	76	5	50	27	-1	109	127	4	4	191	15
-1	63	23	1	6	66	4	272	266	6	36	66	0	76	82	5	5	69	4
0	4	26	2	94	75	5	175	177	7	34	44	1	55	56	6	6	52	6
1	4	5	3	4	1	6	178	188	8	48	30	2	58	45	7	7	58	6
2	4	6	4	102	137	7	121	113	K=	6	L=	8	3	57	64	K=	-2	L=
3	61	42	5	45	37	8	4	43	-4	32	29	K=	-7	L=	9	-6	4	2
K=	-7	L=	8	6	27	K=	2	8	-3	35	46	-4	4	4	4	-5	4	2
-5	4	57	7	26	1	-6	55	41	-2	68	93	-3	4	41	4	-4	60	2
-4	82	72	K=	-2	8	-5	4	11	-1	60	68	-2	52	60	4	-3	48	2
-3	146	167	-6	4	8	-4	4	107	0	45	25	-1	48	27	2	-2	185	19
-2	231	242	-5	115	123	-3	100	170	1	87	88	0	29	22	-1	0	83	6
-1	86	111	-4	188	171	-2	168	170	2	161	162	1	66	54	0	1	145	14
0	55	20	-3	133	148	-1	94	106	3	176	170	2	4	11	1	2	78	10
1	16	46	-2	334	334	0	78	53	4	6	16	3	4	31	2	3	73	5
2	65	95	-1	294	276	1	32	50	5	27	12	4	52	38	3	4	106	12
3	70	94	0	155	156	2	225	213	6	73	73	K=	-6	L=	9	5	6	2
4	55	16	1	188	206	3	188	194	7	85	90	-5	72	58	5	5	6	8
5	38	24	2	417	432	4	94	92	8	52	61	-4	85	111	6	6	62	8
K=	-6	L=	8	390	410	5	6	43	K=	7	L=	8	-3	101	113	7	31	11
-5	41	78	5	94	108	6	40	17	-3	71	74	-2	93	126	8	K=	-1	L=
-4	60	75	5	6	11	7	16	46	-2	4	49	-1	66	47	8	-6	61	6
-3	146	137	6	66	85	8	47	22	-1	6	36	0	15	49	-5	67	9	9
-2	6	11	7	74	95	9	60	43	0	36	25	1	79	97	-4	169	17	17
-1	4	18	8	19	52	K=	3	8	1	35	3	2	81	87	-3	110	9	9
0	79	84	K=	-1	8	-6	54	38	2	57	69	3	51	43	-2	199	18	18
1	75	96	-6	36	9	-5	87	89	3	82	94	4	39	9	-1	264	22	22
2	78	64	-5	64	79	-4	142	162	4	39	29	5	4	32	0	180	20	20
3	66	39	-4	63	17	-3	55	97	5	28	13	K=	-5	L=	9	1	229	22
4	49	96	-3	159	166	-2	79	91	6	27	42	-5	40	58	2	213	20	20
5	79	86	-2	152	123	-1	202	220	7	59	11	-4	77	82	1	278	28	28
K=	-5	L=	8	64	61	0	218	214	8	4	6	-3	101	101	3	87	9	9
-6	75	51	0	92	108	1	421	416	K=	8	L=	8	-2	50	68	4	87	8
-5	56	80	1	6	5	2	294	284	-2	4	47	-1	108	110	5	125	13	13
-4	23	41	2	148	130	3	106	117	-1	70	62	0	116	109	6	87	8	8
-3	139	130	3	85	101	4	233	226	0	23	50	1	140	125	7	52	4	4
-2	147	142	4	31	10	5	141	134	1	76	73	2	102	114	8	4	2	2
-1	65	80	5	51	39	6	47	58	2	92	118	3	42	50	K=	0	L=	9
0	90	95	6	82	77	7	76	87	3	61	103	4	69	77	-6	19	3	3
1	77	74	7	30	43	8	90	109	4	83	104	5	58	41	-5	60	8	8
2	69	65	8	26	12	9	4	37	5	57	79	6	53	41	-4	32	4	4
3	4	34	K=	0	8	K=	4	L=	6	56	72	K=	-4	L=	9	-3	75	7
4	49	24	-6	57	39	-5	32	6	7	83	117	-6	76	54	-2	160	16	16
5	60	64	-5	78	68	-4	4	25	7	9	8	-5	71	79	-1	229	21	21
K=	-4	L=	8	152	139	-3	32	22	-1	59	11	-4	6	45	0	211	22	22
-6	37	77	-2	141	129	-1	73	47	0	31	4	-3	152	160	1	4	10	10
-5	24	89	-1	139	129	0	112	107	1	79	73	-2	48	16	2	94	9	9
-4	60	52	0	169	170	1	122	109	2	6	55	-1	44	55	3	125	13	13
-3	43	70	1	387	97	2	109	123	3	56	26	0	81	84	4	144	14	14
-2	178	177	2	140	66	3	50	41	4	56	13	2	101	99	5	97	11	11
-1	143	138	3	193	80	4	99	88	5	36	4	3	4	10	6	45	30	30
0	54	49	4	125	11	5	105	85	6	0	8	4	50	5	7	63	7	7
1	103	113	5	29	28	6	49	70	0	10	60	5	4	11	8	58	74	74
2	91	87	6	75	46	7	41	3	1	37	39	6	18	9	K=	1	L=	9
3	67	43	7	53	41	8	44	5	2	71	42	7	47	18	-6	4	28	28

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

-4	4	6	3	202	188	-2	98	104	2	215	212	8	61	59	6	43	48
-3	117	115	4	184	173	-1	43	57	3	228	234	-5	3	10	7	58	25
-2	138	142	5	63	71	0	59	60	4	131	128	-5	78	43	0	8	10
-1	44	74	6	4	7	1	58	70	5	42	32	-4	101	119	-1	26	52
0	260	267	7	34	65	2	59	78	6	64	73	-3	83	105	0	5	42
1	82	68	8	45	53	3	66	70	7	83	76	-2	16	27	1	6	54
2	100	82	K=	6	L=	9	27	63	K=	-1	L=	10	164	185	2	80	66
3	211	186	-4	46	22	K=	-6	L=	10	-6	-5	0	201	206	3	48	28
4	6	23	-3	4	49	-4	52	86	-5	6	62	1	225	223	4	42	76
5	39	60	-2	41	66	-3	105	106	-4	53	61	2	188	201	5	99	99
6	84	113	-1	70	66	-2	45	44	-3	57	58	3	137	126	6	4	42
7	38	7	0	190	182	-1	37	15	-2	101	98	4	126	115	7	4	13
8	79	89	1	110	94	0	42	31	-1	77	76	5	69	63	K=	9	L=
K=	2	L=	9	58	46	1	50	49	0	142	144	6	89	105	0	34	1
-5	25	87	3	104	100	2	45	43	1	119	104	7	85	106	1	4	24
-4	170	194	4	58	43	3	17	24	2	6	32	8	4	37	2	6	18
-3	118	132	5	4	15	4	57	47	3	106	101	K=	4	L=	3	48	38
-2	41	32	6	65	57	5	48	50	4	115	109	-4	36	2	4	26	55
-1	62	75	7	77	45	K=	-5	L=	10	119	106	-3	34	5	5	32	28
0	174	174	8	32	11	-5	68	61	6	29	48	-2	4	13	6	19	35
1	230	224	K=	7	L=	9	56	71	7	35	18	-1	34	40	K=	10	L=
2	349	325	-3	4	39	-3	45	28	8	4	16	0	101	97	2	50	37
3	170	155	-2	59	47	-2	28	44	K=	0	L=	10	125	124	3	33	45
4	247	252	-1	76	61	-1	4	44	-5	54	83	2	6	35	K=	-8	L=
5	159	146	0	77	91	0	77	109	-4	29	18	3	143	143	-1	4	12
6	52	54	1	99	96	1	47	73	-3	44	44	4	44	36	0	30	21
7	110	121	2	109	102	2	4	34	-2	146	146	5	6	42	1	50	69
8	57	77	3	4	9	3	6	9	-1	131	150	6	65	97	K=	-7	L=
K=	3	L=	9	54	29	4	42	7	0	178	191	7	25	38	-3	4	31
-5	63	7	5	78	87	5	40	24	1	264	255	8	5	32	-2	32	2
-4	42	16	6	89	107	6	38	20	2	79	118	K=	5	L=	-1	4	20
-3	80	83	7	26	69	K=	-4	L=	10	113	115	-4	50	38	0	63	86
-2	151	166	K=	8	L=	9	76	66	4	75	68	-3	79	58	1	4	37
-1	4	3	-2	4	29	-4	83	100	5	55	42	-2	66	71	2	4	9
0	71	42	-1	18	9	-3	141	187	6	69	79	-1	39	6	3	26	5
1	26	53	0	4	21	-2	81	100	7	43	2	0	53	33	K=	-6	L=
2	50	65	1	6	68	-1	79	79	8	4	7	1	202	207	-4	66	2
3	69	45	2	67	21	0	101	103	K=	1	L=	10	107	121	-3	66	04
4	34	42	3	33	30	1	21	105	-5	63	45	3	65	85	-2	79	3
5	6	16	4	6	23	2	141	139	-4	66	76	4	37	78	-1	4	3
6	54	32	5	17	4	3	6	26	-3	124	144	5	45	80	0	73	5
7	24	8	6	36	2	4	37	25	-2	136	138	6	145	154	1	86	1
8	36	15	7	56	37	5	69	64	-1	141	140	7	50	51	2	86	1
K=	4	L=	9	9	L=	9	6	67	0	165	153	8	49	10	3	42	3
-5	4	34	-1	33	56	K=	-3	L=	10	124	150	K=	6	L=	4	61	35
-4	91	104	0	76	68	-5	4	5	2	6	45	-3	66	45	-4	3	11
-3	98	123	1	59	69	-4	17	13	3	99	100	-2	68	85	-4	98	76
-2	89	97	2	6	50	-3	82	128	4	159	164	-1	17	51	-3	98	115
-1	77	86	3	90	86	-2	98	103	5	125	119	0	160	174	-2	72	72
0	161	157	4	94	100	-1	42	72	6	4	6	1	194	198	-1	72	71
1	166	182	5	63	61	0	35	6	7	62	70	2	136	143	0	68	78
2	145	162	6	75	61	1	4	4	8	101	126	3	78	74	1	87	96
3	104	99	K=	10	L=	9	4	11	K=	2	L=	10	6	13	2	85	95
4	113	97	1	57	36	3	48	8	-5	26	18	5	49	51	3	49	65
5	169	185	2	59	16	4	31	17	-4	46	36	6	38	78	4	68	67
6	116	149	3	4	34	5	4	28	-3	83	78	7	69	70	5	68	65
7	38	76	4	26	5	6	6	45	-2	105	101	8	73	48	7	4	11
8	51	42	K=	-8	L=	10	4	7	-1	6	33	K=	7	L=	10	3	2
K=	3	L=	9	4	23	K=	-2	L=	10	65	62	-2	4	59	-5	3	3
-4	52	18	-2	4	22	-5	72	74	1	52	71	-1	43	5	-4	4	1
-3	83	84	0	5	37	-4	138	145	2	112	102	0	44	18	-3	3	38
-2	54	78	1	32	14	-3	123	117	3	6	21	1	37	35	-1	4	79
-1	113	122	2	4	7	-2	15	15	4	6	35	2	51	54	0	4	26
0	179	177	K=	-7	L=	10	88	123	5	30	32	3	4	26	1	4	9
1	35	40	-4	27	56	0	213	205	6	32	53	4	72	40	2	4	30
2	91	112	-3	84	112	1	156	168	7	48	16	5	54	7	3	4	18

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

4	4	2	0	51	32	-3	33	22	-1	132	140	2	191	175	3	6	57
5	4	23	1	102	106	-2	44	23	0	65	105	3	26	13	4	63	56
6	4	17	2	152	149	-1	4	28	1	90	93	4	15	16	5	127	143
K=-	-3	L=	3	25	7	0	47	9	2	100	106	5	115	115	6	59	80
-5	70	85	4	36	53	1	81	78	3	77	85	6	76	74	7	49	20
-4	40	111	5	4	23	2	127	123	4	6	54	7	18	45	K=	L=	12
-3	95	100	6	29	11	3	66	52	5	51	21	8	43	9	-1	37	6
-2	108	110	7	4	29	4	4	15	6	74	44	K=	2	L=	0	34	1
-1	44	8	8	56	37	5	29	12	K=	-3	L=	-4	4	4	1	39	5
0	48	10	K=	2	L=	6	75	73	-4	32	9	-3	4	23	2	25	1
1	107	115	-5	50	58	7	45	40	-3	35	33	-2	52	59	3	42	34
2	184	168	-4	93	91	K=	7	L=	-2	58	40	-1	52	65	4	17	4
3	90	107	-3	69	105	-2	73	52	0	43	75	0	15	49	5	4	2
4	4	9	-2	42	52	-1	74	93	1	51	47	1	49	53	6	37	4
5	24	5	-1	91	81	0	77	77	1	78	83	2	33	13	K=	8	L=
6	72	82	0	167	176	1	99	91	2	6	4	3	42	74	0	56	48
7	71	71	1	172	180	2	45	45	3	4	15	4	80	88	1	4	7
K=	-2	L=	2	100	103	3	4	12	4	45	2	5	4	18	2	57	44
-5	19	42	3	29	53	4	34	44	5	56	69	6	51	35	3	63	82
-4	30	34	4	139	141	5	89	92	6	6	65	7	6	59	4	18	61
-3	47	9	5	76	110	6	54	64	K=	-2	L=	8	4	21	5	59	30
-2	27	14	6	43	72	7	4	30	-4	60	64	K=	3	L=	6	4	0
-1	21	3	7	85	99	K=	8	L=	-3	49	52	-4	46	57	K=	9	L=
0	133	139	8	69	86	-1	4	4	-2	84	112	-3	54	75	2	4	12
1	95	97	K=	3	L=	0	4	4	-1	105	103	-2	72	52	3	42	14
2	6	17	-4	4	5	1	31	9	0	61	73	-1	97	110	4	4	14
3	6	29	-3	4	5	2	4	20	1	82	94	0	161	163	K=	-6	L=
4	90	74	-2	4	24	3	35	28	2	126	135	1	136	129	-2	50	9
5	96	97	-1	77	65	4	4	1	3	112	107	2	108	118	-1	32	29
6	35	21	0	50	55	5	42	29	4	6	40	3	71	54	0	49	47
7	4	23	1	69	51	6	9	31	5	29	8	4	44	81	1	64	57
K=	-1	L=	11	48	39	K=	50	L=	6	93	85	5	32	91	2	49	51
-5	61	70	3	123	107	1	5	26	7	19	51	6	74	94	3	4	19
-4	80	87	4	6	41	2	56	46	K=	-1	L=	7	40	61	K=	-5	L=
-3	54	53	5	56	60	3	19	34	-4	4	37	8	50	20	-3	74	59
-2	116	107	6	4	17	4	42	44	-3	6	21	K=	4	L=	-2	76	81
-1	82	78	7	49	28	5	66	54	-2	85	106	-3	52	9	-1	67	56
0	178	183	8	4	4	K=	7	L=	-1	35	41	-2	52	42	0	73	59
1	160	153	K=	4	L=	-2	54	39	0	90	91	-1	4	25	1	4	54
2	136	110	-4	77	44	-1	4	5	1	104	105	0	4	7	2	74	67
3	190	186	-3	85	95	0	32	12	2	30	65	1	47	31	3	60	57
4	75	113	-2	98	122	1	59	85	3	143	126	2	68	77	4	4	50
5	77	43	-1	161	167	2	57	67	4	69	99	3	54	68	K=	-4	L=
6	17	61	0	86	84	K=	38	L=	5	92	86	4	6	20	-3	4	13
7	26	70	1	65	54	-3	61	61	6	25	13	5	57	9	-2	4	10
K=	0	L=	11	84	90	-2	61	62	7	31	10	6	34	41	-1	49	51
-5	5	81	2	47	68	-1	51	28	K=	0	L=	7	79	70	0	4	22
-4	5	36	3	51	58	0	59	35	-4	4	34	8	43	43	1	38	39
-3	5	59	5	75	78	1	25	35	-3	42	30	K=	5	L=	2	38	15
-2	1	97	6	102	118	2	11	22	-2	93	93	-3	68	36	3	4	1
-1	133	148	7	50	78	3	78	32	-1	122	134	-2	6	72	4	4	37
0	109	184	8	46	11	4	19	43	0	84	89	-1	26	32	5	4	20
1	107	141	K=	5	L=	-3	32	L=	1	68	70	0	48	41	K=	-3	L=
2	102	162	-3	61	31	-1	32	3	2	6	56	1	23	9	-4	19	49
3	102	94	-2	84	91	-2	41	41	3	113	113	2	4	20	-3	18	29
4	102	136	-1	44	20	-1	4	40	4	56	54	3	83	116	-2	25	52
5	102	117	0	53	6	0	78	71	5	4	29	4	37	56	-1	143	167
6	102	50	1	183	185	1	17	65	6	54	51	5	58	38	0	126	145
7	102	6	2	178	184	2	17	33	7	36	47	6	35	47	1	4	12
K=	1	L=	3	110	105	3	4	2	K=	1	L=	7	4	46	2	70	76
-5	1	33	5	65	52	4	42	13	-4	82	38	K=	6	L=	3	70	84
-4	1	16	6	110	136	5	59	7	-3	4	41	-2	56	59	4	17	23
-3	1	18	7	51	59	6	4	85	-1	193	188	-1	71	84	5	31	7
-2	1	136	8	4	18	7	4	91	0	222	236	0	105	97	6	4	28
-1	1	4	K=	6	L=	11	11	56	1	163	179	2	176	183	-4	4	2

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

-3	4	13	1	66	59	0	83	96	1	40	4	3	4	10	3	82	61
-2	62	18	2	72	73	1	94	107	2	52	22	4	4	9	4	67	27
-1	17	27	3	73	70	2	47	81	3	49	23	-2	-2	15	5	4	24
0	51	28	4	4	32	3	4	52	4	6	11	-1	4	28	4	4	15
1	53	66	5	35	17	4	46	29	5	30	15	-1	4	30	5	4	24
2	68	99	6	55	37	K=	-3	14	6	4	67	-1	4	58	39	4	42
3	40	36	7	4	30	-3	4	3	7	65	49	0	4	27	4	4	25
4	46	44	K=	L=	13	-2	4	38	K=	3	14	2	4	38	4	4	25
5	30	64	-3	60	67	-1	40	36	-2	49	65	3	4	45	6	6	18
6	58	46	-2	68	71	0	48	15	-1	66	37	4	4	30	83	4	50
K=	-1	13	-1	87	81	2	25	17	0	83	98	5	4	15	4	4	99
-4	60	34	0	81	97	3	56	23	1	40	72	-2	4	40	6	4	26
-3	4	36	1	82	6	4	31	34	2	55	42	-1	4	59	4	4	15
-2	75	73	2	36	19	5	19	35	3	51	42	0	4	23	5	4	10
-1	52	76	3	4	91	K=	-2	14	4	58	59	5	4	21	5	4	10
0	47	50	4	64	63	-3	26	25	5	4	48	1	4	4	83	4	16
1	79	54	5	63	60	-2	74	76	6	38	43	2	4	21	68	4	58
2	35	62	6	79	32	-1	80	97	7	4	14	3	4	4	7	4	58
3	45	61	7	32	15	0	77	83	K=	4	29	4	4	51	83	4	15
4	48	56	K=	L=	13	-1	24	25	-2	4	44	5	4	35	4	4	63
5	4	54	-2	64	64	2	4	22	0	42	52	-2	4	11	-3	4	16
6	70	54	-1	65	45	3	6	34	1	79	72	-1	4	50	75	4	27
7	38	25	0	24	5	4	72	42	2	4	29	0	4	54	6	4	48
K=	0	13	1	17	6	5	36	16	3	29	7	-1	4	85	4	4	31
-4	57	50	2	74	105	6	4	19	4	17	38	0	4	85	-2	4	16
-3	36	67	3	79	82	K=	-1	14	5	4	53	1	4	46	71	4	54
-2	6	37	4	42	94	-3	4	29	6	4	28	2	4	52	5	4	48
-1	77	55	5	82	78	-2	56	54	7	6	4	3	4	58	4	4	39
0	131	148	6	46	38	-1	45	47	K=	5	14	4	4	91	6	4	56
1	125	137	7	6	13	0	44	33	-1	4	36	5	4	54	4	4	3
2	141	129	K=	26	10	1	4	30	0	38	16	6	4	15	4	4	4
3	64	77	-1	34	4	2	111	107	1	80	60	-2	4	8	-1	4	16
4	53	64	0	39	44	3	93	86	2	49	67	-1	4	18	26	4	33
5	59	50	1	46	6	4	6	46	3	65	15	0	4	34	53	4	48
6	37	48	2	4	8	5	50	59	4	30	11	1	4	1	57	4	16
K=	1	13	3	4	29	6	32	42	5	31	23	2	4	44	4	4	16
-4	27	34	4	31	1	-3	0	14	6	61	26	4	4	33	4	4	16
-3	26	33	5	18	30	-2	19	18	K=	41	35	5	4	10	4	4	8
-2	4	31	6	50	25	1	56	58	0	4	35	6	4	64	4	4	8
-1	37	43	7	7	13	0	4	40	1	4	35	6	4	20	0	4	27
0	27	6	K=	63	86	1	44	53	2	4	99	1	4	15	-1	4	1
1	38	65	0	60	48	2	82	62	3	124	140	0	4	56	4	4	4
2	31	23	1	59	66	3	4	17	4	61	95	1	4	53	4	4	4
3	4	4	2	76	78	4	48	18	5	34	23	0	4	70	62	4	4
4	23	39	3	81	81	5	35	21	6	7	14	1	4	80	41	4	4
5	4	0	4	45	63	6	4	35	K=	38	14	2	4	75	65	4	4
6	26	16	5	42	14	7	4	7	1	4	14	3	4	83	1	4	4
K=	2	13	6	8	13	8	1	14	2	4	6	4	4	45	75	4	16
-4	67	68	1	26	3	9	70	58	3	37	4	-1	4	14	74	4	16
-3	35	24	2	4	4	0	47	41	4	38	3	0	4	15	6	4	23
-2	128	129	3	4	14	1	82	81	5	-5	10	1	4	27	40	4	33
-1	166	168	4	4	9	2	216	204	6	-4	10	2	4	44	6	4	69
0	88	90	K=	-6	14	3	117	119	K=	-4	10	3	4	39	54	4	75
1	49	66	0	59	45	4	32	48	-1	38	72	4	4	53	91	4	66
2	56	62	1	4	31	5	46	68	0	32	4	4	4	39	2	4	16
3	48	43	K=	-5	14	6	80	114	1	4	4	-1	4	40	65	4	28
4	47	78	-1	4	10	7	60	66	2	59	4	0	4	46	31	4	4
5	78	80	0	53	32	8	6	44	3	46	1	1	4	39	57	4	45
6	6	54	1	41	35	9	57	57	K=	-3	27	2	4	45	74	4	2
K=	3	13	2	33	29	0	4	1	-2	64	53	4	4	15	4	4	10
-4	4	4	3	-4	9	1	4	23	0	53	116	4	4	19	37	4	14
-3	35	53	K=	19	41	2	74	77	1	86	4	6	4	42	3	4	16
-2	32	22	-2	81	79	3	66	38	2			7	4	64	40	4	12

FE(CO)2MUCD QUINOLINA

69

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

1	4	34
2	44	79
3	6	66
4	41	41
5	49	12
K=	4 L=	16
0	18	31
1	76	42
2	39	48
3	58	59
4	26	37
5	4	29
K=	5 L=	16
1	4	18
2	59	33
3	4	43
4	4	14
5	4	29
K=	-2 L=	17
2	74	51
K=	-1 L=	17
1	4	10
2	4	8
3	4	6
K=	0 L=	17
0	58	52
1	62	19
2	42	11
3	75	48
4	50	60
K=	1 L=	17
0	33	24
1	37	27
2	62	31
3	6	24
4	4	2
K=	2 L=	17
1	42	15
2	26	38
3	6	70
4	19	58
K=	3 L=	17
1	54	26
2	65	45
3	4	43
4	42	44
K=	4 L=	17
2	4	29
3	4	19

TABELA VII: DISTANCIAS INTERATOMICAS COM RESPECTIVOS DESVIOS PADRÃO PAF
(MUCONATO DE DIETILA)(QUINOLINA)DICARBONILFERRO

ATOMOS		DISTANCIA
FE	---C(1)	1,772 (8)
FE	---C(2)	1,79 (1)
FE	---N	2,038 (6)
FE	---C(15)	2,14 (1)
FE	---C(16)	2,074 (8)
FE	---C(17)	2,052 (9)
FE	---C(18)	2,091 (8)
C(1)	---O(1)	1,14 (1)
C(2)	---O(2)	1,14 (2)
C(3)	---N	1,33 (1)
C(4)	---C(3)	1,39 (1)
C(5)	---C(4)	1,37 (1)
C(5)	---C(11)	1,40 (1)
C(6)	---C(7)	1,36 (2)
C(6)	---C(11)	1,42 (1)
C(7)	---C(8)	1,36 (2)
C(8)	---C(9)	1,39 (1)
C(9)	---C(10)	1,41 (1)
C(10)	---C(11)	1,40 (1)
C(10)	---N	1,399 (9)
C(12)	---C(13)	1,48 (2)
C(13)	---O(4)	1,44 (1)
C(14)	---O(4)	1,34 (1)
C(14)	---O(3)	1,21 (1)
C(14)	---C(15)	1,46 (1)
C(15)	---C(16)	1,44 (1)
C(16)	---C(17)	1,39 (2)
C(17)	---C(18)	1,44 (1)
C(18)	---C(19)	1,46 (2)
C(19)	---O(5)	1,20 (1)
C(19)	---O(6)	1,33 (1)
C(20)	---O(6)	1,49 (2)
C(20)	---C(21)	1,37 (2)

**TABELA VIII ANGULOS INTRAMOLECULARES COM SEUS RESPECTIVOS DESVIOS-PADR
PARA (MUCONATO DE DIETILA)(QUINOLINA)DICARBONILFERRO**

ATOMOS			ANGULO	ATOMOS			ANGULO
C2	-FE	-C1	96,2 (5)	C9	-C8	-C7	121,5 (9)
N	-FE	-C1	100,2 (3)	C10	-C9	-C8	118,3 (8)
N	-FE	-C2	91,3 (4)	C9	-C10	-N	119,5 (7)
C15	-FE	-C1	95,6 (4)	C11	-C10	-N	120,9 (7)
C15	-FE	-C2	167,3 (3)	C11	-C10	-C9	119,7 (7)
C15	-FE	-N	91,3 (3)	C6	-C11	-C5	120,6 (9)
C16	-FE	-C1	134,0 (4)	C10	-C11	-C5	119,8 (7)
C16	-FE	-C2	127,6 (4)	C10	-C11	-C6	119,6 (8)
C16	-FE	-N	93,1 (3)	O4	-C13	-C12	106,9 (8)
C16	-FE	-C15	39,8 (3)	C14	-O4	-C13	116,1 (7)
C17	-FE	-C1	133,5 (4)	O3	-C14	-O4	123,3 (9)
C17	-FE	-C2	96,5 (4)	C15	-C14	-O4	110,8 (7)
C17	-FE	-N	123,1 (3)	C15	-C14	-O3	125,9 (8)
C17	-FE	-C15	69,7 (4)	C14	-C15	-FE	118,7 (6)
C17	-FE	-C16	39,1 (4)	C16	-C15	-FE	67,6 (5)
C18	-FE	-C1	94,7 (4)	C16	-C15	-C14	117,6 (7)
C18	-FE	-C2	94,3 (4)	C15	-C16	-FE	72,6 (5)
C18	-FE	-N	163,4 (3)	C17	-C16	-FE	69,6 (5)
C18	-FE	-C15	80,0 (4)	C17	-C16	-C15	116,8 (7)
C18	-FE	-C16	71,2 (4)	C16	-C17	-FE	71,3 (5)
C18	-FE	-C17	40,5 (3)	C18	-C17	-FE	71,2 (5)
O1	-C1	-FE	173,4 (9)	C18	-C17	-C16	119,0 (5)
O2	-C2	-FE	176,8 (8)	C17	-C18	-FE	68,3 (5)
C3	-N	-FE	118,9 (5)	C19	-C18	-FE	118,9 (7)
C10	-N	-FE	124,8 (5)	C19	-C18	-C17	120,3 (8)
C10	-N	-C3	116,3 (6)	O5	-C19	-C18	124,6 (9)
C4	-C3	-N	125,3 (7)	O6	-C19	-C18	111,5 (9)
C5	-C4	-C3	118,9 (8)	O6	-C19	-O5	124, (1)
C11	-C5	-C4	118,6 (9)	C20	-O6	-C19	116,1 (9)
C11	-C6	-C7	119,2 (9)	C21	-C20	-O6	106, (1)
C6	-C7	-C6	121,7 (8)				

05 apresentam-se na conformação antiplanar (vide sec. 3.2.3.2, onde os grupos carboxilatos apresentam-se em conformações diferentes).

As distâncias C=O de 1,21(1) e 1,20(1) Å estão em boa concordância dentro do erro experimental com o valor médio de 1,21 Å dado por Leiserowitz (1976)²⁹ no seu extenso estudo sobre ácidos carboxílicos, assim como as distâncias C-O de 1,34(1) e 1,33(1) Å com o valor de 1,31 Å. Apesar das distâncias de ligação C-O em cada grupo carboxilato serem diferentes, as relações entre elas e os ângulos ao redor do C19 e C14 não são arbitrárias, mas concordam satisfatoriamente com aquelas previstas pela relação empírica R1 de Borthwick³⁰ para ésteres:

$$\phi_1 - \phi_2 = -100(r_2 - r_1)$$

grupo	r_1 (Å)	r_2 (Å)	ϕ_1 (°)	ϕ_2 (°)	Valor previsto	Valor encontrado
C14-03-04	1.21(1)	1.34(1)	125.9(8)	110.8(7)	15	11
C19-05-06	1.20(1)	1.33(1)	124.6(9)	111.5(9)	14	14

3.1.3.3. Conformação dos ésteres

O ângulo de torção C14-04-C13-C12, é de -176,03°; entre tanto, o valor calculado para a conformação de mínima energia intramolecular de van der Waals é de -112,03° (Motherveill, 1974)³¹. A existência de uma forte influência dos C7-C8-C9-C10 da quinolina sobre a conformação do éster pode ser notada, uma vez que, quando eles não são incluídos no cálculo da conformação de mínima energia, o ângulo de torção passa para -240,03°. O ângulo de torção C19-06-C20-C21 é de 98,67° e o correspondente valor calculado³¹ para a conformação de mínima energia intramolecular de van der Waals é de 66,67°, sendo que neste caso a carbonila C2-O2 tem forte influência no cálculo da conformação de mínima energia. Quando a carbonila

não é incluída nos cálculos, o ângulo de torção obtido é de $130,67^\circ$.

O grupo etoxicarbonila no sólido muco quinolina é quase paralelo ao plano da quinolina e esta situação particular é provavelmente responsável pelo fato de se observar no espectro de RMN de ^1H , em solução, dois tripletes^{6,32} referentes aos átomos de hidrogênio dos grupos metila em $\delta=0,86$ e $1,12\text{ppm}$.

3.1.3.4. O grupo $\text{Fe}(\text{CO})_2$

Os comprimentos das ligações $\text{Fe}-\text{C}(\text{O})$ são iguais dentro dos erros experimentais e tem um valor de $1,780\text{\AA}$. O valor médio encontrado para as ligações $\text{C}-\text{O}$ é de $1,136\text{\AA}$. Estas distâncias são comparáveis dentro do erro experimental, com aquelas encontradas em complexos análogos do tipo butadieno ferro carbonila como pode ser visto na tabela IX.

Nas estruturas do tipo Fe tricarbonil butadieno os grupos $\text{Fe}(\text{CO})_3$ apresentam sempre dois ângulos $(\text{O})\text{C}-\text{Fe}-\text{C}(\text{O})$ da ordem de 100° ou ainda um pouco maiores, e o terceiro da ordem de 90° ou maior. No caso do (muconato de dietila)(quinolina) dicarbonilferro, o ângulo $\text{CO}-\text{Fe}-\text{CO}$ de $96,1^\circ$ indica que a substituição de um grupo carbonil por um grupo volumoso como a quinolina não tem uma forte influência sobre a geometria do grupo $\text{Fe}(\text{CO})_2$.

Os desvios do ângulo $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ de $174,8(0)^\circ$ e $178,7(9)^\circ$, do valor teórico de 180° , são devidos sobretudo ao impedimento estérico causado pela presença do grupo quinolina.

3.1.3.5. O fragmento butadieno

O fragmento butadieno se apresenta na conformação do tipo cis, com os quatro átomos $\text{C15}-\text{C16}-\text{C17}-\text{C18}$ coplanares, sendo que o plano que passa por eles tem a equação:

TABELA IX- Distâncias interatômicas no grupo dicar
bonilferro em diferentes estruturas.

ligação	$C_{21}H_{21}NFe(CO)_2$	$C_{16}H_{18}N_2Fe(CO)_2$	$C_4H_6Fe(CO)_3^a$	$C_{15}H_{13}NFe(CO)_3^b$	$C_{15}H_{13}NFe(CO)_3$	$C_9H_8OFe(CO)_3^c$
Fe-C(1)	1.772(8)	1.791(17)	1.74(4)	1.794(7)	1.802(7)	1.802(5)
Fe-C(2)	1.789(12)	1.790(16)	1.77(3)	1.784(5)	1.767(8)	1.760(5)
C(1)-O(1)	1.136(11)	1.120(20)	1.85(5)	1.127(9)	1.136(9)	1.135(6)
C(2)-O(2)	1.136(16)	1.126(20)	1.13(4)	1.124(6)	1.141(10)	1.139(6)

a) O.S.Mills e G.Robinson. Acta Cryst.(1963)16, 758

b) A.DeCian e R.Weiss. Acta Cryst.(1972)B28, 3264

c) A.De Cian e R.Weiss. Acta Cryst.(1982) B28, 3273

$$-0.5539X + 0.5271Y - 0.6445Z + 5.6011 = 0$$

onde X,Y,Z são coordenadas ortogonalizadas definidas na forma usual³³, onde o desvio médio dos átomos do plano é de 0.01Å, e o ângulo formado com o plano da quinolina é 32.3°.

A distância média de ligação C - C(1.42Å) é significativamente menor que uma ligação simples, formada entre dois átomos sp² hibridizados como no butadieno, onde tem-se encontrado o valor de 1.48Å para esta ligação⁴.

O valor reportado é consistente com a proposta feita por Churchill e Mason (1964)³⁴, de uma completa delocalização dos elétrons π .

A distância do átomo de Fe ao plano formado por C15,C16, C17 e o plano formado por C16,C17,C18 é de 1.608Å e 1.638Å, respectivamente, as quais podem ser comparadas aos valores obtidos na muco pirazina.

Quanto aos átomos de C do butadieno, como estes são equidistantes do átomo de Ferro e como os pontos médios das ligações C15-C16 e C17-C18 fazem com o Ferro um ângulo de aproximadamente 90°, é razoável considerar a distribuição dos demais ligantes, com relação a estes pontos médios.

A projeção estereoscópica do composto muco quinolina está representada na figura 23.

3.2. Estrutura cristalina e molecular do (muconato de dietila) (pirazina) dicarbonilferro

3.2.1. Medidas difratométricas e coleta de dados

O composto do (muconato de dietila) (pirazina) dicarbonilferro, de fórmula molecular C₁₆H₁₈O₆N₂Fe, cristaliza no grupo espa

Fig.23 - Projeção estereoscópica da mucó quinolina.

cial $P2_1/c$. O fragmento escolhido para análise, uma placa de dimensões lineares $0,14 \times 0,06 \times 0,14$ mm foi montado no difratômetro CAD4 da Enraf Nonius e utilizando-se de 25 reflexões centradas automaticamente, foram obtidas a matriz de orientação necessária para a medida das intensidades e os parâmetros de cela: $a=10.390(2)$, $b=19.754(4)$, $c=9.051(2)$ Å, $\beta=108.27(2)^\circ$. O coeficiente de absorção linear para radiação K_α do molibdênio ($\lambda_{K_\alpha}=0.71073$ Å) é 0.92 mm^{-1} . As densidades medidas e calculadas foram 1.47 e 1.469 Mg/mm^3 respectivamente.

Foram coletadas 3400 reflexões, no intervalo $0^\circ < \theta < 25^\circ$, utilizando radiação K_α do Molibdênio monocromatizada por grafite. As intensidades foram medidas no modo $\omega-2\theta$ com velocidade de varredura entre $4.0-20.0^\circ \text{ min}^{-1}$ determinada por uma pré-varredura a $20^\circ \text{ min}^{-1}$.

As reflexões $1\bar{9}1$ e $\bar{4}32$ utilizadas para controle de intensidade, foram medidas a cada 3600s de exposição permanecendo praticamente inalteradas durante o processo experimental.

3.2.2. Solução e refinamento da estrutura

Os dados foram corrigidos pelos efeitos de Lorentz e polarização e reduzidos aos correspondentes módulos dos fatores de estrutura ($|F_h|$). Todas as reflexões nas quais o $I(h)$ observado era maior que três vezes o correspondente desvio padrão $\sigma(I)$, foram consideradas como observadas, isto é, como estatisticamente superiores à radiação de fundo. Assim 967 reflexões foram consideradas como pertencentes a esta categoria.

Devido às dimensões do cristal a correção por absorção foi considerada desnecessária.

A estrutura foi resolvida pelo método de Patterson, do átomo pesado, localizando-se o átomo de Ferro, do maior pico do ma-

pa, excluído o da origem.

Este cristal pertencente ao grupo espacial $P2_1/c$ (sistema cristalino monoclinico), é centro-simétrico e possui um eixo 2_1 paralelo a b e um plano com deslizamento c perpendicular a b. As posições equivalentes são:

$$\begin{array}{ll} (1) & x, y, z \\ (2) & \bar{x}, \bar{y}, \bar{z} \\ (3) & \bar{x}, 1/2+y, 1/2-z \\ (4) & x, 1/2-y, 1/2+z \end{array}$$

Neste grupo espacial, o plano com deslizamento e o eixo helicoidal não passam através do centro de simetria, que é tomado como origem. Como resultado os picos de Harker caem nas posições, que não são simplesmente duas vezes as coordenadas dos átomos correspondentes. O procedimento a ser adotado para determinar as coordenadas do átomo pesado, é fazer então, as combinações possíveis das posições equivalentes, ou seja:

$$\begin{array}{lll} (1)-(2) & 2x, 2y, 2z & (I) \\ (1)-(3) & 2x, -1/2, 2z-1/2 & (II) \\ (1)-(4) & 0, 2y-1/2, -1/2 & (III) \\ (2)-(3) & 0, -2y-1/2, -1/2 & (IV) \\ (2)-(4) & -2x, -1/2, -2z-1/2 & (V) \\ (3)-(4) & -2x, -2y, -2z & (VI) \end{array}$$

e assim obter:

$$\begin{array}{l} \text{geral: } I \text{ e } VI \rightarrow (u, v, w) \rightarrow \pm (2x, 2y, 2z) \\ \text{plano: } II \text{ e } V \rightarrow |u, 1/2, w| \rightarrow \pm (2x, 1/2, 2z+1/2) \\ \text{linha: } III \text{ e } IV \rightarrow \{1/2, v, 1/2\} \rightarrow \pm (0, 2y+1/2, 1/2). \end{array}$$

O vetor entre dois átomos relacionados pelo eixo helicoidal, ocorre no plano $|u, 1/2, w|$ e está localizado por exemplo em $-2x, 1/2, -2z + 1/2$. O vetor reverso produz um segundo pico de Harker em $2x, -1/2, 2z - 1/2$, e desde que $v = 1/2$ e $v = -1/2$ se referem ao mesmo plano, os dois picos estão meramente relacionados por um centro de simetria no plano $|u, 1/2, w|$.

Tomando o pico mais intenso no plano de Harker temos: $u = 0.471$, $v = 0.5$, $w = 0.119$. Aplicando $-2x, 1/2, -2z + 1/2$, ficamos com

$$1 - 2x = 0.471 \quad \rightarrow x = 0.264$$

$$-2z + 1/2 = 0.119 \rightarrow z = 0.1905$$

Na realidade poder-se-ia esperar mais dois picos de Harker, uma vez que há outro par de átomos relacionados pelo eixo 2_1 , mas os vetores entre estes coincidem com os dois primeiros já mencionados e somente servirão para aumentar a multiplicidade dos picos.

A coordenada y pode ser obtida ou das linhas de Harker resultando do plano de deslizamento c , sobre as quais os picos aparecem em $0, 1/2 \pm 2y, 1/2$ (relação III e IV), ou dos picos entre átomos relacionados centro-simetricamente, $u \ v \ w$, representado por um dos conjuntos: $2x \ 2y \ 2z$

$$2x \ \overline{2y} \ 2z$$

$$\overline{2x} \ 2y \ \overline{2z}$$

$$\overline{2x} \ \overline{2y} \ \overline{2z}$$

Tomando a linha de Harker onde $u = 0.0$, $v = 0.275$, $w = 0.5$, temos a partir de $1/2 + 2y = 1.275$, o valor $y = 0.3875$.

E assim ficamos com as coordenadas $x = 0.264$, $y = 0.3875$, $z = 0.1905$.

Se o átomo pesado estiver em posição geral suas coordenadas podem ser determinadas diretamente de u, v, w , fornecidas pela Patterson. Temos:

$$u = 0.526$$

$$v = 0.773$$

$$w = 0.384$$

e de 2x,2y,2z, ficamos com

$$x = 0.2630$$

$$y = 0.3865$$

$$z = 0.1920$$

Introduzidas as coordenadas do átomo pesado e efetuada uma Fourier diferença, obteve-se as posições dos demais átomos, com exceção dos hidrogênios. Neste estágio foi feito o refinamento das coordenadas dos átomos, pelo método de mínimos quadrados com matriz completa, minimizando-se a função

$$M = \sum_{j=1}^{N_{\text{Ref}}} w_j (k|F_o|_j - |F_c|_j)^2 \quad \text{onde:}$$

w : representa sistema de pesos

k : fator de escala

F_o : fator de estrutura observado

F_c : fator de estrutura calculado

O refinamento da estrutura foi realizado até atingir um índice de discordância $R=0.097$, utilizando-se fatores de vibração térmica isotrópicos.

A seguir foram liberados os parâmetros de vibração térmica para refinamento anisotrópico na seguinte ordem:

- a) o átomo de Ferro
- b) o anel pirazina
- c) o muconato de dietila
- d) as carbonilas

Desta forma continuou-se o refinamento de estrutura na aproximação de blocos diagonais, com o anel pirazina e as carboni

las num bloco e o grupo muconato de dietila noutro. O átomo de Ferro foi incluído em ambos blocos. Obteve-se, assim, um índice de discordância 0.066.

Neste composto, assim como na muco quinolina, o grupo etila apresentava-se com algum grau de desordem, indicado por uma elevada vibração térmica aparente de seus átomos.

Para testar o modelo atômico do fragmento desordenado , procedeu-se da seguinte maneira: primeiramente, a estrutura foi refinada isotropicamente até a convergência, com o modelo parcial excluído o fragmento desordenado. Um mapa diferença baseado nesse modelo, mostrou a presença de quatro picos de altura equivalente, que foram interpretados como duas etilas desordenadas, com ocupação 0.5. Com as ocupações fixadas nesses valores, continuou-se o refinamento até a convergência, obtendo-se finalmente duas posições independentes estereoquimicamente consistentes.

Os átomos de H no grupo metil foram posicionados com critérios estereoquímicos e refinados^d como grupo rígido. Os fatores térmicos dos H foram divididos em dois grupos comuns, um para as metilas e outro para o resto da estrutura, e refinados isotropicamente.

Seus parâmetros posicionais e respectivos fatores de temperatura isotrópicos estão apresentados na tabela X.

Na tabela XI, encontram-se os parâmetros posicionais com fatores de vibração térmica isotrópica equivalente dos demais átomos, com seus respectivos desvios e os parâmetros de vibração térmica anisotrópicos estão na tabela XII.

A listagem dos fatores de estrutura observados e calculados finais estão na tabela XIII.

Os pesos utilizados no refinamento da estrutura foram os unitários.

TABELA X: PARAMETROS POSICIONAIS E FATORES DE VIBRACAO TERMICA
ISOTROPICOS DOS HIDROGENIOS PARA (MUCONATO DE DIETILA)
(PIRAZINA)DICARBONILFERRO

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
H(C3)	0,1122	0,3375	0,5533	4,0
H(C4)	0,0354	0,3915	0,7555	4,0
H(C5)	0,1839	0,5763	0,6630	4,0
H(C6)	0,2563	0,5252	0,4518	4,0
H(C7)	-0,3824	0,2320	0,3663	6,0
H'(C7)	-0,3894	0,2950	0,2259	6,0
H"(C7)	-0,3023	0,3107	0,4239	6,0
H(C8)	-0,1367	0,2236	0,4196	4,0
H'(C8)	-0,2239	0,2078	0,2218	4,0
H(C10)	0,0092	0,4042	0,2177	4,0
H(C11)	0,1378	0,2997	0,0386	4,0
H(C12)	0,2713	0,4059	0,0137	4,0
H(C13)	0,0639	0,4682	0,1934	4,0

TABELA XI : PARÂMETROS POSICIONAIS COM OS RESPECTIVOS DESVIOS PADRÃO E FATORES DE VIBRAÇÃO TÉRMICA ISOTRÓPICOS EQUIVALENTES DOS ÁTOMOS, EXCLUÍDOS OS HÍDROGÊNIOS

ATOM	X/A	Y/B	Z/C	BISO
FE	0,2345(2)	0,3861(1)	0,3073(2)	3,36(6)
C(1)	0,288(1)	0,3048(8)	0,385(2)	4,5(5)
C(2)	0,407(2)	0,4113(7)	0,361(2)	4,5(5)
C(3)	0,206(1)	0,4937(7)	0,519(2)	3,5(4)
C(4)	0,169(1)	0,5217(6)	0,641(2)	3,7(5)
C(5)	0,088(1)	0,4242(8)	0,691(2)	4,2(5)
C(6)	0,127(1)	0,3928(7)	0,572(1)	3,4(4)
C(7)	-0,322(2)	0,272(1)	0,333(3)	9,4(9)
C(8)	-0,198(2)	0,2469(8)	0,312(2)	5,6(6)
C(9)	-0,021(1)	0,2904(8)	0,222(2)	3,7(5)
C(10)	0,034(1)	0,3537(6)	0,180(2)	3,3(4)
C(11)	0,126(1)	0,3488(7)	0,093(2)	3,3(5)
C(12)	0,193(1)	0,4074(8)	0,078(2)	4,8(5)
C(13)	0,168(1)	0,4673(7)	0,144(2)	3,7(5)
C(14)	0,248(2)	0,5285(8)	0,147(2)	5,3(6)
C(15)	0,413(3)	0,583(1)	0,051(3)	6,0
C(15')	0,464(2)	0,573(1)	0,135(2)	6,0
C(16)	0,532(2)	0,603(1)	0,182(3)	6,0
C(16')	0,443(3)	0,615(1)	-0,440(2)	6,0
N(1)	0,1837(9)	0,4279(5)	0,482(1)	3,1(3)
N(2)	0,109(1)	0,4873(6)	0,725(1)	4,1(4)
O(1)	0,333(1)	0,2551(6)	0,440(2)	7,6(5)
O(2)	0,519(1)	0,4257(6)	0,395(1)	7,6(5)
O(3)	-0,1313(9)	0,3644(4)	0,267(1)	4,4(3)
O(4)	0,021(1)	0,2357(5)	0,221(1)	6,1(4)
O(5)	0,221(1)	0,5827(6)	0,194(1)	6,9(5)
O(6)	0,353(1)	0,5177(5)	0,098(2)	8,9

TABELA XII : PARAMETROS DE VIRACAO TERMICA ANISOTROPICOS DOS ATOMOS,
EXCLUIDOS OS HIDROGENIOS

ATOM	U(1,1)	U(2,2)	U(3,3)	U(2,3)	U(1,3)	U(1,2)
FE	0,043(1)	0,032(1)	0,051(1)	-0,002(2)	0,023(1)	-0,002(2)
C(1)	0,05(1)	0,05(1)	0,07(1)	0,01(1)	0,02(1)	0,012(1)
C(2)	0,05(1)	0,05(1)	0,05(1)	-0,010(8)	0,02(1)	0,015(1)
C(3)	0,05(1)	0,040(9)	0,041(9)	-0,007(9)	0,020(8)	-0,015(1)
C(4)	0,06(1)	0,06(1)	0,05(1)	0,003(9)	0,024(9)	0,000(1)
C(5)	0,06(1)	0,029(9)	0,06(1)	-0,003(8)	0,02(1)	-0,005(1)
C(6)	0,04(1)	0,033(9)	0,06(1)	-0,001(8)	0,012(9)	-0,004(1)
C(7)	0,11(2)	0,08(2)	0,22(3)	0,06(2)	0,11(2)	0,00(2)
C(8)	0,09(1)	0,04(1)	0,09(2)	0,00(1)	0,05(1)	-0,03(1)
C(9)	0,04(1)	0,05(1)	0,06(1)	0,00(1)	0,02(1)	-0,004(1)
C(10)	0,04(1)	0,04(1)	0,04(1)	-0,012(8)	0,016(8)	-0,010(1)
C(11)	0,06(1)	0,04(1)	0,04(1)	-0,019(9)	0,02(1)	0,001(1)
C(12)	0,05(1)	0,05(1)	0,07(1)	0,001(9)	0,03(1)	0,007(1)
C(13)	0,06(1)	0,03(1)	0,04(1)	0,014(8)	0,024(9)	-0,01(1)
C(14)	0,09(2)	0,05(1)	0,08(2)	0,01(1)	0,05(1)	0,01(1)
C(15)	0,076					
C(15')	0,076					
C(16)	0,076					
C(16')	0,076					
N(1)	0,047(8)	0,038(7)	0,038(8)	-0,009(6)	0,019(7)	-0,004(1)
N(2)	0,07(1)	0,048(9)	0,044(9)	-0,015(7)	0,023(8)	0,007(1)
O(1)	0,09(1)	0,048(8)	0,14(10)	0,034(9)	0,034(9)	0,025(1)
O(2)	0,037(8)	0,09(1)	0,15(1)	-0,01(1)	0,032(9)	-0,009(1)
O(3)	0,058(7)	0,042(7)	0,065(8)	-0,004(6)	0,026(7)	-0,005(1)
O(4)	0,10(1)	0,034(7)	0,11(1)	-0,004(7)	0,060(9)	0,001(1)
O(5)	0,14(1)	0,055(8)	0,20(2)	-0,01(1)	0,14(1)	-0,035(1)
O(6)	0,13(1)	0,039(8)	0,14(1)	0,002(8)	0,10(1)	-0,013(1)

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

K=	0	L=	0	4	180	188	8	13	148	8	110	21	4	176	174	-2	6	40
1	856	1108	5	340	354	9	13	8	116	K=	17	L=	5	408	431	-1	53	1
2	1177	1331	6	109	47	10	13	20	20	1	191	200	6	396	353	0	710	62
3	934	940	7	112	125	K=	11	L=	0	2	137	98	7	277	275	1	787	76
4	510	519	8	145	80	1	324	367	3	3	126	75	8	10	12	2	181	18
5	467	418	9	167	196	2	109	123	4	4	167	203	9	130	86	3	360	34
6	7	35	10	159	87	3	656	639	5	5	63	37	10	161	156	4	299	29
7	236	207	11	49	24	4	341	370	6	6	46	47	11	14	83	5	304	28
8	240	226	K=	6	L=	5	412	445	7	7	136	67	K=	2	L=	6	7	3
9	197	226	0	1331	1301	6	56	78	8	8	133	49	-11	206	228	7	93	1
10	143	9	1	501	421	7	250	266	K=	0	18	L=	0	109	9	8	58	1
11	127	128	2	7	105	8	171	222	1	1	133	84	-9	117	93	9	6	1
K=	1	L=	0	3	170	156	9	10	78	2	138	119	-7	167	201	10	66	7
1	747	798	4	600	598	10	11	57	3	3	62	25	-6	300	317	11	50	4
2	307	284	5	271	301	K=	12	L=	0	4	203	201	-5	550	516	-11	152	4
3	298	270	6	9	38	1	227	203	5	5	13	72	-4	397	354	-10	330	32
4	215	224	7	226	222	2	105	109	6	6	196	170	-3	287	320	-9	94	11
5	324	317	8	11	26	3	251	236	7	7	164	109	-2	875	793	-8	304	29
6	169	204	9	12	78	4	70	72	K=	1	19	L=	0	941	861	-7	179	17
7	157	168	10	46	35	5	243	264	2	2	217	194	0	1122	1297	-6	397	41
8	9	72	11	9	19	6	8	17	3	3	132	191	1	343	376	-5	381	37
9	73	40	K=	7	L=	7	126	156	4	4	211	223	2	472	469	-4	309	27
10	11	94	1	976	1012	8	43	86	5	5	80	125	3	5	40	-3	384	36
11	128	36	2	112	6	9	180	184	K=	6	106	153	4	549	609	-2	432	42
K=	2	L=	0	4	441	421	10	135	130	0	147	78	5	158	134	-1	1016	1006
0	775	740	4	87	43	K=	13	L=	0	1	90	24	6	294	251	0	106	16
1	412	318	5	264	292	1	8	55	0	0	45	46	7	10	78	1	1061	1037
2	462	475	6	223	236	2	71	45	1	1	79	47	8	247	215	2	549	527
3	1211	1204	7	256	249	3	8	146	2	2	13	43	9	11	111	3	499	476
4	76	10	8	92	146	4	76	70	3	3	10	54	10	104	129	4	335	340
5	172	178	9	221	208	5	79	27	4	4	84	29	11	131	93	5	301	282
6	239	213	10	187	176	6	83	42	5	5	11	16	K=	3	L=	6	129	179
7	248	260	11	11	64	7	9	34	6	6	21	199	-11	116	11	7	225	263
8	55	33	K=	8	L=	8	103	47	K=	1	157	37	-8	63	108	8	8	7
9	8	38	0	843	821	9	12	2	2	2	67	143	-7	9	7	9	147	137
10	101	28	1	238	203	K=	14	L=	0	3	185	16	-6	249	218	10	67	141
11	84	34	2	639	613	0	295	303	4	4	138	99	-5	151	153	11	133	72
K=	3	L=	0	3	251	214	1	81	25	5	142	0	-4	192	218	K=	6	L=
1	1222	1316	4	276	303	2	530	513	0	0	22	319	-3	496	458	-11	200	154
2	1217	1207	5	324	342	3	66	46	K=	1	326	56	-2	136	127	-10	112	39
3	263	239	6	208	199	4	178	174	0	1	13	56	-1	775	797	-9	244	250
4	426	418	7	249	230	5	71	80	1	2	188	224	-1	666	701	-8	169	128
5	91	149	8	177	138	6	128	132	2	3	101	96	0	720	701	-7	432	439
6	328	325	9	243	225	7	134	64	3	4	12	116	1	108	100	-6	540	546
7	300	314	10	12	98	8	133	92	K=	1	101	116	2	103	23	-5	398	396
8	125	92	11	14	104	9	133	94	2	3	80	85	3	115	38	-4	432	405
9	85	11	K=	9	L=	0	133	94	3	4	80	85	4	115	53	-3	97	16
10	144	173	1	293	267	35	133	94	4	5	123	84	5	200	191	-2	363	388
11	49	19	2	252	225	36	133	94	5	6	123	84	6	10	127	1	176	125
K=	0	L=	0	3	293	267	37	133	94	6	123	84	7	10	127	1	493	446
0	127	34	4	81	98	38	133	94	7	7	125	96	8	108	30	2	675	683
1	267	177	5	93	85	39	133	94	8	8	125	96	9	108	21	3	110	139
2	82	97	6	100	38	40	133	94	9	9	125	96	10	108	6	4	732	729
3	721	704	7	100	38	41	133	94	10	10	125	96	11	108	25	5	184	180
4	626	656	8	100	38	42	133	94	11	11	125	96	12	108	1	6	408	407
5	128	164	9	100	38	43	133	94	12	12	125	96	13	108	54	7	175	176
6	597	605	10	100	38	44	133	94	13	13	125	96	14	108	91	8	14	185
7	184	156	K=	10	L=	0	100	38	14	14	125	96	15	108	76	9	12	98
8	229	222	0	845	801	15	100	38	15	15	125	96	16	108	60	10	107	104
9	105	135	1	445	422	16	100	38	16	16	125	96	17	108	136	11	7	1
10	144	106	2	452	463	17	100	38	17	17	125	96	18	108	136	12	113	89
11	109	149	3	401	379	18	100	38	18	18	125	96	19	108	136	13	106	120
K=	4	L=	0	168	164	19	100	38	19	19	125	96	20	108	136	14	40	6
0	676	649	5	200	209	20	100	38	20	20	125	96	21	108	136	15		
1	112	3	6	200	209	21	100	38	21	21	125	96	22	108	136	16		
2	459	436	7	200	209	22	100	38	22	22	125	96	23	108	136	17		

TABELA XIII- Fatores de estrutura observados e calculados finais para o (mu)
conato de dietila (pirazina)dicarbonilferro.

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

-7	141	58	-9	181	224	-7	195	193	2	466	493	4	281	322	2	881	877
-6	197	202	-8	121	92	-6	277	297	3	71	84	5	49	72	3	172	184
-5	46	53	-7	271	263	-5	376	375	4	153	156	K=	21	1	4	271	271
-4	143	155	-6	146	174	-4	155	43	5	8	31	-5	70	62	5	427	461
-3	388	350	-5	297	316	-3	485	480	6	205	216	-4	97	84	6	145	3E
-2	324	339	-4	407	400	-2	112	162	7	117	152	-3	48	53	7	192	201
-1	72	8	-3	283	274	-1	331	311	8	123	86	-2	125	71	8	10	4E
0	355	352	-2	706	721	0	125	36	K=	17	1	-1	162	92	9	9	6E
1	272	267	-1	210	220	1	451	456	-8	17	156	0	106	51	10	107	10
2	73	107	0	323	326	2	9	126	-7	11	48	1	199	205	K=	2	L=
3	6	26	1	53	24	3	392	400	-6	112	57	2	10	34	-12	12	34
4	392	360	2	340	370	4	39	55	-5	44	47	3	137	246	-11	94	10
5	333	328	3	88	3	5	244	261	-4	142	170	4	11	0	-10	10	62
6	64	23	4	206	242	6	9	11	-3	132	153	K=	22	1	-9	58	12
7	9	32	5	53	48	7	89	92	-2	210	222	-4	8	13	-8	10	94
8	7	38	6	163	204	8	67	42	-1	9	30	-3	13	3	-7	168	175
9	197	196	7	132	42	9	111	74	0	285	295	-2	69	82	-6	302	276
10	12	70	8	133	170	K=	14	L=	1	197	224	-1	5	13	-5	330	310
K=	8	L=	9	105	22	-9	161	133	2	10	137	0	96	3	-4	201	207
-11	99	88	10	150	119	-8	167	169	3	227	250	1	11	35	-3	6	8
-10	11	55	K=	11	L=	-7	99	37	4	12	8	2	98	38	-2	214	184
-9	170	154	-10	84	19	-6	189	212	5	200	180	3	111	1	-1	1041	1007
-8	249	253	-9	130	47	-5	40	107	6	115	65	K=	23	L=	0	460	451
-7	159	195	-8	75	27	-4	188	181	7	139	161	-2	12	48	1	327	324
-6	219	218	-7	82	25	-3	100	155	K=	18	L=	-1	13	62	2	139	126
-5	75	34	-6	110	159	-2	64	69	-7	15	4	0	71	78	3	7	6
-4	5	65	-5	110	132	-1	250	246	-6	7	34	1	158	107	4	97	175
-3	365	324	-4	7	14	0	503	508	-5	65	59	K=	0	L=	5	340	342
-2	137	118	-3	7	4	1	116	154	-4	125	5	-12	111	26	6	221	220
-1	81	39	-2	336	316	2	293	295	-3	162	115	-11	265	246	7	79	56
0	233	275	-1	55	129	3	9	114	-2	85	120	-10	11	19	8	42	22
1	634	612	0	163	160	4	174	222	-1	42	19	-9	222	200	9	64	6
2	700	657	1	120	112	5	6	40	0	122	125	-8	330	351	10	11	92
3	7	34	2	278	266	6	9	70	1	297	321	-7	429	462	K=	3	L=
4	278	322	3	248	261	7	79	62	2	193	218	-6	294	296	-12	194	159
5	8	67	4	89	37	8	152	85	3	12	46	-5	730	766	-11	124	55
6	196	197	5	9	41	K=	15	L=	4	143	116	-4	908	901	-10	216	226
7	57	25	6	134	92	-9	50	40	5	14	2	-3	662	638	-9	82	77
8	86	52	7	7	50	-8	190	136	6	84	103	-2	947	942	-8	466	451
9	10	74	8	45	12	-7	157	87	7	100	69	-1	316	303	-7	7	28
10	10	32	9	10	53	-6	11	101	K=	19	L=	0	1215	1257	-6	284	294
K=	9	L=	K=	12	L=	-5	118	61	-7	150	39	1	1445	1550	-5	94	69
-11	71	13	-10	70	58	-4	80	61	-6	12	91	2	861	813	-4	654	648
-10	133	90	-9	132	111	-3	181	197	-5	47	54	3	621	701	-3	365	367
-9	10	37	-8	117	7	-2	10	30	-4	9	34	4	388	368	-2	466	429
-8	237	315	-7	183	168	-1	219	219	-3	9	19	5	240	206	-1	1197	1180
-7	304	258	-6	154	156	0	146	111	-2	158	165	6	443	433	0	456	439
-6	344	387	-5	358	70	-1	170	173	-1	13	60	7	151	152	-1	73	26
-5	289	276	-4	382	64	0	229	261	0	98	41	8	270	262	-1	194	152
-4	414	401	-3	219	246	-1	89	105	1	12	88	9	127	108	-1	264	277
-3	580	621	-2	462	306	-1	149	136	2	141	33	10	68	163	-1	589	611
-2	93	228	-1	400	96	0	43	39	3	129	84	K=	1	L=	0	444	511
-1	261	253	0	415	22	-1	153	16	4	47	48	-1	157	115	-1	104	142
0	354	327	1	7	28	0	13	41	5	83	87	-1	66	5	-1	260	248
1	643	619	2	270	110	1	130	36	6	10	15	-1	107	8	0	11	8
2	437	389	3	134	11	-1	16	L=	-6	20	L=	-1	93	106	-1	97	133
3	621	615	4	124	120	-1	84	61	-6	165	52	-8	93	106	-1	97	52
4	219	191	5	124	57	-1	246	289	-5	187	170	-7	61	3	-1	4	L=
5	311	323	6	72	79	-1	292	311	-4	217	211	-6	375	333	-1	12	51
6	9	79	7	107	97	-1	136	77	-3	10	96	-5	360	334	-1	223	228
7	260	283	8	130	27	-1	11	165	-2	79	97	-4	360	334	-1	63	57
8	131	182	9	11	22	-1	134	105	-1	175	189	-3	125	111	-1	180	187
9	138	136	K=	13	L=	-1	350	373	0	199	200	-1	58	58	-1	11	20
10	10	29	-10	9	8	0	56	64	0	49	49	-1	64	64	-1	580	577
K=	10	L=	9	9	9	0	182	196	0	49	49	-1	64	64	-1	57	11
-10	9	26	-8	274	21	0	117	136	0	49	49	-1	64	64	-1	400	408

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

-4	239	203	-7	38	21	-9	158	182	-6	92	48	3	11	60	-4	119	94
-3	502	433	-6	332	355	-8	250	231	-5	10	100	4	11	7	-3	166	92
-2	891	894	-5	191	271	-7	126	106	-4	9	56	5	11	21	-2	150	106
-1	374	391	-4	456	503	-6	53	67	-3	73	32	6	105	77	-1	82	69
0	130	131	-3	6	21	-5	152	262	-2	160	131	7	85	13	0	47	81
1	1012	1030	-2	504	487	-4	6	19	-1	94	59	K=	17	L=	2	126	51
2	610	648	-1	434	407	-3	294	306	0	199	228	-8	11	80	2	48	121
3	453	489	0	419	471	-2	141	176	1	130	105	-7	13	55	3	16	101
4	742	744	1	112	141	-1	251	256	2	91	25	-6	183	222	4	11	51
5	108	23	2	158	154	0	335	327	3	158	180	-5	44	40	K=	22	L=
6	407	394	3	345	358	1	72	155	4	11	46	-4	235	234	-4	159	126
7	105	92	4	117	25	2	238	224	5	118	131	-3	179	269	-3	164	215
8	43	127	5	497	506	3	115	85	6	62	18	-2	9	10	-2	85	150
9	12	53	6	8	62	4	103	60	7	80	48	-1	165	179	-1	146	126
10	13	85	7	296	281	5	298	288	8	10	13	0	153	168	0	147	146
K=	5	L=	2	10	5	6	142	155	K=	14	L=	2	225	216	1	130	44
-11	67	43	9	162	183	7	87	47	-9	128	124	2	11	68	2	122	111
-10	13	64	10	140	35	8	159	94	-8	184	113	3	12	111	K=	23	L=
-9	111	19	K=	8	L=	2	12	18	-7	170	242	4	45	52	-1	167	48
-8	110	119	-11	129	104	K=	11	L=	2	9	35	5	131	45	0	154	117
-7	136	78	-10	46	11	-10	151	143	-5	456	431	6	13	22	K=	1	L=
-6	552	529	-9	162	151	-9	121	63	-4	250	271	7	11	12	-12	185	190
-5	44	16	-8	108	170	-8	396	379	-3	352	346	K=	18	L=	2	12	102
-4	408	441	-7	278	284	-7	10	51	-2	439	442	-7	97	110	-10	145	95
-3	684	639	-6	88	124	-6	440	425	-1	133	208	-6	11	54	-9	58	10
-2	74	94	-5	580	581	-5	8	106	0	228	259	-5	137	182	-8	302	305
-1	297	250	-4	365	367	-4	428	432	1	163	176	-4	4	15	-7	7	12
0	664	659	-3	412	383	-3	601	613	2	296	250	-3	151	135	-6	464	486
1	792	779	-2	284	297	-2	347	347	3	10	150	-2	75	17	-5	556	530
2	152	187	-1	292	311	-1	443	408	4	165	149	-1	176	179	-4	246	249
3	491	430	0	335	335	0	335	336	5	9	5	0	105	75	-3	586	567
4	91	39	1	6	60	1	618	649	6	12	119	1	297	307	-2	69	86
5	206	202	2	188	184	2	362	368	7	11	44	2	271	287	-1	58	57
6	112	42	3	159	157	3	369	345	8	140	119	3	78	203	0	161	167
7	10	20	4	439	451	4	92	19	K=	15	L=	2	258	277	1	266	249
8	9	27	5	82	52	5	164	188	-9	13	43	5	117	78	2	128	138
9	145	51	6	169	170	6	118	112	-8	200	160	6	210	174	3	319	335
10	146	30	7	139	3	7	14	146	-7	78	3	K=	19	L=	4	7	18
K=	6	L=	2	173	222	8	81	52	-6	272	336	-7	132	40	5	95	120
-11	186	124	9	106	43	9	10	52	-5	182	269	-6	12	19	6	201	194
-10	78	110	10	9	57	K=	12	L=	2	442	413	-5	47	8	7	101	72
-9	164	196	K=	9	L=	2	15	3	-3	379	372	-4	165	125	8	12	42
-8	105	128	-11	9	9	4	14	127	-2	266	265	-3	162	26	9	169	131
-7	326	346	-10	148	94	-8	76	84	-1	86	80	-2	12	182	10	14	3
-6	84	81	-9	8	13	-7	180	174	0	212	203	-1	125	177	K=	2	L=
-5	55	123	-8	72	92	-6	105	103	1	393	391	0	138	164	-12	99	115
-4	605	601	-7	191	177	-5	446	422	2	126	147	1	283	281	-11	104	201
-3	236	221	-6	74	64	-4	7	37	3	326	313	2	91	28	-10	116	26
-2	357	346	-5	69	7	-3	297	282	4	104	13	3	114	172	-9	280	254
-1	410	375	-4	6	26	-2	119	112	5	192	192	4	11	80	-8	85	55
0	221	217	-3	140	189	-1	273	307	6	8	40	5	13	144	-7	549	525
1	204	179	-2	845	781	0	330	325	7	198	136	K=	20	L=	-6	33	73
2	136	122	-1	277	260	1	239	270	8	71	17	-6	11	1	-5	735	705
3	61	87	0	127	113	2	432	408	K=	16	L=	-5	10	1	-4	6	28
4	372	360	1	294	326	3	105	103	-9	14	89	-4	8	2	-3	589	617
5	200	228	2	32	50	4	247	234	-8	12	72	-3	11	2	-2	225	230
6	85	228	3	8	118	5	52	81	-7	10	8	-2	10	2	-1	855	839
7	100	29	4	112	72	6	74	80	-6	126	110	-1	8	4	0	74	27
8	11	7	5	53	71	7	13	2	-5	8	46	0	11	3	-4	373	416
9	66	23	6	85	95	8	50	137	-4	12	12	1	122	40	-3	156	113
10	70	64	7	85	95	9	50	17	-3	231	240	2	115	122	4	591	582
K=	7	L=	2	80	47	K=	13	L=	2	120	10	3	68	8	4	110	147
-11	12	64	K=	10	L=	2	50	35	-1	342	338	5	151	2	5	288	258
-10	165	184	-11	10	L=	2	67	42	0	110	60	K=	21	L=	7	244	265
-9	121	58	-10	10	L=	2	70	41	1	217	241	-5	10	7	8	238	260
-8	133	122	-10	10	L=	2	12	96	2	71	171	-5	10	8	8	216	235

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

9	141	44	4	420	408	4	7	13	5	12	11	-6	115	88	-3	12	50
10	158	133	5	296	296	5	195	183	6	44	4	-5	164	201	-2	208	219
K=	3	L=	3	358	354	6	170	181	7	92	56	-4	82	141	-1	157	141
-12	50	47	7	251	280	7	13	79	8	14	21	-3	9	32	0	128	92
-11	66	19	8	156	54	8	10	68	K=	12	L=	-2	132	155	1	130	84
-10	88	57	9	220	223	9	120	33	-10	85	42	-1	11	46	2	81	157
-9	41	93	K=	6	L=	3	9	3	-9	180	202	0	129	53	3	184	69
-8	286	285	-11	12	144	-11	12	57	-8	10	72	1	151	93	4	15	70
-7	8	20	-10	10	71	-10	132	193	-7	223	224	2	71	66	K=	20	L=
-6	415	412	-9	10	69	-9	117	121	-6	156	161	3	104	25	-6	10	44
-5	75	103	-8	134	164	-8	172	242	-5	321	268	4	14	116	-5	201	242
-4	287	305	-7	251	268	-7	7	52	-4	65	83	5	143	130	-4	127	132
-3	7	25	-6	98	51	-6	228	251	-3	323	377	6	143	58	-3	14	121
-2	629	616	-5	130	73	-5	61	81	-2	128	200	7	63	78	-2	115	85
-1	343	301	-4	97	48	-4	571	593	-1	479	450	K=	16	L=	-1	181	160
0	553	527	-3	747	707	-3	210	221	0	355	341	-9	6	128	0	170	182
1	85	42	-2	93	81	-2	676	694	1	255	219	-8	10	30	1	116	100
2	683	713	-1	703	669	-1	149	128	2	7	37	-7	131	68	2	136	98
3	271	301	0	274	276	0	582	579	3	178	177	-6	90	5	3	12	121
4	227	240	1	517	516	1	335	353	4	10	14	-5	43	57	4	112	87
5	227	234	2	431	454	2	259	254	5	164	162	-4	11	94	K=	21	L=
6	11	70	3	292	341	3	358	344	6	145	151	-3	428	451	-5	71	21
7	116	155	4	465	450	4	10	115	7	9	50	-2	101	64	-4	148	136
8	44	33	5	10	38	5	154	163	8	11	134	-1	213	224	-3	87	136
9	10	65	6	196	218	6	173	169	K=	13	L=	0	114	148	-2	187	136
10	100	6	7	11	53	7	126	147	-10	14	169	1	172	185	-1	13	98
K=	4	L=	3	135	127	8	133	22	-9	150	67	2	204	306	0	108	115
-12	14	76	9	11	18	9	141	68	-8	164	178	3	4	73	1	176	113
-11	94	56	K=	7	L=	3	10	L=	-7	106	36	4	129	162	2	12	70
-10	62	89	-11	68	33	-11	150	71	-6	273	285	5	47	136	3	71	70
-9	143	115	-10	12	106	-10	82	64	-5	173	154	6	175	204	K=	22	L=
-8	140	157	-9	10	92	-9	239	223	-4	374	371	K=	17	L=	3	132	38
-7	285	277	-8	57	112	-8	134	21	-3	172	173	-8	86	159	-2	10	24
-6	67	59	-7	100	141	-7	379	392	-2	539	549	-7	48	3	-1	10	42
-5	210	219	-6	142	158	-6	10	52	-1	123	134	-6	80	132	0	70	3
-4	263	240	-5	106	44	-5	331	326	0	421	414	-5	100	48	1	10	21
-3	416	375	-4	207	218	-4	156	155	1	100	203	-4	363	393	K=	0	L=
-2	352	333	-3	276	247	-3	404	419	2	334	345	-3	129	87	-12	171	178
-1	89	49	-2	452	431	-2	255	228	3	192	160	-2	261	262	-11	12	40
0	329	266	-1	147	171	-1	66	68	4	209	186	-1	104	88	-10	170	213
1	325	348	0	89	29	0	318	289	5	187	206	0	296	277	-9	429	429
2	176	145	1	86	162	1	324	318	6	64	31	1	285	291	-8	199	208
3	296	276	2	172	178	2	223	292	7	158	191	2	170	81	-7	425	423
4	127	43	3	173	193	3	190	253	8	12	16	3	12	87	-6	76	13
5	168	207	4	7	15	4	261	256	K=	14	L=	3	131	149	-5	530	563
6	166	135	5	143	133	5	135	126	-9	145	127	5	61	103	-4	311	305
7	162	171	6	168	132	6	128	155	-8	131	29	6	18	80	-3	464	435
8	12	84	7	11	29	7	10	43	-7	8	14	K=	18	L=	-2	68	33
9	10	0	8	65	80	8	68	100	-6	134	1	-7	49	99	-1	798	856
K=	5	L=	3	13	10	9	13	35	-5	123	144	-6	47	30	0	64	20
-12	100	121	K=	8	L=	7	11	L=	-4	56	8	-5	160	124	1	66	155
-11	142	157	-11	49	77	-10	10	30	-3	381	402	-4	64	15	2	7	69
10	199	224	-10	12	34	-9	137	141	-2	127	20	-3	44	47	3	397	371
9	132	135	-9	61	11	-8	10	35	-1	378	404	-2	164	90	4	314	323
8	312	297	-8	173	180	-7	71	38	0	325	294	-1	138	73	5	171	145
7	37	42	-7	55	60	-6	130	77	1	110	12	0	44	17	6	136	99
6	362	363	-6	138	151	-5	140	114	2	106	48	1	63	103	7	115	134
5	267	261	-5	124	111	-4	195	175	3	9	52	2	136	163	8	160	123
4	224	216	-4	377	311	-3	7	92	4	11	7	3	93	59	9	13	7
3	28	8	-3	412	304	-2	59	72	5	8	11	4	10	34	K=	1	L=
2	704	670	-2	335	304	-1	59	72	6	11	47	5	70	42	-12	99	23
1	773	755	-1	703	604	0	112	68	7	10	3	K=	19	L=	-11	148	91
0	567	544	0	6	1	1	8	15	8	13	3	-7	8	39	-10	10	10
-1	421	433	-1	134	1	2	36	94	9	10	23	-6	15	78	-9	204	200
-2	127	124	-2	279	1	3	76	13	10	10	23	-5	82	45	-8	304	295
-3	91	77	-3	7	1	4	39	42	11	5	34	-4	104	73	-7	284	300

FE(CD)2MUCO PIRAZINA

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

789

-6	520	514	-9	118	85	-10	92	90	-7	7	30	1	177	156	1	10	36
-5	123	42	-8	294	280	-9	130	133	-6	291	302	2	10	13	2	10	123
-4	120	150	-7	362	346	-8	8	59	-5	237	243	3	94	114	3	10	32
-3	581	541	-6	70	52	-7	317	345	-4	158	124	4	163	119	4	136	82
-2	709	706	-5	314	308	-6	231	233	-3	486	483	5	136	126	5	11	6
-1	121	102	-4	287	243	-5	241	246	-2	5	35	6	67	11	K=	18	L=
0	380	372	-3	458	449	-4	307	335	-1	630	646	7	12	17	-7	192	104
1	118	115	-2	6	97	-3	303	295	0	177	173	K=	14	L=	4	127	128
2	565	594	-1	726	736	-2	822	791	1	247	246	-9	161	134	-5	245	250
3	486	506	0	73	59	-1	71	33	2	129	40	-8	66	72	-4	10	29
4	10	73	1	970	979	0	604	628	3	9	73	-7	168	194	-3	218	259
5	66	112	2	418	404	1	7	103	4	122	73	-6	8	21	-2	163	77
6	82	88	3	265	292	2	408	361	5	85	154	-5	139	145	-1	247	321
7	115	40	4	184	237	3	273	289	6	119	145	-4	10	15	0	128	122
8	11	32	5	78	104	4	307	299	7	10	27	-3	133	116	1	225	322
9	16	66	6	72	17	5	146	135	8	16	72	-2	164	245	2	155	163
K=	2	L=	4	125	164	6	61	179	K=	11	L=	4	-1	143	3	173	155
-12	140	77	8	66	92	7	102	87	-10	145	172	0	113	68	4	164	104
-11	81	38	9	50	96	8	107	83	-9	178	125	1	280	301	K=	19	L=
-10	125	173	K=	5	L=	4	8	L=	4	-8	263	287	2	37	-6	11	120
-9	101	72	-12	87	71	-11	12	95	-7	42	11	3	193	169	-5	128	101
-8	204	219	-11	10	16	-10	93	147	-6	328	325	4	89	76	-4	237	254
-7	115	92	-10	9	63	-9	158	171	-5	77	109	5	192	200	-3	11	44
-6	22	83	-9	120	180	-8	252	241	-4	305	293	6	153	108	-2	168	208
-5	270	245	-8	143	135	-7	395	396	-3	37	44	K=	15	L=	4	218	200
-4	74	67	-7	6	43	-6	92	21	-2	309	296	-9	12	79	0	153	124
-3	91	96	-6	86	113	-5	239	223	-1	51	18	-8	158	92	1	157	154
-2	642	625	-5	116	143	-4	77	32	0	485	503	-7	12	56	2	96	49
-1	119	137	-4	6	53	-3	381	384	1	118	99	-6	227	226	3	163	42
0	272	277	-3	140	108	-2	306	306	2	274	285	-5	9	25	K=	20	L=
1	144	154	-2	73	98	-1	350	310	3	120	144	-4	198	195	-5	11	35
2	78	42	-1	365	332	0	47	83	4	205	220	-3	131	58	-4	11	33
3	77	112	0	390	401	1	509	501	5	76	79	-2	148	118	-3	5	5
4	8	10	1	114	128	2	142	159	6	145	94	-1	197	201	-2	151	63
5	9	78	2	232	207	3	301	326	7	13	165	0	306	306	-1	83	23
6	71	123	3	78	123	4	243	284	K=	12	L=	4	59	9	0	9	33
7	145	66	4	105	13	5	181	185	-10	49	113	2	167	183	1	11	6
8	114	5	5	39	26	6	87	105	-9	133	113	3	10	59	2	99	74
9	148	21	6	59	13	7	46	101	-8	63	70	4	177	193	K=	21	L=
K=	3	L=	4	9	56	8	109	77	-7	43	79	5	114	112	-4	133	127
-12	111	11	8	67	74	K=	9	L=	4	-6	109	6	171	90	-3	50	97
-11	94	193	9	122	38	-11	70	1	-5	205	206	K=	16	L=	4	49	110
-10	77	52	K=	6	L=	4	47	56	-4	15	43	-8	69	26	-1	11	9
-9	160	169	-11	107	42	-9	11	37	-3	119	243	-7	149	53	0	70	109
-8	386	401	-10	120	24	-8	9	40	-2	275	290	-6	121	11	1	132	66
-7	188	191	-9	85	96	-7	106	132	-1	277	260	-5	214	209	K=	1	L=
-6	222	236	-8	60	56	-6	138	159	0	75	13	-4	174	140	-12	13	11
-5	317	334	-7	126	149	-5	37	64	1	345	386	-3	234	311	-11	6	15
-4	676	671	-6	7	13	-4	5	13	2	68	53	-2	60	102	-10	11	54
-3	113	105	-5	374	394	-3	153	172	3	206	189	-1	134	99	-9	285	302
-2	867	838	-4	65	102	-2	89	76	4	74	29	0	172	18	-8	113	115
-1	147	147	-3	77	160	-1	256	251	5	100	125	1	7	22	-7	476	467
0	723	714	-2	108	103	0	6	49	6	63	99	2	10	8	-6	195	231
1	214	230	-1	184	207	1	157	141	7	12	66	3	9	12	-5	312	324
2	306	341	0	112	97	2	8	70	K=	13	L=	4	12	4	-4	6	30
3	181	179	1	117	93	3	76	44	-10	8	32	4	168	4	-3	206	172
4	286	281	2	168	190	4	10	113	-9	10	53	K=	17	L=	4	475	474
5	110	173	3	62	130	5	8	10	-8	79	6	-8	87	2	-1	443	469
6	117	140	4	111	150	6	44	72	-7	107	48	-7	14	9	0	484	486
7	62	24	5	89	84	7	11	74	-6	8	77	-6	9	1	1	58	17
8	104	78	6	112	32	8	49	48	-5	187	144	-5	164	1	2	475	483
9	131	123	7	45	85	K=	10	L=	4	56	106	-4	63	1	3	180	202
K=	4	L=	4	111	97	-11	10	32	-11	191	157	-3	139	11	4	78	87
-12	122	75	8	72	24	-10	67	98	-10	187	188	-1	10	1	5	92	46
-11	82	34	K=	7	4	-9	201	180	-9	149	154	0	132	1	6	89	111
-10	9	83	-11	174	101	-8	8	38	-8	1	1	7	1	1	7	11	54

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

8	11	32	K=	5	L=	5	-8	234	246	0	85	14	-2	61	15	-9	201	23
K=	2	L=	5-11	96	125	-7	41	15	1	40	47	-1	8	38	-8	124	4	
-12	158	134	-10	6	12	-6	530	573	2	71	13	0	43	30	-7	193	19	
-11	82	30	-9	10	70	-5	349	330	3	95	98	1	8	69	-6	425	41	
-10	179	154	-8	100	20	-4	158	145	4	139	6	2	143	69	-5	209	20	
-9	158	86	-7	140	187	-3	475	441	5	65	89	3	10	72	-4	648	69	
-8	391	401	-6	237	234	-2	7	35	6	11	54	4	12	24	-3	320	31	
-7	193	262	-5	282	257	-1	441	401	7	11	9	5	99	5	-2	297	28	
-6	421	447	-4	482	453	0	128	99	K=	12	L=	5	K=	16	L=	278	30	
-5	388	361	-3	7	96	1	74	54	-10	15	106	-8	165	87	0	220	21	
-4	401	420	-2	709	684	2	8	1	-9	13	44	-7	10	68	1	163	16	
-3	624	647	-1	8	25	3	9	82	-8	188	121	-6	47	134	2	195	21	
-2	348	316	0	169	219	4	11	6	-7	76	99	-5	199	155	3	321	34	
-1	711	667	1	141	150	5	127	132	-6	168	195	-4	78	84	4	126	6	
0	166	128	2	202	228	6	10	43	-5	283	265	-3	77	177	5	293	25	
1	528	517	3	8	38	7	49	31	-4	9	10	-2	11	29	6	81	1	
2	122	158	4	165	272	K=	9	L=	5	-3	172	-1	10	85	7	15	8	
3	268	279	5	134	84	-11	122	107	-2	8	132	0	11	45	K=	1	L=	
4	158	159	6	126	115	-10	48	25	-1	148	107	1	111	182	-11	127	13	
5	143	206	7	14	37	-9	206	234	0	110	135	2	12	63	-10	102	5	
6	88	53	8	6	26	-8	178	182	1	163	141	3	190	180	-9	235	25	
7	11	82	K=	6	L=	5	400	405	2	11	73	4	69	2	-8	41	68	
8	69	90	-11	69	36	-6	212	200	3	225	264	K=	17	L=	5	274	29	
K=	3	L=	5-10	138	197	-5	304	285	4	110	117	-7	148	120	-6	38	60	
-12	8	48	-9	131	48	-4	357	383	5	155	144	-6	14	116	-5	280	261	
-11	14	111	-8	390	409	-3	7	13	6	162	116	-5	155	175	-4	87	19	
-10	9	29	-7	283	299	-2	264	296	K=	13	L=	5	242	247	-3	309	330	
-9	190	190	-6	206	227	-1	145	154	-9	137	131	-3	10	17	-2	360	369	
-8	258	265	-5	213	191	0	350	346	-8	127	124	-2	91	128	-1	110	38	
-7	8	16	-4	234	232	1	10	82	-7	255	228	-1	157	60	0	125	105	
-6	187	195	-3	504	502	2	365	393	-6	266	267	0	246	247	1	165	114	
-5	7	69	-2	6	9	3	9	16	-5	112	113	1	11	33	2	303	292	
-4	217	222	-1	387	365	4	250	257	-4	280	318	2	82	160	3	69	86	
-3	210	189	0	138	124	5	141	62	-3	173	167	3	12	66	4	73	65	
-2	221	220	1	375	390	6	104	139	-2	99	180	4	179	188	5	99	49	
-1	7	50	2	64	14	7	6	76	-1	152	144	K=	18	L=	5	104	110	
0	60	29	3	271	262	K=	10	L=	5	0	95	-6	10	44	7	49	45	
1	96	48	4	12	35	-10	167	157	1	220	203	-5	10	102	K=	2	L=	
2	232	233	5	160	163	-9	13	76	2	244	258	-4	106	81	-11	118	6	
3	162	129	6	11	21	-8	10	34	3	12	30	-3	106	32	-10	130	24	
4	68	38	7	171	133	-7	152	131	4	171	211	-2	104	51	-9	44	116	
5	59	2	8	13	25	-6	99	45	5	15	109	-1	12	40	-8	83	62	
6	62	82	K=	7	L=	5	207	232	6	172	74	0	133	26	-7	9	26	
7	46	47	-11	13	70	-4	93	63	K=	14	L=	5	135	121	-6	9	27	
8	130	29	-10	10	14	-3	65	50	-9	131	84	2	49	30	-5	63	119	
K=	4	L=	5-9	88	62	-2	53	132	-8	11	60	3	16	27	-4	205	188	
-11	117	69	-8	139	93	-1	7	22	-7	199	155	-6	19	77	-3	35	40	
-10	45	21	-7	98	78	0	255	242	-6	87	110	-5	49	53	-1	139	182	
-9	105	50	-6	114	42	1	322	339	-5	153	159	-4	84	89	0	231	251	
-8	186	221	-5	63	6	2	10	95	-4	167	159	-3	136	112	1	159	174	
-7	102	155	-4	106	146	3	329	296	-3	167	159	-2	144	147	2	158	144	
-6	8	80	-3	143	142	4	43	43	-2	167	159	-1	118	84	4	10	57	
-5	151	152	-2	150	130	5	101	135	-1	145	104	-1	118	84	5	99	17	
-4	6	76	-1	6	9	6	67	83	0	120	91	0	113	50	5	99	17	
-3	123	143	0	180	169	7	11	75	1	133	47	1	194	133	6	47	11	
-2	201	187	1	169	164	K=	12	L=	5	11	41	2	12	14	7	110	37	
-1	343	328	2	168	178	-10	27	-9	4	133	71	-4	86	11	K=	3	L=	
0	154	151	3	8	93	-8	90	79	5	159	94	-3	140	116	-11	12	140	
1	348	359	4	92	33	-7	114	9	K=	10	L=	5	148	133	-9	11	78	
2	160	185	5	9	104	-6	9	62	-7	112	71	-2	167	150	-8	72	40	
3	159	187	6	151	13	-5	55	52	-6	112	43	0	160	150	-7	54	72	
4	176	183	7	8	56	-4	34	11	-5	112	28	1	160	150	-6	42	47	
5	8	74	K=	8	L=	5	101	34	-4	112	28	-11	160	150	-4	419	427	
6	63	40	-11	121	66	-2	133	127	-3	112	28	-11	160	150	-4	419	427	
7	105	51	-10	66	66	-1	101	34	-4	112	28	-11	160	150	-4	419	427	
8	85	7	-9	100	29	-1	133	127	-3	112	28	-11	160	150	-4	419	427	

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

-3	191	178	3	150	152	-6	327	312	-5	149	116	-5	55	51	4	46	2
-2	410	413	4	11	33	-5	190	200	-4	173	178	-4	5	34	5	68	1
-1	281	293	5	10	22	-4	99	104	-3	139	109	-3	256	272	6	13	2
0	209	194	6	83	31	-3	149	167	-2	164	155	-2	38	7	K=	5	L=
1	118	91	7	8	18	-2	11	70	-1	176	228	-1	257	275	-11	87	8
2	166	175	K=	7	L=	6	138	114	0	9	31	0	130	118	-10	108	4
3	146	92	-11	86	140	0	9	11	1	120	135	1	145	113	-9	153	17
4	222	224	-10	14	59	1	93	71	2	11	22	2	8	106	-8	99	6
5	11	5	-9	231	226	2	142	94	3	83	120	3	144	80	-7	183	18
6	47	112	-8	7	27	3	165	130	4	7	33	4	128	73	-6	137	13
7	85	24	-7	527	487	4	4	42	K=	15	L=	6	104	127	-5	236	21
K=	4	L=	6	176	199	5	48	134	-8	86	17	6	131	101	-4	7	7
-11	13	52	-5	408	386	6	100	35	-7	245	250	K=	2	L=	7	291	33
-10	241	243	-4	302	330	K=	11	L=	6	47	118	-11	70	40	-2	124	13
-9	99	16	-3	268	253	-10	11	18	-5	173	165	-10	203	246	-1	233	24
-8	336	349	-2	495	448	-9	198	192	-4	170	77	-9	8	29	0	120	7
-7	80	54	-1	92	52	-8	80	11	-3	216	193	-8	199	207	1	149	16
-6	292	273	0	298	289	-7	223	182	-2	135	81	-7	59	7	2	60	6
-5	190	246	1	88	85	-6	9	91	-1	64	147	-6	189	230	3	177	19
-4	315	347	2	210	225	-5	126	120	0	236	281	-5	8	72	4	176	16
-3	533	492	3	11	95	-4	101	177	1	10	25	-4	249	265	5	83	7
-2	115	164	4	206	195	-3	221	242	2	82	164	-3	175	198	6	6	8
-1	251	274	5	92	61	-2	11	79	3	14	37	-2	314	328	K=	6	L=
0	168	174	6	14	106	-1	116	144	4	71	118	-1	102	81	-10	153	15
1	202	194	K=	8	L=	6	75	88	K=	16	L=	6	165	148	-9	11	8
2	9	70	-11	101	15	1	112	129	-7	110	4	1	99	146	-8	239	25
3	129	107	-10	68	122	2	9	65	-6	167	122	2	132	102	-7	129	15
4	43	73	-9	46	32	3	11	88	-5	11	37	3	43	102	-6	171	20
5	11	149	-8	132	171	4	177	150	-4	12	81	4	128	165	-5	8	7
6	7	41	-7	169	205	5	12	17	-3	103	19	5	106	143	-4	345	3
7	70	106	-6	41	140	K=	12	L=	6	122	15	6	16	23	-3	177	1
K=	5	L=	6	112	83	-9	98	29	-1	11	27	K=	3	L=	7	182	2
-11	13	40	-4	288	268	-8	124	163	0	81	48	-11	131	83	-1	80	6
-10	47	52	-3	162	170	-7	13	45	1	106	36	-10	10	45	0	260	2
-9	11	139	-2	142	111	-6	247	248	2	146	86	-9	176	174	1	177	1
-8	60	139	-1	242	240	-5	74	209	3	11	60	-8	76	50	2	149	1
-7	6	42	0	119	154	-4	146	200	K=	17	L=	6	73	103	3	141	1
-6	95	19	1	197	181	-3	151	143	-6	11	23	-6	165	181	4	12	1
-5	172	164	2	143	150	-2	199	173	-5	48	58	-5	228	221	5	97	9
-4	177	191	3	196	170	-1	250	264	-4	10	45	-4	78	33	K=	7	L=
-3	188	180	4	100	131	0	95	46	-3	13	119	-3	121	183	-10	10	4
-2	36	22	5	47	144	1	178	154	-2	116	99	-2	77	90	-9	11	1
-1	36	119	6	84	28	2	118	6	-1	82	6	-1	95	92	-8	78	6
0	167	138	K=	9	L=	6	92	52	0	173	89	0	104	41	-7	107	6
1	93	36	-10	109	46	4	11	4	1	84	17	1	11	120	-6	60	5
2	97	14	-9	114	2	5	140	76	2	11	4	2	133	120	-5	239	2
3	130	66	-8	148	69	K=	13	L=	6	K=	18	L=	6	23	-4	172	1
4	61	32	-7	11	66	-9	86	59	-5	99	184	4	129	62	-3	114	3
5	150	84	-6	117	119	-8	13	23	-4	13	97	5	106	31	-2	70	7
6	82	116	-5	7	9	-7	11	57	-3	12	127	6	141	86	-1	8	5
7	13	15	-4	39	18	-6	90	11	-2	108	91	K=	4	L=	7	108	9
K=	4	L=	6	87	106	-5	108	16	-1	195	177	-11	9	35	1	6	2
-11	11	17	-2	78	82	-4	10	102	0	110	42	-10	10	57	2	9	2
-10	105	23	-1	139	162	-3	11	37	1	122	81	-9	46	29	3	9	2
-9	110	12	0	132	37	-2	60	108	K=	19	L=	6	11	117	4	47	3
-8	160	146	1	77	4	-1	96	89	-4	159	73	-7	179	187	5	9	2
-7	9	51	2	9	39	0	123	16	-3	150	104	-6	58	108	K=	8	L=
-6	9	67	3	97	118	1	108	41	-2	111	70	-5	10	58	-10	185	1
-5	66	110	4	90	9	2	128	63	-1	132	86	-4	96	62	-9	11	6
-4	91	77	5	142	61	3	105	58	K=	1	L=	7	9	50	-8	121	1
-3	116	44	6	110	64	4	13	74	-11	111	85	-2	279	270	-7	13	1
-2	52	142	K=	10	L=	6	10	10	-10	9	17	-1	9	36	-6	149	1
-1	74	76	-10	130	108	K=	14	L=	6	230	216	0	89	88	-5	145	1
0	106	110	-9	134	82	-8	138	201	-8	122	147	1	11	103	-4	58	2
1	10	89	-8	11	118	-7	67	119	-7	150	110	2	42	17	-3	8	4
2	9	38	-7	74	74	-6	153	149	-6	139	63	3	10	48	-2	216	1

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

-1	58	45	2	10	18	0	190	179	2	146	162	-8	11	28	K=	15	L=	8
0	111	32	3	49	64	1	107	84	3	12	77	-7	94	53	-5	71	L=	103
1	74	10	4	12	6	2	162	144	4	155	124	-6	46	120	-4	165	L=	88
2	13	122	K=	13	L=	7	66	95	K=	5	L=	-5	163	201	-3	157	L=	150
3	9	94	-8	164	92	4	97	96	-10	141	109	-4	9	10	-2	11	L=	28
4	12	91	-7	203	237	K=	1	L=	8	-9	11	-3	118	56	-1	181	L=	149
5	13	86	-6	81	53	-10	85	67	-8	9	30	-2	11	66	K=	1	L=	9
K=	9	L=	7	-5	216	214	-9	149	151	-7	45	-1	8	13	-9	131	L=	76
-10	14	51	-4	9	15	-8	102	90	-6	15	84	0	91	5	-8	83	L=	161
-9	213	218	-3	243	275	-7	159	160	-5	166	165	1	9	49	-7	81	L=	81
-8	9	57	-2	90	111	-6	43	28	-4	43	13	2	12	35	-6	112	L=	145
-7	189	211	-1	182	194	-5	84	87	-3	73	55	3	70	36	-5	12	L=	138
-6	123	110	0	156	211	-4	93	22	-2	60	70	K=	10	L=	8	77	L=	39
-5	43	146	1	10	106	-3	130	87	-1	148	156	-8	120	83	-3	223	L=	214
-4	9	54	2	198	205	-2	7	11	0	107	66	-7	151	100	-2	78	L=	28
-3	191	218	3	12	21	-1	118	110	1	11	97	-6	93	132	-1	10	L=	121
-2	9	34	K=	14	L=	7	60	32	2	113	48	-5	10	19	0	46	L=	51
-1	243	235	-8	101	63	1	179	154	3	67	55	-4	128	98	1	94	L=	61
0	150	151	-7	69	26	2	10	113	4	156	65	-3	11	32	2	49	L=	35
1	62	101	-6	185	199	3	104	31	K=	6	L=	-2	111	120	3	13	L=	74
2	135	125	-5	67	14	4	11	29	-10	12	36	-1	102	28	K=	2	L=	5
3	9	45	-4	197	153	K=	2	L=	8	-9	153	61	0	104	46	-9	L=	150
4	11	31	-3	65	4	-10	85	13	-8	10	127	1	9	33	-8	164	L=	93
5	100	68	-2	11	34	-9	67	15	-7	120	8	2	119	73	-7	221	L=	223
K=	10	L=	7	-1	13	-8	64	27	-6	89	21	3	181	96	-6	233	L=	206
-9	129	98	0	81	63	-7	132	2	-5	43	29	K=	11	L=	8	111	L=	42
-8	10	103	1	83	33	-6	161	104	-4	105	49	-8	132	108	-4	225	L=	240
-7	79	173	2	85	91	-5	73	73	-3	176	147	-7	200	125	-3	118	L=	13
-6	218	213	K=	15	L=	7	118	99	-2	182	177	-6	95	106	-2	100	L=	128
-5	11	10	-7	8	27	-3	137	104	-1	87	94	-5	203	161	-1	111	L=	33
-4	192	208	-6	129	42	-2	83	31	0	143	152	-4	146	177	0	143	L=	98
-3	7	15	-5	108	110	-1	73	28	1	64	23	-3	242	267	1	116	L=	11
-2	204	225	-4	14	91	0	94	29	2	167	93	-2	65	9	2	95	L=	112
-1	128	141	-3	11	81	1	5	32	3	10	31	-1	213	198	3	151	L=	55
0	150	212	-2	8	80	2	8	29	4	50	52	0	123	75	K=	3	L=	9
1	99	196	-1	10	71	3	47	3	K=	7	L=	8	174	150	-9	99	L=	34
2	91	16	0	96	81	4	97	25	-9	13	149	2	171	100	-8	83	L=	49
3	115	34	1	11	9	K=	3	L=	8	-8	11	K=	12	L=	8	94	L=	63
4	14	22	2	13	35	-10	9	31	-7	189	197	-7	110	27	-6	122	L=	67
K=	11	L=	7	K=	16	L=	7	-9	150	160	-6	127	84	-6	136	131	L=	105
-9	131	51	-6	158	162	-8	102	114	-5	197	145	-5	8	25	-4	8	L=	7
-8	117	53	-5	98	38	-7	125	176	-4	61	33	-4	133	111	-3	63	L=	24
-7	10	9	-4	146	203	-6	114	51	-3	178	185	-3	155	30	-2	9	L=	71
-6	90	78	-3	12	75	-5	260	259	-2	75	16	-2	215	121	-1	91	L=	82
-5	171	247	-2	187	173	-4	156	133	-1	194	211	-1	47	93	0	93	L=	41
-4	76	125	-1	109	127	-3	8	62	0	100	14	0	11	54	1	134	L=	107
-3	87	1	0	140	109	-2	150	119	1	158	166	1	120	41	2	10	L=	28
-2	10	59	1	122	105	-1	193	204	2	47	75	2	71	44	K=	101	L=	57
-1	44	9	K=	17	L=	7	7	26	3	97	101	K=	13	L=	8	4	L=	9
0	103	45	-5	133	130	1	153	147	4	50	60	-7	7	19	-	71	L=	67
1	9	70	-4	9	17	2	11	62	K=	8	L=	-6	130	28	-	137	L=	103
2	46	30	-3	140	100	3	66	132	-7	99	107	-3	13	19	-	47	L=	17
3	144	2	-2	11	14	4	85	70	-8	68	118	-4	68	17	-	13	L=	27
4	11	11	-1	132	132	K=	4	L=	8	-7	12	-3	93	46	-	121	L=	59
K=	12	L=	7	175	128	-10	147	134	-6	64	122	-2	48	117	-	186	L=	162
-9	71	36	K=	0	L=	8	48	70	-5	41	48	-1	118	117	-	90	L=	20
-8	182	176	-10	15	74	-8	145	238	-4	116	255	0	85	21	-	176	L=	102
-7	10	44	-9	204	204	-7	10	61	-3	198	211	-6	10	4	-	165	L=	55
-6	138	124	-8	157	106	-6	115	208	-2	140	38	-5	14	8	-	123	L=	40
-5	45	30	-7	251	287	-5	9	6	-1	172	207	-3	12	4	-	14	L=	16
-4	45	132	-6	359	352	-4	111	109	0	172	81	-4	12	4	-	11	L=	4
-3	11	25	-5	9	72	-3	42	115	1	186	99	-3	12	4	-	12	L=	65
-2	193	229	-4	258	277	-2	172	186	3	195	82	-2	169	183	-	146	L=	154
-1	77	121	-3	175	189	-1	112	153	3	99	82	-1	85	90	-	116	L=	139
0	113	49	-2	165	108	0	269	288	-9	90	8	-1	132	90	-	159	L=	186
1	10	124	-1	8	71	1	77	77	-9	90	2	0	132	90	-	159	L=	186

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

-5	268	267	-3	13	116	-4	98	127
-4	46	9	-2	13	22	-3	130	84
-3	102	197	-1	11	1	-2	86	139
-2	145	27	0	137	27	-1	15	35
-1	146	55	K=	12	L= 9	K=	7	L= 10
0	105	56	-5	87	92	-6	50	96
1	108	90	-4	132	163	-5	50	57
2	110	38	-3	70	14	-4	111	138
K=	6	L= 9	-2	71	115	-3	185	115
-8	13	56	-1	10	23	-2	100	71
-7	13	81	K=	0	L= 10	K=	8	L= 10
-6	10	51	-7	198	220	-5	112	126
-5	160	107	-6	109	136	-4	132	60
-4	12	133	-5	136	73	-3	50	98
-3	12	109	-4	117	127	-2	9	60
-2	46	146	-3	13	97			
-1	47	97	-2	128	105			
0	195	176	-1	49	57			
1	97	26	0	149	104			
2	12	120	K=	1	L= 10			
K=	7	L= 9	-7	99	25			
-8	99	16	-6	69	34			
-7	11	22	-5	9	20			
-6	9	23	-4	144	101			
-5	11	37	-3	107	91			
-4	46	31	-2	108	72			
-3	66	62	-1	85	110			
-2	114	109	0	70	22			
-1	182	152	K=	2	L= 10			
0	13	10	-7	12	60			
1	11	56	-6	15	29			
2	13	1	-5	108	3			
K=	8	L= 9	-4	48	21			
-8	11	25	-3	11	1			
-7	85	95	-2	84	15			
-6	136	8	-1	85	20			
-5	67	62	0	128	22			
-4	105	120	K=	3	L= 10			
-3	10	7	-7	10	35			
-2	156	88	-6	177	138			
-1	48	12	-5	128	134			
0	68	7	-4	83	93			
1	14	20	-3	84	118			
K=	9	L= 9	-2	10	99			
-7	14	41	-1	147	139			
-6	109	128	0	12	43			
-5	96	110	K=	4	L= 10			
-4	82	154	-7	71	85			
-3	190	218	-6	110	49			
-2	68	51	-5	119	120			
-1	167	166	-4	10	90			
0	49	6	-3	137	184			
1	141	115	-2	146	192			
K=	10	L= 9	-1	13	10			
-7	150	107	0	115	124			
-6	163	165	K=	5	L= 10			
-5	9	60	-7	10	6			
-4	12	89	-6	11	58			
-3	14	97	-5	49	4			
-2	128	131	-4	109	51			
-1	109	16	-3	12	7			
0	70	112	-2	15	79			
K=	11	L= 9	-1	50	93			
-6	50	45	K=	6	L= 10			
-5	49	24	-6	100	14			
-4	69	64	-5	99	101			

3.2.3. Descrição da estrutura

Uma projeção da molécula ao longo do eixo c pode ser vista na figura 24. As distâncias interatômicas com seus respectivos desvios estão na tabela XIV. Os ângulos intramoleculares com seus desvios estão na tabela XV.

3.2.3.1. Pirazina

Dentro do erro experimental, o anel de pirazina é plano e a equação do melhor plano obtido por mínimos quadrados (Blow, 1960)²⁸ é:

$$-0.7342X + 0.2210Y - 0.6420Z + 1.2008 = 0$$

onde X,Y,Z são coordenadas ortogonalizadas³⁴, sendo que a distância dos átomos aos planos são:

ATOMO	DISTÂNCIA (Å)	DESVIO PADRÃO
N(1)	0.012	0.010
N(2)	0.007	0.011
C(3)	0.002	0.013
C(4)	-0.012	0.014
C(5)	0.008	0.014
C(6)	-0.018	0.012

As quatro distâncias de ligação C-N tem um valor médio de 1.323^oÅ, que está em boa concordância com o valor médio de 1.377^oÅ dado por Sutton (1958)³⁵ para sistemas heterocíclicos conjugados.

As distâncias C-C são idênticas, dentro do erro experi-

Fig.24 - Molécula com os átomos identificados para o (muconato de dietila) (pirazina)dicarbonilferro.

TABELA XIV: DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS COM RESPECTIVOS DESVIOS PADRÃO PARA
(MUCONATO DE DIETILA) (PIRAZINA) DICARBONIL FERRO

ATÔMOS		DISTÂNCIA
FE	---C(1)	1,79 (2)
FE	---C(2)	1,79 (2)
FE	---N(1)	2,00 (1)
FE	---C(10)	2,12 (1)
FE	---C(11)	2,06 (1)
FE	---C(12)	2,04 (2)
FE	---C(13)	2,14 (2)
C(1)	---O(1)	1,12 (2)
C(2)	---O(2)	1,13 (2)
C(3)	---N(1)	1,34 (2)
C(3)	---C(4)	1,39 (3)
C(4)	---N(2)	1,32 (2)
C(5)	---N(2)	1,30 (2)
C(5)	---C(6)	1,38 (3)
C(6)	---N(1)	1,33 (2)
C(7)	---C(8)	1,44 (4)
C(8)	---O(3)	1,47 (2)
C(9)	---O(3)	1,36 (2)
C(9)	---O(4)	1,17 (2)
C(9)	---C(10)	1,47 (2)
C(10)	---C(11)	1,40 (3)
C(11)	---C(12)	1,40 (2)
C(12)	---C(13)	1,40 (2)
C(13)	---C(14)	1,46 (3)
C(14)	---O(5)	1,21 (2)
C(14)	---O(6)	1,33 (3)
C(15)	---O(6)	1,54 (3)
C(15)	---C(16)	1,47 (4)
C(15')	---O(6)	1,54 (3)
C(15')	---C(16')	1,47 (4)

TABELA XV: ANGULOS INTRAMOLECULARES COM SEUS RESPECTIVOS DESVIOS-PADRAO
PARA (MUCONATO DE DIETILA)(PIRAZINA)DICARBONILFERRO

ATOMOS			ANGULOS
C(2)	-FE	-C(1)	88,8 (7)
N(1)	-FE	-C(1)	100,7 (7)
N(1)	-FE	-C(2)	99,5 (6)
C(10)	-FE	-C(1)	94,2 (6)
C(10)	-FE	-C(2)	164,1 (7)
C(10)	-FE	-N(1)	95,3 (6)
C(11)	-FE	-C(1)	93,4 (7)
C(11)	-FE	-C(2)	125,1 (7)
C(11)	-FE	-N(1)	133,5 (6)
C(11)	-FE	-C(10)	39,2 (7)
C(12)	-FE	-C(1)	121,9 (8)
C(12)	-FE	-C(2)	95,0 (7)
C(12)	-FE	-N(1)	135,2 (6)
C(12)	-FE	-C(10)	70,2 (7)
C(12)	-FE	-C(11)	40,0 (7)
C(13)	-FE	-C(1)	160,9 (7)
C(13)	-FE	-C(2)	93,5 (7)
C(13)	-FE	-N(1)	97,6 (6)
C(13)	-FE	-C(10)	78,7 (6)
C(13)	-FE	-C(11)	69,9 (6)
C(13)	-FE	-C(12)	39,1 (6)
O(1)	-C(1)	-FE	174 (2)
O(2)	-C(2)	-FE	176 (2)
C(3)	-N(1)	-FE	122 (1)
C(6)	-N(1)	-FE	125 (1)
C(6)	-N(1)	-C(3)	115 (1)
C(4)	-C(3)	-N(1)	121 (2)
N(2)	-C(4)	-C(3)	124 (1)
C(5)	-C(6)	-N(1)	123 (2)
C(5)	-N(2)	-C(4)	115 (2)
O(3)	-C(8)	-C(7)	107 (2)
C(9)	-O(3)	-C(8)	111 (1)
O(4)	-C(9)	-O(3)	124 (2)
C(10)	-C(9)	-O(3)	109 (1)
C(10)	-C(9)	-O(4)	127 (2)
C(9)	-C(10)	-FE	121 (9)
C(11)	-C(10)	-FE	67,9 (8)
C(11)	-C(10)	-C(9)	118 (1)
C(10)	-C(11)	-FE	72,8 (9)
C(12)	-C(11)	-FE	69,4 (9)
C(12)	-C(11)	-C(10)	117 (2)
C(11)	-C(12)	-FE	71 (1)
C(13)	-C(12)	-FE	74 (1)
C(13)	-C(12)	-C(11)	118 (2)
C(12)	-C(13)	-FE	66,6 (9)
C(14)	-C(13)	-FE	123 (1)
C(14)	-C(13)	-C(12)	121 (2)
O(5)	-C(14)	-C(13)	123 (2)
O(6)	-C(14)	-C(13)	113 (2)
O(6)	-C(14)	-O(5)	124 (2)
C(15)	-O(6)	-C(14)	114 (2)
C(15')	-O(6)	-C(14)	117 (2)
C(15')	-O(6)	-C(15)	30 (1)
C(16)	-C(15)	-O(6)	108 (2)

mental, ao valor encontrado para a pirazina (Wheatley, 1957)³⁶ e adutos de pirazina com tetrabromo e tetraiodoetileno (Dahl e Hassel, 1968)³⁷.

Os ângulos interiores do anel são essencialmente iguais, dentro do erro experimental, aos ângulos correspondentes na pirazina e nos derivados mencionados acima.

Os ângulos C5-N2-C4 e C3-N1-C6, de $115(2)^\circ$ e $115(1)^\circ$ respectivamente, correspondem de acordo com a regra de Singh (1965)³⁸ aos de átomos de nitrogênio em anéis não substituídos.

3.2.3.2. Conformação dos grupos carboxilatos

As características conformacionais dos grupos carboxilicos assim como dos carboxilatos em ésteres e amidas, tem sido amplamente discutidas (Leiserowitz e Schmidt, 1965; Dunitz e Strickler, 1968; Einspahr e Donohue, 1973)^{39,40,41}, sendo que foi encontrado nas estruturas de ácidos ou ésteres α, β - saturados, que o grupo $C^\beta - C^\alpha - C=O$ adota a conformação synplanar (nomenclatura utilizada por Leiserowitz, 1976)²⁹, sem exceção.

A regra synplanar não se aplica ao caso α, β - não saturados. Entretanto, este pode apresentar também a conformação antiplanar, que é o que se verifica na molécula em discussão com o grupo C11-C10-C9-O4, enquanto o grupo C12-C13-C14-O5 apresenta-se na conformação synplanar.

As distâncias C=O de $1.21(2)\text{\AA}$ e $1.17(2)\text{\AA}$, estão em boa concordância, dentro do erro experimental, com o valor médio de $1.21\text{\AA}$ dado por Leiserowitz (1976)²⁹, no seu extenso estudo sobre ácidos carboxílicos, assim como as distâncias de $1.33(3)\text{\AA}$ e $1.36(2)\text{\AA}$, com o valor de $1.31\text{\AA}$. Embora as distâncias de ligação C-O em cada grupo carboxilato sejam diferentes, as relações entre elas e os ângulos ao redor do C9 e C14 não são arbitrárias; no en-

tanto, concordam satisfatoriamente com aquelas previstas pela relação empírica R_1 de Borthwick³⁰ para ésteres:

$$\phi_1 - \phi_2 = -100(r_1 - r_2)$$

Grupo	r_1 (Å)	r_2 (Å)	ϕ_1 (°)	ϕ_2 (°)	Valor (calculado) pre- dito	Valor en- contrado
C9-04-03	1.17(2)	1.36(2)	127(2)	109(1)	17.6	18.9
C14-05-06	1.21(2)	1.33(3)	123(2)	113(2)	10.0	11.3

3.2.3.3. Conformação dos ésteres

O ângulo de torção C9-03-C8-C7 é de $-172,40^\circ$. Entretanto o valor calculado para a conformação de mínima energia intramolecular de van der Waals é de $-228,4^\circ$ (Motherwell, 1974)³¹. É interessante notar que existe uma forte influência da carbonila C1-01 sobre a conformação do éster devido às distâncias C1-04 e C1-C(9) de 3.03 e 3.10 Å, respectivamente.

No caso da desordem foram encontrados os seguintes valores para os ângulos de torção: C14-06-C15-C16 de $-99,53^\circ$ e C14-06-C15'-C16' de $98,52^\circ$. O cálculo de energia intramolecular de ligação³¹ forneceu os valores de -0.17 e -0.15 Kcal respectivamente e pode ser visto que praticamente não existe diferença entre eles. Os valores encontrados para os ângulos de torção correspondentes à conformação de mínima energia de van der Waals são $-115,33^\circ$ e $119,32^\circ$ respectivamente.

Neste caso, a carbonila C2-02 tem influência desprezível, uma vez que sua distância aos átomos envolvidos nos cálculos é maior que 4 Å.

As distâncias de ligação C-C ($1.40(3)\overset{\circ}{\text{\AA}}$) são idênticas dentro do erro experimental e são significativamente menores que o valor de uma ligação C-C simples, formada entre dois átomos sp^2 hibridizados como no butadieno, onde tem-se encontrado o valor $1.48\overset{\circ}{\text{\AA}}$ para esta ligação (Mills e Robinson, 1963)⁴.

O fato de serem essencialmente idênticas é consistente com a proposta feita por Churchill e Mason (1964)³⁴ de uma completa delocalização dos elétrons π .

A distância do átomo de Fe ao plano formado por C(10) , C(11),C(12) e ao plano formado por C(11),C(12),C(13) é de 1.684 e $1.621\overset{\circ}{\text{\AA}}$, respectivamente, as quais podem ser comparadas aos valores de 1.662, 1.639 e 1.630, encontrados no trabalho de De Cian e Weiss⁴³.

A projeção estereoscópica do composto muco pirazina pode ser vista na figura 25.

3.2.3.4. O grupo $\text{Fe}(\text{CO})_2$

Dentro dos erros experimentais, os comprimentos das ligações $\text{Fe}-\text{C}(\text{O})$ são iguais e têm um valor de $1.79(2)\text{\AA}$. O valor médio encontrado para as ligações $\text{C}-\text{O}$ é de $1.12\text{\AA}$. Estas distâncias são comparáveis dentro do erro experimental, com aquelas encontradas em complexos análogos do tipo butadieno ferro carbonila, como pode ser visto na tabela IX.

Nas estruturas do tipo Fe tricarbonil butadieno os grupos $\text{Fe}(\text{CO})_3$ apresentam sempre dois ângulos $(\text{O})\text{C}-\text{Fe}-\text{C}(\text{O})$ da ordem de 100° ou ainda um pouco maiores, e o terceiro da ordem de 90° ou maior. Nos casos em que ocorre uma substituição num carbono terminal do grupo butadieno por um átomo de N, como no caso apresentado por De Cian e Weiss⁴², estes ângulos se modificam passando a ser menores que 90° .

No caso da $\text{Fe}(\text{CO})_2$ muco pirazina, o ângulo $\text{C1}-\text{Fe}-\text{C2}$ de 88.8° indica que a substituição de um grupo carbonil por um grupo volumoso como a pirazina, tem uma forte influência sobre a geometria do grupo $\text{Fe}(\text{CO})_2$.

Os desvios do ângulo $\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ de $174(2)^\circ$ e $178(2)^\circ$ em relação ao valor teórico de 180° , são devidos sobretudo ao impedimento estérico causado pela presença do grupo pirazina.

3.2.3.5. O fragmento butadieno

O fragmento butadieno se apresenta na conformação do tipo cis, com quatro átomos $\text{C}(10), \text{C}(11), \text{C}(12), \text{C}(13)$ coplanares, sendo que o plano que passa por eles tem a equação $-0.4936X + 0.2172Y - 0.8421Z - 0.2974 = 0$, onde X, Y, Z são coordenadas ortogonalizadas³³, e o desvio médio dos átomos do plano é de $0.02\text{\AA}$, e o ângulo de torção com a pirazina é de 15.9° .

Fig.25 - Projeção estereoscópica da muco pirazina.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Resolução da estrutura cristalina e molecular do (muconato de dietila) (piridina) dicarbonilferro a fim de verificar a coordenação ao redor do Fe^0 e determinar se a posição do átomo do nitrogênio na esfera da coordenação depende do tamanho relativo do ligante.

CONCLUSÃO

Os dois complexos analisados envolvem Fe^0 , duas carbonilas, um dieno e um ligante nitrogenado. O dieno apresenta os quatro átomos de C igualmente afastados do Ferro. Por este motivo foram tomados os centros das ligações duplas, de modo que no total o ferro se apresenta pentacoordenado: aos dois centros de $\text{C}=\text{C}$ do dieno, às duas carbonilas e ao ligante nitrogenado. A distribuição dos ligantes é tal que formam uma pirâmide de base quadrada.

O Fe^0 e o ligante em posição apical ficam para cima do plano médio passando pelas quatro posições basais. O plano basal médio é praticamente perpendicular ao plano médio pelo dieno.

Situação interessante foi observada no caso da quinolina, pois o grupo etoxycarbonila arruma-se num plano quase paralelo ao plano do cristal. Isto ocorre no cristal, mas pela análise dos espectros de RMN em solução³² verificou-se que os prótons dos dois grupos etila apresentam ressonância em campos ligeiramente diferentes. Isto pode ser explicado pela ocorrência em solução de uma interação entre um grupo etila e o anel quinolina.

Devido a influência que a posição ocupada pelo ligante nitrogenado exerceria nas propriedades catalizadoras dos compostos sintetizados e devido à dificuldade em distinguir esta posição utilizando os espectros obtidos por RMN, sua localização tornou-se de importância fundamental.

A difração de raios-X contribuiu, de modo decisivo, permitindo relacionar os espectros de RMN às posições ocupadas pelo nitrogênio, criando assim uma poderosa ferramenta, pois no futuro será possível, em princípio, identificar em compostos correlatos, a posição dos ligantes, de forma segura e menos dispendiosa.

BIBLIOGRAFIA

1. REIHLEN, H., GRUHL, A., HESSLING, G.V. & PFRENGLE, O. Justus Liebig Ann.Chem., 482, 161, (1930).
2. VELTMAN, P.L.- U.S.Patent 24009167. apud KING, R.B. In: The Organic Chemistry of Iron. KOERNER VON GUSTORF, E.A. , GREVELS, I.W. & FISCHLER, I. Academic Press, (1978).
3. HALLAM, B.F. & PAUSON, P.L. J.Chem.Soc., 642, (1958).
4. MILLS, O.S. & ROBINSON, G. Acta Cryst. 16, 758, (1963).
5. DE PAOLI, M.A., FRÜHAUF, H.W., GREVELS, F.W., KOERNER VON GUSTORF, E.A. & KRÜGER, C. J.Organometal.Chem., 136, 219, (1977).
6. MAKITA, M. Reações do bis(muconato de dietila) monocarbonilferro com ligantes heterocíclicos nitrogenados. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, (1981).
7. CAD-4. Operation Manual. Enraf-Nonius, Delft, Holland, (1977).
8. ROOF, R.B. A theoretical extension of the reduced cell concept in crystallography. Report of the Los Alamos Scientific Laboratory, U.S.A. Atomic Energy Comission, (1969).
9. International Tables for X-Ray Crystallography, v.1., The Kynoch Press, Birmingham, England, (1962).
10. ZACHARIASEN, W.H. Theory of X-ray diffraction in crystals . Dover Publications. , Inc., New York, USA, (1967).
11. SHERWOOD, D. Crystals, X-rays and protein. Longman Group Limited. London, (1976).
12. International Tables for X-Ray Crystallography. v,II, The Kynoch Press, Birmingham, England, (1962).
13. THOMSON, J.J. Conduction of electricity through gases. Cambridge University Press, London, 2nd ed., (1906).
14. REES, B. Israel Chem., 16, 154, (1977).
15. KITTEL, C. Introduction to solid state physics. John Wiley & Sons, Inc. New York, 3rd.ed. (1967).
16. International Tables for X-Ray Crystallography. v. III, The Kynoch Press, Birmingham, England, (1962).
17. BUERGER, M.J. Crystal Structure Analysis. John Wiley & Sons, Inc. New York, (1967).

18. PATTERSON, A.L. Phys.Rev.46, 372, (1934).
19. STOUT, G.H. & JENSEN, L.H. X-Ray Structure Determination. The Mcmillan Company. New York, (1968).
20. WOOLFSON, M.M. An Introduction to X-Ray Crystallography. Cambridge University Press, London, (1970).
21. BUERGER, M.J. Acta Cryst.3, 465, (1950a).
22. HARKER, D. J.Chem.Phys.4, 381, (1936).
23. WEST, J. Z.Kristallogr.74, (1930).
24. BUERGER, M.J. X-Ray Structure Determination. The Macmillan Company, New York, (1968).
25. SIM, G.A. Computing Methods and the Phase Problem in X-Ray Structure Analysis. Oxford. Pergamon, (1961).
26. KARTHA, G. & PARTHASARATHY, R. Acta Cryst.18, 745, (1965).
27. BUSING, W.R. & LEVY, H.A. Acta Cryst.11, 450, (1958).
28. BLOW, D.M. Acta Cryst.,13, 168, (1960).
29. LEISEROWITZ, L. Acta Cryst.,B32, 775, (1976).
30. BORTHWICK, P.W. Acta Cryst.B36, 628, (1980).
31. MOTHERWELL, S.-EENY, a computer program for potential energy calculation. University Chemical Laboratory, Cambridge, England, (1974).
32. DE PAOLI, M.A. & MAKITA, M. Journal of Organometallic Chemistry, 216, (1981) 79-85.
33. ENRAF-NONIUS- Structure Determination Package (SDP). Delft, Holland, (1975).
34. CHURCHILL, M.R. & MASON, R. Proc.Chem.Soc, 226, (1964).
35. SUTTON, L.E. Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions. The Chem.Soc., London, (1958).
36. WHEATLEY, P.J. Acta Cryst.10, 182, (1957).
37. DAHL, T. & HASSEL, O. Acta Chem.Scand.22, 2851, (1968).
38. SINGH, C. Acta Cryst.19, 861, (1965).
39. LEISEROWITZ, L. & SCHMIDT, G.M.J. Acta Cryst.18, 1058-1067, (1965).
40. DUNITZ, J.D. & STRICKLER, P. Structural Chemistry and Molecular Biology, edited by A.Rich & N.Davidson, 443-465. San Francisco. Freeman, (1968).

41. EINSPAHR, H. & DONOHUE, J. Acta Cryst. B29, 1875-1880, (1973).
42. DE CIAN, A. & WEISS, R. Acta Cryst. B28, 3264, (1972).
43. DE CIAN, A. & WEISS, R. Acta Cryst. B28, 3273, (1972).
44. SHELDRICK, G.M.- SHELX-76, Program for Crystals Structure Determination. University of Cambridge, England, (1976).
45. CRUICKSHANK, D.W.J. Crystallographic Computing, edited by I. R. Ahmed, Munksgaard, Copenhagen, (1970).
46. ROLLET, J.S. Crystallographic Computing, edited by F.R. Ahmed, Munksgaard, Copenhagen, (1970).
47. LARSON, A.C. Computing in Crystallography, The Indian Academy of Sciences, Bangalore, India, (1980).
48. WASER, J. Acta Cryst. 16, 1091, (1963).
49. DOEDENS, R.J. Crystallographic Computing, F.R. Ahmed, Ed. Munksgaard, Copenhagen, (1970).
50. BAILEY, M.F. & DAHL, L.I. Inorg. Chem. 4, 1306, (1965).